

## Chemical Analytical Study for Determination of Manganese (II) Using Organic Reagent (HPHMAB) in Aqueous Solution by using Spectrophotometric Method

Dr. Mohammed Ra'fat Maarouf \*  
Rowlana Mohammed Aisha \*\*

(Received 9 / 5 / 2022. Accepted 29 / 8 / 2022)

### □ ABSTRACT □

This research was conducted to study the possibility of forming a colored complex between  $Mn^{2+}$  and 4-Hydroxy-3-[[2-hydroxy phenyl] methylene] amino] benzene Sulphonic Acid (HPHMAB) to determine Manganese by using the spectrophotometric method in aqueous solutions. The experimental study indicates that the mentioned reagent reacts with Manganese ions and forms yellow- orange complex with maximum absorbance at  $\lambda_{max} = 435$  nm in aqueous at pH=10. Based on this, all of the factors that affect the formation process of Mn-HPHMAB complex were studied. Beer-Lambert's law was obeyed within the range (0.1-7) mg/l. The molar absorptivity, complex constant formation and the detection limit were found to be  $\epsilon = 2.5 \times 10^{+4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\beta_K = 1 \times 10^{+3}$ , 0.0023 mg/l respectively. The stoichiometric composition of complex was  $C_{Mn:HPHMAB} = (1:1)$ . The developed method was examined on Manganese standard solutions (RSD%  $\leq 1.77\%$ , recovery  $> 98.99\%$ ). All the obtained data reveal good accuracy and good reliability of the applied method and confirm the possibility of using the reagent (HPHMAB) to determine Manganese.

**Keywords:** 4-Hydroxy-3-[[2-hydroxy phenyl] methylene] amino] benzene Sulphonic Acid (HPHMAB), Determination of Manganese(II) by Visible spectrophotometric range.

---

\* Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria. Mohammedmaarouf@gmail.com

\*\*Postgraduate Student (Master), Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria. Rowlanaaisha@gmail.com

## دراسة كيميائية تحليلية لتحديد المنغنيز (II) باستخدام الكاشف HPHMAB في المحاليل المائية بالاعتماد على التقانة الطيفية اللونية

د. محمد رأفت معروف\*

رولانا محمد عائشة\*\*

(تاريخ الإيداع 9 / 5 / 2022. قُبِلَ للنشر في 29 / 8 / 2022)

### □ ملخص □

أُجري هذا البحث لدراسة إمكانية تشكيل معقد ملون بين المنغنيز (II) والكاشف (HPHMAB) 4- هيدروكسي-3- [[2- هيدروكسي فينيل)ميثيلين]أمينو] بنزن حمض السلفون بهدف تحديد المنغنيز (II) بالاعتماد على التقانة الطيفية الضوئية اللونية في المحاليل المائية. دلت الدراسة التجريبية أن الكاشف المذكور يُشكل مع المنغنيز (II) معقداً ملوناً باللون الأصفر البرتقالي عند طول موجة امتصاص أعظمي قدرها 435 nm ويوجد محلول منظم البريتون pH=10، وبالاعتماد على ذلك دُرست كافة العوامل المؤثرة في عملية تشكيل المعقد منغنيز- كاشف، حيث كان قانون بيبير- لامبرت مُحققاً ضمن المجال (0.1-7) mg/l، وبلغت قيمة كل من مُعامل الامتصاص المولي وثابت تشكل المعقد وحد الكشف:  $2.5 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ،  $1 \times 10^3$ ،  $0.0023 \text{ mg/l}$  على التوالي، وكانت نسبة التفاعل المولية بين HPHMAB والمنغنيز (II)، (1:1). ولم يتجاوز الانحراف المعياري النسبي المئوي القيمة % 1.77، ولم تقل نسبة الاسترجاعية عن % 98.99 عند تطبيق هذه الطريقة على عينات عيارية للمنغنيز، مما يدل على نتائج جيدة ودقة عالية عند استخدام الكاشف HPHMAB لتحديد المنغنيز (II).

**الكلمات المفتاحية:** لتحديد المنغنيز (II)، 4- هيدروكسي-3- [[2- هيدروكسي فينيل)ميثيلين]أمينو] بنزن حمض السلفون (HPHMAB)، التقانة الطيفية اللونية.

\*أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. Mohammedmaarouf@gmail.com

\*\* طالبة ماجستير - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. Rowlanaaisha@gmail.com

**مقدمة:**

استخدمت في هذا البحث تقانة مطيافية الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي وفوق البنفسجي (UV-Vis) لتحديد عنصر المنغنيز، إذ استخدم الكاشف حمض البريديين 6,2- ثنائي كاربوكسيل لتحديد المنغنيز في وسط حمضي pH = (1.5–2.5) عند طول موجة امتصاص أعظمي  $\lambda_{max} = 500\text{nm}$  وضمن مجال خطي تراوح بين (50–225)  $\mu\text{g/ml}$  [1]. كما حدد المنغنيز (II) بتشكيله معقدًا ملونًا مع الكاشف 2- هيدروكسي -1- نيفتا ألدهيد إيزو نيكوتينول هيدرازون (OHNAINH) في وسط (pH= 5-10) وعند طول موجة امتصاص أعظمي قدرها  $\lambda_{max} = 495\text{nm}$  ضمن مجال خطي امتد ما بين (0.27–4.12)  $\mu\text{g/ml}$  وبلغت قيمة كل من معامل الامتصاص المولي وحساسية ساندل =  $1.02 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  و  $0.52 \times 10^{-2} \mu\text{g.cm}^{-2}$  على التوالي [2]. استخدمت طريقة طيفية انتقائية لتحديد المنغنيز (II) باستخدام الكاشف Bis-N,N- ثنائي (2-أمينو- بنزويل) ثلاثي إيثيلين رباعي أمين إذ شكل معقدًا بني اللون في وسط قلوي (pH= 11.5) عند طول موجة امتصاص أعظمي  $\lambda_{max} = 400\text{nm}$ ، وتحقق قانون بيرلامبرت ضمن المجال (1.2-16.86)  $\mu\text{g/ml}$  بمعامل امتصاص مولي قدره  $\epsilon = 0.684 \times 10^{+3} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [3]. طوّرت طريقة طيفية استخلاصية باستخدام الكاشف 2،2- إيثيلين - Bis - (نتريل ميثيلدين) ثنائي فينول (H<sub>2</sub>EBNMDP) لتحديد المنغنيز (II) في وسط pH=6 وعند طول موجة أعظمي  $\lambda_{max} = 415\text{nm}$  بنسبة ارتباط 1:1 وبمعامل امتصاص مولي قدره  $\epsilon = 2.96 \times 10^{+4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [4]. استخدم الكاشف مورفولين ثنائي ثيوكاربامات (Na-MDTC) لتحديد المنغنيز (II) فشكل معقدًا بلون بني في وسط قلوي pH= 8 وبعد استخلاص المعقد بالكلولفورم تم قياسه عند طول موجة أعظمي  $\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$ ، طبقت هذه الطريقة بنجاح على عينات النباتات وعينات التربة [5]. كما حُد المنغنيز (II) عن طريق معقده ذي اللون البني المخضر باستخدام الكاشف 2- هيدروكسي -3- ميثوكسي بنزالدهيد ثيوسيميكاربازون (HMBATSC) في وسط قلوي (pH=9-10) وعند طول موجة أعظمي  $\lambda_{max} = 445\text{nm}$  بنسبة ارتباط (1:1) وكان قانون بير-لامبرت محققًا ضمن المجال (0.1373–2.746)  $\mu\text{g/ml}$  بمعامل امتصاص مولي  $\epsilon = 1.96 \times 10^{+4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  وحساسية ساندل  $0.028 \mu\text{g.cm}^{-2}$  [6]. واستخدم الكاشف 2- هيدروكسي -4- ميثوكسي أسيتوفينون أوكسيم (HMAO) لتحديد المنغنيز (II) في وسط قلوي يتراوح pH ضمن مجال (8-11) إذ شكل معقدًا بلون بني غامق بنسبة ارتباط 1:2 (M:L) عند  $\lambda_{max} = 410 \text{ nm}$  وكان قانون بيرلامبرت محققًا ضمن المجال (1-12) ppm وبمعامل امتصاص مولي  $\epsilon = 2.4 \times 10^{+4} \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [7].

أستخدم في هذه الدراسة الكاشف العضوي وهو 4- هيدروكسي -3- [ (2- هيدروكسي فينيل) ميثيلين] أمينو] بنزن حمض السلفون (HPHMAB) [8]، من أجل تحديد محتوى المنغنيز (II) في المحاليل المائية العيارية، والوصول إلى حدود كشف تنافس حدود الكشف عن المنغنيز باستخدام الكواشف العضوية المختلفة.

**أهمية البحث وأهدافه:****يهدف البحث إلى:**

1. تحديد الشروط المثلى لتشكيل المعقد بين المنغنيز والكاشف HPHMAB المستخدم.
2. تحديد نسبة الارتباط بين الكاشف والأيون  $\text{Mn}^{2+}$ .
3. تحديد حد الكشف النوعي والكمي لأيون المنغنيز باستخدام الكاشف نفسه.

## أهمية البحث:

تأتي أهمية البحث من إيجاد طريقة تحليلية للمغنيز الثنائي في المحاليل المائية باستخدام الكاشف HPHMAB وتعميم هذه الطريقة على مخابر التحليل المختلفة لتكون مرجعاً علمياً لتحليل هذا العنصر.

## طرائق البحث ومواده:

اعتمد أسلوب البحث العلمي التطبيقي القائم على دراسة آلية تشكل المعقدات وتحديد الشروط المثلى لتشكيلها سواء في الوسط المائي أو في الطور العضوي، بالإضافة إلى إمكانية الاستفادة من الدراسة المرجعية التي أجريت في هذا المجال.

## المواد الكيميائية المستخدمة:

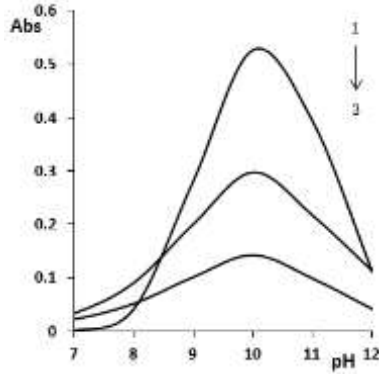
استخدمت مجموعة من المواد الكيميائية عالية النقاوة لإنجاز هذا البحث:

1. 4- هيدروكسي -3- [[ (2- هيدروكسي فينيل) ميثيلين] أمينو] بنزن حمض السلفون (HPHMAB) (المحضّر سابقاً بمردود 80%).
2. حمض الخل 99.5%، وحمض الفوسفور 85%، وحمض البور 99.5%.
3. مجموعة من المذيبات العضوية: الإيثانول 98%، الأسيتون 99.5%، البروبانول-1 99%، نظامي البوتانول 99%، الأسيتونتريل 99.5%، الفورم ألدهيد 99.5%.
4. خلاص الصوديوم 99%، فوسفات أحادية البوتاسيوم 99.5%، هيدروكسيد الصوديوم 99.5%.
5. محاليل عيارية من كلوريدات الأملاح الآتية: Sr, Cr, Cu, Sn, Zr, Co, Ba.
6. كلوريد المغنيز الثنائي إنتاج شركة TMMEDIA بنقاوة 99%.

## النتائج والمناقشة:

### 1. دراسة تشكل المعقد بين المغنيز (II) والكاشف (HPHMAB):

دُرست إمكانية تشكل معقد ثابت بين المغنيز (II) لمادة نقية هي كلوريد المغنيز بنقاوة 99%، والكاشف (HPHMAB) في وسط مائي بوجود محاليل منظمة مختلفة (خلات، فوسفات، برينتون) ذات درجات pH مختلفة، لُحظ تلون المحاليل المحتوية على المغنيز (II) بلون أصفر برتقالي بوجود منظم البريتون ومنظم الفوسفات، في حين لم يُلاحظ أي تغيير في اللون بالنسبة للمحاليل المحضرة بوجود منظم الخلات، أما المحاليل الشاهدة فقد تلوّنت بلون أصفر باهت، وعند إجراء المسح الطيفي في المجالين المرئي وفوق البنفسجي تبين وجود قمة امتصاص وحيدة عند  $\lambda_{\max} = 435 \text{ nm}$ ، مما يدل على تشكل معقد بين المغنيز (II) والكاشف المقترح، كما هو مبين في الشكل (1):



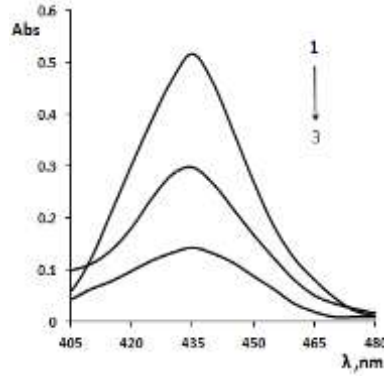
الشكل (1): تغيير امتصاصية المعقد HPHMAB-Mn بتغيير قيم pH المحلول.

1. المنظم البريتون. 2. المنظم الفوسفات. 3. بدون منظم.

$$\lambda_{\max} = 435 \text{ nm}, [\text{HPHMAB}] = 3.64048 \times 10^{-4} \text{ mol/l}, [\text{Mn}^{2+}] = 3.64048 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

نستنتج مما سبق أنّ امتصاصية المعقد تزداد مع تزايد قيمة pH المحلول لتبلغ أقصى قيمة لها عند pH=10 لكلا المنظمين، ثمّ تعود وتنخفض بعد تلك القيمة مما يدل على تفكك المعقد المتشكل عند الابتعاد عن قيمة الـ pH السابقة. 2. اختيار الجملة المنظمة الأفضل لتشكيل المعقد:

اعتمدت هذه الدراسة على تشكيل المعقد عند pH=10، وهي درجة الـ pH المثلى لكلا المنظمين (البريتون والفوسفات)، وبالمقابل تُركت إحدى الدوايق دون إضافة منظم لمقارنة امتصاصية المعقد مع مثيلاتها بوجود المنظمين المختلفين. عند إجراء المسح الطيفي الشكل (2)، تبين أن امتصاصية المعقد المتشكل بوجود منظم البريتون كانت أعلى منه في حالة منظم الفوسفات، وبمراقبة امتصاصية المعقد المتشكل مع مرور الزمن لُحظ أنها بقيت ثابتة لمدة 12 ساعة، لذلك تم الاعتماد على إضافة منظم البريتون في الدراسات اللاحقة.



الشكل (2): المسح الطيفي للمعقد HPHMAB-Mn.

1. منظم البريتون. 2. منظم الفوسفات. 3. بدون منظم.

$$\lambda_{\max} = 435 \text{ nm}, [\text{HPHMAB}] = 3.64048 \times 10^{-4} \text{ mol/l}, [\text{Mn}^{2+}] = 3.64048 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

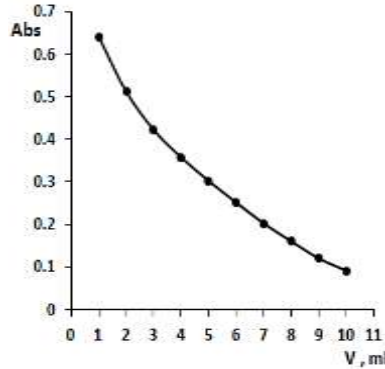
### 3. تسلسل الإضافات لتشكيل المعقد (Mn(HPHMAB):

دُرُس تأثير تغيير تسلسل الإضافات من أجل الحصول على أعلى امتصاصية للمعقد، وبإجراء المسح الطيفي وقياس الامتصاصيات عند  $\lambda_{\max} = 435 \text{ nm}$ ، تبين أن المعقد المدروس يتشكل مهما اختلفت طريقة الإضافات وبامتصاصيات متقاربة إلى حد ما، إلا أن أفضلها كان عند اتباع التسلسل الآتي:

منغنيز (II) - الكاشف - منظم البريتون، واستناداً إلى ذلك تتابعت الدراسات اللاحقة.

#### 4. اختيار حجم محلول منظم البريتون الأفضل لتشكيل المعقد:

تم اختبار تغيير حجم منظم البريتون المضاف عند pH=10 وينسب تتراوح بين % (4-40) في دوارق حجمية سعة 25 l m، لُحظ عند إجراء المسح الطيفي للمعقد المتشكل أن الامتصاصية تتناقص بازدياد حجم المحلول المنظم المضاف، وبالتالي أعتمد على إضافة 1 ml من محلول منظم البريتون أي بنسبة (4%) في التجارب اللاحقة الشكل (3):

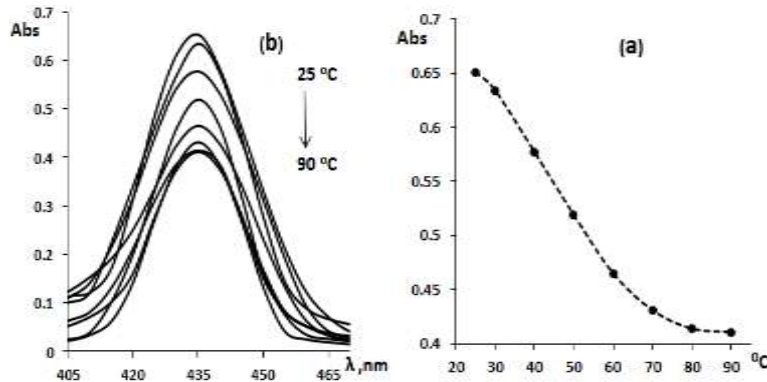


الشكل (3): العلاقة بين حجم منظم البريتون وامتصاصية المعقد المتشكل.

$$\lambda_{\max} = 435 \text{ nm}, \text{pH} = 10, [\text{HPHMAB}] = 3.64048 \times 10^{-4} \text{ mol/l}, [\text{Mn}^{2+}] = 3.64048 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

#### 5. تأثير درجة الحرارة في امتصاصية المعقد المدروس:

دُرس تأثير درجة الحرارة في امتصاصية المعقد المتشكل ضمن المجال  $^{\circ}\text{C}$  (25-90)، وعند إجراء المسح الطيفي لمحاليل المعقد المدروس، لُحظ أن لون المحلول المتشكل قد أصبح باهتاً وتناقصت قيم امتصاصية المعقد بازدياد درجة الحرارة مما يدل على تفكك المعقد، لذلك اعتمد على تشكيل المعقد في درجة حرارة المختبر ( $^{\circ}\text{C}$  25) في الدراسات اللاحقة كما هو مبين في الشكل (4):



الشكل (4): a. تغير الامتصاصية مع تغير درجة الحرارة.

b. المسح الطيفي للمعقد HPHMAB-Mn عند درجات الحرارة المختلفة.

$$\lambda_{\max} = 435 \text{ nm}, \text{pH} = 10, [\text{HPHMAB}] = 3.64048 \times 10^{-4} \text{ mol/l}, [\text{Mn}^{2+}] = 3.64048 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

النسبة المئوية لمنظم البريتون 4%

#### 6. تأثير بعض المذيبات العضوية القابلة للامتزاج بالماء في امتصاصية المعقد:

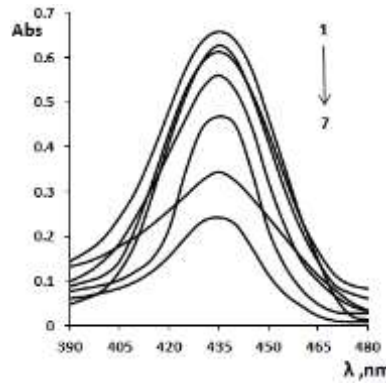
دُرس تأثير ست مذيبات عضوية قابلة للامتزاج بالماء في امتصاصية المعقد المدروس وينسب مختلفة تراوحت بين (2-40%) الجدول (1)، أثبت المسح الطيفي للمعقد بعد إضافة المذيبات كلاً على حدا، أن المعقد يتشكل مهما كانت طبيعة المذيب المضاف ونسبته، إلا أن قيم الامتصاصية كانت متقاربة سواء بوجود المذيب أو عدم وجوده الشكل (5)، وبناءً

على ذلك اعتمد في الدراسات اللاحقة على تشكيل المعقد في وسط مائي صرف دون إضافة أي مذيب عضوي إلى وسط التفاعل.

الجدول (1): تغير امتصاصية المعقد HPHMAB-Mn مع تغير طبيعة المذيب العضوي المضاف ونسبته المئوية.

النسبة المئوية لمنظم البريتون 4%،  $T=25^{\circ}C$ ،  $\lambda_{max}=435\text{ nm}$ ،  $pH=10$ ،  $[HPHMAB]=3.64048 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ ،  $[Mn^{2+}]=3.64048 \times 10^{-5}\text{ mol/l}$

نوع المذيب	الإيثانول	بروبانول-1	الأسيتون	نظامي البوتانول	الأسيتونتريل	الفورم ألدهيد	نسبته المئوية
	0.15	0.02	0.04	0.15	0.62	0.05	2
	0.22	0.11	0.13	0.39	0.62	0.18	4
	<b>0.56</b>	<b>0.47</b>	<b>0.24</b>	<b>0.61</b>	<b>0.64</b>	<b>0.34</b>	<b>8</b>
	0.49	0.20	0.17	0.58	0.63	0.31	16
	0.52	0.35	0.19	0.57	0.62	0.02	24
	0.43	0.22	0.16	0.46	0.62	0.01	32
	0.41	0.19	0.14	0.33	0.61	0.01	40



الشكل (5): المسح الطيفي للمعقد HPHMAB-Mn بدون مذيب وبوجود مذيبات عضوية مختلفة بنسبة مئوية 8%.

(1) بدون مذيب، (2) الأسيتونتريل، (3) نظامي البوتانول، (4) الإيثانول، (5) البروبانول-1، (6) الفورم ألدهيد، (7) الأسيتون

النسبة المئوية لمنظم البريتون 4%،  $T=25^{\circ}C$ ،  $\lambda_{max}=435\text{ nm}$ ،  $pH=10$ ،  $[HPHMAB]=3.64048 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ ،  $[Mn^{2+}]=3.64048 \times 10^{-5}\text{ mol/l}$

النسبة المئوية لمنظم البريتون 4%

7. تأثير زيادة تركيز الكاشف في امتصاصية المعقد المدروس:

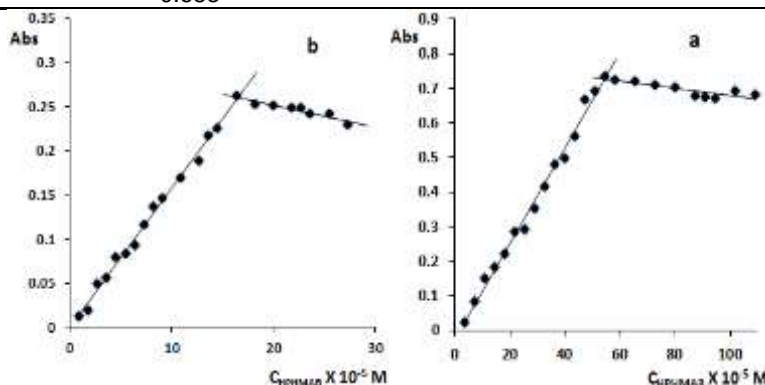
دُرِس تأثير زيادة تركيز الكاشف في امتصاصية المعقد المتشكل من أجل تركيزين مختلفين للمنغنيز (II) وتركيز مختلفة للكاشف الجدول (2). لُحِظ عند قياس امتصاصية المحاليل المحضرة عند  $\lambda_{max}=435\text{ nm}$  أن امتصاصية المعقد تتزايد مع تزايد تركيز الكاشف، لتبلغ قيمتها العظمى وبعدها تبقى ثابتة تقريباً مع استمرار زيادة تركيز الكاشف من أجل التركيزين المدروسين الشكل (6).

استناداً إلى ذلك نستنتج أن الامتصاصية تكون أعلى ما يمكن عندما يكون تركيز الكاشف 15 ضعف من تركيز أيون المنغنيز، لذا اعتمدت هذه النتيجة في الدراسات اللاحقة.

الجدول (2): تغير امتصاصية المعقد HPHMAB-Mn بتغير تركيز الكاشف

4% النسبة المئوية لمنظم البريتون  $T=25^{\circ}C$ ,  $\lambda_{max}=435\text{ nm}$ ,  $pH=10$

$C_{\text{HPHMAB}} \times 10^{-5} \text{ M}$	Complex absorbance $[\text{Mn}^{2+}] = 3.64048 \times 10^{-5} \text{ M}$	$C_{\text{HPHMAB}} \times 10^{-5} \text{ M}$	Complex absorbance $[\text{Mn}^{2+}] = 9.101168 \times 10^{-6} \text{ M}$
3.64048	0.025	0.9101168	0.012
7.28096	0.084	1.82023	0.02
10.92144	0.151	2.73035	0.049
14.56192	0.183	3.64046	0.056
18.2024	0.223	4.55058	0.079
21.84288	0.285	5.4607	0.083
25.48336	0.293	6.37081	0.093
29.12384	0.353	7.28093	0.116
32.76432	0.415	8.19105	0.136
36.4048	0.482	9.101168	0.146
40.04528	0.498	10.9214016	0.169
43.68576	0.561	12.74163	0.188
47.32624	0.668	13.651752	0.217
50.96672	0.693	14.5618688	0.225
<b>54.6072</b>	<b>0.736</b>	<b>16.3821024</b>	<b>0.262</b>
58.24768	0.726	18.202336	0.253
65.52864	0.722	20.0225696	0.251
72.8096	0.712	21.8428032	0.249
80.09056	0.702	22.75292	0.248
87.37152	0.677	23.6630368	0.242
91.012	0.676	25.4832704	0.241
94.65248	0.671	27.303504	0.229
101.93344	0.692	-	-
109.2144	0.683	-	-



الشكل (6): a. تغير الامتصاصية مع تغير تركيز الكاشف عند  $[\text{Mn}^{2+}] = 3.64048 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

b. تغير الامتصاصية مع تغير تركيز الكاشف عند  $[\text{Mn}^{2+}] = 9.101168 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$

4% النسبة المئوية لمنظم البريتون  $T=25^{\circ}C$ ,  $\lambda_{max}=435\text{ nm}$ ,  $pH=10$

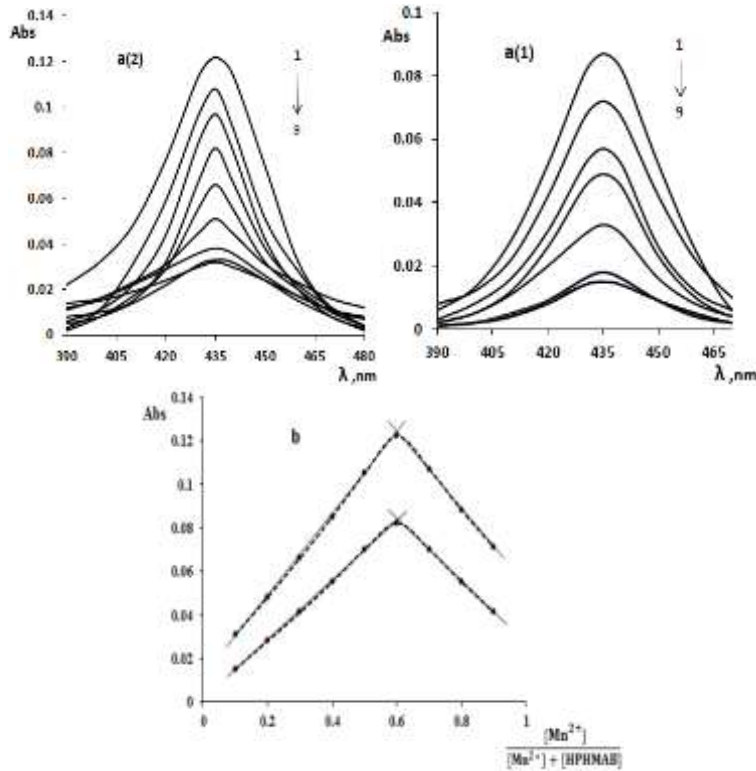
9. تحديد نسبة الارتباط للمعقد المتشكل HPHMAB-Mn:

a. طريقة التغير المستمر (الطريقة الإيزومولية):

تعتمد هذه الطريقة على تغير امتصاصية المعقد عند طول موجة الامتصاص الأعظمي ولسلسلة من محاليل المعقد المدروس، عند قيم pH ثابتة بحيث يتغير فيها تركيز كل من الشاردة المعدنية والمرتبطة على أن يبقى مجموع تركيزهما ثابت. يُظهر الشكل (7-a<sub>1,2</sub>) تغير طيف الامتصاص الجزيئي للمعقد المتشكل بدلالة الكسر المولي من أجل تركيزين مختلفين للمغنيز (II)، أما الشكل (7-b) فيظهر العلاقة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة من أجل تركيزين للمغنيز (II)، والذي يوضح وجود نقطة انكسار وحيدة عند كسر مولي (0.6) لكل من التركيزين المدروسين، وهذا يعني



أن نسبة الارتباط هي (1:1) والمعد المتشكل هو من الشكل  $Mn(HPHMAB)$ . كما يبين الجدول (3) تراكيز كل من الكاشف والمنغنيز (II) والكسر المولي والامتصاصيات المقابلة لسلسلة المحاليل المحضرة لطريقة التغير المستمر.



الشكل (7): تحديد نسبة الارتباط للمعد  $Mn-HPHMAB$  بطريقة التغير المستمر.

a<sub>1,2</sub>. المسح الطيفي للمعد عند كسور مولية مختلفة للمنغنيز (II).

b. تغير الامتصاصية الجزيئية للمعد بدلالة الكسر المولي للمنغنيز (II).

4% النسبة المئوية لمنظم البريتون  $T=25^\circ C$ ,  $\lambda_{max}=435\text{ nm}$ ,  $pH=10$

$\frac{[Mn^{2+}]}{[Mn^{2+}] + [HPHMAB]}$  a(1): 0.1(1), 0.2(2), 0.3(3), 0.4(4), 0.5(5), 0.7(6), 0.8(7), 0.6(8), 0.9(9)

a(2): 0.1(1), 0.2(2), 0.3(3), 0.4(4), 0.5(5), 0.9(6), 0.8(7), 0.6(8), 0.7(9)

الجدول (3): معطيات طريقة التغير المستمر لتحديد نسبة الارتباط في المعد  $Mn(HPHMAB)$

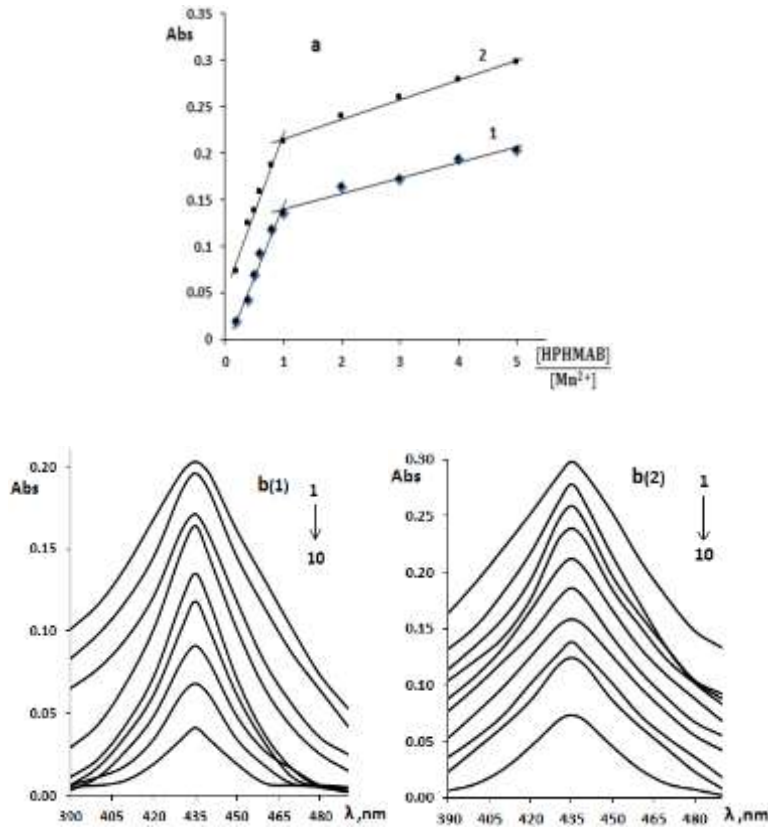
4% النسبة المئوية لمنظم البريتون  $T=25^\circ C$ ,  $\lambda_{max}=435\text{ nm}$ ,  $pH=10$

تركيز المنغنيز II		تركيز الكاشف L=HPHMAB		$\frac{[Mn^{2+}]}{[Mn^{2+}] + [HPHMAB]}$		Abs	
(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
$C_{Mn^{2+}} \cdot 10^{-5}$ mol.l <sup>-1</sup>	$C_{Mn^{2+}} \cdot 10^{-5}$ mol.l <sup>-1</sup>	$C_L \cdot 10^{-5}$ mol.l <sup>-1</sup>	$C_L \cdot 10^{-5}$ mol.l <sup>-1</sup>				
7.28096	3.64048	65.5286	32.7643	0.1	0.1	0.015	0.031
14.5619	7.28096	58.2477	29.1238	0.2	0.2	0.028	0.048
21.8429	10.9214	50.9667	25.4834	0.3	0.3	0.042	0.066
29.1238	14.5619	43.6858	21.8429	0.4	0.4	0.057	0.085
36.4048	18.2024	36.4048	18.2024	0.5	0.5	0.076	0.105
43.6858	21.8429	29.1238	14.5619	0.6	0.6	0.082	0.122
50.9667	25.4834	21.8429	10.9214	0.7	0.7	0.053	0.107
58.2477	29.1238	14.5619	7.28096	0.8	0.8	0.053	0.088
65.5286	32.7643	7.28096	3.64048	0.9	0.9	0.044	0.071

### b. طريقة النسب المولية:

تقوم هذه الطريقة على تحضير سلسلة من محاليل المعقد المدروس بحيث يكون فيها تركيز الشاردة المعدنية المراد تشكيل معقدها مع الكاشف ثابتاً، بينما يتغير تركيز الكاشف بانتظام، ثم تقاس الامتصاصية الجزيئية لكل المحاليل عند  $\lambda_{\max}=435\text{nm}$ ، وترسم العلاقة البيانية للامتصاصية بدلالة النسبة بين التركيز الجزيئي للمرتبطة إلى التركيز المولي الجزيئي للشاردة المدروسة.

يوضح الشكل (8-a) أن هناك نقطة انكسار وحيدة على المنحنيين تقابل نسبة مولية 1:1، أي أن المعقد المتشكل يكون من الشكل  $\text{Mn(HPHMAB)}$ ، كما يُظهر الشكل (8-b<sub>1,2</sub>) المسح الطيفي للمعقد عند نسب مولية مختلفة من أجل التركيزين المدروسين للمنغنيز (II).



الشكل (8): تحديد نسبة الارتباط للمعقد  $\text{HPHMAB-Mn}$  بطريقة النسبة المولية.

a. تغير الامتصاصية الجزيئية للمعقد وفق طريقة النسب المولية للمنغنيز (II).

b<sub>1,2</sub>. المسح الطيفي للمعقد عند نسب مولية مختلفة للمنغنيز (II).

4% النسبة المئوية لمنظم البريتون  $T=25^\circ\text{C}$ ،  $\lambda_{\max}=435\text{nm}$ ،  $\text{pH}=10$

a(1):  $[\text{Mn}^{2+}] = 3.64048 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ ، a(2):  $[\text{Mn}^{2+}] = 7.28096 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ .

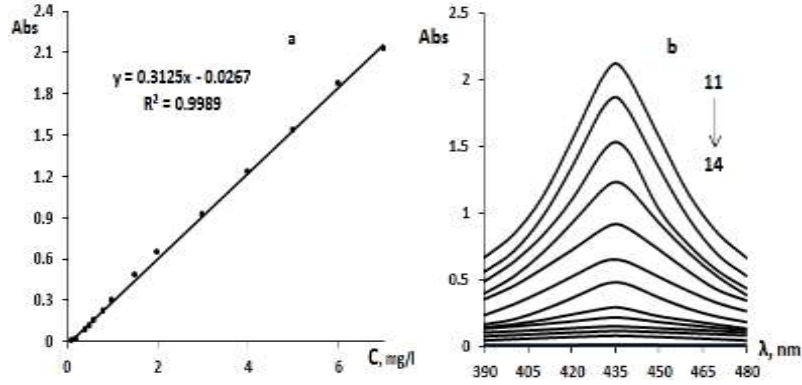
$\frac{[\text{HPHMAB}]}{[\text{Mn}^{2+}]}$  b(1): 5(1), 4(2), 3(3), 2(4), 0.5(5), 0.8(6), 0.4(7), 1(8), 0.6(9), 0.2(10).

b(2): 5(1), 4(2), 3(3), 2(4), 1(5), 0.6(6), 0.5(7), 0.8(8), 0.4(9), 0.2(10).

**10. المنحني العياري لتحديد المنغنيز (II) باستخدام الكاشف HPHMAB:**

استناداً إلى الشروط المثلى التي تمت دراستها سابقاً حُدد المجال الخطي لتركيز المنغنيز (II) الذي يحقق قانون ببير لامبرت وذلك لتحديده طيفياً باستخدام الكاشف HPHMAB.

يبين الشكل (9-a) أفضل خط مستقيم تم الحصول عليه بطريقة أصغر المربعات حاسوبياً، إذ تبين أن قانون ببير-لامبرت يكون محققاً ضمن المجال (0.1-7)mg/l وهذا يقابل تركيزاً مولياً قدره  $(1.82023 - 127.416) \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  وبالتالي فإن قانون ببير-لامبرت يتحقق لدرجة ممتازة ضمن المجال المعتمد لهذه الدراسة، أما الشكل (9-b) يوضح المسح الطيفي للمعقد عند تراكيز متزايدة من المنغنيز II، الشكل (9):



الشكل (9): المنحني العياري لتحديد المنغنيز (II) باستخدام الكاشف HPHMAB.

a. العلاقة الخطية بين الامتصاصية الجزيئية للمعقد وتركيز المنغنيز (II).

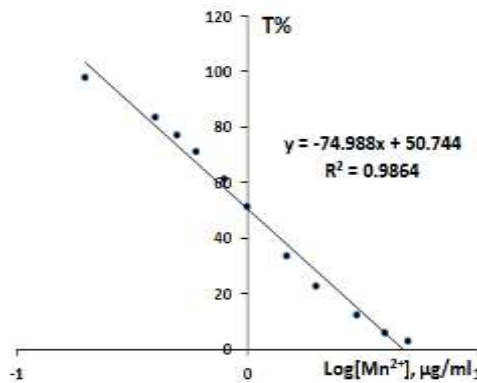
b. المسح الطيفي للمعقد عند تراكيز متزايدة من المنغنيز (II).

$T=25^\circ \text{C}$ ، النسبة المئوية لمنظم البريتون 4%،  $\lambda_{\text{max}}=435 \text{ nm}$ ،  $\text{pH}=10$

[Mn<sup>2+</sup>], mg/l: 1(7), 2(6), 3(5), 4(4), 5(3), 6(2), 7(1.5), 8(1), 9(0.8), 10(0.6), 11(0.5), 12(0.4), 13(0.2), 14(0.1)

**11. مجال التراكيز الأمثل للمنغنيز (II):**

رُسمت العلاقة بين تغيرات النفوذية المئوية %T واللوغاريتم العشري لتركيز المنغنيز (II) بوحدة  $\mu\text{g/ml}$  وفق الشكل (10)، الذي يظهر أن المجال الأمثل لتحديد المنغنيز (II) عن طريق تشكيله معقداً مع الكاشف HPHMAB يقع ضمن المجال (0.1-7) mg/l، وهذا يقابل تركيزاً مولياً قدره  $(1.82023 - 127.416) \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ ، كما هو مبين في الشكل (10):



الشكل (10): طريقة Ringbom لتحديد مجال التراكيز الأمثل للمنغنيز (II).

$T=25^\circ \text{C}$ ، النسبة المئوية لمنظم البريتون 4%،  $\lambda_{\text{max}}=435 \text{ nm}$ ،  $\text{pH}=10$

## 12. حساب معامل الامتصاص المولي ( $\epsilon$ ) وثابت استقرار المعقد ( $\beta_K$ ) بالطريقة البيانية (طريقة شفارتزباخ):

يمكن تحديد كل من معامل الامتصاص الجزيئي  $\epsilon$  وثابت استقرار المعقد  $\beta_K$  انطلاقاً من العلاقة:

$$\frac{C_{Mn}^{2+}}{A} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{\epsilon \cdot \beta_K \cdot \left(C_{HPHMAB} - \frac{A}{\epsilon}\right)} \dots \dots \dots (1)$$

وهي علاقة خط مستقيم يقطع المحور  $Y$  في نقطة تساوي  $\frac{1}{\epsilon}$  وميله يساوي  $\frac{1}{\beta_K \cdot \epsilon}$ ، حُضرت لهذه الغاية سلسلة من المحاليل العيارية للمعقد المدروس وفق الشروط المثالية المسجلة سابقاً، وقيست الامتصاصية عند  $\lambda_{max}=435nm$ . يبين الجدول (4) المعطيات التقريبية المعتمدة في طريقة شفارتزباخ (Schwarzenbach).

الجدول (4): المعطيات التقريبية لطريقة شفارتزباخ.

4% النسبة المئوية لمنظم البريتون  $T=25^\circ C$ ،  $L=[HPHMAB]$ ،  $C_{Mn}^{2+} = 3.64048 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ ،  $\lambda_{max}=435nm$ ،  $pH=10$

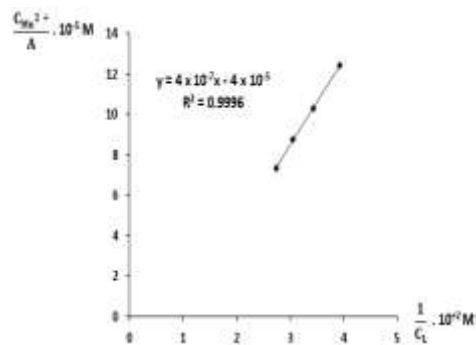
A	$C_L \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$\frac{1}{C_L} \cdot 10^{+2} \text{ M}^{-1}$	$\frac{C_{Mn}^{2+}}{A} \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$\frac{1}{C_L - \frac{A}{\epsilon}} \cdot 10^{+3}$	$C_{eq} \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$\frac{1}{C_L - C_{eq}} \cdot 10^{+3} \text{ M}^{-1}$
0.293	25.48336	3.92412	12.4248	4.13623	1.44927	4.160756
0.353	29.12384	3.43361	10.313	3.62983	1.74605	3.652595
0.415	32.76432	3.0521	8.77224	3.23484	2.05272	3.256098
0.482	36.4048	2.74689	7.55286	2.91927	2.38412	2.939388

اعتماداً على معطيات الجدول (4) رُسمت العلاقة:  $\frac{C_{Mn}^{2+}}{A} = f\left(\frac{1}{C_L}\right)$  كما هو موضح في الشكل (11)، مع إهمال

التركيز التوازني للمعقد المتشكل نجد أن للخط المستقيم معادلة من الشكل:  $Y = 4 \times 10^{-7} X - 4 \times 10^{-5}$ ،  $R^2 = 0.9996$

ونلاحظ أنه يقطع المحور  $Y$  في النقطة الموافقة لـ  $\frac{1}{\epsilon} = 4 \times 10^{-5}$  والتي نجد منها أن:

$$\epsilon = 2.5 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$



الشكل (11): المنحني البياني للعلاقة  $\frac{C_{Mn}^{2+}}{A} = f\left(\frac{1}{C_L}\right)$  والمرسوم بموجب المعطيات التقريبية لطريقة شفارتزباخ.

4% النسبة المئوية لمنظم البريتون  $T=25^\circ C$ ،  $C_{Mn}^{2+} = 3.64048 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ ،  $\lambda_{max}= 435 \text{ nm}$ ،  $pH=10$

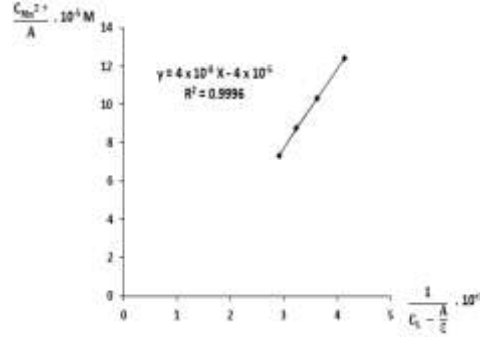
بالاعتماد على قيمة  $\epsilon$  وإدخالها في العلاقة (1) وإعادة رسم العلاقة  $\left(\frac{C_{Mn}^{2+}}{A}\right)$  بدلالة  $\left(C_L - \frac{A}{\epsilon}\right)$  من جديد حصلنا

على خط مستقيم جديد معادلته:  $Y = 4 \times 10^{-8} X - 4 \times 10^{-5}$ ،  $R^2 = 0.9996$

يُلاحظ من الشكل (12) أن نقطة تقاطع الخط مع المحور  $Y$  هي:

$\frac{1}{\epsilon} = 4 \times 10^{-5}$  والتي نجد منها أن:  $\epsilon = 2.5 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ، وهما متطابقتان تماماً مع القيمتين السابقتين.

أما ميل الخط المستقيم فهو  $\frac{1}{\beta_K \cdot \epsilon}$  ومنه:  $\frac{1}{\beta_K \cdot \epsilon} = 4 \times 10^{-8} \Rightarrow \beta_K = 1 \times 10^{+3}$



الشكل (12): المنحني البياني للعلاقة  $\frac{C_{Mn^{2+}}}{A} = f\left(\frac{1}{C_L - A}\right)$  والمرسوم بموجب المعطيات المدققة لطريقة شفارتزباخ ومنحني الإشباع.

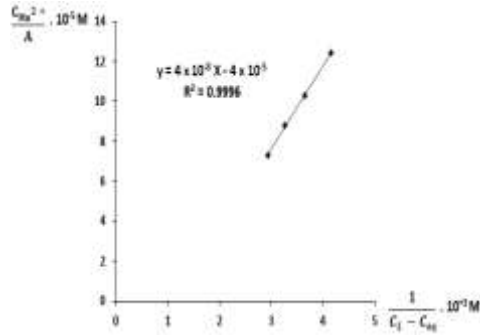
4% ، النسبة المئوية لمنظم البريتون  $T=25^\circ C$  ،  $C_{Mn^{2+}} = 3.64048 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  ،  $\lambda_{max} = 435 \text{ nm}$  ،  $pH=10$

وللتأكد من قيمتي  $\beta_K$  و  $\epsilon$  المحسوبتين بالطريقة السابقة أُعيد حسابهما بطريقة منحني الإشباع مع الأخذ بالحسبان

التركيز التوازني للمعد المتشكل  $C_{eq}$  والذي يُحسب من العلاقة: (2)  $C_{eq} = C_{Mn^{2+}} \times \frac{A}{A_{max}}$  .....

أدى رسم الخط البياني للعلاقة (2) في جملة إحداثيات جديدة  $\left[\frac{C_{Mn^{2+}}}{A}, \frac{1}{C_{HPHMAB} - C_{eq}}\right]$

ينتج لدينا خط مستقيم معادلته:  $Y = 4 \times 10^{-8} X - 4 \times 10^{-5}$  ،  $R^2 = 0.9996$  ، الشكل (13):



الشكل (13): المنحني البياني للعلاقة  $\frac{C_{Mn^{2+}}}{A} = f\left(\frac{1}{C_L - C_{eq}}\right)$  والمرسوم وفق المعطيات التقريبية لمنحني الإشباع.

4% ، النسبة المئوية لمنظم البريتون  $T=25^\circ C$  ،  $C_{Mn^{2+}} = 3.64048 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  ،  $\lambda_{max} = 435 \text{ nm}$  ،  $pH=10$

نلاحظ أن:  $\frac{1}{\epsilon} = 4 \times 10^{-5}$  والتي نجد منها أن:  $\epsilon = 2.5 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.cm^{-1}$  وهما متطابقتين تماماً للقيم السابقة،

وميل الخط الجديد:  $\frac{1}{\beta_K \cdot \epsilon} = 4 \times 10^{-8} \Rightarrow \beta_K = 1 \times 10^3$

وأيضاً مطابقة للقيمة السابقة، وبالتالي كانت النتائج التي حصلنا عليها متطابقة في جميع الطرائق المعتمدة لحساب كل من  $\epsilon$  و  $\beta_K$  للمعد المتشكل.

### 13. الدراسة الإحصائية للطريقة التحليلية المقترحة:

يبين الجدول (5) نتائج التحليل التي تم الحصول عليها من عينات تجريبية تم تحضيرها مخبرياً والتي تؤكد على أن الطريقة المقترحة تمتاز بدقة وصحة جيدتين، حيث تحققت ميزة الصحة من خلال المردود النسبي المنوي % (85.920 – 108.112)، أما دقة الطريقة فتميزت بالقيمة المنخفضة للانحراف المعياري ( $SD \leq 0.0025$ ) وبالتالي قيمة الانحراف المعياري النسبي المنوي ( $RSD\% \leq 2.5547$ )، كما حُسب كل من الانحراف المعياري التحليلي ASE، وحد الثقة CL عند مستوى الثقة 95%، والخطأ النسبي في المردود RE% فوجد أنه يقع عند النسبة  $(97.016 \pm 11.096)$  % وهو ضمن الحدود المقبولة تحليلياً. وعليه فإن هذه النتائج تؤكد إمكانية تطبيق الطريقة المقترحة تحليلياً.

الجدول (5): النتائج الإحصائية التحليلية لتقدير صحة ودقة الطريقة الطيفية المقترحة لتحديد المنغنيز (II).

4% النسبة المئوية لمنظم البريتون  $T=25^{\circ}C$ ,  $\lambda_{max}=435\text{ nm}$ ,  $pH=10$ ,  $n=3$ ,  $\alpha=0.95$

CL <sub>95%</sub> , mg/l	ASE, mg/l	R%	RSD%	SD, mg/l	C <sub>Mn<sup>2+</sup></sub> , mg/l	
					C <sub>found</sub>	C <sub>taken</sub>
0.1009 ± 0.004	0.0010	100.867	1.6629	0.0017	0.1009	0.1
0.2033 ± 0.009	0.0021	101.683	1.7526	0.0036	0.2033	0.2
0.4067 ± 0.015	0.0035	101.675	1.5051	0.0061	0.4067	0.4
0.4987 ± 0.017	0.0041	99.740	1.4118	0.0070	0.4987	0.5
0.6004 ± 0.024	0.0055	100.067	1.5833	0.0095	0.6004	0.6
0.7950 ± 0.011	0.0027	99.375	0.5764	0.0046	0.7950	0.8
0.9983 ± 0.009	0.0022	99.833	0.3792	0.0038	0.9983	1.0
1.5030 ± 0.017	0.0040	100.200	0.4657	0.0070	1.5030	1.5
2.0117 ± 0.028	0.0065	100.587	0.5554	0.0112	2.0117	2.0
2.9697 ± 0.131	0.0304	98.990	1.7701	0.0526	2.9697	3.0
3.9788 ± 0.154	0.0359	99.474	1.5621	0.0622	3.9788	4.0
5.0002 ± 0.031	0.0073	100.006	0.2516	0.0126	5.0002	5.0
6.0190 ± 0.102	0.0237	100.318	0.6826	0.0411	6.0190	6.0
6.9825 ± 0.100	0.0232	99.751	0.5748	0.0401	6.9825	7.0

يبين الجدول (5) أن الإنحراف المعياري النسبي المئوي RSD% يأخذ قيمة كبيرة نسبياً من أجل التراكيز الصغيرة وهي تتناقص بازدياد التركيز المستخدم لكل من الذرة المركزية والمرتبطة وهذا يتوافق مع القواعد التحليلية المعروفة.

#### 14. حساب حد الكشف:

حُسب حد الكشف انطلاقاً من العلاقة الآتية:

$$DL = \sqrt{S_0^2 \frac{n-2}{n-1} \times \frac{1}{b}}$$

حيث n عدد النقاط المختارة من المنحني العياري و b ميل المنحني العياري و t معامل ستودنت عند سوية ثقة مقدارها 95% و  $S_0^2$  معامل التباين يُعبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$S_0^2 = \frac{\sum (A_{exp} - A_{cal})^2}{n - 2}$$

حيث  $A_{exp}$  الامتصاصية التجريبية و  $A_{cal}$  الامتصاصية المحسوبة من علاقة المنحني العياري.

يوضح الجدول (6) المعطيات الحسابية لحد الكشف في تحديد المنغنيز (II) باستخدام الكاشف HPHMAB.

الجدول (6): المعطيات الحسابية لحد الكشف في تحديد المنغنيز (II) باستخدام HPHMAB.

معادلة المنحني العياري:  $Y = 0.3125 X - 0.0267$

Xi	A <sub>exp</sub>	A <sub>cal</sub>	A <sub>exp</sub> - A <sub>cal</sub>	(A <sub>exp</sub> - A <sub>cal</sub> ) <sup>2</sup>
0.1	0.003	0.004	0.001	0.000001
0.2	0.03	0.036	0.01	0.000077
0.4	0.09	0.098	0.01	0.00015
0.6	0.15	0.161	0.01	0.00014
1.0	0.29	0.286	0.006	0.00004
2.0	0.65	0.598	0.05	0.0026
3.0	0.92	0.911	0.01	0.00003
4.0	1.23	1.223	0.009	0.00008
5.0	1.53	1.536	0.004	0.00001
6.0	1.86	1.848	0.01	0.00011
7.0	2.15	2.161	0.01	0.00010
				∑ = 0.00330318

$$DL = \sqrt{S_0^2 \frac{n-2}{n-1} \times \frac{1}{b}} = \sqrt{3.6702 \times 10^{-4} \times \frac{9}{10} \times \frac{2.228}{0.3125}} = 0.0023 \text{ mg/l}$$

## 15. تأثير الشوارد المعيقة:

تبين بالدراسة أن الأيونات (Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, ) يمكن أن تتفاعل مع الكاشف وتشكل معقدات ذات امتصاصية إضافية تزيد من امتصاصية المزيج الذي يحتوي الأيون المدروس، لذا تم استبعادها من المحلول إن وجدت، كما يبين الجدول(7):

الجدول(7): الشوارد غير المعيقة ونسبة الشوارد المؤثرة في تشكل المعقد.

الشوارد المعيقة			الشوارد غير المعيقة
1:4	1:2	1:1	
Ba <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , NO <sup>3-</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup> , B <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

يمكن تلخيص مجمل النتائج المتعلقة بالكاشف HPHMAB واعتماده في تحديد المنغنيز (II) كما هو مبين في الجدول (8):

## الجدول (8): الخصائص الطيفية للمعقد Mn-HPHMAB

4% بريتون،	نوع المحلول المنظم ونسبته
10	درجة pH الوسط
15 min	الزمن اللازم لتشكيل المعقد
درجة حرارة المختبر (25 °C)	درجة الحرارة
12 ساعة في درجة حرارة المختبر	زمن استقرار المعقد
أصفر باهت	لون الكاشف
أصفر برتقالي	لون المعقد
435 nm	$\lambda_{\text{max}}$
1 : 1	نسبة الارتباط Mn: HPHMAB
معطيات المجال التحليلي الخطي	
(1.82023 – 127.416) X 10 <sup>-6</sup>	المجال التحليلي الخطي mol/l
0.1 - 7	المجال التحليلي الخطي mg/l
(1.82023 – 127.416) X 10 <sup>-6</sup>	المجال الأمثل mol/l
0.1 - 7	المجال الأمثل mg/l
0.3125	الميل
0.0267	نقطة التقاطع مع المحور Y
0.9989	معامل الارتباط
المعطيات التحليلية	

$2.5 \times 10^{+4}$	معامل الامتصاص المولي ( $\epsilon$ ) طريقة شفاتزنباخ ( $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
$2.4447 \times 10^{+4}$	معامل الامتصاص المولي من العلاقة ( $A=C \cdot \epsilon \cdot L$ )
$1 \times 10^{+3}$	ثابت تشكل المعقد ( $\beta_K$ )
0.0043	حساسية ساندل $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
0.0023	حد الكشف $\text{mg}/\ell$

كما يوضح الجدول (8) مقارنة بين النتائج التي تم التوصل إليها لتحديد المنغنيز (II) باستخدام الكاشف المقترح وكواشف أخرى وفقاً للدراسة المرجعية.

الجدول (8): مقارنة الكاشف المقترح مع كواشف مرجعية أخرى لتحديد المنغنيز (II)

المجال الخطي	معامل الامتصاص المولي $\epsilon$ ( $\ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	pH	اسم الكاشف	رقم المرجع
0.5 – 9 ppm	$6.23819 \times 10^{+4}$	480	10	N-(o-methoxy benzaldehyde) 2-aminophenol (NOMBAP)	9
0.55 – 2.20 ppm	$2.42 \times 10^{+4}$	580	12	2-(2-Hydroxynaphth-1-ylazo)-pyridine	10
0.02 – 1.5 ppm	$4.606 \times 10^{+4}$	385	9	Picolinaldehyde nicotinoylhydrazone (PANH)	11
0.13 – 2.74 ppm	$1.49 \times 10^{+4}$	435	10	2-aminoacetophenone isonicotinoylhydrazone (2-AAINH)	12
0.74 – 10.3 ppm	$4.972 \times 10^{+3}$	445	5	4-(methylphenyl)-3-oxobutanamide	13
4.5 – 7.5 ppm	$5.626 \times 10^{+3}$	395	9.5	5-(Chlorosalicylaldehyde Guanylhydrazone	14
3 – 7 ppm	$0.117 \times 10^{+4}$	475	7.5	2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde Thiosemicarbazone	15
1 – 10 ppm	$5.2 \times 10^{+3}$	395	10.5	3,5-Dibromo-2,4-Dihydroxy Acetophenone oxime	16
0 – 10 ppm	$1.2 \times 10^{+4}$	547	9	2,3- dihydroxynaphthalene	17
0.1 – 7 ppm	$2.24215 \times 10^{+4}$	435	10	الكاشف المدروس	-



**الاستنتاجات والتوصيات:****الاستنتاجات:**

تم إثبات استخدام 4- هيدروكسي -3- [(2- هيدروكسي فينيل) ميثيلين] أمينو] بنزن حمض السلفون (HPHMAB) كاشفاً عضوياً لتحديد المنغنيز (II) بالطريقة الطيفية المباشرة بنجاح، وبعد دراسة الشروط المثلى للمعدن المتشكل، تم التوصل إلى النتائج الآتية:

1. تشكل معدن بين الكاشف العضوي (HPHMAB) والمنغنيز (II) بلون أصفر برتقالي، كان ذلك في وسط مائي بنسبة (C<sub>Mn:HPHMAB</sub> = 1:1) بطول موجة أعظمي  $\lambda_{max} = 435 \text{ nm}$  عند قيمة  $\text{pH} = 10$  من المنظم البريتون وذلك في درجة حرارة المختبر.

2. تحققت الخطية وفقاً لقانون بيير-لامبرت ضمن مجال التراكيز  $(0.1 - 7) \text{ mg/l}$ ، وبلغت قيمة كل من معامل الامتصاص المولي  $2.5 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ، وثابت تشكل المعدن  $1 \times 10^3$ ، وبحد كشف قدره  $0.0023 \text{ mg/l}$ .

**التوصيات:**

1. نوصي باعتماد هذا الكاشف في مخابر التحليل المختلفة لتحديد المنغنيز في محاليله المائية، وذلك مساهمة منا في رفع كفاءة تحليل هذا العنصر.
2. تعميم هذه النتائج على طلاب المرحلة الجامعية الأولى والاستفادة منها مخبرياً.
3. وضع نتائج البحث بين أيدي المؤسسات الصناعية باستخدام هذا الأيون في المركبات الكيميائية المختلفة.

**References:**

- [1] Jayprakash, C, Ajit, P. *Spectrophotometric determination of Mn (II) ion by Pyridine 2, 6 dicarboxylic acid*. International Journal of Engineering science Invention India, Vol. 2, N°. 2, 2013, 36-43.
- [2] Khan, S, Reddy, R, Reddy, K. *Spectrophotometric Determination of Manganese (II) With 2-Hydroxy- 1-Naphthaldehyde Isonicotinoylhydrazone*. International Journal of Chemical and Analytical Science India, Vol. 2, N°. 10, 2011, 1215-1218.
- [3] Kumar, K, Muthuselvi, R. *Direct spectrophotometric determination of manganese(II) with N,N.- Bis (2-amino-benzoyl) triethylenetetramine in aqueousmedium*. Annaallyttiiccaall CHEMISTRY India, Vol. 12, N°. 11, 2013, 423-427.
- [4] Nworie F.S, Nwabue F.I, John. J. *Extractive- Spectrophotometric Determination of Fe(II), Fe(III), Mn(II) and Cr(III) through complexation with 2,2I-ethylenebis (nitrilomethylidene) diphenol (H2EBNMDP)*. Research Journal of Chemical Sciences NIGERIA, Vol. 5, N°.5, 2015, 46-51.
- [5] Madhavi, K, Saraswathi, K. *Spectrophotometric Method For The Determination Of Manganese (II) In Soil Samples And Plant Materials Using Morpholine Dithiocarbamate*. International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT) India, Vol. 2, N°. 2, 2013, 1-8.
- [6] Kumar1, A, Reddy, P, Reddy, V. *Direct and First Derivative Spectrophotometric Determination of Manganese (II) in Tap Water, Milk, Alloy Steels and Plant Samples*. Eurasian journal of analytical chemistry India, Vol. 4, N°. 1, 2009, 66-75.
- [7] REHMAN, F, MAIRAJ, S. *Spectrophotometric Determination of Manganese by Biologically Active 2-Hydroxy-4-methoxy Acetophenone Oxime*. Oriental journal of chemistry. Vol. 28, 2012, 881-885.

- [8] Kahila, B, Maarouf, M, Elyas, B. *Synthetic reagent 4-Hydroxy-3-[[2-hydroxy phenyl] methylene] amino] benzene Sulphonic Acid (HVMAB)*. Tishreen University Journal. Bas. Sciences Series Syria, Vol. 33, N°. 33, 2011.
- [9] Makhijani, R, Sidhu, A. *Spectrophotometric Determination of Manganese(II) Using [N-(O-Methoxy Benzaldehyde)-2-Aminophenol](NOMBAP)*. journal of scientific India, vol. 65, N°. 2, 2021, 76-81.
- [10] Khedr, A, Issa, R, El-Kamary, M, Hassan, R. *Rapid and Simple Spectrophotometric Determination of Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) Ions in Natural Samples Using 2-(2-Hydroxynaphth-1-ylazo)-pyridine*. Egypt. J. Chem Egypt, vol. 53, N°. 6, 2010, 885- 902.
- [11] Pawar, R, Padgaonkar, S, Sawant, A. *Spectrophotometric determination of manganese(II) by picolinaldehyde nicotinoylhydrazone*. Indian journal of chemical technology India, Vol. 8, 2001, 200-203.
- [12] Satyanarayana, M, Swetha, M, Raveendra, P. *Direct and Second Derivative Spectrophotometric Determination of Manganese(II) in Tap Water, Alloy Steels and Plant samples*. Research journal of pharmaceutical, biological and chemical sciences India, vol. 5, N°. 4, 2014, 975-982.
- [13] Biswas, P, De, K. *Extractive spectrophotometric determination of manganese( II) using 4-(methylphenyl)-3-oxobutanamide*. J. Indian Chem. Soc., India, vol. 80, 2003, 195-196.
- [14] Kawatkar, S, Nimbalkar, R, *Spectrophotometric Determination of Manganese( II) with 5-Chlorosalicylaldehyde Guanylhydrazone*. J. Indian Chem. Soc., India, vol. 73, 1996, 371-372.
- [15] Jadhav, V. *2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde Thiosemicarbazone(2-Cl-QAT) as Analytical Reagent for Determination of Cobalt(II), Manganese(II) and Chromium(III)*. J. Indian Chem. Soc., India, vol. 72, 1995, 651-652.
- [16] Rehman, F, Mairaj, S. *Spectrophotometric determination of Manganese by Biologically active 3,5-Dibromo-2,4-Dihydroxy Acetophenone oxime*. International Journal of ChemTech Research India, vol. 5, N°. 4, 2013, 1609-1614.
- [17] Roychowdhury, S, Thkur, R, Tarafder, P. *An improved method for the determination of manganese in rocks, minerals, ores, soils, steel, alloys, sea-bed polymetallic nodules and environmental samples including water and effluents*. J. Indian Chem. Soc., India, vol. 90, 2013, 1969-1974.