جامعة الموصل
كليــة العلــوم
قسم الكيمياء

طرائق طيفية لتقدير الكروم في نماذج مختلفة

أطروحة دكتوراه تقدمت بها

هند أحمد محمود العبيدي

في

الكيمياء التحليلية

بإشراف

الأستاذ المساعد الدكتور
ناجح حسن شيخو

1437 هـ **2016 مـ**

الخلاصة

تشتمل الأطروحة على خمسة فصول:

الفصل الأول: يحتوي هذا الفصل على مقدمة عامة عن الموضوعات التالية:

- الكروم.
- الطرائق المستخدمة لتقدير الكروم.
- الهدف من البحث.

الفصل الثاني

يتكون الفصل الثاني من جزأين، يتضمن **الجزء الأول** تقدير كميات متناهية في الصغر من الكروم بطريقة طيفية جديدة , سريعة وبسيطة ، تعتمد الطريقة على تفاعل الكروم السداسي مع صبغة الانديكوكارمين في وسط حامضي باستخدام (حامض الكبريتيك 2 مولاري) بوجود أوكزالات الصوديوم كمحفز للتفاعل, ولوحظ إنخفاض في الامتصاص إذ حصل قصر (Bleaching) للون الصبغة عند طول موجي 610 نانوميتر وهذا القصر يتناسب طردياً مع كمية الكروم (VI) الموجودة في المحلول. وتبين من المنحني القياسي المستقيم أن الطريقة تتبع قانون بير في مدى التراكيز من 0.5 إلى 70 مايكروغرام من الكروم السداسي في حجم نهائي 25 مللتر(0.02 -2.8 مايكروغرام. مللتر$^{-1}$) وكانت الامتصاصية المولارية 1.73×10^{4} لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$ ودلالة ساندل للحساسية 0.0030 مايكروغرام.سم$^{-2}$, وبلغت قيمة حد الكشف (LOD) وقيمة حد التقدير الكمي(LOQ) للطريقة 0.0012 و0.0040 مايكروغرام. مللتر$^{-1}$ على التوالي . وقد طورت الطريقة المقترحة لتقدير الكروم الثلاثي بعد أكسدته إلى الكروم السداسي بواسطة ماء البروم في الوسط القاعدي , وتم تطبيق الطريقة بنجاح لتقدير الكروم في نماذج مائية مختلفة ومستحضرات صيدلانية وكذلك في نموذج من الصخور القياسية (MRG-1).

والجزء الثاني: يتضمن طريقة طيفية بسيطة وسريعة وحساسة لتقدير كميات متناهية في الصغر من الكروم ، تعتمد الطريقة على تفاعل الكروم السداسي مع صبغة المثيل البرتقالي في وسط حامضي باستخدام (حامض الكبريتيك 1 مولاري) بوجود الأوكزالات كمحفز للتفاعل, ولوحظ إنخفاض في الامتصاص إذ حصل قصر (Bleaching) للون الصبغة, وهذا القصر يتناسب طردياً مع كمية الكروم (VI) عند طول موجي 508 نانوميتر. وتبين من المنحني

القياسي المستقيم أن الطريقة تتبع قانون بير في مدى التراكيز من 1 إلى 70 مايكروغرام من الكروم السداسي في حجم نهائي 25 مللتر (0.04– 2.8 مايكروغرام. مللتر$^{-1}$) وبلغت قيمة الامتصاصية المولارية 2.50× 10^4 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$ ودلالة ساندل للحساسية 0.0020 مايكروغرام.سم$^{-2}$, وكانت قيمة حد الكشف (LOD) وقيمة حد التقدير الكمي(LOQ) للطريقة 0.0014 و0.0049 مايكروغرام. مللتر$^{-1}$ على التوالي . وقد طورت الطريقة المقترحة لتقدير الكروم الثلاثي بعد أكسدته الى الكروم السداسي بماء البروم في وسط قاعدي , وتم تطبيق الطريقة بنجاح لتقدير الكروم في نماذج مائية مختلفة ومستحضرات صيدلانية وكذلك في نموذج من الصخور القياسية (MRG-1).

الفصل الثالث

تم تطوير طريقة طيفية بسيطة وسريعة وحساسة لتقدير كميات متناهية في الصغر من الكروم , إذ تعتمد الطريقة على تفاعل الكروم السداسي مع كاشف البروميثازين.هيدروكلوريد والذي يكون جذر حر موجب ذا لون أحمر عند أكسدته بالكروم السداسي في وسط حامضي من حامض الهيدروكلوريك 6 مولاري (1:1), والذي أعطى أعلى امتصاص عند طول موجي مقداره 518 نانوميتر. وأظهر منحني الامتصاص مقابل التركيز خطاً مستقيماً الذي يؤكد على أنه يتبع قانون بير من 0.5 الى 40 مايكروغرام من الكروم السداسي في حجم نهائي 10 مللتر (0.05– 4.0 مايكروغرام. مللتر$^{-1}$) وكانت الامتصاصية المولارية 2.04× 10^4 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$ ودلالة ساندل للحساسية 0.0025 مايكروغرام.سم$^{-2}$ وبلغت قيمة حد الكشف (LOD) وقيمة حد التقدير الكمي (LOQ) للطريقة 0.0084 و0.0280 مايكروغرام. مللتر$^{-1}$ على التوالي. وقد طورت الطريقة المقترحة لتقدير الكروم الثلاثي بعد أكسدته الى الكروم السداسي بماء البروم في وسط قاعدي , وتم تطبيق الطريقة بنجاح لتقدير الكروم في نماذج مائية مختلفة ومستحضرات صيدلانية وفي نماذج من السبائك المصنعة وكذلك في نموذج من الصخور القياسية (MRG-1).

الفصل الرابع

تم إقتراح طريقة سهلة ، سريعة وذات حساسية عالية للتقدير الطيفي للكروم ، ومبدأ الطريقة يعتمد على تفاعل الإقتران التأكسدي بين البروميثازين.هيدروكلوريد و بارا– أمينو حامض البنزويك بوجود الكروم السداسي كعامل مؤكسد وأوكزالات الصوديوم كمحفز للتفاعل في وسط حامضي من حامض الخليك ليعطي ناتج ملون ذات لون أزرق مخضر، ولوحظ أن امتصاص الناتج الملون يتناسب مع كمية الكروم السداسي الموجودة في المحلول ، ويتميز هذا

الناتج الملون باستقراريته العالية في الوسط المائي ، ويعطي الناتج الملون أعلى امتصاص عند 600 نانوميتر. تبين من المنحني القياسي أن الطريقة تتبع قانون بير لحدود التراكيز ما بين 70- 1 مايكروغرام/25 مللتر (0.04–2.8 مايكروغرام.مللتر$^{-1}$)، ومن خلال حساب قيمة الامتصاصية المولارية والتي بلغت 2.52×10^4 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$ ودلالة ساندل 0.0020 مايكروغرام.سم$^{-2}$, وبلغت قيمة حد الكشف (LOD) وقيمة حد التقدير الكمي(LOQ) للطريقة 0.0106 و0.0353 مايكروغرام. مللتر$^{-1}$ على التوالي. تبين أن الطريقة ذات حساسية عالية. وقد طورت الطريقة المقترحة لتقدير الكروم الثلاثي بعد أكسدته الى الكروم السداسي بواسطة ماء البروم في الوسط القاعدي , وتم تطبيق الطريقة بنجاح لتقدير الكروم في نماذج مائية مختلفة ومستحضرات صيدلانية وفي نماذج من السبائك المصنعة وكذلك في نموذج من الصخور القياسية (MRG-1).

الفصل الخامس

تم تطوير طريقة طيفية بسيطة وحساسة لتقدير كميات متناهية في الصغر من الكروم. تعتمد الطريقة على أكسدة الكروم السداسي للهيدروكسيل أمين. هيدروكلوريد في وسط حامضي لتكوين أيونات النتريت (NO_2^-) التي تتفاعل بدورها مع البنزوكائين (العامل المؤزوت) لتكوين ملح الدايزونيوم الذي يتفاعل مع الفلوروكلوسينول في وسط قاعدي ليعطي صبغة آزوية صفراء اللون, ولوحظ أن امتصاص الصبغة تتناسب مع كمية الكروم الموجودة في المحلول ، وتعطي الصبغة أعلى امتصاص عند 420 نانوميتر ، وتبين من المنحني القياسي أن الطريقة تتبع قانون بير لحدود التراكيز من 0.5 الى 80 مايكروغرام /25 مللتر (0.02 – 3.2 مايكروغرام. مللتر$^{-1}$) ، ومن خلال حساب قيمة الامتصاصية المولارية , التي بلغت 3.10×10^4 لتر. مول$^{-1}$. سم$^{-1}$ ودلالة ساندل 0.0016 مايكروغرام. سم$^{-2}$, وبلغت قيمة حد الكشف (LOD) للطريقة 0.0041 مايكروغرام. مللتر$^{-1}$ وكانت قيمة حد التقدير الكمي (LOQ) 0.0137 مايكروغرام. مللتر$^{-1}$. وقد طورت الطريقة المقترحة لتقدير الكروم الثلاثي بعد أكسدته الى الكروم السداسي بواسطة ماء البروم في وسط قاعدي, وتم تطبيق الطريقة بنجاح لتقدير الكروم في نماذج مائية مختلفة ومستحضرات صيدلانية وفي نماذج من السبائك المصنعة وكذلك في نموذج من الصخور القياسية (MRG-1).

University of Mosul
College of Science
Dept. of Chemistry

Spectrophotometric Methods for Determination of Chromium in Various Samples

Ph.D. Thesis Submitted

By

Hind Ahmed Mahmoud Al-Obeidy

In

Analytical Chemistry

Supervised by:

Assist. Prof. Dr.

Najih Hasan Shekho

1437 A.H. **2016 A.D.**

Summary

This thesis consists of five chapters:

Chapter One:

This chapter is a general introduction covering the following subjects:

- Chromium.
- Methods of determination of chromium.
- Aim of the research.

Chapter Two: Includes two sections:

Section I, includes determination of trace amounts of chromium using a new rapid and simple spectrophotometric method. The proposed method is based on the reaction of chromium (VI) with indigo carmine dye in acidic medium (2M H_2SO_4) in the presence of sodium oxalate that served as a promoting activator or catalyst in the oxidation system of chromium (VI). A decrease in the intensity of the colored dye (bleaching) is observed at λ_{max} 610 nm which is proportional to the concentration of chromium (VI) in the solution. Beer's law is obeyed over the concentration range of 0.5 - 70 µg chromium (VI) in a final volume of 25 ml (0.02- 2.8 $\mu g.ml^{-1}$) with a molar absorptivity of 1.73×10^4 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ and Sandell's sensitivity index of 0.0030 $\mu g.cm^{-2}$. The limits of detection (LOD) and quantitation (LOQ) are 0.0012 and 0.0040 $\mu g.mL^{-1}$ respectively. The method is developed for the determination of chromium (III) after oxidation with bromine water solution in alkaline medium. The method has been applied successfully for the determination of chromium in various water samples, pharmaceutical preparations and a standard rock sample (MRG-1).

Section II, involves a simple, rapid and sensitive spectrophotometric method for the determination of chromium (VI) in aqueous solution . The method is based on the reaction of chromium (VI) with methyl orange dye in an acidic medium (1M H_2SO_4) in the presence of oxalate as a catalyst. As a result a decrease in the intensity of the colored dye is observed at 508 nm. The bleaching process in proportional to the concentration of chromium (VI) present in the solution. The calibration plot is linear in the concentration range of 1.0 - 70 µg chromium (VI) in a final volume of 25 ml (0.04- 2.8 $\mu g.ml^{-1}$) with a molar absorptivity of 2.5×10^4 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ and Sandell's sensitivity index of 0.0020 $\mu g.cm^{-2}$. The limits of detection (LOD) and quantitation (LOQ) are 0.0014 and 0.0049 $\mu g.mL^{-1}$ respectively. The method is developed for the determination of chromium (III) after oxidation to chromium (VI) with bromine water in an alkaline medium. The method has been applied for the determination of chromium in various water samples, pharmaceutical preparations and a standard rock sample (MRG-1).

Chapter Three: deals with the development with a simple, rapid, selective and sensitive spectrophotometric method for the determination of trace amounts of chromium (VI). The method is based on the reaction of chromium (VI) with promethazine.HCl reagent, in a 6M (1:1) hydrochloric acid solution, producing a red water soluble positively radical product which exhibits maximum absorption at 518 nm. A plot of absorbance against chromium (VI) concentration gives a straight line that obeys Beer's law in the range concentration of 0.5- 40 µg chromium (VI) in a final volume of 10 ml (0.05- 4.0 $\mu g.ml^{-1}$) with a molar absorptivity of chromium (VI) 2.04×10^4 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$, Sandell's sensitivity index of 0.0025 $\mu g.cm^{-2}$ and the limits of detection (LOD) and quantitation (LOQ) are 0.0084 and 0.0280 $\mu g.mL^{-1}$ respectively. The method has been

developed for the determination of chromium (III) after oxidation to chromium (VI) using bromine water solution in alkaline medium. This method has been applied successfully for the determination of chromium in various water samples, pharmaceutical preparations, synthetic alloys and standard rock sample (MRG-1).

Chapter Four: is a detailed investigation a simple, rapid, selective and sensitive spectrophotometric method that has been developed for the determination of chromium in aqueous solution, based on oxidative coupling reaction between promethazine.HCl and p-aminobenzoic acid in the presence of chromium (VI), as oxidizing agent and sodium oxalate as a catalyst, in acidic medium producing a greenish-blue colored product that exhibits maximum absorption at 600 nm. The calibration plot is linear in the concentration range of 1.0 - 70 µg chromium (VI) in a final volume of 25 ml, with a molar absorptivity of chromium (VI) 2.52×10^4 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ and Sandell's sensitivity index of 0.0020 $\mu g.cm^{-2}$. The limits of detection (LOD) and quantitation (LOQ) are 0.0106 and 0.0353 $\mu g.mL^{-1}$ respectively. The preposed method has been developed for the determination of chromium (III) after oxidation to chromium (VI) using bromine water in alkaline medium. The method has been applied successfully for the determination of chromium in various water samples, pharmaceutical preparations, synthetic alloys and standard rock sample.

Chapter Five: includes the development of a simple and sensitive spectrophotometric method for determination of trace amounts of chromium. The method is based on the oxidation of hydroxylamine chromium (VI) producing nitrite (NO_2^-) which in turn reacts with benzocaine reagent producing the corresponding diazonium salt. Diazotized benzocaine is then coupled with phloroglucinol in alkaline

medium, as a result a yellow colored azo dye is formed. The intensity of the colored dye that exhibits maximum absorption at 420 nm is proportional to the concentration of chromium (VI) in the solution. Beer's law is obeyed in the concentration range of 0.5 - 80 µg chromium (VI) in a final volume of 25 ml (0.02- 3.2 $\mu g.ml^{-1}$) with a molar absorptivity of 3.10×10^4 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ and Sandell's sensitivity index of 0.0016 $\mu g.cm^{-2}$. The limits of detection (LOD) and quantitation (LOQ) are 0.0041 and 0.0137 $\mu g.mL^{-1}$ respectively. The suggested method has also been developed for the determination of chromium (III) after oxidation to chromium (VI) using bromine water solution in alkaline medium. The proposed method has been applied successfully for the determination of chromium in various waters, pharmaceutical preparations, synthetic alloys and standard rock sample.