



جامعة الموصل  
كلية العلوم

التقدير المطيافي للهيديرازين

رسالة تقدمت بها  
صهبا يونس مجيد الطائي

إلى

مجلس كلية العلوم في جامعة الموصل كجزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير  
في الكيمياء /الكيمياء التحليلية

بإشراف الأستاذ الدكتور

وعد الله عبد العزيز بشير سليمان المختار

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

((يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ

أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ

وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ))

صَلَّى  
عَلَيْهِمُ  
الْحَطِيمِ

سورة المجادلة

الآية ( 11 )

## إقرار المشرف

أشهد بأنّ إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافي في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة الموصل، وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء التحليلية).

التوقيع

المشرف: د. وعداالله عبدالعزيز بشير

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 2017 / 7 / 7

## إقرار المقوم اللغوي

أشهد أنّ هذه الرسالة الموسومة بـ "التقدير المطيافي للهيدرازين" قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ما ورد فيها من أخطاء لغوية وتعبيرية، وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة الأسلوب وصحة التعبير.

التوقيع

الاسم: د. مظفر حسي علي

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: 2017 / 7 / 7

## إقرار رئيس لجنة الدراسات العليا

بناء على ما أوصى به المشرف والمقوم اللغوي، أشرح هذه الرسالة للمناقشة.

التوقيع

الاسم:

المرتبة العلمية:

التاريخ: 2017 / 7 / 7

## إقرار رئيس القسم

بناء على التوصيات المقدمة من المشرف والمقوم اللغوي ورئيس لجنة الدراسات العليا، أشرح هذه الرسالة للمناقشة.

التوقيع

الاسم: د. زينة عبد المنعم الجوادي

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ: 2017 / 7 / 7

## قرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة التقويم والمناقشة نشهد بأننا قد اطلعنا على هذه الرسالة وناقشنا طالبة الماجستير صهباة يونس مجيد الطائي في محتوياتها وفيما له علاقة بها بتاريخ 2017/9/26 وإنها جديرة لنيل شهادة الماجستير في اختصاص الكيمياء التحليلية .

التوقيع  
أ.م.د. ناجح حسن شيخو عزيز  
عضواً  
2017/9/26

التوقيع  
أ.د. نبيل صبيح عثمان  
رئيساً  
2017/9/26

التوقيع  
أ.د. وعد الله عبد العزيز بشير المختار  
عضواً ومشرفاً  
2017/9/26

التوقيع  
أ.م.د. عبد المجيد خورشيد أحمد  
عضواً  
2017/9/26

## قرار مجلس الكلية

اجتمع مجلس كلية العلوم بجلسته ..... المنعقدة في / / 2017  
وقرر منحها شهادة ماجستير في الكيمياء التحليلية.

التوقيع  
عميد الكلية  
أ.د. أنور مصطفى عزت الفيضي  
2017 / /

التوقيع  
مقرر مجلس الكلية  
2017 / /

## شكر وتقدير

الحمد لله الاول الذي ليس قبله شيء والاخر الذي ليس بعده شيء الحي الذي جعل الحياة بالعلماء وزين الوجود بالأتقياء وجعل العلم طريق معرفته وسبيل رضائه ومحبته والصلاة والسلام على سيدنا محمد صاحب الخلق العظيم وعلى اله وصحبه وسلم افضل تسليم.

وانا اضع اللمسات الاخيرة على رسالتي وبطيب قلب واعتزاز بالغ اتقدم بخالص شكري وتقديري وعظيم امتناني الى استاذي الفاضل الدكتور وعداالله عبد العزيز بشير المختار عرفانا بالجميل وشعورا مني بواجب الوفاء لما ابداه من توجيهات سديدة وملاحظات قيمة وتفانيه عملا ونصحا طيلة فترة البحث فكان نبراس دعم وتشجيع مؤثرين .... فجزاه الله عني خير الجزاء.

واقدم جزيل الشكر والتقدير الى عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء ومنتسبي قسم الكيمياء زملاء العمل كافة وللصحبة الرائعة التي رافقتني في عملي ودراستي وما توانت عن مساعدتي في اي وقت.

ومن الوفاء ان اتوجه بخالص الشكر والامتنان الى نبع الخير ومثال الصبر ريحانة روجي وشمعة حياتي من زرعت الامل في نفسي ....اختي خالدة والى رفاق عمري وبهجة حياتي وسندي وذخري.....اخواني واخواتي لما ابدوه من دعم ومساعدة طيلة مدة الدراسة والبحث.

وان أنسى لا أنسى الدعاء الى من سكنت روحهم ارض الخلود الى الذكرى التي لا تنسى والديّ العزيزين واختي عابدة (رحمهم الله) ، واعتزازاً مني وتقديراً الى كل من مد لي يد العون ولو بكلمة داعية المولى عز وجل ان يجزي الجميع عني خير الجزاء .

# الخلاصة

تشمل الرسالة على ثلاثة فصول:

**الفصل الاول :** يتضمن مقدمة عامة للتعرف على الهيدرازين ، تحضيره وتفاعله واهميته واستخداماته واثاره الجانبية ، فضلا عن بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية، كما تضمن عرضا للطرائق المختلفة المستخدمة في تقدير الهيدرازين ، ثم الهدف من اجراء البحث الحالي.

**الفصل الثاني:** يتضمن تطوير طريقة طيفية بسيطة وحساسة لإمكانية تقدير الهيدرازين في نماذج مائية مختلفة اعتمدت على اختزال ايون الحديد الثلاثي بوساطة الهيدرازين الى ايون الحديد الثنائي والذي بدوره يتفاعل مع الكاشف (فيري سيانيد البوتاسيوم عند  $pH=4.29$ ) وبوجود Triton-X-100 لتكوين معقد ازرق (زرقاء بروسيا) مستقر وذائب ويعطي اعلى امتصاص عند الطول الموجي 730 نانوميتر وكانت حدود قانون بير في مدى يتراوح 25-550 مايكروغرام (1-22 مايكروغرام.مل<sup>-1</sup>) من الهيدرازين في حجم نهائي قدره 25 مل وكانت الامتصاصية المولارية  $1.9 \times 10^3$  لتر مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup>. ودلالة ساندل 0.0684 مايكروغرام/سم<sup>2</sup>، وحد الكشف 0.350 مايكروغرام/مل، اما حد التقدير فكان 1.18 مايكروغرام /مل ومعدل الانحراف القياسي النسبي  $\pm 0.2\%$  اعتماداً على مستوى التركيز. وقد طبقت الطريقة في نماذج مائية مثل ( ماء البحر و ماء النهر وماء الحنفية)، الا ان النتائج كانت غير مرضية.

**الفصل الثالث :** يتضمن تطوير طريقة طيفية سريعة وحساسة لتقدير كميات من الهيدرازين، اعتمدت على اختزال ايون الحديد الثلاثي بوساطة الهيدرازين الى ايون الحديد الثنائي والذي بدوره يتفاعل مع الكاشف (2،2' - ثنائي البريديل) في وسط مائي ذي دالة حامضية 2.9 وباستخدام خلات الصوديوم كمحلول الكتروليتي وفي درجة حرارة 60 °م ولمدة 30 دقيقة لتكوين معقد وردي محمر اللون مستقر وذائب بالماء ويعطي اعلى امتصاص عند الطول الموجي 523 نانوميتر، وكانت حدود قانون بير بين مدى التراكيز 50-800 مايكروغرام من

الهيدرازين في حجم نهائي قدره 25 مل وكانت الامتصاصية المولارية  $5.6 \times 10^3$  لتر. مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> ودلالة ساندل 0.02 مايكروغرام/سم<sup>2</sup>، ومعدل الانحراف القياسي النسبي  $\pm 1.25\%$  اعتماداً على مستوى التركيز. وقد طبقت الطريقة بنجاح في تقدير الهيدرازين في نماذج مائية مثل (ماء البحر وماء النهر وماء الحنفية).

## Contents

## قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع
IV-I	قائمة المحتويات
VI-V	قائمة الجداول
VII	قائمة الاشكال
<b>الفصل الأول: المقدمة</b>	
1	1.1.1. المقدمة
2	1.1.1. طرائق تحضير وتفاعلات الهيدرازين
5	2.1.1. التطبيقات والاستخدامات الرئيسية للهيدرازين
6	3.1.1. التأثيرات الجانبية لاستخدام الهيدرازين
7	2.1 طرائق المستخدمة لتقدير الهيدرازين
8	1.2.1 الطرائق الطيفية
10	2.2.1 الطرائق الكروماتوغرافية
12	3.2.1 الطرائق التحليلية
13	4.2.1 طرائق اخرى
13	3. الغاية من البحث
<b>الفصل الثاني:</b>	
<b>التقدير المطيافي للهيدرازين بطريقة الاكسدة والاختزال اعتمادا على تفاعل الحديد الثنائي مع كاشف فيري سيانيد البوتاسيوم</b>	
14	1.2.1. المقدمة
16	1.1.2 الخواص العامة للكاشف
17	2.1.2 تحضير الكاشف فيري سيانيد البوتاسيوم
17	3.1.2 استخدامات الكاشف وزرقة بروسيا
20	2.2 الجزء العملي

الصفحة	الموضوع
20	1.2.2 الاجهزة المستخدمة
21	2.2.2 الكواشف والمواد الكيماوية المستخدمة
21	3.2.2 محاليل المواد المستخدمة
22	3.2 النتائج والمناقشة
23	1.3.2 مبدأ الطريقة
23	2.3.2 دراسة الظروف المثلى للتفاعل
23	1.2.3.2 تأثير الدالة الحامضية
25	2.2.3.2 دراسة تأثير القوة الايونية
26	3.2.3.2 تأثير كمية العامل المؤكسد
27	4.2.3.2 تأثير كمية الكاشف فيري سيانيد البوتاسيوم
29	5.2.3.2 تأثير المواد الفعالة سطحيا
30	6.2.3.2 استقرارية ناتج التفاعل
32	4.2 طيف الامتصاص النهائي
33	5.2 طريقة العمل المعتمدة والمنحني القياسي
36	6.2 طبيعة الناتج المتكون
40	7.2 ثابت استقرار الناتج المتكون
41	8.2 تأثير المذيبات العضوية
43	9.2 تأثير المتداخلات
45	10.2 تطبيق الطريقة
47	11.2 الاستنتاجات
<b>الفصل الثالث : التقدير المطيافي للهيدرازين بطريقة الاكسدة والاختزال اعتمادا على تفاعل الحديد الثنائي مع كاشف 2',2 - ثنائي البريديل</b>	
48	1.3 المقدمة
52	2.3 الجزء العملي

الصفحة	الموضوع
52	1.2.3 الاجهزة المستخدمة
53	2.2.3 الكواشف والمواد الكيمياوية المستخدمة
53	3.2.3 محاليل المواد المستخدمة
55	3.3 النتائج والمناقشة
55	1.3.3 مبدأ الطريقة
55	2.3.3 دراسة الظروف المثلى للتفاعل
55	1.2.3.3 تأثير الدالة الحامضية
59	2.2.3.3 تأثير تسلسل اضافة خلات الصوديوم
60	3.2.3.3 تأثير كمية العامل المؤكسد
61	4.2.3.3 تأثير كمية الكاشف 2',2 - ثنائي البريديل
62	5.2.3.3. تأثير زمن اختزال الحديد الثلاثي على امتصاص الناتج
63	6.2.3.3. تأثير درجة الحرارة وزمن التفاعل
64	7.2.3.3. تأثير المواد الفعالة سطحياً
66	8.2.3.3. زمن استقرار المعقد المتكون
69	4.3 طيف الامتصاص النهائي
70	5.3 طريقة العمل المعتمدة والمنحني القياسي
74	6.3 طبيعة الناتج المتكون
76	7.3 ثابت استقرار الناتج المتكون
77	8.3 تأثير المذيبات العضوية
79	9.3 تأثير المتداخلات
82	11.3 الاستنتاجات
82	12.3 المقارنة بين الطريقتين المستخدمتين لتقدير الهيدرازين
84	الاعمال المستقبلية
85	المصادر

## قائمة الجداول

## List of Tables

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
2	بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للهيدرازين	1
24	تأثير اضافة الحامض على امتصاصية المعقد	2
25	تأثير المحاليل المنظمة على خليط التفاعل	3
26	تأثير القوة الايونية للاملاح على خليط التفاعل	4
27	تأثير كمية العامل المؤكسد مقابل زمن اختزال الحديد Fe+3 الى Fe+2	5
28	تأثير كمية الكاشف مقابل زمن اختزال الحديد Fe+3 الى Fe+2	6
29	تأثير المواد الفعالة سطحياً	7
30	تأثير كمية Triton X-100 على الامتصاص	8
31	تأثير الزمن على ناتج التفاعل	9
35	حساب حد الكشف للطريقة وحد التقدير	10
41	ثابت الاستقرارية للناتج المتكون	11
42	الخواص الطيفية للناتج المتكون في مذيبات مختلفة	12
44	تأثير المتداخلات على استعادة 250 مايكروغرام من الهيدرازين	13
46	نتائج تطبيق الطريقة على انواع من المياه	14
56	تأثير اضافة الحامض على امتصاصية المعقد المتكون	15
57	تأثير اضافة خلات الصوديوم على امتصاصية المعقد المتكون	16
58	تأثير المحاليل المنظمة على خليط التفاعل	17
59	تأثير تسلسل اضافة خلات الصوديوم على الامتصاص	18
60	تأثير كمية العامل المؤكسد على الامتصاص	19
61	تأثير كمية الكاشف على الامتصاص	20

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
62	تأثير زمن اختزال الحديد الثلاثي على الامتصاص	21A
63	تأثير زمن اضافة الكاشف على الامتصاص	21B
64	تأثير درجة الحرارة وزمن التفاعل على الامتصاص	22
56	تأثير المواد الفعالة سطحياً على الامتصاص	23
67	تأثير الزمن على ناتج التفاعل على الامتصاص	24
68	اضافة مواد الحجب	25
72	كيفية حساب حد كشف الطريقة وحد التقدير	26
77	ثابت الاستقرار	27
78	النتائج الطيفية للناتج المتكون في مذيبات مختلفة	28
80	تأثير المتداخلات على استعادة 250 مايكروغرام من الهيدرازين	29
81	نتائج تطبيق الطريقة على انواع من المياه	30
83	مقارنة بين الطريقتين	31

## List of Figure

## قائمة الاشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
32	طيف الامتصاص لـ 250 مايكروغرام/25 مللتر من الهيدرازين معاملة وفق الطريقة ومقاساً: (A) مقابل المحلول الصوري، (B) مقابل الماء المقطر، (C) المحلول الصوري مقابل الماء المقطر.	1
33	المنحني القياسي لتقدير الهيدرازين اعتماداً على تفاعل ايون الحديد الثنائي مع الكاشف فيري سيانيد البوتاسيوم	2
37	شكل المنحني الناتج باستخدام طريقة التغيرات المستمرة لتفاعل $(Fe^{+3}:HS)$	3
38	شكل المنحني الناتج باستخدام طريقة التغيرات المستمرة للمعدن $(K_3[Fe(CN)_6]:Fe^{+2})$	4
39	شكل المنحني الناتج باستخدام طريقة النسب المولية	5
43	تأثير عدد من المذيبات على طيف الامتصاص للناتج الملون المتكون	6
69	يمثل طيف الامتصاص لـ 250 مايكروغرام من الهيدرازين/25 مللتر معاملة وفق الطريقة ومقاساً: (A) مقابل المحلول الصوري، (B) مقابل الماء المقطر، (C) المحلول الصوري مقابل الماء المقطر	7
71	المنحني القياسي لتقدير الهيدرازين اعتماداً على تفاعل الحديد الثنائي الناتج مع الكاشف 2,2'-ثنائي البريديل	8
74	شكل المنحني الناتج باستخدام طريقة التغيرات المستمرة للتفاعل $(Fe+3:HS)$	9
76	شكل المنحني الناتج باستخدام طريقة النسب المولية	10
79	تأثير عدد من المذيبات على طيف الامتصاص للناتج الملون المتكون	11

## قائمة الرموز والمختصرات

Symbols abbreviation	Meaning
bipy	2,2'-bipyridyl
CTAB	Cetyltrimethylammonium bromide
r	Correlation coefficient
r <sup>2</sup>	Determination coefficient
HS	Hydrazine sulphate
TritonX-100	Isooctylphenoxyethoxyethanol
LOD	Limit of detection
LOQ	Limit of quantitation
µg	Microgram
nm	Nanometer
ppm	Parts per million
PDA	Photo diode array
PB	Prussian blue
R.T.	Room temperature
SDS	Sodium dodecylsulphate
λ	Wavelength

1

CHAPTER ONE

الفصل الأول

مقدمة

عامة

## الفصل الاول

### 1.1 المقدمة :- تتضمن المقدمة المواضيع ادناه

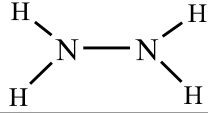
#### 1.1.1 الهيدرازين :-

يعد الهيدرازين مركبا كيميائيا غير عضوي مهم له الصيغة  $N_2H_4$  ، وهو عبارة عن قاعدة تحتوي على النتروجين، سائل قابل للاشتعال عديم اللون مع رائحة تشبه الامونيا. الهيدرازين سام جدا وغير مستقر، ويعد عاملا مختزلا قويا. يشتعل هذا المركب بسهولة في الهواء، ويولد كمية كبيرة من الحرارة ومكونا غاز النتروجين والماء<sup>(1)</sup>.

اسم الهيدرازين صاغه إميل فيشر في عام 1875 وكان يحاول انتاج مركبات عضوية تتكون من هيدرازين احادي الاستبدال. بحلول عام 1887<sup>(2)</sup>، انتج ثيودور كيرتيوس كبريتات الهيدرازين عن طريق معالجة ديازيدات عضوية (organic diazides) مع حامض الكبريتيك المخفف ، ومع ذلك ، لم يتمكن من الحصول على الهيدرازين النقي، على الرغم من الجهود المذكورة<sup>(3)</sup> .

تم تحضير الهيدرازين اللامائي النقي لأول مرة من قبل الكيميائي الهولندي لوبري دي بروين في عام 1895<sup>(4)</sup>. واول استخدام للهيدرازين كان خلال الحرب العالمية الثانية كعنصر في مخاليط وقود الصواريخ<sup>(5)</sup>. والجدول رقم (1) يبين بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للهيدرازين<sup>(1)</sup>.

جدول رقم (1): بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للهيدرازين .

	الصيغة التركيبية
$N_2H_4$	الصيغة الجزيئية
32.05 غم /مول	الوزن الجزيئي
$1^\circ$	درجة الانصهار
$114^\circ$	درجة الغليان
قابل للامتزاج مع الماء ومع المذيبات العضوية القطبية	الذوبانية
سائل عديم اللون	اللون

### 1.1.1. طرائق تحضير وتفاعلات الهيدرازين .

وقد تم تطوير طرائق مختلفة على مر السنين لتحضير الهيدرازين<sup>(6)</sup>: والخطوة الرئيسية

هي تكوين اصرة نيتروجين -نيتروجين واحدة ومن هذه الطرائق :-

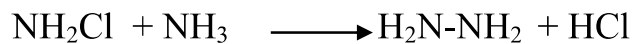
#### 1- اكسدة الكلورامين بوجود الامونيا لانتاج الهيدرازين وحامض الهيدروكلوريك .

يتم انتاج الهيدرازين في عملية Olin Rasching من هيبوكلوريت الصوديوم (العنصر

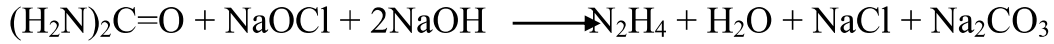
النشط في العديد من المبيضات ) والامونيا ، وهي عملية تم الاعلان عنها في عام 1907.

وتعتمد هذه الطريقة على تفاعل الكلورامين مع الامونيا لتكوين اصرة N-N وكلوريد

الهيدروجين<sup>(7)</sup>.



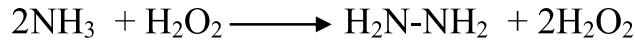
2-أكسدة اليوريا بواسطة هيبوكلوريت وتولد هذه العملية منتجات ثانوية هامة . (8.6)



3-أكسدة اوكسازيديدين من بيروكسيد الهيدروجين وبوجود الامونيا

يمكن تصنيع الهيدرازين من الامونيا وبيروكسيد الهيدروجين في عملية بيروكسيد وتسمى

احيانا (Pechiney – ugrine –Kuhlmann) او عملية كيتازين (9.6)

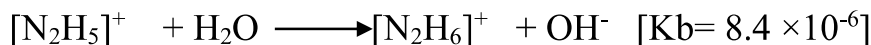


في هذه الطريقة يتم انتاج الهيدرازين في عدة خطوات من الامونيا ، بيروكسيد الهيدروجين . وكيتون مثل الالاسيتون او ميثيل ايثيل كيتون . يتكثف الكيتون والامونيا اولا لإعطاء الالامين ، الذي يتأكسد بوجود بيروكسيد الهيدروجين الى اوكسازيديدين ، حلقة ثلاثية تحتوي على الكربون والاكسجين والنيتروجين اوكسازيديدين يعطي هيدرازين عن طريق التفاعل مع الامونيا لتكوين اصرة N-N . يتكثف الهيدرازين اكثر من مرة ويكافئ الكيتون ، وبالنتيجة يتحلل الازين الناتج لاعطاء الهيدرازين ويتحرر الكيتون<sup>(10)</sup> .

#### • تفاعلات الهيدرازين :-

##### الكيمياء اللاعضوية

السلوك القاعدي:- الهيدرازين يشكل مونوهيدرات اكثر كثافة (1.032غم/سم<sup>3</sup>) من المواد اللامائية حيث ان الهيدرازين لديه الخصائص الكيميائية (القلوية) الاساسية مماثلة لتلك التي في الامونيا ومن الصعب ان تحذف البروتونات<sup>(11)</sup>، كما في المعادلة التالية<sup>(27)</sup>:



## تفاعلات الاكسدة :-

حرارة احتراق الهيدرازين في الاوكسجين (الهواء) هو  $1.941 \times 10^7$  مول /كغم<sup>(12)</sup> الهيدرازين مادة مختزلة مريحة لان المنتجات الثانوية هي عادة غاز النتروجين والماء ، وبالتالي، يستخدم كمضاد للأكسدة وازالة الاوكسجين ومانع للتآكل في مراحل المياه وانظمة التدفئة<sup>(13)</sup> .

## املاح الهيدرازينيوم :-

الهيدرازين يمكن ان يكون احادي البروتونات لتشكل املاح صلبة مختلفة موجبة  $(N_2H_5^+)$  عن طريق التفاعل مع الاحماض المعدنية . والملح المشترك هو كبريتات الهيدرازينيوم،  $(N_2H_5)HSO_4$  وتسمى ايضا كبريتات الهيدرازين<sup>(14)</sup>. تستخدم كعلاج للسرطان<sup>(15)</sup> .

## • الكيمياء العضوية :-

الهيدرازينات مهمة في تحضير العديد من المركبات العضوية ، وغالبا ماتكون ذات اهمية عملية في المستحضرات الصيدلانية، وكذلك في الاصباغ النسيجية والتصوير الفوتوغرافي<sup>(6)</sup> .

## اختزال -Wolff – Kishner :-

يستخدم الهيدرازين في اختزال وولف - كيشنر ،وهو تفاعل يحول مجموعة الكربونيل من كيتون الى جسر ميثيلين ( اوالديهيد الى مجموعة مثيل) عبر وسط من الهيدرازون . الناتج يكون مستقر للغاية وتتكون مشتقات الهيدرازين ثنائي النتروجين تساعد على تسريع التفاعل .

الكيمياء غير المتجانسة :- الهيدرازين هو اللبنة الاساسية لتحضير العديد من المركبات غير المتجانسة عن طريق التكاثر مع (2-4Pentanedione) ، فانه يتكاثر لاعطاء (3-5dimethylpyrazol). وفي تفاعل Einhorn –Brunner تتفاعل الهيدرازينات مع الاميدات لتعطي Triazoles<sup>(16)</sup>.

### 2.1.1. التطبيقات والاستخدامات الرئيسية للهيدرازين :-

غالبية الهيدرازين تستخدم كعوامل نفخ في تصنيع المطاط الرغوي وخاصة مركبات مثل azobisisobutyronitrite , azodicarbonamide والتي تعطي حصيلة 100-200 مل من الغاز لكل غرام من هذه المواد كما يستخدم الهيدرازين كوقود على متن المركبات الفضائية ، وكذلك للحد من تركيز الاوكسجين المذاب في المياه المستخدمة في المراحل الصناعية الكبيرة والتحكم فيها. الطائرة المقاتلة F-16 وطائرة التجسس U-2 استخدمتا الهيدرازين كوقود في وحدات الطاقة في حالات الطوارئ<sup>(17)</sup>.

الهيدرازين هو مركب اولي للعديد من المستحضرات الصيدلانية ومبيدات الحشرات وفي كثير من الاحيان هذه التطبيقات تنطوي على تحويل الهيدرازين الى حلقات غير متجانسة مثل Pyridazines و Pyrazoles ومن الامثلة على مشتقات الهيدرازين النشطة بيولوجيا Cefazolin و Metazachlor و Metamitron و Anastrozole<sup>(6)</sup> .

ويستخدم الهيدرازين كمكون في مخاليط وقود الصواريخ، كما انه يستخدم كبديل للهيدروجين في خلايا الوقود . الفائدة الرئيسية لاستخدام الهيدرازين هو انه يمكن ان تنتج اكثر من 200mw/cm<sup>2</sup> خلية هيدروجين مماثلة دون الحاجة الى استخدام محفزات البلاتين

باهظة الثمن (18) وبما ان الوقود سائل في درجة حرارة الغرفة ، فانه يمكن التعامل معه وتخزينه بسهولة اكبر من الهيدروجين .

وتستخدم الصناعة ايضا هذا المركب لانتاج مواد كيميائية للمنسوجات والزراعة ، والمواد الخاصة بتظهير الصور الفوتوغرافية . وتستخدم مشتقات الهيدرازين في تنظيم نمو النباتات مثل الحشائش التي توجد على جانبي طرائق السيارات ، اذ ان هذه المواد الكيميائية تمنع نمو الحشائش بطريقة سريعة بحيث لا تحتاج لعناية دائمة(1).

### 3.1.1. التاثيرات الجانبية لاستخدام الهيدرازين :-

الهيدرازين هو مادة سامة للغاية وغير مستقرة وبالاخص في شكله اللامائي . وفقا لوكالة حماية البيئة الامريكية.

اعراض التعرض الحاد (على المدى القصير) لمستويات عالية من الهيدرازين قد تشمل تهيج العينين والانف والحنجرة والدوخة والصداع والغثيان . والتعرض الحاد يمكن ايضا ان يضر الكبد والكلى والجهاز العصبي المركزي .

وقد تم الابلاغ عن حالات اصابة الرئتين والكبد والطحال والغدة الدرقية في الحيوانات المعرضة للهيدرازين عن طريق الاستنشاق . وقد لوحظت زيادة اصابة الرئة ، وتجويف الانف ، واورام الكبد في القوارض المعرضة للهيدرازين(19).

الحد من استخدام الهيدرازين في المستحضرات الصيدلانية تشير الى انه يجب ان يكون في نطاق جزء من المليون(20) .

ومن المعروف ان انساناً واحداً على الاقل قد توفى بعد 6 اشهر من التعرض لهيدرات الهيدرازين. وقد اعد المعهد الوطني الامريكي للسلامة والصحة المهنية ملف تعريفى عن طريق تقييم وتلخيص الادبيات المتعلقة بالامكانيات الخطرة للهيدرازين<sup>(21)</sup> ، ووضع معايير لمعيار موسى به للتعرض المهني<sup>(22)</sup> .

## 2.1 الطرائق المستخدمة لتقدير الهيدرازين:

نظرا للاستخدامات الكثيرة للهيدرازين في مختلف المجالات انفة الذكر لذلك قام عدد من الباحثين بتطوير طرائق مختلفة لتقدير الهيدرازين ، وقد تم استخدام تقنية الفلورة لتقدير وتشخيص الهيدرازين<sup>(23-25)</sup> .

وكان لطرائق الكروماتوغرافية دور مهم في عملية تقدير الهيدرازين<sup>(26,27)</sup>.

كما تم استخدام الطرائق الطيفية بشكل واسع لتقدير الهيدرازين وذلك بعد مفاعله مع ايونات مختلفة<sup>(28-30)</sup> ، كذلك تم استخدام طرائق تسحيحية لتقدير المركب المذكور<sup>(31)</sup>.

كما تعد الطرائق المجهادية (potentiometric methods) من الطرائق المعتمدة والموصى بها في عملية تقدير الهيدرازين وذلك عن طريق استخدام اقطاب انتقائية لهذا الغرض<sup>(32,33)</sup>.

### 1.2.1 الطرائق الطيفية:

تعد الطرائق الطيفية من الطرائق المهمة في التقدير حيث تمكن الباحث George وجماعته<sup>(34)</sup> من تقدير كمي للهيدرازين اعتماداً على اختزال النترات الى نترتيد بالهيدرازين وبوجود النحاس (II) كعامل مساعد والنترتيد المتكون يتفاعل مع p-nitroaniline لتكوين ملح الدايازونيوم المقابل الذي يقوم بالاقتران مع N-(1-naphthyl)ethylenediamine لتكوين لون ارجواني تقاس شدته عند 545 نانوميتر، وكان اللون المتكون مستقراً لمدة 3 ساعات، وتخضع الطريقة لقانون بير عند التراكيز (0-15) جزء /مليون جزء وبمعامل امتصاص مولاري  $3.83 \times 10^4$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> ومعامل تقدير 0.999 ، واستخدمت الطريقة لتقدير الهيدرازين في المراجل البخارية.

وقام الباحث Kato<sup>(35)</sup> وجماعته بتقدير كميات ضئيلة من الهيدرازين في نماذج بيئية مائية باستخدام طور صلب للاستخلاص وتم استخدام عمود للفصل نوع (C<sub>18</sub>) وهي طريقة سريعة وبسيطة، وتعتمد الطريقة في التقدير على تكثيف مركب aldazine المتكون من تفاعل الهيدرازين مع p-dimethylaminobenzaldehyde. وتم القياس الكمي للهيدرازين بطريقة طيفية . ومركب aldazine يمتص من خلال محلول مكون من حامض الهيدروكلوريك والايثانول بنسبة (10:1) ويقاس الامتصاص عند طول موجي 457nm ، وحد الكشف (limit of detection) لهذه الطريقة 0.2 µg/ml وهذه الطريقة تستخدم لتقدير الهيدرازين في ماء النهر وماء البحر والماء الملوث.

تم تقدير كل من الهيدرازين وميثيل هيدرازين و 1،1-داي ميثيل هيدرازين طيفياً باستخدام مركب 5-ntrio-2-furaldehyde حيث تمتلك هذه المادة ذوبانية عالية في الماء

والشيء الاساسي هو الاختلاف في مواقع حزم الامتصاص للمشتق الملون ، كما درست حركية التفاعل للمادة المحللة والظروف المثلى للتفاعل عند pH5 وتركيز 2 mM ودرجة حرارة 60°C وزمن 40 min. ، وقد وجد ان حد الكشف للطريقة 5,3,1.5 µg/L للهيدرازين وميثيل هيدرازين و1،1- داي ميثيل هيدرازين، كما طبقت الطريقة بنجاح في تحليل التربة الملوثة<sup>(36)</sup>.

وقام الباحث George<sup>(37)</sup> وجماعته بتقدير الهيدرازين طيفيا ، حيث يتم في هذه الطريقة اكسدة الهيدرازين الى النتروجين باستخدام زيادة معلومة من البرومين في وسط حامضي والزيادة المحسوبة من البرومين عند تفاعلها مع النتروجين تختزل الى البروميد والبرومين غير المتفاعل يتم تقديره باستخدام صبغة الميثيل الاحمر. وكان معامل الامتصاص المولاري للطريقة  $9.95 \times 10^4 \text{ L.mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ، وتتبع الطريقة قانون بير ضمن المدى 0-6 µg/25 ml وكان معامل التقدير 0.999 والانحراف القياسي النسبي بحدود %27 لـ 3 µg من الهيدرازين ، وحد الكشف للطريقة هو 0.25µg طبقت هذه الطريقة في تقدير الهيدرازين بنجاح في عينات ماء التغذية.

## 2.2.1 الطرائق الكروماتوغرافية:

تعد تقنية الكروماتوغرافي بكافة انواعه وخاصة تقنية كروماتوغرافي السائل عالي الاداء (HPLC)(high performance liquid chromatography) من الطرائق المعتمدة في تقدير الهيدرازين ، وسنقوم بعرض بعض الامثلة على عملية التقدير باستخدام هذه التقنية.

تمكن الباحث Kirhherr<sup>(38)</sup> من تقدير الهيدرازين في بلازما الدم والمصل باستخدام تقنية (HPLC) وحضرت النماذج بعد هضم البروتين بواسطة trichloroacetic acid ومشتقاته الى الازين المستقر مع 4-hydroxybenzaldehyde . تم الفصل كروماتوغرافيا في عمود الطور العكسي (octadecylsitane) ، بينما الطور الناقل (mobilephase) متكون من الماء-الايثانول وبنسبة (60-40) على التوالي وباستخدام مكشاف الاشعة فوق البنفسجية ، قيست الامتصاصية عند الطول الموجي 340 nm وكانت الطريقة خطية عند التراكيز 5-1000µg/ml ، ومعامل الانحراف بين 1.7-3.8% .

وقام الباحث Mehta<sup>(39)</sup> وجماعته من تطوير طريقة لتقدير الهيدرازين كميأً ونوعياً في دخان التبغ باستخدام تقنية (HPLC) مع استخدام مكشاف من نوع (PDA) photo diode array ، والهيدرازين المتحول من حرق التبغ يمرر خلال محلول امتصاص مكون من ميثانول و 0.1N حامض الكبريتيك بنسبة (30-70) . حيث يحول الهيدرازين الى مشتقة باستخدام benzaldehyde وكان الطور المتحرك متكونا من (70%) اسيتونايتريل ، (5%) ميثانول وماء مقطر (25%) ، وكان زمن الاحتباس لمشتقة الهيدرازين 8.5±0.5 دقيقة و benzaldehyde 3.0±0.5 دقيقة عند سرعة جريان 1مل/دقيقة وكانت نسبة الاستعادة 70.8% في مدى 20-4000 جزء /بليون وحده الكشف كان 20 جزء/بليون.

كما تمكن Lsenbrg وجماعته<sup>(40)</sup> من تقدير الهيدرازين في الادرار باستخدام تقنية (HPLC) المرتبط مع مكشاف طيف الكتلة (MS). حيث ان الهيدرازين يستخدم حالياً في الطائرات المقاتلة F-16 وبعض المركبات الفضائية. اذ يمكن ان يعتبر مادة سامة للبشر نتيجة للتسرب العرضي من هذه المركبات والطائرات او نتيجة لاستخدام بعض المستحضرات الصيدلانية ، وهذه الطريقة تسمح بقياس عينات سريرية كثيرة وبمستويات كبيرة عند التعرض المحتمل للهيدرازين. اذ تمت معالجة عينات من الادرار عن طريق التخفيف للنظائر، وتصفيته، ومن ثم قياسها كميّاً بواسطة HPLC-MS-MS. وكانت نسبة الاستجابة التحليلية متناسبة خطياً مع تركيز الهيدرازين في الادرار 0.0493-12.3 ng/ml ، ومعامل الارتباط للطريقة 0.9985 وكانت دقة التشغيل البيئي لـ 21 تشغيلاً ، معبراً عنها كخطأ نسبي  $\leq 14\%$  ، وكانت الدقة المقابلة معبراً عنها كنسبة مئوية من الانحراف المعياري النسبي  $\leq 15\%$ . ويمكن لهذه الطريقة ان توفر قياساً كميّاً للعينات السريرية على مدى ستة مستويات من التركيز.

لذا من الممكن استخدام هذه الطريقة لرصد كميات ضئيلة من الهيدرازين وعلى مستوى التعرض الصناعي والبيئي.

وقام الباحث Wang<sup>(41)</sup> وجماعته بتقدير الهيدرازين في المستحضرات الصيدلانية باستخدام تقنية HPLC وذلك عن طريق مفاعله مع الكاشف 2-hydroxy-1-naphthaldehyde لتحويله الى مشتق له اعلى شدة امتصاص عند 406-420 nm ثم تحسسه عن طريق مكشاف UV-vis. هذه الطريقة مفيدة في تقدير الهيدرازين في العينات الصيدلانية، حيث ان الشوائب في هذه العمليات كانت لا تتداخل في طريقة التقدير.

وكان حد الكشف للطريقة هو 0.25 ppm، وقد تم استخدام هذه الطريقة لمراقبة العمليات الصيدلانية وانطلاق (release) المواد الدوائية.

### 3.2.1 الطرائق التسحيحية:

ان الطرائق التسحيحية المتوفرة لتقدير الهيدرازين تتمثل بالطرائق التالية:

تم تقدير الهيدرازين كميّاً من قبل الباحثان Penneman و Audrieth<sup>(42)</sup> حيث كانت النتائج العملية جيدة جداً في حالة استخدام كلا من اليود او اليودات حيث تم تسحيح الهيدرازين مع (0.05N) من حامض الهيدروكلوريك بوجود المثليل الاحمر او المثليل البرتقالي لتحديد نقطة نهاية التفاعل متبوعة بالأكسدة بالايودات . وكانت الطريقة ناجحة عندما كان النموذج يحتوي على الامونيا او مكونات قاعدية اخرى.

وقد تمكن الباحث Rama<sup>(43)</sup> وجماعته من تقدير الهيدرازين بالإضافة الى مركبات اخرى باستخدام الكلورامين-T كعامل اكسدة وفي وسط من اثيلين ثنائي الامين رباعي حامض الخليك باستخدام الطريقة التسحيحية الكهربائية وباستخدام دليل النشا او المثليلين الازرق.

### 4.2.1. طرائق اخرى:-

كما تمكن الباحثان Liang و Hui<sup>(44)</sup> من تقدير الهيدرازين باستخدام اجراء بسيط ومعتدل لتجميع polydopamine(PDA) من اختزال grapheneoxide(RGO) بالهيدرازين وظهرت النتائج ان الاكسدة الكهروكيميائية للهيدرازين تحسنت بشكل ملحوظ عند الكميات المتناهية من (PDA-RGO) التي تم الحصول عليها نظرا لزيادة مساحة السطح المتاح من القطب. وقد لوحظ استجابة سريعة (amperometric) مع اجهزة الاستشعار الكهروكيميائية

للكميات المتناهية من (PDA-RGO) لقياس الهيدرازين في نطاق خطي واسع من  $0.03-100 \mu\text{M}$  ، وحد الكشف للطريقة  $0.01 \mu\text{M}$  .

وقام الباحثان Habibi و Heidari<sup>(45)</sup> بتقدير الهيدرازين باستخدام جسيمات نانوية من خارصين النتروبروسايد على سطح قطب من Carbon ceramic electrode (CCE) ، هذا القطب يتميز بانه ذا مسح الكتروني مجهري، وذا قوة ذرية مجهرية وتقنية فولتامترية دورية، وكان حد الكشف للطريقة  $0.21 \mu\text{M}$  والحساسية  $0.16 \mu\text{M}$  ، وتم كذلك دراسة الية اكسدة الهيدرازين على سطح القطب ، واستخدمت الطريقة بنجاح لتقدير كمية الهيدرازين في نماذج مختلفة.

### 3. الهدف من البحث:

لأهمية الهيدرازين في الجوانب الحياتية المختلفة ارتأينا في هذه الرسالة تطوير طرائق طيفية غير مباشرة تكون حساسة وبسيطة وسريعة وانتقائية ولها امكانية التطبيق في تقدير الهيدرازين في نماذج مائية مختلفة.

## الفصل الثاني

التقدير المطيافي للهيدرازين

بوساطة تكوين زرقة بروسيا

باستخدام تفاعل



والتطبيق على نماذج مائية

## 1.2. المقدمة : -

زرقة بروسيا (Prussian blue) (PB) صبغة لاعضوية تقليدية<sup>(46)</sup> زرقة داكنة ولها تسميات اخرى زرقة برلين (Berlin blue) او الازرق الباريسي (Parisian blue) وازرق ترنبول (Trunbull's blue) وسميت كذلك Prussic acid والتي اصلا تعني مركبات الحديد الزرقاء باللغة اللاتينية<sup>(47)</sup> .

اكتشفت زرقة بروسيا في بداية القرن الثامن عشر من قبل الرسام الالمانى Dies bach في برلين حيث تعد احدى الاصباغ الصناعية الاولى<sup>(48)</sup> وفي عام 1960 م استخدمت زرقة بروسية كعلاج يؤخذ عن طريق الفم لعلاج التسمم بنظائر السيزيوم والثاليوم<sup>(49)</sup> .

إن أول فرضية هيكلية لزرقة بروسية قدمت من قبل Keggin وMiles باستخدام الاشعة السينية (X-rays) وفي عام 1970 نشر Ludi وجماعته التركيب النهائي والمفصل لزرقة بروسيا  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot XH_2O$  (X=14-16) المقبولة حاليا كصيغة صحيحة<sup>(48)</sup> .

زرقة بروسيا مركب كيميائي يحتوي على ذرات من نفس العنصر مختلفة في حالات التأكسد  $K^I Fe^{III} [Fe^{II} (CN)_6]$  اذ يحتوي على ايون  $Fe^{+3}$  ومعقد الايونات  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  يحتوي على  $Fe^{+2}$ <sup>(51,50)</sup> .

يتم الحصول على زرقة بروسيا من تفاعل املاح الحديد الثلاثي مع سداسي سيانو

الحديد (II) او من تفاعل املاح الحديد الثنائي مع سداسي سيانو الحديد (III)<sup>(52)</sup>

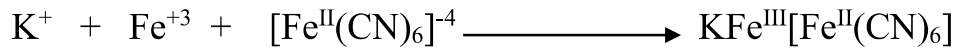
كما تنتج زرقة بروسيا من اكسدة املاح فيرو سيانيد الحديد (II) (Ferrous ferrocyanide) وهي املاح صلبة بيضاء لها التركيب  $M_2Fe [Fe(CN)_6]$  اذ ان M تمثل  $Na^+$  أو  $K^+$  والحديد في هذه الحالة حديد ثنائي ويتغير اللون بمزج متكافئ من المادة الصلبة وبيروكسيد الهيدروجين أو كلورات الصوديوم لينتج Ferricyanide ويعطي زرقة بروسيا (47) .

توجد زرقة بروسيا بحالتين (53,47) :-

اولاً : زرقة بروسيا الذائبة  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$

حيث تتكون من تفاعل فيري سيانيد البوتاسيوم ( Potassium ferrocyanide ) والحديد

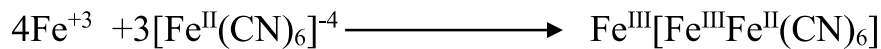
(III) حسب المعادلة في ادناه :



ثانياً : زرقة بروسيا غير الذائبة

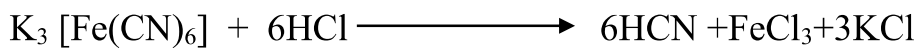
وتنتج زرقة بروسيا غير الذائبة من التفاعل اعلاه باضافة زيادة من  $Fe^{+3}$  او  $Fe^{+2}$  على

التفاعل في الحالة الاولى وحسب المعادلة في ادناه :



## 1.1.2 الخواص العامة للكاشف Potassium ferricyanide :-

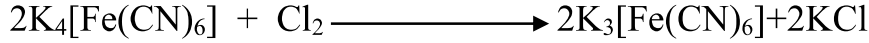
ان الكاشف Potassium ferricyanide له اكثر من اسم علمي مثل سيانيد البوتاسيوم الحديديكي ، احمر بروسيا ، وثلاثي البوتاسيوم سداسي السيانو الحديديكي ، ويصنف تركيبه في المعقدات اللاعضوية الفلزية وصيغته الكيميائية  $K_3[Fe(CN)_6]$  ووزنه الجزيئي (329.25 غم /مول) وهو احد الكواشف اللاعضوية الذي استخدم في تقدير العديد من المركبات الكيميائية كميّاً. يتواجد الكاشف بهيئة بلورات حمراء غامقة تصل نقاوتها الى 99%<sup>(54)</sup> تتصهر بدرجة 300م<sup>(55)</sup> وتذوب بشكل كبير في الوسط المائي والحامضي وتكون قليلة الذوبان في الوسط الكحولي<sup>(56)</sup> وعند تفاعله مع الحديد يعطي معقد ثنائي السطوح<sup>(57)</sup> ويعطي محلوله المائي او عند ارتباطه مع مركب Luminol وميضاً فلوريا<sup>(58)</sup> . ان مركب Potassium ferricyanide مادة كيميائية ذات سمية قليلة وتأثيرها على الجلد قليل ، وتزداد خطورة المادة في الوسط الحامضي او عند التسخين الشديد او عند تعرضها للاشعة فوق البنفسجية وذلك بسبب تحرر غاز سيانيد الهيدروجين<sup>(59)</sup>.



ان مركب Potassium ferricyanide مستقر تحت الظروف الطبيعية من درجة حرارة وضغط ويفضل خزنه في مكان بارد ومظلم وذلك لانه حساس تجاه الضوء .

## 2.2.2 تحضير الكاشف $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

يحضر الكاشف صناعيا من اكسدة سيانيد البوتاسيوم الحديدي بوساطة الكلور وكما يلي (56)



## 3.2.2 استخدامات الكاشف وزرقة بروسية :

اولا : الاستخدامات الطبية.

يستخدم في التشريح حيث يستخدم للكشف عن وجود الحديد في عينات الخزعة مثل نخاع

العظم والمعروفة تاريخيا منذ عام 1867م والطبيب الالمانى Max Perls اول من استخدم

فيرى سيانيد البوتاسيوم (Potassium ferricyanide) والحامض لصبغ الانسجة حيث يترسب

الحديد في الانسجة مكون صبغة ارجوانية لزرقة بروسية (Prussian Purple Blue) (60,48).

زرقة بروسية غير قابلة للذوبان بعد الابتلاع عن طريق الفم حيث انها لا تمتص من

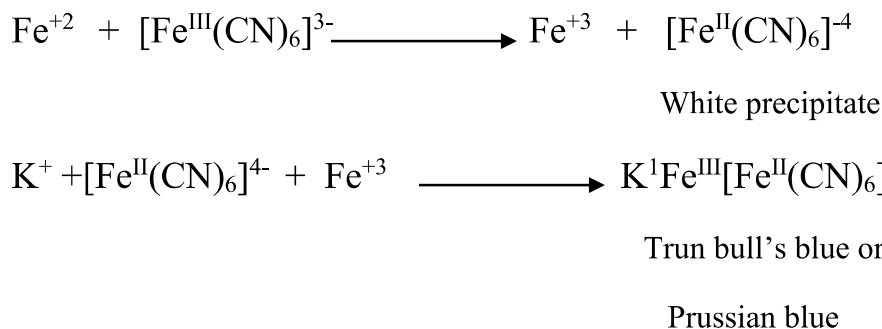
خلال جدار المعدة والامعاء السليمة ويتخلص منها الجسم عبر القناة الهضمية وهي لاتتحلل عن

طريق التبادل الايوني والامتزاز ولها القابلية العالية للارتباط بنظائر السيزيوم المشعة وغير المشعة

والثاليوم (61).

## ثانيا : تطبيقات تحليلية .

تستخدم زرقة بروسية في الكشف السريع عن الحديد الثنائي عند اضافة محلول سداسي سيانو الحديد الثنائي البوتاسيومى (Potassium hexacyanoferrate(II)) الى المحلول المائي الذي يحتوي على الحديد (II) ينتج راسب ابيض ولكن عند اضافة محلول بوتاسيوم سداسي سيانو الحديد الثلاثي (Potassium hexacyanoferrate(III)) ينتج راسب ازرق داكن Trun bull's blue والتي يستدل عليها بزرقه بروسيا حيث تختزل الحديد (II) سداسي سيانو الحديد الثلاثي (Hexacyanoferrate(III)) الى Hexacyanoferrate(II) كما هو موضح في المعادلة الاتية (47 و 62).



تم استخدام زرقة بروسيا من قبل الباحث Amir<sup>(63)</sup> وجماعته في تقدير حامض اليوريك في الادرار بطريقة طيفية بتقنية الحقن الجرياني . واساس الطريقة هو اختزال  $\text{Fe}^{\text{III}}$ /ferricyanide بواسطة حامض اليوريك . وال  $\text{Fe}^{\text{III}}$ /ferricyanide غير المتفاعل يكون زرقة بروسية الذائبة ونقاس عند الطول الموجي 735 نانوميتر ومدى التقدير للطريقة من 1الى 100 مايكرومول /لتر والانحراف القياسي النسبي من 0.5%الى 2.5% ونسبة الاسترجاع من 96% الى 105%.

تمكن الباحث Okoy (64) وجماعته من تقدير سيفتراكسون (Ceftriaxone) وسيفوتاكسيم (Cefotaxime) وسيفروكسيم (Cefuroxime) في المستحضرات الصيدلانية بتكوين زرقة بروسية من التفاعل بين ناتج التحلل الحامضي للمضاد الحيوي بدرجة 70 °م والحديد (II) و(HexacyanoferrateIII) وتم قياس امتصاص الناتج الملون عند الطول الموجي 700 نانومتر حيث تم الحصول على معقد زرقة بروسيا عند تثبيت الظروف المثلى للتفاعل . الناتج المتكون ذو حساسية عالية واستقرارية جيدة وبلغ معامل الامتصاص المولاري  $10^4 \times 3$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> ومدى تقدير Ceftriaxone من 2 الى 20 مايكروغرام /ملتر ولـ Cefotaxime من 2 الى 18 مايكروغرام / ملتر . كما استخدم الكاشف Potassium ferricyanide في قياس Plasma Phosphatase من خلال تقدير الفينول المحلل مع 4-امينانتي بايرين ومن ثم قياس المركب الملون طيفيا عند الطول الموجي 624 نانومتر(65).

كذلك تم استخدام الكاشف في التقدير الطيفي غير المباشر بتقنية الامتصاص الذري(66) للمركبات Pindol و Propranolol و Levamisole اعتمادا على تكوين رواسب بشكل معقدات تجمع ايوني غير ذائبة مع ثايوسيانيد المنغنيز وسيانيد البوتاسيوم الحديديكي وبعد اذابة المعقدات المتكونة تم تقدير هذه المركبات بالطريقة اعلاه . وكانت النتائج خطية لحدود التراكيز ما بين 17.07-1.14 و 17.75-1.18 و 16.24-1.08 مايكروغرام /ملتر على التوالي عند استخدام ثايوسيانيدالمنغنيز وما بين 25.60-1.71، 26.62-1.77، و 24.36-1.62 مايكروغرام /ملتر على التوالي في حالة الكاشف سيانيد البوتاسيوم الحديديكي وطبقت الطريقة على الادوية النقية والمستحضرات الصيدلانية .

اما التطبيقات الاخرى لهذا الكاشف فكانت من خلال استخاماته الواسعة في التصوير الفوتوغرافي والمخطوطات القديمة التي ظهرت في القرن التاسع عشر وذلك لاجل توضيح الصور وزيادة بريقها كذلك يستخدم الكاشف في زيادة صلابة الحديد والفولاذ اثناء عملية الطلاء بهما ويستخدم في صباغة الاصواف ، ومن استخداماته المعروفة في الكيمياء التحليلية ، يعد احد المركبين الموجودين في محلول كاشف الفيروسايل والذي يتحول الى صبغة بروسيا الزرقة بوجود ايون الحديدوز فضلا عن استخدامه كمجسات امبيرومترية بصفة عامل ناقل للالكترن ليقوم مقام الانزيم الطبيعي الناقل للالكترونات كما هو الحال مع انزيم الكلوكوز المؤكسد داخل الماييتوكنديا. واخيرا استخدم الكاشف كغلاف حساس للاوراق ذات اللون الازرق وعامل مؤكسد متوسط القوة في تحضير بعض المواد العضوية (67).

ويتضمن العمل الحالي تطوير طريقة طيفية لتقدير الهيدرازين، وتعتمد الطريقة على اختزال ايون الحديد (III) الثلاثي بوساطة الهيدرازين الى ايون الحديد الثنائي (II) ثم مفاعلة الاخير مع الكاشف فيري سيانيد البوتاسيوم ليكون معقداً ملوناً يمكن متابعته طيفياً.

## 2.2 الجزء العملي :-

### 1.2.2 الاجهزة المستخدمة :-

تم اجراء القياسات الطيفية بوساطة جهاز المطيف ذي الشعاع المزدوج نوع (JASCO-630 double beam UV –Visible spectrophotometer) (Japan).  
واستخدمت خلايا من الكوارتز ذات مسار ضوئي مقداره 1 سم .

وقيست الدالة الحامضية للمحاليل باستخدام جهاز قياس الدالة الحامضية نوع (HANA Instrument pH 211 microprocessor pH meter) وتم استخدام ميزان حساس نوع (ANDHR-200) لعملية الوزن.

### 2.2.2 الكواشف والمواد الكيميائية المستخدمة :-

كانت جميع المواد الكيميائية والكواشف التحليلية المستخدمة على درجة عالية من النقاوة.

### 3.2.2 محاليل المواد المستخدمة :-

- محلول كبريتات الهيدرازين القياسي (1000 مايكروغرام /مللتر) .

حضر هذا المحلول بإذابة 0.1 غم من كبريتات الهيدرازين (HS) في 100مللتر من الماء المقطر باستخدام قنينة حجمية وتم حفظه في قنينة معتمة محكمة الاغلاق وكان المحلول مستقرا.

- محلول الهيدرازين العامل (250 مايكروغرام /مللتر) .

حضر هذا المحلول بتخفيف 25 مللتر من المحلول القياسي الى 100مللتر بالماء المقطر في قنينة حجمية وتم حفظه في قنينة معتمة ويبقى مستقرا لمدة 15 يوما .

- محلول الكاشف فري سيانيد البوتاسيوم ( $10^{-3} \times 1$ ) مولاري .

حضر هذا المحلول بإذابة 0.0329 غم من الكاشف في الماء المقطر واكمل الحجم الى 100مللتر في قنينة حجمية وكان المحلول مستقرا لمدة 15 يوما .

- محلول ايون الحديد الثلاثي ( $10^{-3} \times 1$ ) مولاري .

حضر هذا المحلول باذابة 0.0162 غم من  $FeCl_3$  اللامائي في الماء المقطر وخفف

الحجم الى 100 مللتر في قنينة حجمية. ويتم تحضيره يوميا .

- محاليل المتداخلات (1000 مايكروغرام/مللتر) .

تم تحضير هذه المحاليل باذابة 0.1 غم من كل مادة في 100 مل من الماء المقطر

باستخدام قنينة حجمية.

### 3.2 النتائج والمناقشة :-

تم استخدام 250 مايكروغرام /مللتر من كبريتات الهيدرازين في حجم نهائي 25 مللتر

للتجارب اللاحقة مع حجم 5 مللتر لكل من الكاشف والعامل المؤكسد وتم قياس شدة الامتصاص

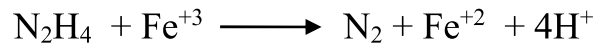
للمحاليل مقابل المحلول الصوري .

### 1.3.2 مبدأ الطريقة :-

تتضمن الطريقة الحالية خطوتين اساسيتين :-

**الخطوة الاولى :-** تعتمد على تفاعل الاكسدة والاختزال بين الهيدرازين وايون الحديد الثلاثي

والذي يختزل الى ايون الحديد الثنائي بوساطة مركب الهيدرازين .



**الخطوة الثانية :-** تتضمن تفاعل ايون الحديد الثنائي مع الكاشف Potassium ferricyanide فيتكون معقد ملون ازرق يعطي اعلى امتصاص عند الطول الموجي 730 نانوميتر وتم تثبيت هذا الطول الموجي في التجارب اللاحقة.

### 2.3.2 دراسة الظروف المثلى للتفاعل :-

تمت دراسة تأثير مختلف الظروف المؤثرة في امتصاص المعقد المتكون من تفاعل ايون الحديد الثنائي الناتج مع الكاشف فري سيانيد البوتاسيوم في المحلول المائي .

### 1.2.3.2 تأثير الدالة الحامضية :-

ولدراسة تأثير الدالة الحامضية المثلى للحصول على تفاعل جيد بين ايون الحديد الثنائي المتكون مع الكاشف فري سيانيد البوتاسيوم ولتكوين معقد ملون ومستقر ذي شدة امتصاص عالية وذلك من خلال ضبط الدالة الحامضية ، فقد حضرت محاليل بدوال حامضية مختلفة باضافة حجوم مختلفة من (0-5) من حامض الهيدروكلوريك وبتركيز 0.5 مولاري الى مزيج التفاعل واكمل الحجم الى 25 مللتر بالماء المقطر واجريت قياسات الامتصاص لكل محلول مقابل المحلول الصوري عند الطول الموجي 730 نانوميتر. ثم قيست الدالة الحامضية لكل محلول وكما مبين في الجدول رقم (2) .

جدول رقم (2) تأثير اضافة الحامض على امتصاصية المعقد .

ml of 0.5 M HCl solution	Absorbance		pH
	Sample vs blank	Blank vs water	
0	0.7748	0.0480	4.29
1	0.0145	0.0820	4.20
2	0.0117	0.0641	4.08
3	0.0075	0.0812	3.91
4	0.0059	0.0601	3.21
5	0.0041	0.0722	3.11

من النتائج المبينة في الجدول اعلاه نلاحظ ان اعلى امتصاص تم الحصول عليه عند

دالة حامضية 4.29 اي عند عدم اضافة الحامض وعليه اختيرت هذه الدالة الحامضية 4.29

في التجارب اللاحقة .

ولضبط الدالة الحامضية والحفاظ عليها عند pH 4.29 لمحلول خليط التفاعل فقد تم

تحضير عدد من المحاليل المنظمة المختلفة ذات دالة حامضية 4.3 ودراسة تأثيرها على

الامتصاصية وكانت المحاليل المختارة (68) هي:

Citric acid- NaOH(B<sub>2</sub>) و Sodium acetate – acetic acid (B<sub>1</sub>)

وTartaric acid-NaOH(B<sub>4</sub>) و Formic acid-Sodium formate (B<sub>3</sub>)

والجدول رقم (3) يوضح تأثير المحاليل المنظمة بكميات مختلفة على شدة اللون والدالة

الحامضية لخليط التفاعل النهائي .

جدول رقم (3) : تأثير المحاليل المنظمة على خليط التفاعل .

Ml of buffer solution	Absorbance / ml of buffer solution added			
	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>
1	0.0791	0.0481	0.0198	0.0210
2	0.0511	0.0342	0.0200	0.0223
3	0.0813	0.0231	0.0186	0.0190
4	0.0201	0.0242	0.0202	0.0204
5	0.0153	0.0153	0.0200	0.0204
Final pH	4.35-4.71	4.31-4.65	3.09-4.32	3.92-4.39

يلاحظ من الجدول اعلاه ان المحاليل المنظمة لا تعطي امتصاصية جيدة وكانت ذات تأثير سلبي على الامتصاص وقد يعزى ذلك الى حجب ايونات الحديد الثلاثي عن الاختزال او ايون الحديد الثنائي عن تكوين معقد مع كاشف فيري سيانيد البوتاسيوم .ولهذا استبعد استخدامها في التجارب اللاحقة .

### 2.2.3.2 دراسة تأثير القوة الايونية :-

لقد تم دراسة تأثير عدد من الاملاح على امتصاصية المعقد المتكون من خلال اضافة احجام مختلفة منها (0-5 مللتر) وبتركيز 1مولاري لكل ملح وكانت الاملاح المستخدمة هي كلوريد الصوديوم NaCl و نترات البوتاسيوم KNO<sub>3</sub> وكلوريد البوتاسيوم KC l :-

والجدول رقم (4) يوضح تأثير القوة الايونية للاملاح وبكميات مختلفة على شدة اللون لخليط التفاعل النهائي .

جدول رقم (4) : تأثير القوة الايونية للاملاح على خليط التفاعل

MI of 1M Salt solution	Absorbance		
	1	2	3
0	0.7748	0.7776	0.7742
1	0.2179	0.0563	0.0331
3	0.0353	0.0179	0.0165
5	0.0171	0.0128	0.0134

يلاحظ من الجدول ان قيم الامتصاصية قلت كلما اضفنا زيادة من كمية الملح المستخدم . دلالة على ان اضافة الملح يعمل على تفكك المعقد المتكون ولا يعطي اي تباين لوني بين Sample و Blank ولهذا استبعد استخدام هذه الاملاح في التجارب اللاحقة .

### 3.2.3.2 تأثير كمية العامل المؤكسد ( Fe<sup>+3</sup> ) :-

تم دراسة تأثير احجام مختلفة من العامل المؤكسد وبتركيز ( 1 × 10<sup>-3</sup> ) مولاري مقابل الزمن اي زمن اختزال الحديد الثلاثي (III) الى الحديد الثنائي (II) على امتصاص المحاليل الحاوية على احجام مختلفة من العامل المؤكسد والنتائج موضحة في الجدول رقم (5) .

جدول رقم (5) : تأثير كمية العامل المؤكسد مقابل زمن اختزال الحديد  $Fe^{+3}$  الى  $Fe^{+2}$ .

Ml of oxidant solution ( $1 \times 10^{-3}$ ) M	Absorbance / Reduction time (min) .						
	Immediately	5	10	15	20	25	30
1	0.1035	0.0373	0.0225	0.0500	0.0275	0.1542	0.0983
2	0.2763	0.1571	0.0967	0.0946	0.0437	0.2558	0.2230
3	0.3802	0.2906	0.2303	0.2621	0.0879	0.4006	0.3373
4	0.5359	0.4008	0.3417	0.3991	0.1965	0.5165	0.5531
5	0.7748	0.4521	0.4225	0.4994	0.2835	0.6832	0.6983
6	0.7642	0.5982	0.5237	0.3341	0.3717	0.8338	0.8673
7	0.7768	0.6951	1.0094	0.4210	0.4330	0.9695	0.9568
8	0.8902	0.7517	1.1248	0.4632	0.4886	1.1357	1.1380
9	0.9108	0.8548	1.3370	0.5634	0.5594	1.2567	1.2839
10	1.0067	0.9120	1.3390	0.7534	0.6138	1.4317	1.3228

يوضح الجدول رقم (5) ان حجم 5 ملتر من العامل المؤكسد وقياسه مباشرة اعطى

افضل نتائج وعليه استخدم في التجارب اللاحقة .

### 4.2.3.2 تأثير كمية الكاشف Potassium ferricyanide

تمت دراسة تأثير حجوم مختلفة من الكاشف بتركيز  $1 \times 10^{-3}$  مولاري على امتصاص

المحاليل مقابل الزمن (min).

جدول رقم (6): تأثير كمية الكاشف مقابل زمن اختزال الحديد  $Fe^{+2}$  الى  $Fe^{+3}$ 

Ml of reagent solution ( $10^{-3} \times 1$ ) M	Absorbance / standing time (min) after reagent addition & before dilution						
	Immediately	5	10	15	20	25	30
1	0.3009	0.3211	0.3353	0.3392	0.3199	0.2998	0.3902
2	0.5291	0.5363	0.5842	0.5965	0.5611	0.6041	0.7513
3	0.6391	0.6997	0.6831	0.7100	0.6897	0.7043	0.8245
4	0.6456	0.6460	0.6860	0.7248	0.7291	0.7221	0.8455
5	0.7748	0.9060	0.6606	0.7481	0.7430	0.6699	0.8479
6	0.7596	0.9280	0.6821	0.7819	0.7832	0.7208	0.8556
7	0.7678	0.9458	0.6699	0.7838	0.7931	0.7371	0.8523
8	0.7038	0.9720	0.6763	0.8042	0.8061	0.7212	0.8378
9	1.1081	0.9730	0.6665	0.7894	0.8159	0.7507	0.8498
10	1.2663	0.9650	0.6395	0.7995	0.8347	0.7191	0.8589

يوضح الجدول رقم (6) ان حجم 5 ملتر من الكاشف عند قياسه مباشرة اعطى افضل

نتائج وعليه استخدم في التجارب اللاحقة .

### 5.2.3.2 تأثير المواد الفعالة سطحياً :-

تستخدم المواد الفعالة سطحياً في الطرائق الطيفية لتحسين ناتج التفاعل لأنها تعمل على زيادة الحساسية من خلال ازالة الطول الموجي للمعدن الملون المتكون باتجاه الازاحة الحمراء وزيادة قابلية ذوبان المركبات العضوية في الماء فضلاً عن زيادة استقرارية المعدن المتكون<sup>(69)</sup>.

تمت دراسة تأثير المواد الفعالة سطحياً من خلال اضافة 2 ملتر من انواع مختلفة من المواد الفعالة سطحياً الموجبة والسالبة والمتعادلة الى محلول التفاعل وبسلسلات مختلفة والنتائج موضحة في الجدول رقم (7) .

جدول رقم (7): تأثير المواد الفعالة سطحياً

Surfactant solution	Absorbance / order of addition			
	I	II	III	IV
CTAB $1 \times 10^{-3}$ M	0.7748	Turbid solution		
Triton X-100 1%	0.7762	0.7909	0.7353	0.6240
SDS $1 \times 10^{-3}$ M	0.7754	0.5816	0.5387	0.5219

I=HS+O+R+DW , without surfactant

II= HS+S+ O+R+DW

III= HS+O+S+ R+DW

IV= HS+O+R+S+DW

اذ ان

HS =Hydrazine sulphate , O=oxidant ,S=surfactant, DW=Distilled water

من النتائج الموضحة في الجدول (7) وجد ان اضافة مواد الشد السطحي تزيد من امتصاصية المعقد المتكون وبالاخص (Triton -X-100) لذا تم استخدامها في التجارب اللاحقة وبحجم 2 ملتر وحسب التسلسل (II) .

وتمت دراسة تأثير كمية Triton X-100 على شدة الامتصاص الناتج الملون وحسب التسلسل الثاني وكما مدون في الجدول ادناه:

جدول رقم (8) : تأثير كمية Triton X-100 على الامتصاص

ml of Triton X-100 1% solution	Absorbance
1	0.6436
2	0.7909
3	0.7261
4	0.5573

يلاحظ من الجدول اعلاه ان ان حجم 2 مل من Triton X-100 اعطى اعلى امتصاص ولهذا استخدم هذا الحجم في التجارب اللاحقة.

### 6.2.3.2 استقرارية ناتج التفاعل

تمت دراسة تأثير الزمن على شدة امتصاص الناتج الملون عند اوقات زمنية مختلفة وقيست الامتصاصية للانموذج مقابل محلوله الصوري عند طول موجي 730 نانوميتر ، اذ تمت

دراسة الاستقرارية لتراكيز مختلفة من كبريتات الهيدرازين (50,100,250,500 مايكروغرام

/مللتر) وكانت النتائج كما يأتي :-

جدول رقم (9): تأثير الزمن على ناتج التفاعل

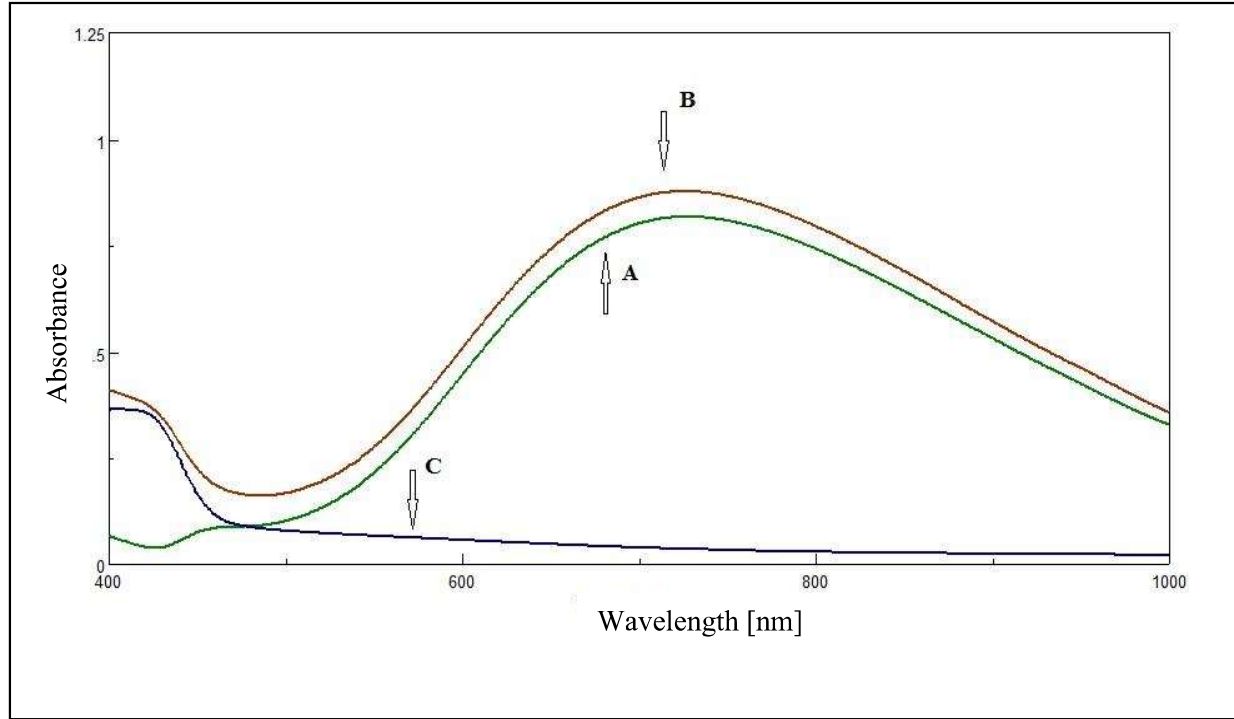
Time (min)	Absorbance / $\mu\text{g HS}$			
	50	100	250	500
0	0.5093	0.5818	0.7016	0.8764
5	0.5087	0.5846	0.7268	0.8909
10	0.5052	0.5851	0.7424	0.9015
15	0.4996	0.5921	0.7540	0.9086
20	0.4961	0.5919	0.7739	0.9197
25	0.4923	0.5903	0.7753	0.9211
30	0.4902	0.5907	0.7827	0.9286
35	0.4901	0.5949	0.7885	0.9284
40	0.4901	0.5951	0.7805	0.9281
45	0.4989	0.5963	0.7888	0.9283
50	0.4887	0.5921	0.7892	0.9280
55	0.4882	0.5937	0.7890	0.9281
60	0.4880	0.5905	0.7880	0.9280

من النتائج المبينة في الجدول اعلاه يلاحظ ان الناتج المتكون يبقى مستقرًا لأكثر من 30

دقيقة وهذا الزمن كافٍ لإجراء عدة قياسات في نفس الوقت.

## 4.2 طيف الامتصاص النهائي:

بعد تثبيت الظروف المثلى تم رسم الطيف النهائي للنتائج الملون ، والشكل رقم (1) يبين طيف الامتصاص النهائي للنتائج الملون المتكون مقابل المحلول الصوري وطيف الامتصاص للنتائج المتكون مقابل الماء المقطر وطيف امتصاص المحلول الصوري مقابل الماء المقطر.



الشكل (1): طيف الامتصاص لـ 250 مايكروغرام/25 ملتر من كبريتات الهيدرازين معاملة وفق

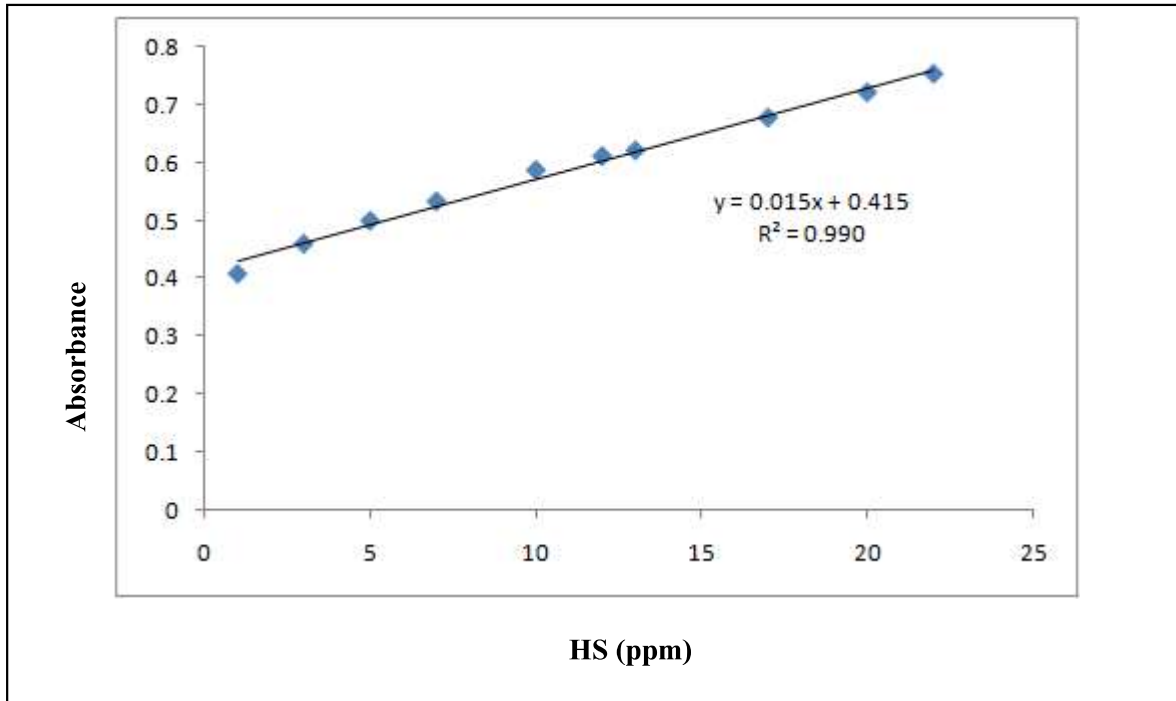
الطريقة ومقاساً: (A) مقابل المحلول الصوري، (B) مقابل الماء المقطر ، (C) المحلول

الصوري مقابل الماء المقطر.

وبقي اعتماد الطول الموجي 730 نانوميتر (الطول الموجي الاعظم) للقياسات اللاحقة.

## 5.2 طريقة العمل المعتمدة والمنحني القياسي :

تم الحصول على المنحني القياسي بعد تثبيت الظروف المثلى وذلك بإضافة حجوم متزايدة (0.1-2.2) مللتر من محلول 250 مايكروغرام/مللتر من كبريتات الهيدرازين الى مجموعة من القناني الحجمية سعة 25 مللتر ثم اضيف 2 مللتر من (Triton-X-100) 1% و 5 مللتر من العامل المؤكسد  $1 \times 10^{-3}$  مولاري  $\text{FeCl}_3$  و 5 مللتر من الكاشف  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{K}$  بتركيز  $1 \times 10^{-3}$  مولاري ، واكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة وبعد مرور زمن قدره نصف ساعة تم القياس عند الطول الموجي 730 نانوميتر مقابل المحلول الصوري ومن خلال رسم الامتصاصات مقابل التركيز تم الحصول على المنحني القياسي الموضح بالشكل (2).



الشكل (2): المنحني القياسي لتقدير كبريتات الهيدرازين اعتماداً على تفاعل ايون الحديد

الثنائي مع الكاشف فيري سيانيد البوتاسيوم

يبين الشكل اعلاه ان الطريقة تتبع قانون بير بمدى من التراكيز من (25-550) مايكروغرام من كبريتات الهيدرازين في حجم نهائي 25 ملتر اي (1-22) جزء لكل مليون جزء. وان هناك انحرافاً نسبياً عند التراكيز الاعلى من 550 مايكروغرام/25 ملتر وبلغت قيمة معامل الامتصاص المولاري  $1.95 \times 10^3$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> وقيمة دلالة ساندل 0.0667 مايكروغرام/سم<sup>2</sup> وقيمة معامل التقدير ممتازة للمنحني القياسي  $r^2=0.990$  مما يؤكد ان المنحني القياسي يمتلك مواصفات خطية عالية الدقة، وكان حد الكشف (Limit of detection) للطريقة 0.356  $\mu\text{g/ml}$  وتم حساب حد الكشف للطريقة بتطبيق العلاقة الرياضية:

$$\text{LOD} = X'_B + 3\sigma_B$$

اذ ان  $\sigma =$  الانحراف القياسي للمحلول الصوري للهيدرازين وتحسب من خلال المعادلة الرياضية<sup>(70)</sup>:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum D^2}{n-1}}$$

والنتائج مبينة في الجدول رقم (10).

جدول رقم (10) : حساب حد الكشف للطريقة وحد التقدير

$X_i$	$D=X_i-X'$	$D^2$
0.0378	0.00015	$2.2 \times 10^{-8}$
0.0369	-0.00075	$5.329 \times 10^{-7}$
0.0358	-0.00185	$3.4 \times 10^{-6}$
0.0397	-0.00205	$4.202 \times 10^{-6}$
0.0391	-0.00145	$2.1025 \times 10^{-6}$
0.0397	-0.00205	$4.2025 \times 10^{-6}$
0.0352	0.00245	$6.0025 \times 10^{-6}$
0.0352	0.00245	$6.0025 \times 10^{-6}$
0.0381	-0.00045	$2.025 \times 10^{-7}$
0.0390	-0.00135	$1.8225 \times 10^{-6}$
$\Sigma= 0.3765$		$\Sigma= 2.854 \times 10^{-5}$

$$X' = 0.03765$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{2.854 \times 10^{-5}}{10-1}} = 1.78 \times 10^{-3}$$

وبنفس الطريقة يحسب حد التقدير الكمي (Limit of quantitation) باستخدام العلاقة الرياضية<sup>(70)</sup>:

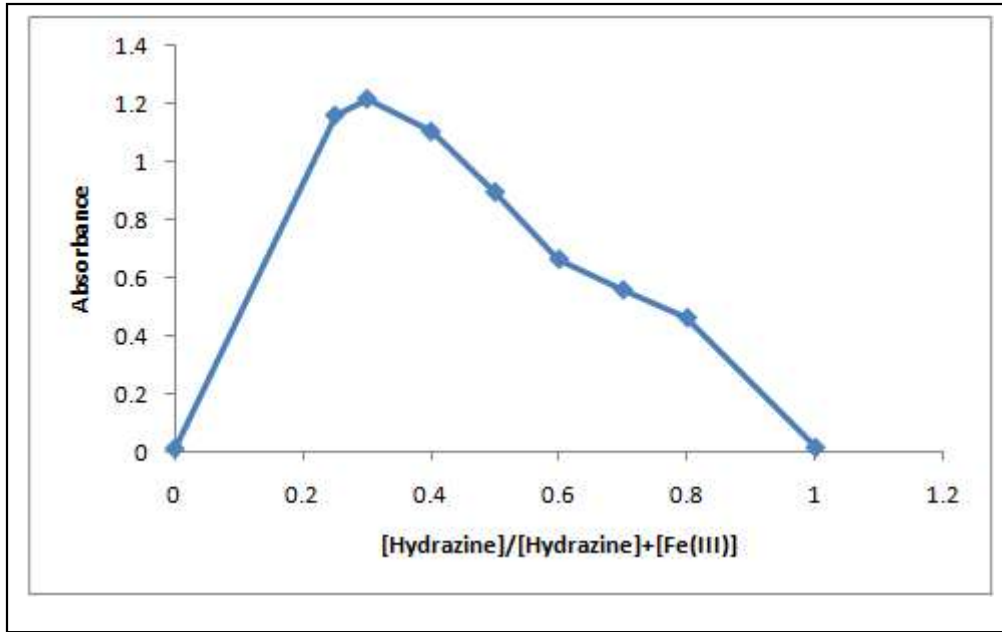
$$LOQ = X' + 10\sigma_B$$

$$LOD = 0.356 \mu\text{g/ml}$$

$$LOQ = 1.18 \mu\text{g/ml}$$

## 6.2 طبيعة الناتج المتكون :

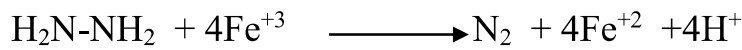
استخدمت طريقة التغيرات المستمرة (Job's method) لإيجاد نسبة التفاعل بين كبريتات الهيدرازين والحديد الثلاثي وتم تحضير عدد من المحاليل التي تحتوي على حجوم من (5-0) مللتر من كبريتات الهيدرازين وحجوم مكملة الى 5 مللتر من العامل المؤكسد  $\text{FeCl}_3$  وبتراكيز  $1.925 \times 10^{-3}$  مولاري لكل منهما ثم اضيفت الحجوم المثلى من Triton X-100 والكاشف  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ، واكمل الحجم الى 25 مللتر بالماء المقطر في قنينة حجمية وانتظار لمدة نصف ساعة ثم قيس الامتصاص لكل انموذج مقابل محلوله الصوري والنتائج موضحة بالشكل رقم (3).



الشكل (3): يبين شكل المنحني الناتج باستخدام طريقة التغيرات المستمرة لتفاعل (HS:Fe<sup>+3</sup>)

يلاحظ من الشكل (3) ان النسبة المولية للتفاعل Fe<sup>+3</sup>:HS كانت 4:1 وعليه يكون

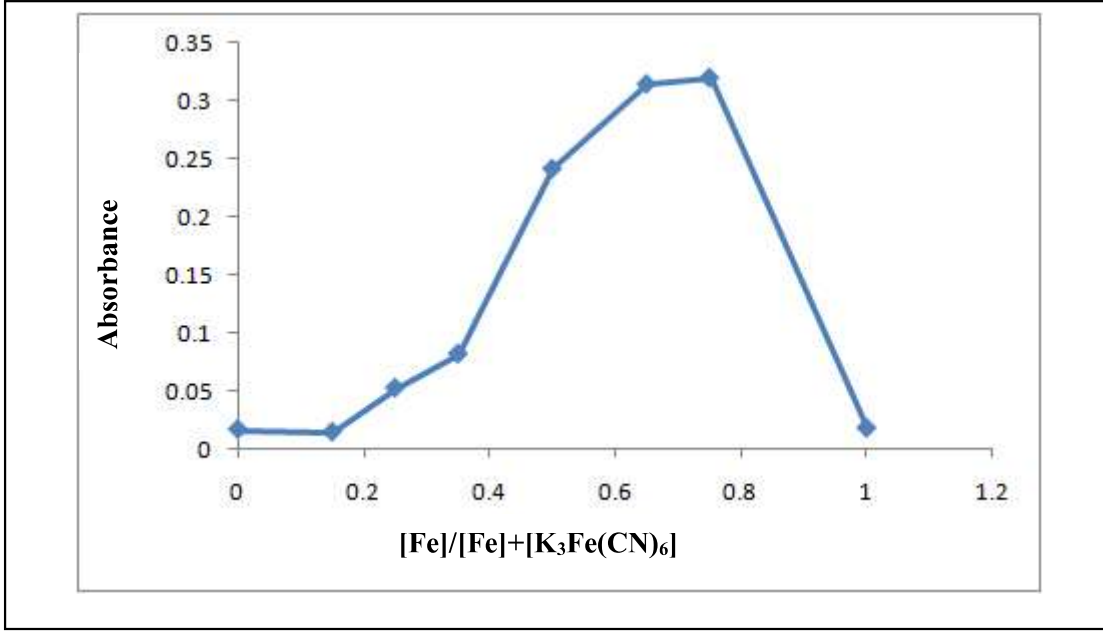
التفاعل المقترح متوافق مع المعادلة الاتية :



وبنفس الطريقة حضرت محاليل تحتوي على حجوم مختلفة من محاليل ذات تراكيز

متساوية (1.925 × 10<sup>-3</sup>) مولاري من كل من كبريتات الهيدرازين والحديد الثلاثي والكاشف فيري

سيانيد البوتاسيوم ويبين الشكل (4) طريقة جوب لمعقد (الكاشف - Fe<sup>+2</sup>)



الشكل (4) : يبين شكل المنحني الناتج باستخدام طريقة التغيرات المستمرة للمعقد

(Reagent:Fe<sup>+2</sup>)

يلاحظ من الشكل اعلاه ان النسبة المولية لمعقد (Fe<sup>+2</sup>- الكاشف) كانت 1:1 والصيغة

المقترحة للمعقد الناتج: KFe[Fe(CN)<sub>6</sub>].

وللتحقق من النسبة طبقت طريقة النسب المولية (Molaration) تم تحضير محاليل

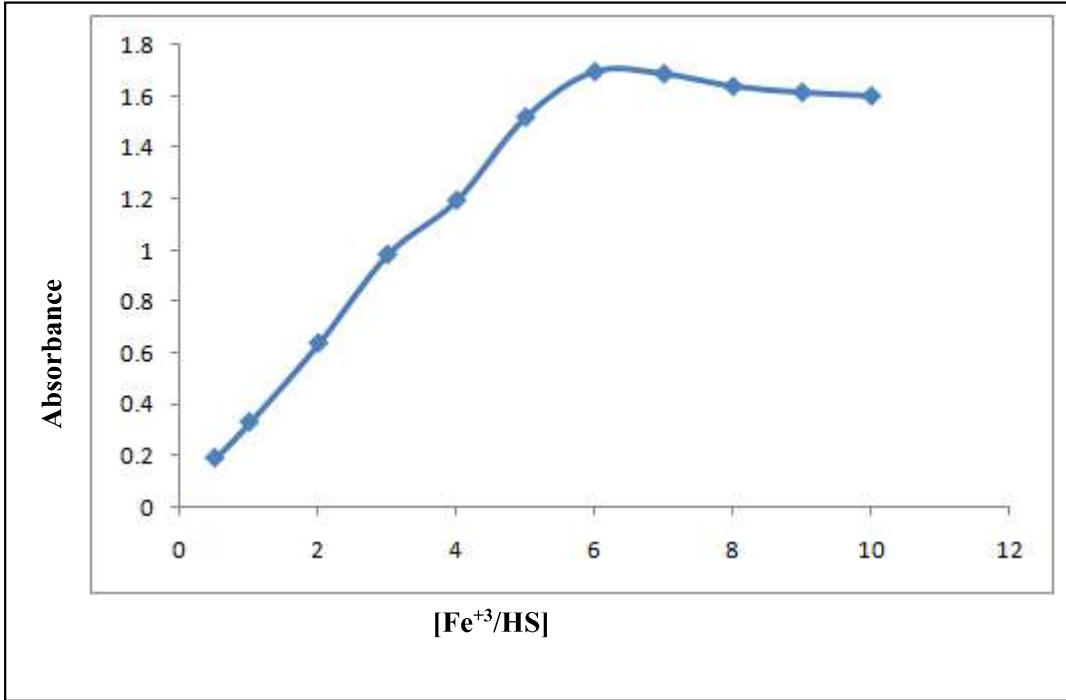
بنفس التركيز (1.925 × 10<sup>-3</sup>) مولاري لكل من كبريتات الهيدرازين وايون الحديد الثلاثي ثم

اضيف حجم 1 مللتر من كبريتات الهيدرازين الى مجموعة القناني الحجمية سعة 25 مل واضيف

اليه حجوم مختلفة من 0.5-10 مل من العامل المؤكسد وبعد اضافة الكميات المثلى من

Triton ×-100 والكاشف تم تخفيف المحاليل بالماء المقطر الى حد العلامة وبعد ذلك قيس

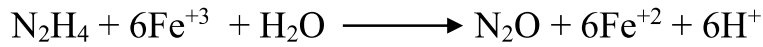
الامتصاص لكل نموذج مقابل محلوله الصوري. اعطت نسبة 6:1 كما مبين في الشكل رقم(5) .



الشكل (5) : يبين شكل المنحني الناتج باستخدام طريقة النسب المولية

عندما تكون طريقة النسب المولية المطبقة تعطي نسبة 6:1 سوف نحصل على المعادلة

المقترحة الآتية لهذا النوع من التفاعل :



## 7.2 ثابت استقرار الناتج المتكون:

تم حساب ثابت الاستقرار للمعدن الناتج من تفاعل كبريتات الهيدرازين مع ايون الحديد الثلاثي بنسبة 4:1 وذلك بتحضير محاليل تحتوي على نسب مولية (1) من كبريتات الهيدرازين و (4) من ايون الحديد الثلاثي وقيس امتصاص الناتج (As) ثم قيس امتصاص محاليل تحوي نفس الكمية من كبريتات الهيدرازين وزيادة من ايون الحديد الثلاثي والتي يعبر عنها بالقيمة (Am) ، وبعد ذلك طبقت العلامة الاتية :

$$K = \frac{1-\alpha}{256\alpha^5 C^4}$$

اذ ان :

$K =$  ثابت الاستقرار

$C =$  التركيز المولاري لكبريتات الهيدرازين والذي يساوي التركيز النهائي للناتج

$\alpha =$  درجة التفكك ويتم حسابها بتطبيق المعادلة الاتية:

$$\alpha = \frac{Am-As}{Am}$$

جدول (11): يبين ثابت الاستقرارية

ml of HS (250µg/ml HS)	Absorbance		A	K, M <sup>-4</sup>
	As	Am		
1	0.0593	0.2024	0.7070	4.7 × 10 <sup>12</sup>
1.5	0.3107	0.4246	0.268	0.15 × 10 <sup>12</sup>
2	0.5101	0.5752	0.1132	1.36 × 10 <sup>13</sup>

من النتائج المبينة في الجدول اعلاه ، يتضح ان قيمة درجة التفكك تعتمد على التركيز مما يشير الى ان الاستقرارية الترموداينميكية (غير قوية).

## 8.2 تأثير المذيبات العضوية:

تمت دراسة تأثير عدد من المذيبات العضوية على الخواص الطيفية للنواتج الملون المتكون وذلك بتخفيف المحاليل بعدد من المذيبات العضوية بدلاً من الماء، ثم تم قياس شدة الامتصاص لهذه المحاليل مقابل المحلول الصوري لها، والنتائج المستحصلة موضحة في الجدول رقم (12).

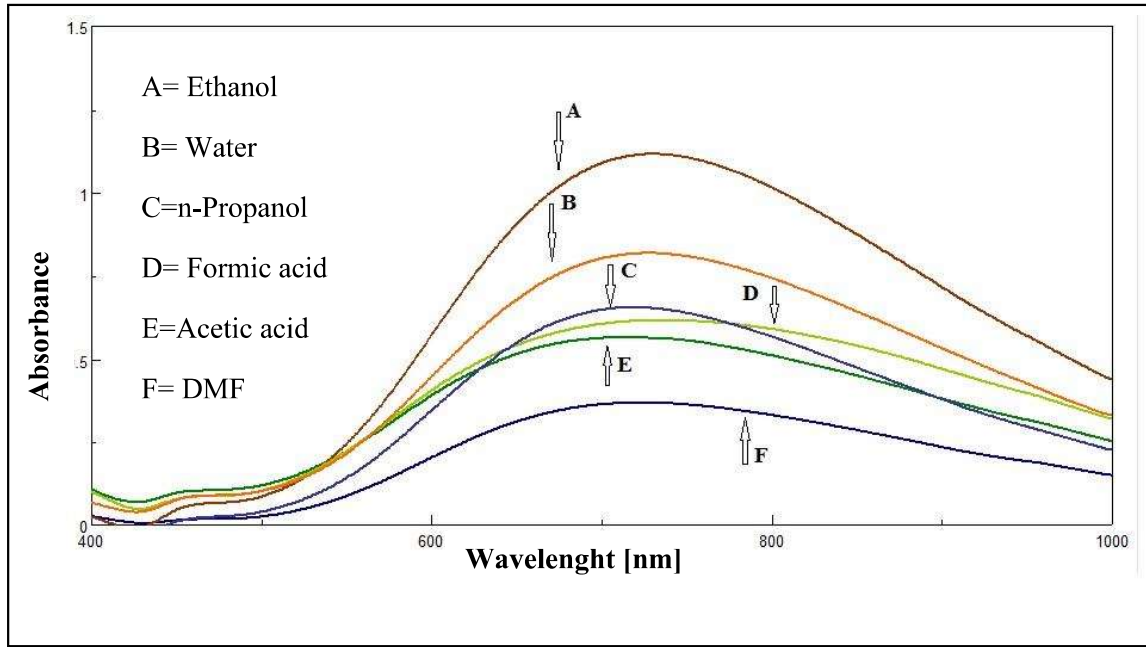
جدول رقم (12) : الخواص الطيفية للنواتج المتكون في مذيبات مختلفة

Solvent	A	$\lambda_{\max}$ ,nm	$\epsilon(1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}) \times 10^{-3}$
Acetic acid	0.5605	730	7.2
n-Propanol	0.6510	730	8.4
Acetone	Turbid	----	----
Formic acid	0.6142	730	7.9
Ethanol	1.1146	730	14.5
Methanol	Turbid	----	----
DMF	0.3669	730	4.7
Water	0.7723	730	10.1

يلاحظ من النتائج في الجدول اعلاه ان مذيب الايثانول اعطى اعلى امتصاصية ، الا ان

استخدام الماء كمذيب استقبلي لتوفره ورخص ثمنه وعدم سميته. والشكل (6) يبين اطياف

الامتصاص للمعقد في المذيبات العضوية



الشكل (6): تأثير عدد من المذيبات على طيف الامتصاص للنتائج الملون المتكون

## 9.2 تأثير المتداخلات:

لغرض معرفة انتقائية الطريقة وامكانية تطبيقها ، تمت دراسة تأثير تداخل عدد من المضافات، وفي هذه الدراسة تمت اضافة كميات مختلفة من المتداخلات الى (250  $\mu\text{g}$ ) من محلول الهيدرازين في قناني حجمية سعة (25 مل) مع اضافة بقية مكونات التفاعل بالكميات المثلى والتسلسل المعتمد ، ثم تقاس الامتصاصية عند (730 نانوميتر) وتقارن هذه النتائج مع المحلول القياسي الذي لا يحتوي على اية كمية من المتداخلات والنتائج المبينة في الجدول (13).

جدول رقم (13): تأثير المتداخلات على استعادة 250 مايكروغرام من الهيدرازين

Foreign compound	Recovery % of 250 µg HS/ µg foreign compound present			
	25 µg	50 µg	100 µg	500 µg
Sodium chloride	82.1	78.7	76.5	25.2
Sodium nitrate	84.03	83.7	79.3	70.4
Sodium nitrite	79.5	75.3	73.0	0.93
Potassium perchlorate	84.3	83.4	80.1	74.6
Sodium sulphate	89.5	80.3	76.2	7.5
Hydroxylamine-hydrochloride	93.4	120.3	128.0	133.6
Sodium persulphate	94.1	93.5	89.3	0.69
Boric acid	83.3	80.6	79.2	73.6
Magnesium sulphate	95.1	94.7	88.0	11.66
Ammonium chloride	52.3	62.8	73.2	75.8
Calcium sulphate	94.8	92.9	88.2	23.5
Manganese chloride	99.8	98.8	96.1	91.9
Glucose	86	79.5	73.0	4.0
Sucrose	84.4	84.0	75.0	72.0
Urea	81.2	77.0	74.1	38.6
Thiourea	80.5	83.6	91.0	93.0
Glycerol	99.6	98.6	98.3	92.8
phenylhydrazine	116.7	118.8	119.8	159.4

يلاحظ من النتائج في الجدول السابق ان بعض المركبات تتداخل ايجابياً كما في (phenylhydrazine,hydroxylamine hydrochloride) والآخرى سلبي كما في كثير من المركبات المدروسة. لذا عند تقدير الهيدرازين يجب فصله اولاً ثم اجراء عملية التقدير لتلافي تأثير المتداخلات.

## 10.2 تطبيق الطريقة:

تم تطبيق الطريقة المقترحة لتقدير الهيدرازين في نماذج مائية مختلفة مثل ماء الحنفية وماء النهر(نهر دجلة، منطقة الرشيدية) وماء البحر (البحر المتوسط) والنتائج مبينة في الجدول ادناه:

جدول رقم (14) نتائج تطبيق الطريقة على انواع من المياه

Sample	ml of sample	Recovery , (%)
Tap water	1	66.3
	3	1.4
	5	1.3
	10	0.4
River water	1	64.3
	3	1.1
	5	0.79
	10	0.07
Sea water	1	4.5
	3	1.1
	5	0.7
	10	0.6

من النتائج في الجدول اعلاه يلاحظ ان الطريقة لايمكن تطبيقها مباشرة لتقدير الهيدرازين

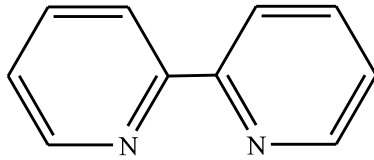
مالم تسبق بخطوة فصل للمركب المعني عن بقية مكونات النموذج .

## 11.2 الاستنتاجات:

تبين من خلال الدراسة لتقدير الهيدرازين بشكل غير مباشر بطريقة الاكسدة والاختزال المتبوعة بالتقدير الطيفي انها تمتاز بالدقة فضلا عن كونها طريقة سهلة وسريعة، اذ تعتمد على اختزال ايون الحديد الثلاثي بوساطة الهيدرازين الى ايون الحديد الثنائي ثم مفاعلة الحديد الثنائي مع الكاشف فيري سيانيد البوتاسيوم لينتج معقدا مستقرا ذا لون ازرق واعطي اعلى امتصاص عند طول موجي قدره 730 نانوميتر وكانت حدود قانون بير للطريقة المقترحة في مدى من التراكيز (25-550) مايكروغرام/25 مل أي (1-22) جزء لكل مليون . اما قيمة معامل الامتصاص المولاري فكانت  $1.95 \times 10^3$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> ودلالة ساندل كانت 0.0667 مايكروغرام.سم<sup>-2</sup> ، اما حد الكشف للطريقة فكان 0.356 مايكروغرام/مل وحد التقدير 1.18 مايكروغرام/مل ومعدل قيم الانحراف النسبي القياسي (RSD) كانت  $\pm 0.2\%$  اعتمادا على مستوى التركيز ، وهذا يعني ان الطريقة المقترحة ذات دقة وحساسية جيدة.

### 1.3 المقدمة

يعد كاشف 2',2 - ثنائي البريديل احد المركبات العضوية غير المتجانسة والتي تحتوي على حلقتين من البريدين مرتبطة في الموقع 2',2 على كل حلقة ويمتلك المركب الصيغة التالية (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) ، ويكون 2',2 - ثنائي البريديل عادة مركباً صلباً ذا لون ابيض قليل الذوبان في الماء ولكنه قابل للذوبان في المذيبات العضوية ويبلغ وزنه الجزيئي 156.19 غم/مول ودرجة انصهاره (69 - 71 ° م ) وتوجد ستة متشكلات (isomer) لمركب 2,2 - ثنائي البريديل<sup>(71)</sup> والصيغة التركيبية له :

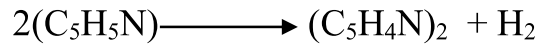


**M.wt=156.19 g/mole**

#### 2,2'-bipyridyl

يحضر الكاشف 2',2- ثنائي البريديل بواسطة تفاعل ازالة الهيدروجين

dehydrogenation للبريدين باستخدام (Raneynickel) حسب المعادلة التالية<sup>(72)</sup>:



ويرتبط 2',2- ثنائي البريديل كليكاند مخلبي ليكون معقدا مع العديد من الايونات

الانتقالية مثل الروثونيوم (Ruthenium) وايضا يكون معقدا مع البلاتين (Platinum)<sup>(73)</sup>

وكذلك يعد 2',2- ثنائي البريديل من اهم الكواشف التي تعطي لونا احمر في المحاليل المائية

عند تفاعله مع الحديد الثنائي  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{+2}$  في المدى الواسع من الدالة الحامضية<sup>(74)</sup> (2-9)

ويكون هذا الكاشف ذا حساسية جيدة ويعطي امتصاصا مولاريا  $8.3 \times 10^3$  عند الطول

الموجي 522 لمعقده مع الحديد الثنائي<sup>(75)</sup>، وكما ان للكاشف استخدامات اخرى منها<sup>(76)</sup>:

1. يستخدم في التحفيز لمعقدات العناصر الانتقالية.
2. يستخدم بشكل واسع في الكيمياء الضوئية.
3. كذلك يدخل في عملية تحضير بعض المركبات العضوية.

### معقدات 2,2'-ثنائي البريديل (Tris-bipy complexes)

تمتص المعقدات التي يكونها الكاشف 2,2' - ثنائي البريديل بشدة في المنطقة المرئية من الطيف والانتقالات الالكترونية في مثل هذا النوع تعود الى انتقال الشحنة (Charge transfer) من الفلز الى الليكاند وتكون هذه المعقدات المتكونة موجودة على شكل ثلاثة جزيئات من ثنائي البريديل مرتبطة مع الايون الفلزي وتكتب عادة بالشكل الاتي:

$[M(bipy)_3]^{+n}$  (M<sup>+n</sup>=metal ion, Cr, Fe, Co, Ru, Rh) وتكون هذه المعقدات على شكل ثماني السطوح<sup>(77)</sup>.

ولأهمية هذا الكاشف فقد تم استخدامه على سبيل المثال في العديد من التطبيقات، اذ تم استخدامه كاشفا حساسا في تقدير مركب الداى بنزازبين (dibenzazepin) والذي يستخدم دواء مضادا للكآبة (antidepressant) واعتمدت الطريقة الطيفية في تقديره على اجراء تفاعل ما بين العقار المذكور والحديد الثلاثي Iron (III) والذي لاحقا بعد اختزاله سوف يتفاعل مع

كاشف الـ 2,2'-ثنائي البريديل في الوسط الحامضي (باستخدام حامض الخليك) ليعطي لوناً وردياً عند طول موجي قدره 530 نانوميتر ، ويكون اللون مستقراً لمدة 3-4 ساعات عند درجة حرارة المختبر<sup>(78)</sup> . ونظراً لإمكانية متابعة تفاعل الحديد مع الكاشف طيفياً فقد استخدم هذا التفاعل والمعقد الناتج في تقدير عقار الـ etodac في الاقراص الدوائية<sup>(79)</sup> ، وكذلك تقدير كل من المركبات famotidine و dihiazene-HCl و trazodoone-HCl بشكلهم الحر او في مستحضراتهم الصيدلانية<sup>(80)</sup>، كذلك تم استخدام الكاشف في تقدير مركب السالبيوتامول<sup>(81)</sup>، فضلاً عن العديد من التطبيقات العملية<sup>(82)</sup>.

وقد تمكن الباحث Raja<sup>(83)</sup> وجماعته من تقدير bromhexine.HCl في مستحضراته الصيدلانية بطريقتين طيفيتين: اعتمدت احدهما على اكسدة المركب الدوائي بواسطة كلوريد الحديدك بواسطة التسخين في حمام مائي بدرجة 100°م لمدة 20 دقيقة ومن ثم قياس امتصاص معقد الحديد الثنائي الناتج مع الكاشف 2,2' -ثنائي البريديل والذي يتناسب خطياً مع تركيز الدواء ضمن تراكيز 5-25 مايكروغرام . ملتر<sup>-1</sup> .

استطاع الباحث Prashanthi<sup>(84)</sup> وجماعته من تقدير tolperisone في مستحضراته الصيدلانية بطريقة الاكسدة بالحديد الثلاثي مع التسخين في حمام مائي الى درجة 90°م ولمدة 45 دقيقة، بعدها يقاس امتصاص المعقد الناتج ما بين ايون الحديد الثنائي وكاشف 2,2' -ثنائي البريديل الذي يتناسب مع تركيز الدواء في المحلول.

قدر الباحث Sekaran<sup>(85)</sup> وجماعته عقار ezetimibe في مستحضراته الصيدلانية بالاعتماد على اكسدنه بكلوريد الحديدك في حمام مائي بدرجة 65°م ولمدة ربع ساعة، ثم يقاس

امتصاص المعقد المتكون ما بين ايون الحديد الثنائي وكاشف 2,2' - ثنائي البريديل عند الطول الموجي 530 نانوميتر .

تمكن الباحث Al-obedi<sup>(86)</sup> من تقدير الفنيل فرين هيدروكلورايد في مستحضراته الصيدلانية بطريقة طيفية اعتمدت على اكسدة المركب الدوائي بواسطة الحديد الثلاثي في درجة حرارة 80 °م ولمدة 40 دقيقة وبوجود الكاشف 2,2'-ثنائي البريديل يتكون المعقد مع الحديد الثنائي الناتج من التفاعل الذي يقاس له الامتصاص عند الطول الموجي 521 نانوميتر .

استطاع الباحثان Bashir و Majid<sup>(87)</sup> من تقدير الهيدوكسي يوريا في الكبسول بطريقة طيفية حساسة اعتمدت على اختزال ايون الحديد الثلاثي بواسطة الهيدروكسي يوريا الى ايون الحديد الثنائي والذي بدوره يتفاعل مع الكاشف 2,2' - ثنائي البريديل في وسط مائي ذي دالة حامضية (2.6) في درجة حرارة الغرفة لتكوين معقد احمر-وردي له اعلى امتصاص عند الطول الموجي 522 نانوميتر .

قدر الباحث Pasha<sup>(88)</sup> المركب الدوائي erythromycin Stearate في مستحضراته الصيدلانية بطريقة طيفية اعتمدت على تكوين معقد وردي اللون عن طريق تفاعل الدواء مع كلوريد الحديدك والكاشف 2,2' - ثنائي البريديل .

تمكن الباحثان Agrawal و Shivramchandva<sup>(89)</sup> من تقدير diclofenac sodium في الاقراص الدوائية بطريقة طيفية، يتم في الخطوة الاولى اختزال ايون الحديد الثلاثي بواسطة الدواء مع التسخين، اما الخطوة الثانية فتشمل تفاعل الحديد الثنائي والكاشف 2,2' - ثنائي البريديل لتكوين معقد ملون له اعلى امتصاص عند الطول الموجي 520 نانوميتر .

استطاع الباحث Pourezza<sup>(90)</sup> وجماعته من تقدير تركيز الحديد الثنائي في المياه واقراص الفيتامينات المتعددة ونماذج من نبات السبيناخ بطريقة طيفية اعتمدت على تركيز ايونات الحديد الثنائي باستخدام طور صلب مكون من Silica gel polyethyleneglycol (Silica-PEG) بوصفها مادة ممتزة. بعد ذلك يتم استعادة الحديد الثنائي على شكل معقد مع الكاشف 2',2 - ثنائي البريديل ، ثم يتم تطهيره بواسطة استخدام طور متحرك يتكون من مزيج حامض الكبريتيك والاسيتون بنسبة 2:1 بعدها يقاس امتصاص المحلول الملون الناتج عند الطول الموجي 518 نانوميتر .

ويتضمن العمل الحالي تطوير طريقة طيفية لتقدير الهيدرازين، وتعتمد الطريقة على اختزال ايون الحديد (III) الثلاثي بواسطة الهيدرازين الى ايون الحديد الثنائي (II) ثم مفاعلة الاخير مع الكاشف 2',2 - ثنائي البريديل ليكون معقداً ملوناً يمكن متابعته طيفياً.

### 2.3 الجزء العملي :

#### 1.2.3 الاجهزة المستخدمة :

تم اجراء القياسات الطيفية بواسطة جهاز المطياف ذي الشعاع المزدوج نوع (Japan) (JASCO 630 double beam UV-visible spectrophotometer) واستخدمت خلايا من الكوارتز ذات مسار ضوئي مقداره 1 سم. وقيست الدالة الحامضية للمحاليل باستخدام جهاز قياس الدالة الحامضية نوع (HANA Instruments pH 211 microprocesser pH meter) وتم استخدام ميزان حساس نوع (ANDHR-200) لعملية الوزن.

### 2.2.3 الكواشف والمواد الكيماوية المستخدمة:

كانت جميع المواد الكيماوية والكواشف التحليلية المستخدمة على درجة عالية من

النقاوة.

### 3.2.3 محاليل المواد المستخدمة:

- محلول كبريتات الهيدرازين القياسي (1000 مايكرو غرام/مللتر)

حضر هذا المحلول بإذابة (0.1000 غم) من كبريتات الهيدرازين في 100 مللتر من

الماء المقطر باستخدام قنينة حجمية وتم حفظه في قنينة معتمة محكمة الاغلاق وكان المحلول

مستقراً لمدة شهرين على الاكثر.

- محلول الهيدرازين العامل (250 مايكروغرام/ مللتر)

حضر هذا المحلول بتخفيف (25 مللتر) من المحلول القياسي الى (100 مللتر)

بالماء المقطر في قنينة حجمية وتم حفظه في قنينة معتمة ويبقى مستقراً لمدة (15 يوماً).

- المحلول المنظم (pH 2.9)

حضر هذا المحلول بإذابة (0.082 غم) من خلات الصوديوم بتركيز ( $1 \times 10^{-2}$  مولاري)

بالماء المقطر وخفف الحجم الى (100 مللتر) في قنينة حجمية.

- محلول الكاشف 2',2 - ثنائي البريديل ( $1 \times 10^{-2}$  مولاري) :

حضر هذا المحلول ( $1 \times 10^{-2}$  مولاري) بإذابة (0.156 غم) من الكاشف (المجهز من شركة ABCRGmbH & Co.KG) في 2 ملتر من الايثانول ثم اكمل الحجم الى (100 ملتر) بالماء المقطر في قنينة حجمية، وكان هذا المحلول مستقرًا لمدة اسبوع.

- محلول ايون الحديد الثلاثي ( $1 \times 10^{-1}$  مولاري) :

حضر هذا المحلول بإذابة (4.822 غم) من كبريتات الحديدك الامونياكي  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  المجهز من شركة (Dehaen AG-Riedel) في الماء المقطر الحاوي على عشر قطرات من حامض الكبريتيك المركز وخفف الحجم الى (100 ملتر) في قنينة حجمية وتم حفظه في قنينة معتمة.

- محاليل المتداخلات (1000 مايكروغرام/ملتر):

تم تحضير هذه المحاليل بإذابة (0.1 غم) من كل مادة في (100 ملتر) من الماء المقطر باستخدام قنينة حجمية .

### 3.3 النتائج والمناقشة:

تم استخدام (250 مايكروغرام/مللتر) من كبريتات الهيدرازين في حجم نهائي (25 مللتر) للتجارب اللاحقة وتم قياس الامتصاص للمحاليل مقابل المحلول الصوري.

#### 1.3.3 مبدأ الطريقة :

تتضمن الطريقة الطيفية المطورة الحالية خطوتين اساسيتين هما:

**الخطوة الاولى :** تعتمد على تفاعل الاكسدة والاختزال بين الهيدرازين وايون الحديد الثلاثي الذي يختزل الى ايون الحديد الثنائي بوساطة مركب كبريتات الهيدرازين.

**الخطوة الثانية:** تتضمن تفاعل ايون الحديد الثنائي الناتج مع الكاشف 2,2' - ثنائي البريديل فيتكون معقد ذو لون احمر-وردي والذي يعطي اعلى امتصاص عند الطول الموجي 523 نانوميتر، وتم تثبيت هذا الطول الموجي في التجارب اللاحقة.

#### 2.3.3 دراسة الظروف المثلى للتفاعل:

تمت دراسة تأثير مختلف الظروف المؤثرة في امتصاص المعقد المتكون من تفاعل ايون الحديد الثنائي الناتج مع الكاشف 2,2' - ثنائي البريديل في المحلول المائي .

#### 1.2.3.3 تأثير الدالة الحامضية:

لغرض تحديد الدالة الحامضية المثلى للحصول على تفاعل بين ايون الحديد الثنائي  $Fe(II)$  والكاشف 2,2' - ثنائي البريديل ولتكوين معقد ملون ومستقر ذو امتصاصية عالية، فقد

حضرت المحاليل بدوال حامضية مختلفة وذلك بإضافة حجوم مختلفة من محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز (0.01 مولاري) ومحلول خلات الصوديوم بتركيز (0.01 مولاري) الى مزيج التفاعل واكمل الحجم الى (25 مللتر) بالماء المقطر واجريت قياسات الامتصاصية لكل محلول مقابل محلوله الصوري عند الطول الموجي 523 نانوميتر ثم قيست الدالة الحامضية لكل محلول وكما مبين في الجدول (15) ، اعيدت التجربة السابقة نفسها ولكن باستخدام محلول خلات الصوديوم بتركيز (0.01 مولاري) بدلاً من حامض الهيدروكلوريك ودونت النتائج في الجدول (16).

جدول رقم (15) تأثير اضافة الحامض على امتصاصية المعقد المتكون

ml of 0.01 M HCl solution	Absorbance		pH
	Sample vs. blank	Blank vs. water	
0	0.5560	0.1203	2.9
1	0.3371	0.1237	2.85
1.5	0.2590	0.1246	2.83
2	0.2541	0.1247	2.81
3	0.2465	0.1182	2.76
4	0.26866	0.1167	2.73
5	0.2414	0.1248	2.68

يلاحظ في الجدول (15) ان اضافة الحامض ادى الى نقصان في قيمة الامتصاص للمعقد المتكون لذلك تم استبعاد اضافته في التجارب اللاحقة. والجدول التالي يبين تأثير اضافة كميات مختلفة من خلات الصوديوم الى مزيج التفاعل.

جدول رقم (16) تأثير اضافة خلات الصوديوم على امتصاصية المعقد المتكون

ml of 0.01 M CH <sub>3</sub> COONa solution	Absorbance		pH
	Sample vs. blank	Blank vs. water	
1	0.5943	0.0901	2.9
2	0.5745	0.0945	2.9
3	0.5598	0.0957	2.92
4	0.5560	0.0884	2.92
5	0.6113	0.1030	2.95
6	0.6438	0.1106	2.95
7	0.6764	0.1066	2.98

يلاحظ من الجدول رقم (16) ان اضافة خلات الصوديوم تعطي امتصاصية جيدة وافضل من حامض الهيدروكلوريك ونفس pH المحلول .

ولضبط الدالة الحامضية والحفاظ عليها عند 2.9 لمحلول خليط التفاعل فقد تم تحضير عدد من المحاليل المنظمة المختلفة ذات دالة حامضية 2.9 ودراسة تأثيرها على الامتصاصية وكانت المحاليل الممتازة هي:

Glycine-HCl (B<sub>2</sub>), KHphthalate-HCl(B<sub>1</sub>), Citric acid-NaOH(B<sub>3</sub>), Formic acid-NaOH(B<sub>4</sub>).

والجدول رقم(17) يوضح تأثير المحاليل المنظمة بكميات مختلفة على شدة اللون والدالة الحامضية لخليط التفاعل النهائي.

جدول رقم (17) تأثير المحاليل المنظمة على خليط التفاعل

ml of buffer solution	Absorbance /ml of buffer solution added			
	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>
1	0.3327	0.3359	0.0864	0.3303
2	0.3076	0.3772	0.0587	0.2848
3	0.2803	0.3733	0.0031	0.2748
5	0.2319	0.3105	-0.1824	0.3305
7	0.2217	0.3309	-0.1050	0.3560
9	0.2213	0.3332	-0.1018	0.3453
Final pH	(3.0-2.8)	(3.0-2.8)	(3.04-2.89)	(3.0-2.8)

من النتائج الموضحة في جدول رقم (17) يلاحظ ان استخدام المحاليل المنظمة بدلا من خلاات الصوديوم ليس لها اي تأثير في زيادة حساسية الطريقة لذلك استبعد استخدامها في التجارب اللاحقة .

يلاحظ من الجدول رقم (16) ان خلاات الصوديوم تعطي افضل امتصاصية مقارنة ببقية المحاليل وقد تم اختيار (4 مللتر) في التجارب اللاحقة وذلك لإعطائه قيمة امتصاصية عالية للأنموذج واقل قراءة للمحلول الصوري .

### 2.2.3.3 تأثير تسلسل اضافة خلاات الصوديوم :-

يبين الجدول رقم (18) تسلسل اضافة خلاات الصوديوم على الامتصاص

الجدول رقم (18) تأثير تسلسل اضافة خلاات الصوديوم

	Order	Abs. sample vs. blank	Abs. sample vs. blank
I	HS+SA+Fe+R+DW	0.5532	0.0806
II	HS+Fe+SA+R+DW	0.5316	0.1553
III	HS+Fe+R+SA+DW	0.5461	0.0853

حيث ان

HS= Hydrazin sulphate

SA= Sodium acetate

R= Reagent

Fe= Iron III Solution

اعتمادا على النتائج المبينة في الجدول (18) تم اعتماد التسلسل الاول للاستخدام في

التجارب اللاحقة لأنه اعطى افضل امتصاصية للأنموذج .

### 3.2.3.3 تأثير كمية العامل المؤكسد (ايون الحديد الثلاثي) :-

تمت دراسة حجوم مختلفة (1-10) ملتر من العامل المؤكسد . (ايون الحديد الثلاثي)

بتركيز  $10^{-1} \times 1$  مولاري على امتصاصية المحاليل الحاوية على كميات مختلفة من كبريتات

الهيدرازين والنتائج مبينة في الجدول رقم (19)

جدول رقم (19) تأثير كمية العامل المؤكسد على الامتصاص .

ml of oxidant ( $1 \times 10^{-1} M$ ) solution	Absorbance / $\mu g$ of HS in 25 ml						
	50	100	250	500	1000	Blank	R <sup>2</sup>
1	0.1815	0.2458	0.5378	0.9435	1.7588	0.1911	0.9994
3	0.1317	0.2383	0.4721	0.6393	1.0321	0.0901	0.971
5	0.1159	0.2166	0.4382	0.6502	1.0294	0.0791	0.9753
7	0.0289	0.1162	0.1994	0.3217	0.6494	0.1010	0.9909
10	0.0499	0.0877	0.1498	0.2326	0.3426	0.0816	0.9701

يوضح الجدول رقم (19) ان حجم 5 ملتر من العامل المؤكسد كان الامثل وعليه استخدم في التجارب اللاحقة على الرغم من ان 1 ملتر من العامل المؤكسد اعطى قيمة لـ  $R^2$  (Determination coefficient) افضل مما عند 5 ملتر الا ان الاخير تم اختياره في التجارب اللاحقة كون امتصاصية المحلول الصوري له اقل .

### 4.2.3.3 تأثير كمية الكاشف 2,2' - ثنائي البريديل:-

تمت دراسة تأثير حجوم مختلفة (1-10) ملتر من الكاشف بتركيز ( $1 \times 10^{-2}$  مولاري) على امتصاصية المحاليل الحاوية على حجوم مختلفة من كبريتات الهيدرازين (250 مايكروغرام /ملتر) والنتائج مبينة في الجدول (20)

### جدول رقم (20) : تأثير كمية الكاشف

ml of reagent ( $1 \times 10^{-2}$ M) solution	Absorbance / $\mu$ g of HS						
	50	100	250	500	100	Blank	$R^2$
1	0.0099	0.0184	0.0404	0.0604	0.0956	0.0738	0.9734
3	0.0921	0.1963	0.3006	0.5008	0.8726	0.0923	0.9932
5	0.1841	0.2118	0.4009	0.6888	1.1858	0.1477	0.9988
7	0.2568	0.3562	0.6259	1.0089	1.6871	0.1556	0.9962
10	0.3216	0.4648	0.8991	1.5002	2.7654	0.2593	0.9932

يوضح الجدول اعلاه ان حجم 3 ملتر اعطى قيمة قليلة للمحلول الصوري وكمية جيدة  
 للـ  $R^2$  وعليه استخدم في التجارب اللاحقة .

### 5.2.3.3. تأثير زمن اختزال الحديد الثلاثي على امتصاص الناتج :-

تمت دراسة تأثير الزمن اللازم لإتمام عملية الاكسدة اذ تركت المحاليل بعد اضافة  
 محلول خلات الصوديوم ومحلول العامل المؤكسد الى محلول كبريتات الهيدرازين لأوقات زمنية  
 مختلفة وتم بعد ذلك اضافة محلول الكاشف ثم قيست امتصاصية الانموذج ضد المحلول  
 الصوري والنتائج موضحة في الجدول رقم (21A)

جدول رقم (21A) تأثير زمن اختزال الحديد الثلاثي على الامتصاص

Time /min	Absorbance
Immediately	0.5563
5	0.5502
10	0.5560
20	0.5574
30	0.5572

يلاحظ من النتائج المبينة في الجدول اعلاه ان الفروقات بين الامتصاصية للمحلول عند  
 ازمان مختلفة كانت قليلة لذلك تم اعتماد الاضافة المباشرة بدون زمن يذكر في التجارب اللاحقة

كذلك تمت دراسة تأثير الزمن بعد اضافة محلول الكاشف الى محلول كبريتات الهيدرازين

ومحلول العامل المؤكسد . والنتائج مبينة في جدول رقم ( 21B )

جدول رقم ( 21B ) تأثير زمن اضافة الكاشف على الامتصاص

Time /min	Absorbance
Immediately	0.5563
5	0.5539
10	0.5534
20	0.5625
30	0.5641

وقد استخدم الاضافة مباشرة بدون ترك زمن لإضافة الكاشف.

### 6.2.3.3. تأثير درجة الحرارة وزمن التفاعل

تمت دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة والزمن اللازم لإتمام عملية اختزال ايونات

الحديد الثلاثي  $Fe^{+3}$  الى الحديد الثنائي  $Fe^{+2}$  واعطاء اعلى امتصاص للمعقد المتكون وذلك

باستخدام حمام مائي بدرجات حرارية مختلفة ولفترات زمنية مختلفة ، بعدها تركت المحاليل

بدرجة حرارة الغرفة لمدة 10 دقائق لتبرد بعد ذلك . خففت المحاليل بالماء المقطر وقيس

الامتصاص لكل محلول مقابل محلوله الصوري وكما مبين في الجدول رقم (22).

جدول (22) : تأثير درجة الحرارة وزمن التفاعل

Temperature °C	Absorbance / Standing time (min)*					
	10	20	30	40	50	60
R.T**	0.0026	0.0045	0.0081	0.0101	0.0102	0.0134
30	0.0506	0.0616	0.0699	0.1568	0.1610	0.2368
40	0.1312	0.1779	0.2099	0.3119	0.3186	0.3841
50	0.2690	0.3157	0.3398	0.4125	0.4312	0.5324
60	0.3256	0.4814	0.5563	0.5591	0.5642	0.5690
70	0.4027	0.4931	0.5065	0.5241	0.5631	0.5661

\*بعدها تترك المحاليل لمدة 10 دقائق لتبرد ثم تخفف الى العلامة بالماء المقطر ويقاس الامتصاص بعد ذلك .

$$R.T^{**} = (20 \pm 1) C$$

يلاحظ من نتائج الجدول (22) ان تفاعل الهيدرازين مع ايونات الحديد الثلاثي يكون بطيئاً في درجة حرارة الغرفة وتزداد سرعة التفاعل بزيادة درجة الحرارة بحيث يحصل على امتصاص جيد عند درجة حرارة (60 م°) وبزمن قدره (30 دقيقة) لذلك تم اختيارهما للتجارب اللاحقة .

### 7.2.3.3 . تأثير المواد الفعالة سطحياً :

المواد الفعالة سطحياً هي مواد شبه غروية وهي عبارة عن جزيئات كبيرة تتكون من جزيئين جزء قطبي (يألف الماء) وجزء غير قطبي (لا يألف الماء) . وقد استخدمت هذه المواد

في الكميات التحليلية بشكل رئيسي في استحداث طرائق طيفية لتقدير كميات مايكروغرامية من الايونات الفلزية ، اذ ان اضافة المواد الفعالة سطحيا يمكن ان تعمل على خفض الدالة الحامضية التي يتكون عندها المعقد وتعمل ازاحة حمراء لحزمة الامتصاص وتعمل على زيادة الحساسية وزيادة في قابلية ذوبان المركبات العضوية في الماء وتستخدم عاملا مساعدا لعدد من التفاعلات وكذلك تعمل على زيادة استقرارية المعقد المتكون<sup>(69)</sup> وعليه تمت دراسة تأثير المواد الفعالة سطحيا من خلال اضافة (3 مللتر) من انواع مختلفة من المواد الفعالة سطحيا (الموجبة والسالبة والمتعادلة) الى محلول التفاعل وبتسلسلات مختلفة والنتائج موضحة في الجدول رقم (23).

جدول رقم (23) تأثير المواد الفعالة سطحياً

Surfactant Solution 3ml	Absorbance / order of addition (I-V)				
	I	II	III	IV	V
Triton X-100,1%	0.5568	0.5317	0.5349	0.5423	0.5673
C TAB, $1 \times 10^{-3}$	0.5542	0.5262	0.5192	0.5235	0.5312
SDS, $1 \times 10^{-3}$	0.5549	0.5632	0.5561	0.5500	0.5553

I=HS+SA+O+R+DW

II=HS+S+SA+O+R+DW

III=HS+SA+S+O+R+DW

IV=HS+SA+O+S+R+DW

V=HS+SA+O+R+S+DW

حيث ان

HS=Hydrazine sulphate ,SA=Sodium acetate

O=Oxidant ,S=Surfactant ,R=Reagent

من النتائج الموضحة اعلاه وجد ان اضافة مواد الشد السطحي لا تزيد قيمة الامتصاص للمعقد الناتج لذلك تم استبعادها من الاستخدام .

### 8.2.3.3. زمن استقرار المعقد المتكون :-

لغرض معرفة مدى استقرار المعقد المتكون من تفاعل الحديد الثنائي والكاشف 2,2' - ثنائي البريديل استخدمت ثلاث كميات مختلفة من كبريتات الهيدرازين (125 و 250 و 500 مايكروغرام في حجم نهائي 25 مللتر )، حيث تم اخراج المحاليل من الحمام المائي بعد مضي نصف ساعة بدرجة حرارة 60 °م وتركت لمدة 10 دقائق بدرجة حرارة الغرفة لتبرد ثم خففت الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص لها مقابل محاليلها الصورية بفترات زمنية ثابتة مقدارها 5 دقائق والنتائج موضحة في الجدول رقم (24) :

جدول رقم (24) تأثير الزمن على ناتج التفاعل

Time (min)	Absorbance/ $\mu\text{g}$ of HS in 25ml		
	125	250	500
0	0.3559	0.5544	0.9145
5	0.3660	0.5650	0.9312
10	0.3725	0.5881	0.9437
15	0.3848	0.6010	0.9665
20	0.3930	0.6140	0.9980
25	0.4038	0.6349	1.0135
30	0.4141	0.6486	1.0313
35	0.4177	0.6527	1.0503
40	0.4264	0.6577	1.0599
45	0.4334	0.6679	1.0706
50	0.4385	0.6735	1.0825
55	0.4463	0.6805	1.0902
60	0.4472	0.6908	1.1018

من النتائج المبينة في الجدول اعلاه يلاحظ ان الناتج المتكون يكتمل بعد 25 دقيقة

ويبقى مستقرا تقريبا لاكثر من 30 دقيقة وهذا الزمن كاف لإجراء عدة قياسات في ان واحد .

ولغرض تحسين الاستقرارية تم اضافة مواد الحجب (NaF , EDTA (sodium salt))

وبتركيز 0.01 مولاري لكل منهما وبحجم 3 مللتر وتم قياس الامتصاصية للانموذج وحسب

الجدول رقم (25).

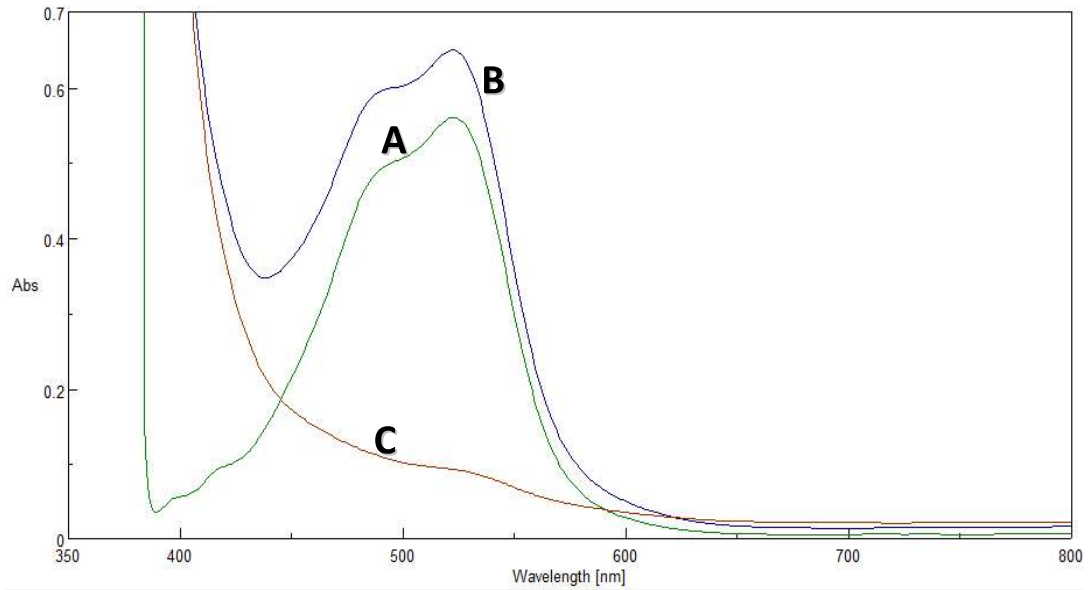
جدول رقم (25): اضافة مواد الحجب

Time /min	Absorbance with EDTA بتركيز 0.01M	Absorbance with NaF بتركيز 0.01M
0	0.3848	0.3133
5	0.4570	0.3753
10	0.5220	0.4201
15	0.5725	0.4542
20	0.6149	0.4796
25	0.6544	0.5063
30	0.6881	0.5325
35	0.7156	0.5560
40	0.7483	0.5796
45	0.7746	0.5992
50	0.7997	0.6181
60	0.8105	0.6375

يلاحظ من الجدول اعلاه ان اضافة مواد الحجب لم تحسن استقرارية المعقد الملون وعليه استبعد استخدامها في التجارب اللاحقة .

### 4.3. طيف الامتصاص النهائي :-

تحت الظروف المثلى المثبتة فيما سبق . تم رسم الطيف النهائي للنتائج الملون ، والشكل (1) يبين طيف الامتصاص النهائي للنتائج الملون المتكون مقابل المحلول الصوري وطيف الامتصاص للنتائج الملون المتكون مقابل الماء المقطر وطيف امتصاص المحلول الصوري مقابل الماء المقطر .



الشكل (7):يمثل طيف الامتصاص لـ 250 مايكروغرام /25 ملتر من

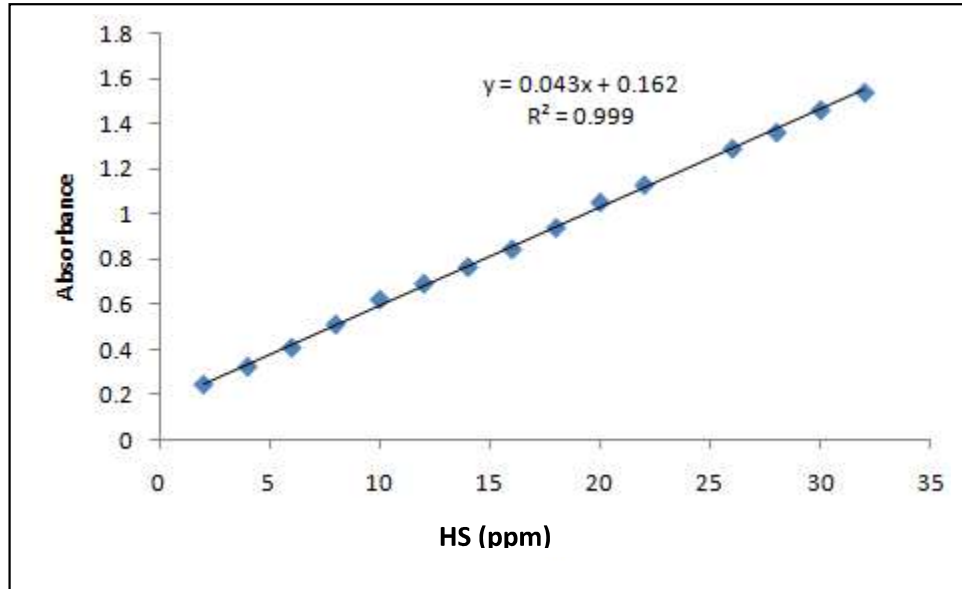
كبريتات الهيدرازين معامل وفق الطريقة ومقاساً :

(A) مقابل المحلول الصوري ، (B) مقابل الماء المقطر، (C) المحلول الصوري مقابل الماء المقطر

وبقي اعتماد الطول الموجي 523 نانوميتر (الطول الموجي الاعظم ) للقياسات اللاحقة .

### 5.3. طريقة العمل المعتمدة والمنحني القياسي:

تم الحصول على المنحني القياسي وذلك بإضافة حجوم متزايدة (0.2-3.2) مللتر من محلول 250 مايكروغرام /مللتر من كبريتات الهيدرازين الى مجموعة من القناني الحجمية سعة 25 مللتر ثم اضيف 4 مللتر من محلول 0.01 مولاري خلات الصوديوم و 5مللتر من العامل المؤكسد  $10^{-1} \times 1$  مولاري  $(\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$  و 3 مللتر من محلول الكاشف 2,2'-ثنائي البريديل بتركيز  $10^{-2} \times 1$  مولاري ثم وضعت المحاليل في حمام مائي بدرجة 60° م ولمدة نصف ساعة ، بعد ذلك تركت القناني لمدة عشر دقائق بدرجة حرارة الغرفة لتبرد واكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة ثم قيس امتصاص المعقد المتكون عند طول الموجي 523 نانوميتر مقابل المحلول الصوري ومن خلال رسم الامتصاصات مقابل التركيز تم الحصول على منحني القياس الموضح بالشكل (8).



الشكل (8): المنحني القياسي لتقدير كبريتات الهيدرازين اعتمادا على تفاعل الحديد الثنائي الناتج مع الكاشف 2,2'-ثنائي البريديل .

يبين الشكل اعلاه ان الطريقة تتبع قانون بير بمدى تراكيز من (50-800) مايكروغرام من كبريتات الهيدرازين في حجم نهائي 25 مللتر اي (2-32) جزء لكل مليون . وان هناك انحرافاً سلبياً عند التراكيز الاعلى من 800 مايكروغرام/25 مللتر وبلغت قيمة معامل الامتصاص المولاري  $5.6 \times 10^3$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> وقيمة دلالة ساندل 0.02 مايكروغرام.سم<sup>-2</sup> وقيمة معامل التقدير ممتازة للمنحني القياسي  $r^2=0.999$  مما يؤكدان المنحني القياسي يمتلك مواصفات خطية عالية الثقة, وكان حد الكشف (Limit of detection) للطريقة 0.1µg/ml وتم حساب حد الكشف للطريقة وذلك بقياس الامتصاص لخمسة عشر من المحاليل الصورية مقابل الماء المقطر عند الطول الموجي 523 نانوميتر وحسب خطوات الطريقة المعتمدة ، ثم يتم بعد ذلك حساب الوسط الحسابي ( $\bar{X}$ ) والانحراف القياسي لها وكما موضح في الجدول (26).

جدول رقم (26) يبين كيفية حساب حد كشف الطريقة وحد التقدير

Absorbance of blank ,Xi	D=Xi-X'	D <sup>2</sup> =(Xi-X') <sup>2</sup>
0.0940	-2.9×10 <sup>-3</sup>	8.41×10 <sup>-6</sup>
0.0952	-1.7×10 <sup>-3</sup>	2.89×10 <sup>-6</sup>
0.0961	-0.8×10 <sup>-3</sup>	6.4×10 <sup>-6</sup>
0.0952	-1.7×10 <sup>-3</sup>	2.89×10 <sup>-6</sup>
0.0967	-0.2×10 <sup>-3</sup>	0.4×10 <sup>-7</sup>
0.0961	-0.8×10 <sup>-3</sup>	6.4×10 <sup>-6</sup>
0.0967	-0.2×10 <sup>-3</sup>	0.4×10 <sup>-7</sup>
0.0972	-0.3×10 <sup>-3</sup>	0.9×10 <sup>-7</sup>
0.0984	1.5×10 <sup>-3</sup>	2.25×10 <sup>-6</sup>
0.0979	1×10 <sup>-3</sup>	1×10 <sup>-6</sup>
0.0984	1.5×10 <sup>-3</sup>	2.25×10 <sup>-6</sup>
0.0985	1.6×10 <sup>-3</sup>	2.56×10 <sup>-6</sup>
0.0985	1.6×10 <sup>-3</sup>	2.56×10 <sup>-6</sup>
0.0972	0.3×10 <sup>-3</sup>	0.9×10 <sup>-7</sup>
0.0984	1.5×10 <sup>-3</sup>	2.25×10 <sup>-6</sup>
Σ Xi=1.4545		Σ 2.8×10 <sup>-5</sup>

ومن المعلومات المدونة في الجدول (26) تم احتساب قيمة حد الكشف (LOD)

للطريقة بتطبيق العلاقة الرياضية :-

$$LOD = \frac{3\sigma B}{S}$$

اذ ان  $\sigma =$  الانحراف القياسي للمحلول الصوري للهدرازين وتحسب من خلال العلاقة الرياضية<sup>(70)</sup>:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum D^2}{n-1}}$$

$$X' = \frac{\sum X_i}{n} = \frac{1.4545}{15} = 0.0969$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5}}{15-1}} = 1.4142 \times 10^{-3}$$

$$\text{LOD} = \frac{3\sigma B}{S}$$

حيث ان S = يمثل ميل المنحني القياسي

$$\text{LOD} = \frac{3 \times 1.4141 \times 10^{-3}}{0.043} = 0.1 \mu\text{g/ml}$$

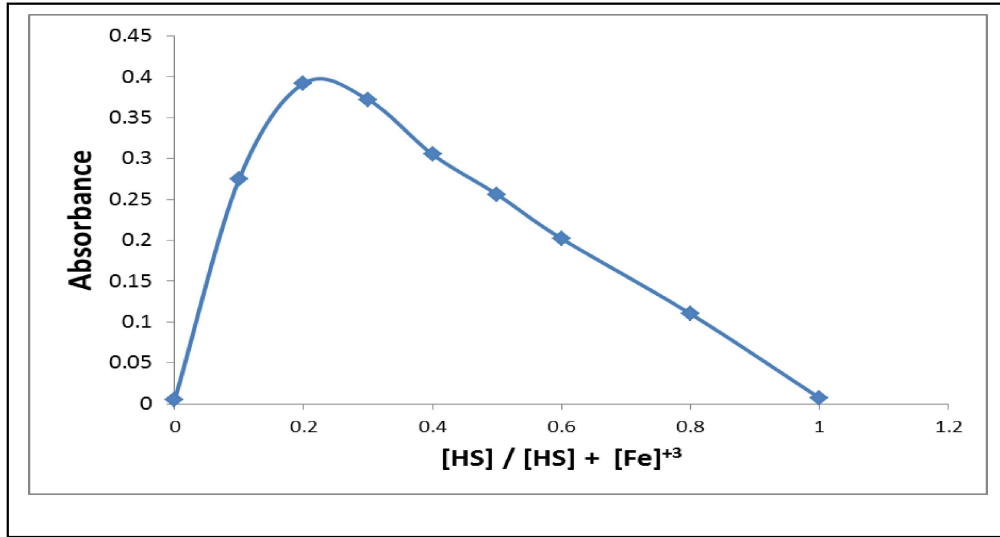
وبنفس الطريقة يحسب حد التقدير الكمي (Limit of quantitation) واستخدام العلاقة الرياضية (70):

$$\text{LOD} = \frac{10\sigma B}{S}$$

$$= \frac{10 \times 1.4141 \times 10^{-3}}{0.043} = 0.3 \mu\text{g/ml}$$

### 6.3. طبيعة الناتج المتكون :-

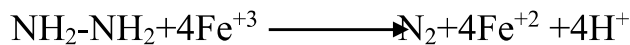
استخدمت طريقة التغيرات المستمرة (Continuous variations method) او ما يعرف بطريقة جوب (Job's method) لإيجاد نسبة التفاعل بين الهيدرازين والحديد الثلاثي وتم تحضير عدد من المحاليل التي تحتوي على حجوم من (0-10) ملتر من كبريتات الهيدرازين وحجوم مكملة الى 10 مل ملتر من العامل المؤكسد وبتراكيز  $1.925 \times 10^{-3}$  مولاري لكل منهما ثم اضيفت الحجوم المثلى من المحلول الالكتروليتي والكاشف ووضعت المحاليل في الحمام المائي لمدة نصف ساعة وبدرجة 60 ° م ، وبعد ذلك تركت القناني لمدة عشر دقائق بدرجة حرارة الغرفة لكي تبرد واكمل الحجم الى 25 ملتر بالماء المقطر في قنينة حجمية ثم قيس الامتصاص لكل انموذج مقابل محلوله الصوري والنتائج موضحة بالشكل رقم (9).



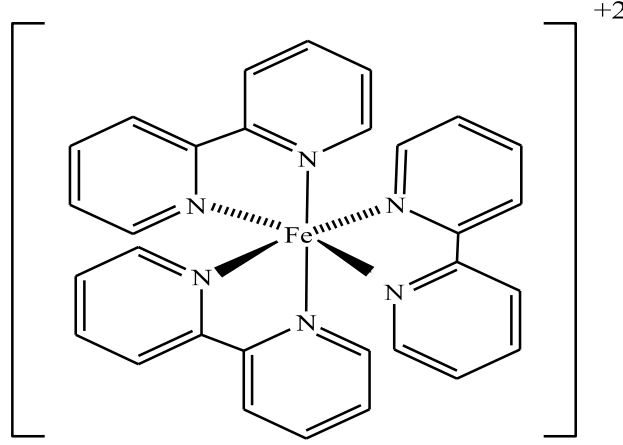
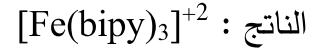
الشكل (9) يمثل شكل المنحني الناتج باستخدام طريقة التغيرات المستمرة التفاعل (HS:Fe<sup>3+</sup>)

يلاحظ من الشكل 9 ان النسبة المولية للتفاعل Fe<sup>3+</sup>:HS كانت 4:1 وعليه يكون

التفاعل المقترح متوافق مع المعادلة الاتية :



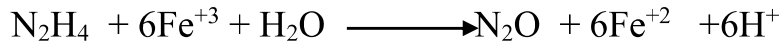
وان النسبة المولية لمعقد ( $\text{Fe}^{+2}$ -الكاشف) فهي ثابتة وكانت 3:1 والصيغة المقترحة للمعقد

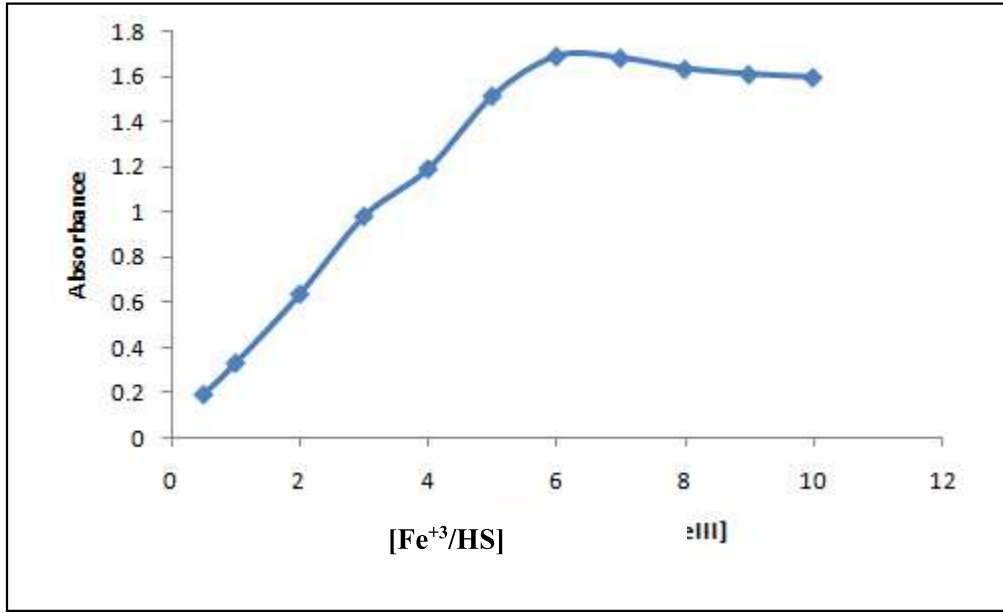


وللتحقق من النسبة طبقت طريقة النسب المولية (mole ratio) اذ تم تحضير المحاليل بنفس التركيز  $1.925 \times 10^{-3}$  مولاري لكل من كبريتات الهيدرازين وايون الحديد الثلاثي ثم اضيف حجم 1مللتر من كبريتات الهيدرازين الى مجموعة من القناني الحجمية سعة 25 مل واضيف اليه حجوم مختلفة من 0.5-10 مللتر من العامل المؤكسد وبعد اضافة الكميات المثلى من المحلول الالكتروليتي والكاشف وضعت المحاليل في حمام مائي لمدة نصف ساعة وبدرجة  $60^\circ\text{C}$  ، بعد ذلك تركت القناني لمدة عشر دقائق بدرجة حرارة الغرفة لكي تبرد. ثم خففت المحاليل بالماء المقطر الى حد العلامة وبعد ذلك قيس الامتصاص لكل انموذج مقابل محلوله الصوري . اعطت نسبة 6:1 كما مبين في الشكل رقم (10).

عندما تكون طريقة النسب المولية المطبقة تعطي نسبة 6:1 فاننا سوف نحصل على

المعادلة المقترحة الاتية لهذا النوع من التفاعل:





شكل (10) يبين شكل المنحني الناتج باستخدام طريقة النسب المولية

### 7.3. ثابت استقرار الناتج المتكون :-

تم حساب ثابت الاستقرار للمعد الناتج وذلك بتحضير محاليل تحتوي على نسب مولية (1) من كبريتات الهيدرازين و (4) من ايون الحديد الثلاثي وقيس امتصاص الناتج ( $A_s$ ) ثم قيس امتصاص محاليل تحوي نفس الكمية من كبريتات الهيدرازين وزيادة من ايون الحديد الثلاثي والتي يعبر عنها بالقيمة ( $A_m$ ) وبعد ذلك طبقت العلاقة الآتية :-

$$K = \frac{1-\alpha}{256 \alpha^5 C^4}$$

اذ ان :-

$K =$  ثابت الاستقرارية

$C =$  التركيز المولاري لكبريتات الهيدرازين والذي يساوي التركيز النهائي للناتج

$\alpha =$  درجة التفكك

ويتم حساب درجة التفكك بتطبيق المعادلة الآتية:

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m}$$

### جدول رقم (27) يبين ثابت الاستقرار

ml of HS (250µg/ml)	Absorbance		$\alpha$	K, M <sup>-4</sup>
	A <sub>s</sub>	A <sub>m</sub>		
0.5	0.1797	0.3554	0.4943	4.876×10 <sup>15</sup>
1	0.4430	0.5540	0.2004	0.7054×10 <sup>15</sup>
2	0.6689	0.8660	0.2276	0.3610×10 <sup>15</sup>

من قيم ثابت الاستقرار في الجدول اعلاه يتضح ان المعقد المتكون ذو استقرار عالية

ويمكن استخدام كاشف 2,2 ثنائي البريديل كعامل حجب لأيون الحديد الثنائي .

### 8.3. تأثير المذيبات العضوية :-

تمت دراسة تأثير عدد من المذيبات العضوية على الخواص الطيفية للنتاج الملون

المتكون وذلك بتخفيف المحاليل بعدد من المذيبات العضوية بدلا من الماء ثم تم قياس شدة

الامتصاص لهذه المحاليل مقابل المحلول الصوري لها ، والنتائج المستحصلة موضحة في

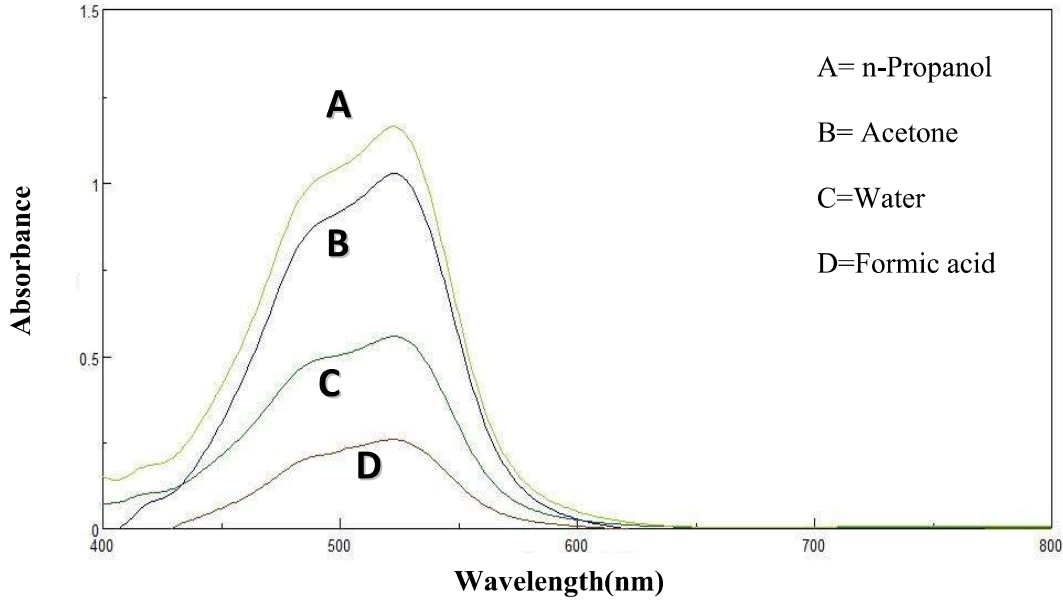
الجدول رقم (28) .

جدول رقم (28): النتائج الطيفية للنتائج المتكون في مذيبات مختلفة

Solvent	Abs	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon, \text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
Water	0.5546	523	$7.2 \times 10^4$
Formic Acid	0.2572	523	$3.3 \times 10^3$
DMF*	----	-----	----
Acetic Acid	Turbid		
Ethanol	Turbid		
Methanol	Turbid		
Acetone	1.0254	523	$13.3 \times 10^3$
n-Propanol	1.16128	523	$15.08 \times 10^3$

\* ان المحلول النموذجي (Sample) والصوري (Blank) اعطيا نفس اللون مما يدل على ان التفاعل بين الحديد الثنائي والثلاثي يكونا على حد سواء مع الكاشف عندما يحتوي مزيج التفاعل على نسبة عالية من مذيب الـ DMF .

من النتائج المبينة في الجدول (28) يلاحظ ان استخدام المذيبات في اعلاه وعند الطول الموجي 523 نانوميتر يعطي امتصاصاً مولارياً جيداً الا انه تم الاستمرار في استخدام الماء بوصفه مذيباً جيداً وذلك لرخص ثمنه وتوفره وكون استخدامه امناً ، والشكل رقم (11) يمثل اطياف الامتصاص للمعقد المتكون ما بين الكاشف و2',2 - ثنائي البريديل وايون الحديد الثنائي بوجود الماء وبعض المذيبات العضوية المستخدمة .



الشكل (11) تأثير عدد من المذيبات على طيف الامتصاص للنواتج الملون المتكون.

### 9.3. تأثير المتداخلات :-

لغرض معرفة انتقائية الطريقة ، تمت دراسة تأثير تداخل عدد من المركبات، وفي هذه الدراسة تمت اضافة كميات مختلفة من المتداخلات الى 250 مايكروغرام من محلول كبريتات الهيدرازين في قناني حجمية سعة 25 ملتر مع اضافة بقية مكونات التفاعل بالكميات المثلثى والتسلسل المعتمد ثم تقاس شدة الامتصاص عند 523 نانوميتر وتقرن هذه النتائج مع المحلول القياسي الذي لا يحتوي على اية كمية من المتداخلات والنتائج مبينة في الجدول رقم (29) .

جدول رقم (29) يبين تأثير المتداخلات على استعادة 250 مايكروغرام من الهيدرازين

Foreign compound P	Recovery % of 250 µg HS /µg foreign compound present			
	25 µg	50 µg	100 µg	500 µg
Phenylhydrazine	123.34	139.73	153.00	275
Hydroxylamine-hydrochloride	140.2	187.8	235.12	408.89
Boric acid	99.7	102.8	105.2	107.2
Sucrose	106.9	100.5	99.9	102.2
Glucose	113.4	113.9	114.1	122.3
Urea	81.1	119.7	110.1	84.4
Thiourea	109.5	115.2	167.57	381.9
Borax	116.9	122.4	113.6	125.6
Sodium sulphate	109.4	116.7	116.3	Turbid
Sodium phosphate	133	107.5	109.9	Turbid
Sodiun persulphate	105.1	102.2	95	3.4
Glycerol	123.8	122.8	121	112.6
Sodium nitrite	16.7	40.8	36.4	106.6
Sodium nitrate	122.4	90.8	115.4	108.9
Sodium chloride	84.5	93.8	83	87.1
Potassium perchlorate	108.3	92.4	101.8	95.2
Ammonium chloride	113	103	102.3	110.9

من النتائج المبينة في الجدول رقم (29) ان hydroxylamine ,phenylhydrazine hydrochloride يتداخلون من خلال اختزالهم لايون الحديد الثلاثي<sup>(90)</sup>، حيث يعطيان اللون الاحمر للمعقد وبدون تسخين.

### \* تطبيق الطريقة:

تم تطبيق الطريقة المقترحة لتقدير الهيدرازين في نماذج مائية مختلفة مثل ماء الحنفية وماء النهر (نهر دجلة، منطقة الرشيدية) وماء البحر (البحر المتوسط) والنتائج مبينة في الجدول ادناه:

جدول رقم (30) نتائج تطبيق الطريقة على انواع من المياه

Sample	ml of sample	Recovery , (%)
Tap water	1	98.5
	3	95.35
	5	95.8
	10	96.88
River water	1	97.5
	3	96.8
	5	95.1
	10	95.3
Sea water	1	97.5
	3	90.5
	5	91.6
	10	91.7

من النتائج المبينة في الجدول اعلاه ، تبين ان الطريقة الحالية يمكن تطبيقها مباشرة على تقدير الهيدرازين في المياه المستخدمة في عملية فحص تطبيق الطريقة.

### 11.3 الاستنتاجات :

طورت طريقة طيفية سريعة وحساسة لتقدير لتقدير الهيدرازين وتستند الطريقة على اختزال ايون الحديد الثلاثي بوساطة الهيدرازين الى ايون الحديد الثنائي الذي بدوره يتفاعل مع الكاشف 2،2-ثنائي البيريدل لينتج معقدا ذا لون (احمر-وردي) والذي يكون ذائبا ومستقرا لمدة زمنية قدرها 60 دقيقة على الاقل وله اقصى امتصاص عند طول موجي 523 نانوميتر . ويبين المنحني القياسي المستقيم اتباع قانون بير لحدود من التراكيز (50-800) مايكروغرام/25مل اي (2-32) جزء لكل مليون ، ومعدل قيم الانحراف النسبي القياسي (RSD) كانت  $1.25\% \pm$  اعتمادا على مستوى التركيز ، وكان معامل الامتصاص المولاري فكانت  $10^3 \times 5.6$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup>. ودلالة ساندل كانت 0.02 مايكروغرام.سم<sup>2</sup>، وحد الكشف 0.1 مايكروغرام/مل اما حد التقدير فكان 0.3 مايكروغرام/مل .

يتبين من النتائج ان الطريقة ذات حساسية جيدة فضلا على ان الطريقة المقترحة لاتحتاج الى استخدام مذيبات عضوية او الى عملية استخلاص بالمذيب ، و تم تطبيق الطريقة بنجاح في نماذج مائية مختلفة.

### 12.3 المقارنة بين الطريقتين المستخدمتين لتقدير الهيدرازين

لقد تم اجراء مقارنة مابين الطريقتان المستخدمتان لتقدير الهيدرازين ومن الجدول ادناه يلاحظ ان كلا الطريقتان لها مواصفات تحليلية جيدة ويمكن تطبيقها بنجاح في نماذج مائية ، الا ان الطريقة الثانية عند استخدام كاشف 2،2-ثنائي البيريدل تمتلك حساسية اكبر وهذا الكلام لا يلغي حقيقة ان كلا الطريقتان تمتلكان دقة وتوافقية عالية والمبينة في الجدول التالي:

جدول (31) مقارنة بين الطريقتين

Analytical parameter	(الفصل الثاني) Present method 1	(الفصل الثالث) Present method 2
pH	4.29	2.9
Temperature ,C°	R.T	60 C°
$\lambda_{\max}$ nm	730	523
Reagents used	3 reagents	3 reagents
Principle reagent	Potassium ferricyanide	2,2'-bipyridyl
Time of analysis , min	30 min	30 min
Determination range	1-22 ppm	2-32 ppm
Molar absorptivity	$1.95 \times 10^3$	$5.6 \times 10^3$
Redox stoichiometry	1:4	1:4
Color	Prussian blue	Red-pink
Recovery%	100.1	100.8
RDS%	$\pm 0.2$	$\pm 1.25$
Determination coefficient (R <sup>2</sup> )	0.990	0.999
Application	Could not be applied determination of hydrazine in waters	Has been applied successfully for determination of hydrazine in sea, river and tap water

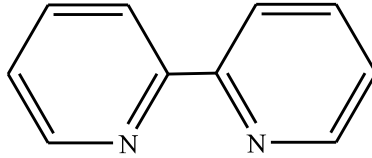
### 13.3 الاعمال المستقبلية :

محاولة تطبيق الطريقة او الطرائق المقترحة في تقدير مركب الهيدرازين في

نماذج مختلفة باستخدام كواشف تعقيد مختلفة

### 1.3 المقدمة

يعد كاشف 2',2 - ثنائي البريديل احد المركبات العضوية غير المتجانسة والتي تحتوي على حلقتين من البريدين مرتبطة في الموقع 2',2 على كل حلقة ويمتلك المركب الصيغة التالية (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) ، ويكون 2',2 - ثنائي البريديل عادة مركباً صلباً ذا لون ابيض قليل الذوبان في الماء ولكنه قابل للذوبان في المذيبات العضوية ويبلغ وزنه الجزيئي 156.19 غم/مول ودرجة انصهاره (69 - 71 ° م ) وتوجد ستة متشكلات (isomer) لمركب 2,2 - ثنائي البريديل<sup>(71)</sup> والصيغة التركيبية له :

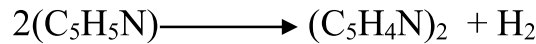


**M.wt=156.19 g/mole**

#### 2,2'-bipyridyl

يحضر الكاشف 2',2- ثنائي البريديل بواسطة تفاعل ازالة الهيدروجين

dehydrogenation للبريدين باستخدام (Raneynikel) حسب المعادلة التالية<sup>(72)</sup>:



ويرتبط 2',2- ثنائي البريديل كليكاند مخلبي ليكون معقدا مع العديد من الايونات

الانتقالية مثل الروثونيوم (Ruthenium) وايضا يكون معقدا مع البلاتين (Platinum)<sup>(73)</sup>

وكذلك يعد 2',2- ثنائي البريديل من اهم الكواشف التي تعطي لونا احمر في المحاليل المائية

عند تفاعله مع الحديد الثنائي  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{+2}$  في المدى الواسع من الدالة الحامضية<sup>(74)</sup> (2-9)

ويكون هذا الكاشف ذا حساسية جيدة ويعطي امتصاصا مولاريا  $8.3 \times 10^3$  عند الطول

الموجي 522 لمعقده مع الحديد الثنائي<sup>(75)</sup>، وكما ان للكاشف استخدامات اخرى منها<sup>(76)</sup>:

1. يستخدم في التحفيز لمعقدات العناصر الانتقالية.
2. يستخدم بشكل واسع في الكيمياء الضوئية.
3. كذلك يدخل في عملية تحضير بعض المركبات العضوية.

### معقدات 2,2'-ثنائي البريديل (Tris-bipy complexes)

تمتص المعقدات التي يكونها الكاشف 2,2' - ثنائي البريديل بشدة في المنطقة المرئية من الطيف والانتقالات الالكترونية في مثل هذا النوع تعود الى انتقال الشحنة (Charge transfer) من الفلز الى الليكاند وتكون هذه المعقدات المتكونة موجودة على شكل ثلاثة جزيئات من ثنائي البريديل مرتبطة مع الايون الفلزي وتكتب عادة بالشكل الاتي:

$[M(bipy)_3]^{+n}$  (M<sup>+n</sup>=metal ion, Cr, Fe, Co, Ru, Rh) وتكون هذه المعقدات على شكل ثماني السطوح<sup>(77)</sup>.

ولأهمية هذا الكاشف فقد تم استخدامه على سبيل المثال في العديد من التطبيقات، اذ تم استخدامه كاشفا حساسا في تقدير مركب الداى بنزازبين (dibenzazepin) والذي يستخدم دواء مضادا للكآبة (antidepressant) واعتمدت الطريقة الطيفية في تقديره على اجراء تفاعل ما بين العقار المذكور والحديد الثلاثي Iron (III) والذي لاحقا بعد اختزاله سوف يتفاعل مع

كاشف الـ 2,2'-ثنائي البريديل في الوسط الحامضي (باستخدام حامض الخليك) ليعطي لوناً وردياً عند طول موجي قدره 530 نانوميتر ، ويكون اللون مستقراً لمدة 3-4 ساعات عند درجة حرارة المختبر<sup>(78)</sup> . ونظراً لإمكانية متابعة تفاعل الحديد مع الكاشف طيفياً فقد استخدم هذا التفاعل والمعقد الناتج في تقدير عقار الـ etodac في الاقراص الدوائية<sup>(79)</sup> ، وكذلك تقدير كل من المركبات famotidine و dihiazene-HCl و trazodoone-HCl بشكلهم الحر او في مستحضراتهم الصيدلانية<sup>(80)</sup>، كذلك تم استخدام الكاشف في تقدير مركب السالبيوتامول<sup>(81)</sup>، فضلاً عن العديد من التطبيقات العملية<sup>(82)</sup>.

وقد تمكن الباحث<sup>(83)</sup> Raja وجماعته من تقدير bromhexine.HCl في مستحضراته الصيدلانية بطريقتين طيفيتين: اعتمدت احدهما على اكسدة المركب الدوائي بواسطة كلوريد الحديدك بواسطة التسخين في حمام مائي بدرجة 100°م لمدة 20 دقيقة ومن ثم قياس امتصاص معقد الحديد الثنائي الناتج مع الكاشف 2,2' -ثنائي البريديل والذي يتناسب خطياً مع تركيز الدواء ضمن تراكيز 5-25 مايكروغرام . ملتر<sup>-1</sup> .

استطاع الباحث<sup>(84)</sup> Prashanthi وجماعته من تقدير tolperisone في مستحضراته الصيدلانية بطريقة الاكسدة بالحديد الثلاثي مع التسخين في حمام مائي الى درجة 90°م ولمدة 45 دقيقة، بعدها يقاس امتصاص المعقد الناتج ما بين ايون الحديد الثنائي وكاشف 2,2' -ثنائي البريديل الذي يتناسب مع تركيز الدواء في المحلول.

قدر الباحث<sup>(85)</sup> Sekaran وجماعته عقار ezetimibe في مستحضراته الصيدلانية بالاعتماد على اكسدنه بكلوريد الحديدك في حمام مائي بدرجة 65°م ولمدة ربع ساعة، ثم يقاس

امتصاص المعقد المتكون ما بين ايون الحديد الثنائي وكاشف 2,2' - ثنائي البريديل عند الطول الموجي 530 نانوميتر .

تمكن الباحث Al-obedi <sup>(86)</sup> من تقدير الفنيل فرين هيدروكلورايد في مستحضراته الصيدلانية بطريقة طيفية اعتمدت على اكسدة المركب الدوائي بواسطة الحديد الثلاثي في درجة حرارة 80 °م ولمدة 40 دقيقة وبوجود الكاشف 2,2'-ثنائي البريديل يتكون المعقد مع الحديد الثنائي الناتج من التفاعل الذي يقاس له الامتصاص عند الطول الموجي 521 نانوميتر .

استطاع الباحثان Bashir و Majid <sup>(87)</sup> من تقدير الهيدوكسي يوريا في الكبسول بطريقة طيفية حساسة اعتمدت على اختزال ايون الحديد الثلاثي بواسطة الهيدروكسي يوريا الى ايون الحديد الثنائي والذي بدوره يتفاعل مع الكاشف 2,2' - ثنائي البريديل في وسط مائي ذي دالة حامضية (2.6) في درجة حرارة الغرفة لتكوين معقد احمر-وردي له اعلى امتصاص عند الطول الموجي 522 نانوميتر .

قدر الباحث Pasha <sup>(88)</sup> المركب الدوائي erythromycin Stearate في مستحضراته الصيدلانية بطريقة طيفية اعتمدت على تكوين معقد وردي اللون عن طريق تفاعل الدواء مع كلوريد الحديدك والكاشف 2,2' - ثنائي البريديل .

تمكن الباحثان Agrawal و Shivramchandva <sup>(89)</sup> من تقدير diclofenac sodium في الاقراص الدوائية بطريقة طيفية، يتم في الخطوة الاولى اختزال ايون الحديد الثلاثي بواسطة الدواء مع التسخين، اما الخطوة الثانية فتشمل تفاعل الحديد الثنائي والكاشف 2,2' - ثنائي البريديل لتكوين معقد ملون له اعلى امتصاص عند الطول الموجي 520 نانوميتر .

استطاع الباحث Pourezza<sup>(90)</sup> وجماعته من تقدير تركيز الحديد الثنائي في المياه واقراص الفيتامينات المتعددة ونماذج من نبات السبيناخ بطريقة طيفية اعتمدت على تركيز ايونات الحديد الثنائي باستخدام طور صلب مكون من Silica gel polyethyleneglycol (Silica-PEG) بوصفها مادة ممتزة. بعد ذلك يتم استعادة الحديد الثنائي على شكل معقد مع الكاشف 2',2 - ثنائي البريديل ، ثم يتم تطهيره بواسطة استخدام طور متحرك يتكون من مزيج حامض الكبريتيك والاسيتون بنسبة 2:1 بعدها يقاس امتصاص المحلول الملون الناتج عند الطول الموجي 518 نانوميتر .

ويتضمن العمل الحالي تطوير طريقة طيفية لتقدير الهيدرازين، وتعتمد الطريقة على اختزال ايون الحديد (III) الثلاثي بواسطة الهيدرازين الى ايون الحديد الثنائي (II) ثم مفاعلة الاخير مع الكاشف 2',2 - ثنائي البريديل ليكون معقداً ملوناً يمكن متابعته طيفياً.

### 2.3 الجزء العملي :

#### 1.2.3 الاجهزة المستخدمة :

تم اجراء القياسات الطيفية بواسطة جهاز المطياف ذي الشعاع المزدوج نوع (Japan) (JASCO 630 double beam UV-visible spectrophotometer) واستخدمت خلايا من الكوارتز ذات مسار ضوئي مقداره 1 سم. وقيست الدالة الحامضية للمحاليل باستخدام جهاز قياس الدالة الحامضية نوع (HANA Instruments pH 211 microprocesser pH meter) وتم استخدام ميزان حساس نوع (ANDHR-200) لعملية الوزن.

### 2.2.3 الكواشف والمواد الكيماوية المستخدمة:

كانت جميع المواد الكيماوية والكواشف التحليلية المستخدمة على درجة عالية من

النقاوة.

### 3.2.3 محاليل المواد المستخدمة:

- محلول كبريتات الهيدرازين القياسي (1000 مايكرو غرام/مللتر)

حضر هذا المحلول بإذابة (0.1000 غم) من كبريتات الهيدرازين في 100 مللتر من

الماء المقطر باستخدام قنينة حجمية وتم حفظه في قنينة معتمة محكمة الاغلاق وكان المحلول

مستقراً لمدة شهرين على الاكثر.

- محلول الهيدرازين العامل (250 مايكروغرام/ مللتر)

حضر هذا المحلول بتخفيف (25 مللتر) من المحلول القياسي الى (100 مللتر)

بالماء المقطر في قنينة حجمية وتم حفظه في قنينة معتمة ويبقى مستقراً لمدة (15 يوماً).

- المحلول المنظم (pH 2.9)

حضر هذا المحلول بإذابة (0.082 غم) من خلات الصوديوم بتركيز ( $1 \times 10^{-2}$  مولاري)

بالماء المقطر وخفف الحجم الى (100 مللتر) في قنينة حجمية.

- محلول الكاشف 2',2 - ثنائي البريديل ( $1 \times 10^{-2}$  مولاري) :

حضر هذا المحلول ( $1 \times 10^{-2}$  مولاري) بإذابة (0.156 غم) من الكاشف (المجهز من شركة ABCRGmbH & Co.KG) في 2 ملتر من الايثانول ثم اكمل الحجم الى (100 ملتر) بالماء المقطر في قنينة حجمية، وكان هذا المحلول مستقرًا لمدة اسبوع.

- محلول ايون الحديد الثلاثي ( $1 \times 10^{-1}$  مولاري) :

حضر هذا المحلول بإذابة (4.822 غم) من كبريتات الحديدك الامونياكي  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  المجهز من شركة (Dehaen AG-Riedel) في الماء المقطر الحاوي على عشر قطرات من حامض الكبريتيك المركز وخفف الحجم الى (100 ملتر) في قنينة حجمية وتم حفظه في قنينة معتمة.

- محاليل المتداخلات (1000 مايكروغرام/ملتر):

تم تحضير هذه المحاليل بإذابة (0.1 غم) من كل مادة في (100 ملتر) من الماء المقطر باستخدام قنينة حجمية .

### 3.3 النتائج والمناقشة:

تم استخدام (250 مايكروغرام/مللتر) من كبريتات الهيدرازين في حجم نهائي (25 مللتر) للتجارب اللاحقة وتم قياس الامتصاص للمحاليل مقابل المحلول الصوري.

#### 1.3.3 مبدأ الطريقة :

تتضمن الطريقة الطيفية المطورة الحالية خطوتين أساسيتين هما:

**الخطوة الاولى :** تعتمد على تفاعل الاكسدة والاختزال بين الهيدرازين وايون الحديد الثلاثي الذي يختزل الى ايون الحديد الثنائي بوساطة مركب كبريتات الهيدرازين.

**الخطوة الثانية:** تتضمن تفاعل ايون الحديد الثنائي الناتج مع الكاشف 2,2' - ثنائي البريديل فيتكون معقد ذو لون احمر-وردي والذي يعطي اعلى امتصاص عند الطول الموجي 523 نانوميتر، وتم تثبيت هذا الطول الموجي في التجارب اللاحقة.

#### 2.3.3 دراسة الظروف المثلى للتفاعل:

تمت دراسة تأثير مختلف الظروف المؤثرة في امتصاص المعقد المتكون من تفاعل ايون الحديد الثنائي الناتج مع الكاشف 2,2' - ثنائي البريديل في المحلول المائي .

#### 1.2.3.3 تأثير الدالة الحامضية:

لغرض تحديد الدالة الحامضية المثلى للحصول على تفاعل بين ايون الحديد الثنائي  $Fe(II)$  والكاشف 2,2' - ثنائي البريديل ولتكوين معقد ملون ومستقر ذو امتصاصية عالية، فقد

حضرت المحاليل بدوال حامضية مختلفة وذلك بإضافة حجوم مختلفة من محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز (0.01 مولاري) ومحلول خلات الصوديوم بتركيز (0.01 مولاري) الى مزيج التفاعل واكمل الحجم الى (25 مللتر) بالماء المقطر واجريت قياسات الامتصاصية لكل محلول مقابل محلوله الصوري عند الطول الموجي 523 نانوميتر ثم قيست الدالة الحامضية لكل محلول وكما مبين في الجدول (15) ، اعيدت التجربة السابقة نفسها ولكن باستخدام محلول خلات الصوديوم بتركيز (0.01 مولاري) بدلاً من حامض الهيدروكلوريك ودونت النتائج في الجدول (16).

جدول رقم (15) تأثير اضافة الحامض على امتصاصية المعقد المتكون

ml of 0.01 M HCl solution	Absorbance		pH
	Sample vs. blank	Blank vs. water	
0	0.5560	0.1203	2.9
1	0.3371	0.1237	2.85
1.5	0.2590	0.1246	2.83
2	0.2541	0.1247	2.81
3	0.2465	0.1182	2.76
4	0.26866	0.1167	2.73
5	0.2414	0.1248	2.68

يلاحظ في الجدول (15) ان اضافة الحامض ادى الى نقصان في قيمة الامتصاص للمعقد المتكون لذلك تم استبعاد اضافته في التجارب اللاحقة. والجدول التالي يبين تأثير اضافة كميات مختلفة من خلات الصوديوم الى مزيج التفاعل.

جدول رقم (16) تأثير اضافة خلات الصوديوم على امتصاصية المعقد المتكون

ml of 0.01 M CH <sub>3</sub> COONa solution	Absorbance		pH
	Sample vs. blank	Blank vs. water	
1	0.5943	0.0901	2.9
2	0.5745	0.0945	2.9
3	0.5598	0.0957	2.92
4	0.5560	0.0884	2.92
5	0.6113	0.1030	2.95
6	0.6438	0.1106	2.95
7	0.6764	0.1066	2.98

يلاحظ من الجدول رقم (16) ان اضافة خلات الصوديوم تعطي امتصاصية جيدة وافضل من حامض الهيدروكلوريك ونفس pH المحلول .

ولضبط الدالة الحامضية والحفاظ عليها عند 2.9 لمحلول خليط التفاعل فقد تم تحضير عدد من المحاليل المنظمة المختلفة ذات دالة حامضية 2.9 ودراسة تأثيرها على الامتصاصية وكانت المحاليل الممتازة هي:

Glycine-HCl (B<sub>2</sub>), KHphthalate-HCl(B<sub>1</sub>), Citric acid-NaOH(B<sub>3</sub>), Formic acid-NaOH(B<sub>4</sub>).

والجدول رقم(17) يوضح تأثير المحاليل المنظمة بكميات مختلفة على شدة اللون والدالة الحامضية لخليط التفاعل النهائي.

جدول رقم (17) تأثير المحاليل المنظمة على خليط التفاعل

ml of buffer solution	Absorbance /ml of buffer solution added			
	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>
1	0.3327	0.3359	0.0864	0.3303
2	0.3076	0.3772	0.0587	0.2848
3	0.2803	0.3733	0.0031	0.2748
5	0.2319	0.3105	-0.1824	0.3305
7	0.2217	0.3309	-0.1050	0.3560
9	0.2213	0.3332	-0.1018	0.3453
Final pH	(3.0-2.8)	(3.0-2.8)	(3.04-2.89)	(3.0-2.8)

من النتائج الموضحة في جدول رقم (17) يلاحظ ان استخدام المحاليل المنظمة بدلا من خلاات الصوديوم ليس لها اي تأثير في زيادة حساسية الطريقة لذلك استبعد استخدامها في التجارب اللاحقة .

يلاحظ من الجدول رقم (16) ان خلاات الصوديوم تعطي افضل امتصاصية مقارنة ببقية المحاليل وقد تم اختيار (4 مللتر) في التجارب اللاحقة وذلك لإعطائه قيمة امتصاصية عالية للأنموذج واقل قراءة للمحلول الصوري .

### 2.2.3.3 تأثير تسلسل اضافة خلاات الصوديوم :-

يبين الجدول رقم (18) تسلسل اضافة خلاات الصوديوم على الامتصاص

الجدول رقم (18) تأثير تسلسل اضافة خلاات الصوديوم

	Order	Abs. sample vs. blank	Abs. sample vs. blank
I	HS+SA+Fe+R+DW	0.5532	0.0806
II	HS+Fe+SA+R+DW	0.5316	0.1553
III	HS+Fe+R+SA+DW	0.5461	0.0853

حيث ان

HS= Hydrazin sulphate

SA= Sodium acetate

R= Reagent

Fe= Iron III Solution

اعتمادا على النتائج المبينة في الجدول (18) تم اعتماد التسلسل الاول للاستخدام في

التجارب اللاحقة لأنه اعطى افضل امتصاصية للأنموذج .

### 3.2.3.3 تأثير كمية العامل المؤكسد (ايون الحديد الثلاثي) :-

تمت دراسة حجوم مختلفة (1-10) ملتر من العامل المؤكسد . (ايون الحديد الثلاثي)

بتركيز  $10^{-1} \times 1$  مولاري على امتصاصية المحاليل الحاوية على كميات مختلفة من كبريتات

الهيدرازين والنتائج مبينة في الجدول رقم (19)

جدول رقم (19) تأثير كمية العامل المؤكسد على الامتصاص .

ml of oxidant ( $1 \times 10^{-1} M$ ) solution	Absorbance / $\mu g$ of HS in 25 ml						
	50	100	250	500	1000	Blank	R <sup>2</sup>
1	0.1815	0.2458	0.5378	0.9435	1.7588	0.1911	0.9994
3	0.1317	0.2383	0.4721	0.6393	1.0321	0.0901	0.971
5	0.1159	0.2166	0.4382	0.6502	1.0294	0.0791	0.9753
7	0.0289	0.1162	0.1994	0.3217	0.6494	0.1010	0.9909
10	0.0499	0.0877	0.1498	0.2326	0.3426	0.0816	0.9701

يوضح الجدول رقم (19) ان حجم 5 ملتر من العامل المؤكسد كان الامثل وعليه استخدم في التجارب اللاحقة على الرغم من ان 1 ملتر من العامل المؤكسد اعطى قيمة لـ  $R^2$  (Determination coefficient) افضل مما عند 5 ملتر الا ان الاخير تم اختياره في التجارب اللاحقة كون امتصاصية المحلول الصوري له اقل .

### 4.2.3.3 تأثير كمية الكاشف 2,2' - ثنائي البريديل:-

تمت دراسة تأثير حجوم مختلفة (1-10) ملتر من الكاشف بتركيز ( $1 \times 10^{-2}$  مولاري) على امتصاصية المحاليل الحاوية على حجوم مختلفة من كبريتات الهيدرازين (250 مايكروغرام /ملتر) والنتائج مبينة في الجدول (20)

جدول رقم (20) : تأثير كمية الكاشف

ml of reagent ( $1 \times 10^{-2}$ M) solution	Absorbance / $\mu$ g of HS						
	50	100	250	500	100	Blank	$R^2$
1	0.0099	0.0184	0.0404	0.0604	0.0956	0.0738	0.9734
3	0.0921	0.1963	0.3006	0.5008	0.8726	0.0923	0.9932
5	0.1841	0.2118	0.4009	0.6888	1.1858	0.1477	0.9988
7	0.2568	0.3562	0.6259	1.0089	1.6871	0.1556	0.9962
10	0.3216	0.4648	0.8991	1.5002	2.7654	0.2593	0.9932

يوضح الجدول اعلاه ان حجم 3 ملتر اعطى قيمة قليلة للمحلول الصوري وكمية جيدة  
 للـ  $R^2$  وعليه استخدم في التجارب اللاحقة .

### 5.2.3.3. تأثير زمن اختزال الحديد الثلاثي على امتصاص الناتج :-

تمت دراسة تأثير الزمن اللازم لإتمام عملية الاكسدة اذ تركت المحاليل بعد اضافة  
 محلول خلات الصوديوم ومحلول العامل المؤكسد الى محلول كبريتات الهيدرازين لأوقات زمنية  
 مختلفة وتم بعد ذلك اضافة محلول الكاشف ثم قيست امتصاصية الانموذج ضد المحلول  
 الصوري والنتائج موضحة في الجدول رقم (21A)

جدول رقم (21A) تأثير زمن اختزال الحديد الثلاثي على الامتصاص

Time /min	Absorbance
Immediately	0.5563
5	0.5502
10	0.5560
20	0.5574
30	0.5572

يلاحظ من النتائج المبينة في الجدول اعلاه ان الفروقات بين الامتصاصية للمحلول عند  
 ازمان مختلفة كانت قليلة لذلك تم اعتماد الاضافة المباشرة بدون زمن يذكر في التجارب اللاحقة

كذلك تمت دراسة تأثير الزمن بعد اضافة محلول الكاشف الى محلول كبريتات الهيدرازين

ومحلول العامل المؤكسد . والنتائج مبينة في جدول رقم ( 21B )

جدول رقم ( 21B ) تأثير زمن اضافة الكاشف على الامتصاص

Time /min	Absorbance
Immediately	0.5563
5	0.5539
10	0.5534
20	0.5625
30	0.5641

وقد استخدم الاضافة مباشرة بدون ترك زمن لإضافة الكاشف.

### 6.2.3.3. تأثير درجة الحرارة وزمن التفاعل

تمت دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة والزمن اللازم لإتمام عملية اختزال ايونات

الحديد الثلاثي  $Fe^{+3}$  الى الحديد الثنائي  $Fe^{+2}$  واعطاء اعلى امتصاص للمعقد المتكون وذلك

باستخدام حمام مائي بدرجات حرارية مختلفة ولفترات زمنية مختلفة ، بعدها تركت المحاليل

بدرجة حرارة الغرفة لمدة 10 دقائق لتبرد بعد ذلك . خففت المحاليل بالماء المقطر وقيس

الامتصاص لكل محلول مقابل محلوله الصوري وكما مبين في الجدول رقم (22).

جدول (22) : تأثير درجة الحرارة وزمن التفاعل

Temperature °C	Absorbance / Standing time (min)*					
	10	20	30	40	50	60
R.T**	0.0026	0.0045	0.0081	0.0101	0.0102	0.0134
30	0.0506	0.0616	0.0699	0.1568	0.1610	0.2368
40	0.1312	0.1779	0.2099	0.3119	0.3186	0.3841
50	0.2690	0.3157	0.3398	0.4125	0.4312	0.5324
60	0.3256	0.4814	0.5563	0.5591	0.5642	0.5690
70	0.4027	0.4931	0.5065	0.5241	0.5631	0.5661

\*بعدها تترك المحاليل لمدة 10 دقائق لتبرد ثم تخفف الى العلامة بالماء المقطر ويقاس الامتصاص بعد ذلك .

$$R.T^{**} = (20 \pm 1) C$$

يلاحظ من نتائج الجدول (22) ان تفاعل الهيدرازين مع ايونات الحديد الثلاثي يكون بطيئاً في درجة حرارة الغرفة وتزداد سرعة التفاعل بزيادة درجة الحرارة بحيث يحصل على امتصاص جيد عند درجة حرارة (60 م°) وبزمن قدره (30 دقيقة) لذلك تم اختيارهما للتجارب اللاحقة .

### 7.2.3.3 . تأثير المواد الفعالة سطحياً :

المواد الفعالة سطحياً هي مواد شبه غروية وهي عبارة عن جزيئات كبيرة تتكون من جزيئين جزء قطبي (يألف الماء) وجزء غير قطبي (لا يألف الماء) . وقد استخدمت هذه المواد

في الكميات التحليلية بشكل رئيسي في استحداث طرائق طيفية لتقدير كميات مايكروغرامية من الايونات الفلزية ، اذ ان اضافة المواد الفعالة سطحيا يمكن ان تعمل على خفض الدالة الحامضية التي يتكون عندها المعقد وتعمل ازاحة حمراء لحزمة الامتصاص وتعمل على زيادة الحساسية وزيادة في قابلية ذوبان المركبات العضوية في الماء وتستخدم عاملا مساعدا لعدد من التفاعلات وكذلك تعمل على زيادة استقرارية المعقد المتكون<sup>(69)</sup> وعليه تمت دراسة تأثير المواد الفعالة سطحيا من خلال اضافة (3 مللتر) من انواع مختلفة من المواد الفعالة سطحيا (الموجبة والسالبة والمتعادلة) الى محلول التفاعل وبتسلسلات مختلفة والنتائج موضحة في الجدول رقم (23).

جدول رقم (23) تأثير المواد الفعالة سطحياً

Surfactant Solution 3ml	Absorbance / order of addition (I-V)				
	I	II	III	IV	V
Triton X-100,1%	0.5568	0.5317	0.5349	0.5423	0.5673
C TAB, $1 \times 10^{-3}$	0.5542	0.5262	0.5192	0.5235	0.5312
SDS, $1 \times 10^{-3}$	0.5549	0.5632	0.5561	0.5500	0.5553

I=HS+SA+O+R+DW

II=HS+S+SA+O+R+DW

III=HS+SA+S+O+R+DW

IV=HS+SA+O+S+R+DW

V=HS+SA+O+R+S+DW

حيث ان

HS=Hydrazine sulphate ,SA=Sodium acetate

O=Oxidant ,S=Surfactant ,R=Reagent

من النتائج الموضحة اعلاه وجد ان اضافة مواد الشد السطحي لا تزيد قيمة الامتصاص للمعقد الناتج لذلك تم استبعادها من الاستخدام .

### 8.2.3.3. زمن استقرار المعقد المتكون :-

لغرض معرفة مدى استقرار المعقد المتكون من تفاعل الحديد الثنائي والكاشف 2,2' - ثنائي البريديل استخدمت ثلاث كميات مختلفة من كبريتات الهيدرازين (125 و 250 و 500 مايكروغرام في حجم نهائي 25 مللتر )، حيث تم اخراج المحاليل من الحمام المائي بعد مضي نصف ساعة بدرجة حرارة 60 °م وتركت لمدة 10 دقائق بدرجة حرارة الغرفة لتبرد ثم خففت الى حد العلامة بالماء المقطر وقيس الامتصاص لها مقابل محاليلها الصورية بفترات زمنية ثابتة مقدارها 5 دقائق والنتائج موضحة في الجدول رقم (24) :

جدول رقم (24) تأثير الزمن على ناتج التفاعل

Time (min)	Absorbance/ $\mu\text{g}$ of HS in 25ml		
	125	250	500
0	0.3559	0.5544	0.9145
5	0.3660	0.5650	0.9312
10	0.3725	0.5881	0.9437
15	0.3848	0.6010	0.9665
20	0.3930	0.6140	0.9980
25	0.4038	0.6349	1.0135
30	0.4141	0.6486	1.0313
35	0.4177	0.6527	1.0503
40	0.4264	0.6577	1.0599
45	0.4334	0.6679	1.0706
50	0.4385	0.6735	1.0825
55	0.4463	0.6805	1.0902
60	0.4472	0.6908	1.1018

من النتائج المبينة في الجدول اعلاه يلاحظ ان الناتج المتكون يكتمل بعد 25 دقيقة

ويبقى مستقرا تقريبا لاكثر من 30 دقيقة وهذا الزمن كاف لإجراء عدة قياسات في ان واحد .

ولغرض تحسين الاستقرارية تم اضافة مواد الحجب (NaF , EDTA (sodium salt))  
 وبتركيز 0.01 مولاري لكل منهما وبحجم 3 مللتر وتم قياس الامتصاصية للانموذج وحسب  
 الجدول رقم (25).

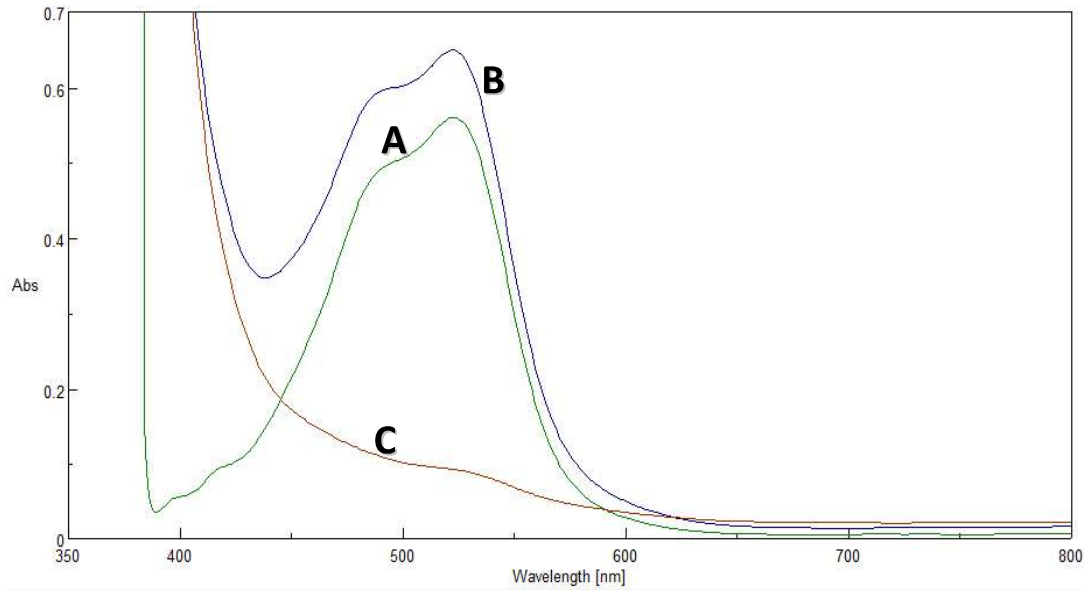
جدول رقم (25): اضافة مواد الحجب

Time /min	Absorbance with EDTA بتركيز 0.01M	Absorbance with NaF بتركيز 0.01M
0	0.3848	0.3133
5	0.4570	0.3753
10	0.5220	0.4201
15	0.5725	0.4542
20	0.6149	0.4796
25	0.6544	0.5063
30	0.6881	0.5325
35	0.7156	0.5560
40	0.7483	0.5796
45	0.7746	0.5992
50	0.7997	0.6181
60	0.8105	0.6375

يلاحظ من الجدول اعلاه ان اضافة مواد الحجب لم تحسن استقرارية المعقد الملون وعليه استبعد استخدامها في التجارب اللاحقة .

### 4.3. طيف الامتصاص النهائي :-

تحت الظروف المثلى المثبتة فيما سبق . تم رسم الطيف النهائي للنتائج الملون ، والشكل (1) يبين طيف الامتصاص النهائي للنتائج الملون المتكون مقابل المحلول الصوري وطيف الامتصاص للنتائج الملون المتكون مقابل الماء المقطر وطيف امتصاص المحلول الصوري مقابل الماء المقطر .



الشكل (7): يمثل طيف الامتصاص لـ 250 مايكروغرام / 25 ملتر من

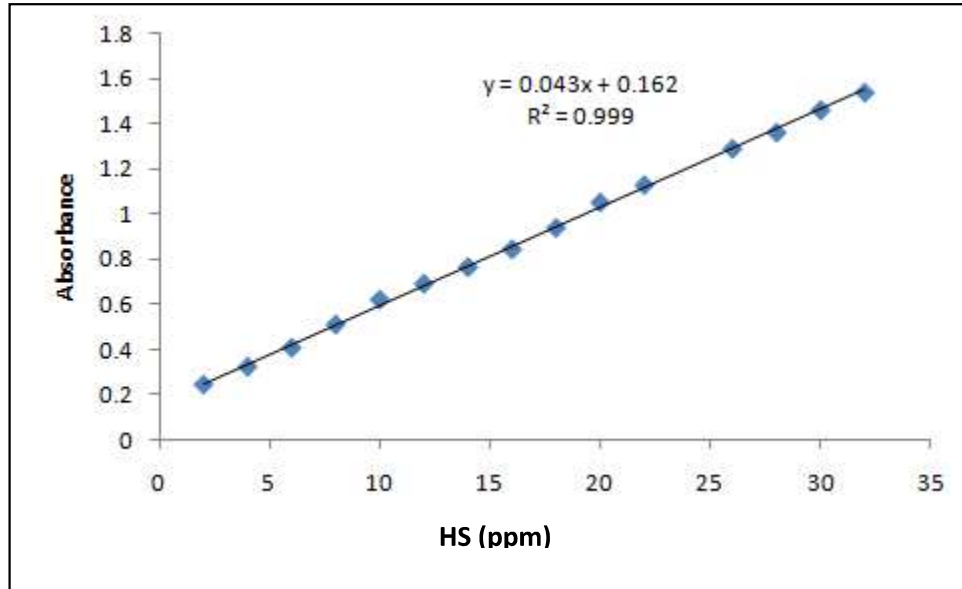
كبريتات الهيدرازين معامل وفق الطريقة ومقاساً :

(A) مقابل المحلول الصوري ، (B) مقابل الماء المقطر، (C) المحلول الصوري مقابل الماء المقطر

وبقي اعتماد الطول الموجي 523 نانوميتر (الطول الموجي الاعظم) للقياسات اللاحقة .

### 5.3. طريقة العمل المعتمدة والمنحني القياسي:

تم الحصول على المنحني القياسي وذلك بإضافة حجوم متزايدة (0.2-3.2) مللتر من محلول 250 مايكروغرام /مللتر من كبريتات الهيدرازين الى مجموعة من القناني الحجمية سعة 25 مللتر ثم اضيف 4 مللتر من محلول 0.01 مولاري خلات الصوديوم و 5مللتر من العامل المؤكسد  $10^{-1} \times 1$  مولاري  $(\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$  و 3 مللتر من محلول الكاشف 2,2'-ثنائي البريديل بتركيز  $10^{-2} \times 1$  مولاري ثم وضعت المحاليل في حمام مائي بدرجة 60° م ولمدة نصف ساعة ، بعد ذلك تركت القناني لمدة عشر دقائق بدرجة حرارة الغرفة لتبرد واكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة ثم قيس امتصاص المعقد المتكون عند طول الموجي 523 نانوميتر مقابل المحلول الصوري ومن خلال رسم الامتصاصات مقابل التركيز تم الحصول على منحني القياس الموضح بالشكل (8).



الشكل (8): المنحني القياسي لتقدير كبريتات الهيدرازين اعتمادا على تفاعل الحديد الثنائي الناتج مع الكاشف 2,2'-ثنائي البريديل .

يبين الشكل اعلاه ان الطريقة تتبع قانون بير بمدى تراكيز من (50-800) مايكروغرام من كبريتات الهيدرازين في حجم نهائي 25 مللتر اي (2-32) جزء لكل مليون . وان هناك انحرافاً سلبياً عند التراكيز الاعلى من 800 مايكروغرام/25 مللتر وبلغت قيمة معامل الامتصاص المولاري  $5.6 \times 10^3$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup> وقيمة دلالة ساندل 0.02 مايكروغرام.سم<sup>-2</sup> وقيمة معامل التقدير ممتازة للمنحني القياسي  $r^2=0.999$  مما يؤكدان المنحني القياسي يمتلك مواصفات خطية عالية الثقة, وكان حد الكشف (Limit of detection) للطريقة 0.1µg/ml وتم حساب حد الكشف للطريقة وذلك بقياس الامتصاص لخمس عشرة من المحاليل الصورية مقابل الماء المقطر عند الطول الموجي 523 نانوميتر وحسب خطوات الطريقة المعتمدة ، ثم يتم بعد ذلك حساب الوسط الحسابي ( $\bar{X}$ ) والانحراف القياسي لها وكما موضح في الجدول (26).

جدول رقم (26) يبين كيفية حساب حد كشف الطريقة وحد التقدير

Absorbance of blank ,Xi	D=Xi-X'	D <sup>2</sup> =(Xi-X') <sup>2</sup>
0.0940	-2.9×10 <sup>-3</sup>	8.41×10 <sup>-6</sup>
0.0952	-1.7×10 <sup>-3</sup>	2.89×10 <sup>-6</sup>
0.0961	-0.8×10 <sup>-3</sup>	6.4×10 <sup>-6</sup>
0.0952	-1.7×10 <sup>-3</sup>	2.89×10 <sup>-6</sup>
0.0967	-0.2×10 <sup>-3</sup>	0.4×10 <sup>-7</sup>
0.0961	-0.8×10 <sup>-3</sup>	6.4×10 <sup>-6</sup>
0.0967	-0.2×10 <sup>-3</sup>	0.4×10 <sup>-7</sup>
0.0972	-0.3×10 <sup>-3</sup>	0.9×10 <sup>-7</sup>
0.0984	1.5×10 <sup>-3</sup>	2.25×10 <sup>-6</sup>
0.0979	1×10 <sup>-3</sup>	1×10 <sup>-6</sup>
0.0984	1.5×10 <sup>-3</sup>	2.25×10 <sup>-6</sup>
0.0985	1.6×10 <sup>-3</sup>	2.56×10 <sup>-6</sup>
0.0985	1.6×10 <sup>-3</sup>	2.56×10 <sup>-6</sup>
0.0972	0.3×10 <sup>-3</sup>	0.9×10 <sup>-7</sup>
0.0984	1.5×10 <sup>-3</sup>	2.25×10 <sup>-6</sup>
Σ Xi=1.4545		Σ 2.8×10 <sup>-5</sup>

ومن المعلومات المدونة في الجدول (26) تم احتساب قيمة حد الكشف (LOD)

للطريقة بتطبيق العلاقة الرياضية :-

$$LOD = \frac{3\sigma B}{S}$$

اذ ان  $\sigma =$  الانحراف القياسي للمحلول الصوري للهدرازين وتحسب من خلال العلاقة الرياضية<sup>(70)</sup>:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum D^2}{n-1}}$$

$$X' = \frac{\sum X_i}{n} = \frac{1.4545}{15} = 0.0969$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5}}{15-1}} = 1.4142 \times 10^{-3}$$

$$LOD = \frac{3\sigma B}{S}$$

حيث ان S = يمثل ميل المنحني القياسي

$$LOD = \frac{3 \times 1.4141 \times 10^{-3}}{0.043} = 0.1 \mu\text{g/ml}$$

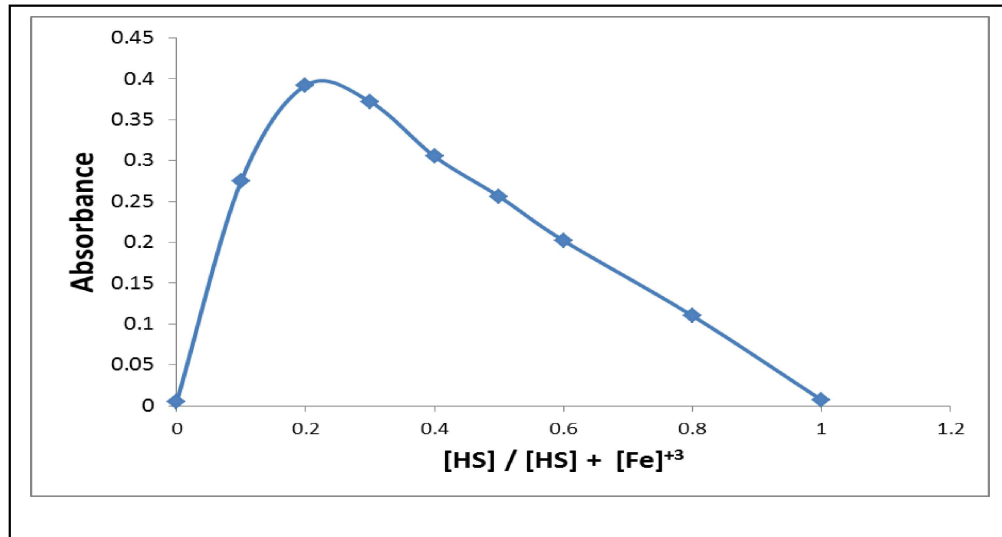
وبنفس الطريقة يحسب حد التقدير الكمي (Limit of quantitation) واستخدام العلاقة الرياضية<sup>(70)</sup>:

$$LOD = \frac{10\sigma B}{S}$$

$$= \frac{10 \times 1.4141 \times 10^{-3}}{0.043} = 0.3 \mu\text{g/ml}$$

### 6.3. طبيعة الناتج المتكون :-

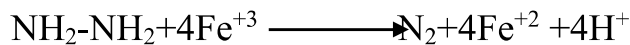
استخدمت طريقة التغيرات المستمرة (Continuous variations method) او ما يعرف بطريقة جوب (Job's method) لإيجاد نسبة التفاعل بين الهيدرازين والحديد الثلاثي وتم تحضير عدد من المحاليل التي تحتوي على حجوم من (0-10) ملتر من كبريتات الهيدرازين وحجوم مكملة الى 10 مل ملتر من العامل المؤكسد وبتراكيز  $1.925 \times 10^{-3}$  مولاري لكل منهما ثم اضيفت الحجوم المثلى من المحلول الالكتروليتي والكاشف ووضعت المحاليل في الحمام المائي لمدة نصف ساعة وبدرجة 60 ° م ، وبعد ذلك تركت القناني لمدة عشر دقائق بدرجة حرارة الغرفة لكي تبرد واكمل الحجم الى 25 ملتر بالماء المقطر في قنينة حجمية ثم قيس الامتصاص لكل انموذج مقابل محلوله الصوري والنتائج موضحة بالشكل رقم (9).



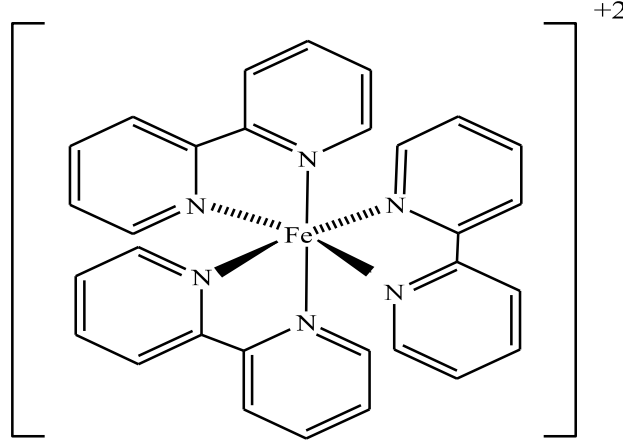
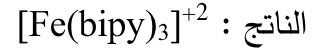
الشكل (9) يمثل شكل المنحني الناتج باستخدام طريقة التغيرات المستمرة التفاعل (HS:Fe<sup>3+</sup>)

يلاحظ من الشكل 9 ان النسبة المولية للتفاعل Fe<sup>3+</sup>:HS كانت 4:1 وعليه يكون

التفاعل المقترح متوافق مع المعادلة الاتية :



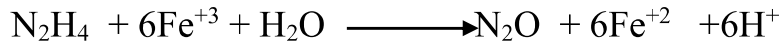
وان النسبة المولية لمعقد ( $\text{Fe}^{+2}$ -الكاشف) فهي ثابتة وكانت 3:1 والصيغة المقترحة للمعقد

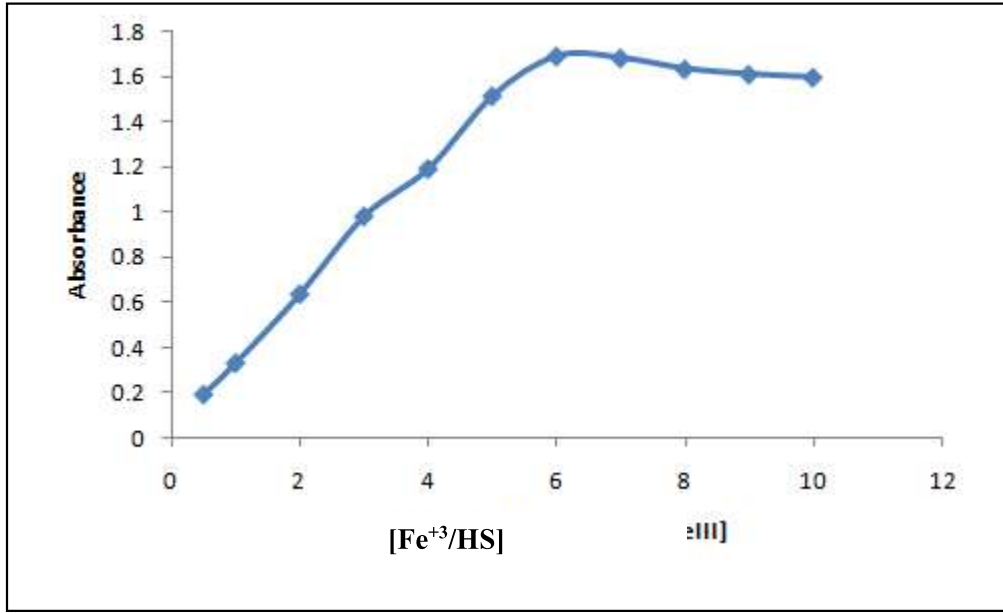


وللتحقق من النسبة طبقت طريقة النسب المولية (mole ratio) اذ تم تحضير المحاليل بنفس التركيز  $1.925 \times 10^{-3}$  مولاري لكل من كبريتات الهيدرازين وايون الحديد الثلاثي ثم اضيف حجم 1مللتر من كبريتات الهيدرازين الى مجموعة من القناني الحجمية سعة 25 مل واطيف اليه حجوم مختلفة من 0.5-10 مللتر من العامل المؤكسد وبعد اضافة الكميات المثلى من المحلول الالكتروليتي والكاشف وضعت المحاليل في حمام مائي لمدة نصف ساعة وبدرجة  $60^\circ\text{C}$  ، بعد ذلك تركت القناني لمدة عشر دقائق بدرجة حرارة الغرفة لكي تبرد. ثم خففت المحاليل بالماء المقطر الى حد العلامة وبعد ذلك قيس الامتصاص لكل انموذج مقابل محلوله الصوري . اعطت نسبة 6:1 كما مبين في الشكل رقم (10).

عندما تكون طريقة النسب المولية المطبقة تعطي نسبة 6:1 فاننا سوف نحصل على

المعادلة المقترحة الاتية لهذا النوع من التفاعل:





شكل (10) يبين شكل المنحني الناتج باستخدام طريقة النسب المولية

### 7.3. ثابت استقرار الناتج المتكون :-

تم حساب ثابت الاستقرار للمعد الناتج وذلك بتحضير محاليل تحتوي على نسب مولية (1) من كبريتات الهيدرازين و (4) من ايون الحديد الثلاثي وقيس امتصاص الناتج ( $A_s$ ) ثم قيس امتصاص محاليل تحوي نفس الكمية من كبريتات الهيدرازين وزيادة من ايون الحديد الثلاثي والتي يعبر عنها بالقيمة ( $A_m$ ) وبعد ذلك طبقت العلاقة الاتية :-

$$K = \frac{1-\alpha}{256 \alpha^5 C^4}$$

اذ ان :-

$K$  = ثابت الاستقرارية

$C$  = التركيز المولاري لكبريتات الهيدرازين والذي يساوي التركيز النهائي للناتج

$\alpha$  = درجة التفكك

ويتم حساب درجة التفكك بتطبيق المعادلة الآتية:

$$\alpha = \frac{A_m - A_s}{A_m}$$

### جدول رقم (27) يبين ثابت الاستقرار

ml of HS (250µg/ml)	Absorbance		$\alpha$	K, M <sup>-4</sup>
	A <sub>s</sub>	A <sub>m</sub>		
0.5	0.1797	0.3554	0.4943	4.876×10 <sup>15</sup>
1	0.4430	0.5540	0.2004	0.7054×10 <sup>15</sup>
2	0.6689	0.8660	0.2276	0.3610×10 <sup>15</sup>

من قيم ثابت الاستقرار في الجدول اعلاه يتضح ان المعقد المتكون ذو استقرار عالية

ويمكن استخدام كاشف 2,2 ثنائي البريديل كعامل حجب لأيون الحديد الثنائي .

### 8.3. تأثير المذيبات العضوية :-

تمت دراسة تأثير عدد من المذيبات العضوية على الخواص الطيفية للنتاج الملون

المتكون وذلك بتخفيف المحاليل بعدد من المذيبات العضوية بدلا من الماء ثم تم قياس شدة

الامتصاص لهذه المحاليل مقابل المحلول الصوري لها ، والنتائج المستحصلة موضحة في

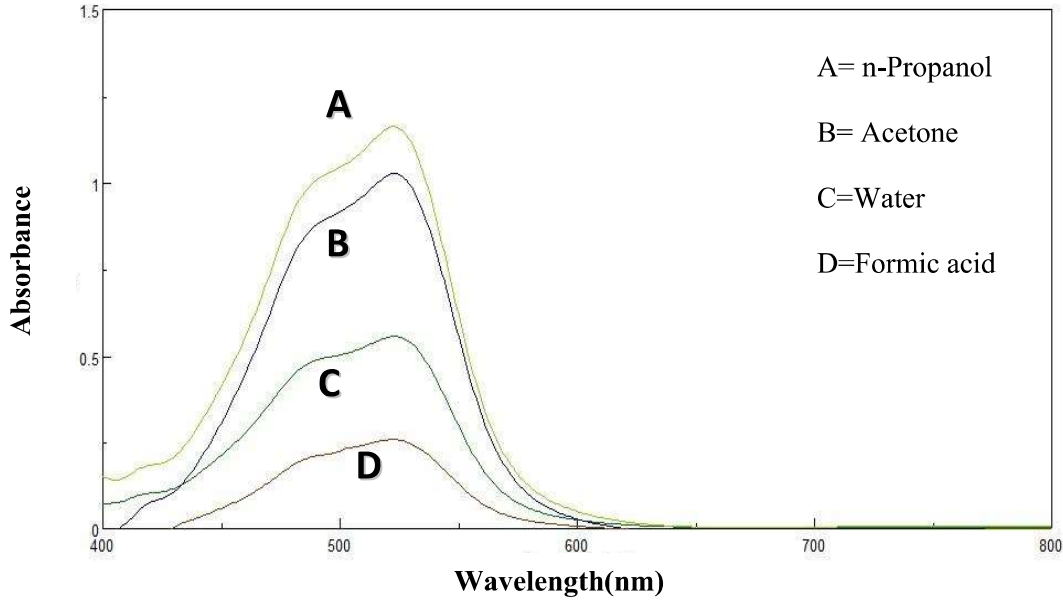
الجدول رقم (28) .

جدول رقم (28): النتائج الطيفية للنواتج المتكون في مذيبات مختلفة

Solvent	Abs	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon, \text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
Water	0.5546	523	$7.2 \times 10^4$
Formic Acid	0.2572	523	$3.3 \times 10^3$
DMF*	----	-----	----
Acetic Acid	Turbid		
Ethanol	Turbid		
Methanol	Turbid		
Acetone	1.0254	523	$13.3 \times 10^3$
n-Propanol	1.16128	523	$15.08 \times 10^3$

\* ان المحلول النموذجي (Sample) والصوري (Blank) اعطيا نفس اللون مما يدل على ان التفاعل بين الحديد الثنائي والثلاثي يكونا على حد سواء مع الكاشف عندما يحتوي مزيج التفاعل على نسبة عالية من مذيب الـ DMF .

من النتائج المبينة في الجدول (28) يلاحظ ان استخدام المذيبات في اعلاه وعند الطول الموجي 523 نانوميتر يعطي امتصاصاً مولارياً جيداً الا انه تم الاستمرار في استخدام الماء بوصفه مذيباً جيداً وذلك لرخص ثمنه وتوفره وكون استخدامه امناً ، والشكل رقم (11) يمثل اطياف الامتصاص للمعقد المتكون ما بين الكاشف و2',2 - ثنائي البريديل وايون الحديد الثنائي بوجود الماء وبعض المذيبات العضوية المستخدمة .



الشكل (11) تأثير عدد من المذيبات على طيف الامتصاص للنواتج الملون المتكون.

### 9.3. تأثير المتداخلات :-

لغرض معرفة انتقائية الطريقة ، تمت دراسة تأثير تداخل عدد من المركبات، وفي هذه الدراسة تمت اضافة كميات مختلفة من المتداخلات الى 250 مايكروغرام من محلول كبريتات الهيدرازين في قناني حجمية سعة 25 ملتر مع اضافة بقية مكونات التفاعل بالكميات المثلث والتسلسل المعتمد ثم تقاس شدة الامتصاص عند 523 نانوميتر وتقرن هذه النتائج مع المحلول القياسي الذي لا يحتوي على اية كمية من المتداخلات والنتائج مبينة في الجدول رقم (29) .

جدول رقم (29) يبين تأثير المتداخلات على استعادة 250 مايكروغرام من الهيدرازين

Foreign compound P	Recovery % of 250 µg HS /µg foreign compound present			
	25 µg	50 µg	100 µg	500 µg
Phenylhydrazine	123.34	139.73	153.00	275
Hydroxylamine-hydrochloride	140.2	187.8	235.12	408.89
Boric acid	99.7	102.8	105.2	107.2
Sucrose	106.9	100.5	99.9	102.2
Glucose	113.4	113.9	114.1	122.3
Urea	81.1	119.7	110.1	84.4
Thiourea	109.5	115.2	167.57	381.9
Borax	116.9	122.4	113.6	125.6
Sodium sulphate	109.4	116.7	116.3	Turbid
Sodium phosphate	133	107.5	109.9	Turbid
Sodiun persulphate	105.1	102.2	95	3.4
Glycerol	123.8	122.8	121	112.6
Sodium nitrite	16.7	40.8	36.4	106.6
Sodium nitrate	122.4	90.8	115.4	108.9
Sodium chloride	84.5	93.8	83	87.1
Potassium perchlorate	108.3	92.4	101.8	95.2
Ammonium chloride	113	103	102.3	110.9

من النتائج المبينة في الجدول رقم (29) ان phenylhydrazine ,hydroxylamine hydrochloride يتداخلون من خلال اختزالهم لايون الحديد الثلاثي<sup>(90)</sup>، حيث يعطيان اللون الاحمر للمعقد وبدون تسخين.

### \* تطبيق الطريقة:

تم تطبيق الطريقة المقترحة لتقدير الهيدرازين في نماذج مائية مختلفة مثل ماء الحنفية وماء النهر (نهر دجلة، منطقة الرشيدية) وماء البحر (البحر المتوسط) والنتائج مبينة في الجدول ادناه:

جدول رقم (30) نتائج تطبيق الطريقة على انواع من المياه

Sample	ml of sample	Recovery , (%)
Tap water	1	98.5
	3	95.35
	5	95.8
	10	96.88
River water	1	97.5
	3	96.8
	5	95.1
	10	95.3
Sea water	1	97.5
	3	90.5
	5	91.6
	10	91.7

من النتائج المبينة في الجدول اعلاه ، تبين ان الطريقة الحالية يمكن تطبيقها مباشرة على تقدير الهيدرازين في المياه المستخدمة في عملية فحص تطبيق الطريقة.

### 11.3 الاستنتاجات :

طورت طريقة طيفية سريعة وحساسة لتقدير لتقدير الهيدرازين وتستند الطريقة على اختزال ايون الحديد الثلاثي بوساطة الهيدرازين الى ايون الحديد الثنائي الذي بدوره يتفاعل مع الكاشف 2،2-ثنائي البيريدل لينتج معقدا ذا لون (احمر-وردي) والذي يكون ذائبا ومستقرا لمدة زمنية قدرها 60 دقيقة على الاقل وله اقصى امتصاص عند طول موجي 523 نانوميتر . ويبين المنحني القياسي المستقيم اتباع قانون بير لحدود من التراكيز (50-800) مايكروغرام/25مل اي (2-32) جزء لكل مليون ، ومعدل قيم الانحراف النسبي القياسي (RSD) كانت  $1.25\% \pm$  اعتمادا على مستوى التركيز ، وكان معامل الامتصاص المولاري فكانت  $10^3 \times 5.6$  لتر.مول<sup>-1</sup>.سم<sup>-1</sup>. ودلالة ساندل كانت 0.02 مايكروغرام.سم<sup>2</sup>، وحد الكشف 0.1 مايكروغرام/مل اما حد التقدير فكان 0.3 مايكروغرام/مل .

يتبين من النتائج ان الطريقة ذات حساسية جيدة فضلا على ان الطريقة المقترحة لاتحتاج الى استخدام مذيبات عضوية او الى عملية استخلاص بالمذيب ، و تم تطبيق الطريقة بنجاح في نماذج مائية مختلفة.

### 12.3 المقارنة بين الطريقتين المستخدمتين لتقدير الهيدرازين

لقد تم اجراء مقارنة مابين الطريقتان المستخدمتان لتقدير الهيدرازين ومن الجدول ادناه يلاحظ ان كلا الطريقتان لها مواصفات تحليلية جيدة ويمكن تطبيقها بنجاح في نماذج مائية ، الا ان الطريقة الثانية عند استخدام كاشف 2،2-ثنائي البيريدل تمتلك حساسية اكبر وهذا الكلام لا يلغي حقيقة ان كلا الطريقتان تمتلكان دقة وتوافقية عالية والمبينة في الجدول التالي:

جدول (31) مقارنة بين الطريقتين

Analytical parameter	(الفصل الثاني) Present method 1	(الفصل الثالث) Present method 2
pH	4.29	2.9
Temperature ,C°	R.T	60 C°
$\lambda_{\max}$ nm	730	523
Reagents used	3 reagents	3 reagents
Principle reagent	Potassium ferricyanide	2,2'-bipyridyl
Time of analysis , min	30 min	30 min
Determination range	1-22 ppm	2-32 ppm
Molar absorptivity	$1.95 \times 10^3$	$5.6 \times 10^3$
Redox stoichiometry	1:4	1:4
Color	Prussian blue	Red-pink
Recovery%	100.1	100.8
RDS%	$\pm 0.2$	$\pm 1.25$
Determination coefficient (R <sup>2</sup> )	0.990	0.999
Application	Could not be applied determination of hydrazine in waters	Has been applied successfully for determination of hydrazine in sea, river and tap water

### 13.3 الاعمال المستقبلية :

محاولة تطبيق الطريقة او الطرائق المقترحة في تقدير مركب الهيدرازين في

نماذج مختلفة باستخدام كواشف تعقيد مختلفة

# REFERENCES

المصادر

## المصادر

- 1- <https://ar.wikipedia.org/wiki/Hydrazine>.
- 2- E.Fischer,"On aromatic Hydrazine compounds",*Berichteder Deutschenchemischen Gesellschaft Zu Berlin*,(1875),**8**,589-594.
- 3- T.Curtius,"On diamide(Hydrazine)",*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaftzu Berlin*,(1887),**20**,1632-1634.
- 4- C.A.Lobryde Bruyn,"On the hydrate of Hydrazine",*Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*,(1895),**13**(8),85-88.
- 5- D.John Clark,"**An informal history of liquid rocket propellants**", New Jersey:Rutgers University Press,(1972),p.13.
- 6- J.P.Schirmann,P.Bourdauducy,"Hydrazine in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry",*Wiley-VCH, Weinheim*, (2002), 177.
- 7- R.Adams,B.K.Brown,"Hydrazine sulfate",*Org.Synth. Coll.*, (1941), **1**,307.
- 8- "Hydrazine:Chemical product info",*Chem.industry*, (2007),01-08.
- 9- "**Chemistry of petrochemical processes**",2<sup>nd</sup> edition ,Gulf Publishing Company, 2000,p.148.
- 10- Riegel,Emil Raymond,"**Riegel's Handbook of Industrial Chemistry**",(1992),p.192.
- 11- A.F.Holleman, E.Wiberg, "**Inorganic Chemistry**",Academic press, San Diego,(2001).
- 12- [https://.Chemical Hazard Properties Tableat NOAAgov](https://.ChemicalHazardPropertiesTableatNOAAgov).

- 13- Stankovich,"Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*.(2007), **45**,1558-1565.
- 14- [http://\"HYDRAZINE SULFATE\".Wikipedia and references in it](http://\).
- 15- B.Gagnon,E.Bruera,"A review of the drug treatment of cachexia associated with cancer", *Drugs*,(1998),**55**(5),675-88.
- 16- R.H.Wiley,P.E.Hexner,"3,5-Dimethylpyrazole",*Org.Synth,coll.* (1951),**4**,351.
- 17- <https://> H.J.Suggs,L.J.Luskus,H.J.Kilian,J.W.Mokry,"Exhaust Gas Composition of the F-16, Emergency Power Unit(Technical report).USAF.SAM-TR-79-2.
- 18- <http://Liquid asset>",*Theengineer*.
- 19- United States Environmental Protection Agency.Hydrazine hazard Summary,(2008).
- 20- European Pharmacopeia Scientific Nots.Acceptance Criteria for levels of Hydrazine in substances for pharmaceutical use and analytical methods for its determination ,(2008), **(2)**, 155.
- 21- "Environmental Health Criteria for Hydrazine", International programme on chemical safety,(2008).
- 22- [http://\"NIOSH Skin Notation profiles\"](http://\),CDC-NIOSH Publications and Products,(2016).
- 23- "Criteria for a recommended standard: occupation Exposure to Trichloroethylene(73-11025)".CDC-NIOSH Publications and Products,(2016).
- 24- X.Chen , Y.Xiang , Z.Li , A.Tong , "Sensitive and selective fluorescence determination of trace Hydrazine in aqueous solution utilizing 5-chlorosalicylaldehyde", *Anal .Chem. Acta*, (2008), **625**,41-42

- 25- W.Chen, W.Liu, X.J.Liu, Y.Q.Kuang, R.Q.Yu and J.H.Jiang, "A novel fluorescent probe for sensitive detection and imaging of Hydrazine in living cells" *Talanta*,(2017),**162**,225-231.
- 26- H.L.Seifart, W.L.Gent, D.P.Parkin, P.P.Van Jaarsveld and P.R. Donald, "High-performance liquid chromatographic determination of isoniazid, acetylisoniazid and Hydrazine in biological fluids", *J.Chro.Bio.Sci.,Appl.*, (1995),**674**,269-275.
- 27- G.Elias,W.F.Bauer,"Hydrazine determination in sludge samples by high-performance liquid chromatography", *J.Sep.Sci.*, (2006), **29**(3),460-4.
- 28-A.Safyavi and A.A.Ensafi,"Kinetic spectrophotometric determination of Hydrazine", *Anal.Chim.Acta*, (1995),**300**,307-311.
- 29-S.Amlathe, V.K.Gupta," Spectrophotometric determination of Hydrazine in polluted water", *Analyst*,(1988),**113**,1481-1483.
- 30-M.George<sup>a</sup>, K.S.Nagaraja<sup>a</sup> and N.Blalasubramanian<sup>b</sup>," Spectrophotometric determination of Hydrazine", *Talanta*, (2008) ,**75**, 27-31.
- 31-S.Lkeda and H.Satake,"Rapid method for the micro-determination of Hydrazine by amperometric titration with potassium iodate", *Anal.Lett.*,(1987),**11**,403-413.
- 32-P.Sahoo,N.Malathi,R.Ananthanarayanan,K.Praveen and N. Murali, "A novel approach for high precision rapid potentiometric titration :application to Hydrazine assay", *Rev.Sci,Inst*,(2011) , **82**(11),p.102-114.
- 33-S.Ganesh,F.Khan,MK. Ahmed and SK.Pandey," Potentiometric determination of free acidity in presence of hydrolysable ions

- and a sequential determination of Hydrazine", *Talanta* ,(2011), **85**(2), 58-63.
- 34- M.George, K.S.Nagaraja and N.Balasubramanian," Spectrophotometric determination of Hydrazine ", *Anal.Lett.* , (2007), **40**, 2597-2605.
- 35- T.Kato,S.Sugahara,T.Kajltanl,Y.Senga,M.Egawa,H.Kamlya and Y.Selke," Determination of trace Hydrazine in environmental water samples by in situ solid phase extraction", *Anal.Sci*, (2017), **33**(4), 487-491.
- 36- D.S.Kosyakov,A.S.Amosov,N.V.Ul'yanovkii,A.V.Ladesov,Yu. G.Khabarov and O.A.Shpigun," Spectrophotometric determination of Hydrazine , methylHydrazine,and1,1-dimethylHydrazine with preliminary derivatization by 5-nitro-2-furaldehyde",*J.Anal . Chem.* , (2017) ,**72** ,171-177.
- 37- M.George, K.S.Nagaraja and N.Balasubramanian,"Spectrophotometric determination of Hydrazine using bromine and methyl red", *Indian.J.Chem.* ,(2007),**46A**,1621-1624.
- 38- H.Kirchherr,"Determination of Hydrazine in human plasma by high-performance liquid chromatography" *J.Chro.Bio.Sci,Appl*, (1993),**617**,157-162.
- 39- S.K.Mehta,B.J.Rajesha and S.Gourisankar," Determination of Hydrazine in tobacco smoke by HPLC-PDA",*Indian*, (2012), **17**,558-560.
- 40- S.L.Lsenbrg, M.D.Carter, B.S.Crow, L.A.Graham, D.Johnson, N.Beninato, K.Steele, J.D.Thomas and R.C.Johnson, "Quantification of Hydrazine in human urine by HPLC-MS-MS", *J.Anal.Toxi*,(2016),**40**(4),248-254.

- 41- J.Wang,S.Yang,K and Zhang,"A simple and sensitive method to analyze genotoxic impurity Hydrazine in pharmaceutical materials", *J.Pharm.Bio.Anal*, (2016),**126**,141-147.
- 42- R.A.Pennman and L.F.Audrieth,"Quantitative determination of Hydrazine", *Anal.Chem.*,(1948),**20**(11),1058-1061.
- 43- K.Rama Rao, R.Rambabu and K.RaghuBabu,"Titrimetric estimation of ascorbic acid, Hydrazine , sodium sulphite, thiosulphate and vanadium (II) with chloramine-T an oxidimetric reagent in EDTA medium", *Inter.J.Innov,Res.Sci.Engin. Tech.*, (2013),**2** (11), 6378-6380.
- 44- P.Hui,G.Liang,"Electrochemical determination of Hydrazine based on polydopamine-reduce graphene oxide nano composite", *J.Full.Nan.Car.Nan*,(2017),**25**,29-33.
- 45- E.Habibi,H.Heidari,"High-sensitive amperometric Hydrazine sensor based on chemically synthesized zinc nitroprusside nanoparticle-supported carbon ceramic electrode", *J.Ira.Chem. Soc.*, (2017),**14**,1301-1308.
- 46- R.K.Adhikamsetty and S.B.Jonmalagadda, "Kinetics and mechanism of prussian blue formation",*Bull. Chem.Soc. Ethiop*, (2009),**(1)**,47-54.
- 47- <http://en.wikipedia.org/wiki/prussian-blue>,(2012).
- 48- A.Kraft and G.GmbH,"On the discovery and history of prussian blue",*Bull.Hist.Chem.*,(2008),**33**,61-65.
- 49- J.S.Brown,"**Environmental and Chemical Toxins and Psychiatric Illness**",(2002),p.178,books google.Com.,(Internet).
- 50- R.Garg and N.R.Rao,"**Inorganic Chemistry**",(2001),p.53,books google.com,(Internet).
- 51- G.Molnar,S.Cobo,T.Mahfoud,E.J.M.Vertelman,P.J.Van Koningsbruggen,P.Demont and A.Bousseksou,"Inter play

between the charge transport phenomena and the charge-transferphase transition in  $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ", *J.Phys.Chem.C.*, (2009),**113**,2586-2593.

- 52- T.Moeller, "**Inorganic Chemistry: An advanced Textbook**", John Wiley and Sons., New York, (1963), p.720.
- 53- E.Wiberg, N. Wiberg and A.F.Holleman, "**Inorganic Chemistry**", (2001), p.1444, Bookgoogle.com., (Internet).
- 54- Aldrich Chemical Co., Inc., "**Aldrich catalog, Hand Book of Fine Chemicals 1996/1997**", Milwaukee, Wt., (1998), p.1412.
- 55- R.J.Lewis, ed., "**Hawleg's Condensed Chemical Dictionary**", Van Nostr and Reinhold, Co., 12<sup>th</sup> Edn., New York, (1993), p.952.
- 56- H.L.Kwong, "**Potassium ferricyanide**", Encyclopedia of reagents for organic synthesis, J.Wiley and Sons., New York, (2004), 10.
- 57- K.R.Duubar and R.A.Hentz, "Chemistry of transition metal cyanide compounds: Modern prepective" *Progress in Organic Chemistry*, (1997)**45**, 283-391.
- 58- Lu.Jian Quen, H.E.Wei and Z.Xiug Wang", "Chemiluminesence of luminol-potassium ferricyanide with benzene azide and application in analytical chemistry", *Chin. Chem. Let.*, (2005),**16**, 1233-1235.
- 59- N.Y.Talakin, L.V.Cherugkh and L.A.Lavanova, "Primary toxicology evaluation and nature of biological effect of potassium ferricyanide and potassium ferrocyanide", *Gig.Tr.Prof. Zabol*, (1986),**5**, 49-50.
- 60- R.L.Lott and T.C.Staples, "Understanding the Iron Stain", *Techn.Bull.Histotec.*, (1997),**27**(2), 17-18.
- 61- <http://www.radiogardaseprussianbluecapsules>. (Internet).
- 62- A.Arora, "**Textbook of Inorganic Chemistry**", (2005), p.698, Books google.com., (Internet).

- 63- W.Amir, Y.Mohammad, N.Abdul, M.Ghulam and H.Izhar, "Flow-injection spectrophotometric determination of urine via prussian blue reaction", *Chem.Res., Chin. Universities*, (2011), **27**(6), 929-933.
- 64- N. N. Okoye, G.I.C. Nwokedi, N.N. Ukwueze, F.B.C. Okoye, "Spectrophotometric determination of some cephalosporin antibiotics using Prussian blue reaction ", *Academic J.*, (2007), **2**(8), 342-347.
- 65- P.R.N.Kind and E.J.King, "Estimation of plasma phosphatase by determination of hydrolysed phenol with amino-antipyrine", *J.Clinpathol*, (1954), **7**(4), 322-326.
- 66- S.Khatil and M.M.EL-Rabielii, "Indirect atomic absorption spectrometric determination of pindolol, propranolol and levamisole hydrochlorides based on formation of ion associates with manganese thiocyanate and potassium ferricyanide", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, (2000), **22**, 7-12.
- 67- Mc.Cann. "Photographic processing hazards" (<http://www.atent.heinz.cmu.edu:70/0/csa/arthazards/ahn/vol.17no.3.ahu>), (1999).
- 68- D.D.Perrim and B.Dempsey, "**Buffers for pH and metal ion control**", Chapman and Hall, London, (1974), 134.
- 69- Wikipedia, The free encyclopedia "Define of Surfactant", <http://en.wikipedia.org/wikisurfactant>.
- 70- M.Valcarcel, "**Principle of Analytical Chemistry**", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2000), p.68, 207.
- 71- A.Gäller and UV.W.Grummt, Torsional barriers in biphenyl, 2,2'-bipyridine and 2-phenylpyridine, *Chem.Phys. Lett.*, (2000), **321**, 399-405.
- 72- [en.wikipedia.org/wiki 2,2'-Bipyridine](http://en.wikipedia.org/wiki/2,2'-Bipyridine).

- 73- P.A.Lay;A.M.Sargeson and H.Taube ("cis-Bis(2,2'-bipyridine-N,N')Complexes of Ruthenium(III)(II) and Osmium (III)(II)", *Inorg.Synth.*,(1986),**24**,291-299.
- 74- Z.Marzenko,"**Spectrophotometric determination of elements**", Ellis Horwood Limited,Chichester,(1976),p.306.
- 75- F.Deer and M.Snell,"**Photometric and fluorometric method of analysis**",Part 1,Jhon Wiley and Sonc.,NewYork,(1978),p.750.
- 76- A.P.Smith,J.J.Lamba and C.L.Fraser,"Efficient synthesis of Halom-ethyl 2,2'-bipyridines: 4,4'-bis(chloromethyl)-2,2'-bipyridine", *Org.Synth.Coll.*,(2004)**10**, 107.
- 77- A.P.Smith,S.A.Savage,J.Love and C.L.Fraser,"Synthesis of 4-5-, and 6-methyl-2,2'-bipyridine by a negishi Cross-coupling strategy" , *Org.Synth.Coll.*,(2004),**10**,p.517.
- 78- A.Syeda and H.R.K.Mahesh "2,2'-bipyridine as a new and sensitive spectrophotometric reagent for the determination of nano amounts of certain dibenzazepine class of tricyclic antidepressant drugs", *J.Farmacol(II)*,(2005),**60**(1),47-51.
- 79- A.A.Gouda and W.S.Hassan,"Spectrophotometric determination of etodac in pure form and pharmaceutical formulation", *Chem.Cent.J.*,(2008),**2**,7-18.
- 80- M.M.Ayad, A.Shalaby, H.F.Ablatef and M.M.Hossny, New-colometric methods for the determination of trazodone-HCl,famotidine and diltiazem-HCl in their pharmaceutical dosage forms",*Anal.Bioanal.Chem.*,(2003),**376**(1),710-714.
- 81- T.N.AL-Sabha,"Development of spectrophotometric method for assay of salbutamol in pharmaceutical formulation" , *J.Edu.Sci.*, (2007),**19**(1),25-36.
- 82- E.Bolton and M.M.Richer,"Chemiluminescence of tris (2,2'-bipyridyl) ruthenium (II)",*J.Chem.Edu.*,(2001),**78**(1),47-48.

- 83- G.V.Raja,G.V.Gopal,V.Meunika,S.Satyavathi and C.Lavanya, "Symbol colorimetric assay for microgram/determination of bromohexine hydrochloride with MBTH and 2,2'-bipyridyl", *J.Pharm.Sci.Res.*,(2010),1(2),90-94.
- 84- R.Prashanthi,B.Jagathi,M.Shaiba,K.Raghavi and M.Sindhur, "Spectrophotometric methods for the determination of tolperisone", *J.Anal.Chem.*,(2011),1(2),36-39.
- 85- C.B.Sekaran,P.L.Tirupatamma,,V.Rajitha,K.Vishnupriya and V.Jayasree,"Assay of ezetimibe in bulk and in its pharmaceutical formulations by spectrophotometry", *J.Pharm.Sci.*,(2012), 4(3), 396-401.
- 86- N.T.Alobedi,"Development of spectrophotometric methods for determination of phenylephrine in pharmaceutical preparations ", *M.Sc.Thesis*,College of Science,Mosul University,(2009).
- 87- Z.W.Majid and W.A.Bashir,"Indirect spectrophotometric assay of hydroxyl urea with application in pharmaceutical formulation as capsules ",*Raf.J.Sci.*,(2013),24(2),53-64.
- 88- S.I.Pasha,F.Rehman,D.Tirupathi,T.Gopi,S.Komar and A.R. Neelesh,"New visible spectrophotometric methods for the determination of erythromycin stearate in bulk drug and their formulation,"*Int.J.Adv.Pharm.Sci.*,(2012),3(2),92-97.
- 89- Y.K.Agrawal and K.Shirkamchandra,"Spectrophotometric determination of diclofenidium in tablets", *J.Pharm. Biomed . Ana.I*, (1991),(2),97-100.
- 90- N.Pourreza,S.Rastegarzadeh,A.R.Kisat and Yahyavi," Spectrophotometric determination Iron (III) after solid phase extraction of its 2,2'-bipyridine complex on silica get-polyethylen glycol", *J.Spectroscopy*,(2013),1155.



**University of Mosul  
College of Science**

**Spectrophotometric Assay of Hydrazine**

**A thesis submitted  
by  
Sahbaa Younis Majeed Al-Tae**

To

Council of Science College / Mosul University  
As a partial fulfillment for degree of MSc.  
in Chemistry Science/Analytical Chemistry

**Supervised by  
Prof.Dr. Wadala A.Bashir Sulaiman AL-Mukhtar**

## Abstract

This thesis consists of three chapters:

**The first chapter** comprises the general definitions of hydrazine, the use of hydrazine, and some physical and chemical properties of hydrazine, also, involving the methods which are used for determination of hydrazine.

**The second chapter** involves a new simple and sensitive spectrophotometric method for the determination of hydrazine in different samples.

The method depends on the reduction of ferric ions by hydrazine to ferrous ions, and finally the later reacts with reagent (potassium ferricyanide) at room temperature in aqueous solution to form a stable blue complex that gives absorption maxima at 730 nm. Beer's law is obeyed in the concentration range of 25-550  $\mu\text{g}$  of hydrazine per 25 ml (i.e : 1-22 ppm) , with a corresponding molar absorptivity of  $1.95 \times 10^3 \text{ l. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , Sandell's sensitivity index of  $0.0667 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$ , limit of quantitation of  $1.18 \mu\text{g/ml}$ , limit of detection  $0.356 \mu\text{g/ml}$ , and finally average relative standard deviation of  $\pm 0.2\%$ , depending on the concentration level, this method had been tried to determination of hydrazine in different samples water samples (sea water, river water and tap water) .

**The third chapter** involves the development of a fast and sensitive spectrometric method for the determination of trace of hydrazine the method depends on the reduction of ferric ions by hydrazine to ferrous ions, and finally the later reacts with the reagent (2,2'-bipyridyl) at  $60^\circ\text{C}$  to form a stable red-pink complex, this complex is soluble in water and gave absorption maxima at 523 nm. Beer's law was agreed with range (50-800)  $\mu\text{g}$  of hydrazine per 25 ml (i.e: 2-32 ppm), with a corresponding molar absorptivity of  $5.6 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , Sandell's sensitivity index of  $0.02 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$  limit of quantitation of  $0.3 \mu\text{g/ml}$ , limit of detection  $0.1 \mu\text{g/ml}$  , and finally average relative standard deviation of  $\pm 1.25\%$ , depend on the concentration level. This method had been applied successfully to determination of hydrazine amount in different samples water (tap water, river water and sea water).