

التعيين الطيفي الاشتقاقي التقاطعي الصفري الدقيق لمزيجات ثنائية من استيل اسيتونات المنغنيز (II) والالمنيوم (III)

حسن محمد بشير حسن *
فاضل جاسم محمد **
محمد عبد الحميد ***

استلام البحث 22، تشرين الثاني، 2012
قبول النشر 5، كانون الاول، 2012

الخلاصة:

تضمنت هذه الدراسة تطوير طرائق طيفية امتصاصية جزيئية اشتقاقية لتحليل الفلزات كل على حدة بشكل انفرادي او ازدواجي بهيئة معقدات مخلبية. تم تحليل فلزي (III) Al، (II) Mn والحصول على نتائج تحليلية تتصف بالسرعة والدقة والضبط التي يطلق عليها ارقام الاستحقاق التحليلية. يمكن تحسين هذه الارقام رياضيا باخذ الدالات المشتقة لها ($d^m A / d\lambda^n$). بحث الفلزين بشكل استيل اسيتونات الالمنيوم والمنغنيز وذلك لاهميتها الصناعية بوضعها عوامل مساعدة على تصنيع كثير من المواد ولتعيين كل منها قيس طيف الامتصاص الجزيئي لها تحت الظروف المثلى. ثم رسمت مشتقة طيف الامتصاص الجزيئي لكل منها وبالذات الرتب الاشتقاقية الاولى والثانية والثالثة والرابعة واختيرت افضل الظروف مثل ($\Delta\lambda$) وقيم (S.F.) والمشتقة الاولى اعطت اوسع واطول خطية حركية لمنحني المعايرة واطوا حدود كشف واسترداد مثوي ودقة متميزة. قيست مزيجات ثنائية من استيل اسيتونات الالمنيوم (III) والمنغنيز (II) وسجلت بشكل منحنيات المشتقة الاولى. وتحت الظروف نفسها ثم رسم منحني المعايرة لكل استيل اسيتون الفلز بحضور الاخر ومنه حسبت ارقام الاستحقاق التحليلية. ولوجود تقارب و تداخل بين قمم استيل اسيتونات الفلزين استعملت تقنية القياس ذي التقاطع الصفري وبموجب ذلك رسمت منحنيات المعايرة لاستيل اسيتون الفلزين وحسبت ارقام الاستحقاق التحليلية لكليهما تمت ثلاثة قياسات لمحاليل قياسية تحتوي على (3.0) مايكروغرام مل⁻¹ من المنغنيز و 1.0 مايكروغرام مل⁻¹ من الالمنيوم %RSD كان 0.9% للالمنيوم و 1.8% للمنغنيز.

الكلمات المفتاحية: Al(III) acetyl acetonate , Mn(II) acetyl acetonate , statistical derivative Spectrophotometry, the Derivative measurement technique .

المقدمة:

المقاس ولاسيما عندما تكون على شكل مزيج من عدة مركبات ودون عمليات فصل فقد استعملت المشتقة الطيفية لحل المشاكل العلمية في مختلف المجالات ولاسيما تلك التي تهتم بما يتعلق في المجالات والتطبيقات الصناعية والدوائية والصيدلانية وتقدير العلاجات الطبية في السوائل البايولوجية والمركبات في المحاليل والعناصر في النماذج البيئية والمواد الملونة التي تدخل في تلويح الاطعمة ونشرت العديد من البحوث حول هذه التقنية. ان مبدا العمل لهذه التقنية يعتمد بالاساس على قياس مدى التغير في الشدة (I) او الممتصية (A) مع مدى التغير في الطول الموجي [5-7] بسبب الزيادة في الانتقائية والحساسية مقارنة بالطرائق الطيفية التقليدية. طبقت طريقة المشتقات الطيفية بصورة واسعة في الكيمياء اللاعضوية للتقدير الانفي. حيث استعملت في التقدير الانفي للموليبدينوم (VI) في الاطعمة وسبائك الحديد [8] واستعملت في تقدير العقار Atenolol بوجود عقارات اخرى وعقار

تم تطوير طريقة تحليل دقيقة لقياس مادة او مركب بصورة انتقائية في المحاليل المعقدة تعتمد على الصفات الانتقائية لطريقة القياس الضوئي التي تشمل الاشعة المرئية وفوق البنفسجية وتكون ذات حساسية وانتقائية عالية لتقدير التراكيز الواظنة للعناصر في المركبات الكيماوية ولها تطبيقات عملية في الصناعة والمضافات الكيماوية والاطعمة والمبيدات التي لها امتصاصية مولارية عالية. وبذلك نحصل على حساسية عالية في هذه المناطق من الطيف [1] واغلب تقانات القياس تكون ذوات حساسية عالية الا انها تفتقر الى الانتقائية تجاه العينات المعقدة وتحتاج الى وقت لانجازها [2]. وان اهم ما يميز الطريقة انها تكون اسرع واسهل من الطرائق الاخرى ويمكن تقدير تراكيز تصل في بعض الاحيان الى 10^{-7} مولارية وهي طريقة المشتقة الطيفية [3,4] هذه التقنية توفر البدائل للوصول الى طريقة تحليل تزيد من حساسية وانتقائية المادة (المركب)

*جامعة بغداد - كلية العلوم للبنات - قسم الكيمياء - الجادرية - بغداد - العراق
**جامعة بغداد - كلية العلوم - قسم الكيمياء - الجادرية - بغداد - العراق

***المديرية الكيماوية والصناعات البتروليكيماوية - وزارة العلوم والتكنولوجيا - بغداد - العراق

بوصفها مصدر لتحضير الفلزات النقية . او اكاسيد هذه الفلزات وبلورات نيكيل او كساييد. المنيوم او كساييد - الكوكساييد. التي بدورها يستفاد منها في مجالات الصناعات المختلفة والالكترونيات الدقيقة [29,28] وقد تم تقدير مركبات استيل اسيتونات (الالمنيوم والمنغنيز) باستعمال تقنية الاشعة السينية التفلورية واشعة الحبود السينية والامتصاص الذري وامتصاصية الاشعة المرئية وفوق بنفسجية والاشعة تحت الحمراء لتقدير استيل اسيتونات العناصر [31,30] تم تقدير العناصر Be, Mn, Ni, Al, Fe , بتراكيز ضئيلة في مركباتها (استيل اسيتونات العناصر) في الميثانول باستعمال مطيافية الامتصاص الذري الكهروحراري [32] ، واستعمل مطياف امتصاص الاشعة المرئية و فوق البنفسجية [33] لتقدير هذه الفلزات بشكل استيل اسيتونات بعد اذابتها في الكلوروفورم .

الهدف من الدراسة :- تطوير طرائق طيفية امتصاصية جزئية اشتقاقية لتحليل الفلزات كل على حدة بشكل انفرادي او ازدواجي بهيئة معقدات مخيلية حيث استعملت فلزات (Al(III)، Mn(II)، بشكل انفرادي او بهيئة مزيجات ثنائية والحصول على نتائج تحليلية تتصف بالسرعة والدقة والضبط.

الاجهزة والادوات المستعملة :- جهاز مطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية ثنائي الحزمة ياباني من شركة Shimadzu موديل UV-1650 مربوط على الحاسوب الالكتروني مع برنامج خاص للقياس والتسجيل وخرن البيانات مقياس الرقم الهيدروجيني (Germany) hanna ميزان الكتروني حساس نوع (USA) Mettler - فرن تجفيف (USA) carbolite و زجاجيات مختبرية المواد الكيميائية المستعملة من شركة BDH and fluka.

طريقة العمل :- المحاليل القياسية للعناصر بهيئة استيل اسيتونات العناصر
حضر محلول قياسي (1000) مايكروغرام مل⁻¹ من الالمنيوم (III) وذلك بوزن (1.204) غرام من Al(acac)₃ واذابته بالكلوروفورم واكمل الحجم الى (100) مل بالمذيب نفسه. وحضر محلول قياسي (1000) مايكروغرام مل⁻¹ من المنغنيز (II) وذلك باذابة (0.4604) غرام من Mn(acac)₂ باستعمال الكلوروفورم بوصفه مذيبا واكمل الحجم الى (100) مل بالمذيب نفسه. وحضرت محاليل ذوات التركيز (100) جزء في المليون ومحاليل ذوات التركيز (10) جزء في المليون ومحاليل قياسية مختلفة بالتخفيف من المحاليل القياسية المذكورة في اولا وثانيا وتخفيفها بالكلوروفورم ومن المحلول القياسي

carbamazepine في مصل دم المرضى وطبقت هذه التقانة في العديد من التحاليل والتركيبات الصيدلانية [9,10]. وقد برهنت هذه التقانة ازالة منشأ التداخلات واعطاء التفسيرات المناسبة للطيف في تقدير المساحيق الجلاتينية النحاسية [11]. والتقدير الكمي الانني للاصباغ العضوية Yellow Sunset ، Ponceau UR ، Tetrazine في خليطهم [12,13]. ان تقارب قمم حزم الامتصاص الطيفي للمركبين المقاسين في المزيج (عينات) لا يمكن تقديرها بدقة لهذه المركبات باستعمال دالة امتصاص الطيف الصفري. ولتقدير المركبين في مزيجهما وبسبب تقارب حزم قمم الامتصاص الطيفي فان مشتقة طيف الامتصاص الصفري تؤدي الى تفريق ضئيل للمشتقة الاولى لطيف الامتصاص للمزيج (اي بالمعنى الصحيح عدم توفر قمم منفصلة) لهذا السبب تم تطوير الطريقة اذ تتم القياسات باستعمال تقانة المشتقات الطيفية وقياس التقاطع الصفري لهذه المشتقات مع دالة المشتقة الطيفية للمركب الاخر والمزيج. اذ ان في هذه الطريقة يتم تقدير المركبات في العينة مباشرة الواحد تلو الاخر وتعطي هذه الطريقة انتقائية وحساسية عاليتين مع حدود كشف واطئة مقارنة بطرائق طيف الامتصاص الاعتيادي . اذ يتم رسم المشتقة للمركبين ومزيجهما ونقطتي التقاطع الصفري عند طول موجي معين (λ) نانومتر لهما اذ يتم حساب

الارتفاعات (H) . اي ارتفاع الدالة $(\frac{d^n A}{d\lambda^n})$

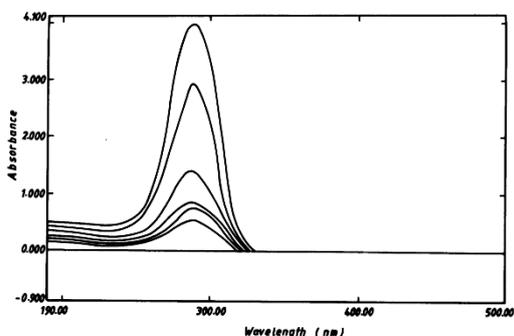
ويتم ذلك باخذ محاليل قياسية محضرة للمركبات قيد الدراسة ومزيجهما لانتقاء دالة المشتقة يتم دراسة المشتقة الاولى والثانية والثالثة والرابعة للمركبات قيد التقدير والقياس بعد التخلص من التشويش على حزم طيف الامتصاص الاعتيادي لجعل الحزمة ملساء باستعمال الحاسوب وبحسب طريقة (Savitzky Golay [3]) ويتم ذلك باستعمال محاليل قياسية. ومن تطبيقات طريقة المشتقات الطيفية تقانة قياس التقاطع الصفري اذ قدر انيا البزموت (III) والانتوموني (III) وتقدير الفوسفات والسيليكات وكميات نزره من ايونات الخارصين (Zn⁺²) والكاديوم (Cd⁺²) وكميات ضئيلة من الاريديوم (IV) [14-18] واستعملت بنجاح على المستحضرات الصيدلانية [19-22]. طبقت الطريقة على منتجات تجارية تحتوي على مزيجات ثنائية من الاصباغ وتمت مقارنة النتائج ب (H P L C) وكانت النتائج متقاربة [23]. وطورت لتقدير الفينولات والمبيدات في مزيجها [24] استعملت مركبات استيل اسيتونات الفلزات $M^{+n} (acac)^{-1}$ في الدراسة لاهميتها

الالمنيوم (III) باستخدام المشتقة الطيفية الاولى لاستيل اسيتونات الالمنيوم في الكلوروفورم ثم دراسة تأثير الالمنيوم (III) باستخدام استيل اسيتونات الالمنيوم في الكلوروفورم في تقدير تركيز عنصر المنغنيز (II) باستعمال المشتقة الاولى لاستيل اسيتونات هذين الفلزين في الكلوروفورم. وتم استعمال المشتقات الطيفية الاولى لمركبات استيل اسيتونات الالمنيوم (III) والمنغني (II) في الكلوروفورم واستعمال تقنية التقاطع الصفري لهذه المشتقات لتقدير تراكيز هذه الفلزات في المزيج برسم منحنيات المعايرة للارتفاعات (H) التي تمثل الخط المستقيم الواصل من نقطة التقاطع الصفري مع خط الاساس لطيف المشتقة الاولى للايون المقاس للمركب الاول مع طيف المشتقة الاولى للايون المقاس للمركب الثاني وحساب معادلة الخط المستقيم ومعامل الارتباط (r).

النتائج والمناقشة :

تضمن البحث دراسة طيفية امتصاصية جزيئية اشتقاقية لتحليل الالمنيوم والمنغنيز كل على حدة بشكل انفرادي او ازدواجي بهيئة استيل اسيتونات الفلزات اعتمادا على الاشكال الطيفية الناتجة في منطقة UV عند قياس طيف الامتصاص الاعتيادي لسلسلة المحاليل القياسية المحضرة باستعمال الكلوروفورم بوصفه مذيبا و تحديد منطقة القياس ضمن مدى الطول الموجي من (200 الى 400) نانومتر. تضمنت الدراسة .

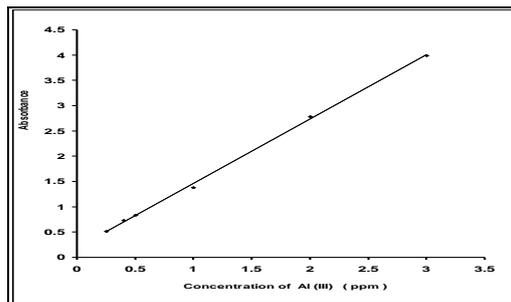
1 - دراسة طيف الامتصاص الاعتيادي لاستيل اسيتونات الالمنيوم (III) للتراكيز (0.25-3.0) مايكروغرام مل⁻¹ لوحظ ظهور قمة امتصاص عند الطول الموجي (288) نانومتر وان معامل الامتصاص المولاري " ε " لها كان (12×10^5).
4) ل. مول⁻¹. سم⁻¹ وحساسية سيندل كانت (7.07×10^{-3}) وقيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول كانت 6.0 وكما موضح في الشكل (1).



شكل (1) طيف الامتصاص الاعتيادي للمحاليل القياسية للتراكيز اسيتونات الالمنيوم (III) (0.25- 3.00). مايكروغرام مل⁻¹ لاستيل اسيتونات الالمنيوم

الام الذي تركيزه 1000 مايكرو غرام مل⁻¹ حضرت سلسلة من المحاليل القياسية بتراكيز مختلفة , 200 , 300 , 400 , 500 (0.1 , 0.5 , 1.0) لكل من مركبات استيل اسيتونات الالمنيوم واستيل اسيتونات المنغنيز والمذيب المستعمل هو الكلوروفورم وسجلت اطيف الامتصاص للتراكيز جميعها في مناطق (UV) و (VIS) ضمن مدى طول موجي من (200 الى 800) نانومتر لغرض تحديد منطقة العمل والقياس. ورسمت منحنيات المعايرة لهذه العناصر وحسبت معادلة الخط المستقيم ومعامل الارتباط (r) وحساب نسبة الاسترداد لكل عنصر ثم اخذت المشتقة الطيفية الاولى لمحلول قياسي ثابت التركيز (2.0) مايكروغرام مل⁻¹ للالمنيوم (III) بشكل استيل اسيتونات الالمنيوم بعوامل مختلفة $\Delta\lambda$ (Delta Lambda) و (Scaling Factor) S.F. لغرض تثبيت العوامل المناسبة للمشتقة الطيفية ثم اجريت المشتقات الطيفية له و رسمت المشتقة الطيفية الاولى لمحلول قياسي ثابت التركيز (2.0) مايكروغرام مل⁻¹ للمنغنيز (II) للمركب استيل اسيتونات المنغنيز والعوامل المختلفة من $\Delta\lambda$ ، S.F. لغرض تثبيت العوامل المناسبة للمشتقة الطيفية واجريت المشتقات الطيفية الاخرى له وسجلت المشتقات الاولى والثانية والثالثة والرابعة بعد تثبيت ($\Delta\lambda$ و S.F.) وقياس القمم الصاعدة (الموجبة) والنازلة (السالبة) من خط الصفر ورسمت منحنيات المعايرة لهذه القمم للمحاليل القياسية لكل عنصر على حدة وبحسب معادلة الخط المستقيم ومعامل الارتباط (r) ثم اخذت محاليل مختلفة لهذه العناصر بشكل استيل اسيتونات العناصر في الكلوروفورم وبتراكيز مختلفة وقيست بطريقة المشتقة الاولى والثانية والثالثة والرابعة نفسها وتم حساب نسبة الاسترداد المئوي و من المحاليل القياسية تم تحضير مزيجات ثنائية لمحلولين من استيل اسيتونات الالمنيوم (III) واستيل اسيتونات المنغنيز (II) وسجلت اطيف الامتصاص في منطقتي (VIS) و (UV) ضمن اطوال موجية (200 الى 800) نانومتر لغرض تحديد منطقة العمل والقياس ثم اخذ المشتقة الطيفية الاولى لمحلول قياسي للمزيج ضمن ($\Delta\lambda$, S.F.) التي طبقت على المحاليل القياسية. و حضرت محاليل مختلفة بتراكيز مختلفة لهذه الفلزات بشكل استيل اسيتونات الفلزات وقياسها بالطريقة نفسها وكانت نسبة الاسترداد (97- 100) % . تمت دراسة تأثير عنصر المنغنيز (II) بهيئة استيل اسيتونات على تقدير تراكيز

وعند رسم العلاقة البيانية ما بين الامتصاصية و التركيز نحصل على منحنى المعايرة كما موضح في الشكل (2). فقد كانت خطية التركيز (0.25-3.0). (3) مايكروغرام مل⁻¹ وبعض متغيرات منحنى المعايرة كما في الجدول (1) ومن خلال هذه المتغيرات يبدو انه يمكن قياس التراكيز الواطئة للالمنيوم (III) في مركب استيل اسيتونات الالمنيوم.



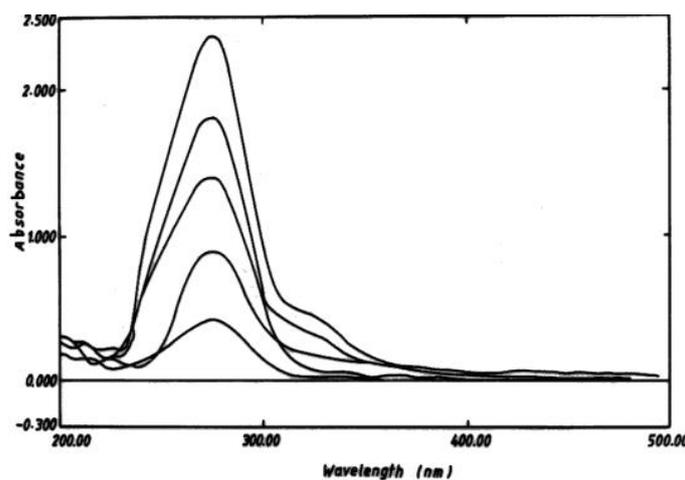
شكل (2) منحنى المعايرة لطيف الامتصاص الاعتيادي لاستيل (0.25 - 3) عند (288) نانومتر

جدول (1) متغيرات منحنى المعايرة لطيف الامتصاص الاعتيادي لاستيل اسيتونات الالمنيوم (III) عند طول موجي (288) نانومتر

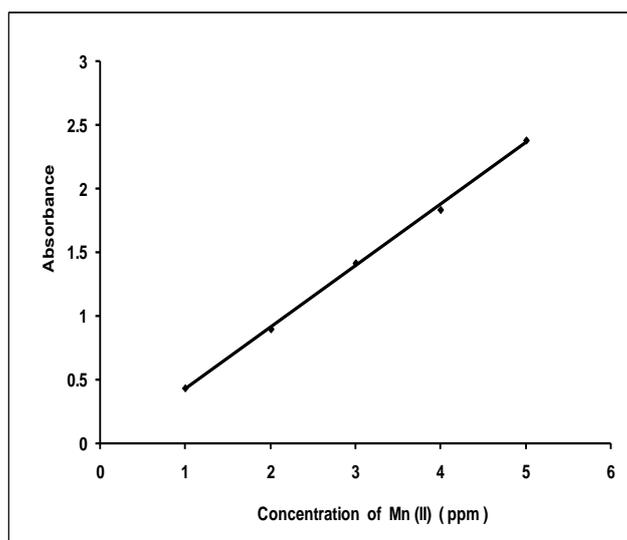
λ_{Max} , nm	288
Linearity ($\mu\text{g/ml}$)	0.25-3.0
Reg. Eq. $Y = ax + b$	$A = 1.2704C + 0.1918$
Corr. Coef. (r)	0.9995
RSD % $n=(3)$ at(2 $\mu\text{g/ml}$)	0.22
Erel %	0.34
Recovery %	99.7
Molar absorptivity	$4.12 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Sandell sensitivity	$7.07 \times 10^{-3} \mu\text{g cm}^{-2}$

(4.1×10^4) ل.مول⁻¹.سم⁻¹ وحساسية سيندل (2.7×10^{-3}) وقيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول (6.5) وكما موضح في الشكل (4). وعند رسم العلاقة ما بين الامتصاصية والتركيز نحصل على منحنى المعايرة كما في الشكل(4).

2-طيف الامتصاص الاعتيادي لاستيل اسيتونات المنغنيز (II) للتراكيز (1-5) مايكروغرام مل⁻¹ للمنغنيز (II) بهيئة استيل اسيتونات المنغنيز ، لوحظ ظهور قمة الامتصاص عند الطول الموجي (274) نانومتر الشكل (3) وان معامل الامتصاص المولاري " ϵ " له كان



شكل (3) طيف الامتصاص الاعتيادي للمحاليل القياسية المنغنيز (II) عند (274) نانومتر



شكل (4) منحنى المعايرة لطيف الامتصاص الاعتيادي للتركيز (1-5) مايكروغرام مل⁻¹ لاستيل اسيتونات المنغيز (II) لاستيل اسيتونات

التراكيز الواطنة للمنغيز (II) بشكل اسيتيل اسيتونات المنغيز.

فقد كانت خطية التركيز (1 - 5) مايكروغرام مل⁻¹ وبعض متغيرات منحنى المعايرة كما في الجدول (2) ومن خلال هذه المتغيرات يبدو انه يمكن قياس

جدول (2) بعض متغيرات منحنى المعايرة لطيف الامتصاص الاعتيادي لاستيل اسيتونات المنغيز (II) عند 274 نانومتر

λ_{Max} , nm	274
Linearity ($\mu\text{g/ml}$)	1-5
Reg. Eq. $Y = ax + b$	$A = 0.4833 C + 0.0541$
Corr. Coef. (r)	0.9994
RSD % ($n=3$) at ($2 \mu\text{g/ml}$)	0.24
Erel %	3.5
Recovery %	97
Molar absorptivity	$4.1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Sandell sensitivity	$2.7 \times 10^{-3} \mu\text{g cm}^{-2}$

قورنت الاشكال الطيفية الناتجة اختيرت افضل هذه العوامل وكانت $SF = 4$ و $\Delta\lambda = 10$ للمشتقة الاولى

2-2 تقدير الالمنيوم (III) بشكل اسيتيل اسيتونات الالمنيوم بطريقة المشتقات الطيفية:

بعد تسجيل اطيف الامتصاص الاعتيادية لسلسلة المحاليل القياسية وتثبيت العوامل المناسبة للمشتقات الطيفية. سجلت اطيف الامتصاص للمشتقات الطيفية الاولى والثانية والثالثة والرابعة لتركيز هذه المحاليل. الجدول رقم (3) يبين قيم الامتصاص والامتصاصيات للطيف الاعتيادي واطيف الامتصاص للمشتقات D4, D3, D2, D1 (2) مايكروغرام مل⁻¹.

2 - طريقة المشتقات الطيفية

2-1 اختيار العوامل المناسبة للمشتقات الطيفية:-

تمت دراسة المشتقات للمركبات وتم اختيار العوامل المناسبة للمشتقات الطيفية وهي رتبة المشتقة (N) ومدى الطول الموجي $\Delta\lambda$ بعد تسجيل طيف الامتصاص الاعتيادي بتركيز ثابت ومعلوم تؤخذ المشتقة الطيفية الاولى بعوامل متغيرة من مدى الطول الموجي $\Delta\lambda$ وعامل المقياس S.F. فقد غير احد العاملين بثبوت العامل الاخر وكان العامل المؤثر في شكل المشتقات الطيفية هو العامل $\Delta\lambda$ وبعد ان

جدول (3) قيم الامتصاص والامتصاصيات للطيف الاعتيادي واطياف الامتصاص للمشتقات D4, D3, D2, D1, لـ (2.0) مايكروغرام مل⁻¹ المنيوم (III) بشكل استيل اسيتونات الالمنيوم

Normal spectrum	Pea k (nm)	Response
		288
D1 (S.f. = 4)	276	0.0409
	310	- 0.565
D2 (S.f. = 4)	316	0.061
	306	- 0.039
	287	- 0.055
D3 (S.f. =100)	320	- 0.233
	311	0.418
	302	- 0.186
	281	-0.180
	238	- 0.096
D4 (S.f. =100)	307	0.125
	315	- 0.127

منحني المعايرة للمشتقات الطيفية كما موضح في الجدول (4).

اذ نلاحظ ان خطية المعادلة للمشتقات الطيفية كانت ضمن مدى تراكيز (0.25 - 3.0) مايكروغرام مل⁻¹ وعند مقارنة بعض متغيرات

جدول (4) :- بعض متغيرات منحني المعايرة للمشتقات الطيفية للالمنيوم (III) بشكل استيل اسيتونات الالمنيوم

Al	Wave Length (nm)	Regression Equation	Linearity (µg/ml)	Correlation Coefficient	Std. dev. (σ)	Al(µg/ml) Found	Recovery (%)	D.L (µg/ml)
Zero order 1 µg/ml	288 Peak	A = 0.191 + 1.2704 C	3 - 0.25	0.9995	0.0103	0.94	94	0.022
3 µg/ml	288 Peak	A = 0.191 + 1.2704 C	3 - 0.25	0.9995	0.0103	2.99	99.7	0.022
First dr. 1 µg/ml	276 Peak	D ₁ = 1.82 × 10 ⁻² + 1.895 C	3 - 0.25	0.9989	0.0125	0.99	99	0.036
3 µg/ml	276 Peak	D ₁ = 1.82 × 10 ⁻² + 1.895 C	3 - 0.25	0.9989	0.0125	2.98	99.3	0.036
1 µg/ml	310 Peak	D ₁ = 2.7 × 10 ⁻² - 0.2564 C	3 - 0.25	0.999	0.0125	0.95	95	0.037
3 µg/ml	310 Peak	D ₁ = 2.7 × 10 ⁻² - 0.2564 C	3 - 0.25	0.999	0.0125	2.95	98.4	0.037
Second dr. 1 µg/ml	316 Peak	D ₂ = 4.6 × 10 ⁻² + 2.79 × 10 ⁻² C	3 - 0.25	0.9998	0.0163	1.02	101.7	0.049
3 µg/ml	316 Peak	D ₂ = 4.6 × 10 ⁻² + 2.79 × 10 ⁻² C	3 - 0.25	0.9998	0.0163	2.98	99.6	0.049
Second dr. 1 µg/ml	287 valley	D ₂ = - 0.58 × 10 ⁻² + 0.0177C	3 - 0.25	0.9987	0.057	0.97	97	0.186
3 µg/ml	287 valley	D ₂ = - 0.0058 + 0.0177C	3 - 0.25	0.9987	0.057	2.98	99.2	0.186
Third dr. 1 µg/ml	311 peak	D ₃ = 2.6 × 10 ⁻² + 0.19 C	3 - 0.25	0.9994	0.0203	0.97	96.8	0.063
3 µg/ml	311 peak	D ₃ = 2.6 × 10 ⁻² + 0.19 C	3 - 0.25	0.9994	0.0203	2.97	98.9	0.063
1 µg/ml	320 valley	D ₃ = 1.15 × 10 ⁻² - 0.107 C	3 - 0.25	0.9987	0.057	0.92	92	0.033
3 µg/ml	320 valley	D ₃ = 1.15 × 10 ⁻² - 0.107 C	3 - 0.25	0.9987	0.057	2.98	99.3	0.033
Fourth dr. 1 µg/ml	307 peak	D ₄ = 4.2 × 10 ⁻³ + 5.99 × 10 ⁻² C	3 - 0.25	0.9994	0.0287	0.93	93.2	0.092
3 µg/ml	307 peak	D ₄ = 4.2 × 10 ⁻³ + 5.99 × 10 ⁻² C	3 - 0.25	0.9994	0.0287	3.0	100	0.092

2-3 تقدير المنغنيز (II) بشكل استيل استيونات المنغنيز بطريقة المشتقات الطيفية

بعد تسجيل طيف الامتصاص الاعتيادي سجلت اطياف الامتصاص للمشتقات الطيفية الاولى والثانية والثالثة والرابعة لسلسلة المحاليل القياسية للمنغنيز (II) بشكل استيل استيونات المنغنيز والجدول (5) يبين قيم الامتصاص والامتصاصيات لطيف الامتصاص الاعتيادي واطياف الامتصاص للمشتقات (D1 و D2 و D3 و D4) لـ (2.0) مايكروغرام مل⁻¹ للمنغنيز بشكل استيل استيونات المنغنيز.

من خلال هذه المتغيرات نلاحظ ان قياسات الاشارة للمشتقة الطيفية الاولى عند الطول الموجي (276) نانومتر تكون افضل منها للمشتقة الطيفية الثانية عند الطول الموجي (317 و 287) نانومتر والمشتقة الطيفية الثالثة عند الطول الموجي (311 و 320) نانومتر. ولذلك يمكن اعتماد قياسات طيف المشتقة الاولى عند الطول الموجي (276) نانومتر في تقدير الالمنيوم (III) بهياة استيل استيونات الالمنيوم اعطت اوسع واطول خطية حركية لمنحني المعايرة واطا حدود كشف واسترداد مثوي ودقة متميزة .

جدول (5) قمة امتصاص الطيف الاعتيادي واطياف الامتصاص للمشتقات الطيفية D1 , D2 , D3 , D4 لـ (2.0) مايكروغرام مل⁻¹ منغنيز (II) بشكل استيل استيونات المنغنيز

Normal spectrum	Peak (nm)	Response
Normal spectrum	274	0.887
	239	0.079
D1 (S.f. =4)	258	0.093
	292	- 0.123
D2 (S.f. =4)	303	0.02
	252	0.009
D3 (S.f =100)	276	- 0.027
	239	0.048
D4 (S.f. =100)	242	0.042
	233	- 0.034

233 و 239، 276 و 252، valley، 303 (valley, 242, نانومتر على التوالي).

وتم اختيار افضل الاطوال الموجية للمشتقات الطيفية الاولى والثانية والثالثة والرابعة وكانت عند الاطوال الموجية (292, valley, 258, 239).

جدول (6) بعض متغيرات منحي المعايرة المشتقات الطيفية للمنغنيز (II) بشكل استيل اسيتونات المنغنيز

Mn	Wavelength (nm)	Regression Equation	Linearity (µg/ml)	Correlation Coefficient (r)	Std.dev. (σ)	Mn (µg/ml) Found	Recovery (%)	D.L (µg/ml)
Zero order 2 µg/ml	274	$A = -5.411 \times 10^{-2} + 4.83 \times 10^{-1} C$	5-1	0.9993	0.016	1.95	97.4	0.049
5 µg/ml	274	$A = -5.411 \times 10^{-2} + 4.83 \times 10^{-1} C$	5-1	0.9993	0.016	5.05	101	0.049
1rst.dr s.f.4 2 µg/ml	239(peak)	$D_1 = -4.13 \times 10^{-2} + 6.02 \times 10^{-2} C$	5-1	0.9998	0.004	1.998	99.92	0.012
5 µg/ml	239(peak)	$D_1 = -4.13 \times 10^{-2} + 6.02 \times 10^{-2} C$	5-1	0.998	0.004	5.89	117	0.012
2 µg/ml	258(peak)	$D_1 = -3 \times 10^{-2} + 4.32 \times 10^{-2} C$	5-1	0.9994	0.008	2.08	104	0.02
5 µg/ml	258(peak)	$D_1 = -3 \times 10^{-2} + 4.32 \times 10^{-2} C$	5-1	0.9994	0.008	4.9	98	0.02
1rst.dr 2 µg/ml	292(Valley)	$D_1 = 1.6 \times 10^{-2} + 0.0594 C$	5-1	0.9998	0.002	2.098	104	0.006
5 µg/ml	292(Valley)	$D_1 = 1.6 \times 10^{-2} + 0.0594 C$	5-1	0.998	0.002	4.99	99.8	0.006
2 nd .dr.s.f.4 2 µg/ml	303(peak)	$D_1 = 6.0 \times 10^{-3} + 1.02 \times 10^{-3} C$	5-1	0.9992	0.0163	1.9	95	0.05
5 µg/ml	303(peak)	$D_2 = 6.0 \times 10^{-3} + 1.02 \times 10^{-3} C$	5-1	0.9992	0.0163	5.06	101	0.05
5 µg/ml	252(peak)	$D_2 = 6.0 \times 10^{-3} + 1.02 \times 10^{-3} C$	5-1	0.9992	0.0163	2.03	101	0.185
Mn	Wavelength (nm)	Regression Equation	Linearity (µg/ml)	Correlation Coefficient (r)	Std.dev. (σ)	Mn (µg/ml) Found	Recovery (%)	D.L (µg/ml)
5 µg/ml	252(peak)	$D_2 = 1.3 \times 10^{-3} + 3.8 \times 10^{-3} C$	5-1	0.9983	0.0163	4.92	98	0.185
2 nd .dr 2 µg/ml	276(Valley)	$D_2 = 7.0 \times 10^{-3} + 1.27 \times 10^{-3} C$	5-1	0.9994	0.065	2.07	103	0.188
5 µg/ml	276(Valley)	$D_2 = 7.0 \times 10^{-3} + 1.27 \times 10^{-3} C$	5-1	0.9994	0.065	4.98	99.7	0.188
3 rd .dr 2 µg/ml, s.f.100	239(Valley)	$D_3 = 4.16 + 7.31 \times 10^{-2} C$	5-1	0.9948	0.042	1.7	85	0.15
5 µg/ml	239(Valley)	$D_3 = -4.16 + 7.31 \times 10^{-2} C$	5-1	0.9948	0.042	4.4	88	0.15
4 th .dr. 2 µg/ml s.f.100	242(peak)	$D_4 = -1.1 \times 10^{-2} + 2.9 \times 10^{-2} C$	5-1	0.9926	0.0249	1.83	92	0.08
5 µg/ml	252(peak)	$D_4 = -1.1 \times 10^{-2} + 2.9 \times 10^{-2} C$	5-1	0.9926	0.0249	5.07	101	0.08
4 th .dr. 2 µg/ml	233(Valley)	$D_4 = 3.63 + 3.48 C$	5-1	0.9926	0.041	2.06	103	0.12
5 µg/ml	233(Valley)	$D_4 = 3.63 + 3.48 C$	5-1	0.9926	0.041	5.07	101	0.12

و الخطأ النسبي المنوي للالمنيوم (2.6%) و نسبة الاسترداد للالمنيوم وحده (102.2%) والخطأ النسبي المنوي (2.2%) اذ يمكن تقدير الالمنيوم عند تركيز (0.5) مايكروغرام مل⁻¹ والمنغنيز (1.0) مايكروغرام مل⁻¹ او اقل ولكن التأثير يزداد بزيادة تركيز المنغنيز (II) في المزيج اذ نلاحظ عند وجود تركيز (2، 3) مايكروغرام مل⁻¹ منغنيز (II) بشكل استيل اسيتونات المنغنيز لا يمكن اعتماد القياس لتقدير الالمنيوم (III) في المزيج باستعمال المشتقة الطيفية اذ ان الخطأ النسبي المنوي للقياس (5.4 و 79) % ونسبة الاسترداد (105 - 179) % على التوالي كذلك عند تقدير (1.0) مايكروغرام مل⁻¹ المنيوم (III) اذ نلاحظ ان تأثير (1.0) مايكروغرام مل⁻¹ او اقل من ايون المنغنيز (II) يكون قليلا اذ ان نسبة الخطأ النسبي (1%) ونسبة الاسترداد (101%) . مقارنة بتقدير تركيز عنصر الالمنيوم (III) عندما يكون تركيزه (1.0) مايكروغرام مل⁻¹

نستنتج من هذه المتغيرات ان القياسات للمشتقة الطيفية الاولى عند (239) نانومتر يمكن اعتمادها في تقدير المنغنيز (II) بشكل استيل اسيتونات المنغنيز اذ تعطي نتائج افضل من المشتقة الطيفية الثانية عند (303) نانومتر وللمشتقة الطيفية الثالثة عند (239) نانومتر. وذلك لكون طيف المشتقة الاولى كان بسيطا واعطى نتائج ذات دقة عالية و اقل حدود كشف.

كشفت تحليل مزيجات ثنائية لكل من Al(III) و Mn(II) بشكل استيل اسيتونات والمطيافية الاشتقاقية

تمت دراسة تأثير تراكيز مختلفة من Mn(acac)₂ في تراكيز من Al(acac)₃ الجدول (7) وتم اخذ المشتقة الاولى (القمة) وكانت عند طول موجي (276) نانومتر ولوحظ ان (1.0) مايكروغرام مل⁻¹ من المنغنيز (II) له تأثير قليل في تقدير الالمنيوم (III) بتركيز (0.5) مايكروغرام مل⁻¹ في مزيجهما اذ ان نسبة الاسترداد (102.6%)

(102-106)% بينما لا يوجد تاثير للمغنيز عندما يكون تركيزه (1.0) مايكروغرام مل⁻¹ او اقل. من هذا نستنتج انه يمكن تقدير تركيز الالمنيوم (III) في مزيج الالمنيوم (III) والمغنيز (II) عندما يكون تركيز المغنيز (II) يساوي (1.0) مايكروغرام مل⁻¹ او اقل ولا يمكن تقدير الالمنيوم (III) عندما يكون تركيز المغنيز (II) اعلى من (1.0) مايكروغرام مل⁻¹ وذلك لوجود تداخل على قراءة المشتقة مما يعطي نتائج اعلى للاسترداد (Recovery) تصل الى (142 %).

لوحده اذ ان الخطأ النسبي المئوي (0.9 %) ونسبة الاسترداد (100.9 %) لكن عند زيادة تركيز المغنيز (II) من (2.0) مايكروغرام مل⁻¹ الى (3.0) مايكروغرام مل⁻¹ نلاحظ زيادة التداخل على نتائج تقدير الالمنيوم (III) في المزيج اذ ان الخطأ النسبي المئوي (42 %) ونسبة الاسترداد (142 %) كذلك نلاحظ تأثير هذا التداخل يحدث عند قياس (1.75 و 2.0) مايكروغرام مل⁻¹ من الالمنيوم (III) في محلول المزيج اذ ان الخطأ النسبي المئوي (2.8 - 6.5 %) ونسبة الاسترداد

جدول (7) تأثير تراكيز مختلفة من المغنيز (II) (Mn) في نتائج تقدير الالمنيوم (III) في المزيج باستعمال المشتقة الاولى في طول موجي (peak, 276) نانومتر

AL (µg/ml) Added	Mn (µg/ml) Added	Al (µg/ml) Found	Recovery (%)Al	E _{rel} (%)	Regression Equation & Correlation Coefficient
0.5	—	0.511	102.2	2.2	D = 1.82x 10 ⁻² +0.1895C r = 0.9989
0.5	1.0	0.513	102.6	2.6	
0.5	2.0	0.527	105.33	5.4	
0.5	3.0	0.896	179.2	79	
1.0	—	1.009	100.9	0.9	
1.0	1.0	1.01	101.0	1	
1.0	2.0	1.05	104.9	5	
1.0	3.0	1.424	142.37	42	
1.75	—	1.76	100.6	0.5	
1.75	1.0	1.77	101.1	1.14	
1.75	2.0	1.86	106.54	5.7	
1.75	3.0	1.825	104.27	4.3	
2.0	—	2.057	102.8	2.85	
2.0	1.0	2.07	103.5	3.5	
2.0	2.0	2.13	106.54	6.5	

موجي (Valley، 292) نانومتر و المعادلة

$$10^{-2} C \times 10^{-3} + 5.94 \times D = 1.6$$

$$r = 0.9998$$

Regression equation Correlation Coefficient

تقدير تركيز ايونات المغنيز (II) مقارنة بنتائج تقدير تركيز ايونات المغنيز (II) لوحده و نسبة الاسترداد (Recovery) لوحده من دون الالمنيوم (III) اذ كان الخطأ النسبي المئوي يتراوح بين (304 - 131) % . من هذا نستنتج انه لا يمكن تقدير تراكيز مختلفة من المغنيز (II) بوجود تراكيز مختلفة من الالمنيوم (III) وذلك لوجود تداخل للالمنيوم (III) على تقدير المغنيز (II) وباستعمال المشتقة الاولى لطيف الامتصاص الاعتيادي .

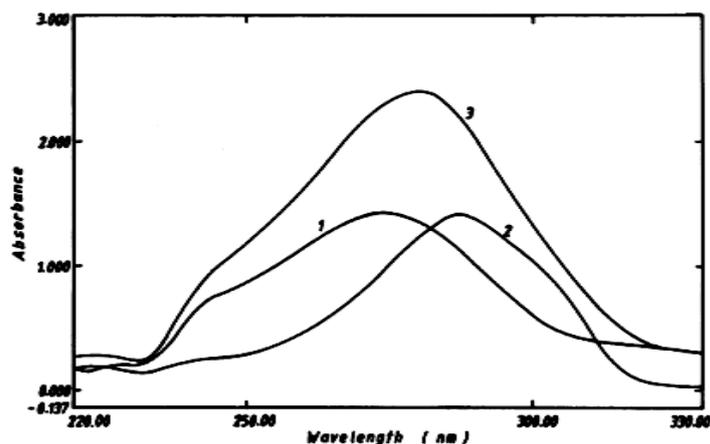
كما يلاحظ في الجدول رقم (8) تأثر تراكيز مختلفة من الالمنيوم (III) في تقدير تراكيز من المغنيز (II) في محلول المزيج وذلك بتقدير المغنيز (II) باستعمال المشتقة الاولى في طول اذ يلاحظ تاثير (تداخل) تراكيز من الالمنيوم (III) بين (0.5 - 2.0) مايكروغرام مل⁻¹ في مزيجهما مقارنة بتركيز (2.0) مايكروغرام مل⁻¹ للمغنيز (II) دون وجود الالمنيوم (III). كان الخطأ النسبي المئوي (95 - 470 %) وكذلك بالنسبة لتداخل تراكيز مختلفة من الالمنيوم (0.5 - 1.75) مايكروغرام مل⁻¹ على تقدير (3.0) مايكروغرام مل⁻¹ من المغنيز (II) في المزيج. لتقدير المغنيز (II) يلاحظ من نتائج القياس في المزيج ونسبة الاسترداد (Recovery) ان هناك تداخلا واضحا من ايونات الالمنيوم (III) على

جدول (8) تأثير تراكيز مختلفة من الالمنيوم في نتائج تقدير المنغنيز في مزيجهما باستعمال المشتقة الاولى في طول موجي (292 . Valley) نانومتر

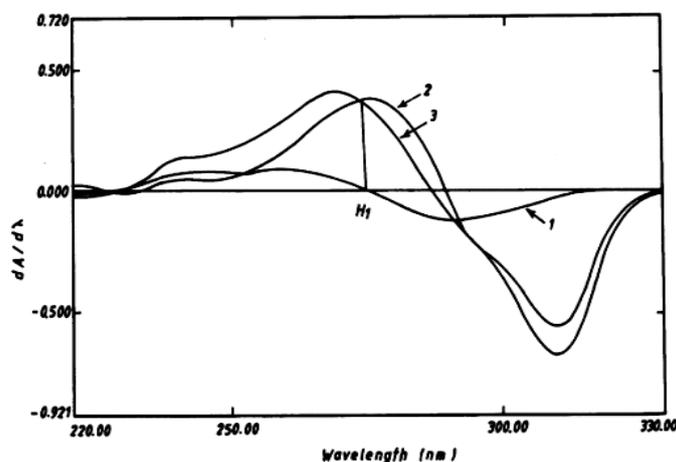
Mn (µg/ml) Added	Al (µg/ml) Added	Mn (µg/ml) Found	Recovery (%)Mn	E _{rel} (%)	Regression Equation & Correlation Coefficient
2.0	—	2.02	101	1	D=1.6×10 ⁻³ + 5.94×10 ⁻² C r=0.9998
2.0	0.5	3.9	195.6	95	
2.0	1.0	5.12	256	156	
2.0	1.75	8.0	411	300	
2.0	2.0	11.4	570.2	470	
3.0	—	2.97	99	1.0	
3.0	0.5	3.95	131.54	31	
3.0	1.0	6.1	202.8	103	
3.0	1.75	9.1	304.4	203	

التقاطع الصفري للمركبات. الارتفاعات (H1) و (H2) لطيف المشتقة الاولى للمزيج التي تطابق القيمة الماخوذة (الارتفاع) لمشتقة طيف الالمنيوم عند طول موجي (274.8) نانومتر وهي نقطة التقاطع الصفري للمشتقة الاولى لطيف مركب استيل اسيتونات المنغنيز والطول الموجي (288.1) نانومتر وهي نقطة التقاطع الصفري للمشتقة الاولى لطيف مركب استيل اسيتونات الالمنيوم (III) وهذه تتناسب مع تراكيز الالمنيوم (III) والمنغنيز (II) على التوالي. تم الحصول على منحنيات المعايرة للتقدير الانبي للالمنيوم (III) والمنغنيز (II) في المزيج من قياسات الارتفاعات (H) باستعمال المشتقة الاولى لطيف المحاليل القياسية للمركبات التي تحوي على مل⁻¹ المنيوم (0.25 – 3.0) مايكروغرام مل⁻¹ المنيوم (III) بوجود (2.0 و 3.0) مايكروغرام مل⁻¹ منغنيز (II) بشكل استيل اسيتونات المنغنيز، وكذلك تحضير منحنيات معايرة تحوي (1.0 – 5.0) مايكروغرام مل⁻¹ منغنيز (II) بوجود (0.5 ، 1.0 ، 1.75) مايكروغرام مل⁻¹ المنيوم (III) بشكل استيل اسيتونات الالمنيوم الاشكال (5) (6) (7) و (8) و (9) و (10) و (11) و (12).

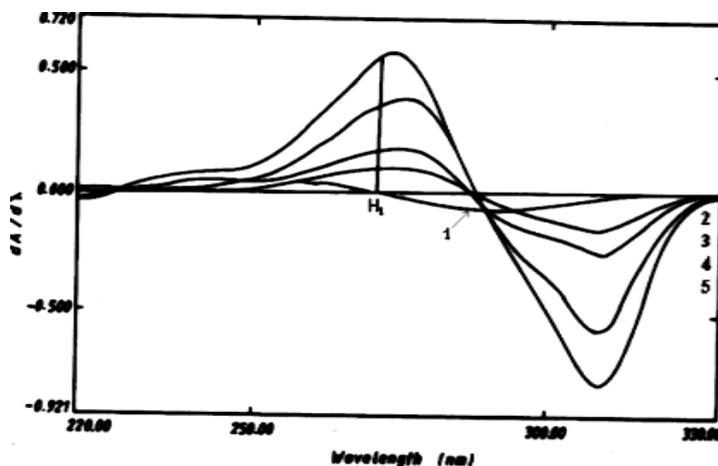
- دراسة وتعيين مزيجات ثنائية لكل من استيل اسيتونات المنغنيز (II) والالمنيوم (III) بتقانة قياس التقاطع الصفري الطيفي الاشتقاقي:- طيف الامتصاص للمركبين استيل اسيتونات الالمنيوم (III) والمركب استيل اسيتونات المنغنيز (II) المنحني (1) والمنحني (2) ومزيجهما المنحني (3) كما في الشكل (5) . ولكون اطيف الامتصاص لهذين المركبين متداخلة فان تقديرهما في المزيج بالطرائق الطيفية الاعتيادية غير ممكن ولتقدير المركبين في المزيج تمت دراسة المشتقة الاولى والثانية والثالثة وطيف المشتقة الرابعة لكلا المركبين واتضح ان المشتقة الاولى تعطي اعلى حساسية واقل حدود كشف لكل من المركبين الشكل (6) يبين ان طيف الامتصاص لمزيج مركبي العنصرين يعطي ذروات او قمما متقاربة $274 = \lambda_{\max} \text{Al(III)}$ نانومتر $288 = \lambda_{\max} \text{Mn(II)}$ وكذلك لمشتقات اطيفهما الشكل (6) . لذلك تكون طريقة القياس بتقانة التقاطع الصفري لمشتقة الطيف الاولى هي الطريقة المثلى لتقدير العنصرين في المزيج بعد عملية تهذيب لطيف الامتصاص (Smoothing)⁽³⁾ الالمنيوم (III) والمنغنيز (II) يمكن ان يقدر باخذ القيمة المطلقة لمجموع مشتقات الاطيف في الطول الموجي عند نقطة



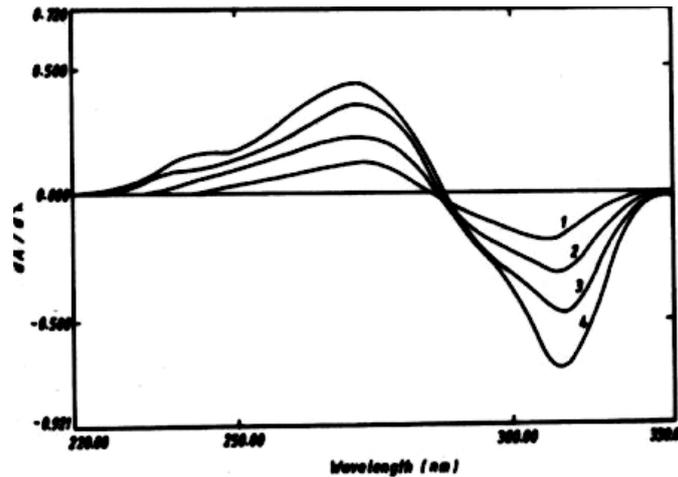
شكل (5) الطيف الاعتيادي للمغنيز (II) بتركيز (3.0) مايكروغرام مل- 1 منحني (1) والالمنيوم (III) بتركيز (1.0) مايكروغرام مل- 1 (منحني 2) والمزيج Mn (II) و Al (III) بتركيز (3.0 و 1.0) مايكروغرام مل- 1 منحني (3) على التوالي



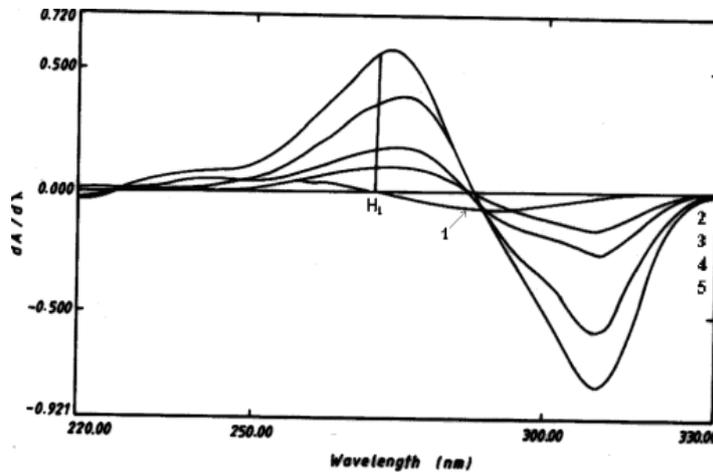
شكل (6) المشتقة الطيفية الاولى للمغنيز (II) لـ (2.0) مايكروغرام مل- 1 منحني (1) وللالمنيوم (III) لـ (2.0) مايكروغرام مل- 1 منحني (2) ولمزيج الالمنيوم (III) والمغنيز (II) بتركيز (2.0) مايكروغرام مل- 1 لكل منهما منحني (3) بشكل استيل اسيتوناتهما في الكلوروفورم نقطة التقاطع الصفري $H1 = 274.8$ نانومتر.



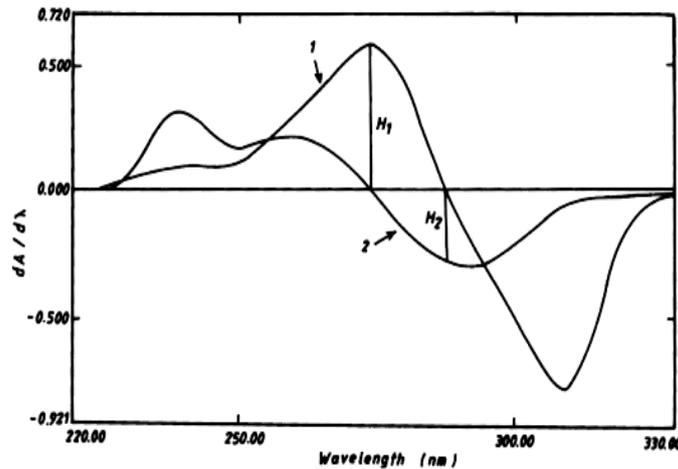
شكل (7) المشتقة الطيفية الاولى لمزيج من المغنيز (II) بتركيز (2) مايكروغرام مل⁻¹ والالمنيوم (III) بتركيز (0.5، 1، 2) المنحنيات (1، 2، 3، 4)



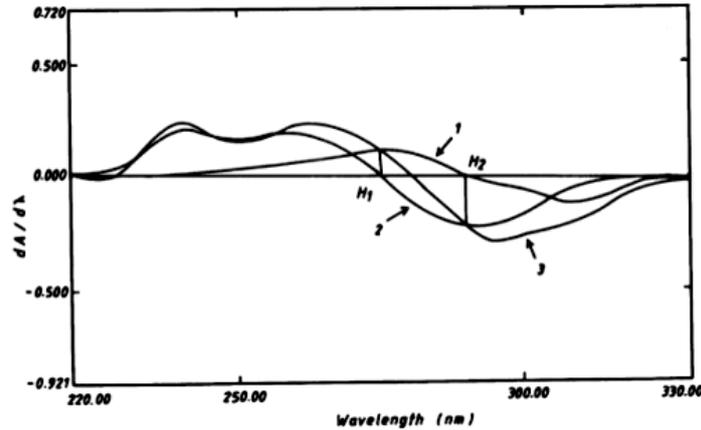
شكل (8) المشتقة الطيفية الاولى لمزيج من المنغنيز (II) بتركيز (2) مايكروغرام مل⁻¹ والالمنيوم (III) بتركيز مايكروغرام مل⁻¹ تمثل (0.5 ، 1 ، 2 ، 3 ، 4) تمثل المنحنيات



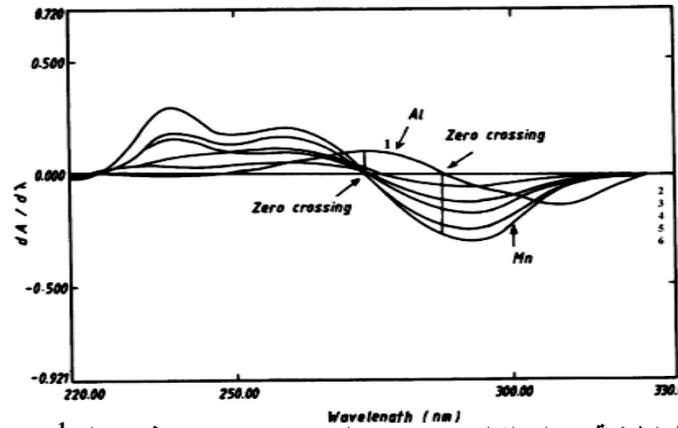
شكل (9) المشتقة الطيفية الاولى للمنغنيز (II) لـ (1.0) مايكروغرامو غرام مل⁻¹ وقياس نقطة التقاطع الصفري H₁ = (274.8) نانومتر منحنى (1) تراكيز مختلفة من الالمنيوم (III) = 0.5, 1.0, 2.03.0 مايكروغرام مل⁻¹ شكل على استيل اسيتوناتها منحنيات (2, 3, 4, 5)



شكل (10) المشتقة الطيفية الاولى للالمنيوم (III) لـ (3.0) منحنى (1) و المنغنيز (II) لـ (5.0) مايكروغرام مل⁻¹ منحنى (2) نقاط التقاطع الصفري للمنغنيز (II) H₁ = 274.8 نانومتر وللالمنيوم H₂ = 288.1 نانومتر.



شكل (11) المشتقة الطيفية الاولى للمنغنيز (II) لـ (4.0) مايكروغرام مل⁻¹ منحنى (2) وللألومنيوم (III) لـ (0.4) مايكروغرام مل⁻¹ منحنى (1) ومزيجهما منحنى (3) بشكل استيل اسيتوناتها ونقطتا التقاطع الصفري للمنغنيز H₁= 274.8 نانومتر وللألومنيوم H₂= 288.1 نانومتر



شكل (12) المشتقة الطيفية الاولى للألمنيوم (III) لـ (3.0) مايكروغرام مل⁻¹ منحنى (1) والمنغنيز (II) بتركيز (1.0، 2.0، 3.0، 4.0، 5.0) مايكروغرام مل⁻¹ بشكل استيل اسيتونات الألومنيوم والمنغنيز في الكلوروفورم

بوجود الألومنيوم (III) نلاحظ ان الميل متشابه عند اضافة تراكيز مختلفة من الألومنيوم (III) ونلاحظ تغيير في قيمة الميل عند اضافة (1.75) مايكروغرام مل⁻¹ من الألومنيوم (III) مما يدل على تأثير تداخل متبادل وقليل للألمنيوم (III) في تقدير المنغنيز (II).

معادلة الانحدار لكل منحنى ومعاملات الارتباط (r) لخصت في الجدول (9) اذ يلاحظ ان الميل متشابه عندما يقاس الألومنيوم (III) لوحده وبوجود تراكيز مختلفة من المنغنيز (II) وهذا يدل على ان تأثير تداخلات المنغنيز (II) في تقدير الألومنيوم (III) في المزيج قد ازيلت. وفي تقدير المنغنيز

جدول (9): التحليل الاحصائي لتقدير الألمنيوم (III) بتركيز (0.25- 3.0) مايكروغرام مل⁻¹ والمنغنيز (II) بتركيز (0.75 – 6.0) مايكروغرام مل⁻¹ باستعمال المشتقة الاولى وقياس التقاطع الصفري

Metal determined	Other metal present (ppm) & Zero-crossing (λ)	Regression Equation	R
Al	nm 274.8	$\times 10^{-2} + 0.194 C 27D = 0.$	0.9997
Al	Mn (2.0)	$D = 1.69 \times 10^{-2} + 0.1936 C$	0.9995
Al	Mn (3.0)	$D = 1.89 \times 10^{-2} + 0.1778 C$	0.9995
Mn	288.1 nm	$D = 0.3 \times 10^{-2} - 6.02 \times 10^{-2} C$	0.9998
Mn	Al (0.5)	$D = 2.03 \times 10^{-2} + 6.23 \times 10^{-2} C$	0.9998
Mn	Al (1.0)	$D = 1.13 \times 10^{-2} + 6.3 \times 10^{-2} C$	0.9998
Mn	Al (1.7)	$D = 2.6 \times 10^{-2} + 4.45 \times 10^{-2} C$	0.9998

المئي (0.3 %) وبوجود (1.75) مايكروغرام مل⁻¹ من الألمنيوم في المزيج اصبح الاسترداد المئي (99.3 %) و الخطأ النسبي المئي (0.6 %) نلاحظ ان زيادة نسبة الألمنيوم في المزيج مع ثبوت تركيز المنغنيز (II) يؤثر على تقدير تركيز المنغنيز (II) باستعمال المشتقة الطيفية وتقنية التقاطع الصفري ولكن التأثير قليل جدا وهذا التأثير ناتج عن مقدار الاشارة في مشتقة الطيف التي تعتمد بدقة على شكل الطيف الاساسي للمركب [23](Zero order spectra).

وفي الجدول (10) نلاحظ انه بوجود (0.5) مايكروغرام مل⁻¹ المنيوم (III) مضافة الى (2.0) مايكروغرام مل⁻¹ منغنيز (II) في المزيج ان نسبة الاسترداد للمنغنيز هي (102%) والخطأ النسبي المئي (0.2%) اصبح بوجود (2.0) مايكروغرام مل⁻¹ المنيوم (III) نسبة الاسترداد المئي للمنغنيز (99%) والخطأ النسبي المئي (1.0%) بينما بوجود (0.5) مايكروغرام مل⁻¹ المنيوم و (3.0) مايكروغرام مل⁻¹ منغنيز (II) كان الاسترداد المئي (101%) والخطأ النسبي

جدول (10) نتائج لمزيج من الألمنيوم (III) و المنغنيز (II) بطريقة المشتقة الاولى وقياس التقاطع الصفري

Mn (μg/ml) Added	Al (μg/ml) Added	Mn (μg/ml) Found	E _{rel} (%)	Recovery Mn (%)	Al (μg/ml) Found	Recovery Al (%)	E _{rel} (%)
2.00	0.50	2.01	0.5	102.0	0.506	101.3	1.0
2.00	1.00	1.99	0.5	99.5	1.045	104.5	4.5
2.00	1.75	1.988	0.6	99.4	1.745	99.7	0.3
2.00	2.00	1.98	1.0	99.0	2.05	102.7	2.5
3.00	0.50	3.01	0.3	101.8	0.507	101.4	1.4
3.00	1.00	2.99	0.3	99.7	1.03	103.3	3
3.00	1.75	2.98	0.6	99.3	1.744	99.65	0.3

تكون في الجانب الحاد او شديد الانحدار تكون مشتقة المواد المتداخلة عند النقاط الصفرية قد تؤدي الى انحرافات صغيرة عند تغيير مكونات العينة. طيف الامتصاص الاعتيادي لاستليل اسيتونات المنغنيز (II) يكون عريضاً □ (broad) بالمقارنة لطيف الامتصاص الاعتيادي لاستليل اسيتونات الألمنيوم (III) في الكلوروفورم الذي يكون اضيق. وطبقا لذلك يكون طيف المشتقة لاستليل اسيتونات الألمنيوم حادا وطيف

اطياف القمم الحادة تكون مفضلة ، اذ تزداد قيمة الاشارة بعد عملية التفاضل مع زيادة قيمة رتبة المشتقة ، على نقيض ذلك فان اطياف القمم المستوية لاي منها سوف تتناقص قيمة الاشارة. لهذا فان قيمة الاشارة لمشتقة القمة الحادة تكون قيمتها اكثر بعدة مرات من قيمة الاشارة للقمة المسطحة. الخطا في طريقة قياس نقطة التقاطع الصفري يتصل بتعيين نقطة التقاطع للخط المستقيم مع طيف المشتقة لكون قيم المشتقة التي

- In Food Stuffs And In Alloy Steels Using 2-Hydroxy-3-Methoxy Benzaldehyde Thiosemicarbazone (Hmbatsc). J. Shil. Chem .Soc. 52 (4).
- 8-. Pancras J.P and BK. 2000. Simultaneous determination of rhodium and iridium using derivative spectrophotometry after preconcentration of their 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol chelates onto microcrystalline naphthalene. Puri Indian Anal. Chem. 39 (6): 672 – 675 .
- 9- Ahmed R.M. , M.SC. 2003. Thesis, Mustansrya University.
10. Bozdogan A .and Ozgur. M V. 2007. Abilities of Partial Least-Squares (PLS-2) Multivariate Calibration in the Analysis of Quaternary Mixture of Food Colors (E-110, E-122, E-124, E-131) Anal. Lett. 40: 1893–1903.
- 11-. Kowalczyk D and Hopkala. H.2003. Application of derivative UV spectrophotometry for the determination of cinoxacin and oxolinic acid in pure dosage Chem. Anal., 48 (1): 97-102 .
- 12 - Jianwen L., Kui Y., Ping H..and Jing B.. 2005. Properties of Savitzky-Golay digital differentiators. Digital Signal processing ,15, :122-136.
- 13- Baranowska, Pieszko C.. 2000. Derivative spectrophotometry in the analysis of mixtures of phenols and herbicides. Analyst, 125:2335 – 2338.
- 14 - Abbas Afkhami and Ali Reza Zare., 2003. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Bi(III) and Sb(III) Based on Their Complexes with Iodide in the المشتقة لاستيل اسيتونات المنغنيز يكون قما مسطحة وهذا يؤدي الى ان تعيين نقطة التقاطع للخط المستقيم لطيف المشتقة لاستيل اسيتونات الالمنيوم والقيم الواطئة لمشتقة المنحني المسطح (لاستيل اسيتونات المنغنيز) بسبب اختلافات في الميل عند تقدير المنغنيز (II) بوجود تراكيز عالية من الالمنيوم (III). تمت ثلاثة قياسات لمحاليل قياسية تحتوي على (3.0) مايكروغرام مل⁻¹ من المنغنيز (II) و (1.0) مايكروغرام مل⁻¹ من الالمنيوم (III) في الكلوروفورم ، وكان الانحراف القياسي المئوي (%RSD) باستعمال المشتقة الطيفية الاولى للالمنيوم (0.9%) وللمنغنيز (1.8%).
- المصادر:**
- 1- Sandell , Hiroshi Onish E.B.. 1978. photometric determination of traces of metals. Fourth Edition, A Wiley - Interscience publication, John Wiley & Sons, 3(1).
- 2-. Pecsok, L 1978. Modern Methods of Chemical Analysis , 2nd edition , :226 - 241.
- 3- Savitzky A.and Golay," Smoothing M.J .1964. Differentiation of Data by Simplified Least Squares procedure"Anal.Chem.,36 PP.1627-1639
- 4-. Popovic V.G and pfendt A. B, 2000. Application of derivative spectrophotometry for the determination of equilibrium constants, J. Serb. Chem. Soc., 65 (7): 457-472 .
- 5- Ojeda, F.S. and Bavon, J.M. 1988. Derivative ultraviolet—visible region absorption spectrophotometry and its analytical applications. Talanta, 35:753 .
- 6- French , S. 1987. Under-graduate Instrumental Analysis, Marcel. Dekker, Inc., 215 .
- 7 - Raveendara Reddy and.Kairshna Reddy. V .2007. Direct And Second Derivative Spectrophotometric Determination Of Molybdenum (Vi)

- spectrophotometric analysis of benzophenone (as an impurity) in phenytoin. *Chem Cent J.* 5(1):85.
- 23 - Striphong A, Derivative Spectrophotometry Applied to the Determination of Triprolidine Hydrochloride and Pseudoephedrine Hydrochloride in Tablets and Dissolution Testing 2009. *World Academy of science ,Engineering and Technology* , 55: 573.
- 24 - Ustun Ozgur M, 2004. A rapid spectrophotometric method to resolve binary mixture of food colorants (riboflavin and Sun set yellow). *Turk .J. chem.*, 28:325-333.
- 25 - Eliane Vidotti C. 2005. Simultaneous determination of food dyes by first derivative spectroscopy with sorption onto polyurethane foam. *Analytical Sciences*, 21:149-153 .
- 26- Muraoka P., Byun D., 2000. Palladium and Platinum Hexafluoroacetylacetonates, *Coordination chemistry*” *Reviews* 208:193 -211.
- 27 - Wentzel B.B., M.S. Leinonen, Aerobic epoxidation of alkenes using polymer-bound Mukaiyama catalysts 2000. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*: 3428-3431 .
- 28- Timothy Foley J. and Ben Jamin Harrison, S.2003. Facile Preparation and Photophysics of Near-Infrared Luminescent Lanthanide (III) Monoporphyrinate Complexes *Inorg. Chem.* 42: 5023– 5032.
- 29- Nichio N.N., Casella M.L,2003. Study of the decomposition of supported nickel acetylacetonate by thermal techniques *Thermo Chimica Acta.* 400(17): 101 – 107.
- 30 - Inagaki N., Tasaka S., 1992. Plasma polymerization of metal acetylacetonates and Acidic Media Using the H-Point Standard Addition Method and First-Derivative Spectrophotometry *Analytical Science*, 19: 917 – 921.
- 15- Youssef El-Sayed A., Hussein Y.Z., Simultaneous determination of phosphate and silicate in detergents and waters by first-derivative spectrophotometry. 2001. *Analyst*, 126:1810 -1815 .
- 16- Agnihote K. N. , 2004 .Simultaneous Derivative Spectrophotometric Determination of Zinc and Cadmium with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol in the Presence of Cetylpyridinium Chloride . *Analytical Sciences*, 20:955–959.
- 17 - D. Vinka Druskovic and Vlasta Vojkovic,2003. *Croat. Chem. Acta* 76(1) :44- 54 .
- 18 - Volsta V.and Vinka D., 2003. Spectrophotometric Determination of Microamounts of Iridium(IV) with 3-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-4-pyridone or 3-Hydroxy-2-methyl-1-(4-tolyl)-4-pyridone. *Croat.Chem. Acta* .76(1): 87 – 92.
- 19 - Toral M.I., Lara N., A.E., 2002. Simultaneous determination of iron and copper by third- derivative solid-phase spectrophotometry. *Bol. Soc. Chilena Quimica* 47(3): 241-251.
- 20 - Ambadas R.Rote , Ratio Spectra Derivative and Spectrophotometric Determination of Olmesartan Medoxomil and Hydrochlorothiazide in Combined Pharmaceutical Dosage Form 2009. *PharmSciTech*; 10 (4) :1200-1205.
- 21- Specifying Color by the Munsell System Annual Book of ASTM Standards, 1989. Section 14, 14(01): 63 .
- 22- Walsh MI, RizK MS, Sheribah ZA, Salim MM, 2011. Derivative

- 33- Hsien Wen P. and Mao Sung, K. 2001. Determination of beryllium and selenium in human urin and of selenium in human serum by Graphite – furnace atomic absorption spectrometry . Anal. Sci. April 17.
- 34 - Adam J.A., Booth. E. and Strickland, J.D.H .1952. The determination of microgram amounts of beryllium using acetyl acetone. Anal. Chim. Acta, 6:462 .
- application for gas sensor ,. J. of Applied Polymer Science, 45(6):1041 – 1048 .
- 31 -.Mohammed. I.H, M.SC. Thesis, Baghdad University, College of Science, 1983.
- 32- Franz J.K. and Shea Jiafu Wang, M. K. 2001. First oxadiazole-functionalized terbium(III) β -diketonate for organic electroluminescence. J. AM. Chem. Soc. 123: 6179 – 6180 .

Derivative Zero - Crossing Spectrophotometry Of Binary Mixtures Of Acetyl Acetonates Of Micro – Amounts Of Mn (Ii) And Al (Iii).

Hassan M. Basheer^{*}

Fathil Jasim^{**}

Mohammed A. Al- Hammed^{***}

^{*}Baghdad University, College Science for women, Chemistry department, Al-Jaderia, Baghdad, Iraq

^{**} Baghdad University, College Science, Chemistry department, Al-Jaderia, Baghdad, Iraq

^{***} Chemistry of Petro-Chemical Industries Directorate, Ministry of Science and technology, Al-Jaderia, Baghdad, Iraq

Abstract:

New derivative molecular absorption spectrophotometric methods have been developed for the determination of Al (III) , Mn (II) , individually and binary mixtures . The aim of this model of study is to obtain analytical results characterized by adequate standard of analytical figures of merits through application of derivative Spectrophotometry ($d^nA/d\lambda^n$). The two metals acetyl acetonates are chemically stable and are widely used as catalysts . Where Interferences are probable due to very close or nearby peaks or Summits, the Zero – Crossing derivative measurement technique is used to avoid interfering effects between two metals pairs.