التقدير الطيفي لأيون المنجنيز الثنائي باستخدام معقداته مع الموريكسيد في خليط من الماء و 2-بروبانول

سليمة الصديق الدرويش[1]*، خالد مفتاح الشريف[2]، أحمد إمحمد زوبي[1]
قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة مصراتة، مصراتة، ليبيا
قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة بنغازي، بنغازي، ليبيا
E-mail: salimaalsediq1994@gmail.com

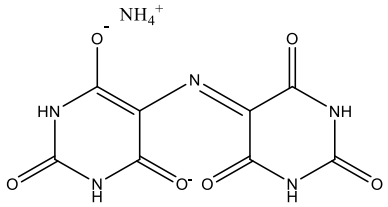
تاريخ الاستلام: 2- 6- 2021 تاريخ القبول: 10- 06-2021 تاريخ النشر: 01- 10- 2021

الملخص:
تناول هذا البحث استخدام دليل الموريكسيد كمتصلة من أجل التقدير الطيفي لأيون المنجنيز الثنائي Mn(II)، تم دراسة تأثير استخدام نسب مختلفة من خليط (2-بروبانول: ماء) على طيف امتصاص الموركسيد وكذلك معقداته مع أيون المعدن المدروس. تم دراسة تأثير بعض العوامل المؤثرة على استقرارية هذه المعقدات مثل الزمن و الرقم الهيدروجيني، عند نسب تتدرج في القطبية وهي: (8:2)، (6:4)، و(3:7) من 2-بروبانول و الماء، على التوالي. تم تقديرنسبة الارتباط و ثابت الاستقرارية والإمتصاصية المولارية باستخدام طريقة التغيرات المستمرة لمعقدات الموريكسيد مع أيون المنجنيز الثنائي Mn(II) عند النسبة (3:7)، حيث كانت نتائج نسبة الارتباط، ثابت الاستقرارية، الامتصاصية المولارية للمعقد: 2:1، $1x10^{13}$، $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ 7322 على التوالي، بينما لم تكن هذه المعقدات مستقرة بالدرجة الكافية لدراستها عند النسب الأخرى. تم تقييم الطريقة الطيفية لتقدير هذا الأيون عند النسبة (3:7)، وذلك بتقدير الحساسية، حد الإكتشاف، حد التقدير، والمجال الخطي لقانون بيير- لامبرت، حيث كانت النتائج المتحصل عليها 0.160 ppm^{-1}، 0.0290 ppm، 0.0966 ppm، 0.2 – 3.5 ppm على التوالي. كذلك تم دراسة تأثير زيادة تركيز الأيونات على مصداقية الطريقة الطيفية المقترحة، حيث وجد أن درجة المصداقية تقل عند التراكيز العالية لهذه الأيونات.
الكلمات المفتاحية: أيون المنجنيز، الموريكسيد، طيف امتصاص الأشعة المرئية.

Introduction **المقدمة**

الموريكسيد (شكل1)، هو ملح الأمونيوم لحمض البربوريك الذي في حالته الجافة له مظهر مسحوق أرجواني محمر قابل للذوبان في الماء، حظي باهتمام كبير بسبب تطبيقه في مجالات التحليل الكيميائي والمجال الطيفي، وله الإسم النظامي:

ammonium 2,6-dioxo-5-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidine-5-ylideneamino)-1,2,3,6-tetrahydro-pyrimidine-4-olate.



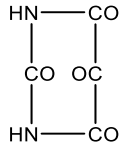
شكل (1) الصيغة البنائية للموريكسيد

يستخدم الموريكسيد بشكل شائع في معايرات الـ EDTA التقليدية، وغالبًا ما يستخدم مع أيونات الكالسيوم ،واستخدم أيضًا مع أيونات Cu، Ni، Co والمعادن الأرضية النادرة. بالإضافة إلى استخدامه الكلاسيكي كدليل معدني، تم استخدام الموركسيد ككاشطة فعالة لجذور الهيدروكسيل والأكسيد الفائق ومؤخرا كدليل لوني للتقدير الطيفي التقليدي ليعض المعادن [1.] ثوابت الاستقرار لمعقدات الموركسيد مع معظم أيونات المعادن ليست كبيرة جدًا في المحاليل المائية الأمر الذي قد يسبب بعض القيود في استخدام الموركسيد كدليل لوني. نظرًا لأنه في تفاعلات تكوين المعقدات، يجب أن تتنافس المتصلة مع جزيئات المذيب، ومن المتوقع أن يؤدي استخدام مذيبات ذات قطبية وقدرة تذويب أقل من الماء إلى استقرار أكبر لمعقدات الموركسيد [2] نظراً لأن هناك تطبيقًا واسعًا للموريكسيد في الإجراءات التحليلية للكشف النوعي والتقدير الكمي لمختلف أيونات المعادن. لهذا

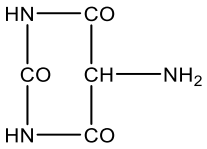
الغرض، يستخدم المورکسید في کل من الوسائط الحمضية وکذلك القلوية، ولکن في المحاليل شديدة الحموضة وشديدة القلوية، يکون غير مستقر بشکل تام. فمن المعروف أن المورکسید في المحاليل ذات الرقم الهيدروجيني المنخفض يخضع للتحلل مما يؤدي إلى إنتاج الألوکسان (شکل 2) والياوراميل (شکل 3) [3]، لذلك فإن محاليل المورکسید يجب أن تبقى ضمن نطاق الأس الهيدروجيني من 4.5 إلى 9.0 [4].

تم استخدام العديد من التقنيات الفيزيائية والکيميائية مثل الطرق الطيفية [5] ، و الطرق الجهدية [6] ، و طرق قياس التوصيلية [7] ، والبولاروجرافي [8] ، و طرق قياس الفلورة [9] لفحص استقرار المجمعات المعدنية الانتقالية في المحاليل المائية و المذيبات غير المائية.

يهدف هذا البحث إلى دراسة استقرارية معقد المنجنيز مع المورکسید في خليط ذو نسب مختلفة من الماء و 2-بروبانول. دراسة العوامل المؤثرة على استقرارية المعقدات مثل الزمن و الرقم الهيدروجيني سوف يتم دراستها في هذا البحث. أيضا سيتم تقدير نسب الارتباط و ثوابت الاستقرارية للمعقدات في النسب المدروسة.



شکل (2) الألوکسان



شکل (3) اليوراميل

الجزء العملي Eexperimental Part

المواد المستخدمة

المواد الکيميائية التي استخدمت في هذه الدراسة کانت على درجة عالية من النقاوة (ACS grade)، واختير ملح الکلوريد (الأيون السالب) لسهولة إذابته ولمنع حدوث التداخلات الطيفية، وکان لابد من أن تکون هذه المحاليل رائقة وخالية من الرواسب أو الدقائق العالقة التي تؤدي إلى انعکاس الضوء أو امتصاصه أو تشتته أثناء القياس الطيفي، وحفظ ملح الکلوريد في المجفف حفاظا على صيغته، و المواد المستخدمة مبينة في الجدول (1).

الجدول (1) المواد الکيميائية المستعملة.

اسم المادة	الکتلة المولارية g/mol	الکثافة g/ml	نسبة النقاوة (%)	الدرجة Grade	الشرکة المصنعة
2-بروبانول C_3H_8O	60.1	0.78	99.8	ACS*,ISO** Re-agents	Merck
موريکسيد $C_8H_8N_6O_6$	284.19	33	98.0	ACS* Reagents	AFG Bioscience
کلوريد المنجنيز $MnCl_2.2H_2O$	164.87	2.27	99.0	ACS* Reagents	Merck
خلات الصوديوم CH_3COONa	82.0343	1.52	99.0	ACS*, Reag. Ph Eur***	Merck
کلوريد البوتاسيوم KCl	74.55	1.98	99.0	ACS* Reagents	Merck
نترات الصوديوم $NaNO_3$	84.99	2.26	99.5	ACS*, ISO**, Reag. Ph Eur**	Merck
کبريتات الصوديوم Na_2SO_4	142.04	2.70	99.0	ACS*,ISO**, Reag. Ph Eur***	Merck
هيدروکسيد الصوديوم NaOH	40.0	2.13	97.0	ACS* Reagents	Merck
حمض الهيدروکلوريك HCl	36.5	1.19	-	ACS*, ISO**, Reag. Ph Eur***	Merck

*** American Chemical Society, ** International Organization for Standardization, *** European Pharmacopoeia**

محاليل المواد الكيميائية المستخدمة

- محلول المتصلة، تم وزن (0.145 g) من الموريكسيد و إذابتها في دورق قياسي سعة 100 مل، ثم أُكمل حجم المحلول بماء منزوع الأيونات حتى العلامة، للحصول على محلول بتركيز 5×10^{-3} M.

- محلول NaOH تركيزه 0.1 M، تم وزن 0.200 g من NaOH و إذابة هذا الوزن في دورق قياسي سعة 50 ml ثم أكمل الحجم بماء منزوع الأيونات إلى العلامة.

- محلول HCl تركيزه 0.1 M، تم أخذ حجم 0.418 ml من محلول الحمض المركز (37 %) بالماصة ونقل إلى دورق قياسي سعة 50 ml (يحتوي على قليل من ماء منزوع الأيونات) ثم أكمل الحجم بماء منزوع الأيونات إلى العلامة.

- محلول كلوريد المنجنيز المائي، تم تحضير المحلول بتركيز (5×10^{-3} M) بإذابة وزن 0.0412 g من كلوريد المنجنيز المائي وإذابته في دورق قياسي سعة 50 ml ثم أكمل الحجم بماء منزوع الأيونات إلى العلامة.

دراسة معقدات الموريكسيد مع أيون المنجنيز الثنائي

في كأس سعته 50 ml تم إضافة 500 µl من محلول الموريكسيد، وبعد إضافة 25 ml من محلول المذيب المستخدم، يُعاير المحلول بإضافة 50 µl من محلول أيون المعدن في كل مرة مع تسجيل الطيف في المنطقة (700-250 nm) بعد كل إضافة، حتى ظهور قمة امتصاص المعقد وثباتها. من هذه الدراسة تم تحديد الطول الموجي المناسب للمعقد.

دراسة تأثير الـpH على طيف امتصاص المعقدات

تم تحضير عدة محاليل ذات تراكيز متساوية من المركب المعقد بإضافة محلول المتصلة والايون المعدني المحضر سابقا إلى 25 ml من خليط المذيب (2- بروبانول: ماء)، تم دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني على طيف امتصاص المعقد بإستخدام قيم هيدروجينية مختلفة، تم التعديل بإستخدام محلول من حمض الهيدروكلوريك بتركيز 0.1 M للوسط الحامضي وكذلك تم استخدام محلول من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 0.1 M للوسط القاعدي، ثم تم تسجيل طيف امتصاص المعقد عند كل قيمة للـpH، وعليه تم تحديد درجة الحموضة المثلى لتكوين المعقد والمطابقة لأعلى قيمة امتصاص.

دراسة تأثير الزمن على طيف امتصاص المعقدات

تم تحضير محلول المعقد وذلك بإضافة المتصلة وأيون المعدن إلى 25 ml من خليط المذيب (2-بروبانول: ماء) وتم ضبط الرقم الهيدروجيني للمعقد عند القيمة المثلى وقياس امتصاص المعقد عند الطول الموجي المحدد له خلال فترة زمنية تمتد إلى 180 min.

تقدير نسبة الاتحاد باستخدام طريقة جوب [10]

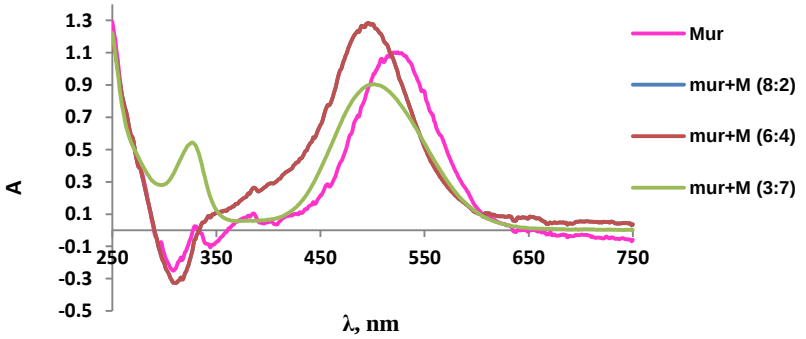
تم تحضير9 محاليل باستخدام حجوم مختلفة من المتصلة وأيون المعدن تركيز كلا منهم(5×10^{-3} M)، بحيث كان عدد المولات الكلي في كل المحاليل متساويا. احتوت السلسلة على النسب الحجمية التالية من محلول المتصلة وأيون المعدن: 9:1 ، 8 : 2 ، 7:3 ، 6: 4 ، 5:5 ، 4:6 ، 3:7 ، 2 : 8 ، 1:9 أيضا، الحجم الكلي لكل المحاليل متساويا (25 ml)، ثم تم قياس امتصاص كل معقد عند الطول الموجي المخصص له، ترسم العلاقة بين الامتصاص مقابل الكسر المولي لأحد المتفاعلات.

دراسة تأثير بعض الأيونات على طيف امتصاص المعقدات

تم دراسة تأثير زيادة تركيز الأيونات على طيف امتصاص المعقد باستخدام محاليل كلوريد البوتاسيوم، خلات الصوديوم، نترات الصوديوم، وكبريتات الصوديوم بتراكيز مختلفة (0.01، 0.02، 0.05، 0.1، 0.2، 0.5 M)، بحيث يكون تركيز المعقد في المحاليل متساوي.

النتائج والمناقشة Results and Discussion

تم دراسة طيف امتصاص معقدات الموريكسيد مع أيون Mn(II) عند النسب (8:2)، (6:4)، و(3:7) من 2-بروبانول و الماء، على التوالي ، (والشكل 4) يمثل طيف امتصاص هذه المعقدات في المنطقة من 250-750 nm عند النسب المدروسة. يلاحظ من الأشكال أن قمة امتصاص الموريكسيد (عند الطول الموجي521 nm) تضمحل، ويظهر بدلا منها قمة امتصاص جديدة خاصة بامتصاص المعقد. هذه القمم تظهر عند الطول الموجي: 501 (عند النسب 8:2 و 6:4)، و500 nm (عند النسبة 3:7) لمعقد الموريكسيد مع أيون Mn(II) ، أي حدثت إزاحة زرقاء لقمم امتصاص الموريكسيد لكل المعقدات المتكونة. يعود سبب الازاحة إلى أنه عند تكوين المعقد تقل مساهمة الانتقالات $n \leftarrow \pi^*$ للمتصلة في قمة الامتصاص، (نتيجة لمنح الكترونات n في تكوين الرابطة التناسقية مع الأيون الفلزي)، بينما تزداد مساهمة الانتقالات $\pi \leftarrow \pi^*$. وهذا بدوره يؤدي إلى ازاحة قمة الامتصاص ناحية الطول الموجي الأقل (ازاحة زرقاء).

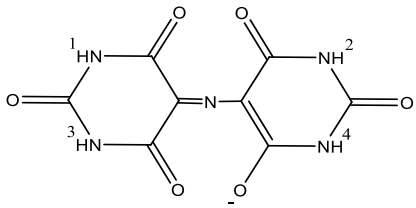


شكل (4) طيف امتصاص معقدات الموريكسيد مع أيون Mn(II) عند النسب المدروسة

دراسة تأثير بعض العوامل على استقرارية معقدات الموريكسيد أيون Mn(II):

تأثير الرقم الهيدروجيني

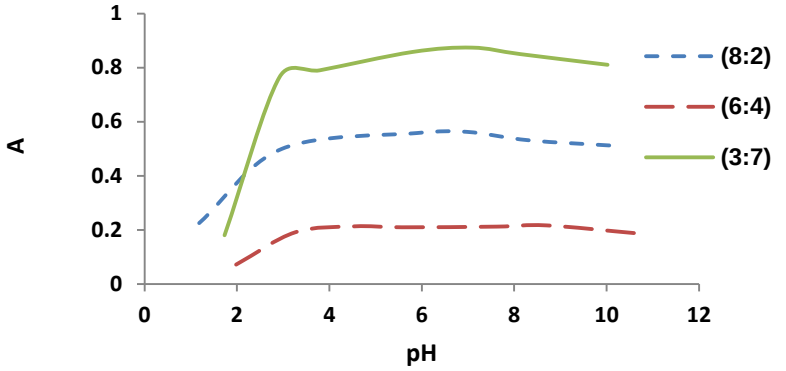
يعتبر الرقم الهيدروجيني من العوامل المهمة في دراسة المركبات المعقدة، لأن كل المتصلات تعتبر إما أحماض ضعيفة أو قواعد ضعيفة، يحدث لها تأين جزئي اعتمادا على الرقم الهيدروجيني للوسط. يعتبر مركب الميروكسيد من الأحماض الضعيفة، يحتوي على 4 بروتونات (شكل 5) بثوابت تأين ضعيفة جدا ($pK_{a1} = 9.2$ $pK_{a2} = 10.9$)، حيث يفقد البروتون الأول والثاني في وسط قاعدي قوي (pH >10). أما البروتونات الثالث والرابع فيصعب قياسها في المحاليل المائية لأنها تحتاج إلى قواعد أقوى من الهيدروكسيد [OH^-].



شكل (5) بروتونات مركب الموريكسيد

أما الأوساط الحمضية القوية فإن الموريكسيد يتفكك إلى اليوراميل و الألوكسان. من أجل دراسة تأثير الـpH على تكوين المعقدات، تم قياس امتصاص المعقدات عند قيم pH مختلفة، تم تعديل قيم الـpH باستخدام محلول حمض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم، كذلك تم رسم علاقة تربط بين قيم الامتصاص ضد الرقم الهيدروجيني كما هو موضح بالشكل (6). من الأشكال البيانية، نلاحظ انخفاض امتصاص المعقدات عند قيم

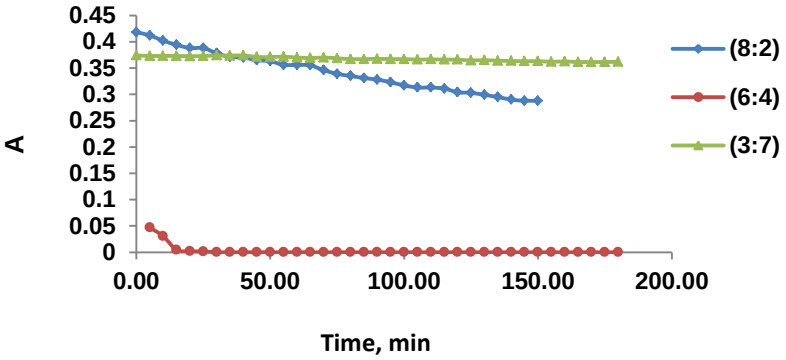
الـpH المنخفضة (أقل من 3) وعند قيم الـpH العالية (أعلى من 9) عند النسب (8:2)، (6:4)، بينما نلاحظ أن نطاق استقرارية معقد Mn^{+2} قد أصبح واسعا (3-10 تقريبا) عند النسبة (7:3).



شكل (6) تأثير الرقم الهيدروجيني على استقرارية معقدات الموريكسيد مع أيون المعدن

تأثير الزمن

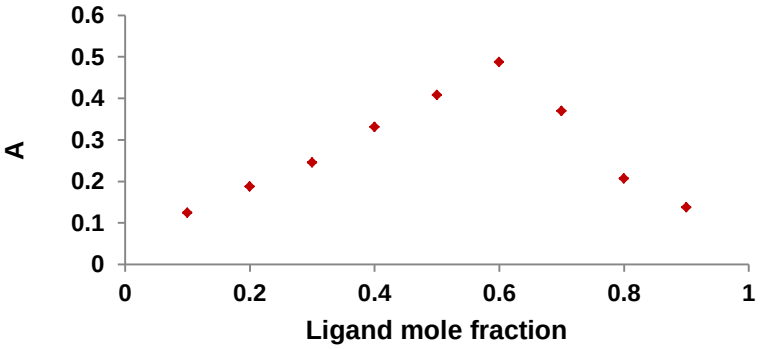
يعتبر الزمن من المتغيرات التي يجب دراستها في هذا المجال، حيث أن بعض المعقدات المعدنية ذات الاستقرارية الضعيفة يمكن أن تتفكك و تضمحل مع مرور الزمن، كذلك البعض الآخر يحتاج لفترة من الزمن حتى يصل إلى حالة الاتزان. من هنا جاءت أهمية دراسة تأثير الزمن على تكوين المعقدات. تم متابعة امتصاص المعقدات مع الزمن (حتى 3 ساعات) لمعرفة مدى ثبات هذه المعقدات في محاليلها، كما هو موضح بالشكل (7)، حيث تم رسم علاقة تربط بين امتصاص الأشعة مقابل الزمن. من خلال قيم الامتصاص المتحصل عليها، يلاحظ أن معقد الموريكسيد مع أيون المعدن عند النسبة (7:3) يتكون بسرعة (بعد الإضافة مباشرة)، وأنها لا تتفكك مع الوقت خلال الفترة الزمنية المدروسة. وهذا يدعم استخدام هذه المعقدات من أجل تقدير هذا الأيون الفلزي في محاليله. في حالة النسب (8:2)، (6:4) فإن المعقدات تتحلل بدرجة عالية وهذا بدوره حال دون تقدير ثابت الاستقرارية ونسبة الارتباط للمعقدات عند هذه النسب.



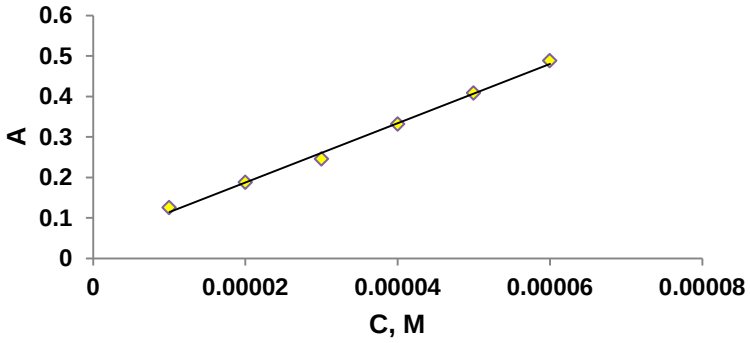
شكل (7) تأثير الزمن على استقرارية معقدات الموريكسيد مع أيون المعدن

تقدير نسبة الارتباط (M:L) و ثابت الاستقرارية (K_f) عند النسبة (3:7)

تم رسم منحنى جوب بالعلاقة بين الكسر المولي (أو الحجمي) ضد الامتصاصية لمعقد الموريكسيد مع Mn(II) كما هو موضح بالشكل (8). من خلال المنحنى نلاحظ أن المعقد تكون بنسبة (1:2) بين المتصلة وأيون المعدن. تم رسم منحني التعيير للمعقد في المجال الخطي لقانون بير- لامبرت (شكل 9) ومنها تم تعيين قيم الامتصاصية المولارية والمساوية لميل المنحنى الخطي (النتائج موضحة بالجدول 2). من خلال منحنى جوب، تم تقدير قيم A_{max}و A_0 ومنها تم حساب قيم A_α وα [11]. أيضا تم حساب قيم ثابت الاستقرارية للمعقد المتكون.



شكل (8) منحنى جوب لمعقد الموريكسيد مع أيون المعدن عند النسبة (3:7)



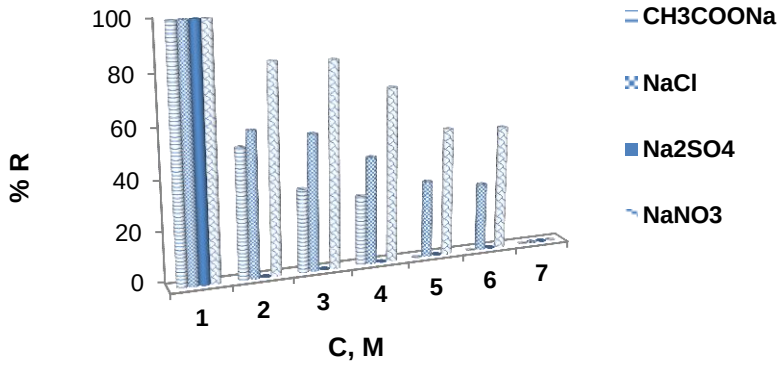
شكل (9) منحنيات تعيير معقد الموريكسيد مع أيون المعدن عند النسبة (3:7)

الجدول (2) النتائج المتحصل عليها عند نسبة (3:7) لمعقد الموريكسيد مع أيون Mn(II)

λ_{max}	pH	M:L ratio	$A_\circ$	A_{max}	A_α	α	ε	Log K_f	R^2
500	3-10	ML_2	0.488	0.481	0.007	0.016	7322	13	0.996

تأثير زيادة تركيز الأيونات على طيف امتصاص معقد الموريكسيد مع أيون Mn(II):

في المحاليل الحقيقية قد تتواجد أيونات تؤثر على تقدير الأيونات المراد تقديرها، حيث تسمى بالأيونات المتداخلة. من أجل دراسة تأثير بعض الأيونات المتداخلة على مصداقية طريقة التقدير المقترحة، تم استخدام تراكيز مختلفة من محلول خلات الصوديوم ، كلوريد البوتاسيوم، نترات الصوديوم، كبريتات الصوديوم كما هو موضح في الشكل (10). يلاحظ من الشكل البياني، أنه بزيادة تراكيز هذه الأيونات تقل امتصاصية المعقد المدروس مما يؤثر على مصداقية الطرق المقترحة، حيث تصل نسبة التثبيط عند التراكيز العالية إلى 100%.



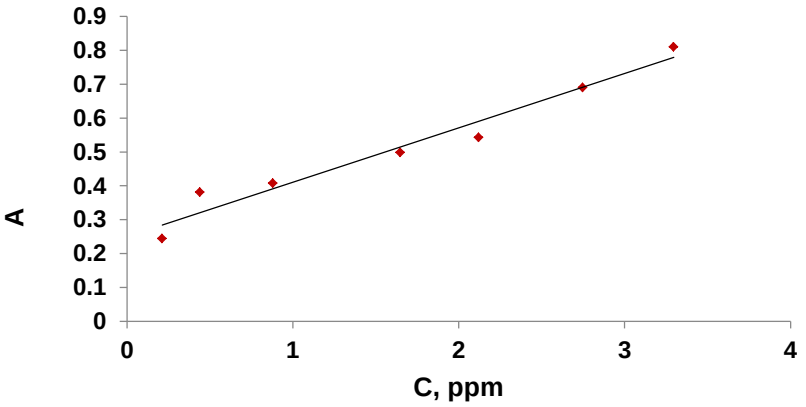
شكل (10) تأثير زيادة تركيز أيونات CH_3COO^-، Cl^-، SO_4^{-2}، NO_3^- على طيف امتصاص معقد الموريكسيد مع Mn(II)

تقدير الحساسية وحد الإكتشاف (LOD) وحد التقدير (LOQ) للطرق الطيفية المستخدمة:

تم تقدير الحساسية عن طريق رسم علاقة تربط بين امتصاص الأشعة والتركيز بوحدة الـ(ppm) لأيون المنجنيز الثنائي، إذ تمثل الحساسية نسبة ميل العلاقة الخطية بين امتصاص أيون المعدن وتركيزه بوحدة (ppm) كما موضح في الشكل (11). يظهر الشكل كل من مدى تراكيز أيون المعدن التي ينطبق عليها قانون بير ومعامل ارتباطها. كذلك تم تقدير كل من حد الاكتشاف وحد التقدير للطريقة المقترحة (النتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول 3) باستخدام المعادلات التالية [12]:

$$LOD = \frac{(3*s)}{m}$$

$$LOQ = \frac{(10*s)}{m}$$



شكل (11) حساسية معقد الموريكسيد مع أيون المعدن

الجدول (3) قيم الحساسية، مدى التراكيز التي ينطبق عليها قانون بير، حد الإكتشاف، وحد التقدير للطرق الطيفية المستخدمة

LOD (ppm)	LOQ (ppm)	Sensitivity (ppm^{-1})	R^2	Linear ppm
0.0290	0.0966	0.160	0.969	0.2-3.5

الاستنتاجات Conclusions

مع ارتباط الموركسيد مع أيون المعدن المدروس لوحظ حدوث إزاحة زرقاء لقمة الامتصاص عند 515- 521 nm وذلك لأن مساهمة انتقالات n ← π* في قمة الامتصاص قد قلت، بينما ازدادت مساهمة الانتقالات π ← π*، بسبب منح الزوج الالكتروني نتيجة لتكون الرابطة التناسقية. بدراسة الزمن تبين أن معقد الموريكسيد مع أيون المنجنيز لم يكن مستقرا عند النسب (8:2)، (6:4) بينما ازدادت استقرارية المعقد مع نقص نسبة الماء في الخليط عند النسبة (3:7).بدراسة الرقم الهيدروجيني، فإن استقرارية المعقدات قلت عند قيم الـpH الأعلى من 9، وكذلك عند القيم الأقل من 3. كذلك مدى الـpH زاد مع نقص نسبة الماء في الخليط. معقد أيون المنجنيز تكون بدرجة استقرار عالية في حالة النسبة 3:7 فقط. كانت نسبة الاتحاد بين المتصلة وأيون المعدن (1:2) عند النسبة (3:7)، بينما لم نتمكن من تقدير نسبة الإتحاد عند النسب الأخرى لعدم ثبات المعقدات في محاليلها. وجود تراكيز عالية من أيونات الكبريتات و النترات و الكلوريدات و الخلات يؤثر بدرجة كبيرة على مصداقية الطريقة المقترحة. عموما دليل الموركسيد يكون معقدا ملونا مع أيون المنجنيز الثنائي بدرجة استقرارية عالية في خليط ذو نسبة أعلى من مذيب 2-بروبانول يمكن استخدامه كأساس لتقدير هذه الأيونات بحد اكتشاف منخفض و حساسية عالية.

المراجع References

1) Hassine, C. B. A.; Barhoumi, H. (2018). Electrochemical study of a glassy carbonelectrode modified by poly-4-nitroaniline-reduced/murexide and its sensitivity for metal ions. Analytical Biochemistry, 560, 30-38.

2) Shamsipur, M.; Alizadeh, N. (1992). Spectrophotometric study of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead complexes with murexide in dimethylsulph-oxide solution. Talanta 39 (9), 1209-1212.

3) Ramaiah, N.; Gupta, S. (1956). In Studies on the kinetics of the decomposition of murexide in acid solutions, Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A, Springer: pp 286-296.

4) Knoche, W.; Rees, N. H. (1984). The kinetics and mechanism of the decomposition of murexide in acid solution. Journal of Chemical Education 61 (8), 724.
5) Ravichandran, R., Rajendran, M., Devapiriam, D. (2014). Antioxidant study of quercetin and their metal complex and determination of stability constant by spectrophotometry method, Food Chemistry., 146, 472-478.
6) Sonkamble, S. (2014). Metal-ligand stability constants of Fe (III), Cd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) metal ion complexes with Lorazepam in aquo-organic media at 0.1 M ionic strength pH metrically, Advances in Applied Science Research., 5, 171-175.
7) Rezayi, M., Ahmadzadeh, S., Kassim, A., Heng, L.Y. (2011). Thermodynamic Studies of Complex Formation Between Co(Salen) Ionophore with Chromate (II) Ions in AN-H_2O Binary Solutions by The Conductometric Method, International Journal of Electrochemical Science, 6, 6350-6359 .
8) Rounaghi, G., Sarafraz, A., Monsef, Z. (2002). A polarographic study of Tl^{+}, Pb^{+2} and Cd^{+2} complexes with dicyclohexano-18-Crown-6 in some binary mixed solvents, Journal Of Inclusion Phenomena., 43, 231-237.
9) Ryan, D.K., Weber, J.H. (1982). Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fulvic acid, Analalytical Chemistry, 54(6), 986-990.
10) Elsherif, K. M., Zubi, A., Shawish, H. B., Abajja, S. A., Almelah, E. B. M. (2020). Complex Formation of Bis(salicylidene) ethylenediamine (Salen type ligand) with Cupper(II) Ions in Different Solvents: Spectrophotometric and Conductometric Study, International Journal of New Chemistry,. 7(1), 1-13.
11) Elsherif, K. M., Nabbra, F. M., Ewlad-Ahmed, A. M., Elkebbir, N. E. (2020). Spectrophotometric Complex Formation Study of Murexide with Nickel and Cobalt in Aqueous Solution, To Chemistry Journal, (5) 40-47
12) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. (2004).Fundamentals of analytical chemistry. 9^{ed}.; Brooks/Cole.

Spectral determination of manganese ions by its complexes with murexide indicator in a mixture of water and 2-propanol

Salima Al-Seddik Al-Ddarwish[1*], Khaled Muftah Elsherif[2], Ahmid Zubi[1]
[1]Chemistry Department, Faculty of Sciences, Misurata University, Misurata, Libya
[2]Chemistry Department, Faculty of Sciences, University of Benghazi, Benghazi, Libya
E-mail: salimaalsediq1994@gmail.com

Abstract:
This paper deals with the use of murexide indicator as a ligand for spectral estimation of Mn (II). The effect of using different ratios of (2-propanol: water) mixtures on the absorption spectrum of murexide as well as its complexes with the studied metal ion was investigated. The effect of some factors affecting the stability of these complexes, such as time and pH, were studied at different solvent ratios: (2: 8), (4: 6), and (3: 7) of 2-propanol and water, respectively. The stoichiometry, stability constant and molar absorptivity were estimated using the method of continuous variations of the murexide complexes with Mn (II) at the ratio (3: 7) and the results were as follows: 1:2, $1X10^{13}$, 7322 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, respectively, while these complexes were not stable enough to be studied in the other ratios. The spectral method for estimating this ion was evaluated at the ratio (3:7), by estimating the sensitivity, detection limits, quantification limits, and the linear range of the Pierre - Lambert law, where the obtained results were: 0.160 ppm^{-1}, 0.0290 ppm, 0.0966 ppm, 0.2-3.5 ppm, respectively. The effect of increasing the concentration of ions on the reliability of the proposed spectroscopic method was also studied, and it was found that the degree of reliability decreases at high concentrations of these ions.

Keywords: Manganese ion, Murexide, VIS Absorption Spectr