

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان ونظيقانه في إزالة ايون الكروم (III) من المياه الصناعية

د. سعدية احمد ظاهر

جامعة بغداد - كلية العلوم للبنات

منتهى حرجان عليوي

وزارة العلوم والتكنولوجيا - دائرة بحوث المواد

الخلاصة :

تضمن البحث دراسة استخلاص مادة طبيعية (حامض التانك) من قشور الرمان والتي تستعمل كمادة اساسية في معالجة تلوث المياه بالعناصر الثقيلة وذلك باستعمال تقنية كروماتوغرافيا السائل ذات الاداء العالي. بالمقابل استعمال التقنيات الطيفية مثل الاشعة فوق البنفسجية - المرئية، وتقنية الاشعة تحت الحمراء، وقد تم تقدير حامض التانك بواسطة تقنية كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء وعمود فصل من نوع $C_{18}(5\mu m, 250\text{ Cm}, 4.6\text{mm})$ باستعمال مكشاف UV عند طول موجي 265 نانومتر، اذ كان زمن الاحتجاز 6.348 دقيقة ومقدار الانحراف القياسي النسبي المئوي $\pm 1.28\%$ ومعدل نسبة الاسترجاع 98.2، وان الحد الادنى للكشف (LOD) باستعمال الطريقة المقترحة هو 0.26 مايكروغرام. مللتر⁻¹، وحد التقدير الكمي (LOQ) هو 0.85 مايكروغرام. مللتر⁻¹، وكذلك تضمن البحث تفاعل حامض التانك مع ايون فلز الكروم (III)، لتكوين المعقد إذ إن الطول الموجي الاعظم للكاشف مع هذا الايون هو 601 نانومتر علما ان الطول الموجي لحامض التانك القياسي كان 281 نانومتر. فضلا عن دراسة الظروف المثلى لتفاعل ايون الكروم (III)، مع الكاشف من حجم وتركيز الكاشف والدالة الحامضية. تمت دراسة استقرارية المعقد المتكون وترتيب الاضافة لمكونات التفاعل، ومدى خطية منحني المعايره فكان تركيز ايون الكروم (III)، يقع ضمن مدى

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في إزالة ايون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعدية احمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

التركيز 2-18 جزء في المليون بمعامل ارتباط 0.9991، وقيمة معامل الامتصاص المولاري 0.3×10^4 لتر.مول⁻¹. سم⁻¹ وحساسية ساندل 0.0049 مايكروغرام . سم² لمعد الكروم الكاشف، كما تم دراسة طبيعة المعقد المتكون من خلال ايجاد نسبة الايون الفلزي الى الكاشف (M:L) بتطبيق طريقة النسبة المولية فكانت تساوي 1:3، عند الدالة الحامضية 7، كما تم حساب ثابت الاستقرار (kst) للمعد 5.9491×10^4 ، لتر⁻².مول⁻²، وتم تحديد ضبط ودقة الطريقة التحليلية المتبعة باستعمال محاليل قياسية من ايون الكروم مع تركيز قياسي للكاشف فكانت التكرارية RSD% بالنسبة الى تركيز 2-18 جزء بالمليون مساوية لـ 0.62 RSD% اما الدقة (Erel%) فكانت تساوي 1.86 فضلا عن دراسة رواسب المعقدات من خلال تحديد بعض الصفات الفزيائية لها مثل درجة الانصهار وقابلية الذوبان والتوصيلية المولارية فضلا عن قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء مع اقتراح الصبغة التركيبية للمعد المتكون مع الكاشف.

الكلمات المفتاحية: حامض التانك (Tannic acid)، ايون الكروم (Cr(III)، كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء (HPLC).

المقدمة :

ينشأ التلوث الكيميائي من ازدياد الانشطة الصناعية او الزراعية بالقرب من المسطحات المائية. مما يؤدي الى طرح العديد من الملوثات التي تصرف في اغلب الاحيان ودون المعالجة الى مجاري الانهار ومنها الى الموارد المائية السطحية والجوفية. وهذه تشكل احد العناصر للتلوث المهمة في مياه الفضلات وتعد الجزء الاساسي والمهم في مياه الفضلات الصناعية ويصعب التخلص من قسم كبير منها بعمليات معالجة حيوية تقليدية [1] وتتضمن هذه الملوثات مواد عضوية ومواد لاعضوية وغازات [2]. ان تسمية العناصر الثقيلة جاءت من امتلاك هذه العناصر لكثافة نوعية عالية اكبر من 5 غم.سم⁻³ اي خمس مرات اكبر من كثافة الماء. وقد تعرف على انها العناصر التي لها وزن ذري اعلى من الوزن الذري للصوديوم وتكون رغوة عند تفاعلها مع الاحماض الدهنية وتسبب تدميرا للخلايا الحية وتميل للتركز خلال السلسلة الغذائية [3]. وبعضها يطلق عليه بالعناصر النزرة لقلّة وجودها في الاوساط البيئية ويصل عددها في الجدول الدوري الى 38 عنصراً. واعتماداً على تراكيز هذه العناصر في مياه البحر 1 مايكرو مول- 1 نانو مول حدد نيس Neis [20] سبعة عشر عنصراً ثقيلًا وصنفها اعتماداً

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في إزالة أيون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعدية احمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

على شدة سميتها. يُعد الكروم من الملوثات الرئيسية في مياه الفضلة الصناعية للعديد من الصناعات (معامل صناعة ودباغة الجلد، ومعامل الاصباغ، والطلاء الكهربائي، وصناعة العوازل المعدنية المستعملة في غرف التبريد الخ [4]). إذ يعد الكروم السداسي عالي السمية عندما يكون بتركيز عالية [5]. وكذلك الحال بالنسبة للكروم الثلاثي فإنه وفي ظروف خاصة يتفاعل مع المركبات العضوية المتوافرة والمنغنيز مكوناً كروماً سداسياً الذي يعد خطراً نسبياً على صحة الإنسان [6]. الشكل السداسي للكروم في الصناعة يظهر عادة بشكل الكرومات (CrO_4^{2-}) أو كرومات ثنائية ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) إذ يتصرف الكروم هنا كواهب للاوكسجين بحسب كيميائية الكروم [6]، أما الكروم الثلاثي فإنه يوجد بشكل هيدروكسيد وثنائي هيدروكسيد ورباعي هيدروكسي [7]. يكون الكروم في هذه الحالة التكافؤية مستقراً نسبياً في كل من الماء والهواء النقي ولكنه يختزل الى الحالة الثلاثية عندما يصبح ملامساً للمواد العضوية في النباتات والحيوانات وفي التربة والماء [8]. من وجهة نظر أخرى فإن الكروم من العناصر الاساسية للانسان يأخذه عن طريق الطعام بمعدل يتراوح من 50-200 ملغم / يوم، والتركيز المسموح به من الكروم في مياه الشرب هو 50 ملغم / لتر [9].

التانك والتانينات هي مركبات متعددة الفينولات، ويوجد الفينول على هيئة ثلاث ايزومرات استخلص لأول مرة من فحم القير من قبل العالم Rung سنة 1834. ان الاسم الشائع للفينول يعود الى مجموعة الهيدروكسيل المتصلة بالحلقة الاروماتية حيث انها تعطي خصائص حامضية واضحة. والفينولات ذات الاوزان الجزيئية الواطئة هي سائلة او صلبة ذات درجة انصهار واطئة. والفينولات قليلة الذوبان بالماء ولكن قابلية ذوبانها تقل بزيادة المجاميع الاكسيلية المعوضة [10]. والتانينات تكون قادرة على تكوين هياكل كيميائية بالغة التعقيد . وحامض التانك له صيغة كيميائية $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ ويكون الشكل التجاري من التانينات ويملك وزناً جزيئياً يقدر بـ 1071.20 غرام / مول. ومنذ 300 سنة مضت استخرج المصريون هذه المواد واستعملوها في الدباغة لقابليتها على الدباغة إذ استخدمت في الصناعة والدباغة. اما الان فان التانينات الاصطناعية اكتسبت اهمية اكبر من التانينات المستخرجة من المصادر الطبيعية [11]. ان بعض الباحثين اصبحوا يستعملون هذه المركبات لمختلف التطبيقات ومن ضمنها كمضاد للبكتريا ومضاد للأكسدة [12,13].

الهدف من الدراسة:

اولاً: إستحداث طريقة بديلة تكون أكثر فاعلية وذات اهمية اقتصادية في معالجة تلوث البيئة المائي بالعناصر الثقيلة باستعمال مادة طبيعية (حامض التانك) تستخلص من بعض المخلفات النباتية كقشور الرمان.

ثانياً: إجراء دراسة عن حامض التانك المستخلص والمعادن التي يكونها مع ايونات العناصر الثقيلة ومقارنة العمل مع حامض التانك القياسي.

طرائق العمل:

إستخلاص حامض التانك

إعتمدت الطريقة التي اتبعها هاربورن في استخلاص التانينات من قشور الرمان والمذيبات المستعملة في عملية الاستخلاص بطريقة هاربون هي البنزين، الايثانول 95%، والماء الحار [14,15]، اجريت عملية الاستخلاص باستعمال جهاز الاستخلاص المستمر السكسوليت حيث اخذ (100 غرام) من قشور الرمان تمت معاملتها مع البنزين وبدرجة حرارة 60-70 م° ولمدة 3 ساعة لأزالة الدهون والصبغات منها ثم استمرت عملية الاستخلاص باستعمال الايثانول بنقاوه 95% مع حامض التانك واستمرت عملية الاستخلاص لمدة 12 ساعة الى ان اصبح المذيب (عديم اللون) في جهاز الاستخلاص وباستخدام المبخر الدوار تم تركيز المستخلص والحصول على 100 مللتر من التانك ثم جرت عملية الترشيح وتم الحصول منها على راسب بني اللون وراشح من المستخلص الكحولي. وبعد اكمال العمل بجهاز الاستخلاص المستمر (سكسوليت) نقلت العينة الى ورق مخروطي سعة 500 مللتر واضيف اليه 200 مللتر من الماء الحار 80 م° لأستكمال عملية استخلاص حامض التانك الباقي باستعمال الرجاج الكهربائي لمدة 24 ساعة ترك بعدها المحلول ليبرد ثم تم ترشيح المستخلص المائي وتم الحصول على راسب بني وراشح من المستخلص المائي لقشور الرمان [16,17].

تحضير المحاليل القياسية :

تحضير محاليل الكاشف (حامض التانك) مايكرو غرام / مللتر المحضره بتركيز (1000) جزء من المليون و باذابة (0.1 gm) من حامض التانك النقي بكمية قليلة من الماء المقطر واكمل الحجم الى (100 mL) في قنينة حجمية سعة (100 mL).

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في ازالة ايون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعدية احمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

تحضير محاليل ايون الكروم (III) القياسي الخزين 1000 مايكرو غرام / مللتر
حضر محلول مائي قياسي للكروم (1000) جزء من المليون باذابة (0.51244 gm من ملح كلوريد الكروميك المائي ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) في 5 مللتر من الماء المقطر ثم اكمل الحجم بالماء المقطر الى 100 مللتر في قنينة حجمية سعة 100 مللتر.
النتائج والمناقشة :

تقدير حامض التانك المستخلص باستخدام تقنية كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء :
دراسة الظروف المثلى :

تم حقن 20 مايكرو لتر من الانموذج الى العمود عند كل عملية تحليل.

1- اختيار المذيب والطول الموجي :

تم تحضير 100 مايكرو غرام من حامض التانك القياسي في عدد من المذيبات بشكل منفصل والنتائج موضحة في الجدول (1) حيث اخذ طيف الحامض في هذه المذيبات في مدى من الاطوال الموجية (190-400) نانومتر مقابل المحلول الصوري الذي يمثل المذيب ،اذ اعطى حامض التانك القياسي اعلى امتصاص له عند الطول الموجي 265 ± 2 نانومتر، ويوضح الجدول رقم (1) ان المذيبات جميعها تعطي قمما طيفية متقاربة [18,19].

جدول (1) اختيار المذيب المناسب في عملية تقدير حامض التانك المستخلص من قشور الرمان

N0	Solvent	λ Max (NM)	ABS	Note
1	Water	265	1.81	Sluble
2	Methanol	265	1.83	=
3	Ethanol	265	1.83	=
4	Methanol:Water(1:1)	267	2.23	=
5	Ethanol:Water(1:1)	265	1.76	=

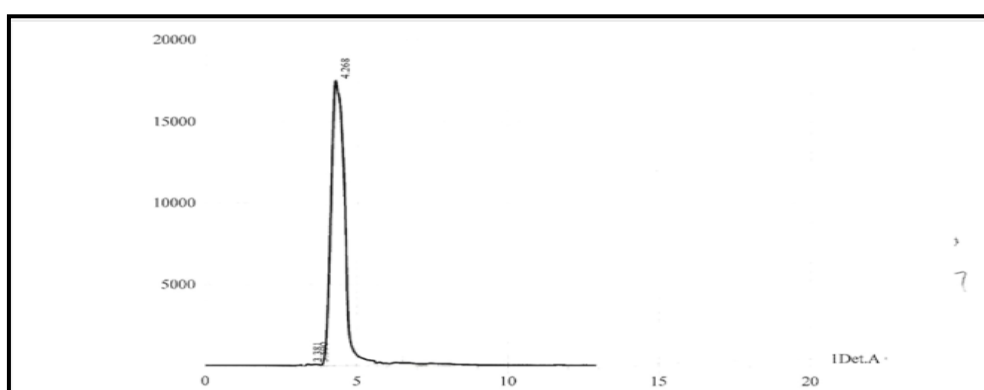
2- اختيار مكونات الطور المتحرك

يلاحظ من الجدول رقم (2) ان افضل مذيب هو الميثانول:الماء اللايوني بنسبة (70:30) اذ يظهر الكروماتوغرام قيمة واضحة بتناظر جيد ومعامل سعه مثالي وبزمن احتجاز قدره (6.316) دقيقة والنتائج موضحة في الشكل رقم (1).

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في إزالة أيون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعاد أحمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

جدول (2) اختيار الطور المتحرك المناسب في عملية تقدير حامض التانك المستخلص من قشور الرمان

No	Mobile phase	Ratio%	TR(MIN)	K'	AS	Note
1	Me-OH H ₂ O	30:70	6.316	1.196	1.973	Sharp
2	=	70:30	6.345	0.904	1.115	Sharp peak
3	=	60:40	2.754	0.226	0.326	Sharp peak
4	=	40:60	3.128	0.088	1.973	Sharp peak



الشكل (1) كروماتوغرام حامض التانك باستعمال الطور المتحرك (H₂O:Me-OH) (60-40) في الوسط المتعادل.

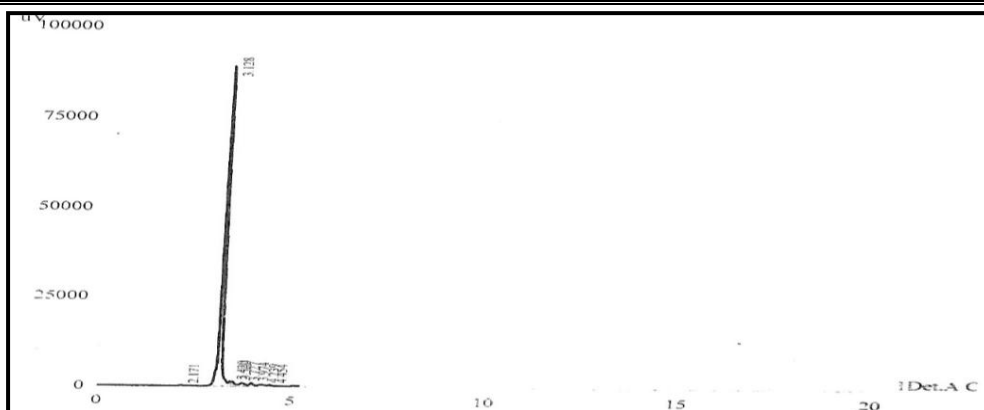
3- دراسته تأثير وسط التحليل

استعملت هذه اوساط حامضية وقاعدية بتركيز (1 %) وبنسب مختلفة، كما موضح في الجدول (3) . إذ تم حقن (20) مايكرو لتر من المحلول القياسي لحامض التانك بتركيز 500 مايكرو غرام. مللتر⁻¹ وبازاحة ايزوكراتيه وبمعدل جريان واحد مللتر. دقيقة⁻¹ عند طول موجي 265 نانومتر في درجة حرارة الغرفة [20,21] إذ يلاحظ من الجدول (3) ان افضل كروماتوغرام يكون في الوسط المتعادل للطور المتحرك إذ اعطي الكروماتوغرام قيمة واضحة وبتناظر جيد ومعامل سعة مثالي والنتائج موضحة في الشكل رقم (2).

جدول (3) تأثير وسط التحليل المناسب في عملية تقدير حامض التانك المستخلص من قشور الرمان

NO	Mobil Phase	PH	TR(MIN)	K'	ASY	Note
1	Me-OH: H ₂ O K ₂ HPO ₂	8.5	2.754	1.754	0.326	Sharp Peak
2	Me.OH:H ₂ O	7-7.5	9.211	5.348	1.437	Sharp Peak
3	Me-OH:H ₂ O	4	TR(Min)	0.856	1.572	Tow peak

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في ازالة ايون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعاد احمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي



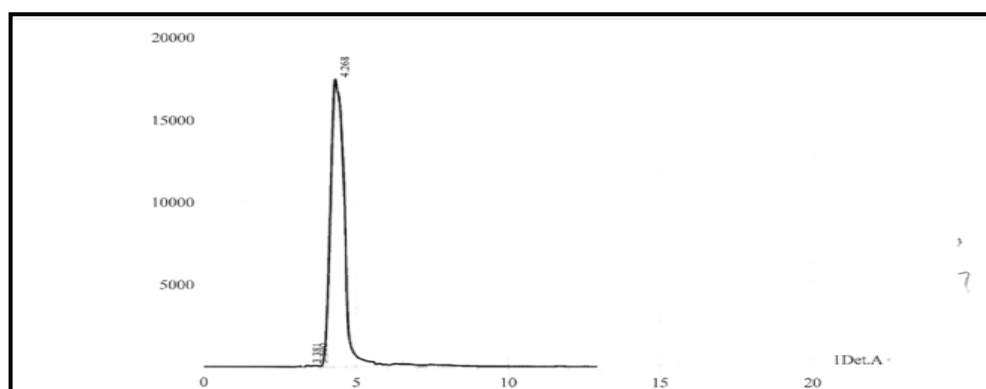
الشكل (2) كروماتوغرام حامض التانك باستخدام الطور المتحرك (H₂O:Me-OH)(60-40) يبين تأثير وسط التحليل.

4- دراسة تأثير درجة الحرارة

درس تأثير درجة الحرارة على زمن الاحتجاز وعلى معامل السعة والنتائج الموضح في الجدول (3-5)، اذ يبين الجدول ان قيم التناظر ومعامل السعة ضمن المدى المثالي في درجة حراره الغرفة (25-30م) وكذلك فان درجات الحرارة العالية لخرن العمود يؤدي الى تلف العمود فضلا عن تلف النموذج المراد تحليله لذلك تم اختبار العمل في درجة حرارة الغرفة في التجارب اللاحقة.

جدول رقم (4) درجة الحرارة المناسبة في عملية تقدير حامض التانك المستخلص من قشور الرمان.

NO	Temiperature	TR(Min)	K'	AS
1	40	6.464	0.244	0.701
2	30 Rome.Temp	4.268	3.268	1.08
3	50	6.485	0:241	1.776



الشكل رقم (3) كروماتوغرام حامض التانك في درجة حرارة الغرفة.

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في إزالة أيون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعاد أحمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

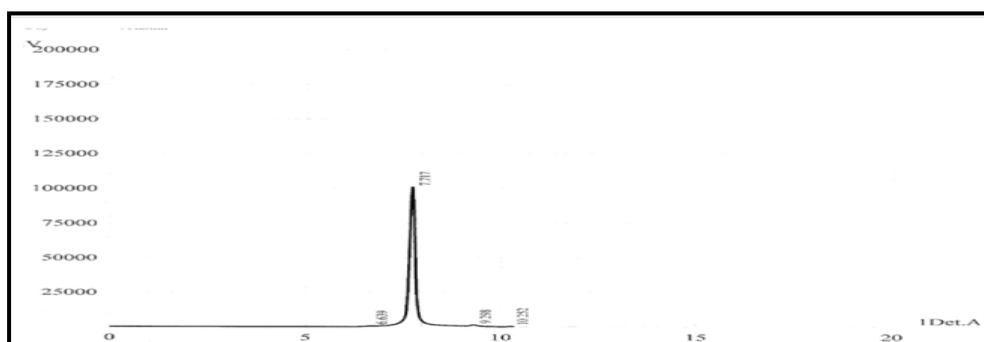
5- اختبار سرعة جريان الطور المتحرك

تم استعمال سرع جريان مختلفة (0.25-2.0) مللتر . دقيقة⁻¹ ومتابعة تأثيرها في كل من تناظر القمم ومعاملات السعة وازمان الاحتجاز والنتائج موضحة في الجدول رقم (5).

جدول (5) اختيار سرعة جريان للطور المتحرك المناسبة في عملية تقدير حامض التانك المستخلص من قشور الرمان.

NO	Flowrate mL.Min ⁻¹ (¹)	TR(Min)	K'	AS	Pressure PA	Note
1	0.25	7.717	1.0717	1.052	4.5	Sharp peak
2	0.75	6.350	5.30	0.225	5	Sharp peak
3	1.0	6.348	5.348	1.437	7.0	Sharp peak
4	1.5	3.128	2.128	1.973	1.5	Sharp peak
5	2.0	3.183	2.183	0.523	17.0	Sharp peak

يلاحظ من الجدول (5) نلاحظ بان افضل سرعة جريان كانت 1.0 مل.دقيقة⁻¹ اذ تم الحصول على افضل تناظر وافضل قيمة وعامل سعة مثالي وبالرغم من حصولنا على زمن احتجاز اقل عند زيادة معدل سرعة الجريان الا ان ذلك يؤثر في زيادة الضغط [22].



الشكل (4) يبين كروماتوغرام حامض التانك عند سرعة جريان (1مللي لتر/دقيقة).

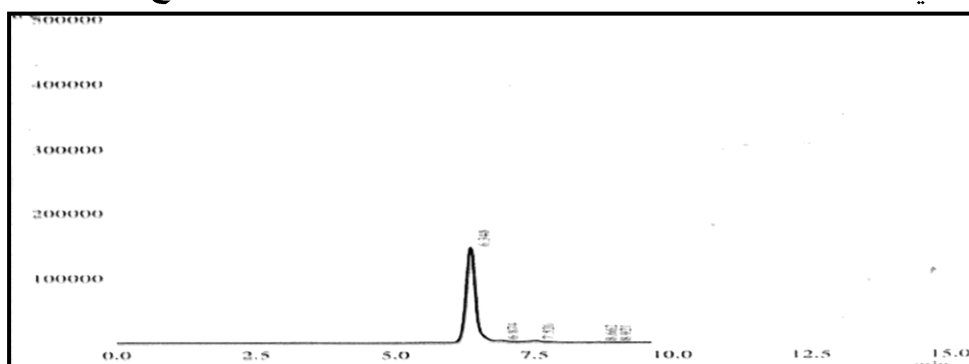
والجدول (6) يبين ظروف الفصل المثلى لحامض التانك بتقنية الفصل للسائل ذات الاداء العالي والتي كانت هي الظروف التشغيلية لعملية الفصل والتقدير الكمي للحامض.

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في إزالة أيون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعاد أحمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

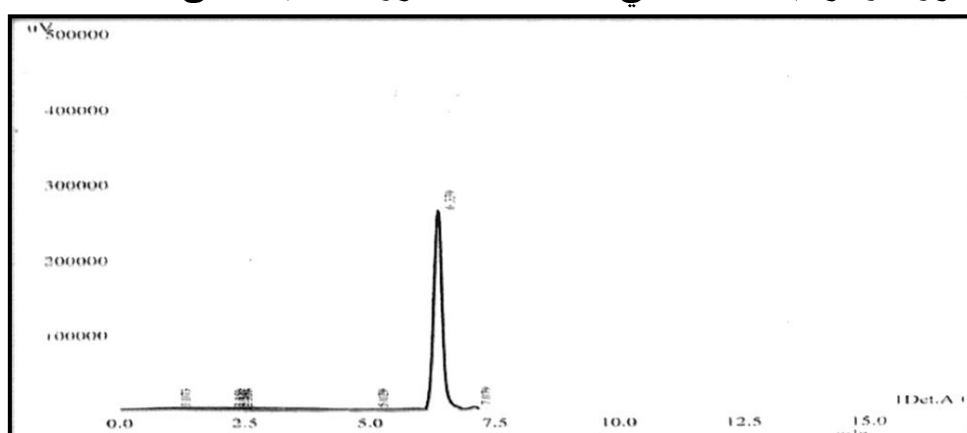
جدول (6) ظروف الفصل المثلى المستخدمة في تقدير حامض التانك بتقنية كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء.

1-	Column	ODS C18 (250MM ×4.6MM)I.D. 5mm Particle size
2-	Wavelength(nm)	265
3-	Mobile phase	Methanol-deionized water
4-	Temperature	Room temperature
5-	Flow rate	1.0 ml-min ⁻¹
6-	PH	Methanol :Deionized Water(30:70) ≈7

الشكل رقم (5) يوضح الكروماتوغرام النهائي لحامض التانك عند ظروف الفصل المثلى. لقد اظهرت النتائج المستحصلة امكانية فصل حامض التانك في المستخلص النباتي المذكور في الدراسة تحت الظروف التشغيلية لانها اعطت افضل النتائج [23].



الشكل (5) الكروماتوغرام النهائي لحامض التانك القياسي بعد تثبيت الظروف المثلى. الشكل (6) يوضح كروماتوغرام حامض التانك المستخلص من قشور الرمان والمقدر بتقنية كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء تحت الظروف الالية المثلى.



شكل (6) كروماتوغرام حامض التانك المستخلص من قشور البرمان.

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في إزالة أيون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعدة أحمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

منحنى المعايرة القياسي

تم حقن تراكيز مختلفة 0.005-0.2 مايكروغرام.ملتر⁻¹ وبحجم 20 مايكرو لتر لكل تركيز من حامض التانك القياسي وتحت الظروف المثلى ويظهر الشكل (7) ان مدى الاستجابة الخطية بين التركيز والمساحة تحت الذروة يتراوح من 0.005-0.2 مايكروغرام .ملتر⁻¹ من حامض التانك القياسي. والجدول (7) يبين المعطيات الاحصائية التي تم الحصول عليها من المنحنى القياسي.

جدول (7) الدقة والتوافقية للمنحنى القياسي لحامض التانك.

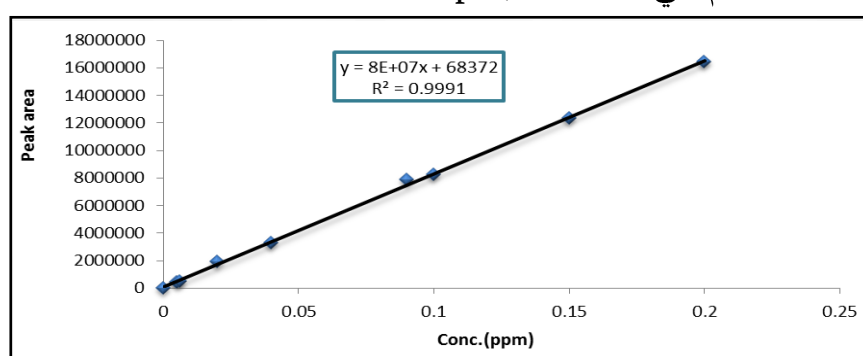
No.	Conc.ppm	Found Conc. ppm	Peak Area	Found Peak Area	Recovery %	RSD %	Everage RSD%
1	0.005	0.00489	392189	382178	97.80	2.549	1.28
2	0.006	0.00590	451592	440582	98.30	2.214	
3	0.020	0.19400	1890794	1620372	97.00	0.529	
4	0.040	0.03900	3276450	3188372	97.50	2.922	
5	0.090	0.0890	7862521	772372	98.80	0.127	
6	0.100	0.0980	8212509	7908872	98.00	1.218	
7	0.150	0.1480	12315763	11908370	98.67	0.081	
8	0.200	0.1980	16425011	15668320	99.50	0.609	

No.	Area	(X _i - X ⁻)	(X _i - X ⁻) ²
1	392189	-7961165	6.34*10 ¹³
2	451592	-790762	6.25 *10 ¹³
3	1890794	-6462560	9.18*10 ¹³
4	3276450	-5076904	2.58*10 ¹³
5	7862521	-490833	2.41*10 ¹¹
6	8212509	-140845	1.98*10 ¹⁰
7	12315763	3962409	1.6*10 ¹³
8	16425011	8071657	6.5*10 ¹³
	Mean (X ⁻)=8353353.625		Σ(X _i - X ⁻) ² =2.745*10 ¹⁴
		S=6813851	
		LOD*=0.26	
		LOQ**=0.85	

يتضح من الجدول (8) ان حد الكشف للطريقة المقترحة هو 0.26 مايكروغرام.ملتر⁻¹ وحد التقدير الكمي 0.85 مايكروغرام .ملتر⁻¹.

الدقة والتوافقية

من خلال حساب الخطأ النسبي Relative Error وحساب الانحراف القياسي النسبي (RSD) لعدة تراكيز مختلفة من حامض التانك 0.005-0.2 مايكروغرام. ملتر⁻¹ ولكل منها ثلاث قراءات تحت الظروف المثلى، تم فحص دقة وتوافقية الطريقة والنتائج موضحة في الجدول (7) لقيم معدل الانحراف القياسي النسبي ونسبة الاسترجاع المئوية ونسبة الخطأ [24]. يبين الشكل (8) ان العلاقة بين تراكيز المحلول القياسي لحامض التانك وبين مساحة القمم هي علاقة خطية Linear Relation Ship.



الشكل (7) المنحني القياسي لتقدير حامض التانك.

جدول رقم (9) المعلومات التي تم الحصول عليها من المنحني القياسي لتقدير حامض التانك.

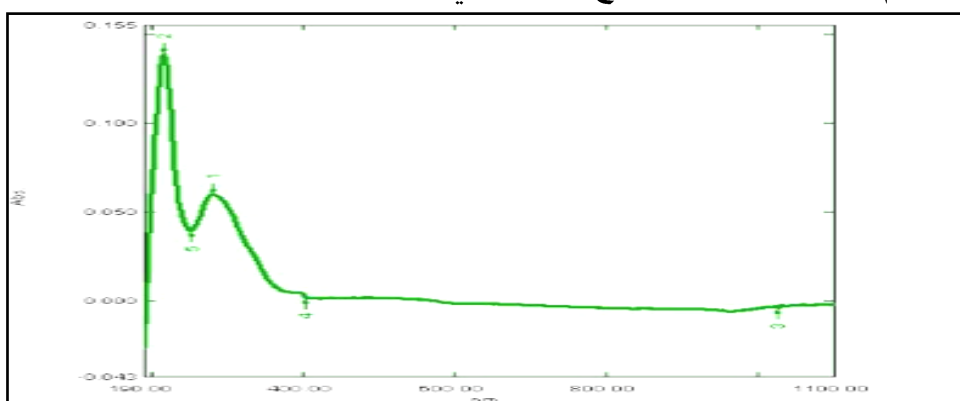
Parameter	Data
Linearity Range (mg.ml ⁻¹)	0.005_0.2
Slop	8×10^7
Intercept	68372
Determination Coefficient((R ²))	0.9991
Correlation Coefficient (r)	0.9995

الاطياف الالكترونية للكاشف ومعقداته Electronic Spectra

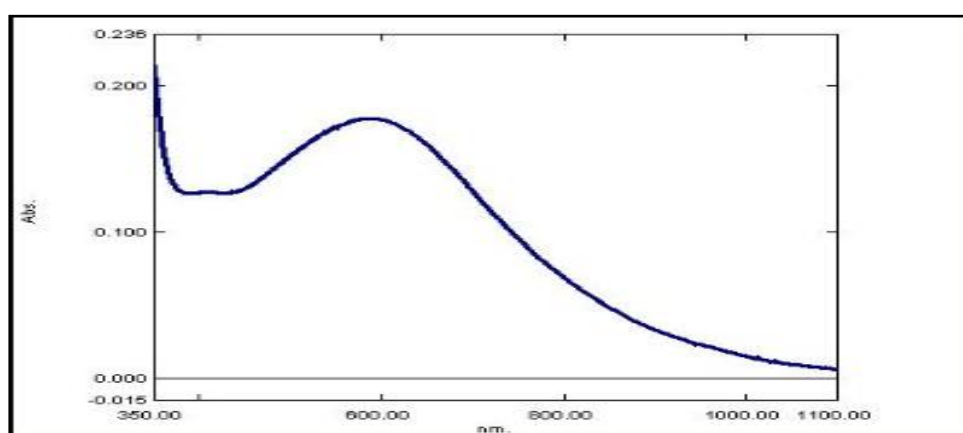
في دراستنا هذه أظهرت الأطياف الالكترونية لحامض التانك (Tannic Acid) الشكل (8) إذ تشير نتائج طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لهذه الكاشف المذاب في الايثانول المطلق الذي أظهر قمة امتصاص عند 281 نانومتر تعود إلى الانتقالات الإلكترونية (n - π) لمجموعة (C=O) وأخرى عند 213 نانومتر تعود إلى الانتقالات

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في ازالة ايون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعاد احمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

الإلكترونية ($\pi - \pi$). ان الاطياف الالكترونية لمعقد ايون الكروم الفلزات (Cr-TA)، الموضحة في الشكل 8 واطهرت حزم امتصاص جديدة تعود الى انتقالات (d-d) الخاصة بالعناصر الانتقالية التي تتمتع في احد حالات تأكسدها اوربتالات d غير تام التشبع ضمن المنطقة المرئية. ($\lambda_{\max} \text{Cr-TA} = 601$) مع حدوث ازاحات لحزم الكاشف عن موقعها، وان القيم اعلاه جاءت متفقة مع ما ورد في الادبيات [25,26].



الشكل (8) طيف امتصاص كاشف حامض التانك المستخلص.



شكل (9) طيف امتصاص معقد الكروم (Cr-TA).

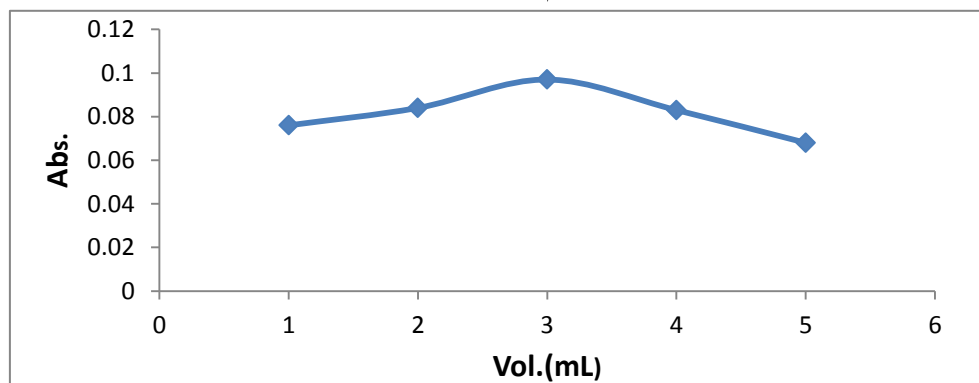
دراسة الظروف المثلى لتكوين معقد الكروم (III) مع الكاشف (حامض التانك)

أ- حجم الكاشف الافضل Volume of Reagent:

درس تأثير حجم الكاشف في تكوين المعقد وكما هو موضح في الشكل رقم (10) الذي يبين قيم الامتصاص للمعقد والتي تزداد لتبلغ ذروتها عند 3.0 مللتر من محلول الكاشف بتركيز 1×10^{-3} مولاري مع مللتر واحد من محلول ايون الكروم (Cr(III))، بتركيز 10.00 جزء من المليون لاعطاء افضل شدة لونية، ثم تبدا قيم الامتصاص

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في ازالة ايون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعاد احمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

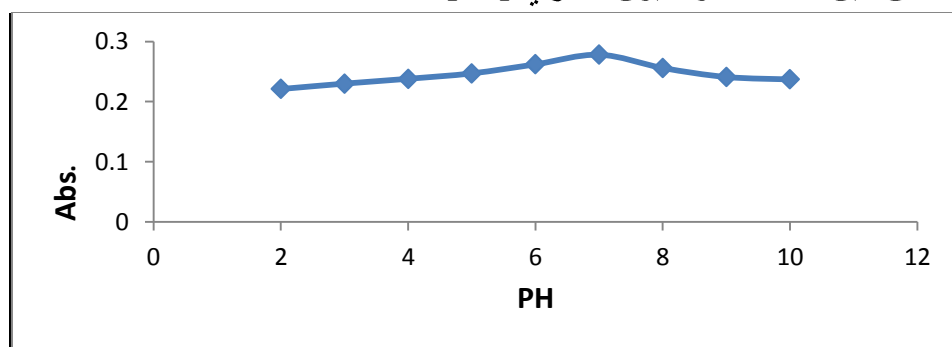
بالتناقص عند زيادة حجم الكاشف، الذي ربما يعود سبب الى امتلاء المجال التناسقي للايون الفلزي مع الكاشف او بسبب تكوين فصائل اخرى جديدة ماصة للاشعاع تتسبب في انكسار الضوء الساقط وتشتته ومن ثم نقصان امتصاص المعقد المتكون [27].



الشكل (10) حجم الكاشف الافضل لمعقد الكروم (Cr-TA).

ب- تأثير الدالة الحامضية pH Effect of

يتضح من الشكل (11) انه بالامكان تقدير ايون الكروم Cr(III) مع الكاشف (Tannic acid) في مديات دالة حامضية تتراوح بين pH 6 – 8 اذ لوحظ ان الشدة اللونية لمحلول المعقد تزداد تدريجياً لتصل الى ذروتها عند الدالة الحامضية pH= (7) والتي يكون عندها المعقد ذا لون بني غامق وهي تمثل قيمة hg]hgm hgphlqdm hg]hgm hgphlqdm الفضلى للوصول الى اعلى امتصاصية، ويقل الامتصاص للمعقد بازدياد قيم الدالة الحامضية عن هذا الحد، وربما يعود السبب الى عملية التحلل للمعقد وتجزئة او تكوين ايونات معقدة غير مستقرة وتؤدي الدالة الحامضية دوراً كبيراً في عملية تثبيت البروتونات على الذرات الواهبة والموجودة في تركيب الكاشف او ازاحتها التي تؤثر في عملية التناسق بين الكاشف والايون الفلزي [27].



شكل (11) تأثير الدالة الحامضية في امتصاص معقد الكروم (Cr-TA).

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في إزالة ايون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعاد احمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

ج- تأثير ترتيب الاضافة Effect Order of Addition

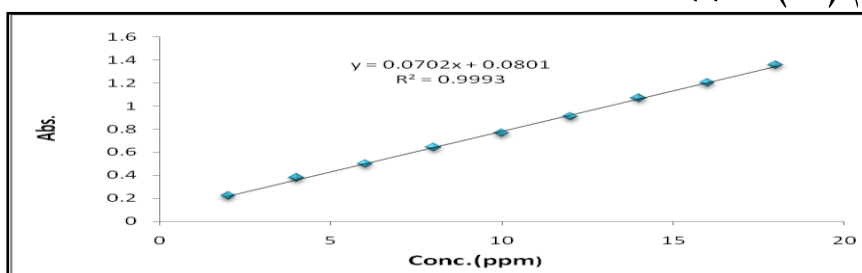
اجريت هذه الدراسة لمعرفة تأثير ترتيب الاضافة مكونات التفاعل على امتصاص معقد الكروم Cr(III) وتم الاعتماد على اثنين من ترتيب الاضافة الاولى والذي يعطي اعلى امتصاص مقارنة بالترتيب الثاني الذي يعطي امتصاص واطناً، والذي يعزى الى ارتباط بعض الايونات السالبة للحامض او القاعدة مع الفلز، مما يؤدي الى خفض قيمة الامتصاص [27]، ومن ثم اعتمد على الترتيب الاول في تقدير ايون الكروم بالطرائق الطيفية لكونه يعطي امتصاصا اعلى وافضل من الترتيب الثاني والجدول (10) يبين ذلك.

جدول (10) تأثير ترتيب الاضافة لتكوين معقد الكروم .

ت	ترتيب الاضافة	الامتصاص لمعقد الكروم
1	M + L + pH	0.126
2	L + M + pH	0.103

بناء منحنى المعايرة Construction of Calibration Curve

يوضح الشكل (12) منحنى المعايرة القياسي لايون الكروم (Cr) مع الكاشف (Tannic acid) ، اذ اتضح ان معقد الكروم Cr(III) يطيع قانون لامبرت بير لمدى من التراكيز تراوحت بين (2-18) جزء بالمليون تحت الظروف المثلى عند الطول الموجي (601) نانوميتر وكان معامل الارتباط ($R=0.9993$) وبحد كشف 0.0085 جزء في المليون اما قيمة معامل الامتصاص المولاري فكانت تساوي (0.3×10^4) لتر.مول⁻¹سم⁻¹، وحسبت حساسية ساندل Sandells Sensitivity وكانت تساوي (0.0049) مايكروغرام سم⁻²، ومن خلال قيمة الامتصاصية المولارية العالية وحساسية ساندل تبين ان المعقد المتكون من تفاعل ايون الكروم (Cr) مع الكاشف حامض التانك (Tannic Acid) يمتص بشدة في المنطقة المرئية وهذا يعزز امكانية تقدير التراكيز الواطئة من ايون الكروم (Cr) الطيفية.

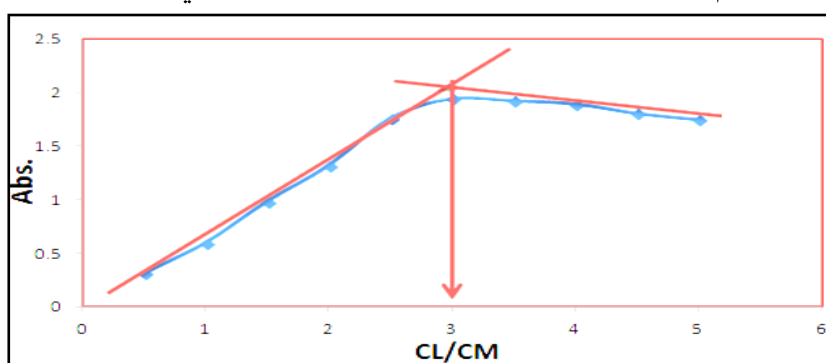


شكل (12) منحنى المعايرة لمعقد الكروم.

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في إزالة أيون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعاد أحمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

7-3- تعيين تكافؤية المعقد Mole ratio of complex

اعتمدت في هذه الدراسة طريقة النسب المولية (Molar Ratio method)، والتي تتضمن هذه الطريقة تحضير سلسلة من المحاليل التي تحتوي على تركيز مولي ثابت بالنسبة للأيون الفلزي 2×10^{-4} مولار وتراكيز مولية متزايدة بالنسبة لليكاند 10^{-4} 0.25-4*4 مولار، يتم بعدها قياس الامتصاص (A) للمحاليل في الطول الموجي الذي يحصل عنده أعلى امتصاص (λ_{max}) للإشعاع من قبل المعقد الناتج ولا يحدث عنده امتصاص لليكاند لوحده أو لأيون الفلز لوحده [28]، ويوضح الشكل رقم (13) العلاقة البيانية لمعقد الكروم. (Cr-TA)، فكانت النسبة المولية هي 1:3.



شكل (13) منحنى النسبة المولية (Cr-TA).

حساب درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد

Calculation of Dissociation Degree And Stability Constant of Complex

لمعرفة مدى استقرارية معقد (Cr) المتكون وإمكانية دراسته بالطرائق الطيفية حسبت درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد إذ تبين أن درجة التفكك تساوي (0.0240) وقيمة ثابت الاستقرار للمعقد المتكون تساوي 5.949×10^4 لتر² مول⁻². ويتضح من الجدول (11) أن معقد الكروم (Cr) المتكون ذو استقرارية عالية مما يعزز إمكانية استعمال الكاشف (حامض اتانك) التقدير الطيفي لأيون الكروم (Cr).
جدول (11) قيم درجة التفكك وثابت الاستقرار للمعقد الكروم - التانك.

Vol.of Cr	Absorbance at λ_{max} nm				K(Average) (L.mol ⁻²)
	Am	As	A	K(L.mol ⁻¹)	
0.6	1.245	0.936	0.248	6.065×10^4	5.949×10^4
0.8	2.512	1.974	0.214	8.543×10^4	
1ml	3.612	2.445	0.323	3.240×10^4	

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في إزالة أيون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعاد أحمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

المعالجة الإحصائية للنتائج

للتعرف على تكرارية الطريقة التحليلية المتبعة ودقتها كان لابد من اختبار التركيز المعلوم بها في منحنى المعايرة وهي 2.00-18 جزء بالمليون من محلول أيون الكروم Cr(III) ولثلاثة محاليل لكل تركيز لحساب الانحراف القياسي النسبي المئوي R.S.D% والخطأ النسبي المئوي بحسب النتائج الموضحة في الجدول (12).

جدول (12) النتائج الإحصائية لمعقد الكروم

Conc $\mu\text{g.ml}^{-1}$	Absorbance			Mean Abs.	RSD%	Found	Recovery	Erel
	R ₁	R ₂	R ₃					
2	0.219	0.224	0.223	0.220	1.203	1.975	98.75	1.25
4	0.375	0.379	0.377	0.377	1.196	3.962	99.05	0.95
6	0.495	0.499	0.560	0.498	0.531	5.890	98.17	1.83
8	0.640	0.641	0.648	0.643	0.678	7.795	97.43	2.56
10	0.761	0.769	0.768	0.766	0.569	9.875	98.75	1.25
12	0.913	0.913	0.908	0.910	0.291	11.915	99.25	0.71
14	1.065	1.069	1.076	1.068	0.248	13.692	97.80	2.2
16	1.200	1.205	1.205	1.202	0.220	15.680	98.00	2
18	1.359	1.357	1.352	1.356	0.266	17.270	97.60	4.1

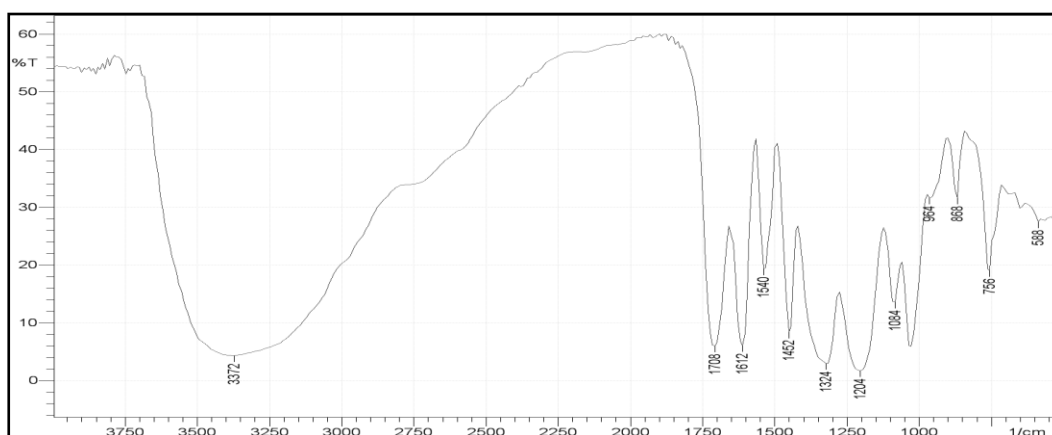
ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها يمكن الاستدلال على ان الطريقة التحليلية المتبعة في القياس باستعمال الكاشف (Tannic Acid) ذات دقة وضبط جيدة.

دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء

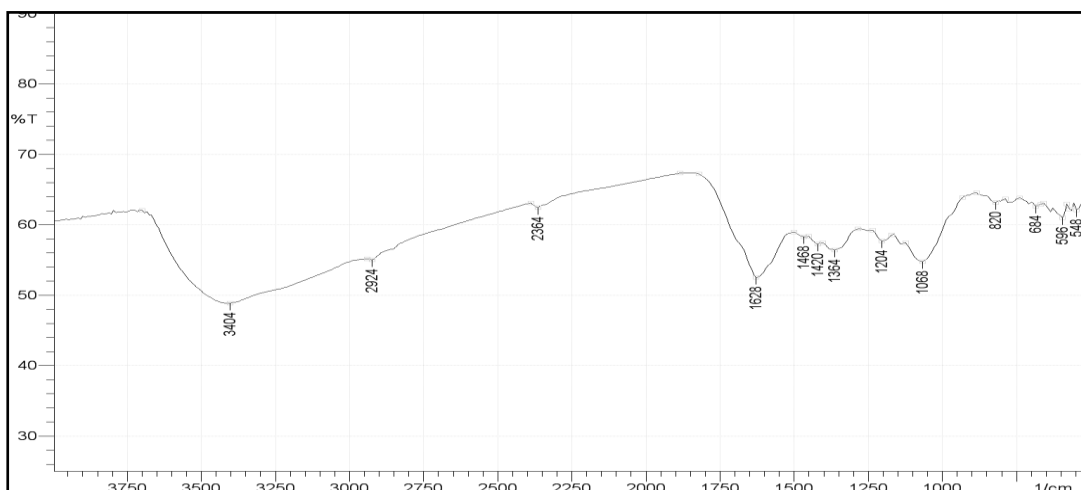
ان طيف الأشعة تحت الحمراء لحامض التانك Tannic acid المستخلص من قشور الرمان قد اظهر حزمة عرضية كانت محصورة ما بين $3372-3376\text{ cm}^{-1}$ الامتصاصي (Stretching Vibration) للاصرة (O-H) وتشير المصادر [29,30]. الى ان حزم الامتصاص العائدة لمجموعة يعطي امتصاصا عريضا ضمن المدى cm^{-1} 3600-3500 والسبب في هذا الانخفاض يعود الى تكوين الاواصر الهيدروجينية البينية ضمن مركب حامض التانك لمجاميع (OH) الفينولية. لقد اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R) لحامض التانك حزمة امتصاص قوية ضمن المدى cm^{-1} 1730-1705 تعود الى التردد الامتصاصي لمجموعة الكربويل (C=O) وكذلك اظهر الطيف حزمة امتصاص عند cm^{-1} (1612) تعود الى التردد الامتصاصي لمجموعة (Arom-C-O-) وظهرت ايضا حزمة عند (1452) تعود الى التردد الامتصاصي لمجموعة δCH_2 (Arom-CH₂-OH). من الملاحظ طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد حامض التانك المستخلص الموضحة في الشكل (14) تظهر حزمة متوسطة محصورة بين cm^{-1}

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في ازالة ايون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعاد احمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

(3420) ناتجة من التردد الامتطاطي هو لمجموعة (O-H) والذي يدعم مشاركة ذرة الاوكسجين لمجموعة (O-H) الفينولية هو نقصان حدة الحزمة مع حدوث ازاحة موجية من موقعها بحدود cm^{-1} (48) سبب نقصان عدد الاواصر H-bonded لمجموعة [31] OH. تلاشي الحزم الامتصاص لمجموعة الكربونيل (C=O) عند (1700) في المعقد دليل على تناسق (TA) مع ايون الفلز [32]، كذلك التغيرات التي حدثت في حزم الامتصاص في cm^{-1} (1300-100) دليل على تناسق مجاميع الهيدروكسيل الفينولية مع ايون الفلز [33,34].



الشكل (14) طيف الاشعة تحت الحمراء لحامض التانك المستخلص.



الشكل (15) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكروم.

دراسة استخلاص حامض التانك من قشور الرمان وتطبيقاته في ازالة ايون الكروم (III) من المياه الصناعية د. سعاد احمد ظاهر ، منتهى حرجان عليوي

قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية Molar Conductivity

تم قياس التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة عند تركيز 10^{-3} M [35,36] ، في مذيب ثنائي مثيل فورم بب امايد (DMF) مرة وفي مذيب الكحول الايثيلي مرة اخرى وفي درجة حرارة المختبر، وذلك لغرض تحديد الصفة الالكترونية لها كونها ايونية او متعادلة [37]، وقد تبين من قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية ان معقد الكروم يسلك سلوك المركبات غير المتعادلة فهو الكتروني وموصل بنسبة 1:3 لمعقد Cr(III) وكما موضح في الجدول 13.

جدول (13) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) للمعقد المحضري درجة حرارة 25°C وتركيز (10^{-3} M).

النسبة	التوصيلية المولارية Λ_m (Ethanol)	التوصيلية المولارية Λ_m (DMF)	المعقدات	رمز المعقد
3:1	119	216	$\text{Cr}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)_3$	Cr-TA

References

- 1- Chen, K.W.; Yu, M, X.; Y, K. and Jiang, Q. (2005). The association between drinking water source and colorectal cancer incidence in Jiashan County of China : a prospective cohort study . Eur .J.Public .Health .15:652-656.
- 2- Weiner, E.R. (2000). Application of environmental chemistry, Lewis Puplshers ,London ,New Uork.
- 3- Duffus, T. H. (2002). "Heavy metals "Ameaning less term?. Purs.Appl.Chem.74:793-807.
- 4- Loukidou, X. X.; Zouboulis, A. I.; Karapantsions, T. D. and Matise, K. A.; (2004). Equilibrium and kinetic modeling of Cr (VI) biosorption by Aeromonas caviae. Surf. Phyicochem. Eng. Aspects., 242 : 93 – 104.
- 5- Dokken, k.; Gamez, G.; Herrera, I.; Tiemann, K. J.; Pingitore, N. E.; Chianelli, R. R.; and Gardea, J. L.; (1999). Characterization of Chromium (VI) bioremediation and chromium (III) binding to alfalfa biomass, proceeding.
- 6- Nasser, S.; Assadi, M. M.; Sepeher, M. N.; Rostami, K. H.; Shariat, M. and Nadafi, K. (2002). Chromium removal from tanning effluent using biomass of Aspergillus oryzae. Pakistan J. Biological Sci. 5 (10) : 1056 – 1059.
- 7- Urrutia, M. M. and Beveridge, T. J. (1993). Re-mobilization of heavy metals retained as oxyhydroxides or silicates by Bacillus subtilis cells. Appl. Microbiol. 59 : 4329 – 4332.
- 8- Bevrige, T. J. (1989). The role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization Annuu. Rev. Microbiol. 43 : 147 – 171.
- 9- Cossich, E. S.; Dasilva, E. A.; Tavares, C. G.; Filho, I. C. and Ravagnani, T. M. (2004). Biosorption of Chromium (III) by biomass of seaweed Sargassum sp. In fixed bedcolumn. Adsorption, 10 (2) : 129 – 138.

- 10- Okuda, T.; Mori, K. and Hatano, T. (1985). Relationship of the structures of tannins to the binding activities with hemoglobin and methylene blue. Chem. Pharm. Bull. 33, 1424-1433.
- 11- Frutos, P.; Hervás, G.; Giráldez, F. J. and Mantecon, A.R. (2004). Review Tannins and ruminant nutrition Spanish Journal of Agricultural Research 2 (2), 191-202.
- 12- Latté, K.P. and Kolodziej, H.J. (2004). Antioxidant properties of phenolic compounds from Pelargonium reniforme. Journal of Agricultural and Food Chemistry 52, 15 : 4899-4902.
- 13- Schofield, P.; Mbugua, D.M. and Pell, A. N. (2001). Analysis of condensed tannins: a review. Journal of Animal Science and Technology 91, 1 : 21-40.
- 14- Harborne, J.B. (1973). phytochemical Methods Halsted press, Division of John Wiley of Sone, Inc. New York.
- 15- Roffael, E.; Dix, B. and Okum, J. (2000). Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards (MDF) Holz als Roh-und Werkstoff 58 (5): 301-305.
- 16- Sellers, T.; and Miller, Q.D.; (2004). Laboratory manufacture of high moisture southern pine standboard bonded with three tannin adhesive types. Forest Prod. J. 54(12) :269-301.
- 17- Fengel, D. and Wegener, G. (1984). Wood chemistry ultrastructure reaction. Walter de Gruyter Berlin. New York.
- 18- Niessen, W. (2006). "Liquid Chromatography–Mass Spectrometry". 3rd Edn. Taylor and Francis Group, LLC, New York, pp. 5, 7, 9, 11.
- 19- Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. and Crouch, S. R. (2014). "Fundamentals of Analytical Chemistry ", 9 th Edn., Brooks/Cole, Cengage Learning, New York, pp. 866-869, 881.
- 20- El-Bagary, R.I. (2008). Determination of hydrated pantoprazole sodium in presence of its degradation products and in tablets form. Bull. Fac. Pharm. Cairo Univ., 46(1), 165-176.
- 21- El-Bagary, R.I. (2008). Spectrophotometric and high performance liquid chromatography methods for the determination of thizanidine hydrochloride in pharmaceutical dosage form. Bull. Fac. Cairo Univ., 46(1), 283-284.
- 22- Harris, D. C. (2010). "Quantitative Chemical Analysis". 8 th Edn., W. H. Freeman and Company, New York, pp. 545, 552, 599, 610, 617, 599.
- 23- Hagerman, A.E. (1989). Chemistry of tannin-protein complexation. In Chemistry and Significance of Condensed Tannins, 1st ed.; Hemingway, R.W., Karchesy, J.J., Eds.; Plenum Press: New York, NY, USA; pp. 323-333.
- 24- Valcarcel, M. (2000). "Principles of Analytical Chemistry". Springer- Verlag, Berlin, pp. 67-68.
- 25- Otto, M. (2000). Analytische Chemie, Wiley-Vch, Weinheim, Zweite Auflage, pp. 44, 252-258, 525-527.
- 26- Silverstein, B. and Morrill. (1981). "Spectrometric Identification of Organic Compounds" Translated by H.K. Ewadh, F.A., Hussein and S.S. Al-Azawi, 4th ed., Baghdad University, 702,
- 27- Mohanad, H.A. (2012). M.Sc. Thesis, University of Kufa.
- 28- Haevy, A. E. and Manning, D.L. (1950). G.Am. chem. Soc., 72, 4488.
- 29- Pantoja-Castro, M.A. and Gonzalez-Rodriguez, H.; (2011). Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric. Quim., 39, 107-111.

- 30- peres, R.S.; Cassel, E.; Azambuja, D.S.; (2012). Blackwattle tannin as steel corrosion inhibitor, ISRN Corrosion, Article ID 937920, doi: 10.5402/2012/937920.
- 31- Verma, S. and Shrivastva, S. R.; (2013). Synthesis, characterization, and physicochemical studies of mixed ligand complexes, J. Chemistry, Article ID 309179, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/309179>.
- 32- Incedy, J.; (1979). Analytical applications of complex equilibria, Mir, Moscow, pp. 50-51; pp. 156-161; p. 290.
- 33- Ringbom, A. (1963). Complexation in analytical chemistry, Interscience Publ., pp.29.
- 34- Van de G. M. and Velde, H. (1977). The oxalato complexes of titanium (IV). I. Mononuclear $Ti(OH)_2(C_2O_4)_2^{2-}$ in solution, J. Inorg.Nucl. Chem., 39, 1357-1362.
- 35- Geary, W.J. (1971). Coordination Chem. Rev., 7, 81.
- 36- Filippo, D. E. and Verani, D .G.; (1974). J. Inorg. Nucl.Chem.,36,372.
- 37- Tosi, P. (1980). J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 37.

Analytical Study for Extraction Process from Tannic acid and its Application for chromium ion (III) removal from industrial water.

Abstract

The research included study of extraction natural compounds (tannic acid) from pomegranates which used as the most important material in water pollution treatment with heavy metals by using high performance liquid chromatographic method. In addition to spectroscopic methods such as (UV-Vis, FT-IR) to estimated complexes formed between metal ions with tannic acid. The analysis was achieved by C_{18} column (250 mm x 4.6 mm i.d., 5 μ m particle size) with UV. Detection at wave length 265 nm. And the retention time 6.348 min, RSD better than ± 1.28 % , Recovery 98.2%, with LOD and LOQ (0.26 ppm, 0.85 ppm) respectively. The research includes the reaction between the tannic acid (reagent) with Cr(III) metal ion for complex formation. At wave length 601 and the wave length for tannic acid was 281 nm. Also study of the optimum conditions for the reaction ion of this metal ion with the reagent such as the volume of reagent solution, order of addition and effectiveness of pH. Study of stability of complex the calibration curve of complex the calibration curve of complex in the range (2-8) ppm with a correlation coefficient $r=0.9991$, molar absorptivity $\epsilon= 0.3 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. And sandell sensitivity was 0.0146 $\mu\text{g} . \text{cm}^{-2}$.

The stoichiometry of the formed complexes between metals and tannic acid was investigated by mole ratio method, the ratio (M:L) was (3:1) at pH = 7. The stability constant (Kst) for complex $5.949 \times 10^4 \text{ L}_2.\text{mol}^{-2}$, Precision and accuracy of the analytical procedure was showed for (TA-Cr)complex and that RSD%(0.62), and Erel% (1.86) for concentration (2 -8) ppm. The physical properties of precipitants was studied through the establishment of melting point, solubility and molar conductivity as well as the measurement of FT-IR, with the suggestion of structural formula of the formed complexes with the reagent (tannic acid).