

## منظومة شبه تلقائية مايكروفتومترية مستحدثة لتحليل كميات مايكرونية من ايون

## المولبيدينيوم (VI) باستخدام التحليل بالحقن الجرياني

شروق بدري سلمان البدري\*

تاريخ قبول النشر 2007/4/21

## الخلاصة:

تم تصميم وحدة نظام تقنية التحليل بالحقن الجرياني مشفوعاً بجهاز فوتوميتر دقيق في مختبراتنا والذي يعنى بتقدير ايون المولبيدينيوم (VI). أستند التفاعل الى تحفيزه لتفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع محلول يوديد البوتاسيوم في وسط حامض  $H_2SO_4$  (0.01 ملي مول) تم الحصول على خطية %97.3 لمدى 100.5 ج.ب.م. تكرارية النتائج كانت افضل من 0.8 وحد الكشف العملي 0.5 ج.ب.م. استخدمت الطريقة لتقدير ايون المولبيدينيوم (VI) في أنموذج دوائي (Centrum) وموازنة النتائج المستحصلة من الجهاز المستحدث والطريقة مع جهاز التنظير الطيفي ووجد انه لا يوجد فرق جوهري في النتائج.

## المقدمة:

تفاعل محلول الايون مع محلول الايون الثاوسيانات وقياس المعقد المتكون عند طول موجي 480 نم (23) او عن طريق تفاعله مع مادة الخارصين ومحلول حامض الهيدروكلوريك ومحلول كلوريد الزنك ومحلول حامض الكبريتيك وقياس المعقد المتكون عند طول موجي 290 nm (24) كما وقدر عن طريق تفاعله مع محلول سيانات الامونيوم ومحلول حامض الاسكوريك ومحلول حامض الهيدروكلوريك وقياس المعقد المتكون عند طول موجي 464 (25) نم.

## الجزء العملي:

## الاجهزة

استخدم جهاز تنظير طيفي مصنع محليا، والجهاز عبارة عن منظومة الكترونية بصرية تعمل كعمل المقياس اللوني (الفوتوميتر) او السبكتروفوتوميتر في طريقة التحليل بالحقن الجرياني المستمر تتكون المنظومة الالكترونية من:

- متحسس من صنف ثنائي وصلة سليكوني (Silicon photodiode) (1\*2 مل).
- مصدر تشعيع باعث للضوء في المنطقة المرئية (ثنائي وصلة باعث) (Light Emitting Diode) عند 470 نم.
- مقاومات متغيرة ، 50K (12V - 220) 100K, 5K
- خلية جريان عابر (خلية القياس مصنع محليا).
- استعملت مضخة تمعجية ذات ثلاثة خطوط مع اطول مختلفة من انابيب التفلون وبقطر داخلي 0.5 ملم وملفين زجاجيين احدهما بطول 50 سم وقطر داخلي 0.5 ملم والاخر بطول 15 سم وقطر داخلي 0.5 ملم ومسجل الخطوط البيانية.

## المواد الكيميائية:

- يحضر محلول قياسي من يوديد البوتاسيوم مجهز من قبل شركة (B.D.H) بتركيز 2000 جزء من

المولبيدينيوم احد عناصر السلسلة الانتقالية (1) حيث له اهمية بالغة كونه يشترك في تفاعلات انتقال الطاقة في الخلية (التفاعلات التي تحصل داخل المايكروندريه) (2,3) كما يساعد الانزيمات المعوية بعملها (4) ويدخل ايضا في تركيب البروتين (5). اما استخداماته فيستعمل في تفاعلات النظائر المشعة وصناعة الاغذية (6) وفي معالجة ازالة التاثير السمي لايون النحاس (7).

قدر ايون المولبيدينيوم السداسي بطرق مختلفة (8-10) منها طريقة الامتصاص الطيفي والجدول رقم (1) يوضح بعض الطرق التي قدر بها ايون المولبيدينيوم (VI) وعند اطوال موجية مختلفة وباستخدام مواد مختلفة.

## جدول رقم (1) طرق تقدير ايون المولبيدينيوم (VI) باستخدام طريقة الامتصاص الطيفي

المصدر	الطول الموجي نم	وسط التفاعل	المادة المتفاعلة مع محلول ايون المولبيدينيوم (VI) لتقديره وطرق التفاعل
11	465	$H_2SO_4$	محلول ثاوسيانيت، محلول حامض الاسكوريك، بروماتازين هيدروكلوريد
12	467	حامضي	محلول ثاوسيانات، الثورين
13	375	حامضي	محلول حامض مانديلوهدروكسامك
14	503	حامضي	Dithiophosphoric O,O- Bis(2-ethyl hexyl) acid
15	400	حامضي	Purogallol
16	531	$H_3PO_4$ , $H_2SO_4$	Dimethoxy - hydroxyl phenyl flurone
17	665	حامضي	وجود حمام مائي (40C) 1,5 - diphenyl - Carbazide
18	400	حامضي	Sodium isoamyl Xanthate
19	410	حامضي	3- hydroxy - 2- (2-thieyl)- 4H - Chromen-4- one
20	531	$H_3PO_4$	P- Carboxy phenyl fluorine
21	401	$H_2SO_4$	5,7 - dibromo - 8 - hydroxy quinoline
22	338	$CH_3COOH$	* كلية العلوم / قسم الكيمياء / جامعة بغداد - العراق furyl - 4 - Hchromene - 4 - one

كما قدر ايون المولبيدينيوم (VI) بتقنيات مختلفة منها التحليل بالحقن الجرياني التي ارتبطت بطريقة الامتصاص الطيفي اللوني واعتمدت على

1.4519	9
1.4665	10
1.4497	11
1.4650	12
1.4648	13
1.4462	14
1.4457	15
1.46067	$\bar{X}$ المعدل

### تصميم المنظومة المستحدثة والاساس في عملها:

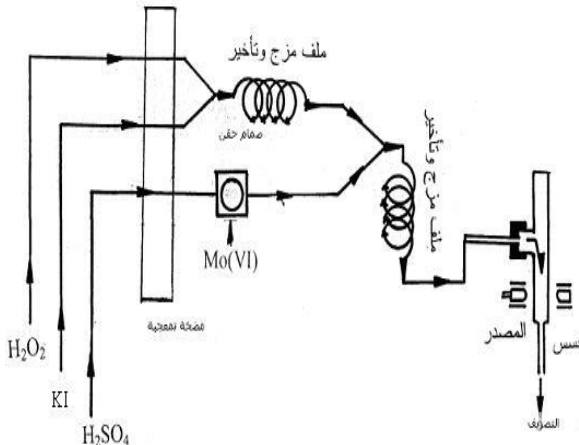
ان المواد الداخلة في تقدير ايون الموليبدنيوم (VI) هي محلول حامض الكبريتيك، محلول يوديد البوتاسيوم ومحلول بيروكسيد الهيدروجين اذ تم تقدير ايون الموليبدنيوم (VI) من خلال تحفيزه لتفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع يوديد البوتاسيوم في وسط حامضي الكبريتيك اجريت تجارب وصفية باستعمال نفس التراكيز والحجوم حيث استخدم 0.01 مللي من محلول حامض الكبريتيك، 600 ج.ب.م. من يوديد البوتاسيوم، 1.7 مللي من محلول بيروكسيد الهيدروجين و 50 ج.ب.م. من محلول ايون الموليبدنيوم (VI).

جميع التجارب بحجم 1 مل لتبيان تأثير تسلسل الاضافة للمواد المستعملة والجدول رقم (3) يوضح ذلك قد تبين من التجربة انه يوجد فرق ظاهر لتسلسل اضافة المواد وان افضل اضافة هي اضافة محلول بيروكسيد الهيدروجين الى يوديد البوتاسيوم ثم يعقبها محلول حامض الكبريتيك بعدها محلول ايون الموليبدنيوم (VI) لذلك تم تصميم المنظومة على هذا الاساس لاحظ شكل رقم (1)

### جدول رقم (3) تسلسل اضافة المواد المتفاعلة لنظام



رقم التجربة	محلول (1)	محلول (2)	محلول (3)	محلول (4)	معدل الاستجابة	حدود القاعة للمعدل
1	KI	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Mo(VI)	0.34	0.34±0.01
2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KI	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mo(VI)	0.4	0.4 ± 0.01
3	Mo(VI)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KI	0.27	0.27± 0.02
4	Mo(VI)	KI	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1	0.15± 0.02



شكل رقم (1)

منظومة ايون الموليبدنيوم(VI) باستخدام التحليل بالحقن الجرياني

المليون من اذابة 1.30807 غرام في قنينة حجمية سعة 500 مل وتحضر منه سلسلة من المحاليل.

- يحضر محلول حامض الكبريتيك بتركيز 2 ملي.مول. لتر<sup>-1</sup> من اضافة 200 مل من الحامض المركز (10 ملي مول) الى قنينة حجمية سعة لتر حاوي على 700 مل من الماء المقطر وتكون الاضافة ببطء مع التحريك ثم يكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وتحضر منه سلسلة من المحاليل.

- يحضر محلول قياسي من ايون الموليبدنيوم (VI) مجهز من شركة (B.D.H) بتركيز 1000 جزء من المليون اذابة 12.88305 غرام من ملح (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O في قنينة حجمية سعة لتر وتحضر منه سلسلة من المحاليل.

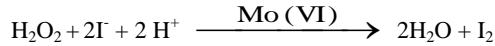
- يحضر محلول قياسي من بيروكسيد الهيدروجين (بعد وضع محلول بيروكسيد الهيدروجين في قنينة حاوية على مادة راتنجية لفترة زمنية للتأكد من أي احتمال التلوث) بعدها تم ضبط تركيز محلول بيروكسيد الهيدروجين من خلال تسحيجه مع محلول برمنكنات البوتاسيوم (عملية تقدير<sup>(8)</sup>) ووجد ان تركيز بيروكسيد الهيدروجين المركز 17.2494 N ملي مول وتحضر منه سلسلة من المحاليل.

### عملية تحضير الانموذج (اذابة):

تم وزن 15 قطعة من فيتامين (Centrum) والجدول رقم (2) يوضح اوزان القطع، استخراج معدل الوزن ( $\bar{X} = 1.46067$ ) ثم تم طحن جميع القطع (15) وسحنه جيدا واخذ منها وزن مقدار (0.3652) غرام (ربع وزن المعدل لصعوبة اذابة الوزن الكلي) وذوب الانموذج في 32 مل من مزيج حاوي على 25 مل من حامض النتريك (14N) ملي مول مع 17 مل من بيروكسيد الهيدروجين (17.25 N) ملي مول ومن ثم سخن المحلول المذاب الى حد الجفاف بعدها تم اضافة 10 مل من المزيج للاذابة ونقل المكونات الى الجفنة البلاستيكية وقد تم تسخينها الى حد الجفاف ثم اضيف لها 10 مل من محلول حامض الهيدروفلوريك بعدها جفف المحلول على الهواء الى حد الجفاف ثم نقلت المحتويات الى قنينة حجمية 100 مل واكمل الحجم بالماء المقطر.

### جدول رقم (2) اوزان اقراص فيتامين السنترم (Centrum)

رقم العينة	وزن العينة (غرام)
1	1.4730
2	1.4599
3	1.4584
4	1.4630
5	1.4787
6	1.4617
7	1.4648
8	1.4608



يمر المعقد المتكون عبر خلية الجريان الخاصة بجهاز التنظير الطيفي ليتم التحسس عبر ثنائي الوصلة السيليكونية للطاقة المتبقية عند طول موجي 470 نانومتر تسجل الاستجابة على هيئة ارتفاع استجابة (بدلالة ملي فولت) باستخدام مسجل الخطوط البيانية. تم دراسة تأثير معدل سرعة الجريان على هيئة ارتفاع استجابة واتضح من ذلك ان افضل سرعة للجريان هي 10 مل. دقيقة<sup>-1</sup> لكل تيار ناقل.

تبين حدوث ظاهرة التشنتت واتضح ان نسبة التشنتت  $D = 2.105$  وهذا يبين ان التشنتت مقيد نسبياً.

تم اجراء تجربة لبيان تأثير الفترة الزمنية على التفاعل والجدول رقم (4) يوضح قيم معدلات الاستجابة والطول النموذجي والزمن اما الشكل رقم (2) فيوضح هيئة الاستجابة والزمن حيث وجد ان افضل فترة زمنية للتفاعل هي 360 ثانية.

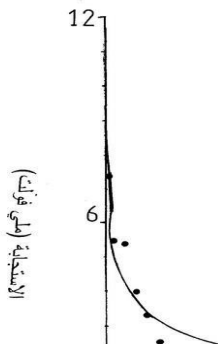
جدول رقم (4) الفترة الزمنية على التفاعل ومعدلات الامتصاصية والطول الموجي والزمن

الزمن (ثانية)													
450		390		360		330		270		150		30	
412	462	414	460	412	460	414	463	409	458	404	458	404	458
0.099	0.144	0.100	0.145	0.101	0.147	0.102	0.147	0.106	0.148	0.123	0.169	0.232	0.397

بالمحتسبات الموجودة ما لم يوجد المحلول الحامضي، تم استخدام محلول بيروكسيد الهيدروجين بتركيز 8.5 ملي مول وبمعدل جريان 10 مل. دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول يوديد البوتاسيوم بتركيز 1000 ج.ب.م. بمعدل جريان 10 مل. دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول حامض الكبريتيك بتركيز متغيرة (2,0.5,0.4,0.3,0.2,0.1,0.05,0.01) ملي مول لتر<sup>-1</sup> (استخدمت على هيئة تيار ناقل بمعدل جريان 10 مل. دقيقة<sup>-1</sup>).

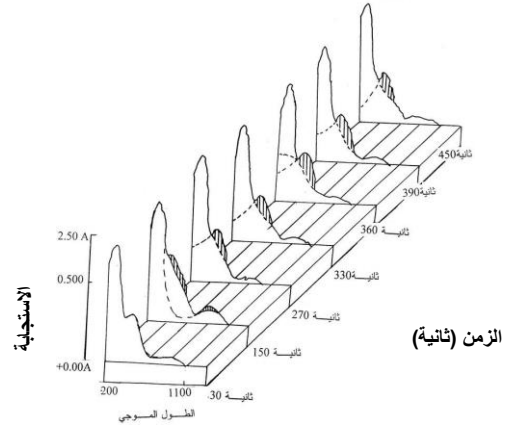
الشكل رقم (3) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها والتي تبين ان افضل تركيز لمحلول حامض الكبريتيك هو 0.01 ملي مول. لتر<sup>-1</sup> وهذا ينطبق مع معادلة  $y = ab * x$  ووجد ان كل من قيم  $a = 2.44$   $b = 0.323$   $r^2 = 0.8959$  حيث ليس بالضروري ان تخضع دائما النتائج الى معادلة الخط المستقيم فيمكن ان تخضع الى نوع اخر ولهذا خضعت النتائج لمعادلة  $y = ab * x$ .

بعدها تم اخذ لو غارتم الاستجابة مقابل تغير تركيز محلول حامض الكبريتيك وبذلك تصبح المعادلة  $\text{Log } y = \text{log } a + x \text{ log } b$  والشكل رقم (4) يوضح النتائج وقد خضعت لمعادلة خط مستقيم.



## التحليل بالحقن الجرياني المستمر لتقدير ايون الموليبيديوم (VI):

تتكون منظومة تقدير ايون الموليبيديوم (VI) من ثلاثة تيارات ناقلة للمواد الكيميائية، التيار الاول ناقل ليوديد البوتاسيوم، التيار الثاني ناقل بيروكسيد الهيدروجين، التيار الثالث ناقل للانموذج (ايون الموليبيديوم (VI)) (محلول حامض الكبريتيك متحركاً) ويتم سحب هذا التيار بواسطة المضخة التمعجية ليمر عبر صمام الحقن الحاقن للانموذج ومحلول يوديد البوتاسيوم في ملف زجاجي طوله 10 سم وقطر داخلي 0.5 ملم ثم يمر عبر ملف زجاجي طوله 50 سم وقطر داخلي 0.5 ملم لاتمام المزج والتفاعل حسب المعادلة الاتية لتكوين اليود.

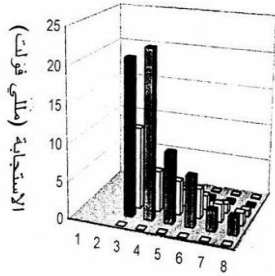


شكل رقم (2) الاستجابة مقابل مسح الأطوال الموجية للفترة زمنية مختلفة من حيث التفاعل المطلوب. يمثل الزمن 360 ثانية افضل

## تركيز محلول حامض الكبريتيك:

تم استخدام تغير عشوائي بالنسبة لتركيز المواد المتممة للتفاعل (في الوسط الحامضي لمحلول حامض الكبريتيك) الا وهي محلول يوديد البوتاسيوم ومحلول بيروكسيد الهيدروجين حيث ان هذه المواد المتممة للتفاعل لا تعطى أي استجابة ممكن قرائتها

الكبريتيك هو 0.01 مللي مول.لتر<sup>-1</sup> (بمعدل جريان 10 مل دقيقة<sup>-1</sup>)، محلول ايون الموليبدنيوم (VI) تركيز (10-100) ج.ب.م. وحجم 50 مايكرو لتر. الشكل رقم (5) يبين تغير معدل الامتصاصية مع تغير مدى التراكيز وبين افضل تراكيز ملائمة لبيروكسيد الهيدروجين ويوديد البوتاسيوم هي 1.7 مللي. مول لتر<sup>-1</sup> و 800 ج.ب.م. على التوالي وبمعدل جريان 10 مل.دقيقة<sup>-1</sup>.



تركيز ايون الموليبدنيوم (VI)

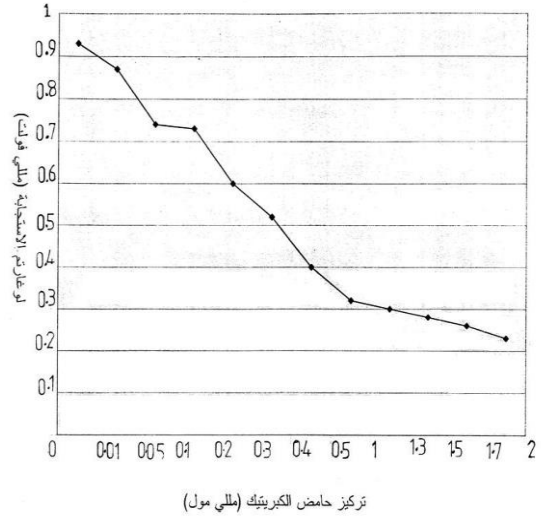
شكل رقم (5)

معدل قيمة الاستجابة مع تغير مدى التراكيز لأيون الموليبدنيوم (VI) يوديد البوتاسيوم وبيروكسيد الهيدروجين.

تم دراسة تأثير تغير تركيز يوديد البوتاسيوم مع ثبات تركيز بيروكسيد الهيدروجين (1.7 مللي مول لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 10 مل دقيقة<sup>-1</sup>) ومحلول حامض الكبريتيك بتركيز 0.01 مللي مول (بمعدل جريان 10 مل دقيقة<sup>-1</sup>) ومحلول ايون الموليبدنيوم (VI) بمدى تركيز (10-100) ج.ب.م. وحجم 50 مايكرو لتر، الجدول رقم (5) يوضح النتائج حيث وجد ان معدل الاستجابة الحاصلة عند استخدام محلول يوديد البوتاسيوم بتركيز 800 ج.ب.م. تساوي 1.72 مللي مول لذلك يفضل استخدام محلول يوديد البوتاسيوم بتركيز 600 ج.ب.م. وبمعدل جريان 10 مل.دقيقة<sup>-1</sup>.

جدول رقم (5) تغير تركيز يوديد البوتاسيوم مع ثبات تركيز محلول بيروكسيد لهيدروجين

شكل رقم (3) تأثير تركيز محلول حامض الكبريتيك على الاستجابة



تركيز حامض الكبريتيك (مللي مول)

شكل رقم (4)

تأثير تركيز محلول حامض الكبريتيك مع لو غارتم الاستجابة

تغير تركيز كل من محلول يوديد البوتاسيوم ومحلول بيروكسيد الهيدروجين

تم استخدام التغير العشوائي لكل من يوديد البوتاسيوم (0, 200, 400, 600, 800, 1000) ج.ب.م. بيروكسيد الهيدروجين (5.1, 6.8, 8.5, 0, 1.7, 3.4) مللي مول.لتر<sup>-1</sup> وبمعدل جريان 10 ملي مول.دقيقة<sup>-1</sup> لكل منهما وتركيز محلول حامض

حدود القنائة $\bar{y} \pm t_{0.05} \frac{\sigma_{\bar{y}}}{\sqrt{n}}$	RSD %	معدل الاستجابة عند استخدام 800 ج.ب.م. KI	حدود القنائة $\bar{y} \pm t_{0.05} \frac{\sigma_{\bar{y}}}{\sqrt{n}}$	RSD %	معدل الاستجابة عند استخدام 600 ج.ب.م. KI	تركيز Mo(VI) ج.ب.م.
0.38 ± 0.00	0.00	0.38	0.71 ± 0.021	1.62	0.71	10
0.45 ± 0.00	0.00	0.45	1.12 ± 0.00	0.00	1.12	20
1.09 ± 0.00	0.00	1.09	1.96 ± 0.00	0.00	1.96	40
1.52 ± 0.00	0.00	1.52	2.51 ± 0.042	0.92	2.51	60
3.36 ± 0.00	0.00	3.36	2.88 ± 0.00	0.00	2.88	80
3.52 ± 0.00	0.00	3.52	2.92 ± 0.00	0.00	2.92	100

50 مايكرو لتر والجدول رقم (6) يوضح ذلك اما الجدول رقم (7) فيوضح خطية النتائج ووجد ان افضل خطية عند استخدام تركيز محلول بيروكسيد الهيدروجين هو 1.7 مللي مول اذ يمكن استخدام اوسع مدى لتركيز ايون المولبيدينيوم (VI).

كما تم دراسة تأثير تغير تركيز بيروكسيد الهيدروجين على قيمة معدل الاستجابة مع ثبات تركيز يوديد البوتاسيوم (600 ج.ب.م. بمعدل جريان 10 مل. دقيقة<sup>-1</sup>)، محلول ايون المولبيدينيوم (VI) بمدى تركيز (100- 0.5) ج.ب.م. وحجم

جدول رقم (6) تركيز محلول بيروكسيد الهيدروجين مع ثبات تركيز محلول يوديد البوتاسيوم وتغير تركيز ايون المولبيدينيوم (VI)

تركيز محلول H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> مللي مول								تركيز ايون (VI)Mo ج.ب.م.
8.5		5.1		3.4		1.7		
RSD%	المعدل $\bar{y}$	RSD%	المعدل $\bar{y}$	RSD%	المعدل $\bar{y}$	RSD%	المعدل $\bar{y}$	
0.00	0.04	0.00	0.08	0.00	0.08	0.00	0.016	0.5
0.00	0.2	0.00	0.24	0.00	0.08	0.00	0.36	3
0.00	0.24	0.00	0.48	0.00	0.12	3.765	0.618	6
0.00	0.4	0.00	0.52	2.279	0.253	0.00	0.96	9
0.00	0.44	0.00	0.6	6.667	0.75	0.00	1.04	10
0.00	0.84	0.00	0.92	1.026	1.126	1.026	1.126	20
0.00	1.28	0.00	1.68	1.1703	1.9733	0.00	2.72	40
0.00	1.64	0.00	2.08	0.906	2.546	0.665	3.813	60
0.00	1.84	0.00	2.4	0.00	2.88	1.3638	8.466	80
1.096	2.106	0.870	2.65	0.00	3.08	0.00	8.8	100

جدول رقم (7) المدى الخطي للنتائج عند تغير تركيز محلول بيروكسيد الهيدروجين مع تغير تركيز ايون

#### المولبيدينيوم (VI)

b	a	r <sup>2</sup>	r	مدى تركيز ايون Mo(VI) ج.ب.م.	ايون H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> مللي مول
0.08992	0.10644	0.89211	0.9452	100.05	17
0.0887	0.10394	0.9337	0.9663	80- 0.5	1.7
0.0379	0.1390	0.9030	0.9503	100- 0.5	3.4
0.03317	0.2021	0.88153	0.9389	80 - 3	3.4
0.0261	0.3107	0.92455	0.96151	100 - 0.5	5.1
0.02439	0.428	0.9347	0.9668	100- 5	5.1
0.0207	0.2198	0.9250	0.9618	100 - 0.5	8.5
0.01778	0.4321	0.92923	0.9639	100 - 10	8.5

وصلة الانموذج. ثبت تركيز كل من محلول حامض الكبريتيك بـ 0.01 مللي مول. لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 10 مل. دقيقة<sup>-1</sup> ويوديد البوتاسيوم بتركيز

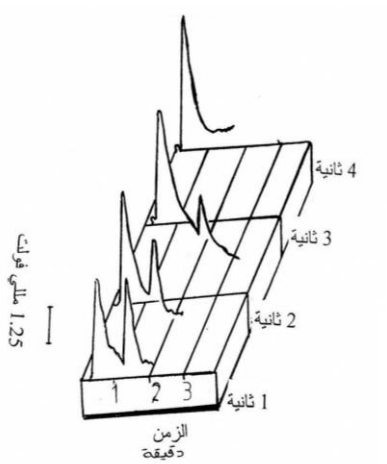
حجم الانموذج: شملت الدراسة نوعين الاولى دراسة اختلاف قطر وصلة الانموذج والثانية اختلاف طول

1.08±0.00	1.04±0.00	0.72±0.029	9
1.32±0.00	1.28±0.0345	0.76±0.00	10
2.4±0.00	2.4±0.00	0.8±0.00	20
2.72±0.00	2.72±0.00	1.4±0.00	40
3.8±0.059	3.8±0.00	3.2±0.00	60
8.4±0.00	8.4±0.00	3.24±0.00	80
8.6±0.00	8.6±0.2993	3.68±0.00	100

### الوقت المناسب (ثانية) من اجل تفرغ محتوى وصلة الانموذج:

بعد تثبيت كل من سرعة جريان وحجم وصلة الانموذج وقطر وصلة الانموذج المستخدمة تم اجراء تجربة لتيان الوقت الضروري مقدر بالتواني من اجل تفرغ محتوى وصلة الانموذج حيث تم حقن 10 ج.ب.م. بحجم 14 مايكرو ليتر من ايون الموليبدنيوم (VI) (استخدام الظروف المثلى للتفاعل اذا استخدم تركيز محلول يوديد البوتاسيوم بـ 600 ج.ب.م. ومحلول بيروكسيد الهيدروجين بـ 1.7 مللي مول ومحلول حامض الكبريتيك بـ 0.01 مللي مول لتر<sup>-1</sup> وبمعدل جريان 10 مل.دقيقة<sup>-1</sup> لكل منهما).

تم استخدام ارسال وقت 5 ثواني على عدة مراحل أي بفتح صمام الحقن 5 ثانية ثم يغلق ومن ثم يفتح لمرة ثانية اضافية وتسجل الاستجابة الناتج وتكرر العملية لزمان مختلفة (20 زمن التوقف ، 40، 80)، (40 زمن التوقف 40)، (60 وزمن التوقف 40) لحين ظهور أي استجابة تامة خلال عملية الارسال وهذا معنى الحركة الكاملة لوصلة الانموذج. الشكل رقم (7) يوضح تسلسل حصول الاستجابة وحسب وقت الارسال المسموح به وتكرر لعدد من المرات. كما تم دراسة زمن تفرغ الوصلة والشكل رقم (8) يوضح ذلك من خلال الارسال المتقطع للانموذج خلال زمن (1 ، 2 ، 3 ، 4) ثانية.



شكل رقم (8) زمن الحركة الكاملة لوصلة الانموذج

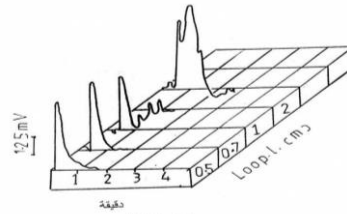
### تغير تركيز ايون الموليبدنيوم (VI):

600 ج.ب.م. بمعدل جريان 10 مل.دقيقة<sup>-1</sup> وبيروكسيد الهيدروجين بتركيز 1.7 مللي مول بمعدل جريان 10 مل.دقيقة<sup>-1</sup>.

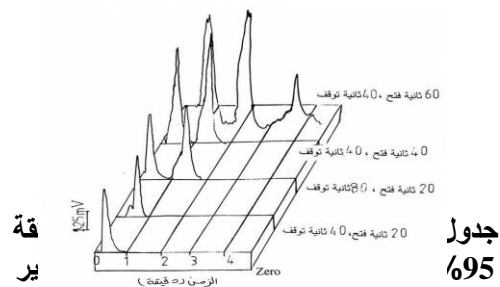
استخدم للدراسة الاولى اقطار مختلفة لوصلة الانموذج (0.5 ، 0.7 ، 1 ، 2) ملم ولكن بطول ثابت 18 سم لجميع وبتركيز 50 ج.ب.م. لمحلول ايون الموليبدنيوم (VI) والشكل رقم (6) يوضح هيئة الاستجابة ويتضح منها ان افضل قطر لوصلة الانموذج هو 0.5 ملم.

اما للدراسة الثانية تم استخدام قطر داخلي لوصلة الانموذج 0.5 ملم وبأطوال مختلفة لوصلة الانموذج (10، 18 ، 42) سم وبتراكيز مختلفة لمحلول ايون الموليبدنيوم (VI) (0.5، 1، 2، 3 ، 5، 6، 7، 9 ، 10، 20، 40 ، 60 ، 80 ، 100) ج.ب.م. وتركيز محلول حامض الكبريتيك بـ 0.01 مللي مول لتر<sup>-1</sup> ويوديد البوتاسيوم بـ 600 ج.ب.م. مع بيروكسيد الهيدروجين بـ 1.7 مللي مول وبمعدل تدفق 10 مل.دقيقة لكل منهما.

الجدول رقم (8) يوضح حدود القناعة للمعدلات الاستجابة (عند 95%) عند اختلاف اطوال وصلة الانموذج مع اختلاف تراكيز ايون الموليبدنيوم (VI) ويتضح من الجدول ان افضل طول لوصلة الانموذج هو 18 سم حيث يسمح هذا الطول للمناقلة بين التراكيز العالية والتراكيز الواطئة لمحلول بيروكسيد الهيدروجين.

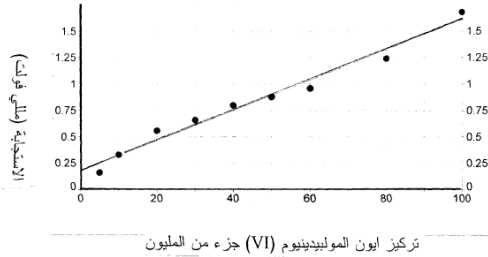


شكل رقم (6) اختلاف قطر وصلة الانموذج على هيئة الاستجابة (مللي فولت)



شكل رقم (7) الوقت لتفرغ وصلة الانموذج (الزمن دة دقيقة)

طول وصلة الانموذج سم	10	18	42	حدود القناعة %95 تركيز ايون Mo(VI) ج.ب.م.
	$\bar{y} \pm t_{0.05} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$	$\bar{y} \pm t_{0.05} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$	$\bar{y} \pm t_{0.05} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$	
0.5	0.16±0.00	0.16±0.00	0.16±0.00	0.5
1	0.2±0.00	0.2±0.00	0.2±0.00	1
2	0.28±0.00	0.29±0.042	0.28±0.00	2
3	0.36±0.029	0.36±0.029	0.32±0.00	3
5	0.60±0.042	0.56±0.059	0.52±0.029	5
6	0.68±0.00	0.64±0.017	0.62±0.00	6
7	0.88±0.059	0.84±0.029	0.64±0.017	7



شكل رقم (9)  
منحني المعايرة لايون الموليبيدينوم (VI)

### حدود الكشف:

يعرف حد الكشف بأنه أي استجابة في الجهاز تختلف جوهريا عن المحلول الخلب بمقدار يزيد عن ثلاث اضعاف الانحراف القياسي  $(n-1)$  لمعدل الاستجابة المستحصلة للمحلول الخلب حيث تم استخدام تراكيز مختلفة من ايون الموليبيدينوم (VI)، قد تبين عمليا ان مقدار حد الكشف العملي هو (0.5) ج.ب.م. والجدول رقم (11) يبين ذلك، اما القيمة النظرية لحد الكشف والتي تكون باسلوبين احدهما يعتمد على المعادلة الخطية من خلال قراءة  $y$  والتي تمثل خط التقاطع في معادلة الخط المستقيم عندما يكون التركيز لايون الموليبيدينوم (VI) صفر (المحلول الخلب مضاف اليه على المحور الصادي الا وهو محور الاستجابة ثلاثة اضعاف الانحراف المعياري للخلب  $3SB$  حيث تمثل  $SB$  الفصلة المتبقية من قراءة الاستجابة المتمثلة  $Sy/x$  وظهر ان حدد الكشف يساوي 23.27 ملي غرام مل<sup>-1</sup> كما في الجدول رقم (11) اما حدد الكشف المعتمد على حساسية خط منحني المعايرة والذي يكون مساوي الى  $3 S/ \text{slope}$ .

### جدول رقم (11) حدود الكشف

حد الكشف العملي ج.ب.م	حد الكشف المعتمد على الحساسية	حد الكشف النظري	الميل	$Sy/x$	$3 SB$	$1/B$	* L.O.D
0.5	23.395	23.395	0.0149	0.1162	0.3486	0.1353	0.4839

### معالجات احصائية:

تم اخضاع النتائج التي حصل عليها الى معالجات احصائية ولتحليل المتغيرات للخط المستقيم وايجاد كل من  $\sigma_y = 0.1162$  و  $2\sigma_y = 0.2324$  و  $3\sigma_y = 0.3486$  والجدول رقم (12) يوضح ذلك. اما الشكل رقم (10) يوضح منحني المعايرة

### جدول رقم (12) تحليل المتغيرات

قيم الاستجابة المخمنة			$\hat{Y} + 3\sigma_y$	$\hat{Y} + 2\sigma_y$	$\hat{Y} + \sigma_y$	$\hat{Y}$	$\hat{Y} - \sigma_y$	$\hat{Y} - 2\sigma_y$	$\hat{Y} - 3\sigma_y$	$\bar{y}$	تركيز Mo (VI) ج.ب.م
$3\sigma_y$	$2\sigma_y$	$\hat{Y}$									
العملي	النظري	العملي	النظري	العملي	النظري						

تم تحضير سلسلة من المحاليل المحتوية على ايون الموليبيدينوم (VI) بتراكيز مختلفة (0.5, 5, 10, 20, 40, 60, 80) ج.ب.م. وتم تكرار قياس المحاليل لثلاث مرات متتالية على التعاقب والنتائج مبينة في الجدول رقم (9) الذي يظهر القراءات المستحصلة ومعدلها والانحراف المعياري وحدود القناعة للمعدل وكذلك المدى المستخدم لمنحني المعايرة الخطي والقيم المختلفة. اما الجدول رقم (10) يبين الميل ونقطة التقاطع وحدود القناعة لهما ونسبة الاخطاء  $r^2$ ,  $r$  وكذلك الجزء المختار من قراءات الاستجابة مقابل التركيز والتي تمثل معادلة الخط المستقيم وقد تم استخدام الطرف المثلى من سرعة جزء المحاليل (10 مل. دقيقة<sup>-1</sup>) لكل محلول وتراكيز (0.01 مللي مول لتر<sup>-1</sup>، 1.7 مللي مول 800 ج.ب.م.) لكل من  $H_2SO_4$  و  $H_2O_2$  و KI على التوالي. والشكل رقم (9) يوضح منحني المعايرة.

### جدول رقم (9) تغير تركيز ايون الموليبيدينوم (VI)

تركيز ايون Mo(VI) ج.ب.م.	معدل الاستجابة	الانحراف المعياري	حدود القناعة عند % 95	القيمة المخمنة $(\hat{Y})$
0	0	0.000	$0 \pm 0.00$	0.135
5	0.16	0.009	$0.16 \pm 0.023$	0.209
10	0.332	0.016	$0.332 \pm 0.039$	0.284
20	0.56	0.015	$0.56 \pm 0.02$	0.433
30	0.66	0.012	$0.66 \pm 0.02$	0.582
40	0.2	0.00	$0.8 \pm 0.00$	0.731
50	0.88	0.00	$0.88 \pm 0.00$	0.88
60	0.40	0.023	$0.15 \pm 0.057$	1.029
80	1.20	0.00	$1.24 \pm 0.00$	1.327
100	1.68	0.00	$1.68 \pm 0.00$	1.625

### جدول رقم (10) مدى التركيز و $r^2$ و $r$ ونقط التقاطع والميل

مدى التركيز ج.ب.م	$r$	$r^2$ %	a	b	$Sy/x$
100-5	0.9857	0.97160	0.1353	0.01498	0.1162

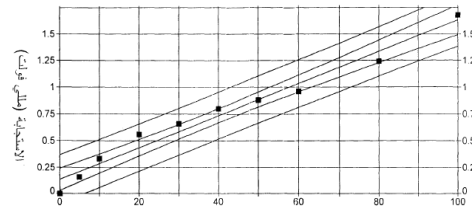
100%	997%	70%	95%	60%	68%	-0.21	0.1	0.09	0.135	0.25	0.36	0.48	0	0
						-0.14	0.02	0.09	0.21	0.33	0.44	0.56	0.166	5
						-0.06	0.05	0.17	0.28	0.40	0.52	0.63	0.341	10
						0.08	0.20	0.32	0.43	0.55	0.67	0.78	0.566	20
						0.2311	0.35	0.47	0.58	0.69	0.82	0.93	0.646	30
						0.381	0.498	0.62	0.73	0.85	0.96	1.08	0.8	40
						0.53	0.65	0.76	0.88	0.99	1.11	1.2	0.88	50
						0.68	0.8	0.91	1.03	1.15	1.26	1.38	0.986	60
						0.98	1.09	1.21	1.33	1.44	1.56	1.68	1.24	80
						1.28	1.39	1.51	1.63	1.74	1.86	1.97	1.68	100

تطبيق تقدير ايون الموليبدينيوم (VI) في نموذج دوائي (فيتامين Centrum) باستخدام جهاز التحليل بالحقن الجرياني المستمر وجهاز التنظير الطيفي التقليدي وموازنة النتائج:

تم تقدير نسبة ايون الموليبدينيوم (VI) في نموذج دوائي بعد اذابة (حسب طريقة العمل) اذ يؤخذ الانموذج المراد تقديره ويوضع في كل قنينة حجمية (20 مل)، (خمس قناني ساعة 50 مل) ويضاف لها محلول قياسي من ايون الموليبدينيوم (VI) وبتركيز (0 ، 10 ، 15 ، 20 ، 25) ج.ب.م. ويتم التقدير على اساس طريقة الاضافة القياسية ويتم القياس بالطريقتين (الطريقة التقليدية وطريقة الحقن الجرياني) والجدولين رقم (14 ، 15) يوضحا ذلك

المتغيرات	القيم	الخط النسبي	قيم t	حدود الثقة عند 95%
a	0.1353	0.0457	2.958	0.0298 - 0.2408
b	0.0149	0.0009	16.545	0.0129 - 0.0170

مصدر التباين	مجموع المربعات	درجات الحرية	معدل مجموع المربعات	قيمة F	قيمة r <sup>2</sup>
بسبب الانحدار	2.2277	1	2.2277	27374	0.9716
حول الانحدار	0.0651	8	0.0081		
الكلية	2.2928	9			



تركيز ايون الموليبدينيوم (VI) جزء من المليون

جدول رقم (14) نتائج قياس انموذج دوائي (Centrum) باستخدام طريقة التحليل بالحقن الجرياني

رقم العينة	معدل الاستجابة $\bar{y}$	الانحراف القياسي $\sigma_{n-1}$	RSD%	$\bar{y} \pm t_{0.05} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$
1	0.8	0.00	0.00	0.8±0.00
2	1.1	0.00	0.00	1.1±0.00
3	1.3	0.001	0.076	1.3±0.191
4	1.4	0.00	0.00	1.4±0.00
5	1.5	0.001	0.076	1.5±0.191

جدول رقم (15) نتائج قياس انموذج دوائي (Centrum) باستخدام الطريقة التقليدية

رقم العينة	معدل الاستجابة $\bar{y}$	الانحراف القياسي $\sigma_{n-1}$	RSD%	$\bar{y} \pm t_{0.05} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$
1	0.385	0.00	0.00	0.385±0.00
2	0.401	0.00	0.00	0.401±0.00
3	0.409	0.00	0.00	0.409±0.00
4	0.417	0.00	0.00	0.417±0.00

شكل رقم (10)

لتراكيز متغير من ايون الموليبدينيوم (VI) مع قيم المتغيرات لبيان مستويات القناعة عند  $(\sigma)$ ،  $(2\sigma)$ ،  $(3\sigma)$  والتي تمثل حوالي 66، 95، 99.7% من سقوط النقاط ضمن الانحراف القياسي للخط المستقيم

التكرارية:

لوحظ من خلال العمل ان المنظومة ذات تكرارية لنتائج عالية كانت افضل من 0.97% والجدول رقم (13) يوضح ذلك.

جدول رقم (13) تكرارية النتائج

تركيز Mo(VI) ج.ب.م	عدد مرات الحقن	المعدل للاستجابة	الانحراف القياسي	RSD%	الزمن الكلي للتحليل دقيقة
50	15	0.88	0.0668	0.76	22.5
100	10	2.66	0.0210	0.79	15 دقيقة



التوالي وجميع هذه القيم هي اكبر من قيمة t المحسوبة).

0.42±0.00	0.00	0.00	0.42	5
-----------	------	------	------	---

### الاستنتاجات:

1. اتضح مما سبق امكانية استخدام الطريقة التحليلية (طريقة تقدير ايون الموليبدينيوم (VI) من خلال تحفيزه لتفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع مطول يوديد البوتاسيوم بوجود الوسط الحامض (حامض الكبريتيك). لأنه نتائج تقدير العينة من خلال اختبار t اكد انه لا يوجد فرق جوهري في النتائج بالمقارنة مع الطريقة القياسية للعينة وعند حدود ثقة من 90% - 99%.
2. اتضح ايضاً إمكانية استخدام جهاز التنظير الطيفي بالتحليل بالحقن الجرياني بدلاً من جهاز التنظير الطيفي التقليدي للقياس نتائج تقدير ايون الموليبدينيوم (VI) لأنه من خلال اختبار t لا يوجد فرق جوهري في نتائج القياس بين التحليل بالحقن الجرياني والتقليدية للعينة وعند حدود ثقة من 95% - 99% >
3. تعتبر الطريقة اقتصادية من حيث استخدام المواد الكيميائية ( اذا اثبت انها تعتمد في التحليل على بضعة مايكروترات).
4. سرعة اجراء القياس لانيوم مما يسهل اجراء قياسات عديدة لنماذج مختلفة في مدة زمنية قصيرة

### References:

1. Housecroft, Catherine E. and Sharpe, Alan G. 2001. Inorganic Chemistry. First edition, British Library, 546-552.
2. Chewsky, Bardis. Quentmeier, F. A. 2005. Sulfur dehydrogenase of paracoccus pantotrophus: the heme-2 domain of the Molybdo protein cytochrome c complex is dispensable for catalytic activity Bio chemistry. May 10; 44(18): 24-34.
3. Huang, Liz., Xiekc, w. . 2005. Effect of Mo contents on properties of Mo/ZSU - 5 eolite Catalyst for NOx reduction. J. Environ Sci (China); 17(1): 103-105.
4. ابراهيم، سعد مجيد والدليمي، محمد مهدي. الكيمياء العضوية والحياتية. دار. 1990. الحكمة للطباعة ( الطبعة الاولى ). جامعة بغداد
5. Polanms, J. Ray, Watrk AD. 2005. Nanophase ion phosphate; ion

تم اجراء العمليات الرياضية واستخدام المعادلة  $C_0/A_2 - A_1 = C/A_1$  هي استجابة تركيز الانموذج وحده و  $A_2$  استجابة تركيز الانموذج + المحلول المضاف و  $C_0$ : تركيز المادة المضافة وتم الحصول على نتائج تركيز العينة والجدول رقم (15) يوضح ذلك بعدها تم اجراء اختبار t بين كل من نتائج العينة وبين القيم القياسية للعينة وهي (25 mcg) وكذلك اجراء اختبار t بين نتائج طريقة التحليل بالحقن الجرياني ونتائج التحليل بالطريقة التقليدية والجدول رقم (16) يوضح ذلك.

### جدول رقم (16) نتائج ايجاد وزن ايون الموليبدينيوم (VI) في عينة دواني (Centrum)

وزن عينة بالحقن - وزن عينة التقليدية	وزن العينة بالطريقة التقليدية mcg	وزن العينة بطريقة التحليل بالحقن الجرياني mcg	العينة
2.6045	26.667	24.0625	2
-0.0625	24.0	24.0625	3
+2.6045	26.667	24.0625	4
1.071	28.571	27.5000	5
1.55437	26.4762	24.9218	المعدل $\bar{y}$
1.1239	1.6273	1.48848	$\sigma_n$
1.2978	1.8790	1.71875	$\sigma_{n-1}$

تم ايجاد قيم  $t_{(n-1)}$  حسب المعادلة الآتية: (عند المقارنة مع الطريقة القياسية).

$$t = 0.10507 \quad \text{للطريقة التحليل بالحقن الجرياني}$$

$$t = 1.81429 \quad \text{للطريقة التقليدية}$$

اما قيمة t الجدولية (n-1) عند حدود ثقة 90% هي 2.35 ومن هذا يتضح ان  $t_{tab} > t_{cal}$  للطريقتين (الحقن الجرياني والتقليدية) بالمقارنة مع الطريقة القياسية لذلك نستنتج انه لا يوجد فرق جوهري بين الطريقة المستخدمة والمقاسية بطريقتين التحليل بالحقن الجرياني والطريقة التقليدية وعند حدود ثقة من 90% الى 99% (لان قيم t عند حدود الثقة 90% ، 95% ، 98% ، 99% ، هي ، 5.84 ، 2.35 ، 3.18 ، 4.54 على التوالي وجميع هذه القيم هي اكبر من قيم t المحسوبة).

كما تم ايجاد قيمة t للمقارنة بين القياس بطريقة التحليل بالحقن الجرياني وطريقة القياس بالطريقة التقليدية من خلال استخدام المعادلة: \*

$$t = X d \sqrt{n} / sd \quad (\text{العينة})$$

$$t = 1.55437 * \sqrt{4} / 1.2978$$

$$t = 2.3953$$

يتضح ان قيمة  $t_{tab} > t_{cal}$  عند حدود ثقة 95% لذلك نستنتج انه لا يوجد فرق جوهري بين طريقة القياس عند استخدام التحليل بالحقن الجرياني او القياس بالطريقة التقليدية وعند حدود الثقة من 95% الى 99% (لان قيم t عند حدود ثقة ، 99% ، 95% ، 98% هي 3.18 ، 4.54 ، 5.84 على

Determination of Molybdenum (VI) with O, O – Bis (2 – ethyl hexyl) Dithiophosphoric Acid in a Micellar Solution of Triton X – 100, Analytical sciences June, 14 Japan. 603-605.

15. Liu, Y . Wu, D. 1999. Determination of trace iron (II) and Molybdenum (VI) in ground water by pyrocatechol resin – phase Spectrophotometry. Article in Chinese Oct; 19(5) : 694 – 696

16. Liu, S., Xie, Y., Yong, G., Dai, Y. 2000. Spectrophotometric determination of trace amounts of Molybdenum in Vegetal and to bacco tissues with a new chromogenic reagent, dimethoxy hydroxy phenyl Fluorone dye. J. Agric food chem . ; 48(12): 5860 – 5863

17. Esma, Tu. T. Em ., Kerker, sozgen. 2001. Individual and Simultaneous Determination of Cr<sup>+6</sup> and Mo<sup>+6</sup> in Binary Mixture by Spectrophotometry and First – Derivative Spectrophotometry and Emel babacan Analytical sciences, 17 :1857 – 1860

18. Malik, A.K., Lark, B.S., Kauk, K. N., Faubel, W. and Rao, A.L.J. 2001. Spectrophotometric Determination of Cobalt, Nickel, Palladium, Copper Ruthenium and Molybdenum using Sodium Isoamylxanthate in Presence of Surfactants. Turk J.chem 25: 99 – 105.

19. Malik, A.K., Sharma, V. Nijhawan, M. Rao, A.L. 2002. A new sensitive method for the Spectrophotometric determination of Molybdenum using - 3- hydroxy -2- (2 – thienyl) 4H – chromen – 4 – one Ann Chim .Jan: 92 (1-2) :115-525.

20. Zaijun, Jiaomai p., Jian, J. 2002. Determination of trace molybdenum in Vegetable and food Samples by Spectrophotometry with p – Carboxy phenyl. Fluorone Anal Bio anal chem ; 37 4(6) : 1125 – 1131 – E.

arsenate, ion vanadate and ion molybdate Minerals synthesized with the protein/a cage of ferritin, Inorg Chem May 2; 44(9): 3203 – 3209

6. Hattori, H. Ashida, A. and Yoshida, M. 2004. Determination of molybdenum in foods and human milk, and an estimate of average molybdenum intake in the Japanese population . May 10. 44(18):7024-7034

7. Kupper, J. Bidaut, A. 2005. Treatment of chronic copper poisoning in dairy sheep, with oral ammonium molybdate and sodium sulphate Schweiz . Arch , Tirheilked, German May ; 147(5) : 219 – 224

8. Vogel Text - Book of Quantitative Inorganic Analysis 4<sup>th</sup> Ed. London (1978).

9. Ravin, Jugade and Arun, P. Joshi. 2005, Trace Determination of Mo(VI) by Absorptive Cathodic Stripping Voltammetry, Acta chim . .52: 145 – 148.

10. Olga, N. Kononova, Sergey, V. K. Achin . 2004. Sorption Preconcentration and Determination of Molybdenum (VI) by Diffuse Reflection Spectroscopy. Turk J.chem 28:193 – 202 .

11. Fresenius, Z. 1983. Spectrophotometric Determination of Molybdenum (V) with Promethazine Hydrochloride. Anal Chem .315: 355 – 356.

12. Salmas, F. J. Berzas, J. Nevado 1985. Extractive – Spectrophotometric Determination of Molybdenum as ion – association Complex with thiocyanate and adogen. Acedo Valenzueie Talanta 32 .(1):63 – 65 .

13. Martinez, J. Vidal and Fernandez, A.R. Alba. 1990 Spectrophotometric Determination of Molybdenum in Vegetal Tissues, Soils and pharmaceutical compounds with Methylhydroxyamic Acid . Analyst, March. 115: 329- 332.

14. Yoshiko, Murkami. and Masafumi. 1998. Spectrophotometric

23. K.RUG, F.J., Bahiaf ,O. and zagatto ,A..G. 1984 , Determination of Molybdenum in steel by flow injection Spectrophotometry. Analyst 16 , (1): 245 – 225.
24. W, Th. T., KoK, D.T., Hu, y.T., NGHI ,V. and Denoef, G. 1987. The application of strongly Reducing Agents in Flow injection analysis Part . 6. Molybdenum (111)
25. Barakat ,Salem. A. , Mahmoud, Tariq. y. 2003. Determination of molybdenum by Flow injection analysis. Acta chim, 50: 799 – 806.
21. Ahmed, MJ ., Haque ,ME 2002. Arapid Spectrophotometric method for the determination of Molybdenum in industrial, environmental , brological and soil samples using 5 , 7 – dibromo - 8 – hydroxy quinoline. Anal sci ; 18(4) : 433 – 439
22. Bishnoi, AK ., Dass ,R ., Sharma, RG .2004. 6 – Chloro – 3-hydroxy – 2- (5- methyl Furyl) – 4H – Chromene -4- one as an analytical reagent for micro determination of Molybdenum (VI) Anal sci. ; 20 (6) :941 – 943

## Newly Developed System For The Analysis Of Micro Quantites Of Molybdenum (VI) Using Flow Injection Analysis

Shrooq. B.S. AL-Bdree\*

\*Chemistry department/College of Scince/University of Baghdad

### Abstract:

New microphotometer was constructed in our Laboratory Which deals with the determination of Molybdenum (VI) through its Catalysis effect on Hydrogen peroxide and potasum iodide Reaction in acid medium  $H_2SO_4$  0.01 mM. Linearity of 97.3% for the range 5- 100 ppm. The repeatability of result was better than 0.8 % 0.5 ppm was obtained as L.U. (The method applied for the determination of Molybdenum (VI) in medicinal Sample (centrum). The determination was compared well with the developed method the conventional method.