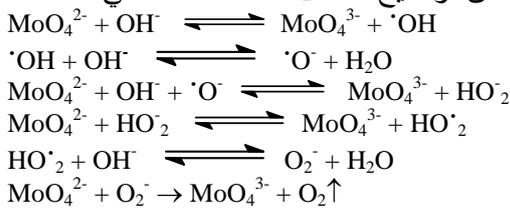


افقياً بمسار امتصاص 4 ملم وأنابيب زجاجية وأنابيب ناقلة للمواد المتممة للتفاعل من التفلون والمطاط وصمام حقن من الحديد المقاوم للصدأ (Reodyne- كاليفورنيا) وتوصيلات لربط وتوصيل الأنابيب مع بعضها.

طريقة العمل

باستخدام منظومة الحقن الجرياني (الشكل لرقم (1) على التفاعل محلول الامونيا- بيروكسيد الهيدروجين - الموليبدنوم (VI) والمؤلفة من ثلاث خطوط: الأول يجهز بمحلول الامونيا والثاني بمحلول بيروكسيد الهيدروجين والثالث يمثل التيار الناقل والذي يحقن عليه أنموذج المادة المراد تقديرها (الموليبدنوم(VI) بالصيغة الأيونية)، حيث يلتقي المحلول القاعدي مع بيروكسيد الهيدروجين في ملف المزج وناتج الملف يلتقي بخط التيار الناقل لتفاعل المواد مع الموليبدنوم(VI) القادم من صمام الحقن ويتم اكتمال التفاعل في ملف زجاجي حيث يتكون المقطع الملون(احمر) وتفاصيل المنظومة في الشكل رقم(1)، يتوقع إن يكون الموليبدنوم (VI) سلسلة من المركبات البيروكسيدية وحسب وسط التفاعل ففي الوسط القاعدي فتعطي املاحاً حمراء مع تحرر غاز الأوكسجين بصورة مستمرة إلى إن يتفكك المركب (يختفي اللون) ويمكن توضيح تسلسل المعادلات كالاتي⁽²⁶⁾



بالجمع



علماً ان خلية القياس المبتكرة بشكل حرف T للتخلص من الفقاعات بفعل غاز الأوكسجين قبل مرورها امام المتحسس. صممت بعد اجراء تجارب تمهيدية عديدة⁽²⁷⁾.

طيف الامتصاص لنظام : محلول الامونيا -

بيروكسيد الهيدروجين - موليبدنوم (VI)

بعد متابعة سير تفاعل الموليبدنوم (VI) مع بيروكسيد الهيدروجين في وسط محلول الامونيا⁽²⁷⁾ تم تسجيل طيف الامتصاص لنواتج التفاعل كما موضح في الشكل رقم(2) الذي يوضح ان طيف الامتصاص عند 455 نانومتر على هذا الأساس سيتم

الموليبدات تتكون أملاح حمراء اللون من نوع $[\text{Mo}(\text{O}_2)_4\text{M}]$ وتعد مركبات البيروكسي للموليبدنوم غير مستقرة وتتفكك بسرعة ونواتج التفكك يحرر غاز الأوكسجين وايون الموليبدات وهذا يدل على ان مركبات الموليبدنوم تمثل عوامل مؤكسدة قوية⁽²⁵⁾.

المواد الكيميائية المستخدمة

موليبدات الامونيوم (1000مكغم.مل⁻¹) بهيئة $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ بإذابة 1.8402 غم.لتر⁻¹ وبيروكسيد الهيدروجين (2 مول.لتر⁻¹) شركة Solvay ومحلول الامونيا (2 مولاري) شركة BDH بأخذ 150.3 مل والعناصر الدخيلة بتركيز (1000 مكغم.مل⁻¹): NO_3^- بهيئة KNO_3 (0.4076غم.لتر⁻¹) و NO_2^- بهيئة KNO_2 (0.4624غم.لتر⁻¹) و MnO_4^- بهيئة KMnO_4 (0.3310غم.لتر⁻¹) و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ بهيئة $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0.3405غم.لتر⁻¹) و Br^- بهيئة KBr (0.1678غم.لتر⁻¹) و IO_3^- بهيئة KIO_3 (0.3059غم.لتر⁻¹) و Cl^- بهيئة KCl (0.5250غم.لتر⁻¹) و SO_4^{2-} بهيئة Na_2SO_4 (0.3696غم.لتر⁻¹) و Co^{2+} بهيئة $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.2345غم.لتر⁻¹) و Cd^{2+} بهيئة $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.6860غم.لتر⁻¹) و Cu^{2+} بهيئة $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.9823غم.لتر⁻¹) و Zn^{2+} بهيئة $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.8390غم.لتر⁻¹) و Mg^{2+} بهيئة $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1.3504غم.لتر⁻¹) و Ni^{2+} بهيئة $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.2385غم.لتر⁻¹) و Fe^{3+} بهيئة $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.8250غم.لتر⁻¹) و Al^{3+} بهيئة $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3.4797غم.لتر⁻¹) و Bi^{3+} بهيئة $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.5803غم.لتر⁻¹) و VO_2^+ بهيئة V_2O_5 (0.4460غم.لتر⁻¹) وكلها مجهزة من شركة BDH او Merck او Fluka A.G.

الأجهزة المستخدمة

جهاز المطياف اللوني نوع UV-visible-160 ياباني المنشأ (Shimadzu) ومضخة تعمية Ismatac (Switzerland) والمنظومة الالكترونية: وحدة قياس من متحسس الكتروني صنف ثنائي وصلة سليكوني(2x1ملم) ومصدر أشعاع باعث للضوء في المنطقة المرئية بقيمة انبعاث 470 نانومتر (صنعت الدائرة محلياً) وجهاز قراءة رقمي ضمن المدى(200مللي فولت-200 فولت) صيني المنشأ موديل DT- 830 ومسجل الخطوط البيانية نوع Kompensograph, Siemens موديل C1032 وخلية الجريان العابر (مصنعة) خلية قياسية للامتصاص من الكوارتز (شركة L.K.B) مسار (4-2)ملم وخلية زجاجية بشكل حرف T موضوعة

اختياره لدراسة الظروف الفضلى.

على التراكيز الفضلى بحيث يتم الحصول على أعلى استجابة وبأفضل هيئة كما مبين في الجدول رقم (1) والذي يبين ان افضل تركيز لكل من الامونيا وبيروكسيد الهيدروجين (0.25 ، 1.25) مولاري على التوالي معطياً استجابة مناسبة رغم كونها لا تمثل اعلى استجابة بفعل التراكيز العالية التي تحرر كمية كبيرة من الفقاعات لا يمكن السيطرة عليها مما يؤدي إلى الحصول على استجابة غير منتظمة.

جدول رقم (1): التراكيز العشوائية للمواد المتممة لتفاعل الموليبدينوم (VI) مع بيروكسيد الهيدروجين في الوسط الامونياكي

الفرق بين الحد الأدنى والحد الأعلى للاستجابة (مللي فولت)	$\bar{y} \pm t \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$	الانحراف القياسي σ_{n-1}	معدل الاستجابة \bar{y} (مللي فولت)	الاستجابة (y_i) y_3, y_2, y_1 (مللي فولت)	تركيز Mo^{6+} (مكغم.مل ⁻¹)	تركيز H_2O_2 (مولاري)	تركيز محلول الامونيا (مولاري)
0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0,0,0 0,0,0 0,0,0	10 30 50	2.00	0
560	300 ± 4.969 456 ± 13.146 860 ± 0	2 5.292 0	300 456 860	302,300,298 462,454,452 860,860,860	10 30 50	0.25	0.05
915	400 ± 0 888 ± 13.146 1315 ± 0	0 5.292 0	400 888 1315	400,400,400 892,890,882 1315,1315,1315	10 30 50	0.75	0.15
972	416 ± 4.969 890 ± 0 1388 ± 17.213	2 0 6.928	416 890 1388	414,418,416 890,890,890 1380,1392,1392	10 30 50	1.00	0.20
1150	450 ± 13.146 1000 ± 0 1600 ± 0	5.292 0 0	450 1000 1600	455,445,450 1000,1000,1000 1600,1600,1600	10 30 50	1.25	0.25
1150	600 ± 0 1200 ± 8.606 1750 ± 0	0 3.464 0	600 1200 1750	600,600,600 1204,1198,1198 1750,1750,1750	10 30 50	1.75	0.35
0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0,0,0 0,0,0 0,0,0	10 30 50	0	0.40

لإفراغ وصلة الانموذج من الانموذج كلياً.

- معدل سرعة الجريان:

باستخدام تراكيز متغيرة للموليبدينوم (VI) (75,50,25) مكغم.مل⁻¹ وسرع جريان تمتد من (2.5-3.1) مل.دقيقة⁻¹ تم الحصول على الشكل رقم (5) ولوحظ منه انه في السرعة الأقل من 2.5 مل.دقيقة⁻¹ لا يتحسس الجهاز لأي استجابة وفي سرعة اعلى من 3.1 مل.دقيقة⁻¹ فإن السائل يرتفع من الفوهة العليا لخلية القياس (الشكل رقم(1)) وذلك لان الخلية لا تستوعب حجماً غير قادرة على تصريفه منها (كمية ضخ المحاليل لا تتناسب مع كمية التصريف) لذلك تم اعتبار ان سرعة جريان 2.5 مل.دقيقة⁻¹ هي الفضلى بالإضافة إلى ان التراكيز العالية مع زيادة سرعة الضخ تؤدي الى قلة ارتفاع الاستجابة ويعزى إلى عدم اكتمال تفاعل المواد المتممة للتفاعل مع بعضها مؤدياً الى انخفاض ارتفاع الاستجابة وزيادة حدتها.

- تغير الاستجابة مع تراكيز الموليبدينوم (VI) بالمنظومة المبتكرة لنظام: محلول

تأثير المتغيرات الفيزيائية

- حجم الأنموذج المحقق:

تم اخذ وصلات أنموذج مختلفة لثلاث تراكيز متغيرة للموليبدينوم (VI) ولوحظ زيادة ارتفاع الاستجابة مع زيادة حجم الأنموذج كما مبين في الشكل رقم (3) وقد يعزى الى زيادة الجزء المركزي لمقطع الأنموذج المتفاعل وتم انتقاء حجم 68 مايكرو لتر كون الاستجابة ذات حساسية جيدة وقيمتها منتظمة ومتطابقة على الرغم من ان الاستجابة عند الحجم الأكبر اعلى الا انها تتميز بعدم انتظامها بفعل الضغط المتكون من جراء طول المسافة لوصلة الأنموذج بقطر داخلي (0.25 ملم) .

- زمن الحقن:

عند أنموذج محقق بحجم 68 مايكرو لتر وأزمان حقن متغيرة (25,20,15,10,5,3) ثانية تم الحصول على الشكل رقم(4) ويبين زيادة الاستجابة مع زمن الحقن وصولاً الى 20 ثانية ثم يعقبها ثبات في ارتفاع الاستجابة مع زيادة زمن الحقن على هذا الأساس تم استخدام 20 ثانية باعتباره الزمن الضروري لإبقاء صمام الحقن في حالة الإرسال

100% تقع ضمن هذه الحدود مقارنة بـ 95%
 لمنحني كاس للتوزيع الطبيعي للنتائج وهذه دلالة
 واضحة على عدم وجود تحيز بالنسبة للنتائج
 المستحصل عليها وتدل على ان الانموذج النهائي
 المختار لمنحني المعايرة لمدى التراكيز المختارة
 مقبولاً.

اما حدود الكشف فتم حسابها بثلاث طرق:
 عملياً على وفق ما سجل في المنظومة المبتكرة
 (0.25) مكغم.مل⁻¹ أي 0.153 نانوغرام لكل 68
 مايكرو لتر) وكما مبين في الجدول رقم (3) او
 بالاعتماد على حساسية الطريقة $\frac{3S_B}{\text{الميل}}$ بالإضافة إلى
 حسابه نظرياً بالاعتماد على معادلة الخط المستقيم
 والتي تمثل نقطة التقاطع (Y_B) زائداً $3S_B$ وهو
 الانحراف القياسي لمحلول بلانك.

الامونيا-بيروكسيد الهيدروجين-موليبدينوم (VI) وحدود الكشف:

حضرت سلسلة محاليل للموليبدينوم (VI)
 (200-2.5) مكغم.مل⁻¹، وتمت معالجة البيانات
 بأسلوب رياضي حديث من خلال المعالجة الرياضية
 (30-28) كما مبين في الجدول رقم (2) والشكل رقم
 (A-6) بالإضافة الى حساب مقدار الانحراف
 القياسي لمنحني المعايرة σ_{n-1} وكما موضح في
 الشكل رقم (B-6) حيث يمثل الجزء المنقط (....)
 التذبذب عند σ_{n-1} بينما الجزء المخطط (---)
 الانحراف المعياري عند $2\sigma_{n-1}$ لمنحني المعايرة
 وبحساب بسيط لوحظ ان عدد النقاط الواقعة ضمن
 حدود $\pm \sigma_{n-1}$ هي $\frac{5}{8}$ أي 63% مقارنة بمنحني
 كاس للتوزيع الطبيعي للنتائج والذي يعادل 68%
 وان عدد النقاط الواقعة ضمن $2\sigma_{n-1}$ هي $\frac{8}{8}$ اي

جدول رقم (2): معدل الاستجابة لـ $n=3$ معبرة بـ ملي فولت مقابل تغير تراكيز الموليبدينوم (VI) ومقدار الانحراف القياسي لمنحني المعايرة.

$2\sigma_{n-1} \cdot y_i$	$\sigma_{n-1} \cdot y_i$	$2\sigma_{n-1} + y_i$	$\sigma_{n-1} + y_i$	الاستجابة المخمنة y_i (ملي فولت)	$\bar{y} \pm t \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$ لـ $n-1$ عند حدود ثقة 95%	التكرارية %RSD	الانحراف القياسي σ_{n-1}	المعدل الحياسبي \bar{y} (ملي فولت)	الاستجابة y_i (ملي فولت)	تركيز Mo^{6+} X_i (مكغم.مل ⁻¹)
-193.08	-17.04	511.08	335.04	159.00	90 ± 14.11	11.11	10	90	100,90,80	2.5
-125.4	50.56	578.68	402.04	226.60	160 ± 0	0	0	160	160,160,160	5
9.71	185.75	713.87	537.83	361.79	286.6 ± 43.14	10.65	30.55	286.6	260,280,320	10
550.49	726.53	1254.65	1078.61	902.57	773.3 ± 32.61	2.98	23.09	773.3	760,760,800	30
1091.26	1267.3	1795.42	1619.38	1443.34	1620 ± 0	0	0	1620	1620,1620,1620	50
1632.03	1808.07	2336.19	2160.15	1984.11	2240 ± 28.23	0.89	20	2240	2220,2240,2260	70
2443.2	2619.2	3147.36	2971.32	2795.28	2950 ± 14.11	0.33	10	2950	296,2950,2940	100
3795.13	3971.2	4499.3	4323.25	4147.21	2900 ± 0	0	0	3900	3900, 3900, 3900	150
-	-	-	-	-	2900 ± 0	0	0	3900	3900, 3900, 3900	200

$$* \sigma_{n-1} = \left\{ \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-1} \right\}^{1/2} = 176.04, \quad 2\sigma_{n-1} = 352.08$$

جدول رقم (3): ملخص بيانات منحني المعايرة مع حدود الكشف العملية و النظرية.

حد الكشف (ج.ب.م)		قيمة t الحسابية $\frac{ t \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$	قيمة t الجدولية عند حدود ثقة 95% لـ n-2	معامل الارتباط r والخطية r ² %	الانحراف عن نقطة التقاطع $a \pm S_a t$	الانحراف عن قيمة الميل $b \pm S_b t$	الحدود الخطية لتركيز الموليبدينوم (VI) (مكغم.مل ⁻¹) (l)
$\frac{3S_B}{\text{الميل}}$	عملياً $y_B + 3S_B$						
21.10	21.07	0.25	19.83 >> 2.447	0.9925 % 98.50	91.4 ± 240.54	27.04 ± 3.40	150-2.5

(VI) وايجاد النسبة المئوية لتأثير التداخل على قيمة
 الاستجابة للفصيلة الأيونية الملونة والنتيجة من
 التفاعل: محلول الامونيا-بيروكسيد الهيدروجين-
 موليبدينوم (VI) والجدول رقم (A-4 و B) يوضح

- تأثير الايونات الفلزية واللافلزية خلال تقدير الموليبدينوم (VI)

تناولت هذه الدراسة تفسيراً حول تداخل
 بعض الايونات الموجبة والسالبة على الموليبدينوم

3- تداخل بسبب تفاعل الايونات الدخيلة مع المواد المتممة للتفاعل مسببة تداخل موجب او سالب حسب نوع التفاعل وقد يكون هذا ناتج لتفاعل ملون او غير ملون.

4- تداخل بين المركب الناتج وبين الايون الدخيل او نواتج التفاعل الأخرى والايون الدخيل مكوناً مركبات ملونة او غير ملونة.

5- تداخل بين نواتج التفاعل والايون الدخيل مكوناً راسب اما غروية او بلورية وتكون إما ذائبة فتعطي امتصاص او غير ذائبة فلا تعطي امتصاص.

6-التداخل السالب يعني ان الايون الدخيل عمل على انخفاض ارتفاع الاستجابة والتداخل الموجب يعكس ان الايون الدخيل ادى الى الزيادة في ارتفاع الاستجابة.

تأثير الايونات الدخيلة في انخفاض او ارتفاع قيمة الاستجابة ويعتمد ذلك على وفق طبيعة سير التفاعل (خواص الايون الدخيل) وعلى وفق ميكانيكية التفاعل التي تحدث واغلبه هذه التفاعلات هي أكسدة او اختزال، وبما ان التفاعل بين ايون الموليبدينوم(VI) والامونيا وبيروكسيد الهيدروجين هو تفاعل طيفي- لوني اذن هنالك أنواع مختلفة من التداخلات منها:

1- تداخل طيفي - لوني وهذا يحدث مع بعض ايونات العناصر الانتقالية مثل Fe(III), Cu(II), Ni(II), Cr(III) وايونات CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- بسبب ألوان الايونات الجديدة.

2- تداخل في المنطقة فوق البنفسجية وهذا يشمل الايونات عديمة اللون مثل Bi(III), Al(III), Zn(II), Cd(II), Mg(II).

جدول رقم (4): النسبة المئوية لتأثير التداخل للايونات الموجبة والسالبة على ارتفاع الاستجابة بالمنظومة المبتكرة

(A)

التداخل %										تركيز الايون الموجب مكغم.مل ⁻¹
V ³⁺	Bi ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	
0	-12.50	-24.21	+17	-27.90	+31.14	+29.80	-100	-18.91	-21.62	2.5
+145.65	+14.28	-18.59	+17	-21.96	-18.14	+15.38	-100	-18.91	+35.13	25
+106.52	+16.07	-11.57	+17	-3.96	+186.88	-13.46	-100	-18.91	+45.94	50

(B)

التداخل %									تركيز الايون السالب مكغم.مل ⁻¹
SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	IO ₃ ⁻	Br ⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻	MnO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻		
-25.92	-21.05	-50	+12.22	-20	-2.77	-7.09	-38.38		2.5
-6.17	+3.94	-20	-34.07	+25	+33.33	+11.11	+76.55		25
-1.23	-3.94	+6.66	-24.44	+10.50	+46.87	+35.41	+44.24		50

الكشف وزمن القياس... الخ حيث يظهر الجدول إن هنالك اوجهاً تبين إمكانية استخدام الطريقة المبتكرة كطريقة بديلة لتفاعل من الصعب جداً متابعته بالطريقة التقليدية للقياس الطيفي علماً انه تم اجراء المقارنة حسب الظروف الفضلى لكل طريقة⁽²⁷⁾.

- مقارنة بين الطريقة التقليدية للقياس الطيفي والطريقة المستحدثة باستخدام المنظومة المبتكرة لتفاعل الموليبدينوم(VI) مع بيروكسيد الهيدروجين في وسط محلول الامونيا

دونت في الجدول رقم(5) النتائج التي تم الحصول عليها بطريقتين للقياس: التقليدية للقياس الطيفي والطريقة المبتكرة من حيث الخطية وحدود

جدول رقم (5): ملخص نتائج مقارنة بين الطريقة التقليدية للقياس الطيفي وبين المنظومة المبتكرة عند الطول الموجي 470 نانومتر

الصفة او الخاصية المقارن بها	الطريقة التقليدية للقياس الطيفي	المنظومة المبتكرة
معامل الارتباط (r) / الخطية (%r ²)	96.86 / 0.98	98.49/0.9924
مدى الخطية	(300-0) مكغم.مل ⁻¹	(150-2.5) مكغم.مل ⁻¹
الميل (b)	0.162	27.03 مللي فولت. مكغم. ⁻¹ مل
نقطة التقاطع (a)	1 مكغم.مل ⁻¹	91.40 مللي فولت
حد الكشف العملي	1 مكغم.مل ⁻¹	0.25 مكغم.مل ⁻¹
T (الحسابية)	16.66	19.83
حجم الأنموذج	25 مل	68 مايكروغرام
وقت القياس المنفرد	5 دقائق	2 دقيقة
عدد النماذج بالساعة	15 أنموذج	30 أنموذج
كمية المواد المتممة للتفاعل	كبيرة	صغيرة (2.5 مل دقيقة ⁻¹)
حجم الجهاز المستخدم	كبير جداً	صغير
كلفة الجهاز	كبيرة جداً	قليلة نسبياً
الخبرة بالتعامل	تحتاج خبرة كبيرة بالتعامل مع الجهاز	لا تحتاج الى خبرة لأنها تمتاز بالبساطة

قليلة	كبيرة جداً	كمية الزجاجيات المستخدمة
قليلة نوعاً ما وذات نسبة تداخل موجبة وسالبة	كثيرة وأكثرها ذات نسبة تداخل سالبة ⁽²⁷⁾	المتداخلات
جيدة جداً لأن التفاعل يحدث مباشرة داخل المنظومة وأمام المتحسس ثم القياس مباشرة RSD > 0.5%	غير جيدة لأن التفاعل غير مستقر ولا يمكن السيطرة عليه بسبب التأخير في تحضير التفاعل بكامله داخل القنينة الحجمية ثم القياس بالجهاز	دقة القياس والتكرارية

الإضافات القياسية للتقدير وذلك بحقق كل أنموذج (مؤلف من تركيز معين للمولبيدينيوم (VI) مع حجم ثابت من الانموذج المراد تقديره) بوساطة صمام الحقن وحجم 68 مايكرو لتر وتم الحصول على النتائج المدونة في الجدول (A-6 و B) وجدول رقم (7) باستخدام الطريقة المبتكرة للحقن الجرياني المستمر. تمت مقارنة هذه التقنية مع الطريقة التقليدية للقياس الطيفي باستخدام نفس كمية المولبيدينيوم المضافة إلى أنموذج كل سبيكة والجدول (A-8 و B) وجدول رقم (9) تبين المعالجة الرياضية وملخص نتائج معادلة الخط المستقيم لكل من السبيكتين (S₂) (S₁)، على التعاقب بالإضافة إلى خلاصة لتفاصيل التحليل للسبيكتين بطريقة الإضافات القياسية وبالطريقة التقليدية للقياس الطيفي. من ملاحظة الجدول رقم (10) انه لا يوجد فرق جوهري بين القيمة المقاسة القياسية (المرجع) وبين القيمة العملية لأن قيمة t المحسوبة اقل من القيمة الجدولية في كلا الطريقتين (العمود السابع)، كما انه لا يوجد فرق في الدقة بين الطريقتين المبتكرة والقياس الطيفي لأن قيمة F المحسوبة اقل من القيمة الجدولية عند حدود ثقة 95% (العمود الأخير).

- التطبيقات

تم تطبيق تفاعل الامونيا-بيروكسيد الهيدروجين - المولبيدينيوم (VI) على بعض السبائك لتقدير المولبيدينيوم (VI) بالطريقتين: منظومة الحقن الجرياني المبتكرة والطريقة التقليدية للقياس الطيفي وباستعمال طريقة الإضافات القياسية وتم انتقاء سبائك تحتوي على المولبيدينيوم (VI) في تركيبها ومنهاسبيكة (S₁) B.C.S.NO.225/1Low alloy steel وتحتوي على 0.3% مولبيدينيوم وسبيكة (S₂) B.C.S.NO. 219/3 Ni -Cr-Mo steel وتحتوي على 0.6% مولبيدينيوم وتم معالجة انموذجات السبائك كما يلي: اخذ 0.7203غم من السبيكة S₁ و 0.6321 غم من السبيكة S₂ ثم إضافة مزيج من حامض النتريك والهيدروكلوريك المركزين بنسبة 1:1 إلى كل سبيكة وعلى مرحلتين : الأولى إضافة 10 مل من المزيج ويسخن حتى الجفاف والمرحلة الثانية إضافة 15 مل من مزيج الحوامض مع القليل من الماء المقطر ويسخن الانموذج حتى الجفاف ثم إضافة الماء المقطر ويرشح المحلول للتخلص من السليكا ويخفف المحلول إلى 250 مل ويسحب 20 مل من كل سبيكة ويخفف إلى 50 مل وبهذه الطريقة تم تحضير أنموذج من كل سبيكة، وقد استخدمت طريقة

جدول رقم (A-6): المعالجة الرياضية لمنحني الإضافات القياسية لتقدير Mo(VI) في سبيكة (S₁) وسبيكة (S₂) من خلال نظام Mo(VI)-H₂O₂-NH₄⁺ بتقنية الحقن الجرياني المستمر (المنظومة المبتكرة)

نوع السبيكة	تركيز المولبيدينيوم (VI) المضاف x _i (مكغم مل ⁻¹)	معدل الاستجابة \bar{y} لـ n=3 (مللي فولت)	الانحراف القياسي σ_{n-1}	التكرارية %RSD	$\bar{y} \pm t \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$	الاستجابة المخزنة \hat{y}_i (مللي فولت)
S ₁	0	10	1.73	17.32	10 ± 3.18	11.88
	1	50	4.00	8.00	50 ± 7.35	44.25
	2	80	0	0	80 ± 0	76.68
	4	130	5.00	3.85	130 ± 9.19	141.38
S ₂	8	275	5.00	1.82	275 ± 9.19	270.88
	0	25	5.00	20.00	25 ± 9.19	28.13
	1	75	13.23	17.64	75 ± 24.31	68.75
	2	100	0	0	100 ± 0	109.38
	4	200	0	0	200 ± 0	190.63
	8	350	8.66	2.47	350 ± 15.91	353.13

جدول رقم (B-6): ملخص نتائج الخط المستقيم لمنحني الإضافات القياسية لسبيكة S₁ و S₂ بتقنية الحقن الجرياني المستمر المنظومة المبتكرة

نوع السبيكة	معامل الارتباط r	الخطية %r ²	الميل (b)	نقطة التقاطع (a)	قيمة t المحسوبة $\frac{ r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$	قيمة t الجدولية عند حدود ثقة 95% لـ n-2
S ₁	0.9976	99.53	32.38	11.88	3.182 << 25.04	
S ₂	0.9982	99.64	40.63	28.125	3.182 << 28.82	

جدول رقم (7): ملخص لتفاصيل تحليل السبكتين S₁ و S₂ بتقنية الحقن الجرياني المستمر (المنظومة المبتكرة)

نوع السبيكة	نسبة Mo في السبيكة %	وزن الأنموذج المأخوذ (غم)	التركيز النظري لـ Mo في الأنموذج المأخوذ (مكغم.مل ⁻¹)	التركيز العملي لـ Mo في الأنموذج المأخوذ (مكغم.مل ⁻¹)	كمية Mo في الأنموذج المحقن µg/68ml	نسبة الخطأ %
Low alloy steel (S ₁) B.C.S. No. 255/1	0.3	0.7203	0.3457	0.3500	0.0238	+1.24
Ni-Cr-Mo steel (S ₂) B.C.S. No. 219/3	0.6	0.6321	0.6068	0.6000	0.0408	-1.12

جدول رقم (A-8): المعالجة الرياضية لمنحني إضافات القياسية لتقدير الموليبدنوم (VI) في السبكتين S₁ و S₂ خلال نظام Mo(VI)-H₂O₂-NH₄⁺ وبالطريقة التقليدية للقياس الطيفي

نوع السبيكة	تركيز الموليبدنوم (VI) المضاف x _i (مكغم.مل ⁻¹)	الامتصاصية y _i	المخمنة y _i ^a
S ₁	0	0.024	0.025
	1	0.042	0.045
	2	0.070	0.064
	4	0.100	0.103
S ₂	8	0.180	0.180
	0	0.056	0.051
	1	0.072	0.074
	2	0.092	0.096
	4	0.142	0.141
	8	0.232	0.231

جدول رقم (B-8): ملخص نتائج الخط المستقيم لمنحني الإضافات القياسية باستخدام الطريقة التقليدية للقياس الطيفي

نوع السبيكة	معامل الارتباط r	الخطية %r ²	الميل (b)	نقطة التقاطع (a)	قيمة t المحسوبة $\frac{ r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$	قيمة t الجدولية
S ₁	0.9982	99.65	0.0194	0.025	3.182 << 28.82	
S ₂	0.9988	99.77	0.0224	0.051	3.182 << 35.32	

جدول رقم (9): ملخص لتفاصيل تحليل السبكتين S₁ و S₂ بنظام Mo(VI)-H₂O₂-NH₄⁺ بالطريقة التقليدية للقياس الطيفي

نوع السبيكة	نسبة Mo في السبيكة %	وزن الأنموذج المأخوذ (غم)	تركيز Mo في العينة نظرياً (مكغم.مل ⁻¹)	تركيز Mo في العينة عملياً (مكغم.مل ⁻¹)	نسبة الخطأ %
Low alloy steel (S ₁) B.C.S. No. 255/1	0.3	0.7203	1.3829	1.400	+1.237
Ni-Cr-Mo steel (S ₂) B.C.S. No. 219/3	0.6	0.6321	2.4272	20.3600	-2.77

جدول رقم (10): المعالجة الدقيقة للبيانات المستحصلة

الطريقة المتبعة	نوع السبيكة	تركيز Mo القياس (µ) مكغم.مل ⁻¹	معدل التركيز العملي لـ Mo (X) مكغم.مل ⁻¹	التغاير S ² (σ _{n-1}) ²	قيمة t الجدولية عند حدود ثقة 95%	قيمة t المحسوبة $\frac{\bar{x} - \mu}{s} \sqrt{n}$	F الجدولية عند حدود ثقة 95%	F المحسوبة $\frac{(التغاير) للطريقة المبتكرة}{(التغاير) للطريقة التقليدية}$
- FIA الطريقة المبتكرة	Low alloy steel (S ₁)	0.3457	0.3500	0.0001	4.3	0.7447		0.0100
- FIA الطريقة المبتكرة	Ni-Cr-Mo steel (S ₂)	0.6068	0.6000	0.0005		0.5267	39	0.3125

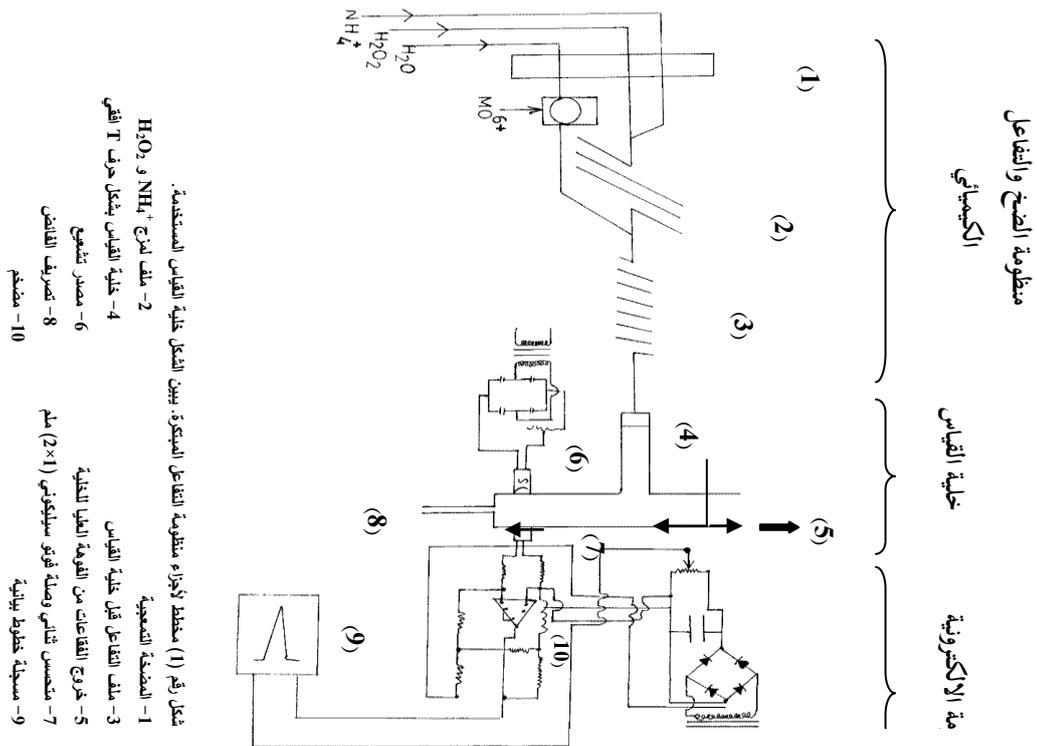
		0.9372		0.0010	1.400	1.3829	Low alloy steel (S ₁)	تقليدية
	39	2.9098	4.3	0.0016	2.3600	2.4272	Ni-Cr-Mo steel (S ₂)	تقليدية

المناقشة

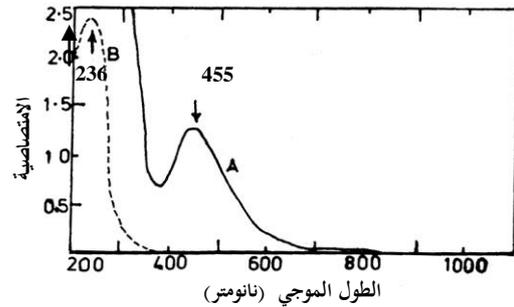
تم استخدام منظومة متطورة مبتكرة محلياً ضمن تقنية الحقن الجرياني المستمر لإيجاد الظروف الفضلى من المتغيرات الفيزيائية والكيميائية لتكوين مركبات البيروكسي للموليبدنوم(VI) بلون احمر بني فاتح لنظام: محلول الامونيا-بيروكسيد الهيدروجين-موليبدنوم(VI) لتقدير الموليبدنوم السداسي بحساسية

وانتقائية عالية مقارنة بالطرق التقليدية بالإضافة الى اجراء تطبيقات لهذه المنظومة في السبائك وبدرجة عالية من الدقة والسرعة (بضعة دقائق).

تعد المنظومة المبتكرة الصغيرة الحجم بديلاً للمطياف الضوئي وبكفاءة ممتازة من خلال النتائج المستحصلة.

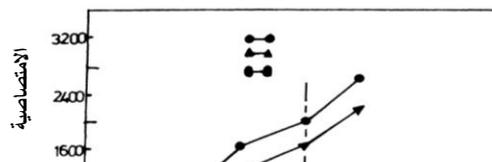


75 مكغم.مل⁻¹
50 مكغم.مل⁻¹
25 مكغم.مل⁻¹

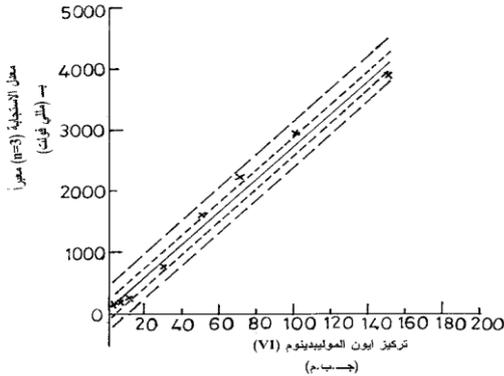


شكل رقم (2): طيف الامتصاص الناتج من تفاعل الامونيا (4 مولاري) - بيروكسيد الهيدروجين (1.25 مولاري) - الموليبدنوم السداسي (1000 مكغم.مل⁻¹).
A - في نفس لحظة القياس (—).
B - بعد عشرين دقيقة (----)

شكل رقم (3) تغير معدل الاستجابة معبرة بـ مللي فولت مقابل تغير حجم الأنموذج (مايكرو لتر) لكل تركيز محقن من Mo6+ ويتراكيز مثلئى للمواد المتممة للتفاعل NH₄⁺



شكل رقم (A-6) تغير معدل الاستجابة معبرة بـ مللي فولت مقابل تغير تركيز Mo^{6+} (ج.ب.م) عند الظروف المثلى للمواد المتممة للتفاعل بتقنية FIA (المنظومة المبتكرة)



شكل رقم (4) تغير معدل الاستجابة معبرة بـ مللي فولت مقابل تغير الزمن (ثانية) عند نموذج محقق من Mo(VI) بحجم 68 ملل علم، خط التنازل الناقل

المعادلة الخطية $y = 91.4 + 27.04 [\text{Mo}^{6+}]$ وتظهر توزيع الانحراف المتبقي $S_{y/x}$ لتفاعل $\text{Mo}^{6+} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{NH}_4^+$ بتقنية FIA (المنظومة المبتكرة)

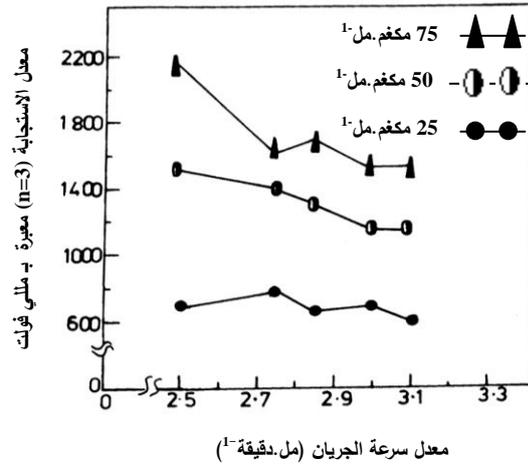
References

- 1- Zolotov, Y.A., Shpigun, O.A. & Bub Chikova, L.A., (1983), "Ion-Chromatographic Separation and Determination of Selenium, Arsenic, Molybdenum, Tungsten and Chromium as their Oxaannios", Fresenius Z. Anal. Chem., 316:8-12.
- 2- Agrawal, G.L. & Shrivastava, K.A., (1991), "Kinetic Studies of Catalyzed hydrogen peroxide oxidation of dimethyl sulphoxide by sodium molybdate, oxidation communications", Anal. Chem., 14 (4): 237-242.
- 3- Bard A. J., Parson R. & Jordan J., (1985), "Standard Potentials in Aqueous Solution", Marcel Dekker, New York, 480-488.
- 4- Mellor J.W. & Longmans, (1959), "Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", 512-518.
- 5- Mitchell P.C.H., (1990), "In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th Ed., A16:675-682.
- 6- Tsigdinos G. & Moh. G., (1978), "Topics Current Chemistry Aspects of Molybdenum and Related Chemistry", Berlin Heidelberg, New York, 353:78-79.

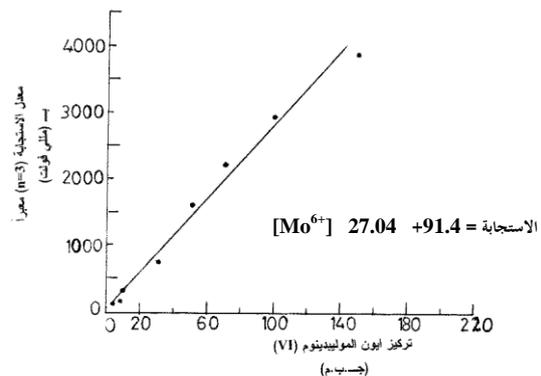
FIA بتقنية H_2O_2 (0.25 مولاري) و (1.25 مولاري) بتقنية FIA (المنظومة المبتكرة)

الاستجابة المخزنة y^{\wedge} (—)
 $y^{\wedge} \pm S_{y/x}$ (.....)
 $y^{\wedge} \pm 2S_{y/x}$ (---)

شكل رقم (4) تغير معدل الاستجابة معبرة بـ مللي فولت مقابل تغير الزمن (ثانية) عند نموذج محقق من Mo(VI) بحجم 68 ملل علم، خط التنازل الناقل



شكل رقم (5) تغير معدل الاستجابة معبرة بـ مللي فولت مقابل معدل سرعة الجريان (مل.دقيقة⁻¹) عند تراكيز متغيرة من Mo(VI) وعند الظروف المثلى



- and Tungsten*", Pergamon Press, Oxford, New York, 47: 6-10.
- 17- Sawyer D. T., Heineman W. R. & Beebe J. M., (1989), "*Chemistry Experiments for Instrumental Methods*", Wiley, New York, 272-274.
- 18- Christian G. D. (1980). "*Analytical Chemistry*", 3rd Ed., Wiley, New York, 411-420.
- 19- Towns, T.G., (1986), "*Determination of aqueous phosphate by ascorbic acid reduction of phosphomolybdic acid*", Anal. Chem., 58:223-229.
- 20- Salinas, F., Berzas Nevado, J.J. & Acedo Valenzuela, M.I., (1985), "*Extractive-Spectrophotometric determination of molybdenum as an ion-association complex with thiocyanate and adogen*", Talanta, 32(1):63-65.
- 21- Alary J., Esclossan J. & Vandaele J., (1986), "*Determination of molybdenum in steels differential-pulse polarography of the 8-hydroxyquinoline -Molybdenum (VI) complex*", Analyst, 111:593-595.
- 22- Magyar B. & Wunderli S., (1985), "*Polarographic determination of nanomolar concentration of molybdenum (VI)*", Micro. Chim. Acta., 111:223-237.
- 23- Hagedoorn P. L., Herman P., Leeuwen P. V. & Hagen W. R., (2001), "*Electro analytical determination of tungsten and molybdenum in proteins*", Analytical Biochemistry, 297(1): 71-78.
- 24- Flaschka H. A. & Barnard A. J., (1967), "*Chelates in Analytical Chemistry*", MerceL Dekker, Inc., New York, 1:283-288.
- 25- Barakat, S.A. & Mahmoud, T.Y., (2003), "*Determination of molybdenum by flow injection analysis*", Acta Chim. Slov., 50:799-806.
- 26- Mann C. K., Vickers T. J. & Gulick W. M., (1974), "*Instrumental Analysis*", Harper and Row, New York, 3:80-90.
- 7- Weast R. C. & Astle M. J., (1979), "*C.R.C Handbook of Chemistry and Physics*", 59th Ed., CRC press Florida, 36:8-10.
- 8- Bae, Z.U., Lee, S-H. & Sang, H.L., (1995), "*Multi-Element trace analysis in molybdenum matrix by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*", Chem. Soc., 16:748-754.
- 9- Marczenko Z., (1976), "*Spectrophotometric determination of elements*", Collhouse, England, New York, 213-218.
- 10- Campillo, N., Vias, P., Jerez, I-A. & Hern, M., (2002), "*Determination of vanadium, molybdenum and chromium in soils, sediments and sludges by electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction*", J. Anal. At. Spectrom., 17(10):1429-1433.
- 11- Gunion, R.F., Dixon-Warren, S.J. & Lineberger, W.C., (1996), "*Ultraviolet photoelectron spectroscopy of molybdenum and molybdenum monoxide anions*", J. Chem. Phys., 104(5):1765-1773.
- 12- Rollinson C. L., (1975), "*The chemistry of Chromium Molybdenum and Tungsten*", Pergamon Press, Oxford, New York, 706-710.
- 13- Cotton F. A. & Wilkinson G., (1978), "*Basic Inorganic Chemistry*", Willy Eastern limited, 424-428.
- 14- Knonova O. N., Kachin S. V., Chaikovs Kaya A. E., Kholmogorov A. G. & Kalyakina O., (2004), "*Sorption Preconcentration and determination of molybdenum (VI) by diffuse reflection spectroscopy*", Turk J. Chem., 28, 193-202.
- 15- Keyes, W. R. & Turnlund, J.R., (2002), "*Determination of molybdenum and enriched Mo stable isotope concentrations in human blood plasma by isotope dilution ICP-MS*", Anal. Chem., 17(9):1153-1156.
- 16- Elwell W. T. & Wood D. F., (1971), "*Analytical Chemistry of Molybdenum*

points through optical fibers in a completely newly designed cell", Ph.D. Thesis, University of Baghdad.

29- Miller J. C. & Miller J. N., (1988), "*Statistics for Analytical Chemistry*", 2nd Ed., John Wiley & Sons N.Y., 114:4-30.

30- Book S. A., (1978), "*Essential of Statistic*", McGraw-Hill Book Company, 3:18-23.

27- Muhamad Ali Y. H., (2006), "*New Method for the on-line determination of molybdenum via new microphotometric home mode instrument, using light emitting diode as a variable intensity radiat source with aminiture photosilicone diode detector*", M.Sc., Thesis, University of Baghdad.

28- Turkie N. S., (2006), "*New mode for the study of chemiluminescence reactions by tracking via multidetection*

New Method for the On-Line Determination of Molybdenum Via New Microphotometric Home Mode Instrument, Using Hight Emitting Diode as a Variable Intensity Radiant Source with a Miniture Photosilicone Diode Detector for System: Molybdenum(VI)-Hydrogen Peroxide-Ammonium Solution

*Issam M.A. Shakir**

*Nagam S. Turkie***

*Yasmeen H. Muhamad****

*Professor Dr. chemistry department-college of science university of Baghdad-Baghdad – Iraq.

**Assistant Professor Dr. chemistry department-college of science university of Baghdad-Baghdad – Iraq.

*** Assistant lecturer chemistry department-college of science university of Baghdad-Baghdad – Iraq.

Abstract

This research work aims to the determination of molybdenum (VI) ion via the formation of peroxy molybdenum compounds which has red-brown colour with absorbance wave length at 455nm for the system of ammonia solution-hydrogen peroxide-molybdenum (VI) using a completely newly developed microphotometer based on the ON-Line measurement. Variation of responses expressed in millivolt. A correlation coefficient of 0.9925 for the range of 2.5-150 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ with percentage linearity of 98.50%. A detection limit of 0.25 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ was obtained. All physical and chemical variable were optimized interferences of cation and anion were studied classical method of measurement were done and compared well with newly on-line measurements. Application for the use of developed method on alloy samples, using standard addition method and agreed quite well.