

طريقة جديدة لتقدير الموليبدنيوم (VI) بتقنية الحقن الجرياني باستهلاك  
الايوكسجين المتحرر من تفاعل محلول الامونيا-بيروكسيد الهيدروجين -  
موليبدنيوم (VI) وبوجود البايروكالكول

عصام محمد علي شاكر\* ياسمين حكمت محمد علي\* نغم شاكر تركي\*

تاريخ قبول النشر 2008/5/3

### الخلاصة

يهدفُ البحث الى دراسة واحد من التفاعلات الاكثر صعوبة في التقدير بفعل التغير المستمر والسريع لمكونات الناتج المتكون والمواد المتممة للتفاعل اذ ان فعل الموليبدنيوم (VI) يسهمُ في تكسير وتجزئة بيروكسيد الهيدروجين في الوسط القاعدي من الامونيا وهذا معناه تكوّن مستمر لغاز الاوكسجين الذي يسببُ وبشكلٍ مستمر اعاقا في عملية القياس وعلى هذا الاساس تم استخدام البايروكالكول لاستهلاك الاوكسجين المتحرر والحصول على استجابات نقية خالية من التشويش بناءً على ذلك قدر الموليبدنيوم باستخدام منظومة الحقن الجرياني عند طول موجي يبلغ 480 nm وتم الحصول على منحنى معايرة بمدى خطي 4-100 مكغم.مل<sup>-1</sup> و  $r = 0.9990$  وبخطية ( $r^2 = 99.8\%$ ) (او 4-300 مكغم.مل<sup>-1</sup> و  $r = 0.9717$  وخطية ( $r^2 = 94.43$ ). اما حدود الكشف فبلغت 3.5 مكغم.مل<sup>-1</sup>. تمت دراسة تأثير الايونات الدخيلة الموجبة والسالبة وقد ازيل تأثيرها باستخدام مبادلات ايونية او عملية فصل الموليبدنيوم (VI) بوساطة الترسيب عن الايونات الدخيلية. طُبّق النظام:  $\text{Mo(VI)-H}_2\text{O}_2\text{-NH}_4^+$  بايروكالكول لتقدير كل من البايروكالكول وكان منحنى المعايرة يمتدُ من (4-40) مكغم.مل<sup>-1</sup> و  $r = 0.9878$  عند  $\lambda_{\text{max}} = 480$  nm وحدود الكشف 80 مايكرومول.لتر<sup>-1</sup> وعلى بيروكسيد الهيدروجين ويمتدُ منحنى المعايرة 0.1-5 مول.لتر<sup>-1</sup> و  $r = 0.9788$  عند  $\lambda_{\text{max}} = 480$  nm وحدود الكشف 50 ملي مول.لتر<sup>-1</sup>. تم تكرار كل قياس ثلاث مرات متتالية بقيم للانحراف القياسي النسبي المتوي تقتربُ من الصفر ( $\%RSD > 1\%$ ).

### المقدمة

وكذلك مع الهالوجينات والفسفور والزرنيخ وتكون هذه المركبات مستقرة [2و3].  
يوجدُ الموليبدنيوم في الطبيعة مخلوطاً مع خامات الكرافيت والرصاص ويمكن الحصول عليه بصورة رئيسة من كبريتيد الموليبدنيوم  $(\text{MoS}_2)$  [4] ومن الخامات الشائعة له [5]. يستخدمُ ثاني كبريتيد الموليبدنيوم (كمادة شحم التزليق) لحماية النفط ومولبيدات الصوديوم اللامائية في صناعة السماد المجفف [6-7]، واوكسيد الموليبدنيك كمصدر للموليبدنيوم في الحديد [8]. اما عن اهمية

يُعد الموليبدنيوم احد العناصر الانتقالية ويمتلك حالات اكسدة مختلفة من -2 الى +6 وتعطي حالات الاكسدة الواطنة صفات قاعدية كما في مركباته العضوية المعدنية اما حالات الاكسدة العالية فتعطي صفات حامضية وتعد حالة التاكسد (+6) اكثر حالاته استقراراً [1]. ويكُون الموليبدنيوم في حالات التاكسد العالية (+3 الى +6) عدداً كبيراً من المعقدات مع الاوكسجين والنتروجين

\* قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة بغداد/ العراق-بغداد

المولبيدينيوم (VI) فيها كعاملٍ مساعد يسهم في تكسير وتجزئة بيروكسيد الهيدروجين والتحرر المستمر لغاز الاوكسجين الذي يسبب اعاقه في قياس الامتصاصية بشكلٍ صحيحٍ لذلك تم ادخال البايروكالكول للتغلب على الاضطرابات التي تحصل قبل القياس في خلية الامتصاص وذلك بعد ان تم تصميم نظام الحقن الجرياني وبخليا للقياس مصممة محلياً.

### الجزء العملي

#### المواد الكيميائية المستخدمة

مولبيدات الامونيوم (1000 مكغم.مل<sup>-1</sup>) بهيئة  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$  باذابة 1.8402 غم.لتر<sup>-1</sup> وبيروكسيد الهيدروجين (2 مول.لتر<sup>-1</sup>) شركة Solvay ومحلول الامونيا (2 مول.لتر<sup>-1</sup>) بهيئة  $NH_4OH$  باخذ 150.38 مل من الامونيا المركزة (13.3 مول.لتر<sup>-1</sup>، شركة BDH) ويكمل الى 1 لتر بالماء المقطر، والبايروكالكول (0.5 مول.لتر<sup>-1</sup>) باذابة 6.303 غم/100 مل ماء مقطر (يحضر قبل الاستخدام بفترة زمنية قليلة)، اما الايونات الدخيلة الموجبة بتركيز 1000 مكغم.مل<sup>-1</sup>:  
 $Co(II)$ : 4.93830 غم/لتر من  
 $(BDH)Co(NO_3)_2.6H_2O$  و  $Mn(II)$  باذابة  
 1.1422 غم/250 مل من  $Mn(NO_3)_2.4H_2O$   
 (Fluka A.G) و  $Fe(II)$  باذابة 1.7543 غم/250 مل من  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$   
 (Tokyo) و  $Cu(II)$  من اذابة 1.90116 غم/500 مل من  $Cu(NO_3)_2.3H_2O$  (BDH) و  $Ni(II)$  اذابة 2.47708 غم/500 مل من  $Ni(NO_3)_2.6H_2O$  (BDH) و  $Fe(III)$  اذابة 3.617025 غم/500 مل من (Fluka A.G) و  $V(V)$  اذابة 3.5705 غم/1000 مل من  $V_2O_5$  (Merck) و  $Al(III)$  اذابة 3.4797 غم/250 مل  $Al(NO_3)_3.9H_2O$

المولبيدينيوم للكائنات الحية فهو ضروري للانسان والحيوان والنبات [9 و 10] وهناك العديد من الطرائق لتقدير المولبيدينيوم منها: الطيفية [11] والكهربائية [12] ومطيافية بلازما الحث المقترن بمطيافية الانبعاث الذري [13] فضلاً عن تقنية الحقن الجرياني المستمر المقترنة بالطرائق الطيفية [14 و 15].

يمتاز المولبيدينيوم بتكوينه مركبات مختلفة عند تفاعله مع بيروكسيد الهيدروجين [16]، وتعد مركبات البيروكسي للمولبيدينيوم غير مستقرة وتتفكك عند التسخين وناتج التفكك هو ايون المولبيديت  $MoO_4^{2-}$  [17]، فضلاً عن ذلك تم اجراء العديد من التجارب لمتابعة سير تفاعل المولبيدينيوم (VI) مع بيروكسيد الهيدروجين في الوسط الحامضي والقاعدي ولوحظ تكون مركب اصفر اللون مستقر في الاوساط الحامضية لنظام:  $Mo(VI)-H_2O_2$  و  $H_3O^+$  والمتعادلة اما الاوساط القاعدية (هيدروكسيد الصوديوم ومحلول الامونيا) فتكون مركباً بلون احمر بني [18] غير مستقر مع تحرر فقاعات مستمرة من غاز الاوكسجين الى ان يتفكك المركب بمدة قليلة ويختفي اللون مما يؤدي الى عدم امكانية دراسة تاثير شدة الشعاع الساقط والتضخيم وبالتالي الاستجابة المستحصلة لذلك تمت معالجة هذا الامر مسبقاً [18] بادخال تصميم خلال منظومة الحقن الجرياني لازالة الفقاعات قبل الوصول الى خلية الامتصاص، اما في البحث الحالي فقد تم استخدام جزيئة البايروكالكول لاستهلاك غاز الاوكسجين المتحرر من نظام  $Mo(VI)-H_2O_2-NH_4^+$  للحصول على استجابات واضحة وبالاقتزان مع تقنية الحقن الجرياني المستمر [19] لما تمتاز به من سرعة وتطابقية في القياس وقلّة الكلفة. وبناءً على ذلك يهدفُ البحث الى دراسة واحد من اكثر التفاعلات تعقيداً، التقدير بفعل التغيير المستمر والسريع للفصائل الملونة المتكونة، التي يكون

لتكبير الاشارة والتصفير، جهاز قراءة رقمي ضمن المدى (200 مللي فولت-200 فولت) صيني المنشأ موديل DT-830، جهاز مسجل الخطوط البيانية الماني المنشأ نوع Siemens، جهاز Kompensograph موديل C1032، جهاز المطياف اللوني من نوع UV-160 ياباني المنشأ (Shimadzu).

#### طريقة العمل:

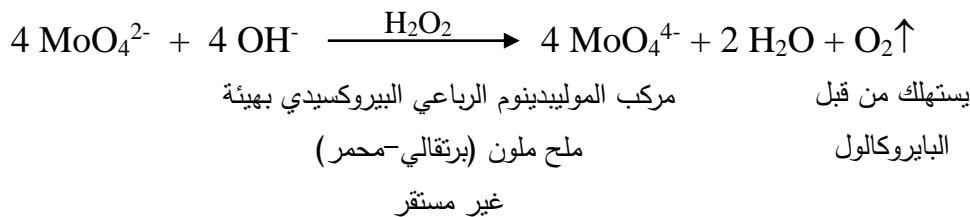
تبين من خلال التجارب التمهيديّة بالاسلوب التقليدي للقياس الطيفي، ان كلاً من الوسط القاعدي وتسلسل الاضافة والزمن لها تاثير كبير على التفاعل لتقدير الموليبيدينوم (VI) لذا تم مراعاة هذا الجانب في اثناء تصميم منظومة التفاعل وطريقة العمل المقترحة، وعلى هذا الاساس تم بناء المنظومة طبقاً لمتطلبات التفاعل وعلى وفق ما موضح في الشكل رقم (1) والتي تتكون من ثلاثة خطوط: الخط الاول يجهز بمحلول الامونيا (0.25 مول.لتر<sup>-1</sup>) والثاني بمحلول بيروكسيد الهيدروجين (1.25 مول.لتر<sup>-1</sup>) اذ يلتقي كلا الخطان في ملف المزج (حجم 0.34 سم<sup>3</sup>) قبل التقائهما بالخط الثالث الذي يمثل التيار الناقل (البايروكالكول 0.87% (v/w)) للانموذج المحقن بحجم (100 مايكرو لتر) من الموليبيدينوم (VI)، ثم يلتقي محلول المزج (بيروكسيد الهيدروجين ومحلول الامونيا) مع التيار الناقل من الموليبيدينوم (VI) في ملف التفاعل (ملف زجاجي بحجم 1.04 سم<sup>3</sup>) وفيه يتم التفاعل والحصول على مقطع ملون (برتقالي-حممر) ومن المتوقع ان الموليبيدينوم (VI) يسهم في تكسير وتجزئة بيروكسيد الهيدروجين في الاوساط القاعدية وتكوين الفصيلة الملونة لاملاح الموليبيدينوم (18) مصحوباً بتحرير فقاعات بكمية كبيرة وبشكل مستمر التي يتم استهلاكها بوساطة البايروكالكول قبل المرور امام المتحسس مؤدياً الى الحصول على استجابة واضحة وحادة ونقية وخالية من

(BDH) و Bi(III) اذابة 0.5803 غم/250مل من Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O (BDH) و Cd(II) اذابة 0.6860 غم/250 مل من (BDH) Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O اما الايونات السالبة بتركيز 1000 مكغم.مل<sup>-1</sup> (شركة BDH)، MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>، باذابة 0.3310 غم/250 مل من KMnO<sub>4</sub> و NO<sub>3</sub><sup>-</sup> اذابة 0.81534 غم/500مل من KNO<sub>3</sub> و NO<sub>2</sub><sup>-</sup> اذابة 0.4624 غم/250مل من KNO<sub>2</sub> و IO<sub>3</sub><sup>-</sup> باذابة 0.61177 غم/500 مل من KIO<sub>3</sub> و Cl<sup>-</sup> اذابة 1.05146 غم/500مل من KCl و BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> اذابة 0.326447 غم/250 مل من KBrO<sub>3</sub> و Br<sup>-</sup> اذابة 0.74459 غم/500 مل من KBr و Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> اذابة 0.68103 غم/500 مل من K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> و CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> اذابة 0.41856 غم/250مل من K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> و SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> اذابة 0.73932 غم/500 مل من Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. اما راتنج التبادل للايونات الموجبة نوع Strong cation exchange Amberlite resin IR-120(Na<sup>+</sup>).

#### الاجهزة المستخدمة:

مضخة تمعجية فرنسية الصنع (Minipuls Gilson)، خلية الجريان العابر وتمثل خلية القياس وطول المسار 2 ملم (شركة L.K.B)، انابيب ناقلة للمواد المتممة للتفاعل مصنوعة من التفلون واخرى من متعدد البروبلين او التفلون باقطار داخلية (0.5 و 1) ملم، صمام الحقن لادخال الانموذج من الحديد المقاوم للصدأ (Reodyne-كاليفورنيا)، ملفات زجاجية ذات اقطار داخلية 2 ملم واطوال مختلفة، منظومة الكترونية: وحدة القياس (متحسس الكتروني من صنف ثنائي وصلة سليكوني (1×2)ملم، مصدر اشعاع باعث للضوء في المنطقة المرئية (ثنائي وصلة باعث L.E.D. ذي قمة انبعاث عند 480 نانومتر (صنعت الدائرة محلياً)، مضخم الكتروني

التشويش ويمكنُ توضيحُ معادلة التفاعل المقترحة [20] بالاتي:

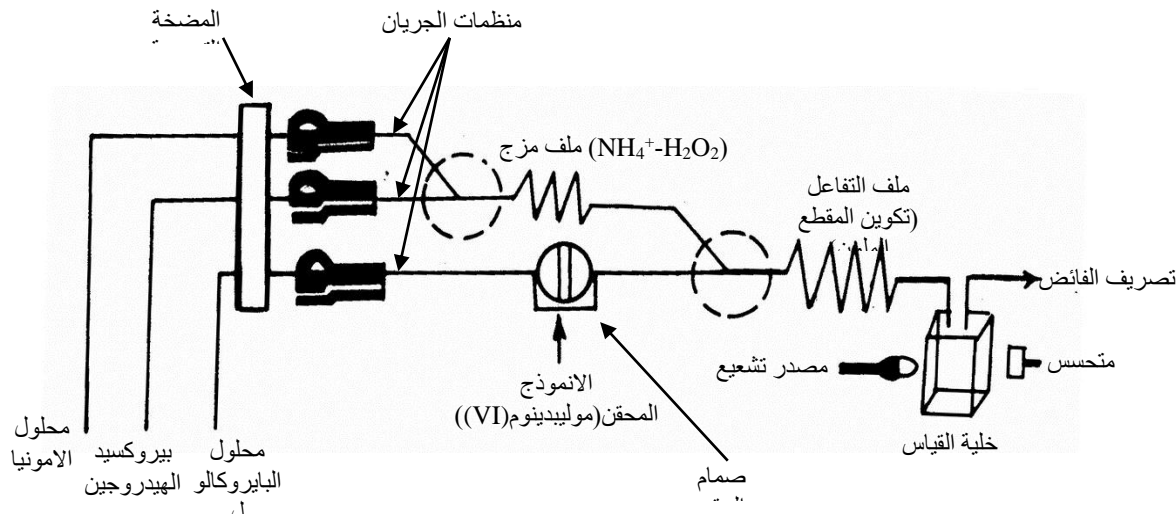


## النتائج والمناقشة

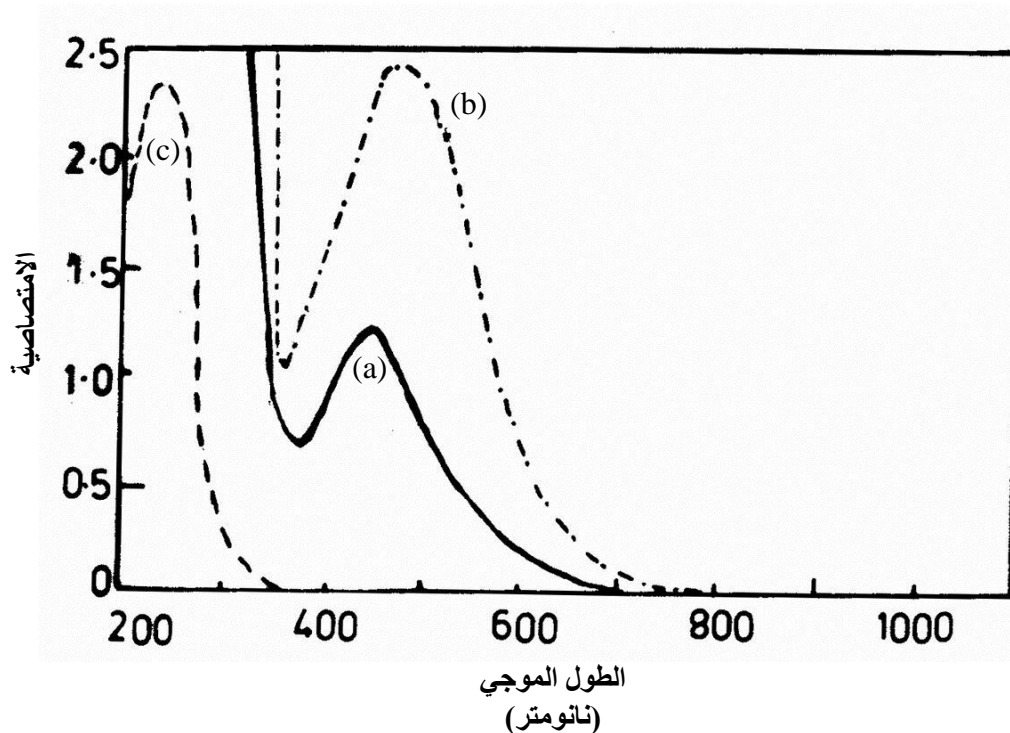
### - الدراسة الطيفية:

باستخدام التراكيز التجريبية لمحلول الامونيا (0.25 مول.لتر<sup>-1</sup>) وبيروكسيد الهيدروجين (1.25 مول.لتر<sup>-1</sup>) وموليبيدينيوم(VI) (50 مكغم.مل<sup>-1</sup>) وبايروكالكول (0.87% (v/w)) تم اجراء مسح طيفي للمواد المتفاعلة والنتيجة من التفاعل كافة ومن النتائج المستحصلة تبين ان اطياف الامتصاص لنظام: امونيا-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-

موليبيدينيوم(VI) ونظام: امونيا-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-موليبيدينيوم(VI)-بايروكالكول كما في الشكل رقم (2) وبوجود البايروكالكول تم استهلاك غاز الاوكسجين المتحرر والازاحة نحو اطوال موجية اطول بفعل ازاحة الاضطرابات المحيطة بالفصيلة الملونة وبالتالي زيادة الامتصاصية، وعلى هذا الاساس تم اختيار الطول الموجي 480 نانومتر لدراسة الظروف الفضلى لتقدير الموليبيدينيوم(VI) بوجود البايروكالكول.



شكل رقم(1): مخطط لاجراء منظومة التفاعل لنظام: امونيا-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-موليبيدينيوم(VI)-بايروكالكول وعند حجم لانموذج محقن 100 مايكرو لتر وزمن حقن 35 ثانية وسرعة جريان 1.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup> لمحلول الامونيا وبيروكسيد الهيدروجين و0.8 مل.دقيقة<sup>-1</sup> للتيار الحامل (البايروكالكول)



شكل رقم (2): طيف الامتصاص الناتج من تفاعل: الامونيا (0.25 مول. لتر<sup>-1</sup>) - بيروكسيد الهيدروجين (1.25 مول. لتر<sup>-1</sup>) - موليبدنوم (VI) (50 مكغم. مل<sup>-1</sup>) - بايروكالكول (0.87 % (w/v))  
 a : طيف الامتصاص لنظام:  $\text{Mo(VI)-H}_2\text{O}_2\text{-NH}_4^+$  .  $\lambda_{\text{max}} = 450$  نم.  
 b : طيف الامتصاص لنظام:  $\text{Mo(VI)-H}_2\text{O}_2\text{-NH}_4^+$  - بايروكالكول.  $\lambda_{\text{max}} = 480$  نم.  
 c : طيف الامتصاص بعد مرور 15 دقيقة لنظام:  $\text{Mo(IV)-H}_2\text{O}_2\text{-NH}_4^+$  - بايروكالكول.

كما ان عملية التخفيف لاي نظام قد تؤدي الى التحلل المائي للمعقد المتكون او الى تفككه.

موضح في الجدول رقم (1) وقد اعتمد مبدأ العشوائية في الاختيار للحصول على التراكيز وبحسب ما موضح في الجدول رقم (1) فضلاً عن تراكيز اخرى للمواد المتممة للتفاعل (الجزء المضلل) للحصول على الجدول رقم (2) وقد تم استخدام تراكيز تجريبية للموليبدنوم (VI) (10 و 25 و 50) مكغم. مل<sup>-1</sup> الذي يصف تركيب المواد المستخدمة والاستجابات المستحصلة.

الظروف الفضلى لنظام: بايروكالكول - موليبدنوم (VI) - بيروكسيد الهيدروجين - امونيا

-المتغيرات الكيميائية

لتحديد التراكيز الفضلى للمواد المتممة للتفاعل لنظام:  $\text{Mo(VI)-H}_2\text{O}_2\text{-NH}_4^+$  - بايروكالكول تم تحضير سلسلة من المحاليل بتراكيز عشوائية وبزيادة تدريجية منتظمة لكل مادة وكما

جدول رقم (1): التغيير في تراكيز المواد المتممة للتفاعل بزيادة تدريجية منتظمة للحصول على التراكيز الفضلى (عشوائياً)

البايروكالكول (v/w) %	بيروكسيد الهيدروجين مول.لتر <sup>-1</sup>	الامونيا مول.لتر <sup>-1</sup>
0	0	0
0.125	0.25	0.05
0.25	0.5	0.1
0.5	0.75	0.15
0.75	1.0	0.2
0.87	1.25	0.25
1.0	1.5	0.3

جدول رقم (2): تأثير التغيير في تراكيز المواد المتممة للتفاعل على ارتفاع الاستجابة ولتراكيز متغيرة للمولبيدينيوم (VI)

الفرق بين الاستجابة (mV) لتراكيز (10 و 50) مكغم.مل <sup>-1</sup>	مولبيدينيوم (VI) (مكغم.مل <sup>-1</sup> )			بايروكالكول % (v/w)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> مول.لتر <sup>-1</sup>	الامونيا مول.لتر <sup>-1</sup>	رقم المجموعة
	50	25	10				
120	170	128	50	1	0.75	0	1
0	0	0	0	0	0.75	0.3	2
166	230	174	64	1	0	0.3	3
0	0	0	0	0	1.5	0	4
240	320	180	80	0.25	0.5	0.1	5
352	440	228	88	0.75	1	0.2	6
402	528	296	126	0.87	1.25	0.25	7

الاستجابة مؤدياً الى تحسين حدود الكشف بالتوجه نحو تراكيز واطئة كما مبين في المجموعة المختارة (5 و 6 و 7) مما يدل على ضرورة استخدام تراكيز معينة من كل مادة متممة للتفاعل دون الاستغناء عن أي مادة ولوحظ ان المجموعة (7) هي التي تمثل التراكيز الفضلى المختارة للمواد المتممة للتفاعل لانها سجلت اعلى استجابة للتراكيز المختارة من المولبيدينيوم (VI) كافة، ومن غير

يمكن الاستنتاج من الجدول رقم (2): ان وجود البايروكالكول اساسي في التفاعل لاستهلاك غاز الاوكسجين المتحرر من نظام: مولبيدينيوم (VI)-بيروكسيد الهيدروجين-امونيا وفي حالة عدم وجوده فان المتحسس لم يعط أي استجابة كما في المجموعة المختارة (2 و 4)، فضلاً عن الامونيا وبيروكسيد الهيدروجين التي يعد وجودها ضروري واساسي ويساعد على زيادة ارتفاع

حقن متغيرة (5 و 10 و 15 و 20 و 25 و 30 و 35 و 40 و 45) ثانية تم الحصول على الشكل رقم (4) ويلاحظ زيادة ارتفاع الاستجابة مع زيادة زمن الحقن وصولاً الى 35 ثانية ثم يعقبها نقصان في الاستجابة وقد يعزى ذلك الى ان اطالة زمن الحقن واستمرار مرور التيار الناقل خلال صمام الحقن يؤدي الى بطئ في سرعة الجريان وزيادة تأثير المتغيرات الفيزيائية (التخفيف والتشتت بفعل التنافذ والحمل) والمتغيرات الكيميائية (استهلاك المواد المتممة للتفاعل وانحلال الفصائل الملونة والماصة للضوء الساقط) كافة مما ادى الى انخفاض الاستجابة، وعلى هذا الاساس تم تثبيت 35 ثانية كافضل زمن حقن.

#### - سرعة الجريان

باستخدام التراكيز الفضلى للمواد المتممة للتفاعل والمنظومة المصممة (شكل رقم (1)) تم دراسة تأثير التغير في سرعة الجريان على الاستجابة عند انموذج محقن للمولبيدينيوم (VI) بحجم 100 مايكرو لتر وتركيز 25 مكغم.مل<sup>-1</sup> من خلال التحكم بمنظمات الجريان المربوطة قبل صمام الحقن ولوحظ زيادة الاستجابة مع زيادة سرعة الجريان (شكل رقم (5)) بفعل التقليل من تأثير المتغيرات الفيزيائية المتمثلة بالتخفيف والتشتت بفعل التنافذ والحمل والمتغيرات الكيميائية (استهلاك المواد المتممة للتفاعل وانحلال الفصائل الملونة) كافة وصولاً الى 1.2 مل/دقيقة فيما يخص خطي بيروكسيد الهيدروجين والامونيا (شكل رقم (A-5)) و 0.8 مل/دقيقة للتيار الناقل (شكل رقم (B-5)) ثم يعقبه انخفاض في مقدار الاستجابة مع زيادة سرعة الجريان بفعل عدم اكتمال واتمام التفاعل عند الوصول الى خلية الامتصاص مما يؤدي الى مرور بعض المواد المتفاعلة من دون اتمام التفاعل لذلك ينخفض ارتفاع الاستجابة عند السرعة العالية.

الممكن التعامل مع تراكيز اعلى للمواد المتممة للتفاعل بفعل تحرر كمية كبيرة من الفقاعات لايمكن السيطرة عليها مما يؤدي الى تكوين استجابات غير منتظمة ويقوم مشوهة.

#### - المتغيرات الفيزيائية

##### - حجم الانموذج:

تم اخذ وصلات انموذج متغيرة الاحجام (24 و 38 و 58 و 65 و 100 و 130) مايكرو لتر ويتراكيز فضلى للمواد المتممة لتكوين الفصيلة الملونة: الامونيا (0.25 مول.لتر<sup>-1</sup>) - بيروكسيد الهيدروجين (1.25 مول.لتر<sup>-1</sup>) - مولبيدينيوم (VI) (50 مكغم.مل<sup>-1</sup>) - بايروكوالول (0.87%) ولوحظ زيادة ارتفاع الاستجابة مع زيادة حجم الانموذج بفعل الزيادة في الجزء المركزي للمقطع الملون على حساب نقصان مناطق التشتت المحيطة به مما يزيد من الامتصاصية وبالتالي الزيادة في ارتفاع الاستجابة ويقوم حادة ومنتظمة، ولوحظ عند حجوم اكبر من 100 مايكرو لتر انه تم الحصول على استجابات بارتفاعات منخفضة وقد يعزى ذلك الى ان زيادة حجم المولبيدينيوم (VI) يزيد من كثافة اللون (برتقالي-حمر) والذي يحجب جزء من شدة الضوء النافذ الى المتحسس بفعل تأثير المرشح الداخلي وكما موضح في الشكل رقم (3) بناءً على ذلك تم اختيار 100 مايكرو لتر كافضل حجم لانموذج محقن.

##### - زمن الحقن

باستخدام المنظومة (شكل رقم (1)) تم اجراء الدراسة لتبيان الزمن الضروري لابقاء صمام الحقن في حالة الارسال لاتمام خروج مقطع الانموذج باكماله من صمام الحقن، واستناداً الى تراكيز المواد المتممة للتفاعل التي تم اختيارها وعند تركيز لانموذج محقن 25 مكغم.مل<sup>-1</sup> من المولبيدينيوم (VI) وحجم 100 مايكرو لتر وازمان

## تغيير حجم ملف التفاعل

باستخدام منظومة التفاعل (شكل رقم (1))  
 لنظام تقدير الموليبيدينوم: امونيا (0.25 مول.لتر<sup>-1</sup>)  
<sup>1</sup>- بيروكسيد الهيدروجين (1.25 مول.لتر<sup>-1</sup>)  
 موليبيدينوم(VI) (25 مكغم.لتر<sup>-1</sup>) -بايروكوالول  
 (0.87% (v/w)) وحجم الانموذج المحقن 100  
 مايكرو لتر وملفات بابعاد متغيرة لاتمام التفاعل تم  
 الحصول على النتائج المدونة في جدول رقم (3).

جدول رقم(3): تأثير التغيير في ابعاد ملف التفاعل على ارتفاع الاستجابة لنظام:

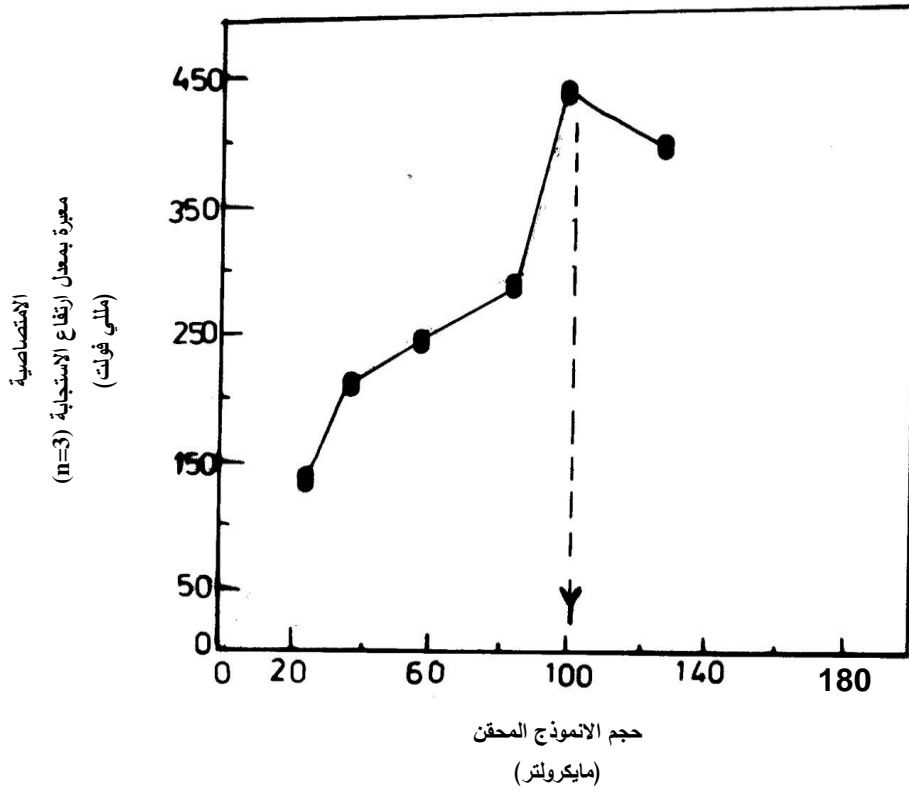


R.S.D%	$\sigma_{n-1}$	ارتفاع الاستجابة $\bar{y}$ $3=n-l$ (مللي فولت)	حجم المحلول في ملف التفاعل (مل)	ابعاد ملف التفاعل (قطر الملف*طوله) سم <sup>3</sup>
3.07	5.38	175	-	بدون ملف
0.13	0.53	413	1.04	33.15×0.2
0.79	1.99	250	8.11	41.3×0.5
1.31	3.45	264	36.58	46.6×1.00
1.56	3.99	255	72.06	40.8×1.5

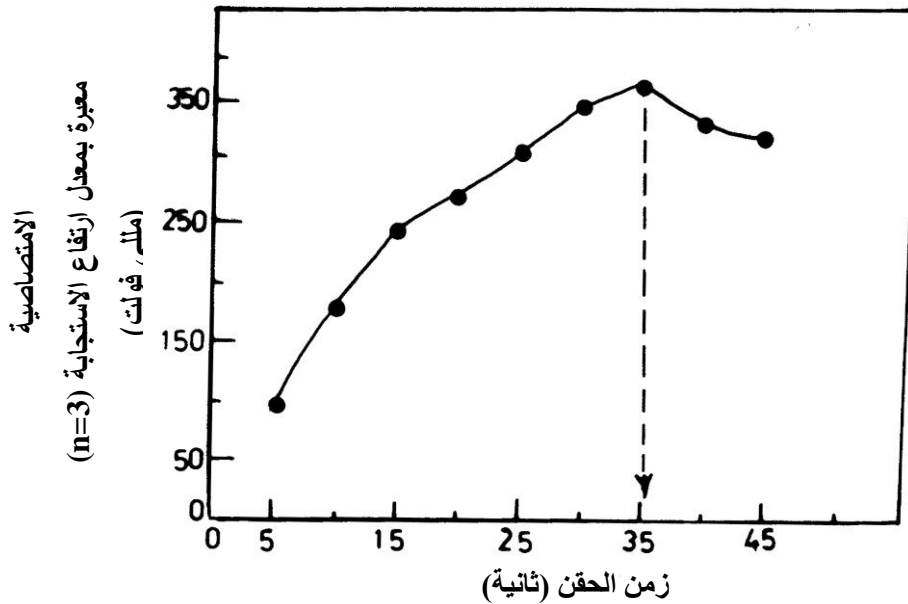
التشتت والتخفيف للمقطع الملون ومن قيم الانحراف  
 القياسي النسبي المئوي يلاحظ ان الدقة جيدة في  
 حين ان الملف بحجم محلول 1.04 مل هو  
 الافضل للحصول على قيم لارتفاع الاستجابة تكون  
 عالية وبانحراف قياسي نسبي مئوي قيمته 0.13%  
 اقل من الواحد مما يدل على تكرارية عالية في  
 عملية مزج المواد المتممة للتفاعل.

لوحظ من قيم ارتفاع الاستجابة في  
 الجدول رقم (3) ان التفاعل يحتاج الى ملف لاتمام  
 التفاعل وتكوين المقطع الملون، فضلاً عن ان  
 استخدام ملفات ذات احجام كبيرة تؤدي الى زيادة  
 تأثير المتغيرات الفيزيائية والكيميائية قبل الوصول  
 الى خلية القياس وتؤدي الى الحصول على  
 استجابات بقمم عريضة وارتفاعات منخفضة بفعل

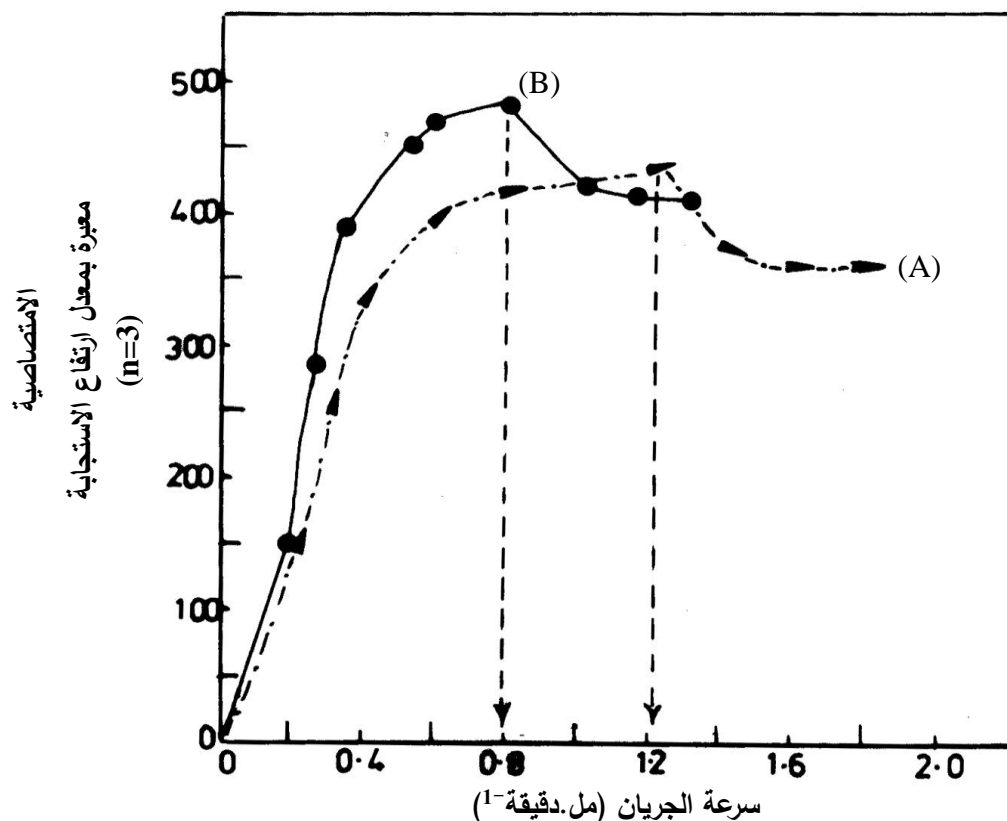




شكل رقم (3): التغيير في حجم الانموذج المحقن من الموليبيدينوم (VI) (25 مكغم. مل<sup>-1</sup>) على معدل ارتفاع الاستجابة



شكل رقم (4): التغيير في زمن الحقن على معدل ارتفاع الاستجابة لانموذج محقن من الموليبيدينوم (VI) (25 مكغم. مل<sup>-1</sup>)



شكل رقم (5): تغيير معدل ارتفاع الاستجابة مع تغيير سرعة الجريان للخطوط الثلاثة ( $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{NH}_4^+$ ) والتيار الناقل (بايروكالمول) وعند انموذج محقن من الموليبيدينوم (VI) (25 مكغم.مل<sup>-1</sup>) وحجم الانموذج 100 مايكرو لتر وزمن حقن 35 ثانية.  
(A) -> منحنى لتغيير سرعة جريان  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{NH}_4^+$   
(B) ••• منحنى لتغيير سرعة جريان التيار الناقل.

الامتصاصية معبرة بمعدل الاستجابات لثلاثة قياسات متكررة لكل تركيز، وتمت معالجة البيانات احصائياً (21-23) كما مبين في الجدول رقم (4) ولوحظ ان العلاقة بين تغيير الاستجابة مع التركيز عالية جداً ( $R^2 = 99.80\%$ ) عند مدى من التراكيز (4-100) مكغم.مل<sup>-1</sup> كما في الشكل رقم (6) ولكن نسبة الخطية تقل ( $R^2 = 94.43\%$ ) عند الامتداد الى التراكيز العالية من الموليبيدينوم (VI) (4-300) مكغم.مل<sup>-1</sup> كما في الشكل رقم (7)، اما حدود الكشف فتم قياسها بثلاث طرائق: عملياً بالتخفيف التدريجي لاقبل تركيز في منحنى المعايرة او بالاعتماد على حساسية الطريقة

- تغيير الاستجابة مع تركيز الموليبيدينوم (VI) وحدود الكشف

حُضرت سلسلة محاليل للموليبيدينوم (VI) (4-300) مكغم.مل<sup>-1</sup> وباستخدام الظروف الفضلى من المتغيرات الفيزيائية: سرعة الجريان 1.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup> لخطي محلول الامونيا وببروكسيد الهيدروجين و0.8 مل.دقيقة<sup>-1</sup> للتيار الناقل وزمن حقن 35 ثانية وحجم لانموذج محقن 100 مايكرو لتر وحجم المحلول في ملف التفاعل 1.04 مل والمتغيرات الكيميائية: محلول الامونيا (0.25 مول.لتر<sup>-1</sup>) وببروكسيد الهيدروجين (1.25 مل.دقيقة<sup>-1</sup>) وبايروكالمول (0.87%) وتم قياس

التقاطع زائداً  $3S_B$  وهو الانحراف القياسي لمحلول  
خلب.

$(\frac{3S_B}{\text{الميل}})$  فضلاً عن حسابه بالاعتماد على  
معادلة الخط المستقيم التي تساوي  $y_B$  تمثل نقطة

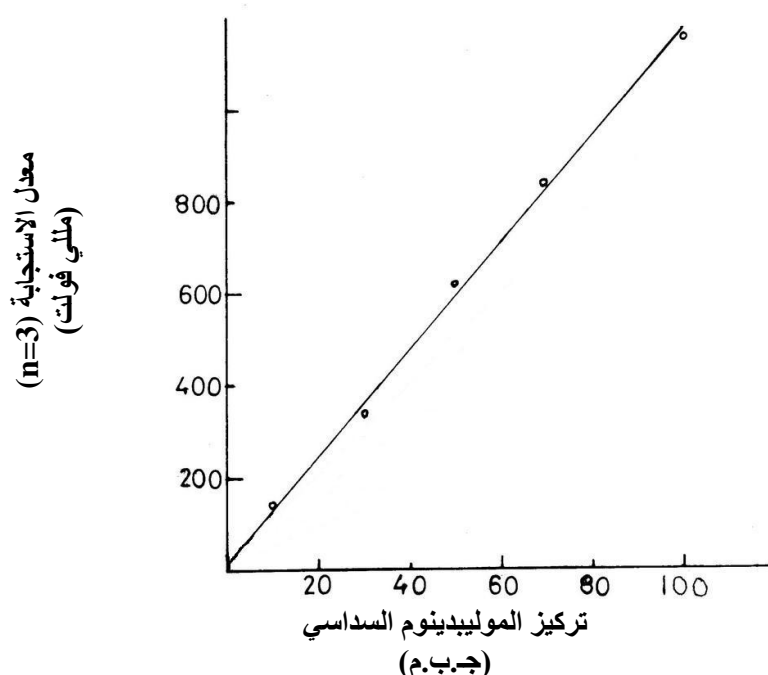
جدول رقم(4): ملخص نتائج علاقة الاستجابة لـ  $n=3$  معبرة بملي فولت مقابل تراكيز

### الموليبيدينوم (VI) وحدود الكشف

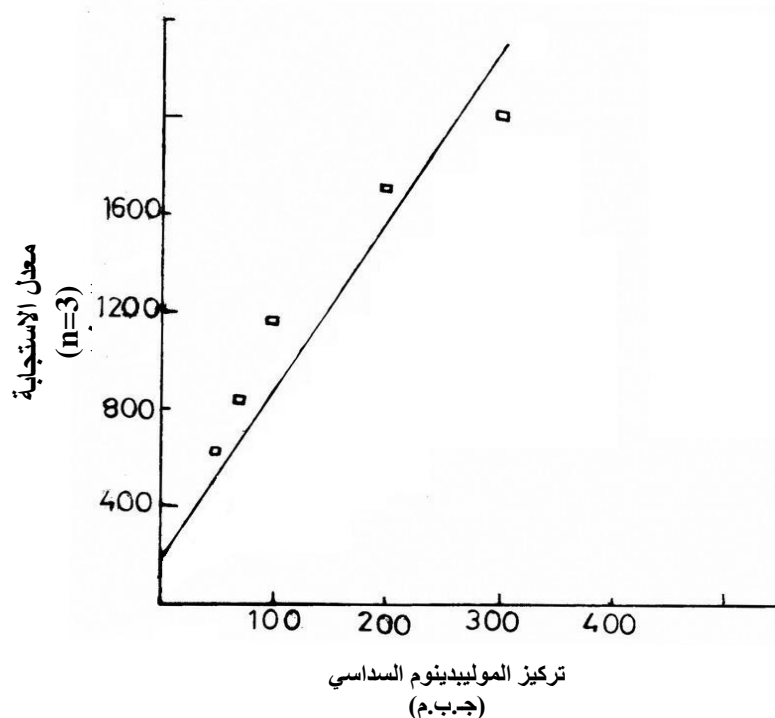
حدود الكشف (مكغم.مل <sup>-1</sup> )			قيمة t المحسوبة من $t = \frac{ r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$	قيمة t الجدولية لـ n-2 بحدود ثقة %95	معامل الارتباط ونسبة الخطية $r^2$ %	معادلة الخط المستقيم عند حدود ثقة %95 $A = a \pm Sa + b \pm Sb$ [Mo(VI)] $\mu\text{g.ml}^{-1}$	مدى تراكيز Mo(VI) لـ (مكغم مل <sup>-1</sup> )
نظرياً من معادلة الخط المستقيم $Y = Y_B + 3S_B$	نظرياً من معادلة $D.L = \frac{3S_B}{\text{slope}}$	عملياً من التخفيف لأقل تركيز في منحني المعايرة					
4.8	0.128	3.5	50.85 >> 2.57	0.9990 %99.80	11.10±25.94+11.69±0.51 [Mo(VI)] $\mu\text{g.ml}^{-1}$	100-4	
79.35	0.212	3.5	10.88 >> 2.37	0.9717 %94.43	171.52±157.20+7.06±1.22 [Mo(VI)] $\mu\text{g.ml}^{-1}$	300-4	

ولمديات منحني المعايرة كافة (4-100) مكغم.مل<sup>-1</sup> او (4-300) مكغم.مل<sup>-1</sup> على هذا  
الاساس نرفض الفرض الاساس (لايوجد ارتباط)  
ونقبل بالبديل (H=H) (فرض البديل): يوجد ارتباط بين  
التركيز والاستجابة.

ومن نتائج الجدول رقم(4) لوحظ ان  
اختبار t على معامل الارتباط الذي يفترض اساساً  
( $H_0$ =فرض العدم): لا يوجد ارتباط بين التركيز  
والاستجابة ( $r=0$ )(24) ولكن لوحظ من النتائج ان  
قيمة t المحسوبة هي اكبر بكثير من t الجدولية



شكل رقم (6): يمثل منحني المعايرة لتقدير الموليبيدينوم السداسي مقابل ارتفاع الاستجابة بتقنية (FIA) عند انموذج  
محقن بحجم 100 مايكرولتر على خط التيار الناقل (البايروكالكول) ولمدى خطي (4-100) ج.ب.م.



شكل رقم (7): يمثل منحنى المعايرة لتقدير الموليبدنيوم السداسي (ج.ب.م) مقابل ارتفاع الاستجابة معبرة بـ (مللي فولت) بتقنية FIA عند نموذج محقن بحجم 100 مايكرو لتر على خط التيار الناقل (البايروكالكول) ولمدى خطي (4-300) ج.ب.م.

تكرارية (دقة) عالية إذ كانت قيم الانحراف القياسي النسبي المثوي %RSD اقل من 1 وكما موضح في الجدول رقم (5).

#### - التكرارية:

تميز هذا العمل باستخدام النظام: محلول الامونيا-بيروكسيد الهيدروجين-موليبدنيوم(VI)-بايروكالكول في المنظومة المصممة (شكل رقم (1))

جدول رقم (5): تكرارية نتائج تقدير الموليبدنيوم(VI) عند انموذج محقن بحجم 100 مايكرو لتر على خط التيار الناقل من البايروكالكول

$\bar{y} \pm t \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$ عند حدود ثقة 95% و n-1	الزمن الكلي للتحليل (دقيقة)	التكرارية %R.S. D	$\sigma_{n-1}$	المعدل الحسابي $\bar{y}$ (مللي فولت)	عدد مرات الحقن (n)	تركيز موليبدنيوم (VI) مكغم.مل <sup>-1</sup>
$344 \pm 0$	15	0	0	344	7	30
$624 \pm 2.76$	15	0.48	2.98	624	7	50
$844 \pm 4.62$	15	0.59	4.99	844	7	70

- تأثير الايونات الموجبة والسالبة خلال تقدير الموليبدنيوم (VI):  
من خلال التجارب التي تم اجرائها في دراسة الاستجابة الناتجة من امتصاص الفصيلة الملونة

والجدول رقم (6-A) يوضح تأثير الايونات الدخيلة الموجبة التي تزيد من الاستجابة كما في  $\text{Co(II)}$  و  $\text{Mn(II)}$  و  $\text{Fe(II)}$  و  $\text{Cu(II)}$  و  $\text{Ni(II)}$  مما يدل على انه بالامكان تقدير هذه الايونات بالمنظومة المصممة (شكل رقم (1)) اما في الجدول رقم (6-B) الذي يبين ان اكثر الايونات السالبة تداخلاً في زيادة الامتصاصية هي  $\text{MnO}_4^-$  و  $\text{NO}_3^-$  و  $\text{NO}_2^-$ ، وقد يعزى ذلك الى تأثيرها في احداث انواع مختلفة من التداخلات:

- 1- تداخل طيفي-لوني وهذا يحدث مع بعض ايونات العناصر الانتقالية.
- 2- تداخل في منطقة فوق البنفسجية وهذا يشمل الايونات عديمة اللون مثل  $\text{Al(III)}$  و  $\text{Cd(II)}$ .
- 3- تداخل بين نواتج التفاعل والايون الدخيل مكوناً راسباً اما غروية واما بلورية وتكون اما ذائبة فتعطي امتصاص واما غير ذائبة فلا تعطي امتصاص.
- 4- تداخل بين المركب الناتج وبين الايون الدخيل او نواتج التفاعل الاخرى والايون الدخيل مكوناً مركبات ملونة او غير ملونة.
- 5- تداخل بسبب تفاعل الايونات الدخيلة مع المواد المتممة للتفاعل مسببة تداخلاً موجباً او سالباً بحسب نوع التفاعل مكوناً ناتجاً ملوناً او غير ملون.

المكون في المنظومة شبه التلقائية لنظام: محلول الامونيا-بيروكسيد الهيدروجين-موليبدينوم(VI)-بايروكالول لوحظ ان هذه التفاعلات امتازت بالدقة والحساسية العالية بالتوجه نحو تراكيز واطئة من الموليبدنوم(VI) لكنها تكون معرضة لتداخل الكثير من الايونات الموجبة والسالبة لذلك كان لابد من دراسة تأثير بعض الايونات الدخيلة عند تقدير الموليبدنوم(VI) بسبب ان وجود أي ايون منافس سيؤثر بالتأكيد ان اغلب هذه التفاعلات هي تفاعلات اكسدة-اختزال او تفاعلات تتكون فيها مركبات مخليبية مما قد يؤدي الى انخفاض او ارتفاع الاستجابة على وفق طبيعة سير التفاعل (خواص الايونات الدخيلة) وعلى وفق ميكانيكية التفاعل فان هنالك تفاعلات مفضلة من ناحية الدينامية الحرارية بفعل  $E_{\text{cell}}$  للتفاعل الكلي الذي قد يكون موجباً والذي يمثله التغير بالطاقة الحرة السالبة أي ان التفاعل يستمر بنحو تلقائي ومن هذه الايونات التي تم انتقاؤها:

الايونات الموجبة:-  $\text{Fe(II)}$  و  $\text{Mn(II)}$  و  $\text{Co(II)}$  و  $\text{Cu(II)}$  و  $\text{Ni(II)}$  و  $\text{Fe(III)}$  و  $\text{V(V)}$  و  $\text{Al(III)}$  و  $\text{Bi(III)}$  و  $\text{Cd(II)}$ .

الايونات السالبة:-  $\text{MnO}_4^-$  و  $\text{NO}_3^-$  و  $\text{NO}_2^-$  و  $\text{IO}_3^-$  و  $\text{Cl}^-$  و  $\text{BrO}_3^-$  و  $\text{Br}^-$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  و  $\text{CrO}_4^{2-}$  و  $\text{SO}_4^{2-}$ .

جدول رقم (A-6): النسبة المئوية لتأثير تداخل الايونات الموجبة على ارتفاع الاستجابة لنظام:  $\text{Mo(VI)-H}_2\text{O}_2\text{-NH}_4^+$  -بايروكالكول

النسبة المئوية لتأثير التداخل (%)										تركيز الايون الدخيل (مكغم.مل <sup>-1</sup> )
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Bi}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{V}^{5+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	
-2.5	-29.3	-34.6	-6.6	+15.9	+10.0	+29.7	+5.3	+33.3	+664.7	10
-4.5	-34.1	-25.0	-17.9	+18.3	+32.5	+94.6	+48.0	+95.2	+686.5	25
-16.9	-40.7	-20.0	-26.6	+15.9	+79.2	+111.5	+133.3	+135.2	+834.0	50

جدول رقم (B-6): النسبة المئوية لتأثير تداخل الايونات السالبة على ارتفاع الاستجابة للنظام المستخدم في تقدير الموليبدينوم(VI)

النسبة المئوية لتأثير التداخل (%)										تركيز الايون الدخيل (مكغم.مل <sup>-1</sup> )
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Br}^-$	$\text{BrO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{IO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{MnO}_4^-$	
-8.7	+22.8	+22.8	-34.2	-18.8	+30.7	+28.1	+7.3	+27.6	+44.4	10
+18.6	+40.0	+40.0	-2.6	-2.5	-6.03	+52.1	+24.6	+37.9	+122.2	25
+9.3	+62.9	+62.9	-13.2	-10.0	0	+58.3	+42.3	+40.9	+225.6	50

#### A-تقدير البايروكالكول:

باستخدام منظومة التفاعل (شكل رقم(1))  
وادخال محلول الموليبدينوم(VI) بتركيز (25  
مكغم.مل<sup>-1</sup>) كتيار ناقل للانموذج المحقن من  
البايروكالكول بحجم 100 مايكرو لتر وبتراكيز متغيرة  
(4-40) مللي مول.لتر<sup>-1</sup> وباستخدام الظروف  
الفضلى تم الحصول على النتائج المدونة في  
الجدول رقم (7) ولثلاثة قياسات متكررة لكل تركيز  
كما في الشكل رقم (8).

وقد تمت ازالة تأثير الايونات الدخيلة  
الموجبة باستخدام عمود مملوء بمبادل ايوني موجب  
نوع Amberlite-IR-120 اما الايونات السالبة  
فتمت ازالة تأثيرها من خلال عزل الموليبدينوم(VI)  
بوساطة الترسيب من خلال اضافة حامض النتريك  
المخفف بتركيز 4 مول.لتر<sup>-1</sup> مكوناً  
 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (اصفر اللون) ويتم فصله بجهاز  
الطرد المركزي عن الايونات الدخيلة السالبة.

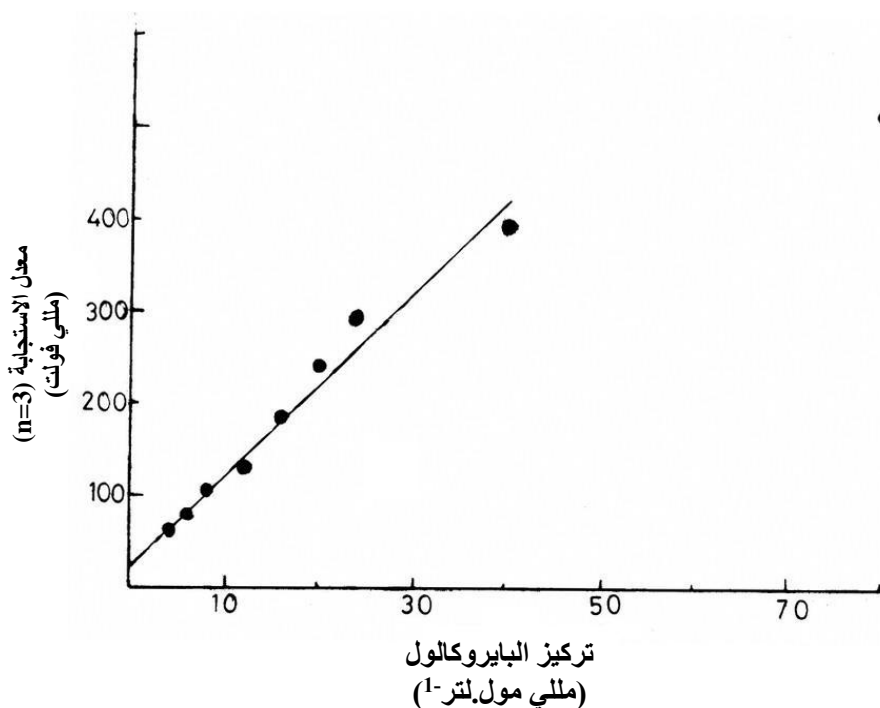
#### التطبيقات

جدول رقم (7): ملخص لنتائج معادلة الخط المستقيم عند انموذج محقن من البايروكالكول على خط التيار الناقل من الموليبيدينوم (VI) وزمن حقن 35 ثانية

المدى الخطي للبايروكالكول (مللي مول.لتر <sup>-1</sup> )	اللانحراف القياسي للميل عند حدود ثقة %95 $b \pm S_b t$	الانحراف القياسي لنقطة التقاطع عند %95 من حدود الثقة $a \pm S_a t$	معامل الارتباط ونسبة الخطية $r$ و $r^2$ %	قيمة t الجدولية لـ n-2 بحدود ثقة %95	قيمة t المحسوبة من $t = \frac{ r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$
40-4	1022.8±591.20	22.7±18.32	0.9878 %97.59	2.365	16.83 >> 2.365

فولت)، وتم قياس دقة الطريقة لسبعة قياسات متكررة لتراكيز متغيرة من البايروكالكول (8 و 10 و 20) مللي مول.لتر<sup>-1</sup> ولوحظ ان %R.S.D > 2.3% مما يدل على دقة الطريقة في القياس لتقدير البايروكالكول.

ومن التخفيف التدريجي لاقل تركيز في نتائج منحنى المعايرة (جدول رقم 7) تم التوجه نحو تراكيز واطئة وقياس حدود الكشف (80 مايكرومول.لتر<sup>-1</sup>) معطياً إشارة اكبر من إشارة الماء المقطر بمقدار ثلاث مرات ( $3S_B$ ) (40 مللي



شكل رقم (8): يمثل منحنى المعايرة لتقدير البايروكالكول مقابل ارتفاع الاستجابة بتقنية (FIA) عند انموذج محقن بحجم 100 مايكرو لتر على خط التيار الناقل (الموليبيدينوم السداسي)

الموليبيدينوم (VI) بتركيز 25 مكغم.مل<sup>-1</sup> والخط الثاني بايروكالكول (0.87% (v/w)) والخط الثالث امونيا (0.25 مول.لتر<sup>-1</sup>) في المنظومة المصممة (شكل رقم (1))، وبعد تحضير سلسلة من التراكيز

#### B-تقدير بيروكسيد الهيدروجين

بعد اجراء التجارب التمهيديّة تم التوصل الى ان بيروكسيد الهيدروجين كانموذج محقن بحجم 100 مايكرو لتر على خط التيار الناقل من

مضخة منفصلة، وامكانية استخدامها في تقدير العديد من النماذج (الموليبيدينوم (VI) والبايروكوالول وبيروكسيد الهيدروجين) وباستهلاك قليل جداً من المحاليل المتفاعلة والانموذج المحقن وبتكرارية تقرباً من الصفر ويعزى الى الضخ المنتظم للمحاليل الجارية مما ادى الى نتائج ذات دقة وضبط عالٍ.

## References

1. Elwell, W.T. & Wood, D.F., 1971, Analytical Chemistry of Molybdenum and Tungsten, Pergaman press, Oxford, New York, 47:6-12.
2. Rollinson, C.L., 1975, The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten, Pergamon press, Oxford, New York, 706-110.
3. Rochow, E.G., 1965, Organo metallic Chemistry, 16:73-78.
4. Mitchell, P.C.H., 1990, Ia Ullmann's encyclopedia of industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed., A16:675-682.
5. Weast, R.C. & Astle, M.J., 1979, C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics, 59<sup>th</sup> Ed., CRC press, Florida, 36-40.
6. Tsigdinos, G. & Moho, G., 1978, Topics Current Chemistry aspects of Molybdenum and related chemistry, Berlin, Heidelberg, New York, 353-358.
7. AGrawal, G.L. & Shrivastava, K.A., 1991, Kinetic studies of catalyzed hydrogen peroxide oxidation of dimethyl sulphoxide by sodium molybdate, oxidation communications, 14(4): 237-242.
8. Issopoulos, P.B., 1988, Spectrophotometric

المتغيرة من بيروكسيد الهيدروجين (10-0.1) مول.لتر<sup>-1</sup> تم الحصول على نتائج منحنى المعايرة، اذ يمتد المدى الخطي (5-0.1) مول.لتر<sup>-1</sup> بنسبة خطية  $r^2 = 95.82\%$  ومعادلة الخط المستقيم عند حدود ثقة 95% و-2-n من درجات الحرارة:  $A(mV) = -(4.79 \pm 8.52) + (133.45 \pm 80.62)[H_2O_2]$  mole.l<sup>-1</sup> و-9=n من التراكيز لبيروكسيد الهيدروجين، اما حدود الكشف فتم التوجه نحو اوطى تركيز 50 مللي مول.لتر<sup>-1</sup> مما اعطى استجابة بمقدار 35 مللي فولت تم قياس دقة الطريقة ولوحظ ان R.S.D % اقل من 1% تقريباً.

## الاستنتاجات

رصدَ البحثُ احد اعقد التفاعلات صعوية في التقدير بفعل التغير المستمر والسريع لمكونات الناتج المتكون والمواد الداخلة والمتممة للتفاعل، اذ ان فعل الموليبيدينوم كعامل مساعد يسهم في تكسير وتجزئة بيروكسيد الهيدروجين وهذا معناه تكون مستمر لغاز الاوكسجين الذي يسبب اعاقه في قياس الامتصاص بشكل صحيح لذلك ادخلت فكرة جديدة للتغلب على الاضطرابات من خلال استخدام جزئية البايروكوالول لاستهلاك الاوكسجين قبل وصول المقطع الملون الى خلية الامتصاص، وانطلاقاً من هذه الفكرة يمكن ان تكون انموذجاً لتفاعلات ذات نمط مشابه ((صعب التقدير عند القياس))، ومن خلال استخدام مفاضلة الشروط العشوائية من المتغيرات الفيزيائية والكيميائية امكن الحصول على الظروف الفضلى للحصول على اعلى امتصاصية وتعد هذه نقطة مهمة جداً تتميز فيها طريقة ضخ المحاليل مقارنةً بالطرائق التقليدية، والتحكم بحركة المحاليل وتحديد سرعة الجريان الضرورية لاجراء القياس من خلال استخدام منظمات جريان وهذه ميزة انفردت بها المنظومة بوصف كل خط في هذه المنظومة المستخدمة يزود



- Determination of molybdenum in steels by flow-injection spectrophotometry, *Anal. Chim. Acta*, 130:245-254.
16. Flaschka, H.A. & Barnard, A.J., 1967, *Chelates in analytical chemistry*, Merckel dekker, INC., New York, 1:283-285.
  17. Sandell, E.B. & Hiro shionishi, 1978, *Photometric determination of trace metals*, 4<sup>th</sup>. Ed., Inter Science, New York, 283-289.
  18. Muhamad Ali., Y.H., 2006, *New Method for the on-line dtermination of molybdenum via new microphotometric home mode instrument, using light emitting diode as a variable intensity radiat source with aminiture photosilicone diode detectors*, M.Sc. Thesis, University of Baghdad, 30-48.
  19. Ruzicka, J. & Hansen, E.H., 1981, *flow injection analysis*, John Wiley, New York, 17-20.
  20. Mann, C.K., Vickers, T.J. & Gulick, W.M., 1974, *Instrumental analysis*, Harper & Row, New York, 80-88.
  21. Book. S.A., 1978, *Essential of Statistic*, McGrow-Hill Book Company, 3: 18-23.
  22. Chatfield, C., 1975, *Statistics for Technology*, Chapman & Hall, 5: 17-34.
  23. Murdoch, J. & Barnes, J.A., 1974, *Statistical tables*, 2<sup>nd</sup>. Ed., Macmillan, 48-53.
  24. Miller, J.C. & Miller, J.N., 1988, *Statistics for analytical chemistry*, 2<sup>nd</sup>. Ed., John Wiley & Sons, 5-60.
  9. Cotton, F.A. & Wilkinson, G., 1978, *Basic inorganic chemistry*, Willy Eastern limited, 424-228.
  10. Hagedoorn, P.L., Slot, P.V., Leeuwen, H.P.V. & Hagen, W.R., 2001, *Electroanalytical determination of tungsten and molybdenum in proteins*, *Analytical Bio Chemistry*, 297(1):71-78.
  11. Kononova, O.N., Kachin, S.V., Chaikovskaya, A.E., Kholmogrov, A.G. & Kalyakina, O.P., 2004, *Sorption preconcentration and determination of molybdenum (VI) by diffuse reflection spectroscopy*, *Turk J. Chem.*, 28:193-202.
  12. Alary, J., Esclassan, J. & Vandaele, J., 1986, *Determination of molybdenum in steels by differential-pulse polarography of the 8-hydroxyquinoline-molybdenum(VI) complex*, *Analyst*, 111, 593-594.
  13. Korean, B., 1995, *Multi-element trace analysis in molybdenum matrix by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, *Chem. Soc.*, 16:748-754.
  14. Barakat, S.A. & Mahmoud, T., 2003, *Determination of molybdenum by flow-injection analysis*, *Acta Chim. Slov.*, 50, 799-806.
  15. Krug, F.J., Bahiaf, O. & Zagatto, A.G., 1984, *determination of certain cephalosporins using molybdophosphoric acid*, *Analyst*, 113:1083-1088.

## **New Method for Determination of Molybdenum(VI) through Flow Injection Analysis Via the Consumption of Liberated Oxygen from Reaction System Ammonia-Hydrogen peroxide-Molybdenum(VI) in the Presence of Pyrogallol**

*Issam M. A. Shakir\**

*Yasmeen H. Muhamad Ali\**

*Nagam S. Turkey\**

*\* Chemistry Department-College of Science- University of Baghdad- Baghdad-Iraq*

### **Abstract**

This piece of research work aims to study one of the most difficult reaction and determination due to continuous and rapid variation of reaction products and the reactants. As molybdenum (VI) aid in the decomposition of hydrogen peroxide in alkaline medium of ammomia, thus means a continuous liberation of oxygen which cuases and in a continuous manner a distraction in the measurement process. On this basis pyrogallol was used to absorbe all liberated oxygen and the result is an a clean undisturbed signals. Molybdenum (VI) was determined in the range of 4-100  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  with percentage linearity of 99.8% or (4-300  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  with 94.4%) while L.O.D. was 3.5  $\mu\text{g.ml}^{-1}$ . Interferring ions (cations and anions) were studied and their main effect was reduced using mini column cataining resin, or the separation of molybdenum via its precipitation prior to injection. The reaction system and manifold were used to determine pyrogallol (4-40  $\mu\text{g.ml}^{-1}$ , L.O.D. 80  $\mu\text{M}$ ) and hydrogen peroxide (0.1-5M, L.O.D. 50 mM). Relative standard diviation was better the 1%.