

## التحليل بالحقن الجرياني \_مايكروفوتوميتر جديد مصنع محليا لتقدير ايون الحديد(III)

عصام محمد علي شاكر, شروق بدري سلمان البدري

قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة بغداد. بغداد, العراق.

### الخلاصة

تم تصميم فوتوميتر دقيق في مختبراتنا والذي يعنى بتقدير الحديد (III) على هيئة معقد الثايوسيانات (الاحمر). ربطت الوحدة بنظام تقنية الحقن الجرياني وتم الحصول على خطية 97.5 لمدى (1-10) ح.ب.م و 96.41 لمدى (0.1-1) ح.ب.م. تكرارية النتائج كانت أفضل من 0.78 وحد الكشف العملي كان 0.01 ح.ب.م تم موازنة نتائج الجهاز المستحدث لنفس العينات مع نتائج الامتصاص الذري وجهاز التنظير الطيفي التقليدي ووجد النتائج انه لا يوجد فرق جوهري.

## FLOW INJECTION ANALYSIS PHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON (III), USING NEW HOME MADE MICRO PHOTOMETER

### Abstract

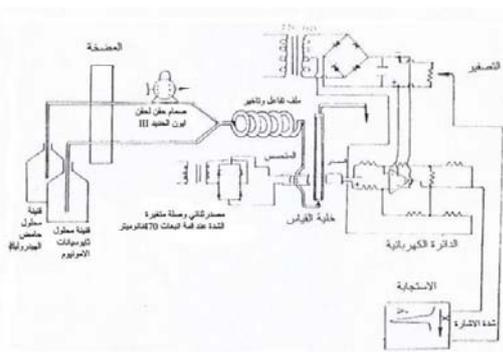
New micro photometer was constructed in our Laboratory which deals with determination of Iron (III) as A red Blood thiocyanate charge transfer complex. In which it was complied well with FIA. Linearity of 97.5% for the range 1-10 ppm and 96.4% for 0.1-1 ppm. The repeatability of result was better than 0.78%. L.O.D of 0.01 ppm was obtained. The microphotometer was compared well with A.A. result and with conventional spectrophotometer method.

### المقدمة

مع محلول ايون الثايوسيانات في وسط حامضي مكوناً معقد يقاس عند طول موجي 533nm<sup>(12)</sup>، 447<sup>(13-14)</sup> وكذلك عند طريقة تفاعله مع 1-10 فينانثرولين مكون معقد يقاس عند طول موجي 510nm [15] وطبقت الطريقة لتقدير الحديد في الفيتامينات [16]، قدر ايون الحديد عن طرق تفاعله مع محلول 2,2,Bipyridine وتكوين معقد أحمر [17]. كما قدر ايون الحديد (III) بتقنيات مختلفة منها تقنية التحليل بالحقن الجرياني التي ارتبطت بعدد طرق لتقدير [18-21] ايون الحديد ومن ضمنها طرائق الامتصاص اللوني [20-24] واعتمدت على

الحديد احد عناصر السلسلة الانتقالية الاولى [1] له اهمية بالغة كونه يدخل في تركيب جسم الكائن الحي [2] اذا تبلغ حاجة جسم الانسان اليومية الى 18 ملغم [3]. كما يشغل الحديد رابع مرتبة من حيث وجوده في القشرة الارضية اذ تبلغ نسبة وجوده 7.8 غم/سم<sup>3</sup> من التكوين الكلي [4] ويدخل في عدد كبير جداً من السبائك واستخداماتها لا حصر لها [5] استخدمت طرق مختلفة<sup>(6-9)</sup> لتقدير الحديد (III) منها طريقة الامتصاص الطيفي اللوني [10-11]، اذ قدر عن طرق تفاعله

- متحسس من صنف ثنائي وصلة سليكوني (Silicon photodiode) (1×2ملم).
  - مقاومات متغيرة (5kΩ, 100kΩ, 50kΩ) (220-12V).
  - خلية جريان عابر (خلية القياس مصنع محلياً).
- لاحظ الشكل رقم (1) يوضح رسم تخطيطي للمنظومة الالكترونية.
- تحدث عملية التقدير في هذه المنظومة عن طريق دخول الاشعة لتسقط على خلية القياس وبعد نفوذه عبر الخلية ليسقط الشعاع النافذ على وصلة ثنائي السليكوني (المتحسس) الذي يقوم بدوره بتحويل الطاقة الضوئية الى تيار يرسل الى المقياس ومن الجدير بالملاحظة انه لا يستخدم جزء من الاشعة كما يحدث عند استخدام مصباح التلصق كما لا يتم استخدام مرشح لوني كما في حالة النظام التقليدي لانه لا يتجزء وبذلك فانه لا يضعف بحيث يعطي أعلى استجابة وبذلك يستطيع الجهاز المصنع التميز بين التراكيز العالية او التراكيز الواطئة على عكس اسلوب عمل الجهاز التقليدي الذي لا يفرق بين التراكيز العالية بحيث يعطيها نفس الاستجابة وبذلك يتم الحصول على ابتعاد عن قانون بير وعن الخطية بينما الخطية هنا تحت السيطرة من خلال تغير شدة الضوء الساقط.
- استعملت مضخة تمعجية ذات خطين مع اطوال مختلفة من انابيب التفلون ويقطر داخلي 0.5 ملم وملف زجاجي بطول 50 سم وقطره داخلي 0.5 ملم ومسجل الخطوط البيانية.



شكل رقم (1)

رسم تخطيطي للمنظومة الالكترونية والوحدة المتشعبه

مفاعلة مع ايون الثايوسيانات كما وقدر عند طول موجي 740nm من خلال استخدام محلول بيركسيد الهيدروجين كتيار ناقل عند (pH=2) ومحلول داري (محلول حامضي pH=3.1) و phen، DMA، Diphosohate، P-Anisidine، كما قدر عند طول موجي 352nm باستخدام محلول داري كتيار ناقل (pH=4) ومحلول الاوكزالات ومحلول البرومات واستعمال محلول اليود<sup>(26)</sup>. قدر باستخدام حمام مائي (20°c) ومحلول بيروكسيد الهيدروجين كتيار ناقل ومحلول (DPD)N-N-di methyl-p-phenylene di amone 8-dihydrochlorid كتيار ناقل ايضاً واستخدام محلول 8-hydroxy quinoline [27]. كما قدر ايون الحديد (III) باستخدام كل من الماء المقطر ومحلول حامض الهيدروكلوريك كتيار ناقل في منظومة التحليل بالحقن الجرياني العاملة على أساس الاختلاف الحاصل بين عملية الاكسدة والاختزال بين السطح السائد والمادة وقد اسخدمت خلية جريان عابر مصنع يدوياً (0.1 ملم) مع متحسس [28] model HP852A diode array-Spectrophotometer equipped with HP89530AMS- DOSUV. Visi

في العمل الذي تم في مختبراتنا تم بناء منظومة صغيرة مايكروية لتقدير معقد حديد (III) ثايوسيانات من خلال استخدام مصدر تشعيع ثنائي وصلة باث للضوء بقمة انبعاث 470nm مع متحسس فوتوسليكوني على هيئة ثنائي وصلة مع خلية جريان مايكروية وأريد بهذه المنظومة امكانية التقدير لمعقد انتقال شحنة للحديد الثلاثي-ثايوسيانات والتي تمتاز بالوانها الغامقة وممتصيتها المولارية العالية حيث سيتم دراسة التقدير من حيث مفاضلة المواد الممتة للتفاعل كذلك تأثير المتداخلات وحد الكشف وتطبيق الطريقة وموازنتها مع الطرق المستخدمة للتقدير والتي ذكرت آنفاً.

## التجربة:

### الأدوات:

استخدم جهاز تنظير طيفي مصنع محلياً، والجهاز عبارة عن منظومة الكترونية بصرية تهدف ان تؤدي عمل المقياس اللوني الفوتوميتر او السبكتروفوتوميتر في طريقة التحليل بالحقن الجرياني المستمر تتكون المنظومة الالكترونية من:- مصدر تشعيع باعث للضوء في المنطقة المرئية (ثنائي وصلة باعث) (Light Emiting Diod) عند 470 نانوميتر.

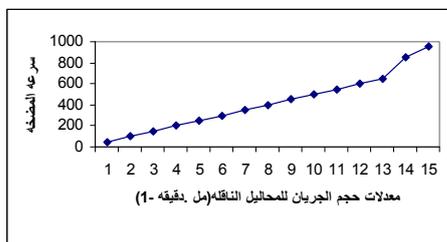
### المواد الكيميائية:

يوضح الشكل رقم (1) مخطط منظومة تقدير ايون الحديد (III)، الذي يبين الى انه هناك تيارين ناقلين التيار الاول ناقل للانموذج (محلول حامض الهيدروكلوريك متحركاً ومن دون فقاعات ويتم سحب هذا التيار بواسطة المضخة التمجعية ليمر عبر صمام الحقن (الحاقن للانموذج محلول ايون الحديد (III)) ومنه ليلتقي بتيار الثاني (محلول ثايوسيانات الامونيوم) ثم يمر عبر ملف زجاجي (50 سم طوله و 0.5 ملم قطر داخلي) لاتمام المزج والتفاعل وتكوين معقد احمر اللون  $Fe(SCN)^{+2}$  يمر عبر خلية الجريان الخاصة بجهاز التنظير الطيفي المحلي ليتم التحسس عبر ثنائي الوصلة السليكوني للطاقة المتبقية عند طول موجي 470 نانوميتر وتسجل الاستجابة على هيئة ارتفاع استجابة باستخدام جهاز مسجل الخطوط البيانية. تم معايرة المضخة المستعملة مع حجم المحاليل الجارية (لاحظ جدول رقم (1)) اما الشكل رقم (2) يوضح الرسم البياني الذي يتم الحصول عليه وان افضل سرعة هي 650 ما يعادل 3.6 مل. دقيقة<sup>-1</sup> للتيار الاول و 4.2 مل. دقيقة<sup>-1</sup> للتيار الثاني.

### جدول رقم (1)

الناقلة سرعة المضخة التمجعية مع معدلات الجريان للمحاليل

معدل حجم محلول الجريان من التيار الناقل لمحلول ايون ثايوسيانات مل. دقيقة <sup>-1</sup>	معدل حجم محلول الجريان من التيار الناقل لمحلول حامض الهيدروكلوريك مل. دقيقة <sup>-1</sup>	سرعة المضخة تمثيل تقريبي
0.4	0.3	50
0.8	0.7	100
0.9	0.8	150
1.2	1.1	200
1.5	1.4	250
1.7	1.6	300
2	1.9	350
2.2	2.1	400
2.9	2.5	450
3	2.6	500
3.2	2.9	550
3.6	3.3	600
4.2	3.6	650
5	4.7	850
5.8	5.3	950



- يحضر محلول قياسي من ايون الحديد (III) وبتركيز 1000 جزء من المليون من اذابة 7.24014 غم من ملح  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  في 167.2 مل من محلول حامض الهيدروكلوريك ذو تركيز (11.961 مول.لتر<sup>-1</sup>) ثم يكمل الحجم الى لتر باستعمال الماء المقطر وتحضر منه سلسلة من المحاليل.
- يحضر محلول ايون الثايوسيانات بتركيز 4 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> من اذابة 304.04 ملغم من ثايوسيانات الامونيوم  $NH_4SCN$  في لتر من الماء المقطر وتحضر منه سلسلة من المحاليل.
- يحضر محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 4 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> من اضافة 334.5 مل من الحامض ذو تركيز (11.961 مول.لتر<sup>-1</sup>) الى قنينة حجمية سعة لتر حاوي على 600 مل من الماء المقطر وتكون الاضافة ببطء مع التحريك ثم يكمل الحجم الى حد العلامة بالماء المقطر وتحضر منه سلسلة من المحاليل.
- تحضير محلول السبيكة تم أخذ 0.5 غم من السبيكة نوع B.C.S NO149/2 High Purity Iron Granules اذيب في حجم 250 مل باستعمال مزيج من محلول حامض الهيدروكلوريك ومحلول حامض النتريك واجراء عملية الهضم عليها ثم وضع المتبقي من المحلول في القنينة الحجمية واكمل الحجم بالماء المقطر الى حد العلامة.
- يحضر محلول  $Ni^{+2}$  بتركيز 1000 جزء من المليون من اذابة 1.23854 غم من ملح  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  في قنينة حجمية سعة 250 مل وتحضر منه سلسلة من المحاليل.
- يحضر محلول ايون  $Cu^{+2}$  بتركيز 1000 جزء من المليون من اذابة 0.98237 غم من ملح  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  في قنينة حجمية سعة 250 مل وتحضر منه سلسلة من المحاليل.
- يحضر محلول ايون  $Co^{+2}$  بتركيز 1000 جزء من المليون من اذابة 1.23457 غم من ملح  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  مع قليل من محلول حامض النتريك في قنينة حجمية سعة 250 مل وتحضر منه سلسلة من المحاليل.

التحليل بالحقن الجرياني المستمر لتقدير ايون الحديد

(III):

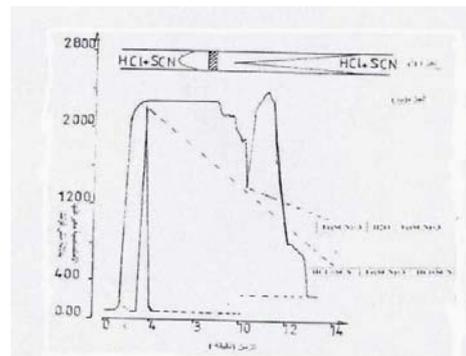
نسبة التشتت D	معدل الاستجابة (n=3) معبر عنها بالارتفاع بدلالة مللي فولت	معدل الاستجابة (n=3) معبر عنها بالارتفاع بدلالة مللي فولت	حجم وصلة الانموذج مايكروليتر	سرعة المضخة
1.1386	3120	2740	60	400
1.1739	1080	920	60	650
1.0285	2160	2100	450	650

شكل رقم (2)

معايرة سرعة المضخة مع حجم المحاليل الجارية

لدراسة الطبيعة الانتشارية للانموذج تم رسم تخميني لمقطع الانموذج (ايون الحديد (III)) لتوضيح حركة المقطع اذا تكون سرعة المقطع في المركز اسرع مما في الجوانب ومن هذا فان صورة المقطع للانموذج تأخذ شكل مقدمة مخروطي غير حادة كما في الشكل رقم (3) الجزء (أ) يوضح الشكل ايضاً اليه الحمل والتفافذ للمقطع بسبب اختلاف السرعة بين اجزاء التيار والتدرج في التركيز تبين حدوث ظاهرة التشتت للانموذج والجدول (2) يبين نسبة التشتت عند تغير سرعة المضخة وعند تغير حجم الانموذج المحقق وتبين ان اقل تشتت عندما تكون سرعة المضخة 650 وحجم الانموذج 450 مايكروليتر وهذا يبين على انه سرعة الحمل تتغلب على سرعة التفاضل لوصلة المعقد المتكون وهذا يؤدي بالنتيجة الى فقدان قليل لحساسية التقدير لذلك فان سرعة التيار من الشروط المهمة للمفاضلة وهذا يبرر دراسة سرعة التيار .

يوضح الشكل رقم (3) الجزء (ب) هيئة الاستجابة بدون تشتت ومع التشتت باستخدام حجم 450 مايكروليتر عند سرعة 650 وكذلك الانخفاض الحاصل عند حقن الماء المقطر ان اتخاذ هيئة الاستجابة بشكل مخروطي غير متناظر دلالة على وجود مناطق ذات تدرج في التركيز في بداية المقطع للمعقد الملون ونها.



شكل رقم (3) دراسة الطبيعة الانتشارية

أ- رسم تخميني لمقطع الانموذج

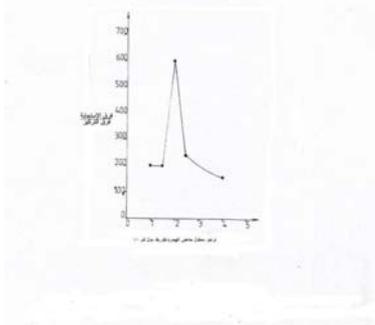
ب- رسم هيئة الاستجابة

جدول رقم (2)

تغير نسبة التشتت عند تغير سرعة المضخة التمعجية وتغير حجم الانموذج المستخدم

## تأثير تركيز محلول حامض الهيدروكلوريك:

استخدم تركيز ابتدائي تجريبي من محلول ايون الحديد (III) 2 جزء من المليون (60 مايكروليتر) وتركيز متغيرة من محلول حامض الهيدروكلوريك (0.5، 1، 1.5، 2، 2.5، 3، 3.5، 4) مول.لتر<sup>-1</sup> استخدمت على هيئة تيار ناقل (بمعدل جريان 3.6 مل.دقيقة<sup>-1</sup>) ومحلول ايون الثايوسيانات بتركيز 1 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> كتيار ناقل (بمعدل جريان 4.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup>). يوضح الشكل رقم (4) النتائج التي تم الحصول عليها والتي تبين ان أفضل تركيز هو 2 مول.لتر<sup>-1</sup>.



شكل رقم (4)

تأثير تركيز محلول حامض الهيدروكلوريك عند معدل جريان 3.6 مل.دقيقة<sup>-1</sup> واستخدام محلول ايون الحديد (III) بتركيز 2 ح.ب.م (60 مايكروليتر) ومحلول ايون الثايوسيانات بتركيز 1 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> كتيار ناقل بمعدل جريان 4.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup>.

## تأثير تركيز محلول ثايوسيانات الامونيوم:

استخدم تركيز ثابت من محلول حامض الهيدروكلوريك (2) مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 3.6 مل.دقيقة<sup>-1</sup> وسلسلة من محلول ثايوسيانات الامونيوم بتركييزات متغيرة (0.3، 0.5، 0.6، 1) ملي مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 4.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup> كما استخدم

\* الأرقام هنا تمثل تقريبي يمكن العودة الى جدول رقم (1) لبيان حجم المحاليل الجارية لكل خط.

ثبت تركيز كل من محلول الهيدروكلوريك 2 مول بمعدل 3.6 مل.دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول ايون الثايسيانات 1 ملي مول بمعدل جريان 4.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup> واستخدم قيم متغيرة من حجم الانموذج (60، 80، 160، 450، 470) مايكروليتر بتركيز 10 جزء من المليون من محلول ايون الحديد (III) يوضح الجدول رقم (6) تغير الاستجابة مع تغير حجم الانموذج. ان حجم 450 مايكروليتر هو أفضل حجم كون يعطي أعلى استجابة وذات هيئة منتظمة .

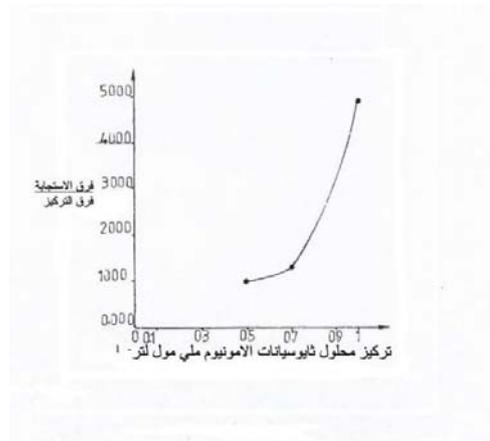
### التكرارية:

اختبر تركيز 5 جزء من المليون من محلول ايون الحديد (III) بحجم 450 مايكروليتر ومحلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 2 مول.لتر<sup>-1</sup> وبمعدل جريان 3.6 مل.دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول ثايسيانات الامونيوم بتركيز 1 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> وبمعدل تدفق 4.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup> لدراسة التكرارية وحقق نجاح هذه الطريقة اذا حصلنا على 0.78 قيمة لتكرارية لثمانية نماذج. يوضح الجدول رقم (7) النتائج الحاصل عليه جدول رقم (7).

### منحنيات معايرة لمحلول ايون الحديد (III):

تم تحضير سلسلتين من المحاليل لايون الحديد (III) (1، 2، 3، 4، 5، 6، 7، 8، 9، 10) جزء من المليون و (0.1، 0.2، 0.4، 0.6، 0.8، 1) جزء من المليون وتم حقن كل انموذج ثلاث مرات بحجم 450 مايكروليتر واستخدم محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 2 مول بمعدل جريان 3.6 مل.دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول ثايسيانات الامونيوم بتركيز 1 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 4.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup> وتمت المعالجات الاحصائية [29] على النتائج ويوضح الجدول (8) منحنيات المعايرة، قيمة الميل، قيمته نقطة التقاطع عند حدود قناعة 95% ونسبة الخطية واختبار العلامة الخطية بواسطة t الجدولية ويوضح الشكلين رقم (6) و (7) منحنى المعايرة.

محلول ايون الحديد (III) بتركيز 10 جزء من المليون (60 مايكروليتر) كأنموذج محقن يوضح الشكل رقم (5) النتائج التي تم الحصول عليها والتي تظهر ان التركيز الذي يعطي استجابة عالية مقارنة بفرق الاستجابة الى فرق التركيز هو بحدود 1 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> ويمكن الاستفادة بتركيز أكثر من 1 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> ولكن وجد ان ليس ضرورياً من حيث استهلاك مادة الثايسيانات والحساسية هي لا بأس بها.



شكل رقم (5)

تأثير تركيز محلول ثايسيانات الامونيوم عند معدل جريان 4.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup> عند استخدام محلول الهيدروكلوريك بتركيز 2 مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 3.6 مل.دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول ايون الحديد (III) بتركيز 10 ح.ب.م (60 مايكروليتر).

### تأثير تركيز محلول ايون الحديد (III):

ثبت تركيز كل من محلول حامض الهيدروكلوريك (2 مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 3.6 مل.دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول ثايسيانات الامونيوم 1 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 4.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup>) وسلسلتين من محلول ايون الحديد (III) الاولى بتركيز متغيرة (0.5، 1، 2، 3، 4، 5، 6، 7، 8، 9، 10) جزء من المليون وبحجمين مختلفين (60، 450 مايكروليتر).

يوضح الجدولين رقم (3) (4) النتائج، والثانية بتركيز متغيرة (0.1، 0.2، 0.4، 0.6، 0.8، 1) جزء من المليون وحجم 450 مايكروليتر ويوضح الجدول رقم (5) النتائج حيث يظهر ان بالامكان التحرك ضمن تراكيز واطنة وعالية نسبياً في منحنى المعايرة القادم من خلال التحكم بحجم الانموذج وتركيز ايون الحديد (III).

### تأثير تغير حجم الانموذج:

### جدول رقم (3)

تغير الاستجابة (معبر عنها بالارتفاع بدلالة مللي فولت) مع تغير تراكيز محلول ايون الحديد (III) باستعمال حجم 60 مايكروليتر عند استعمال محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 2 مول. لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 3.6 مل. دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول ايون ثايوسيانات بتركيز 1 ملي مول. لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 4.2 مل. دقيقة<sup>-1</sup>.

حدود القناعة للمعدل $y \pm t_{0.05} = \frac{\delta n-1}{\sqrt{n}}$	التكرارية RSD	الانحراف القياسي $\delta n-1$	معدل الاستجابة $\bar{y}$	الاستجابة معبر عنها بالارتفاع بدلالة مللي فولت (n=3)			تركيز محلول ايون الحديد (III) ح.ب.م
320 ± 0	0	0	320	320	320	320	0.5
720 ± 0	0	0	720	720	720	720	1
1040 ± 0	0	0	1040	1040	1040	1040	2
1240 ± 0	0	0	1240	1240	1240	1240	3
1460 ± 0	0	0	1460	1460	1460	1460	4
1600 ± 0	0	0	1600	1600	1600	1600	5
17866 ± 21.2	0.6462	11.547	1786.67	1800	1780	1780	6
1960 ± 0	0	0	1960	1960	1960	1960	8
2600 ± 0	0	0	2600	2600	2600	2600	10

جدول رقم (4)

تغير الاستجابة (معبر عنها بالارتفاع بدلالة مللي فولت mV) مع تغير تراكيز ايون الحديد (III) باستعمال حجم 450 مايكروليتر عند استعمال محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 2 مول. لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 3.6 مل. دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول ثايوسيانات بتركيز 1 ملي مول. لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 4.2 مل. دقيقة<sup>-1</sup>.

حدود القناعة للمعدل $y \pm t_{0.05} = \frac{\delta n-1}{\sqrt{n}}$	التكرارية RSD	الانحراف القياسي $\delta n-1$	معدل الاستجابة y	الاستجابة معبر عنها بالارتفاع بدلالة مللي فولت (n=3)			تركيز محلول ايون الحديد (III) ح.ب.م
1840 ± 0	0	0	1840	1840	1840	1840	0.5
2920 ± 0	0	0	2920	2920	2920	2920	3
3800 ± 0	0	0	3800	3800	3800	3800	5
4640 ± 0	0	0	4640	4640	4640	4640	7
7160 ± 0	0	0	7160	7160	7160	7160	10

جدول رقم (5)

تغير الاستجابة (معبر عنها بالارتفاع بدلالة مللي فولت mV) مع تغير تراكيز ايون الحديد (III) باستعمال حجم 450 مايكروليتر عند استعمال محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 2 مول. لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 3.6 مل. دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول ايون ثايوسيانات بتركيز 1 ملي مول. لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 4.2 مل. دقيقة<sup>-1</sup>.

حدود القناعة للمعدل $y \pm t_{0.05} = \frac{\delta n-1}{\sqrt{n}}$	التكرارية RSD	الانحراف القياسي $\delta n-1$	معدل الاستجابة y	الاستجابة معبر عنها بالارتفاع بدلالة مللي فولت (n=3)			تركيز محلول ايون الحديد (III) ح.ب.م
420 ± 0	0	0	420	420	420	420	0.1
440 ± 0	0	0	420	420	420	440	0.2
488 ± 0	0	0	488	488	488	488	0.4
512 ± 0	0	0	512	512	512	512	0.6
566 ± 0	0	0	566	566	566	566	0.8
568 ± 0	0	0	568	568	568	568	1

جدول رقم (6)

تغير الاستجابة معبر عنها بالارتفاع بدلالة ملي فولت مع تغير حجم الانموذج (مايكروليتر) عند استخدام تركيز محلول ايون الحديد(III) 10 ح.ب.م. ومحلول حامض الهيدروكلوريك 2.مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 3.6 مول.دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول ثايوسيانات بتركيز 1 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 4.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup>.

حجم الانموذج (مايكروليتر) محلول ايون الحديد(III)	الاستجابة معبر عنها بالارتفاع بدلالة ملي فولت (n=3)	معدل الاستجابة y	الانحراف القياسي $\delta n-1$	التكرارية RSD	حدود القاعة للمعدل $y \pm t_{0.05} \frac{\delta n-1}{\sqrt{n}}$
60	600	600	0	0	600 ± 0
80	700	700	0	0	700 ± 0
160	1200	1200	0	0	1200 ± 0
450	3330	3330	0	0	3330 ± 0
470	3000	3000	0	0	3000 ± 0

جدول رقم (7)

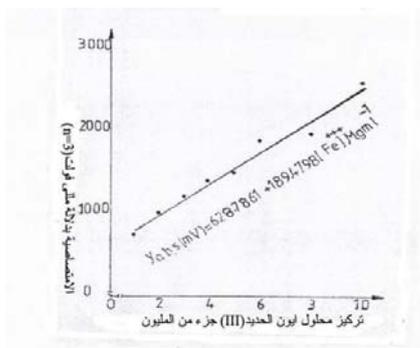
تكرارية النتائج عند استخدام محلول ايون الحديد (III) بتركيز 5 جزء من المليون وحجم 450 مايكروليتر.

معدل الاستجابة ملي فولت	الانحراف القياسي $\delta n-1$	التكرارية RSD %	زمن تحاليل النماذج الكلية مقدر بالذقيقة
2122.5	16.6	0.78	11.2

جدول رقم (8)

نتائج منحنيات المعايرة لمحلول ايون الحديد (III) بحجم 450 مايكروليتر

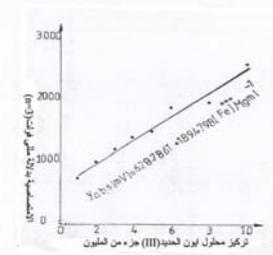
مدى التركيز ايون الحديد (III) ح.ب.م.	نسبة الخطية %r <sup>2</sup>	قيمة الميل b	قيمة نقطة التقاطع a	اختبار العلامة t للخطية	b ± tS <sub>b</sub>	a ± tS <sub>a</sub>	Sy/x
10-1	97.5	189.4798	628.7861	2.306	189.479 ± 17.10	628.78 ± 10.38	20.4708
1-0.1	96.43	174.7397	408.7178	2.447	174.79 ± 12.37	408.71 ± 45.47	0



شكل رقم (7)

منحني معايرة ايون الحديد (III) بحجم 450 مايكروليتر عند استخدام محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 2 مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 3.6 مل.دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول ثايوسيانات الامونيوم بتركيز 1 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 4.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup>.

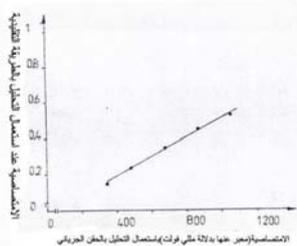
حدود الكشف:



شكل رقم (6)

منحني معايرة محلول ايون الحديد (III) بحجم 450 مايكروليتر عند استخدام محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 2 مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 3.6 مل.دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول ثايوسيانات الامونيوم بتركيز 1 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 4.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup>.

استخدام المنظومة المبتكرة تفوق قيمة بحوالي 1858.4747 مرة في حالة استخدام الطريقة الطيفية المرئية.



شكل رقم (8)

رسم بين القيم المستحصلة بالطريقة التقليدية وطريقة التحليل بالحقن الجرياني

**تطبيق تقدير الحديد (III) في نموذج صناعي (سبيكة) باستخدام التحليل بالحقن الجرياني المستمر والجهاز المستحدث وموازنة النتائج مع كل من طريقة تقدير بالطريقة الطيفية وطريقة الامتصاص الذري:**

تم تقدير ايون الحديد (III) بطريقة الاضافة القياسية وباستعمال طريقة التحليل بالحقن الجرياني المستمر وباستخدام افضل الظروف حيث استعمل تركيز محلول حامض الهيدروكلوريك 2 مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 3.6 مل.دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول ايون الثايوسيانات بتركيز 1 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 4.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup> كما تم تقدير ايون الحديد (III) الاضافة القياسية ايضاً وباستعمال الطريقة التقليدية وطريقة الامتصاص الذري والجدول رقم (11) يبين النتائج التي تم الحصول عليها وعلى المعالجات الرياضية<sup>(29)</sup> للطرق وكذلك تم ايجاد تركيز النموذج. كذلك تم الموازنة بين القيم المستحصلة من طريقة التحليل بالحقن الجرياني والقيم المستحصلة من الطريقة التقليدية والقيم المستحصلة من طريقة الامتصاص الذري والجدول رقم (12) يبين النتائج المستحصلة وقيم كل من المعدل والانحراف القياسي من خلال اختبار t فلوحظ عند الموازنة بين طريقة الحقن الجرياني (استخدام الجهاز المصنع) وبين الطريقة التقليدية (التحليل الطيفي) نحصل على قيمة t تساوي 1.732 كذلك حصلنا على قيمة t تساوي 1.708 عند الموازنة بين طريقة الحقن الجرياني والامتصاص الذري والقيمي التي حصلنا عليها هي اقل من قيمة t الجدولية لانه قيمة t الجدولية تساوي 4.303 عند n-1 من درجات الحرية وعند

يعرف حدود الكشف بأنه ذلك التركيز الذي يعطي اشارة (استجابة) في الجهاز تختلف جوهرياً عن المحلول الكف [29] او الاشارة الخلفية بمقدار  $n-1 \delta$  لمادة المراد تقديرها الذي يمثل الانحراف القياسي للمحلول الصوري وفي الاونة الاخيرة تم استحداث علاقة لحساب حد الكشف وكما يأتي  $L.O.D = Y_B + 3S_B$  وذلك بالاعتماد على معادلة الخط المستقيم المحضر كما في نتائج الجدول رقم (7) فعند المدى (10-1) جزء من المليون فكانت قيمة  $a = Y_B = 628.7861$  ملي فولت وقيمة  $Sy/x = S_B$  لذا تكون قيمة  $L.O.D = 690.19866$  ملي فولت وعند تطبيق قيمة  $L.O.D$  في معادلة الخط المستقيم ينتج منه  $(Fe^{+3}) = 0.32$  جزء من المليون اذن حدود الكشف النظري يساوي تقريباً 0.3 اما عند تقدير حد الكشف عملياً وفق ما يسجل في المنظومة المبتكرة حيث اعطى تركيز 0.01 جزء من المليون من محلول ايون الحديد (III) استجابة مقدارها 150 ملي فولت.

**موازنة بين حساسية الطريقة الطيفية المرئية بجهاز الطيفي التقليدي وبين حساسية طريقة التحليل بالحقن الجرياني المستمر المقاسة بالجهاز المستحدث:-**

من خلال الامتصاصية بالجهاز التنظير الطيفي والاستجابة بالجهاز المستحدث والمدونة في الجدول رقم (9) تم رسم العلاقة بين الامتصاصية بجهاز التنظير الطيفي والتي تمثل المحور الصادي والاستجابة بالجهاز المستحدث والتي تمثل المحور السيني للتركيز نفسها المقدره بالطريقتين ومنها تم حساب قيم  $r^2\%$  نقطة التقاطع والميل وعلاقة t (لاحظ جدول رقم (10)). يتضح من خلال العلاقة البيانية (لاحظ شكل رقم (8)) ان جميع خطوط المنحني تميل بصورة واضحة باتجاه الاستجابة للجهاز المستحدث اضافة الى ذلك فان تركيز ايون الحديد (III) المقدر فعلياً بطريقة التحليل بالحقن الجرياني أي التركيز الفعلي الواصل الى المتحسس هو أقل بكثير من التركيز نفسه المقدره بالطريقة الطيفية المرئية وذلك نتيجة لفعل التخفيف وصغر مساحة خلية القياس موازنة بالطريقة الطيفية المرئية وعند موازنة قيم كل من معامل الارتباط (r) ونسبة الخطية ( $r^2\%$ ) والميل (لاحظ جدول رقم (01)) وجد انه قيمهم بالطريقة التحليل بالحقن الجرياني أعلى بالموازنة مع قيمهم بالطريقة الطيفية المرئية وهذا يعني ان الجهاز المستحدث لديه القدرة على التحسس أفضل. وعند موازنة قيمة الميل للطريقتين عند أفضل خطية تم التوصل اليها وجد ان قيمة الميل في حالة

حدود ثقة 95% ومن هذا نستنتج انه لا يوجد فرق جوهري بين الجهاز المستحدث والاجهزة المستخدمة التقليدية.

## جدول رقم (9)

الاستجابة بالجهاز المستحدث وباستعمال طريقة التحليل بالحقن الجرياني (عند استخدام محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 2 مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 3.6 مل.دقيقة<sup>-1</sup> ومحلول ثايوسيانات الامونيوم بتركيز 1 ملي مول.لتر<sup>-1</sup> بمعدل جريان 4.2 مل.دقيقة<sup>-1</sup>) ويوضح الامتصاصية بالطريقة التقليدية (عند استخدام 2 مل من محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز 4 مول.لتر<sup>-1</sup> و 2 مل من محلول ثايوسيانات الامونيوم بتركيز 2 ملي مول.لتر<sup>-1</sup>)

تركيز ايون الحديد (III) ح.ب.م.	1	2	3	4	5
الاستجابة مقاسة بالجهاز المستحدث بدلالة مللي فولت	346.66	483.33	680.00	866.66	1050.00
الامتصاصية مقاسة بالجهاز التقليدي بدلالة Abs	0.153	0.238	0.344	0.453	0.527

## جدول رقم (10)

نتائج المعالجات الرياضية لنتائج الجدول رقم (9) ويوضح كل من قيم نقطة التقاطع والميل ونسبة الخطية و t

الطريقة	مدى التراكيز ح.ب.م.	r معامل الارتباط	r <sup>2</sup> نسبة الخطية	a نقطة التقاطع	b الميل	اختبار t	
						t الجدولية	t المحسوبة
المستحدثة	(5-1)	0.9985	99.70	148.327	197.00	2.776	31.575
التقليدية	(5-1)	0.9981	99.62	0.0541	0.0963	2.776	28.044

## جدول رقم (11)

نتائج تقدير الحديد (III) بطريقة التحليل بالحقن الجرياني وطريقة المطيافية اللونية وطريقة الامتصاص الذري

الطريقة	معدل استجابة الانموذج (n=3) مع تركيز 1 من ايون الحديد (III)	معدل استجابة الانموذج (n=3) مع تركيز 2 من ايون الحديد (III)	معدل استجابة الانموذج (n=3) مع تركيز 3 من ايون الحديد (III)	معدل استجابة الانموذج (n=3) مع تركيز 4 من ايون الحديد (III)	معدل استجابة الانموذج (n=3) مع تركيز 5 من ايون الحديد (III)	Y	X	r	a	b	* تركيز الانموذج عند حدود ثقة 95% $\bar{y} \pm t_{0.05} \frac{\delta}{\sqrt{n}}$
التحليل بالحقن الجرياني المستمر معيار ب- مللي فولت	140	270	390	530	650	960	2.5	0.9818	105.7143	53.7143	3.93 ± 0
التحليل الطيفي	0.137	0.235	0.388	0.531	0.646	0.768	2.5	0.9986	0.1272	0.1295	3.92 ± 0.02
الامتصاص الذري	0.0209	0.0286	0.0339	0.0388	0.0452	0.0486	2.5	0.9952	0.0222	0.0055	4.03 ± 0.15

## جدول رقم (12)

نتائج تركيز النماذج المقاسة باستخدام طريقة التحليل بالحقن الجرياني وطريقة الامتصاص الذري والمطيافية اللونية وقيم كل من المعدل والانحراف القياسي

الطريقة	تركيز الامنودج بعد المعالجة الرياضية ج.ب.م.	المعدل X	الانحراف القياسي $\delta n-1$	معدل تركيز الامنودج عند حدود ثقة 95%
التحليل بالحقن الجرياني	3.93	3.93	0	$3.93 \pm 0$
الامتصاص الطيفي	3.92	3.93	0.01	$3.92 \pm 0.02$
الامتصاص الذري	4.00	3.99	0.06	$4.03 \pm 0.15$

### المناقشة:

تبيين من النتائج المستحصلة والدراسات التي تم اجرائها على المنظومة المبتكرة الميكروثية ومتابعة كل المتغيرات منها الكيميائية والفيزيائية انه بالامكان استخدام هذه المنظومات الصغيرة باعتبارها خلية جريان عابر ومتحسس ومصدر تشيع بحجم صغير لا يتجاوز كفة اليد الواحدة. النتائج التي بينت في الجدول رقم (12) تبين بوجود توافق عالي جداً ولا توجد فروقات معنوية بين الطرق التقليدية المتبعة وبين النظام المبتكر لم يتم التوسع بدراسة المتداخلات وكيفية ازلتها با والتي تؤثر على نتائج الطريقة. ولكن في دراستنا هذه كان الهدف هو التركيز على ايجاد نظام تحسسي مايكروثي يضا هي الطرق المتبعة للمعد الذي يتفكك بمرور الوقت أي ان متابعة المتغيرات في الحالة اعتبار ان الطريقة الكيميائية هي طريقة متبعة ولها متداخلاتها الساكنة تعطي فروقات واضحة المعالم بينما في اسلوب الحقن الجرياني وبالمنظومة المبتكرة ادى الى تقليص تأثير هذه المتغيرات ويمكن الاستنتاج النهائي بأنه يمكن تقبل المنظومة الالية المبتكرة كبديل معقول وذات كلفة زهيدة لتقدير واحد من أهم العناصر الذي يمكن تقدير لما له من أهمية بالغة في النماذج الاحيائية والصناعية.

3. ابراهيم.سعد عبد المجيد و الدليمي، محمد مهدي، 1991،

الكيمياء العضوية والحياتية، دارالحكمة للطباعة (الطبعة

الاولى) جامعة بغداد.

4. James D.CARR, Paulb. Ketter, 1999, "Chemistry Aworld of choicesrecycled paper" (first edition), London, NewYork ([www.mhhe.com](http://www.mhhe.com)).

5. Mc Grow-Hill , 2002, "Raymond chang ChemistryUanhoffman fress" (seventh edition) London, NewYork ([www.mhhe.com](http://www.mhhe.com)).

6. steven S, susan A.zumdahl , 2000, "Zumdahl Chemistry", U.S.A (fifth edition), NewYork.p.410.

7. schafar FQ,Qian Sy,Butitner GR, 2000, "Iron and free radical oxidation in cell membrances"; cell mol Biol, 46(13): 657-662.

8. Belcher R. and Nutten A.J., 1970, "Quantitative Inorganic Analysis ,Great Britain", (third edition), , London.407\_410

9. Blaz Divjak, Mladen Franko, Milkonovic ,1998, "Determination of Iron complex matrices by chromatography with uv-vis, thermal lens and amperometric detection using post column", chromatography A, 829.167-1174.

10.E.B, 1978, "Colorimetric determination of Traces of metals", united states of America (third edition),. NewYork..785

11.Sigmund Marezenko, 1976, "Spectrophotometer determination of Elements", Poland (first edition), New York, Lond..665on

12.Golterman H.L., Clymo R.S., M.A, Ohnstad M., 1990, "Methods for physical and chemical analysis of fresh waters", Oxford London (second edition), London.188

13.Arther. I.Vogel, Fritzfelgl, Eng and Vinzenz Anger, 1972, "Spot tests in inorganic analysis", Great Britain (third edition), London, NewYork.

### References

### المصادر

1. Lee J.D., 1998, "Conics inorganic chemistry, peromant acid-free text paper" (fifth edition), NewYork, London. ([www.thomson.com](http://www.thomson.com)). 585
2. Ebbing/ Gammon, 1998, "General chemistry", U.S.A (sixth edition), NewYork ([www.hmco.com/college](http://www.hmco.com/college)).

- pharmaceutical by flow-injection analysis with spectrophotometric", Analytical sciences, 20, 645-650.
27. Bowie R., Peter N. Sedwick and Paul J. Worsfold **2004**, "Analytical intercomparison between flow injection chemiluminescence and flow injection- spectrophotometry for the determination of picomolar concentrations of iron in sea water" Andrew Limnol Oceanogr, 2, 42-54 \*E-mail: [andrew.bowire@utas.au](mailto:andrew.bowire@utas.au).
  28. Leonardo S. G. Teixeira, **2002**, "Flow - injection solid phase partial Least-Squares spectrophotometric Simultaneous determination of Iron, Nickel and Zinc", J. Braz. Chem. soc, 13, 54-59. (\*E-mail: [isgt@ufba.br](mailto:isgt@ufba.br).)
  29. Miller J.C. and Miller J.N., **1998**, "Statistics for Analytical chemistry", Great Britain (second edition), New York chichester.
  14. Adams, Paul E, **1995**, "Determination Iron content in Foods by spectrophotometry", chemical Education, 7, 649-665.
  15. Skoog A., James Holler F., Timothy Nieman A., "Fundamentals of analytical Chemistry", Harcourt Brace College (fifth edition), Douglas, New York, London.
  16. "Spectrophotometer determination of Iron in a Vitamin tablet", **1996**, Washington university weaddress <http://eduder/ferritin/ferritintutorial.html>.
  17. Colorimetric Fe analysis by, Ulrich de la Camp and Oliver Seely, **1999**, report visited web, 1 September, 1-6..
  18. Milko Novic, Jure Zupun, Nadjaz Zafran, Boris Pihlar, **1997**, "Simultaneous determination of Iron (II) and Iron (III) by Flow injection analysis, A mathematical simulation of the detector response Analysis" chimia Acta, 348, 101-111.
  19. Ogumak; Yoshioka. O, **2002**, "Flow injection simultaneous determination of Iron (III) and copper of Iron (III) and palladium (II) based on photochemical reaction of thiocyanato-complex", Talanta, 58, 1077-1080 .
  20. Reverse flow injection spectrophotometer determination of Iron (II) norfloxacin, pojanagaroon T, watanesks, S, **2002**, Talanta, 58, 1293-1300 .
  21. Ampan p., Sooksamiti, **2002**, "Determination of trace Iron in beer using flow injection system with valve column and bead injection", Talanta, 58, 1327-1334 .
  22. Kass. M; Ivaska. A., **2002**, "Spectrophotometric determination of Iron (III) and total iron by sec injection analysis technique", Talanta, 58, 1131-1137 .
  23. Ye-YZ, Mao-HY, chen-YH, **1998**, "Catalytic kinetic simultaneous determination of iron Silver and Manganese with the Kalman filter by using flow-injection analysis stopped-flow spectrophotometry", Talanta 45, 112301129.
  24. Gone R., **2003**, "Iron speciation by cation exchange preconcentration and direct solid-phase detection", Pellerano Resume, E, 039 (E-mail: [amolina@ujaen.es](mailto:amolina@ujaen.es) - fax+34953012141).
  25. Shinsuke O, Tanaka, Norio Teshima and Tado Sakai, **2004**, "Successive determination of Copper and Iron by a flow injection catalytic photometric method using a serial flow cell", Analytical sciences, 20, 171-175.
  26. Ensafi A. and Rahimi H., **2004**, "Sequential determination of Iron (II) and (III) in