

Spectrophotometric-Continuous Flow Injection Analysis(S-CFIA) For The Determination of Cobalt(II) Ion in River&Alloy Samples Via The Use of 10,10-Dimethyl 9,9-Diacridinium Dinitrate Salt- Hydrogen Peroxide in Alkaline Medium

التحليل الطيفي بالحقن الجرياني المستمر لتقدير ايون الكوبلت(II) في نماذج من مياه
النهر والسبائك بوساطة : ملح 10,10- ثنائي مثيل 9,9- ثنائي اكردينوم ثنائي
النترات- بيروكسيد الهيدروجين في الوسط القاعدي

ا.د. عصام محمد علي شاكور ا.د. نغم شاكر تركي العوادي
قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة بغداد / بغداد – العراق

الخلاصة:

تم تطوير طريقة تحليلية طيفية سريعة وحساسة لتقدير الكوبلت(II) في المحاليل المائية ونماذج من مياه النهر أو السبائك باستخدام منظومة حقن جرياني مستمر (صممت محليا). استندت الطريقة على أكسدة جزيئه الليوسجين بوساطة بيروكسيد الهيدروجين في وسط قاعدي وتكوين مركب وسطي يكون معقد ملون ومستقر مع ايون الكوبلت(II) ذي لون احمر – بني وقيست الممتصية له عند 405 نانوميتر. تم الحصول على علاقة لتغير الممتصية مع التركيز لايون الكوبلت(II) بمدى لمنحني المعايرة (0-100) مكغم.مل⁻¹ ونسبة خطية 99.39% أما حد الكشف (S/N=3) (L.O.D) 1.2 نانوغرام/أنموذج من التخفيف التدريجي لأقل تركيز في منحني المعايرة وحد التقدير الكمي (L.O.Q) 6 نانوغم/أنموذج. الانحراف القياسي النسبي (R.S.D%) 10 لـ 10 مكغم.مل⁻¹ من الكوبلت(0.6% (n=8) II) وبمعدل نمذجة 40 أنموذج/ساعة وحجم لأنموذج محقن 150 مايكرو لتر. طبقت الطريقة بنجاح لتقدير ايون الكوبلت(II) في نماذج مختلفة (مياه النهر أو السبائك). أجريت مقارنة بين الطريقة المستحدثة (الحقن الجرياني الطيفي) والطريقة التقليدية للقياس الطيفي للنماذج المختلفة باستخدام منحني الإضافات القياسية وذلك بإخضاعها إلى اختبار t-المزدوج وتبين أنه لا يوجد فرق جوهري بين الطريقتين. وعلى هذا الأساس بالإمكان استخدام الطريقة المستحدثة كبديل للطريقة التقليدية.

الكلمات المفتاحية: التحليل بالحقن الجرياني، القياس الطيفي، اللوسجين، تقدير الكوبلت(II).

Abstract:

A newly spectrophotometric analytical method characterized by it is speed and sensitivity was developed for the determination of Cobalt ions in pure, river water and alloys, using homemade continuous flow injection. The method is based on the oxidation of Lucigenin by hydrogen peroxide in alkaline medium to produced N-methyl acridine which gives with Co(II) a red-brown color complex ($\lambda_{\max}=405\text{nm}$). Linear dynamic range for the absorbance versus Cobalt(II) concentration was 0.0-100 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$, the percentage linearity ($r^2\%$) was 99.39%, while the L.O.D (S/N=3) was 1.2ng/sample from the step wise dilution for the minimum concentration of lowest concentration in the linear dynamic ranged of the calibration graph with L.O.Q was 6ng/sample. R.S.D% for the repeatability (n=8) was 0.6% for the determination of Cobalt(II) with concentration of 10 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$, through put 40 sample.hr⁻¹, sample volume 150 μl . The method was applied successfully for the determination of Cobalt(II) in different samples. A comparison was made between the newly developed method of analysis(S-CFIA) with classical of analysis using the standard addition method via the use of paired t-test. It shows that there was no significant difference at $\alpha=0.05$ (95% confidence interval) between the two methods. Therefore, the newly developed method can be adopted as an alternative method for the analysis of Cobalt(II).

Keywords: Flow injection analysis, Spectrophotometric, Lucignen, Cobalt(II) determination

المقدمة:

يعد الكوبلت من الفلزات الفيرومغناطيسية (ferromagnetic) وبكثافة نوعية 8.9 , ولا يتواجد بصورة نقية في الطبيعة وإنما بشكل مركبات وأغلبها شائعة الاستخدام, وكميات صغيرة منه تتواجد في معظم الصخور والتراب والنباتات والحيوانات. يحرر الكوبلت بواسطة الاختزال الأنصهاري, ويعد قاسيا ولماعا وذو هيئة مشابهة للفضة. استخدمت الإصباغ الزرقاء المعتمدة على الكوبلت منذ القدم في المجوهرات وأنواع القلائد وكذلك لإضافة لون مميز للزجاج [1].

يستخدم الكوبلت في تحضير سبائك ذات صلادة عالية وتقاوم للتآكل وذو مغناطيسية. تعطي سبائك الكوبلت والومينات الكوبلت (II) (CoAl_2O_4) (الكوبلت الأزرق)) لونا أزرق غامق مميز للزجاج والسيراميك والأحبار وأنواع الطلاء, ويعد من المعادن الضرورية في التغذية وكذلك لكل الحيوانات وتعتبر الصيغة اللاعضوية له كمادة فعالة للبكتريا والطحالب والاشنات ويدخل الكوبلت كمركز فعال في بعض الإنزيمات بشكل coenzymes ويدعى cobalamins ومن الأمثلة الشائعة لهذا الصنف هو فيتامين B_{12} [2].

يعد الكوبلت من الفلزات المختزلة الضعيفة ويتجنب الأكسدة بواسطة تكوين طبقة واقية من اوكسيد الفلز نفسه, ويهاجم من قبل الهالوجينات والكبريت. ينتج الكوبلت بوجود الحرارة مع الأوكسجين اكاسيد الكوبلت Co_3O_4 والتي تخسر الأوكسجين عند التسخين إلى 900°C لإعطاء الاوكسيد الأحادي CoO .

تشمل حالات التأكسد للكوبلت بين 2+ و 3+ بالإضافة إلى وجود مركبات معروفة له بحالات أكسدة تتراوح بين 3- إلى 4+, إلا إن حالة التأكسد الشائعة للمركبات البسيطة له هي 2+ وأن أملاح الكوبلت (II) تكون عادة بلون وردي-احمر وبهيئة معقدات مائية $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, وان إضافة ايون الكلوريد له يعطيه لون أزرق غامق, وهناك العديد من اكاسيد الكوبلت المعروفة ومنها اوكسيد الكوبلت الأخضر والذي يتأكسد بوجود الأوكسجين لتكوين هيدروكسيد الكوبلت الثلاثي ذو اللون البني $\text{Co}(\text{OH})_3$ [3]. نظرا لأهمية هذا العنصر فهناك العديد من الطرق لتقديره وعدد كبير منها استندت على التحليل الطيفي اللوني بفعل قابلية الكوبلت (II) على تكوين معقدات ملونة مع العديد من الكواشف المخيلية والكلابية مثل α -Benzilmonoxime مكونا معقد بلون اصفر وقيست الممتصية له عند 380 نانوميتر وبحد كشف 0.01 مكغم.مل⁻¹ وعلى هذا الأساس قدر الكوبلت (II) في امبول فيتامين B_{12} و B-complex [4] و 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol باستخدام مصفوفة خطية من الألياف البصرية [5] ومن خلالها قدر في إن واحد كل من البلاديوم (II) والكوبلت (II) وبحد كشف (0.2, 0.25) مكغم.مل⁻¹ على التوالي.

و methyl-2-pyridyl ketone oxime في وسط قاعدي وبالاقتران مع مطيافية الامتصاص الذري أللهبي (FAAS) قدر كل من $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ في نماذج بابلوجية وطبيعية ومياه التصريف والتربة وبحد كشف (1.9, 2.1, 1.6) نانوغم.مل⁻¹ على التوالي [6].

وباستخدام عملية الاستخلاص (could point extraction) للتركيز المسبق لنماذج مختلفة من المياه قدر أنيا كل من $\text{Ni}(\text{II})$ و $\text{Co}(\text{II})$ بعد تكوين كل منها معقد مع 2-amino cyclopentene-1-dithiocarboxylic acid وبحد كشف (10, 7.5) مكغم.لتر⁻¹ على التوالي [7]. كذلك قدر كل من الحديد (II) والنيكل (II) والنحاس (II) في إن واحد خلال تقدير الكوبلت (II) في الأوساط البابلوجية والسبائك باستخدام مطيافية (UV-Vis)

وباستخدام الكاشف 1,5-bis(di-pyridylmethylene)thiocarbonohyazide [8] وهناك كواشف أخرى قدر من خلالها بعض الايونات $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$ خلال تقدير $\text{Co}(\text{II})$ مثل Zincon [9] أو 2-hydroxy-1-Naphthaldehyde-p-hydroxybenzoic hydrozone [10].

مع اكتشاف تقنية الحقن الجرياني المستمر [11] والتي برزت من جميع التقنيات لما تمتاز من بساطة وقلة كلفة وسرعة التحليل وبتكرارية عالية وبطريقة اوتوماتية وبفترة زمنية قصيرة جدا وباستهلاك قليل من المحاليل المتفاعلة وعلى هذا الأساس فهناك العديد من التطبيقات لتقدير الكوبلت (II) من خلال اقتران هذه التقنية مع طرق القياس الطيفي اللوني [12] وتفاعلات البريق الكيميائي [13] استنادا على دورة كعامل محفز لعملية الأكسدة للومينال وتوليد ضوء البريق [14] وبالتالي زيادة الفلورة المحفزة بفعل البريق (مصدر داخلي للتشيع) باستخدام جزيئات متفلورة مثل الفلورسين ورودامين-6G أو رودامين-B [15], أو تأثيره الاخمادي للفلورة الناتجة من رودامين-B [16].

على الرغم من حساسية هذه الطرق إلا أنها تواجه مشاكل متعددة في الانتقائية خصوصا في نماذج من المياه والأوساط البابلوجية أو نماذج من الطعام بفعل التواجد الوفير للأيونات الفلزية : $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$ والتي تسبب تداخلا واضحا وجوهريا.

إما الدراسة الحالية فاعتمدت على استخدام جزيئه الليوسجنيين (احد جزيئات البريق الكيميائي الفعالة) والتي تؤكسد ببيرو كسيد الهيدروجين في الوسط القاعدي دون الحاجة إلى عامل مساعد معطية مركب وسطي (N-methyl acridine) يكون معقد ملون ومستقر مع ايون الكوبلت (II) بلون احمر بني يقاس طيفيا بمنظومة حقن جرياني مستمر طيفية مصنعة محليا واستنادا لهذا التفاعل قدر الكوبلت (II) في نماذج من السبائك ومياه الأنهار.

الجزء العملي المواد الكيميائية

حضرت جميع الكواشف باستخدام الماء اللابوني.

المحاليل القياسية:

اليوسجين (10,10-ثنائي ميثيل-9,9-ثنائي الاكريدونيوم ثنائي النترات) (وزن جزيئي=510.51 غم.مول⁻¹) (1ملي مول.لتر⁻¹): إذابة 0.5105 غم في لتر من الماء المقطر, Co(II) (1000مكغم.مل⁻¹): إذابة 4.9383 غم من Co(H₂O)₆.6H₂O لكل لتر من الماء المقطر, KOH (0.1مول.لتر⁻¹) من إذابة 5.600 غم.لتر⁻¹ وببرو كسيد الهيدروجين (60%, 17.64 مول.لتر⁻¹) بتجفيف 11.33 مل من H₂O₂ (Solvay) في 2 لتر ماء مقطر للحصول على 100ملي مول.لتر⁻¹ (منة. تم ضبط المولارية مع محلول قياسي من KMnO₄ (100ملي مول.لتر⁻¹) في وسط حامض الكبريتيك (8:1 V/V)). حضرت الايونات الدخيلة (الموجبة والسالبة) بتركيز 1000مكغم.مل⁻¹: Pb(II) : 0.7992 غم من Pb(NO₃)₂ في 500 مل ماء مقطر, Cu(II) : 1.9011 غم من Cu(NO₃)₂.3H₂O لكل 500 مل ماء مقطر, Ni(II) : 2.4770 غم/500 مل من Fe(II) : 1.7543 غم / 250 مل من FeSO₄(NH₄)₂.SO₄.6H₂O, Mg(II) : 1.5250 غم/250 مل من Zn(II) : 0.8388 غم/250 مل من Zn(CH₃COO)₂.2H₂O, Fe(III) : 3.61702 غم / 500 مل من Fe(NO₃)₃.9H₂O. I⁻ : 0.6540 غم/500 مل من KI, Cl⁻ : 1.0514 غم/500 مل من KCl, Br⁻ : 0.7445 غم/500 مل من KBr, ClO₃⁻, NO₂⁻ : 0.7342 غم/500 مل من KClO₃, IO₃⁻ : 0.6117 غم/500 مل من KIO₃, NO₃⁻ : 0.8153 غم/500 مل من KNO₃, NaNO₂ : 0.3749 غم/250 مل من NaNO₂. جميع الأملاح ذات نقاوة عالية ومجهزة من عدة شركات (Merk, M&B, Riedel, BDH, Fluka A.G).

تحضير الأنموذج:

- تعيين الكوبلت (II) في السبائك: استخدم نوعين منها:-

الأولى:- باستخدام سبيكة الحديد عالية النقاوة B.C.S.No.260/2. وتحتوي على 0.009% كوبلت (II).

الثانية:- سبيكة الحديد عالية النقاوة وبشكل حبيبات B.C.S.No.149/2. وتحتوي على 0.012% كوبلت (II).

تم وزن 2 غم من كل سبيكة وينقل إلى بيكر سعة 400 مل، يضاف 50 مل من مزيج HNO₃:HCl بتركيز 1:1، يسخن بهدوء مع التحريك إلى أن تنتهي الأبخرة البنية، يخفف المحلول إلى 100 مل، يرشح، تغسل ورقة الترشيح عدة مرات وتجمع المحاليل في قنينة سعة 100 مل وتكمل إلى العلامة بالماء المقطر ومنة حضرت سلسلة من المحاليل.

- تعيين الكوبلت (II) في عينات من المياه

قدر الكوبلت (II) في ثلاث نماذج (عشوائية) من مياه النهر المحيطة بمنطقة الكرادة- الجادرية.

تم سحب 1 لتر من كل أنموذج، رشح، وركز إلى 100 مل بالتسخين ثم سحب 10 مل من كل أنموذج وخفف إلى 50 مل باستخدام قنينة حجمه ومنة حضرت سلسلة من المحاليل.

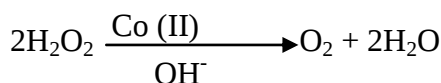
الأجهزة المستخدمة:

مضخة تمعجية فرنسية الصنع (Minipuls Gilson), أنابيب ناقلية للمواد المتممة للتفاعل من التفلون او متعدد البروبلين بأقطار داخلية (0.5, 1) ملم، صمام الحقن ذو ست منافذ (U.S.A Rheodyne), وصلة الأنموذج من التفلون بقطر داخلي 0.5 ملم وبأطوال متغيرة، خلية الامتصاص والقياس من الكوارتز بمسار 2 ملم (شركة L.K.B), وحدة التقاء المحاليل والمصنع محليا من الزجاج العضوي (مثيل ميثا اكريليت) لالتقاء المحاليل المتممة للتفاعل ذو مدخلين ومنفذ لنواتج التفاعل، المنظومة الالكترونية (وحدة القياس): مصدر تشعيع من صنع ثنائي وصلة باعث للضوء الأزرق ذو شدة عالية (قابل للتغيير) بطول موجي 425 نانوميتر بإبعاد (2x1) ملم، ومتحسس من صنف ثنائي وصلة فوتوسليكوني، جهاز قراءة رقمي (Digital) (200ملي فولت – 200فولت) صيني المنشأ موديل DT-830, مسجل الخطوط البيانية ألماني المنشأ نوع Kompensograph, Siemens موديل C1032, جهاز المطياف اللوني نوع UV-Vis ياباني المنشأ (Shimadzu).

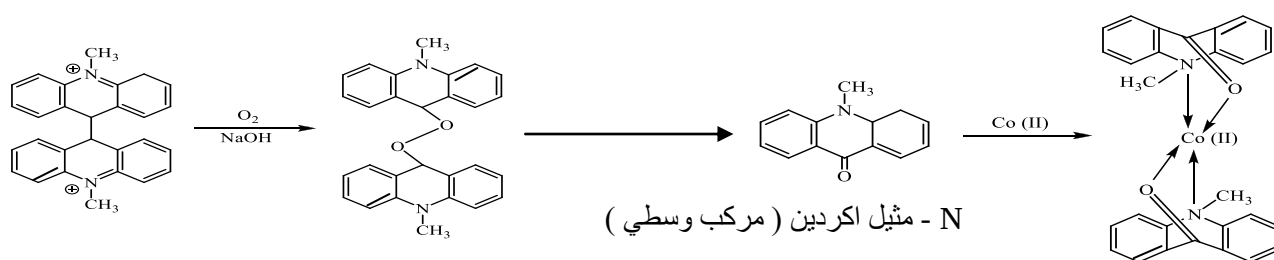
طريقة العمل:

تتكون منظومة التفاعل (شكل رقم 1) من ثلاث خطوط:- الخط الأول يمثل التيار الناقل للأنموذج (ماء مقطر) والمؤدي إلى صمام الحقن الذي يحقن من خلاله الأنموذج من الكوبلت (II) بحجم 150 μl وبزمن حقن 20 ثانية وسرعة جريان 1 مل.دقيقة⁻¹ والثاني: تيار بيرو كسيد الهيدروجين (1ملي مول.لتر⁻¹) وبسرعة جريان 1.5 مل.دقيقة⁻¹ يلتقي كلا الخطان معا عند نقطة الالتقاء والمزج ثم يعقبه ملف (طول الملف 10سم، ونق 0.1 سم، حجم 314 مايكوليتر) لمزج الكوبلت (II) مع العامل المؤكسد من بيرو كسيد الهيدروجين، إما الخط الثالث: يجهز بتيار من محلول اليوسجين (0.1ملي مول.لتر⁻¹) في الوسط القاعدي من هيدروكسيد البوتاسيوم (20ملي مول.لتر⁻¹) وبسرعة جريان 1.5 مل.دقيقة⁻¹, يلتقي محلول المزج (H₂O₂-Co(II)) بعد ملف المزج مع محلول الخط الثالث (ليوسجين - OH⁻) في ملف التفاعل (ملف زجاجي 1.13 سم³ (طول الملف 36سم ونق 0.1سم)) لتكوين المقطع الملون (احمر - بني) لنظام ليوسجين - H₂O₂ - OH⁻ - Co(II), ومن المتوقع إن القطع الملونة ناتجة من المعقد المتكون بين المركب الوسطي ل- اليوسجين (N-Methyl acridine) مع الكوبلت (II) في الوسط القاعدي والذي يمتص عند

405 نانوميتر لدى وصوله إلى خلية الامتصاص المثبتة إمام المتحسس معطيا استجابات بقمم حادة، وباستخدام أسلوب القياس ارتفاع الاستجابة يتم الحصول على مقدار الجهد وبالتالي الممتصية (مللي فولت) من قبل القطع الملونة . فيما يلي توضيح للميكانيكية المقترحة والتي تم إثباتها عمليا عند مزج الكوبلت (II) مع محلول بيرو كسيد الهيدروجين في الوسط القاعدي لوحظ تحرر الأوكسجين بكميات كثيرة، وهذا يعد إثبات قاطع على فهم الميكانيكية التي تحدث.

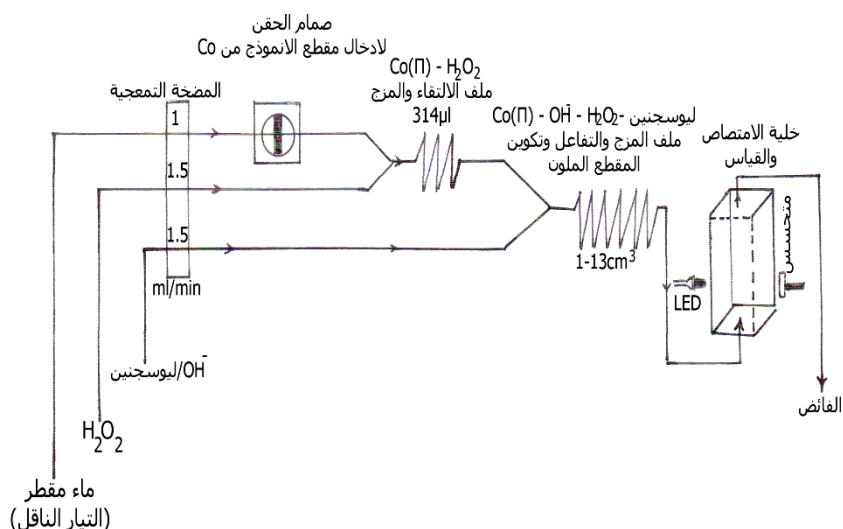


ثم يليه تكوين مركبات من البيروكسي ليوسجنيين غير المستقرة والتي حالما تتكسر مؤدية إلى تكوين المركب الوسيط N-methyl acridine الذي يكون معقد مستقر مع الكوبلت (II) ، والمعادلات الآتية توضح الجزء المتبقي من الميكانيكية [17] وباستخدام الظروف التجريبية لتكوين المعقد ومنظومة الحقن الجرياني تم اجراء طريقة التغيير المستمر والتي من خلالها لوحظ ان نسبة الفلز : الليكاند هي 2 : 1 .



بيروكسي ليوسجنيين

الفصيلة الملونة المقترحة للمعقد (احمر - بني)



شكل رقم (1): مخطط لمنظومة الحقن الجرياني الطيفية لتقدير الكوبلت (II) بنظام: ليوسجنيين - OH⁻ - H₂O₂ - Co(II) .

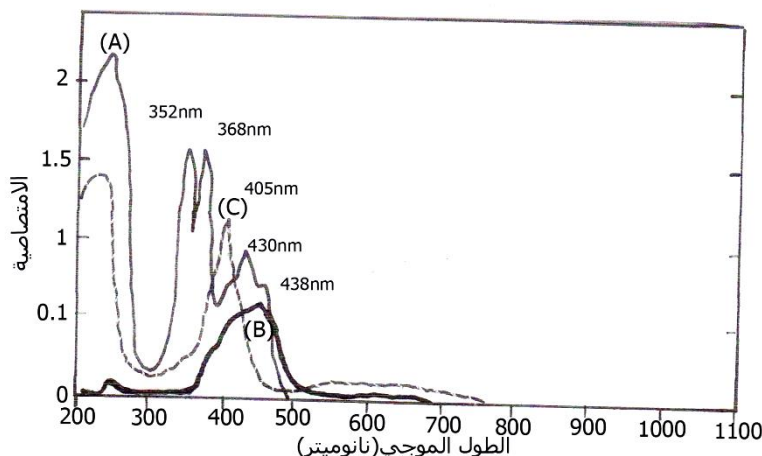
النتائج والمناقشة

الدراسة الطيفية لنظام: ليوسجنيين - OH⁻ - H₂O₂ - Co(II) لتقدير الكوبلت (II) طيفيا

أجريت الدراسة باستخدام التراكيز التجريبية للمواد المتفاعلة: الليوسجنيين (0.1 مللي مول. لتر⁻¹) - H₂O₂ (25 مللي مول. لتر⁻¹) - KOH (25 مللي مول. لتر⁻¹) - الكوبلت (70 II) (مكغم. مل⁻¹) وتم الحصول على الشكل رقم (2) والذي يظهر طيف الامتصاص لمادة الليوسجنيين (محلول اصفر) - شكل رقم (A-2) مبينا وجود ثلاث قمم في المنطقة المرئية والتي تمتد بقمة أولية عند 352 نانوميتر وقمة أخرى عند 368 نانوميتر متساوية الشدة تقريبا، بالإضافة إلى قمة عريضة متداخلة عند 430 نانوميتر. إما عند إضافة بيرو كسيد الهيدروجين وهيدروكسيد الصوديوم إلى محلول الليوسجنيين (الحصول على محلول عديم اللون) وباستخدام الليوسجنيين كبلانك ثم القياس بعد مرور 2 دقائق على مرحلة المزج تم الحصول على الشكل رقم (B-2) مبينا اختفاء طيف الامتصاص لمحلول الليوسجنيين وظهور طيف بقمة عريضة عند 438 نانوميتر، ومن المحتمل إن يعزى ذلك إلى تكوين المركب الوسيط N - ميثيل اكردينيوم بفعل عملية الأكسدة لجزيئه الليوسجنيين في الوسط القاعدي ببيرو كسيد الهيدروجين وبالتالي الحصول على طيف قد يكون مصدرة: امتصاص الشعاع الساقط على الخلية (P₀) من قبل N - ميثيل اكردينيوم.

امتصاص وحصول فلورة أثناء الامتصاص، فلورة محفزة بفعل ضوء البريق الكيميائي $N -$ مثيل اكردينوم كمصدر داخلي للتشعيع أو اندماج هذه الأطياف سوية.

عند مزج المحاليل لنظام: ليوسجنيين – بيروكسيد الهيدروجين – هيدروكسيد البوتاسيوم – الكوبلت (II) (اخذين بنظر الاعتبار الفترة الزمنية للمزج لحين لحظة القياس والمستغرة 50 ثانية) تم الحصول على الشكل رقم (2- C) والذي يبين اختفاء كلياً للقمة المثبتة في الشكل رقم (B, A-2) وظهور الحزمة الطيفية الممتصة عند 405 نانومتر بفعل تكوين المعقد الملون (احمر – بني) بين N -مثيل اكردينوم وايون الكوبلت الثنائي، بالإضافة إلى أن التفاعل كان مستقراً على مدى 20 دقيقة من خلال اخذ طيف الامتصاص له ويمكن الاستنتاج عند النظر إلى الطيف للمحاليل الممزوجة والمتمة لتفاعل تقدير الكوبلت (II) لنظام: ليوسجنيين – $Co(II) - OH^- - H_2O_2$ قد تم الاستهلاك كلياً لمادة الليوسجنيين وتكوين مركب وسطي يكون معقد ملون ومستقر مع ايون الكوبلت الثنائي في الوسط القاعدي.



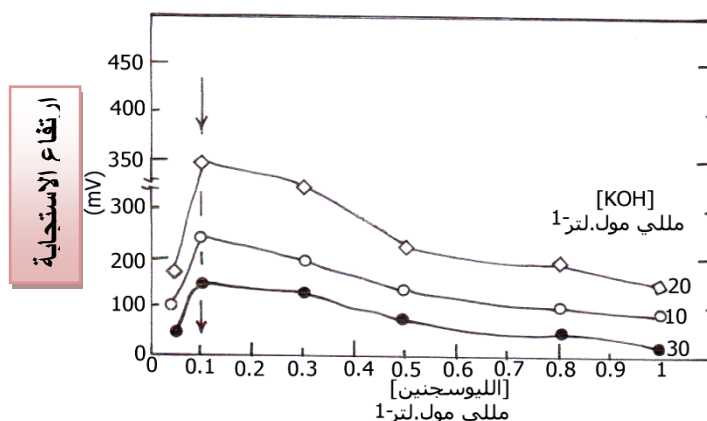
شكل رقم (2): أطياف الامتصاص للمواد المتمة لنظام تقدير الكوبلت (II): ليوسجنيين - $Co(II) - OH^- - H_2O_2$
 (A) : طيف الامتصاص (—) لمحلول الليوسجنيين في الوسط المائي
 (B) : طيف الامتصاص (- - -) لنظام: ليوسجنيين - $OH^- - H_2O_2$.
 (C) : طيف الامتصاص (. . .) لنظام تكوين الفصيلة الملونة: ليوسجنيين - $Co(II) - OH^- - H_2O_2$.

الظروف الفضلى لنظام تقدير الكوبلت (II) المتغيرات الكيميائية

- تأثير التغير في تركيز الليوسجنيين وهيدروكسيد البوتاسيوم

حضرت سلسلة محاليل متغيرة لمادة الليوسجنيين (0.05-1 مللي مول. لتر⁻¹) ولثلاث تراكيز متغيرة (30,20,10) مللي مول. لتر⁻¹ من هيدروكسيد البوتاسيوم وباستخدام تركيز تجريبي من بيروكسيد الهيدروجين 0.5 مللي مول. لتر⁻¹ وتركيز ثابت للكوبلت (40 II) مكغم. مل⁻¹ بحجم 100 مايكروليتر وتكرار كل قياس ثلاث مرات بمعدل تكرارية $R.S.D\% = 0.98\%$ ولوحظ إن الامتصاصية المعبر عنها بارتفاع الاستجابة (مللي فولت) تزداد مع زيادة تركيز الليوسجنيين وصولاً إلى 0.1 مللي مول. لتر⁻¹ (أقصى امتصاصية) كما في الشكل رقم (3) وعند التراكيز الأعلى (> 0.1) تقل الامتصاصية من خلال الانخفاض في ارتفاع الاستجابة وقد يعزى ذلك، إن زيادة تركيز الليوسجنيين قد يؤدي إلى تكون مقطع ملون كثيف يحجب جزء من الضوء النافذ إلى المتحسس بفعل تأثير المرشح الداخلي بناءً على ذلك تم اختيار 0.1 مللي مول. لتر⁻¹ كأفضل تركيز، ولكافة تراكيز الوسط القاعدي من هيدروكسيد البوتاسيوم والذي يزيد من الامتصاصية للمقطع الملون مع زيادة تركيزه وصولاً إلى 20 مللي مول. لتر⁻¹ ثم يعقبه الانخفاض في مقدار الممتصة ومن المحتمل إن يعزى ذلك إلى ترسيب الكوبلت (II) بهيئة هيدروكسيد الكوبلت وهو الأساس في تكوين المعقد الملون بالإضافة إلى أنه عامل مؤكسد في تسريع عملية الأكسدة لجزيئه الليوسجنيين.

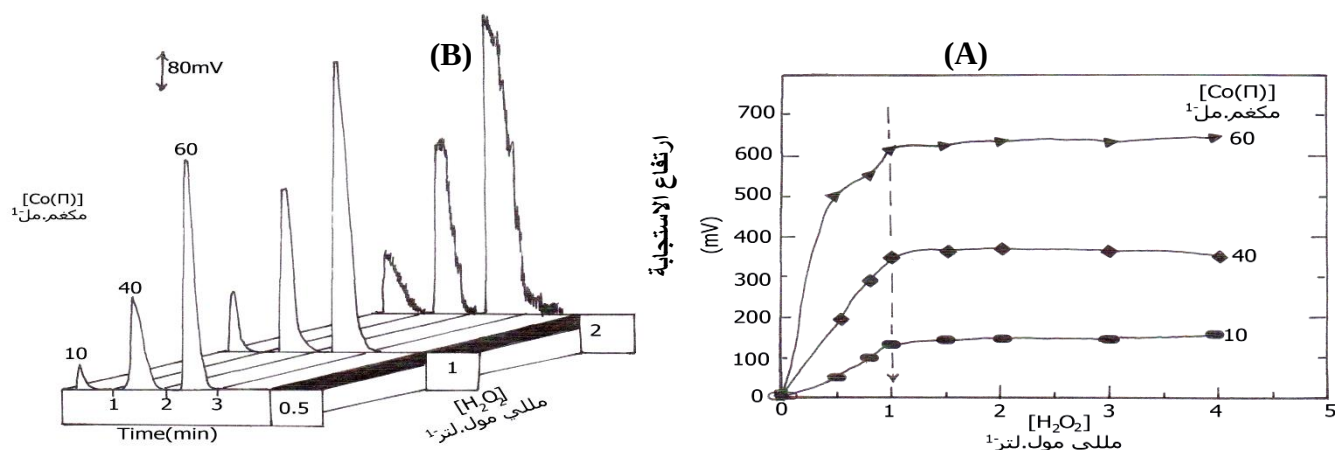
لذلك ثبت 20 مللي مول. لتر⁻¹ كأفضل تركيز للوسط القاعدي ومن المحتمل إن دور هيدروكسيد البوتاسيوم كعامل مساعد من خلال توفر مساراً مسرعاً لانتقال الإلكترونات وبالتالي سرعة تحرر الأوكسجين خلال عملية الأكسدة والاختزال لتكوين المقطع الملون لنظام ليوسجنيين - $Co(II) - OH^- - H_2O_2$.



شكل رقم (3): تأثير التغير في تراكيز كلا من الليوسجنيين والوسط القاعدي على امتصاصية المعقد الملون بدلالة ارتفاع الاستجابة وعند حجم لأنموذج محقق من الكوبلت (100: II) مايكرو لتر.

- تأثير التغير في تركيز بيروكسيد الهيدروجين

بتثبيت التراكيز الفضلى لمحلول الليوسجنيين (0.1 مللي مول. لتر⁻¹) ممزوجا مع 20 مللي مول. لتر⁻¹ من هيدروكسيد البوتاسيوم وتراكيز متغيرة من بيروكسيد الهيدروجين (0-4) مللي مول. لتر⁻¹ وثلاث تراكيز متغيرة من الكوبلت (II) (60,40,10) مكغم. مل⁻¹ بحجم 100 مايكرو لتر، سرعة المضخة التمعجية (سرعة تقريبية) 30، تم الحصول على الشكل رقم (4-4) موضحا أنه عند التراكيز الواطئة (> 1 مللي مول. لتر⁻¹) الحصول على امتصاصية قليلة بفعل التراكيز الواطئة لبيروكسيد الهيدروجين والتي لا تكفي لأكسدة جزيئه الليوسجنيين في الوسط القاعدي وعند التراكيز العالية (< 1 مللي مول. لتر⁻¹) تم الحصول على زيادة طفيفة في مقدار الامتصاصية والحصول على استجابات بقم عريضة غير منتظمة ومشوهة تتضمن أكتاف خلال نزول الإشارة إلى خط الأساس كما مبين في الشكل رقم (4-B) وقد يعزى ذلك إلى اندماج الاستجابات مع بعضها بفعل زيادة تكسر جزيئه الليوسجنيين وكثافة المقطع الملون للمعقد وبالتالي استمرار الامتصاص مقابل المتحسس (حدوث حالة إشباع للمنظومة الالكترونية) على هذا الأساس تم اختيار 1 مللي مول. لتر⁻¹ كأفضل تركيز لبيروكسيد الهيدروجين للحصول على أعلى امتصاصية واستجابات منتظمة (شكل رقم 4-A, B).



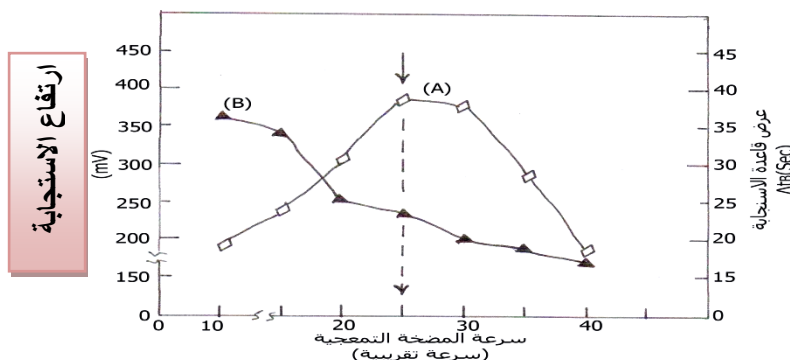
شكل رقم (4): تأثير التغير في تركيز بيروكسيد الهيدروجين على: (A) امتصاصية المعقد الملون (B) ارتفاع وهينة الاستجابة.

المتغيرات الفيزيائية

- تأثير التغير في سرعة الجريان

باستخدام التراكيز الفضلى للمتغيرات الكيميائية لنظام تقدير الكوبلت (II):- ليوسجنيين (0.1 مللي مول. لتر⁻¹) - H₂O₂ (1 مللي مول. لتر⁻¹) - OH⁻ (20 مللي مول. لتر⁻¹) - Co(II) (40 مكغم. مل⁻¹) وسرع جريان متغيرة (10-40) تم الحصول على النتائج المدونة في الجدول رقم (1) والشكل رقم (5-A) والذي يوضح أنه في السرعة الواطئة (> 25) انخفاض الامتصاصية بفعل الزيادة في تأثير المتغيرات الفيزيائية وأهمها التخفيف لمقطع الأنموذج الملون من قبل التيار الناقل بالإضافة إلى التخفيف والتشتت (بفعل التنافذ والحمل) للمقطع الملون من الحجم المضافة اليه عند نقطة الالتقاء والمزج والتفاعل مما يزيد من مناطق التشتت المحيطة بالجزء المركزي للمقطع الملون، إما عند السرعة العالية (سرعة عتلة المضخة < 25) فعلى الرغم من قلة تأثير كافة

المتغيرات الفيزيائية ونقصان في عرض قاعدة الاستجابة Δt_B (شكل رقم B-5) لوحظ انخفاض في مقدار الممتصية وقد يعزى ذلك إلى عدم إتمام التفاعل لتكوين المعقد الملون، على هذا الأساس ولغرض الموازنة في الحصول على أعلى ممتصية للمقطع الملون وأقل استهلاكاً للمواد الكيميائية وأقل عرض في قاعدة الاستجابة تم اختيار سرعة المضخة التمعجية 25 والتي تقابل 1 مل. دقيقة⁻¹ للتيار الناقل للأنموذج و 1.5 مل. دقيقة⁻¹ لكل من خط H_2O_2 واليوسجنيين في الوسط القاعدي (جدول رقم (1)) كأفضل سرعة جريان لإتمام عملية أكسدة الليوسجنيين في الوسط القاعدي بيروكسيد الهيدروجين وتكوين المعقد مع الكوبلت (II)



شكل رقم (5): تأثير التغير في سرعة الجريان بدلالة التغير في سرعة المضخة التمعجية على: (A) التغير في مقدار الممتصية للمقطع الملون، (B) عرض قاعدة الاستجابة Δt_B ، عند الظروف الفضلى للمتغيرات الكيميائية وعند زمن حقن 25 ثانية.

جدول رقم (1): تأثير التغير في سرعة الجريان على الممتصية للمعقد الملون بدلالة ارتفاع الاستجابة لنظام:

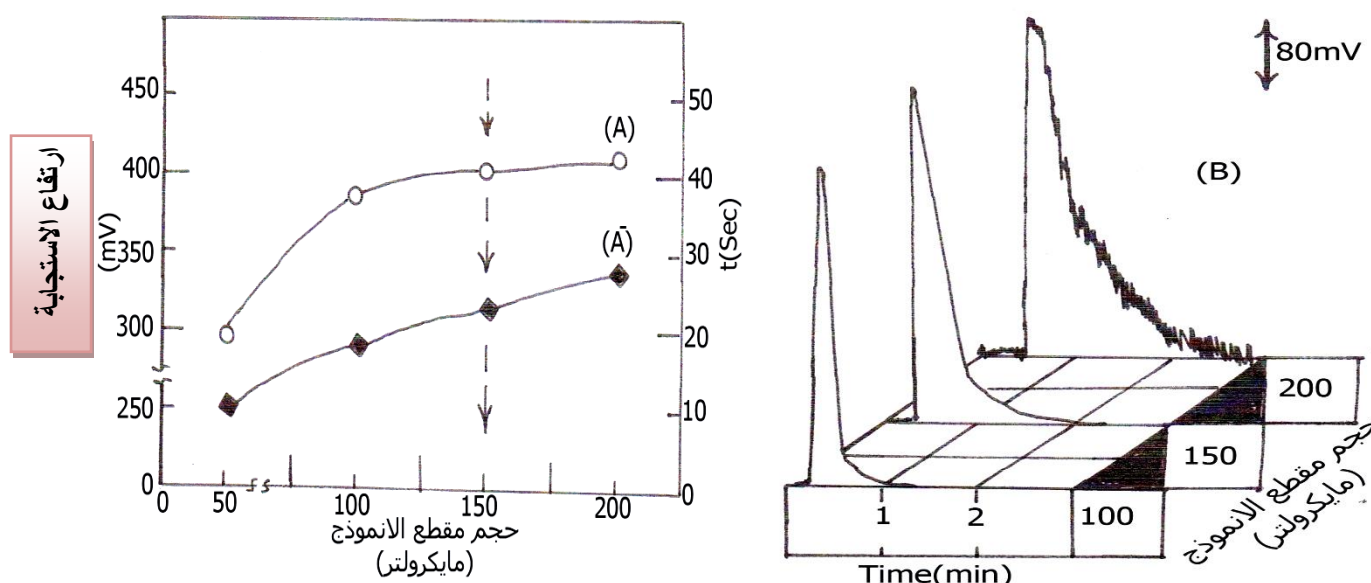
ليوسجنيين - $Co(II) - OH^- - H_2O_2$. حجم الأنموذج 100 مايكولتر.

عرض قاعدة الاستجابة Δt_B (sec)	معدل الممتصية ل $\bar{y}_i$ (mV)	سرعة الجريان (مل.دقيقة ⁻¹)			سرعة المضخة التمعجية (سرعة تقريبية)
		ليوسجنيين OH^-	H_2O_2	التيار الناقل (ماء مقطر)	
36	190	0.8	0.7	0.5	10
34	240	1.00	1.0	0.7	15
25	310	1.25	1.3	0.9	20
23	388	1.50	1.5	1	25
20	378	1.70	1.9	1.3	30
18	286	2.00	2.1	1.6	35
17	180	2.50	2.5	1.8	40

- تأثير التغير في حجم الأنموذج المحقن

بنتيبت الظروف الفضلى من المتغيرات الكيميائية وعند سرعة الجريان الفضلى (1, 1.5, 1.5)

مل.دقيقة⁻¹ كل من التيار الناقل وبيروكسيد الهيدروجين واليوسجنيين على التوالي وتركيز لأنموذج محقن 40مكغم.مل⁻¹ لايون الكوبلت (II) وحجوم مختلفة لوصلة الأنموذج بمدى (50-200) مايكروليتر تم الحصول على الشكل رقم (6- A) موضحة زيادة الممتصية للمقطع الملون مع زيادة حجم مقطع الأنموذج وصولاً إلى 150 مايكروليتر يليه الزيادة الطفيفة في قيمة الممتصية والحصول على استجابات بقمم عريضة وغير منتظمة كما مبين في الشكل رقم (6- B) قد يعزى ذلك إلى إطالة المسافة المقطوعة والزمن المستغرق للتيار الناقل خلال مروره عبر صمام الحقن لضمان خروج المقطع بأكمله من صمام الحقن مما يزيد من تأثير المتغيرات الفيزيائية وأهمها التخفيف والتشتت وبالتالي كبر حجم ومساحة المقطع الملون وإطالة زمن بقاء إمام المتحسس، وعلى هذا الأساس تم اختيار 150 مايكروليتر كأفضل حجم لأنموذج محقن للحصول على أعلى ممتصية واستجابات منتظمة وبقمم حادة، وملخص هذه الدراسة دونت في الجدول رقم (2) موضحة إن الفترة الزمنية لوصول المقطع الملون إلى خلية القياس هو 24 ثانية (شكل رقم (6- A)). تم حساب معامل التخفيف لمقطع الأنموذج لحظة وصوله إلى خلية القياس والتي تساوي 11 مرة بفعل الحجوم الصافية إليه من المواد المتمة للتفاعل.



شكل رقم (6): تأثير التغير في حجم مقطع النموذج على : (A) التغير في قيمة الممتصية للمقطع الملون بدلالة ارتفاع الاستجابة , (A) التغير في زمن وصول مقطع النموذج إلى خلية القياس (t) , (B) ارتفاع وهينة الاستجابة للمقطع الملون لنظام : لسيوسجنيين (0.1ملي مول.لتر⁻¹) H₂O₂ - (1ملي مول.لتر⁻¹) OH⁻ (20ملي مول.لتر⁻¹) - Co(II) (40مكغم.مل⁻¹) وسرعة جريان 1مل.دقيقة⁻¹ للتيار الناقل و 1.5مل.دقيقة⁻¹ لكل من H₂O₂ والليوسجنيين في الوسط القاعدي.

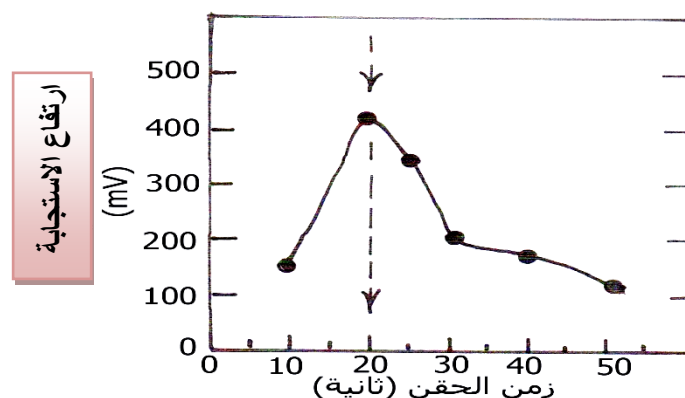
جدول رقم (2): تأثير التغير في حجم مقطع النموذج على نظام تقدير الكوبلت (II).

زمن وصول مقطع النموذج إلى خلية القياس (sec)	فاصل الثقة للمعدل عند مستوى قناعة 95% و-1 n-1 (3= n) $\bar{y}_i \pm t_{0.05/2, n-1} \sigma_{n-1} / \sqrt{n}$	معدل الممتصية $\bar{y}_i$ (mV)	حجم مقطع النموذج (مايكروليتر)	طول مقطع النموذج بقطر داخلي 0.7ملم (cm)
10	298±1.93	298	50	13
19	388±1.06	388	100	26
24	400±2.34	400	150	39
28	410±2.48	410	200	52

$t_{0.025, n-1} = 4.303$

زمن الحقن

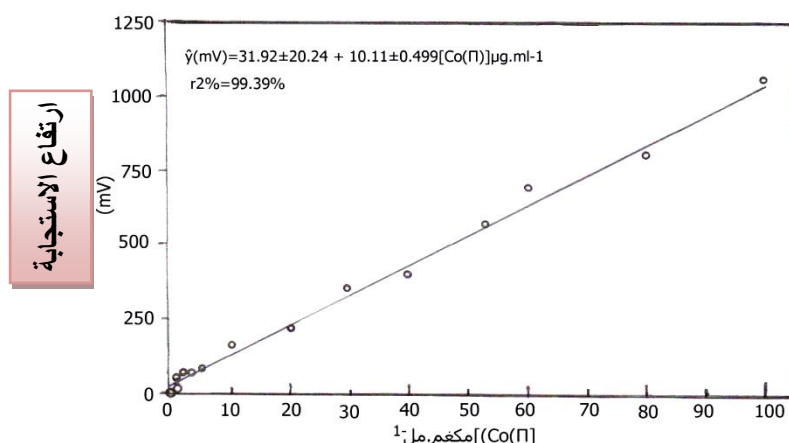
بتثبيت كافة المتغيرات الكيميائية والفيزيائية واستخدام أزمان حقن متغيرة (10-50) ثانية تم الحصول على الشكل رقم (7) للتعرف على الفترة الزمنية الفضلى واللازمة لخروج مقطع النموذج باكتمال من صمام الحقن وبما يواكب الحصول على أعلى قيمة للممتصية واستجابات بقمم حادة ومنتظمة ولوحظ إن 20 ثانية هي أفضل فترة زمنية لاكتمال خروج مقطع النموذج من صمام الحقن ثم يعقبها نقصان في الممتصية للمعقد الملون قد يعزى إلى الزيادة في حجم المقطع الملون بفعل تأثير المتغيرات الفيزيائية.



شكل رقم (7): تأثير التغير في الفترة الزمنية لخروج مقطع النموذج بأكمله من صمام الحقن على الامتصاصية بدلالة ارتفاع الاستجابة وعند حجم لأنموذج محقن 150 مايكرو لتر.

3-3-3 دراسة علاقة تأثير التركيز على الامتصاصية لنظام ليوسجنيين - Co(II) - OH^- - H_2O_2 1-3-3 تحضير منحني المعايرة وحدود الكشف

حضرت سلسلة محاليل من الكوبلت (0) (200- Co(II)) مكغم.مل⁻¹ بحجم لأنموذج محقن 150 مايكرو لتر وزمن حقن 20 ثانية بعد تثبيت كافة المتغيرات الكيميائية: الليوسجنيين (0.1 مللي مول.لتر⁻¹) - H_2O_2 (1 مللي مول.لتر⁻¹) - OH^- (20 مللي مول.لتر⁻¹) وباستخدام منظومة الجريان (شكل رقم (1)) تم الحصول على النتائج لعلاقة تغير الامتصاصية مع التركيز (تكرار كل قياس ثلاث مرات) ومن التوزيع الطبيعي للنتائج لوحظ إن هناك علاقة خطية لمدى (0-100) مكغم.مل⁻¹ كما مبين في الشكل رقم (8)، تنطبق عليها معادلة الدرجة الأولى وملخص نتائجها مدونة في الجدول رقم (A-3) وبالأستناد على الطرق الإحصائية [19,18] تم معالجة كافة البيانات من خلال تحليل المتغيرات وتم تلخيص نتائجها في الجدول رقم (B-3).



شكل رقم (8): علاقة تأثير التركيز لايون الكوبلت (II) على الممتصية للمقطع الملون بدلالة ارتفاع الاستجابة وعند الظروف الفضلى: الليوسجنيين (0.1 مللي مول.لتر⁻¹) - H_2O_2 (1 مللي مول.لتر⁻¹) - OH^- (20 مللي مول.لتر⁻¹) - Co(II) وبحجم لأنموذج محقن 150 مايكرو لتر وزمن حقن 20 ثانية وسرعة جريان 1 مل.دقيقة⁻¹ للتيار الناقل لأنموذج و 1.5 مل.دقيقة⁻¹ لكل من بيروكسيد الهيدروجين والليوسجنيين/هيدروكسيد الصوديوم.

جدول رقم (A-3): ملخص نتائج معادلة الخط المستقيم لتقدير الكوبلت (II).

معامل الممتصية المولارية فولت.مول ⁻¹ سم ⁻¹ .لتر	t_{cal}	t_{tab} n-2 وعند 95%	r و r ² %	معادلة الخط المستقيم عند حدود ثقة 95% و n-2 (n=14) $\hat{Y}_{(mV)} = a \pm s_a t + b \pm s_b t [\text{Co}]$ $\mu\text{g.ml}^{-1}$	[Co] ضمن منحني المعايرة مكغم.مل ⁻¹	[Co] المقاس مكغم.مل ⁻¹
2977.59	44.131 >> 2.179		0.9878 99.39%	$31.92 \pm 20.24 + 10.11 \pm 0.499$ [Co] $\mu\text{g.ml}^{-1}$	100-0	200-0

$$t_{\text{cal}} = t / \sqrt{n-2} / \sqrt{1-r^2}$$

من نتائج الجدول رقم (A-3) يمكن الاستنتاج: بما إن الفرض الأساسي (H_0) إن العلاقة لا خطية وإن $r = 0$ عند $t_{tab} > t_{cal}$ إلا أنه لوحظ من النتائج إن $t_{tab} < t_{cal}$ ($2.179 < 44.131$) لذلك نرفض الفرض الأساسي ونقبل بالبدل (H_1) والذي يبين إن العلاقة خطية بين تغير الممتصية مع التركيز للكوبلت (II) وإن قيمة $r \neq 0$ وإنما $r = 0.9878$.

جدول رقم (B-3): تحليل المتغيرات (ANOVA) لنتائج معادلة الخط المستقيم عند مستوى قناعة 95%.

Sig	F-statistic $F = S_1^2 / S_0^2$	درجات الحرية Df	معدل مجموع المربعات MSq Mean square	مجموع المربعات SSq Sum of Square	مصدر التباين (Source)
Sig<0.05 يوجد فرق جوهري	1947.57	$v_1=1$	1460543.7	1460543.7	Regr (بسبب لانحدار)
		$v_2=12$	749.9326	8999.1914	Error (حول الانحدار الفضلة)
		$v_T=13$		1469542.9	Total (الكلي)

وبما إن قيمة F الجدولية عند حدود ثقة 95% $F_{12}^1 = F_{V2}^1 = 4.75$ أقل من F المحسوبة ($F_{cal} = 1947.57$) كما مبين في الجدول رقم (B=3) لذلك يمكن الاستنتاج إن هنالك فارق بالغ الأهمية وجوهري بين التباين بفعل الانحدار (مقياس للحالة المثالية لمعادلة الخط المستقيم في تمثيل النتائج العملية) والفضلة (الخطأ) (مقياس لمدى بعد القيم العملية (y_i) عن القيم المستحصلة من معادلة الخط المستقيم ($\hat{y}_i$)) مؤدياً إلى زيادة قيمة F (المحسوبة) والتي تعطي فكرة عن العلاقة الوثيقة بين التغير في قيمة الممتصية للمعدن الملون مع التركيز للكوبلت (II).

تم دراسة حدود الكشف خلال تحضير منحني المعايرة من التخفيف التدريجي لأقل تركيز في منحنى المعايرة، حيث تم التوجه نحو تراكيز واطئة جداً تصل إلى 8 نانوغرام/مل⁻¹ وعند حجم لأنموذج محقق 150 مايكوليتتر (1.2 نانوغرام/أنموذج)، بالإضافة إلى دراسة حد التقدير الكمي (Limit of quantitation (L.O.Q)) ($L.O.Q = y_B + 10S_B$) والمساوي إلى 40 نانوغرام/مل⁻¹ (6 نانوغرام/أنموذج).

2-3-3 التكرارية

تميز العمل المنجز لتقدير الكوبلت (II) بتكرارية (دقة) عالية، حيث كانت قيم الانحراف القياسي النسبي المنوي $R.S.D\% > 1$ وكما موضح في الجدول رقم (4) خلال تكرار القياس 8 مرات لكل تركيز (10, 40, 80) مكغم/مل⁻¹ وهذا يدل على إمكانية اعتماد الطريقة كأساس للتقدير الكمي المعتمد وكبديل للطريقة التقليدية.

جدول رقم (4): تكرارية نتائج تقدير الكوبلت (II) عند حجم لأنموذج محقق 150 مايكوليتتر.

زمن القياس الكلي (دقيقة)	فاصل الثقة للمعدل عند 95% ولـ $n-1$ $\bar{y}_i \pm t_{0.05/2, n-1} \sigma_{n-1} / \sqrt{n}$	التكرارية R.S.D%	الانحراف القياسي σ_{n-1}	معدل الممتصية $\bar{y}_i$ 8= n-1 (مللي فولت)	[Co(II)] مكغم/مل ⁻¹
6	165±0.52	0.60	0.99	165	10
8	423±0.26	0.31	1.32	423	40
9	830±0.20	0.24	1.98	830	80

$$t_{0.025,7}=2.365$$

3-4 تأثير الايونات الدخيلة

بتثبيت الظروف الفضلى لكافة المتغيرات الكيميائية والفيزيائية، تم دراسة فيما إذا كان هنالك تأثير لبعض الايونات (موجبة، سالبة) على امتصاصية الفصيلة الملونة (المتكونة بفعل أكسدة الليوسجين ببيروكسيد الهيدروجين في الوسط القاعدي محمراً مركب وسطي يكون معدن مستقر ملون مع الكوبلت (II)) مما قد يؤدي إلى انخفاض أو ارتفاع الممتصية وهذا يعتمد على خواص الايون الدخيل، ميكانيكية التفاعل وطبيعة سير التفاعل، ومن الايونات التي تم انتقائها والمعتاد وجودها في المستحضرات الصيدلانية أو المياه عموماً:

الايونات الموجبة: Mg(II) , Ni(II) , Pb(II) , Cu(II) , Zn(II) , Fe(III) , Fe(II) .
الايونات السالبة: NO_2^- , NO_3^- , IO_3^- , ClO_3^- , Br^- , Cl^- , I^- .
حضرت ثلاث تراكيز للكوبلت (10, 5, 1) مكغم.مل⁻¹ كمرجع للمقارنة مع تأثير الايونات الدخيلة (الموجبة والسالبة) وللمدى (10-1) مكغم.مل⁻¹ وكما موضح في الجدول رقم (5) وحساب النسبة المئوية لتأثير التداخل على أساس النسبة بين استجابة الايون الدخيل ($R_M^{n\pm}$) / مقسوم على استجابة الكوبلت (R_{Co}^{+2}) .

جدول رقم (5): نتائج تأثير الايون الدخيل على نظام تقدير الكوبلت (II): ليوسجنيين (0.1 مللي مول.لتر⁻¹) - H_2O_2 (1 مللي مول.لتر⁻¹) - OH^- (20 مللي مول.لتر⁻¹) - Co(II) (10, 5, 1) مكغم.مل⁻¹ وعند حجم لأنموذج محقق 150 مايكولتر.

نسبة ($100 \times (R_{Co}^{+2} / R_M^{n\pm})$)														تركيز الايون الدخيل مكغم.مل ⁻¹
NO_2^-	NO_3^-	IO_3^-	ClO_3^-	Br^-	Cl^-	I^-	Mg^{+2}	Ni^{+2}	Pb^{+2}	Cu^{+2}	Zn^{+2}	Fe^{+3}	Fe^{+2}	
-1.34	-2.32	-1.65	7.32	-0.89	-1.32	-1.66	+2.11	-3.42	+8.92	-6.19	-2.56	+10.10	+5.61	1
+3.98	-2.45	-1.98	-1.08	-0.69	-1.43	-1.42	-2.92	+3.92	+9.21	+7.22	-3.23	+13.11	+18.23	5
+3.42	-2.68	+1.99	+1.01	-0.32	+1.96	+1.22	-2.99	-4.59	+19.56	+17.33	+4.67	+25.23	+22.42	10

يمكن الاستنتاج إن المنظومة ذات حساسية عالية لان تتحسس بمقدار الممتصية مهما كانت قليلة بفعل وجود الايون الدخيل وتعطي دلالة واضحة لإعادة النظر بنقاوة المواد الكيميائية ويمكن اعتماد هذا النظام لقياس مقدار التلوث الأيوني من قبل الايونات الموجبة أو السالبة مهما كانت بتراكيز ضئيلة يقابله في نفس الوقت الانتقائية العالية لنظام تقدير الكوبلت اتجاه بعض الايونات الموجبة , حيث أنه لا يستجيب لبعض الايونات الموجبة عندما تكون بتراكيز ضئيلة (اقل من 10 مكغم.مل⁻¹) , حيث إن نسبة التداخل قليلة جدا (>5%) ولكنه يتحسس بالايونات: الحديد (II) والرصاص (II) والحديد (III) والنحاس (II) ولكافة التراكيز (10-1) مكغم.مل⁻¹ وقد يعزى إلى كونها عوامل مساعدة في تحفيز تفاعل البريق الكيميائي, حيث يعد الليوسجنيين احد كواشف البريق الكيميائي والتي عند أكسدتها في وسط قاعدي بوجود عامل مساعد تحرر ضوء البريق, إما الايونات السالبة فلم يلاحظ لها أي تأثير على نظام تقدير الكوبلت, حيث إن نسبة التداخل ضئيلة جدا (الاستجابة المستحصلة بارتفاع ضئيل جدا قابل للإهمال) (نسبة التداخل > 4%) ولكافة التراكيز.

5-3 مقارنة بين الطريقة التقليدية للقياس الطيفي والحقن الجرياني المستمر لنظام: ليوسجنيين - H_2O_2 - OH^- - Co(II) . حضرت سلسلة محاليل للكوبلت (0-150) مكغم.مل⁻¹ باستخدام الظروف الفضلى لتقدير الكوبلت وقيست الممتصية لكل تركيز ثلاث مرات وعند الطول الموجي الأعظم للامتصاص (405 نانوميتر), ودونت النتائج في جدول رقم (6) , في حين يظهر الجدول رقم (7) دلائل تبين إمكانية استخدام الطريقة المستحدثة (الحقن الجرياني) كطريقة بديلة للطرق الطيفية (UV-Vis) .

جدول رقم (6): ملخص بيانات علاقة تغير الامتصاصية مع التركيز للكوبلت (II) عند 405 نانوميتر بالطريقة الطيفية.

التركيز المقاسة مكغم.مل ⁻¹	تراكيز ضمن المعايير	معادلة الخط المستقيم وعند مستوى قناة 95% و $n=2$ $\hat{y}=a+s_{at}+b\pm s_{bt}[\text{Co}] \mu\text{g.ml}^{-1}$	r و $r^2\%$	t_{cal}	t_{tab}	معامل الممتصية المولارية مول ⁻¹ .لتر.سم ⁻¹
150-0	70-0	$0.113\pm 0.065+0.019\pm 0.0019[\text{Co(II)}] \mu\text{g.ml}^{-1}$	0.9901 %98.02	22.26	>>2.228	1113.83

جدول رقم (7): ملخص نتائج المقارنة بين الطريقة الطيفية ومنظومة الحقن الجرياني.

الخاصية المقارن بها	الطريقة التقليدية للقياس الطيفي	القياس الطيفي بمنظومة الحقن الجرياني
نسبة الخطية $r^2\%$	%98.02	%99.39
مدى الخطية (مكغم.مل ⁻¹)	70-0	100-0
الحساسية (b)	0.019 (الامتصاصية)/مكغم.مل ⁻¹	10.11 مللي فولت/مكغم.مل ⁻¹
نقطة التقاطع (a)	0.113	31.92 مللي فولت
معامل الممتصية المولارية (ε)	1113.83 مول ⁻¹ .لتر.سم ⁻¹	2977.59 فولت.مول ⁻¹ .لتر.سم ⁻¹
حد الكشف العملي	12 نانوغرام/مل	8 نانوغرام/مل
حجم الأنموذج	5 مل	150 مايكروليتر
النمذجة (أنموذج/ساعة)	15	40
التكرارية ل n=8 (R.S.D%)	>2%	>1%

3-6 التطبيقات : تقدير ايون الكوبلت(II) في المياه والسبائك

طبقت الطريقة التي ثبتت تفصيلها في الفقرات السابقة على تحليل وإيجاد نسبة الكوبلت في نماذج مختلفة: ثلاث نماذج (عشوائية) من مياه النهر ونوعين من السبائك تحتوي على نسب متغيرة من الكوبلت (II) (0.012 % و 0.009 %). تم الاعتماد على طريقتين لتقدير الكوبلت (II) : الطريقة المستحدثة (القياس الطيفي بمنظومة الحقن الجرياني) والطريقة التقليدية للقياس الطيفي باستخدام أسلوب الإضافات القياسية، حيث تم سحب حجم ثابت من كل أنموذج إلى كل قنينة حجميه (سعة 25مل) مع إضافة حجوم معينة (زيادة تدريجية) من ايون الكوبلت (II) القياسي إلى القناني 2, 3, 4, 5, 6 أو 7 بحيث يكون تركيز الكوبلت (II) القياسي المحضر (0.5 و 1 و 1.5 و 2 و 2.5 و 3) مكغم.مل⁻¹ في حالة النماذج سبائك إما إذا كانت النماذج مياه فان التراكيز (25, 10, 15, 20) مكغم.مل⁻¹ وتعد القنينة الأولى (العينة). قيست الممتصية لكل تركيز ثلاث مرات وعند الطول الموجي الأعظم للامتصاص (405 نانوميتر) ودونت النتائج في جدول رقم (8).

جدول رقم(8): ملخص بيانات علاقة الممتصية مع التركيز لتقدير الكوبلت(II) باستخدام القياس الطيفي: بمنظومة الحقن الجرياني والتقليدي بأسلوب الإضافات القياسية.

[Co] µg.ml ⁻¹ أو %	t _{cal}	t _{tab}	r و %r ²	معادلة الخط المستقيم عند مستوى قناعة 95% $\hat{y}_i=a\pm s_{at}+b\pm s_{bt}[\text{Co}]\mu\text{g.ml}^{-1}$ القياس الطيفي بمنظومة الحقن الجرياني		نوع الأنموذج	
				الطريقة التقليدية اللونية للقياس الطيفي			
	%0.0089	10.96>>2.447	0.9798 %96.00	62.50±10.6+26.43±5.89[Co]µg/ml	High purity Iron 260/2 %0.009	سبائك n=7	
0.0095	26.69>>2.447	0.9945 %98.89	0.868± 0.125 +0.388± 0.019 [Co]µg/ml				
%0.0119	24.68>>2.447	0.9959 %99.18	73.75±5.94+33.21±3.29[Co]µg/ml	High purity Iron granule 149/2 %0.012			
%0.013	10.72 >>2.447	0.9669 %93.50	0.974± 0.195 +0.301± 0.058 [Co]µg/ml		سبائك n=6		
7	12.54>>2.571	0.9875 %97.52	62.85±29.08+9.37±1.92[Co]µg/ml	1			
7.12	20.07>>2.571	0.9951 %99.02	0.169±0.034+0.017±0.002[Co]µg/ml				
10	15.45>>2.571	0.9917 %99.79	118.09±28.94+11.49±1.91[Co]µg/ml	2			
9.89	48.56>>2.571	0.9989 %99.79	0.226±0.019+0.024±0.0012[Co]µg/ml				
15	18.77>>2.571	0.9944 %98.88	182.38±26.83+12.94±1.77[Co]µg/ml	3			
15.11	11.32>>2.571	0.9848 %96.97	0.389±0.082+0.024±0.0054[Co]µg/ml				

إما الجدول رقم(9-B, A) فيتضمن ملخص لاستخراج كمية الكوبلت (II) في نماذج المياه والسبائك على التوالي وبكلاً الطريقتين بأسلوب الإضافات القياسية، بالإضافة إلى مقارنة نتائج الطريقتين وذلك بإخضاعها إلى اختبار t – المزدوج والتي تبين أنه لا يوجد فرق بين الطريقة المستحدثة والطريقة التقليدية للقياس الطيفي (المرجعية) وعند حدود ثقة 95% لان قيمة t المحسوبة اقل من t الجدولية.

جدول رقم (A-9): ملخص نتائج اختبار t – المزدوج للمقارنة بين طريقة القياس الطيفي المقترن بالحقن الجرياني المستمر والطريقة المرجعية للقياس الطيفي بأسلوب الإضافات القياسية وكمية ايون الكوبلت (II) في النماذج الثلاثة من مياه النهر.

رقم الأنموذج	حجم الأنموذج المسحوب 1لتر	بعد التركيز إلى 100مل	[Co(II)] مكغم.مل ⁻¹		الفرق (d) مكغم.مل ⁻¹	معدل الفرق X _d ⁻	الانحراف القياسي للفرق S _d	اختبار t – المزدوج $X_d \sqrt{n}$	قيمة t – الجدولية لـ n-1 عند حدود ثقة 95% n=3
			سحب 10مل والتخفيف إلى 50مل						
			الحقن الجرياني (FIA)	القياس الطيفي التقليدي					
1	3.5	35	7	7.12	0.12	0.04	0.13	4.303 >> 0.53	
2	5	50	10	9.89	-0.11				
3	7.5	75	15	15.11	0.11				

جدول رقم (B-9): ملخص نتائج اختبار t – المزدوج للمقارنة بين الطريقتين المستحدثتين (الحقن الجرياني) والمرجعية بأسلوب الإضافات القياسية لنماذج من السبائك لتقدير ايون الكوبلت (II).

نوع السبيكة و %	تركيز الكوبلت (II) في 2غم/100 مل $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ و (الوزن) ملغم/2غم م (نظريا)	[Co(II)] مكغم.مل ⁻¹ و(الوزن)غم/100غم		الفرق (d) مكغم.م ل ⁻¹	معد ل الفر ق X_d^-	الانحر اف القياس ي للفرق S_d	t_{cal} n=2	t_{tab} n=2	فاصل الثقة لمعدل نسبة الكوبلت(II) عند 95% و n-1 $w^-(\%) \pm t\sigma_{n-1}$ $/\sqrt{n}$ n=10	كفاءة التقدير أو الاستردا دية (%)
		FIA								
		القياس الطيفي التقليدي								
		الحقن الجرياني (FIA)	القياس الطيفي (التقليدي)							
High purity Iron (B.C.S.No. 260/2) 0.009%	1.8 (0.18) ملغم	1.78 (0.178) ملغم (2غم/ %0.0089)	1.90 (0.19) ملغم/ (2غم/ %0.0095)	0.12	0.17	0.071	>>12.71 3.37		0.0089±0.0043	98.89%
	High purity Iron granules (B.C.S.NO. 149/2) 0.012%	2.4 (0.24) ملغم	2.38 (0.238) ملغم (2غم/ %0.0119)	2.6 (0.260) ملغم (2غم/ %0.013)					0.22	0.0119±0.0017
									0.013±0.0098	108.30%

$$t_{0.025,9}=2.228$$

المناقشة

اعتمد أساس البحث على تقدير الكوبلت (II) في نماذج مياه النهر والسبائك عن طريق تكوين فصيلة ملونة لنظام : ليوسجنيين $\text{Co(II)} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}_2$ بفعل الأكسدة لجزيئه الليوسجنيين ببيروكسيد الهيدروجين في الوسط القاعدي وتكوين N-مethylakridin الذي يكون معقد مستقر وملون مع الكوبلت (II) وبالاقتراح مع منظومة حقن جرياني صممت محليا. بينت النتائج والتي تم معالجتها إحصائيا من خلال حساب الانحراف القياسي لنقطة التقاطع (S_a) والميل (S_b) وتحليل المتغيرات (ANOVA) وباستخدام معادلة الخط المستقيم إمكانية اعتماد الطريقة كبديل للطرق المتبعة في تقدير الكوبلت (II) وبمستويات واطئة (تحسين حدود الكشف) , حيث تم التوجه نحو تراكيز واطئة تصل إلى نانوغرام (1.2 نانوغرام/ 150 مايكروليتر) وبمدى خطي واسع (0-100) مكغم.مل⁻¹ , كما تم تقدير الكوبلت (II) وباستخدام منحني الإضافات القياسية والذي اظهر أنه بالإمكان إزالة تأثير الايونات المرافقة للكوبلت والوصول إلى استردادية مئوية عالية (كفاءة التقدير%) تتراوح بين (98.89% - 99.17%) عند التعامل بنماذج من السبائك. تم مقارنة النتائج للطريقة المستحدثة (القياس الطيفي بالحقن الجرياني) مع الطريقة المرجعية (التقليدية) وذلك بإخضاعها إلى اختبار t – المزدوج وتبين أنه لا يوجد فرق جوهري بين الطريقتين مع الأخذ بنظر الاعتبار ميزات الطريقة المستحدثة من ناحية سرعة تحليل الأنموذج (40 أنموذج/ساعة) والتكرارية العالية (R.S.D % > 1%) وقلة استهلاك المواد المتممة للتفاعل وبحجم لأنموذج محقن قليل جدا (بضعة مايكرولترات) مع الأخذ بنظر الاعتبار بساطة الإلية المستحدثة (صممت محليا).

References

- 1- Greenwood, N.N & Earnshaw, A, 1997, Chemistry of the elements, Butter Worth, 2nd ed, London, 1117- 1119.
- 2- Enghag, P, 2004, Encyclopedia of the elements; Technical data-history-processing-Applications, Wiley- VCH, New York, 667.
- 3- Krebs & Robert, E, 2006, The history and use of our earths chemical elements: A reference guide, Greenwood Publishing group, 2nded, USA, 107.
- 4- Eskandari, H, Ghaziaskar, H.S & Ensafi, A.A, 2001, A sensitive and simple extractive - spectrophotometric method for the determination of microgram amount of cobalt by using α -benzilmonoxime, Anal.Sci., 17(2), 327-331.
- 5- Shokoufi, N, Shemirani, F & Assadi, Y, 2007, Fiber-optic-linear array detection spectrophotometry in combination with dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration and determination of palladium and cobalt, Analytical Chimica Acta, 597(2), 349-356.
- 6- Ghaedi, M, Shokrollahi, A., Ahmadi, F., Rajabi, H.R. & Soylak, M, 2008, Cloud point extraction for the determination of copper, nickel and cobalt ions in environmental samples by flame atomic absorption spectrophotometry, J of hazardous materials, 150(3), 533-540.
- 7- Safavi, A, Abdollahi, H, Hormozi Nezhad, M.R, & Kamali, R, 2004, Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples, Spectro Chimica Acta part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy, 60(12), 2897-2901.
- 8- Garcia Rodriguez, A.M, Garcia de torres, A, Cano pavon, J.M & Bosch Ojeda, C, 1998, Simultaneous determination of Iron, Cobalt, nickel and copper by UV-Vis spectrophotometry with multivariate calibration, Talanta, 47(2), 463-470.
- 9- Sabel, C.E, Neureuther, J.M & Siemann, S, 2010. A spectrophotometric method for the determination of Zinc, copper, and cobalt ions in metalloproteins using Zincon, Analytical Biochemistry, 337, 218-226.
- 10- Anusuya Devi, V.S & Krishna Reddy, V, 2012, Spectrophotometric determination of Iron(II) and cobalt(II) by direct, derivative and simultaneous methods using 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-p-hydroxy benzoic hydrozone, International J of analytical chemistry , 2012(8), 12-20.
- 11- Inon, F.A & Tudino, M.B, 2008, Advances in flow analysis, 1st ed by merk trojanowicz, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.Kgaa, Weinheim, 1200.
- 12- Yamane, T, Watonabe, K & Mattala, H.A, 1988, Continuous flow system for determination of cobalt in sea and river water. In line pre-concentration separation coupled with catalytic determination, Yamanshi Univ, Japan, 207(1-2), 331-336, (Anal.abs . 51(1989), 1H51).
- 13- Garcia – Campana, A.M & Baeyens, W.R.G, 2001, Chemiluminescence in analytical chemistry, Marcel Dekker, Inc, New York, 1190.
- 14- Turkie, N.S & Shakir, I.M.A, 2005, New mode for the study of chemiluminescence reaction by tracking via multidetection points through optical fibers in a completely newly designed cell, P.hD thesis, Baghdad university ,230
- 15- Yousif, N.M & Shakir, I.M.A, 1993, On-line ultra trace determination of Co(II) ion and hydrogen peroxide through simulated insitu fluorescence using fluorophor molecule individually or through chain energy transfer process, M.Sc thesis, Salahaddin university, 125.
- 16- Weiszm, H, Pautel, S, Diger, C.M & Glatz, U, 1984, Application of fluorescence reactions in the ring over segenture technique, Micro Chim Acta, 1(1-2), 69-82.
- 17- Morrison, R.T & Boyd, R.N, 1987, Organic chemistry, 5th ed, Allyn & Bacon, INC, Boston, London, Sydney, Toronto, 435-476.
- 18- Miller, J.C & Miller, J.N, 1988, Statistics for analytical chemistry , 2nd ed , John Wiley & N.Y Sons, 196.
- 19- Bluman, A.G, 1998, Elementry Statistics, 3rd ed , WCB/Mcgraw, NewYork, 674