

تقدير الفناديوم (V) في عينات المياه بوساطة اكسدة البايروكالكول معبراً بمعادلة من الدرجة الثانية بتقنية الحقن الجرياني الطيفي للمحاليل

نغم شاكر تركي العوادي

قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة بغداد ، بغداد ، العراق .

الخلاصة:

تم تقدير الفناديوم (V) في المحاليل المائية وفي ثلاث نماذج (عشوائية) من مياه النهر المحيطة بمنطقة الجادرية عن طريق الأكسدة للبايروكالكول بوساطة الفناديوم (V) في وسط حامضي مولداً فصيلة ملونة تقاس الامتصاصية لها عند ٤٢٧ نانومتر عن طريق منظومة الحقن الجرياني المستمر وتم الحصول على منحني معايرة لايون الفناديوم (V) باستخدام معادلة الخط المستقيم من (٢٠-٥٠) مكغم.مل^{-١} وخطية ٩١.٣٧% ومعادلة الدرجة الثانية من (٠.٥-٧٠) مكغم.مل^{-١} وارتباط بمقدار ٩٨.٣٦% ولوحظ ان الأخيرة أكثر واقعية في التعبير عن النتائج. (تم دراسة تأثير الايونات الدخيلة ولوحظ ان تأثيرها ضئيل جداً (< ٤%). أجريت مقارنة بين الطريقة المستحدثة والطريقة التقليدية للقياس الطيفي للنماذج الثلاثة من مياه النهر باستخدام أسلوب الإضافات القياسية وذلك بإخضاعها الى اختبار t-المزدوج وتبين انه لا يوجد فرق جوهري بين الطريقتين (طريقة الجريان المستمر المعالجة احصائياً والطريقة التقليدية الطيفية). وبالامكان استخدام طريقة الحقن الجرياني كبديل للطريقة التقليدية للقياس الطيفي.

المقدمة:

والاوعية لان الفناديوم هو المكون الرئيسي للحديد المقاوم للصدأ والاوعية المقاومة للتاكل^(٣)، ولوحظ ان الخواص الكيميائية والفيزيائية للفناديوم تعتمد وبشكل اساسي على حالات ايونية واكسدة مختلفة له في المحاليل المائية ومنها الفناديوم (II) وهي حالة التاكسد الاقل استقراراً والاقبل اهمية ويعزى الى انه يمتلك صفات صعبة لانه قلق وسرعان ما يتاكسد بمجرد ملامسته للهواء ووجوده محدود بهيئة VO₂ وذي توصيلية كهربائية جيدة لطبيعته الفلزية، اما الفناديوم (III) وهي حالة التاكسد المعتدلة وغالباً ما يحضر من الاختزال الالكتروني للمحاليل الحامضية للفناديوم الرباعي او الخماسي ويوجد الفناديوم (III) بهيئة V₂O₃ في الطبيعة وبصفات قاعدية ويذوب في الحوامض ليعطي الفناديوم (III) بلون اخضر ويتاكسد بوساطة الهواء لذلك فان معقدات الفناديوم (III) غير مستقرة اتجاه الهواء او الرطوبة وتحضر في جو خامل ولها اطيف الكترونية وتتاسق ثنائي السطح^(٤). اما الحالة التاكسدية الرباعية للفناديوم وتكون مستقرة تحت الظروف الاعتيادية ويوجد بهيئة VO²⁺ ويكون معقدات ايونية موجبة وسالبة ومعتدلة مستقرة مع انواع مختلفة من الليكاندات ويمكن الحصول عليه من اكسدة الفناديوم (III) بوساطة الاوكسجين كذلك بالامكان اختزال

يعد الفناديوم في الوقت الحالي من العناصر المهمة الشحيحة وقد اظهر بانه مادة غذائية اساسية للفئران والحيوانات الاخرى ولبعض الاحياء البحرية (كحامل للاوكسجين) ويعد كمادة غذائية ضرورية للاحياء الاكثر تعقيداً وعلى الرغم من ان دوره غير مفهوم في الجسم ولكن تواجدته العام في انسجة الحيوانات والبشر تقترح ان له دوراً اساسياً في تمثيل الدهون، وتسبب الجرعة العالية من الفناديوم الى التقليل من محتوى الكولستيرول في الدم^(١). يتواجد الفناديوم بشكل اساسي في الاسنان والعظام والشعر وكمعيق لتطور ونمو التسوس من خلال تحفيز تكوين المعادن في الاسنان.

التعرض الصناعي للفناديوم اظهر انه يسبب اضافة الى تهيج العين والرتئين فانه يعيق فعالية انزيم Cholinesterase مسبباً نقبصة في الكولين ومثل هذا النقص من المحتمل ان يكون له تاثيرات عكسية شاملاً تلف الكبد والكلى^(٢)، وعلى الرغم من ان السبب الرئيسي لنقبصة السمية في الطعام لوجوده بتركيز ضئيلة مثل الاسماك والزيوت (لحد ٥٠ ملغم/غم) الا ان الخطر المحتمل الوحيد والذي ينشأ من خلال اخذ الفناديوم عبر وسائل الطبخ

الجزء العملي المواد الكيميائية

محلول قياسي للفناديوم(V) (1000 مكغم.مل⁻¹) (شركة Merck) باذابة 3.0705 غم من خامس اوكسيد الفناديوم (V₂O₅) 99% في 1000 مل ماء مقطر يحتوي على 2 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز للحصول على محلول رائق اصفر اللون للفناديوم(V) والبايروكوالول (0.5 مول.لتر⁻¹) (Fluka A.G) باذابة 6.303 غم/100 مل ماء مقطر (يحضر قبل الاستخدام بفترة قليلة) وحامض الهيدروكلوريك (0.5 مول.لتر⁻¹) (BDH) بتخفيف 21.496 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز (11.63 مول.لتر⁻¹ و 36%) الى 500 مل ماء مقطر. الايونات الدخيلة بتركيز 1000 مكغم.مل⁻¹ مجهزة من شركة BDH او Fluka A.G: Al(III) اذابة 3.4797 غم/250 مل من Mg(II) و Al(NO₃)₃.9H₂O اذابة 1.0255 غم/250 مل من Mg(NO₃)₂ و Cu(II): 1.90116 غم/500 مل من Cu(NO₃)₂.3H₂O و Zn(II): 0.8390 غم/250 مل من Zn(CH₃COO)₂.2H₂O و Cd(II): 0.6860 غم/250 مل من Cd(NO₃)₂.3H₂O و Ni(II): 2.47708 غم/500 مل من Ni(NO₃)₂.6H₂O و Co(II): 4.93830 غم/لتر من Co(NO₃)₂.6H₂O و Mn(II): 1.1422 غم/250 مل من Mn(NO₃)₂.4H₂O و Fe(III): 3.617025 غم/500 مل من Fe(NO₃)₃.9H₂O و Ca(II): 1.4726 غم/250 مل من Ca(NO₃)₂.4H₂O و CO₃²⁻: 1.1917 غم/250 مل من Na₂CO₃.10H₂O و PO₄³⁻: 0.9423 غم/250 مل من Na₂HPO₄.12H₂O و Cl⁻: 1.05146 غم/500 مل من KCl و SO₄²⁻: 0.73932 غم/500 مل من Na₂SO₄.

الاجهزة المستخدمة:

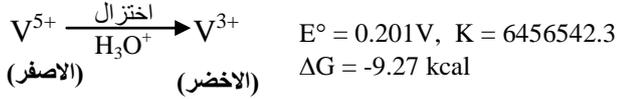
مضخة تمعجية فرنسية الصنع (Minipuls Gilson)، خلية الجريان العابر (خلية القياس من الكوارتز بمسار 2 ملم) (شركة L.K.B)، انايبب ناقلة للمواد المتممة للتفاعل مصنوعة من التفلون واخرى من متعدد البروبيلين باقطار داخلية (0.5 و 1) ملم، صمام الحقن ذو ست منافذ

V(V) (بلون ازرق غامق) بوساطة اختزال V₂O₅ بعامل مختزل معتدل ويعد كبريتات الفناديوم المائية بهيئة VOSO₄.xH₂O وهي المادة الاولية لتحضير مركبات الاوكسوفناديوم الرباعية⁽¹⁰⁾، في حين ان الفناديوم(V) وهي حالة التاكسد الاكثر استقراراً ويكون فيها الفناديوم بهيئة V₂O₅ ذو لون اصفر، صعب الاذابة في الماء والطريقة الشائعة لتحضير خامس اوكسيد الفناديوم بوساطة تسخين ميتافنادات الامونيوم او اذابة V₂O₅ بوجود حامض الهيدروكلوريك⁽¹¹⁾ معطياً محلول اصفر شاحب، حيث سيتم التطرق اليه خلال البحث الحالي.

طرق عديدة لتقدير الفناديوم وعدد كبير منها استندت على التحليل الطيفي الضوئي وتكوين معقدات ملونة بالتفاعل مع كواشف مختلفة⁽⁸⁾، كما قدر ايوني الفناديوم(V) والفناديوم(IV) في نماذج المياه باستخدام تقنية بلازما الحث المقترن بمطيافية الانبعاث الذري كوسيلة للكشف وباستخدام الحقن الجرياني المستمر كطريقة للتحليل⁽⁹⁾، وبصورة عامة ارتبط تقدير الفناديوم(V) مع ايونات اخرى مثل الموليبدينيوم(VI) والكروم(VI) والتنتستن وغيرها⁽¹⁰⁾ بالاقتران مع كروماتوغرافيا السائل عالية الاداء⁽¹¹⁾ او عن طريق مطيافية الامتصاص الذري الكهروحراري⁽¹²⁾ او اللهيبي⁽¹³⁾ بالاضافة الى الطرق الكهروكيميائية (البولاروغرافية)⁽¹⁴⁾.

هذه الطرق على الرغم من حساسيتها تواجه مشاكل متعددة في الانتقائية خصوصاً في نماذج من الطعام بفعل التواجد الوفير للايونات الفلزية: Cu(II) و Fe(III) و Zn(II) و Mo(VI) والتي تسبب تداخلاً واضحاً وجوهرياً وفي دراسات سابقة⁽¹⁵⁾ قدر الفناديوم بكافة حالات تاكسده بالاستناد على تفاعل البريق الكيميائي اما الدراسة الحالية فأعتمدت على استخدام جزيئة البايروكوالول (احد جزيئات البريق الكيميائي معطية بريقاً ازرق مخضراً بفعل الاكسدة باحد العوامل المؤكسدة في محيط قاعدي)⁽¹⁶⁻¹⁹⁾ والتي تعطي محلولاً احمر غامق بفعل الاكسدة بالفناديوم(V) في اوساط حامضية باستخدام تقنية الحقن الجرياني المستمر لما تمتاز من سرعة وقلة كلفة وبساطة وسرعة التحليل⁽²⁰⁾. ان تقدير الفناديوم(V) يلاقي اهتماماً متزايداً في الدراسات الحالية والمتعلقة بتواجده في عينات من المياه او الطعام نظراً لان سمية الفناديوم(V) اكثر من الفناديوم(IV).

ولوحظ بعد حوالي مرور ٢ ساعة تقريباً يختفي اللون الاحمر للبايروكوالول الاحمر متحولاً الى اللون الاخضر الفاتح قد يعزى ذلك الى تحول V^{5+} الى V^{3+} (الاخضر) بفعل الاختزال وكما موضح لتفاعل نصف الخلية التالي^(١):



او مزيج من V^{5+} (الاصفر) المتبقي مع V^{4+} (الازرق) بفعل الاختزال معطياً لوناً اخضر للمحلول. اما V^{+3} غير مستقر قد يتحول الى V^{+5} وهي حالة الاكسدة الاكثر استقراراً بعد حوالي ساعتين تقريباً.

النتائج والمناقشة:

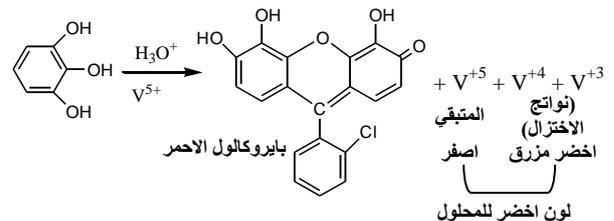
الدراسة الطيفية لنظام: بايروكوالول-الفناديوم(V)-حامض الهيدروكلوريك

تم اجراء الدراسة باستخدام التراكيز التجريبية: بايروكوالول (٥٠ مللي مول.لتر^{-١})-الفناديوم(V) ١٠ مكغم.مل^{-١}-حامض الهيدروكلوريك (٦٠ مللي مول.لتر^{-١})، ولوحظ من الشكل رقم (٢-a) ان طيف الامتصاص للبايروكوالول (عديم اللون) ويظهر في المنطقة فوق البنفسجية وعند ٢٤٢ نانومتر، اما طيف الامتصاص للفناديوم(V) (اصفر اللون) في الوسط الحامضي يظهر قمة امتصاص عند ٣٦٤ نانومتر (شكل (٢-b)) وعند مزج المحاليل لنظام: بايروكوالول-V(V)- H_3O^+ (اخذين بنظر الاعتبار الفترة الزمنية للمزج لحين لحظة القياس والمستغرقة ٦٠ ثانية) تم الحصول على شكل رقم (٢-c) الذي يظهر اختفاء كلياً للقمم عند (٢٤٢ و ٣٦٤) نانومتر وزحفاً للطيف المسجل عند ٤٢٧ نانومتر بفعل تكوين البايروكوالول الاحمر، بالاضافة الى ان التفاعل كان مستقراً على مدى ٢٠ دقيقة من خلال اخذ طيف الامتصاص له.

(U.S.A. Rheodyne)، وصلة الانموذج من التقلون بقطر داخلي ٠.٢٥ ملم باطوال مختلفة، منظومة الكترونية: وحدة القياس (مصدر تشعيع من صنف ثنائي وصلة باعث للضوء الازرق ذو شدة عالية (قابل للتغيير) بطول موجي ٤٣٠ نانومتر بابعاد (٢×١)ملم، ومنحس من صنف ثنائي وصلة سليكوني ومضخم الكتروني لتكبير الاشارة والتصفير، جهاز قراءة رقمي (٢٠٠ ملي فولت-٢٠٠ فولت) صيني المنشأ موديل DT-830، جهاز مسجل الخطوط البيانية الماني المنشأ نوع Kompensograph, Siemens جهاز المطياف اللوني نوع UV/Vis-160 ياباني المنشأ (Shimadzu).

طريقة العمل:

تتكون منظومة التفاعل (شكل رقم (١)) من خطين: الاول يجهز بمحلول البايروكوالول (٨٠ مللي مول.لتر^{-١}) والخط الثاني يمثل التيار الناقل من حامض الهيدروكلوريك (٥٠ مللي مول.لتر^{-١}) والمؤدي الى صمام الحقن الذي يحقن من خلاله الانموذج من الفناديوم(V) بحجم ٣٠ مايكروولتر وزمن حقن ٢٥ ثانية ثم يعقبه ملف لمزج الفناديوم(V) مع الوسط الحامضي بحجم ٨٠ مايكروولتر (طول الملف ١٠.١٥ سم ونق ٠.٠٥ سم) ويوضع بعد صمام الحقن مباشرة. يلتقي محلول المزج مع محلول البايروكوالول في ملف التفاعل (ملف زجاجي بحجم ١.١٣ سم^٣ طول الملف: ٣٦ سم ونق: ٠.١ سم) لتكوين المقطع الملون (احمر غامق). حيث من المتوقع ان الفناديوم(V) عامل مؤكسد قوي يعمل على اكسدة البايروكوالول في الوسط الحامضي مكون البايروكوالول الاحمر الذي يمتص عند ٤٢٧ نانومتر لدى وصوله الى خلية الامتصاص المثبتة امام المتحسس معطياً استجابات نقيه وبقم حادة ويمكن توضيح معادلة التفاعل المقترحة^(٢):



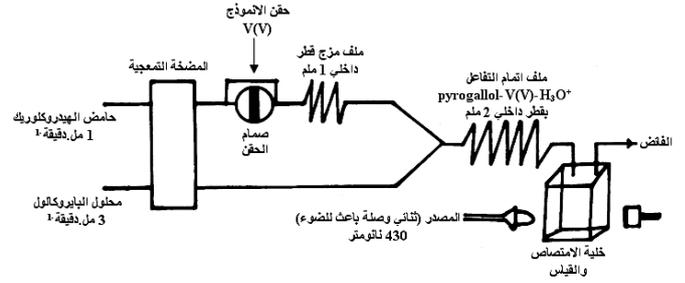
نغم شاكر تركي العوادي

(ملي فولت) تزداد مع زيادة تركيز البايروكالكول وصولاً الى ٨٠ ملي مول.لتر^{-١} (اقصى امتصاصية) كما في الشكل رقم (٣) ولكن عند التراكيز الاعلى تقل الامتصاصية من خلال انخفاض ارتفاع الاستجابة وقد يعزى ذلك، ان زيادة تركيز البايروكالكول يؤدي الى تكون لوناً احمر غامق كثيف يحجب جزء من شدة الضوء النافذ الى المتحسس بفعل تأثير المرشح الداخلي بناءً على ذلك تم اختيار ٨٠ ملي مول.لتر^{-١} كأفضل تركيز للبايروكالكول ولكافة تراكيز حامض الهيدروكلوريك بالاضافة الى زيادة الامتصاصية للمقطع الملون مع زيادة تركيز الوسط الحامضي (عامل مساعد) وصولاً الى مدى (٥٠-٨٠) ملي مول.لتر^{-١} يلاحظ تغير طفيف في زيادة الامتصاصية لذلك ثبت ٥٠ ملي مول.لتر^{-١} كأفضل تركيز لحامض الهيدروكلوريك ومن المحتمل ان دور الوسط الحامضي كعامل مساعد من خلال توفير مساراً مسرعاً لانتقال الالكترونات خلال عملية الاكسدة والاختزال لتكوين المقطع الملون من البايروكالكول الاحمر.

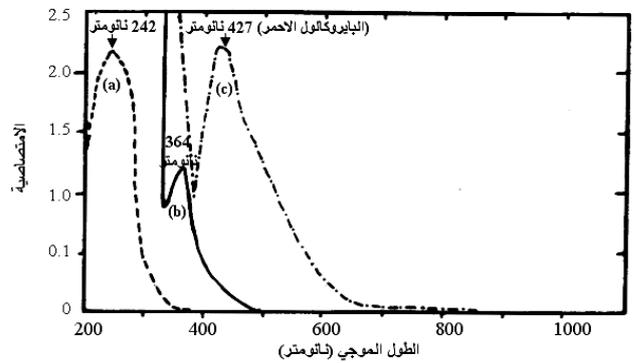
المتغيرات الفيزيائية:

زمن الحقن:

نظراً لاهمية التعرف على الفترة الزمنية اللازمة لخروج مقطع الانموذج باكملة من صمام الحقن لذلك تم استخدام ازمان حقن متغيرة (١٥-٥٠) ثانية بما يواكب الحصول على امتصاصية عالية واطارة نقيّة دون خسارة في ارتفاعها لنظام: بايروكالكول (٨٠ ملي مول.لتر^{-١}) -فناديوم(V) ١٠ مكغم.مل^{-١} -حامض الهيدروكلوريك (٥٠ ملي مول.لتر^{-١}) ومن الشكل رقم (٤) لوحظ زيادة الامتصاصية مع زيادة زمن الحقن وصولاً الى ٢٥ ثانية ثم يعقبها نقصان في الامتصاصية للمقطع الملون قد يعزى الى تأثير المتغيرات الفيزيائية واهمها التخفيف والتشتت بفعل التناذر والحمل وزيادة مناطق التشتت المحيطة بالجزء المركزي للمقطع الملون مؤدياً الحصول على استجابات بارتفاعات منخفضة وبقمم عريضة ومشوهة ويزداد هذا التأثير مع اطالة زمن الحقن (استمرار مرور التيار الناقل خلال صمام الحقن) بالاضافة الى اختلال الضغط بفعل التغير في اقطار الانابيب الناقلة للتيار الحامل ادى الى تشوه في هيئة الاستجابة لذلك تم تثبيت ٢٥ ثانية كأفضل زمن حقن.



شكل رقم (١): مخطط لمنظومة الحقن الجرياني المستمر لتقدير الفناديوم(V) لنظام: بايروكالكول-فناديوم(V)-حامض الهيدروكلوريك.



شكل رقم (٢): اطياف الامتصاص للمواد المتممة لنظام:

بايروكالكول (٥٠ ملي مول.لتر^{-١}) -فناديوم(V) (١٠ مكغم.مل^{-١}) -حامض الهيدروكلوريك (٦٠ ملي مول.لتر^{-١}).
a : طيف الامتصاص (---) للبايروكالكول في الوسط المائي.
b : طيف الامتصاص (—) للفناديوم(V) في الوسط الحامضي.
c : طيف الامتصاص (-.-) لنظام: بايروكالكول-V(V)-H₃O⁺ في لحظة القياس وبعد (٢٠-٣٠) دقيقة (لانه مستقر ولا يتغير).

مفاضلة الظروف:

المتغيرات الكيميائية:

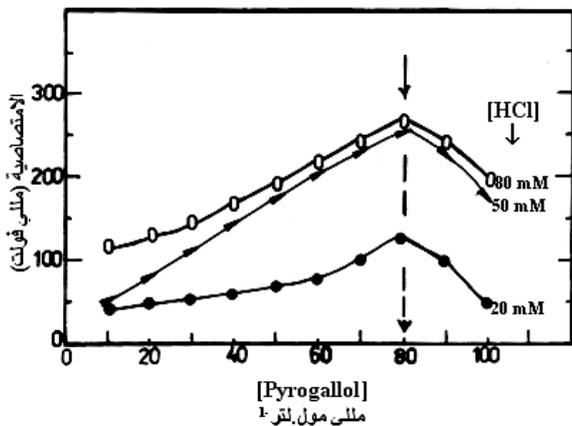
تغيير تراكيز البايروكالكول والوسط الحامضي:

حضرت سلسلة محاليل من البايروكالكول (١٠-١٠٠) ملي مول.لتر^{-١} ولتراكيز متغيرة من حامض الهيدروكلوريك (٢٠-٨٠) ملي مول.لتر^{-١} كختيار ناقل للانموذج المحقن من الفناديوم(V) بتركيز ١٠ مكغم.مل^{-١} وحجم ٣٥ مايكرو لتر في المنظومة المصممة (شكل رقم (١)) وتكرار كل قياس ثلاث مرات (n=3) بمعدل تكرارية R.S.D=%٠.٣٤ ولوحظ ان الامتصاصية المعبر عنها بارتفاع الاستجابة

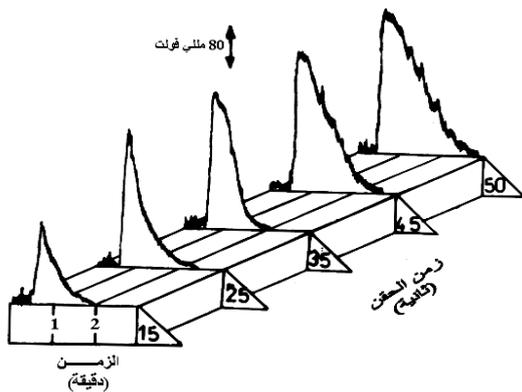
سرعة الجريان:

الاستقرارية او الثباتية للبايروكالكول الاحمر:

لدراسة مدى ثباتية المقطع الملون للبايروكالكول الاحمر المتكون من نظام: بايروكالكول (٨٠ مللي مول. لتر⁻¹) - فناديوم(V) (١٠ مكغم. مل⁻¹) - حامض الهيدروكلوريك (٥٠ مللي مول. لتر⁻¹) تم قياس الامتصاصية له لفترات زمنية متغيرة (٣-١٥٠) دقيقة ولوحظ بقاء المقطع الملون واستمرار الامتصاص وصولاً الى ٢ ساعة يعقبها نقصان الامتصاص كما موضح في الشكل رقم (٧) متحولاً الى محلول بلون اخضر مستمر فاتح.



شكل رقم (٣): تأثير التغيير في تراكيز كلاً من البايروكالكول والوسط الحامضي على امتصاصية البايروكالكول الاحمر لنظام: بايروكالكول - V(V) - H₃O⁺.



شكل رقم (٤): التغيير في الفترة الزمنية لخروج المقطع المحقن من صمام الحقن على الامتصاصية للبايروكالكول الاحمر وعند حجم لانموذج محقن ٣٥ مايكرو لتر.

باستخدام التراكيز المثلى لنظام تقدير الفناديوم(V): بايروكالكول (٨٠ مللي مول. لتر⁻¹) - الفناديوم(V) (١٠ مكغم. مل⁻¹) - حامض الهيدروكلوريك (٥٠ مللي مول. لتر⁻¹) وزمن حقن ٢٥ ثانية وسرع جريان متغيرة (١-٥) مل. دقيقة⁻¹ لخط البايروكالكول و(٠.٢-٢.٠) للتيار الناقل من حامض الهيدروكلوريك (شكل رقم (١)) من خلال التحكم بعنلة المضخة التمجعية ولوحظ من الشكل رقم (٥) زيادة الامتصاصية للمقطع الملون مع زيادة سرعة الجريان بفعل التقليل من التشنت (الناتج من الحمل وليس التناوذ) والتخفيف للجزء المركزي للمقطع الملون وصولاً الى ٣ مل. دقيقة⁻¹ لخط البايروكالكول و ١ مل. دقيقة⁻¹ للتيار الناقل وعند زيادة سرعة الضخ لوحظ انخفاض في الامتصاصية بفعل عدم اكتمال التفاعل للمواد المتممة لتكون المقطع الملون من البايروكالكول الاحمر.

حجم مقطع الانموذج:

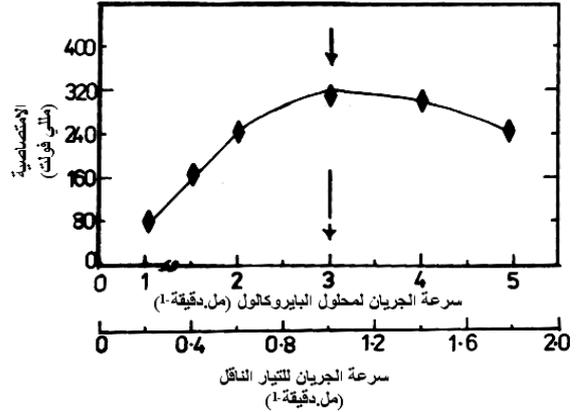
بتثبيت كافة المتغيرات الفيزيائية والكيميائية واخذ حجوم متغيرة لمقطع الانموذج (١٠-١٠٠) مايكرو لتر ولتراكيز متغيرة من الفناديوم(V) (١٠ و ٢٠ و ٣٠) مكغم. مل⁻¹ تم الحصول على الشكل رقم (٦) موضحاً ان زيادة مقطع الانموذج يزيد من حجم الجزء المركزي للمقطع الملون على حساب مناطق التشنت وبالتالي زيادة الامتصاصية وقد تم اختياره ٣٠ مايكرو لتر كون الامتصاصية عالية والاستجابات المستحصلة منتظمة ويقم حادة وعلى الرغم من ان الاستجابة عند الحجوم الاكبر اعلى الا انها تتميز بعدم انتظامها وذلك بسبب التغيير بالضغط بفعل الاختلاف في اقطار الانابيب التي يمر فيها التيار الناقل من جراء طول المسافة لوصلة الانموذج (استمرار بقاء صمام الحقن في وضعية الارسال) يقابلها بالوقت نفسه تواجد المقطع الملون امام المتحسس وبفعل الاضطراب بالضغط سيؤدي الى حدوث تشويش وعدم انتظام الاستجابات المستحصلة وكما موضح في الشكل رقم (٦) لبعض الاستجابات عند السرعة المتغيرة.

نعم شاكر تركي العوادي

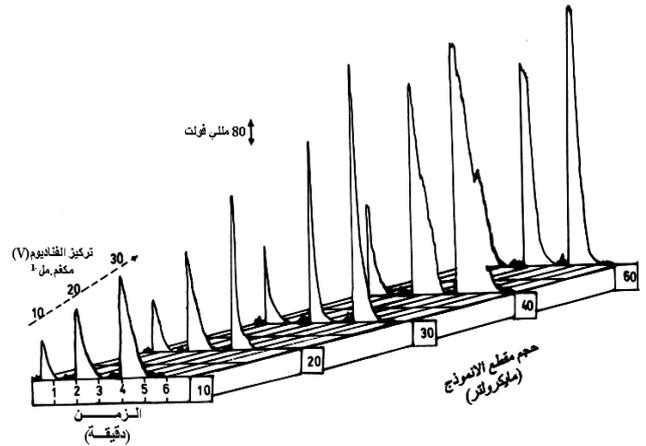
وزمن حقن ٢٥ ثانية وسرع جريان (١ و ٣) مل.دقيقة^{-١} لكل من التيار الناقل والبايروكالكول على التوالي.

اختيار الموديل الرياضي لتغير الاستجابة (الامتصاصية) مع التركيز لتقدير الفناديوم (V) وحدود الكشف

حضرت سلسلة محاليل للفناديوم (V) (٠.٥-٧٠) مكغم.مل^{-١} بحجم ٣٠ مايكرو لتر وزمن حقن ٢٥ ثانية بعد تثبيت كافة المتغيرات الكيميائية: البايروكالكول (٨٠ مللي مول.لتر^{-١}) وحامض الهيدروكلوريك (٥٠ مللي مول.لتر^{-١}) باستخدام المنظومة (شكل رقم ١)) ولوحظ من التوزيع الطبيعي للنتائج المستحصلة عملياً للامتصاصية (مللي فولت) ضد التركيز (تكرار كل قياس ثلاث مرات) ان هنالك علاقة خطية (شكل رقم ٨-A)) تنطبق على معادلة من الدرجة الاولى (معادلة الخط المستقيم) بين التركيز والامتصاصية لمدى (٢-٥٠) مكغم.مل^{-١} ومعامل الارتباط ٠.٩٥٥٨٩ وكما مبين في الجدول رقم (١-A) وان زيادة مدى التراكيز يؤدي الى ضعف في معامل الارتباط مما يوجب علينا ايجاد موديل رياضي اخر اكثر واقعية في تمثيل النتائج المستحصلة عملياً والتي لو رسمت بالحالة الاعتيادية ايضاً لظهرت منحني بيضوي (Parabola) وهذه هي صفات معادلات من الدرجة الثانية وباستخدام برامجيات لاجاد معاملات المعادلة^(٣) تم الحصول على النتائج المدونة في الجدول رقم (١-B) وشكل رقم (٨-B) وباستناد على الطرق الاحصائية الحديثة تم معالجة كافة البيانات^(٢٤-٢٨).



شكل رقم (٥): التغيير في سرعه الجريان على الامتصاصيه للبايروكالكول الاحمر عند انموذج محقن من الفناديوم (V) ٣٥ مايكرو لتر وتركيز ١٠ مكغم.مل^{-١} وزمن حقن ٢٥ ثانية.



شكل رقم (٦): التغيير في حجم مقطع الانموذج على هيئة وارتفاع الاستجابة للفصيلة الملونة من البايروكالكول الاحمر وعند انموذج محقن بتراكيز (١٠ و ٢٠ و ٣٠) مكغم.مل^{-١} للفناديوم (V)

جدول رقم (١-A)

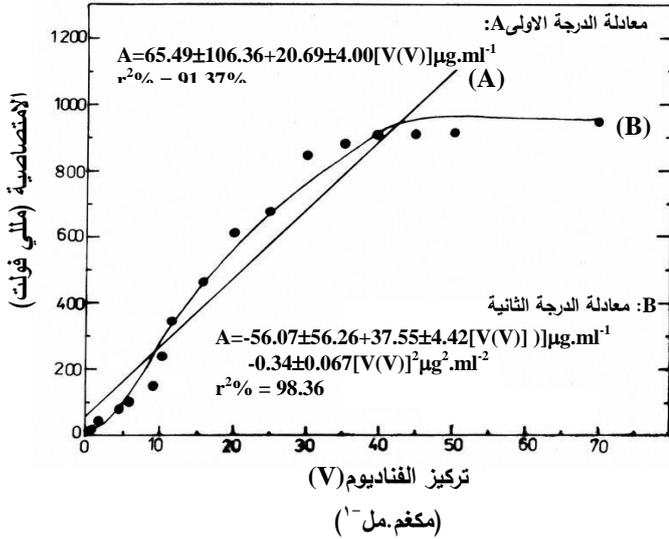
ملخص لنتائج تغير الامتصاصية مع التركيز باستخدام معادلة الدرجة الاولى (معادلة الخط المستقيم) وحدود الكشف.

حدود الكشف لكل ٣٠ مايكرو لتر			قيمة t المحسوبة من $t = \frac{ t/\sqrt{n}-2 }{\sqrt{1-r^2}}$	قيمة t الجدولية لـ n-2 بحودود ثقة ٩٥%	r %r ²	معادلة الخط المستقيم عند حدود ثقة ٩٥% $y^{\wedge} = a \pm S_a t + b \pm S_b t [x]$	تراكيز منحني المعايرة لـ n=١٤ (مكغم. مل ^{-١})	التراكيز المقاسة (مكغم. مل ^{-١})
معادلة الخط المستقيم $Y=Y_B+3S_B$	نظرياً من معادلة $D.L. = \frac{3S_a}{\text{slope}}$	عملياً من التخفيف						
٠.٤٦ مكغم	٢.١٧ نانو غم	١٥ نانو غم	١١.٢٧ >> 2.179		٠.٩٥٥٩ %٩١.٣٧	65.49±106.36+ 20.69±4.00[x]	٥.٠-٢	٧٠.٠-٠.٥

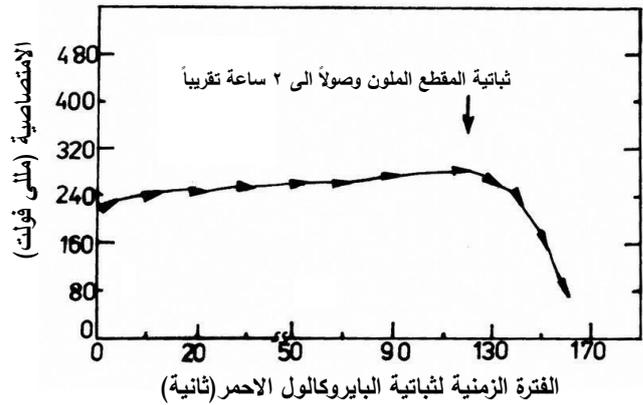
y^{\wedge} = الامتصاصية المخمنة معبرة بارتفاع الاستجابة لـ n=٣ وبوحدة (مللي فولت)
[x] = [V(V)]µg.ml^{-١} و D.L = حدود الكشف و SD الانحراف القياسي = ٠.٥

معادلة الخط المستقيم (L.O.D = $y_B + 3S_B$)^(٢٤).

من نتائج جدول رقم (٨-١) يمكن الاستنتاج: بما ان الفرض الاساسي (H_0) ان العلاقة لا خطية وان $r = 0$ عندما $t_{tab} > t_{cal}$ الا ان من نتائج الجدول (٨-١) لوحظ ان $t_{tab} < t_{cal}$ ($11.27 < 20.179$) لذلك نرفض الفرض الاساسي ونقبل بالبديل (H_1) والذي يبين ان العلاقة خطية لتغير الامتصاصية مع التركيز (شكل (٨-١)) وان قيمة r واما $r = 0.9509$.



شكل رقم (٨): علاقة تغير الاستجابة مع التركيز للفناديوم (V) باستخدام: A: معادلة الخط المستقيم. B: معادلة الدرجة الثانية. وعند الظروف الفضلى المختارة.



شكل رقم (٧): تغير ارتفاع الاستجابة للبايروكالكول الاحمر مقابل تغير الزمن (ثانية) لقياس استقرارية وثباتية المقطع الملون وعند الظروف المختارة.

جدول رقم (١-٨)

ملخص نتائج معادلة من الدرجة الثانية (Quadratic)^(٢٩) لتقدير الفناديوم (V).

قيمة t المحسوبة من	قيمة t الجدولية لـ n-2 بحدود ثقة ٩٥%	r %r ²	معادلة Quadratic عند حدود ثقة ٩٥% لـ n-2 $y^{\wedge}=a \pm S_{a,t} + b \pm S_{b,t}[x] + c \pm S_{c,t}[x^2]$	مدى تراكيز معادلة الدرجة الثانية لـ n=١٦ (مكغم.مل ^{-١})	التراكيز المقاسة (مكغم. مل ^{-١})
$t = \frac{ r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$	٩٥%	٠.٩٩١٧ %٩٨.٣٦	$-56.07 \pm 55.26 + 37.55 \pm 4.42x - 0.34 \pm 0.067x^2$	٧٠-٠.٥	٧٠-٠.٥

الامتصاصية مع تركيز الفناديوم (V) (شكل رقم (٨-١)) وانما تمثل قوة الارتباط الوثيق بين الموديل الرياضي المنتخب والقيم المستحصلة عملياً واكثر واقعية في تفسير النتائج وعند استخدام الميل كمييار للمقارنة بين الموديلين الرياضيين $\left(1.81 = \frac{37.55}{20.69}\right)$ لوجد ان معادلة الدرجة الثانية اكثر حساسية في تفسير النتائج ولكافة التراكيز (≤ 1) بمقدار

يلاحظ من نتائج الجدول اعلاه: ان المدى الخطي الواسع (٧٠-٠.٥) مكغم.مل^{-١} يعطي دلالة على ان معادلة الدرجة الثانية اكثر واقعية للتعبير على كل النتائج المستحصلة عملياً وخاصة لمدى من التراكيز العالية كما ان قيمة معامل الارتباط العالية (٠.٩٩١٧) مقارنة بالقيمة المستحصلة من معادلة الدرجة الاولى (٠.٩٥٠٩) لا تبين ان هنالك علاقة خطية بين تغير

مرتين مما هو عليه لمعادلة الدرجة الاولى وللبرهنة على ذلك يتم متابعة الجدول (٢) بكافة فقراته (A و B و C).

جدول رقم (٢-A)

تحليل المتغيرات^(٣٠) لنتائج معادلة الخط المستقيم.

$F = \frac{S_1^2}{S_0^2}$	معدل مجموع المربعات Mean square Msq	درجات الحرية D_F	مجموع المربعات Sum of square (SSq)	مصدر التباين (Source)
١٢٧.١٢	$1429928.40 = S_1^2$	$1 = v_1$	١٤٢٩٩٢٨.٤٠	Regr (بسبب الانحدار)
	$11249.76 = S_0^2$	$14 = v_2$	١٣٤٩٩٧.١٥	Error (حول الانحدار)
		١٥	١٥٦٤٩٢٥.٥٥	Total (الكلي)

والتي تبين ان هنالك ارتباط وثيق بين تغير الامتصاصية للقطع الملونة مع تراكيز الفناديوم (V) ونتائج العلاقة خط مستقيم لمدى معين من التراكيز (شكل رقم (٨-A)).
ولتحليل ومعالجة البيانات المستحصلة من معادلة الدرجة الثانية (Quadratic) ومن النتائج المدونة في الجدول رقم (B-١) تم التوصل الى الجدول رقم (B-٢) والتي لخصت فيه.

ومن النتائج المستحصلة من الجدول رقم (A-٢) والرجوع الى الجداول الخاصة بقيمة F الجدولية^(٢٧)، حيث لوحظ ان قيمة $F_{v_2}^{v_1}$ مع درجات حرية $v_1 = 1$ و $v_2 = 14$ وعند حدود ثقة ٩٥% مساوية الى ٤.٧٠.
إذن F_{tab} (الجدولية) $> F_{cal}$ (المحسوبة)، ويمكن الاستنتاج ان هنالك فرق بالغ الاهمية بين التباين بسبب الانحدار والفضلة (حول الانحدار) وكلما كان قيمة التباين بسبب الانحدار عالية (الحالة القياسية) وقيمة الفضلة او الخطأ واطئة زادت قيمة F وتم الاقتراب من الحالة المثالية

جدول رقم (٢-B)

تحليل المتغيرات لنتائج معادلة الدرجة الثانية (Quadratic).

$F = \frac{S_1^2}{S_0^2}$	معدل مجموع المربعات Mean square Msq	درجات الحرية D_F	مجموع المربعات (SSq)	مصدر التباين (Source)
388.78	$987338.08 = S_1^2$	$2 = v_1$	1974677.20	Regr (بسبب الانحدار)
	$2539.59 = S_0^2$	$13 = v_2$	٣٣٠١٤.٧٧	Error (حول الانحدار)
		١٥	٢٠٠٧٦٩١.٩	Total (الكلي)

(٣٨٨.٧٨ << ٣.٨١). مما يدل على ان هنالك فارق بالغ الاهمية وجوهري بين التباين بفعل الانحدار (مقياس للحالة المثالية لهذا الموديل الرياضي في تمثيل النتائج العملية) والفضلة (الخطأ) مؤدياً الى زيادة عالية لقيمة F والتي تعطي فكرة عن العلاقة الوثيقة وان هنالك ارتباط بالغ الاهمية في

وبما ان قيمة F الجدولية ($F_{13}^2 = 3.81$) عند حدود ثقة ٩٥%.
ومن النتائج المدونة في الجدول رقم (B-٢) لوحظ ان قيمة F المحسوبة اكبر بكثير من F الجدولية

(١٠٦.٠٦) والتي تساهم في اضعاف الخط المستقيم الذي يمثل النتائج اما المعادلة $y = a + bx + cx^2$ فكانت الفضلة المتبقية قليلة (٥٠.٣٩) وهذا معناه تطابقاً أكثر وتربطاً أفضل لذا كان معامل الارتباط قد تحول من ٠.٩٥٥٩ للخط المستقيم الى ٠.٩٩١٧ للمعادلة من الدرجة الثانية لذا كان لا بد من اختبار اضافة الرمز x^2 للمعادلة في تحسين الاداء لتمثيل النتائج وهل له مبرر ام لا وكما مبين في الجدول رقم (٢-٢).

التعبير عن النتائج العملية كافة تقريباً بصورة واقعية اكثر باستخدام معادلة الدرجة الثانية وكما مبين في الشكل (٨-٢) (منحني بيضوي) لتغير الامتصاصية ضد التركيز للفناديوم (V).

وعند اجراء مقارنة لتحليل النتائج بمعادلة الخط المستقيم من الصنف $y = a + bx$ حيث a : نقطة التقاطع و b : الانحدار يمثل حساسية الاستجابة (y_i) مقابل التركيز المستخدم (x_i) والتي اعطت فضلة متبقية (مقياس لمدى تقارب القيم العملية y_i من القيم المخمنة y_i^A) عالية

جدول رقم (٢-٢)

ملخص لمعادلات ونتائج اختبار فعل اضافة الرمز x^2 (٣٠).

معدل مجموع المربعات M _{sq}	درجات الحرية D _F	مجموع المربعات Sum of squares (SSq)	مصدر التباين
-	١	$m S_{xy}$ 1429254.86	بسبب الانحدار الخطي Due to linear regression
٥٤٥٤٢٢.٣٥	(١)	$(bS_{xy} + aS_{x^2y}) - mS_{xy}$ ٥٤٥٤٢٢.٣٥	بعد اضافة الرمز x^2
-	٢	$bS_{xy} + aS_{x^2y}$ ١٩٧٤٦٧٧.٢٠	بسبب معادلة الدرجة الثانية Subtotal Due to Quadratic regression
٢١٤.٧٧	n-3 (13)	$S_{yy} - (bS_{xy} + aS_{x^2y})$ ٣٣٠١٤.٧٧	الفضلة المتبقية Residual
	n-1 (15)	S_{yy} ٢٠٠٧٦٩١.٩	الكلي Total

علماً ان m = قيمة الميل لمعادلة الخط المستقيم

التكرارية

تميز العمل المنجز لتقدير الفناديوم (V) بتكرارية (دقة) عالية، حيث كانت قيم الانحراف القياسي النسبي المئوي (%RSD) > 1 وكما موضح في الجدول رقم (٣).

بما ان قيمة $F_{0.01}^{v_1, v_2}$ مع قيمة $v_1 = 1$ و $v_2 = 13$ وعند ٩٥% فناة هي ٤.٦٧ في حين ان F المحسوبة = ٢١٤.٧٧ وهذه تزيد عن القيمة الحرجة الجدولية ل F لذلك يمكن الاستنتاج ان هنالك فائدة كبيرة لاضافة الرمز x^2 . وان المعادلة $y = a + bx + cx^2$ تحسن من اداء منحني المعايرة وتعطي صورة افضل لتغير الامتصاصية للمقطع الملون مع التركيز للفناديوم (V).

جدول رقم (٣)

تكرارية نتائج تقدير الفناديوم(V) عند نموذج محقن بحجم ٣٠ مايكرو لتر على خط التيار الناقل من حامض الهيدروكلوريك.

$\bar{y} \pm t \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$ عند حدود ثقة ٩٥% و n-1	الزمن الكلي للتحليل (دقيقة)	التكرارية %R.S.D	σ_{n-1}	المعدل الحسابي \bar{y} (مللي فولت)	عدد مرات الحقن (n)	تركيز الفناديوم(V) مكغم.مل ⁻¹
250 ± 0.91	١٠	٠.٣٩	٠.٩٨	٢٥٠	٧	١٠
855 ± 1.10	١٢	٠.١٥	١.٣٢	٨٥٥	٨	٣٠
910 ± 2.04	١٢	٠.٢٧	٢.٤٤	٩١٠	٨	٤٠

السالبة فلم يلاحظ لها أي تأثير حتى عند تراكيز اعلى من

١٠٠٠ مكغم.مل⁻¹.

- تأثير الايونات الدخيلة:

من خلال التجارب التي اجريت خلال تقدير الفناديوم (V) بصيغة V₂O₅ لنظام: بايروكالول-فناديوم (V)-حامض الهيدروكلوريك تم دراسة فيما اذا هناك تأثير لبعض الايونات (الموجبة او السالبة) على امتصاصية الفصيلا الملونة المتكونة بفعل اكسدة البايروكالول بوساطة الفناديوم (V) في الوسط الحامضي مما قد يؤدي الى انخفاض او ارتفاع الامتصاصية وهذا يعتمد على طبيعة سير التفاعل (خواص الايون الدخيل) وحسب ميكانيكية التفاعل، ومن الايونات التي تم انتقاءها والمعتاد وجودها في المياه عموماً: الايونات الموجبة: Al(III) و Mg(II) و Cu(II) و Zn(II) و Cd(II) و Ni(II) و Co(II) و Mn(II) و Fe(III) و Ca(II).

الايونات السالبة: CO₃²⁻ و SO₄²⁻ و Cl⁻ و PO₄³⁻

ولوحظ من النتائج المدونة في جدول رقم (٤) انه لا يوجد أي تأثير في احداث تداخل طيفي- لوني، تداخل بين المركب الناتج والايون الدخيل او تداخل بسبب تفاعل الايونات الدخيلة مع المواد المتممة للتفاعل مسببة تداخلاً موجباً او سالباً بفعل تكون معقدات او نواتج ملونة او غير ملونة تحت ظروف العمل المنتخبة لنظام تقدير الفناديوم(V) وعند التراكيز (٢٠-٧٠) مكغم.مل⁻¹ للايون الدخيل، بناءً على ذلك بالإمكان تقدير الفناديوم(V) بوجود هذه الايونات الدخيلة وبتراكيز اقل من ٧٠ مكغم.مل⁻¹ وقد يعزى ذلك الى احتمالية تأثير تداخل بعض الايونات وخاصة الايونات الموجبة عند تراكيز اكثر من ٧٠ مكغم.مل⁻¹ اما الايونات

جدول رقم (٤)

تأثير الايونات الدخيلة (الموجبة والسالبة) خلال تقدير الفناديوم (V) بتركيز ٣٠ مكغم.مل^{-١} وباستخدام الظروف الفضلى من المتغيرات الفيزيائية والكيميائية.

النسبة المئوية للتداخل (%)										تركيز الايون الموجب (مكغم.مل ^{-١})
Ca ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	
+1.42	+3.32	+1.34	+2.39	+1.09	+3.21	-0.98	+2.21	+0.34	+0.33	٢٠
+1.52	+3.43	+1.98	+3.39	+1.28	+2.29	-1.32	+2.21	-0.05	+0.82	٥٠
+1.59	+3.98	+1.98	+3.50	+1.38	+1.32	-2.25	+2.23	-0.08	+1.12	٧٠

PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	تركيز الايون السالب (مكغم.مل ^{-١})
-0.99	-0.98	+0.05	-0.09	٣٠
-0.83	-0.32	+1.22	-0.08	٥٠
-0.78	-0.32	+1.22	-0.13	٧٠

تركيز ثلاث مرات وعند الطول الموجي الاعظم لامتصاص (٤٢٧ نانومتر) ودونت ملخص النتائج في جدول رقم (٥) في حين جدول رقم (٦) يظهر دلائل تبين امكانية استخدام الطريقة المستحدثة (طريقة الحقن الجرياني) كطريقة بديلة لطرق المطيافية (UV-Vis).

مقارنة بين الطريقة التقليدية للقياس الطيفي بالمنطقة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) وطريقة الحقن الجرياني المستمر لنظام: بايروكالكول-الفناديوم (V)-حامض الهيدروكلوريك

حضرت سلسلة محاليل للفناديوم (V) (٠.٥-٧٠) مكغم.مل^{-١} باستخدام الظروف الفضلى لتقدير الفناديوم (V) بوجود البايروكالكول في وسط حامضي وقيست الممتصية لكل

جدول رقم (٥)

ملخص بيانات علاقة الامتصاصية مع التركيز لتقدير الفناديوم (V) عند ٤٢٧ نانومتر وحدود الكشف بالطريقة الطيفية.

حدود الكشف (مكغم.مل ^{-١})		قيمة t المحسوبة من عملياً $t = \frac{ r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$	قيمة t الجدولية لـ n-2 بحدود ثقة ٩٥ %	r %r ²	معادلة الخط المستقيم $A = a \pm S_{at} + b \pm S_{bt}$ [V(V)]µg.ml ⁻¹	الترافيز المقاسة (مكغم.مل ^{-١})
$D.L = \frac{3S_B}{slope}$	$Y = Y_B + 3S_B$					
٠.٦١	٥.٦٧	0.5	١٣.٩٧ >> 2.015	٠.٩٨٧٤ %٩٧.٥٠	0.051±0.123+0.049±0.0068[x]	٣٠-١

جدول رقم (٦)

ملخص نتائج مقارنة بين الطريقة الطيفية ومنظومة الحقن الجرياني عند ٤٢٧ نانومتر.

الخاصية المقارن بها	الطريقة التقليدية للقياس الطيفي	منظومة الحقن الجرياني
معامل الارتباط (r) والخطية (r ² %)	٠.٩٨٧٤ و ٩٧.٥٠%	٠.٩٥٥٩ و ٩١.٣٧%
مدى الخطية	(٣٠-١) مكغم.مل ⁻¹	(٥٠-٢) مكغم.مل ⁻¹
الميل (b)	٠.٠٤٩ / (الامتصاصية) / مكغم.مل ⁻¹	٢٠.٦٩ مللي فولت / مكغم.مل ⁻¹
نقطة التقاطع (a)	٠.٠٥١	٦٥.٤٩ مللي فولت
حد الكشف العملي	٠.٥ مكغم.مل ⁻¹	١٥ نانوغرام/ ٣٠ مايكرو لتر
t (الحسابية)	١٣.٩٧	١١.٢٧
حجم الأنموذج	٢٥ مل	٣٠ مايكرو لتر
وقت القياس المنفرد	٥ دقائق	٢ دقيقة
عدد النماذج بالساعة	١٥ أنموذج	٣٠ أنموذج

التطبيقات:

تم الاعتماد على طريقتين لتقدير الفناديوم (V) في ثلاث نماذج (عشوائية) من مياه النهر المحيطة بمنطقة الجارية عن طريق أكسدة البايروكالول بوساطة الفناديوم (V) في الوسط الحامضي وهي الطريقة المستحدثة (القياس الطيفي بمنظومة الحقن الجرياني) والطريقة التقليدية للقياس الطيفي باستخدام اسلوب الاضافات القياسية، حيث تم سحب ٥٠٠ مل من كل انموذج وركز الى ١٠٠ مل بالتسخين ثم سحب ٥ مل من محلول الانموذج الى كل قنينة حجمية (خمسة قناني ساعة ٥٠ مل) مع اضافة حجوم معينة من ايون الفناديوم (V) القياسي المحضر الى القناني ٢ و ٣ و ٤ و ٥ بحيث يكون تركيز الفناديوم القياسي المحضر (٥ و ١٠ و ٢٠ و ٣٠) مكغم.مل⁻¹ على التوالي. تم القياس بعد تثبيت كافة المتغيرات الفيزيائية والكيميائية للطريقة المستحدثة والجدول رقم (٧-أ) و (٧-ب) تبين المعالجات الرياضية

وملخص لنتائج الاضافات القياسية للنماذج الثلاثة بمنظومة الحقن الجرياني المستمر كذلك الحال بالنسبة للطريقة التقليدية للقياس الطيفي كما موضح في الجداول رقم (٨-أ) و (٨-ب) بالاضافة الى استخراج كمية الفناديوم (V) في نماذج المياه وبكلا الطريقتين، وتمت مقارنة نتائج الطريقتين وذلك باختصاصها الى اختبار t المزدوج كما موضح في جدول رقم (٩) حيث تبين انه لا يوجد فرق جوهري بين الطريقة المستحدثة والطريقة التقليدية للقياس الطيفي (القياسية) وعند حدود ثقة ٩٥% لان قيمة t المحسوبة اقل من قيمة t الجدولية في الطريقة المستحدثة والتقليدية (العمود التاسع).

المناقشة:

اعتمد اساس البحث على تقدير كمية الفناديوم (V) في نماذج مياه النهر عن طريق منظومة تقدير جديدة اعتمدت في تصميمها على تكوين فصيلة ملونة نتيجة الاكسدة للبايروكالول في الوسط الحامضي، وتم التعبير عن النتائج المستحصلة باستخدام معادلة الدرجة الاولى (معادلة الخط المستقيم) ومعادلة الدرجة الثانية (Quadratic) ولوحظ ان الاخيرة هي اكثر واقعية في التعبير عن النتائج ويعزى ذلك الى ان المواد الداخلة بالتفاعل ليست بالضرورة جميعها تدخل في تفاعل يؤدي الى انتاج فاصل ملونة ماصة تقاس من قبل المتحسس (كفاءة كم التفاعل) بالاضافة الى ان استجابة المتحسس ليست بالضرورة متكاملة لجميع الفاصل الملونة، المتحررة في خلية الامتصاص أي كان تصميمها ويعزى ذلك الى هندسية خلية الامتصاص او الى هندسية المتحسس نفسه او الى الاثنان سوية ونتيجة لذلك يتم الحصول دوماً على استجابة اقل من الحقيقية المفترضة (كفاءة كم المتحسس) وهذا معناه لا بد من اختيار انموذج رياضي لتغير الاستجابة مع التركيز يستوعب كل الامتصاصيات للفاصل الملونة المتحررة اما بشكل x او x² او x³ او حيث x تمثل التركيز والذي يتناسب طردياً مع الامتصاصية والانبعث والفوتونات المتولدة او الاستجابات المستحصلة، بناءً على ذلك فان وضع موديل خطي قد لا يستوعب كل الفاصل الملونة المتحررة وتكون استجابته ضعيفة للتركيز العالية بينما

٢٥ ثانية) وتعد عملية التقدير شبه تلقائية تتطلب حقن الامنودج فقط والذي يتم يدوياً (باستخدام صمام الحقن) بالاضافة الى قلة المواد الكيميائية المستهلكة وقلة حجم الامنودج المستخدم والحساسية العالية بالتوجه نحو تراكيز واطئة (تحسين حدود الكشف) تصل الى ١٥ نانوغرام/٣٠ مايكرو لتر مقارنة بالطريقة التقليدية (٠.٥ مايكرو لتر/مل)، كما تتميز الطريقة بكونها لا تعاني من أي تداخلات للأيونات الموجبة والسالبة تقريباً (النسبة المئوية لتأثير التداخل > ٤%).

تغايير الاستجابة مع x^2 سيؤدي الى تقوية الاستجابة واستيعاب الامتصاصية لكل الفصائل الملونة تقريباً ولما بعد الارقام الصحيحة وتقليل التحسس للتركيز الضئيلة جداً. كما تم الاستنتاج من خلال الاختبارات الاحصائية الى ان المنظومة المصممة وطريقة العمل المتبعة في هذا البحث يمكن اعتبارها ضمن الطرق المعتمدة وذلك بعد مقارنة نتائجها مع النتائج التي تم الحصول عليها لنفس النماذج عند تقديرها بالطريقة الطيفية القياسية مع الاخذ بنظر الاعتبار ميزات الطريقة المستحدثة من ناحية سرعة تحليل الامنودج (يستغرق وقت التفاعل والقياس لامنودج واحد حوالي اقل من

جدول رقم (٧-أ)

المعالجة الرياضية لمنحني الاضافات القياسية لتقدير الفناديوم (V) في ثلاث نماذج من مياه النهر بتقنية الحقن الجرياني (الطريقة المستحدثة).

رقم الامنودج	تركيز الفناديوم (V) المضاف x_i (مكغم. مل ⁻¹)	معدل الاستجابة \bar{y}_i $n=3$ (مللي فولت)	الانحراف القياسي σ_{n-1}	التكرارية %R.S.D	$\bar{y}_i \pm t \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$	الاستجابة المخمنة y_i^{\wedge} (مللي فولت)
١	٠	٨٠	٠.٨٢	١.٠٣	80 ± 2.04	٥٤
	٥	١٦٠	٠.٤٥	٠.٢٨	160 ± 1.12	١٨٦
	١٠	٢٩٠	٢.٣٢	٠.٨٠	290 ± 5.76	٣١٨
	١٥	٤٨٠	١.٥٣	٠.٣٢	480 ± 3.80	٤٥٠
	٢٠	٥٨٠	٢.٠٩	٠.٣٦	580 ± 5.19	٥٨٢
٢	٠	٤٠	٠.٩٨	٢.٤٥	40 ± 2.43	٨٢.٠
	٥	٢٨٠	١.٣٢	٠.٤٧	280 ± 3.28	٢٣٠.٨
	١٠	٣٧٠	٢.٣٥	٠.٦٤	370 ± 5.84	٣٧٩.٦
	١٥	٥٦٨	١.٩٩	٠.٣٥	568 ± 4.94	٥٢٨.٤
	٢٠	٦٤٠	١.٠٨	٠.١٧	640 ± 2.68	٦٧٧.٢
٣	٠	١٦٠	٠.٥٢	٠.٣٣	160 ± 1.29	٢٠.٨
	٥	٤١٠	٠.٤٨	٠.١٢	410 ± 1.19	٣٨٥
	١٠	٦٤٠	٠.٦٨	٠.١١	640 ± 1.69	٥٦٢

٧٣٩	700 ± 3.28	٠.١٩	١.٣٢	٧٠٠	١٥
٩١٦	900 ± 6.43	٠.٢٩	٢.٥٩	٩٠٠	٢٠

جدول رقم (٧-ب)

ملخص نتائج منحنى الاضافات القياسية في النماذج الثلاث لمياه النهر عند حدود ثقة ٩٥% و $n=٥$ بمنظومة الحقن الجرياني.

رقم الانموذج	نقطة التقاطع (a) مللي فولت	الميل (b) مللي فولت/مكغم.مل ^{-١}	معامل الارتباط (r)	نسبة الخطية %r ²	قيمة t الجدولية عند حدود ثقة ٩٥% $n-2$	قيمة t المحسوبة من $t = \frac{ r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$	كمية الفناديوم (V) بالانموذج المحقن ng/30μl
١	٥٤	٢٦.٤٠	٠.٩٩١٤	%٩٨.٢٩	2.353	١٣.١١ >>	٦٠
٢	٨٢	٢٩.٧٦	٠.٩٨٤١	%٩٦.٨٤	2.353	٩.٥٩ >>	٨٧
٣	٢٠.٨	٣٥.٤٠	٠.٩٨٣٢	%٩٦.٦٧	2.353	٩.٣٣ >>	١٢٠

جدول رقم (٨-أ)

المعالجة الرياضية لمنحنى الاضافات القياسية لتقدير الفناديوم (V) في ثلاث نماذج لمياه النهر باستخدام الطريقة التقليدية للقياس الطيفي.

رقم الانموذج	تركيز الفناديوم (V) (مكغم.مل ^{-١})					y _i
	٢٠	١٥	١٠	٥	٠	
١	١.٩٠	١.٦٥	١.٠٩	٠.٧٠	٠.٢٠	y _i
	١.٩٧٨	١.٥٤٣	١.١٠٨	٠.٦٧٣	٠.٢٣٨	y _i [^]
٢	٢.١٥	١.٩٥	١.٤٠	٠.٩٠	٠.٣٠	y _i
	٢.٢٩٠	١.٨٢	١.٣٤٠	٠.٨٦٥	٠.٣٩٠	y _i [^]
٣	٢.٧٠	٢.١٠	١.٥٥	١.١٠	٠.٤٥	y _i
	٢.٦٨	٢.١٣	١.٥٨	١.٠٣	٠.٤٨	y _i [^]

$$y_i = \text{الامتصاصية}$$

$$y_i^{\wedge} = \text{الامتصاصية المخمنة من معادلة الخط المستقيم}$$

جدول رقم (٨-ب)

ملخص نتائج منحنى الاضافات القياسية باستخدام الطريقة التقليدية الطيفية.

رقم الانموذج	نقطة التقاطع (a)	الميل (b)	معامل الارتباط (r)	نسبة الخطية %r ²	قيمة t الجدولية عند حدود ثقة ٩٥% لـ n-2	قيمة t المحسوبة من t = $\frac{ r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$	كمية الفناديوم (V) في خلية الامتصاص µg/5ml
١	0.238	٠.٠٨٧	٠.٩٩٤٧	%٩٨.٩٤	2.353	١٦.٧٣ >>	١٠.٥٥
٢	٠.٣٩٠	٠.٠٩٥	٠.٩٨٨٩	%٩٧.٨٠	2.353	١١.٥٥ >>	١٤.٤٠
٣	٠.٤٨٠	٠.١١٠	٠.٩٩٨٧	%٩٩.٧٤	2.353	٣٣.٩٢ >>	٢٠.٦٠

جدول رقم (٩)

نتائج اختبار t-المزدوج للمقارنة بين طريقة القياس الطيفي المقترن بالحقن الجرياني المستمر
والطريقة المرجعية باستخدام اسلوب الاضافات القياسية.

قيمة t الجدولية لـ n-1 عند حدود ثقة ٩٥%	اختبار t المزدوج $\frac{\bar{x}_d \sqrt{n}}{S_d}$ n=3	الانحراف القياسي للفرق S _d	معدل الفرق \bar{x}_d	الفرق (d) مكغم. مل ⁻¹	تركيز الفناديوم (V) (مكغم. مل ⁻¹)			رقم الانموذج	
					بعد سحب ٥ مل والتخفيف الى ٥٠ مل		بعد التركيز الى ١٠٠ مل		
					طريقة الطيفية	طريقة الحقن الجرياني			
4.303 > 1.55		٠.٠٧٨	٠.٠٧	٠.١١	٢.١١	٢.٠٠	٢٠	٤.٠	١
				-٠.٠٢	٢.٨٨	٢.٩٠	٢٩	٥.٨	٢
				٠.١٢	٤.١٢	٤.٠٠	٤٠	٨.٠	٣

interscience, New York, 4th. Edn. 70-88.

المصادر:

- [4] Vilas, B.L. & Costa, P.J., (1987), Comprehensive Coordination chemistry, Geoferey, W.S., Ed., 541: 728-730.
- [5] Vogel, A.I., (1978), Textbook of Quantitative inorganic analysis, 4th., Ed., Longman.
- [6] Weast, R.C. & Astle, M.J., C.R.C. Handbook of chemistry and physics, 59th, Ed., CRC press, Florida, (1979), 48-50.
- [7] Kasim, B.B., (2000), Study of novel Lu-KOH-Vn+ chemiluminescence system via on-Line semiautomated mode, thesis, M.Sc., University of Baghdad.
- [1] Nielsen, F.H. & Uthus, E.O., (1990), The essentiality and metabolism of vanadium in biological systems, physiology and biochemistry, Chasteen, N.D. Ed., Kluwer Academic Publishers: Dordrecht. The Netherlands, 43-48.
- [2] Hopkins, L.L., Mohr, H.E., (1971), In biological essentiality of vanadium newer trace elements in nutritiorr, mertz, W. & Cornatzer, W., Ed., Marcel Decker, New York, 80-88.
- [3] Cotton & Wilkinson, G., (1980), Advanced inorganic chemistry, wiley-

- [14] Muller-Vogt, G., Wendl, W. & Pfundstein, P., (1983), Chemical Reactions in the determination of molybdenum by electrothermal atomic absorption spectroscopy, *Fresenius Z Anal. Chem.*, 314: 638-641.
- [15] Welsch, E.P., (1985), A rapid method for determining Tin and molybdenum in geological samples by flame atomic-absorption spectroscopy, *Talanta*, 32(10): 996-998.
- [16] Bhowal, S.K., & Battacharyya, M., (1989), Determination of traces of molybdenum, vanadium and tungsten by extraction and polarography of their salicylhydroximates, *Talanta*, 36(10): 989-992.
- [17] Evimiridis, N.P., (1988), Prospects of using chemiluminescence emission generated during oxidation of pyrogallol with periodate for the determination of pyrogallol with flow injection, *Analyst*, 113: 1051-1056.
- [18] Ohba, Y., Yamashita, M., Nakazono, Ma, L. & Zaitso, K., (2000), Flow injection analysis for pyrogallol using 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide as poly phenol chemiluminescence enhancer, *Anal. Sci.*, 16: 979-980.
- [19] Zhao, C., Song, J. & Zhang, J., (2003), Flow-injection biamperometry of pyrogallol compounds, *Talanta*, 59: 19-26.
- [20] Ruzicka, J. & Hansen, E.H., (1981), *Flow-injection analysis*, John Wiley, New York, 17-25.
- [21] Hansen, E.H. & Ruzicka, J., (1988), *Flow-injection analysis*, 2nd Ed., John Wiley, New York, 22-30.
- [22] Chen, G.N. & Huang, C.S., (1988), A study of the chemiluminescence of some acidic triphenylmethane dyes, *Talanta*, 35(8): 625-631.
- [23] Goel, B.S., Prakash, S. & Lal, R., (1986), *Mathematical Statistics*, 1st, Ed., Mittal, K.K., p.108.
- [8] Paleologos, E.K., Giokas, D.L., Tzouwara-Kavayanni, S.M. & Karayannis, M.I., (2002), Spectro fluorometric determination of vanadium based on the formation of a ternary complex between vanadium, peroxides, and 2- α -pyridylthioquinaldinamide. Application to the determination of hydrogen peroxide and peroxy acids, *Anal. Chem.*, 74(1): 100-106.
- [9] Wuilloud, R.G., Wuilloud, J.C., Olsina, R.A. & Martinez, L.D., (2001), Speciation and preconcentration of vanadium(V) and Vanadium(IV) in water samples by flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry and ultrasonic nebulization, *Analyst*, 126: 715-719.
- [10] Ying-Liu, C. & Joung Sun, P., (1986), Chelating behavior of macroreticular hydroxamic acid resin towards molybdenum(VI), tungsten(VI), uranium(VI) and Vanadium(V), *Fresenius Z, Anal. Chem.*, 325: 553-557.
- [11] Xiao-Song, Z., Xiang-Ping, Z. & Chang-Shan, L., (1986), Determination of molybdenum, chromium and vanadium by ion-pair high-pressure liquid chromatography based on precolumn chelation with 4-(2-pyridylazo) Resorcinol, *Talanta*, 33(10): 838-840.
- [12] He-Wu, Y. & Schwedt, G., (1987), HPLC analysis of Cr, V and Mo using pre-in combination with on-column derivatisation by oxine, bipyridine and H₂O₂, *Fresenius Z Anal. Chem.*, 329: 39-42.
- [13] Campillo, N., Lopez-Garc, I., Vias, P., Arnau-Jerez, I. & Crdoba, M.H., (2002), determination of vanadium, molybdenum and chromium in soils, sediments and sludges by electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17(10), 1429-1433.

(< 4%). A comparison between the new method and the classical spectrophotometer method were conducted using standard addition method; a compared t-test was done, and found that there is no significant difference between the two methods. This shows that the new method can be used as an alternative method.

- [24] Miler, J.C. & Miller, J.N., (1988), Statistics for analytical chemistry, 2nd, Ed., John Wiley and N.Y. Sons.
- [25] Turkie, N.S., (2005), New mode for the study of chemiluminescence reactions by tracking via multidetection points through optical fibers in a completely newly designed cell, Thesis, Ph.D., University of Baghdad, 105-113.
- [26] Book, S.A., (1978), Essential of Statistics, McGrow-Hill book company.
- [27] Murdoeh, J. & Barnes, J.A., (1974), Statistical tables, 2nd, Ed., Macmillan.
- [28] Sharma, S.D., (1989), Operations research and statistical analysis, 1st Ed., published by Kedar. N.N. & Co_meerut, U.P. (India). 88-102.
- [29] Yamashiro, N., Uchida, S., Satoh, Y., Morishima, Y., Yokoyama, H., Satoh, T., Sugama, J. & Yamada, R., (2004), Determination of hydrogen peroxide in water by chemiluminescence detection by quadratic equation, Journal of Nuclear Science and Technology, 41(9): 890-897.
- [30] Guide, A.B., (1997), Practical statistics for the analytical scientist, 1st, Ed., Farrant, T. J., Laboratory of the government chemist, Teddington, Middlesex, UK., 21-63.

Abstract

Vanadium(V) was determined in aqueous solution in three randomly chosen samples from river water Surrounding Al-Jadirya area, via the oxidation of vanadium(V) in acidic medium, creating a coloured species (λ_{\max} 427nm) using continuous flow injection technique. Linear regression equation of the form $y=a+bx$ gave linear plot 2-50 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ with a percentage linearity of 91.37. while a quadratic equation of the form $y=a+bx+cx^2$ gave a correlation of 0.5-70 $\mu\text{g.ml}^{-1}$. it was found that a quadratic treatment gave much more correlation results.

The effect of interfering ions were studied and was noticed that it has little or no effect