

## تقدير ايون البزموت (III) عبر تقنية الحقن الجرياني المستمر- كيمتأليقة والفلورة المحفزة باستعمال جزيئة رودامين- 6G كصبغة فلوروفورية ليزرية

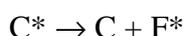
عصام محمد علي شاكر الهاشمي و غادة فاضل حسين الحكيم  
قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة بغداد - العراق .

### الخلاصة

استخدمت الطريقة المطورة الجديدة، التحليل بالحقن الجرياني المستمر - كيمتأليقة لتقدير ايون البزموت (III) لخلق فلورة من الصبغة المعروفة رودامين-6G. اعتمدت الطريقة على قياس البريق الكلي اولاً بفعل اكسدة جزيئة اللوسجين في الوسط القاعدي بواسطة بيروكسيد الهيدروجين والعامل المحفز (Bi(III)) والتي تخلق حالة بريق كيميائي وتوجيه هذا التفاعل من خلال استعمال الفوتونات المتولدة لتحفيز فلورة من جزيئة رودامين-6G. تم الحصول على حدود كشف (S/N=3) 4 نغم لكل 4 مايكرو لتر لمدى خطي من (10-110) مكغم.مل<sup>-1</sup> ومعامل التقدير 93.76%. تكرارية النتائج المستحصل عليها لـ 70 مكغم.مل<sup>-1</sup> معبراً عنها بـ R.S.D = 0.33% لـ n=10. تم اجراء معالجات مفصلة للبيانات المستحصلة ومقارنتها مع بيانات البريق الكيميائي وظهرت ان الطريقة المطورة الجديدة يمكن ان تعتبر كطريقة بديلة لتحليل ايون البزموت(III). طبقت الطريقة لتقدير البزموت(III) في انموذج من مادة دوائية باستخدام طريقة الاضافات القياسية واخضاعها الى اختبار t-المزدوج وتبين انه بالامكان اعتماد الطريقة المستحدثة ضمن الطرائق المعتمدة لتقدير البزموت (III).

### المقدمة

بشكل فعلي في كفاءة خطوة التهيج والفلورة ويمكن وصف هذا النوع بالمعادلة الاتية:



F: هي مادة فلوروفورية (مستقبلة) تضاف الى النظام، من اهم الجزيئات الفلوروفورية هي الفلورسين والرودامين-B والرودامين-6G [6 و 7] الذي هو منه الجزيئات الفلوروسينية التي لها القابلية على الفلورة فضلاً على انها تعطي بريقاً ازرق عند الاكسدة بحامض هايپوكلورايد HOCl لتقدير الكلور في مياه الشرب بالاقتران مع تقنية الحقن الجرياني المستمر [8 و 9 و 10].

استخدمت طرق متعددة لتقدير البزموت (III) مدونة في الادبيات ومنها الطيفية اللونية [11 و 12 و 13 و 14 و 15] والطيفية اللونية-الحقن الجرياني [16] ومنها الطرق المتعلقة بالامتصاص الذري-الكهروحراري [17 و 18] ومطيافية بلازما الحث المقترن بمطيافية الامتصاص الذري-الكهروحراري [19] و [20] وتقنية مطيافية بلازما الحث المقترن بمطيافية الانبعاث الذري-الحقن الجرياني [21]. خلال البحث الحالي استخدم تفاعل البريق الكيميائي بالاقتران مع تقنية الحقن الجرياني

يعرف البريق الكيميائي انه الضوء او الاشعة الكهرومغناطيسية (غالباً ما تكون في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية او منطقة الاشعة تحت الحمراء) المنبعثة نتيجة لتفاعلات كيميائية منتجة حالة الكترونية مثارة وسطية او ناتجة [1] حيث تكتسب الجزيئة طاقة الاثارة نتيجة لتفاعلات كيميائية [2] محرراً جزء من الطاقة خارج النظام وبشكل فوتونات.

تشمل انظمة البريق الكيميائي على جزيئات معقدة تحتوي الكتروناً واحداً في المدار الجزيئي الذي يعزى اليه حدوث عملية الاثارة [3] واعتماداً على الجزيئة الباعثة او على اساس جهد تكوين الحالة الالكترونية المتهيجة [4] يمكن تقسيم انظمة البريق الكيميائي الى نوعين من العمليات، بريق كيميائي مباشر، حيث ان الباعث يكون كنتاج من التفاعل الكيميائي، وتهتم اكثر الطرق التحليلية بهذا النوع [5]، وبريق كيميائي غير مباشر عندما تكون الحالة الالكترونية المثارة غير باعثة للبريق، لذلك بالامكان نقل الطاقة الى مادة مستقبلية تعمل على بعث البريق الكيميائي عندما تكون في الحالة الالكترونية المثارة، وتتأثر عملية نقل الطاقة بالصيغة التركيبية للجزيئات التي لها القدرة على الفلورة اذ انها تسهم

لنواتج التفاعل وخليّة التفاعل: زجاجية حلزونية سعة (50 مايكرو لتر) ذات مدخلين ومنفذ لنواتج التفاعل والمنظومة الالكترونية وتشتمل: انبوبة مضاعفة الفوتونات نوع RCA-2055 والذي يستجيب لمنطقة فوق البنفسجية والمرئية لمنطقة الطيف ومجهز الفولتية (0-1600) فولت JOBIN YVOM ومضخم التيار الكهربائي (10<sup>-11</sup>-0.1) أمبير يحول التيار الى فرق جهد.

### المواد الكيميائية

المحاليل القياسية: اللوسجين (1 مللي مول.لتر.<sup>-1</sup>) من اذابة 0.51051 غم/لتر و Bi(III) (250 مكغم.مل.<sup>-1</sup>) من اذابة 0.5802 غم من Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O في 1 لتر من الماء المقطر و KOH (100 مللي مول.لتر.<sup>-1</sup>) من اذابة 5.611 غم في 1 لتر من الماء المقطر و 11.33 من H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (degussa) في 2 لتر من الماء المقطر للحصول على (100 مللي مول.لتر.<sup>-1</sup>) منه وتم ضبط المولارية مع محلول قياسي من KMnO<sub>4</sub> (100 مللي مول.لتر.<sup>-1</sup>) في وسط حامض الكبريتيك (8:1 (v/v)) ورودامين-6G (1 مللي مول.لتر.<sup>-1</sup>) من اذابة 0.1198 غم في حجم قليل من الماء المقطر لاجل الاذابة ويكمل الحجم الى 250 مل بالماء المقطر.

### طريقة العمل

تم تصميم المنظومة المستخدمة (شكل رقم (1)) لقياس البريق الكيميائي او التآلق الكلي الناتج من (بريق كيميائي + فلورة محفزة) والتي تتكون من اربعة خطوط: الماء المقطر (التيار الناقل للانموذج) يحقن على هذا الخط من خلال صمام الحقن 4 مايكرو لتر من ايون البزموت (III) والثاني: تيار بيروكسيد الهيدروجين ويلتقي الخطان معاً عند نقطة الالتقاء الاولى اما الخط الثالث: تيار من محلول اللوسجين والجزئية المستقبلية والرابع: الوسط القاعدي من هيدروكسيد البوتاسيوم يلتقي الخطان معاً عند نقطة الالتقاء الثانية. تلتقي محاليل الخطان المتكونان بعد نقاط الالتقاء في خلية التفاعل (زجاجية حلزونية ذو مدخلين ومنفذ لنواتج التفاعل) مؤدياً الى تحرر ضوء البريق الكيميائي بلون ازرق-مخضر بفعل عملية الاكسدة بجزئية البريق (اللوسجين) بوساطة بيروكسيد الهيدروجين في محيط قاعدي وبوجود العامل المحفز البزموت

المستمر ويعتمد على انبعاث الضوء او الاشعة الكهرومغناطيسية نتيجة لتفاعلات كيميائية (اكسدة-اختزال) منتجة جزئيه مثارة الكترونياً لها قابلية على اعطاء فوتون من الضوء وتعد استترات الاكريدنيوم من اكثر مركبات البريق الكيميائي كفاءةً ومن املاح الاكريدنيوم المعروفة هو اللوسجين (10،10- ثنائي مثيل 9،9- ثنائي الاكريدنيوم على هيئة نترات) وهو من افضل المركبات ضمن هذا النوع [22] معطياً بريقاً ازرق-مخضراً عند (420-500) نانومتر [23] عند الاكسدة في وسط قاعدي بوساطة بيروكسيد الهيدروجين ليتحول الى الحالة المثارة (N-مثيل الاكريدون) التي يعتقد انها المسؤولة عن انبعاث ضوء البريق.

استخدم نظام الحقن الجرياني المستمر في تفاعل البريق الكيميائي لما تمتاز من بساطة وقلّة كلفة وسهولة الانجاز وسرعة التحليل، وشكل الاستجابة وحجمها يعكس تركيز الانموذج الحقن [24].

حديثاً استخدم نظام البريق الكيميائي: اللوسجين-هيدروكسيد البوتاسيوم-بيروكسيد الهيدروجين لتقدير البزموت [25 و 26] كعامل محفز باستخدام منظومة الحقن الجرياني المصممة محلياً وتميزت بالبساطة والحساسية العالية بالتوجه نحو تراكيز واطئة (10 نغم/ 4 مايكرو لتر).

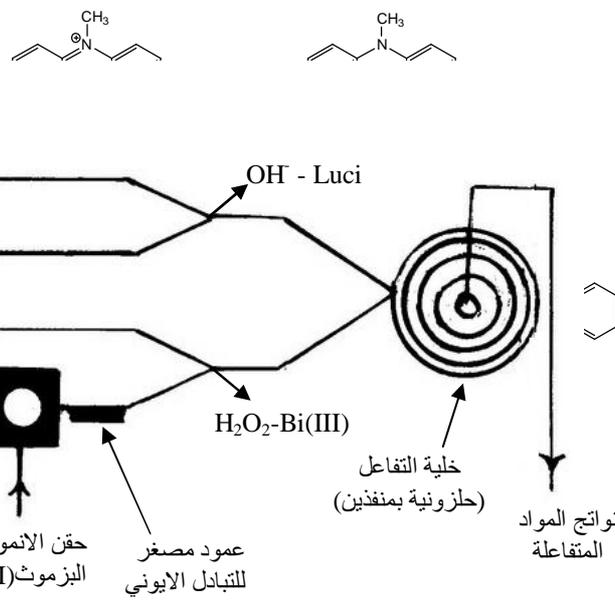
تضمنت الدراسة الحالية تقدير البزموت (III) بقياس التآلق الكلي (المتبقي من البريق+الفلورة المحفزة انياً) باستخدام جزئية رودامين-6G كمستقبلة لطاقة البريق الكيميائي (كمصدر داخلي للتشعيع) واستناداً لهذا التفاعل تم تقديره في المستحضرات الصيدلانية.

### الجزء العملي

#### - المعدات

مضخة تمعجية ألمانية المنشأ نوع ISMATEC وانابيب ناقلة للمواد المتممة للتفاعل مصنعة من المطاط السليكون او متعدد البروبلين بقطر داخلي 1 ملليمتر و0.5 ملليمتر على التوالي وصمام حقن (سداسي المنفذ) U.S.A. Rheodyne ووصلة الانموذج مصنعة من التفلون بقطر داخلي 0.25 ملليمتر باطوال مختلفة وقناني الكواشف (زجاجية) سعة 500 مل ومحقنة طبية لحقن الانموذج سعة 5 مل وتركيب مصنع محلياً من الزجاج العضوي (مثيل ميثا اكريليت) لالنتقاء المحاليل المتممة للتفاعل ذو مدخلين ومنفذ

(III). وفيما يلي توضيح للميكانيكية المقترحة والتي تم اثباتها عملياً عند مزج البزموت (III) مع محلول بيروكسيد الهيدروجين في الوسط القاعدي لوحظ تحرر الاوكسجين بكميات كبيرة وهذا يعد اثبات قاطع على فهم الميكانيكية التاكسدية التي تحدث. والمعادلات التالية توضح الجزء المتبقي من الميكانيكية [27].



شكل رقم (1) مخطط جريان لنظام تفاعل: اللوسجنيين - هيدروكسيد البوتاسيوم - بيروكسيد الهيدروجين - بزموت (III) - رودامين-6G.

### النتائج والمناقشة

#### المتغيرات الكيميائية

بنسبة التركيز التجريبي لايون البزموت (III) 100 مكغم.مل<sup>-1</sup>، وتركيز مختار لبيروكسيد الهيدروجين 0.1 مللي مول.لتر<sup>-1</sup>، وهيدروكسيد البوتاسيوم 0.1033 مول.لتر<sup>-1</sup> تم تحضير سلسلة من محاليل متغيرة التركيز من اللوسجنيين (0.001 و 0.01 و 0.1 و 1) مللي مول.لتر<sup>-1</sup>، ولوحظ عند تراكيز واطئة لمحلول اللوسجنيين تم الحصول على استجابات بارترفاعات واطئة والذي قد يعزى الى ان القطع الباعثة لضوء البريق قليلة، اما عند التركيز الاعلى (1 مللي مول.لتر<sup>-1</sup>) ايضاً تم الحصول على انخفاض في شدة البريق الكيميائي (استجابة واطئة) وقد يعزى الى حدوث عملية المرشح الداخلي بفعل عمق اللون او حالة فلورة وكما هو المتوقع في ميكانيكية اللوسجنيين وعلى هذا الاساس لوحظ ان التركيز الامثل لمحلول اللوسجنيين هو 0.1 مللي مول.لتر<sup>-1</sup> للحصول على اعلى انبعاث للبريق كما هو في الشكل رقم (2)، اما

بالنسبة لهيدروكسيد البوتاسيوم لوحظ ان زيادة تركيزه يقلل من شدة المقطع المضيء متمثلاً بانخفاض الاستجابة وقد يعزى ذلك الى ترسيب البزموت (III) بهيئة هيدروكسيد البزموت وكما موضح في الشكل رقم (3) وبناءً على ذلك تم اختيار (20 مللي مول.لتر<sup>-1</sup>) هو الافضل لهيدروكسيد البوتاسيوم. اما بالنسبة الى بيروكسيد الهيدروجين لوحظ انه عند التراكيز العالية يتم الحصول على استجابات متفاوتة في الارتفاع وغير منتظمة بقمم عريضة (حدوث حالة الاشباع لانبوب المضاعف الفوتوني) وبناءً على ذلك تم اختيار تركيز (25 مللي مول.لتر<sup>-1</sup>) كونه افضل تركيز لبيروكسيد الهيدروجين تم من خلاله الحصول على استجابة بقمم حادة وهيئة منتظمة كما هو موضح في الشكل رقم (4).

شكل رقم (4) تأثير تغيير تركيز بيروكسيد الهيدروجين في ارتفاع وهيئة الاستجابة.

المتغيرات الفيزيائية

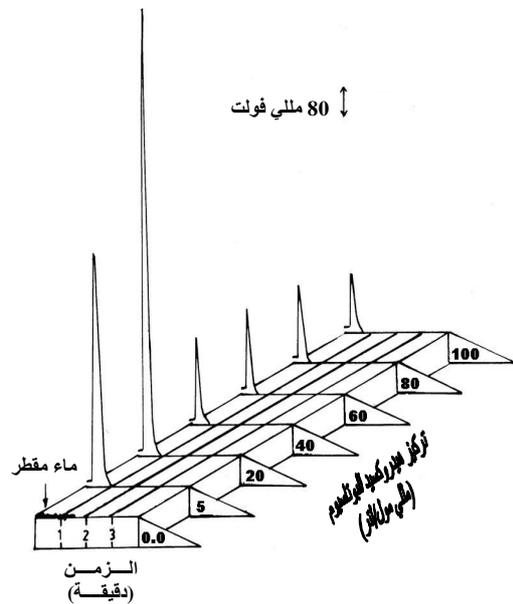
سرعة الجريان

باستخدام الظروف المثلى من المتغيرات الكيميائية ومعدل سرعة جريان متغيرة (0.38-2.68) مل. دقيقة<sup>-1</sup> تم الحصول على الشكل رقم (5-أ) ولوحظ ان زيادة سرعة الجريان لن يخدم التفاعل المستخدم وذلك لسرعة جريان المحاليل مما يؤدي الى سرعة خروج المقطع المضيء من خلية القياس أي وجود زمن قليل لتسجيل الإشارة (كل الاستجابة)، وعليه تظهر استجابات واطئة بقمم حادة وسريعة والذي يظهر من النقصان في عرض قاعدة الاستجابة ( $\Delta t_B$ ) شكل (5-ب) وقد تبين ان معدل سرعة الجريان الفضلى هي 1.38 مل. دقيقة<sup>-1</sup>.

زمن الحقن

باستخدام التراكيز المثلى للمواد الداخلة لتفاعل البريق الكيميائي وبمعدل سرعة جريان 1.38 مل. دقيقة<sup>-1</sup> تم استخدام ازمان متغيرة عند (4.3-38.9) ثانية ولوحظ من الشكل رقم (6) استمرار زيادة ارتفاع الاستجابة مع زيادة زمن الحقن (الفترة الزمنية اللازمة لخروج الانموذج باكملة من صمام الحقن) ولكن بصورة غير منتظمة، وعليه تبدو الزيادة بزمن الارسال (10-38.9) ثانية تقريباً ثابتة وكما موضحة بمنحني معايرة (خط مستقيم)، وهذا قد يعزى الى ظاهرة الالياف البصرية الى احتمال بقاء الانبعاث الكيميائي مستمراً حتى ما بعد خلية القياس وانتقال الضوء عبر الانابيب بأسلوب يمكئ عدده ليفاً بصرياً، وعلى هذا الاساس تم اختيار زمن 10 ثانية لكونه يعطي استجابة بقمم حادة ومنتظمة.

شكل رقم (2) تأثير تغيير تركيز اللوسجين في نظام البريق في ارتفاع وهيئة الاستجابة.

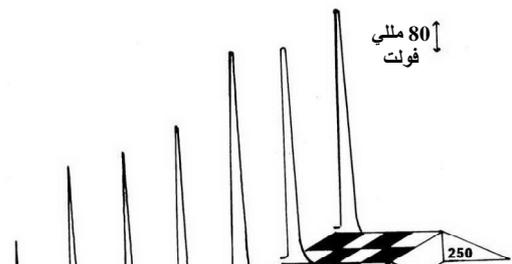


شكل رقم (3) تأثير تغيير تركيز هيدروكسيد البوتاسيوم في

ارتفاع وهيئة الاستجابة المستحصلة لنظام: اللوسجين -

هيدروكسيد البوتاسيوم - بيروكسيد الهيدروجين -

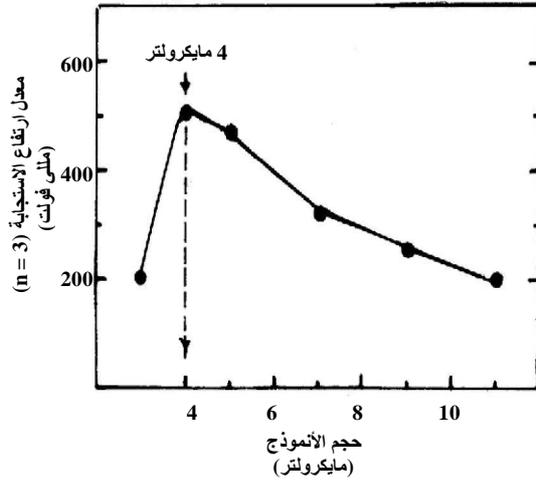
بزموت (III).



## حجم الانموذج المحقن

بالاستناد الى الظروف السابقة وباستخدام حجوم مختلفة لوصلة الانموذج من (2-11) مايكرو لتر تم الحصول على الشكل رقم (7) موضحاً أن حجم الانموذج 4 مايكرو لتر هو الافضل استناداً الى اسلوب القياس بارتفاع الاستجابة.

شكل رقم (6) تأثير تغيير في زمن السماح لإرسال الأنموذج من صمام الحقن على ارتفاع الاستجابة.

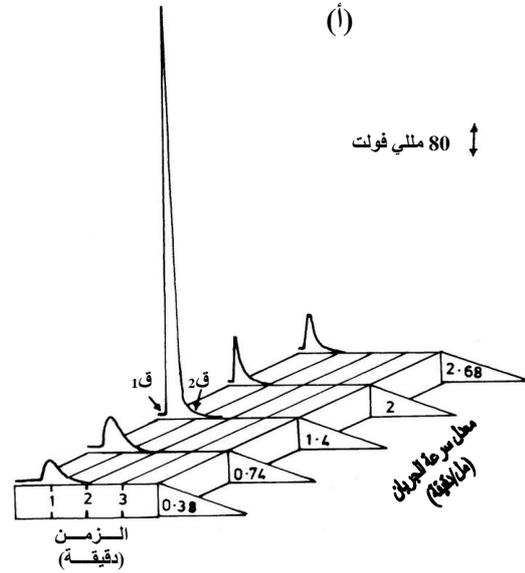


شكل رقم (7) تأثير تغيير في حجم الأنموذج المحقن في ارتفاع الاستجابة لنظام البريق الكيميائي.

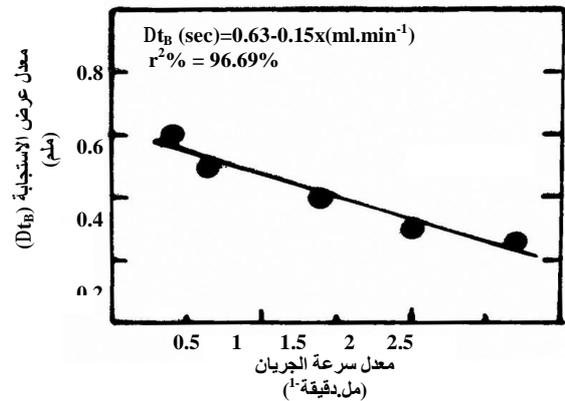
تحفير الفلورة لجزيئة الرودامين-6G باستخدام البريق الكيميائي المتولد من النظام: اللوسجين - هيدروكسيد البوتاسيوم - بيروكسيد الهيدروجين - بزموث (III) مصدراً داخلياً للتشيع وقياس التآلق الكلي الناتج.

- علاقة تغير الاستجابة للتآلق الكلي مع التركيز لنظام: اللوسجين - هيدروكسيد البوتاسيوم - بيروكسيد الهيدروجين - بزموث (III) - الجزيئة المستقبلة.

باستخدام التراكيز الفضلى لمحاليل كل من اللوسجين (0.1 ملي مول. لتر<sup>-1</sup>) ممزوجاً مع تركيز تجريبي لجزيئة رودامين-6G (0.1 ملي مول. لتر<sup>-1</sup>)، وبيروكسيد الهيدروجين (25 ملي مول. لتر<sup>-1</sup>)، وهيدوكسيد البوتاسيوم (20 ملي مول. لتر<sup>-1</sup>)، وحجم لأنموذج محقن 4 مايكرو لترات وزمن إرسال مقطع الأنموذج من الوصلة للأنموذج في صمام الحقن 10 ثانية ولسلسلة من المحاليل القياسية للبزموث (III) (10-110) مكغم. مل<sup>-1</sup>، وتكرار كل قياس ثلاث مرات متتالية على خط الماء المقطر في منظومة الحقن الجرياني (شكل رقم (1))، وتم الحصول على النتائج المدونة في الجدول رقم (1) الذي يوضح التراكيز المقاسة لجزيئة رودامين-6G (قياس التآلق الكلي).

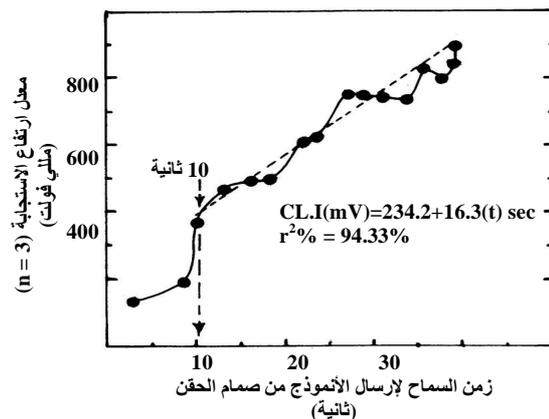


(ب)



شكل رقم (5) (أ) تأثير تغيير معدل سرعة الجريان في ارتفاع وهيئة الاستجابة المستحصلة من نظام البريق.

(ب) منحنى معايرة يبين العلاقة الخطية بين نقصان عرض قاعدة الاستجابة (ق1-ق2) مع زيادة معدل سرعة الجريان.



## جدول رقم (1)

نتائج تغير استجابة التآلق الكلي مع التراكيز لايون البزموت(III) باستخدام الجزيئة المستقبلة رودامين-6G لنظام البريق:  
ليوسجنين -OH<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bi(III).

الاستجابة المخمنة $y_i^{\wedge}$ (ملي فولت)	حدود قناعة التعبير للاستجابة لـ n-1 من النتائج $\bar{y} \pm t_{0.05} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$	الانحراف القياسي النسبي %RSD	معدل ارتفاع الاستجابة لـ n=3 (ملي فولت)	تركيز البزموت(III) (مكغم.مل <sup>-1</sup> )
-106.89	0.0	0.0	0.0	0.0
-41.36	17 ± 0.075	0.03 0.176	17	10
24.19	18 ± 0.25	0.1 0.56	18	20
89.73	20 ± 1.24	0.5 2.5	20	30
155.27	80 ± 0.27	0.11 0.14	80	40
220.8	160 ± 0.38	0.153 0.096	160	50
286.35	256 ± 0.795	0.32 0.13	256	60
351.89	316 ± 2.6	1.04 0.33	316	70
417.44	384 ± 2.5	1 0.26	384	80
482.98	544 ± 0.4	0.16 0.03	544	90
548.52	568 ± 2.83	1.14 0.201	568	100
614.06	680 ± 0.994	0.4 0.06	680	110

من التخفيف التدريجي لاقل تركيز في منحنى المعايرة، من قيمة الميل او بالاستناد على معادلة الخط المستقيم.

ومن نتائج جدول رقم (1) لوحظ ان جزيئة رودامين-6G مستقبل جيد لضوء البريق الكيميائي (المصدر الداخلي لتشعيع الجزيئة المستقبلة وتحفيز الفلورة)، والذي قد يعزى ذلك الى ان اعظم امتصاص لهذه الجزيئة (530 نانومتر) يقارب طيف الانبعاث المتحرر من نظام البريق الكيميائي (420-500 نانومتر). اما جدول رقم (2) والذي يوضح ملخص لنتائج منحنى المعايرة وحدود الكشف المقاسة بثلاث طرق:

## جدول رقم (2)

ملخص نتائج منحنيات المعايرة بين تغير استجابة التآلق الكلي (البريق الكيميائي المتبقي+الفلورة المحفزة بفعل البريق الكيميائي) مع التغيير في تركيز البزموت(III) وحدود الكشف باستخدام جزيئة رودامين-6G\*.

حدود الكشف لكل 4 مكل			التركيز المسموح ان يمتد اليها منحني المعايرة (r-10%r <sup>2</sup> )	قيمة t المحسوبة من $t = \frac{ r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$	معامل الارتباط (r) ونسبة الخطية (%r <sup>2</sup> )	عدد التركيز المقاسة	معادلة الخط المستقيم عند حدود ثقة 95% y(mV)=a±S <sub>a</sub> t+ b±S <sub>b</sub> t[Bi(III)]mg.ml <sup>-1</sup>	مدى تراكيز بزموت(III) (مكغم. مل <sup>-1</sup> )
نظرياً من الخط المستقيم y=L.O.D= y <sub>B</sub> +3S <sub>B</sub>	نظرياً من D.L = $\frac{3S_B}{\text{slope}}$	عملياً من التخفيف لاقل تركيز						
117 نغم	9.2 بكغم	4 نغم	0.9683- 0.7595	12.258 >> 1.812	0.9683 و %93.76	11	T.L.I(mV)= -106.9±62.9+6.6±0.97 [x]	10 - 110

$$[\text{Bi(III)}] \mu\text{g.ml}^{-1} = [x]$$

\* مدى الامتصاص الأعظم للرودامين-6G = 530 نم.

حساسية عالية لتحسين حدود الكشف باستخدام نفس الظروف الفضلى للمتغيرات الفيزيائية والكيميائية وكما مبين في الشكل رقم (8) وقد يعزى ذلك الى وجود جزيئة رودامين-6G بوصفها جزيئة مستقبلة لطاقة البريق الكيميائي ادى الى انبعاث الفلورة انياً بفعل المصدر الداخلي للتشيع (البريق) فضلاً عن الفلورة المحفزة من القطع الايونية المتولدة من اكسدة وتكسير جزيئة الليوسجنيين والمتبقي من البريق، والجدول رقم (3) يظهر دلائل تبين امكانية استخدام الطريقة المستحدثة (القياس بالتألق الكلي) كطريقة بديلة عن القياس بالبريق الكيميائي.

مقارنة بين القياس بنظام البريق الكيميائي والتألق الكلي (المتبقي من البريق الكيميائي + الفلورة المحفزة انياً بفعل البريق كمصدر داخلي للتشيع).

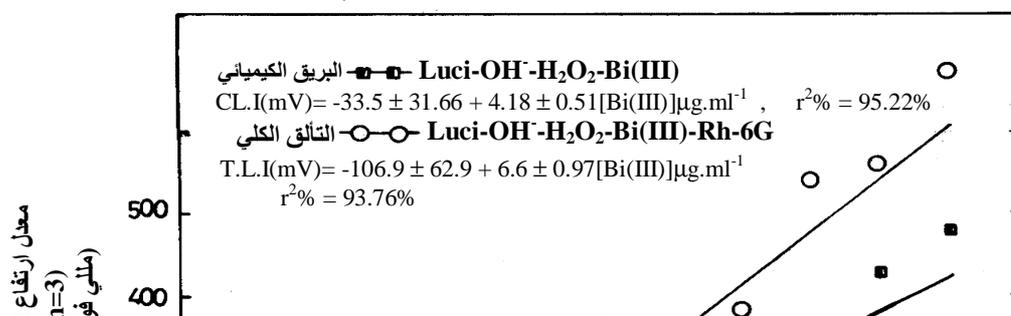
بالاستناد على النتائج المستحصلة من نظام البريق الكيميائي لتقدير البزموت (III): ليوسجنيين-OH<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bi(III) بالإضافة الى حدود الكشف والمدونة في الجدول رقم (2) ومقارنتها مع نتائج التألق الكلي لنظام: ليوسجنيين/رودامين-6G-OH<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bi(III) يمكن الاستنتاج ان القياس بالتألق الكلي وبالاتزان مع تقنية الحقن الجرياني المستمر للمنظومة المصممة محلياً (شكل رقم (1)) ذات

### جدول رقم (3)

ملخص نتائج منحنيات المعايرة لتغير الاستجابة مع التغير في تركيز البزموت (III) باستخدام البريق الكيميائي او التألق الكلي وحدود الكشف.

حدود الكشف لكل 4 مكل			التركيز المسموح ان يمتد اليها منحني المعايرة (r-10%r <sup>2</sup> )	قيمة t المحسوبة من $t = \frac{ r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$	معامل الارتباط (r) ونسبة الخطية (%r <sup>2</sup> )	عدد التركيز المقاسة	معادلة الخط المستقيم عند حدود ثقة 95% y(mV)=a±S <sub>a</sub> t+ b±S <sub>b</sub> t[Bi(III)]mg.ml <sup>-1</sup>	مدى تراكيز بزموت(III) (مكغم. مل <sup>-1</sup> )	النظام المستخدم
نظرياً من معادلة الخط المستقيم y=L.O.D= y <sub>B</sub> +3S <sub>B</sub>	نظرياً من D.L = $\frac{3S_B}{\text{slope}}$	عملياً من التخفيف لاقل تركيز							
104 نغم	14.4 بكغم	10 نغم	0.9758- 0.8782	14.803 >> 1.796	0.9758 و %95.22	21	CL.I(mV)= 33.5±31.66+4.18±0.51 [x]	5 - 10	البريق الكيميائي Luci-OH <sup>-</sup> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Bi(III)
117 نغم	9.2 بكغم	4 نغم	0.9683- 0.7595	12.258 >> 1.812	0.9683 و %93.76	11	T.L.I(mV)= -106.9±62.9+6.6±0.97 [x]	10 - 110	البريق الكيميائي+ الفلورة المحفزة Luci-OH <sup>-</sup> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Bi(III)-Rh-6G*

\* Rh-6G = رودامين-6G.



شكل رقم (8) منحنيات معايرة لتغير الاستجابة مع التركيز لتقدير البزموت (III)

لقياس التآلق الكلي لجزيئة الرودامين-6G.

#### التطبيقات

قدر البزموت (III) في انموذج من مادة دوائية وباستخدام طريقة الاضافات القياسية<sup>[26,25]</sup> وفي كلا الطريقتين (البريق الكيميائي والتآلق الكلي) وكما مدون في الجدول رقم (4) وذلك بعد تحضير 400 مكغم.مل<sup>-1</sup> من الانموذج ثم سحب 5.99 مل منه وخفف الى 50 مل ثم القياس بعد تثبيت كافة المتغيرات الفيزيائية والكيميائية لكلا الطريقتين.

#### جدول رقم (3)

مقارنة بين طريقة القياس بالبريق الكيميائي والتآلق الكلي لتقدير البزموت (III) باستخدام الحقن الجرياني المستمر.

التآلق الكلي ليوسجين - OH <sup>-</sup> -Bi(III)-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Rh6G	البريق الكيميائي ليوسجين - OH <sup>-</sup> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Bi(III)	الخاصية المقارن بها
0.9683 %93.76	0.9758 %95.22	معامل الارتباط والخطية (r <sup>2</sup> %) (معامل التقدير)
110-10	10-5	مدى الخطية (مكغم.مل <sup>-1</sup> )
6.6	4.18	الميل (b) (مللي فولت/مكغم.مل <sup>-1</sup> )
-106.9	33.5	نقطة التقاطع (a) (مللي فولت)
4	10	حد الكشف العملي (نغم/4 مايكرو لتر)
12.258	14.803	T الحسابية
%0.33	%0.83	التكرارية (%R.S.D)
4	10	حجم الانموذج المحقن (مايكرو لتر)

نغم: نانوغرام

#### جدول رقم (4)

نتائج اختبار t- المزدوج للمقارنة بين البريق الكيميائي والتآلق الكلي (المتبقي من البريق الكيميائي + الفلورة المحفزة انياً) المقترن بتقنية الحقن الجرياني المستمر وباستخدام اسلوب الاضافات القياسية.

قيمة t الجدولية لـ n-1 عند حدود ثقة 95%	اختبار t المزدوج $ t  = \frac{(\bar{x} - m) \sqrt{n}}{S_{n-1}}$	الانحراف القياسي $S_{n-1}$	التركيز العملي للبريومث (III) $(\bar{x})$ (مكغم.مل <sup>-1</sup> )	التركيز النظري عند سحب 5.99 مل والتخفيف الى 50 مل (m) (مكغم.مل <sup>-1</sup> )	التركيز النظري للبريومث (III) (مكغم.مل <sup>-1</sup> )	عدد التراكيز المقاسة	النظام المستخدم
1.833 > 0.13		1.99	48			10	البريق الكيميائي Luci-OH <sup>-</sup> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Bi(III)
1.86 > 1.72		1.52	47.05	47.92	400	9	البريق الكيميائي + الفلورة المحفزة Luci-OH <sup>-</sup> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Bi(III)-Rh-6G*

## References

- [1] A. M. Garcia- Campana and W.R.G. Baeyen. Luminescence spectroscopy, Analysis, 28(No.8), (2000), p.686.
- [2] J.G. Burr, "Chemi and Bioluminescence", Dekker, New York, (1985), 222.
- [3] Lumigen, Inc, General information about chemiluminescence, (2002), p.1.
- [4] A.M. Garcia-Campana & W.R.G. Baeyens, "Chemiluminescence in analytical chemistry", Marcel Dekker, Inc, New York, (2001), 15.
- [5] L.J. Kricka & G.H.G. Thorpe, Chemiluminescence method in analytical chemistry, Analyst, 108, (1983), 1274-1296.
- [6] N.S. Turkie, N.M. Sead and I.M.A. Shakir, New mode of on-line: determination of hydrogen peroxide by total luminescence utilizing the chemiluminescence energy released from 3-aminophthyl hydrazide oxidation as internal source for irradiation of Rhodamine 6G molecule, Iraqi J. Sci., Vol.40A(2), (1999), 223-239.
- [7] I.M.A. Shakir and N.S. Turkie, New mode of on-line automation: determination of hydrogen peroxide by total luminescence utilizing the chemiluminescence energy released from luminal oxidation as internal source for irradiation of Rhodamine-B molecule, Iraqi J. Sci., Vol.42A(2), (2001), 23-27.
- [8] N. Yamashiro, S. Uchida, Y. Satoh, Y. Morishima, Determination of hydrogen peroxide in water by chemiluminescence

واجريت مقارنة نتائج الطريقتين وذلك باخضاعها الى اختبار t- المزدوج كما مدون في الجدول رقم (4) حيث تبين انه لا يوجد فرق جوهري بين نظام البريق الكيميائي والطريقة المستحدثة (التألق الكلي) وعند حدود ثقة 95% لان قيمة t المحسوبة اقل من t الجدولية (العمود السابع).

## المناقشة والاستنتاج

تقدم الطريقة المقترحة وبكل التفاصيل المتعلقة بالظروف التجريبية الكيميائية والفيزيائية وطبيعة الالية المستخدمة نمطاً جديداً لقياس البريق الكيميائي والفلورة المحفزة انياً، وهو اسلوب حديث يختلف عن الفلورة التقليدية باستعمال المصادر الضوئية الخارجية مثلاً كمصباح الزينون. حيث استعمل في هذا البحث منطقة الطيف الناتجة من البريق الكيميائي لتشيع جزيئة ذات صفات فلوروسينية وتم قياس المتبقي من البريق الكيميائي اضافة الى الفلورة الناتجة بفعل امتصاص جزء من هذا البريق المتولد. ان الطريقة التي درست في هذا البحث تفتح افاق علمية جديدة في منظور التألق الكلي ومن دون استخدام زاوية 90° لقياس الفلورة بل لقياس كل التألق الكلي. ويمكن اعتمادها كطريقة بديلة لطرق تقدير البريومث (III) اضافة الى كونها قد ادخلت اسلوباً مبتكراً للعمل العلمي في مجال بحث ودراسة الايونات.

## شكر وتقدير

يتقدم الباحثون بجزيل شكرهم للدكتورة نغم شاكر تركي العوادي استاذ مساعد/ كلية العلوم/ قسم الكيمياء للجهود الحثيثة والمساعدة في اجراء الحسابات في هذا البحث.

- [19] M. Burguera, J.L. Burguera, C. Rondon, M.I. Garcia, Y.P. Depena and L.M. Villasmil, Determination of bismuth in biological tissues by electrothermal atomic absorption spectrometry using platinum and tartaric acid as chemical modifier, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, (2001), p.1190-1195.
- [20] S.D. Overduin and I.D. Brindle, Determination of hydride-forming elements in high purity coppers by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, (2001), p.289-292.
- [21] S. Moyano, J.A. Gasquez, R. Olsina, E. Marchevsky and L.D. Martinez, Pre-concentration system for bismuth determination in urine using FI-ICP-AES with ultrasonic nebulization, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, (1999), p.259-262.
- [22] K. Gundermann & F. McCapra, "Chemiluminescence in organic chemistry", Heidelberg: Springer-verlag, (1987), 169.
- [23] M.L. Grayeski, Chemiluminescence analysis, *Analytical chemistry*, 59(1), (1987), 1243A-1250A.
- [24] J. Ruzicka & E.H. Hansen, "Flow injection analysis", 3<sup>rd</sup> Ed., London, (1985), 22.
- [25] G.F.H. Al-Hakeem & I.M.A. Shakir, Study for the determination of bismuth(III) ion via chemiluminescence FLA using lucigenin and its application, M.Sc., Thesis, Baghdad University, (2008).
- [26] I.M.A. Shakir & G.F.H. Al-Hakeem, Determination of bismuth by FIA-chemiluminescence, *Iraqi J. Sci.*, (2009), 1614-1624.
- [27] K. Mervartova, M. Polasek & J.M. Calatayud, Recent application of flow injection and sequential-injection analysis techniques to chemiluminescence determination of pharmaceuticals, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 45, (2007), 367-381.
- [9] Y. Zhao, W.R.G. Baeyens, X. Zhang, A.C. Calokerinos, K. Nakashima & G.V. Weken, Chemiluminescence determination of Tiopronin by flow injection analysis based on cerium(IV) oxidation sensitized by quinine, *Analyst*, 122, (1997), 103-106.
- [10] S. Wang, L. Du, L. Wang & H. Zhuang, Flow injection with inhibited chemiluminescence method for the determination of dopamine hydrochloride, *Analytical Sciences*, 20, (2004), 315-317.
- [11] A. Abnso, M.J. Almendrol, M.D. Baez, M.J. Parias and F.L. Larin, Application of flow injection technique in pharmaceutical analysis, *anal. Chim. Acta.*, 408, (2000), p.129.
- [12] D.G. Themelis, P.D. Tzanavaras and J.K. Papadimitriou, Determination of bismuth in pharmaceuticals, *Analyst*, 126, (2001), p.247-250.
- [13] A.G. Portal, C.B. Santas and F.B. Martinez, Spectrophotometric determination of bismuth in pharmaceutical preparations using mucic acid, *Analyst*, 111, (1986), p.547-549.
- [14] A. Afkhami, T. Madrakian and H. Siampour, cloud point extraction spectrophotometric determination of trace quantities of bismuth in urine, *J. Braz. Chem. Soc.*, 17(4), (2006), p.797-802.
- [15] P. Carrero, L. Gutierrez, C. Rondon, J.L. Burguera, M. Burguera and Y. Petit de Pena, Determination of bismuth in urine, *Talanta*, 64, (2004), p.1304.
- [16] S.A. Barakat, Flow injection extraction-spectrophotometric determination of bismuth with di-(hydrogenated tallow alkyl) dimethylammonium chloride, *Turk. J. Chem.*, 26, (2002), p.345-349.
- [17] L. Pszonicki and J. Dudek, Modifier effects in the determination of arsenic, antimony and bismuth by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, (1999), p.1755-1760.
- [18] H. Matusiewica, M. Koprzas and A. Suska, Determination of bismuth in serum and urine, *J. Microchem.*, 52, (1995), p.282.

### Abstract

The use of the newly developed FIA-Chemiluminometric method for the determination of Bismuth (III) ion was used to

create a fluorescence from a well known laser dye molecule Rhodamine-6G. The method based on measurement of total luminescence firstly due to the oxidation of Lucigenine molecule in alkaline medium and in the presence of hydrogen peroxide and Bi (III) ions to create a chemiluminescence, directing the reaction via the use of created photon to stimulate a fluorescence from Rhodamin-6G. A limit of detection 4 ng/4 $\mu$ l obtained for a linear calibration graph in the range of (10-110)  $\mu$ g.ml<sup>-1</sup>with coefficient of determination (C.O.D)=93.76%. Repeatability of results (70  $\mu$ g.ml<sup>-1</sup>) expressed by R.S.D% is 0.33% for n=10. Detailed data treatment were conducted and compared with chemiluminescence data. The newly developed procedure can be regarded as an alternative method for the analysis of bismuth (III) ion. The method was applied to determination Bi (III) in a drug sample using standard addition method using paired t-test that proves to be an alternative method used for determination of Bi (III).