

## نمط جديد لتقدير عدة أيونات باستعمال فوتوميتر محلي معتمدا على استعمال ثنائي وصلة باعثة وامتصاصات فوتوسليكونية متعددة

علي إبراهيم خليل\* ، عصام محمد علي شاكر\*\* و هاشم عبد الستار جبار\*\*\*

\* كلية الصيدلة، جامعة تكريت، العراق.

\*\* كلية العلوم ، جامعة بغداد ، العراق.

\*\*\* كلية الطب ، جامعة تكريت ، العراق.

### الخلاصة

يقدم البحث تصميم لمنظومة طيفية محلية الصنع لتقدير بعض الايونات المنغنيز (II)، الفوسفات، الحديد (II)، النترت، والنترات بالطرق الطيفية التقليدية، حيث قدر المنغنيز (II): من خلال اكسدته ببرايدوات البوتاسيوم في وسط حامضي الى البرمنغانات البنفسجي اللون وباستعمال مفتاح الشعاع الاخضر في الجهاز الطيفي المحلي وايون الفوسفات: باستعمال مولبيدات الامونيوم وحامض الاسكوريك كعامل مختزل لتكوين المعقد الأزرق للمولبيديوم (V) وعند مفتاح الشعاع الاحمر والحديد (II): بتكوين معقد الفيروين الاحمر (١,١-فينانثرولين - حديد (II) بوجود هيدروكسيل امين هايدروكلورايد وخلات الصوديوم وعند مفتاح الشعاع الازرق والنترات: بطريقة كريس لتحضيرمعقد الازو الوردى اللون وعند مفتاح الشعاع البرتقالي والنترات باستخدام العامل المختزل الكادميوم المغطى بطبقة من النحاس لتكوين النترت وباستعمال طريقة كاشف كريس. تم اختبار كفاءة الجهاز الطيفي المحلي من خلال مقارنته مع الجهاز الطيفي التجاري LKB وعند الاطوال الموجية، (525، 630، 485، 600) نم للأيونات: المنغنيز (II)، والفوسفات، والحديد (II)، والنترت، والنترات) على التوالي. تم الحصول على علاقة لتغير الاستجابة معبراً عنها بالامتصاصية مع التركيز لكل ايون باستخدام معادلة الخط المستقيم وكان مدى منحنى المعايرة (0.0001-30) ج.ب.م لـ Mn(II)، (0.0005-13) ج.ب.م لـ  $PO_4^{3-}$ ، (0.008-4.5) ج.ب.م لـ Fe(II)، (0.0005-7) ج.ب.م لـ  $NO_2^-$  و (0.0005-9) ج.ب.م لـ  $NO_3^-$  وبمعامل ارتباط (0.9998، 0.9950، 0.9995، 0.9987، 0.9989) لكل ايون وعلى التوالي والتوصل الى حدود كشف (S/N=3) ( $10^{-5} \times 1.43$ ،  $10^{-5} \times 3.5$ ،  $10^{-5} \times 2.31$ ،  $10^{-4} \times 2.31$ ،  $10^{-5} \times 3.49$ ) ج.ب.م على التوالي باستخدام الجهاز الطيفي المحلي الصنع مقارنة بالجهاز التجاري LKB فكان مدى منحنى المعايرة ((0.01-30)، (0.01-16)، (0.01-3.5)، (0.005-4)، (0.005-4.5)) ج.ب.م لكل ايون على التوالي ومعامل الارتباط (0.9978، 0.9971، 0.9990، 0.9982، 0.9995) على التوالي وحدود الكشف (0.0275، 0.0167، 0.0150، 0.0058، 0.00929) ج.ب.م على التوالي.

معدل تكرارية النتائج المستحصل عليها  $R.S.D \% > 1\%$  ( $n=13$ ). أجريت مقارنة بين نتائج كلا الجهازين باخضاعها الى اختبار t و F-test والتي تبين توافقية الجهازين في التقدير مع الاخذ بنظر الاعتبار ميزات الجهاز المحلي من ناحية قلة الكلفة وسرعة التحليل والميل (الحساسية العالية) وحدة الكشف الواطئ (التوجه نحو تراكيز واطئة).

### المقدمة

والامتصاص الذري<sup>(6)</sup> ويلازما الحث المقترن<sup>(7)</sup> والتحليل بالحقن الجرياني المستمر المقترن بتفاعل البريق الكيميائي<sup>(8)</sup> أو الفلورة<sup>(9)</sup>، اما الفوسفات يتواجد في الطبيعة بمياه الانهار او يتكون نتيجة تفاعل المواد العضوية للكائنات البحرية ومن الانبعاثات البركانية وفي الصخور الفوسفاتية<sup>(10)</sup> وبسبب فعاليته فانه لايتواجد بشكل حر في الطبيعة وانما بهيئة صخور الفوسفات اللاعضوية<sup>(11)</sup> وهي من المواد المهمة

ينتشر المنغنيز في القشرة الارضية بنسبة 0.1% وزناً ويتواجد بشكل واسع على هيئة اكاسيد أو سليكات او كاربونات<sup>(2,1)</sup>، ويُعد من المعادن المهمة لكل من الانسان والحيوان والنبات، اذ تكمن اهميته للانسان في تنمية الاوتار والعظام وبعض الانزيمات وله دور مهم ومعقد في وظائف الجسم<sup>(4,3)</sup> ومن الطرق المهمة في تقديره: الطرق الطيفية<sup>(5)</sup>

علي إبراهيم خليل

شيوياً واستخدماً<sup>(28-26)</sup> بالإضافة الى البريق الكيماوي<sup>(29)</sup> والطرق الامبيرومتريّة<sup>(30)</sup>.

نظراً لتواجد ايونات المنغنيز (II) والاورثوفوسفات والحديد والنترتريت والنترات في العديد من النماذج واهميتها ومضارها المتنوعة للكائنات الحية فان طرائق تقديرها بالكميات الضئيلة جداً اصبح مركز عناية الباحثين ولما للطرائق الطيفية من امتياز عن سائر طرق التحليل الالي من حيث الاداء والكلفة، و على هذا الاساس فان البحث الحالي يتضمن تصميم وتطوير وتصنيع جهاز طيفي محلي لتقديرها وقورنت مع الاجهزة الطيفية التقليدية (LKB)<sup>(31)</sup> والتي استعير عنها بالتصميم المحلي للجهاز الطيفي والذي تميز بسهولة الانجاز والحساسية العالية بالتوجه عند تراكيز واطئة والتكرارية العالية في النتائج.

### الجزء العملي

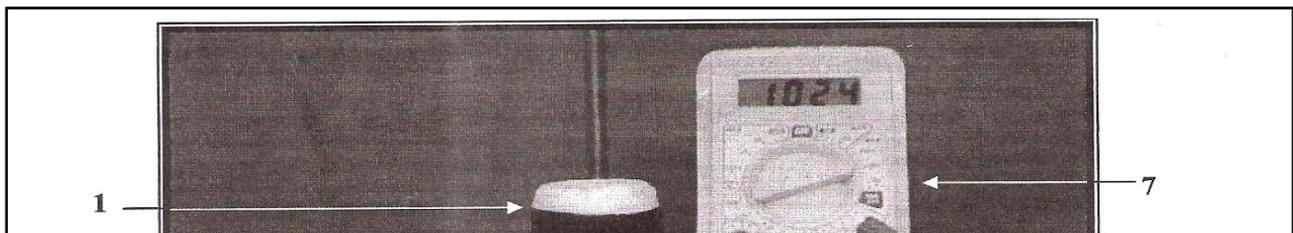
#### الاجهزة المستخدمة

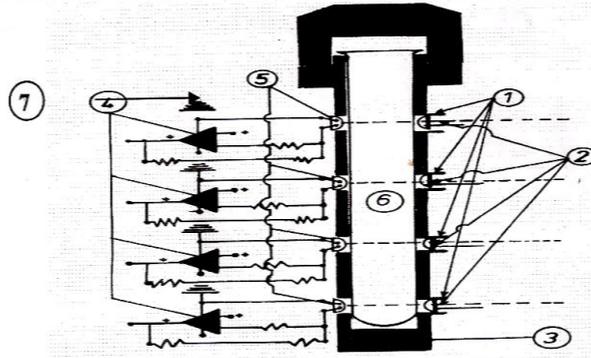
الجهاز الطيفي اللوني المحلي<sup>(32)</sup> (شكل رقم (1)) (Homemade photometer) ويتكون من: مصادر التشعيع وهي ثنائيات وصلات باعثة (الاحضر، الاحمر، الازرق والبرتقالي) والتي تعطي اشعة بأطوال موجية (525، 635، 470، 589) نم على التوالي لكل LED وبزاوية تشعيع (15- 30) درجة، محولة كهربائية بفولتية  $\pm 6$  فولت ومقاومات، المقيدات Zener diode وتعمل على تحديد الفولتية ولا تسمح بمرور فولتية أكثر من المسموح بها وموقع الخلية من الثقلون ويستوعب خلية الامتصاص كما موضح في مخطط رقم (1) وفيه ثمان ثقب كل اثنين منها متقابلان (0-180) درجة وعلى كل خط متقابل ثقب لمصدر التشعيع والآخر لخلية المتحسس الفوتوني من دون ان يتاثر كل مصدر بالآخر ومنظومة التحسس والتضخيم (اربعة من الترانزستورات الفوتونية للتضخم) نوع OP471 وقارئ رقمي (فرق جهد) أو مرسمة بيانية أو الاثنين معاً. وجهاز قياس الطيف التجاري Spectrophotometer LKB Ultrospec(11),England

الداخلية في الكثير من المجالات فمثلاً تستخدم فوسفات الصوديوم  $Na_3PO_4$  في معالجة المياه لمنع التآكل بفعل تكوين أملاح الكالسيوم والمغنسيوم التي تتراكم على سطوح انابيب المراجل ومن ثم طبقة فوسفات الحديد المانعة للتآكل<sup>(12)</sup> اما خامس اوكسيد الفسفور  $P_2O_5$  يستخدم في انتاج بعض انواع علف الماشية وفي صناعة الاغذية وحفظها<sup>(13)</sup>، وان اغلب طرق تقدير الفسفور او الفوسفات تعتمد على تقدير الاورثو فوسفات ومنها: كروماتوغرافيا السائل عالية الاداء<sup>(14)</sup> والاشعة السينية النفلورية لتقديره في مساحيق المنظفات الصناعية<sup>(15)</sup> و تقنية الانبعاث الجزيئي المتولد في الجوف المعدني<sup>(16)</sup>.

أما الحديد من اكثر الفلزات انتشاراً في القشرة الارضية بعد الالمنيوم ويوجد بصورة رئيسة على شكل اوكسيدات ويُعد مكون مهم في انسجة الجسم وبناءه فهو يدخل في تركيب الهيموكلوبين المكون للدم ويلعب دوراً هاماً في النمو والافرازات ونقصه يسبب فقر الدم<sup>(17,18)</sup> ويدخل في صناعة العديد من العقاقير المعالجة لفقر الدم<sup>(19)</sup> وقد طور العديد من الطرق لتقديره منها: القياسات التحليلية التسخينية<sup>(20)</sup> والكهربائية<sup>(21)</sup> والطيفية اللونية<sup>(22)</sup>.

في حين ان الايونين النترتريت والنترات اللذان يحملان الشحنة السالبة ويسميان بالايون الجزيئي والذي يحمل صفات وخواص الجزيئات وبعض خواص الايونات<sup>(23)</sup> ويشترك ايون النترتريت  $NO_2^-$  من حامض النتروز غير المستقر ويسبب الحالة الوسطية للاكسدة التي يحملها النتروجين في هذا الايون فانه يمكن ان يسلك عامل مختزل أو عامل مؤكسد<sup>(24)</sup> وتستخدم أملاحه بكثرة في صناعة الاصباغ وتحضير المركبات العضوية ويتواجد في الماء نتيجة الانحلالات للمركبات العضوية الحاوية على النتروجين والمواد البروتينية المائية<sup>(25)</sup> أما ايون النترات فيشتق من حامض النتريك ويعد من العوامل المؤكسدة والضرورية لنمو النبات ويختزل الى النترتريت عند تماسه مع المعادن وتعتبر الاسمدة النتروجينية هي المصدر الرئيسي في تلوث المياه بالنترات. تعد طرق التنظير الطيفي اللوني لمحاليل النترتريت والنترات (بعد الاختزال) المعتمدة على طريقة كريس (تفاعل الازوتة والازدواج ليعطي صيغة الازو حمراء- برتقالي) هي الاكثر





- مخطط رقم (١) منظومة المصادر وبيت الخلية ومنظومات التحسس والتضخيم في الجهاز المحلي الصنع.
- ١- غلاف معدني لمنع التأثر من الاشعة المبعثرة.
  - ٢- ثنائيات وصلة باعثة بأطوال موجية مختلفة وهي الأخضر والأحمر والأزرق والبرتقالي بالترتيب التنازلي.
  - ٣- جسم من التفلون مصنوع خصيصاً لاحتواء أنبوبة القياس.
  - ٤- مضخم عملياتي OP 471.
  - ٥- ثنائي وصلة فوتوسيلكوني " المتحسس".
  - ٦- أنبوبة القياس.
  - ٧- غطاء من التفلون.

الاورثوفوسفات بقياس امتصاص معقد موليبيدات الفوسفات الحامضية المختزلة  $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$  الازرق اللون<sup>(35)</sup> لنظام:  $PO_4^{3-}$  - حامض الاسكوريك (0.005 مولاري) - موليبيدات الامونيوم (0.002 مولاري) عند 630 نانومتر عند تحويل المفتاح على الشعاع الاحمر والحديد (II) بقياس امتصاص المركب المخلي المستقر الفيروين الاحمر اللون<sup>(33)</sup>  $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{+2}$  لنظام: Fe(II) - 1,10-phenanthroline (0.0002 مولاري)  $NH_2OH \cdot HCl$ - (0.04 مولاري)  $CH_3COONa$ - (0.03 مولاري) عند 485 نانومتر والمتمثل بالشعاع الازرق في الجهاز المحلي وأيون النتريت من خلال تحضير معقد الازو وردي اللون<sup>(34)</sup> لنظام  $H_2NC_6H_4SO_2-NH_2-NO_2^-$  (0.001 مولاري)-N-(1- نفتايل)- اثيلين ثنائي امين ثنائي الهيدروكلوريك (0.0002 مولاري) (طريقة كريس) والذي يمتص عند 600 نانومتر عند تحويل المفتاح على الشعاع البرتقالي.

يتم تكرار كل قياس ثلاث مرات وباستخدام العلاقة:

$$A = \log \frac{R_{H_2O}}{R_{sample}} - \log \frac{R_{H_2O}}{R_{Blank}}$$

تحول الاستجابة المقروءة في الجهاز بوحدة مللي فولت الى الامتصاصية علماً ان  $R_{H_2O}$ : هي استجابة الماء المقطر أما  $R_{Blank}$ : استجابة المحلول الصوري والذي يحتوي على كل الاضافات باستثناء الايون المراد تقديره.

### النتائج والمناقشة

#### الدراسة الطيفية

باستخدام نفس التراكيز المستخدمة في الجهاز الطيفي المحلي للمواد المتممة للتفاعل لتقدير كل ايون وثلاثة تراكيز قيست الامتصاصية في الجهاز التجاري LKB لكل من المنغنيز (II) والاورثوفوسفات والحديد والنتريت والنترات بعد اختزاله الى النتريت بفعل الكادميوم المغطى بطبقة من النحاس، وباستخدام المحلول الصوري (الخبث) لكل ايون لتصفير ومعايرة الجهاز ومن الطول الموجي (400-600) نانومتر تم الحصول على الاشكال (2,3,4,5,6) التي توضح اطوال الامتصاص العظمى لكل من معقد البرمنغنات بنفسجي اللون عند 525 نم، موليبيدات الفوسفات الحامضية المختزلة الازرق عند 630 نم ومعقد الفيروين الاحمر اللون

حضرت المحاليل القياسية بتركيز 1000 ج.ب.م: ايون المنغنيز (II): بوزن 3.6024 غم من  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  لكل لتر من الماء المقطر، ايون الفوسفات: اذابة 1.6427 غم/لتر من  $NaH_2PO_4$ ، الحديد (II): اذابة 7.0200 غم/لتر من  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ، ايون النتريت: 1.4997 غم/لتر وايون النترات: 1.6305 غم/لتر من  $KNO_3$  المجفف والذي يضاف اليه حبيبات الكادميوم المغطى بالنحاس لأجل اختزال النترات الى النتريت<sup>(33)</sup> وجميع الاملاح ذات نقاوة عالية ومجهزة من عدة شركات (May & Baker, Tokyo, B.D.H).

اما محاليل المواد المختزلة والكواشف: 10,1-فينانثرولين (Merck)  $(C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O)$  بتركيز 0.005 مولاري: 0.1982 غم/ 200 مل ماء مقطر، N-(1- نفتايل)- اثيلين ثنائي امين ثنائي الهيدروكلوريك  $(C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl)$  (ROTH) (0.01 مولاري): 1.2959 غم/ 500 مل، موليبيدات الامونيوم  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (GCC Hazard) (0.0025 مولاري) = 0.3090 غم/ 100 مل، وبيرايودات البوتاسيوم  $(KIO_4)$  (BDH) (0.2 مولاري): 46 غم/ لتر، حامض الاسكوريك  $C_6H_8O_6$  (BDH) (0.01 مولاري): 0.8806 غم/ 500 مل هيدروكلوريد هيدروكسيل امين  $(NH_2OH \cdot HCl)$  (Fluka) (0.5 مولاري): 8.6862 غم/ 250 مل، سلفانيل اميد  $(H_2NC_6H_4SO_2NH_2)$  (BDH) (0.05 مولاري): 4.3050 غم/ 500 مل وخلات الصوديوم  $(CH_3COONa \cdot 3H_2O)$  (BDH) (0.75 مولاري): 10.2060 غم/ 100 مل ومحلول العامل المختزل (حبيبات الكادميوم المغطى بالنحاس)<sup>(34)</sup> 10 غم من فلز الكادميوم لكل 100 مل من  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  بتركيز 2%. علماً انه جميع المحاليل والكواشف حضرت باستخدام الماء ألبأيوني.

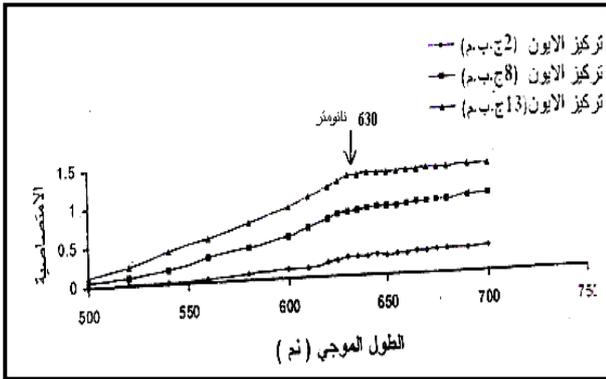
#### طريقة العمل

باستخدام الجهاز الطيفي المحلي (شكل رقم (1)) تم تقدير الايونات المختارة: المنغنيز (II) بقياس البرمنغنات بنفسجية اللون<sup>(35)</sup> لنظام:  $H_3PO_4$  (المركز) -  $IO_4^-$  (0.06 مولاري) عند الطول الموجي الاعظم 525 نانومتر بوضع مفتاح الاطوال الموجية على الشعاع الاخضر في الجهاز الطيفي محلي الصنع،

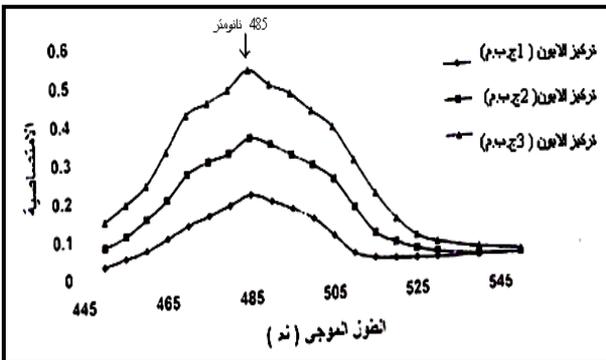
عند 485 نم ومعقد الأزو الوردى اللون لتقدير كلاً من ايون النترت والنترات عند 600 نم على التوالي.

علاقة تغير الامتصاصية مع التركيز في الجهازين المحلي الصنع والتجاري (LKB) لايون المنغنيز (II) والاورثو فوسفات والحديد(II) والنتريت والنترات

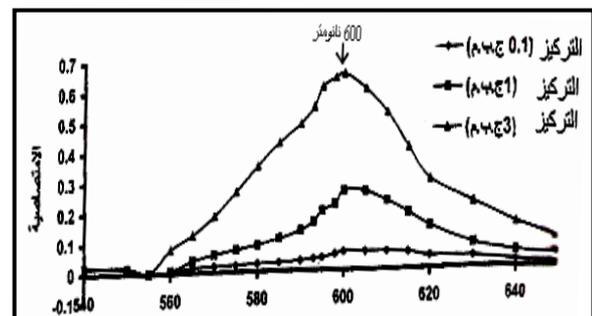
شكل رقم (2) طيف الامتصاص بالجهاز التجاري LKB للتركيز (5، 20، 30) ج.ب.م. لايون المنغنيز (II) باستعمال بيرايودات البوتاسيوم (0.06 مولاري) في وسط حامض الفسفوريك (5 مل من الحامض المركز).



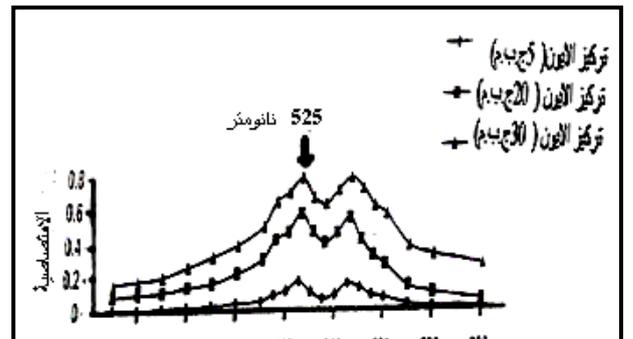
شكل رقم (3) طيف الامتصاص بالجهاز التجاري LKB للتركيز (2، 8، 13) ج.ب.م. من ايون الاورثوفوسفات باستخدام موليبدات الامونيوم (0.002 مولاري) وحامض الاسكوريك (0.005 مولاري).



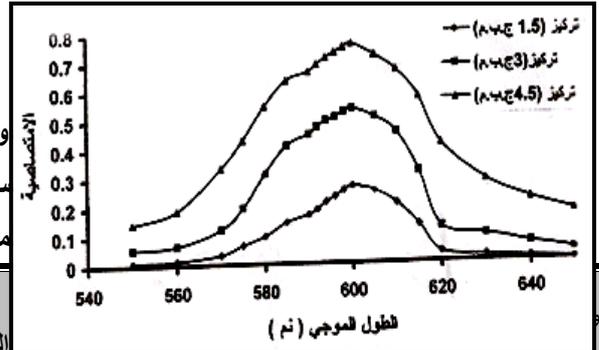
شكل رقم (4) طيف الامتصاص بالجهاز التجاري LKB للتركيز (1، 2، 3) ج.ب.م. من ايون الحديد (II) باستخدام 10، 1- فينانثرولين (0.0002 مولاري) وهيدروكسيل امين هيدروكلوريد (0.04 مولاري) وخلات الصوديوم (0.03 مولاري).



بتحضير سلسلة من المحاليل المخففة لكل ايون مراد تقديره وباستخدام التراكيز المختارة للمواد المتممة لتكوين المعقدات الملونة: البرمنغنات البنفسجي اللون لنظام تراكيز متغيرة لـ  $\text{IO}_4^- - \text{H}_3\text{O}^+ - \text{Mn(II)}$  (0.06 مولاري) وعند مفتاح الشعاع الاخضر لجهاز الطيفي المحلي و 525 نانومتر للجهاز الطيفي التجاري ومعقد موليبدات الفوسفات الحامضية الازرق لنظام: تراكيز متغيرة لـ  $\text{PO}_4^{3-}$  حامض الاسكوريك (0.005 مولاري) -  $\text{Mo(VI)}$  (0.002 مولاري) وعند مفتاح الشعاع الاحمر والطول الموجي الاعظم 630 نانومتر لجهاز التجاري LKB ومعقد الفيروين الاحمر اللون بالنسبة لنظام: سلسلة متغيرة لـ  $\text{Fe(II)}$  - 1، 10-phenanthroline (0.0002 مولاري) -  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  (0.04 مولاري) -  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0.03 مولاري) وعند مفتاح الشعاع الازرق والطول الموجي 485 نانومتر ومعقد الأزو الوردى لتقدير النترت لنظام: سلسلة متغيرة لـ  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2 - \text{NH}_2 - \text{NO}_2^-$  (0.001 مولاري) -  $\text{N}$  (1- نفتايل) - اثيلين ثنائي امين ثنائي الهيدروكلوريك (0.0002 مولاري) وعند مفتاح الشعاع البرتقالي والطول الموجي 600 نانومتر كذلك الحال بالنسبة لايون النترات لحظة اختزاله وباستخدام طريقة كريس وبتكرار كل قياس ثلاث مرات تم الحصول على النتائج المدونة في جدول رقم (1) الذي يبين مدى منحنى المعايرة لكل ايون والانحراف القياسي لكل من نقطة التقاطع والميل عند حدود ثقة 95%.



شكل رقم (5) طيف الامتصاص بالجهاز التجاري LKB للتركيز (3،1،0.1) ج.ب.م من ايون النتريت  $\text{NO}_2^-$  باستخدام كاشف كريس-  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{-NH}_2$  و (1 - نفتايل) - اثيلين ثنائي امين ثنائي هيدروكلوريد (0.0002 مولاري).



شكل رقم (6) طيف الامتصاص بالجهاز التجاري LKB للتركيز (4.5، 3، 1.5) ج.ب.م من ايون النتريت  $\text{NO}_2^-$  الناتج من ايون النترات  $\text{NO}_3^-$  باستخدام العامل المختزل الكادميوم المغطى بطبقة من النحاس وباستعمال طريقة كاشف كريس.

شكل رقم (1)

استقيم وعند حدود ثقة 95% و n-2 لكافة الايونات المراد تقديرها محلي الصنع (1) والتجاري (2).

قيمة t الجدولية n-2 t <sub>tab</sub>	قيمة t المحسوبة t <sub>Cal</sub>	معامل الارتباط (r) ونسبة الخطية (%r <sup>2</sup> )	الخط المستقيم عند حدود ثقة 95% و n-2 $A = a \pm \text{Sat} + b \pm t S_b [\text{Mn}^{+2}] \text{ ppm}$	المعادلة SA/C	التركيز المقاسة	محتوي المعايرة (ج..ب.م)	المستخدم	نوع الايون المراد تقديره
1.72 << 204.89	0.9998 0.9996	0.0139±0.0002+0.0309±0.0026[Mn <sup>+2</sup> ] ppm	0.0058	23	30 ← 0.0001	1	Mn(II)	
1.74 << 53.98	0.9971 0.9942	0.0192±0.0009+0.0265±0.0101[Mn <sup>+2</sup> ] ppm	0.0188	19	30 ← 0.01	2	Mn(II)	
1.73 << 76.08	0.9950 0.9900	0.0382±0.002+0.1370±0.0031[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ] ppm	0.0359	20	13 ← 0.0005	1	PO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	
1.73 << 63.82	0.9978 0.9956	0.0273±0.0222+0.0943±0.0025[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ] ppm	0.0351	20	16 ← 0.01	2	PO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	
1.77 << 108.65	0.9995 0.9989	0.0184±0.0065+0.1841±0.0030[Fe <sup>+2</sup> ] ppm	0.0101	15	4.5 ← 0.008	1	Fe(II)	
1.81 << 70.64	0.9990 0.9980	0.004±0.0079+0.1757±0.0046[Fe <sup>+2</sup> ] ppm	0.0107	12	3.5 ← 0.01	2	Fe(II)	
1.71 << 104.55	0.9987 0.9979	0.0182±0.0127+0.2421±0.0039[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] ppm	0.0261	25	7 ← 0.0005	1	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
1.75 << 63.55	0.9982 0.9963	0.0282±0.0106+0.2113±0.0058[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] ppm	0.0171	17	4 ← 0.005	2	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
1.70 << 110.66	0.9989 0.9978	0.0474±0.0230+0.1953±0.0054[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] ppm	0.0028	29	9 ← 0.0005	1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
1.75 << 120.54	0.9995 0.9989	0.0008±0.0051+0.1736±0.0025[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] ppm	0.0085	18	4.5 ← 0.005	2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	

اجريت الدراسة خلال تحضير منحني المعايرة لكل ايون وباستخدام كلا الجهازين (المحلي والتجاري) وذلك بتكرار قياس كل تركيز عدة مرات متتالية ( $n=13$ ) وكما موضح

لملخص النتائج ولبعض التراكيز المختارة في الجدول رقم (2). يلاحظ من نتائج الجدول ان هنالك توافقية عالية ( $RSD > 1\%$ ) ولكلا الجهازين.

## جدول رقم (2)

ملخص نتائج الدقة والتكرارية لكل ايون وفي كلا الجهازين (المحلي (1) والتجاري LKB (2).

الخطأ % %Error	التركيز المخمن Á (ج.ب.م)	حدود الثقة للمعدل عند 95% و n-1 $\mu = \bar{A} \pm t \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	التكرارية %R.S.D	$\sigma$ n - 1	معدل الامتصاصية Á	التركيز المختار ج.ب.م	الجهاز المستخدم للقياس	نوع الايون
-0.4827	8.0388	0.2642 ±0.0004	0.0762	0.0002	0.2624	8	1	Mn(II)
-0.9826	30.2977	0.9502±0.0002	0.0421	0.0004	0.9502	30		
-3.6506	2.8943	0.0959±0.0005	0.3128	0.0003	0.0959	3	2	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
-1.7405	29.4868	0.800±0.0052	0.0362	0.0029	0.8006	30		
-0.2639	8.0212	1.1371±0.0002	0.0088	0.0001	1.1371	8	1	Fe(II)
1.4541	12.8124	1.7935±0.0002	0.0056	0.0001	1.7935	13		
2.5071	8.2057	0.8011±0.0002	0.0012	0.0001	0.8011	8	2	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
-3.5460	14.4863	1.3936±0.0002	0.0072	0.0001	1.3936	15		
-0.1637	2.5041	0.4794±0.0002	0.1389	0.0006	0.4794	2.5	1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
-0.9312	3.5329	0.6688±0.0002	0.1157	0.0006	0.6688	3.5		
-2.6273	2.4360	0.4320±0.0011	0.1389	0.0006	0.4320	2.5	2	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
2.1882	3.5783	0.6327±0.0016	0.1422	0.0009	0.6327	3.5		
0.5468	3.9719	0.9798±0.0004	0.0204	0.0002	0.9798	4	1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
-2.2213	6.4659	1.5836±0.0002	0.0063	0.0001	1.5836	6.5		
-0.7320	2.9782	0.6575±0.0004	0.0304	0.0002	0.6575	3	2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1.1250	3.9555	0.8640±0.0002	0.0116	0.0001	0.8640	4		
0.6657	1.7881	0.3966±0.0002	0.0769	0.0003	0.3966	1.8	1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
-0.7620	4.0120	0.8310±0.0002	0.0580	0.0005	0.8310	4		
-0.1563	1.8028	0.3138±0.0002	0.1398	0.0004	0.3138	1.8	2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
-0.7302	4.0294	0.7003±0.0002	0.0686	0.0005	0.7003	4		

معادلة الخط المستقيم (نظرياً) وكما موضح في الجدول

رقم(٣).

حد الكشف

يعرف حد الكشف بأنه أقل تركيز من المادة يعطي استجابة تختلف جوهرياً عن استجابة المحلول الصوري (الخلب) او انه ذلك التركيز الذي يعطي اشارة مساوية لاشارة المحلول الصوري (نقطة التقاطع) مضافاً اليه ثلاثة اضعاف الانحراف القياسي للمحلول الصوري ومعتمداً على معادلة الخط المستقيم لمنحني المعايرة وعلى هذا الاساس اجريت هذه الدراسة خلال تحضيرمنحني المعايرة وحساب حد الكشف بطريقتين أما على اساس أقل تركيز ينحسب به الجهاز او من

جدول رقم (٣)

ملخص لنتائج حدود الكشف لكافة الايونات وباستخدام الجهازين المحلي والتجاري LKB.

الجهاز التجاري LKB					الجهاز الطيفي المحلي					نوع الجهاز
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>+2</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	Mn <sup>+2</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>+2</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	Mn <sup>+2</sup>	الايون
0.005	0.005	0.01	0.01	0.0001	0.0005	0.0005	0.008	0.0005	0.0001	اقل تركيز يتحسس به الجهاز
0.0013	0.0018	0.0012	0.0138	0.0012	0.0043	0.0013	0.0033	0.0128	0.0063	معدل الامتصاصية - A
0.0008	0.0007	0.0006	0.0077	0.0011	0.0001	0.0002	0.0007	0.0003	0.0003	الانحراف المعياري SD
0.0092	0.0058	0.015	0.0167	0.0275	3.49×10 <sup>-5</sup>	2.31×10 <sup>-4</sup>	0.0051	3.5×10 <sup>-5</sup>	1.43×10 <sup>-5</sup>	حد الكشف (ج.ب.م.) D.L= $\frac{3SD}{\bar{A}}$

للجهاز التجاري وان قيم t المحسوبة في الجهاز المحلي الصنع اكبر بكثير من قيم t المحسوبة للجهاز التجاري واكثر من t الجدولية ولجميع المديات، مما يدل على الحساسية العالية للجهاز المحلي لبعض المديات من التراكيز ولكافة الايونات، اما الجداول (9، 10، 11، 12، 13) فتظهر تحليل المتغيرات (ANOVA)<sup>(38-36)</sup> لكافة الايونات من قراءات الامتصاصية المقاسة في كلا الجهازين ومن خلال قيم اختبار F العالية مما يؤكد توافقية الجهازين في التقدير ومن قيم الميل ومعامل الارتباط يبين أفضلية القياس بالجهاز المحلي.

➔ دراسة الامتصاصية في مديات مختلفة من التراكيز للمقارنة بين الجهازين وتحليل المتغيرات اجريت الدراسة للمقارنة بين الجهازين ولمديات مختلفة من التراكيز لكافة الايونات قيد الدرس وبالمعالجات الاحصائية يتم إيجاد قيم معامل الارتباط و t المحسوبة وحدود الكشف ومعادلة الخط المستقيم عند حدود ثقة 95% ودونت هذه النتائج في الجداول (A-4، B، A-5، A-6، B، A-7، B، A-8، B) ولجميع المديات ولوحظ ان قيم حدود الكشف في الجهاز المحلي اقل من قيم حدود الكشف

الجدول رقم (A-4)

التحليل الاحصائي لقراءة الامتصاصية عند تقدير أيون المنغنيز (II) في مديات مختلفة من التراكيز في الجهاز المحلي الصنع.

t العملي	t الجدولية عند حدود الثقة 95%	حد الكشف حسب المعادلة D.L=3*S <sub>D/b</sub> (ج.ب.م.)	معامل الارتباط r	معادلة الخط المستقيم المتبع عند حدود الثقة 95% A=(b±tS <sub>b</sub> )[Mn <sup>+2</sup> ]ppm+(a±tS <sub>a</sub> )	الانحراف المعياري للمعادلة S <sub>A/C</sub>	عدد القياسات (n)	مدى التركيز (ج.ب.م.)
30.0741 >>> 1.7140	6.6515	0.9875	A=0.0264±0.0002[Mn <sup>+2</sup> ]+0.0358±0.0246	0.0585	25	0.0001 → 50.0000	
194.8842 >>> 1.7290	0.4133	0.9997	A=0.0312±0.0003[Mn <sup>+2</sup> ]+0.0132±0.0021	0.0043	21	0.0001 → 20.0000	
26.3682 >>> .7290	7.2145	0.9866	A=0.0261±0.0017[Mn <sup>+2</sup> ]+0.0445±0.0306	0.0628	21	0.0100 → 50.0000	
206.1156 > 1.7400	0.5472	0.9998	A=0.0308±0.0003[Mn <sup>+2</sup> ]+0.0161±0.0030	0.0056	19	0.0100 → 30.0000	
193.6131 >>> 7530	0.3617	0.9998	A=0.0310±0.0003[Mn <sup>+2</sup> ]+0.0153±0.0022	0.0037	17	0.0100 → 20.0000	

الجدول رقم (B-4)

التحليل الاحصائي لقراءات الامتصاصية عند تقدير أيون المنغنيز (II) في مديات مختلفة من التراكيز في الجهاز التجاري.

t العملي	t الجدولية عند حدود الثقة %95	حد الكشف حسب المعادلة D.L=3S <sub>D/b</sub> (م.ج.ب.م)	معامل الارتباط r	معادلة الخط المستقيم المتبع عند حدود الثقة %95 A=(b±tS <sub>b</sub> )[Mn <sup>+2</sup> ]ppm+(a±tS <sub>a</sub> )	الانحراف المعياري للمعادلة S <sub>A/C</sub>	عدد القياسات (n)	مدى التركيز (ج.ب.م)
44.0421>>	1.7290	4.3270	0.9951	A=0.0238±0.0009[Mn <sup>+2</sup> ]+0.0345±0.0167	0.0343	21	0.0100 → 50.000
43.1268>>	1.7530	1.6849	0.9960	A=0.0280±0.0091[Mn <sup>+2</sup> ]+0.0131±0.0011	0.0157	17	0.0100 → 20.0000
42.7829>>	1.7400	4.3427	0.9953	A=0.0236±0.0183[Mn <sup>+2</sup> ]+0.0407±0.0010	0.0342	19	0.1000 → 50.0000
51.1519>>	1.7530	2.1480	0.9971	A=0.0262±0.0112[Mn <sup>+2</sup> ]+0.0232±0.0009	0.0188	17	0.1000 → 30.0000
39.1741>>	1.7710	1.7441	0.9958	A=0.0277±0.0107[Mn <sup>+2</sup> ]+0.0164±0.0013	0.0161	15	0.1000 → 20.0000

الجدول رقم (A-5)

التحليل الإحصائي لقراءات الامتصاصية عند تقدير أيون الفوسفات في مديات مختلفة من التراكيز في الجهاز المحلي.

t العملي	t الجدولية عند حدود الثقة %95	حد الكشف حسب المعادلة D.L=3*S <sub>D/b</sub> (م.ج.ب.م)	معامل الارتباط r	معادلة الخط المستقيم المتبع عند حدود الثقة %95 A=(b±tS <sub>b</sub> )[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ]ppm+(a±tS <sub>a</sub> )	الانحراف المعياري للمعادلة S <sub>A/C</sub>	عدد القياسات (n)	مدى التركيز (ج.ب.م)
62.3406>>	1.7460	0.7769	0.9979	A=0.1389±0.0039[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ]+0.0344±0.0207	0.0360	18	0.0005 → 11.0000
76.0822>>	1.7340	0.7868	0.9950	A=0.1370±0.0031[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ]+0.0382±0.0020	0.0359	20	0.0005 → 13.0000
54.4241>>	1.7960	0.6163	0.9982	A=0.1417±0.0047[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ]+0.0354±0.0219	0.0291	13	0.0100 → 9.0000
52.4699>>	1.7710	0.8351	0.9977	A=0.1375±0.0047[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ]+0.0450±0.0272	0.0378	15	0.0100 → 11.0000
66.3085>>	1.7530	0.8632	0.9983	A=0.1357±0.0038[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ]+0.0496±0.0264	0.0390	17	0.0100 → 13.0000

الجدول رقم (B-5)

التحليل الاحصائي لقراءات الامتصاصية عند تقدير أيون الفوسفات في مديات مختلفة من التراكيز في الجهاز التجاري.

t العملي	t الجدولية عند حدود الثقة %95	حد الكشف حسب المعادلة D.L=3*S <sub>D/b</sub> (م.ج.ب.م)	معامل الارتباط r	معادلة الخط المستقيم المتبع عند حدود الثقة %95 A=(b±tS <sub>b</sub> )[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ]ppm+(a±tS <sub>a</sub> )	الانحراف المعياري للمعادلة S <sub>A/C</sub>	عدد القياسات (n)	مدى التركيز (ج.ب.م)
63.8191>>	1.7340	1.1156	0.9978	A=0.0943±0.0025[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ]+0.0273±0.0222	0.0351	20	0.0100 → 16.0000
56.4278>>	1.7460	1.1359	0.9975	A=0.0934±0.0029[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ]+0.0374±0.00263	0.0354	18	0.1000 → 16.0000
54.4244>>	1.7960	0.6150	0.9982	A=0.0994±0.0033[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ]+0.0100±0.0153	0.0204	13	0.0100 → 9.0000
75.0955>>	1.7710	0.5755	0.9989	A=0.0998±0.0023[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ]+0.0090±0.0136	0.0191	15	0.0100 → 11.0000
93.8534>>	1.7530	0.5781	0.9991	A=0.0989±0.0019[PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ]+0.0114±0.0129	0.0191	17	0.0100 → 13.0000

الجدول رقم (A-6)

التحليل الاحصائي لقراءات الامتصاصية عند تقدير أيون الحديد (II) في مديات مختلفة من التراكيز في الجهاز المحلي الصنع.

t العملي	t الجدولية عند حدود الثقة %95	حد الكشف حسب المعادلة D.L=3*S <sub>D/b</sub> (م.ج.ب.م)	معامل الارتباط r	معادلة الخط المستقيم المتبع عند حدود الثقة %95 A=(b±tS <sub>b</sub> )[Fe <sup>+2</sup> ]ppm+(a±tS <sub>a</sub> )	الانحراف المعياري للمعادلة S <sub>A/C</sub>	عدد القياسات (n)	مدى التركيز (ج.ب.م)
108.6530>>	1.7710	0.1654	0.9995	A=0.1841±0.0030[Fe <sup>+2</sup> ]+0.0184±0.0065	0.0101	15	0.0080 → 4.5000
135.3580>>	1.7960	0.0998	0.9997	A=0.1886±0.0026[Fe <sup>+2</sup> ]+0.0155±0.0042	0.0063	13	0.0080 → 3.5000
148.2841>>	1.7960	0.1055	0.9997	A=0.1859±0.0023[Fe <sup>+2</sup> ]-0.0188±0.0046	0.0065	13	0.0100 → 4.0000
158.0836>>	1.8120	0.0788	0.9998	A=0.1878±0.0021[Fe <sup>+2</sup> ]+0.0175±0.0036	0.0049	12	0.0100 → 3.5000
122.4399>>	1.8330	0.0831	0.9997	A=0.1877±0.0027[Fe <sup>+2</sup> ]+0.0176±0.0039	0.0052	11	0.0100 → 3.0000

الجدول رقم (B-6)

التحليل الاحصائي لقراءات الامتصاصية عند تقدير أيون الحديد (II) في مديات مختلفة من التراكيز في الجهاز التجاري.

t العملي	t الجدولية عند حدود الثقة %95	حد الكشف حسب المعادلة $D.L=3*S_{D/b}$ (م.ب.ج)	معامل الارتباط r	معادلة الخط المستقيم المتبع عند حدود الثقة 95% $A=(b\pm tS_b)[Fe^{+2}]ppm+(a\pm tS_a)$	الانحراف المعياري للمعادلة $S_{A/C}$	عدد القياسات (n)	مدى التركيز (ج.ب.م)
55.1762>>	1.7950	0.2755	0.9982	$A=0.1707\pm 0.0056[Fe^{+2}]+0.0073\pm 0.0111$	0.0157	13	0.0100 → 4.0000
70.6384>>	1.8120	0.1824	0.9990	$A=0.1757\pm 0.0046[Fe^{+2}]+0.0040\pm 0.0079$	0.0107	12	0.0100 → 3.5000
63.8884>>	1.8330	0.1658	0.9989	$A=0.1728\pm 0.0050[Fe^{+2}]-0.0056\pm 0.0072$	0.0096	11	0.0100 → 3.0000
46.1941>>	1.8330	0.2956	0.9979	$A=0.1694\pm 0.0067[Fe^{+2}]+0.0109\pm 0.0144$	0.0167	11	0.0500 → 4.0000
40.7767>>	1.8950	0.1742	0.9988	$A=0.1712\pm 0.0060[Fe^{+2}]+0.0089\pm 0.0095$	0.0099	9	0.0500 → 3.0000

الجدول رقم (A-7)

التحليل الاحصائي لقراءات الامتصاصية عند تقدير ايون النتريت في مديات مختلفة من التراكيز في الجهاز المحلي الصنع.

t العملي	t الجدولية عند حدود الثقة %95	حد الكشف حسب المعادلة $D.L=3*S_{D/b}$ (م.ب.ج)	معامل الارتباط r	معادلة الخط المستقيم المتبع عند حدود الثقة 95% $A=(b\pm tS_b)[NO_2]ppm+(a\pm tS_a)$	الانحراف المعياري للمعادلة $S_{A/C}$	عدد القياسات (n)	مدى التركيز (ج.ب.م)
104.5455>>	1.7140	0.3234	0.9987	$A=0.2421\pm 0.0039[NO_2]+0.0182\pm 0.0127$	0.0261	25	0.0005 → 7.0000
63.9248>>	1.7460	0.2192	0.9980	$A=0.2237\pm 0.0061[NO_2]+0.0325\pm 0.0092$	0.0163	18	0.0005 → 4.0000
97.5933>>	1.7210	0.3338	0.9989	$A=0.2415\pm 0.0043[NO_2]+0.0210\pm 0.0143$	0.0269	23	0.0050 → 7.0000
56.4260>>	1.7460	0.3213	0.9975	$A=0.2333\pm 0.0072[NO_2]+0.0297\pm 0.0150$	0.0250	18	0.0050 → 4.5000
77.9277>>	1.7610	0.1699	0.9988	$A=0.2202\pm 0.0050[NO_2]+0.0401\pm 0.0080$	0.0125	16	0.0050 → 3.5000

الجدول رقم (B-7)

التحليل الاحصائي لقراءات الامتصاصية عند تقدير ايون النتريت في مديات مختلفة من التراكيز في الجهاز التجاري.

t العملي	t الجدولية عند حدود الثقة %95	حد الكشف حسب المعادلة $D.L=3*S_{D/b}$ (م.ب.ج)	معامل الارتباط r	معادلة الخط المستقيم المتبع عند حدود الثقة 95% $A=(b\pm tS_b)[NO_2]ppm+(a\pm tS_a)$	الانحراف المعياري للمعادلة $S_{A/C}$	عدد القياسات (n)	مدى التركيز (ج.ب.م)
43.4600>>	1.7460	0.4156	0.9958	$A=0.2024\pm 0.0081[NO_2]+0.0182\pm 0.0168$	0.0280	18	0.0050 → 4.5000
63.5545>>	1.7530	0.2432	0.9982	$A=0.2113\pm 0.0058[NO_2]+0.0282\pm 0.0106$	0.0171	17	0.0050 → 4.0000
53.3214>>	1.7610	0.2461	0.9976	$A=0.2128\pm 0.0070[NO_2]+0.0272\pm 0.0112$	0.0175	16	0.0050 → 3.5000
40.6529>>	1.7610	0.4125	0.9958	$A=0.1995\pm 0.0086[NO_2]+0.0440\pm 0.0190$	0.0274	16	0.0500 → 4.5000
62.6624>>	1.7710	0.2272	0.9984	$A=0.2087\pm 0.0059[NO_2]+0.0348\pm 0.0114$	0.0158	15	0.05 → 4.0000

الجدول رقم (A-8)

التحليل الاحصائي لقراءات الامتصاصية عند تقدير ايون النتريت الناتج من آيون النترات في مديات مختلفة من التراكيز في

الجهاز المحلي الصنع.

t العملي	t الجدولية عند حدود الثقة %95	حد الكشف حسب المعادلة $D.L=3*S_{D/b}$ (م.ب.ج)	معامل الارتباط r	معادلة الخط المستقيم المتبع عند حدود الثقة 95% $A=(b\pm tS_b)[NO_2]ppm+(a\pm tS_a)$	الانحراف المعياري للمعادلة $S_{A/C}$	عدد القياسات (n)	مدى التركيز (ج.ب.م)
110.6584>>	1.7030	0.4250	0.9989	$A=0.1953\pm 0.0054[NO_2]+0.0474\pm 0.0230$	0.0028	29	0.0005 → 9.0000
54.6085>>	1.7340	0.3481	0.9970	$A=0.2023\pm 0.0064[NO_2]+0.0411\pm 0.0126$	0.0235	20	0.0005 → 4.5000
58.2096>>	1.7460	0.3094	0.9977	$A=0.1994\pm 0.0059[NO_2]+0.0495\pm 0.0122$	0.0206	18	0.0050 → 4.5000
53.3215>>	1.7610	0.2460	0.9976	$A=0.2074\pm 0.0068[NO_2]+0.0401\pm 0.0080$	0.0170	16	0.0050 → 3.5000
53.8776>>	1.7610	0.3097	0.9976	$A=0.1977\pm 0.0064[NO_2]+0.0609\pm 0.0106$	0.0204	16	0.0500 → 4.5000

الجدول رقم (B-8)

التحليل الإحصائي لقراءات الامتصاصية عند تقدير أيون النتريت الناتج من أيون النترات في مديات مختلفة من التراكيز في الجهاز التجاري.

t	حد الكشف	معامل	معادلة الخط المستقيم المتبع عند حدود الثقة 95%	الانحراف	عدد	مدى التركيز (ج.ب.م)
العملي	حساب المعادلة D.L=3*S <sub>D/b</sub> (ج.ب.م)	الارتباط r	A=(b±tS <sub>b</sub> )[NO <sub>2</sub> ]ppm+(a±tS <sub>a</sub> )	المعياري للمعادلة S <sub>A/C</sub>	القياسات (n)	
120.5405>>>1.7460	0.1473	0.9995	A=0.1736±0.0025[NO <sub>2</sub> ]+0.0008±0.0051	0.0085	18	0.0050 → 4.5000
158.0702>>>1.7530	0.0942	0.9997	A=0.1763±0.0019[NO <sub>2</sub> ]-0.0014±0.0034	0.0055	17	0.0050 → 4.0000
141.3690>>>1.7610	0.0955	0.9996	A=0.1768±0.0023[NO <sub>2</sub> ]-0.0018±0.0036	0.0056	16	0.0050 → 3.5000
107.9457>>>1.7610	0.1575	0.9994	A=0.1736±0.0029[NO <sub>2</sub> ]+0.0008±0.0063	0.0091	16	0.0050 → 3.5000
147.1496>>>1.7710	0.0998	0.9997	A=0.1765±0.0022[NO <sub>2</sub> ]-0.0021±0.0042	0.0059	15	0.0500 → 4.5000

جدول رقم (11)

تحليل البيانات لمعادلة منحنى الخط المستقيم ضمن مدى

التراكيز (4-0.01) ج.ب.م من أيون الحديد(II).

$$A = (0.9188 \pm 0.0578)[Fe^{+2}] \text{ ppm} - (0.0101 \pm 0.0221)$$

مصدر التغيرات	مجموع المربعات	درجات الحرية	معدل مجموع المربعات	قيمة F -	قيمة r <sup>2</sup>
بسبب الانحدار	0.7394	1	0.7394	4897.5300	0.9978
حول الانحدار	0.0017	11	0.0002		
الكلية	0.7410	12			

جدول رقم (12)

تحليل البيانات لمعادلة منحنى الخط المستقيم ضمن مدى

التراكيز (4.5 - 0.005) ج.ب.م من أيون النتريت.

$$A = (0.8602 \pm 0.1314)[NO_2^-] \text{ ppm} + (0.0127 \pm 0.0664)$$

مصدر التغيرات	مجموع المربعات	درجات الحرية	معدل مجموع المربعات	قيمة F -	قيمة r <sup>2</sup>
بسبب الانحدار	1.4679	1	1.4679	770.6930	0.9797
حول الانحدار	0.0305	16	0.0019		
الكلية	1.4983	17			

جدول رقم (٩)

تحليل البيانات لمعادلة منحنى الخط المستقيم ضمن مدى

التراكيز (50-0.01) ج.ب.م من أيون المنغنيز(II).

$$A = (0.8332 \pm 0.0875)[Mn^{+2}] \text{ ppm} + (0.0101 \pm 0.0463)$$

مصدر التغيرات	مجموع المربعات	درجات الحرية	معدل مجموع المربعات	قيمة F -	قيمة r <sup>2</sup>
بسبب الانحدار	2.2742	1	2.2742	1592.6100	0.9882
حول الانحدار	0.0271	19	0.0014		
الكلية	2.3014	20			

جدول رقم (10)

تحليل البيانات لمعادلة منحنى الخط المستقيم ضمن مدى

التراكيز (11-0.01) ج.ب.م من أيون الفوسفات.

$$A = (0.7236 \pm 0.0611)[PO_4^{3-}] \text{ ppm} + (0.0219 \pm 0.0984)$$

مصدر التغيرات	مجموع المربعات	درجات الحرية	معدل مجموع المربعات	قيمة F -	قيمة r <sup>2</sup>
بسبب الانحدار	2.0876	1	2.0876	2612.4700	0.9950
حول الانحدار	0.0104	13	0.0008		
الكلية	2.0980	14			

عدم استعمال العدسات لجمع الضوء واسقاطه على خلية القياس وهذا ما يقلل من كلفة الجهاز وسهولة التصميم والتصنيع إذا ما قورن بالاجهزة التجارية بالاضافة الى سهولة استخدامه من قبل المحلل وعدم امكانية اجراء مسح للاطوال الموجية وقد تم البرهنة على كفاءة وحساسية الجهاز اللوني المحلي الصنع من خلال تقدير بعض الايونات ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ) الى معقدات ملونة وبكلفة واطئة وبينت النتائج الحساسية العالية وتحسين حدود الكشف (التوجه نحو تراكيز واطئة جداً) ومديات منحنى المعايرة الواسعة والخطية العالية (قيمة معامل الارتباط) مما يدل أفضلية هذا الجهاز المحلي على الجهاز التقليدي LKB فضلاً عن سرعة التحليل وبذلك يمكن استخدامه في مختبرات السيطرة النوعية والمستشفيات ومحطات تصفية المياه.

#### المصادر

- [1] M. Astle & H.W. Beyer, Hand book of chemistry and physics, 46<sup>th</sup> Ed. C.R.C. press Inc Boca Raton, Florida, 1984.
- [2] A.I. Vogel, A Text of macro and semi micro qualitative inorganic analysis 4<sup>th</sup> Ed. Lowe & Brydone, LTD., 1974.
- [3] J.C. Benz & W. Leaven Worth, Journal of metals, 1985, 36.
- [4] C.J. Horng and S.R. Lin, Talanta, Vol. 75, 1997, 45.
- [5] K.L. Mutaftchiev, chemical speciation and bioavailability, vol. 13, 2001, 57.
- [6] H. Lin, J. Anal. Chem., Vol. 73, 2001, 4319.
- [7] M.F. Pimentel, B.B. Neto, M.U. Araujo and C. pasquini, spectra. Chim. Acta., part B: Ato. Spect., Vol. 52, 1997, 2151.
- [8] N. Mung and J.H. Jun, Micro chemical Journal, Vol.62, 1999, 15.
- [9] J.V. Ruiz, A. Garcia de Torres and J.M. Cano-pavon, Talanta, Vol. 31, 1984, 29, Available on line, 26 Nov., 2001.
- [10] J. Emstey, Molecules at an exhibition portraits of intriguing materiak in every day, New York & Oxford, 1998, 93.
- [11] J.W. Sons, Encyclopedia of chem. Technology, 1<sup>st</sup> Ed. U.S.A., 1968, 5.
- [12] J. Emsky, chemistry of phosphates harper of row, 1<sup>st</sup> Ed. London, 1976, 653.

#### جدول رقم (13)

تحليل البيانات لمعادلة منحنى الخط المستقيم ضمن مدى التراكيز (0.05 - 4.5) ج.ب.م لآيون النتريت الناتج من اختزال آيون النترات.

$$A = (0.8678 \pm 0.0543) [\text{NO}_2^-] \text{ ppm} - (0.0413 \pm 0.0244)$$

مصدر التغيرات	مجموع المربعات	درجات الحرية	معدل مجموع المربعات	قيمة F -	قيمة $r^2$
بسبب الانحدار	1.0908	1	1.0908	4590.3600	0.9965
حول الانحدار	0.0038	16	0.0002		
الكلية	1.0946	17			

#### المناقشة

قدم البحث الحالي نمطاً جديداً لتصنيع انموذج لفوتوميتر بسيط وصغير ويعمل بأطوال موجية محددة وذلك باستعمال ثنائيات وصلات باعثة LED "light emitting diode" ما تسمى شيوياً بالليزرية كبديل لضوء التتستن الذي يعمل به في الاجهزة اللونية المعتمدة على المحرز اللوني او الموشور أو المرشحات اللونية ويحصل التحسس بالضوء بمنظومة الكترونية بسيطة ويدائرة مرفقة للتضخيم فضلاً عن مخرج رقمي للاشارة او بالتدوين على مرسمة بيانية أو الاثتين معاً وانتقائية في الجهاز وذلك باختيار ثنائي الوصلة المناسب، يحدد من قبل مفتاح كهربائي انتقائي والذي يضمن نظاماً واحداً فقط اي ثنائي وصلة باعث مع المتحسس المقابل له بالاضافة الى ان موقع الخلية والذي صمم بثمان ثقب كل اثنان متقابلان يمثل الاول ثقب لمصدر التشعيع والآخر لخلية المتحسس وحيث ان المساحة السطحية لكل ثقب لا تتجاوز 3 ملم<sup>2</sup> لذا يمكن اعتبار كل خط متقابل تكراراً لمطياف بسيط يعمل على خلية واحدة أما خلية القياس المستخدمة (انبوية اختبار اسطوانية الشكل بطول 10 سم) والتي تفقد جزءاً يسيراً من الشعاع وذلك بسبب تكوين ما يشبه نظام العدسة وعلى هذا الاساس فان الجهاز اللوني المحلي والذي امتاز بتجنب استخدام المرشحات اللونية والمحرزات وان ما لـ LED من انبعاث شديد للشعاع ويزاوية لاتزيد عن (15-30) درجة لهو الامر الجيد من اجل وصول الاشعة للمتحسس الفوتوني وبعد أفضل أيضاً من الاشعة النافذة من المرشح اللوني من حيث

- [34]H.A. Laitner, chem Anal. An Aewan text & Reference, 3<sup>rd</sup> Ed, Jone Wiley & Sons, 1960.
- [35]A.I Vogel, A text- Book of Quantitative inorganic analysis, 3<sup>th</sup> Ed. Lowe & Brydone, LTD., London, 1961.
- [36]J.C. Miler & J.N. Miller, "Statistics for analytical hemistry", 2nd, Ed., John Wiley and N.Y. Sons, 1988.
- [37]B.S. Goel, S. Prakash & R. Lal,Mathematical statistics, 1st Ed., K.K. Mittal, 1986, 108.
- [38]J.Murdoeh & J.A. Barnes, statistical tables, 2nd, Ed., Macmillan, (1974).
- [13]The British sulphurs corp. thud. Thesis of phosphates in food, phosphates of potassium, No. 111. Jan/Feb, 1981, 23.
- [14]M. Bloom, Analyst, Vol. 124, 1999, 1865.
- [15]O. Hutziger, the natural environment & Biogeochemical cycles, Vol. 1 part A, New York, 1982, 148.
- [16]W.M. Schogier, Anal. Chem. Acta, Vol. 123, 1956, 867.
- [17]W. Bassatti & D. Sangeeta, Inorganic materials chemistry, 2004, 585.
- [18]Kenneth A. Connors, Atext book of pharm. Analysis, John Wiley, London, 1982, 3.
- [19]U. Ebbig & K. Gammon, Anal. Chim. Acta, vol. 33, (9), 1996, 103.
- [20]A. Coewr, J. Alary and N. Baudium, Bull.chim.form. Vol. 101, 1962, 131.
- [21]T. Nasser, Anal. Lett. Vol. 20, 1987, 1839.
- [22]S. Daniel, Ass. Of Analyst chem., Vol. 59, 1986, 1156.
- [23] J. Olmsted, Gregary M. William, "Chemistry the molecular science Mosby", 1<sup>st</sup> Ed., John wiley, 1994, 385.
- [24]J.J. Katz & K.D. Kopple, Mgra whill encyclopedia of chemistry New York (Sybil P. Paker, Editor), 1983.
- [25]J. F. Van Staden, MA. akhafola & D- de Wall, Appl. Spectro., vol. 50, 1996, 26.
- [26]K.Higu chi & S. Motomizu, Anal. Sci, Vol. 15, 1999, 129.
- [27]Y.OyamAgui,Anal.Biochemistry, Vol. 142, 1984, 240-296.
- [28]W. Sz Cz epaniak, M. Mojcie Chowska, Chem. Anal. Vol. 46(3), 2001, 29.
- [29]M. pavel, V. Zbynek & Z. Zynek, Anal. Chem. Acta., vol. 316 (2), 1995, 261-268.
- [30]V. Mori & M. Bertotti, Talanta, vol. 47, 1998, 651- 658.
- [31]V. Barwick, S. Bueke, R.Lawn, P. Roper & R. Walker, applications of reference materials in analytical chemistry, 143, 2001.
- [32]H. A.S. Jabbar, I. M. A. Shakir & A. I. Khaled, M.Sc., thesis University of Tikrit, 2006.

### Abstract

This research article presents a spectral system – home made for the determination of some selected ions. e:g. Mn(II),  $\text{PO}_4^{3-}$ , Fe(III),  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  using the conventional spectrophotometric determination. Mn(II) was determined by its oxidation with  $\text{KIO}_4$  in an acidic medium to violet  $\text{MnO}_4^-$  using the green LED.(Light Emitting Diode) While  $\text{PO}_4^{3-}$  was determined using ammonium molybdate and ascorbic acid which is used as a reducing reagent. To form the blue molybdenum using the red LED. While iron (II) was determined as 1,10-phenathroline using the blue LED. Nitrite was determined using gress method using the orange LED. While nitrate ion was first reduced then determined by gress method. The home made instrument was well compared with a standard commercial LKB instrument at 525, 630, 485, and 600 nm for Mn(II),  $\text{PO}_4^{3-}$ , Fe(II),  $\text{NO}_2^-$  &  $\text{NO}_3^-$  successively.

Linear calibration of  $1 \times 10^{-4}$  – 30 ppm for Mn(II),  $5 \times 10^{-4}$  – 13 ppm for  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $8 \times 10^{-3}$ -4.5 ppm for Fe(II),  $5 \times 10^{-4}$ -7 ppm for  $\text{NO}_2^-$  and  $5 \times 10^{-4}$ -9 ppm for  $\text{NO}_3^-$  with a correlation coefficient of 0.9998, 0.9950, 0.9995, 0.9987, 0.9989 for each successive ion. Also a detection limit of  $1.43 \times 10^{-5}$ ,  $5.1 \times 10^{-3}$ ,  $2.31 \times 10^{-4}$  and  $3.49 \times 10^{-5}$  ppm successively. All these were done with the home made instrument. While using the LKB instrument the linear calibration graphs were 0.01-30, 0.01-16, 0.01-3.5,  $0.05 \times 10^{-2}$ -4.0, and  $0.05 \times 10^{-1}$ -4.5 ppm with L.O.D of 0.0275, 0.0167, 0.0150, 0.0058 and 0.00929 ppm successively.

The R.S.D% was <1% for n=13. using t-test, F-test proves that the new home made

[٣٣] داود سلمان عريبي الكناني (التقدير المايكروئي للحديد (II) وحمض الاسكوريك والامينات الكاتيولية في المستحضرات الصيدلانية)، اطروحة ماجستير، جامعة البصرة، كلية التربية، ١٩٨٨.

علي إبراهيم خليل

instrument with good confidence.

instrument can be used as an alternative