



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل – كلية العلوم
قسم الكيمياء

تصميم منظومات مختلفة في الحقن الجرياني لتقدير ايونات
النحاس (II) والحديد (II,III) في السماد الناتج من محطة
المعميرة لمعالجة المياه الثقيلة في بابل

أطروحة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم – جامعة بابل

وهي جزء من متطلبات نيل درجة دكتوراه فلسفة في علوم الكيمياء

من قبل

أحمد صالح فرهود مطلق الخفاجي

بكالوريوس علوم كيمياء – جامعة بابل 2003

ماجستير علوم كيمياء – جامعة بابل 2011

بإشراف

أ.د. داخل ناصر طه الزركاني

2022 م

1444 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

فَتَعَلَى اللَّهِ الْمَلِكُ الْحَقُّ^ط وَلَا تَعْجَلْ بِالْقُرْآنِ مِنْ قَبْلِ أَنْ

يُقْضَىٰ إِلَيْكَ وَحْيُهُ^ط وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا ﴿١١٤﴾

صدق الله العظيم

سورة طه

إقرار المشرف

أشهد بأن إعداد هذه الأطروحة قد جرى بإشرافي في قسم الكيمياء/ كلية العلوم/ جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة الدكتوراه في علوم الكيمياء .

التوقيع :

الاسم : د. داخل ناصر طه

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : كلية الامل الجامعة - كربلاء

التاريخ : / / 2022

توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة إلى التوصية السابقة المقدمة من قبل الأستاذ المشرف أحيل هذه الأطروحة على لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

التوقيع :

الاسم : د. عباس جاسم عطيه

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة بابل - كلية العلوم

التاريخ : / / 2022

قرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة نشهد إننا إطلعنا على هذه الإطروحة وقد ناقشنا الطالب (أحمد صالح فرهود مطلق الخفاجي) في محتوياتها وفيما له علاقة بها وذلك بتاريخ 2022/12/7 ، فوجدنا إنها جديرة بالقبول لنيل درجة الدكتوراه علوم في الكيمياء بتقدير (أمتياز) وعليه نوصي بقبول هذه الإطروحة.

رئيس اللجنة :	عضو اللجنة :
التوقيع :	التوقيع :
الاسم : د. كامل حسين السوداني	الاسم : د. أحمد علي عبد الصاحب
المرتبة العلمية : أستاذ	المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : جامعة البصرة - كلية التربية	العنوان : جامعة بابل - كلية العلوم
التاريخ : 2022 / /	التاريخ : 2022 / /

عضو اللجنة :	عضو اللجنة :
التوقيع :	التوقيع :
الاسم : د. أمل سعدون مجيد	الاسم : د. أحمد سعدون عباس
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد	المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : جامعة الكوفة- كلية التمريض	العنوان : جامعة بابل- كلية العلوم
التاريخ : 2022 / /	التاريخ : 2022 / /

عضو اللجنة :	عضو اللجنة (المشرف) :
التوقيع :	التوقيع :
الاسم : د. أنغام غانم هادي	الاسم : د. داخل ناصر طه الزركاني
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد	المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : جامعة بابل - كلية العلوم	العنوان : كلية الامل الجامعة - كربلاء
التاريخ : 2022 / /	التاريخ : 2022 / /

مصادقة عمادة كلية العلوم - جامعة بابل

التوقيع :

الاسم : د. محمد منصور كاظم الخفاجي
مساعد رئيس الجامعة للشؤون العلمية \ العميد وكالة
المرتبة العلمية : أستاذ
التاريخ : 2022 / /

شكر وتقدير

بسم الله المعين المنان الذي وفقني إلى انجاز هذا العمل داعياً إليه بالحمد والشكر والصلاة والسلام على خاتم النبيين وعلى آله الطاهرين. يسعدني وأنا أنهي دراستي أن أتقدم بالشكر والتقدير إلى أستاذي العزيز أ.د. داخل ناصر طه لما أبداه من جهود كبيرة في إعداد خطة البحث و التوجيه والتوصيات طوال مدة البحث.

وأقدم شكري إلى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء لإتاحة الفرصة لي لإكمال دراسة الدكتوراه. وأتقدم بالشكر إلى أساتذتي الأعزاء ومنتسبي قسم الكيمياء لمساندتهم.

وأشكر أ.م أمجد مرزه و أ.م لمى احمد النقاش لملاحظتهما العلمية. والشكر إلى زملائي في الدراسات العليا لما أبدوه من مساعدة. والله ولي التوفيق.

الباحث

الإهداء

إلى أشرف الخلق خاتم النبين وأهل بيته الطاهرين

إلى من ربياني صغيرا ... المرحوم أبي وأمي العزيزة

إلى ينبوع حبي ... زوجتي الغالية

إلى الازهار الجميلة... أبنائي كاظم و رضا و باقر

إلى قرة العين إخوتي وأخواتي

الباحث

قائمة المحتويات

ص	العنوان	ت
أ-ش	قائمة المحتويات	
ص-ض	الخلاصة باللغة العربية	
1	الفصل الأول : الجزء النظري	
1	المقدمة	1
1	الحقن الجرياني المتقطع	1-1
1	الحقن الجرياني المستمر	2-1
2	الحقن المتعاقب	3-1
3	تقنية المايكروفلودك	4-1
6	تحويلات تقنية الحقن الجرياني	5-1
6	طريقة جريان توقف	1-5-1
6	طريقة الحقن الجرياني العكسي	2-5-1
6	طريقة المناطق المتلاقية	3-5-1
7	التشتت	6-1
8	معامل التشتت	1-6-1
8	حساب معامل التشتت	2-6-1
8	العوامل المؤثرة في تشتت منطقة العينة	7-1
8	حجم النموذج	1-7-1
9	حجم الكاشف	2-7-1
9	التشكيل الهندسي للأنايب	3-7-1
9	أبعاد ملف التفاعل	4-7-1
9	سرعة الجريان	5-7-1
9	تركيز الكواشف	6-7-1
10	مكونات جهاز الحقن الجرياني	8-1
10	المضخة	1-8-1
10	وحدة الحقن	2-8-1
11	الوحدة المتشعبة	3-8-1
11	المكاشيف	4-8-1
11	خلية الجريان	5-8-1

ص	العنوان	ت
12	المسجل القلمي	6-8-1
12	النحاس : الأهمية والإستخدام	9-1
13	بعض طرائق تقدير النحاس	10-1
13	الطرائق الوزنية	1-10-1
13	الطرائق الحجمية	2-10-1
13	طريقة الفلورة	3-10-1
13	الإمتصاص الذري	4-10-1
13	طريقة البلازما المقترنة بالحث - طيف الكتلة	5-10-1
13	كروموتوغرافيا السائل العالية الاداء	6-10-1
13	التسحيحات المجهادية	7-10-1
13	التحليل الكهربائي الوزني	8-10-1
13	تقنية UV-Visible	9-10-1
14	الحديد : الأهمية والإستخدام	11-1
14	بعض طرائق تقدير الحديد	12-1
14	تقنية UV-Visible	1-12-1
15	الطرائق الكهربائية	2-12-1
15	الطريقة الحجمية	3-12-1
15	طريقة التحليل الوزني	4-12-1
15	تقنية الإمتصاص الذري	5-12-1
15	تقنية المايكروفلودك	6-12-1
15	تقنية CPE-FAAS	7-12-1
15	تقنية الحقن الجرياني	8-12-1
16	أهمية الفينانثرولين وبعض مشتقاته	13-1
16	الفينانثرولين	1-13-1
16	أهمية مشتق النيوكبروين ومعهده مع النحاس(I)	2-13-1
17	أهمية مشتق الباثوفينانثرولين ومعهده مع الحديد(II)	3-13-1
17	حمأة الصرف الصحي	14-1
18	الهدف من الدراسة	

ص	العنوان	ت
19	الفصل الثاني : الجزء العملي	
19	الأدوات والأجهزة والمواد الكيميائية وتحضير المحاليل	2
19	الأدوات والأجهزة المستخدمة	1-2
20	المواد الكيميائية المستخدمة	2-2
21	تحضير محاليل المواد الكيميائية	3-2
21	تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك HCl	1-3-2
21	تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH	2-3-2
21	تحضير محلول حامض اليوريك	3-3-2
21	تحضير محلول النحاس (II)	4-3-2
21	تحضير محلول النحاس (II)	5-3-2
21	تحضير محلول النحاس (II)	6-3-2
22	تحضير محلول الحديد (II)	7-3-2
22	تحضير محلول الحديد (III)	8-3-2
22	تحضير محلول كاشف 7,4 - ثنائي فنييل 10,1 - فينانثرولين (باتوفينانثرولين)	9-3-2
22	تحضير محلول كاشف 9,2 - ثنائي مثيل 10,1 - فينانثرولين (نيوكبروين)	10-3-2
22	تحضير محلول هيدروكسيد امين هايدروكلورايد	11-3-2
23	تحضير نموذج الحماء	4-2
23	تحويل سرعة جريان المضخة الى وحدات مل دقيقة ¹	5-2
24	حجم وصلات الصمامات	6-2
24	حجم ملفات التفاعل	7-2
25	الفصل الثالث : الجزء العملي	
25	النتائج والمناقشة	3
25	تقدير النحاس (II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق	-1-3
25	مبدأ التفاعل بين ايونات النحاس وكاشف النيوكبروين	1-1-3
26	التصاميم المقترحة لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير النحاس (II)	2-1-3
30	ميكانيكة عمل الصمام المحلي ثنائي الوصلات المستخدم لتقدير النحاس (II)	3-1-3
32	تحديد الظروف المثلى لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير النحاس (II)	4-1-3
32	إختيار فولتية المسجل لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	1-4-1-3
33	تأثير تركيز حامض اليورك لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	2-4-1-3

ص	العنوان	ت
34	تأثير الدالة الحامضية للمحلول الناقل لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	3-4-1-3
35	تأثير سرعة جريان لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	4-4-1-3
36	تأثير حجم نموذج النحاس (II) لمنظومة الحقن الجرياني	5-4-1-3
37	تأثير حجم كاشف النيوكبروين لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	6-4-1-3
39	تأثير طول ملف التفاعل لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	7-4-1-3
40	تأثير تركيز كاشف النيوكبروين لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	8-4-1-3
41	تأثير تبادل مواقع تحميل الكاشف والعينة لمنظومة النحاس (II)	9-4-1-3
43	منحنى المعايرة للنحاس (II) بمنظومة الحقن الجرياني	10-4-1-3
44	التكرارية لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير النحاس (II)	11-4-1-3
45	الحجم الميت لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير النحاس (II)	12-4-1-3
45	معامل التشتت (D) لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير النحاس (II)	13-4-1-3
48	تقدير النحاس (II) بتقنية المايكروفلودك	2-3
48	التصاميم المقترحة لمنظومة المايكروفلودك لتقدير النحاس (II)	1-2-3
50	تصنيع شريحة المايكروفلودك	2-2-3
50	ميكانيكة عمل شريحة المايكروفلودك ثنائية القناة	3-2-3
52	تحديد الظروف المثلى لمنظومة المايكروفلودك لتقدير النحاس (II)	4-2-3
52	تأثير الدالة الحامضية لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)	1-4-2-3
53	تأثير تركيز حامض اليورك لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)	2-4-2-3
54	تأثير تركيز كاشف نيوكبروين لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)	3-4-2-3
55	تأثير سرعة جريان لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)	4-4-2-3
56	تأثير طول ملف التفاعل لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)	5-4-2-3
58	منحنى المعايرة لتقدير النحاس (II) بمنظومة المايكروفلودك	6-4-2-3
60	التكرارية لمنظومة المايكروفلودك لتقدير النحاس (II)	7-4-2-3
61	الحجم الميت لمنظومة المايكروفلودك لتقدير النحاس (II)	8-4-2-3
61	معامل التشتت (D) لمنظومة المايكروفلودك لتقدير النحاس (II)	9-4-2-3
64	المقارنات التحليلية والتطبيق في المحلول المائي لمنظومتي النحاس (II)	3-3
64	الدالة الحامضية لمنظومتي النحاس (II)	1-3-3
64	الحجوم والتراكيز للنحاس (II) والنيوكبروين	2-3-3
66	كلفة التحليل لمنظومتي النحاس (II)	3-3-3

ص	العنوان	ت
66	سرعة التحليل لمنظومتي النحاس (II)	4-3-3
67	التطبيق في محلول مائي لمنظومتي النحاس (II)	5-3-3
69	تقدير الحديد (II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق	4-3
69	مبدأ التفاعل بين الحديد (II) وكاشف الباثوفينانثرولين	1-4-3
70	التصاميم المقترحة لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير الحديد (II)	2-4-3
75	ميكانيكة عمل الصمام المحلي ثنائي الوصلات المستخدم لتقدير الحديد (II)	3-4-3
77	تحديد الظروف المثلى لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير الحديد (II)	4-4-3
77	تأثير الدالة الحامضية لمحلول الناقل لمنظومة الحديد (II)	1-4-4-3
78	إختيار فولتية المسجل لمنظومة الحديد (II)	2-4-4-3
79	تأثير سرعة جريان لمنظومة الحديد (II)	3-4-4-3
80	تأثير حجم نموذج الحديد (II)	4-4-4-3
81	تأثير حجم كاشف الباثوفينانثرولين	5-4-4-3
83	تأثير طول ملف التفاعل لمنظومة الحديد (II)	6-4-4-3
84	تأثير تركيز كاشف الباثوفينانثرولين	7-4-4-3
85	تأثير تبادل مواقع تحميل الكاشف والنموذج لمنظومة الحديد (II)	8-4-4-3
87	منحنى المعايرة للحديد (II) بمنظومة الحقن الجرياني	9-4-4-3
88	المتداخلات	10-4-4-3
89	التكرارية لمنظومة تقدير الحديد (II)	11-4-4-3
90	الحجم الميتم لمنظومة تقدير الحديد (II)	12-4-4-3
90	معامل التشنت D لمنظومة تقدير الحديد (II)	13-4-4-3
93	المقارنات التحليلية والتطبيق في المحلول المائي لمنظومة الحديد (II)	5-3
93	الدالة الحامضية لمنظومة الحديد (II)	1-5-3
93	الحجوم والتراكيز للحديد (II) والباثوفينانثرولين	2-5-3
95	كفاءة التحليل لمنظومة الحديد (II)	3-5-3
95	سرعة التحليل لمنظومة الحديد (II)	4-5-3
96	التطبيق في المحلول المائي لمنظومة الحديد (II)	5-5-3
96	التطبيق في المحلول المائي لتقدير الحديد (II)	1-5-5-3
97	التطبيق في المحلول المائي لتقدير الحديد (III)	2-5-5-3
98	التطبيق في المحلول المائي لتقدير مزيج حديد (II) وحديد (III)	3-5-5-3

ص	العنوان	ت
99	تطبيق التقدير للايونات في حمأه محطة المعميرة للمنظومات المصممة	6-3
101	الاستنتاجات	4
102	التوصيات	5
103- 110	المصادر	6
A-B	الخلاصة باللغة الانكليزية	

قائمة الاشكال

ص	العنوان	الشكل
2	مخطط لمنظومة الحقن الجرياني المستمر	1.1
2	خطوات الحقن الجرياني المستمر	2-1
3	مخطط منظومة الحقن المتعاقب	3-1
5	صور معدات ومتطلبات ومنظومات وتطورات لتقنية المايكروفلودك	4-1
6	مخطط لتقنية الحقن الجرياني العكسي	5-1
7	مخطط الحقن بالمناطق المتلاقية	6-1
7	التشتت المحوري والتشتت القطري	7-1
8	حساب معامل التشتت	8-1
10	بعض أنواع مضخات الحقن الجرياني	9-1
11	بعض أنواع صمامات الحقن الجرياني	10-1
12	بعض أنواع خلايا الجريان	11-1
16	الشكل التركيبي للفينانثرولين ومشتقيه النيوكبروين والباثوفينانثرولين	12-1
25	طيف الامتصاص لمعقد النحاس(I)- نيوكبروين عند طول موجي 454 نانومتر وعند دالة حامضية 7 تراكيز 15 , 150 , 600 ملغم.لتر ⁻¹ للنحاس(II) و حامض اليورك و كاشف النيوكبروين على التوالي	1-3
27	التصاميم 6-1 المقترحة لتقدير النحاس(II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمامان أحاديين الوصلة	2-3
28	التصاميم 9-7 المقترحة لتقدير النحاس(II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمام احادي الوصلة	3-3
30	التصاميم 10-12 المقترحة لتقدير النحاس(II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمام ثنائي الوصلة بمسار واحد	4-3
30	تصميم منظومة لتقدير النحاس(II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمام ثلاثي الوصلة	5-3
31	ميكانيكية عمل الصمام الثنائي الوصلة بالخطوات الأربعة	6-3
32	تأثير فولتية المسجل على ارتفاع الإستجابة	7-3
33	تأثير تركيز حامض اليورك على الإستجابة	8-3
34	تأثير الدالة الحامضية على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس(II)	9-3
35	تأثير سرعة جريان المحلول الناقل على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس(II)	10-3
36	تفسير تأثير عامل سرعة الجريان في منطقة المزج للقمم الحادة والمشوة	11-3
37	تأثير حجم النحاس(II) على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني	12-3
38	تأثير حجم كاشف النيوكبروين على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني	13-3
38	التخفيف والقمة المزدوجة بتأثير الحجم الفائض للنيوكبروين او النحاس(II)	14-3

الشكل	العنوان	ص
15-3	تأثير ملف التفاعل على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	39
16-3	تأثير تركيز كاشف النيوكبروين على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	40
17-3	تأثير مواقع حقن محلول النحاس (II) والنيوكبروين بوصلات الصمام لمنظومة الحقن الجرياني	41
18-3	مخطط منظومة تقدير النحاس (II) بالحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق تحت الظروف المثلى	42
19-3	منحنى المعايرة لتقدير النحاس (II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق	44
20-3	تكرارية الحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق للنحاس (II)	45
21-3	القيم الخام للمسجل القلمي لمنظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير النحاس (II)	47
22-3	التصاميم 3-1 المقترحة لتقدير النحاس (II) بالميكروفلودك وباستخدام شريحة ثنائي القناة بمسار واحد	49
23-3	أبعاد شريحة المايكروفلودك	50
24-3	ميكانيكية عمل شريحة المايكروفلودك الثنائية القنوات بالخطوات الثلاث	51
25-3	تأثير الدالة الحامضية على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)	52
26-3	تأثير تركيز حامض اليورك على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك	53
27-3	تأثير تركيز النيوكبروين على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك	54
28-3	تأثير سرعة جريان المحلول الناقل على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك	56
29-3	تأثير طول ملف التفاعل على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك	57
30-3	مخطط منظومة تقدير النحاس (II) بالميكروفلودك تحت الظروف المثلى	58
31-3	منحنى المعايرة لتقدير النحاس (II) بمنظومة المايكروفلودك	59
32-3	التكرارية بتقنية المايكروفلودك للنحاس (II)	60
33-3	علاقة معامل التشبت مع تركيز النحاس (II) لمنظومتي الحقن الجرياني والميكروفلودك	62
34-3	القيم الخام للمسجل القلمي لمنظومة المايكروفلودك المصممة لتقدير النحاس (II)	63
35-3	طيف الامتصاص لمعدن الحديد (II) - باثوفينانثرولين بطول موجي 533 نانومتر عند دالة حامضية 5 وتراكيز 10 , 300 ملغم.لتر ⁻¹ للحديد (II) و كاشف باثوفينانثرولين على التوالي	69
36-3	التصاميم 6-1 المقترحة لتقدير الحديد (II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمامان احاديان الوصلة بمسار واحد	71
37-3	التصاميم 9-7 المقترحة لتقدير الحديد (II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمام احادي الوصلة بمسارين	73
38-3	التصاميم 12-10 المقترحة لتقدير الحديد (II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمام ثنائي الوصلة بمسار واحد	74
39-3	تصميم منظومة تقدير الحديد (II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمام ثلاثي الوصلة	75
40-3	ميكانيكية عمل الصمام الثنائي الوصلة بالخطوات الاربعة لمنظومة الحديد (II)	76

ص	العنوان	الشكل
78	تأثير الدالة الحامضية على الإستجابة لمنظومة الحديد(II)	41-3
79	تأثير فولتية المسجل على إرتفاع الإستجابة لمنظومة الحديد(II)	42-3
80	تأثير سرعة جريان المحلول الناقل على الإستجابة لمنظومة الحديد(II)	43-3
81	تأثير حجم الحديد(II) على الإستجابة	44-3
82	تأثير حجم كاشف الباثوفينانثرولين على الإستجابة	45-3
83	تأثير ملف التفاعل على الإستجابة لمنظومة الحديد(II)	46-3
84	تأثير تركيز الباثوفينانثرولين على الإستجابة	47-3
85	تأثير مواقع حقن محلول الحديد(II) والباثوفينانثرولين بوصلات الصمام	48-3
86	مخطط منظومة تقدير الحديد(II) بالحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق تحت الظروف المثلى	49-3
88	منحنى المعايرة لتقدير الحديد(II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق	50-3
89	تكرارية الحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق الحديد(II)	51-3
91	علاقة معامل التشتت بتركيز الحديد(II)	52-3
92	القيم الخام للمسجل القلمي لمنظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير الحديد(II)	53-3

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	ص
1-1	بعض الكواشف المستخدمة لتقدير النحاس (II) بالمنطقة المرئية وفوق البنفسجية	13
2-1	الأدوات والأجهزة المستخدمة	19
2-2	المواد الكيميائية المستخدمة	20
3-2	تحويل سرعة الجريان	23
4-2	حجم وصلات الصمام	24
5-2	حجم ملفات التفاعل	24
1-3	تأثير فولتية المسجل على ارتفاع الإستجابة	32
2-3	تأثير تركيز حامض اليورك على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	33
3-3	تأثير الدالة الحامضية على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	34
4-3	تأثير سرعة جريان المحلول الناقل على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	35
5-3	تأثير حجم النحاس (II) على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني	36
6-3	تأثير حجم كاشف النيوكبروين على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	37
7-3	تأثير طول ملف التفاعل على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	39
8-3	تأثير تركيز النيوكبروين على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)	40
9-3	تأثير تبديل مواقع حقن النحاس (II) والنيوكبروين في وصلات الصمام لمنظومة الحقن الجرياني	41
10-3	الظروف المدروسة لمنظومة تقدير النحاس (II) بالحقن الجرياني	42
11-3	منحنى المعايرة ومعطياته الإحصائية لتقدير النحاس (II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق	43
12-3	تكرارية الحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق للنحاس (II)	44
13-3	معامل التشتت للنحاس (II) لمنظومة الحقن الجرياني	46
14-3	تأثير الدالة الحامضية على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)	52
15-3	تأثير تركيز حامض اليورك على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)	53
16-3	تأثير تركيز النيوكبروين على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)	54
17-3	تأثير سرعة جريان المحلول الناقل على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)	55
18-3	تأثير طول ملف التفاعل على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)	56
19-3	الظروف المدروسة لمنظومة تقدير النحاس (II) بتقنية المايكروفلودك	57
20-3	منحنى المعايرة لتقدير النحاس (II) بتقنية المايكروفلودك	59
21-3	التكرارية بتقنية المايكروفلودك للنحاس (II)	60
22-3	معامل التشتت للنحاس (II) لمنظومة المايكروفلودك	61

64	مقارنة الدالة الحامضية لمنظومتي للنحاس (II) مع طرائق تعتمد على التفاعل نفسه	23-3
65	مقارنة الحجم والتركيز للنيوكبروين و النحاس (II) لتقنيتي الحقن الجرياني والمايكروفلودك مع طرائق اخرى	24-3
65	مقارنة الحجم والتركيز ومدى القياس لمنظومتي النحاس (II) مع طرائق اخرى وكواشف مختلفة	25-3
66	أسعار المواد الكيميائية والصمام والشريحة لتقدير النحاس (II)	26-3
67	مقارنة سرعة التحليل للمنظومتين مع تقنيات اخرى	27-3
68	الإستيعادية ونسبة الخطأ لتقدير النحاس (II) في المحاليل المائية بالتقنيتين	28-3
77	تأثير الدالة الحامضية على الإستجابة لمنظومة الحديد (II)	29-3
78	تأثير فولتية المسجل على إرتفاع الإستجابة لمنظومة الحديد (II)	30-3
79	تأثير سرعة جريان المحلول الناقل على الإستجابة لمنظومة الحديد (II)	31-3
81	تأثير حجم الحديد (II) على الإستجابة لمنظومة الحديد (II)	32-3
82	تأثير حجم كاشف الباثوفينانثرولين على الإستجابة	33-3
83	تأثير طول ملف التفاعل على الإستجابة لمنظومة الحديد (II)	34-3
84	تأثير تركيز الباثوفينانثرولين على الإستجابة لمنظومة الحديد (II)	35-3
85	تأثير تبديل مواقع حقن الحديد (II) والباثوفينانثرولين في وصلات الصمام	36-3
86	الظروف المدروسة لمنظومة تقدير الحديد (II) بالحقن الجرياني	37-3
87	منحنى المعايرة ومعطياته الإحصائية لتقدير الحديد (II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق	38-3
89	تكرارية الحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق للحديد (II)	39-3
90	معامل التشتت لمنظومة الحقن الجرياني للحديد (II)	40-3
93	مقارنة الدالة الحامضية لمنظومة الحديد (II) مع طرائق تعتمد على التفاعل نفسه	41-3
94	مقارنة الحجم والتركيز للباثوفينانثرولين والحديد (II) للمنظومة مع طرائق أخرى للتفاعل نفسه	42-3
94	مقارنة الحجم والتركيز ومدى القياس لمنظومة الحديد (II) مع طرائق أخرى وكواشف مختلفة	43-3
95	أسعار المواد الكيميائية والصمام لتقدير الحديد (II)	44-3
96	مقارنة سرعة التحليل لمنظومة الحديد (II) المصممة مع تقنيات اخرى	45-3
96	الإستيعادية ونسبة الخطأ لتقدير الحديد (II) في المحاليل المائية بتقنية الحقن الجرياني	46-3
97	بعض العوامل المختزلة الممكنة لإختزال الحديد (III)	47-3
98	الإستيعادية ونسبة الخطأ لتقدير الحديد (III) في المحاليل المائية بتقنية الحقن الجرياني	48-3
98	الإستيعادية ونسبة الخطأ لتقدير الحديد الكلي في المحاليل المائية بتقنية الحقن الجرياني	49-3
99	تقدير النحاس (II) والحديد (II) والحديد (III) في نموذج حمأ الصرف الصحي لمحطة المعالجة	50-3
100	مقارنة إحصائية لبيانات اختبار F و p للمنظومات المصممة مع تقنية الامتصاص الذري	51-3
100	مقارنة إحصائية لبيانات اختبار t و p للمنظومات المصممة مع تقنية الامتصاص الذري	52-3

قائمة المختصرات والرموز

AAP	Aaminoantipyrine
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
APIBP	2-[(Z)-[2-aminophenyl]imino]methyl]-4-bromophenol
Bphen	Bathophenanthroline
Br-PADAP	2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol
CNC	Computer Numerically Controlled
CPE	Cloud Point Extraction
D	Dispersion Coefficient
DMAR	3-dimethylamino Rhodanine
DMPAN	1- (2,4-Dimethyl phenyl) Azo-2-Nephthol
EDTA	Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectroscopy
FIA	Flow Injection Analysis
GSH	Glutathione
ICP	Inductively Coupled Plasma
LLE	Liquid Liquid Extraction
MS	Mass Spectroscopy
NPs	Nanoparticles
PAN	1-(2-pyridylazo)-2-naphthol
PAR	4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol
PDPT	3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine
Phen	Phenanthroline
rFIA	Reverse Flow Injection Analysis

SAP	N,N-disalicylidene-2,3-diaminopyridine
SBH	Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone
SFODME	Solidified Floating Organic Drop Micro-extraction
SIA	Sequential Injection Analysis
SP	Solid Phase
SPE	Solid Phase Extraction
TAC	Total Antioxidant Capacity
TGA	Thioglycolic Acid
TL	Thermal Lensing
UV	Ultraviolet

الخلاصة

تضمنت الدراسة تصميم منظومة حقن جرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق ومنظومة مايكروفلودك لتقدير النحاس(II) إتماداً على تفاعله مع كاشف النيوكبروين المتخصص بوجود حامض اليورك كعامل مختزل وكمحلول ناقل عند 454 نانومتر ومنظومة حقن جرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق لتقدير الحديد(II) إتماداً على تفاعله مع كاشف الباثوفينانثرولين المتخصص عند 533 نانومتر وإستخدام صمامات وشريحة مايكروفلودك محلية الصنع وتطبيق المنظومات المصممة لتقدير هذه الأيونات في حمأة الصرف الصحي والمحاليل المائية.

تم تعيين الظروف المثلى لمنظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير النحاس(II) وتمثلت بفولتية مسجل قلبي 0.2 فولت وتركيز حامض اليورك 150 ملغم.لتر⁻¹ بدالة حامضية 7 وسرعة جريان 6.5 مل.دقيقة⁻¹ وحجم نموذج النحاس(II) 78.5 مايكرولتر وحجم كاشف النيوكبروين 157 مايكرولتر ذو التركيز 600 ملغم.لتر⁻¹ وطول ملف تفاعل 150 سم. كان مدى التركيز 0.4-40 ملغم.لتر⁻¹ بخطية (r^2) 0.9978 وبعد كشف 0.3574 ملغم.لتر⁻¹ وبتكرارية عالية عند (n=7) بمعدل RSD 1.14% لثلاث تراكيز ضمن منحني المعايرة. الصمام المصنع يعمل بحجم ميت صفر والمنظومة تمتلك معدل معامل تشتت 1.576 لثلاث تراكيز مختلفة وسرعة نمذجة 69 نموذجاً بالساعة.

على حين كانت الظروف المثلى لمنظومة المايكروفلودك المصممة لتقدير النحاس(II) متمثلة بفولتية مسجل قلبي 0.2 فولت و تركيز حامض اليورك 40 ملغم.لتر⁻¹ بدالة حامضية 7 وسرعة جريان 5.2 مل.دقيقة⁻¹ وحجم ثابت للقنوات المايكروية في الشريحة لنموذج النحاس(II) وكاشف النيوكبروين عند 60 مايكرولتر وتركيز كاشف النيوكبروين 75 ملغم.لتر⁻¹ وطول ملف تفاعل 100 سم. وكان مدى التركيز 0.5-25 ملغم.لتر⁻¹ بخطية (r^2) 0.9979 وبعد كشف 0.3159 ملغم.لتر⁻¹ وبتكرارية عالية عند (n=7) بمعدل RSD 0.976% لثلاثة تراكيز ضمن منحني المعايرة و بحجم ميت صفر لشريحة المايكروفلودك وبمعدل معامل تشتت 1.773 لثلاثة تراكيز مختلفة وسرعة نمذجة 62 نموذجاً بالساعة.

تم تحديد الظروف المثلى لمنظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير الحديد(II) متمثلة بفولتية مسجل قلبي 0.5 فولت ومحلول ناقل ماء مقطر محمض بحامض الهيدروكلوريك عند دالة حامضية 5 وسرعة جريان 5.9 مل.دقيقة⁻¹ وحجم نموذج الحديد(II) 157 مايكرولتر وحجم كاشف الباثوفينانثرولين 196.25 مايكرولتر ذو التركيز 80 ملغم.لتر⁻¹ وطول ملف تفاعل 150 سم. وكان

مدى التركيز 4-0.07 ملغم.لتر⁻¹ بخطية (r^2) 0.9968 و بحد كشف 0.0258 ملغم.لتر⁻¹ وبتكرارية عالية عند (n=7) بمعدل RSD 1.260 % لثلاثة تراكيز ضمن منحنى المعايرة وبحجم ميت صفر للصمام الثنائي الوصلة وبمعدل معامل تشتت 1.992 لثلاثة تراكيز مختلفة بسرعة نمذجة 61 نموذجاً بالساعة. وقُدِّر تركيز الحديد الكلي بإختزال الحديد(III) بمحلول هيدروكسيل أمين هايدروكلورايد المختزل وبعملية الطرح من تركيز الحديد(II) أحتسب تركيز الحديد(III).
طُبِّق تقدير ايون النحاس(II) والحديد(II) و الحديد(III) بالمنظومات المصممة في نموذج حمأة الصرف الصحي فضلا عن المحاليل المائية , وأعطت نتائج جيدة وموثوقة عند مقارنة البيانات الإحصائية المستحصل عليها من المنظومات المصممة مع التي حُصل عليها من تقنية الامتصاص الذري.

الفصل الأول : الجزء النظري

Introduction

1- المقدمة

إن التحليل بالحقن الجرياني (FIA) يُعدُّ إحدى تقنيات الكيمياء التحليلية التي تمتاز بالسرعة والبساطة وقلّة الكلفة وتعتمد على استعمال حجوم صغيرة من النموذج والكواشف عند التحليل اذ تتراوح بين 10 و 200 مايكرو لتر وإن التقنية تمتلك مميزات تحليلية جيدة من حيث عدد نمذجة كبير وتكرارية عالية واتساع مدى التركيز وحدود الكشف الواطئة وأساس التقنية يعتمد على حقن سائل النموذج والكواشف في المحلول الناقل ذهاباً الى ملف التفاعل لعملية المزج وتكوين ناتج مرورا بخلية الجريان ثم تسجيل الإشارة بالمكشاف⁽¹⁾.

لقد أحدثت تقنية التحليل بالحقن الجرياني تغييرات مهمة في طرائق التحليل فتفاعلات النظام المفتوح تحولت لتفاعلات نظام مغلق وأمكن إحلال العمليات الميكانيكية بدل اليدوية مثل المزج والفصل ولما له من أثر في تقليل زمن التحليل ومن ثمَّ سرعة النمذجة⁽²⁾.

Segmented flow injection

1-1- الحقن الجرياني المتقطع⁽²⁾

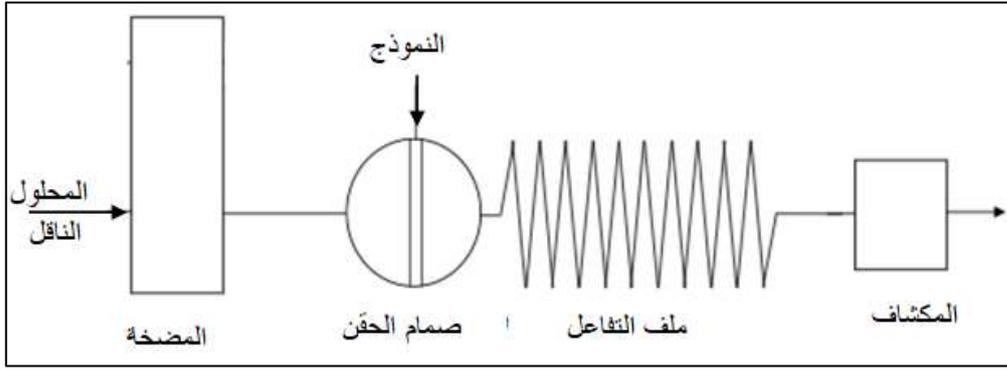
ان تقنية التحليل بالحقن الجرياني المتقطع يحدث فيها حقن للعينات في محلول مكونات التفاعل ثم تجزئة الجريان الى مقاطع نموذج متعددة بواسطة تسريب فقاعات هوائية منعاً لتلوث العينة بالأخرى ثم تُزال الفقاعات الهوائية قبل المرور بالمكشاف باستعمال مزيل فقاعات ولهذه التقنية عدة عيوب منها حجم الجهاز الكبير وصعوبة السيطرة على جريان المحلول الناقل بسبب حجم الفقاعات الهوائية المتذبذب والمسار غير المنتظم لها.

Continuous flow injection

1-2- الحقن الجرياني المستمر

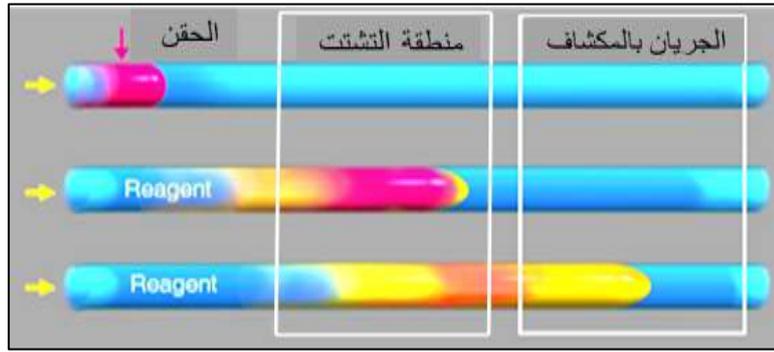
إن التحليل بالحقن الجرياني المستمر يتم بحقن النموذج والكواشف الى المحلول الناقل الذي يضخ بصورة مستمرة من دون استعمال فقاعات هوائية ولهذا السبب يكون زمن التحليل صغيراً جداً⁽³⁾. وقد تصل سرعة التحليل الى 360 نموذجاً بالساعة⁽⁴⁾.

تعمل المضخة التمعجية بضخ المحلول الناقل على حين يتم حقن النموذج والكواشف باستخدام الصمام وتمتزج المحاليل ويحصل التفاعل بملف التفاعل ثم تسجل الإشارة كقمة بعد مرور الناتج بخلية الجريان ومن ثمَّ المكشاف كما في الشكل (1-1) وتمتلك القمم والتي تُعتبر دليل لتركيز العينة عدة مميزات منها المساحة والإرتفاع والعرض وزمن ظهور⁽⁵⁾.



الشكل (1-1) مخطط لمنظومة الحقن الجرياني المستمر

إن التحليل بالحقن الجرياني المستمر يعتمد على ثلاث خطوات أساسية , تكمن الخطوة الاولى بحقن محلول العينة بحجوم متطابقة إلى مجرى المحلول الناقل والثانية تتمثل بالسيطرة على منطقة التشتت لتكوين ناتج التفاعل والخطوة الثالثة حصول تطابق بالزمن عند بقاء النموذج في المنظومة⁽²⁾ وكما في الشكل (2-1).



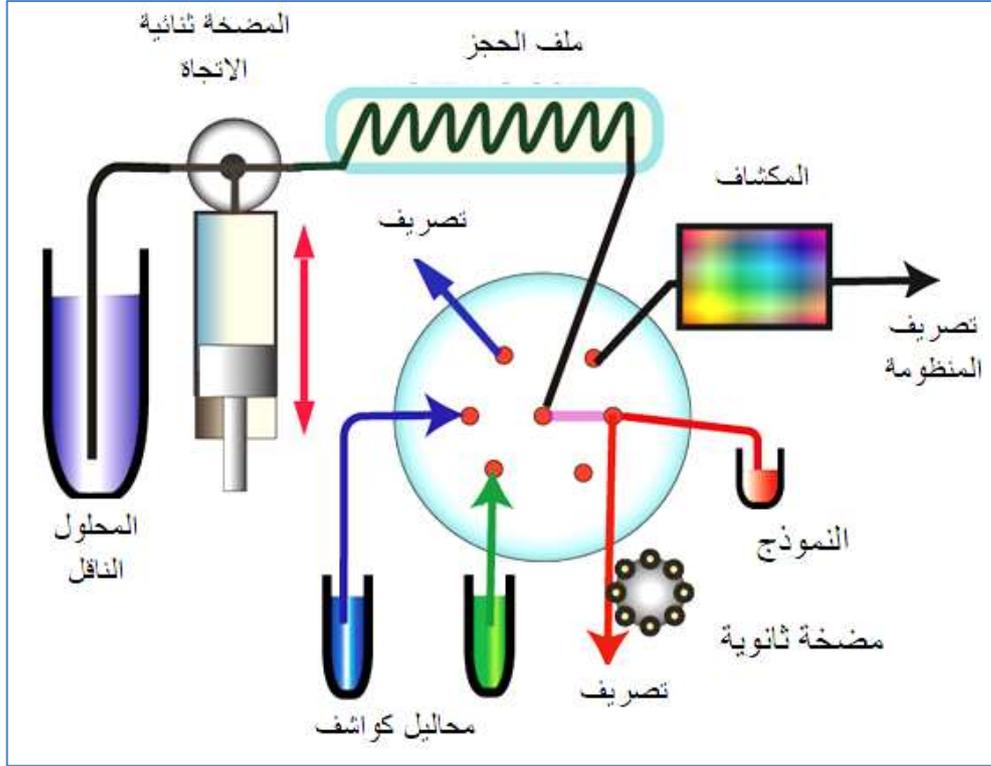
شكل (2-1) خطوات الحقن الجرياني المستمر⁽²⁾

3-1- التحليل بالحقن المتعاقب SIA^(5,1) Sequential injection analysis

إن الجيل الثاني للحقن الجرياني يسمى الحقن المتعاقب وهو يتفادى استهلاك مواد التفاعل والجريان المستمر للمحلول الناقل وبصورة اساسية يعمل على خفض اتساع منطقة التشتت بفعل عملية عكس اتجاه التدفق ويكون الجريان متقطعاً ثنائي الاتجاه مبرمجاً ومصمماً بدقة عن طريق التحكم في الكمبيوتر ويتألف جهاز الحقن المتعاقب من مضخة ثنائية الاتجاه وملف حجز وصمام حقن متعدد المواقع وكما في الشكل (3-1).

يُحقن النموذج والكاشف بالتتابع عن طريق صمام متعدد المواضع الى ملف الحجز المتصل به والذي يكون ممثلاً بالمحلول الناقل والذي يمكن ضخه بواسطة مضخة أحادية توضع في أعلى الصمام بعد ملف الحجز وعندما يبدأ تكوين ناتج التفاعل يُضخ المحلول الناقل بعكس الجريان الذي تم عند حقن النموذج والكواشف ذهاباً إلى المكشاف لتسجيل الإستجابة اذ تؤدي الحركة التبادلية لكل من منطقة العينة والكاشف

في كلا الاتجاهين إلى اختراق كل منطقة للمنطقة المجاورة لها مما يوفر مزجاً عاليًا بين النموذج والكواشف ويُقلل التشتت.



الشكل (3-1) مخطط منظومة الحقن المتعاقب⁽⁵⁾

Microfluidic technology

4-1- تقنية المايكروفلودك

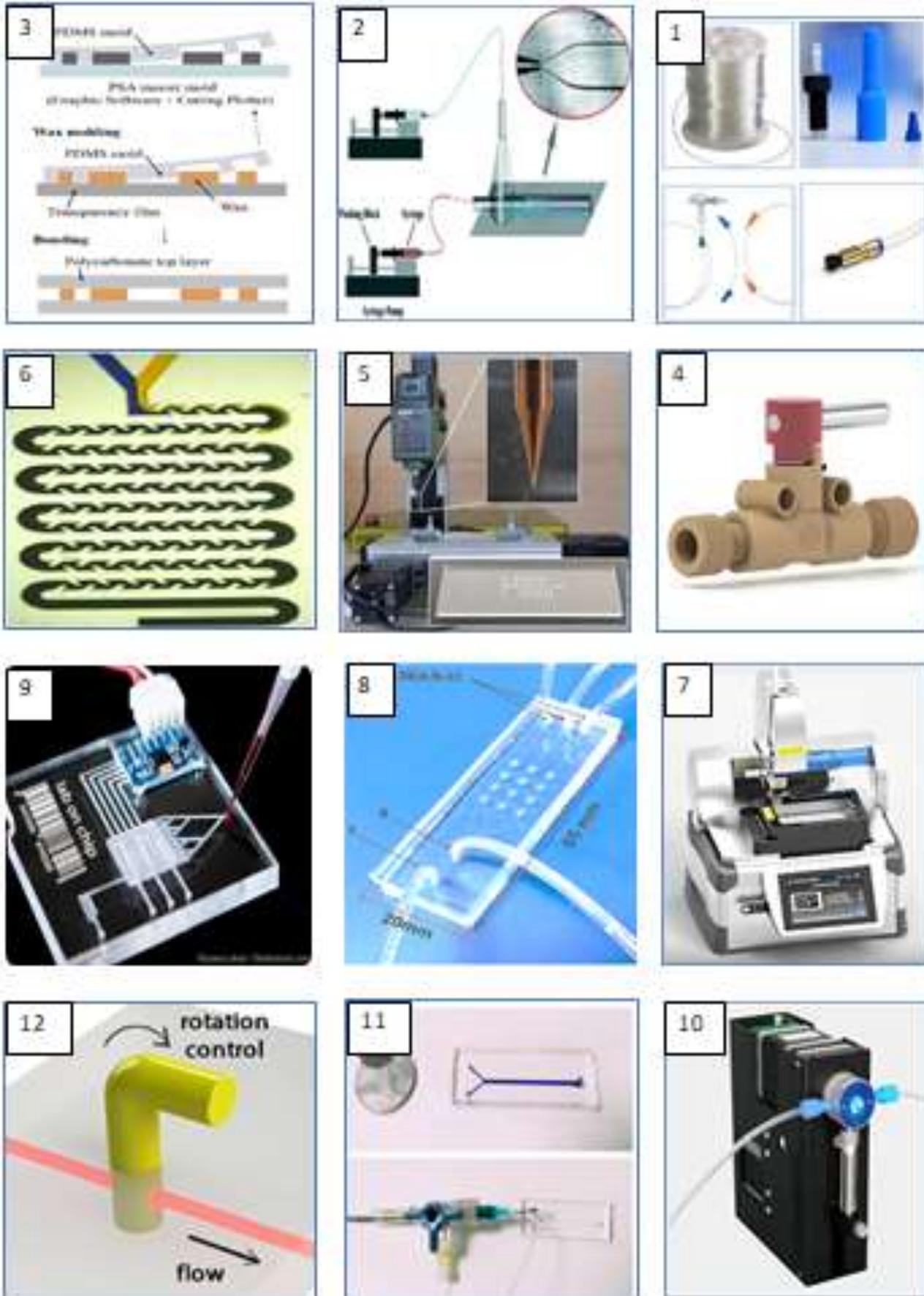
تعتبر تقنية المايكروفلودك إحدى التقنيات الحديثة التي لاقت استحسان كبير في مجال الكيمياء التحليلية وقد ظهرت بواردها سنة 1990⁽⁶⁾. وقد بدأ حالياً توجه لنقل تصنيع أجهزة المايكروفلودك من نماذج الأبحاث المخبرية إلى الجوانب الصناعية⁽⁷⁾. تتميز التقنية بمعداتها الصغيرة الحجم وبسرعة تحليل عالية وتتطلب حجوماً مايكروية من مواد التفاعل⁽⁸⁾. إن خصائص الكشف والتقدير بواسطة تقنية المايكروفلودك جعلها مناسبة للتحليل البيئي الذي يتطلب قياسات موقعية بالإضافة للميزات السابقة فإن قابلية النقل بسبب صغر حجم معداتها وفائض تقدير قليل يعد مهماً للتحاليل البيئية⁽⁹⁾. كذلك توفر التقنية تكرارية عالية في القياس إضافة إلى الكلفة المنخفضة لإعتماد البوليمرات في عملية التصنيع⁽¹⁰⁾. إن التطور الهائل في مجال التكنولوجيا سمح بتصنيع رقائق ذات قنوات بأقطار تصل إلى 1 مايكرومتر ويتضمن التصنيع وضع فتحات منها للمضخة الحاقنه للنموذج إلى قناة الشريحة على حين تكون الفتحات الأخرى مرتبطة بالمكشاف وبأنابيب لحقن الكواشف إلى القنوات المايكروية⁽¹¹⁾.

يمكن تصنيع شريحة مايكروفلودك بصورة سريعة وتطبيقها في lab-on-a-chip باستخدام حامض الخليك كمذيب على بولي مثيل ميثاكريلات ثم التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية⁽¹²⁾. ويمكن تصنيع رقائق

المايكروفلودك من مادة السليكون بإرتفاع 40 مايكرومتر ثم تسد بطبقة أخرى لمادة بولي داي مثيل سايلوكسان من الأعلى بعد عملية التسخين وهذه الطريقة تتضمن تكوين قالب يصب عليه البوليمر السائل ثم مرحلة التصليب⁽¹³⁾. وكذلك تُصنَّع رقائق مايكروفلودك بإستخدام نظام طباعة ثلاثي الأبعاد كطريقة سريعة وسهلة إذ بعد إنشاء التصميم المطلوب ببرامج هندسية ثلاثية الأبعاد (مثل برنامج AutoCAD, TinkerCAD, FreeCAD, LiberCAD وغيرها) أو أخذ التصميم من الخزن المكتبي للتصاميم يُنقل التصميم للطباعة لغرض التنفيذ وهذه الطريقة تتضمن الحفر بالليزر أو دوران أنبوب معدني دقيق , إستخدمت الشرائح المصنعة بهذه الطريقة على سبيل المثال في البحوث التطبيقية على الحامض النووي^(14,15).

لقد واكب العراق التطور البحثي في مجال تقنية المايكروفلودك بتقنية التصميم ببرنامج AutoCAD وتنفيذ التصميم بماكنة الحفر بالليزر إذ قام Taha وMajeed^(16,17) بتصميم شريحة مايكروفلودك بقناتين متداخلتين وغير متناظرتين وإستخدامها لتقدير البزموت(III) في بعض المستحضرات الصيدلانية وشريحة أخرى بقناتين متناظرتين إستخدمت أيضاً لنفس التقدير. وقام Taha⁽¹⁸⁾ وآخرون بتصميم نظام مايكروي متكامل لتقدير بعض المركبات الصيدلانية. وتم تصنيع شريحة مايكروفلودك من قبل Majeed⁽¹⁹⁾ وآخرين وإستخدامها في تقدير صبغة Malachite green. وكذلك تم تصنيع شريحة مايكروفلودك من قبل Khaif⁽²⁰⁾ وإستخدامها في تقدير بعض الامينات.

إن الشكل (1-4) يوضح إثنى عشر صورة تبين المعدات والمتطلبات والتطورات التي حدثت في تقنية المايكروفلودك فالصورة 1 تبين المعدات الاولية كالأنابيب الحديدية والتفلون والقطع الرابطة على حين أن صورة 2 تبين المايكروفلودك الذي يعمل بدفع النموذج والكاشف بواسطة المحاقن أما الصورة 3 فتوضح عملية تصنيع شريحة المايكروفلودك بالصب على القوالب. أما الصورة 4 فتبين أحد الصمامات المستخدمة في تقنية المايكروفلودك وفي الصورة 5 ماكنة الحفر بالليزر أو بأنبوب معدني صغير والتي تصنع شرائح بقنوات مسننة لتحسين المزج كالتالي بالصورة 6 على حين ترى في الصورة 7 الطباعة ثلاثية الابعاد لتصنيع شرائح اكثر تجسيم متعددة القنوات والفتحات كما في الصورة 8 والتطور الهائل يكمن في الصورة 9 التي تعتبر وحدة مايكروفلودك متكاملة صغيرة الحجم على حين أن الصورة 10 توضح إحدى المضخات التي تستعمل للتقنية وفي الصورة 11 يظهر صمام الحقن خارج شريحة المايكروفلودك على حين تُظهر الصورة 12 صمام حقن ضمن الشريحة.



الشكل (1-4) صور معدات ومتطلبات ومنظومات وتطورات لتقنية المايكروفلودك (1,5,7,10,13,14)

5-1- تحويرات تقنية الحقن الجرياني Modification of the flow injection technique

Stop-Flow method

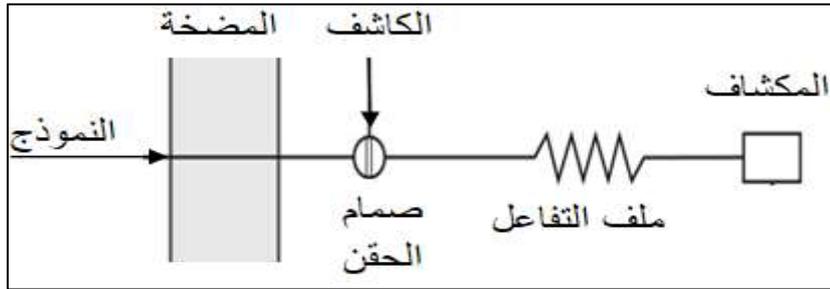
1-5-1- طريقة جريان توقف

يتم في هذه الطريقة إيقاف جريان المحلول الناقل لفترة من الزمن بعد أن يُحمَل النموذج وقد يكون التوقف للمواد داخل ملف التفاعل أو خلية التحسس ويُعتمد هذا الأسلوب لزيادة حساسية القياس للتفاعلات البطيئة بزيادة زمن البقاء من دون الحاجة لزيادة ملف التفاعل أو تقليل سرعة الجريان اللذين يسببان تشتتاً عالياً على الرغم من الصعوبة للسيطرة على زمن التوقف وطبق هذا التحوير لأول مرة عند تقدير الكلوكوز واليوريا⁽³⁾. بهذه الطريقة تم قياس النشاط الانزيمي Lipase/Esterase بسبب الوقت اللازم الذي توفره ، لكون التفاعلات الانزيمية تتطلب وقتاً⁽²¹⁾. ومن ناحية أخرى يعمل التوقف على تقليل عدد النماذج في الساعة فمثلاً يصل الى 45 نموذجاً عند تقدير النترتيت في العينات المائية⁽²²⁾.

Reverse flow injection

1-5-2- الحقن الجرياني العكسي rFIA

وَجَدَ هذا التحوير لتفادي كلفة التحليل العالية عندما يكون المحلول الناقل مادة غالية الثمن غير متوفر بكثرة على حين أن النموذج رخيص الثمن ومتوفر ، في هذه الحالة تعكس عملية الحقن إذ يُحقن محلول الكاشف من خلال صمام الحقن إلى محلول النموذج المتمثل بالمحلول الناقل كما في شكل (1-5) وعلى الرغم من كون التقنية إقتصادية في إستهلاك الكاشف إلا أنها مستهلكة لمحلول النموذج⁽²³⁾. تتطلب هذه التقنية عملية تنظيف لصمام الحقن عند كل تحليل ومن ثمّ تقليل عدة النماذج المحللة بالساعة⁽²⁴⁾. فعلى سبيل المثال تصل قدرة التحليل بهذه التقنية إلى 62 نموذجاً بالساعة عند تقدير Nitrazepam⁽²⁵⁾. وتصل 110 نموذج عند تقدير Metronidazole⁽²⁶⁾.



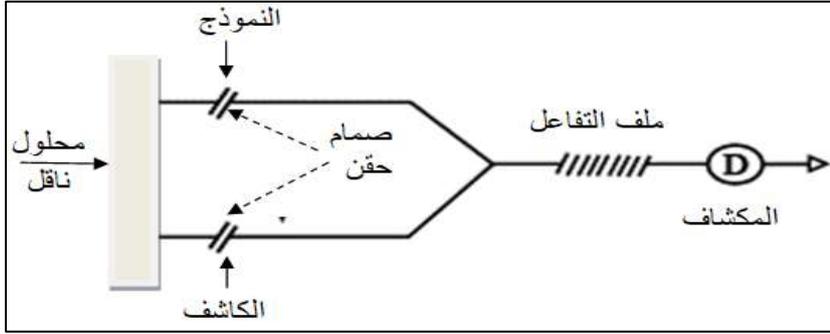
شكل (1-5) مخطط لتقنية الحقن الجرياني العكسي

Merging-Zone method

1-5-3- طريقة المناطق المتلاقية

يُعتبر إستهلاك محاليل الكواشف والنموذج من مساوي تقنية الحقن الجرياني خصوصاً للمحلول الذي يستخدم كمحلول ناقل إذ إن ضخ المحاليل باستمرار يسبب وجهة مكلفة للتقنية لكن طريقة المناطق المتلاقية وضعت حلاً مناسباً جداً لهذه المشكلة إذ تُحقن محاليل النموذج والكواشف بشكل تلتقي فيه بمناطق مختارة وبشكل منتظم من خلال صمامات أحادية الوصلة أو صمام متعدد الوصلات أو نقاط تفرع وإلتقاء على حين تمتلئ أجزاء المنظومة بالماء أو محلول ناقل رخيص الثمن والذي ليس بالضروري أن يكون أحد

مكونات التفاعل^(23,5) كما في الشكل (1-6). إن هذه الطريقة شائعة في تقدير العديد من الايونات منها الكوبلت (II) بسرعة تحليل 48 نموذجاً بالساعة⁽²⁷⁾. كذلك في تقدير العديد من الأدوية Doxycycline بسرعة تحليل 80 نموذجاً بالساعة⁽²⁸⁾. وقُدِّرَ Glutathione بهذه التقنية بسرعة تحليل 80 نموذجاً بالساعة وبمدي تركيز 1-80 ملغم.لتر⁽²⁹⁾.

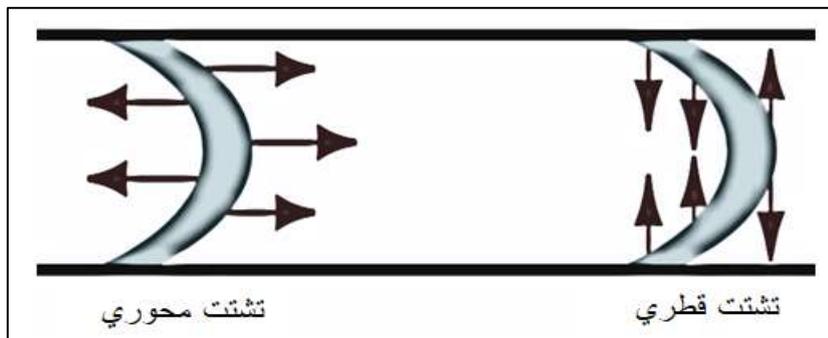


شكل (1-6) مخطط الحقن بالمناطق المتلاقية

Dispersion

6-1- التشتت^(30,1)

التشتت أو الإنتشار ظاهرة تحدث عند إلتقاء محلولين مختلفين بالتركيز إذ يحدث توغل داخلي لجزيئات محلول عبر محلول آخر متماس معه . يحدث الإنتشار في الحقن الجرياني لمقطع سائل النموذج عند حقنه عبر محلول ناقل مسبباً لعملية تخفيف مقطع سائل النموذج. يعتبر التشتت سلاحاً ذا حدين في تقنية الحقن الجرياني فهو يعمل من جهة على إتمام التفاعل بين المواد ويسبب زيادة الحساسية ومن جهة أخرى يسبب عملية تخفيف تؤدي الى تقليل الإستجابة لذلك من المهم الموازنة والسيطرة بين تأثير التخفيف وإكمال مزج المواد المتفاعلة. ينقسم التشتت إلى نوعين محوري وقطري وكما في الشكل (1-7) إذ يحدث التشتت المحوري مع إتجاه جريان المحلول الناقل ويسمى جريانه بالرقائقي ويسبب تخفيف وإتساع في القمة أكبر من التشتت القطري وتأثيره واضح في الأنابيب المستقيمة , أما التشتت القطري فيحدث نتيجة تأثير جريان التيار الناقل بإتجاه الجدران و يسبب مزج للمحاليل مع أقل مقدار من التخفيف والإتساع في مساحة القمة لذا إستخدام ملف تفاعل وأنابيب ملفوفة تسبب حساسية عالية وقمماً حادة.



شكل (1-7) التشتت المحوري والتشتت القطري⁽²⁾

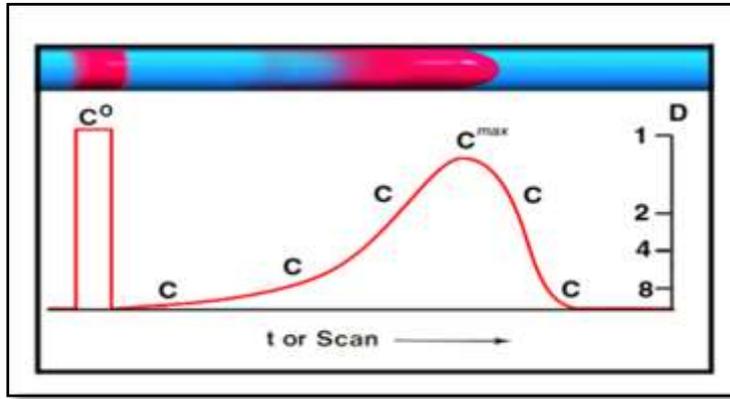
Dispersion coefficient

1-6-1 - معامل التشتت (31,5)

يمثل معامل التشتت (D) النسبة بين التركيز قبل التخفيف وبعده $D = (C^0 / C_{max})$ اذ يمثل C_{max} التركيز بعد التخفيف والناتج من عملية الحقن أما C^0 التركيز لمحلول النموذج بدون تأثير التخفيف. وتوجد صيغ أخرى لمعامل التشتت تعتمد على H^0, H_{max} عند التعامل مع إرتفاع القمة وكذلك A^0, A_{max} عند التعامل مع الإمتصاصية كقراءة. إعتماًداً على قيمة D فإن التشتت يصنف إلى ثلاثة, فعندما $D > 1$ $3 >$ فالتشتت محدود ويحقق حساسية تحليلية عالية عند المكاشيف عالية الحساسية كالمطيافية الذرية والتوصيلية الكهربائية وعندما $10 > D > 3$ فالتشتت متوسط وشائع للعمليات التي تحتاج مزج جيد مثل الطرائق الطيفية, أما عندما $10 < D$ فالتشتت يكون عالياً ويكون لحالات تتطلب مزجاً شديداً لمنطقة العينة مع الكواشف مثل والتفاعلات البطيئة.

1-6-2 - حساب معامل التشتت (5,2) Calculation of dispersion coefficient

يُحسب معامل التشتت بإجراء قياسين للإستجابة لنفس التركيز كما في الشكل (8-1), في الأولى تُحسب الإستجابة بدون تأثير التشتت ويتم ذلك بمزج محلول النموذج مع محاليل التفاعل خارجاً ثم تحميله عبر المضخة وصولاً إلى قمة ثابتة (H^0) والتي تتناسب مع التركيز الاصلي للمحلول C^0 . أما في الثانية فيحقن النموذج بنفس التركيز إلى المحلول الناقل وتسجيل H_{max} التي تتناسب مع التركيز تحت تأثير التشتت C_{max} وتُحسب قيمة D.



شكل (8-1) حساب معامل التشتت(5)

1-7-1 - العوامل المؤثرة في تشتت منطقة العينة

Sample volume

1-7-1 - حجم النموذج

يعد حجم النموذج من العوامل التي تؤثر في عملية التشتت إذ تزداد الإستجابة بزيادة حجم النموذج لكن تظهر قمة عريضة أو قمة مزدوجة عند الحجم الكبير من النموذج فيحدث تشوة للقمة⁽²⁾. أن زيادة حجم النموذج يرافقه زيادة في الزمن اللازم للتحليل و من ثم نقصان في عدد النماذج المحللة بالساعة⁽³²⁾.

Reagent volume

1-7-2- حجم الكواشف

يُعتبر حجم الكاشف أحد العوامل التي تؤثر في منطقة التشتت وبصورة عامة للمنظومات متعددة القنوات فإن زيادة حجم الكاشف يسبب زيادة الإستجابة لزيادة تشتت الكاشف في النموذج وتكوين ناتج يسبب إستجابة أما في المنظومة أحادية القناة والتي يكون الكاشف هو المحلول الناقل فإن حجم الكاشف يكون غير مؤثر ويكون حجم النموذج هو المؤثر فقط⁽⁵⁾. من جهة أخرى فإن الحجم العالية جداً للكاشف مقارنة بالنموذج تسبب قمماً عريضة ومزدوجة⁽³³⁾.

Geometry configuration of tubing

1-7-3- التشكيل الهندسي للأنابيب⁽²³⁾

تكون الأنابيب وملفات التفاعل الملتوية أكثر كفاءة لزيادة الإستجابة من الأنابيب المستقيمة ويعزي ذلك إلى التشتت القطري في الملتوية والذي يسبب مزج أكبر للمحالييل أما في المستقيمة فيزداد التشتت المحوري والذي يسبب تخفيف أكبر.

Dimensions of reaction coil

1-7-4- أبعاد ملف التفاعل

إن تأثير أبعاد ملف التفاعل يظهر في عاملين هما القطر والطول ويؤثر بصورة مباشرة في سرعة التحليل. إذ إن زيادة الأقطار الداخلية لملف التفاعل والأنابيب والقنوات يزيد من التشتت القطري ومن ثم تقل الإستجابة كما وأن زيادة طول الملف يزيد من الانتشار المحوري وتقل الإستجابة للتفاعلات السريعة بعكس التفاعلات البطيئة التي تحتاج ملفات طويلة⁽³⁾. ومن الجدير بالذكر أن ملفات التفاعل الطويلة تزيد من الوقت اللازم للتحليل ومن ثم يكون عدد النماذج المحللة بالساعة قليل والعكس بالعكس⁽²⁾.

Flow rate

1-7-5- سرعة الجريان

تعتبر سرعة الجريان من العوامل المهمة التي تؤثر في منطقة التشتت والمزج ومن ثم تؤثر في الإستجابة ويمكن تغير سرعة الجريان من مضخة المنظومة وتظهر تأثيرات مختلفة للسرعة على الإستجابة إذ إن السرعة العالية تقلل الإستجابة لكن عندما تكون نسبة إمتزاج المحالييل بطيئة فإن السرعة العالية تسبب مزجاً جيداً وتزداد الإستجابة⁽³⁰⁾. من جهة أخرى فسرعة الجريان البطيئة تزيد إحتباس النموذج مع الكاشف فتزداد الإستجابة لكنها أحياناً تُعطي قمة عريضة ومزدوجة في بعض الأحيان وتقلل عدد النماذج المحللة بالساعة^(34,35).

Reagent concentration

1-7-6- تركيز الكواشف

يعتبر تركيز الكواشف عاملاً مهماً يجب دراسته للوصول إلى إستجابة قصوى إذ إن التراكيز المنخفضة من الكاشف مقارنة بتركيز النموذج تعطي إستجابة منخفضة ولكن بزيادة تركيز الكاشف تزداد الإستجابة⁽³⁾. في المنظومة أحادية القناة والتي فيها محلول الكاشف هو المحلول الناقل فإن تركيز 10×10^{-3} مولاري يعمل على حدوث ضجيج عن خط الأساس لذلك تستخدم تراكيز مخففة جداً للكاشف بحدود 10×10^{-5} مولاري⁽³⁶⁾.

8-1- مكونات جهاز الحقن الجرياني Components of the flow injection device

Pump

1-8-1- المضخة

إن عمل المضخة يكمن في دفع محلول التيار الناقل أو كواشف المنظومة ، وتوجد مضخات متنوعة لأنظمة الحقن الجرياني منها المضخة التمعجية المعتمدة على حركة البكرات على أنابيب مطاطية تلف حولها بشكل دائري ، وأن المضخة قد تصنع لضخ محلول ناقل واحد أو لفتح مجموعة خطوط وضخ أكثر من محلول ناقل مختلف أو متشابه وتسمى مضخة متعددة القنوات ومنها مضخات تعمل بالمحاقن⁽⁷⁾. وهناك مضخات تعمل بالإتجاهين الأمامي والعكسي تستعمل لأنظمة الحقن الجرياني المتعاقب⁽³⁾. الشكل (9-1) يوضح بعض أنواع مضخات الحقن الجرياني.

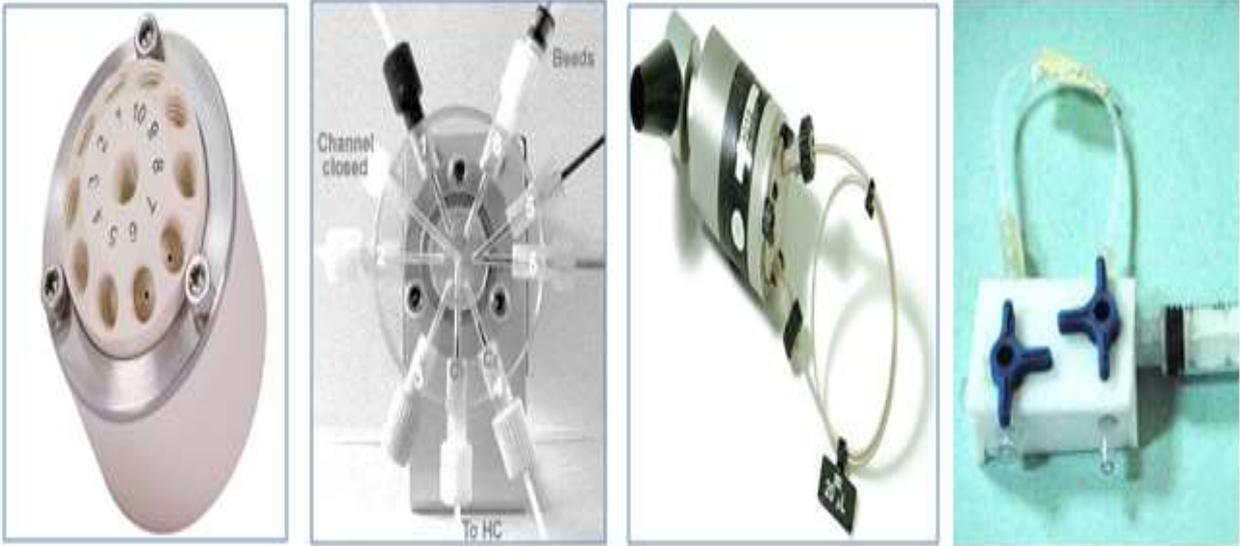


الشكل (9-1) بعض أنواع مضخات الحقن الجرياني^(3,5,10)

Injection unit

1-8-2- وحدة الحقن

تسمى وحدة الحقن بالصمام ويتم فيها إدخال النموذج والكواشف للمحلول الناقل وتوجد أنواع متعددة للصمامات منها ما يعمل يدوياً من خلال عتلة يحتوي على وصلة واحدة أما الحديثة فتكون متعددة الوصلات⁽²³⁾. بعض الصمامات يحتوي محقنه مع الوصلات وتعمل يدوياً⁽³⁷⁾. وأن الجيل الجديد من الصمامات يعمل كهربائياً ببرمجة الكترونية تكون سريعة وصغيرة⁽³⁸⁾. والشكل (10-1) يوضح بعض أنواع صمامات الحقن الجرياني.



الشكل (10-1) بعض انواع صمامات الحقن الجرياني (2,3,7,19)

Manifold

1-8-3- الوحدة المتشعبة

تُعتبر الوحدة المتشعبة قلب محلل الحقن الجرياني ويتمثل بنظام النقل الذي يجمع الحامل الجاري والنموذج وأي كاشف يتفاعل مع العينة إذ يعتبر مجرى كل كاشف قناةً منفصلةً و تدمج جميع القنوات قبل أن يصل الجاري الحامل إلى المكشاف فنظام النقل الكامل يسمى بالوحدة المتشعبة⁽²⁾. يمكن أن تكون الوحدة المتشعبة أحادية أو متعددة القنوات اعتماداً على متطلبات التفاعل وتشمل ملف تفاعل زجاجي أو معدني وأنابيب بأقطار مختلفة مصنوعة من مواد خاملة مثل التفلون وقد تشتمل الوحدة المتشعبة على أعمدة إستخلاص⁽³⁾.

Detector

1-8-4- المكاشيف

يمكن ربط مكاشيف مختلفة بتقنية الحقن الجرياني لذلك تمتاز بتطبيقات واسعة إذ تستخدم مكاشيف الفوق بنفسجي أو المطياف الضوئي أو مقياس التوصيلية أو الامتصاص الذري أو الانبعاث الذري أو مقياس الجهد⁽³⁾. كذلك يمكن استخدام مكشافين عند التقدير الآني للنموذج توالي أو توازي⁽³⁹⁾.

Flow cell

1-8-5- خلية الجريان

إن خلايا الجريان توجد بأنواع وأشكال وأحجام مختلفة وهي بصورة عامة تحتوي على منفذ لدخول المحاليل وآخر لخروجها وهي مصنوعة من الزجاج أو الكوارتز ومنها يكون على شكل حرف Z يرتبط بتوصيلات الألياف البصرية كما وصُنعت خلايا الجريان بوضع أقطاب للقياسات الكهربائية في حجرة الخلية⁽²³⁾. إن التطور في التكنولوجيا سمح بتصنيع خلايا تمتلك حجرة بحجم 80 مايكرو لتر⁽³⁸⁾. يمكن تصنيع خلية الجريان من التفلون⁽⁴⁰⁾. ويكمن تصنيعها من شريحة بولي أكريليك يلصق على فتحة مرور الضوء رقائق شفافة⁽⁴¹⁾. الشكل (11-1) يوضح بعض أنواع خلايا الجريان.



الشكل (11-1) بعض أنواع خلايا الجريان (5,7,10,18)

Recorder

1-8-6- المسجل القلمي

يمكن الحصول على نتائج الحقن الجرياني باستخدام المسجل كقمم فهو يعطي رسماً على شكل قمة يكون التعامل معها يدوياً بسهولة من خلال إرتفاعها أو عرضها أو مساحتها وبسبب تطور التقنية فإن استخدام المسجل الميكانيكي أصبح قليلاً إذ إن التعامل مع القمة إلكترونياً باستخدام الحاسوب يمتاز بالدقة والسرعة (3,2).

Copper: importance and use

1-9- النحاس : الأهمية والإستخدام

يشكل النحاس مركبات فلزية عضوية ويوجد في مجموعة متنوعة من الأملاح المعدنية والمركبات العضوية ويتواجد بحالة معدن وحالة تأكسد أحادية وثنائية وللنحاس خصائص عديدة منها الموصلية الحرارية والمرونة والموصلية الكهربائية والمغناطيسية و بسبب هذه الخصائص فإنه يمتلك تطبيقات عديدة و تبرز أهمية النحاس بإستخداماته الواسعة في الأدوات المنزلية المختلفة والصناعة المعدنية والكهربائية والكيميائية و مجال الإتصالات والتكنولوجيا الألكترونية وعمليات الطلاء الكهربائي⁽⁴²⁾. ولأهمية مستويات النحاس في التربة تُعالج التربة بحمأة الصرف الصحي والفحم الحيواني فهو يدخل بصناعة الأسمدة⁽⁴³⁾. للنحاس أهمية في تكنولوجيا النانو إذ يدخل في صناعة أسلاك النحاس النانوية المُعدلة بصفائح أكسيد الكرافيت والتي تستخدم لتقدير Dopamine⁽⁴⁴⁾. يتأكسد النحاس (I) بسرعة عن طريق العوامل المؤكسدة وتُعتبر حالة الاكسدة الثنائية هي الشائعة كما يختزل النحاس(II) بفعل العوامل المختزلة المختلفة والتي من أبرزها حامض اليوريك وحامض الأسكوربيك^(46,45).

للنحاس أهمية كبيرة في صحة الإنسان فهو عنصر أساسي في النظام الغذائي والذي يعتبر المصدر الأساسي له بالإضافة للماء وزيادة تركيزه يسبب تسمماً على حين يؤدي إنخفاض مستواه إلى أمراض تؤدي إلى الإصابة بالسرطان فهو معدن أساسي يحتاجه الجسم حتى يعمل بشكل طبيعي فهو ضروري لعمل الإنزيمات وعمليات التمثيل الغذائي⁽⁴⁷⁾. وأن هنالك إرتباطاً بين مستويات النحاس وزيادة حامض اليورك بالدم⁽⁴⁸⁾.

10-1- بعض طرائق تقدير النحاس Some methods of copper determination

1-10-1- الطرائق الوزنية : يُقدر النحاس بالتحليل الوزني بطريقة مباشرة باستخدام عامل مرسب ثم يُجفف الراسب بدرجة حرارة 110-120 مئوية وبحسابات العامل الوزني تُحسب كمية النحاس⁽⁴⁹⁾. وكذلك قُدر باستخدام Thiosalicylic acid كعامل مرسب بحدود تقدير 10-80 ملغم⁽⁵⁰⁾.

2-10-1- الطرائق الحجمية : يُقدر النحاس حجمياً بطريقة التسيحات الترسيبية باستخدام العوامل المرسبة كالتايوسيانات⁽⁵¹⁾.

3-10-1- طريقة الفلورة : إذ يتم تخليق نحاس نانوي متفلور Cu-NPs باستخدام أسكوريك أسيد كعامل مختزل وليكاند أستايل تراي مثيل أمونيوم برومايد عند طول موجي 520 نانوميتر⁽⁵²⁾.

4-10-1- الإمتصاص الذري : العديد من البحوث التي استخدمت تقنية الإمتصاص الذري لتقدير النحاس. فقد قُدر النحاس بالكازولين⁽⁵³⁾. وفي الكثير من العينات المائية كميّاه الآبار ومياه الأنهار وماء الحنفية⁽⁵⁴⁾.

5-10-1- طريقة البلازما المقترنة بالحث - طيف الكتلة : استخدمت لتقدير النحاس في بلازما الدم للأطفال الذين يعانون من مرض Wilson⁽⁵⁵⁾.

6-10-1- كروموتوغرافيا السائل العالية الاداء : إذ تُعتبر من التقنيات التحليلية المهمة فقد أُستخدمت هذه التقنية لتقدير النحاس في الأسماك⁽⁵⁶⁾.

7-10-1- التسيحات المجهادية : قُدر النحاس في أنواع مختلفة من الطحالب البحرية بالتسيحات المجهادية إذ تُستعمل أقطاب كهربائية إنتقائية للنحاس⁽⁵⁷⁾. وكذلك بالتسيح المجهادي مع الستريت⁽⁵⁸⁾. كما يُقدر النحاس بالطرق المجهادية باستعمل خلايا التركيز⁽⁵⁹⁾.

8-10-1- التحليل الكهربائي الوزني : يُقدر النحاس بالتحديد الكهربائي الوزني باستخدام خلية تحليل كهربائية ألكتروليتية إذ يتم بهذه الطريقة حساب كمية النحاس المطلي⁽⁶⁰⁾.

9-10-1- تقنية UV-Visible : يُمكن تقدير النحاس بالمنطقة المرئية وال فوق بنفسجية وبكواشف عديدة يُدرج بعضها في الجدول (1-1)

جدول (1-1) بعض الكواشف المستخدمة لتقدير النحاس بالمنطقة المرئية وفوق البنفسجية

المصدر	الطول الموجي	الكاشف
61	550	4-(2-Pyridylazo)- Resorcinol
62	454	2,9-dimethyl 1,10 phenanthroiline
63	485	bathocuproinedisulfonic acid
64	320	Folin-Ciocalteu
65	540	bis(pyrazolyl)acetates
66	414	N,N-disalicylidene-2,3-diaminopyridine
67	280	3-dimethylamino Rhodanine
68	404	Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone

Iron: importance and use

11-1- الحديد : الأهمية والإستخدام

الحديد ومركباته لها أهمية كبيرة لإرتباطه بمجالات مختلفة وهو يشكل 5 في المائة من قشرة الأرض ويساهم في عمليات التمثيل الغذائي ونقل الأكسجين وله علاقة بالكثير من الأمراض منها السرطان والضعف العضلي ويدخل في المجالات الطبية وتصنيع الكثير من الأدوية ويستخدم الحديد ومركباته في مجال تصنيع الكثير من المعدات الصناعية وكذلك في الصناعات الكيميائية والمجالات الكهربائية والمغناطيسية وله الكثير من التطبيقات في العديد من المجالات^(70,69). يتواجد الحديد بكميات نزره في الكثير من النماذج إذ يكون تركيزه فيها أقل من 100 ملغم.لتر⁻¹ ويتواجد بكميات فوق النزره بتركيز تحت 1 ملغم.لتر⁻¹⁽⁷¹⁾. ولكمية الحديد في الأسمدة الكيميائية والعضوية تأثيراً على النباتات عند وجوده بتركيز عالية⁽⁷²⁾.

تعطي خواص الحديد الكهربائية في مركباته أهمية في التقدير الكمي . فبفعل الخاصية الكهروكيميائية للحديد في أكسيد الحديد(II) يمكن تقدير دواء Dopamine إذ إن الأوكسيد يُستخدم في صناعة الأقطاب الكهربائية⁽⁷³⁾. ويُمكن بفعل أختزال الحديد(III) الى ثنائي تقدير دواء Metoprolol بوجود الفري سيانيد إذ تتكون الصبغة البروسية وتقاس عند 762 نانومتر⁽⁷⁴⁾. وإن السلوك الكهربائي للحديد مكن من تقدير الهيموكلوبين في خلايا الدم الحمراء⁽⁷⁵⁾. يُستخدم الحديد(III) لتقدير fluoroquinolones بواسطة FIA الغير مباشر الذي يستخدم للتفاعلات البطيئة إذ تُضاف كمية معينة من الحديد(III) للتفاعل مع المادة المحللة ثم تُقدر الكمية الزائدة من الحديد(III) بالثايبوسيانات عند طول موجي 525⁽⁷⁶⁾.

12-1- بعض طرائق تقدير الحديد Some methods for iron determination

1-12-1- تقنية UV-Visible : قُدِّر الحديد الكلي في النماذج البيئية والمناجم بطريقة مباشرة وسريعة بكاشف Nitroso R salt عند 710 نانومتر⁽⁷⁷⁾. كما تم تقدير الحديد(III) طيفياً باستخدام Methyl thymol blue إذ يتكون معقد بنسبة اتحاد 1:1 عند دالة حامضية 5 و يمتلك المعقد إمتصاص أعظم عند 628 نانومتر⁽⁷⁸⁾. كذلك قُدِّر الحديد الكلي طيفياً في النماذج المائية بكاشف Hexadicyl trimethyl ammonium bromide عند دالة حامضية 5.5⁽⁷⁹⁾. كما قُدِّر الحديد(II) بتركيز نانوية في مياه البحر طيفياً باستخدام كاشف Ferrozine ذو التركيز 40 مايكرومولاري⁽⁸⁰⁾. قُدِّر الحديد(III) ايضاً بكاشف Desferrioxamine B mesylate طيفياً عند 432 نانومتر عند دالة حامضية 3.5 بمدى تركيز 0.2 - 0.6 ملغم.لتر⁻¹⁽⁸¹⁾. كما قُدِّر الحديد(III) طيفياً بتكوين معقد مع Ethyl methyl ketone عند طول موجي 360 نانومتر لمدى تركيز يصل إلى 20.4 ملغم.لتر⁻¹⁽⁸²⁾. قُدِّرت الكميات الضئيلة للحديد في الماء والطعام والنماذج الصيدلانية عند طول موجي 556 نانومتر باستخدام كاشف PDPT وعند دالة حامضية 4.7⁽⁸³⁾.

1-12-2- الطرائق الكهربائية : يُعتبر الحديد من المعادن النشطة في الأكسدة والإختزال إذ يشارك في نقل الألكترون ويدخل في القياسات الأمبرية و الجهدية⁽⁸⁴⁾. فعلى سبيل المثال أمكن تقدير الحديد في الحليب المجفف بالأعتماد على فرق الجهد باستخدام أقطاب كهربائية⁽⁸⁵⁾. يُقدر الحديد في مياه الأنهار بالقياس الفولتامترية باستخدام قطب للذهب و بكاشف 5-Br-PADAP للحديد(III) إذ يتجمع المعقد المتكون على سطح القطب ويسجل الجهد بعد إختزال حديد المعقد الى الثنائي⁽⁸⁶⁾. ويُقدر الحديد(III) في الإيثانول بقياس فرق الجهد باستخدام قطب زجاجي مطلي بكاشف PAN الذي يُكون معقد مع الحديد(III)⁽⁸⁷⁾. وأمکن استخدام بوليترات موصلة كهربائية لطلاء سطح القطب الكهربائي واستخدام القطب لقياس الحديد(III)⁽⁸⁸⁾. يُقدر الحديد(III) بكميات نزره في العينات البيئية بقياس فرق الجهد بواسطة قطب إنتقائي ذات إستجابة سريعة (12 ثانية) يعتمد على benzo-18-crown-b والذي يتفاعل مع الحديد(III)⁽⁸⁹⁾.

1-12-3- الطريقة الحجمية : يُقدر الحديد(III) في الأدوية بطريقة تسحيحات تكوين المعقدات بالتفاعل مع EDTA بوسط حامضي قوي وباستخدام دليل Sulphosalicylic acid⁽⁹⁰⁾. ويُقدر الحديد بطريقة تسحيحات الأكسدة والإختزال باستخدام برمنكنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد بوسط حامضي من حامض الكبريتيك ذو التركيز 1 مولاري إذ يتكون لون وردي يدل على نقطة نهاية التفاعل⁽⁹¹⁾. وقُدِّر الحديد وفق هذه الطريقة بالتسحيح مع داي كرومات البوتاسيوم وباستخدام داي فنيل أمين كدليل على نقطة نهاية التفاعل⁽⁹²⁾.

1-12-4- طريقة التحليل الوزني : يُقدر الحديد في الرمال باستخدام طريقة التحليل الوزني بترسيبه بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم ثم حرق الراسب بدرجة 800 مئوية لمدة ساعة ومن خلال حسابات العامل الوزني تحسب كمية الحديد⁽⁹³⁾.

1-12-5- تقنية الإمتصاص الذري : يُقدر الحديد بتركيبه النزره بمطيافية الإمتصاص الذري اللهبية إذ أمكن تقديره في نماذج مختلفة منها محاليل الخل ومحاليل أحواض طلاء الفولاذ⁽⁹⁴⁾.

1-12-6- تقنية المايكروفلودك : يُقدر الحديد(II) و(III) في عينات الماء بتقنية المايكروفلودك باستخدام شريحة ذات قنوات مايكروية ثنائية السطح أحد السطحين لتقدير الثنائي والآخر لتقدير الثلاثي⁽⁹⁵⁾.

1-12-7- تقنية CPE-FAAS : يُستخلص الحديد بطريقة نقطة الغيمة إذ تستخدم مادة خافضة للتوتر مثل Triton X ودرجة حرارة معينة تتكون مذيلات تتكثف أما من الرأس القطبي أو النهاية اللاقطبية على المادة الخافضة وبعد الفصل يُقدر الحديد بالإمتصاص الذري⁽⁹⁶⁾.

1-12-8- تقنية الحقن الجرياني : قُدِّر الحديد بطرائق الحقن الجرياني المختلفة . فقد قُدِّر الحديد بتركيزه النزر في مياه الشرب بطريقة توقف-جريان باستخدام كاشف الفينانثرولين عند زمن توقف 3 دقيقة⁽⁹⁷⁾. وقُدِّر بطريقة الحقن الجرياني المستمر وبنفس الكاشف في مياه شط العرب⁽⁹⁸⁾. وكذلك تم قُدِّر الحديد في المياه الساحلية بطريقة الحقن الجرياني العكسي إذ استخدم نموذج الحديد كمحلول ناقل عبر المضخة⁽⁹⁹⁾.

وقدّر الحديد بالحقن المتعاقب في المستحضرات الصيدلانية بكاشف الفينانثرولين بسرعة تحليل 40 نموذجاً بالساعة⁽¹⁰⁰⁾.

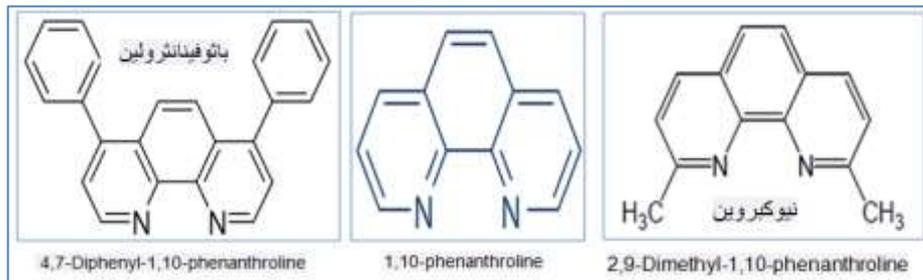
1-13-1- أهمية الفينانثرولين وبعض مشتقاته

The importance of phenanthroline and some of its derivatives

Phenanthroline

1-13-1- الفينانثرولين

يمتلك الفينانثرولين العديد من الخصائص الهيكلية والكيميائية المهمة كالأروماتية والصلادة والقاعدية والقدرة الكيليتية وهذا يجعله مادة متعددة الاستخدامات للكيمياء التركيبية العضوية وغير العضوية وأن الفينانثرولين ومشتقاته تُستخدم على نطاق واسع كروابط في مختلف مجالات الصناعة الكيميائية إذ تعطي المجموعة غير المتجانسة في الفينانثرولين موقع فعال فهو يمتلك ذرتي نايتروجين أروماتية تحتوي على أزواج إلكترونات غير مشتركة لها خاصية الارتباط بالأيونات المعدنية بالإضافة إلى أن بعض مشتقاته تحتوي على مجموعات فعالة أخرى كالأمين ونظراً لهذه الميزة الكيميائية يُستخدم ومشتقاته كليكاندات وتركز معظم الأبحاث حول مشتقات الفينانثرولين على خصائها في الأكسدة والإختزال والتحفيز والأنشطة البيولوجية والإستقرار وإنبعاث البريق^(102,101). للفينانثرولين ومشتقاته أهمية في التقدير الكمي لمختلف المواد منها عنصر الحديد⁽¹⁰³⁾ والنحاس⁽¹⁰⁴⁾ وسنركز على مشتقين مهمين هما النيوكبروين والباثوفينانثرولين ككواشف متخصصة والتي توضح تراكيبهم بالشكل (12-1).



شكل (12-1) الشكل التركيبي للفينانثرولين ومشتقيه النيوكبروين والباثوفينانثرولين

1-13-2- أهمية مشتق النيوكبروين ومعقدته مع النحاس الاحادي

The importance of the neocaproine derivative and its complex with copper(I)

يكون كاشف النيوكبروين المتخصص معقداً مع النحاس , وهذا المعقد يدخل في تخليق الكثير من المعقدات الأخرى المهمة⁽¹⁰⁵⁾. وله أهمية في تقدير الكثير من الأدوية منها Methimazole بطريقة الحقن الجرياني⁽¹⁰⁶⁾. بالإضافة الى تقدير الكثير من المركبات المهمة كحامض الأسكوريك في نموذج العصير بالمطيافية المرئية⁽¹⁰⁷⁾ وبتقنية كهروكهربائية باستخدام قطب البلاتين⁽¹⁰⁸⁾. لقد أمكن تقدير السكريات المختزلة بتقنية الحقن الجرياني بالإعتماد على معقد النحاس الاحادي- نيوكبروين⁽¹⁰⁹⁾. كذلك يُقدّر Acetylcysteine في الدواء بالإعتماد على إختزال المعقد وبتقنية الحقن الجرياني عند سرعة تحليل أكبر من 100 نموذج بالساعة⁽¹¹⁰⁾. وللمعقد أهمية في تقدير نشاط بعض الإنزيمات مثل Fructan

hydrolase اعتماداً على قدرة السكريات المختزلة لتحويل النحاس(II) إلى أحادي⁽¹¹¹⁾. يدخل المعقد تفاعلات إنتقال الشحنة إذ أمكن تقدير Methyldopa و Etylephrine بالإعتماد على تكوين النحاس الأحادي- نيوكبروين الذي يعطي لون أصفر برتقالي عند 454 نانوميتر⁽¹¹²⁾. يعمل المعقد على تكوين مجمع ثلاثي مع السالسيل ولهذا المجمع نشاط بايولوجي على الحمض النووي⁽¹¹³⁾.

1-13-3- أهمية مشتق الباثوفينانثرولين ومعهده مع الحديد(II)

Importance of a pathophenanthroline derivative and its complex with iron(II)
يُعتبر الباثوفينانثرولين من الكواشف المتخصصة إذ يُستخدم الباثوفينانثرولين في تقدير الحديد الموجود في العضلات⁽⁶⁹⁾. ويمكن تحليل بعض الأدوية بإستخدام الباثوفينانثرولين بخطوتين , إذ يُسمح لمحلول الدواء بالتفاعل مع كلوريد الحديد(III) فيتأكسد الدواء وينتج الحديد(II) ثم يتفاعل الأخير مع كاشف الباثوفينانثرولين لتكوين معقد أحمر اللون⁽¹¹⁴⁾. يُستخدم كاشف الباثوفينانثرولين في تحسين أداء الخلايا الشمسية⁽¹¹⁵⁾. إن كاشف الباثوفينانثرولين يُستخدم في تقديرات الفلورة ككاشف إنتقائي حساس للحديد إضافة إلى إستخدامه بالطريقة اللونية⁽¹¹⁶⁾. ويستخدم كليكاند ثانوي لدراسات السلوك الضوئي لبعض معقدات عناصر اللانثيدات ثلاثية التكافؤ⁽¹¹⁷⁾. إن الباثوفينانثرولين يتشابه مع مشتق آخر يسمى 2,9-ثنائي فنيل 10,1-فينانثرولين والذي يُكون معقد مع الحديد(II) بنسبة 1:1⁽¹¹⁸⁾.

1-14-1- حماة الصرف الصحي Sewage sludge

الحماة هي منتج ثانوي غير مرغوب فيه لعملية معالجة مياه الصرف الصحي وتتكون الحماة من مزيج مُركّز من المواد الصلبة وكلما كانت معالجة المياه أفضل كان تركيز النفايات الضارة في الحماة أكثر⁽¹¹⁹⁾. يحتوي حماة الصرف الصحي على معادن ثقيلة تظهر على شكل مركبات كيميائية مختلفة كما وإن وجود المعادن الثقيلة في حماة الصرف الصحي وتركيزاتها العالية ناتج عن حصة مياه الصرف الصناعي⁽¹²⁰⁾. إن المعادن الثقيلة تأتي من مياه الصرف الصحي المنزلية ومن الجريان السطحي للمياه , بعض هذه العناصر الموجودة في سماء الصرف الصحي لازمة لنمو الكائنات الحية وتطورها كالنحاس والزنك على حين أن بعضها سام تُسبب العديد من الأمراض كالكادميوم والرصاص والزرنيخ والزنابق⁽¹²¹⁾. تحتوي مياه الصرف الصناعي مثل الطلاء الكهربائي والدباغة والتعدين والصلب على مستويات مرتفعة من المعادن الثقيلة بما في ذلك الكروم والكوبالت والنحاس والنيكل والحديد والزنك والزرنيق والرصاص⁽¹²²⁾. إذا صُرّفت مياه الصرف الصناعي مباشرة في المياه الطبيعية فإنها ستشكل خطراً على النظام البيئي المائي على حين أن صرفها في نظام الصرف الصحي يؤثر سلباً على المعالجة البيولوجية اللاحقة⁽¹²³⁾. إن الوعي البيئي والقوانين الصرامة دفع الصناعات إلى تحدي نفسها في البحث عن تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي⁽¹²⁴⁾.

الهدف من الدراسة

للدراصة أربعة أهداف :

أولاً: تصميم منظومة حقن جرياني بطريقة رحيل وتداخل المناطق لغرض تقدير النحاس(II) ، إذ يتطلب تقدير النحاس(II) بهذه التقنية سرعة بالتحليل والحد من إستهلاك المواد الكيميائية من حيث حجم النموذج والكواشف وبتراكيز قليلة ويُرجى الوصول إلى قيم حد كشف منخفضة وإتساع مدى التقدير.

ثانياً: تصميم منظومة مايكروفلودك لغرض تقدير النحاس(II) ، إذ يُسعى إلى تصنيع شريحة مايكروفلودك بقتاتين للنموذج والكاشف وبحجوم مايكروية إذ تستخدم حجوم مايكروية وبتراكيز منخفضة للوصول إلى وجهة غير إستهلاكية فضلاً عن بلوغ سرعة نمذجة جيدة كما ويهدف أيضاً إلى إيجاد مدى قياس واسع وبحدود كشف منخفضة.

ثالثاً: تصميم منظومة حقن جرياني بطريقة رحيل وتداخل المناطق لغرض تقدير الحديد(II) ، ويهدف إلى أن تكون الطريقة حساسه وإنتقائية إضافة بالنزول إلى حدود كشف منخفضة وإتساع مدى الطريقة ، ويتطلب أيضاً جعل المنظومة ملائمة لتقدير الحديد الكلي بعد أن يختزل الحديد(III).

رابعاً: قياس النحاس(II) والحديد(II) و(III) والحديد الكلي بواسطة المنظومات المصممة وتطبيق التقدير على نموذج حماة الصرف الصحي لمحطة المعميرة فضلاً عن تقدير هذه الأيونات في المحاليل المائية القياسية.

الفصل الثاني : الجزء العملي

2- الأدوات والأجهزة والمواد الكيميائية وتحضير المحاليل

Instrumentation

1-2- الأدوات والأجهزة المستخدمة

جدول (1-2) الأدوات والأجهزة المستخدمة

الدولة المصنعة	الشركة المصنعة	أسم الجهاز	ت
Germany	Denver instrument	ميزان حساس تحليلي	1
Switzerland	Ismatec	مضخة تمعجية	2
England	Gallenkamp	مجفف كهربائي	3
Japan	Shimadzu AA-6300	مطياف الامتصاص الذري	4
Japan	APEL PD-303	مطياف ضوئي	5
Japan	Shimadzu UV-1700	مطياف ضوئي	6
Holland	Philips	مسجل قلبي	7
Germany	WTW	pH-meter	8
Germany	Hettich – EBA 20	جهاز طرد مركزي	9
England	hilma	خلية جريان	10
صنع محلي		صمام حقن بلاستيكي	11
صنع محلي		شريحة مايكروفلودك	12
صنع محلي		ملفات تفاعل تفلون (1 ملم)	13
		انابيب تفلون (1 ملم)	14
		هاون خزفي	15

Chemicals

2-2- المواد الكيميائية المستخدمة

جدول (2-2) المواد الكيميائية المستخدمة

الشركة	النقاوة %	الوزن الجزيئي	الصيغة الجزيئية	المادة الكيميائية	ت
BDH	36	36.46	HCl	حامض الهيدروكلوريك	1
BDH	99.7	60.05	C ₂ H ₄ O ₂	حامض الخليك الثلجي	2
MERCK	99.7	168.11	C ₅ H ₄ N ₄ O ₃	حامض اليوريك	3
BDH	99	40.00	NaOH	هيدروكسيد الصوديوم	4
BDH	99	46.07	C ₂ H ₆ O	الايثانول المطلق	5
BDH	99.6	134.45	CuCl ₂	كلوريد النحاس (II) اللامائي	6
MERCK	99.7	187.56	Cu(NO ₃) ₂	نترات النحاس (II) اللامائية	7
MERCK	99	249.69	CuSO ₄ . 5H ₂ O	كبريتات النحاس المائية	8
MERCK	99	278.01	FeSO ₄ . 7H ₂ O	كبريتات الحديد (II) المائية	9
MERCK	99	404.00	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	نترات الحديد (III) المائية	10
BDH	99.9	69.49	NH ₂ OH. HCl	هيدروكسيد امين هيدروكلورايد	11
MERCK	97	332.40	C ₂₄ H ₁₆ N ₂	7,4-ثنائي فنييل 10,1-فينانثرولين	12
MERCK	99	208.26	C ₁₄ H ₁₂ N ₂	9,2-ثنائي مثيل 10,1-فينانثرولين	13

Preparation of solutions 3-2- تحضير محاليل المواد الكيميائية

1-3-2- تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك HCl

حُضِرَ محلول حامض الهيدروكلوريك (كثافته النوعية 1.180 ونسبته المئوية 35%) بتركيز $0.100 \approx$ مولاري وبحجم 100 مل. إذ أُضيفت 0.84 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز إلى قنينة حجمية سعة 100 مل تحتوي على كمية من الماء المقطر ثم أُكْمِلَ الحجم بالماء المقطر.

2-3-2- تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH

حُضِرَ محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز $0.100 \approx$ مولاري وبحجم 50 مل. إذ أُذيبَ 0.2000 غرام من هيدروكسيد الصوديوم بكمية من الماء المقطر ثم أُكْمِلَ الحجم في قنينة حجمية سعة 50 مل.

2-3-3- تحضير محلول حامض اليوريك⁽¹²⁵⁾

حُضِرَ محلول حامض اليوريك بتركيز 600 ملغم.لتر⁻¹ وبحجم 100 مل من محلول $0.005 \approx$ مولاري NaOH. إذ أُذيبَ 0.0600 غرام من حامض اليوريك في 5 مل من هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز 0.1 \approx مولاري ثم أُكْمِلَ الحجم في قنينة حجمية سعة 100 مل. حُضِرَت المحاليل المخففة لحامض اليوريك بالتخفيف بمحلول 0.005 مولاري.

2-3-4- تحضير محلول النحاس(II) من كلوريد النحاس(II)

حُضِرَ محلول النحاس(II) بتركيز 100 ملغم.لتر⁻¹ وبحجم 100 مل من ملح كلوريد النحاس(II) اللامائي CuCl_2 . إذ أُذيبَ 0.0211 غرام من الملح في كأس زجاجي بكمية قليلة الماء المقطر وبعد الإذابة أُكْمِلَ الحجم بالماء المقطر بقنينة حجمية سعة 100 مل. حُضِرَت المحاليل المخففة للنحاس(II) بالتخفيف بالماء المقطر.

2-3-5- تحضير محلول النحاس(II) من نترات النحاس(II)

حُضِرَ محلول النحاس(II) بتركيز 100 ملغم.لتر⁻¹ وبحجم 100 مل من ملح نترات النحاس(II) اللامائية $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. إذ أُذيبَ 0.0295 غرام من الملح في كأس زجاجي بكمية قليلة الماء المقطر وبعد الإذابة أُكْمِلَ الحجم بالماء المقطر بقنينة حجمية سعة 100 مل. حُضِرَت المحاليل المخففة للنحاس(II) بالتخفيف بالماء المقطر.

2-3-6- تحضير محلول النحاس(II) من كبريتات النحاس

حُضِرَ محلول النحاس(II) بتركيز 100 ملغم.لتر⁻¹ وبحجم 100 مل من ملح كبريتات النحاس المائية $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. إذ أُذيبَ 0.0392 غرام من الملح في كأس زجاجي بكمية قليلة الماء المقطر وبعد الإذابة

الفصل الثاني الجزء العملي

أكمل الحجم بالماء المقطر بقنينة حجمية سعة 100 مل. حُضرت المحاليل المخففة للنحاس (II) بالتخفيف بالماء المقطر.

2-3-7- تحضير محلول الحديد(II) (126)

حُضِرَ محلول الحديد(II) بتركيز 100 ملغم.لتر⁻¹ وبحجم 50 مل من ملح كبريتات الحديد(II) المائية $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. إذ أُذِيبَ 0.0248 غرام من الملح في كأس زجاجي بكمية قليلة الماء المقطر وبعد الإذابة أُضيفت 100 مايكرو لتر من حامض الهيدروكلوريك المركز ثم أُكْمِلَ الحجم بالماء المقطر بقنينة حجمية سعة 50 مل. حُضرت المحاليل المخففة للحديد(II) بالتخفيف بالماء المقطر أنياً.

2-3-8- تحضير محلول الحديد(III) (126)

حُضِرَ محلول الحديد(III) بتركيز 100 ملغم.لتر⁻¹ وبحجم 50 مل من ملح نترات الحديد(III) المائية $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. إذ أُذِيبَ 0.0361 غرام من نترات الحديد(III) المائية في كأس زجاجي بكمية قليلة من الماء المقطر وأُضيفت 100 مايكرو لتر من حامض الهيدروكلوريك المركز ثم أُكْمِلَ الحجم بالماء المقطر بقنينة حجمية سعة 50 مل. حُضرت المحاليل المخففة للحديد(III) بالتخفيف بالماء المقطر أنياً.

2-3-9- تحضير محلول كاشف 7,4 - ثنائي فليل 10,1 - فينانثرولين (باتوفينانثرولين)

يُحَضَّرُ الباتوفينانثرولين بالإذابة في الإيثانول (127). كذلك يُحَضَّرُ بالإذابة في محلول حامض الخليك (128). حُضِرَ محلول باتوفينانثرولين بتركيز 300 ملغم.لتر⁻¹ وبحجم 50 مل محلول 4% كحول الإيثانول المطلق و 2% حامض الخليك المركز يومياً. إذ أُذِيبَ 0.0150 غرام من كاشف الباتوفينانثرولين في 2 مل من كحول الإيثانول ثم أُصِفَ 1 مل من حامض الخليك المركز ونُقِلَ المحلول إلى قنينة حجمية سعة 50 مل لإكمال الحجم بالماء المقطر. حُضِرَت المحاليل المخففة للكاشف بالتخفيف بالماء المقطر أنياً.

2-3-10- تحضير محلول كاشف 9,2 - ثنائي مثيل 10,1 - فينانثرولين (نيوكبروين) (129)

حُضِرَ محلول كاشف النيوكبروين بتركيز 1000 ملغم.لتر⁻¹ وبحجم 50 مل محلول 10% كحول الإيثانول المطلق يومياً. إذ أُذِيبَ 0.0500 غرام من النيوكبروين في 5 مل من كحول الإيثانول ونُقِلَ المحلول إلى قنينة حجمية سعة 50 مل لإكمال الحجم بالماء المقطر. حُضِرَت المحاليل المخففة للكاشف بالتخفيف بالماء المقطر أنياً.

2-3-11- تحضير محلول هيدروكسيد أمين هايدروكلورايد (94)

حُضِرَ محلول هيدروكسيد أمين هايدروكلورايد بتركيز 1% (نسبة وزن إلى حجم). إذ أُذِيبَ 1.0000 غرام من المادة بكمية قليلة من الماء المقطر ثم أُكْمِلَ الحجم بقنينة حجمية سعة 100 مل بالماء المقطر.

Sludge sample preparation

4-2 - تحضير نموذج الحمأة

أُخِذَت الحمأة من محطة المعالجة للمياه في محافظة بابل والتي تقع على بعد 3 كم جنوب مدينة الحلة. تشمل العمليات المستخدمة في هذه المحطة الفصل الميكانيكي بالترشيح ثم مرحلة التهوية لغرض تنشيط البكتريا والتخلص من المادة العضوية ثم مرحلة أحواض الترسيب لفصل الحمأة الصلب عن الماء المعالج بايولوجيا ثم العزل إذ بينما يذهب الماء للتطهير بالكلور يكون طريق المادة الصلبة إلى أحواض التجفيف. جُفِئَت العينة المأخوذة من أحواض التجفيف بفرن كهربائي بدرجة حرارة 105 مئوية لمدة أربع ساعات ثم سُحِقَت الحمأة المجففة باستخدام هاون خزفي ونخلها في غربال 300 مايكرومتر وأُسْتُخِذَ الجزء المحتفظ به في المنخل. قُدِّرَ تركيز النحاسوز والحديدوز والحديد في الحمأة بعد الهضم الحامضي , إذ وُزِّنَ 0.5000 غرام من الحمأة المجففة ذات الحجم 300 مايكرومتر لمدة ساعتين عند 90 درجة مئوية باستخدام 4 مل من حامض النتريك المركز و 12 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز. بعد التبريد أُضِيفَت 100 مل من الماء المقطر ثم فُصِلَت المادة الطافية بجهاز الطرد المركزي وتم التقدير⁽¹³⁰⁾.

5-2- تحويل سرعة جريان المضخة الى وحدات مل.دقيقة¹

تظهر أرقام رقمية على لوحة المضخة تدل على السرعة التي يتم فيها دفع المحلول الناقل ومن خلال أزرار التحكم تُغَيَّرُ السرعة والإتجاه ولغرض التعامل مع سرعة الجريان بوحدات الحجم الذي يضخ لكل دقيقة يُحَسَّبُ الحجم النازل من نهاية المنظومة في زمن معين ومن ثَمَّ معرفة سرعة المضخة بوحدات مل.دقيقة¹ وكما في الجدول (3-2).

جدول (3-2) تحويل سرعة الجريان

السرعة المسجلة على المضخة	سرعة الجريان بوحدات (مل.دقيقة ¹)
10	0.9
30	2.3
50	3.8
70	5.2
80	5.9
90	6.5
106	7.8

Valve loops volume

6-2- حجم وصلات الصمامات

تُطبق معادلة حساب حجم الإسطوانة ($V = \pi r^2 L$) لحساب الحجم الذي تتسعه الوصلات المصنوعة من التفلون ذات نصف القطر (r) 0.5 ملم والتي تُستخدم في الصمام لحقن نموذج النحاس أو كاشف النيوكليريوم وكما في الجدول (4-2).

جدول (4-2) حجم وصلات الصمام

الحجم (مايكرو لتر)	طول الوصلة L (سم)
47.10	6
78.50	10
117.75	15
157.00	20
196.25	25
235.50	30
274.80	35

Reaction coils volume

7-2- حجم ملفات التفاعل

يبلغ قطر ملفات التفاعل المستخدمة 1 ملم وتم حساب مقدار الحجم الذي تتسعه ملفات التفاعل المستخدمة في المنظومة عن طريق معادلة حجم الإسطوانة وبنفس آلية حساب حجم الوصلات وكما في الجدول (5-2).

جدول (5-2) حجم ملفات التفاعل

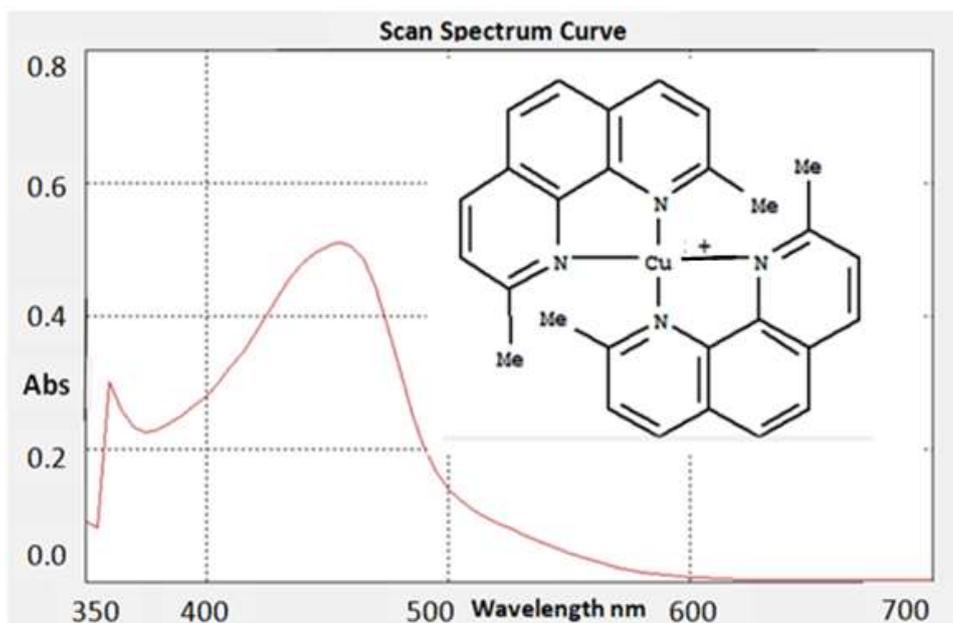
الحجم (مايكرو لتر)	طول ملف التفاعل (سم)
392.50	50
785.00	100
1177.50	150
1570.00	200
1963.49	250
2356.19	300

الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

3-1- تقدير النحاس(II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق

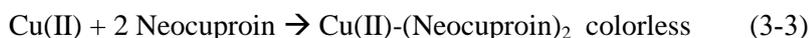
3-1-1- مبدأ التفاعل بين أيونات النحاس والنيوكبروين

تعتمد طريقة تقدير النحاس(II) بكاشف النيوكبروين و حامض اليورك كعامل مختزل على خصائص الأكسدة والإختزال بين حامض اليورك والنحاس(II) وفق المعادلات (1-3) و (2-3) إذ يعمل حامض اليورك العديم اللون بشكله المختزل والمؤكسد على إختزال النحاس(II) إلى النحاس(I) ثم يتفاعل الأخير مع كاشف النيوكبروين لتكوين معقد موجب الشحنة ذات لون اصفر- برتقالي بنسبة (2:1) نحاس(I) ونيوكبروين توالياً والمعقد المتكون يمتص الضوء عند طول موجي 454 نانومتر وكما في الشكل (1-3) (109, 131).



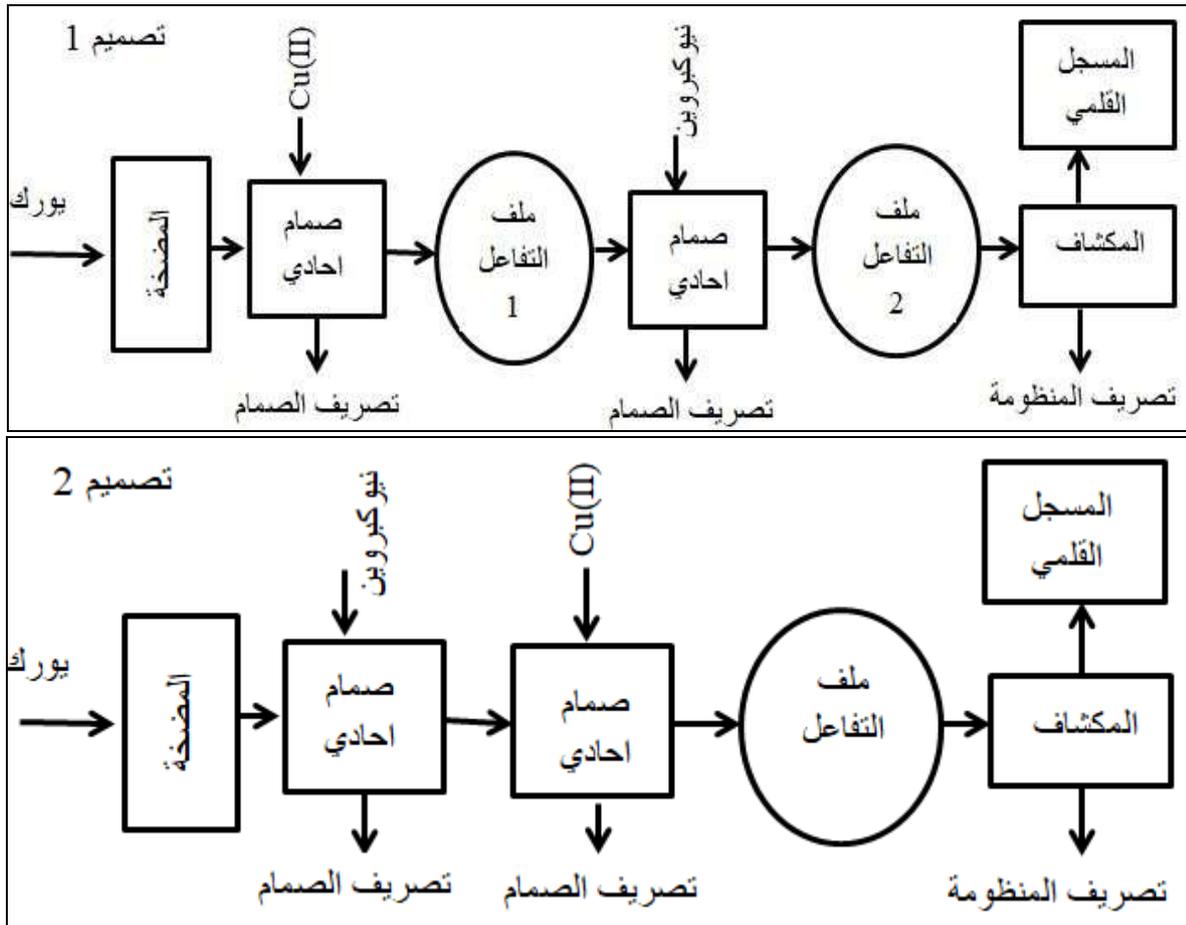
شكل (1-3) طيف الإامتصاص لمعقد النحاس(I)-نيوكبروين. عند طول موجي 454 نانومتر وعند دالة حامضية 7 وتراكيز 15 , 150 , 600 ملغم.لتر⁻¹ للنحاس(II) و حامض اليورك و كاشف النيوكبروين على التوالي

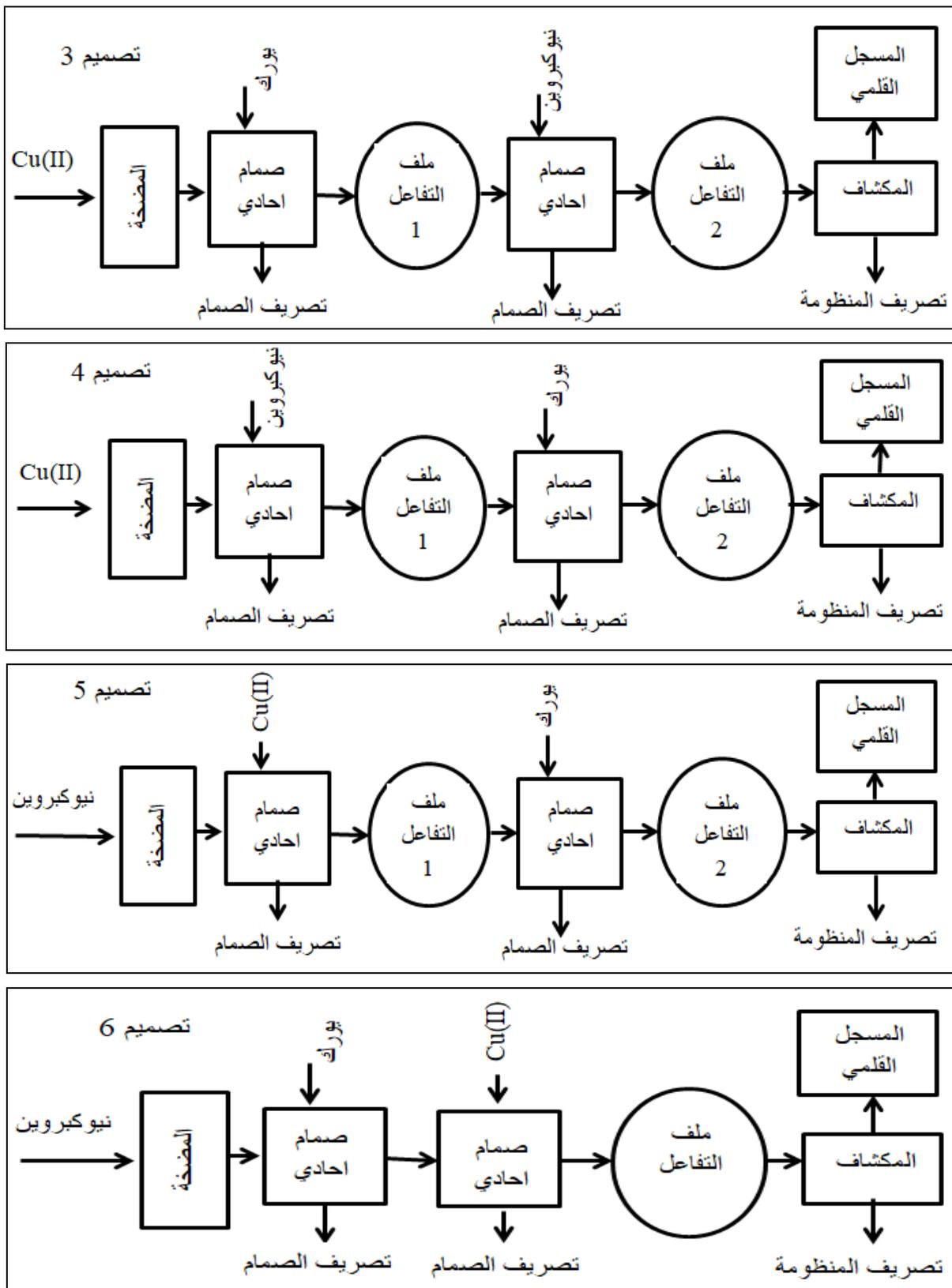
ممكن ان يحدث تفاعل تكوين المعقد بطريقة أخرى وفق المعادلات (3-3) و(4-3) إذ يتفاعل النحاس(II) مع كاشف النيوكبروين لتكوين معقد نحاس(II)-نيوكبروين عديم اللون والذي يدخل تفاعل نقل الشحنة مع حامض اليورك ليتكون معقد نحاس(I) - نيوكبروين ذات اللون أصفر- برتقالي (132,133).



3-1-2- التصاميم المقترحة لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير النحاس (II)

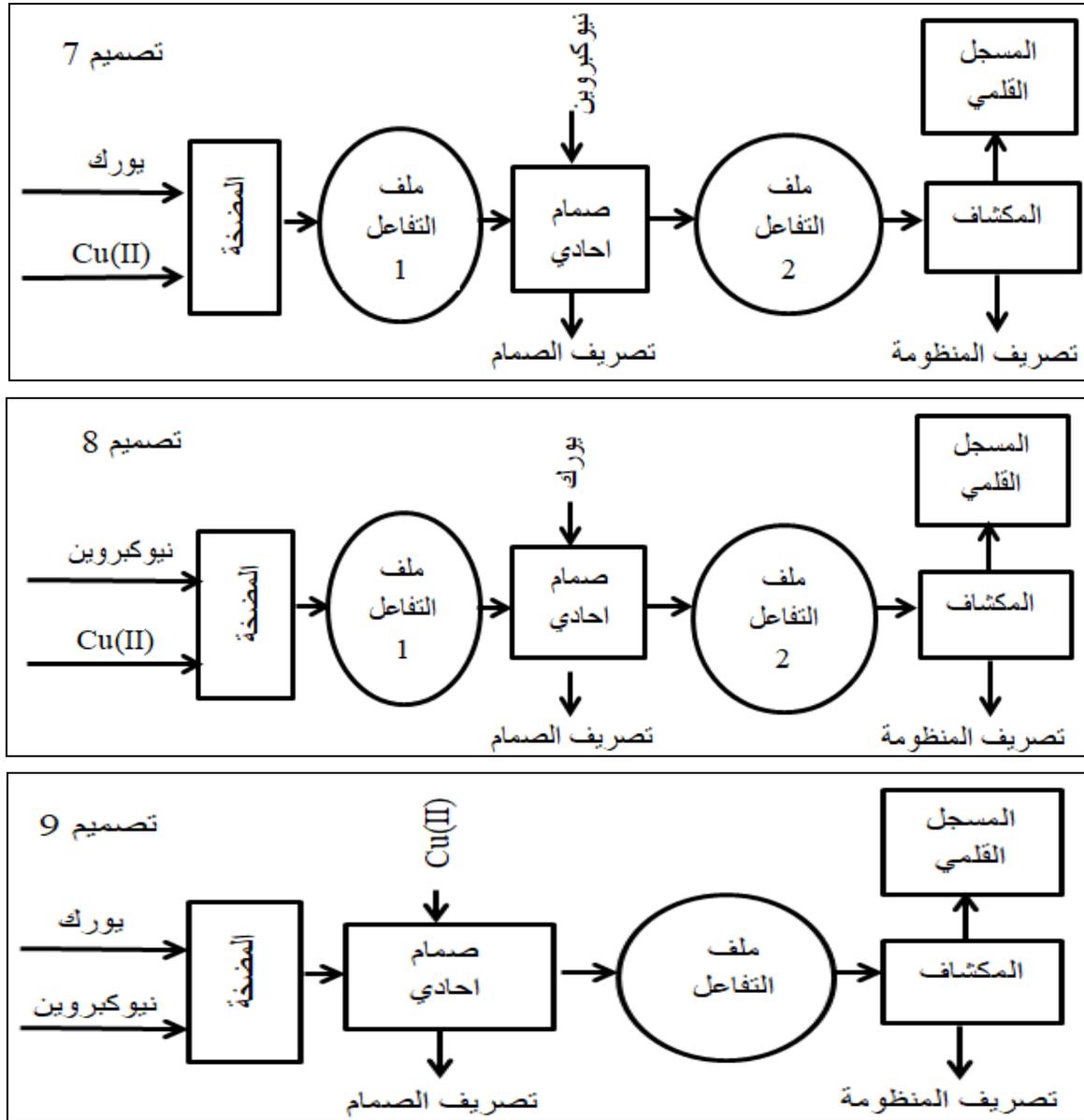
يمكن بالحقن الجرياني أن تُصمم المنظومة بتصاميم مختلفة اعتماداً على عدد مواد التفاعل و وجود أو عدم وجود تفاعل بين المواد الكيميائية وكمية المادة الكيميائية و ثمنها وتأثير عامل التخفيف وعدد الصمامات المتوفرة وعدد الوصلات بالصمام الواحد و طبيعة ظروف التفاعل الكيميائي . لقد امكن تصميم 13 منظومة للتفاعل بين النحاس (II) و كاشف النيوكبروين و حامض اليورك بالاعتماد على العوامل المذكورة. الشكل (3-2) يوضح 6 تصاميم ممكنة للتفاعل إذ تتطلب هذه التصاميم الستة وجود صمامان كلاهما أحادي الوصلة مع ملف أو ملفي تفاعل . إن التصميم 1 و 2 هما الأقل كلفة من بين هذه التصاميم الستة لكون حامض اليورك الرخيص الثمن يُستخدم كمحلول ناقل ولكن بسبب إستخدام صمامين حقن و ملف أو ملفي تفاعل يأخذ وقت أطول في التحليل و يختلف التصميم 1 عن 2 بعدم إحتياج الأخير ملف تفاعل إضافي لمزج النيوكبروين مع اليورك . تُسمى المنظومة في التصميم 3 و 4 بالحقن الجرياني العكسي و تتطلب حجور عالية من نموذج النحاس (II) لإستخدامه كمحلول ناقل على الرغم من الناحية غير المكلفة للكاشف. أما التصميم 5 و 6 فيتطلبان إستخدام حجور عالية من كاشف النيوكبروين المتخصص بسبب إختياره كمحلول ناقل و الكاشف يمتاز بكلفته العالية و عدم توفره.





شكل (3-2) التصميمات 1-6 المقترحة لتقدير النحاس (II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمامان احاديين الوصلة
 يبين الشكل (3-3) ثلاث تصميمات 7-9 مختلفة لتقدير النحاس (II) يستخدم في كل منهم صمام احادي
 الوصلة بملف او ملفي تفاعل ففي التصميم 7 تسمى التقنية بالحقن الجرياني العكسي ويُختزل النحاس (II)

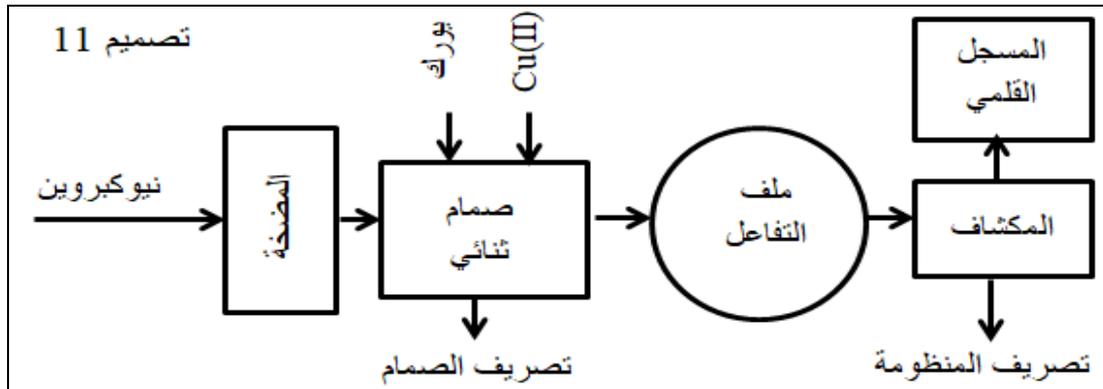
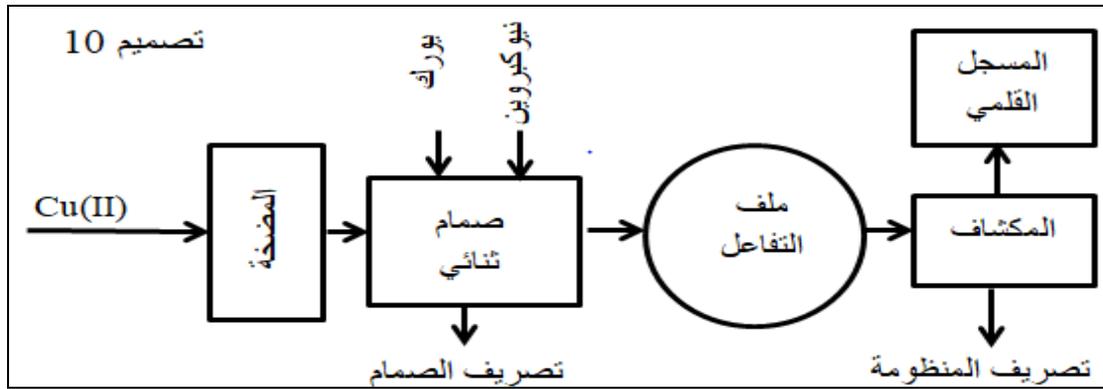
إلى النحاس (I) بفعل حامض اليورك بملف التفاعل الأول ثم تفاعل النحاس (I) مع كاشف النيوكبروين المحمل عبر الصمام الأحادي في ملف التفاعل الثاني لتكوين معقد يمتص عند 454 نانوميتر و في التصميم 8 فالتقنية أيضاً حقن جرياني عكسي ويتكون معقداً غير ملون بين النحاس (II) وكاشف النيوكبروين بملف التفاعل الاول ويدخل هذا المعقد تفاعل إنتقال الشحنة مع حامض اليورك المحمل من الصمام الاحادي الوصلة في ملف التفاعل الثاني ليتكون معقداً ملوناً يمتص عند 454 نانوميتر اما في التصميم 9 فلا يتطلب ملفي تفاعل لعدم حاجة المزج بين محلول كاشف النيوكبروين وحامض اليورك. يشترك التصميمان 7 و 8 في إستهلاك حجم عالية من النحاس (II) كونه محلولاً ناقلاً يسخ بإستمرار بينما يشترك التصميمان 8 و 9 بإستهلاك حجم عالية من كاشف النيوكبروين كونه محلولاً ناقلاً يسخ بإستمرار .

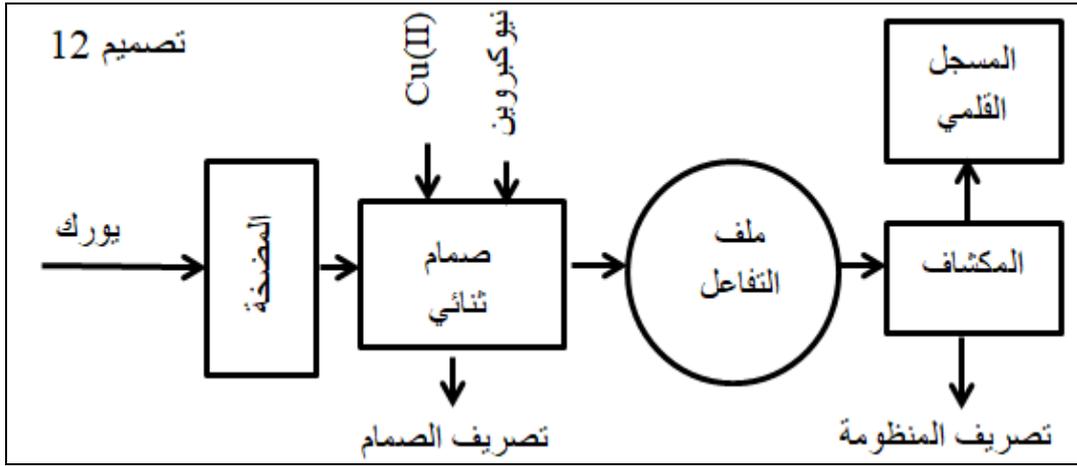


شكل (3-3) التصميمات 7-9 المقترحة لتقدير النحاس (II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمام أحادي الوصلة

يُتَبَيَّن من التصاميم 9-1 المقترحة لتقدير النحاس(II) بالحقن الجرياني جانب الإستهلاك العالي لمواد التفاعل بسبب أن غالبيتها تستخدم النحاس(II) والنيوكبروين كمحلول ناقل فضلاً على طبيعة التصميم باستخدام صمامات أحادية الوصلة وملفات تفاعل تساهم في زيادة الوقت اللازم لتحليل النموذج الواحد وبالتالي عدد النماذج المحلله بالساعة. إن استخدام صمام ثنائي الوصلة في التصاميم المبينة في الشكل (3-4) يسهُم بتفادي الوجهه الاستهلاكية و زمن التحليل العالي .

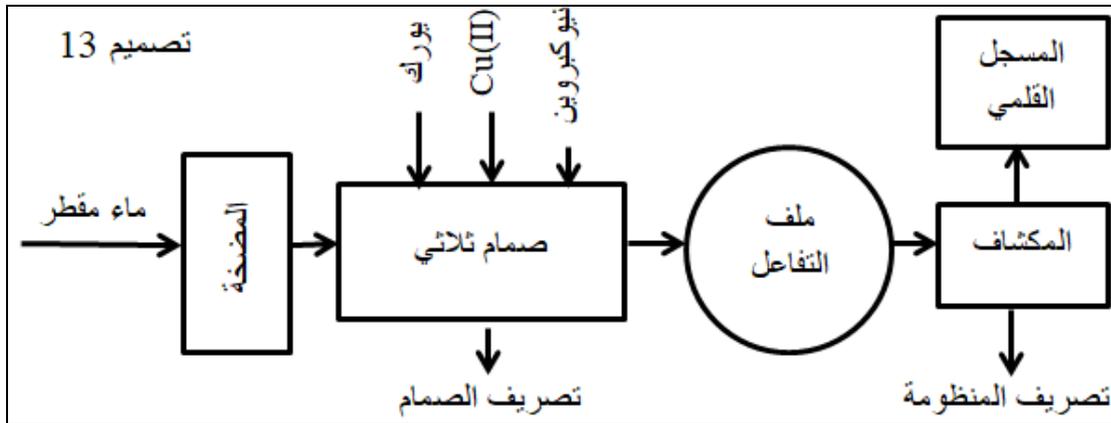
يُدرج التصميم 10 ضمن منظومات الحقن الجرياني العكسي وهو يتطلب حجوم عالية من نموذج النحاس(II) الذي يضخ كمحلول ناقل من المضخة التمعجية بينما التصميم 11 يتطلب ضخ مستمر لكاشف النيوكبروين المتخصص والذي يعتبر المادة الكيميائية الأعلى ثمناً من بين مكونات التفاعل الأخرى إما التصميم 12 فيتفادى الحجوم والكلفة العالية للمواد إذ يعتبر محلول حامض اليورك رخيص الثمن بصورة عامة ويوفر محيطاً اختزالياً جيداً للنحاس(II) ومن ثَمَّ تهيئة النحاس(I) للتفاعل أنياً مع كاشف النيوكبروين بملف التفاعل من جهة أخرى فالتصاميم 10-12 لا تتطلب غير استعمال ملف تفاعل واحد والذي يؤدي إلى خفض زمن تحليل النموذج الواحد ومن ثَمَّ عدد نماذج محللة أكثر في الساعة فضلاً عن ذلك فإن التأثير العكسي لعامل التثنت يقل في حالة استخدام الصمام الثنائي الوصلة بسبب تقليص عدد وأطوال المسارات بين ملفات التفاعل والصمامات الأحادية الوصلة التي تكون كبيرة في التصاميم 9-1. ومما سبق ذكره يعتبر التصميم 12 هو الأكثر تكاملاً لتقدير النحاس(II) بالحقن الجرياني ضمن تحويل رحيل وتداخل المناطق المتلاقية.





شكل (4-3) التصاميم 10-12 المقترحة لتقدير النحاس (II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمام ثنائي الوصلة بمسار واحد

يمكن تصميم منظومة حقن جرياني لتقدير النحاس (II) بتقنية رحيل وتداخل المناطق باستخدام صمام ثلاثي الوصلات لكل من النحاس (II) وكاشف النيوكبروين وحامض اليورك ويكون الماء المقطر محلولاً ناقلاً وكما في الشكل (3-5) وعلى الرغم من خفض إستهلاك كمية حامض اليورك في هذا التصميم إلا أنه يعمل على خفض القدرة الإختزالية للتفاعل ويزيد من التأثير العكسي لعامل التشتت بسبب إستخدام الماء المقطر كمحلول ناقل فتتخفض الإستجابة فضلاً على أن مزج ثلاثة مكونات يتطلب وقت أكبر ويقود إلى إستخدام ملفات تفاعل طويلة أو اللجوء الى تقنية توقف- جريان الحقن الجرياني فيسبب إنخفاضاً في عدد النماذج المحللة بالساعة.

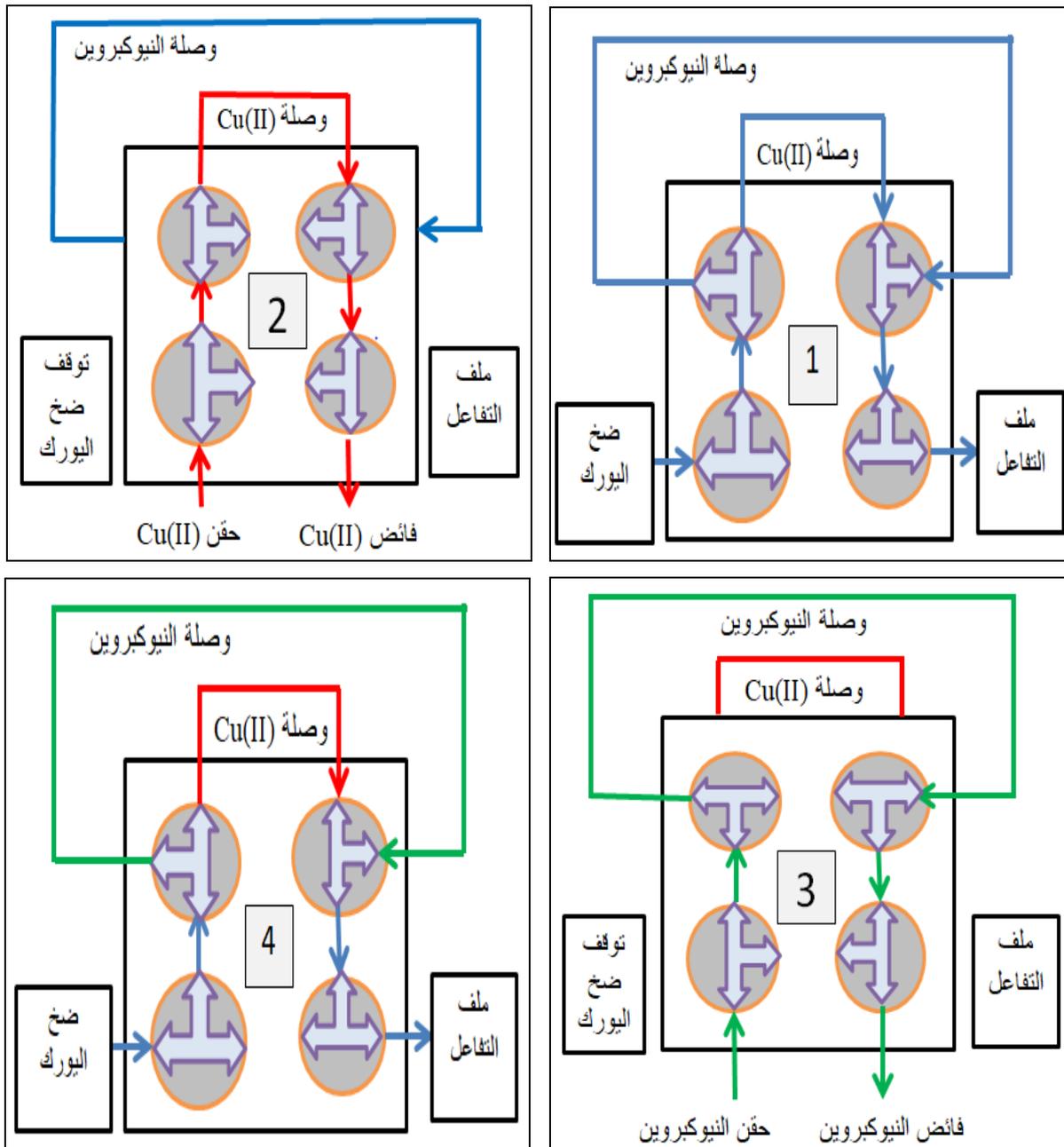


شكل (3-5) تصميم منظومة لتقدير النحاس (II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمام ثلاثي الوصلة

3-1-3- ميكانيكة عمل الصمام المحلي ثنائي الوصلات المستخدم لتقدير النحاس (II)

تتضمن الخطوة الأولى ضخ محلول حامض اليورك عبر المضخة التمعجية إلى كل أجزاء منظومة الحقن الجرياني خروجاً إلى تصريف المنظومة إذ يعمل كمحلول ناقل وكعامل مختزل ومحلول تصفير القراءة في الوقت نفسه. أما الخطوة الثانية فتتضمن إيقاف ضخ اليورك من المضخة وتحريك الصمامات الفرعية

الأربعة باتجاه يناسب حقن محلول النحاس(II) الى الوصلة المحددة له خروجاً إلى فائض حقن النحاس(II) . أما الخطوة الثالثة فتتضمن تحريك الصمامان الثانويان في الأعلى باتجاه يناسب حقن محلول كاشف النيوكبروين الى الوصلة المحددة له خروجاً إلى فائض حقن النيوكبروين. أما الخطوة الرابعة فتتضمن تحريك الصمامات الثانوية الأربعة إلى الوضع في الخطوة الأولى تم تشغيل المضخة ليعمل حامض اليورك على ترحيل محلول النحاس(II) ومحلول كاشف النيوكبروين وتداخلهما في ملف التفاعل الأنبوبي وكما في الشكل (3-6).



شكل (3-6) ميكانيكية عمل الصمام الثنائي الوصلة بالخطوات الأربعة

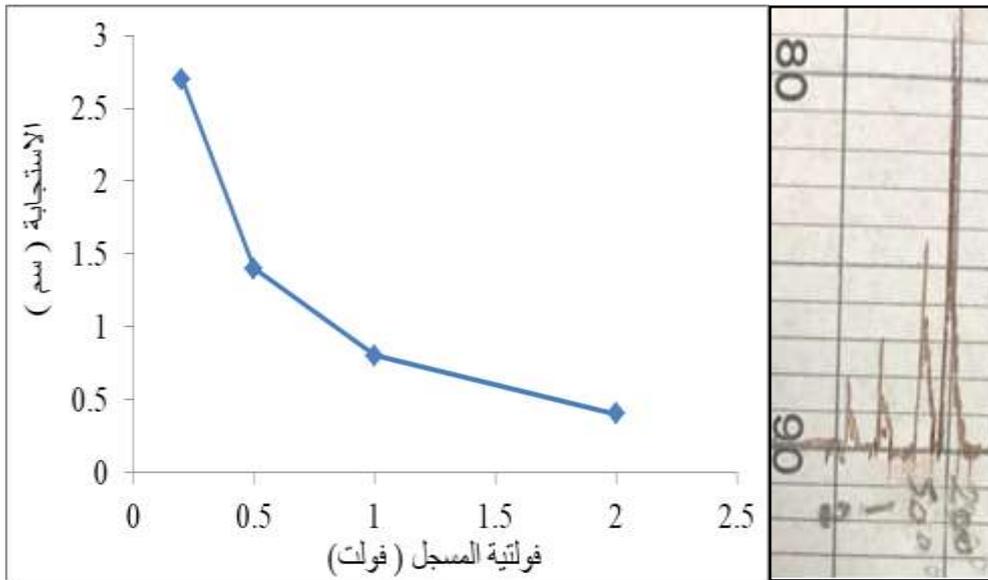
3-1-4- تحديد الظروف المثلى لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير النحاس (II)

3-1-4-1- إختيار فولتية المسجل لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

دُرس تأثير جهد المسجل على إرتفاع الإستجابة في حدود 0.2 - 2 فولت وعند تركيز 150 ملغم.لتر⁻¹ من حمض اليورك ذي دالة حامضية 10 كمحلول ناقل وكعامل مختزل للنحاس (II) في الوقت نفسه وبحجم 117.75 ميكرو لتر ذات التركيز 400 ملغم.لتر⁻¹ لكاشف النيوكوبروين ، وكان معدل الجريان 3.8 مل.دقيقة⁻¹ و طول ملف التفاعل 100 سم وحجم 47.1 ميكرو لتر بتركيز 15 ملغم.لتر⁻¹ من محلول نموذج النحاس (II). تبين النتائج في الجدول (1-3) والشكل (7-3) أن وضع المسجل القلمي عند فولتية منخفضة يعمل على زيادة التحسس بالتفاعل الكيميائي فحتى بالاتراكيز الواطئة ستظهر إشارتها كبيرة عند تثبيت فولتية المسجل القلمي عند 0.2 فولت .

جدول (1-3) تأثير فولتية المسجل على إرتفاع الإستجابة

الفولتية المسجل (فولت)	إرتفاع الإستجابة (سم)
2	0.4
1	0.8
0.5	1.4
0.2	2.7



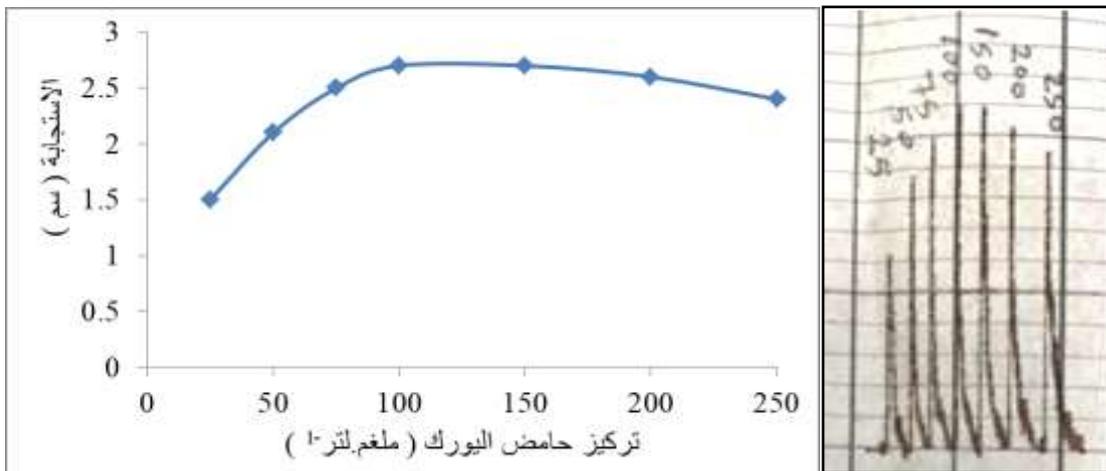
شكل (7-3) تأثير فولتية المسجل على إرتفاع الإستجابة

3-1-4-2- تأثير تركيز حامض اليورك لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

دُرس تأثير تركيز حامض اليورك في حدود 25 - 250 ملغم.لتر⁻¹ وكانت محاليل حامض اليورك عند دالة حامضية 10 و يبلغ حجم كاشف النيوكبروين 117.75 ميكرو لتر بتركيز 400 ملغم.لتر⁻¹ ومعدل جريان المضخة 3.8 مل.دقيقة⁻¹ و طول ملف التفاعل 100 سم وحجم 47.1 ميكرو لتر بتركيز 15 ملغم.لتر⁻¹ من محلول النحاس(II). تظهر النتائج في الجدول (2-3) أن زيادة تركيز حامض اليورك من 25 إلى 100 ملغم.لتر⁻¹ يعمل على زيادة إرتفاع الإستجابة وصولاً إلى 2.7 سم بسبب إختزال كل أيونات النحاس (II) ويعطي التركيز 150 ملغم.لتر⁻¹ لليورك الإرتفاع نفسه لإكتفاء الإختزال وكما في الشكل (3-8) وعلى الرغم من ذلك تم إعتداد 150 ملغم.لتر⁻¹ حتي يكون كافياً في حالات التراكيز الأعلى للنحاس(II).

جدول (2-3) تأثير تركيز حامض اليورك على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني

تركيز اليورك (ملغم.لتر ⁻¹)	إرتفاع الإستجابة (سم)
25	1.5
50	2.1
75	2.5
100	2.7
150	2.7
200	2.6
250	2.4



شكل (3-8) تأثير تركيز حامض اليورك على الإستجابة

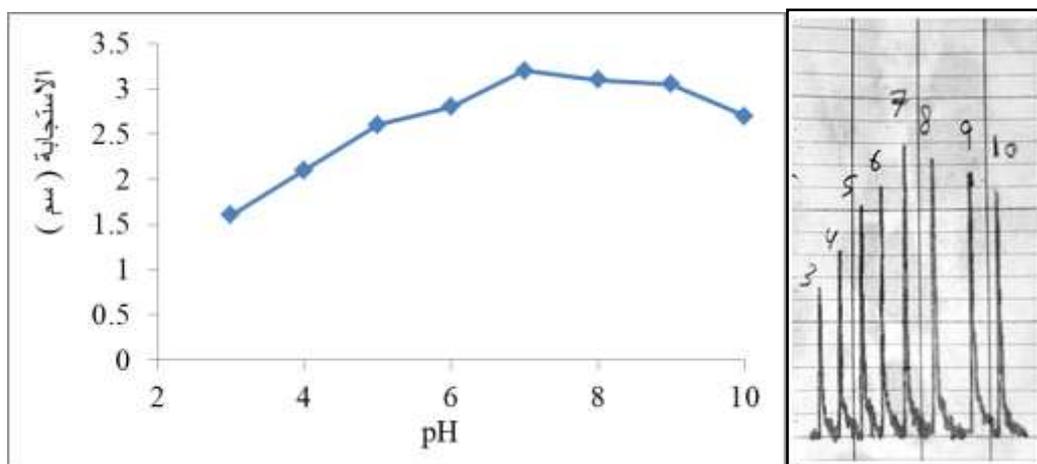
3-4-1-3- تأثير الدالة الحامضية للمحلول الناقل لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

حُدِّدَت الدالة الحامضية المثلى للتفاعل بين النحاس (II) والنيوكروبين ضمن حدود 3-10. ودرَسَ التأثير تحت تركيز حامض اليورك الأمثل 150 ملغم.لتر⁻¹ إذ تُعَدَّل الدالة الحامضية للمحلول الناقل حامض اليورك بإستخدام 0.1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك أو هيدروكسيد الصوديوم بينما كانت الظروف الأخرى 117.75 ميكرو لتر بتركيز 400 ملغم.لتر⁻¹ لكاشف النيوكبروين وسرعة جريان المضخة للمحلول الناقل 3.8 مل.دقيقة⁻¹ وطول ملف التفاعل 100 سم وحجم 47.1 ميكرو لتر بتركيز 15 ملغم.لتر⁻¹ من محلول نموذج النحاس (II) وكانت النتائج كما في الجدول (3-3).

جدول (3-3) تأثير الدالة الحامضية على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني

الإستجابة (سم)	pH
1.6	3
2.1	4
2.6	5
2.8	6
3.2	7
3.1	8
3.05	9
2.7	10

تبين النتائج أن المعقد يتكون ضمن المدى 3-10 وأن الدالة الحامضية المثلى 7 إذ يكون إرتفاع الإستجابة في أعلى قيمة عند 3.2 سم وكما في الشكل (3-9).



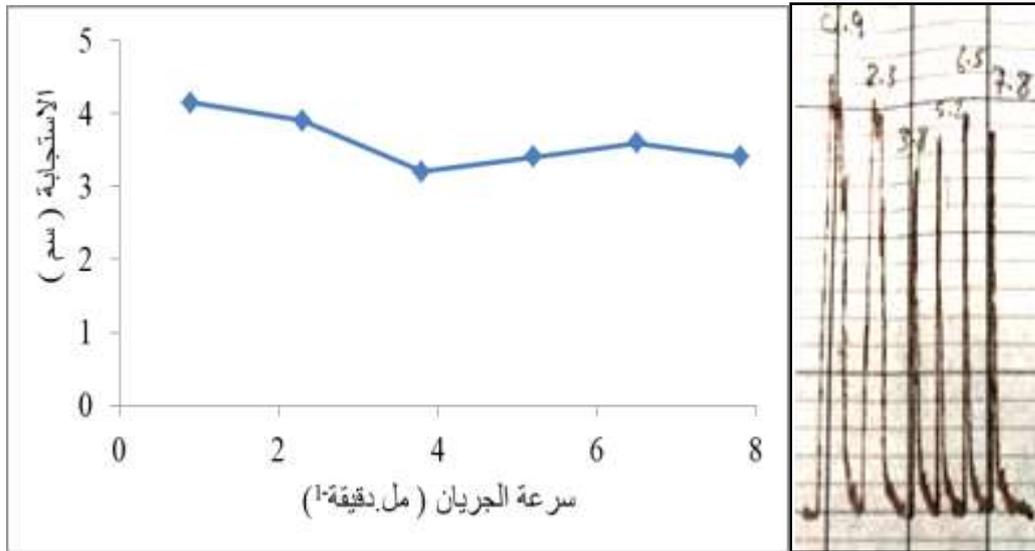
شكل (3-9) تأثير الدالة الحامضية على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

3-1-4-4- تأثير سرعة جريان لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

دُرِسَ تأثير سرعة جريان المحلول الناقل والمتمثل بحامض اليورك على إرتفاع الإستجابة ضمن المدى 0.9 - 7.8 مل.دقيقة⁻¹. وُحِدَّت سرعة الجريان المثلى تحت تركيز حمض اليورك 150 ملغم.لتر⁻¹ ودالة حامضية 7 وكانت ظروف التفاعل الأخرى 117.75 ميكرو لتر من 400 ملغم.لتر⁻¹ لكاشف نيوكبروين وطول ملف التفاعل 100 سم و 47.1 ميكرو لتر من 15 ملغم.لتر⁻¹ لمحلول نموذج النحاس (II). تُظهر النتائج في الجدول (3-4) أن السرعة الواطئة تعطي إستجابة عالية ولكن شكل القمة يكون عريض ومزدوجة بسبب أن السرعة البطيئة تسبب مزجاً غير جيد وتكون غير معتمدة ثم بعد السرعة 3.8 تبدأ الإستجابة بالزيادة بسبب المزج الجيد والقمة تكون حادة ومعتمدة ويظهر الشكل (3-10) أن سرعة الجريان المثلى تبلغ 6.5 مل.دقيقة⁻¹ عند إرتفاع الإستجابة 3.6 سم .

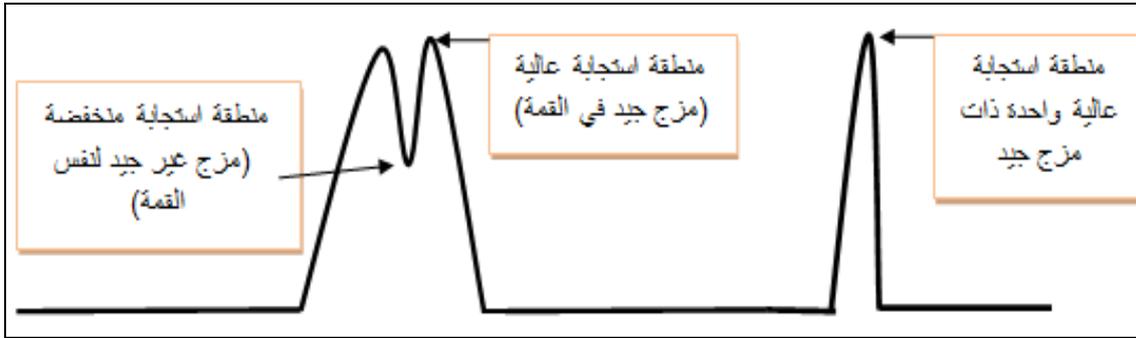
جدول (3-4) تأثير سرعة جريان المحلول الناقل على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

إرتفاع الإستجابة (سم)	سرعة الجريان (مل.دقيقة ⁻¹)
4.15	0.9
3.9	2.3
3.2	3.8
3.4	5.2
3.6	6.5
3.4	7.8



شكل (3-10) تأثير سرعة جريان المحلول الناقل على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

تتطابق النتائج التي حُصل عليها في تأثير سرعة الجريان على الإستجابة مع ما توصل اليه Kukoc⁽¹¹⁰⁾ وآخرون بأن الإستجابة تقل مع زيادة سرعة الجريان وتعمل على زيادة عدد النماذج المحللة بالساعة . من جهة أخرى بين Kraljević⁽³⁸⁾ وآخرون أن السرعة العليا تعطي قمم حادة منظمة وبتكرارية عالية على عكس السرعة الواطئة التي تسبب قمم مزدوجة وغير منتظمة . يمكن تفسير القمم الحادة والمزدوجة وفق تأثير عامل سرعة الجريان على أساس تكوين منطقة مزج واحدة أو أكثر لنفس القمة وكما في الشكل (3-11).



شكل (3-11) تفسير تأثير عامل سرعة الجريان في منطقة المزج للقمم الحادة والمشوة

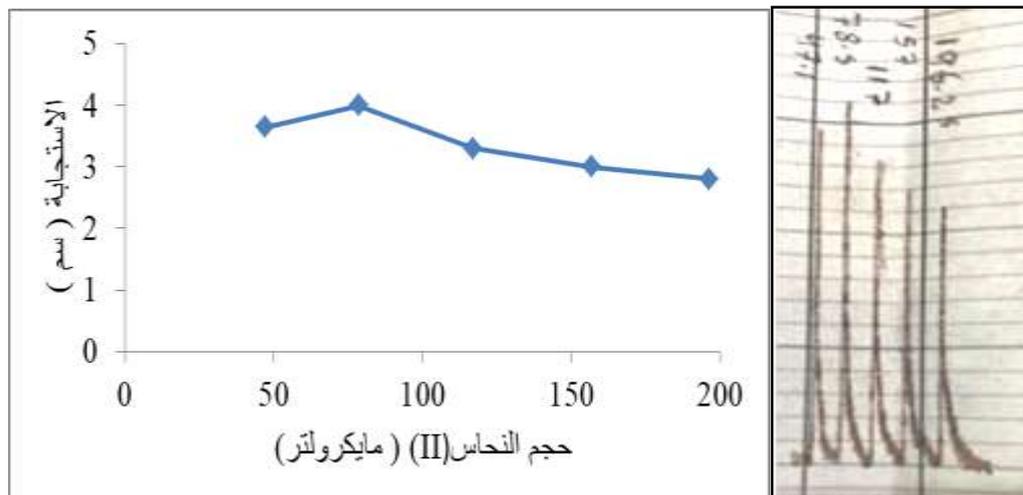
3-4-1-5- تأثير حجم نموذج النحاس (II) لمنظومة الحقن الجرياني

حُدّد حجم محلول نموذج النحاس (II) الأمثل بتغيير أطوال وصلة النموذج في صمام الحقن المحلي الصنع ضمن مدى 47.1 – 196.25 مايكرو لتر عند الظروف المثلى المتمثلة بتركيز 150 ملغم.لتر⁻¹ لحمض اليورك ودالة حامضية 7 للمحلول الناقل وبسرعة جريان 6.5 مل.دقيقة⁻¹ على حين كانت الظروف الأخرى هي 117.75 ميكرو لتر من 400 ملغم.لتر⁻¹ لكاشف نيوكبروين وطول ملف التفاعل 100 سم و15 ملغم.لتر⁻¹ لمحلول نموذج النحاس (II). تُظهر النتائج في الجدول (3-5) أن الإستجابة تقل بزيادة حجم النموذج وذلك بسبب أن الحجم العالية تسبب عملية تخفيف للنحاس ضمن حجم الكاشف والمحلول الناقل وحُدّد الحجم الأمثل للنحاس عند 78.5 مايكرو لتر باستجابة تبلغ 4 سم وبقمة حادة معتمدة كما في الشكل (3-12) .

جدول (3-5) تأثير حجم النحاس (II) على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني

حجم النحاس (مايكرو لتر)	الإستجابة (سم)
47.1	3.65
78.5	4.0
117.75	3.3
157	3.0
196.25	2.8

تتوافق النتائج مع Zhang⁽¹³⁴⁾ وآخرين عند تقدير نموذج دوائي إذ وجد أن زيادة حجم النموذج تسبب زيادة في الإستجابة ثم يحصل ثبوت نسبي وبعدها يسبب عامل التخفيف في إنخفاض الإستجابة. وتتوافق مع نتائج Belal⁽¹³⁵⁾ وآخرين في أثناء دراسة تأثير حجم النموذج عند تقدير Chlorpromazine في المستحضرات الصيدلانية بتقنية الحقن الجرياني العكسي إذ أن الإستجابة تقل عند إستخدام حجم 200 مايكرو لتر.



شكل (12-3) تأثير حجم النحاس (II) على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني

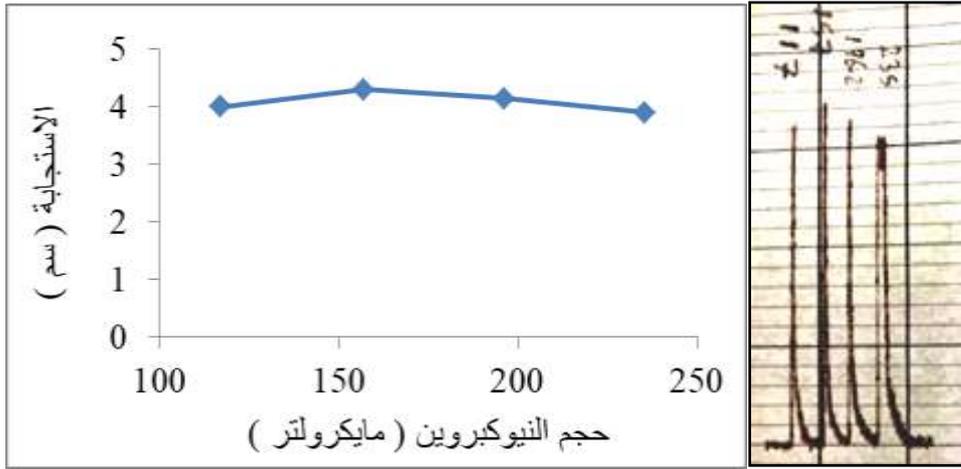
3-1-4-6- تأثير حجم كاشف النيوكبروين لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

دُرِسَ تأثير حجم كاشف النيوكبروين على الإستجابة ضمن المدى 117.75-235.5 ميكرو لتر في الظروف المثلى المتمثلة بتركيز 150 ملغم. لتر⁻¹ لحامض اليورك ودالة حامضية 7 لمحلول الناقل وسرعة جريان 6.5 مل. دقيقة⁻¹ وحجم 78.5 مايكرو لتر بتركيز 15 ملغم. لتر⁻¹ لمحلول نموذج النحاس (II) على حين كانت الظروف الأخرى 400 ملغم. لتر⁻¹ لتركيز كاشف النيوكبروين وملف التفاعل بطول 100 سم وكانت النتائج كما في الجدول (6-3).

جدول (6-3) تأثير حجم كاشف النيوكبروين على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني

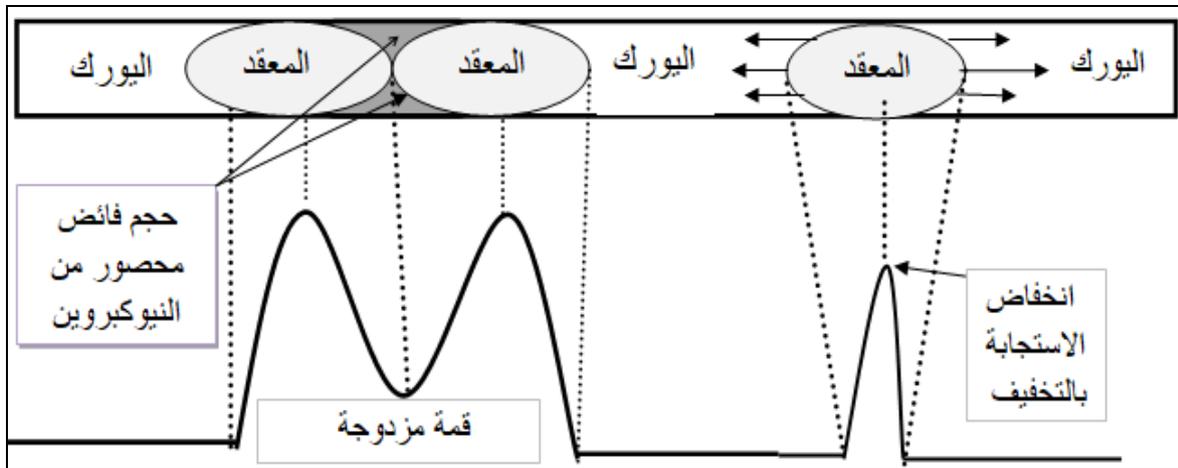
حجم النيوكبروين (مايكرو لتر)	الإستجابة (سم)
117.75	4.0
157	4.3
196.25	4.15
235.5	3.9

لوحظ زيادة الإستجابة من 4 الى 4.3 سم عند زيادة حجم الكاشف من 117.75 الى 157 مايكرو لتر وهذا يدل على أن حجم 117.75 مايكرو لتر غير كافي للحصول على التفاعل التام مسبباً ناتجاً باستجابة قليلة وكمية فائضة غير متفاعلة من النحاس (II) من جهة أخرى تعمل الزيادة في حجم الكاشف فوق 157 مايكرو لتر على نقصان الإستجابة لتصل الى 3.9 سم والذي يُعزى إلى عامل التخفيف عند الحجوم العالية إذ ينتشر ناتج التفاعل على الحجم الكبير الفائض للكاشف لذا أُختيرَ حجم أمثل 157 مايكرو لتر لكاشف النيوكبروين عند أعلى إستجابة 4.3 سم وكما يظهر في الشكل (3-13).



شكل (3-13) تأثير حجم كاشف النيوكبروين على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني

إن حجم النيوكبروين 235.5 مايكرو لتر يسبب ظهور القمة المزدوجة إضافة الى تأثير الإنخفاض في الإستجابة بفعل التخفيف و يعزى سببها إلى إنحصار الحجم الفائض من النيوكبروين بين منطقتين من مناطق تكون المعقد وكما في الشكل (3-14). تتشابه نتائج الدراسة مع ما توصل إليه Klamtet⁽³³⁾ عند دراسة تأثير حجم الكاشف والنموذج قيد دراسته إذ لاحظ أولاً زيادة الإستجابة بزيادة حجم الكاشف ثم يحصل إنخفاضاً قليلاً في الإستجابة عند الحجوم الكبيرة مع تكوين قمم مزدوجة.



شكل (3-14) التخفيف والقمة المزدوجة بتأثير الحجم الفائض للنيوكبروين أو النحاس (II)

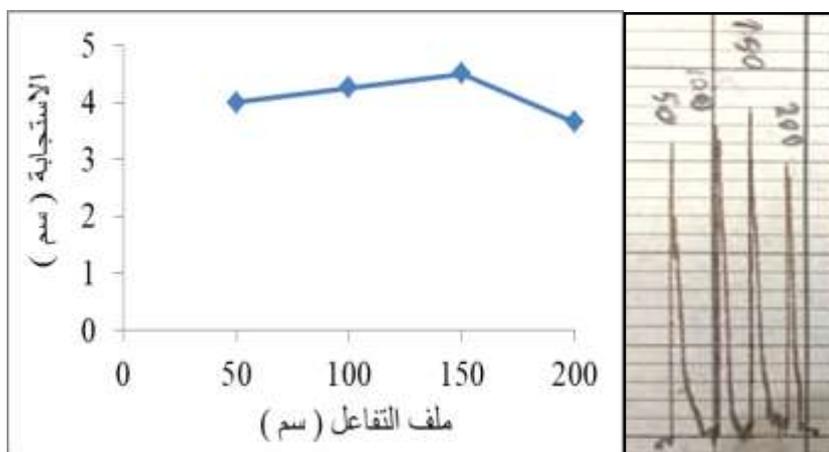
3-1-4-7- تأثير طول ملف التفاعل لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

وُجِدَ ملف التفاعل الأمثل للتفاعل بين كاشف النيوكبروين والنحاس (II) إذ أُخِذَت ملفات تفاعل بأطوال 50 و 100 و 150 و 200 سم تحت الظروف المثلى والتي كانت تركيز 150 ملغم.لتر⁻¹ لحمض اليورك ودالة حامضية 7 لمحلول الناقل وسرعة جريان 6.5 مل.دقيقة⁻¹ وحجم 78.5 مايكرو لتر بتركيز 15 ملغم.لتر⁻¹ لمحلول نموذج النحاس (II) وحجم 157 مايكرو لتر لكاشف النيوكبروين ذو التركيز 400 ملغم.لتر⁻¹ وكانت النتائج كما في الجدول (3-7). تتوافق نتائج تأثير طول ملف التفاعل مع نتائج Kraljevic⁽³⁸⁾ وآخرين عند تقدير Acetylcysteine بالتفاعل مع معقد النحاس (II)-نيوكبروين إذ وجد أن الإستجابة تزداد بزيادة طول ملف التفاعل ثم تنخفض عند الأطوال العالية بفعل عملية التشتت.

جدول (3-7) تأثير طول ملف التفاعل على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

طول ملف التفاعل (سم)	الإستجابة (سم)
50	4.00
100	4.25
150	4.50
200	3.65

يتضح من النتائج أن زيادة طول ملف التفاعل من 50 الى 150 سم تعمل على زيادة الإستجابة وذلك بسبب توفيرها مزجاً جيداً وإعطاء منطقة تشتت مثالية لمواد التفاعل بينما ملف التفاعل الأطول 200 سم يظهر تأثير عكسي إذ تنخفض الإستجابة بسبب عامل التخفيف إلى 3.65 سم . حُيِدَ 150 سم كملف تفاعل أمثل عند إرتفاع قمة 4.5 سم وكما يظهر في الشكل (3-15)



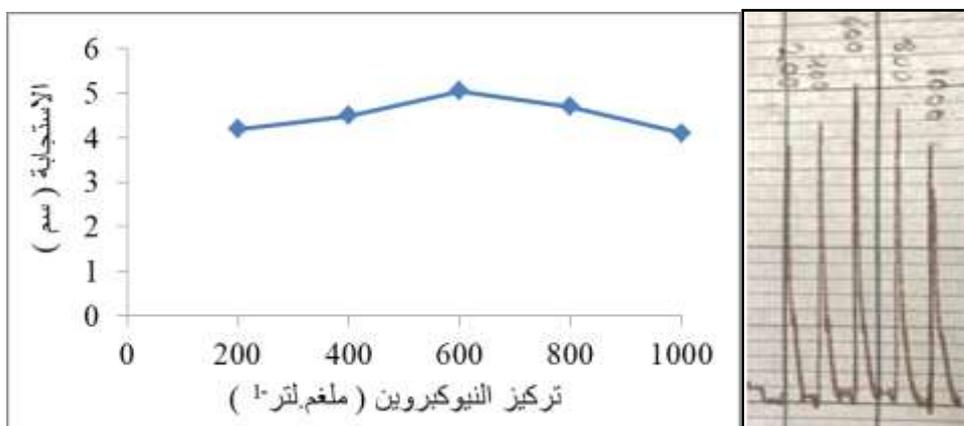
شكل (3-15) تأثير ملف التفاعل على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

8-4-1-3- تأثير تركيز كاشف النيوكبروين لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

دُرس تأثير تركيز كاشف نيوكبروين على الإستجابة ضمن مدى 200-1000 ملغم.لتر⁻¹ وفي الظروف المثلى المتمثلة بتركيز 150 ملغم.لتر⁻¹ لحامض اليورك ودالة حامضية 7 للمحلول الناقل وبسرعة جريان 6.5 مل.دقيقة⁻¹ وحجم 78.5 مايكرو لتر بتركيز 15 ملغم.لتر⁻¹ لمحلول نموذج النحاس (II) وحجم 157 مايكرو لتر لكاشف النيوكبروين وطول ملف التفاعل 150 وكانت النتائج كما في الجدول (3-8). وُجد أن زيادة تركيز الكاشف من 200 الى 600 ملغم.لتر⁻¹ تعمل على زيادة الإستجابة لتصل الى 5.05 سم كما لوحظ أن التراكيز العالية تسبب إنخفاض في الإستجابة تم الاعتماد على 600 ملغم.لتر⁻¹ كأفضل تركيز يعطي أعلى إستجابة للتفاعل بين النحاس (II) والكاشف وكما في الشكل (3-16). تتوافق هذا الدراسة مع نتائج Bahgat و Abdel-Monem⁽¹¹²⁾ عند تقدير Methyldopa و Etilefrine في المواد الصيدلانية اعتماداً على تفاعلها مع معقد النحاس (II)-نيوكبروين إذ أن زيادة تركيز الكاشف تزيد الإستجابة ثم تنخفض عند التراكيز العالية للكاشف بسبب تداخله مع النحاس (II) والذي يعتبر منافساً للنحاس (I).

جدول (3-8) تأثير تركيز النيوكبروين على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

تركيز النيوكبروين (ملغم.لتر ⁻¹)	الإستجابة (سم)
200	4.2
400	4.5
600	5.05
800	4.7
1000	4.1



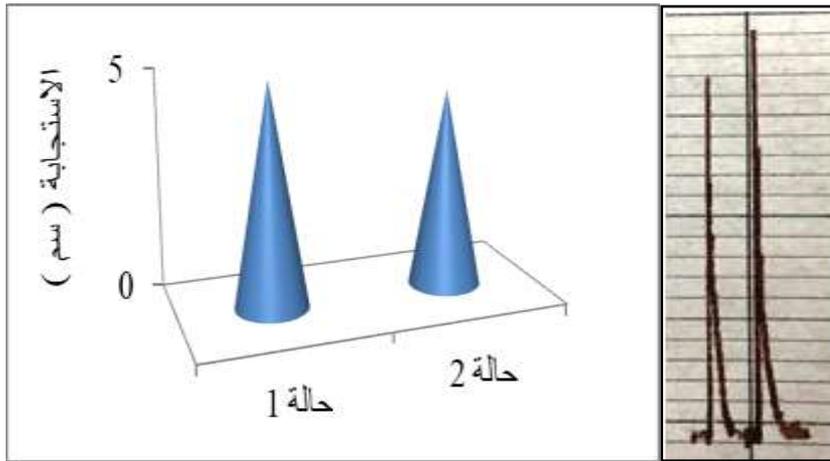
شكل (3-16) تأثير تركيز كاشف النيوكبروين على الإستجابة لمنظومة الحقن الجرياني للنحاس (II)

3-1-4-9- تأثير تبادل مواقع تحميل الكاشف والعينة لمنظومة النحاس (II)

دُرِسَ تأثير إستبدال موقع حقن محلول عينة النحاس (II) ومحلول كاشف نيوكبروين في الصمام بحالتين تحت الظروف المثلى السابقة. ففي الحالة الأولى تم حقن محلول عينة النحاس (II) في الوصلة 1 و حقن محلول حجم كاشف النيوكبروين في الوصلة 2 أما في الحالة الثانية فحقن محلول كاشف النيوكبروين في الوصلة 1 و حقن محلول عينة النحاس (II) في الوصلة 2 وكانت النتائج كما في الجدول (9-3). يظهر الشكل (17-3) أن أعلى إستجابة 5 سم في الحالة الأولى التي فيها النحاس (II) في الوصلة 1 والكاشف النيوكبروين في الوصلة 2 كأفضل مواقع حقن .

جدول (9-3) تأثير تبديل مواقع حقن النحاس (II) والنيوكبروين في وصلات الصمام لمنظومة الحقن الجرياني

الإستجابة (سم)	الحالة
5	حالة 1
4.5	حالة 2



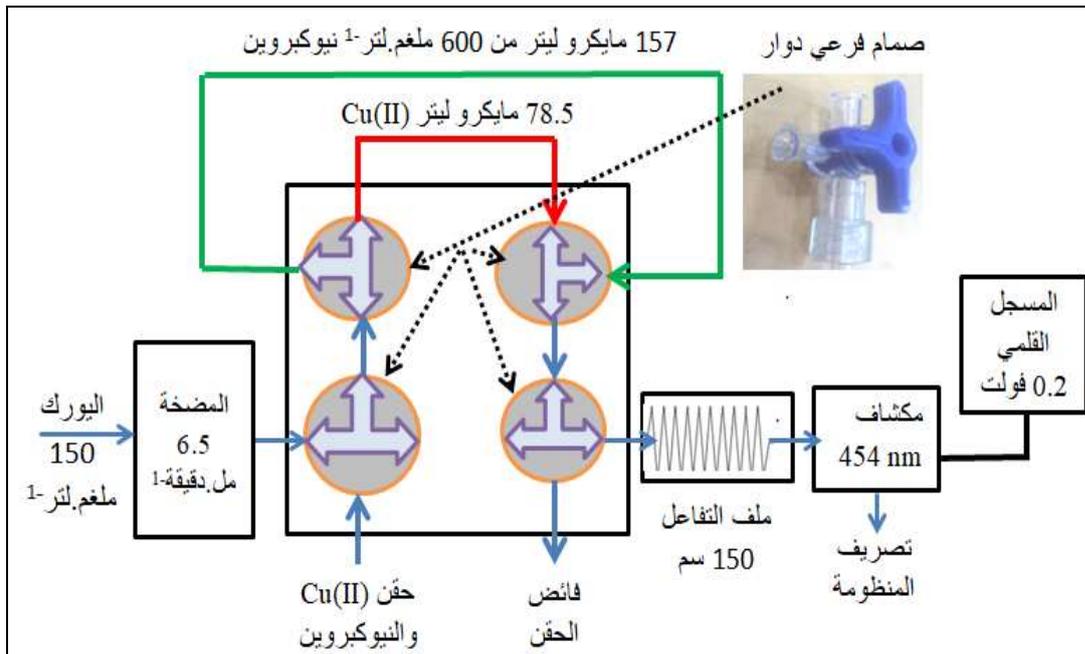
شكل (17-3) تأثير مواقع حقن محلول النحاس (II) والنيوكبروين بوصلات الصمام لمنظومة الحقن الجرياني

يوضح الجدول (10-3) ملخص بمديات ظروف المنظومة المصممة لتقدير النحاس (II) بطريقة الحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق بإستخدام صمام محلي الصنع ذو وصلتين أحدهما للنحاس (II) والثانية لكاشف النيوكبروين فيما يكون حامض اليورك تياراً ناقلاً من المضخة ويعمل كعامل مختزل في الوقت نفسه.

جدول (10-3) الظروف المدروسة لمنظومة تقدير النحاس(II) بالحقن الجرياني

العامل المدروس	وحدة القياس	مدى الدراسة	القيمة المثلى
تركيز حامض اليورك	ملغم.لتر ⁻¹	250 - 25	150
الدالة الحامضية للمحلول الناقل	-	10 - 3	7
سرعة الجريان	مل.دقيقة ⁻¹	7.8 - 0.9	6.5
حجم نموذج النحاس(II)	مايكرو لتر	196.25 - 47.1	78.5
حجم كاشف النيوكبروين	مايكرو لتر	235.5 - 117.75	157
طول ملف التفاعل	سم	200 - 50	150
تركيز كاشف النيوكبروين	ملغم.لتر ⁻¹	1000 - 200	600

وفق الظروف المثلى فإن منظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير النحاس(II) بتقنية رحيل وتداخل المناطق توضح كما في الشكل (3-18) إذ يضخ محلول حامض اليورك بتركيز 150 ملغم.لتر⁻¹ وبدالة حامضية 7 من المضخة التمعجية وبسرعة جريان 6.5 مل.دقيقة⁻¹ فيما يُحقن 78.5 مايكرو لتر من نموذج النحاس(II) وحقن 157 مايكرو لتر بتركيز 600 ملغم.لتر⁻¹ من كاشف النيوكبروين من خلال الصمام الثنائي الوصلة وتتم عملية المزج والتفاعلات وتكوين المعقد عند ملف التفاعل ذات الطول 150 سم ذهاباً إلى خلية الجريان والتحسس بالمكشاف عند طول موجي 454 نانومتر انتهاءً الى تسجيل الإستجابة بالمسجل القلمي على هيئة قمة عند 0.2 فولت.



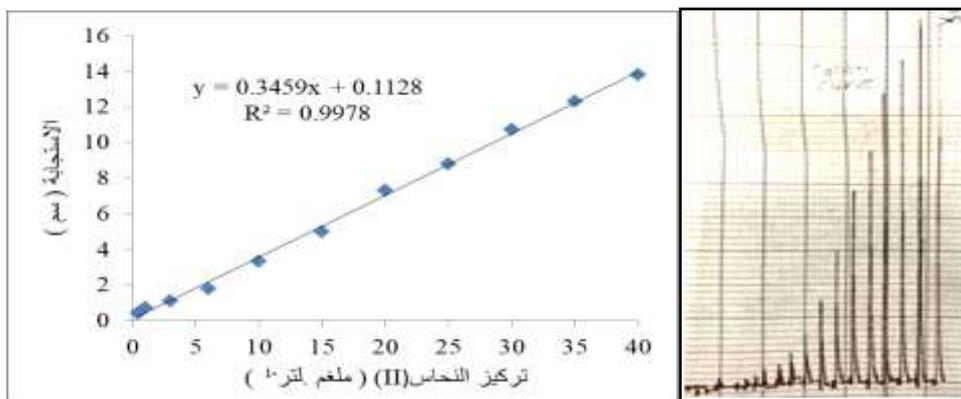
شكل (3-18) مخطط منظومة تقدير النحاس(II) بالحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق تحت الظروف المثلى

3-1-4-10- منحني المعايرة للنحاس (II) بمنظومة الحقن الجرياني

حُدِّدَ منحني المعايرة للنحاس (II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق في الظروف المثلى المتمثلة بتركيز 150 ملغم.لتر⁻¹ لحامض اليورك ودالة حامضية 7 للمحلول الناقل وبسرعة جريان 6.5 مل.دقيقة⁻¹ وحجم 78.5 مايكرو لتر لمحلول نموذج النحاس (II) وحجم 157 مايكرو لتر لكاشف النيوكبروين بتركيز 600 ملغم.لتر⁻¹ وطول ملف التفاعل 150 سم وكانت النتائج ومعطيات منحني المعايرة كما في الجدول (11-3) والشكل (19-3)

الجدول (11-3) منحني المعايرة ومعطياته لتقدير النحاس (II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق

معطيات منحني المعايرة		منحني المعايرة	
المقدار	العامل	الإستجابة (سم)	تركيز النحاس (II) (ملغم.لتر ⁻¹)
40-0.4	مدى التركيز (ملغم.لتر ⁻¹)	0.4	0.4
1.66×10^5	معامل الإمتصاص المولاري (لتر.مول ⁻¹ .سم ⁻¹)	0.5	0.6
0.0028	حساسية ساندل (مايكو غرام. سم ⁻²)	0.7	1
0.3574	حد الكشف (ملغم.لتر ⁻¹)	1.1	3
1.0831	الحد الكمي (ملغم.لتر ⁻¹)	1.8	6
$y=0.3459x+0.1128$	معادلة محني المعايرة	3.3	10
0.1128	القطع	5	15
0.3459	الميل (الحساسية)	7.3	20
0.0374	الإنحراف القياسي SD (n=7)	8.8	25
1.14 %	معدل الإنحراف القياسي النسبي RSD	10.7	30
0.9978	معامل الارتباط r^2	12.3	35
		13.8	40



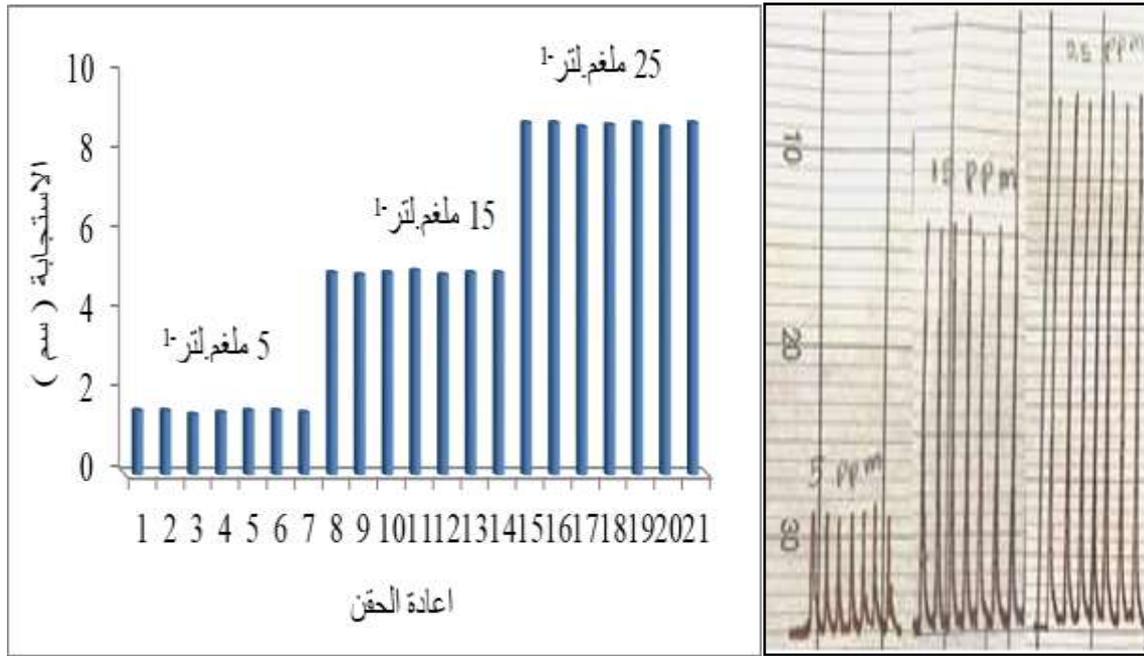
شكل (19-3) منحنى المعايرة لتقدير النحاس(II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق

3-1-4-11- التكرارية لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير النحاس(II)

حُدِّت التكرارية من خلال إعادة حقن نموذج النحاس(II) سبعة مرات لغرض تحديد دقة القياس وكفاءة منظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير النحاس(II) بتقنية رحيل وتداخل المناطق. لثلاثة تراكيز مختلفة للنحاس(II) (5 , 15 , 25 ملغم.لتر⁻¹) ضمن مدى القياس لمنحنى المعايرة وتحت الظروف المثلثة أُعيد الحقن سبع مرات وكانت النتائج كما في الجدول (3-12) والشكل (3-20) إذ تبين قيم الانحراف القياسي ومعدل الانحراف القياسي النسبي كفاءة ودقة المنظومة المصممة لتقدير النحاس(II) بتقنية رحيل وتداخل المناطق .

جدول (3-12) تكرارية الحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق للنحاس(II)

25	15	5	تركيز النحاس(II) (ملغم.لتر ⁻¹)
8.8	5.05	1.6	الإستجابة (سم)
8.8	5.0	1.6	
8.7	5.05	1.5	
8.75	5.1	1.55	
8.8	5.0	1.6	
8.7	5.05	1.6	
8.8	5.05	1.55	
8.764	5.042	1.571	
0.0440	0.0319	0.0364	الانحراف القياسي
0.5023	0.6334	2.3177	معدل الانحراف القياسي النسبي



شكل (3-20) تكرارية الحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق للنحاس (II)

3-4-1-12- الحجم الميت لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير النحاس (II)

حُدِد الحجم الميت بتجربتي حقن تتضمن الخطوة الأولى تحميل الماء المقطر بدلاً من محلول عينة النحاس (II) على حين أن الخطوة الثانية تحميل الماء المقطر بدلاً من محلول كاشف النيوكبروين في الوصلات الخاصة بهما. في هاتين التجربتين لم تظهر أي إستجابة وعندما تم حقن محلول النحاس (II) ومحلول كاشف النيوكبروين في وصلاتهما تظهر إستجابة. كان المحلول الناقل في كلتا التجربتين 150 ملغم/لتر⁻¹ من حامض اليورك في ظل الظروف المثلى.

تبين هذه الدراسة عدم بقاء حجم من محلول النحاس (II) و محلول كاشف النيوكبروين في وصلاتهما قبل إجراء التحليل التالي. لذلك فالصمام المحلي الصنع يعمل بحجم ميت صفر وهذا يشير إلى أن صمام منظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير النحاس (II) بتقنية رحيل وتداخل المناطق يعمل بكفاءة عالية. صمامات أخرى محلية الصنع بإبعاد وحجوم مختلفة تم تشكيلها لتعمل بحجم ميت صفر إذ تمكن Ali و Karim⁽¹³⁶⁾ من تصنيع صمام محلي بوصلتين لتقدير الكاديوم (II) باستخدام كاشف Dithiozone بتقنية الحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق يعمل بحجم ميت صفر.

13-4-1-3- معامل التثنت (D) لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير النحاس(II)

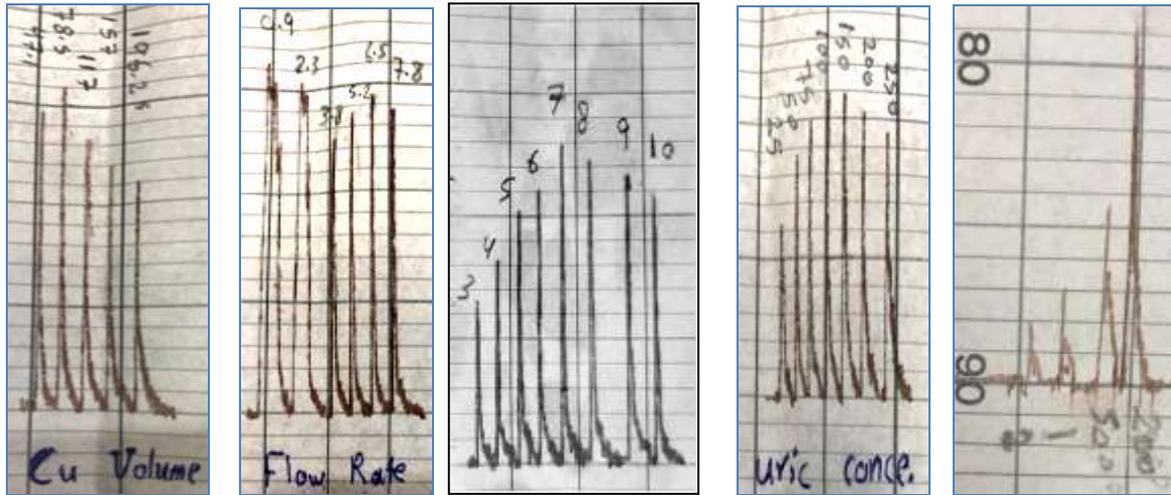
في الظروف المثلى تم إجراء قياسين لتحديد معامل التثنت. تضمن القياس الأول خلط مكونات التفاعل في دورق خارج منظومة الحقن الجرياني مع الحفاظ على نسبة حجوم عند (نحاس(II) 1:2 كاشف نيوكبروين) ثم تمت إضافة 15 مل من 150 ملغم.لتر⁻¹ من حامض اليورك لتحضير كمية مناسبة من المحلول وتحميله من المضخة لتسجيل الإستجابة H^0 على حين تضمن القياس الثاني حقن مكونات التفاعل في وصلاتهما المحددة في الصمام والمحلول الناقل 150 ملغم.لتر⁻¹ حامض اليورك لتسجيل الإستجابة H_{max} . تم حساب معامل التثنت (D) بقسمة H^0 على H_{max} ⁽³⁰⁾. كانت قيم معامل التثنت لثلاثة تراكيز 5, 15, 25 ملغم.لتر⁻¹ تقع ضمن مدى القياس لمنحني المعايرة للنحاس (II) 1.80, 1.62, 1.31 على التوالي إذ يلاحظ إنخفاض في قيم معامل التثنت بزيادة التركيز وكما في الجدول (13-3).

جدول (13-3) معامل التثنت للنحاس(II) لمنظومة الحقن الجرياني

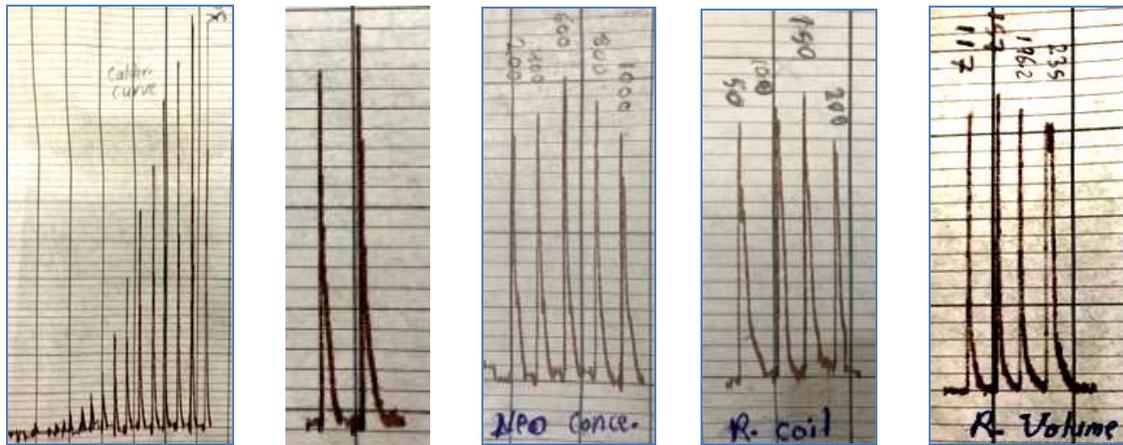
تركيز النحاس (II) (ملغم.لتر ⁻¹)	5	15	25
الإستجابة (سم) H^0	2.70	8.30	11.60
الإستجابة (سم) H_{max}	1.50	5.10	8.80
معامل التثنت	1.80	1.62	1.31

العديد من منظومات الحقن الجرياني التي تُربط بمكشاف المنطقة المرئية وال فوق بنفسجية وبإستعمال صمامات محلية الصنع كانت نتائج قيم معامل التثنت يقع ضمن 1-3, فقد وجد Hammed⁽¹³⁷⁾ عند تقدير مبيد Trifluralin بتقنية الحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق عند طول موجي 380 نانومتر وبإستعمال صمام أحادي الوصلة أن قيمة معامل التثنت تبلغ 1.33. ووجد Farhood⁽¹³⁸⁾ وآخرون أن مقدار عامل التثنت يبلغ 2.62 عند تقدير صبغة Aniline blue بالحقن الجرياني عند طول موجي 580 نانومتر وبإستعمال صمام محلي الصنع أحادي الوصلة. ووجد Farhood⁽¹³⁹⁾ وآخرون أن معامل التثنت يبلغ 1.68 عند تقدير الحديد(II) بكاشف الفينانثرولين عند طول موجي 510 نانومتر بتقنية الحقن الجرياني.

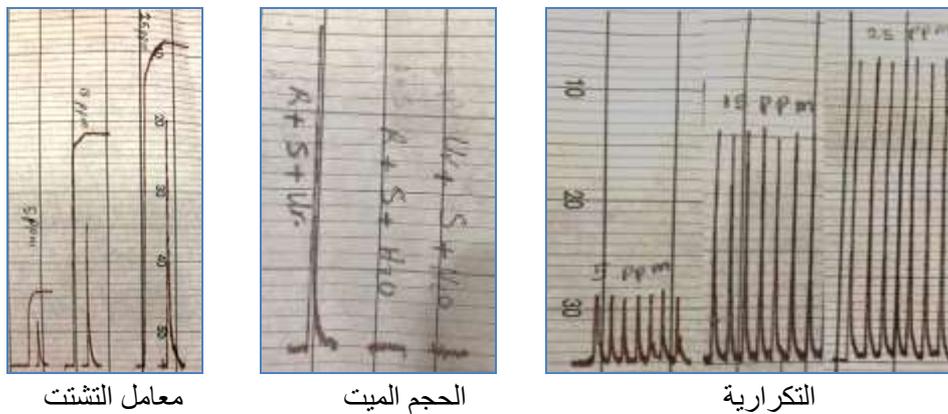
يبين الشكل (3-21) القيم الخام للمسجل القلمي لكافة القراءات عند تقدير النحاس(II) بتقنية الحقن الجرياني رحيل وتداخل والتي تتضمن تأثير الفولتية وتأثير تركيز اليورك و تأثير الدالة الحامضية و تأثير سرعة الجريان و تأثير حجم النحاس(II) و تأثير حجم النيوكبروين و تأثير ملف التفاعل و تأثير تركيز الكاشف و تبديل مواقع الحقن لنموذج النحاس(II) مع كاشف النيوكبروين و منحني المعايرة و التكرارية و الحجم الميت و معامل التثنت.



تأثير حجم النحاس (II) تأثير سرعة الجريان تأثير الدالة الحامضية تأثير تركيز اليورك تأثير الفولتية



منحني المعايرة تبادل مواقع الحقن تأثير تركيز الكاشف تأثير ملف التفاعل تأثير حجم النيوكبروين



شكل (3-21) القيم الخام للمسجل القلمي لمنظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير النحاس (II)

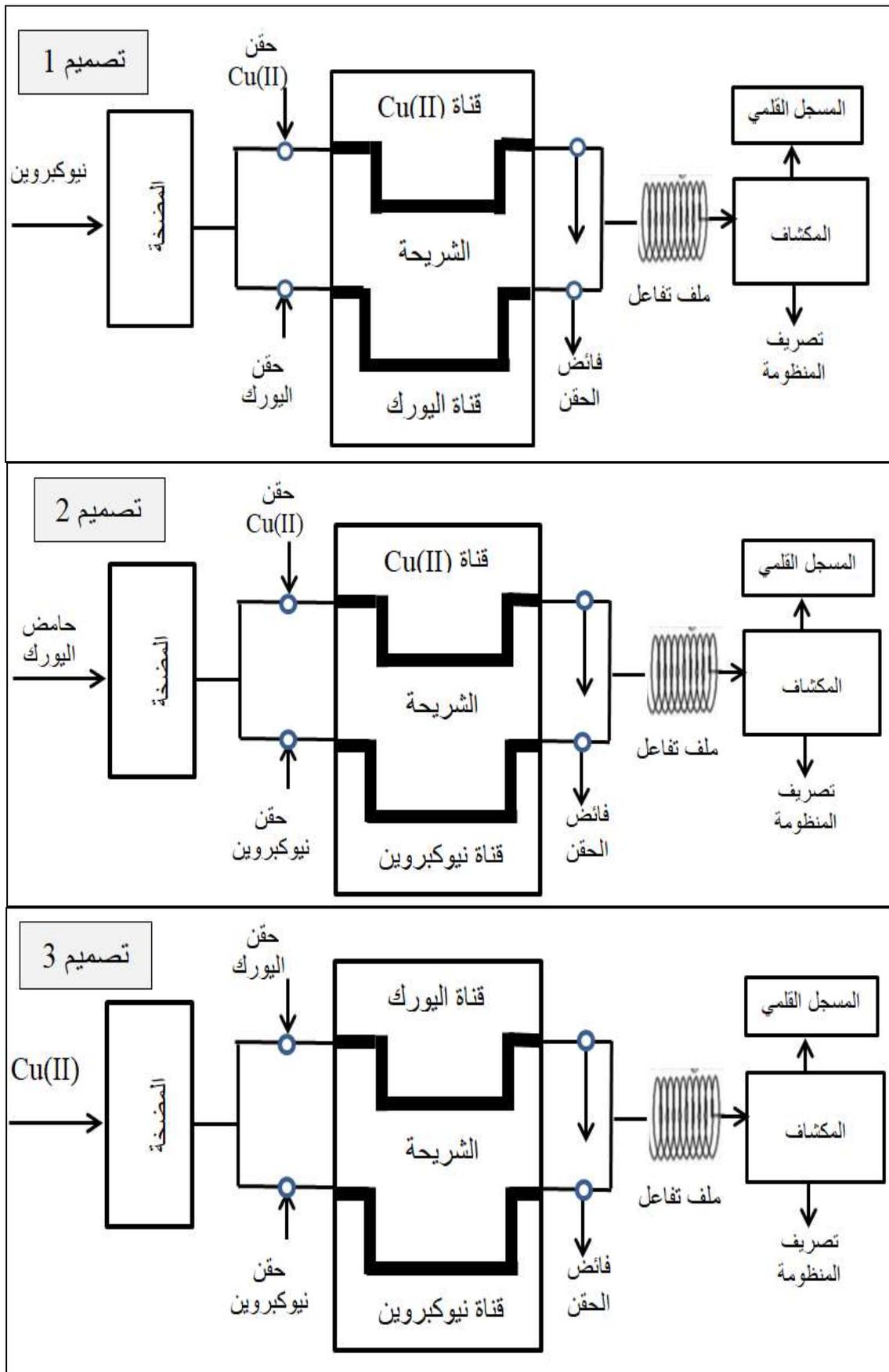
3-2- تقدير النحاس (II) بتقنية المايكروفلودك

3-2-1- التصميم المقترحة لمنظومة المايكروفلودك لتقدير النحاس (II)

كل التصميم المقترحة السابقة التي درست لتشكيل منظومة حقن جرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق يمكن إعتماها كمنظومات مايكروفلودك لتقدير النحاس (II) بعد إستبدال صمامات الحقن الجرياني بشرائح مايكروفلودك التي قد تكون أحادية أو ثنائية أو ثلاثية القناة. ولتجنب سياق التكرار نستعرض فقط التصميم المقترحة للشريحة ثنائية القناة التي صنعت محلياً لتقدير النحاس (II) بالمايكروفلودك .

إذ إن إستخدام شريحة ثنائية القناة في التصميم المبينه في الشكل (3-22) يسهم بتفادي الوجهه الاستهلاكية وزمن التحليل الكبير في حالة إستخدام شريحة احادية القناة. إن التصميم 1 يتطلب ضحاً مستمراً لكاشف النيوكبروين والذي يعتبر المادة الكيميائية الأعلى ثمناً من بين مكونات التفاعل الأخرى أما التصميم 2 فيتفادى الحجم والكلفة العالية للمواد إذ يعتبر محلول حامض اليورك رخيص الثمن بصورة عامة ويوفر محيطاً اختزالياً جيد للنحاس (II) وبالتالي تهيئة النحاس (I) للتفاعل مع كاشف النيوكبروين بملف التفاعل على حين ان التصميم 3 فهو من منظومات الحقن العكسي وهو يتطلب حجوم عالية من نموذج النحاس (II) الذي يضح كمحلول ناقل من المضخة التمعجية .

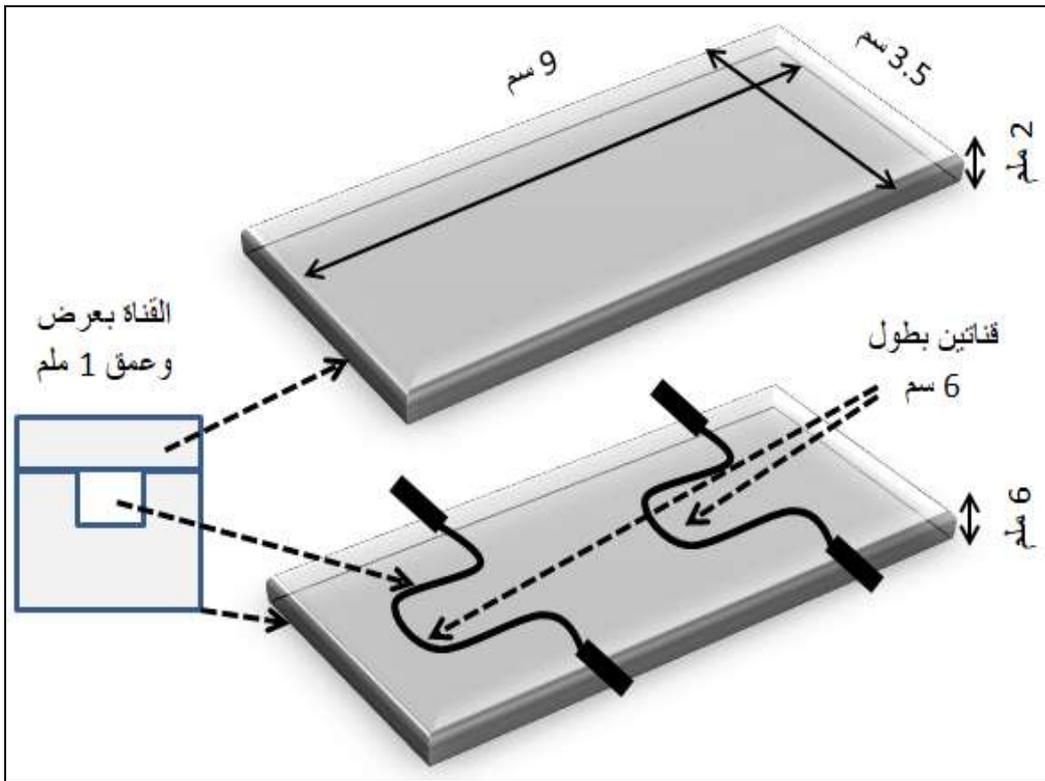
إن التصميم 1-3 لا تتطلب غير إستعمال ملف تفاعل واحد والذي يؤدي إلى خفض زمن تحليل النموذج الواحد ومن ثَمَّ عدد نماذج محللة أكثر في الساعة فضلاً عن ذلك فإن التأثير العكسي لعامل التثنت يقل في حالة إستخدام الشريحة ثنائية القناة بسبب تقليص عدد وأطوال المسارات بين ملفات التفاعل والشرائح المايكروية أحادية القناة التي تكون كبيرة في حالة تصنيعها وإستخدامها في التصميم . لذلك يعتبر التصميم 2 هو الأكثر تكاملاً لتقدير النحاس (II) بتقنية المايكروفلودك.



شكل (3-22) التصاميم 1-3 المقترحة لتقدير النحاس(II) بالمايكروفلودك وباستخدام شريحة ثنائية القناة بمسار واحد

3-2-2- تصنيع شريحة المايكروفلودك

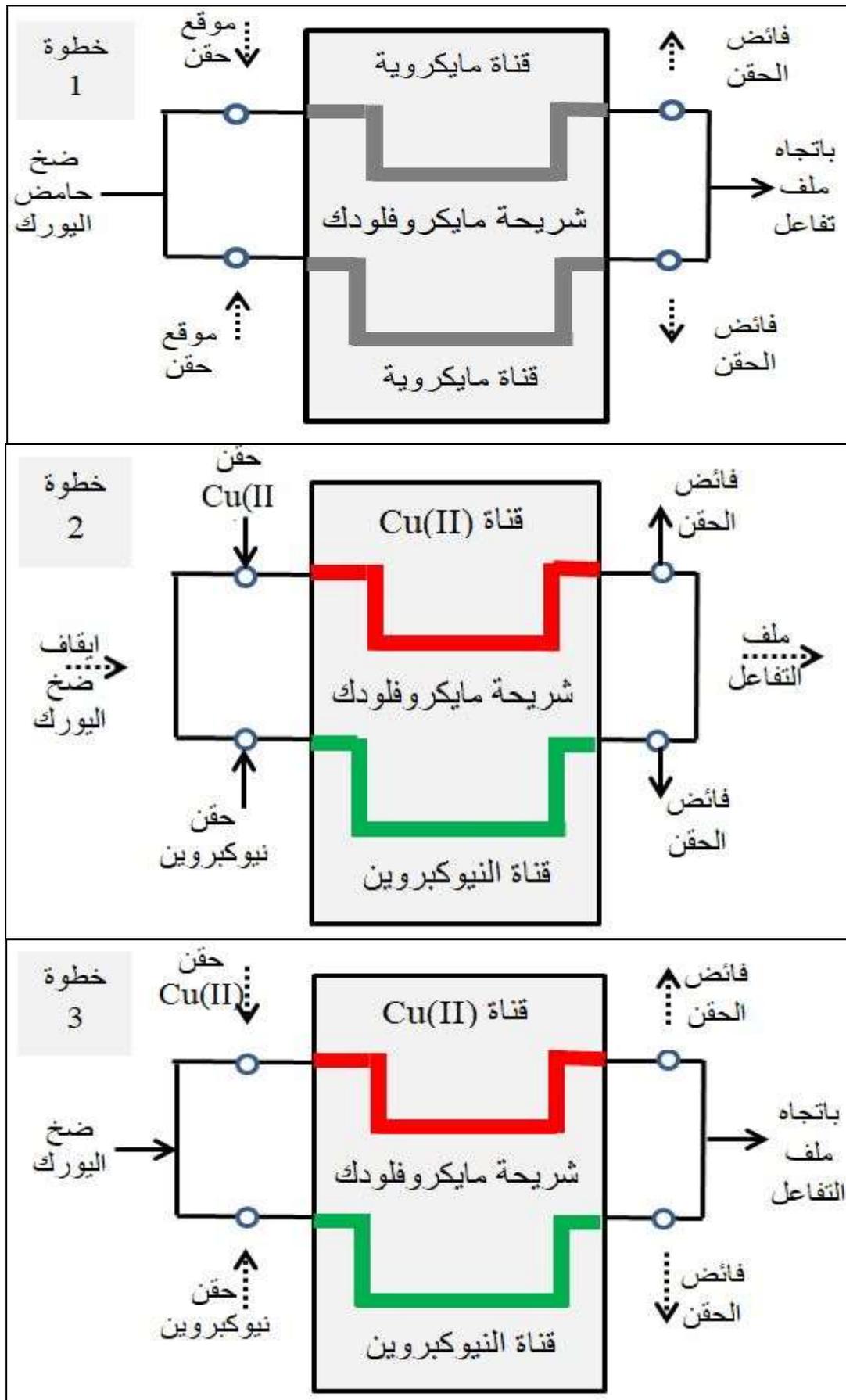
صُنعت شريحة مايكروفلودك ثنائية القناة بماكنة ليزر إذ يكون الحفر وفق برمجة أعدت بما يتلائم مع الأبعاد وعمق القنوات المطلوبة للشريحة. وأُستخدمت شريحتان من Poly acrylic acid بأبعاد 3.5 سم عرض و 9 سم طول إحداهما ذات سمك 2 ملم أُستخدمت كغطاء ولم يتم حفر قنوات عليها على حين أن الثانية ذات سمك 6 ملم حُفِرَ عليها قناتان بالليزر بطول 6 سم وعرض 1 ملم وبعمق 1 ملم ثم لصقت الشريحتان بمادة لاصقة وكُيسَتَا وكما في الشكل (3-23).



شكل (3-23) أبعاد شريحة المايكروفلودك

3-2-3- ميكانيكة عمل شريحة المايكروفلودك ثنائية القناة

تتضمن الخطوة الأولى ضخ محلول حامض اليورك عبر المضخة التمعجية إلى كل أجزاء منظومة المايكروفلودك خروجاً إلى تصريف المنظومة إذ يعمل الحامض كمحلول ناقل وكعامل مختزل ومحلول تصفير القراءة الوقت نفسه. أما الخطوة الثانية فتتضمن إيقاف ضخ اليورك من المضخة وحقن محلول النحاس (II) إلى قنواته المايكروية المحدد له خروجاً إلى فائض حقن النحاس (II) وحقن محلول كاشف النيوكبروين إلى قنواته المايكروية المحدد له خروجاً إلى فائض حقن النيوكبروين. أما الخطوة الثالثة فتتضمن إعادة تشغيل المضخة ليعمل حامض اليورك على ترحيل محلول النحاس (II) ومحلول كاشف النيوكبروين من قنوات الشريحة وتداخلهما في ملف التفاعل الأنوبي وكما في الشكل (3-24).



شكل (3-24) ميكانيكية عمل شريحة المايكروفلودك ثنائية القنوات بالخطوات الثلاث

3-2-4- تحديد الظروف المثلى لمنظومة المايكروفلودك لتقدير النحاس(II)

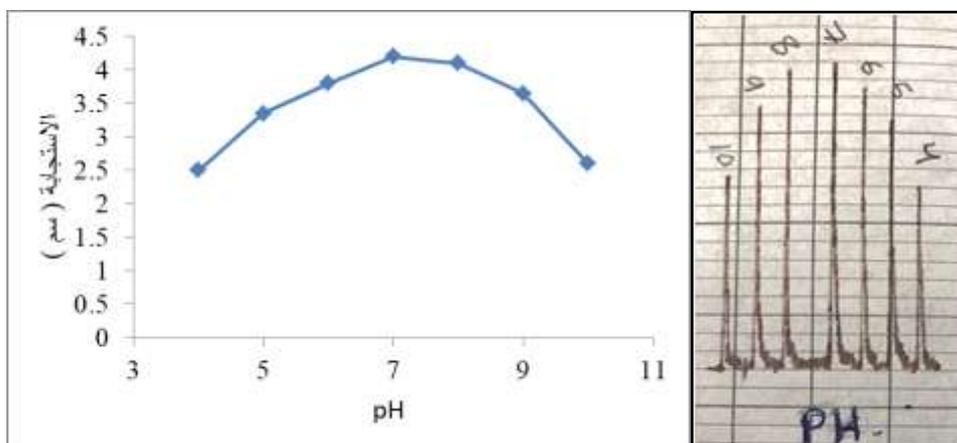
3-2-4-1- تأثير الدالة الحامضية لمنظومة المايكروفلودك للنحاس(II)

دُرِسَ تأثير الدالة الحامضية وتحديد المثلى للتفاعل بين النحاس(II) والنيوكبروين ضمن حدود 4-10. تم دراسة التأثير تحت تركيز حامض اليورك 100 ملغم.لتر⁻¹ إذ تُعدّل الدالة الحامضية للمحلول الناقل حامض اليورك بإستخدام 0.1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك أو هيدروكسيد الصوديوم على حين كانت الظروف الأخرى 60 ميكرولتر بتركيز 300 ملغم.لتر⁻¹ لكاشف النيوكبروين وسرعة جريان المضخة للمحلول الناقل 3.8 مل.دقيقة⁻¹ وطول ملف التفاعل 150 سم وحجم 60 ميكرولتر بتركيز 15 ملغم.لتر⁻¹ من محلول نموذج النحاس(II) وكانت النتائج كما في الجدول (3-14).

جدول (3-14) تأثير الدالة الحامضية على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك للنحاس(II)

الإستجابة (سم)	pH
2.5	4
3.35	5
3.8	6
4.2	7
4.1	8
3.65	9
2.6	10

تبين النتائج ان المعقد يتكون ضمن المدى 4-10 وان الدالة الحامضية المثلى 7 اذ تكون الإستجابة في أعلى قيمة عند 4.2 سم وكما في الشكل (3-25).



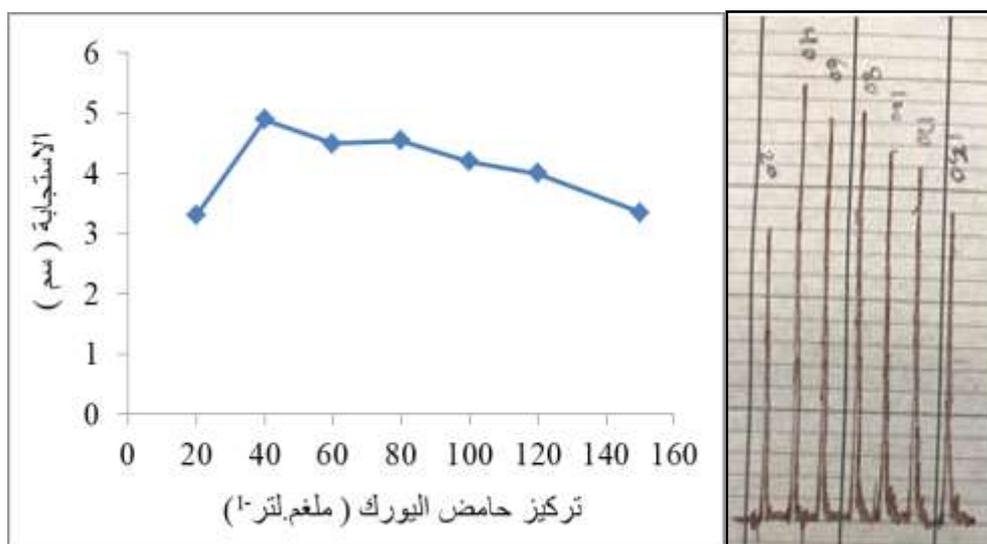
شكل (3-25) تأثير الدالة الحامضية على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك للنحاس(II)

3-2-4-2- تأثير تركيز حامض اليورك لمنظومة المايكروفلودك للنحاس(II)

دُرس تأثير تركيز حامض اليورك في حدود 20 - 150 ملغم.لتر⁻¹ وكانت محاليل حامض اليورك عند دالة حامضية مثلى 7 ويبلغ حجم كاشف النيوكبروين 60 ميكرو لتر بتركيز 300 ملغم.لتر⁻¹ وسرعة جريان المضخة 3.8 مل.دقيقة⁻¹ وطول ملف التفاعل 150 سم وحجم 60 ميكرو لتر بتركيز 15 ملغم.لتر⁻¹ من محلول النحاس(II). تُظهر النتائج في الجدول (3-15) أن زيادة تركيز حامض اليورك من 20 الى 40 ملغم.لتر⁻¹ يعمل على زيادة إرتفاع الإستجابة من 3.3 الى 4.9 سم بسبب زيادة إختزال أيونات النحاس(II) ويعطي التركيز 60 ملغم.لتر⁻¹ وما بعده إنخفاض نسبي وكما في الشكل (3-26) تم إعتداد 40 ملغم.لتر⁻¹ كتركيز أمثل لعملية إختزال النحاس(II).

جدول (3-15) تأثير تركيز حامض اليورك على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك

تركيز اليورك (ملغم.لتر ⁻¹)	الإستجابة (سم)
20	3.3
40	4.9
60	4.5
80	4.55
100	4.2
120	4.0
150	3.35



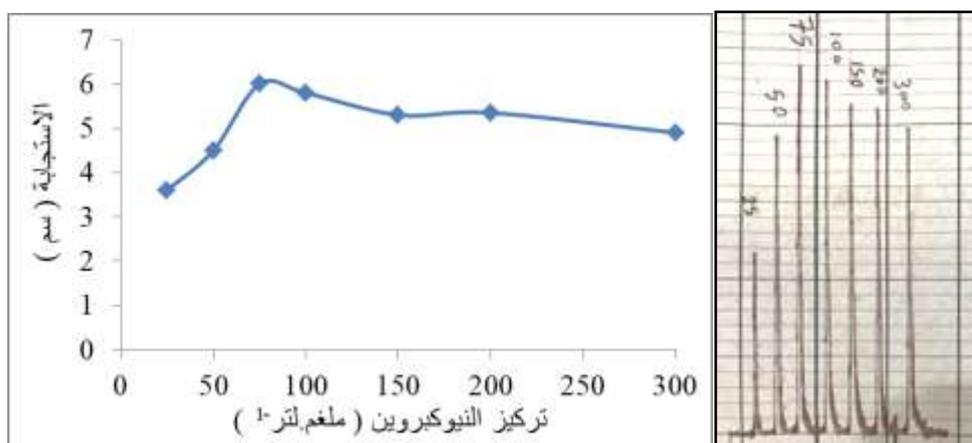
شكل (3-26) تأثير تركيز حامض اليورك على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك

3-4-2-3- تأثير تركيز كاشف نيوكبروين لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)

دُرس تأثير تركيز كاشف نيوكبروين على الإستجابة ضمن مدى 25-300 ملغم.لتر⁻¹ وفي الظروف المثلى المتمثلة بتركيز 40 ملغم.لتر⁻¹ لحامض اليورك ودالة حامضية 7 للمحلول الناقل بينما كانت الظروف الأخرى ماثلة بسرعة جريان 3.8 مل.دقيقة⁻¹ وحجم 60 مايكرو لتر بتركيز 15 ملغم.لتر⁻¹ لمحلول نموذج النحاس (II) وحجم 60 مايكرو لتر لكاشف النيوكبروين وطول ملف التفاعل 150 وكانت النتائج كما في الجدول (3-16). وجد أن زيادة تركيز الكاشف من 25 الى 75 ملغم.لتر⁻¹ تعمل على زيادة الإستجابة لتصل الى 6 سم كما لوحظ أن التراكيز الأعلى تسبب إنخفاضاً في الإستجابة تم إختيار 75 ملغم.لتر⁻¹ كأفضل تركيز يعطي أعلى إستجابة للتفاعل بين النحاس (II) والكاشف وكما في الشكل (3-27).

جدول (3-16) تأثير تركيز النيوكبروين على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك

تركيز النيوكبروين (ملغم.لتر ⁻¹)	الإستجابة (سم)
25	3.6
50	4.5
75	6.0
100	5.8
150	5.3
200	5.35
300	4.9



شكل (3-27) تأثير تركيز النيوكبروين على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك

3-2-4-4- تأثير سرعة جريان لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)

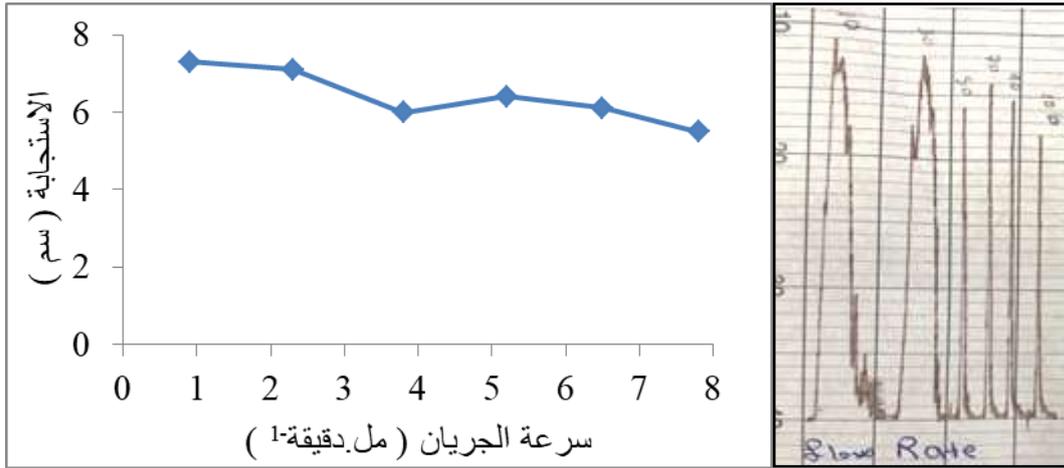
دُرس تأثير سرعة جريان المحلول الناقل والمتمثل بحامض اليورك على الإستجابة ضمن المدى 0.9 - 7.8 مل.دقيقة⁻¹. حُدثت سرعة الجريان المثلى تحت الظروف المثلى المتضمنة بتركيز حامض اليورك 40 ملغم.لتر⁻¹ ودالة حامضية 7 و 60 ميكرو لتر من 75 ملغم.لتر⁻¹ لكاشف نيوكبروين وطول ملف التفاعل 150 سم و 60 ميكرو لتر من 15 ملغم.لتر⁻¹ لمحلول نموذج النحاس (II). وتظهر النتائج في الجدول (17-3).

جدول (17-3) تأثير سرعة جريان المحلول الناقل على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك

إرتفاع الإستجابة (سم)	سرعة الجريان (مل.دقيقة ⁻¹)
7.3	0.9
7.1	2.3
6.0	3.8
6.4	5.2
6.1	6.5
5.5	7.8

إن السرعة الواطنة 0.9 و 2.3 مل.دقيقة⁻¹ تعطي إستجابة عالية ولكن شكل القمة غير مقبول إذ تكون عريضة ومزدوجة بسبب أن السرعة البطيئة تسبب مزج غير جيد ثم بعد السرعة 3.8 تبدأ الإستجابة بالزيادة بسبب المزج الجيد والقمة تكون حادة ومعتمدة ويظهر الشكل (3-28) أن سرعة الجريان المثلى تبلغ 5.2 مل.دقيقة⁻¹ عند إرتفاع الإستجابة 6.4 سم.

تتوافق نتائج تأثير سرعة الجريان بصورة عامة مع ما توصل إليه Abbas⁽¹⁴⁰⁾ وآخرين عند تقدير دواء Penicillamine بتقنية الحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق بأن سرعة الجريان العالية تسبب إنخفاض في الإستجابة بفعل المزج الغير جيد لمواد التفاعل وكذلك تقليلها زمن البقاء لمواد التفاعل في ملف التفاعل. من جهة أخرى تم تفسير حدوث قمم مزدوجة وواسعة وغير منتظمة عند السرعة الواطنة من قبل Kraljević⁽³⁸⁾ وآخرين في الفقرة 3-4-1-4 والشكل (3-11).



شكل (28-3) تأثير سرعة جريان المحلول الناقل على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك

3-4-2-5- تأثير طول ملف التفاعل لمنظومة المايكروفلودك للنحاس (II)

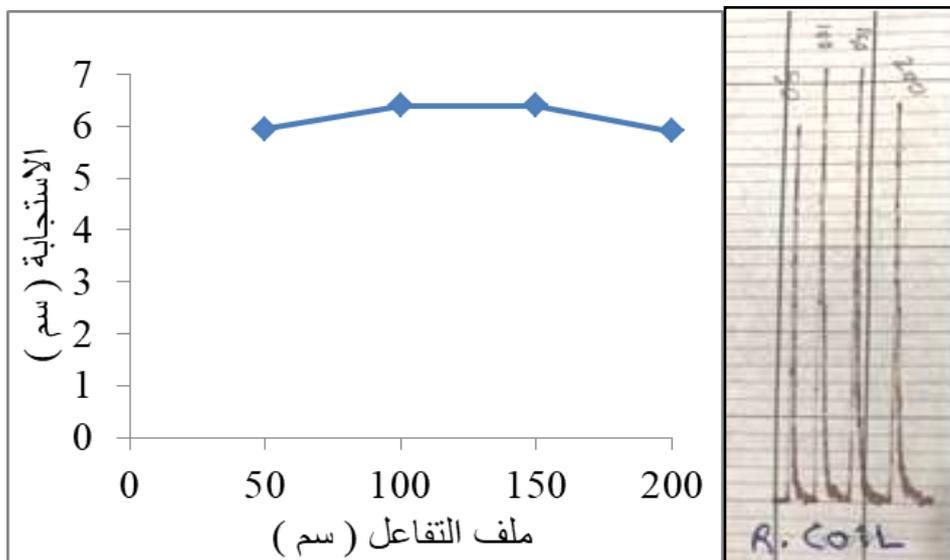
حُدِد ملف التفاعل الأمثل للتفاعل بين كاشف النيوكبروين والنحاس (II) لمنظومة المايكروفلودك إذ أُخِذَت ملفات تفاعل بأطوال 50 , 100 , 150 , 200 سم ذات القطر 1 ملم والمصنوعة من التفلون وتحت الظروف المثلى المتضمنة بتركيز 40 ملغم.لتر⁻¹ لحامض اليورك ودالة حامضية 7 لمحلول الناقل بسرعة جريان 5.2 مل.دقيقة⁻¹ وحجم 60 مايكرو لتر بتركيز 15 ملغم.لتر⁻¹ لمحلول نموذج النحاس (II) وحجم 60 مايكرو لتر لكاشف النيوكبروين ذو التركيز 75 ملغم.لتر⁻¹ وكانت النتائج كما في الجدول (3-18).

جدول (3-18) تأثير طول ملف التفاعل على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك

الإستجابة (سم)	طول ملف التفاعل (سم)
5.95	50
6.4	100
6.4	150
5.9	200

يتضح من النتائج أن زيادة طول ملف التفاعل من 50 الى 100 سم تعمل على زيادة الإستجابة إذ تعمل مضاعفة الطول على توفير مزجاً جيداً وتعطي منطقة تشتت مثالية لمواد التفاعل وتظهر النتائج ثبات في الإستجابة بإستخدام طول 150 سم عند إستجابة 6.4 سم وكما مبين في الشكل (3-29) على حين أن ملف التفاعل الأطول 200 سم يظهر تأثيراً عكسياً إذ تنخفض الإستجابة بسبب عامل التخفيف الى 5.9 سم. ان

عمل المنظومة بملف تفاعل 100 سم له أفضلية على 150 سم لان الأخير يزيد من وقت التحليل ومن ثمَّ يخفض عدد النماذج المحللة بالساعة تم تحديد 100 سم كملف تفاعل أمثل.



شكل (3-29) تأثير طول ملف التفاعل على الإستجابة لمنظومة المايكروفلودك

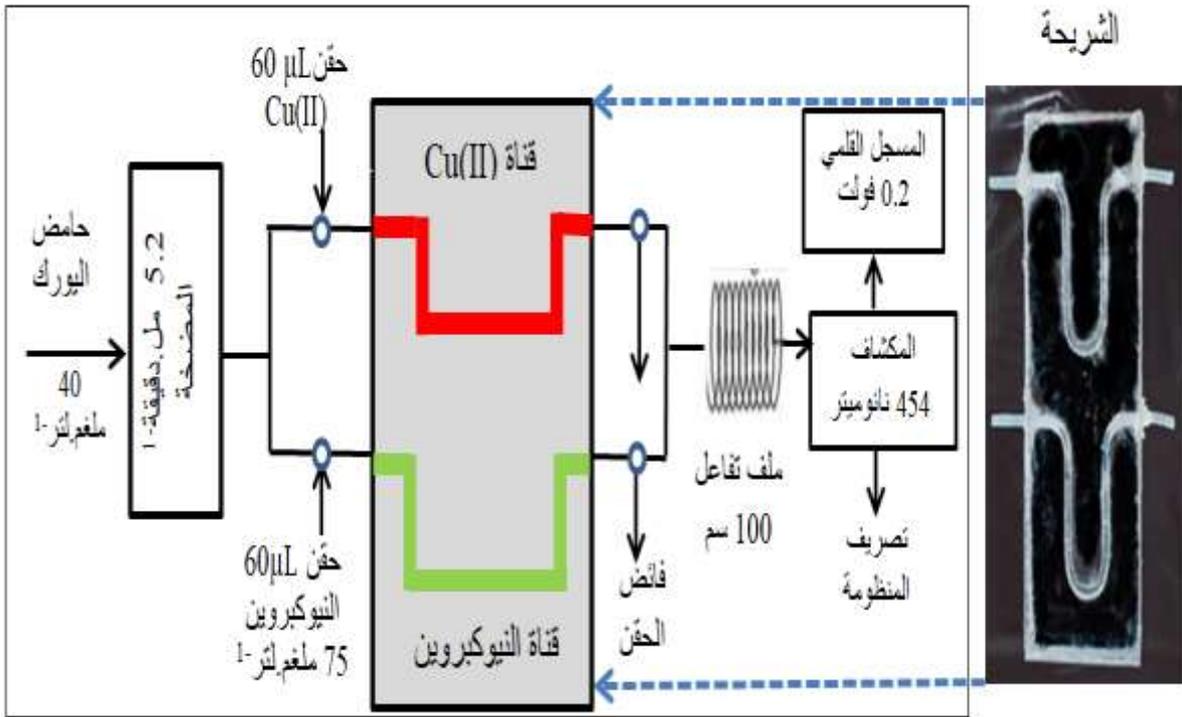
على وجهة التشابه وجد Taha و Obaid⁽¹⁴¹⁾ في أثناء دراستهما تأثير طول ملف التفاعل على الإستجابة عند تقدير الكرومات أن زيادة طول ملف التفاعل تعمل على زيادة الإستجابة اولاً لزيادة زمن بقاء التفاعل لحصول مزج جيد ولكن عند إستخدام أطوال كبيرة لملف التفاعل فإن الإستجابة إنخفضت بفعل عملية التخفيف.

يبين الجدول (3-19) مديات دراسة العوامل التي تؤثر على الإستجابة وبيان القيمة المثلى للعامل المؤثر بمنظومة المايكروفلودك المصممة لتقدير النحاس(II) بإستخدام شريحة مايكروفلودك محلية الصنع ذات قناتين مايكرويتين أحدهما للنحاس(II) والثانية لكاشف النيوكبروين فيما يكون حامض اليورك تياراً ناقلاً من المضخة.

جدول (3-19) الظروف المدروسة لمنظومة تقدير النحاس(II) بتقنية المايكروفلودك

العامل المدروس	وحدة القياس	مدى الدراسة	القيمة المثلى
الدالة الحامضية للمحلول الناقل	-	10 – 4	7
تركيز حامض اليورك	ملغم.لتر ⁻¹	150 – 20	40
تركيز كاشف النيوكبروين	ملغم.لتر ⁻¹	300 – 25	75
سرعة الجريان	مل.دقيقة ⁻¹	7.8 – 0.9	5.2
طول ملف التفاعل	سم	200 – 50	100

بالإعتماد على الظروف المثلى لمنظومة المايكروفلودك المصممة لتقدير النحاس(II) بالشريحة ذات القناتين يكون مخطط المنظومة كما في الشكل (30-3) اذ يضخ 40 ملغم.لتر⁻¹ من محلول حامض اليورك وبدالة حامضية 7 من المضخة التمعجية بسرعة جريان 5.2 مل.دقيقة⁻¹ على حين يتم حقن 60 مايكرولتر لكل من نموذج النحاس(II) و كاشف النيوكبروين ذات التركيز 75 ملغم.لتر⁻¹ إلى قناتيهما في الشريحة وتتم عملية المزج والتفاعلات وتكوين المعقد عند ملف التفاعل ذات الطول 100 سم ذهاباً إلى خلية الجريان والتحسس بالمكشاف عند طول موجي 454 نانومتر إنتهاءً إلى تسجيل الإستجابة بالمسجل القلمي على هيئة ذروة عند 0.2 فولت.



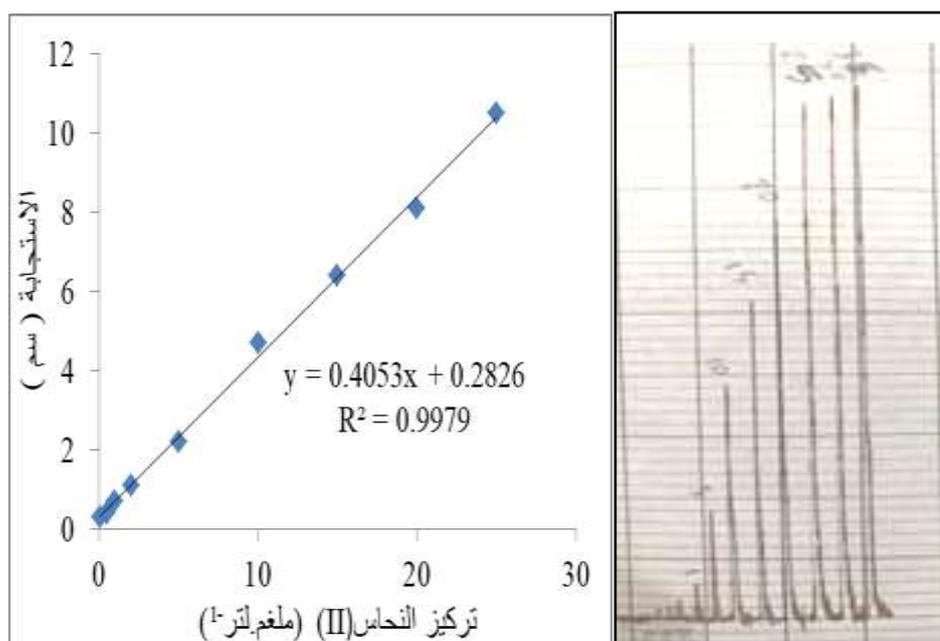
شكل (30-3) مخطط منظومة تقدير النحاس(II) بالمايكروفلودك تحت الظروف المثلى

3-4-2-6- منحنى المعايرة لتقدير النحاس (II) بمنظومة المايكروفلودك

حُدِدَ منحنى المعايرة بتقنية المايكروفلودك للنحاس(II) في الظروف المثلى المتمثلة بتركيز 40 ملغم.لتر⁻¹ للمحلول الناقل حامض اليورك ذات الدالة الحامضية 7 وبسرعة جريان 5.2 مل.دقيقة⁻¹ وحجم 60 مايكرولتر لمحلول نموذج النحاس(II) وحجم 60 مايكرولتر لكاشف النيوكبروين بتركيز 75 ملغم.لتر⁻¹ وطول ملف التفاعل 100 سم وكانت النتائج ومعطيات منحنى المعايرة كما في الجدول (30-3) والشكل (31-3).

الجدول (20-3) منحني المعايرة لتقدير النحاس (II) بتقنية المايكروفلودك

معطيات منحني المعايرة		منحني المعايرة	
القيمة	العامل	الإستجابة (سم)	تركيز النحاس(II) (ملغم.لتر ⁻¹)
25 – 0.5	مدى التركيز (ملغم.لتر ⁻¹)	0.3	0.1
1.94×10^5	معامل الامتصاص المولاري (لتر.مول ⁻¹ .سم ⁻¹)	0.4	0.5
0.002467	حساسية ساندل (مايكو غرام.سم ⁻²)	0.7	1
0.3159	حد الكشف (ملغم.لتر ⁻¹)	1.1	2
0.9575	الحد الكمي (ملغم.لتر ⁻¹)	2.2	5
$y=0.4053x+0.2826$	معادلة منحني المعايرة	4.7	10
0.2826	القطع	6.4	15
0.4053	الميل (الحساسية)	8.1	20
0.0419	معدل الانحراف القياسي SD (n=7)	10.5	25
% 0.976	معدل الانحراف القياسي النسبي RSD		
0.9979	معامل الارتباط r^2		



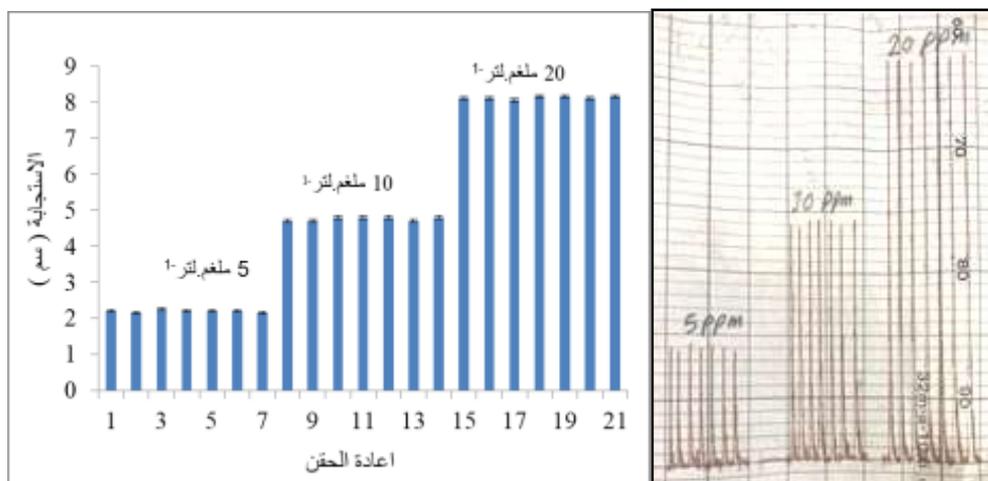
شكل (31-3) منحني المعايرة لتقدير النحاس(II) بتقنية المايكروفلودك

3-2-4-7- التكرارية لمنظومة المايكروفلودك لتقدير النحاس (II)

دُرست التكرارية لغرض تحديد دقة القياس وكفاءة منظومة المايكروفلودك المصممة لتقدير النحاس(II) من خلال تكرار الحقن فعند ثلاثة تراكيز مختلفة للنحاس(II) (5 , 15 , 25 ملغم.لتر⁻¹) ضمن مدى القياس لمنحني المعايرة وتحت الظروف المثلى أُعيدَ الحقن سبع مرات متتالية وكانت النتائج كما في الجدول (3-21) والشكل (3-32) إذ تبين قيم الإنحراف القياسي ومعدل الإنحراف القياسي النسبي كفاءة ودقة المنظومة المصممة.

جدول (3-21) التكرارية بتقنية المايكروفلودك للنحاس(II)

20	10	5	تركيز النحاس(II) (ملغم.لتر ⁻¹)
8.1	4.7	2.2	الإستجابة (سم)
8.1	4.7	2.15	
8.05	4.8	2.25	
8.15	4.8	2.2	
8.15	4.8	2.2	
8.1	4.7	2.2	
8.15	4.8	2.15	
8.114	4.757	2.192	
0.034	0.049	0.031	الإنحراف القياسي
0.431	1.040	1.456	معدل الإنحراف القياسي النسبي



شكل (3-32) التكرارية بتقنية المايكروفلودك للنحاس(II)

3-2-4-8- الحجم الميت لمنظومة المايكروفلودك لتقدير النحاس(II)

دُرِسَ الحجم الميت بتجربتي حقن تتضمن التجربة الأولى تحميل الماء المقطر بدلاً من محلول عينة النحاس(II) على حين أن الخطوة الثانية تحميل الماء المقطر بدلاً من محلول كاشف النيوكبروين في قنوات الشريحة الخاصة بهما. في هاتين التجربتين لم تظهر أي إستجابة وعندما تم حقن محلول النحاس(II) ومحلول كاشف النيوكبروين في قنواتيهما تظهر إستجابة. كان المحلول الناقل في كلتا التجربتين 40 ملغم.لتر⁻¹ من حامض اليورك في ظل الظروف المثلى. تبين هذه الدراسة عدم بقاء حجم من محلول النحاس(II) ومحلول كاشف النيوكبروين في قنوات الشريحة قبل إجراء التحليل التالي. لذلك فشريحة المايكروفلودك المحلية الصنع تعمل بحجم ميت صفر وهذا يشير إلى أن شريحة منظومة المايكروفلودك المصممة لتقدير النحاس(II) تعمل بكفاءة عالية. العديد من شرائح المايكروفلودك تم تصنيعها بأبعاد وقنوات مختلفة تعمل بحجم ميت صفر إستخدمت لتقدير البزموت وبعض الأدوية في المستحضرات الصيدلانية^(17, 142).

3-2-4-9- معامل التثنت (D) لمنظومة المايكروفلودك لتقدير النحاس(II)

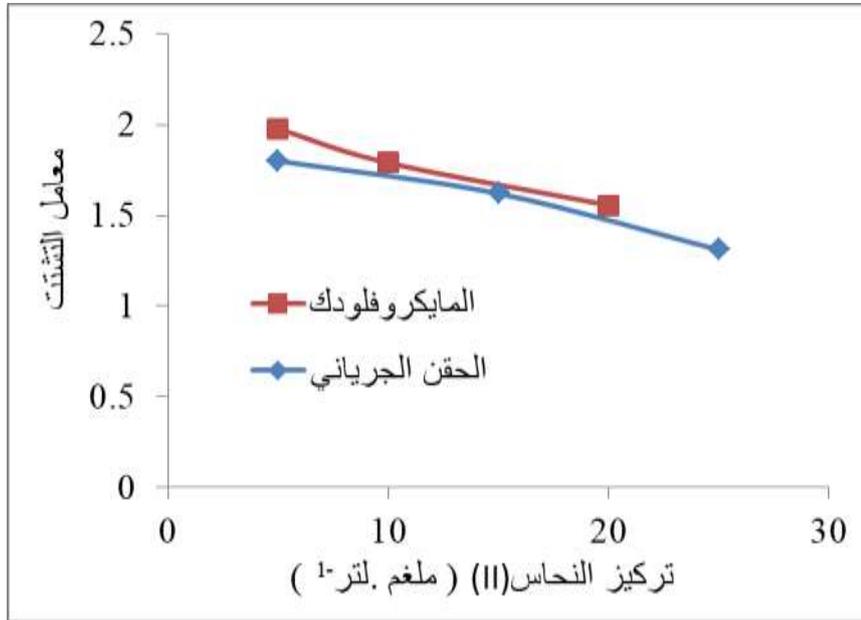
أُجْرِىَ قياسان لتقدير مقدار معامل التثنت في الظروف المثلى. تضمن القياس الأول خلط مكونات التفاعل في ورق خارج منظومة المايكروفلودك مع الحفاظ على نسبة مولية عند (نحاس(I) 1:2 كاشف نيوكبروين) ثم تمت إضافة 15 مل من 40 ملغم.لتر⁻¹ من حامض اليورك لتحضير كمية مناسبة من المحلول وتحميلة من المضخة لتسجيل الإستجابة H^0 (الإستجابة بدون تخفيف) على حين تضمن القياس الثاني حقن مكونات التفاعل في قنواتهما المحددة في الشريحة والمحلول الناقل 40 ملغم.لتر⁻¹ حامض اليورك لتسجيل الإستجابة H_{max} (الإستجابة مع التخفيف). حُسِبَ معامل التثنت لثلاثة تراكيز 5, 10, 20 ملغم.لتر⁻¹ تقع ضمن مدى القياس لمنحني المعايرة للنحاس وكانت 1.555, 1.789, 1.977 على التوالي وكما في الجدول (3-22).

جدول (3-22) معامل التثنت للنحاس(II) لمنظومة المايكروفلودك

تركيز النحاس(II) (ملغم.لتر ⁻¹)	5	10	20
الإستجابة (سم) H^0	4.35	8.5	12.6
الإستجابة (سم) H_{max}	2.2	4.75	8.1
معامل التثنت	1.977	1.789	1.555

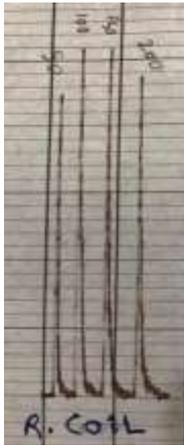
العديد من منظومات المايكروفلودك التي تُربط بمكشاف المنطقة المرئية وال فوق بنفسجية وباستعمال شريحة مايكروفلودك محلية الصنع كانت نتائج قيم معامل التشتت تقع ضمن 1-3, فقد وجد Marzak⁽¹⁴³⁾ عند تقدير صبغة Reactive black5 بتقنية المايكروفلودك باستعمال شريحة مايكروفلودك أحادية القناة عند طول موجي 597 نانومتر أن قيمة معامل التشتت تبلغ 1.3.

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها عند إيجاد معامل التشتت لمنظومة الحقن الجرياني رحيل- وتداخل المناطق لتقدير النحاس(II) عند التراكيز 5 , 15 , 25 ملغم.لتر⁻¹ في الجدول (3-13) تشابه في التأثير مع النتائج التي تم الحصول عليها عند إيجاد معامل التشتت لمنظومة المايكروفلودك لتقدير النحاس (II) عند التراكيز 5 , 10 , 20 ملغم.لتر⁻¹ في الجدول (3-22) إذ يبين الشكل (3-33) أن معامل التشتت ينخفض كلما زاد التركيز والسبب يعود إلى أن التراكيز الأقل يحدث لها تخفيف أكثر في المحلول الناقل.

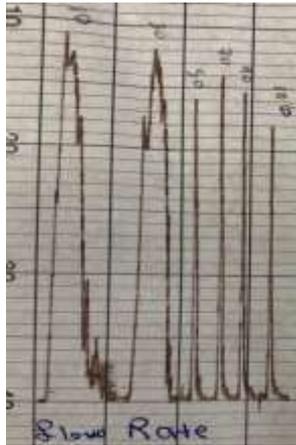


شكل (3-33) علاقة معامل التشتت مع تركيز النحاس(II) لمنظومتَي الحقن الجرياني والمايكروفلودك

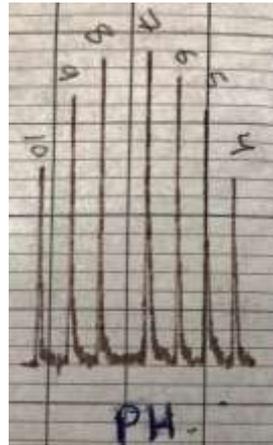
يبين الشكل (3-34) القمم الخام للمسجل القلمي لكافة القراءات عند تقدير النحاس(II) بتقنية المايكروفلودك والتي تشمل تأثير تركيز اليورك وتأثير الدالة الحامضية وتأثير سرعة الجريان وتأثير ملف التفاعل وتأثير تركيز النيوكبروين ومنحني المعايرة والتكرارية والحجم الميت ومعامل التشتت.



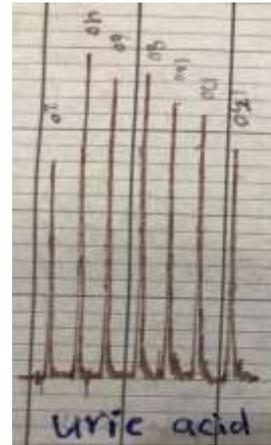
تأثير ملف التفاعل



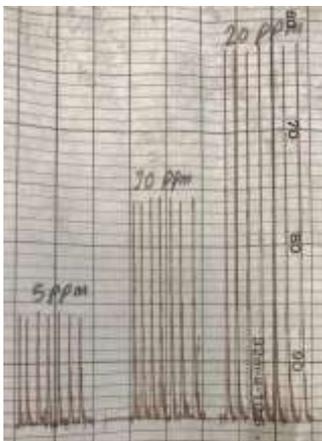
تأثير سرعة الجريان



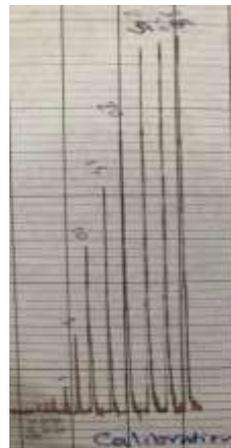
تأثير الدالة الحامضية



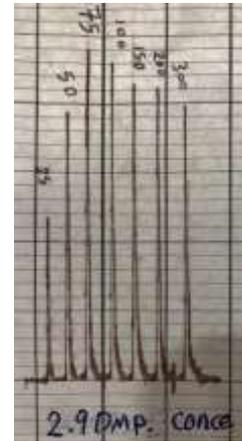
تأثير تركيز اليورك



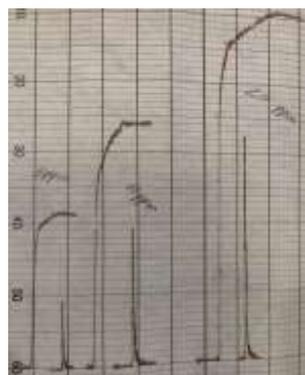
التكرارية



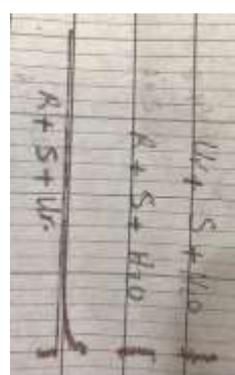
منحني المعايرة



تأثير تركيز النيوكبروين



معامل التشبث



الحجم الميت

شكل (34-3) القيم الخام للمسجل القلمي لمنظومة المايكروفلودك المصممة لتقدير النحاس (II)

3-3- المقارنات التحليلية والتطبيق في المحلول المائي لمنظومي النحاس(II)

3-3-1- الدالة الحامضية لمنظومي النحاس(II)

تُظهر دراسة الدالة الحامضية المثلى لتفاعل النحاس(II) مع كاشف النيوكبروين عند تقدير النحاس(II) بمنظومة الحقن الجرياني ومنظومة المايكروفلودك تطابق في قيمة الدالة الحامضية مع العديد من التقنيات الأخرى التي أعمدت على التفاعل نفسه بعوامل مختزلة مختلفة وكما في الجدول (3-23).

جدول (3-23) مقارنة الدالة الحامضية لمنظومي النحاس(II) مع طرائق تعتمد على التفاعل نفسه

التقنية	المادة المقدره	pH	العامل المختزل	المصدر
Spectrophotometric	الاسكوريك	7	حامض الاسكوريك	144
Spectrophotometric	النحاس(II)	7.3	GSH	145
Spectrophotometric	TAC	7	حامض اليورك	146
Spectrophotometric	النحاس(II)	7.8	حامض الاسكوريك	147
FIA	TAC	7	حامض اليورك	125
Spectrophotometric	TAC	7	حامض اليورك	148
Merging-zone FIA	النحاس(II)	7	حامض اليورك	هذه الدراسة
Microfluidic	النحاس(II)	7	حامض اليورك	هذه الدراسة

3-3-2- الحجم والتراكيز للنحاس(II) والنيوكبروين

إن مقارنة منظومي تقنية الحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق وتقنية المايكروفلودك مع التقنيات الأخرى التي تعتمد على التفاعل نفسه بين النحاس(II) وكاشف النيوكبروين يظهر العديد من المزايا التي تعزز أفضلية التحليل بالتقنيتين قيد الدراسة.

إذ توضح النتائج استخدام تركيز منخفض من كاشف النيوكبروين عند 600 و 40 ملغم.لتر⁻¹ وبحجم صغير للكاشف عند 157 و 60 ميكروتر إضافة إلى الحجم الصغير لنموذج النحاس(II) عند 78.5 و 60 ميكروتر للتقنيتين على التوالي. يوضح الجدول (3-24) المقارنة بين المنظومتين المصممتين لتحديد النحاس(II) مع طرائق أخرى. أما الجدول (3-25) يوضح مقارنة منظومي تقنية الحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق وتقنية المايكروفلودك قيد الدراسة مع التقنيات الأخرى التي تعتمد على تفاعل مع كاشف غير النيوكبروين .

جدول (24-3) مقارنة الحجم والتركيز للنيوكبروين والنحاس لتقنيتي الحقن الجرياني والميكروفلودك مع طرائق أخرى

المصدر	تركيز نيوكبروين ملغم.لتر ⁻¹	حجم نيوكبروين مايكرولتر	حجم النحاس مايكرولتر	التقنية
63	4160	219	220	Spectrophotometric
149	1040	1000	500	TL-spectrophotometric
150	1040	2000	1000	Spectrophotometric
151	31200	5000	1800	SP-Spectrophotometry
152	لم يذكر	لم يذكر	10000	Voltammetric
153	832	400	100	FIA
هذه الدراسة	600	157	78.5	Merging-zone FIA
هذه الدراسة	75	60	60	Microfluidic

جدول (25-3) مقارنة الحجم والتركيز ومدى القياس لمنظومتني النحاس (II) مع طرائق أخرى وكواشف مختلفة

المصدر	مدى التركيز ملغم.لتر ⁻¹	تركيز الكاشف ملغم.لتر ⁻¹	حجم الكاشف مايكرولتر	حجم النحاس مايكرولتر	الكاشف	التقنية
61	لم يذكر	لم يذكر	محلول ناقل	20	PAR	Stop-FIA
66	318 - 6.35	1505	1000	2000	SAP	Spectrophptometric
67	12.2 - 2.2	8813	250	5000	DMAR	LLE- spectrophotometric
68	18 - 0.01	949	1000	20	SBH	Spectrophptometric
154	12 - 0.6	73200	235.5	235.5	EDTA	FIA
155	$10 \times (5-1)^{-3}$	499	1000	16	PAN	CPE-AAS
هذه الدراسة	40 - 0.4	600	157	78.5	نيوكبروين	Merging-zone FIA
هذه الدراسة	25 - 0.5	75	60	60	نيوكبروين	Microfluidic

3-3-3- كلفة التحليل لمنظومتي النحاس (II)

حُسِبَت كلفة التحليل من خلال أسعار المواد الكيميائية المستخدمة لتحديد الظروف المثلى ومنحني المعايرة من موقع سكما أدرج مع إضافة كلفة الصمام لمنظومة الحقن الجرياني والشريحة لمنظومة المايكروفلودك ومن الجدير بالذكر أن الصمام والشريحة لا يُستهلكان وعند القيام بتحليل مستقبلية لتقدير النحاس بالمنظومتين فتستهلك مواد كيميائية لأستخرج منحني معايرة أي على حين لا تُدرس الظروف المثلى مرة أخرى فتنخفض كلفة التحليل. يبين الجدول (3-26) أسعار المواد الكيميائية والصمام والشريحة.

جدول (3-26) أسعار المواد الكيميائية والصمام والشريحة لتقدير النحاس (II)

المادة	السعر \$
كاشف النيوكبروين	26.2
كلوريد النحاس (II)	0.22
حامض اليورك	2.82
هيدروكسيد الصوديوم	0.16
الصمام ثنائي الوصلة	10
شريحة المايكروفلودك	40

بجمع ما تتطلبه منظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير أيون النحاس (II) وبحساب 1 غرام لكل مادة كحد أقصى (تم إستهلاك أقل من 1 غرام فعلياً) فإن التكلفة الكلية 39.4 دولار لكل الحقنات البالغ عددها 89 وبذلك تكون كلفة التحليل الواحد 0.44 دولار كأقصى قيمة تخمينية. أما منظومة المايكروفلودك فالتكلفة الكلية 69.4 دولار لكل الحقنات البالغ عددها 70 وبذلك تكون كلفة التحليل الواحد 1 دولار كأقصى قيمة تخمينية.

3-3-4- سرعة التحليل لمنظومتي النحاس (II)

أستغرق حقن محلول النحاس (II) ومحلول كاشف النيوكبروين لوصلاتهما في الصمام محلي الصنع 25 ثانية وكان الوقت اللازم لبدء الإستجابة من خط الأساس إلى أقصى إرتفاع للذروة والعودة مرة أخرى إلى خط الأساس بواسطة عملية الغسيل 52 ثانية (بما في ذلك حقن النحاس والنيوكبروين). لذلك تكون سرعة تحليل عينات النحاس (II) بمنظومة الحقن الجرياني بتقنة رحيل وتداخل المناطق وتحت الظروف المثلى لها 69 عينة في الساعة على حين إستغرق حقن محلول النحاس (II) ومحلول كاشف النيوكبروين لقناتيهما في شريحة المايكروفلودك محلي الصنع 25 ثانية وكان الوقت اللازم لبدء الإستجابة من خط الأساس إلى أقصى إرتفاع للذروة والعودة مرة أخرى إلى خط الأساس بواسطة عملية الغسيل 58 ثانية

(بما في ذلك حقن النحاس والنيوكبروين). لذلك تكون سرعة تحليل عينات النحاس (II) بمنظومة المايكروفلودك وتحت الظروف المثلى لها 62 عينة في الساعة. يُبين الجدول (3-27) مقارنة سرعة تحليل النحاس (II) لمنظومتي الحقن الجرياني والمايكروفلودك مع تقنيات تحليلية أخرى.

جدول (3-27) مقارنة سرعة التحليل للمنظومتين مع تقنيات أخرى

المصدر	سرعة التحليل (الساعة)	وقت التفاعل (الدقيقة)	التقنية
55	10	6	ICP-MS
63	20	3	Spectrophotometric
66	60	1	Spectrophotometric
149	4	15	SPE- spectrophotometric
156	4	15	Voltammetric
157	25	2	FIA-SPE- FAAS
158	6	10	SFODME-FIA-FAAS
159	12	5	SPE- FAAS
160	30	2	FIA
161	30	2	FIA
162	> 60	-	FIA
هذه الدراسة	69	52 ثانية	Merging-zone FIA
هذه الدراسة	62	58 ثانية	Microfluidic

3-3-5- التطبيق في محلول مائي لمنظومتي النحاس (II)

إن الغرض من هذه الدراسة هو إيجاد طريقة لتقدير النحاس في المحاليل المائية. إذ تم أخذ عينات قياسية محضرة لأملاح النحاس (II) (نترات النحاس (II) اللامائية و كبريتات النحاس المائية) وتم تحليلها باستخدام منظومة الحقن الجرياني المصممة بتقنية رحيل وتداخل المناطق ومنظومة مايكروفلودك.

يوضح الجدول (3-28) نتائج جيدة لثلاثة تركيزات لمنظومة الحقن الجرياني (10 , 20 , 30 ملغم.لتر⁻¹) و تركيزان لمنظومة المايكروفلودك (5 , 20 ملغم.لتر⁻¹) بانحراف معياري نسبي أقل من 5% بتوافق عالي بين التركيزات المحضرة والتركيز الذي حُصلَ عليه من منحني المعايرة للمنظومتين.

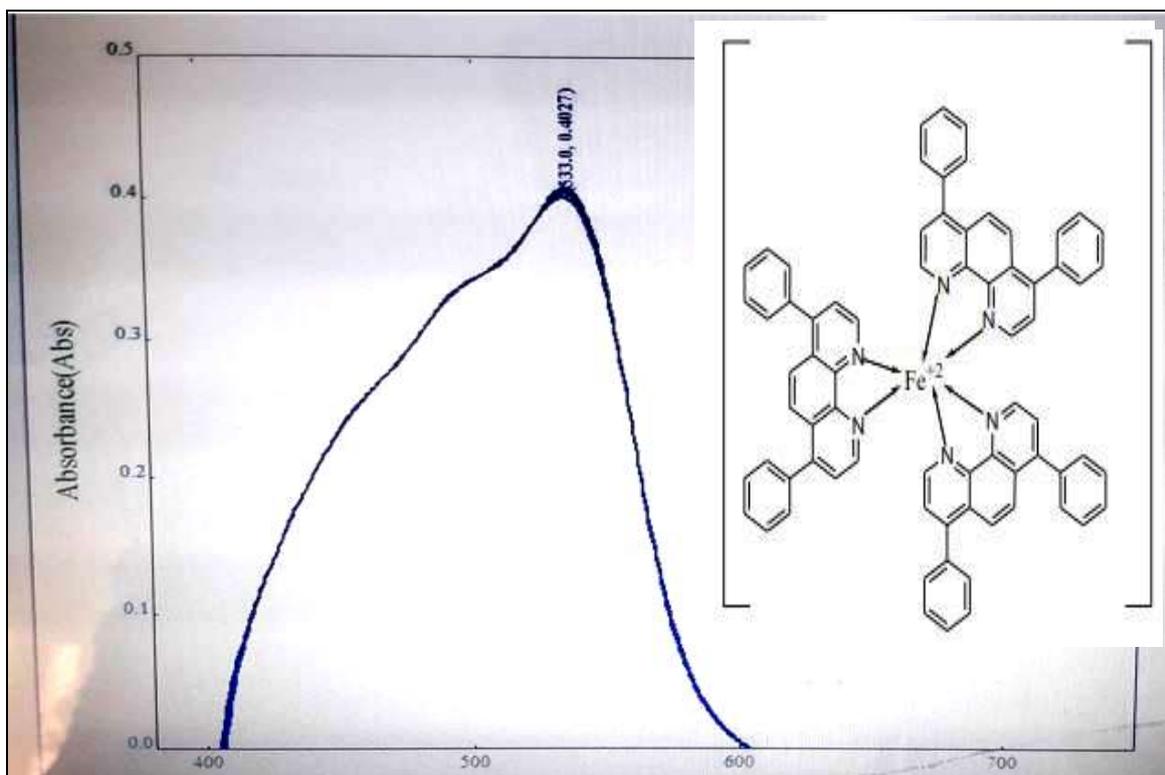
جدول (28-3) الإستيعادية ونسبة الخطأ لتقدير النحاس في المحاليل المائية بالتقنيتين

الاستيعادية	E%	E	التركيز الناتج ملغم.لتر ⁻¹	الإستجابة سم	التركيز المأخوذ ملغم.لتر ⁻¹	التقنية
98.93	-1.061	-0.010	30.318	10.60	30	Merging- zone FIA
97.55	-2.445	-0.024	20.489	7.20	20	
104.96	4.960	0.049	9.503	3.40	10	
103.56	3.560	0.035	19.287	8.10	20	Microfluidic
102.91	2.910	0.029	4.854	2.25	5	

3-4- تقدير الحديد(II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق

3-4-1- مبدأ التفاعل بين الحديد(II) والباثوفينانثرولين

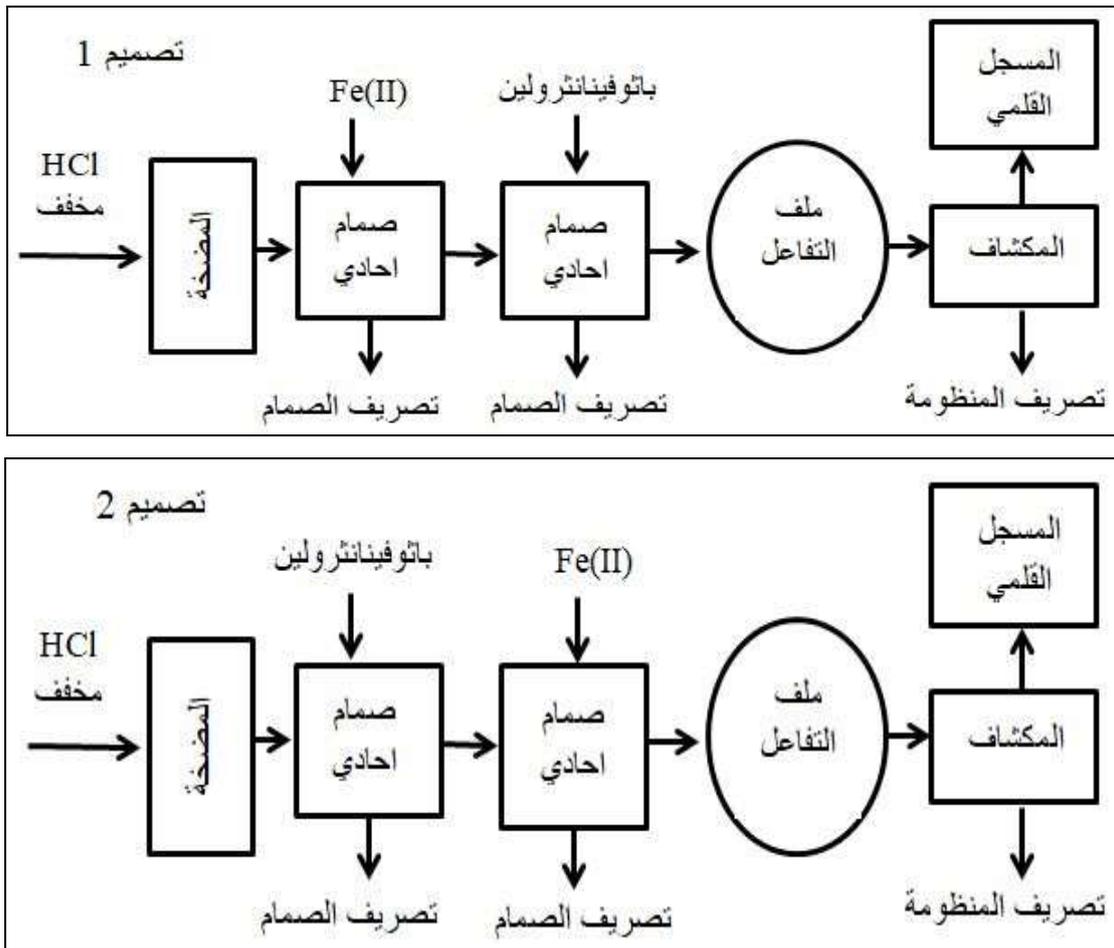
تعتمد طريقة التقدير على التفاعل المباشر بين الحديد(II) مع كاشف الباثوفينانثرولين المتخصص له بوسط حامضي إذ يتكون معقد مستقر موجب الشحنة ذات لون أحمر⁽¹⁶³⁾. يظهر كاشف الباثوفينانثرولين إمتصاص في منطقة UV-visible عند طول موجي 310-320 نانومتر وفقاً إلى حزمة الإمتصاص $n-\pi^*$ وأخرى عند 270-280 نانومتر وفقاً $\pi-\pi^*$ ⁽¹⁶⁴⁾. إن المعقد المتكون يكون بنسبة إتحاد (3:1) حديد(II) وباتوفينانثرولين توالياً وفق المعادلة (5)⁽¹⁶⁵⁾. بالمطابقة مع الادييات وجد عملياً أن المعقد المتكون يمتص الضوء عند طول موجي 533 نانومتر⁽¹⁶⁶⁾. وكما في الشكل (3-35).

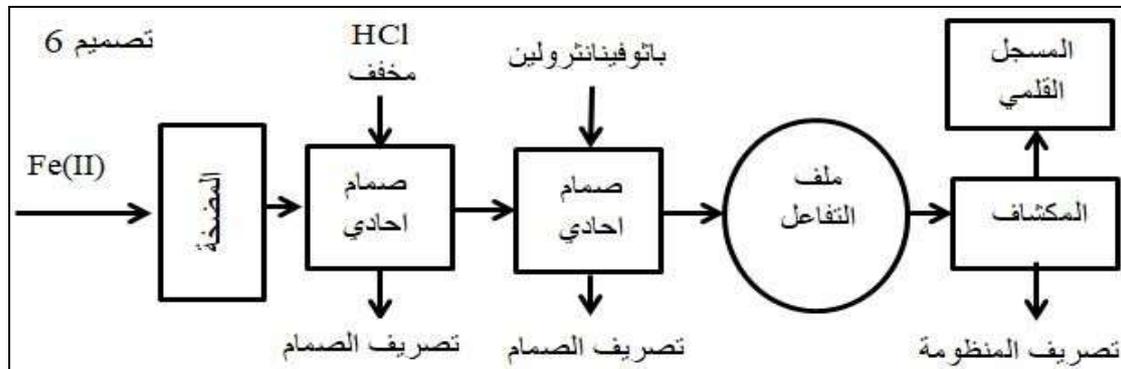
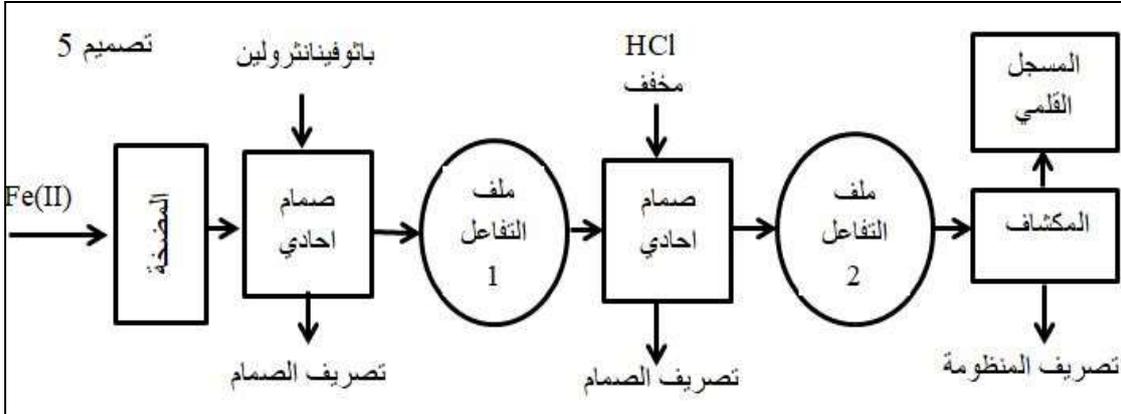
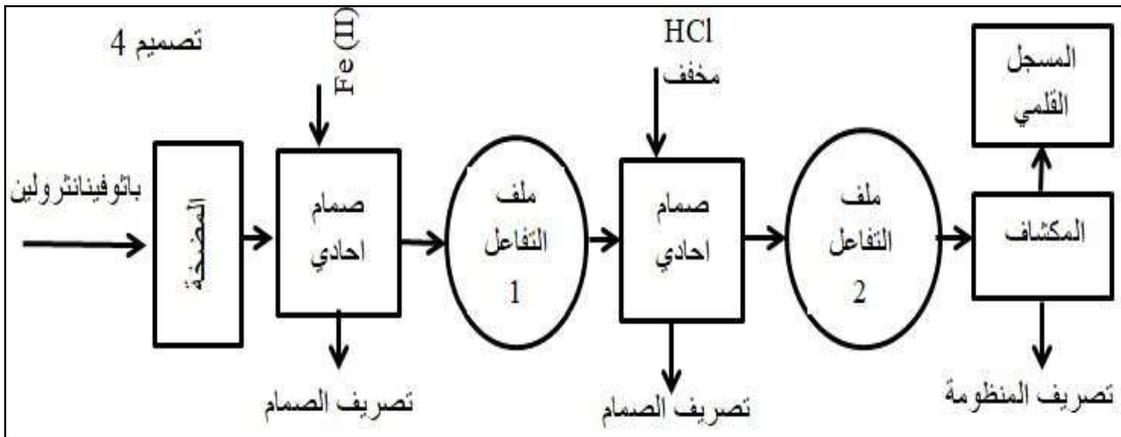
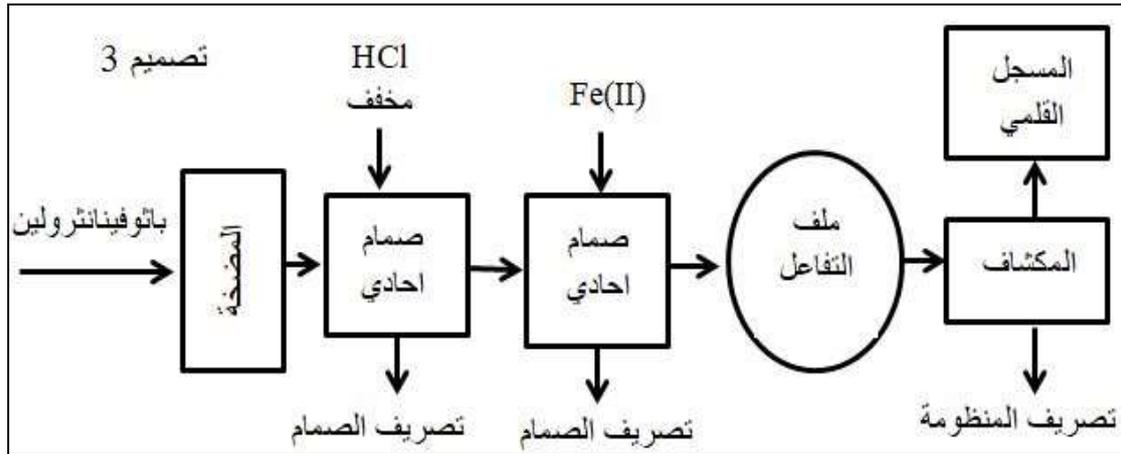


شكل (3-35) طيف الإمتصاص لمعقد الحديد(II)- باثوفينانثرولين بطول موجي 533 نانومتر عند دالة حامضية 5 وتراكيز 10 , 300 ملغم/لتر⁻¹ للحديد(II) و كاشف باثوفينانثرولين على التوالي

3-4-2- التصاميم المقترحة لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير الحديد (II)

لقد أمكن تصميم 13 منظومة للتفاعل بين الحديد(II) وكاشف الباثوفينانثرولين بوسط حامض بالإعتماد على عدة عوامل. الشكل (3-36) يوضح 6 تصاميم ممكنة للتفاعل إذ تتطلب هذه التصاميم الستة وجود صمامين كلاهما أحادي الوصلة مع ملف أو ملفي تفاعل. إن التصميم 1 و 2 هما الأقل كلفة من بين هذه التصاميم الستة لكون حامض الهيدروكلوريك المخفف يستخدم كمحلول ناقل ولكن بسبب إستخدام صمامان وملف تفاعل يتسبب أخذ وقت أطول في التحليل ولا يختلف التصميم 1 عن 2 سوى بترتيب حقن كاشف الباثوفينانثرولين والحديد(II). أما التصميم 3 و 4 فيتطلبان إستخدام حجوم عالية من كاشف الباثوفينانثرولين المتخصص بسبب موقعه كمحلول ناقل والكاشف يمتاز بكلفته العالية وعدم توفره مقارنة بالحديد(II) وحامض الهيدروكلوريك. أما المنظومة في التصميم 5 و 6 فتسمى بالحقن الجرياني العكسي ويتطلب حجوم عالية من نموذج الحديد(II) لإستخدامه كمحلول ناقل على الرغم من الناحية غير المكلفة للكاشف.

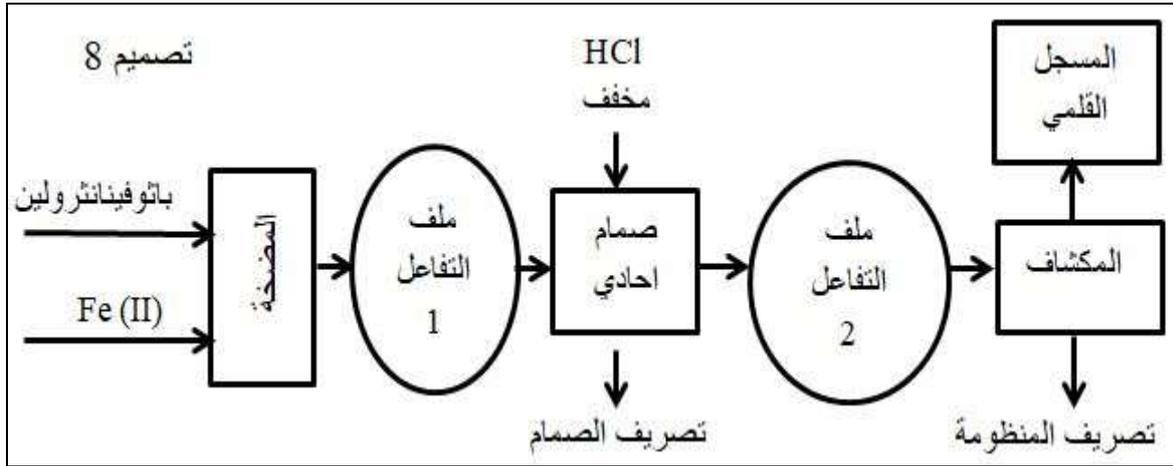
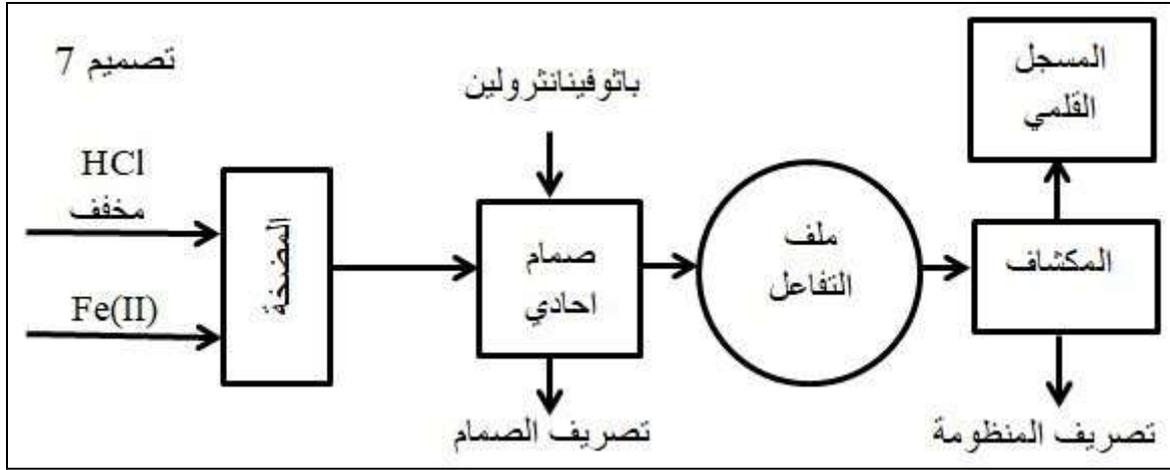


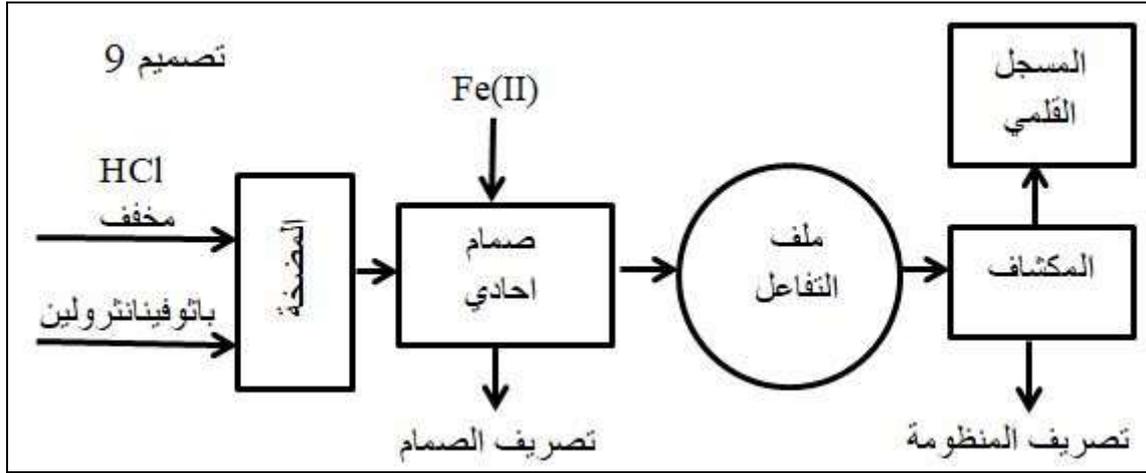


شكل (3-36) التصاميم 1-6 المقترحة لتقدير الحديد(II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمامان احاديان الوصلة بمسار

واحد

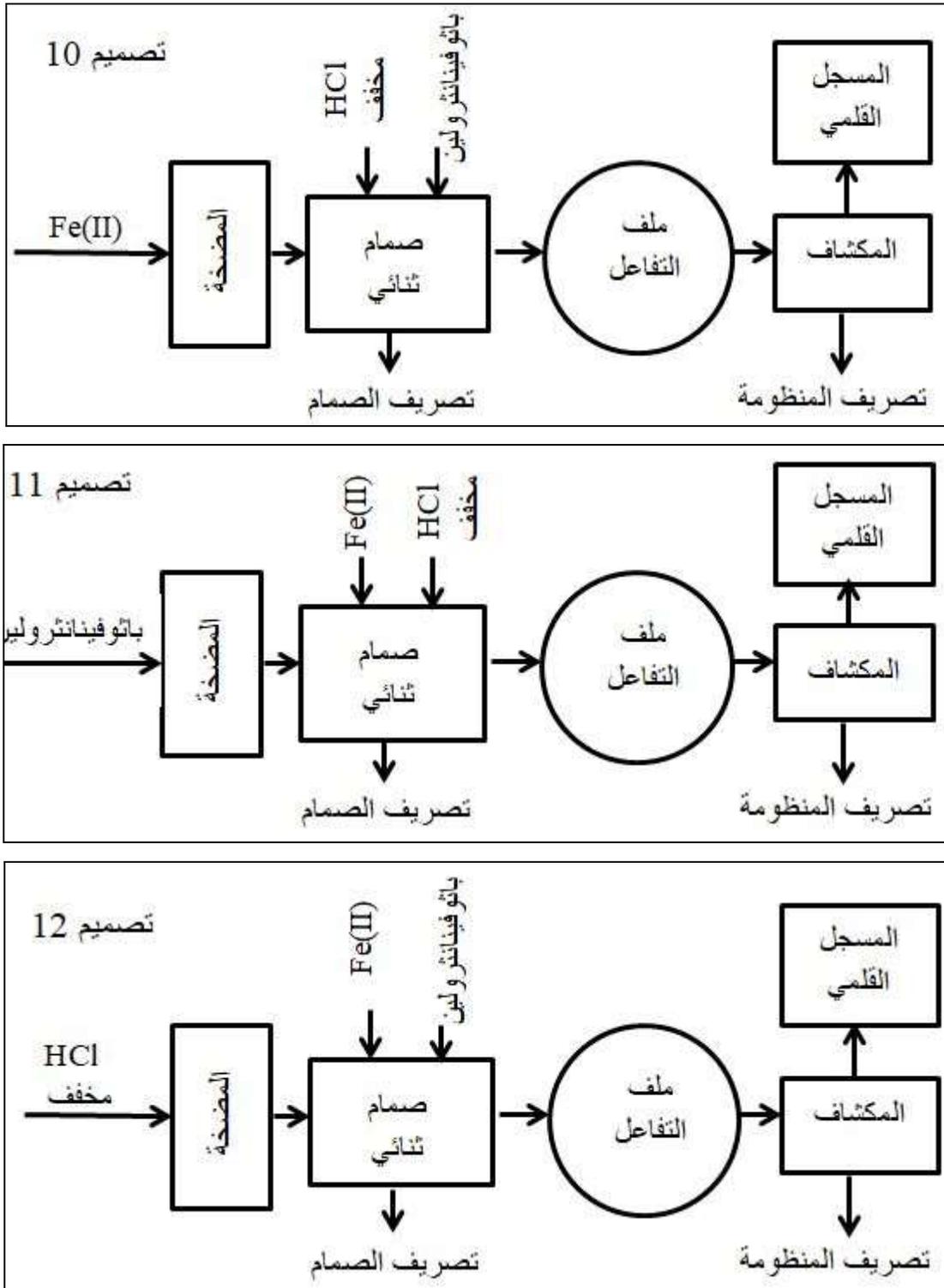
يبين الشكل (3-37) ثلاثة تصاميم 7-9 مختلفة لتقدير الحديد(II) يستخدم في كل منهم صمام أحادي الوصلة بملف أو ملفي تفاعل ففي التصميم 7 تسمى التقنية بالحقن الجرياني العكسي لوجود الحديد(II) كمحلول ناقل إضافة إلى حامض الهيدروكلوريك وهذا التصميم يتطلب إستهلاك لنموذج الحديد(II) على حين يُعتبر ذات وجهة إقتصادية بالنسبة لكاشف الباثوفينانثرولين الذي يحقن لوصلة الصمام الأحادي. أما التصميم 8 فالتقنية أيضاً حقن جرياني عكسي وهي بالإضافة لإستهلاك نموذج الحديد(II) تعتبر ذات وجهة غير إقتصادية لكاشف الباثوفينانثرولين إذ أن كلاهما يعتبران محلول ناقل فضلاً لضرورة إستخدام ملفي تفاعل. يُعاب على التصميم 9 إستخدام كميات من كاشف الباثوفينانثرولين. يشترك التصميمان 7 و 8 في إستهلاك حجوم عالية من الحديد(II) كونه محلولاً ناقلاً يضحخ باستمرار على حين يشترك التصميمان 8 و 9 بإستهلاك حجوم عالية من كاشف الباثوفينانثرولين كونه محلولاً ناقلاً يضحخ باستمرار .





شكل (37-3) التصميم 9-7 المقترحة لتقدير الحديد(II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمام أحادي الوصلة بمسارين يلاحظ في التصميم 9-1 المقترحة لتقدير الحديد(II) بالحقن الجرياني جانب الإستهلاك العالي لمواد التفاعل بسبب أن غالبيتها تستخدم الحديد(II) أو كاشف الباثوفينانثرولين أو كلاهما معاً كمحاليل ناقلة وهذا ما فسره Korte⁽⁷⁶⁾ وآخرون عندما تمكن من تقدير الحديد(II) بكاشف الفينانثرولين كمحلول ناقل. إن التصميم بإستخدام صمامات أحادية الوصلة وملفات تفاعل تُساهم في زيادة الوقت اللازم لتحليل النموذج الواحد ومن ثَمَّ عدد النماذج المحلله بالساعة.

إن إستخدام صمام ثنائي الوصلة في التصميم المبينه في الشكل (38-3) يسهم بتفادي الوجهه الإستهلاكية وزمن التحليل العالي. يدرج التصميم 10 ضمن منظومات الحقن الجرياني العكسي وهو يتطلب حجوم عالية من نموذج الحديد(II) الذي يضخ كمحلول ناقل من المضخة التمعجية على حين أن التصميم 11 يتطلب ضخ مستمر لكاشف الباثوفينانثرولين المتخصص والذي يعتبر المادة الكيميائية الاغلى ثمنا من بين مكونات التفاعل الاخرى اما التصميم 12 فيتفادى الحجوم والكلفة العالية للمواد اذ يعتبر محلول حامض الهيدروكلوريك رخيص الثمن بصورة عامة من جهة اخرى فالتصاميم 10 – 12 لا تتطلب غير استعمال ملف تفاعل واحد والذي يؤدي الى خفض زمن تحليل النموذج الواحد وبالتالي عدد نماذج محللة أكثر في الساعة فضلاً عن ذلك فإن التأثير العكسي لعامل التشتت يقل في حالة إستخدام الصمام الثنائي الوصلة بسبب تقليص عدد وأطوال المسارات بين ملفات التفاعل والصمامات الأحادية الوصلة التي تكون كبيرة في التصميم 9-1. ومما سبق ذكره يعتبر التصميم 12 هو الأكثر تكاملاً لتقدير الحديد(II) بالحقن الجرياني ضمن تحوير رحيل وتداخل المناطق المتلاقية.

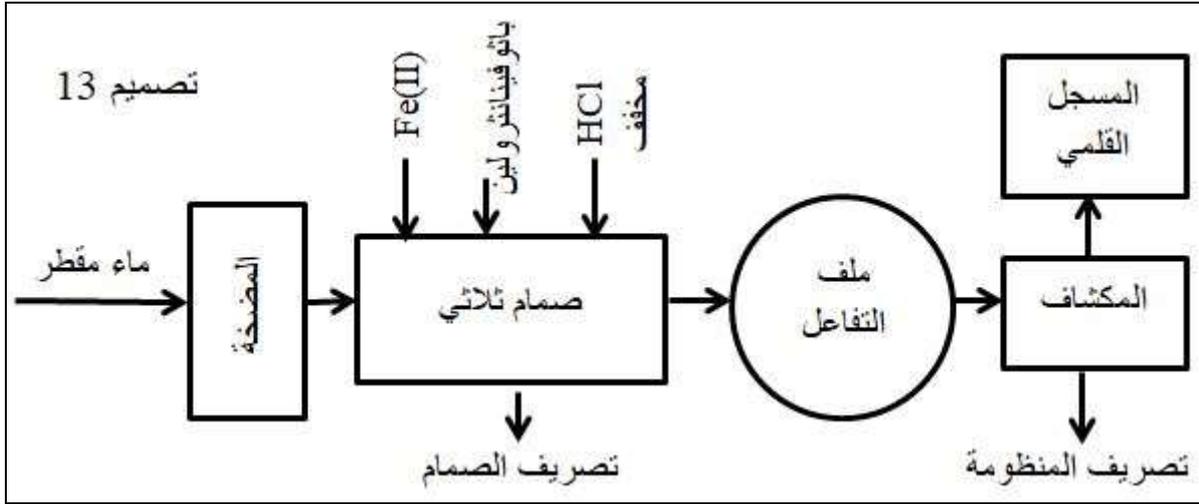


شكل (38-3) التصاميم 10-12 المقترحة لتقدير الحديد(II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمام ثنائي الوصلة بمسار

واحد

يمكن تصميم منظومة حقن جرياني لتقدير الحديد(II) بتقنية رحيل وتداخل المناطق باستخدام صمام ثلاثي الوصلات لكل من الحديد(II) وكاشف الباثوفينانثرولين وحامض الهيدروكلوريك ويكون الماء المقطر محلولاً ناقلاً وكما في الشكل (39-3) وعلى الرغم من خفض إستهلاك حجم حامض

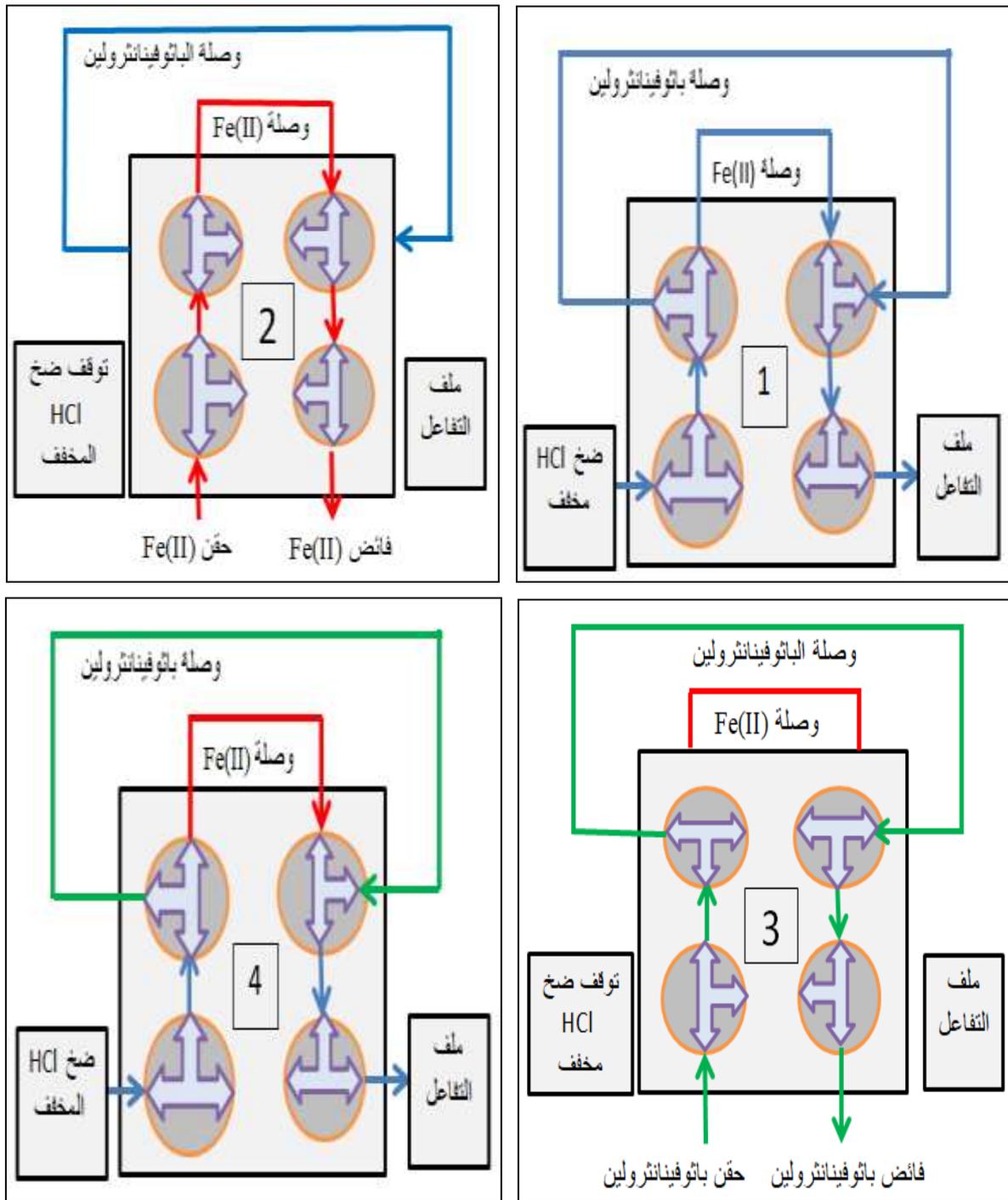
الهيدروكلوريك في هذا التصميم إلا أنه يجب زيادة تركيز حامض الهيدروكلوريك للمحافظة على محيط حامضي للتفاعل لكونه سيحقن بحجم صغير ومن جهة أخرى يزداد التأثير العكسي لعامل التشتت بسبب استخدام الماء المقطر كمحلول ناقل فتتخفص الإستجابة فضلاً على أن مزج ثلاث مكونات يتطلب وقت أكبر و يقود إلى استخدام ملفات تفاعل طويله أو اللجوء إلى تقنية توقف-جريان الحقن الجرياني فيسبب إنخفاض في عدد النماذج المحللة بالساعة .



شكل (3-39) تصميم منظومة لتقدير الحديد(II) بالحقن الجرياني وباستخدام صمام ثلاثي الوصلة

3-4-3- ميكانيكة عمل الصمام المحلي ثنائي الوصلات المستخدم لتقدير الحديد(II)

تتضمن الخطوة الأولى ضخ محلول حامض الهيدروكلوريك عبر المضخة التمعجية إلى كل أجزاء منظومة الحقن الجرياني خروجاً إلى تصريف المنظومة إذ يعمل كمحلول ناقل ويوفر وسط حامضي للتفاعل ومحلول تصفير القراءة (blank solution) في الوقت نفسه. أما الخطوة الثانية فتتضمن إيقاف ضخ الهيدروكلوريك من المضخة وتحريك الصمامات الفرعية الأربعة بإتجاه يتلائم مع حقن محلول الحديد(II) إلى الوصلة المحدد له خروجاً إلى فائض حقن الحديد(II) . أما الخطوة الثالثة فتتضمن تحريك الصمامان الثانويان في الأعلى بإتجاه يتلائم مع حقن محلول كاشف الباثوفينانثرولين إلى الوصلة المحدد له خروجاً إلى فائض حقن الباثوفينانثرولين. أما الخطوة الرابعة فتتضمن تحريك الصمامات الثانوية الأربعة إلى الوضع في الخطوة الأولى ثم تشغيل المضخة ليعمل حامض الهيدروكلوريك على ترحيل محلول الحديد(II) ومحلول كاشف الباثوفينانثرولين وتداخلهما في ملف التفاعل الأنوبي وكما في الشكل (3-40) .



شكل (3-40) ميكانيكية عمل الصمام الثاني الوصلة بالخطوات الاربعة لمنظومة الحديد (II)

4-4-3- تحديد الظروف المثلى لمنظومة الحقن الجرياني لتقدير الحديد(II)

3-4-4-1- تأثير الدالة الحامضية لمحلول الناقل لمنظومة الحديد(II)

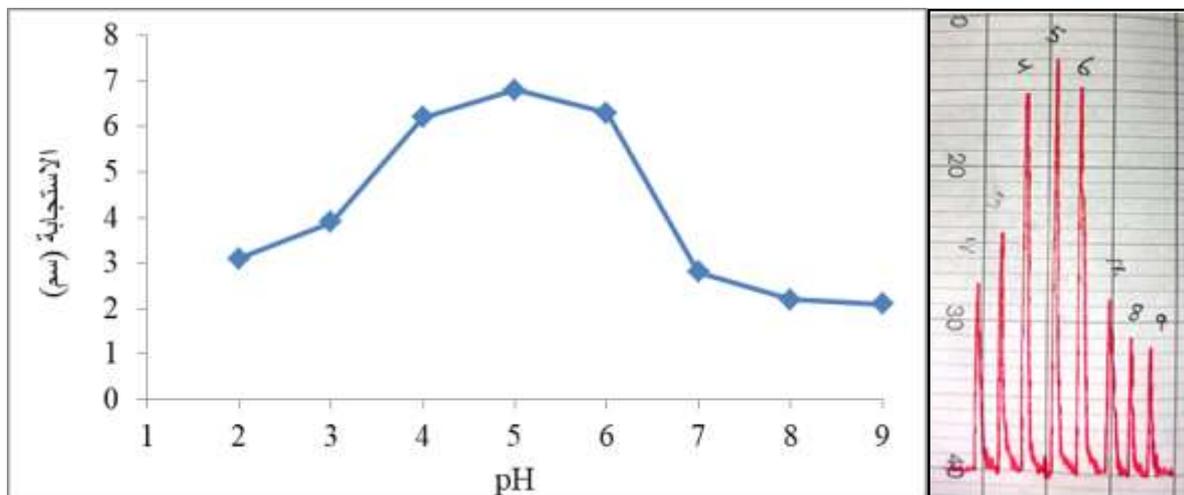
حُدِدَت الدالة الحامضية المثلى للتفاعل بين الحديد(II) وكاشف الباثوفينانثرولين ضمن حدود 2-9. إذ تم تعديل الدالة الحامضية للمحلول الناقل الماء المقطر بإستخدام 0.1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك أو هيدروكسيد الصوديوم. دُرِسَ التأثير تحت فولتية مسجل قلبي 0.5 فولت بينما كانت الظروف الأخرى 157.00 ميكرو لتر بتركيز 100 ملغم لتر⁻¹ لكاشف الباثوفينانثرولين وسرعة جريان المضخة للمحلول الناقل 3.8 مل دقيقة⁻¹ وطول ملف التفاعل 200 سم وحجم 117.75 ميكرو لتر بتركيز 3 ملغم لتر⁻¹ من محلول نموذج الحديد(II) وكانت النتائج كما في الجدول (3-29).

جدول (3-29) تأثير الدالة الحامضية على الإستجابة لمنظومة للحديد(II)

الإستجابة (سم)	pH
3.1	2
3.9	3
6.2	4
6.8	5
6.3	6
2.8	7
2.2	8
2.1	9

تبين النتائج أن المعقد يتكون ضمن المدى 2-9 وان الدالة الحامضية المثلى 5 اذ يكون إرتفاع الإستجابة في أعلى قيمة عند 6.8 سم وكما في الشكل (3-41). إن تفاعل كاشف الباثوفينانثرولين مع الحديد(II) يكون غير مكتمل في المحاليل الحامضية ذات الرقم الهيدروجيني الأقل من 4⁽¹⁶⁷⁾. من جهة أخرى يدعم Bunting⁽¹⁶⁸⁾ إستخدام حامض الهيدروكلوريك المخفف كوسط حامضي ملائم لتفاعل الحديد(II) مع الباثوفينانثرولين. كذلك وجد Clark⁽¹⁶⁹⁾ أن إستخدام حامض الهيدروكلوريك المخفف يعمل على تحسين تكوين معقد الحديد(II)-باتوفينانثرولين وتوفير أعلى إمتصاص وهذا يدعم إستخدام محلول الماء المقطر المعدل الى رقم هيدروجيني 5 بحامض الهيدروكلوريك كمحلول ناقل للمنظومة. بينما وجد Warad⁽¹⁷⁰⁾ وآخرون أن إستخدام حامض الهيدروكلوريك بتركيز عالية يُسبب تفاعل الأزواج الألكترونية على ذرات النايتروجين مع بروتونات الحامض مكوناً ملح الامونيوم فاقداً خاصية الإرتباط

التناسقي. أما فوق الدالة الحامضية 6 فقد بين Ivkova⁽¹⁷¹⁾ أن المعقد لا يعطي إمتصاص قوي وهذا ما يفسر الإنخفاض في الإستجابة. من جهة أخرى وجد Verschoor و Molot⁽¹²⁶⁾ أن تواجد الحديد(II) في أوساط قاعدية يسبب بخفض تركيزه بمقدار 22% بسبب تأكسده الى الحديد(III) والذي لا يتفاعل مع الكاشف. أن هذه الحقيقة تعزز نتائج إنخفاض الإستجابة بالوسط القاعدي والمتعادل.



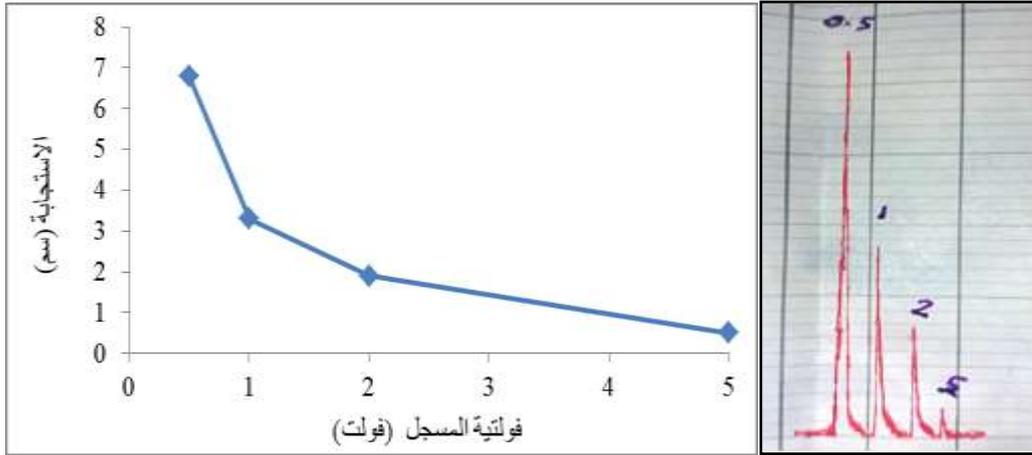
شكل (3-41) تأثير الدالة الحامضية على الإستجابة لمنظومة الحديد(II)

3-4-4-2- اختيار فولتية المسجل لمنظومة الحديد(II)

دُرِسَ تأثير جهد المسجل على إرتفاع الإستجابة في حدود 0.5 - 5 فولت وعند دالة حامضية 10 كمحلول ناقل وحجم 157.00 ميكرو لتر ذات التركيز 100 ملغم.لتر⁻¹ لكاشف الباثوفينانثرولين ، وكان معدل الجريان 3.8 مل.دقيقة⁻¹ و طول ملف التفاعل 200 سم وحجم 117.75 ميكرو لتر بتركيز 3 ملغم.لتر⁻¹ من محلول نموذج الحديد(II). تبين النتائج في الجدول (3-30) والشكل (3-42) أن وضع المسجل القلمي عند فولتية منخفضة يعمل على زيادة التحسس بالتفاعل الكيميائي فحتى بالتراكيز الواطنة ستظهر إشارتها كبيرة عند تثبيت فولتية المسجل القلمي عند 0.5 فولت.

جدول (3-30) تأثير فولتية المسجل على إرتفاع الإستجابة لمنظومة الحديد(II)

إرتفاع الإستجابة (سم)	الفولتية المسجل (فولت)
0.5	5
1.9	2
3.3	1
6.8	0.5
لا يتحسس	0.2



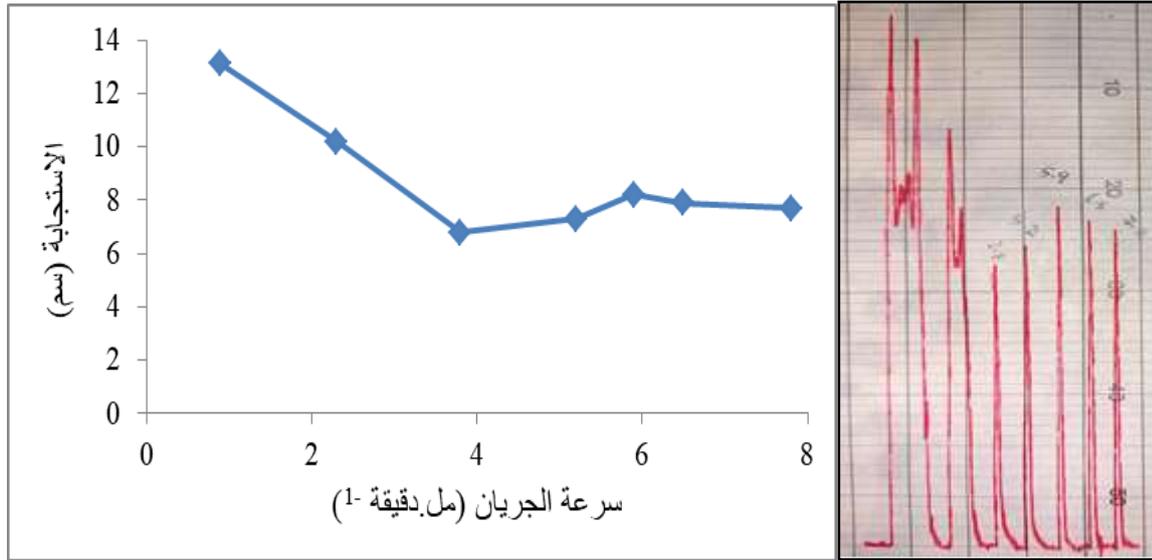
شكل (3-42) تأثير فولتية المسجل على إرتفاع الإستجابة لمنظومة الحديد (II)

3-4-4-3- تأثير سرعة جريان لمنظومة الحديد (II)

دُرس تأثير سرعة جريان المحلول الناقل والمتمثل بالماء المقطر المعدل بحامض الهيدروكلوريك على إرتفاع الإستجابة ضمن المدى 0.9 - 7.8 مل.دقيقة¹. تم تحديد سرعة الجريان المثلى تحت الدالة الحامضية المثلى 5 وكانت ظروف التفاعل الأخرى 157.00 ميكرو لتر من 100 ملغم.لتر¹ لكاشف الباثوفينانثرولين وطول ملف التفاعل 200 سم و 117.75 ميكرو لتر من 3 ملغم.لتر¹ لمحلول نموذج الحديد (II). تظهر النتائج في الجدول (3-31) أن السرعة الواطئة 0.9 و 2.3 مل.دقيقة¹ تعطي إستجابة عالية عند 13.1 و 10.2 سم بالتوالي ولكن شكل القمة يكون عريض ومزدوجة بسبب أن السرعة البطيئة تسبب مزج غير جيد وبذلك تكون غير معتمدة ثم بعد السرعة 3.8 تبدا الإستجابة بالزيادة بسبب المزج الجيد والقمة تكون حادة ومعتمدة على حين يعمل تأثير التشتت على خفض الإستجابة عند السرعة الاعلى ويظهر الشكل (3-43) أن سرعة الجريان المثلى تبلغ 5.9 مل.دقيقة¹ عند إرتفاع الإستجابة 8.2 سم.

جدول (3-31) تأثير سرعة جريان المحلول الناقل على الإستجابة لمنظومة الحديد (II)

إرتفاع الإستجابة (سم)	سرعة الجريان (مل.دقيقة ¹)
13.1	0.9
10.2	2.3
6.8	3.8
7.3	5.2
8.2	5.9
7.9	6.5
7.7	7.8



شكل (3-43) تأثير سرعة جريان المحلول الناقل على الإستجابة لمنظومة الحديد(II)

تتطابق النتائج التي حصل عليها في تأثير سرعة الجريان على الإستجابة مع ما توصل إليه Ramkumar و Chandramouleeswaran⁽¹⁷²⁾ بأن الإستجابة تقل مع زيادة سرعة الجريان لأنها لا تضمن تفاعل كامل على الرغم من أن سرعة الجريان العالية تكون فيها القمم حادة ومنتظمة ومن جهة أخرى بيّن إن السرعة الواطئة تسبب قمم مزدوجة وعريضة. تم تفسير القمم الحادة والمزدوجة وفق تأثير عامل سرعة الجريان على أساس تكوين منطقة مزج واحدة أو أكثر لنفس القمة في الشكل (3-11).

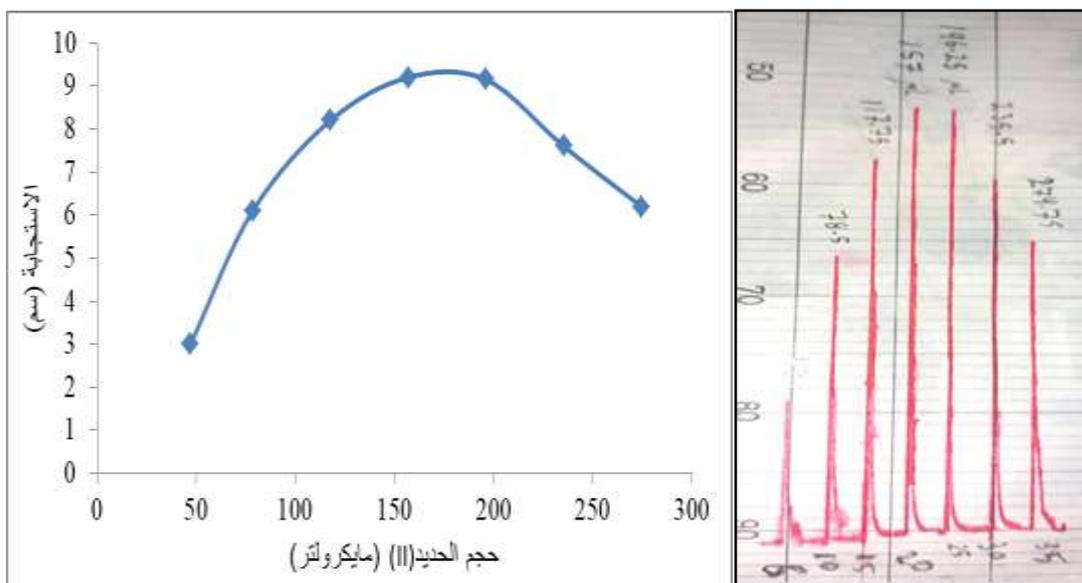
3-4-4-4- تأثير حجم نموذج الحديد(II)

حُدِدَ حجم محلول نموذج الحديد(II) الأمثل بتغير أطوال وصلة النموذج في صمام الحقن المحلي الصنع ضمن مدى 47.1 – 274.75 مايكرو لتر عند الظروف المثلى المتمثلة بدالة حامضية 5 للمحلول الناقل وبسرعة جريان 5.9 مل.دقيقة⁻¹ وفولتية 0.5 فولت على حين كانت الظروف الأخرى هي 157.00 ميكرو لتر من 100 ملغم.لتر⁻¹ لكاشف الباثوفينانثرولين وطول ملف التفاعل 200 سم و 3 ملغم.لتر⁻¹ لمحلول نموذج الحديد(II).

تظهر النتائج في الجدول (3-32) والشكل (3-44) أن الإستجابة أولاً تزداد بزيادة حجم الحديد(II) من 47.1 إلى 157.00 مايكرو لتر ثم يحصل ثبوت نسبي عند 196.24 مايكرو لتر على حين تقل الإستجابة بزيادة حجم النموذج وذلك بسبب أن الحجم العالية تسبب عملية تخفيف للحديد(II) ضمن حجم الكاشف والمحلول الناقل. حُدِدَ الحجم الأمثل للحديد(II) عند 157.00 مايكرو لتر بإستجابة تبلغ 9.2 سم وبقيمة حادة معتمدة. وعلى الرغم من التساوي النسبي لحجم 157.00 و 196.25 مايكرو لتر إلا أن مقارنة بين التقنيات تميل نحو التقنية التي تتطلب حجماً أقل من النموذج قيد التحليل.

جدول (32-3) تأثير حجم الحديد (II) على الإستجابة لمنظومة الحديد (II)

حجم الحديد (II) (مايكرو لتر)	الإستجابة (سم)
47.10	3.00
78.50	6.10
117.75	8.20
157.00	9.20
196.25	9.15
235.50	7.60
274.75	6.20



شكل (44-3) تأثير حجم الحديد (II) على الإستجابة

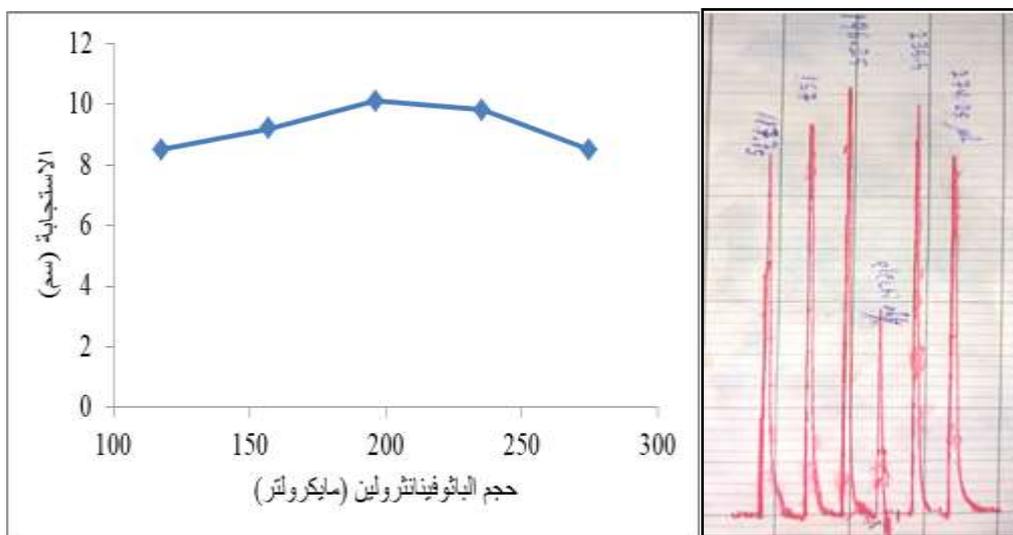
5-4-4-3- تأثير حجم كاشف الباثوفينانثرولين

دُرِسَ تأثير حجم كاشف الباثوفينانثرولين على الإستجابة ضمن المدى 117.75-274.75 ميكرو لتر في الظروف المثلى المتمثلة بدالة حامضية 5 للمحلول الناقل وسرعة جريان 5.9 مل.دقيقة⁻¹ وفولتية 0.5 فولت وحجم 157.00 مايكرو لتر بتركيز 3 ملغم.لتر⁻¹ لمحلول نموذج الحديد (II) بينما كانت الظروف الأخرى 100 ملغم.لتر⁻¹ لتركيز كاشف الباثوفينانثرولين وملف التفاعل بطول 200 سم وكانت النتائج كما في الجدول (33-3).

جدول (3-33) تأثير حجم كاشف الباثوفينانثرولين على الإستجابة

حجم الباثوفينانثرولين (مايكرو لتر)	الإستجابة (سم)
117.75	8.5
157.00	9.2
196.25	10.1
235.50	9.8
274.75	8.5

لوحظ زيادة الإستجابة من 8.5 الى 10.1 سم عند زيادة حجم الكاشف من 117.75 إلى 196.25 مايكرو لتر وهذا يدل على أن حجم 117.75 مايكرو لتر غير كافي للحصول على التفاعل التام مسبباً ناتجاً بإستجابة قليلة وكمية فائضة غير متفاعلة من الحديد(II) من جهة أخرى تعمل الزيادة في حجم الكاشف فوق 196.25 مايكرو لتر على نقصان الإستجابة لتصل الى 8.5 سم والذي يُعزى الى عامل التخفيف عند الحجوم العالية إذ ينتجت ناتج التفاعل على الحجم الكبير الفائض للكاشف لذا تم إختيار حجم أمثل 196.25 مايكرو لتر لكاشف الباثوفينانثرولين عند أعلى استجابة 10.1 سم وكما يظهر في الشكل (3-45).



شكل (3-45) تأثير حجم كاشف الباثوفينانثرولين على الإستجابة

تتشابه نتائج الدراسة مع ما توصل إليه Klamete⁽³³⁾ عند دراسة تأثير حجم الكاشف والنموذج قيد دراسته إذ لاحظ أولاً زيادة الإستجابة بزيادة حجم الكاشف ثم يحصل إنخفاضا قليلا في الإستجابة عند الحجوم الكبيرة مع تكوين قمم مزدوجة . لم تظهر قمم عريضة عند استخدام حجوم نموذج وكاشف أعلى من 500 مايكرو لتر كما بين Yuan و Fu⁽¹⁷³⁾ عند تقدير الحديد والسبب يعود الى أن الوصلات المستخدمة قيد الدراسة تنسع لحجوم أقل 300 مايكرو لتر.

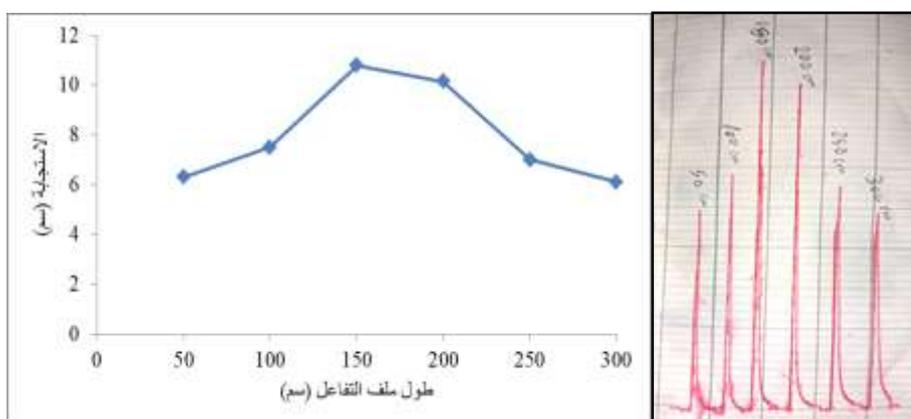
6-4-4-3- تأثير طول ملف التفاعل لمنظومة الحديد(II)

حُدِدَ ملف التفاعل الأمثل للتفاعل بين كاشف الباثوفينانثرولين والحديد(II) إذ أُخذت ملفات تفاعل بأطوال 50 و 100 و 150 و 200 و 250 و 300 سم تحت الظروف المثلى المتمثلة بدالة حامضية 5 للمحلول الناقل وسرعة جريان 5.9 مل.دقيقة⁻¹ وحجم 157.00 مايكرو لتر بتركيز 3 ملغم.لتر⁻¹ لمحلول نموذج الحديد(II) وحجم 196.25 مايكرو لتر لكاشف الباثوفينانثرولين ذو التركيز 100 ملغم.لتر⁻¹ وكانت النتائج كما في الجدول (34-3). تتوافق نتائج تأثير طول ملف التفاعل مع نتائج Kraljević⁽³⁸⁾ وآخرين عند تقدير N-Acetyl-L-Cysteine بالتفاعل مع معقد النحاس(II)-نيوكبروين إذ وجدوا الإستجابة تزداد بزيادة طول ملف التفاعل ثم تنخفض عند الاطوال العالية بفعل عملية التشتت.

جدول (34-3) تأثير طول ملف التفاعل على الإستجابة لمنظومة الحديد(II)

طول ملف التفاعل (سم)	الإستجابة (سم)
50	6.3
100	7.5
150	10.8
200	10.15
250	7.0
300	6.1

يتضح من النتائج أن زيادة طول ملف التفاعل من 50 إلى 150 سم تعمل على زيادة الإستجابة وذلك بسبب توفيرها مزجاً جيداً وإعطاء منطقة تشتت مثالية لمواد التفاعل بينما ملف التفاعل الأطول 200 سم يظهر تأثير عكسي إذ تنخفض الإستجابة نسبياً بسبب عامل التشتت الى 10.15 سم ثم يظهر تأثير التخفيف بصورة أكبر عند ملفات التفاعل 250 و 300 سم. حُدِدَ 150 سم كملف تفاعل أمثل عند إرتفاع قمة 10.8 سم وكما يظهر في الشكل (3-46).



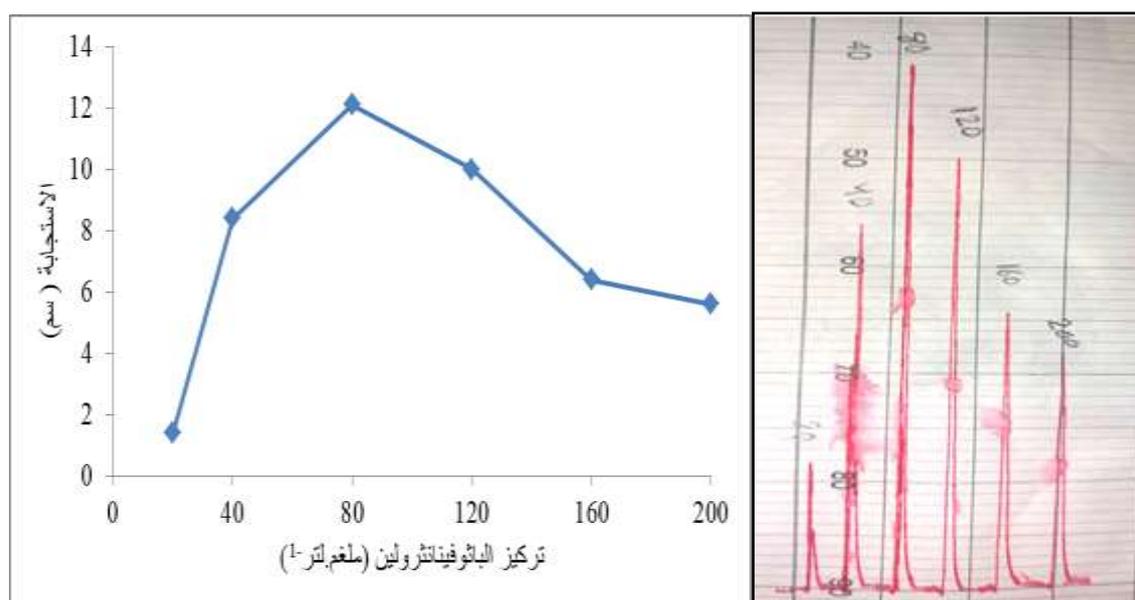
شكل (3-46) تأثير ملف التفاعل على الإستجابة لمنظومة الحديد(II)

7-4-4-3- تأثير تركيز كاشف الباثوفينانثرولين

دُرس تأثير تركيز كاشف الباثوفينانثرولين على الإستجابة ضمن مدى 20-200 ملغم.لتر⁻¹ وفي الظروف المثلى المتمثلة بدالة حامضية 5 للمحلول الناقل وتحت فولتية 0.5 فولت للمسجل القلمي وبسرعة جريان 5.9 مل.دقيقة⁻¹ وحجم 157.00 مايكرو لتر بتركيز 3 ملغم.لتر⁻¹ لمحلول نموذج الحديد(II) وحجم 196.25 مايكرو لتر لكاشف الباثوفينانثرولين وطول ملف التفاعل 150 وكانت النتائج كما في الجدول (35-3). وجد أن زيادة تركيز الكاشف من 20 الى 80 ملغم.لتر⁻¹ تعمل على زيادة الإستجابة لتصل إلى 12.1 سم ولوحظ أن التراكيز العالية تسبب إنخفاض في الإستجابة تم الأعتداع على 80 ملغم.لتر⁻¹ كأفضل تركيز يعطي أعلى إستجابة للتفاعل بين الحديد(II) والكاشف وكما في الشكل (3-47). تتوافق هذا الدراسة مع نتائج Bahgat و Abdel-Monem⁽¹¹²⁾ والتي ذُكرت في الفقرة 3-4-1-8.

جدول (35-3) تأثير تركيز الباثوفينانثرولين على الإستجابة لمنظومة الحديد(II)

تركيز الباثوفينانثرولين (ملغم.لتر ⁻¹)	الإستجابة (سم)
20	9.2
40	8.4
80	12.1
120	10.0
160	6.4
200	5.6



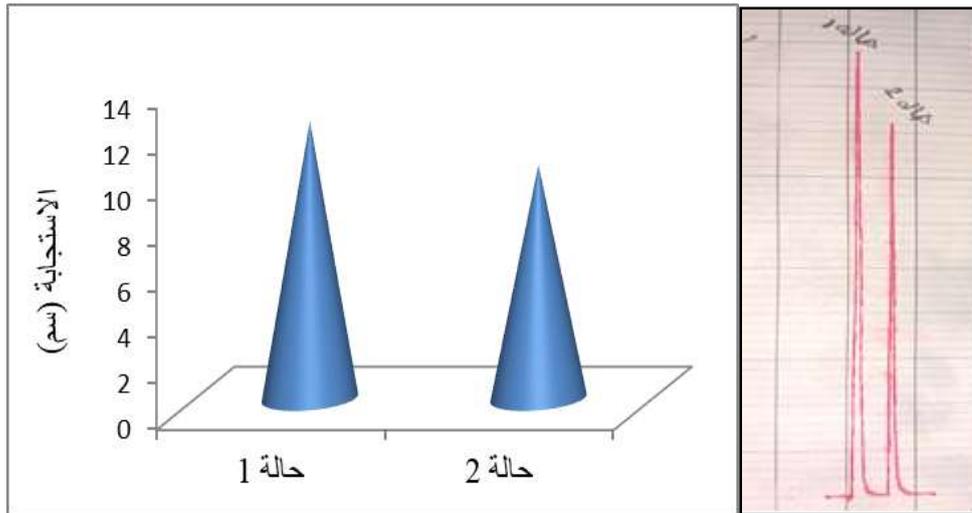
شكل (3-47) تأثير تركيز الباثوفينانثرولين على الإستجابة

3-4-4-8- تأثير تبادل مواقع تحميل الكاشف والنموذج لمنظومة الحديد(II)

دُرِسَ تأثير إستبدال موقع حقن محلول عينة الحديد(II) ومحلول كاشف الباثوفينانثرولين في الصمام بحالتين تحت الظروف المثلى. ففي الحالة الأولى تم حقن محلول عينة الحديد(II) في الوصلة 1 وحقن محلول حجم كاشف الباثوفينانثرولين في الوصلة 2 أما في الحالة الثانية فحُقِنَ محلول كاشف الباثوفينانثرولين في الوصلة 1 وحقن محلول عينة الحديد(II) في الوصلة 2 وكانت النتائج كما في الجدول (36-3). يظهر الشكل (3-48) أن أعلى استجابة 12.1 سم في الحالة الأولى التي فيها الحديد(II) في الوصلة 1 والكاشف الباثوفينانثرولين في الوصلة 2 كأفضل مواقع حقن.

جدول (36-3) تأثير تبديل مواقع حقن الحديد(II) والباثوفينانثرولين في وصلات الصمام

الإستجابة (سم)	الحالة
12.1	حالة 1
10.2	حالة 2



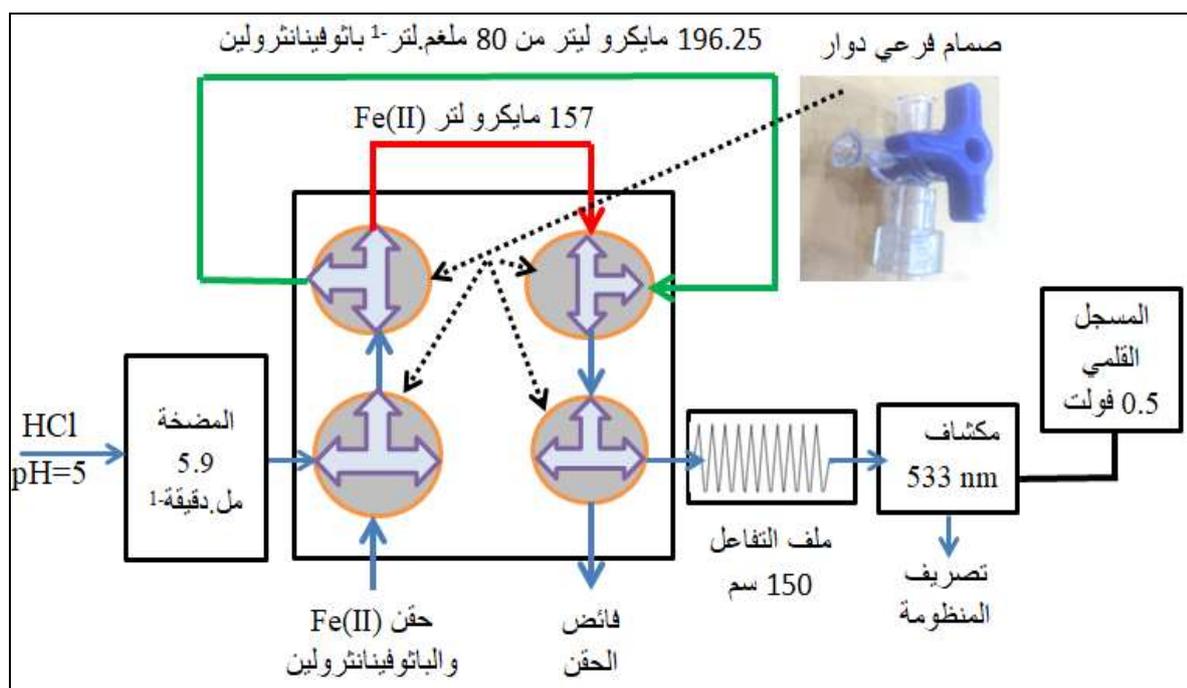
شكل (3-48) تأثير مواقع حقن محلول الحديد(II) والباثوفينانثرولين بوصلات الصمام

يوضح الجدول (3-37) ملخصاً بمديات ظروف المنظومة المصممة لتقدير الحديد(II) بطريقة الحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق بإستخدام صمام محلي الصنع ذي وصلتين أحدهما للحديد(II) والثانية لكاشف الباثوفينانثرولين فيما يكون الماء المقطر المعدل إلى حامضية 5 بحامض الهيدركلوريك تياراً ناقلاً من المضخة و وسطاً حامضياً ملائماً في الوقت نفسه.

جدول (37-3) الظروف المدروسة لمنظومة تقدير الحديد(II) بالحقن الجرياني

العامل المدروس	وحدة القياس	مدى الدراسة	القيمة المثلى
فولتية المسجل القلمي	فولت	5 - 0.5	0.5
الدالة الحامضية للمحلول الناقل	-	9 - 2	5
سرعة الجريان	مل.دقيقة ⁻¹	7.8 - 0.9	5.9
حجم نموذج الحديد(II)	مايكرو لتر	196.25 - 47.1	157
حجم كاشف الباثوفينانثرولين	مايكرو لتر	274.75 - 117.75	196.25
طول ملف التفاعل	سم	300 - 50	150
تركيز كاشف الباثوفينانثرولين	ملغم.لتر ⁻¹	200 - 20	80

وفق الظروف المثلى فإن منظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير الحديد(II) بتقنية رحيل وتداخل المناطق توضح كما في الشكل (3-49) إذ يسخ محلول الماء المقطر المعدل بحامض الهيدروكلوريك إلى دالة حامضية 5 من المضخة التمعدنية وبسرعة جريان 5.9 مل.دقيقة⁻¹ فيما يتم حقن 157 مايكرو لتر من نموذج الحديد(II) وحقن 196.25 مايكرو لتر بتركيز 80 ملغم.لتر⁻¹ من كاشف الباثوفينانثرولين من خلال الصمام الثنائي الوصلة وتتم عملية المزج والتفاعلات وتكوين المعقد عند ملف التفاعل ذات الطول 150 سم ذهاباً إلى خلية الجريان والتحسس بالمكشاف عند طول موجي 533 نانومتر إنتهاءً إلى تسجيل الإستجابة بالمسجل القلمي على هيئة ذروة عند 0.5 فولت.



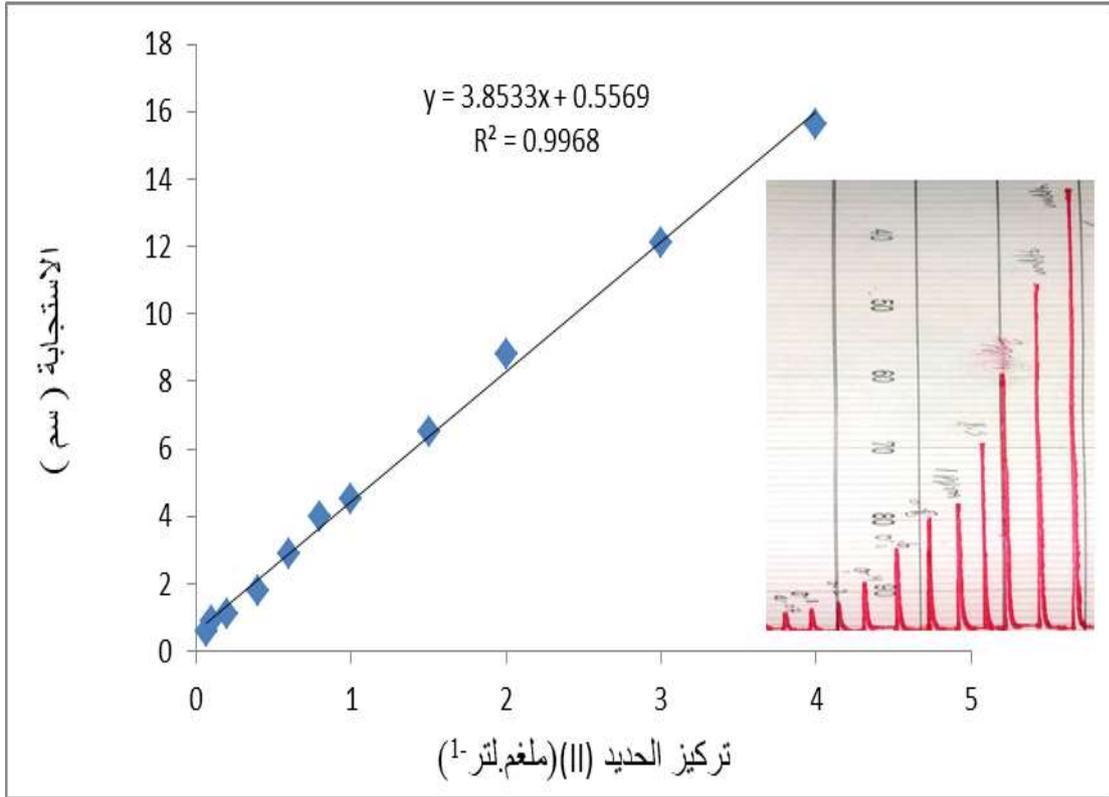
شكل (3-49) مخطط منظومة تقدير الحديد(II) بالحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق تحت الظروف المثلى

9-4-4-3- منحني المعايرة للحديد (II) بمنظومة الحقن الجرياني

حُدِدَ منحني المعايرة للحديد(II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق في الظروف المثلى المتمثلة بدالة حامضية 5 للمحلول الناقل وبسرعة جريان 5.9 مل.دقيقة¹ وحجم 157 مايكرو لتر لمحلول نموذج الحديد(II) وحجم 196.25 مايكرو لتر لكاشف الباثوفينانثرولين بتركيز 80 ملغم.لتر¹ وطول ملف التفاعل 150 سم وتحت فولتية مسجل قلمي 0.5 فولت وكانت النتائج ومعطيات منحني المعايرة كما في الجدول (38-3) والشكل (50-3).

الجدول (38-3) منحني المعايرة ومعطياته الاحصائية لتقدير الحديد(II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق

معطيات منحني المعايرة		منحني المعايرة	
القيمة	العامل	الإستجابة (سم)	تركيز الحديد(II) (ملغم.لتر ¹)
4-0.07	مدى التركيز (ملغم.لتر ¹)	0.6	0.07
4.0577×10^6	معامل الإمتصاص المولاري (لتر.مول ¹ .سم ¹)	0.9	0.1
25×10^{-5}	حساسية ساندل (مايكو غرام.سم ²)	1.1	0.2
0.0258	حد الكشف (ملغم.لتر ¹)	1.8	0.4
0.0783	الحد الكمي (ملغم.لتر ¹)	2.9	0.6
$y=3.8533x+0.5569$	معادلة محني المعايرة	4	0.8
0.5569	القطع	4.5	1
3.8533	الميل (الحساسية)	6.5	1.5
0.0302	الإنحراف القياسي SD (n=7)	8.8	2
1.2603 %	معدل الإنحراف القياسي النسبي RSD	12.1	3
0.9968	معامل الارتباط r^2	15.6	4



شكل (50-3) منحنى المعايرة لتقدير الحديد(II) بالحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق

10-4-4-3- المتداخلات

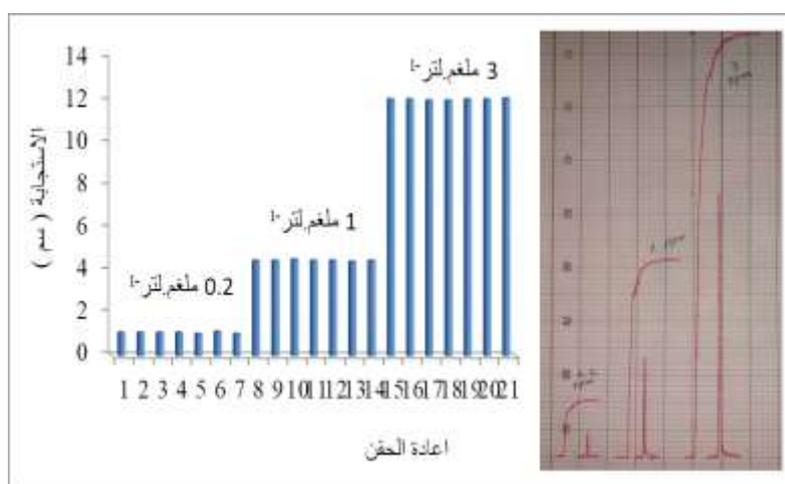
بكثير من طرائق التقدير يؤثر وجود الحديد(III) في المحلول على تقدير الحديد(II) لذلك يستخدم مثلاً الفلوريد كعامل ماسك للحديد(III)⁽¹⁷⁴⁾. في هذه الدراسة لا يتداخل الحديد(III) لكون كاشف الباثوفينانثرولين متخصص للحديد(II) فلا يحدث إمتصاص عند 533 نانومتر للحديد(III)⁽¹⁷⁵⁾. يُعتبر النيكل(II) والنحاس(II) مهمين عند تقدير الحديد(II) بكاشف الباثوفينانثرولين لكون الكاشف يتفاعل معهما إلا أن العمل في طول موجي 533 نانومتر يمنع التداخل الطيفي لكون معقد النيكل و النحاس مع الباثوفينانثرولين يمتصان في المنطقة البنفسجية عند 290 و 289 نانومتر بالتوالي⁽¹⁷⁶⁾. يتفاعل روثينيوم مع كاشف الباثوفينانثرولين ليكون معقد بنسبة (1:3) كاشف إلى روثينيوم , بينما يتفاعل يوروبيوم مع كاشف الباثوفينانثرولين ليكون معقد بنسبة (2 : 1) كاشف إلى يوروبيوم وعلى الرغم من ذلك فالمعقد المتكونين لا يمتصان في المنطقة المرئية^(177,178). من جهة أخرى تُشير الكثير من الدراسات بعدم وجود روثينيوم و يوروبيوم في حمأة الصرف الصحي⁽¹²²⁾.

11-4-4-3- التكرارية لمنظومة تقدير الحديد(II)

حُدِّدَت التكرارية من خلال إعادة حقن نموذج الحديد(II) سبعة مرات لغرض تحديد دقة القياس وكفاءة منظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير الحديد(II) بتقنية رحيل وتداخل المناطق. لثلاثة تراكيز مختلفة للحديد(II) (0.2 , 1 , 3 ملغم.لتر⁻¹) ضمن مدى القياس لمنحني المعايرة وتحت الظروف المثلى أُعيدَ الحقن سبع مرات وكانت النتائج كما في الجدول (39-3) والشكل (51-3) إذ تبين قيم الإنحراف القياسي ومعدل الإنحراف القياسي النسبي كفاءة ودقة المنظومة المصممة لتقدير الحديد(II).

جدول (39-3) تكرارية الحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق للحديد(II)

3	1	0.2	تركيز الحديد(II) (ملغم.لتر ⁻¹)
12.1	4.5	1.1	الإستجابة (سم)
12.1	4.5	1.1	
12.05	4.55	1.15	
12.05	4.5	1.1	
12.1	4.5	1.05	
12.1	4.45	1.1	
12.15	4.5	1.05	
12.0928	4.5	1.0928	معدل الإستجابة (سم)
0.0319	0.0267	0.0319	الإنحراف القياسي
0.2641	0.5939	2.9229	معدل الإنحراف القياسي النسبي



شكل (51-3) تكرارية الحقن الجرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق للحديد(II)

3-4-4-12- الحجم الميت لمنظومة تقدير الحديد (II)

حُدِّد الحجم الميت بتجربتي حقن تتضمن الخطوة الأولى تحميل الماء المقطر بدلاً من محلول عينة الحديد (II) على حين أن الخطوة الثانية تحميل الماء المقطر بدلاً من محلول كاشف الباثوفينانثرولين في الوصلات الخاصة بهما. إذ لوحظ في هاتين التجربتين عدم ظهور أي إستجابة وعندما تم حقن محلول الحديد (II) ومحلول كاشف الباثوفينانثرولين في وصلاتهما معا تظهر إستجابة. كان المحلول الناقل في كلتا التجربتين محلول الماء المقطر المعدل بحامض الهيدروكلوريك الى دالة حامضية 5 في ظل الظروف المثلى الأخرى. تبين هذه الدراسة عدم بقاء حجم من محلول الحديد (II) ومحلول كاشف الباثوفينانثرولين في وصلاتهما قبل إجراء التحليل التالي. لذلك فالصمام المحلي الصنع يعمل بحجم ميت صفر وهذا يشير إلى أن صمام منظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير الحديد (II) بتقنية رحيل وتداخل المناطق يعمل بكفاءة عالية.

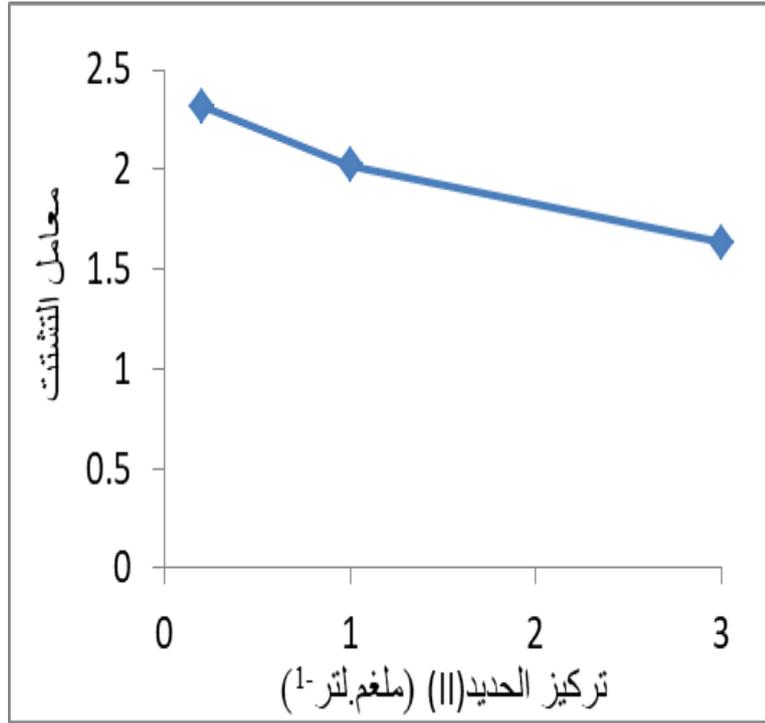
3-4-4-13- معامل التثنت D لمنظومة تقدير الحديد (II)

في الظروف المثلى أُجريَ قياسان لتحديد معامل التثنت. تُضمن القياس الأول خلط مكونات التفاعل في ورق خارج منظومة الحقن الجرياني مع الحفاظ على نسبة (الحديد (II) : 3 كاشف الباثوفينانثرولين) ثم تم إضافة 15 من محلول الماء المقطر المعدل بحامض الهيدروكلوريك إلى دالة حامضية 5 لتحضير كمية مناسبة من المحلول وتحميله من المضخة لتسجيل الإستجابة H^0 على حين تضمن القياس الثاني حقن مكونات التفاعل في وصلاتهما المحددة في الصمام وكان المحلول الناقل ماء مقطر معدل بحامض الهيدروكلوريك الى دالة حامضية 5 في ظل الظروف المثلى الأخرى لتسجيل الإستجابة H_{max} .

يبين الجدول (3-40) قيم معامل التثنت لثلاثة تراكيز 0.2 , 1 , 3 ملغم.لتر⁻¹ تقع ضمن مدى القياس لمنحني المعايرة الحديد (II) 2.318 , 2.022 , 1.636 على التوالي. يُلاحظ في الشكل (3-52) إنخفاض في قيم معامل التثنت بزيادة التركيز.

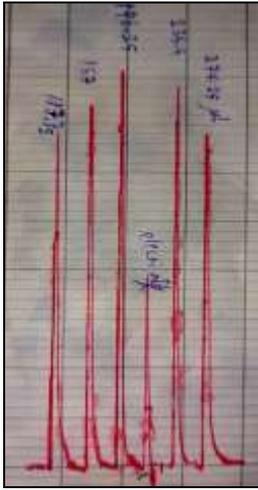
جدول (3-40) معامل التثنت لمنظومة الحقن الجرياني للحديد (II)

تركيز الحديد (II) (ملغم.لتر ⁻¹)	0.2	1	3
الإستجابة (سم) H^0	2.55	9.1	19.8
الإستجابة (سم) H_{max}	1.1	4.5	12.1
معامل التثنت	2.318	2.022	1.636

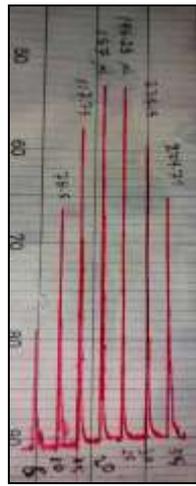


شكل (3-52) علاقة معامل التشتت بتركيز الحديد (II)

يبين الشكل (3-53) القيم الخام للمسجل القلمي لكافة القراءات عند تقدير الحديد (II) بتقنية الحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق والتي تتضمن تأثير الفولتية و تأثير الدالة الحامضية و تأثير سرعة الجريان و تأثير حجم الحديد (II) و تأثير حجم كاشف الباثوفينانثرولين و تأثير طول ملف التفاعل و تأثير تركيز و تأثير تبادل مواقع الحقن للنموذج والكاشف و منحنى المعايرة و التكرارية و الحجم المبيت و معامل التشتت.



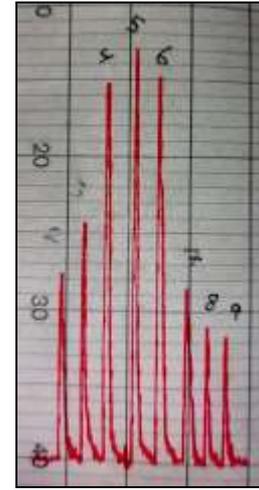
تأثير حجم الباثوفينانثرولين



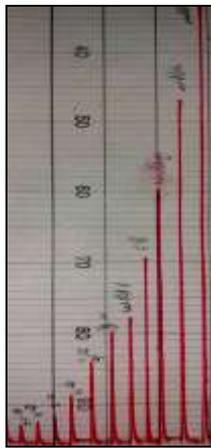
تأثير حجم الحديد(II)



تأثير سرعة الجريان



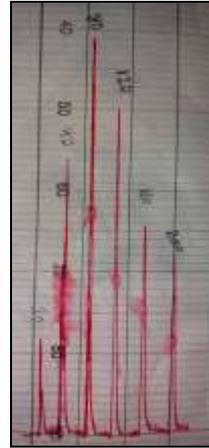
تأثير الدالة الحامضية



منحني المعايرة



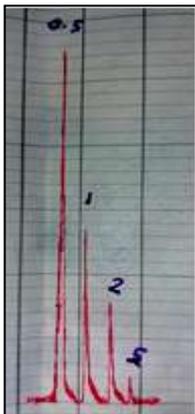
تبادل مواقع الحقن



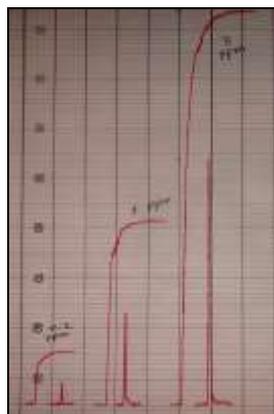
تأثير تركيز الكاشف



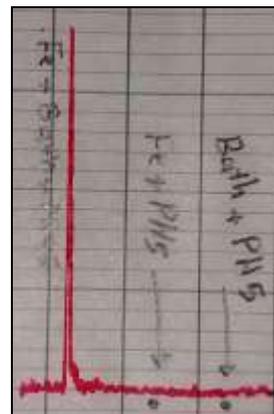
تأثير ملف التفاعل



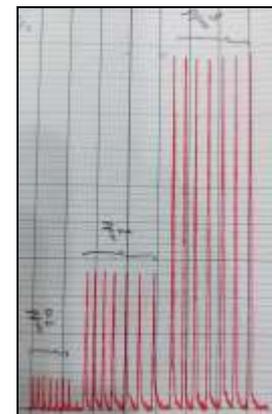
تأثير الفولتية



معامل التشبث



الحجم الميت



التكرارية

شكل (3-53) القيم الخام للمسجل القلمي لمنظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير الحديد(II)

3-5- المقارنات التحليلية والتطبيق في المحلول المائي لمنظومة الحديد(II)

3-5-1- الدالة الحامضية لمنظومة الحديد(II)

تُظهر دراسة الدالة الحامضية المثلى لتفاعل الحديد(II) مع كاشف الباثوفينانثرولين عند تقدير الحديد(II) بمنظومة الحقن الجرياني تطابق في قيمة الدالة الحامضية مع طرائق طيفية لتقدير أيونات الحديد والتي تعتمد على التفاعل نفسه بين الحديد(II) وكاشف الباثوفينانثرولين وبمحاليل تعديل حامضية مختلفة وكما في الجدول (3-41).

جدول (3-41) مقارنة الدالة الحامضية لمنظومة الحديد(II) مع طرائق تعتمد على التفاعل نفسه

المصدر	محلول التعديل	pH	الايون المقدر
169	$NH_4H_2PO_4$	5 – 2	الحديد(II)
179	بفر خلات	4.5	الحديد(III)
180	بفر خلات	4.6	الحديد(II)
181	بفر خلات	5.2 – 3.6	الحديد
182	حامض الهيدروكلوريك	5	الحديد(II)
183	حامض الهيدروكلوريك	4.8	الحديد الكلي
هذه الدراسة	حامض الهيدروكلوريك	5	الحديد(II)

3-5-2- الحجم والتراكيز للحديد(II) والباثوفينانثرولين

إن مقارنة منظومة تقنية الحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق مع التقنيات الأخرى التي تعتمد على التفاعل نفسه بين الحديد(II) وكاشف الباثوفينانثرولين يظهر العديد من المزايا التي تعزز أفضلية التحليل بالمنظومة المصممة. إذ توضح النتائج استخدام تركيز منخفض من كاشف الباثوفينانثرولين عند 80 ملغم/لتر¹ وبحجم صغير عند 196.15 ميكرو لتر إضافة إلى الحجم الصغير لنموذج الحديد(II) عند 157 ميكرو لتر.

يوضح الجدول (3-42) المقارنة بين المنظومة المصممة لتقدير الحديد(II) مع طرائق أخرى تعتمد على التفاعل نفسه. أما الجدول (3-43) يوضح مقارنة منظومة تقنية الحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق المصممة لتقدير الحديد(II) مع التقنيات الأخرى التي تعتمد على تفاعل مع كواشف غير الباثوفينانثرولين .

جدول (3-42) مقارنة الحجم والتركيز للباثوفينانثرولين والحديد(II) لمنظومة الحديد(II) مع طرائق أخرى للتفاعل

نفسه

المصدر	تركيز باثوفينانثرولين ملغم.لتر ⁻¹	حجم باثوفينانثرولين مايكرو لتر	حجم الحديد(II) مايكرو لتر	الايون المقدر	التقنية
180	332	10000	10000	الحديد(II)	Spectrophotometric
181	390	1000	2000	الحديد الكلي	Spectrophotometric
182	388	500	500	الحديد(II)	Spectrophotometric
183	400	1500	2000	الحديد الكلي	Spectrophotometric
184	332	15000	1000	الحديد(II)	Spectrophotometric
هذه الدراسة	80	196.25	157	الحديد(II)	Merging-zone FIA

جدول (3-43) مقارنة الحجم والتركيز ومدى القياس لمنظومة الحديد(II) مع طرائق أخرى وكواشف مختلفة.

المصدر	مدى التركيز ملغم.لتر ⁻¹	تركيز الكاشف ملغم.لتر ⁻¹	حجم الكاشف مايكرو لتر	حجم الحديد مايكرو لتر	اسم الكاشف	التقنية
185	1-10	500	2000	لم يذكر	Phen	Spectrophotometric
186	1-10	760	1000	8000	APIBP	LLE-FAAS
187	0.5-4.5	485000	10000	لم يذكر	KSCN	Spectrophotometric
188	0.25-4	10000	500	10000	بنزيدين	CPE-FAAS
189	0.1-30	61720	1000	5000	TGA	Spectrophotometric
190	8-44	1000	2500	لم يذكر	DMPAN	Spectrophotometric
191	0.2-4.8	1000	1000	2000	AAP	Spectrophotometric
192	0.1-5	2000	100	200	Phen	Spectrophotometric
هذه الدراسة	0.07-4	80	196.25	157	Bphen	Merging-zone FIA

3-5-3- كلفة التحليل لمنظومة الحديد(II)

حُسبت كلفة التحليل من خلال أسعار المواد الكيميائية المستخدمة لتحديد الظروف المثلى ومنحني المعايرة من موقع سكما ألدرج مع إضافة كلفة الصمام لمنظومة الحقن الجرياني ومن الجدير بالذكر ان الصمام لا يستهلك وعند القيام بتحليلات مستقبلية لتقدير الحديد(II) بالمنظومة فتستهلك مواد كيميائية لإستخراج منحني معايرة أي بينما لا تدرس الظروف المثلى مرة أخرى فتتخفص كلفة التحليل. يبين الجدول (44-3) أسعار المواد الكيميائية والصمام.

جدول (44-3) أسعار المواد الكيميائية والصمام لتقدير الحديد(II)

السعر \$ (لكل جرام أو مل)	المادة
151	كاشف الباثوفينانثرولين
4.5	كبريتات الحديد(II) المائية
0.2	حامض الهيدروكلوريك
0.16	هيدروكسيد الصوديوم
10	الصمام ثنائي الوصلة

بجمع ما تتطلبه منظومة الحقن الجرياني المصممة لتقدير أيون الحديد (II) وبحساب 1 جرام أو مل لكل مادة كحد أقصى (تم إستهلاك أقل من 1 جرام أو 1 مل فعليا) فإن التكلفة الكلية 165.86 دولار لكل الحقنات البالغ عددها 86 وبذلك تكون كلفة التحليل الواحد 1.92 دولار كأقصى قيمة تخمينية.

3-5-4- سرعة التحليل لمنظومة الحديد(II)

إستغرق حقن محلول الحديد(II) ومحلول كاشف الباثوفينانثرولين لوصلاتهما في الصمام محلي الصنع 25 ثانية وكان الوقت اللازم لبدء الإستجابة من خط الأساس إلى أقصى إرتفاع لها والعودة مرة أخرى إلى خط الأساس بواسطة عملية الغسيل 63 ثانية (بما في ذلك حقن الحديد(II) و الباثوفينانثرولين). لذلك تكون سرعة تحليل عينات الحديد(II) بمنظومة الحقن الجرياني بتقنة رحيل وتداخل المناطق وتحت الظروف المثلى لها 57 عينة في الساعة. يُبين الجدول (45-3) مقارنة سرعة تحليل الحديد(II) بمنظومة الحقن الجرياني مع تقنيات تحليلية أخرى.

جدول (3-45) مقارنة سرعة التحليل لمنظومة الحديد المصممة مع تقنيات أخرى

المصدر	سرعة التحليل (الساعة)	وقت التفاعل (الدقيقة)	التقنية
193	30	2	Spectrophotometric
194	12	5	Spectrophotometric
195	20	3	Spectrophotometric
196	10	6	Spectrophotometric
197	60	1	FIA
97	20	3	stop-FIA
98	108	33 ثانية	FIA
99	10	6	rFIA
100	40	1.5	SIA
172	40	1.5	FIA
هذه الدراسة	57	63 ثانية	Merging-zone FIA

3-5-5- التطبيق في المحلول المائي لمنظومة الحديد (II)

3-5-5-1- التطبيق في المحلول المائي لتقدير الحديد (II)

إن الغرض من هذه الدراسة هو إيجاد طريقة لتقدير الحديد (II) في المحاليل المائية. إذ تم أخذ نماذج قياسية محضرة من كبريتات الحديد (II) المائية وحُلَّت باستخدام منظومة الحقن الجرياني المصممة بتقنية رحيل وتداخل المناطق. يوضح الجدول (3-46) نتائج جيدة لمنظومة الحقن الجرياني لثلاثة تركيزات (0.6 , 1 , 3 ملغم.لتر⁻¹) بإنحراف معياري نسبي أقل من 5% بتوافق عالي بين التركيزات المحضرة والتركيز الذي تم الحصول عليه من منحني المعايرة للمنظومة.

جدول (3-46) الإستيعادية ونسبة الخطأ لتقدير الحديد (II) في المحاليل المائية بتقنية الحقن الجرياني

الإستيعادية	E%	E	التركيز الناتج ملغم.لتر ⁻¹	الإستجابة سم	التركيز المأخوذ ملغم.لتر ⁻¹
98.653	-1.3460	-0.0134	0.6080	2.9	0.6
98.967	-1.0328	-0.0103	1.0103	4.45	1
99.712	-0.2871	-0.0028	3.0086	12.15	3

3-5-5-2- التطبيق في المحلول المائي لتقدير الحديد(III)

فُذِرَ الحديد(III) بعد عملية إختزاله إلى الحديد (II) ثم تفاعل الأخير مع كاشف الباثوفينانثرولين بمنظومة الحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق المصممة لتقدير الحديد(II) تحت الظروف المثلى المتمثلة بسرعة جريان 5.9 مل.دقيقة¹ للمحلول الناقل الماء المقطر المعدل إلى دالة حامضية 5 تحت فولتية 0.5 فولت للمسجل القلمي وحجم 196.25 مايكرو لتر لكاشف الباثوفينانثرولين بتركيز 80 ملغم.لتر⁻¹ باستخدام ملف تفاعل 150 سم وعند وصلة للحديد تتسع لحجم 157 مايكرو لتر. تبين الأدبيات إمكانية إستخدام العديد من العوامل المختزلة للحديد(III) والجدول (3-47) يُوضح بعض منها مع معادلة الأكسدة والإختزال.

جدول (3-47) بعض العوامل المختزلة الممكنة لإختزال الحديد(III) (198)

معادلة الأكسدة والإختزال	العامل المختزل
$2I^-_{(aq)} + 2Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow I_{2(s)} + 2Fe^{2+}_{(aq)}$	Iodide ion
$H_2S_{(aq)} + 2Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow S_{(s)} + 2Fe^{2+}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)}$	H ₂ S
$SO_2(g) + 2Fe^{3+}_{(aq)} + 2H_2O(L) \rightarrow SO_4^{2-}_{(aq)} + 2Fe^{2+}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)}$	SO ₂
$Mg_{(s)} + 2Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2Fe^{2+}_{(aq)}$	Mg
$Zn_{(s)} + 2Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2Fe^{2+}_{(aq)}$	Zn
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow Sn^{4+}_{(aq)} + 2Fe^{2+}_{(aq)}$	SnCl ₂
$4Fe^{3+}_{(aq)} + 2NH_2OH^+_{(aq)} \rightarrow 4Fe^{2+}_{(aq)} + N_2O^+_{(aq)} + 4H^+_{(aq)}$	NH ₂ OH. HCl

يتسبب أيون اليوديد وحامض كبريتيد الهيدروجين بتكوين راسب عند إختزال نموذج الحديد مما يجعل من إمكانية حقن النموذج غير مقبولة الى صمام الحقن والمرور بعد ذلك إلى خلية الجريان. على حين إستخدام غاز ثنائي أوكسيد الكبريت تتطلب عوامل سيطرة غازية . إن إضافة المغنسيوم أو الزنك كمادة صلبة إلى النموذج لا تسمح بمرونة تعامل مثلما يوفرها محلول كلوريد الخارصين ومحلول هيدروكسيل أمين هايدروكلورايد.

أُخِذَت نماذج قياسية محضرة من نترات الحديد(III) المائية Fe(NO₃)₃.9H₂O وحُلِّلت باستخدام منظومة الحقن الجرياني المصممة بتقنية رحيل وتداخل المناطق بعد إضافة العامل المختزل هيدروكسيل أمين هايدروكلورايد ذو التركيز 1% الى محلول الحديد(III). يوضح الجدول (3-48) نتائج جيدة لمنظومة الحقن الجرياني لأربعة تركيزات (0.1 , 0.5 , 1 , 3 ملغم.لتر⁻¹) بإنحراف معياري نسبي أقل من 5% بتوافق عالي بين التركيزات المحضرة والتركيز الذي تم الحصول عليه من منحنى المعايرة للمنظومة.

جدول (3-48) الإستيعادية ونسبة الخطأ لتقدير الحديد(III) في المحاليل المائية بتقنية الحقن الجرياني

الإستيعادية	E%	E	التركيز الناتج ملغم.لتر ⁻¹	الإستجابة سم	التركيز المأخوذ ملغم.لتر ⁻¹
97.984	-2.0165	-0.0202	0.1020	0.95	0.1
101.741	1.7414	0.0174	0.4913	2.45	0.5
97.670	-2.3305	-0.0233	1.0233	4.5	1
100.145	0.1453	0.0015	2.9956	12.1	3

3-5-5-3- التطبيق في المحلول المائي لتقدير مزيج حديد(II) وحديد(III)

تحت الظروف المثلى للمنظومة قست محاليل النماذج التي تحتوي على الحديد(III) و(II) بتقسيم المحلول إلى قسمين إذ يتم حقن القسم الأول إلى منظومة الحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق بدون إضافة هيدروكسيل أمين هايدروكلورايد وبذلك تكون الإستجابة الناتجة مكافئة إلى تركيز الحديد(II) , بعدها أُضيف العامل المختزل ذو التركيز 1% الى القسم الثاني من محلول النموذج ويحقن إلى المنظومة لتكون الإستجابة الناتجة مكافئة إلى الحديد الكلي وبعملية الطرح يكون الفرق بين التركيزين مكافيء إلى الحديد(III) , تم التطبيق على ثلاثة تراكيز لثلاث محاليل تحتوي على تراكيز متكافئة للحديد(III) و(II) (0.1 , 0.5 , 1.5 ملغم.لتر⁻¹) وكانت النتائج كما في الجدول (3-49).

جدول (3-49) الإستيعادية ونسبة الخطأ لتقدير الحديد الكلي في المحاليل المائية بتقنية الحقن الجرياني

الإستيعادية	E%	E	التركيز الناتج ملغم.لتر ⁻¹	الإستجابة سم	التركيز المأخوذ ملغم.لتر ⁻¹	الأيون	نسبة المزج
102.016	2.0165	0.0202	0.1020	0.95	0.1	Fe ²⁺	0.1: 0.1
102.912	2.9118	0.0291	0.2058	1.35	0.2	Fe ³⁺ + Fe ²⁺	
103.800	3.8000	0.0380	0.1038	-	0.1	Fe ³⁺	
103.449	3.4490	0.0345	0.5172	2.55	0.5	Fe ²⁺	0.5: 0.5
101.033	1.0329	0.0103	1.0103	4.45	1	Fe ³⁺ + Fe ²⁺	
98.620	-1.3800	-0.0138	0.4931	-	0.5	Fe ³⁺	
101.958	1.9576	0.0196	1.5294	6.45	1.5	Fe ²⁺	1.5: 1.5
99.855	-0.1453	-0.0015	2.9956	12.1	3	Fe ³⁺ + Fe ²⁺	
97.747	-2.2533	-0.0225	1.4662	-	1.5	Fe ³⁺	

3-6- تطبيق التقدير للايونات في حمأة محطة المعالجة للمنظومات المصممة

بعد أن تم هضم نموذج الحمأة المأخوذ من محطة المعالجة بالطريقة الموضحة في الفقرة 2-4. فُيَزَّرَ تركيز النحاس (II) بمنظومة الحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق وبمنظومة المايكروفلودك, و فُيَزَّرَ الحديد (II) و (III) والكلية بمنظومة الحقن الجرياني رحيل وتداخل المناطق وتحت الظروف المثبتة لكل منظومة. و فُيَزَّرَ عنصرَي النحاس والحديد في نموذج الحمأة نفسه بتقنية الإمتصاص الذري لغرض المقارنة وبتكرار 5 مرات لكل القياسات وكانت النتائج كما في الجدول (3-50).

جدول (3-50) تقدير النحاس (II) والحديد (II) والحديد (III) في نموذج حمأة الصرف الصحي لمحطة المعالجة

التقنية	تقنية الحقن الجرياني	تقنية المايكروفلودك	تقنية الامتصاص الذري
Cu (ملغم.لتر ⁻¹) n=5	4.2995	4.2373	4.4153
	4.2995	4.4840	4.4755
	4.4440	4.3607	4.4598
	4.2995	4.3607	4.4301
	4.4440	4.3607	4.4097
SD	0.0710	0.0780	0.0255
RSD%	1.6250	1.7890	0.5753
تقنية الحقن الجرياني		تقنية الامتصاص الذري	
الايون	Fe ²⁺	Fe ³⁺	كلي Fe
التركيز (ملغم.لتر ⁻¹) n=5	4.3156	10.6218	10.6852
	4.2767	10.5829	10.6153
	4.2378	10.3883	10.6074
	4.2378	10.3883	10.6904
	4.3156	10.6218	10.6033
SD	0.0347	0.10896	0.03899
RSD%	0.8135	1.0357	0.3664

يوضح الجدول (3-51) و الجدول (3-52) أن إستخدام المنظومات المصممة يعطي نجاحاً لتقدير تركيز الحديد والنحاس في حمأة الصرف الصحي , اذ تمت مقارنة البيانات التي تم الحصول عليها إحصائياً من المنظومات المصممة مع تلك التي تم الحصول عليها من تقنية الإمتصاص الذري وفقاً لاختبارات t و F بمستوى ثقة 95% وبقيمة إحصائية p أقل من 0.05⁽¹⁹⁹⁾. إذ أن قيم إختبار t و f المحسوبة كانت أقل من القيم الحرجة المقابلة (المجدولة) ، مما يشير إلى عدم وجود فرق ذي دلالة إحصائية بين طرائق التقدير المقترحة وطريقة الإمتصاص الذري على حين تشير قيم الإحصائية p الأقل من 0.05 إلى حدوث النتائج بموثوقية.

جدول (3-51) مقارنة إحصائية لبيانات إختبار F و p للمنظومات المصممة مع تقنية الإمتصاص الذري

العنصر	التقنية	التباين (δ^2) 10^{-3}	F= (δ^2/δ^2) المحسوبة	F المجدولة	قيمة P	مستوى الثقة
Cu	A.A.S	0.8150	0.1301	0.1565	0.0367	موثوقة
	الحقن الجرياني	6.2640				
Cu	A.A.S	0.8150	0.1071	0.1565	0.0262	موثوقة
	مايكروفلودك	7.6076				
Fe	A.A.S	1.9006	0.1280	0.1565	0.0357	موثوقة
	الحقن الجرياني	14.8426				

جدول (3-52) مقارنة إحصائية لبيانات إختبار t و p للمنظومات المصممة مع تقنية الإمتصاص الذري

العنصر	التقنية	التباين (δ^2) 10^{-3}	t المحسوبة	t المجدولة	قيمة P	مستوى الثقة
Cu	A.A.S	0.8150	2.1468	2.3060	0.0320	موثوقة
	الحقن الجرياني	6.2640				
Cu	A.A.S	0.8150	1.8858	2.3060	0.0480	موثوقة
	مايكروفلودك	7.6076				
Fe	A.A.S	1.9006	2.0685	2.3060	0.0361	موثوقة
	الحقن الجرياني	14.8426				

- 1- إن تصميم منظومتي الحقن الجرياني و المايكروفلودك لتقدير النحاس(II) ومنظومة الحقن الجرياني لتقدير الحديد(II) لا يتطلب أجهزة عالية الثمن مقارنة بالتقنيات الأخرى إضافة إلى أن الأجهزة الحديثة للحقن الجرياني باهضة الثمن.
- 2- إن تقدير النحاس(II) والحديد(II) بالمنظومات المصممة يمتاز بسرعة التحليل وحساسية عالية لتقدير التراكيز المنخفضة وكذلك مدى القياس الواسع للتركيز.
- 3- إن المنظومات المصممة لتقدير النحاس(II) والحديد(II) تتميز بعدم الإستهلاك للمواد الكيميائية المستخدمة في التفاعل بكميات كبيرة ، إذ تتطلب حجوم قليلة جداً ذات تراكيز منخفضة لكل من المحلول الناقل والكواشف وحجوم النماذج.
- 4- إن الصمامات اليدوية الصنع المستخدمة في منظومات الحقن الجرياني المصممة لتقدير النحاس (II) والحديد(II) تمتاز بالكلفة الواطئة والمرونة في عملية الحقن.
- 5- إن شريحة المايكروفلودك المصنعة محلياً لتقدير النحاس(II) تعمل بكفاءة عالية عند حجم ميت صفر وهي تمتاز أيضاً بالكلفة الواطئة والمرونة في عملية الحقن فضلاً عن إمكانية إستخدامها لمنظومات أخرى.
- 6- إن قلة الكلفة للمنظومات المصممة وقلة إستهلاك المواد والمحاليل الكيميائية وقابلية التدوير يقلل الأثر السلبي على البيئة الى اقل حد ممكن وبالتالي تحقيق خطوات متقدمة جداً باتجاه الكيمياء الخضراء.
- 7- إن المنظومات المصممة أعطت نتائج جيدة عند تقدير النحاس(II) والحديد(II) في المحاليل المائية القياسية لهذه الأيونات.
- 8- المنظومات المصممة تعمل بدقة عالية عند التقدير في النماذج الحقيقية , إذ تعطي البيانات الإحصائية المستحصلة منها عند تقدير النحاس والحديد في حمأة الصرف الصحي تطابق وموثوقية مع طريقة الإمتصاص الذري التي إستخدمت للمقارنة.

5- التوصيات

Recommendations

- 1- إستخدام الصمام المحلي الصنع ثنائي الوصلة في منظومات تُصمم لعملية تقدير نماذج أخرى.
- 2- إستعمال صمام محلي يحوي ست صمامات ثانوية ثنائي الوصلة ذات تصميم يجعل إمكان تحميل الكاشف والنموذج في آن واحد مع عميلة غسل النموذج السابق مما يسهم بزيادة عدد النماذج المحللة بالساعة.
- 3- إستعمال شريحة المايكروفلودك المحلية الصنع والمصممة لتقدير النحاس(II) في منظومة مايكروفلودك أخرى تُصمم لتقدير الحديد(II).
- 4- صنع شريحة مايكروفلودك بقنوات مايكروية تستوعب حجوم أصغر من خلال تصغير عمق وعرض الحفر بماكنة CNC.
- 5- تصنيع شريحة مايكروفلودك تكون فيها الصمات الفرعية الأربعة موجودة ضمن الشريحة بإستخدام برامج التصميم الخاصة.
- 6- إستخدام المنظومات المصممة في هذه الدراسة لتقدير النحاس(II) والحديد(II) والحديد الكلي في نماذج حقيقة أخرى كالمستحضرات الصيدلانية ونماذج الدم والنماذج الصناعية وغيرها.
- 7- تصميم منظومة حقن جرياني بتقنية رحيل وتداخل المناطق ومنظومة مايكروفلودك لتقدير حامض اليورك بنفس مبادئ التفاعل مع كاشف النيوكبروين.

References

- 1- Barcelo, D. (2008). Comprehensive Analytical Chemistry. Advances in Flow Injection Analysis and Related Techniques, Edited by Spas D. Kolev.
- 2- Růžička, J., and Hansen, E. H. (1988). Flow injection analysis. Wiley-Interscience.
- 3- Troanowicz, M. (2000). Flow Injection Analysis, Instrumentations and applications. 1st. ed., World Scientific Publishing USA.
- 4- Dutt, V. E., and Mottola, H. A. (1977). *Anal. Chem.*, 49(6), 776-779.
- 5- Trojanowicz, M. (2008). Advances in flow analysis. John Wiley & Sons.
- 6- Niculescu, A. G., Chircov, C., Bîrcă, A. C., and Grumezescu, A. M. (2021). Review. *Int. J. Mol. Sci.*, 22(4), 2011.
- 7- Cong, H., and Zhang, N. (2022). Review. *Biomicrofluidics*, 16(2), 021301.
- 8- Maeki, M., Yamaguchi, H., Tokeshi, M., and Miyazaki, M. (2016). Review. *Anal. Sci.*, 32(1), 3-9.
- 9- Lace, A., and Cleary, J. (2021). Review. *Chemosensors*, 9(4), 60.
- 10- Scott, S. M., and Ali, Z. (2021). Review. *Micromachines*, 12(3), 319.
- 11- Lüken, A., Geiger, M., Steinbeck, L., Joel, A. C., Lampert, A., Linkhorst, J., and Wessling, M. (2021). *Adv. Healthc. Mater.*, 10(20), 2100898.
- 12- Trinh, K. T. L., Thai, D. A., Chae, W. R., and Lee, N. Y. (2020). *Acs Omega*, 5(28), 17396-17404.
- 13- Oellers, M., Lucklum, F., and Vellekoop, M. J. (2020). *Microfluidics and Nanofluidics*, 24(1), 1-8.
- 14- Tzivelekis, C., Selby, M. P., Batet, A., Madadi, H., and Dalgarno, K. (2021). *J. Micromech Microeng.*, 31(3), 035005.
- 15- Behroodi, E., Latifi, H., Bagheri, Z., Ermis, E., Roshani, S., and Salehi Moghaddam, M. (2020). *Sci. Rep.*, 10(1), 1-14.
- 16- Taha, D. N., and Majeed, A. S. (2015). Patented, 4392, Iraq.
- 17- Taha, D. N., and Majeed, A. S. (2015). Patented, 4391, Iraq.
- 18- Taha, D. N., Mashkour, M. S., and Ghusoon, J. A. (2015). Patented, 4922, Iraq.
- 19- Majeed, A. S., Farhood, A. S., Ali, L. A. M., and Taha, D. N. (2017). *Indones. J. Chem.*, 17(2), 248-255.
- 20- Khlaif, A. S. (2019). Ph.D., Thesis, Babylon University.
- 21- Pliego, J., Mateos, J. C., Rodriguez, J., Valero, F., Baeza, M., Femat, R., and Herrera-López, E. J. (2015). *Sensors*, 15(2), 2798-2811.
- 22- Al-Sowdani, K. H., and Al-Balaawi, M. T. K. (2019, September). In J. of Physics: Conference Series, 1294(7), 072010, IOP Publishing.
- 23- Miró, M., and Frenzel, W. (2005). Flow Injection Analysis Detection Techniques. John Wiley & Sons.

- 24- Mansour, F. R., and Danielson, N. D. (2012). *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 40, 1-14.
- 25- Hadi, H. (2021). *J. Anal. Chem.*, 76(4), 452-458.
- 26- Al-Abachi, M. Q., Abed, S. S., and Alamri, M. H. A. (2020). *Iraqi J. Sci.*, 61(7), 1541-1554.
- 27- Yaseen, S. M., Qassim, B. B., and Al-Lami, N. O. (2020). *AL-Nahrain J. Sci.*, 23(3), 24-38.
- 28- Tawfeeq, A. H., and Qassim, B. B. (2021). *Res. J. Pharm. Technol.*, 14(1), 67-74.
- 29- Taha, D. N., Mashkoo, M. S., and Turkey, E. M. (2018). *J. Glob. Pharm. Technol.*, 10(3), 716-724.
- 30- Kulkarni, A. A., and Vaidya, I. S. (2015). Review. *J. Crit. Rev.*, 2(4), 19-24.
- 31- Parikh, A., Patel, K., Patel, C., and Bn, P. (2010). *J. Chem. Pharm. Res.*, 2(2), 118-125.
- 32- Komaitis, E., Vasiliou, E., Kremmydas, G., Georgakopoulos, D. G., and Georgiou, C. (2010). *Sensors*, 10(8), 7089-7098.
- 33- Klamtet, J. (2006). *NU. Int. J. Sci.*, 2(2), 165-173.
- 34- Osborne, O. D., Pring, A., and Lenehan, C. E. (2010). *Talanta*, 82(5), 1809-1813.
- 35- Toniolo, R., Pizzariello, A., Susmel, S., Dossi, N., and Bontempelli, G. (2010). *Talanta*, 80(5), 1809-1815.
- 36- Ohnol, N., Nishikawaz, N., Wei, J., Teshima, N., and Sakai., T.(2002). *J. Flow Inject. Anal.*, 19(1), 35-39.
- 37- Taha, D.N. (2002). Ph.D., Thesis, Babylon University.
- 38- Kraljević, T., Jelić-Knezović, N., Marković Boras, M., and Ćurlin, M. (2020). *IOSR J. Appl. Chem.*, 13(5), 27-34.
- 39- Christian, G. D. (2005). *Spectrochemical methods: Analytical Chemistry*, 6th ed. John Willey, New York, 474-483.
- 40- Gill, D. S., Singh, R., Rana, D. S., Wagler, J., and Kroke, E. (2011). *Z Naturforsch B.*, 66(10), 1042-1048.
- 41- Taha, D. N., Mohammed, L. A., Farhood, A. S., and Abbas, Z. H. (2017). Patented, 4921, Iraq.
- 42- Crichton, R. (2018). *Biological inorganic chemistry: a new introduction to molecular structure and function*. 3rd. ed., Elsevier.
- 43- Bogusz, A., and Oleszczuk, P. (2020). *Chemosphere*, 239, 124719.
- 44- Hao, W., Zhang, Y., Fan, J., Liu, H., Shi, Q., Liu, W., and Zang, G. (2019). *Molecules*, 24(12), 2320.
- 45- Mazurek, A., Włodarczyk-Stasiak, M., Pankiewicz, U., Kowalski, R., and Jamroz, J. (2020). *LWT - Food Sci. Technol.*, 118, 108828.
- 46- Emad, A. S., and Sanaa, M. S. (2013). *Afr. J. Pharm. Pharmacol.*, 7(10), 528-539.

- 47- Latorre, M., Troncoso, R., and Uauy, R. (2019). Biological aspects of copper. In *Clinical and translational perspectives on Wilson disease*, 25-31. Academic Press.
- 48- Jiang, T., Xie, D., Wu, J., He, H., Wang, H., Wang, N., and Yang, T. (2020). *Sci. Rep.*, 10(1), 1-7.
- 49- Banerjee, N., Ray, B., and Iahiri, S. (1984). *J. Indian Chem. Soc.*, 61(7), 617-618.
- 50- Narayana, B., and Appala, R. N. (1974). *OpenAIRE*, 12(2), 332-338.
- 51- Narayana, B. V., and Appala, R. N. (1977). *OpenAIRE*, 85(2), 55-57.
- 52- Yu, J. S., Kim, S. H., Man, M. T., and Lee, H. S. (2018). *Appl. Sci. Convergence Technol.*, 27(4), 75-77.
- 53- Do Carmo, S. N., Damásio, F. Q., Alves, V. N., Marques, T. L., and Coelho, N. M. (2013). *Microchem. J.*, 110, 320-325.
- 54- Tobiasz, A., Walas, S., Buda, M., Laszczyk, K., Trzewik, B., and Mrowiec, H. (2014). *Curr. Anal. Chem.*, 10(2), 288-295.
- 55- Wainwright, P., Wadey, D., and Cook, P. (2018). *Ann. Clin. Biochem.*, 55(4), 485-490.
- 56- Alpdogan, G., Dinc Zor, S., and San, N. (2017). *Curr. Anal. Chem.*, 13(4), 291-298.
- 57- Swallow, K. C., Westall, J. C., McKnight, D. M., Morel, N. M. L., and Morel, F. M. (1978). *Limnol. Oceanogr.*, 23(3), 538-542.
- 58- Olin, Å., and Walliën, B. (1983). *Anal. Chim. Acta*, 151, 65-75.
- 59- Fanani, Z., and Jayanti, D. (2018). In *SHS Web of Conferences*, 49, 02018. EDP Sciences.
- 60- Musa, D. E., Sha'Ato, R., Eneji, I. S., and Itodo, A. U. (2018). *Open Access Library J.*, 5(3), 1-14.
- 61- Chandramouleeswaran, S., and Ramkumar, J. (2018). *Chem. Sin.*, 9(2), 605-608.
- 62- Losev, V. N., Didukh, S. L., Trofimchuk, A. K., and Zaporozhets, O. A. (2014). *Adsorpt. Sci. Technol.*, 32(6), 443-452.
- 63- Koga, T., Sakata, Y., and Terasaki, N. (2019). *J. Vis. Exp.*, 145, e59376.
- 64- Bujor, O. C. (2016). Ph.D., Thesis, Université d'Avignon.
- 65- Scorcelletti, F. (2018). M.Sc., Thesis, Universidade de Lisboa.
- 66- Babayeva, K., Demir, S., and Andac, M. (2017). *J. Taibah Univ. Sci.*, 11(5), 808-814.
- 67- Çağlar, Y., and Saka, E. T. (2017). *Karbala Int. J. Mod. Sci.*, 3(4), 185-190.
- 68- Ahmed, M. J., and Zannat, T. (2012). *Pak. J. Anal. Environ. Chem.*, 13(1), 22-25.
- 69- Wyart, E., Hsu, M. Y., Sartori, R., Mina, E., Rausch, V., Pierobon, E. S., and Porporato, P. E. (2022). *EMBO Rep.*, 23(4), e53746.
- 70- Heikkinen, K., Saari, M., Heino, J., Ronkanen, A.-K., Kortelainen, P., Joensuu, S., and Marttila, H. (2022). *Sci. Total Environ.*, 805, 150256.
- 71- Bulska, E., and Ruszczyńska, A. (2017). *Phys. Sci. Rev.*, 2(5).

- 72- Lin, W., Lin, M., Zhou, H., Wu, H., Li, Z., and Lin, W. (2019). *Plos One*, 14(5), e0217018.
- 73- Ranku, M. N., Uwaya, G. E., and Fayemi, O. E. (2021). *Molecules*, 26(17), 5357.
- 74- Mhemeed, A. H. (2021). *Syst. Rev. Pharm.*, 12(1), 34-39.
- 75- Amayreh, M., and Hourani, M. (2019). *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, 6(1), 59-68.
- 76- Korte, D., Tomsič, G., Bratkič, A., Franko, M., and Budasheva, H. (2019). *Acta Chim. Slov.*, 66(4), 814-820.
- 77- Cheng, F., Zhang, T., Yang, C., Zhu, H., Li, Y., Sun, T., and Zhou, C. (2022). *Microchem. J.*, 179, 107478.
- 78- Totan, M., Antonescu, E., and Gligor, F. G. (2018). *Indian J. Pharm. Sci.*, 80(2), 268-273.
- 79- Cheng, F., Zhang, T., Sun, T., Wang, Y., Zhou, C., Zhu, H., and Li, Y. (2021). *Microchem. J.*, 165, 106154.
- 80- Hopwood, M. J., Birchill, A. J., Gledhill, M., Achterberg, E. P., Klar, J. K., and Milne, A. (2017). *Front. Mar. Sci.*, 4, 192.
- 81- Nurchi, V. M., Cappai, R., Spano, N., and Sanna, G. (2021). *Molecules*, 26(11), 3071.
- 82- Rigas, F., and Doulia, D. (2021). *Technium*, 3(8), 13-21.
- 83- Hossain, M. M., Khan, M. M. H., Prattaya, R. S., Yasmin, M. H., and Khatun, M. (2021). *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.*, 56(4), 299-306.
- 84- Sander, M., Hofstetter, T. B., and Gorski, C. A. (2015). *Environ. Sci. Technol.*, 49(10), 5862-5878.
- 85- Jannat, B., Sadeghi, N., Oveisi, M. R., Behzad, M., Hajimahmoodi, M., and Aghazadeh, F. (2017). *J. Biosci. Med.*, 5(6), 1-6.
- 86- Zhu, Y., Hu, X., Pan, D., Han, H., Lin, M., Lu, Y., and Zhu, R. (2018). *Sci. Rep.*, 8(1), 1-9.
- 87- Almeida, J. M., Ribeiro, A. B. P., Toloza, C. A., Alves, I. C., Santos, J. R. N., De Azevedo, L. C., and Marques, A. L. (2022). *Anal. Lett.*, 1-22.
- 88- Ayranci, R., and Ak, M. (2019). *J. Electrochem. Soc.*, 166(6), 291.
- 89- Badakhshan, S., Ahmadzadeh, S., Mohseni-Bandpei, A., Aghasi, M., and Basiri, A. (2019). *BMC chem.*, 13(1), 1-12.
- 90- Kirakosyan, V., and Davinyan, A. (2021). *Der Pharm. Chem.*, 13(5), 1-6.
- 91- Balarabe, M. A., and Folashade, A. Z. (2019). *World J. Appl. Chem.*, 4(3), 42-44.
- 92- Panchagnula, S. (2017). *Int. J. Trend Res. Dev.*, 4(1), 397-399.
- 93- Adlim, M., Khaldun, I., Rahmi, M., Hasanah, U., Karina, S., and Zulkiram, Z. (2019, November). In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 348(1), 012007. IOP Publishing.
- 94- Yildiz, Y., Karadag, R., and Cengiz, I. (2021). *Sci. J. Anal. Chem.*, 9(2), 32-38.

- 95- Youngvises, N., Thanurak, P., Chaida, T., Jukmune, J., and Alsuhaime, A. (2015). *Anal. Sci.*, 31(5), 365-370.
- 96- Karadaş, C., and Kara, D. (2017). *Water Sci. Technol.*, 17(5), 1347-1355.
- 97- Quezada, A. A., Ohara, K., Ratanawimarnwong, N., Nacapricha, D., Murakami, H., Teshima, N., and Sakai, T. (2015). *Talanta*, 144, 844-850.
- 98- Al-Sowdani, K. H., and Al-Jorany, Y. S. (2012). *J. of Babylon Univ./Pure and Appl. Sci.*, 20(2), 589-600.
- 99- Huang, Y., Yuan, D., Dai, M., and Liu, Y. (2012). *Talanta*, 93, 86-93.
- 100- Tesfaldet, Z. O., van Staden, J. F., and Stefan, R. I. (2004). *Talanta*, 64(5), 1189-1195.
- 101- Accorsi, G., Listorti, A., Yoosaf, K., and Armaroli, N. (2009). *Chem. Soc. Rev.*, 38(6), 1690-1700.
- 102- Viganor, L., Howe, O., McCarron, P., McCann, M., and Devereux, M. (2017). *Curr. Top. Med. Chem.*, 17(11), 1280-1302.
- 103- Vakh, C., Freze, E., Pochivalov, A., Evdokimova, E., Kamencev, M., Moskvina, L., and Bulatov, A. (2015). *J. Pharmacol. Toxicol. Methods.*, 73, 56-62.
- 104- Segundo, M. A., Tóth, I. V., Magalhães, L. M., and Reis, S. (2015). *Methods Mol. Biol.*, 1208, 277-284.
- 105- Ranjbar, M., Malakooti, E., and Sheshmani, S. (2013). *J. Chem.*, 2013, 1-6.
- 106- Da Silva, J. C., Suarez, W. T., and Franco, M. O. K. (2018). *J. Anal. Chem.*, 73(3), 243-248.
- 107- Morosanova, M. A., and Morosanova, E. I. (2017). *Chem. Cent. J.*, 11(1), 1-8.
- 108- Škrovánková, S., Mlček, J., Sochor, J., Baroň, M., Kynický, J., and Juríková, T. (2015). *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 2421- 2431.
- 109- Brasil, M. A., and Reis, B. F. (2017). *J. Braz. Chem. Soc.*, 28(10), 2013-2020.
- 110- Kukoc-Modun, L., Tsikas, D., Biocic, M., and Radić, N. (2016). *Anal. Lett.*, 49(5), 607-617.
- 111- Krivorotova, T., and Sereikaite, J. (2014). *Electron. J. Biotechnol.*, 17(6), 329-333.
- 112- Abdel-Monem, A. A., and Bahgat, E. A. (2018). *Der Pharm. Lett.*, 10(8), 17-32.
- 113- Kucková, L., Jomová, K., Švorcová, A., Valko, M., Segl'a, P., Moncol', J., and Kožíšek, J. (2015). *Molecules*, 20(2), 2115-2137.
- 114- Ravisankar, P., Shaheem, M. D., Babu, P. S., Basha, S. A., Aswini, R., Swathi, V., Sultana, S. M., Prasanna, M. S.L., Navyasri, N., and Thanuja, I. M. (2020). *Indo Am. J. Pharm. Sci.*, 7(5), 8716-8744.
- 115- Qin, D., Cao, H., and Zhang, J. (2017). *Appl. Phys. A.*, 123(5), 1-8.
- 116- Senanayake, D. A. K., Perera, P. P. P., De Costa, M. D. P., and Senthilnithy, R. (2021). Research Article, 1-20. DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-552179/v1>.

- 117- Chauhan, A., and Langyan, R. (2020). *J. Chem. Sci.*, 132(1), 1-11.
- 118-Hu, M. Y., He, Q., Fan, S. J., Wang, Z. C., Liu, L. Y., Mu, Y. J., and Zhu, S. F. (2018). *Nat. Commun.*, 9(1), 1-11.
- 119-Nunes, N., Ragonezi, C., Gouveia, C. S., and Pinheiro de Carvalho, M. Â. (2021). Review. *Sustainability*, 13(4), 2317.
- 120-Gawdzik, J., and Gawdzik, B. (2012). *Pol. J. Environ. Stud.*, 21(6), 1603-1611.
- 121-Gherghel, A., Teodosiu, C., and De Gisi, S. (2019). Review. *J. Clean. Prod.*, 228, 244-263.
- 122-Abdel-Raouf, M. S., and Abdul-Raheim, A. R. M. (2017). Review. *J. Pollut. Eff. Cont.*, 5(1), 2375-4397.
- 123-Matis, K. A., Zouboulis, A. I., Gallios, G. P., Erwe, T., and Blöcher, C. (2004). *Chemosphere*, 55(1), 65-72.
- 124-Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y., and Wu, T. Y. (2016). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55(16), 4363-4389.
- 125-Ribeiro, J. P., Magalhaes, L. M., Reis, S., Lima, J. L., and Segundo, M. A. (2011). *Anal. Sci.*, 27(5), 483-483.
- 126-Verschoor, M. J., and Molot, L. A. (2013). *Limnol. Oceanogr.: Methods.*, 11(3), 113-125.
- 127-Lapina, V. A., Pavich, T. A., and Pershukevich, P. P. (2017). *Opt. Spectrosc.*, 122(2), 219-228.
- 128-Hukill, P. B., and Putt, F. A. (1962). *J. Histochem. Cytochem.*, 10(4), 490-494.
- 129-Silva, P. A. D., Souza, G. C., Paim, A. P. S., and Lavorante, A. F. (2018). *J. Chil. Chem. Soc.*, 63(2), 3994-4000.
- 130-Ghorpade, A., and Ahammed, M. M. (2018). *Environ. Eng. Res.*, 23(1), 92-98.
- 131-Swistocka, R., and Sikorska-Tomicka, H. (1996). *Chem. Analityczna*, 41(5), 793-800.
- 132-Katayama, T., Northey, T., Gawelda, W., Milne, C. J., Vankó, G., Lima, F. A., and Penfold, T. J. (2019). *Nat. Commun.*, 10(1), 1-8.
- 133-Čongrádyová, A., Jomová, K., Kucková, L., Kožíšek, J., Moncol', J., and Valko, M. (2014). *J. Microbiol. Biotechnol. Food Sci.*, 3(1), 67-70.
- 134-Zhang, G. Q., Li, Y. S., and Gao, X. F. (2018). *New J. Chem.*, 42(6), 4337-4343.
- 135-Belal, F., Hadi, H., and Jamal, M. (2019). *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 33(1), 11-20.
- 136-Ali, K. J., and Karim, R. R. (2019). *J. Pharm. Sci. Res.*, 11(3), 1097-1101.
- 137-Hammed, F. H. F. (2020). M.Sc., Thesis, Babylon University.
- 138-Farhood, A. S., Ali, L. A. M., and Ali, F. F. (2017). *Orient. J. Chem.*, 33(2), 944-950.
- 139-Farhood, A. S., Majeed, A. S., Ali, L. A. M., and Taha, D. N. (2017). *Orient. J. Chem.*, 33(6), 3112-3120.

- 140-Abbas, G. J., Mashkour, M. S., and Taha, D. N. (2016). *J. Pur. Utility Reac. Environ.*, 5(4), 92-105.
- 141-Taha, D. N., and Obaid, Z. S. (2016). *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, 7(6), 2242-2251.
- 142-Kadhun, M. H. A. (2019). Ph.D., Thesis, Babylon University.
- 143-Marzak, F. H. O. (2021). M.Sc., Thesis, Babylon University.
- 144-Güçlü, K., Sözgen, K., Tütem, E., Özyürek, M., and Apak, R. (2005). *Talanta*, 65(5), 1226-1232
- 145-Naletova, I., Satriano, C., Curci, A., Margiotta, N., Natile, G., Arena, G., and Rizzarelli, E. (2018). *Oncotarget*, 9(91), 36289-36316.
- 146-Dontha, S. (2016). *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, 9(2), 14-32.
- 147-Gaál, A., Garay, T. M., Horváth, I., Máthé, D., Szöllösi, D., Veres, D. S., and Szoboszlai, N. (2020). *Pharmaceutics*, 12(5), 466-485.
- 148-Marques, S. S., Magalhães, L. M., Tóth, I. V., and Segundo, M. A. (2014). *Int. J. Mol. Sci.*, 15(7), 11387-11402.
- 149-Proskurnin, M. A., Chernysh, V. V., Pakhomova, S. V., Kononets, M. Y., and Sheshenev, A. A. (2002). *Talanta*, 57(5), 831-839.
- 150-Gouda, A. A., and Amin, A. S. (2010). *Arabian J. of Chemistry*, 3(3), 159-165.
- 151-Toral, M. I., Lara, N., Gómez, J., and Richter, P. (2002). *Anal. Lett.*, 35(1), 153-166.
- 152-Oliveira, P. R., Lamy-Mendes, A. C., Rezende, E. I. P., Mangrich, A. S., Junior, L. H. M., and Bergamini, M. F. (2015). *Food chem.*, 171, 426-431.
- 153-Emir, G., Dilgin, Y., and Apak, R. (2020). *ChemElectroChem*, 7(3), 649-658.
- 154-Ali, K. J., and Saleem, S. Z. (2015). *Int. J. Chem. Sci.*, 13(4), 1535-1550.
- 155-Ren, T., Zhao, L. J., Sun, B. S., and Zhong, R. G. (2013). *J. Environ. Qual.*, 42(6), 1752-1762.
- 156-Mohadesi, A., and Taher, M. A. (2007). *Talanta*, 72(1), 95-100.
- 157-Cassella, R. J., Magalhães, O. I., Couto, M. T., Lima, E. L. S., Neves, M. A. F., and Coutinho, F. M. B. (2005). *Talanta*, 67(1), 121-128.
- 158-Şahin, Ç. A., and Tokgöz, İ. (2010). *Anal. Chim. Acta*, 667(1), 83-87.
- 159-Mashhadizadeh, M. H., Pesteh, M., Talakesh, M., Sheikhshoae, I., Ardakani, M. M., and Karimi, M. A. (2008). *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, 63(8), 885-888.
- 160-Wei, J., Teshima, N., Ohno, S., and Sakai, T. (2003). *Anal. Sci.*, 19(5), 731-735.
- 161-Ohno, S., Tanaka, M., Teshima, N., and Sakai, T. (2004). *Anal. Sci.*, 20(1), 171-175.
- 162-Omarova, S., Demir, S., and Andac, M. (2018). *J. Taibah Univ. Sci.*, 12(6), 820-825.
- 163-Martínez, M. V., Rivarola, C. R., Miras, M. C., and Barbero, C. A. (2017). *Sens. Actuators B Chem.*, 241, 19-32.

- 164-Kim, G. W., Son, Y. H., Yang, H. I., Park, J. H., Ko, I. J., Lampande, R., and Kwon, J. H. (2017). *Chem. Mater.*, 29(19), 8299-8312.
- 165-Yoshioka, N., and Inoue, H. (1999). *Transit. Met. Chem.*, 24(2), 210-217.
- 166-Hassett, R. F., Romeo, A. M., and Kosman, D. J. (1998). *J. Biol. Chem.*, 273(13), 7628-7636.
- 167-Hukill, P. B., and Putt, F. A. (1962). *J. Histochem. Cytochem.*, 10(4), 490-494.
- 168-Bunting, H. (1949). *Stain Technol.*, 24(2), 109-115.
- 169-Clark, L. J. (1962). *Anal. Chem.*, 34(3), 348-352.
- 170-Warad, I., Haddad, S. F., Al-Noaimi, M., Al-Nuri, M. A., Hammouti, B., Hadda, T. B., and Boshala, A. (2014). *J. Mater. Environ. Sci.*, 5(2), 470-475.
- 171-Ivkova, T. I. (2008). *J. Water Chem. Technol.*, 30(6), 368-374.
- 172-Chandramouleeswaran, S., and Ramkumar, J. (2017). *Int. J. Anal. Tech.*, 3(1), 1-5.
- 173-Yuan, D., and Fu, D. (2011). *Anal. Lett.*, 44(1-3), 271-283.
- 174-Zhu, J., Yang, X., Fan, F., and Li, Y. (2018). *Appl. Water Sci.*, 8(8), 1-4.
- 175-Freinbichler, W., Misini, B., Colivicchi, M. A., Linert, W., Tipton, K. F., and Della Corte, L. (2020). *J. of Neuroscience Methods*, 331, 108530.
- 176-Mudasir, M., Yoshioka, N., and Inoue, H. (1997). *Talanta*, 44(7), 1195-1202.
- 177-Mazuryk, O., Magiera, K., Rys, B., Suzenet, F., Kieda, C., and Brindell, M. (2014). *J. Biol. Inorg. Chem.*, 19(8), 1305-1316.
- 178-Lapina, V. A., Pavich, T. A., and Pershukevich, P. P. (2019). *Opt. Spectrosc.*, 127(2), 236-241.
- 179-Abdel-Ghafar, H. H., Mohamed, G. G., El-Salam, M. A., and El-Sayed, A. A. Y. (2015). *Desalin. Water Treat.*, 55(1), 96-106.
- 180-Hill, A. G., Bishop, E., Coles, L. E., McLauchlan, E. J., Meddle, D. W., Pater, M. J., Watson, C. A., and Whalley, C. (1978). *Analyst*, 103(1226), 521-524.
- 181-Zaki, M. T. M., El-Zawawy, F. M., Ghorab, A. A., and Esmail, M. A. (1992). *Anal. Sci.*, 8(2), 229-232.
- 182-Derman, D. P., Green, A., Bothwell, T. H., Graham, B., McNamara, L., MacPhail, A. P., and Baynes, R. D. (1989). *Ann. Clin. Biochem.*, 26(2), 144-147.
- 183-Kok, D., and Wild, F. (1960). *J. Clin. Pathol.*, 13(3), 241-246.
- 184-Páscoa, R. N., Tóth, I. V., and Rangel, A. O. (2009). *Microchem. J.*, 93(2), 153-158.
- 185-Patil, S. K., Kulkarni, S. W., and Janwadkar, S. P. (2017). *Int. J. Chemtech Res.*, 10(6), 311-314.
- 186-Kasa, N. A., and Bakırdere, E. G. (2021). *Anal. Lett.*, 54(8), 1284-1294.
- 187-Haque, S. M., and Judeh, A. A. (2018). *Afr. J. of Agric. Food Sci.*, 1(1), 36-43.
- 188-Khudhair, A. F., and Hassan, M. K. (2017). *Asian J. Chem.*, 29(12), 2725-2733.

- 189-Rahman, K. M., Biswas, B., Neger, T., Sharmin, N., and Rahman, L. (2020). *Indian J. Chem.*, 59, 790-796.
- 190-Abd-Al Abbas, S. T., Saeed, S. I., and Hussain, A. F. (2020). *Int. J. Pharm. Res.*, 12(2), 1339-1346.
- 191-Manjula, S., Khan, S., Syed, A. A., Thanoi, S., Tocharus, C., Nudmamud-Thanoi, S., and McLaren, R. G. (2007). *Sci. Asian*, 33, 455-460.
- 192-Ma, Z. H., Wang, P., Li, N., Sun, H. Y., Zhang, J., Cao, G. Q., and Lin, S. Z. (2018, **December**). In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 199(3), 032066. IOP Publishing.
- 193-Annem, S. (2017). M.Sc., Thesis, Governors State University.
- 194-Rajendraprasad, N., and Basavaiah, K. (2016). *Indian J. Adv. Chem. Sci.*, 4(3), 302-307.
- 195-Tabaraki, R., Heidarizadi, E., and Benvidi, A. (2013). *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 32(4), 1-8.
- 196-Niedzielski, P., Zielinska, M. D., Kozak, L., Kowalewski, P., Szlachetka, B., Zalicka, S., and Wachowiak, W. (2014). *Food Anal. Methods*, 7(10), 2023-2032.
- 197-Asan, A., Andac, M., Isildak, I., and Tinkilic, N. (2008). *Chem. Pap.*, 62(4), 345-349.
- 198-Connelly, N. G., and Geiger, W. E. (1996). *Chem. Rev.*, 96(2), 877-910.
- 199-Miller, J. N., Miller, J. C., and Miller, R. D. (2018). *Statistic and chemometrics for analytical chemistry*, 7th ed., Pearson

Summary

This study included designing a merging-zone flow injection and microfluidic system for determining copper(II) based on its reaction with a specific Neocuproine reagent in the presence of uric acid as a reducing agent and as a carrier solution at 454 nm. Also, a merging-zone flow injection system for determining iron(II) based on its reaction with the specific Bathophenanthroline reagent at 533 nm. A homemade valve and microfluidic chip were used for the determination of Cu(II), Fe(II), and Fe(III), and the constructed systems were used for these ions in sewage sludge and aqueous solutions as applications.

The optimum conditions for a flow-injection system designed for the determination of Cu(II) were determined as a recorder voltage of 0.2 V, the uric acid concentration of 150 mg/L with a pH of 7, a flow rate of 6.5 ml/min, a volume of the Cu(II) sample 78.5 μ L, a volume of Neocuproine reagent 157 μ L with a concentration of 600 mg/L, and reaction coil length of 150 cm. The concentration range was 0.4-40 mg/L at linearity r^2 of 0.9978 and high repeatability ($n=7$) with an average RSD of 1.14% for three concentrations within the calibration curve. The home-made valve was working with zero dead volume and the system had an average dispersion coefficient of 1.576 for three different concentrations and a sampling throughput of 69 per hour. While the optimum conditions for the microfluidic system designed for the determination of Cu(II) were determined as a recorder voltage of 0.2 V, a concentration of uric acid of 40 mg/L with a pH of 7, a flow rate of 5.2 ml/min, a constant volume of microchannels in the chip for the Cu(II) sample and the Neocuproine reagent at 60 μ L, Neocuproine concentration of 75 mg/L, and reaction coil length of 100 cm. The concentration range was 0.5-25 mg/L at linearity r^2 of 0.9979 and high repeatability ($n=7$) with an average RSD of 0.976% for three concentrations within the calibration curve. The manufactured microfluidic chip was working with zero dead volume and the system had an average dispersion coefficient of 1.773 for three different concentrations and a sampling throughput of 62 per hour.

Also, the optimum conditions for a flow-injection system designed for the determination of Fe(II) were established as a recorder voltage of 0.5 V, the uric acid concentration of 150 mg/L with a pH of 7, a flow rate of 5.9 ml/min, a volume of the Fe(II) sample 157 μ L, a volume of Bathophenanthroline reagent 196.25 μ L with a concentration of 80 mg/L, and reaction coil length of 150 cm. The concentration range was 0.07-4 mg/L at linearity r^2 of 0.9968 and high repeatability (n=7) with an average RSD of 1.260% for three concentrations within the calibration curve. The manufactured valve was working with zero dead volume and the system had an average dispersion coefficient of 1.992 for three different concentrations and a sampling throughput of 61 per hour. The total Fe concentration was estimated by reducing Fe(III) with a hydroxylamine hydrochloride solution, and by subtracting that from Fe(II) concentration, Fe(III) was calculated.

The proposed systems were applied for the determination of Cu(II), Fe(II), and Fe(III) in the sewage sludge and aqueous samples. The obtained results were reliable and satisfied when compared statistically atomic absorption technique.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Babylon
Collage of Science
Department of Chemistry



**Designing Different Flow injection Systems to
Determine Copper(II) and Iron(II,III) in Produced
Fertilizer in AL-Maemira Station For Treatment of
Heavy Water in Babylon**

A Thesis

Submitted to the Council of College of Science
University of Babylon

In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Ph.D. of Science in Chemistry

By

Ahmed Saleh Farhood Mutlek Al-Khafaji

B.Sc. Babylon University 2003

M.Sc. Babylon University 2011

Supervised by

Prof. Dr. Dakhil Nassir Taha Al-Zerkany

2022 AD

1444 AH