

تحديد اليوديد كميًا بطريقة غير مباشرة باستخدام مطيافية الإمتصاص الذري

الدكتور محمد الشحنة*

مراد أحمد عباس**

(تاريخ الإيداع 2021 /11/16 – تاريخ النشر 2022 /4 /26)

□ ملخص □

تم في هذا العمل دراسة طريقة تحليلية بسيطة وسريعة للتحديد غير المباشر لليوديد الذي يشكل رواسب ومعقدات عديمة الذوبان مع الزئبق ، وذلك باستخدام مطيافية الامتصاص الذري للبخر البارد للزئبق (CV-AAS) ، بالطريقة غير المباشرة ، في وسط شديد الحموضة، حيث يرجع تأثير التداخل إلى تكوين مركبات يوديد الزئبق في محاليل شديدة الحموضة مما يسبب انخفاضًا في إشارة امتصاص الزئبق بما يتناسب مع كمية اليوديد التي توجد في حدود تراكيز معينة . تم الحصول على علاقة خطية طردية بين تركيز اليوديد المضاف وتركيز الزئبق المستهلك ، بمعامل ارتباط $R^2=0.998$ ، وهذا ما أشار إليه المنحني العياري الذي تمت دراسته ، مما يجعل تحديد كميات صغيرة من اليوديد ممكنًا. بلغ حد الكشف النظري 0.11 ng.l^{-1} ، و العملي 0.36 ng.l^{-1} من اليوديد إذا سُمح له بتشكيل رواسب ومعقدات مع محلول تركيزه 200 ng.l^{-1} من الزئبق في محلول حمض بكمض الأزوت. واستخدام عامل مرجع من محلول كلوريد القصديري تركيزه 20%.

تبين أن العوامل التي تؤثر في نتائج تحديد اليوديد بهذه الطريقة هي ذاتها التي تؤثر في طريقة الإمتصاص الذري للبخر البارد للزئبق .

تبين نتائج هذه الدراسة أن أنيونات الكلوريد والكميات المعتدلة من البروميد لا تؤثر في نتائج تحليل الأنيون المدروس.

تمتلك الطريقة المقترحة أهمية كبيرة في التحليل الكيميائي ، لأن الأنيونات السالبة مثل أنيون اليوديد I^- لا يمكن تحديدها مباشرة بطريقة الإمتصاص الذري ، وقد أعطت هذه الطريقة نتائج جيدة لتحديد هذا الأنيون مقارنة مع طرائق تحليلية أخرى في عينات المياه و عينات دم .

كلمات مفتاحية : اليوديد ، الزئبق ، مطيافية الإمتصاص الذري – تقنية البخر البارد ، كلوريد القصديري .

*أستاذ في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – سوريا

** طالب ماجستير في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – سوريا

Quantitative determination of iodine by indirect method using Atomic Absorption Spectroscopy

d.mohammad alshahna*

murad ahmed abbas**

(Received 16/11/2021.Accepted 26/4/2022)

□ABSTRACT □

The aim of this paper is to study a simple analytical method for the indirect determination of iodide which forms insoluble precipitates and complexes with

Mercury (Hg), using Hg- cold-vapor atomic absorption spectrometry (Hg-CV-AAS) by the indirect method, in a highly acidic medium , where the interference effect goes back to the formation of Mercury(II) iodide compounds ,in highly acidic solutions which causes a decrease in the Mercury absorption signal in proportions to the amount of iodine existed within certain concentrations. A linear relationship was obtained with a correlation coefficient of $R^2=0.998$, this is indicated by the studied calibration curve, which makes the determination of small amounts of iodine possible..

Theoretical detection limit of iodine is 0.11ng.I^{-1} , and practical is 0.36ng.I^{-1} , if it is allowed to form precipitates with 200ng.I^{-1} of mercury in acidified solution with nitric acid in the present of a reference factor from a solution of Tin(II) chloride with a concentration of 20%

The factors that affect the results of iodine determination in this method are the same as those that affect the Mercury cold-vapor atomic absorption spectrometry.

The results of this study show that chloride ions and moderate amounts of bromide do not affect the results of the analyzed anion.

The proposed method is highly important in chemical analysis, because negative anions such as iodide anion cannot be determined directly by the atomic absorption spectrometry method.

This method gave good results for the determination of this anion in comparison to other analysis methods of water samples and blood samples.

Keywords: iodine, mercury, atomic absorption spectroscopy - cold-vapor technology, tin || chloride.

*Professor–in the department of chemistry– faculty of science– university of tishreen– in Syria

**master study –in the department of chemistry– faculty of science– university of tishreen– in Syria

مقدمة

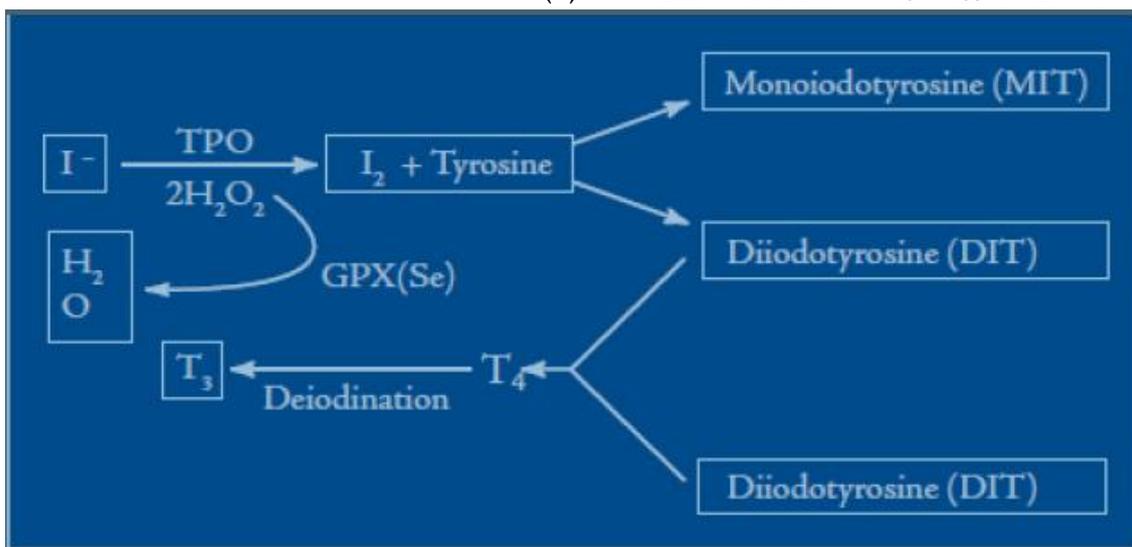
ينتمي اليوديد كعنصر كيميائي إلى المجموعة السابعة (الهالوجينات) ، وتم اكتشافه أول مرة مصادفة لأول مرة عام ١٨١١م من قبل الكيميائي الفرنسي برنارد كورتيس عندما قام بإضافة كمية زائدة من حمض الكبريت المركز إلى معلق أعشاب بحرية كان يدرسها، فتمت أكسدة اليوديدات إلى يود حر ، الذي تصعد وشكل بخاراً بنفسجياً ، وقام بتكثيفه فحصل منه على بلورات بنفسجية إلا أنه لم يفصح عن هذا الإكتشاف ولم يقم بنشره ، حتى قام بذلك العالم غاي لوساك عند مشاهدته لهذه البلورات وأطلق عليه اسم lode من كلمة loeides اليونانية التي تعني بنفسجي [1, 2].

يوجد اليود في الطبيعة على هيئة أنيون أحادي التكافؤ وعلى هيئة مركبات جزيئية في المياه المالحة إلا أنه لا يوجد على هيئة يود حر في الطبيعة [3][4].

يتصف اليود الجزيئي بأنه ذو بلورات صغيرة أو صفيحات هشة ذات لون بنفسجي مائل للرمادي مع لمعة معدنية، رائحتها مخرشة، وتتطاير في درجة حرارة الغرفة. وتكون نوبانيتها بسيطة جداً في الماء لكنها تذوب في الكلوروفورم والإيثانول بنسبة %96، كما تذوب ذوباناً طفيفاً في الغليسيرول ، بينما تكون شديدة الذوبان في المحاليل ذات التركيز العالي من أنيونات اليوديد I^- . و يحفظ اليود عادة في حاويات زجاجية عاتمة محكمة الإغلاق [5][6].

يعد اليود من أهم العناصر الأساسية في غذاء الإنسان إلا أن الإفراط في تناوله قد يؤدي إلى اضطرابات الغدة الدرقية ، من جهة ثانية يؤدي نقصه في النظام الغذائي إلى الإصابة بتضخم الغدة الدرقية ، لذلك ازداد في الوقت الحاضر الإهتمام بمراقبة تراكيزه في المواد الغذائية والبيولوجية [7]-[8].

يلعب اليود دوراً مضاداً للأكسدة في الأنسجة خارج الدرقية حيث يمكنه أن يمنح إلكترون بحضور أنزيم البيروكسيداز الدرقي (Thyroid Peroxidase (TPO) والماء الأوكسجيني H_2O_2 وبعض الحموض الدسمة غير المشبعة حيث ينقص كمية H_2O_2 والتي تدخل في تفاعلات الأكسدة الضارة مما يقلل من الأضرار الناتجة عن الجذور الحرة للأكسجين [9] كما يبين الشكل (1) .



شكل (1) : دور اليود كمضاد للأكسدة [9].

يتعذرعادة تحديد الأنيونات بمطيافية الإمتصاص الذري بالطرائق المباشرة ، وذلك لأن خطوط الطنين الرئيسية لهذه الأنيونات تظهر في المجال فوق البنفسجي عند طول موجة أقل من 200 nm ، و في هذا المجال تتأين مكونات الهواء /N₂،O₂/ . وبالتالي توجد صعوبة في تحديدها بالطريقة المباشرة .
تعتمد الطريقة المدروسة في هذا البحث على إجراء تفاعل كيميائي (ترسيب أو تشكيل معقدات) بين أنيونات اليوديد و أيونات الزئبق لتشكيل راسب عديم الذوبان من يوديد الزئبق ، ومن ثم قياس الإنخفاض الحاصل في إشارة امتصاص الزئبق عند إضافة تركيز معين من هذا الأنيون في شروط خاصة و حموضة وسط محددة ويلحظ من الجدول (1) بعض طرائق تحليل اليود وحد الكشف لكل منها:
جدول (1) : بعض طرائق تحليل اليود وحد الكشف لكل منها

المرجع	حد الكشف LOD	الطريقة
[10]	15ppb	تحديد اليود في المأكولات البحرية وفق تقانة مطيافية الإصدار الذري المتصلة بالبلازما المقرونة حثياً / مطياف الكتلة ICP-MS-AES
[11]	0.2 ppb	التحديد الدقيق لأنواع اليود ، بما في ذلك اليود العضوي ، باستخدام الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC)
[12]	290 ppb	تحديد الطيف التحفيزي لليود في الفحم عن طريق التحلل الحراري
[13]	690ppb	تحديد اليود باستخدام مطيافية الضوء المرئي/ فوق البنفسجي UV/VIS
[14]	500 ppb	طريقة المسرى القياسي لليود

❖ أهمية البحث :

- تكمن أهمية البحث في تحديد بعض الأنيونات اللامعدنية السالبة كاليوديد تحديداً غير مباشر بطريقة مطيافية الامتصاص الذري ، والتي لا يمكن تحديدها عادة بالطرائق المباشرة .
- يمتلك اليوديد أهمية كبيرة للصحة العامة ، حيث يؤدي نقص اليوديد عن الحد المطلوب الى فرط نشاط الغدة الدرقية وزيادته تؤدي الى قصور الدرقية كما يمكن ان يتداخل مع أنيونات أخرى كالبوتاسيوم مما يؤدي الى عدم انتظام ضربات القلب وحدوث السكتة القلبية.

❖ أهداف البحث:

يهدف هذا البحث إلى تطوير طريقة غير مباشرة لتحديد اليوديد بحساسية تحليل عالية وعتبة كشف منخفضة تصل إلى حدود $ng.l^{-1}$ ، و ذلك من خلال تكوين معقدات HgI_n ورواسب في محاليل شديدة الحموضة وباستخدام مطيافية الإمتصاص الذري بالطريقة غيرالمباشرة.

❖ مواد البحث و طرائقه :

1.2- المواد و الأدوات والأجهزة المستخدمة

الأجهزة المستخدمة :

١- مطياف الإمتصاص الذري :

تم استخدام مطياف من نوع (Flame Atomic Absorption Spectrometry) AA 240F-AAS varian

يتألف جهاز التحليل من مجموعة تحليل ضمن الجهاز تشمل دورق التفاعل ، خزان العامل المرجع ، ومكونات تعمل بالهواء المضغوط للتحكم في تدفق الغاز الخامل و نقل الأبخرة المعدنية إلى خلية الكوارتز .
استخدم في هذا البحث غاز الأرجون بدرجة نقاوة ٩٩.٩% كغاز ناقل ، خلية كوارتز طولها ٦٦مم وقطرها ٤مم للتحليل .

تم استخدام مصباح مهبط أجوف (Hollow Cathode Lamp) HCl للزئبق

٢- جهاز قياس الـ pH

٣- بياشر و أدوات زجاجية محكمة الإغلاق بأحجام مختلفة .

❖ المواد المستخدمة :

• محلول أم عياري للزئبق بتركيز 1000ppb عالي النقاوة .

• حمض الأزوت الخالي من الزئبق من شركة Merck .

• تم تحضير محلول أم عياري من يوديد البوتاسيوم بتركيز $1g.l^{-1}$ بإذابة 0.6541g منه في دورق معايرة 500 ml يحتوي على كمية مناسبة من الماء ثنائي التقطير ومدد المحلول بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدرج.

• محلول عياري لـ 3M KOH .

• ثنائي كلوريد القصدير الصلب عالي النقاوة يحضر منه محلول كلوريد القصدير $SnCl_2$ كعامل مرجع و

ذلك بإذابة الملح عالي النقاوة في حمض كلور الماء 20% .

• ماء مقطر منزوع الشوارد (ثنائي التقطير).

اختيار المعدن : تشكل أنيونات اليوديد رواسب ومعقدات مع الأيونات المعدنية ، بجداثيات نوبان مختلفة وهذا

ما يبينه الجدول (2).

جدول (2) : رواسب اليوديد مع بعض الأيونات المعدنية والأيونات المعيقة

المعدن	المركبات المتشكلة مع اليوديد	K _{SP}	الأيونات المعيقة
Bi	BiI ₃	7.71×10 ⁻¹⁹	Cl ⁻ , F ⁻ ,Br ⁻
Hg	HgI ₂ Hg ₂ I ₂ HgI _n (n=1,2,3,4)	5.2×10 ⁻²⁹ 2.9×10 ⁻²⁹ معقدات يوديد الزئبق بثوابت تشكل ما بين (10 ⁻²⁶ - 10 ⁻³⁰)	Cl ⁻ , F ⁻ ,Br ⁻
Ag	AgI	8.52×10 ⁻¹⁷	PO ₄ ⁻³ ,SO ₃ ⁻² ,CN ⁻¹ ,AsO ₄ ⁻¹
Cs	CsIO ₄	3.95×10 ⁻⁶	Cl ⁻ , F ⁻ ,Br ⁻
Ca	Ca(IO ₃) ₂	6.47×10 ⁻⁶	F ⁻ , OH ⁻ , C ₂ O ₄ ⁻² , PO ₄ ⁻³ SO ₄ ²⁻ ,
Cu	CuI	1.27×10 ⁻¹²	SCN ⁻ , AsO ₄ ⁻³ , OH ⁻ S ⁻²⁻ , C ₂ O ₄ ⁻² , PO ₄ ⁻³
Pb	PbI ₂	9.8×10 ⁻⁹	F ⁻ , OH ⁻ , C ₂ O ₄ ⁻² , PO ₄ ⁻³ SO ₄ ²⁻ , S ²⁻ , SeO ₄ ⁻²
Mn	Mn(IO ₃) ₂	4.37×10 ⁻⁷	CO ₃ ⁻² , OH ⁻ , S ⁻² , C ₂ O ₄ ⁻²
Ni	Ni(IO ₃) ₂	4.71×10 ⁻⁵	CO ₃ ⁻² , OH ⁻ , S ⁻² , PO ₄ ⁻³

تم بناءً على ما سبق اختيار الزئبق الذي يشكل مع أيونات اليوديد رواسب تمتلك جدائيات ذوبان منخفضة مقارنة مع المعادن الأخرى.

يشكل اليوديد والزئبق مركبات ثابتة في الأوساط شديدة الحموضة ، على عكس أيونات الفلوريد والكلوريد والكميات المعتدلة من البروميدي ، لذلك تم العمل على اختيار الحمض الأنسب للتجربة .

2.2- طريقة تحضير العينات :

اختيار الحمض :

تم تحديد محتوى الزئبق في الحموض المصنفة من قبل شركة ميرك وهي على النحو الآتي :
- حمض كلور الماء احتوى على تركيز للزئبق قيمته 10 ppb ، تم استبعاده كوسط حمضي مناسب للتحليل كون الكلوريد يعد من الأيونات التي تسبب تداخلات مع سير التفاعل حيث يمكنه أن يشكل مركبات مع الزئبق ولاحتوائه على منسوب عالي من الزئبق ، لذلك لا يعد مناسباً للاستخدام دون تنقية في العمل الحالي.

- حمض الكبريت احتوى على تركيز للزئبق قيمته 5 ppb كما تبين أنه يمكن لحمض الكبريت أن يحدث تداخلات في إشارة الإمتصاص لعنصر الزئبق لذلك كان استخدامه في العمل الحالي غير مناسب ، حيث أن زيادة تركيز حمض الكبريت يزيد من قيمة الثابت $k = \frac{[Hg]_{gass}}{[Hg]_{lq}}$.

- حمض الآزوت لم يؤثر على قيمة البلاتك في نطاق ($1-5 \text{ eq.l}^{-1}$) بسبب محتواه المخفف جداً من تركيز الزئبق ، وبالتالي كان الخيار الأمثل ، وتم استخدامه في هذا العمل .

اختيار التركيز الأنسب للحمض:

تم اختيار التركيز الأنسب للحمض ، و تحضير محلول بلاتك (شاهد) وذلك على النحو الآتي (20ml ماء مقطر + 20ml محلول اليوديد 1ppm حضر من المحلول العياري لليود + ١٠ مل من حمض الآزوت بتركيز مختلفة) ، تم توضيح نتائج الدراسة في الجدول (3).

جدول (3) : يوضح إشارة الامتصاص للزئبق لمحاليل مختلفة التركيز من حمض الآزوت

6	5	4	3	2	1	مقدراً بـ eq.l^{-1} C_{HNO_3}
0.05	0.02	0	0	0	0	blank إشارة الزئبق بـ ppb

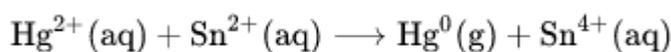
يلحظ من النتيجة السابقة أن التركيز الأفضل لحمض الآزوت والذي لا يؤثر في إشارة الإمتصاص للزئبق ويعطي الحموضة الأفضل التي تساهم في تقليل التداخلات كان 4N .

تحضير عينة الزئبق :

يجب أن تكون العينة المراد تحليلها وفق هذه التقانة على هيئة محلول مائي. إذا لم يكن الأمر كذلك ، يلجأ إلى تهضمها.

نظرًا لأن طريقة البخار البارد للزئبق خاصة بتحليل هذا العنصر ، فإن التحليل الذي سيتم مناقشته في شرح كيفية عمل الطريقة سوف يتعلق بالزئبق.

يتم بعد تحضير محلول الزئبق نقله إلى بيشر ،ومن ثم يتم تخفيض تركيزه عن طريق إضافة أنيونات اليوديد. يقاس بعدها التركيز المتبقي . يتم سحب المحلول المدروس ضمن أنبوب باستخدام مضخة المزج إلى الأنبوب الثاني حيث يتم سحب العامل المرجع كلوريد القصديري . يلتقي الأنبوبان في حجرة المزج ، أو في حجرة التفاعل حيث يحدث التفاعل بين الأنوينين. يقوم كلوريد القصديري بإرجاع أيونات الزئبق إلى معدن الزئبق. كما في المعادلة الآتية :



يقوم العامل المرجع SnCl_2 بتحرير الزئبق من مركبه و إرجاعه إلى الزئبق الحر. يتم إدخال غاز حامل (الأرغون) في الجهاز لتسهيل الإختلاط بين الزئبق والعامل المرجع ، كما يسمح بإدخال الخليط إلى حجرة [15]. الفصل (غاز / سائل)

يعمل غاز الأرغون كذلك على تبخير معدن الزئبق وحمل أبخرته من المزيج إلى أنبوب الكوارتز حيث تسجل إشارة الإمتصاص.

يوجد الزئبق بعد أن يتم إرجاعه على هيئة غاز لذلك يقوم غاز الأرجون بحمل الزئبق معه بعد تشكله في حجرة التفاعل

https://wikiarav.com/wiki/Spectroscopie_de_fluorescence_atomique_%C3%A0_vapeur_fro

، وذلك لضمان أن تكون الإشارة الناتجة تابعة لعنصر الزئبق المراد تحليله. [3-3: cite - ide]

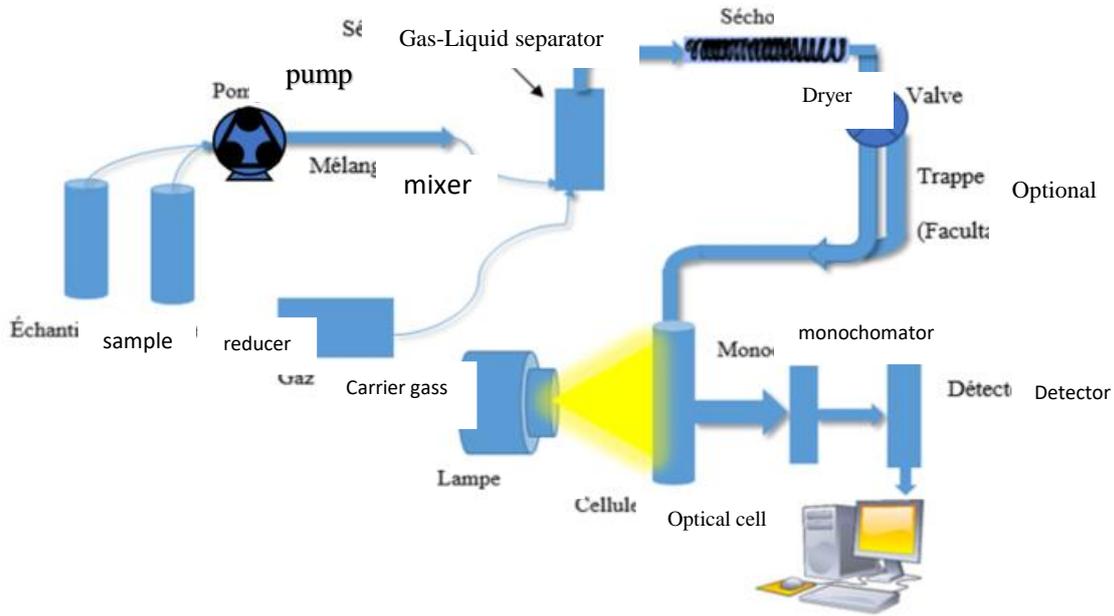
يتم نقل الزئبق الغازي المتشكل في حجرة التفاعل بواسطة الغاز من خلال مجفف. إلى حجرة القياس

، مما

يضمن عدم إشباع المزيج الغازي ببخار الماء أو عدم تكاثفه داخل الجهاز، [15],[16]

ونظراً لحساسية التقنية المستخدمة يتم تجفيف خليط الغازات لكونه أمر مهم للغاية بغية التقليل من

إمكانية حدوث تداخلات غير مرغوب بها.



شكل (2) : مخطط تفصيلي لمرحل تحديد الزئبق بمطيافية ر البارد

يتم بعد إرجاع الزئبق وتبخيره السماح لأبخرته بالدخول في النهاية إلى خلية القياس ، حيث يقوم الزئبق بالإمتصاص عند طول موجة 253.7nm. يتم في حجرة القياس إثارة إلكترونات غلاف التكافؤ فتنتقل إلى مستوى طاقة أعلى ، ثم تعود إلى حالتها الأساسية ، حيث تتم قراءة الطاقة الممتصة والتي تتناسب طردياً مع تركيز الزئبق المتبقي في العينة . [15].[16].[17]

3.2- طريقة العمل :

1- ضبط الجهاز باستخدام سلسلة محاليل عيارية للزئبق 10^{-1} ng (10-50-100) ،

حضر 100ml من هذه المحاليل من المحلول الأم للزئبق وتم الحساب وفق قانون التمديد . $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$

حيث يتم تصفير الجهاز باستخدام الماء المقطر ، ثم يتم قياس تراكيز المحاليل المحضرة وإدخال القيمة الجبرية المعبرة عن تركيز كل منها ، فيصبح قياس امتصاص الزئبق ضمن المجال $0-100 \text{ ng.l}^{-1}$.
 -٢ تحضير سلسلة محاليل عيارية لليوديد بتراكيز: (5-10-15-20-25-30-35-40-45-50) حضرت هذه المحاليل بحجم 50 ml انطلاقاً من المحلول الأم لليود وتم الحساب وفق قانون التمديد :
 $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$

3-انطلاقاً من محلول التفاعل للزئبق بتركيز 100 ng.l^{-1} ، يضاف 20 ml من محلول الزئبق إلى 20ml من محلول اليوديد من السلسلة المحضرة إضافة إلى 10ml من حمض الآزوت 4N ، كما يحضر محلول شاهد للمقارنة.

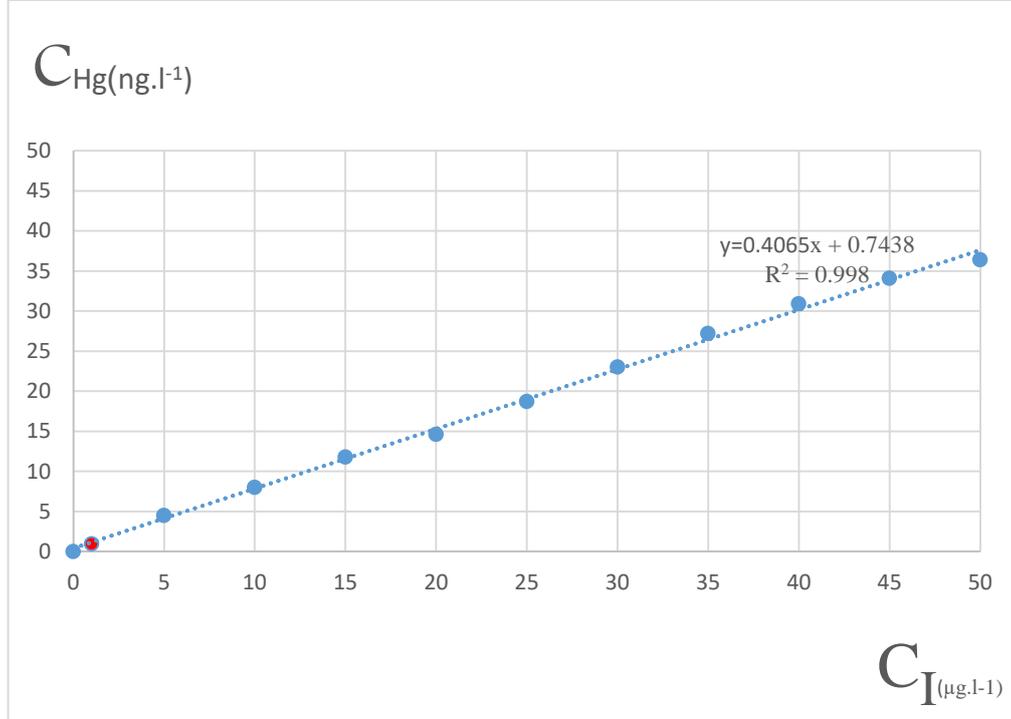
-٣ نتائج العمل التجريبي

1.3- تم تحليل العينات المحضرة سابقاً بالطريقة المذكورة ، و يوضح جدول (4) النتائج التي تم التوصل إليها.

جدول (4) : نتاج تحليل العينات المحضرة خلال البحث

$(\bar{x} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}})^*$	RSD%	SD**	$\bar{X}_i - X$	تركيز $Hg_{(ppb)}$		$C_{i(\mu g.l^{-1})}$
				المستهلك	المتبقي $\bar{X}_{قي}$	
49.90±0.045	٠.٠٣	0.0148	0.021	٠.١٠	٤٩.٩٠	٠
48.60±0.73	٠.٤٩	0.240	0.34	١.٤٠	٤٨.٦٠	١
45.50±1.11	٠.٨٠	0.364	0.51	٤.٥٠	٤٥.٥٠	٥
42.00±0.97	٠.٧6	0.318	0.45	٨.٠٠	٤٢.٠٠	١٠
38.20±0.69	٠.٥٩	0.226	0.32	١١.٨٠	٣٨.٢٠	١٥
35.40±0.97	٠.٩٠	0.318	0.45	١٤.٦٠	٣٥.٤٠	٢٠
31.30±0.67	٠.٧٠	0.219	0.31	١٨.٧٠	٣١.٣٠	٢٥
27.00±0.65	0.79	0.212	0.3	٢٣.٠٠	٢٧.٠٠	٣٠
22.80±0.41	0.59	0.134	0.19	٢٧.٢٠	٢٢.٨٠	٣٥
19.10±0.30	٠.٥٢	0.099	0.14	٣٠.٩٠	١٩.١٠	٤٠
15.90±0.39	٠.٨٠	0.127	0.18	٣٤.١٠	١٥.٩٠	٤٥
13.60±0.28	٠.٦٨	0.092	0.13	٣٦.٤٠	١٣.٦٠	٥٠

* حد الثقة (Confidence level CL)، ** الإنحراف المعياري SD لعدد $n=3$ من القراءات تشيرالنتائج المدونة في الجدول السابق إلى أن إشارة تركيز الزئبق تتخفف بما يتناسب مع تركيز اليود في العينة المدروسة ، ومثلت القيم الناتجة بيانياً كما هو موضح في الشكل (3) :



شكل (3) : دراسة العلاقة بين تركيز اليوديد المضاف مع تركيز الزئبق المستهلك

يستنتج من الرسم البياني السابق وجود علاقة خطية طردية ممتازة بين تراكيز الزئبق و تراكيز اليوديد ، وتمثل بمعادلة مستقيم من الدرجة الأولى وفق العلاقة الآتية $y=0.4065x + 0.7438$ و معامل الارتباط $R^2 = 0.998$.

2.3- تم تحضير سلسلة عيارية لليوديد بتراكيز $(4-8-16-24-32-40-50) \text{ ng.l}^{-1}$

محلول التفاعل للزئبق بتركيز 25 ng.l^{-1} .

يضاف 20 ml من محلول الزئبق إلى 20ml من محلول اليوديد من السلسلة المحضرة أعلاه إضافة

إلى 10ml من حمض الأزوت 4N .

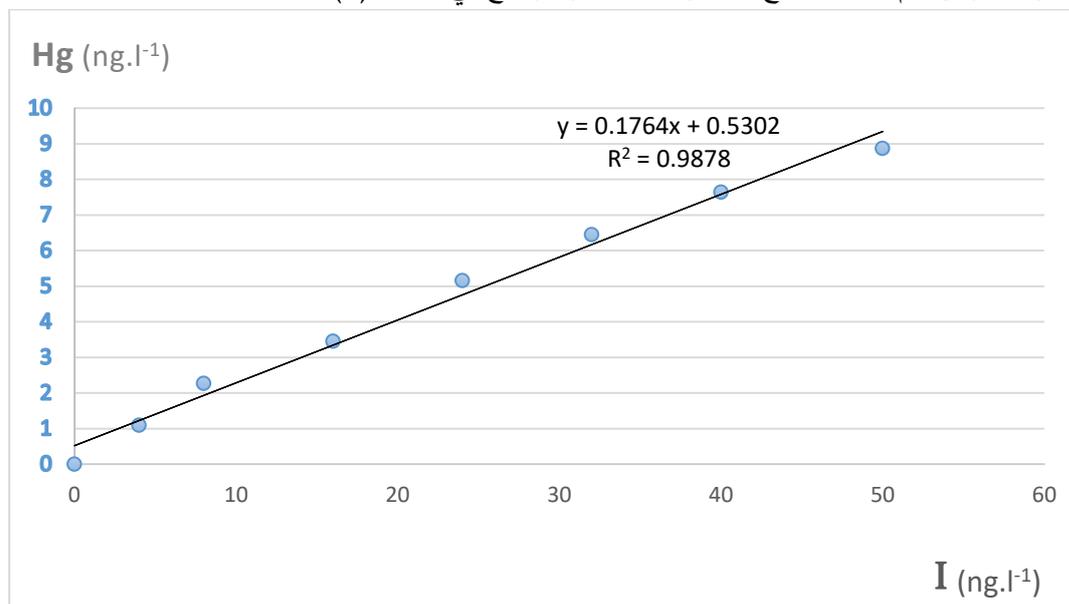
كانت النتائج التي تم الحصول عليها موضحة في الجدول (5) وفق الآتي :

جدول (5):العلاقة بين تركيز اليوديد والزئبق بوحدة $ng.l^{-1}$

$(\bar{x} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}})^*$	RSD%	SD**	$\bar{X}_i - X$	تركيز $Hg_{(ppb)}$		$C_{I(ng.l^{-1})}$
				المستهلك	المتبقي \bar{x}	
10.0 ± 0.30	٠.٠٠١	0.010	0.01	0٠.٠	10.0	0
8.91 ± 0.15	0.56	٠.٠٥٠	٠.٠٧	١.٠٩	8.91	4
7.73 ± 0.11	٠.٤٥	٠.٠٣٥	٠.٠٥	٢.٢٧	7.73	8
6.55 ± 0.13	٠.٦٤	٠.٠٤٢	٠.٠٦	٣.٤٥	6.55	16
4.85 ± 0.28	١.٩٠	٠.٠٩٢	٠.١٣	٥.١٥	4.85	24
3.55 ± 0.09	0.79	٠.٠٢٨	٠.٠٤	٦.٤٥	3.55	32
2.36 ± 0.04	0.59	٠.٠١٤	٠.٠٢	٧.٦٤	2.36	40
1.13 ± 0.04	1.24	٠.٠١٤	٠.٠٢	٨.٨٧	1.13	50

* حد الثقة (Confidence level CL)، ** الإنحراف المعياري SD لعدد $n=3$ من القراءات

يلحظ من الجدول السابق أن تغير تركيز أنيون اليوديد يؤثر في تركيز عنصر الزئبق حتى في تراكيز من مرتبة $ng.l^{-1}$ وهذا يدل على الحساسية العالية للطريقة، وبازدياد تركيز أنيون اليوديد المضاف ينزاح التفاعل نحو تشكيل معقدات يوديد الزئبق. تم تمثيل النتائج بيانياً وذلك كما هو موضح في الشكل (4)



شكل (4): دراسة العلاقة بين تراكيز أنيونات اليوديد والزئبق في حدود تراكيز $ng.l^{-1}$

يستنتج من الرسم البياني السابق وجود علاقة خطية ممتازة بين تراكيز أيونات اليوديد والزئبق كذلك في حدود تراكيز $ng.l^{-1}$ ، حيث كان معامل الارتباط $R^2 = 0.9878$.
 3.3- تم تحضير سلسلة عيارية لليوديد بتراكيز تراوحت ما بين $10^{-9} - 10^{-3} g.l^{-1}$ وتم التفاعل مع محلول عياري للزئبق 200ppb. أضيف 20 ml من محلول أيون الزئبق إلى 20ml من محلول أنيون اليوديد من السلسلة

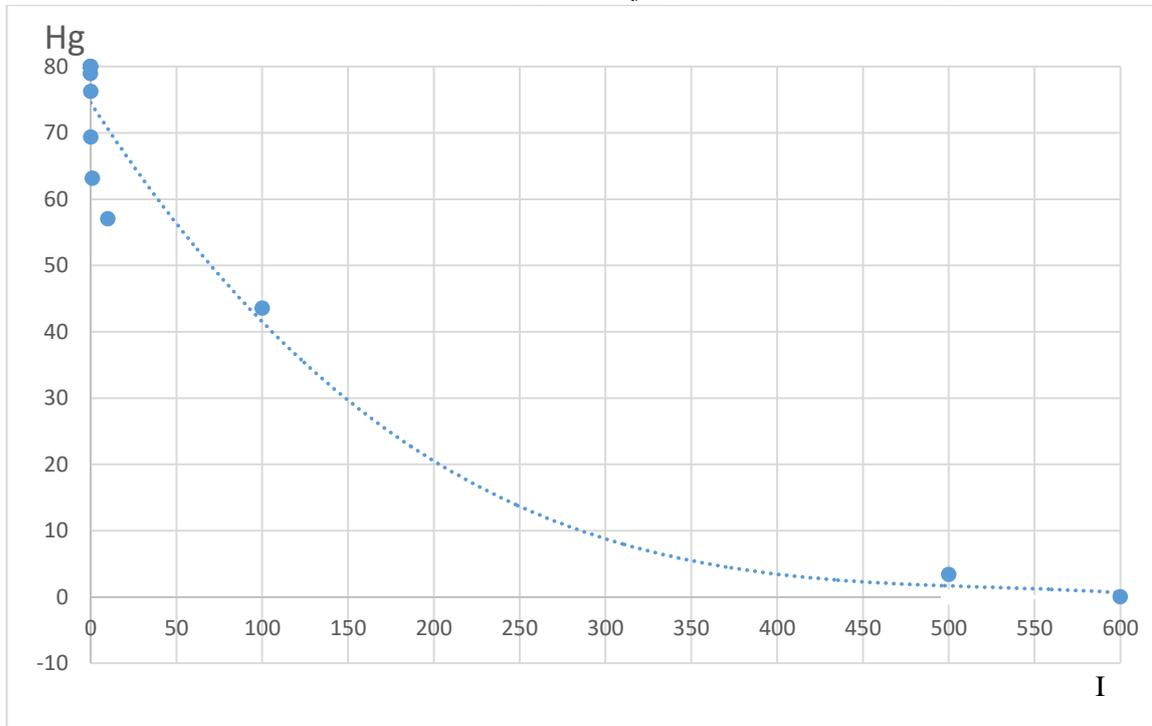
المحضرة إضافة إلى 10ml من حمض الأزوت 4N ، وتم قياسها بطريقة مطافية الإمتصاص الذري بالبخار البارد للزئبق ، وكانت نتائج هذه الدراسة موضحة في الجدول (6).

الجدول (6) : دراسة مجال الخطية للطريقة المقترحة لتحديد اليوديد بتابعية الزئبق

$\bar{x} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$ *	RSD%	SD**	$X_i - \bar{X}$	تركيز Hg(ppb)		التركيز ب g.l ⁻¹	محاليل عيارية للبيوديد ppb
				المستهلك	المتبقي x		
80±0.00	0	0	0	0	80	0	0
80±0.00	0	0	0	0	80	10 ⁻⁹	0.001
80±0.00	0	0	0	0	80	2×10 ⁻⁹	0.002
79.98±0.097	0.04	0.032	0.05	0.02	79.98	3×10 ⁻⁹	0.003
78.95±0.85	0.35	0.280	0.39	1.05	78.95	4 x 10 ⁻⁹	0.004
76.26±0.91	0.39	0.300	0.43	3.74	76.26	10 ⁻⁸	0.01
69.36±0.21	0.10	0.070	0.1	10.74	69.36	10 ⁻⁷	0.1
63.14±1.13	0.60	0.370	0.53	16.86	63.14	10 ⁻⁶	1
57.04±0.91	0.53	0.300	0.42	22.96	57.04	10 ⁻⁵	10
43.52±0.67	0.51	0.220	0.31	36.48	43.52	10 ⁻⁴	100
3.39±1.73	2.43	0.570	0.08	76.61	3.39	5×10 ⁻⁴	500
0.00±0.00	-	0	0	80	0	6×10 ⁻⁴	600

* حد الثقة (Confidence level CL)، ** الإنحراف المعياري SD لعدد n=3 من القراءات

تم تمثيل النتائج السابقة بيانياً كما هو موضح في الشكل (5) :



شكل (5) : دراسة مجال الخطية للطريقة المدروسة

يلحظ من الشكل البياني أنه يمكن تحديد تراكيز اليوديد الواقعة ضمن المجال [0,004-500] ppb باستخدام محلول عياري 200 ppb من الزئبق وفق الخطوات المشروحة في هذا العمل .

4.3-تحضير العينات الواقعية :

❖ عينات مائية : المياه العذبة - مياه الأنهار - ماء الصنبور، يتم ترشيحها للتخلص من الرواسب ثم يتم تحليلها مباشرة وفق الطريقة المذكورة وذلك لاحتوائها على نسب منخفضة من الأملاح ، مما يخفض من التداخلات الناتجة باستخدام التقانة المعتمدة ، في حين تحتاج مياه البحر إلى عمليات تهضيم قلوي - حمضي ثم الترشيح قبل عملية القياس .

التهضيم : وتسمى عملية هدم الأنسجة وهي عملية كيميائية تستخدم لتحويل العينات البيولوجية إلى محلول مائي دون رواسب ، وذلك بإضافة الأسس (قلوي) والتسخين إلى درجات حرارة معينة تختلف حسب العينة المدروسة ونسبة الرواسب .

التهضيم الحمضي يتم باستخدام الحموض ، حيث يضاف حمض مركز للعينة المدروسة ويسخن المزيج ، ويتميز بالسرعة و الدقة وذلك لسهولة الحصول على حموض نقية .

❖ عينات الدم : تم أخذ 2ml من مصورة الدم (مصل الدم) بعد فصلها عن مكونات الدم الأخرى (كريات الدم الحمراء و البيضاء والصفائح الدموية) بعملية التثقيب ، وأضيف للعينة 9 ml من محلول 3N KOH وتركت لمدة ساعة واحدة ، ثم أضيف إليها 9 ml من حمض الأزوت 4N وتركت ساعة واحدة. يؤخذ المحلول بعد نهاية عملية التهضيم ويتابع تحليله بالطريقة المذكورة.

❖ عينات النباتات : يتم وزن 1g من العينة ، تجفف و تطحن بالهاون ومن ثم تعامل بمحلول KOH (3N) ، وتترك لمدة ١٢ ساعة ، ثم تعامل بمحلول من حمض الأزوت 4N وتترك ١٢ ساعة، يرشح المحلول ويؤخذ 20ml من محلول العينة ويتم القياس وفق الخطوات نفسها المذكورة سابقاً.

1.4.3- تحليل عينات واقعية:

2.4.3- عينات المياه : تم قياس محتوى أنيون اليوديد في عينات مياه صنبور وكانت أقل من حد الكشف .

3.4.3- تحليل أيون اليوديد في عينات الدم : تم تحضير العينات بالطريقة المذكورة سابقاً :

جدول (7) : نتائج تحليل عينات واقعية

C _i μg.l ⁻¹	$\bar{x} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$ *	RSD%	SD**	$\bar{X}_i - X$	تركيز Hg(ppb)		العينة
					المستهلك	المتبقي \bar{X}	
60.0369	48.28±0.73	٠.٥	٠.٢٤	٠.٣٤	١.٧٢	٤٨.٢٨	عينة دم ١
66.80196	48.17±0.58	٠.٤	٠.١٩	٠.٢٧	١.٨٣	٤٨.١٧	عينة دم ٢
٣٥.٤٨٨٨	15.17±0.49	٠.٤٤	٠.١٦	٠.٢٢	١٥.١٧	٣٤.٨٣	أوراق نبات (برنقال)
اقل من حد الكشف	50.00±0.00	-	-	-	.	٥٠	عينة مياه صنبور

* حد الثقة (Confidence level CL) ، ** الإنحراف المعياري SD لعدد n=3 من القراءات

تبين عند اجراء القياس على عينات دم لأشخاص عدة أن قيم إشارة امتصاص الزئبق على الجهاز كانت ضمن مجال من تركيز اليوديد ترلوح ما بين [0.01 - 0.004]ppb ، ويؤخذ عامل التمديد بالحسبان حيث أخذ 2ml من مصورة الدم وحجم محول القياس النهائي 50 ml.

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$C_1 \times 2 = C_2 \times 50$$

$$C_1 = C_2 \times 25$$

C_1 : تركيز اليوديد في الدم

C_2 : تركيز اليوديد في محلول القياس تحسب بالاسقاط بيانياً ، أو بالطريقة الجبرية

من معادلة الخط البياني:

$$y = 0.4065x + 0.7438$$

حيث تمثل y قيمة تركيز الزئبق المستهلك ، x تركيز اليوديد في محلول القياس

العينة الأولى :استهلك 1.72ppb من تركيز الزئبق ، بالتعويض في المعادلة لحساب x(تركيز اليوديد

في محلول القياس)

$$C_2 = X = 2.4015 \mu\text{g.l}^{-1}$$

بلغ تركيز اليوديد في عينة الدم الأولى $2.4015 \mu\text{g.l}^{-1} = 25 \times$.

العينة الثانية :استهلك 1.83ppb من تركيز الزئبق

سجل تركيز اليوديد في محلول القياس $C_2 = 2.6720 \mu\text{g.l}^{-1}$

بلغ تركيز اليوديد في عينة الدم الثانية $2.6720 \mu\text{g.l}^{-1} = 25 \times$.

تراوح تركيز اليوديد في عينتي الدم المدروستين ما بين $6-7 \mu\text{g}$ كل 100 ml من الدم .

4.4.3- تحليل اليوديد في أوراق البرتقال :

كان الانخفاض في إشارة امتصاص عنصر الزئبق = 15.17ppb

بالحساب الجبري من معادلة الخط البياني وجد أن :

$$15.17 = 0.4065(x) + 0.7438$$

$$X = 35.4888 \mu\text{g.l}^{-1}$$

بلغ تركيز اليوديد 35.488 ppb في محلول أوراق البرتقال. وبما أنه تم أخذ 1g من الأوراق ، وتم

تهضمها بالطريقة المذكورة سابقاً وأكمل الحجم حتى 50 ml وتم الحصول على كمية اليوديد وفق الآتي :

كتلة اليوديد في 50 ml : $1.7744 \mu\text{g} = \frac{50 \times 35.488}{1000}$ وهي كتلة اليوديد في 1g من أوراق

البرتقال.

٤ - الإستنتاجات و التوصيات:

يعتمد الإنخفاض في إشارة تركيز الزئبق في المحلول بطريقة البخار البارد بصورة أساسية على حموضة الوسط وتركيز اليوديد المضاف ، وعامل الاختزال. تعد هذه الطريقة سريعة وبسيطة مما يجعلها بديلاً عن الطرائق الحالية المعتمدة في تحديد اليوديد في مجال التراكيز المنخفضة ، كما أنه لا يلحظ وفق هذه الطريقة حدوث تداخلات ناجمة عن وجود الكلوريد والبروميد، فهي تتفوق على أقطاب اليوديد الإنتقائية . تستغرق عملية القياس بضع دقائق ، كما أن الخطوات بسيطة وهذا ما يجعل هذه الطريقة مناسبة في العمليات المخبرية الروتينية.

المراجع:

- [1]. ABRAHAM, G. E. The history of iodine in medicine part I: from discovery to essentiality. *The Original Internist*, 2006, 13.1: 29-36.
- [2]. ABRAHAM, G. E., et al. The safe and effective implementation of orthiodosupplementation in medical practice. *The Original Internist*, 2004, 11.1: 17-36..
- [3] EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals. *Scientific Committee on Food*, 2006.
- [4] RISHER, J.; KEITH, L. S. *Iodine and inorganic iodides: human health aspects*. World Health Organization, 2009.
- [5] CARTWRIGHT, A. C. *The British pharmacopoeia, 1864 to 2014: medicines, international standards and the state*. Routledge, 2016.
- [6] AL-AYASH, A.S.JASIM, F. ALWAN, W. Spectrophotometric determination of Chlorpromazine Hydrochloride in Pharmaceutical preparations. *National Journal of*, 2009, 42-53.
- [7] BUSSCHAERT, N. et al. Applications of supramolecular anion recognition. *Chemical reviews*, 2015, 115.15: 8038-8155.
- [8] RISHER, J.; KEITH, L. Samuel. *Iodine and inorganic iodides: human health aspects*. World Health Organization, 2009.
- [9] PATRICK, Lyn. Iodine: deficiency and therapeutic considerations. *Alternative Medicine Review*, 2008, 13.2.
- [10] HU, Bin, et al. Recent progress in electrothermal vaporization–inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2007, 42.2: 203-234..
- [11] SCHWEHR, K. A. SANTSCHI, P. H. Sensitive determination of iodine species, including organo-iodine, for freshwater and seawater samples using high performance liquid chromatography and spectrophotometric detection. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 482.1: 59-71.
- [12] WILSON, M.A. ; YOUNG, B. C.; SCOTT, K. M. Coal pyrolysis residue analysis by ²⁷Al and ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectrometry. *Fuel*, 1986, 65.11: 1584-1587.

[13] PENA-PEREIRA, F. LAVILLA, I. BENDICHO, C. Headspace single-drop microextraction coupled to microvolume UV–vis spectrophotometry for iodine determination. *Analytica chimica acta*, 2009, 631.2: 223-228.

[14.] SACCHETTO, G.A; BOMBI, G. G; FIORANI, M. Standard electrode potentials of the iodine-iodide system in molten (Li, K) NO₃. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1969, 20.1: 89-98.

[15] ABDULSADA, A.H. MISHJIL, K. A.; ABD, A. N. Effect of thermal annealing on properties of polycrystalline Titanium dioxide (TiO₂) thin film prepared by simple chemical method. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2018. p. 012037.

[16] SAKAMOTO, H.; TOMIYASU, T.; YONEHARA, N. Differential determination of organic mercury, mercury (II) oxide and mercury (II) sulfide in sediments by cold vapor atomic absorption spectrometry. *Analytical Sciences*, 1992, 8.1: 35-39.

[17] SHAH, A. Q., et al. Simultaneously determination of methyl and inorganic mercury in fish species by cold vapour generation atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 2012, 134.4: 2345-2349.