

Design a flow injection analysis unit for determination of Vanadium (V) by using starch merging zone technique تصميم منظومة حقن جرياني لتقدير ايون الفناديوم الخماسي باستخدام النشأ بواسطة طريقة المناطق المتلاقية

أ.د. داخل ناصر طه ، قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة بابل
أ.م.خديجة جبار علي ، قسم الكيمياء / كلية التربية للبنات / جامعة الكوفة

الخلاصة //

صممت منظومة جديدة لتقدير الفناديوم الخماسي بتقنية الحقن الجرياني حيث تم في هذه الدراسة وضع تصاميم مختلفة لعملية التقدير ومنها تم اختيار التصميم الامثل حيث استخدمت الطريقة الطيفية المعتمدة على تكون معقد اليود - النشأ عند الطول الموجي 595 nm ، كما درست المتغيرات المؤثرة على عملية التقدير منها سرعة الجريان ، طول ملف التفاعل ، حجم الحامض ، حجم النموذج ، حجم النشأ ، تركيز الحامض ، تركيز يوديد البوتاسيوم وتركيز النشأ وبعد تحديد الظروف المثلى لعملية التقدير تم اعداد منحني المعايرة حيث كانت الخطية (1-5) ملغم / لتر بحد كشف (0.10) ملغم / لتر ومعامل ارتباط (0.995) . ومن خلال الدراسة تم حساب معامل التشتت عند تركيزين مختلفين حيث بلغ معامل التشتت 1.6666 للتركيز 1 ملغم / لتر و 1.6240 للتركيز 3 ملغم / لتر.

Abstract //

FIA analytical method was a newly designs for determination of V(V) in flow injection technique make deaf in this study and from it selected the best design , depend on the starch –iodine spectrophotometric method, the absorbance intensity was registered in this reaction at 595 nm .The various parameter affecting on the determination have been investigated such as flow rate , reaction coil length, acid volume, sample volume, starch volume , concentration acid ,potassium iodide. Linear calibration graphs were obtained in the range (1-5) mg/l, with the detection limit was 0.1 mg/l and correlation coefficient, was (0.995). The desperation coefficient was studied of two concentration (1 mg /l) and (3 mg /l) and found (1.6666) and (1.6240) respectively .

المقدمة

سعى الباحث العلمي ولسنوات طوال لايجاد طرائق علمية تمتاز بالدقة والسهولة و الحساسية والسرعة وقلة التكلفة وفي سنة 1975 اوجد العالمين (Ruzicka و Hansen) [1] تقنية الحقن الجرياني التي تتحلّى بكل الصفات اعلاه علاوة على انها تعمل بنظام معزول مما يساعد على التخلص من الموثرات الخارجية على نظام التفاعل ، لذا شهدت السنوات الاخيرة انتشارا وسعا لتقنية الحقن الجرياني في مجالات متعددة منه المجال الصناعي [2] والمجال الصيدلاني والمجال البيئي [3-4] اضافة الى مجالات اخرى [5-6] .

الفناديوم من العناصر التي تطرحها العديد من الصناعات [7] للبيئة مما يشكل احد اهم مخاطر التلوث البيئي بهذا العنصر بحالته التاكسدية المختلفة التي تعد الحالة الخماسية اشدها خطورا [8] ومن اهم مصادر التلوث هي احتراق النفط الاسود [9-10] في العمليات الصناعية التي تعتم د في عملها على النفط الاسود بالاضافة الى اسخدام بعض الاصباغ والاحبار وكذلك بعض انواع السيراميك التي تحتوي على الفناديوم [9] حيث ان تراكم الفناديوم فوق الحدود المسموح بها من قبل منظمة الصحة العالمية يسبب العديد من المشاكل الصحية للانسان خاصة على عمل الانزيمات داخل جسم الانسان حيث يعمل الفناديوم على تثبيط عمل الانزيمات الناقلة للصدويوم والبوتاسيوم [11] كما يسهم الفناديوم الخماسي في حال تراكمه في جسم الانسان الى الاصابة بالامراض السرطانية منها سرطان الرئة [10].

هذه الدراسة تهدف الى تقدير الفناديوم الخماسي بتقنية الحقن الجرياني بطريقة سهلة وسريعة وتوفرها مختبرا بكلفة قليلة مما يجعلها متاحة للاستخدام في مجالات مختلفة.

الجزء العملي
الاجهزة المستعملة

جهاز قياس الامتصاص من نوع

UV-visible spectrophotometer shimadzu , Japan

جهاز المطياف الضوئي صنع شركة Spectronic SC (UV-Vis)Inc.U.S.A
جهاز قياس الدالة الحامضية WTW,pH720,Germany

Denver Instrument

ميزان حساس صنع شركة

صنع محلي

صمام الحقن ذو ستة منافذ ثانوية

صنع محلي

ملف تفاعل زجاجي باطوال مختلفة ذو قطر داخلي 1 ملم

Kompensog Graph C 1032 Siemens موديل

مسجل صنع شركة

Ismatic موديل Germany

مضخة تمعجية صنع شركة

Ardeas موديل (51)

هيتز حراري صنع شركة

المحاليل القياسية

محلول الفناديوم الخماسي (1000 ملغم / لتر) : حضر من اذابة (1.786) غرام من V_2O_5 في (2) مل من محلول قاعدة NaOH (0.5) مولاري المعايرة مسبقا ثم اضيف قطرات من حامض الكبريتك ذو التركيز (0.5) مولاري بعدها خفف المحلول بالماء المقطر الى 1 لتر .

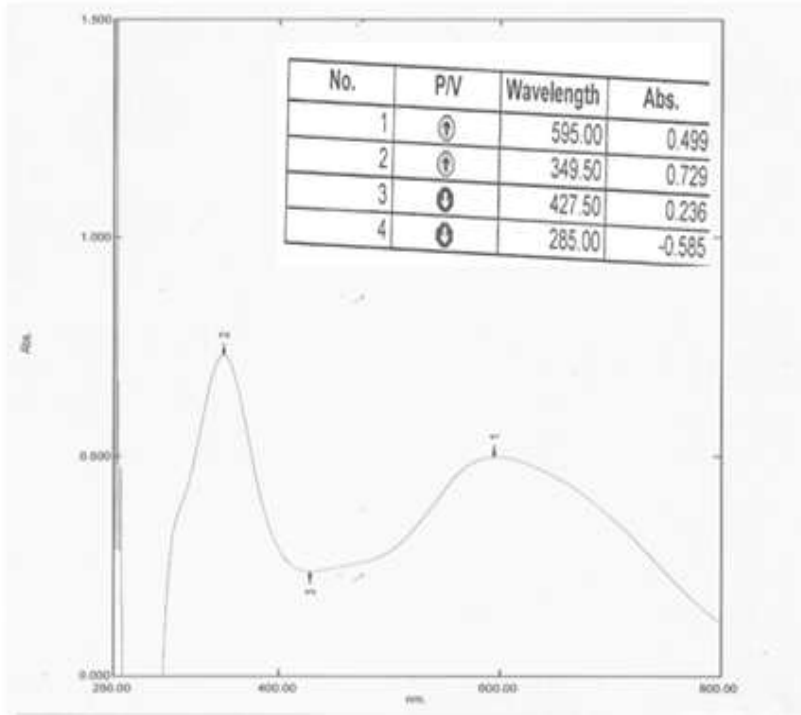
محلول يوديد البوتاسيوم (0.5) مولاري : حضر من اذابة (41.50) غرام من KI في 100 مل ثم خفف المحلول بالماء المقطر الى 500 مل باستخدام قنينة حجمية ملائمة .

محلول حامض الكبريتك (5) مولاري : حضر من اذابة (27.60) مل من الحامض المركز ذات النقاوة (96.5 %) والوزن النوعي (1.840) في 50 مل من الماء المقطر ثم خفف المحلول الى 100 مل بواسطة الماء المقطر باستخدام قنينة حجمية ملائمة .

محلول النشأ (1 %) : حضر من اذابة 1 غرام من النشأ في 5 مل من الماء المقطر المغلي ثم اضيف 50 مل من الكليسيروول وسخن المحلول بلطف لمدة 5 دقائق بعد اضافة 25 مل من الماء المغلي ثم خفف المحلول بالماء المقطر الى 100 مل باستخدام قنينة حجمية ملائمة [12].

اطياف الامتصاص

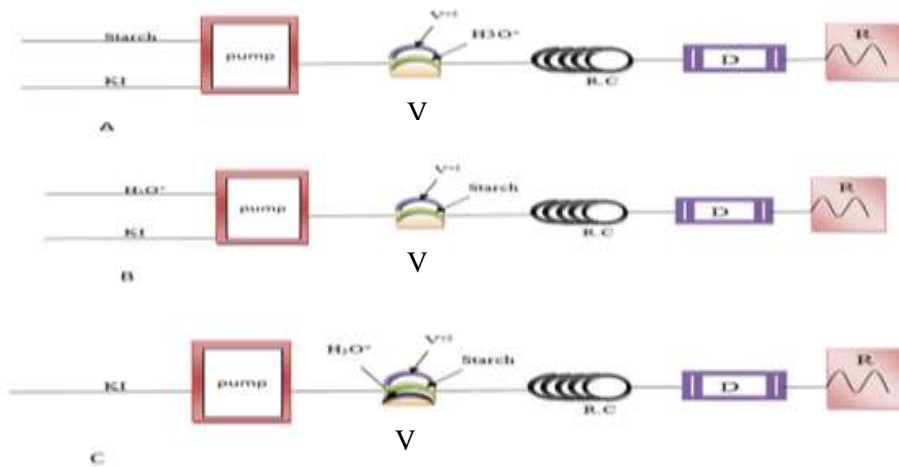
تم دراسة طيف الامتصاص الملائم لتعيين ايون الفناديوم الخماسي بدلالة اليود المتحرر الذي بدوره يتفاعل مع النشأ ليكون معقد ازرق اللون في الوسط الحامضي [13,12] ومن خلال طيف الامتصاص وجد ان الطول الموجي لأعظم امتصاص هو 595 nm و الشكل (1) يبين النتيجة.



الشكل (1): طيف امتصاص معقد النشأ - اليود

اختيار التصميم الامثل للمنظومة

وضعت عدة تصاميم للمنظومة لاختيار الاستجابة الامثل، التصميم الاول (A) تم حقن ايون الفناديوم الخماسي والحامض من خلال الصمام اما محلول النشأ ويوديد البوتاسيوم فاستخدمنا كمحلول حامل، اما في التصميم الثاني (B) حقن كلا من ايون العنصر قيد الدراسة ومحلول النشأ في الصمام ومحلول الحامض ويوديد البوتاسيوم كمحاليل حاملة للنموذج، من خلال التصميم الثالث (C) فن كلا من ايون الفناديوم والحامض ومحلول النشأ تم حقنهم في الصمام مع استعمال يوديد البوتاسيوم كمحلول حامل. التصميم الثالث اعلاه موضحة في الشكل (2). من الجدول (1) نلاحظ ان التصميم (C) هو التصميم الامثل حيث كان ارتفاع القمة هو الافضل، علما ان ظروف التفاعل في كل التصميم كانت كالتالي، تركيز الحامض (0.5 مولاري)، تركيز يوديد البوتاسيوم (0.15 مولاري)، تركيز ايون الفناديوم الخماسي (10 ملغم / لتر) و تركيز محلول النشأ (0.1%) حيث استخدمت هذه التراكيز في كل التصميم المذكورة كما استخدمت السرعة (5.9 مل / الدقيقة) مع ملف تفاعل بطول 200 سم.



الشكل (2): التصميم المختلفة لمنظومة العمل، R.C. (ملف التفاعل)، D (المكشاف)، R (المسجل) و V (الصمام)

جدول (1): ارتفاع القمة بدلالة معقد النشأ للتصاميم المختلفة

ت	التصميم	ارتفاع القمة (ملي فولت)
1	A	176
2	B	100
3	C	228

من الجدول (1) يتضح ان التصميم C هو التصميم الامثل للمنظومة والذي سيتم العمل عليه في الدراسة ككل.

نظام الحقن الجرياني

تمت دراسة الظروف المؤثرة في تقنية الحقن الجرياني من خلال دراسة بعض المتغيرات الفيزيائية و الكيميائية على نظام التفاعل.

دراسة المتغيرات الفيزيائية

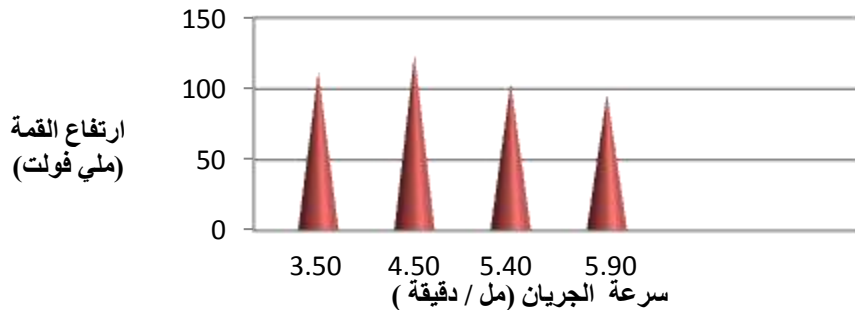
تأثير سرعة الجريان

لدراسة تأثير سرعة الجريان على ارتفاع القمة تم تغيير سرعة الجريان (1.4-4.9) مل / دقيقة , الشكل (3) و الجدول (2) يوضحان النتائج حيث القمة في السرعة الواطئة منشطرة ومشوه وقد يعزى السبب في ذلك قلة التخفيف وبالتالي عدم تجانس في مناطق متلاقية للمحلول الحامل للنموذج [14] بينما كانت السرعة (4.50 مل /دقيقة) هي السرعة المثلى بعدها قلة ارتفاع القمة نتيجة لقلة حساسية القياس في السرعة العالية لعدم اكتمال التفاعل نتيجة زيادة التخفيف [15] .

جدول (2): العلاقة بين سرعة الجريان وارتفاع القمة لمعقد النشأ – اليود عند الطول الموجي 595 nm, تركيز الحامض (0.50) مولاري, تركيز يوديد البوتاسيوم (0.15) مولاري, تركيز النشأ (0.1%) , تركيز V^{+5} (10 ملغم / لتر) , طول ملف التفاعل (200 سم), طول وصلة النموذج 30 سم, طول وصلة الحامض 20 سم و طول وصلة النشأ 20 سم .

ت	سرعة الجريان (مل / دقيقة)	ارتفاع القمة* (ملي فولت)	S.D	R.S.D %
1	3.5	112.00	0.0000	0.0000
2	4.5	124.00	3.4644	2.7936
3	5.4	104.00	4.0000	3.8461
4	5.9	96.00	5.0990	5.3114

* الارتفاع معدل لثلاث قراءات



شكل(3): تغير ارتفاع قمة المعقد مع سرعة الجريان

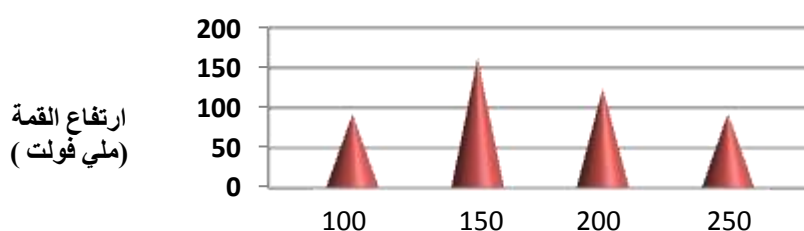
تأثير طول ملف التفاعل

استعملت اطوال مختلفة من ملف التفاعل تراوحت بين (100- 250) سم لمعرفة تأثير طول ملف التفاعل على ارتفاع القمة التي تكافئ المعقد المتكون, الشكل(4)والجدول (3) يوضحان النتائج حيث اتضح ان 150 سم هو الطول الافضل للحصول على افضل قمة من حيث الارتفاع والشكل بعد ذلك قل الارتفاع نتيجة لزيادة التخفيف المصاحب لزيادة طول ملف التفاعل [16].

جدول(3): العلاقة بين طول ملف التفاعل وارتفاع القمة لمعقد النشأ – اليود عند الطول الموجي 595 nm. تركيز الحامض (0.50) مولاري, تركيز يوديد البوتاسيوم (0.15) مولاري, تركيز النشأ (0.1%) , تركيز V^{+5} (10 ملغم / لتر) , سرعة المضخة لتفاعل (4.5 مل /دقيقة), طول وصلة النموذج 30 سم , طول وصلة الحامض 20 سم و طول وصلة النشأ 20 سم .

ت	طول الملف (سم)	ارتفاع القمة*(ملي فولت)	S.D	R.S.D %
1	100	92	0.0000	0.0000
2	150	162	4.6904	2.8953
3	200	124	3.4641	2.7936
4	250	93	2.3451	2.5217

*الارتفاع معدل لثلاث قراءات



شكل (4): تغير ارتفاع قمة المعقد مع ملف التفاعل

شكل(4): تغير ارتفاع قمة المعقد مع ملف التفاعل

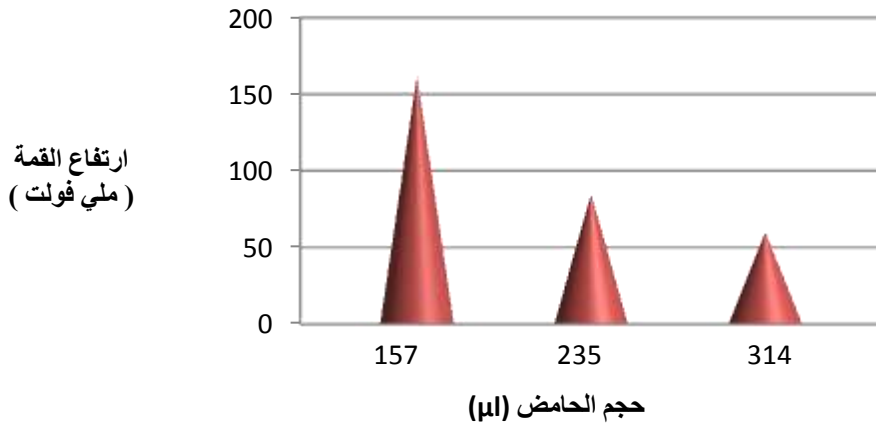
تأثير حجم الحامض

استعملت حجوم مختلفة من الحامض من خلال تغير طول الوصلة التي يحمل بها الحامض مع ثبوت الظروف الاخرى وذلك لمعرفة تأثير حجم الحامض المستخدم على ارتفاع وشكل القمة حيث تراوحت الحجوم بين (157 - 314) مايكرو لتر كما في الشكل (5)والجدول (4) وبينت الدراسة ان 157 مايكرو لتر هو افضل الحجوم المستعملة من حيث ارتفاع القمة المكافئ له.

جدول(4): العلاقة بين حجم الحامض وارتفاع القمة لمعقد النشأ – اليود عند الطول الموجي 595 nm . تركيز الحامض (0.50) مولاري, تركيز يوديد البوتاسيوم (0.15) مولاري , تركيز النشأ (0.1%) , تركيز V^{+5} (10 ملغم / لتر) , طول ملف التفاعل (150 سم), طول وصلة النموذج 30 سم, سرعة المضخة (4.5 مل / دقيقة) و طول وصلة النشأ 20 سم .

ت	الحجم (μl)	ارتفاع القمة* (ملي فولت)	S.D	R.S.D %
1	157	162	4.6904	2.8953
2	235	85	4.6368	5.4550
3	314	60	0.0000	0.0000

*الارتفاع معدل لثلاث قراءات



الشكل (5): تغير ارتفاع قمة المعقد مع حجم الحامض

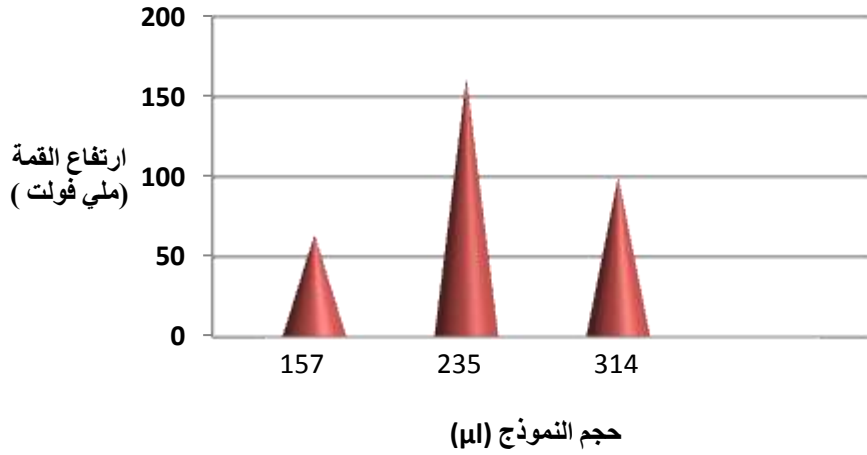
تأثير حجم النموذج

لتوضيح دور حجم النموذج في نظام التفاعل استعملت حجوم مختلفة من النموذج تراوحت بين (157 - 314) مايكرو لتر مع ثبوت الظروف الاخرى, الشكل (6) والجدول (5) يبينان النتائج التي اظهرت ان استعمال 235 مايكرو لتر من ايون الفناديوم الخماسي هو الامثل لانه اظهر افضل استجابة ممثلة بارتفاع القمة اما في السرعة العالية تقل القمة بزيادة حجم النموذج لعدم تجانس المناطق المتلاقية عند وصولها الى المكشاف [17].

جدول(5): العلاقة بين حجم النموذج وارتفاع القمة لمعقد النشأ – اليود عند الطول الموجي 595 nm . تركيز الحامض (0.50) مولاري, تركيز يوديد البوتاسيوم (0.15) مولاري , تركيز النشأ (0.1%) , تركيز V^{+5} (10 ملغم / لتر) , طول ملف التفاعل (150 سم), سرعة المضخة (4.5 مل / دقيقة) , طول وصلة الحامض 20 سم و طول وصلة النشأ 20 سم .

ت	الحجم (μl)	ارتفاع القمة* (ملي فولت)	S.D	R.S.D %
1	127	64	1.0000	1.5625
2	235	162	4.6904	2.8953
3	314	56	0.7071	1.2626

*الارتفاع معدل لثلاث قراءات



الشكل(6): تغير ارتفاع قمة المعقد مع حجم النموذج

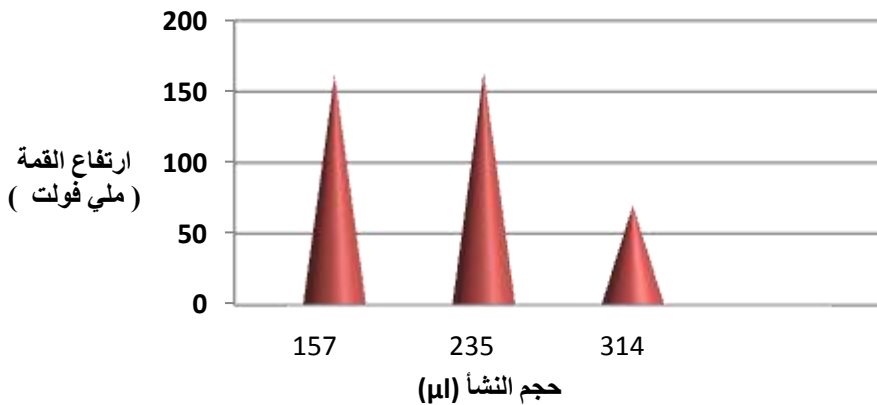
تأثير حجم محلول النشا

لتبين تأثير حجم محلول النشا على سير التفاعل الكيميائي استعملت حجوم مختلفة من محلول النشا من خلال استعمال اطوال مختلفة من وصلات المحلول مع ثبوت الظروف الاخرى حيث تراوحت الحجوم المستعملة بين (157 - 314) مايكرو لتر وكما موضح في الشكل (7) و الجدول (6), تبين من خلال الدراسة ان الحجم 235 مايكرو لتر هو الحجم الامثل.

جدول (6): العلاقة بين حجم النشا وارتفاع القمة لمعقد النشا – اليود عند الطول الموجي 595 nm. تركيز الحامض (0.50) مولاري, تركيز يوديد البوتاسيوم (0.15) مولاري, تركيز النشا (0.1%), تركيز V^{+5} (10 ملغم / لتر), طول ملف التفاعل (150 سم), سرعة المضخة (4.5 مل / دقيقة), طول وصلة الحامض 20 سم و طول وصلة النموذج 30 سم

ت	الحجم (μl)	ارتفاع القمة* (ملي فولت)	S.D	R.S.D %
1	157	162	4.6904	2.8953
2	235	164	4.0000	2.4390
3	314	70	2.4494	3.4991

*الارتفاع معدل لثلاث قراءات



الشكل(7): تغير ارتفاع قمة المعقد مع حجم النشا

دراسة المتغيرات الكيميائية

تأثير تركيز الحامض

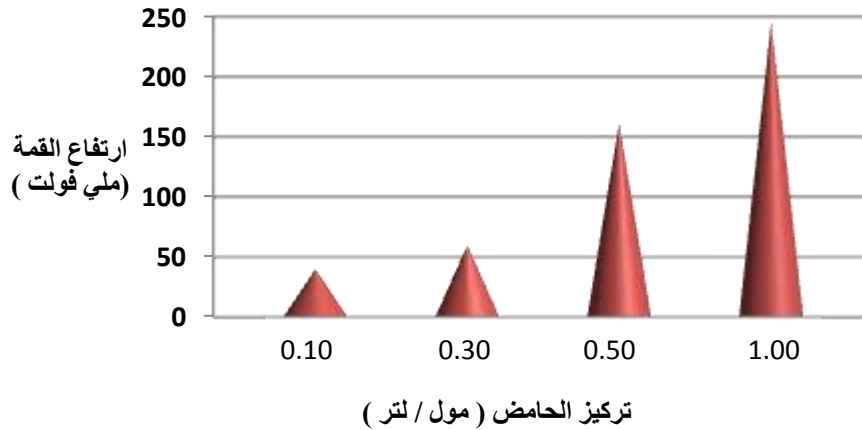
لتوضيح تأثير تركيز الحامض استعملت تراكيز مختلفة من الحامض تراوحت بين (0.10 – 1.50) مولاري كما في الشكل (8) والجدول (7) حيث يتضح من خلالهما ان استعمال 1 مولاري من الحامض يعطي افضل قمة من حيث الشكل والارتفاع اما في التراكيز الاعلى ظهر تشوه في شكل القمة على الرغم من انها اعلى ارتفاعا وقد يعود السبب في ذلك الى خلل في التوازن الكيميائي للمواد المتفاعلة مما سبب تشوه القمة.

جدول(7): العلاقة بين تركيز الحامض وارتفاع القمة لمعقد النشأ – اليود عند الطول الموجي 595 nm.

تركيز يوديد البوتاسيوم (0.15) مولاري , تركيز النشأ (0.1%) , تركيز V^{+5} (10 ملغم / لتر) , طول ملف التفاعل (150 سم) , سرعة المضخة (4.5 مل / دقيقة) , طول وصلة الحامض 20 سم , طول وصلة النشأ 30 سم و طول وصلة النموذج 30 سم.

ت	التركيز (مولاري)	ارتفاع القمة* (ملي فولت)	S.D	R.S.D %
1	0.10	40.00	0.0000	0.0000
2	0.30	60.00	0.0000	0.0000
3	0.50	162.00	4.6904	2.8953
4	1.00	246.00	2.4494	0.9957
5	1.50	326.00	6.1644	1.8909

*الارتفاع معدل لثلاث قراءات



الشكل(8): تغير ارتفاع قمة المعقد مع تركيز الحامض

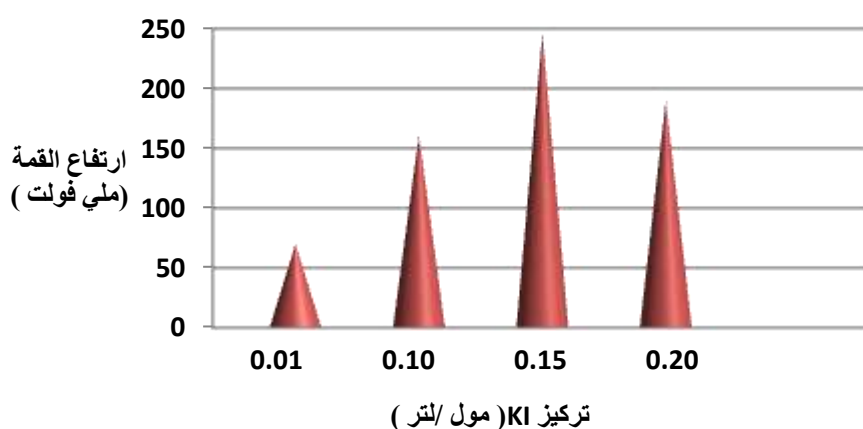
تأثير تركيز يوديد البوتاسيوم

لدراسة تأثير تركيز يوديد البوتاسيوم في نظام التفاعل استعملت تراكيز مختلفة منه مع ثبوت الظروف الاخرى تراوحت التراكيز المستعملة بين (0.01 – 0.20) مولاري واطهرت النتائج ان 0.15 مولاري من يوديد البوتاسيوم هو التركيز الامثل كما موضح في الشكل (9) والجدول (8).

جدول(8): العلاقة بين تركيز ابوديد البوتاسيوم وارتفاع القمة لمعقد النشأ – اليود عند الطول الموجي 595 nm. تركيز الحامض (1.00) مولاري, تركيز النشأ (0.1%) , تركيز V^{+5} (10 ملغم / لتر) , طول ملف التفاعل (150 سم), سرعة المضخة (4.5 مل / دقيقة) , طول وصلة الحامض 20 سم , طول وصلة النشأ 30 سم و طول وصلة النموذج 30 سم

ت	التركيز (مولاري)	ارتفاع القمة* (ملي فولت)	S.D	R.S.D %
1	0.01	70.00	0.0000	0.0000
2	0.10	161.00	0.0000	0.0000
3	0.15	246.00	2.4494	0.9957
4	0.20	190.00	2.4494	1.2892

*الارتفاع معدل لثلاث قراءات



الشكل(9): تغير ارتفاع قمة المعقد و تركيز KI

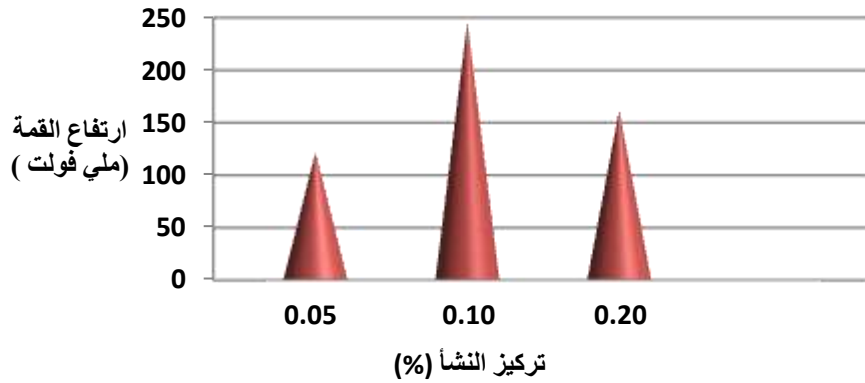
تأثير تركيز النشأ

لتبين تأثير النشأ في سير التفاعل الكيميائي استعملت تراكيز مختلفة من النشأ تراوحت بين (0.05 - 0.20) % ومن خلال الدراسة اتضح ان 0.1 % اعطى افضل النتائج كما مبين في الشكل (10) والجدول (9).

جدول(9): العلاقة بين تركيز النشأ وارتفاع القمة لمعقد النشأ – اليود عند الطول الموجي 595 nm. تركيز الحامض (1.00) مولاري, تركيز يوديد البوتاسيوم (0.15) مولاري , تركيز V^{+5} (10 ملغم / لتر) , تركيز النشأ (0.1%) , طول ملف التفاعل (150 سم), سرعة المضخة (4.5 مل / دقيقة) , طول وصلة الحامض 20 سم, طول وصلة النشأ 30 سم و طول وصلة النموذج 30 سم

ت	التركيز (%)	ارتفاع القمة* (ملي فولت)	S.D	R.S.D %
1	0.05	122.00	0.0000	0.0000
2	0.10	246.00	2.4494	0.9957
3	0.20	162.00	3.4641	2.1383

*الارتفاع معدل لثلاث قراءات



الشكل(10): تغير ارتفاع قمة المعقد مع تركيز النشأ

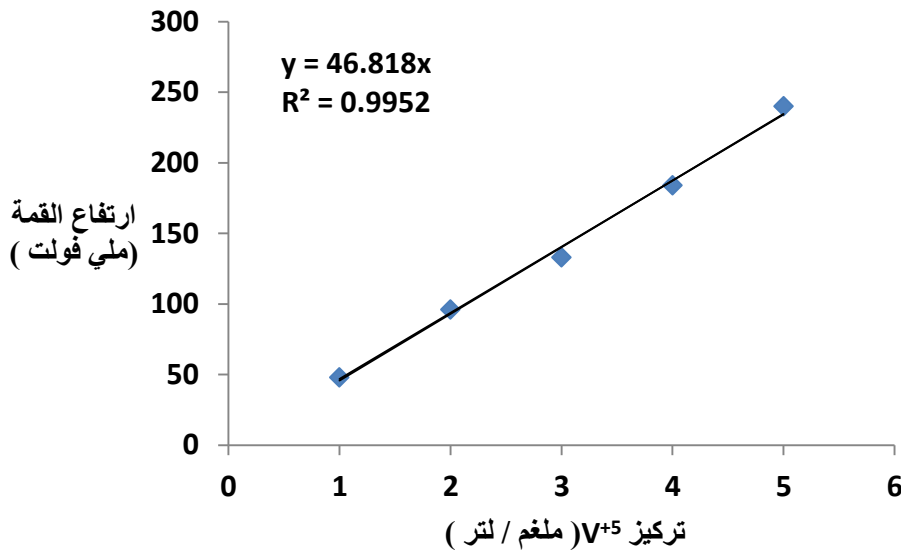
اعداد منحني المعايرة

حضرت سلسلة من التراكيز لدراسة منحني المعايرة تراوحت بين (0.10 - 10) ملغم /لتر حيث كانت خطية النتائج بين (1 - 5) ملغم /لتر وهي التي اعتمدت في اعداد منحني المعايرة الشكل (11) والجدول (10) يوضحان النتائج وكان حد كشف (0.10) ملغم /لتر ومعامل ارتباط R (0.995).

جدول(10): العلاقة بين تركيز ايون الفناديوم الخماسي وارتفاع القمة لمعقد النشأ - اليود عند الطول الموجي 595 nm. تركيز الحامض (1.00) مولاري, تركيز يوديد البوتاسيوم (0.15) مولاري, تركيز النشأ (0.1%) , طول ملف التفاعل (150 سم), سرعة المضخة (4.5 مل / دقيقة) , طول وصلة الحامض 20 سم, طول وصلة النشأ 30 سم و طول وصلة النموذج 30 سم

ت	التركيز (ملغم / لتر)	ارتفاع القمة* (ملي فولت)	S.D	R.S.D %
1	1.000	48.000	1.0000	2.0833
2	2.000	96.000	0.0000	0.0000
3	3.000	133.000	2.3452	1.7633
4	4.000	182.000	2.4494	1.3458
5	5.000	241.000	6.1237	2.5409

*الارتفاع معدل لثلاث قراءات



الشكل (11): تغير ارتفاع قمة المعقد مع تغير تركيز ايون الفناديوم الخماسي عند الطول الموجي 595 nm

دراسة معامل التشتت

ان دراسة معامل التشتت من اهم الدراسات في تقنية الحقن الجرياني لمعرفة مقدار التخفيف الذي حصل للمحاليل خلال تواجدها في المنظومة من بداية حقنها الى حين قياس النتيجة بواسطة المكشاف ويمكن التعبير عن درجة التخفيف [19,18] بما يسمى معامل التخفيف D والذي يمكن قياسه من خلال المعادلة التالية :

$$D = H^{\circ} / H_{max}$$

حيث H° هو ارتفاع القمة بدون تخفيف (من خلال اجري التفاعل خارج منظومة الحقن الجرياني)

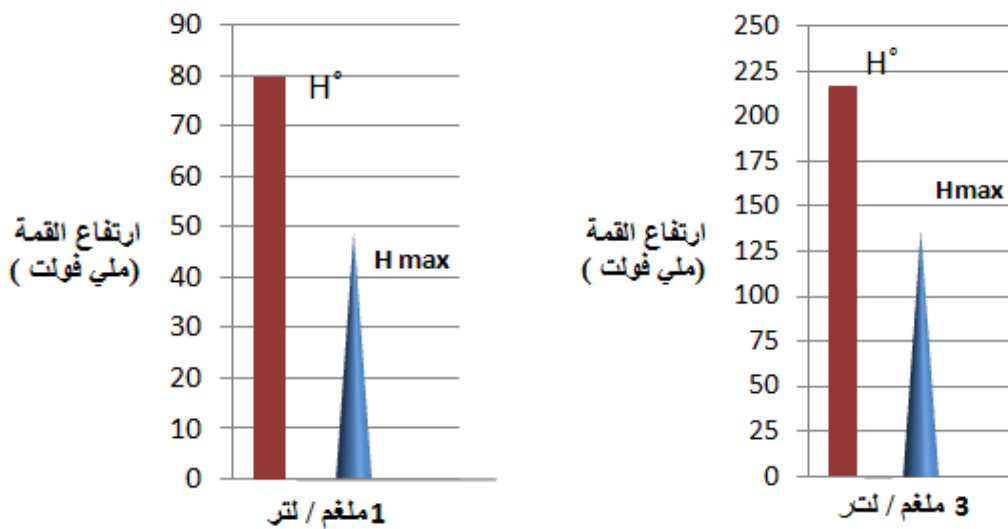
H_{max} هو ارتفاع القمة مع التخفيف (عندما يجري التفاعل داخل منظومة الحقن الجرياني)

تم من خلال الدراسة حساب معامل التخفيف لتركيزين هما 1 و 3 ملغم / لتر وكان $D=1.6666$ للتركيز 1 ملغم / لتر و $D=1.6240$ لتركيز 3 ملغم / لتر كما في الشكل(12) الجدول (11).

جدول(11): قياس معامل التشتت بالاعتماد على ارتفاع القمة لمعقد النشأ – اليود عند الطول الموجي 595 nm لتركيزين مختلفين (1 و 3 ملغم / لتر), تركيز الحامض (1.00) مولاري, تركيز يوديد اليوتاسيوم (0.15) مولاري, تركيز النشأ (0.1%), طول ملف التفاعل (150 سم), سرعة المضخة (3.5 مل / دقيقة), طول وصلة الحامض 20 سم, طول وصلة النشأ 30 سم و طول وصلة النموذج 30 سم

D	ارتفاع القمة* (ملي فولت)		التركيز (ملغم / لتر)	ت
	H_{max}	H°		
1.6666	48	80	1.000	1
1.6240	133	216	3.000	2

*الارتفاع معدل لثلاث قراءات



الشكل(12): درجة التخفيف لتركيزين (1 و 3 ملغم / لتر) من ايون الفناديوم الخماسي

Reference

- 1- Kolev S. D. , Mckelvie I. D. , "Advances in Flow Injection analysis and related techniques", First edition, 54 , p.p 81-83, (2008).
- 2- Abbaspour A., Baramakeh L., "Quantitative determination of iron(III) and vanadium(V) by spectrophotometric H-point standard addition method", *Analytica Chimica Acta* ,436, 325–331(2001).
- 3- Garc M. S., Pedren C. S. , MaIsabel Albero, M. Jose Gimenez, "Flow-injection spectrophotometric methods for the determination of tenoxicam", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* ,21 , 731–738,(1999).
- 4- Calatayud M., " Flow Injection Analysis of Pharmaceuticals", p.p 17-18 and 121-125,(1996).
- 5- Andrade R., Viana C. O., Guadagnin S. G., Reyesb F. G.and Rath R., S., "Analytical, Nutritional and Clinical Methods A flow-injection spectrophotometric method for nitrate and nitrite determination through nitric oxide generation", *Food Chemistry* 80 , 597–602,(2003).
- 6- Barnett N. W., Lenehan C. E., Lewis S. W., "Sequential injection analysis: an alternative approach to process analytical chemistry", *trends in analytical chemistry*, [1999], 18, no. 5, 346- 353.
- 7 - Wuilloud R.G., Salonia J.A., J.A.Gasques, Olsina R.A.and Martinez L.D., " on-line pre- concentration system for vanadium determination in drinking water using flow injection – inductively coupled plasma atomic emission spectrometry " ,*Analytical Chemica Acta* ,420,73-79,(2000).
- 8- Sujanie V. Gamage, Vernon F. Hodge, James V. Cizdziel and Kazumasa L. , " Determination of Vanadium (IV) and (V) in Southern Nevada Groundwater by Ion Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", *The Open Chemical and Biomedical Methods Journal* , , 3, 10-17(2010).
- 9- Pyrzynska K.,Review, " Recent Developments in Spectrophotometric Methods for Determination of Vanadium", *Microchim Acta*,149, 159–164(2005) .
- 10- Amin A. S., "Solid-phase spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium using 2,3-dichloro-6(3-carboxy-2- hydroxynaphthylazo)quinoxaline", *Spectrochimica Acta Part A* ,59, 1025 - 1033(2003).
- 11 - Pyrzynska K. and Wierbicki T., " determination of vanadium in environmental sample" , *Talanta*, 64 ,823-829,(2006).
- 12-Marczenko Z., "spectrophotometric determination of elements", English edition first published, p.297, (1976).
- 13- Asthanaa A., Pillaia A. and Gupta V. K., "Determination of Thallium by Starch Iodide Method and Its Applications in Environmental Samples", *Journal of the Chinese Chemical Society*, 50, 399-402(2003).
- 14- Peiro E.C. , Pons L. M. , Coque C.G.and Romero J. E., "Flow-injection spectrophotometric determination of nicotinic acid in micellar medium of *N*-cetylpyridinium chloride", *Analytica Chimica Acta*,427 , 93–100(2001).
- 15- Al-Momani I.F., "Spectrophotometric determination of selected cephalosporins in drug formulations using flow injection analysis", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*,25 , 751–757,(2001).
- 16- Nabi A. and Yaqoob M. , " determination of Vanadium(V)by flow injection analysis with spectrophotometric detection", *J.chem.Soc.pak*,18,no.3,220-222.(1996).
- 17- Motomizu S. and Oshima M., " Spectrophotometric Determination of Phosphorus as Orthophosphate Based on Solvent Extraction of the Ion Associate of Molybdophosphate with Malachite Green Using Flow Injection", *Analyst*, 112, 295(1987).
- 18- Taha D.N., "Anovel method for determination of hydrazine via semiautomated on-line merging zone techniqe", *National J.of chemistry*, 14,269-278,(2004).
- 19- Taha D.N., "New mode for spectrophotometric determination of nanogram levels of total Iron (II) and Iron (III)by flow –injection analysis merging reaction zone for the relase of iodine using valve double loops for (Fe(III),I₂,H₃O⁺) system", *National J.of chemistry*, 13,43-46,(2004).