الجمهورية العربية السورية.
جامعة دمشق .
كلية الصيدلة .
قسم الكيمياء التحليلية والغذائية.

دراسة تأثير شروط التخزين والتصنيع في محتوى وثباتية اليود في ملح الطعام.

Study Of Storage Conditions Effect In Iodine Content And Stability In Iodized Table Salt.

أطروحة قدمت إلى جامعة دمشق لنيل درجة الماجستير

في المراقبة الغذائية.

إعداد الصيدلانية

لينـــاالياس جبور.

إشراف الأستاذ المساعد

د.ميسم سلامي

مشاركة الأستاذ الدكتور

د.زيد العساف

2016م/ 1437هـ

الفترة الزمنية لإنجاز البحث:

استغرق إنجاز هذا البحث ثلاث سنوات اعتباراً من تاريخ تسجيل البحث 2010/5/24 حتى تاريخ 2015/11/8

أماكن تنفيذ البحث :

أجريت التَّجارب العمليَّة لهذا البحث في :

- مخبر الدِّراسات العليا في قسم الكيمياء التَّحليليَّة و الغذائيَّة في كليَّة الصيدلة في جامعة دمشق.
- مخبر الرقابة الدوائية – وزارة الصحة.

تاريخ مناقشة الرسالة: 2016/6/7

أسماء أعضاء لجنة الحكم

أ.م.د. فداء عم علي	**أ.م.د. لينا صبح**	**أ.م.د. ميسم سلامي**
عضواً	**عضواً**	**عضواً مشرفاً**

الإهداء

●إلى رجل أحبني قبل أن أولد
من يبقى طيفه معي... وكلماته نجوم أهتدي بها في ضيقي وفرحي
إلى الرجل الذي سيظل في قلبي يعيش وفي عقلي يسكن

أبي رحمك الله

●إلى مدرستي الأولى
من ضمتني عيناها واحتوتني يمناها و رتلت صلواتها لأصل إلى كل ما وصلت إليه ومهما بذلت أو حاولت أن أقدم لها لن أوفّيها حقّها
من كنت أتمناها في المقعد الأول وأرى صورتها أمامي مطبوعة في عيوني

أمي

● إلى إخوة لم تلدهم أمي
من كانوا رفاق الدرب ولا تحلوا الحياة إلا معهم

ميرنا, ليانا , دلال , لميس, بشير, مي, مصطفى

● إلى أسرتي الثانية التي أمدتني بكل دعم لأكمل نجاحي فكانوا لي أباً وأماً وإخوة وأخص منهم من لم يفارقني اهتمامها ودعاؤها
من كانت لي أماً ثانية

أميرة

● إلى من لونت حياتي بضحكاتها
إلى أغلى ما أعطاني الله

ملاكي كريستل

● إلى رفيق الدرب وصديق الروح
إلى رجل كان لي الأب والأخ والصديق والحبيب
من ساندني في أحلى وأصعب اللحظات

جورج

كلمة شكر

أتقدم بالشكر الكبير إلى

الدكتورة ميسم سلامي

التي تكرمت وأشرفت على هذا البحث فكانت معي في كل خطوة أختاً وصديقة ومعلمة صبورة وأعطتني من وقتها الثمين وخبرتها العلمية القيمة ولم تدخر جهداً في مساعدتي, لها مني كل الحب والاحترام.

وجزيل الشكر

- **للأستاذ الدكتور زيد العساف**

لما منحني من شرف بتفضله بالمشاركة في الإشراف على هذا البحث والذي كان لاهتمامه وتوجيهاته وتشجيعه أعمق الأثر في إنجازه.

- **الدكتورة فداء عم علي والدكتورة لينا صبح**

لقبولهم المشاركة في لجنة الحكم وتفضلهم بقراءة هذا البحث لإغنائه بمقترحاتهم القيمة .

- رئاسة جامعة دمشق وأسرة كلية الصيدلة ممثلة بالعميد

الأستاذ الدكتورعبد الحكيم نتوف

ونائبي العميد للشؤون العلمية والإدارية

الأستاذ الدكتور مصطفى العموري والأستاذة الدكتورة جمانة الصالح.

- أسرة قسم الكيمياء التحليلية والغذائية ممثلة برئيس **القسم الدكتورة ميسم سلامي** وجميع أعضاء الهيئة التدريسية والموظفين والمخبريين لجهودهم في سبيل إنجاح هذا البحث أخص بالذكر **مخبر الدراسات العليا**.

- **مخابر الرقابة والبحوث الدوائية** في وزارة الصحة ممثلة

بالدكتور حبيب عبود للتسهيلات الكبيرة المقدمة لإتمام هذا العمل.

لمحة موجزة عن حياة الباحث Curriculum vitae (CV)

الاسم: لينـــا الياس جبور.

مكان وتاريخ الولادة: صافيتا 1985/7/19

الجنسية : عربية سورية.

إجازة في الصيدلة - كلية الصيدلة - جامعة دمشق 2008.

تم قبولي كطالبة دراسات عليا في كلية الصيدلة - جامعة دمشق 2008.

تصريح

الاسم الكامل: لينا الياس جبور.

مكان و تاريخ الولادة: 1985/7/19.

عنوان البحث باللغة العربية:

دراسة تأثير شروط التخزين والتصنيع في محتوى وثباتية اليود في ملح الطعام.

لا يوجد أي جزء من هذه الأطروحة تم اقتباسه بالكامل من عمل علمي آخر أو أنجز للحصول على شهادة أخرى في جامعة دمشق أو أية جامعة أخرى أو أي معهد تعليمي داخل أو خارج القطر.

لم يتّم قبض أي مبلغ مادي أو مكافأة عينية سواء بشكل مباشر أوغير مباشر مقابل القيام بعمل يمس جوهر هذه الأطروحة أو نتائجها.

أتعهد بأنني لم أقل الا الحقيقة و لم أخف شيئاً تحت طائلة المعاقبة و المحاسبة القانونية و عليه أوقع

التاريخ	**توقيع الباحث**
2016/6/7	**لينا الياس جبور**

قائمة المحتويات List Of Content

الدراسة النظرية	
المقدمة Introduction	16
1- لمحة تاريخية	16
2- الخواص الفيزيائية والكيميائية لليود	18
3- وجود اليود في جسم الإنسان ودوره الفيزيولوجي	19
4- المصادر الغذائية لليود	20
5- حركية اليود في جسم الإنسان	20
5-1. الامتصاص	20
5-2. التوزع في جسم الإنسان	20
5-3. الإطراح	21
5-4. اصطناع هرمونات الغدة الدرقية	21
6- القيم المرجعية الغذائية لليود	22
7- عوز اليود	24
7-1. أسباب عوز اليود	24
7-2. أعراض عوز اليود	24
7-2-1.عوز اليود عند الجنين	25
7-2-2. عوز اليود عند حديثي الولادة	26
7-2-3. عوز اليود عند البالغين	26
7-2-4. عوز اليود عند الحوامل والمرضعات	27
7-3. تقييم اضطرابات عوز اليود	28
7-4. مؤشرات الوارد من اليود	29
7-5. حالة التغذية باليود حول العالم	32
7-5-1. الحالة العالمية للتغذية باليود بناء على قياسات تراكيز اليود البولي	32
7-5-2. الحالة العالمية للتغذية باليود بناء على مراقبة برامج يودنة الملح بقياس النسبة المئوية للسكان التي تتقلى وارداً كافياً من اليود	33

6-7. الوقاية من عوز اليود	34
8- الإفراط في تناول اليود	35
9- كيف يتم تحديد محتوى اليود في الملح؟	36
10- أملاح اليود المضافة إلى ملح الطعام	37
11- العوامل المؤثرة على ثباتية اليود في الملح الميودن	38
12. الطرائق التحليلية المستخدمة لمقايسة اليود في الملح الميودن	39
12-1. الطرائق الحجمية	39
12-1-1. مقايسة يودات البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود	39
12-1-2. مقايسة يوديد البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود	40
12-1-3. مقايسة يوديد البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود غير المباشر	40
12-1-4. مقايسة يوديدالبوتاسيوم بطريقة أندرو	40
12-2. الطرائق الطيفية الضوئية	41
12-2-1. مقايسة أنواع اليود في ملح الطعام الميودن بالطريقة اللونية باستخدام الكلورايد:	41
12-2-2. مقايسة يودات البوتاسيوم اعتماداً على امتصاصها للضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجية	42
12-2-3. مقايسة يودات البوتاسيوم بالطريقة اللونية باستخدام سيانول كزيلين FF	42
12-3. الطرائق الكهركيميائية	43
12-3-1. مع بلا ماء حمض الزرنيخي	43
12-3-2. باستخدام القطب النوعي الانتقائي لشاردة اليود	43
12-4. طرائق الكروماتوغرافيا	44
12-4-1. مقايسة اليود باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء(HPLC)	44
12-4-2. مقايسة اليود باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا بتبادل الأيونات	44

الدراسة العملية	
1- هدف الدراسة Aim Of Study	45
2- المواد والطرائق Materials And Methods.	46
2-1. مكان تنفيذ البحث	46
2-2. طرائق الاعتيان	46
2-3. التخزين وشروطه	46
2-3-1. دراسة الثبات المسرعة Accelerated Stability Study	46
2-3-2- دراسة الثبات طويلة الأمد Long Term Stability Study	47
2-4. بطاقة البيان المصرح عنها	47
3- دراسة مقارنة للطرائق التحليلية المتبعة لمقايسة يودات البوتاسيوم في ملح الطعام وضبطها	48
3-1. مقايسة يودات البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود Iodometric Titration باستخدام تيوسلفات الصوديوم	48
3-1-1. مبدأ الطريقة	48
3-1-2. الأجهزة و الأدوات المستخدمة	48
3-1-3. المحاليل اللازمة	49
3-1-4- طريقة العمل	49
3-1-5. التحقق من مصدوقية طريقة مقياس اليود لمعايرة يودات البوتاسيوم	51
3-1-5-1. الخطية	51
3-1-5-2. الصحة	53
3-1-5-3. الدقة	55
3-1-5-4. حساسية الطريقة	57
3-2. مقايسة يودات البوتاسيوم بطريقة قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية	60
3-2-1. مبدأ الطريقة	60
3-2-2. الأجهزة و الأدوات المستخدمة	60

3-2-3. المحاليل اللازمة	61
4-2-3. طريقة العمل	62
5-2-3. تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي	63
6-2-3. تحديد معادلة المستقيم	65
7-2-3. التحقق من مصدوقية طريقة قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية	66
1-7-2-3. الصحة	66
2-7-2-3.الدقة	68
3-7-2-3. حساسية الطريقة	69
3-3. مقارنة الطرائق التحليلية المتبعة في مقايسة يودات البوتاسيوم واختيار الطريقة الأمثل	71
4. دراسة مقارنة للطرائق التحليلية المتبعة لمقايسة يوديد البوتاسيوم في ملح الطعام	73
1-4. مقايسة يوديد البوتاسيوم بالطريقة الحجمية (طريقة أندرو)	73
1-1-4. مبدأ الطريقة:	73
2-1-4. الأجهزة و الأدوات المستخدمة	73
3-1-4. المحاليل اللازمة	73
4-1-4. طريقة العمل	73
5-1-4. التحقق من مصدوقية طريقة أندرو	74
1-5-1-4. الخطية	74
2-5-1-4. الصحة	75
5-3-1-4. الدقة	77
4-5-1-4. حساسية الطريقة	78
2-4. مقايسة يوديد البوتاسيوم بطريقة مقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة المرئية وضبطها	80
1-2-4. مبدأ الطريقة	80
2-2-4. الأجهزة و الأدوات المستخدمة	80

4-2-3- المحاليل اللازمة	81
4-2-4- طريقة العمل	82
4-2-5. تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي	82
4-2-6. تحديد معادلة المستقيم	84
4-3. مقايسة يوديد البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود غير المباشر	85
4-3-1. مبدأ الطريقة	85
4-3-2. المحاليل اللازمة	86
4-3-3. طريقة العمل	86
4-3-4. التحقق من مصدوقية طريقة مقياس اليود غير المباشر	87
4-3-4-1.الخطية	87
4-3-4-2. الصحة	88
4-3-4-3. الدقة	90
4-4. مقارنة الطرائق التحليلية المتبعة في مقايسة يوديد البوتاسيوم واختيار الطريقة الأمثل.	91
5.النتائج Results	93
5-1. تحديد محتوى العينات المدروسة من يودات البوتاسيوم	93
5-2. دراسة ثباتية يودات البوتاسيوم في شروط فحوص الثبات المسرعة وطويلة الأمد:	93
5-2-1. مقايسة محتوى عينات الملح الميودن من يودات البوتاسيوم ضمن شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد	94
5-2-2. النسبة المئوية لمحتوى عينات ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم المدروسة من اليود ضمن دراسات الثبات المسرعة وطويلة الأمد	101
5-3. تعيين رتبة تفاعل تخرب اليودات:	102
5-4. حساب العمر النصفي Half Life ليودات البوتاسيوم في شروط الحفظ المدروسة	104
5-5. دراسة ثباتية يوديد البوتاسيوم في شروط فحوص الثبات المسرعة وطويلة الأمد.	106

5-5-1. مقايسة محتوى عينات الملح الميودن من يوديد البوتاسيوم ضمن شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد.	106
5-5-2. النسبة المئوية لمحتوى عينات ملح الطعام الميودن المدروسة من اليود في الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم ضمن دراسات الثبات المسرعة وطويلة الأمد	109
5-6. تعيين رتبة تفاعل تخرب يوديد البوتاسيوم	110
5-7. حساب العمر النصفي Half Life ليوديد البوتاسيوم في شروط الحفظ المدروسة	111
6. مناقشة النتائج Disscussion	112
6-1.مقارنة النتائج العملية لمحتوى اليود في هذه المنتجات مع التراكيز المصرح عنها في بطاقة البيان.	112
6-2. دراسة تأثير عاملي الضوء والرطوبة في محتوى الملح من اليود عند إضافته بشكل يودات ويوديد البوتاسيوم ضمن دراسات الثبات المسرعة	113
6-2-1. تأثير عامل الضوء	113
6-2-2. تأثير عامل الرطوبة	115
6-3. دراسة تأثير الزمن ضمن دراسات الثبات طويلة الأمد	116
6-4. مقارنة ثباتية يودات البوتاسيوم ويوديد البوتاسيوم في شروط الحفظ المدروسة	118
6-4-1. النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم و يوديد البوتاسيوم	118
6-4-2. دراسة رتبة تفاعل تخرب يودات البوتاسيوم ويوديد البوتاسيوم وحساب العمر النصفي لليود بشكل يودات ويوديد البوتاسيوم	119
7. الاستنتاجات Conclusions	**121**
8. المقترحات والتوصيات Suggestions And Recommendations	**122**

قائمة الجداول List Of Tables

1	الجرعات اليومية الموصى بها من اليود RDA من اليود حسب FNB.	**23**
2	الجرعات اليومية الموصى بها من اليود RDA حسب WHO	**23**
3	اضطرابات عوز اليود	**27**
4	تراكيز اليود البولي الوسطية و الوارد الغذائي من اليود.	**31**
5	الحد الأعلى المتحمل لليود (ULs)	**36**
6	الشروط المطبقة ضمن اختبارات الثبات المسرعة في درجة حرارة $25^{\circ}C \pm 2$.	**47**
7	حساب تركيز اليود في معايرة يودات البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود.	**50**
8	تغير المصروف بتغير تركيز يودات البوتاسيوم لدراسة خطية طريقة مقياس اليود.	**52**
9	متوسط المصروف و التراكيز العملية ليودات البوتاسيوم في دراسة صحة طريقة مقياس اليود.	**54**
10	متوسط الخطأ النسبي في طريقة مقياس اليود.	**55**
11	التراكيز العملية للمحاليل المتماثلة من يودات البوتاسيوم في طريقة مقياس اليود.	**56**
12	قيم حساسية طريقة مقياس اليود.	**58**
13	قيم المصروف النظرية ليودات البوتاسيوم في طريقة مقياس اليود.	**59**
14	تحضير السلسة المعيارية في مقايسة يودات البوتاسيوم بالطريقة الطيفية في مجال UV.	**62**
15	تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي لمحلول يودات البوتاسيوم المعياري بالطريقة الطيفية في مجال UV.	**63**
16	امتصاص السلسلة المعيارية ليودات البوتاسيوم بالطريقة الطيفية في مجال UV.	**65**
17	متوسط الامتصاص والتركيز العملي ليودات البوتاسيوم للمحاليل المختلفة	**67**

	بالطريقة الطيفية في مجال UV.	
18	متوسط الخطأ النسبي في الطريقة الطيفية لمعايرة يودات البوتاسيوم في مجال UV.	**67**
19	التراكيز العملية للمحاليل المتماثلة من يودات البوتاسيوم بالطريقة الطيفية في مجال UV.	**68**
20	قيم حساسية الطريقة الطيفية لمعايرة يودات البوتاسيوم في مجال UV.	**70**
21	قيم الامتصاص النظرية للطريقة الطيفية لمعايرة يودات البوتاسيوم في مجال UV.	**71**
22	مقارنة الطرائق التحليلية لمقايسة يودات البوتاسيوم.	**71**
23	تغير المصروف بتغير تركيز يوديد البوتاسيوم لدراسة خطية طريقة أندرو.	**74**
24	متوسط المصروف والتراكيز العملية للمحاليل المختلفة من يوديد البوتاسيوم في طريقة أندرو.	**76**
25	متوسط الخطأ النسبي في طريقة أندرو	**76**
26	متوسط المصروف والتراكيز العملية للمحاليل المتماثلة من يوديد البوتاسيوم في طريقة أندرو.	**77**
27	قيم حساسية طريقة أندرو.	**79**
28	قيم التراكيز النظرية ليوديد البوتاسيوم في طريقة أندرو.	**80**
29	تحضير السلسلة المعيارية ليوديد البوتاسيوم في الطريقة اللونية.	**82**
30	تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي لمحلول يوديد البوتاسيوم المعياري في الطريقة اللونية.	**83**
31	امتصاص السلسلة العيارية ليوديد البوتاسيوم في الطريقة اللونية.	**84**
32	تغير المصروف بتغير تركيز يوديد البوتاسيوم في طريقة مقياس اليود غير المباشر.	**87**
33	التراكيز العملية للمحاليل المختلفة من يوديد البوتاسيوم في طريقة مقياس اليود غير المباشر.	**89**
34	متوسط الخطأ النسبي في طريقة مقياس اليود غير المباشر.	**90**
35	التراكيز العملية للمحاليل المتماثلة من يوديد البوتاسيوم في طريقة مقياس	**91**

	اليود غير المباشر.	
36	التراكيز الفعلية من يودات البوتاسيوم في عينات ملح الطعام الميودن المدروسة ومقارنتها مع التراكيز المصرح عنها.	**93**
37	النسبة المئوية لمتوسط محتوى الرطوبة في عينات ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم المخزنة في عبوات عاتمة مفتوحة على مدى 6 أشهر.	**94**
38	نتائج المصروف من تيوسلفات الصوديوم (مل) في معايرة اليودات في الملح الميودن (A) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**95**
39	نتائج المصروف من تيوسلفات الصوديوم (مل) في معايرة اليودات في الملح الميودن (B) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**96**
40	نتائج المصروف من تيوسلفات الصوديوم (مل) في معايرة اليودات في الملح الميودن (C) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**96**
41	تركيز يودات البوتاسيوم (ppm)في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم (A) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**97**
42	تركيز يودات البوتاسيوم (ppm) في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم (B) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**98**
43	تركيز يودات البوتاسيوم (ppm) في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم (C) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**98**
44	تركيز اليود (ppm)في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم (A) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**99**
45	تركيز اليود (ppm) في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم (B) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**100**
46	تركيز اليود (ppm) في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم (C) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**100**
47	النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم في شروط	**101**

	الثبات المسرعة وطويلة الأمد بعد 6 أشهر.	
48	ثابتة سرعة تفاعل التخرب النوعية k ليودات البوتاسيوم في الملح الميودن A خلال تخزينه في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**103**
49	ثابتة سرعة تفاعل التخرب النوعية k ليودات البوتاسيوم في الملح الميودن B خلال تخزينه في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**103**
50	ثابتة سرعة تفاعل التخرب النوعية k ليودات البوتاسيوم في الملح الميودن C خلال تخزينه في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**104**
51	قيم العمر النصفي ليودات البوتاسيوم (الأيام) في عينات الملح الميودن في شروط الحفظ المدروسة.	**105**
52	قيم العمر النصفي ليودات البوتاسيوم (أشهر) في عينات الملح الميودن في شروط الحفظ المدروسة.	**105**
53	النسبة المئوية لمتوسط محتوى الرطوبة في عينات ملح الطعام الميودن بيوديد البوتاسيوم المخزنة في عبوات عاتمة مفتوحة على مدى 6 أشهر.	**107**
54	نتائج المصروف من يودات البوتاسيوم (مل) في معايرة يوديد البوتاسيوم في الملح الميودن يدوياً بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**108**
55	تركيز يوديد البوتاسيوم في الملح الميودن منزلياً (ppm) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**108**
56	تركيز اليود في الملح الميودن منزلياً بيوديد البوتاسيوم (PPM) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**109**
57	النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد بعد 6 أشهر.	**110**
58	ثابتة سرعة تفاعل التخرب النوعية k ليوديد البوتاسيوم في الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم منزلياً خلال تخزينه في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.	**111**
59	قيم العمر النصفي ليوديد البوتاسيوم في عينات الملح الميودن في شروط الحفظ المدروسة.	**111**

60	تغير النسبة المئوية لليود تحت تأثير ضوء الشمس المباشر في عبوات شفافة مغلقة.	**113**
61	تغير النسبة المئوية لليود تحت تأثير ضوء الشمس المباشر في عبوات عاتمة مغلقة.	**114**
62	تغير النسبة المئوية لليود تحت تأثير الرطوبة على مدى 6 أشهر.	**115**
63	تغير النسبة المئوية لليود تحت تأثير الزمن على مدى 6 أشهر.	**116**
64	مقارنة العمر النصفي لتخرب اليود عند يودنة الملح بيودات أو يوديد البوتاسيوم.	**119**

قائمة الأشكال List Of Figures

1	دور اليود كمضاد للأكسدة.	19
2	اصطناع هرمونات الغدة الدرقية.	22
3	تصنيف البلدان بحسب تغذية اليود بالاعتماد على وسطي تراكيز اليود البولي.	33
4	تصنيف الدول بحسب معدلات التغطية الأسرية بالملح الميودن.	34
5	التفاعل بين كلور اليود وحمرة المتيل.	42
6	التفاعل بين اليودات وسيانول كزيلين.	42
7	التفاعل بين اليود و فيتامين C.	43
8	الخط البياني للسلسلة المعيارية لطريقة مقياس اليود.	53
9	تكرارية طريقة مقياس اليود.	57
10	حساسية طريقة مقياس اليود.	59
11	تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي لمحلول يودات البوتاسيوم المعياري بالطريقة الطيفية في مجال UV.	64
12	الخط البياني للسلسلة المعيارية من يودات البوتاسيوم بالطريقة الطيفية في مجال UV.	65
13	تكرارية الطريقة الطيفية لمعايرة يودات البوتاسيوم في مجال UV.	69
14	حساسية الطريقة الطيفية لمعايرة يودات البوتاسيوم في مجال UV.	70
15	الخط البياني للسلسلة المعيارية من يوديد البوتاسيوم في طريقة أندرو.	75
16	تكرارية طريقة أندرو.	78
17	حساسية طريقة أندرو.	79
18	تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي لمحلول يوديدالبوتاسيوم المعياري في الطريقة اللونية.	84
19	الخط البياني للسلسلة المعيارية من يوديد البوتاسيوم في الطريقة اللونية.	85
20	الخط البياني للسلسلة المعيارية في طريقة مقياس اليود غير المباشر.	88
21	تأثير شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد في النسبة المئوية لتناقص اليود	102

	في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم بعد 6 أشهر.	
22	قيم العمر النصفي ليودات البوتاسيوم (أشهر) في عينات الملح الميودن في شروط الحفظ المدروسة.	106
23	تأثير شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم بعد 6 أشهر.	110
24	مقارنة نتائج مقايسة محتوى عينات ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم من اليود مع التراكيز على بطاقة البيان.	112
25	تغير النسبة المئوية لليود تحت تأثير ضوء الشمس المباشر في عبوات شفافة و مغلقة على مدى 6 أشهر.	114
26	تغير النسبة المئوية لليود تحت تأثير الرطوبة على مدى 6 أشهر.	116
27	تغير النسبة المئوية لليود تحت تأثير الزمن على مدى 6 أشهر.	117
28	النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن في كل من يودات البوتاسيوم ويوديد البوتاسيوم على الترتيب بعد ستة أشهر.	118
29	العمر النصفي لليود (شهر) عند إضافته بشكل يودات و يوديد البوتاسيوم على الترتيب.	120

List Of Appreviations قائمة الاختصارات

Iodine Deficiency Disorder	**IDD**
World Health Organization	**WHO**
United Nations Children's Fund	**UNICEF**
Universal Salt Iodization	**USI**
Thyroid Peroxidase	**TPO**
Sodium-Iodide Symporter	**NIS**
Thyroglobulin	**TG**
Thyroid-Stimulating Hormone	**TSH**
Thyrotropin-Releasing Hormone	**TRH**
Dietary Reference Intakes	**DRI**
Food And Nutrition Board	**FNB**
Recommended Dietary Allowance	**RDA**
Adequate Intake	**AI**
Estimated Average Requirement	**EAR**
Tolerable Upper Intake Level	**UI**
International Council For Control Of IDD	**ICCIDD**
Intelligence Quotient	**IQ**
Thyroid Volume	**TVol**
Urinary Iodine	**UI**
Multiple Indicator Cluster Surveys	**MICS**
Iodine-Induced Hyperthyroidism	**IIH**
Leuco Xylene Cyanol FF	**LXCFF**
Iodine Selective Electrode	**ISE**
High Performance Liquid ChromatograpHy	**HPLC**
Limit Of Quantitation	**LOQ**

Limit Of Detection	**LOD**
Part Per Million	**PPM**
International Conference Of Harmonization	**ICH**
Relative Standard Deviation	**RSD**
Standard Deviation	**SD**
Half Life	**$T_{1/2}$**

المقدمة Introduction:

يعد اليود أحد أهم العناصر زهيدة المقدار الضرورية لجسم الإنسان. وعلى الرغم من أن أجسامنا تحتاجه بمقدار زهيد جداً إلا أن له دوراً هاماً بوصفه مكوناً رئيساً لهرمونات الغدة الدرقية المنظمة للتفاعلات الاستقلابية المسؤولة عن النمو العقلي والجسدي في جسم الإنسان. يسبب عوز اليود العديد من التأثيرات الضارة في صحة الإنسان بسبب عدم كفاية إنتاج هرمونات الغدة الدرقية والتي اصطلح على تسميتها باضطرابات عوز اليود Iodine Deficiency Disorder **(IDD)** ويعرف عوز اليود على أنه السبب الأكثر شيوعاً والأكثر قابلية للوقاية حول العالم للتخلف العقلي والاعتلالات الصماوية (الدراق وقصور الغدة الدرقية), إنما يعد عوز اليود حرجاً بشكل خاص خلال فترة الحمل والإرضاع بسبب تأثيراته غير العكوسة في نمو وتطور الدماغ .[1]

ونظراً لأهمية الوقاية من اضطرابات عوز اليود تبنت منظمة الصحة العالمية World Health Organization **(WHO)** في عام 1991م هدف التخلص من اضطرابات عوز اليود باعتباره مشكلة صحية عامة وأوصت عام 1993 مع منظمة اليونيسيف (صندوق طوارئ الطفولة الدولي التابع للأمم المتحدة) United Nations Children's Fund **(UNICEF)** بإضافة اليود إلى ملح الطعام Universal Salt Iodization **(USI)** بوصفه الاستراتيجية الرئيسة للوقاية والتخلص من الـIDD.[2]

1- لمحة تاريخية:

تم اكتشاف اليود عام 1811م على يد الكيميائي الفرنسي برنارد كورتيس أحد مصنعي الملح الصخري (نترات البوتاسيوم) وهو من المركبات المستخدمة في تصنيع البارود. حيث عد رماد الأعشاب البحرية مصدراً قيماً لأملاح الصوديوم والبوتاسيوم وذلك بإضافة حمض الكبريت لإزالة المركبات المتداخلة قبل أن يتم ترسيب الملح. وفي أحد الأيام قام كورتيس بإضافة كمية زائدة من حمض الكبريت إلى معلق الأعشاب البحرية فتمت أكسدة اليوديدات إلى يود حر تصعد وشكل بخاراً بنفسجياً واستعمل كورتيس البلورات التي نتجت عن تكثف بخار اليود لتحضير أملاح اليود المتعددة.[3][4]

إلا أن كورتيس لم ينشر هذه الاكتشافات أبداً , وعلى الرغم من كونه اكتشف اليود إلا أن غاي لوساك وبعد أن انتهت بعض البلورات إلى يده أطلق عليه اسم Iode من الكلمة اليونانية Ioeides والتي تعني اللون البنفسجي وتم فيما بعد تحويل كلمة Iode إلى اللغة

الإنكليزية لتصبح Iodin والتي تحولت إلى Iodine في عام 1930. [3] قام لوساك بتحضير العديد من مركبات اليود إلا أنه أعطى كامل الفضل لكورتيس لاكتشاف اليود وفقاً لقاموس الاكتشاف العلمي.[3] [4]

يعود استعمال اليود في معالجة تضخم الغدة الدرقية إلى ثماني سنوات فقط بعد اكتشافه في الأعشاب البحرية من قبل الطبيب السويسري كويندیت J.F.Coindet الذي كان يستعمل الأعشاب البحرية المحترقة لعلاج تضخم الغدة الدرقية بنجاح معللاً أن اليود قد يكون العنصر الفعال في هذه الأعشاب. [3][5] وفي عام 1819 أكد كويندينت أن اليود يخفض من تضخم الغدة الدرقية بشكل ملحوظ بعد اختباره صبغة من اليود (250mg/day) في علاج 150 مريض يعانون من تضخم الدرق بنجاح كبير, وقد أعلن هذه النتائج في عام 1820.[3]

درس شاتين في عام 1850 العلاقة بين الوقاية من تضخم الغدة الدرقية وتركيز اليود في الماء والتربة والغذاء في أماكن مختلفة, كما درس تأثير مكملات اليود على تضخم الغدة الدرقية فلاحظ أن الدراق و نقص التطور بسبب درقي نادر الحدوث في الأماكن الغنية باليود بينما يتكررفي الأماكن الفقيرة باليود , وأعلن أن مكملات اليود تعد واقياً نوعياً للدراق.[3]

صدرت سلسلة من المنشورات في المجلة الطبية البريطانية بين عامي 1891 و 1892 تظهر ولأول مرة فعالية استخدام الخلاصات الدرقية عند مرضى قصور الغدة الدرقية سواء أعطي عضلياً أو عن طريق الفم .[3]

ثم رصد بومان في عام 1895 تراكيزاً عاليةً من اليود في الغدة الدرقية واقترح أن المكون الفعال في الخلاصات الدرقية يحتوي اليود, وخلال هذا الوقت انتشر استعمال المستحضرات الصيدلانية الحاوية على اليود - عدا خلاصات الغدة الدرقية - بشكل واسع على أنها الدواء الشامل لعلاج مختلف الأمراض التي تصيب الإنسان ؛ كالشلل , انفتال العمود الفقري , داء مفصل الورك , الزهري , الالتهابات الحادة , النقرس , الغرغرينة , الداحس , الحروق , الذئبة , الخانوق , نزلات البرد, الربو , القرحة والتهاب القصبات. في الواقع تم تطبيق صبغة اليود أو الأشكال اليودية على كل حالة تقريباً وقد ظهرت سلسلة رائعة من المقالات والدراسات بين عامي 1820 و1840 تشهد على الفوائد غير الاعتيادية التي يمكن الحصول عليها عبر هذا العلاج الجديد.[3] ولم تقتصر الاستعمالات

الطبية لليود خلال القرن الأول من اكتشافه على أمراض الغدة الدرقية فقط إنما شملت مجالاً واسعاً من الحالات السريرية.[5]

ومن الجدير بالذكر النمو الهائل في المنتجات الحاوية على اليود من 10منتجات مدرجة في دساتير الأدوية في عام 1851 إلى 1700 من الأسماء الدستورية المخصصة للمنتجات الحاوية على اليود في دساتير الأدوية في عام 1956 وهذا يعد دليلاً هاماً على استعمال اليود على نطاق واسع في مجال الطب.

ظهر اليود والمركبات الحاوية عليه لأول مرة علناً في المعرض الكبير في كريستال بالاس في هايد في أيار 1851 من قبل 10 شركات وفي عام 1890 رعت الطبعة السادسة لدستور الأدوية مارتيندال 30 دواء مشتقاً من اليود ووسعته إلى 128 صنفا مشتقا من اليود في عام 1928 .[3]

تم ترسيخ اليود في الممارسات الطبية والجراحية بحلول عام 1900 بناء على ما ذكر في الطبعة الحادية عشرة لموسوعة بريتانيكا والتي نشرت في 1910-1911.

كانت التطبيقات السريرية لليود خلال السنوات المئة الأولى بعد اكتشافه تجريبية بحتة وكان الوصول للجرعة الفعالة يتم عن طريق التجربة والخطأ لأن مفهوم العناصر النادرة لم يكن قد تأسس بعد على يد غابرييل برتراند 1911.[3]

2- الخواص الفيزيائية والكيميائية لليود:

- اليود عنصر غير معدني ينتمي إلى مجموعة العناصر الأساسية الزهيدة Trace Elements التي يحتاجها جسم الإنسان بكميات قليلة كما ينتمي إلى مجموعة الهالوجينات في الجدول الدوري وهو الفرد الأول منها, يوجد بعدة حالات تأكسدية من 1- (يوديد I^-) حتى 7+ (بيريودات IO_4^-).
- يوجد في الطبيعة بشكل أنيون أحادي التكافؤ في المياه المالحة وبشكل مركبات جزيئية إنما لا يوجد بشكله الحر في الطبيعة.[6][7]
- اليود بشكله الجزيئي بللورات صغيرة أو صفيحات هشة ذات لون بنفسجي مائل للرمادي مع لمعة معدنية, رائحتها مخرشة, وتتطاير في درجة حرارة الغرفة. انحلاليتها في الماء بسيطة جداً لكنها تنحل في الكلوروفورم والإيتانول 96%, كما تنحل بشكل طفيف في الغليسيرول بينما تكون شديدة الانحلال في المحاليل ذات التركيز العالي من شوارد اليوديد. ويجب أن يحفظ في حاويات زجاجية عاتمة محكمة الإغلاق.[8][9]

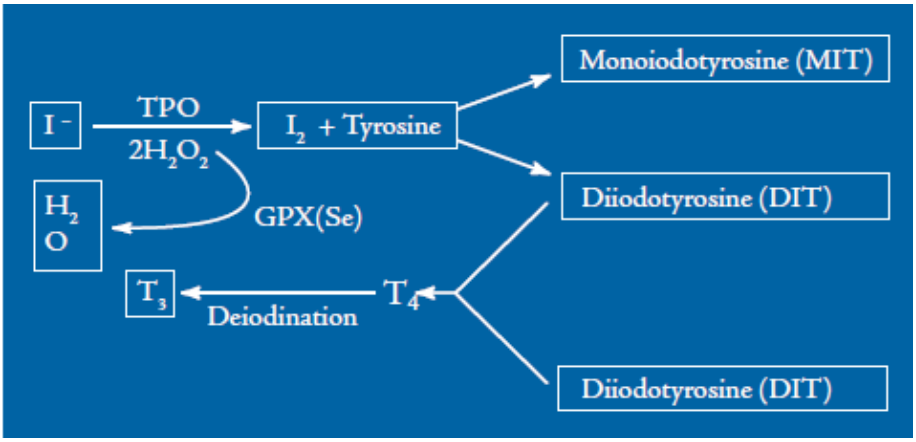
3- وجود اليود في جسم الإنسان ودوره الفيزيولوجي:

يعد اليود أحد أهم العناصر زهيدة المقدار الضرورية لجسم الإنسان. وعلى الرغم من أن أجسامنا تحتاجه بمقدار زهيد جداً إلا أن له دوراً هاماً بوصفه مكوناً رئيساً لهرمونات الغدة الدرقية T_3 أو ثُلاثَيَّ يودوثيرونين و T_4 أو الثيروكسين بنسبة 65%, 59% من أوزانها على الترتيب، وتعد هذه الهرمونات مسؤولة عن كثير من التفاعلات الاستقلابية والبيوكيميائية في الجسم بما فيها تلك المسؤولة عن النمو العقلي والجسدي.[1]

إن الإنتاج اليومي لهرموني الغدة الدرقية وهما رباعي يودوالتيرونين و المعروف باسم التيروكسين (ولديه أربع ذرات من اليود) وثلاثي يودوتيرونين (ثلاث ذرات من اليود) هو 100µg , 30 µg على الترتيب.[10]

تنتج كمية التيروكسين كلها و 20% فقط من ثلاثي يودو التيرونين من الغدة الدرقية وما تبقى من ثلاثي يودو التيرونين ينتج خارج الدرق بإزالة اليود من التيروكسين, لذا يحتاج الجسم كحد أدنى نحو 70 µg من اليود يومياً لإنتاج هرموني الغدة الدرقية , إلا أن كمية اليود المطلوبة في الواقع أكثر من ذلك لأن اليود سواء تم تناوله أو تم تحريره من الغدة الدرقية بإزالة اليود من طلائع اليودوتيروزين أو تحريره من الهرمون في النسج خارج الدرقية فإنه يطرح بشكل سريع في البول.[10]

يلعب اليود دوراً مضاداً للأكسدة في الأنسجة خارج الدرقية حيث يمكنه أن يكون معطياً للإلكترون بحضور أنزيم البيروكسيداز الدرقي Thyroid Peroxidase (TPO) وبيروكسيد الهدروجن 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 للأوكسجين free oxygen radicals كما يبين الشكل (1) .[11]



الشكل (1) دور اليود كمضاد للأكسدة.[11]

يحتاج الأطفال والرضع والحوامل والمرضعات كمية أكبر من اليود لأن معدل إنتاج التيروكسين لديهم يكون عاليا نسبياً.[10]

4- المصادر الغذائية لليود Iodine Dietary sources

- تشكل المحيطات المخزن العالمي لليود, حيث توجد كمية قليلة منه فقط في التربة ويترسب فيها بعد تطايره من مياه المحيطات بفعل الأشعة فوق البنفسجية لذا تعد التربة الساحلية الأغنى باليوديد[11]

- يتفاوت محتواه في المصادر الغذائية باختلاف المناطق الجغرافية في العالم لتأثره بمحتوى التربة, الري, و الأسمدة.

- تعد المأكولات والأعشاب البحرية من أغنى المصادر الغذائية باليود لأن الحيوانات البحرية تركز اليود في أجسامها من مياه البحر, كما يوجد في البيض والحليب ومشتقاته والتي تتفاوت فيها كمية اليود حسب الأعلاف [12] بالإضافة إلى الأطعمة التي تزرع في تربة غنية باليود والتي يتأثر محتواها من اليود بالظروف المناخية والزراعية والجيوكيميائية [7]. ويفرز اليود في حليب الإنسان بالنسبة للأطفال الرضع.[13]

5- حركية اليود في جسم الإنسان:

5-1. الامتصاص Absorbtion

يتم امتصاص اليود بشكل أملاحه الذوابة في الماء عادة بنسبة 100% من السبيل الهضمي, بينما ترجع اليودات واليود اللاعضوي إلى يوديد في الأمعاء وتمتص تقريباً بشكل كامل من المعي الدقيق.[6]

5-2. التوزع في جسم الإنسان Distribution in human body

يبلغ التوافر الحيوي لليوديدغير العضوي المتناول عن طريق الفم أكبر من 90%, ويتركز 30% من اليود الممتص في الغدة الدرقية بينما يطرح ما تبقى عن طريق الكلى. يوجد 80% من اليود المخزن في الغدة الدرقية على شكل تيروزين ميودن و20% على شكل تيرونين. بينما يوجد ما تبقى من اليود في أنسجة متنوعة من الجسم كأنسجة الثدي, العين, الغشاء المخاطي المعدي وعنق الرحم, والغدد اللعابية.[7] [11]

يبلغ متوسط كمية اليود في الغدة الدرقية عند البالغين 8-15ملغ بينما كمية اليود الكلية في الجسم 15-20 ملغ أي يتركز نحو70-80% من يود الجسم في الغدة الدرقية.[7] [11]

3-5. الإطراح Elimination

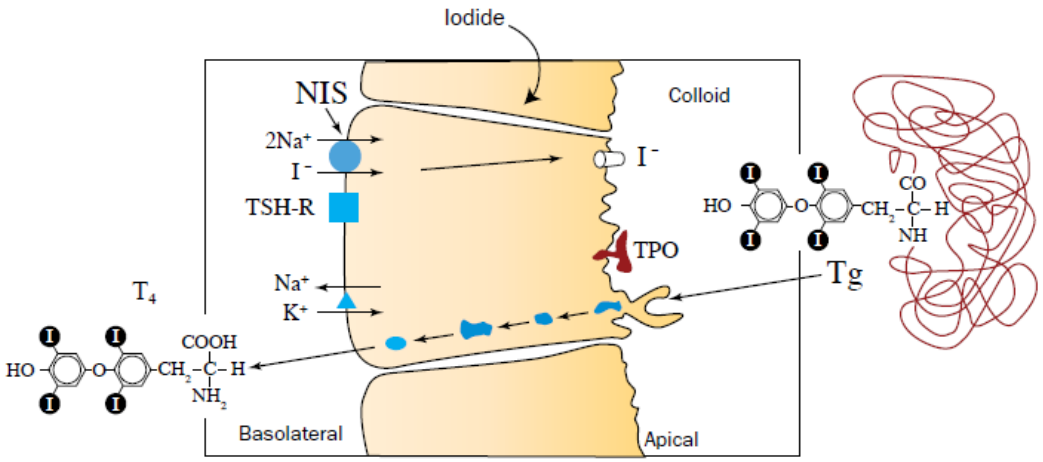
يطرح نحو 90% من اليود الممتص لدى الأشخاص ذوي الوارد الغذائي الملائم من اليود عن طريق الكلية مع إعادة امتصاص جزئي في النبيبات الكلوية ,بينما يطرح 20% عن طريق البراز وتظهر آثار منه في العرق , اللعاب والعصارة الصفراوية. كما يطرح 15-10% من الوارد اليومي لليود في الحليب عند المرضعات.[7]

4-5. اصطناع هرمونات الغدة الدرقية:

يمتص اليود بشكل يوديد من قبل الخلايا الجريبية الدرقية بوساطة بروتين ناقل يسمى مراحل الصوديوم واليود **(NIS)** Natrium -Iodide Symporter (وهو جزيء غلكوبروتين غشائي يوجد في مختلف أنسجة الجسم التي تستخدم اليود كالغدة الدرقية , أنسجة الثدي , الغدد اللعابية و عنق الرحم).

ينظم NIS ارتباط الهرمون المنبه للدرقية Thyroid-Stimulating Hormone TSH إلى مستقبله في الخلايا الجريبية مما يسمح لامتصاص وتركيز اليود أن يكون 40-20 مرة أكبر في هذه الخلايا الجريبية مما هي عليه في الدم.

ثم تتم أكسدة جزيء اليوديد بأنزيم البيروكسيداز الدرقي Thyroid Peroxidase من قبل الخلايا الجريبية الدرقية وذلك بارتباطه مع ثمالات التيروزين الموجودة في TG (Thyroglobulin) لتتشكل جزيئات أحادية وثنائية يودو التيروزين التي تعد طلائع لهرمونات الغدة الدرقية T_3 وT_4 , حيث يرتبط جزيئان من ثنائي يودو التيروزين لتشكل T_4, وبنزع اليود من T_4 يتشكل T_3 كما في الشكل(1) حيث يشكل اليود 65% من الوزن الجزيئي لـ T_4 و59% من الوزن الجزيئي لـT_3.ثم تفرز هرمونات الغدة الدرقية من قبل الخلايا الجريبية في مجرى الدم.[7] [14] [15] ويبين الشكل (2) اصطناع هرمونات الغدة الدرقية.



الشكل (2) اصطناع هرمونات الغدة الدرقية.[11]

تنظم وظيفة الغدة الدرقية بآلية ارتجاعية من الهرمون المطلق لموجهة الدرقية Thyrotropin-Releasing Hormone (TRH) الذي يفرز من الوطاء Hypothalamus و الهرمون المنبه للدرقية Thyroid-Stimulating Hormone (TSH) الذي يفرز من النخامية الأمامية كاستجابة على تناقص مستوياتT_3 و T_4 في الدم.[7]

6- القيم المرجعية الغذائية لليود Iodine Dietary Reference Values:

اهتمت المنظمات العالمية المعنية بالتغذية بمسألة قيم اليود الواجب توفرها في المحتوى الغذائي اليومي وفيما يلي توصيات الوارد اليومي Dietary Reference Intakes **(DRIs)** والتي وضعها مجلس الغذاء والتغذية Food and Nutrition Board (FNB).

يشيرمصطلح DRI إلى مجموعة من القيم المرجعية التي تقيم الواردات الغذائية لدى الأشخاص الأصحاء وتختلف هذه القيم حسب العمر والجنس وتشمل:

المقادير الغذائية الموصى بتناولها Recommended Dietary Allowance **(RDA)**: وهي متوسط الوارد اليومي الكافي لتلبية المتطلبات الغذائية لنحو 97-98% من الأفراد الأصحاء.

الوارد الغذائي الأعلى المتحمل Tolerable Upper Intake Level **(UL)**:

الحد الأعلى للوارد الغذائي الذي من غير المحتمل أن يسبب تأثيرات جانبية صحية.

يقدر الوارد الغذائي اليومي الطبيعي من اليود بنحو 100-150 µg / اليوم , ويوضح الجدول (1) قيم RDA من اليود للرضع , والأطفال والحوامل والمرضعات.[13]

الجدول (1) الجرعات اليومية الموصى بها من اليود RDA من اليود حسب FNB.

العمر	الرجال (µg /اليوم)	النساء (µg /اليوم)	الحمل (µg /اليوم)	الإرضاع (µg /اليوم)
من الولادة - 6أشهر	110	110	-	-
12-7 أشهر	130	130	-	-
3-1 سنوات	90	90	-	-
8-4 سنوات	90	90	-	-
13-9سنوات	120	120	-	-
18-14 سنوات	150	150	220	290
+19سنوات	150	150	220	290

بينما أوصت منظمة الصحة العالمية WHO واليونيسيف UNICEF والمجلس العالمي للسيطرة على اضطرابات عوز اليود International Council for Control of IDD (ICCIDD) بوارد غذائي أعلى قليلاً للحوامل نحو 250µg / اليوم. [16]

الجدول (2) الجرعات اليومية الموصى بها من اليود RDA حسب WHO.

الفئة	الجرعة اليومية من اليود (µg /اليوم)
الأطفال من الولادة حتى 5 سنوات	90
6 – 12 سنة	120
النساء في عمر الإخصاب	150
اليافعين > 12 سنة والبالغين	150
الحوامل	250
المرضعات	250

7- عوز اليود Iodine deficiency:

يعد اليود مكوناً أساسياً في هرمونات الغدة الدرقية التي تنظم عمليات الاستقلاب في معظم خلايا الجسم كما تلعب دورا هاماً في عملية النمو والتطور المبكر لمعظم الأعضاء وخاصة الدماغ. [17]

يسبب الإنتاج غير الكافي من هرمونات الغدة الدرقية والناتج عن عوز اليود ما يسمى باضطرابات عوز اليود **iodine-deficiency disorders (IDD).**

7-1- أسباب عوز اليود Iodine deficiency reasons :

بما أن جسم الإنسان لا يقوم بتصنيع اليود فإنه يعتمد على الغذاء للحصول عليه. إلا أن توفر اليود في الأطعمة يتفاوت بتفاوت المناطق في العالم. ويمكن أن يحصل الإنسان على اليود من تناول الملح الميودن أو من الأطعمة الغنية به كالمأكولات البحرية , منتجات الألبان واللحم والبيض أو من تناول المكملات الغذائية الغنية باليود. ولا توضع غالباً كميات اليود الموجودة في الأطعمةعلى لصاقات الأغذية مما يجعل من الصعب تحديد المصادر الغنية باليود في الأغذية.

7-2- أعراض عوز اليود Iodine deficiency symptoms:

تتلخص بـ:

تضخم في الغدة الدرقية أو ما يسمى بالدراق Goiter حيث تتضخم الغدة الدرقية تدريجياً عند عدم توفر الكمية الملائمة من اليود كمحاولة منها لمواكبة الطلب على إنتاج هرمون الغدة الدرقية, ويعتبر عوز اليود السبب الأكثر شيوعاً لتضخم الغدة الدرقية حول العالم , وقد يعاني المرضى المصابون بتضخم الغدة الدرقية الشديد العديد من المشاكل الأخرى كالاختناق خاصة عند الاستلقاء وصعوبة البلع والتنفس.

يمكن أن تتطور مشكلات أكبر من الشذوذات الوظيفية كالخلل في وظيفة الغدة الدرقية والفدامة Cretinism (نقص التطور بسبب درقي), التخلف العقلي, تناقص نسبة الخصوبة وزيادة معدل وفيات الرضع إذا كان عوز اليود وخيماً.[18] [19] [20]

قصور الغدة الدرقية Hypothyroidism : يعتبرعوز اليود السبب الأكثر شيوعاً لقصور الغدة الدرقية حول العالم. ويتطور قصور الغدة الدرقية بشكل سريري عندما يحدث نقص في إنتاج هرمونات الغدة الدرقية بسبب انخفاض مستوى اليود في الجسم, أما

إذا كان العوز خفيفاً فعادة لا تظهر أعراض قصورالدرق سريرياً أو قد تظهر أعراض خفيفة وعادة ما يترافق مع مستوى طبيعي للهرمونات الدرقية مع ارتفاع للهرمون المنبه للدرق (TSH).[13]

- لا تقتصر أعراض عوز اليود على الغدة الدرقية فقط إنما يشمل جسم الإنسان كاملاً كما بينت النتائج في دراسة التحليل التجميعي meta – analysis study لـ18 دراسة أن حاصل الذكاء Intelligence Quotient **(IQ)** عند الأشخاص الذين يعيشون في المناطق المتضررة بعوز اليود يصل إلى 13.5 نقطة أقل من المجتمعات المماثلة التي لا تعاني من عوزه وهذا القصور العقلي له تأثير فوري على قدرة الطفل على التعلم, نوعية الحياة في هذه المجتمعات بالإضافة إلى الإنتاجية الاقتصادية.[17][21] [22]
- يزداد المتطلب من اليود خلال الحمل بمعدل 50% ويسبب عوزه خلال الحمل قصور الغدة الدرقية عند الأم والجنين واختلال التطور العصبي عند الجنين.[11][18][23][24]

يختلف تأثير عوز اليود باختلاف العمر, وتنتج المشاكل الوخيمة عن عوز اليود عند الأجنة وحديثي الولادة والرضع لأن معظم عملية نمو وتطور الدماغ عند البشر تحدث في المرحلة الجنينية وخلال السنوات الثلاث الأولى بعد الولادة[25] [26]وبالتالي إذا كان عوز اليود كبيراً لدرجة التأثير في اصطناع هرمونات الغدة الدرقية خلال هذه الفترة الحرجة سيسبب قصوراً في الغدة الدرقية وضرراً بالدماغ.[17] وتكون التغيرات في هذه المرحلة من التطور البنيوي والسلوكي غير عكوسة. [17] [20]

على الرغم من ذلك لايزال عوز اليود يشكل السبب الأكثر شيوعاً للاختلال العقلي **القابل للوقاية** حول العالم.[2] [11]

7-2-1-عوز اليود عند الجنين:

تنتج عواقب عوز اليود بسبب الاصطناع غير الكافي من هرمونات الغدة الدرقية في الأم والجنين حيث يؤدي انخفاض مستويات هرمونات الدرق في دم الأم إلى انخفاض نقل التيروكسين عبر المشيمة خلال الطور المبكر من النمو الجنيني (الثلث الأول والثاني) وهي المرحلة التي يتزود فيها دماغ الجنين بالتيروكسين بشكل حصري تقريباً من الأم. أما العواقب على المدى الطويل لنقص هرمونات الدرق في دم الجنين هي تطور متلازمة عصبية تتضمن تخلف عقلي شديد, شلل مزدوج تشنجي, حول, عيوب في السمع وتتوافق هذه الأعراض مع ما اصطلح لتسميته بالفدامة العصبية المتوطنة.

من ناحية أخرى عندما يحدث نقص الهرمونات في دم الجنين أو حديث الولادة في وقت لاحق بعد انتهاء المرحلة الأولى حيث يكون نمو الدماغ في أقصى سرعة فإن العواقب ستكون قصوراً درقياً مع توقف نمو , وذمات مخاطية مع تأخر بالنمو الجنسي إنما مع درجة أقل من الضعف العصبي والتخلف العقلي. [17] [26] [27]

7-2-2- عوز اليود عند حديثي الولادة:

يسبب عوز اليود زيادة نسبة وفيات حديثي الولادة بالإضافة إلى انخفاض معدل الوزن عند الولادة, وارتفاع نسبة التشوهات الخلقية. [1]

هذا ويؤثرعوز اليود حتى وإن كان خفيفاً أو متوسطاً في التطور الفكري للطفل. [17]

7-2-3- عوز اليود عند البالغين:

يحرض عوز اليود بالإضافة إلى تأثيره في الدماغ والتطور الفكري – العصبي في أي مرحلة من مراحل الحياة بما فيها مرحلة البلوغ على تضخم الغدة الدرقية Goiter ومضاعفاتها مع أو بدون قصور في الغدة الدرقية.

حيث يمكن أن تحافظ الغدة الدرقية على إفراز طبيعي من هرموناتها عندما يكون الوارد الغذائي من اليود منخفضاً من خلال عمليات تكيف تتضمن تنبيه عمليات احتجاز اليود في الغدة الدرقية بالإضافة إلى الخطوات الاستقلابية داخل الغدة الدرقية والتي تؤدي إلى اصطناع وإفراز T_3 .[7][20]

تطلق هذه الآلية عن طريق الإفراز المتزايد من الهرمون المنبه للدرق (TSH) من الغدة النخامية وتتمثل العواقب الشكلية لهذا التنبيه المنبه طويل الأمد بحدوث فرط تنسج وتضخم في الغدة الدرقية .

يسبب عوز اليود لفترة طويلة تضخماً في الغدة الدرقية عند البالغين [20] [28] والأطفال [29] قد يتحول إلى دراق متعدد العقيدات ومنها عقيدات مستقلة والذي قد ينتج عنه تكاثر للخلايا الدرقية مع نسائل خلوية مشتتة متضمنة طفرات فعالة لمستقبلات TSH.

كما لوحظت درجة عالية من اللامبالاة في السكان الذين يقطنون المناطق التي تعاني من عوز شديد باليود مما يؤثر في القدرة على المبادرة واتخاذ القرارات ويشكل عوز اليود بالتالي عائقاً أمام التنمية الاجتماعية في المجتمعات, بالإضافة إلى تأثيره المشوه للأفراد.[30]

7-2-4- عوز اليود عند الحوامل والمرضعات:

يعتبر عوز اليود حرجاً بشكل خاص عند الحوامل والمرضعات لأنه يترافق مع زيادة نسبة الإجهاض, ولادة طفل ميت, الولادة المبكرة, بالإضافة إلى الشذوذات الخلقية في المواليد.
كما يعاني الأطفال المولودون من أمهات يعانين من عوز شديد باليود من التخلف العقلي ومشاكل في النمو والنطق والسمع, وتترافق حتى المستويات المتوسطة من عوز اليود في الحوامل مع انخفاض في معدل الذكاء في الأطفال.[11] [18]

الجدول (3) اضطرابات عوز اليود [31]

الفئة	الاضطرابات
الأجنة	إجهاضات ولادة طفل ميت شذوذات خلقية زيادة نسبة وفيات حول الولادة الفدامة المتوطنة
حديثي الولادة	قصور درقي لحديثي الولادة تخلف عقلي متوطن زيادة حساسية الغدة الدرقية للإشعاع النووي.
الرضع	الدراق قصور الغدة الدرقية (تحت السريري) فرط نشاط الغدة الدرقية (تحت السريري) ضعف الوظائف العقلية تطور جسدي متخلف زيادة حساسية الغدة الدرقية للإشعاع النووي.
البالغين	الدراق ومضاعفاته قصور الغدة الدرقية ضعف الوظائف العقلية فرط نشاط الغدة الدرقية التلقائي عند كبار السن زيادة حساسية الغدة الدرقية للإشعاع النووي.

3-7- تقييم اضطرابات عوز اليود:

يوصى بشكل عام بأربع طرائق لتقييم الوارد من اليود عند الأفراد: تركيز اليود البولي UI, معدل تضخم الغدة الدرقية , تركيز الهرمون المنبه للدرق TSH, والغلوبولينات الدرقية TG.

تعد هذه المؤشرات متكاملة حيث يعد اليود البولي مؤشراً حساساً للوارد الحديث من اليود (أيام), بينما تظهر الغلوبولينات المناعية الاستجابة المتوسطة (أسابيع أو شهور) أما معدل تضخم الغدة الدرقية فيعكس الوارد من اليود على المدى الطويل (شهور أو سنوات). [32] [16]

● حجم الغدة الدرقية (Thyroid volume (Tvol:

يعتبر تقييم حجم الغدة الدرقية هو الأسلوب العريق في تحديد انتشار اضطرابات عوز اليود وتتوافر طريقتان لقياس تضخم الغدة الدرقية الأولى هي الفحص بالجس والثانية تقنية التخطيط بالأمواج فوق الصوتية ultrasonograpHy.

تعد الغدة الدرقية متضخمة بالجس إذا كان حجم الفصين الوحشيين أكبر من السلامى الانتهائية , وبحسب النظام التصنيفي لمنظمة الصحة العالمية تحدد درجات تضخم الغدة الدرقية كالتالي:

الدرجة (0): تكون الغدة الدرقية غير مجسوسة وغير مرئية.

الدرجة (1): تضخم بالغدة الدرقية مجسوس إنما غير مرئي.

الدرجة (2): تضخم في الغدة الدرقية مرئي بالعين.

وعادة ما تتم عمليات المسح والمراقبة لتضخم الغدة الدرقية لدى الأطفال في عمر المدرسة.

إنما تعد طريقة الفحص بالجس في المناطق التي تعاني من عوز متوسط باليود قليلة الحساسية والنوعية حيث تفضل في هذه المناطق طريقة تحديد حجم الغدة الدرقية بتخطيط الصدى Thyroid Volume (**Tvol**) كما أن طريقة الفحص بالجس وبسبب نقص حساسيتها للتغيرات الحادة في المتناول من اليود تعد ذات فائدة محدودة في تقييم آثار برنامج يودنة الملح منذ أن يتم البدء بتطبيقه. [16] [32]

قد يتناقص حجم الغدة الدرقية في المناطق التي تعاني من الدراق المتوطن كاستجابة على زيادة اليود وقد لا تعود إلى حجمها الطبيعي خلال شهور أو سنوات من تصحيح عوز اليود وبالتالي من الصعب تفسير تضخم الغدة الدرقية خلال هذه المرحلة الانتقالية كونه يعكس التاريخ من عوز اليود بالإضافة إلى الوارد الحالي من اليود.

تعد طريقة التخطيط بالصدى إجراء غير جراحي, سريعة (2- 3 دقيقة لكل فحص) وممكنة حتى في الأماكن النائية باستعمال الأجهزة المحمولة إلا أنها تتطلب قيماً مرجعية من الأطفال الذين لديهم وارد كاف من اليود. كما يتطلب إجراؤها أشخاصاً ذوي خبرة بالإضافة إلى أن الاختلاف في التقنيات قد يسبب تفاوت الأخطاء بين الفاحصين بنسبة قد تصل 26%.[32]

وقد أوصت منظمة الصحة العالمية بمعدل تضخم الغدة الدرقية الكلي لتحديد شدة عوز اليود بين الأفراد كما يلي:

(5) % يوجد اكتفاء باليود.

(5-19.9) % عوز خفيف لليود.

(20 – 29.9)% عوز متوسط لليود

30%عوز شديد لليود.[32]

لذا يعد اليود البولي المؤشر الأكثر فائدة كونه يعكس الكمية المتناولة الحديثة من اليود في الغذاء.بينما يعد حجم الغدة الدرقية أكثر فائدة في التقييم الأساسي لشدة اضطرابات عوز اليود بالإضافة إلى أن له دوراً تقويمياً على المدى الطويل لآثار برامج السيطرةعلى IDD.[16]

يمكن قياس مؤشرين آخرين هما الهرمون المنبه للدرقية TSH والغلوبولين الدرقي (TG) حيث تكون مستويات الـTSH حساسة لعوز اليود عند حديثي الولادة ويمكن استخدامها مستقبلاً لتحديد الـIDD لديهم إلا أن تنفيذ برنامج المراقبة بالـTSH ذا كلفة عالية بالنسبة إلى معظم البلدان النامية, بينما يعد قياس TGعند الأطفال مؤشراً حساساً لحالة اليود وتحسن وظيفة الغدة الدرقية بعد تعويض نقص اليود وقد تم تطوير مقايسة معيارية للـTG كلطاخة أو بقعة دم مجفف Standardized Dried Blood Spot Tg Assay يمكن استخدامها لتقييم ومراقبة التغذية باليود في الميدان.[16]

7-4- مؤشرات الوارد من اليود:

تراكيزاليود البولي Urinary iodine (UI) :

يطرح أكثر من 90% من اليود المتناول عن طريق البول لذا يعد مؤشراً ممتازاً على كمية اليود المتناولة حديثاً. ويفضل تحديده في عينات بول 24 ساعة ويعبر عنه بالإفراز خلال

24 ساعة (مكغ/يوم) بتركيز مكغ/ل أو من خلال ارتباطه بإفراز الكرياتينين مكغ يود/غ كرياتينين.

نظراً لصعوبة جمع عينات بول 24 ساعة في عدد كبير من السكان في الدراسات الميدانية يفضل استخدام عينات البقعة البولية Urine Spot Samples من عينة ممثلة للفئة المستهدفة ويعبر عنها بمكغ/ل. وتستخدم القيمة الوسطية لتوصيف حالة اليود عند السكان.

يمكن تقدير الوارد الغذائي اليومي من اليود لدى الأفراد من خلال تركيز اليود البولي بتقدير وسطي حجم بول 24 ساعة وعلى افتراض أن التوافر الحيوي لليود 92% من المعادلة:

اليود البولي (مكغ/ل) X 0.0235 X وزن الجسم (كغ) = الوارد اليومي من اليود.

باستخدام هذه المعادلة يتقاطع متوسط اليود البولي 100 مكغ/ل عند البالغين مع وارد يومي من اليود يقدر بـ150 مكغ.

يتفاوت إفراز اليود البولي في الأفراد من يوم لآخر وحتى في اليوم نفسه إلا أن هذا الاختلاف يميل إلى التساوي بين السكان. وقد أثبتت الدراسات أن فكرة عن تراكيز اليود البولي سواء في الصباح أو في أي وقت آخر , عند الأطفال والبالغين , تعطي تقييماً كافياً لتغذية اليود عند السكان .

تعد طرائق مقايسة اليود البولي سهلة التطبيق وقليلة الكلفة بالإضافة إلى سهولة الحصول على عينات البول وحاجتها إلى كميات قليلة منها (أقل من 1 مل حسب الطريقة) إلا أنها تتطلب الاهتمام الدقيق لتجنب تلوث اليود في جميع المراحل.

تتوافر العديد من التقنيات إنما يعتمد معظمها على دور اليود كعامل محفز في إرجاع كبريتات السيريوم النشادرية بحضور حمض الزرنيخي.

$$_2\,Ce^{+4} + As^{+3} \rightarrow {}_2\,Ce^{+3} + As^{+5}$$

تشير تراكيز اليود البولي الوسطية بالاعتماد على التوصيات الحالية لكل من منظمة الصحة العالمية WHO واليونيسيفUNICEF والمجلس الدولي لمكافحة اضطرابات عوز اليود ICCIDD من (100-190) مكغ/ل في عينات من تلاميذ المدارس ومن البالغين إلى كمية كافية من الوارد الغذائي لليود.

ويبين الجدول (4) تراكيز اليود البولي الوسطية المستخدمة لتقييم الوارد الغذائي من اليود عند أطفال المدارس والأطفال أقل من سنتين والحوامل والمرضعات:

الجدول (4) تراكيز اليود البولي الوسطية و الوارد الغذائي من اليود. [16] [32]

التركيز البولي الوسطي (مكغ/ل)	الوارد من اليود	حالة اليود
أطفال المدارس (≤ 6 سنوات)		
20 >	غير كاف	عوز يود شديد
49 – 20	غير كاف	عوز يود متوسط
99 – 50	غير كاف	عوز يود خفيف
199 – 100	**ملائم**	**تغذية كافية باليود**
299 – 200	فوق المطلوب	يمكن أن تشكل خطراً طفيفاً بسبب تغذية أكثر من كافية قليلاً عند هؤلاء السكان.
≤ 300	زائد	خطر حدوث عواقب صحية معاكسة (فرط الغدة الدرقية المحرض باليود, أمراض مناعية في الغدة الدرقية)
الحوامل		
150 >	غير كاف	
249 – 150	**ملائم**	
250 – 249	فوق المطلوب	
≤ 500	زائد	
المرضعات		
100 >	غير كاف	
≤ 100	**ملائم**	

يقصد بمصطلح زائد أي زيادة عن الكمية المطلوبة للوقاية والسيطرة على اضطرابات عوز اليود.

تحتاج المرضعات الكمية نفسها التي تحتاجها الحوامل إلا أن تركيز اليود البولي الوسطي لديهن أقل بسبب إفرازه عن طريق الحليب.[32]

5-7. حالة التغذية باليود حول العالم:

●إن المنهجيات المشتركة لتقييم التغذية باليود في السكان تعتمد على **مدى انتشار استهلاك الملح الميودن بشكل كاف بين الأسر وقياس تراكيز اليود البولي.**

● يعاني اثنان وثلاثون بلداً حالياً من عوز اليود بناء على متوسط تراكيز اليود البولي الوطنية.

● يقدر على الصعيد العالمي 29.8% من الأطفال بعمر المدرسة (246) مليون لا يتناولون تغذية كافية من اليود.

● تلبي 37 دولة فقط من أصل 128دولة الهدف الدولي المتمثل باستهلاك ما لا يقل عن 90% من الأسر للملح الميودن بشكل **كاف**.[33]

1-7-5. الحالة العالمية للتغذية باليود بناء على قياسات تراكيز اليود البولي:

اعتمد المجلس العالمي للسيطرة على عوز اليود على قيمة تركيز اليود البولي UIC التي حصل عليها من معطيات عمليات المسح الوطنية لتصنيف البلدان وفق المعايير الدولية للتغذية باليود. و تتم عمليات المسح عادة على الأطفال في عمر المدرسة (6 – 12) كونهم يعتبرون ممثلاً للتعداد العام للسكان ومن السهل الوصول إليهم عن طريق عمليات المسح في المدارس.

تم تقديرالمجموعات السكانية الوطنية والإقليمية والعالمية ذات الوارد غير الكافي من اليود بناء على النسبة المئوية من السكان التي لديها تركيز اليود البولي أقل من 100 مكغ/ل.

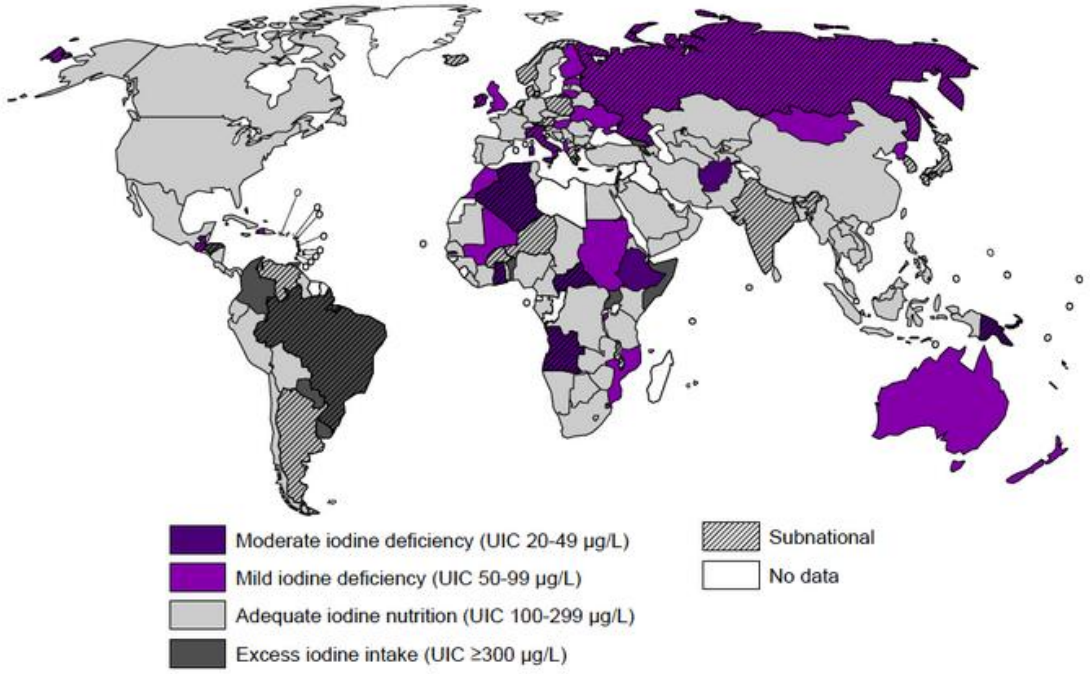
تم تطبيق هذه النسبة لكل بلد على سكان البلد لكل من الأطفال في عمر المدرسة والتعداد العام للسكان ثم تم جمع البيانات بشكل منفصل لتقدير الانتشار على المستوى الإقليمي والعالمي. أما بالنسبة للبلدان التي لم تتوفر فيها معطيات تراكيز اليود البولي لم يتم تقدير انتشار عوز اليود فيها.

تتوفر المسوحات لتراكيز اليود البولي على المستوى الوطني لـ 117 دولة , 33 منهم تم استعمال المسوحات تحت الوطنية أو الجزئية subnational لإجراء التقديرات فيها, بينما لا تتوفر فيها معطيات عن تراكيز اليود البولي في 43 دولة منها كوريا و**سوريا** , هذا وتغطي معطيات اليود البولي المتوفرة نحو 97.4% من الأطفال بعمر المدرسة.[32]

يظهر الشكل (3) تصنيف البلدان بحسب تغذية اليود بالاعتماد على وسطي تراكيز اليود البولي ومنه نجد في عام 2011 كان الوارد من اليود يعد غير كاف في 32 دولة, وكاف

في 71 دولة, و أكثر من كاف في 36 دولة, وزائداً في 11 دولة, من أصل 32 دولة ذات الوارد غير الكافي تصنف 9 منها كعوز متوسط, و23 كعوز خفيف, ولا وجود للعوز الشديد.

- يقدر على الصعيد العالمي 29.8% من الأطفال بعمر المدرسة (246) مليون لا يتناولون تغذية كافية من اليود, يتركز أكثر من نصفهم في الجنوب الشرقي من آسيا و إفريقيا. تتركز أصغر النسب للأطفال ممن لا يأخذون وارداً كافياً من اليود في الأمريكيتين 13.7% بينما أكبر النسب من نصيب أوروبا 43.9% [32]



الشكل (3) تصنيف الدول بحسب تغذية اليود بالاعتماد على وسطي تراكيز اليود البولي.[32]

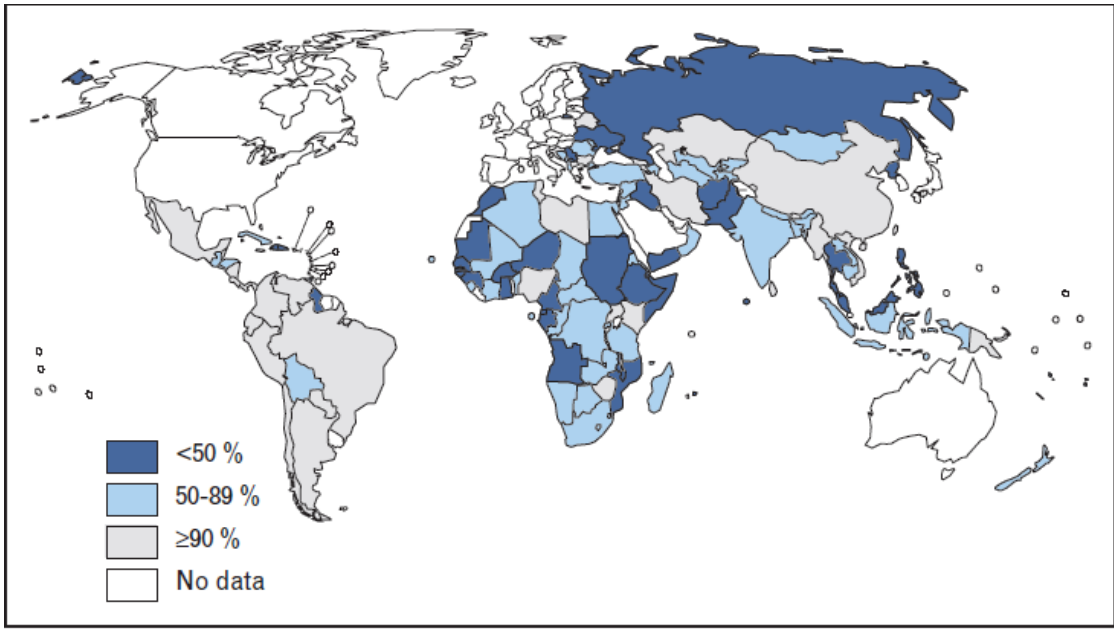
7-5-2. الحالة العالمية للتغذية باليود بناء على مراقبة برامج يودنة الملح بقياس النسبة المئوية للسكان التي تتلقى وارداً كافياً من اليود:

تساعد اليونيسيف منذ منتصف عام 1990 الدول في جمع البيانات الصحية من خلال عمليات المسح الأسرية الوطنية عبر برامج المسح العنقودي متعدد المؤشرات Multiple Indicator Cluster Surveys (MICS) المستخدم لسد الثغرات في البيانات المستخدمة لمراقبة التنمية البشرية بشكل عام وحالة النساء والأطفال بشكل خاص.

يتم تحديث هذه البيانات عن التغطية الأسرية بالملح الميودن من قبل اليونيسيف سنوياً وفيما يلي نستعرض البيانات التي جمعت في عام 2012:

تتوفر معطيات عن نسبة الأسر التي تستهلك الملح الميودن وفق اليونيسف في 128 دولة من أصل 196 من الدول الأعضاء في اليونيسيف.و تلبي 37دولة فقط من أصل 128دولة الهدف الدولي المتمثل باستهلاك ما لا يقل عن 90% من الأسر للملح الميودن بشكل **ملائم.**[32]

يظهر الشكل (4) تصنيف الدول بحسب معدلات التغطية الأسرية بالملح الميودن ومنه نجد نحو 70% من الأسر لديها إمكانية الحصول على الملح الميودن حيث يتركز السكان ذوو إمكانية الوصول الأفضل في مناطق منظمة الصحة العالمية كغرب الهادي والأمريكيتين بينما يعيش ذوو الوصول الأقل في المناطق الشرقية للبحر المتوسط وتبلغ نسبة التغطية الأسرية للملح الميودن في سوريا 50 – 89%.**(79.3%) وفقاً لبطاقة التسجيل العالمية في عام 2015** و يعتبر لبنان من البلدان التي لا تتمتع بتغذية كافية باليود وفقاً للإحصاءات التي تمت في عام 2013 ونسبة الأسر التي تستهلك الملح الميودن 74.8%. [32]



الشكل(4) تصنيف الدول بحسب معدلات التغطية الأسرية بالملح الميودن.[32]

6.7. الوقاية من عوز اليود:

إن القضاءعلى اضطرابات عوز اليود قضية إنمائية حاسمة يجب إيلاؤها كل الاهتمام من قبل الحكومات والوكالات العالمية.و تعد الوقاية من عوز اليود الأسهل والأقل كلفة من بين الاضطرابات الغذائية حيث إن إضافة كمية صغيرة وثابتة من اليود إلى الملح الذي يستهلكه الإنسان بشكل يومي هو كل ما يتطلبه الأمر.

اعتمدت منظمة الصحة العالمية في عام 1990 -إدراكاً منها لأهمية الوقاية من اضطرابات عوز اليود IDD - التخلص من عوز اليود بوصفه مشكلة صحية عامة هدفاً, وأوصت رسمياً في عام 1993 مع منظمة اليونيسيفUNICEF بإضافة اليود إلى ملح الطعام Universal Salt Iodization **(USI)** على أنها الاستراتيجية الرئيسة والأقل كلفة لمكافحة اضطرابات عوز اليود.[2][16] والمقصود بـUSI إضافة اليود إلى جميع أنواع الملح المعد للاستهلاك البشري والحيواني حسب المستويات الموصى بها والمتفق عليها دولياً.

يوصي كل من WHO/UNICEF/ ICCIDD بإضافة اليود بتركيز 40-20mg من اليود لكل كيلوغرام من الملح بالاعتماد على الاستهلاك المحلي من الملح.[16][24]

8- الإفراط في تناول اليود:

يمكن أن تسبب زيادة الوارد من اليود بعض الأعراض المشابهة لعوز اليود, بما فيها قصور الغدة الدرقية , ارتفاع مستويات TSH, بالإضافة إلى فرط نشاط الغدة الدرقية.

- لوحظ أن الوارد المرتفع من اليود على المدى الطويل يسبب زيادة تضخم في الغدة الدرقية و قصور الغدة الدرقية تحت السريري وقد يعود سبب ذلك إلى أن اليود الزائد يعزز المناعة الذاتية للغدة الدرقية بالإضافة إلى التثبيط العكوس للوظيفة الدرقية (تأثير وولف تشايكوف Wolff-Chaikoff effect) الذي يمنع اصطناع هرمونات الغدة الدرقية وبالتالي يزيد من تنبيه الـTSH والذي قد يسبب تضخم الغدة الدرقية . [13] [34]
- كما قد ينتج فرط نشاط الغدة الدرقية المحرض باليود Iodine-Induced Hyperthyroidism **(IIH)** بسبب الوارد العالي من اليود ويعد ذلك أحد الآثار الجانبية لعلاج عوز اليود.
- أظهرت بعض الدراسات أن الوارد الزائد من اليود قد يسبب التهاب الغدة الدرقية وزيادة خطر الإصابة بسرطان الغدة الدرقية الحليمي.[13] [34]
- بينما تعد أسباب التسمم الحاد باليود نادرة وتنتج عادة عن جرعة من عدة غرامات. تشمل أعراض التسمم الحاد حروقا في الفم والحلق والمعدة , حمى , ألم بطني, غثيان , إقياء , إسهال , نبض ضعيف وغيبوبة.[13]
- ومن الجدير بالذكر تفاوت الاستجابة على زيادة الوارد بالإضافة إلى تفاوت الجرعات اللازمة لإحداث الآثار الجانبية من شخص إلى آخر. [34]

●حددت الـFNB الحد الأعلى المتحمل Tolerable Upper Intake levels (ULs) للوارد من اليود من الغذاء أو من المكملات الغذائية. ومن غير المرجح أن يتجاوز عادة وارد اليود من الغذاء أو المكملات الـULs لليود لدى معظم الناس. [13] بينما يزيد تجاوز وارد اليود للـULs على المدى الطويل من خطر التأثيرات الصحية الضارة ولا تطبق هذه القيم على الأشخاص الذين يتناولون اليود للعلاج الطبي إنما يجب أن يخضع هؤلاء لمراقبة الطبيب. [13]

الجدول (5) الحد الأعلى المتحمل لليود (ULs) [13]

العمر	الرجال	النساء	الحوامل والمرضعات
من الولادة – 6أشهر	لا يمكن تحديده*	لا يمكن تحديده	
7 – 12 شهر	لا يمكن تحديده	لا يمكن تحديده	
1 – 3سنوات	200 mcg	200 mcg	
4 – 8 سنوات	300 mcg	300 mcg	
9 – 13سنة	600 mcg	600 mcg	
14 – 18 سنة	900 mcg	900 mcg	900 mcg
≥19 سنة	1100 mcg	1100 mcg	1100 mcg

*أما بالنسبة للرضع فيجب أن يكون الحليب والطعام هو المصدر الوحيد لليود.

9- كيف يتم تحديد محتوى اليود في الملح؟

يمكن تحديد محتوى الملح من اليود كمياً بطريقة المعايرة الحجمية Titration method ونوعياً بعتائد الاختبار السريعة test kits [35] , وبالإضافة إلى هاتين الطريقتين قدمت التكنولوجيا إمكانية تحديد محتوى اليود كمياً باستعمال مقياس الجهد potentiometry أو مقياس الطيف الضوئي spectropHotometry. تقدم هذه الطرائق نتائج كمية متماثلة لذا تعد طرائق **متكافئة** , ولكل منها مميزاته وسيئاته مما يؤثر في اختيار الطريقة بحسب الظروف المتوفرة. و **لا تزال طريقة المعايرة الحجمية** - والتي تعد حتى الآن أكثر الطرائق الكمية استعمالاً - **الطريقة المرجعية لتحديد كمية اليود في الملح.** وعند استعمال طريقة أخرى يجب أن يتم ضبطها أمام طريقة المعايرة الحجمية. وغالباً ما تكون التجهيزات اللازمة لطريقة المعايرة متوفرة في مختبرات الصحة العامة بالإضافة إلى أنه

من المثالي أن يكون الإجراء المتبع موحداً لمنتجي الملح باستخدام طريقة المعايرة لإجراء التحقق بشكل دوري من دقة إضافة اليود للملح في الموقع الذي تتم فيه يودنة الملح حيث يفضل أن تتم المعايرة. [2][36]

تعتمد طريقة المعايرة على تحرير اليود من الملح ثم معايرة اليود المتحرر بتحت كبريتيت الصوديوم بوجود النشا كمشعر خارجي وتختلف طريقة تحرير اليود من الملح فيما إذا تمت يودنة الملح بيوديد أو بيودات البوتاسيوم.[2] [36]

أما إذا كان الشكل المستخدم من اليود غير معروف فيمكن استخدام أحد الكواشف السريعة للتحقق.[36]

10- أملاح اليود المضافة إلى ملح الطعام:

- تعد الاستراتيجية الرئيسة للوقاية والسيطرة على عوز اليود هي يودنة الملح Universal Salt Iodization (USI) وكلمة عالمي تعبر عن أهمية يودنة كل أنواع الملح المعدة للاستهلاك البشري بما فيها تلك المستخدمة في تصنيع الأغذية (الأغذية المصنعة) و كذلك المعدة للاستهلاك الحيواني .

يمكن أن يضاف اليود بشكل يوديد البوتاسيوم KI أو يودات البوتاسيوم KIO_3 أو يوديد الصوديوم NaI ,إلا أن أملاح البوتاسيوم أكثر استعمالاً من أملاح الصوديوم.

وعلى الرغم من أن اليودات أكثر كلفة بقليل من اليوديد إنما تفضل أملاح اليودات خاصة في الظروف المدارية أو عندما تكون شروط التخزين أقل من المثالية كونها أقل انحلالية بالماء وأكثر ثباتية من اليوديد .

تستعمل معظم البلدان حول العالم اليودات إلا أن هناك بعض البلدان التي تستعمل اليوديد كسويسرا , كندا والولايات المتحدة الأمريكية. [34]

10-1. الصفات الفيزيائية والكيميائية لأكثر أملاح اليود استعمالاً:

- يوديد الصوديوم NaI : بللورات عديمة اللون أو مسحوق بللوري أبيض اللون , عديمة الرائحة, مسترطبة. ذوابة جداً في الماء , وقابلة للذوبان بحرية في الإيتانول 96%, كتلتها الجزيئية 149.9 g.
- يوديد البوتاسيوم KI: مسحوق أبيض أو بللورات عديمة اللون , ذوابة جداً في الماء , وقابلة للذوبان بحرية في الغليسيرول وذوابة في الكحول, كتلتها الجزيئية 166 g.

●يودات البوتاسيوم KIO_3: مسحوق بللوري أبيض , ذوابة ببطء في الماءوغير ذوابة في الإيتانول 96%.[8]

11- العوامل المؤثرة في ثباتية اليود في الملح الميودن:

يتفاوت المستوى الفعلي من اليود للفرد في الملح الميودن وفقاً لعدة عوامل كالكمية المضافة من اليود خلال يودنة الملح , سوء المزج الذي يسبب توزعاً غير متجانس لليود بين الأكياس , خسارة اليود بسبب شوائب الملح , التغليف, الظروف البيئية خلال عمليات التعبئة والتغليف بالإضافة إلى خسارته خلال عمليات معالجة الطعام كالغسيل وتقنيات الطهو المختلفة.[37]

تم تعيين الحد الأدنى من الإغناء باليود في السنوات الماضية بـ 150 مكغ/اليوم للفرد. وتتفاوت الإضافة الفعلية من اليود إلى الملح على أساس متوسط نصيب الفرد من استهلاك الملح و الخسائر المتوقعة من اليود في أثناء التوزيع.[34]

وصفت ICCIDD, WHO, UNICEF في عام 1995 متوسط المستويات المرغوب فيها من اليود في الملح خلال نقاط مختلفة من سلسلة توزيع الملح مع الأخذ بعين الاعتبار كمية الملح المستهلكة, الظروف المناخية , التعبئة والتغليف. وقد قدرت نسبة خسارة اليود في الكتيب الذي أصدرته WHO في عام 1996 من الإنتاج إلى الاستهلاك ب 20%.[34]

يتصعد عنصر اليود بسهولة من خلال الانتشار , ويعتبر يوديد البوتاسيوم أقل ثباتية من يودات البوتاسيوم بسبب قابليته للأكسدة إلى اليود الحر بالأوكسجين الجوي أو العوامل المؤكسدة الأخرى خاصة بوجود الشوائب كالشوارد المعدنية والرطوبة التي تتوسط هذا التفاعل.[37]

$$_4H^+ (aq) + _4I^- (aq) + O_2(g) \rightarrow _2I_2(aq) + _2H_2O$$

تم نشر عدد من الدراسات التي تحدد العوامل المؤثرة في ثباتية اليود كالمراجعة الشاملة التي قام بها Kelly 1953 والتي خلصت إلى أن ثباتية اليود في الملح تحدد بمحتوى الرطوبة في الملح ونسبة الرطوبة في الجو, الضوء, الحرارة, الشوائب في الملح , الحموضة والقلوية بالإضافة إلى الشكل الذي يوجد فيه اليود. وخلص إلى أن محتوى اليود يبقى ثابتاً نسبياً إذا تمت تعبئته بشكل جاف في أوعية غير نفوذة في مكان بارد و جاف وبعيداً عن الضوء[38], كما درس Diosady L.L ورفاقه ثباتية اليود في ملح الطعام

الميودن ووجدوا أن الرطوبة تلعب دوراً حرجاً في ثباتية اليود[37] ,وفي دراسة لاحقة قام بها Laar C و K.B. Pelig-Ba عام 2013 وجدوا أن تخزين الملح يؤثر بشكل كبير في محتوى اليود فيه سواء كان ميودناً أو غير ميودن [39].لذا ينصح بتعبئة الملح بأكياس حاجزة للرطوبة مثل أكياس البولي اتيلين الصلبة .

يحدث فقدان لليود من الملح الميودن بسبب عدة عوامل وللتعويض عن هذه الخسائر يتم استخدام مستويات أعلى من اليود في أثناء إنتاج الملح الميودن, كما تتفاوت الخسارة من اليود خلال عمليات الطبخ من 20 – 40% وفقاً لطريقة الطبخ المستخدمة[40]وبالتالي لضمان استهلاك المستويات الموصى بها من اليود يجب مراقبة محتوى الملح الميودن من اليود.

12. الطرائق التحليلية المستخدمة لمقايسة اليود في الملح الميودن

12-1. الطرائق الحجمية:

12-1-1. مقايسة يودات البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود:

يعتمد مبدأ الطريقة على تحرير اليود من اليودات بإضافة حمض الكبريت ومحلول يوديد البوتاسيوم لضمان انحلال اليود المتحرر:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

(from salt) (from KI) (from H_2SO_4)

ثم يعاير اليود المتحرر بتيوسلفات الصوديوم مع وجود محلول النشاء كمشعرغير مباشر والذي يتفاعل مع اليود الحر ليعطي معقداً بلون أزرق يحدد اختفاؤه نقطة نهاية المعايرة, حيث يقوم اليود بأكسدة التيوسلفات ويتحول إلى اليود الشاردي:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

تعبر كمية التيوسلفات المستهلكة عن كمية اليود المتحرر من اليودات المضافة للملح. [16][36]

وهذه هي الطريقة نفسها المعتمدة لمقايسة اليود في الملح الميودن المتبعة في مخابرمراقبة الجودة بمديرية الصحة العامة في الجمهورية العربية السورية.

12-1-2. مقايسة يوديد البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود:

يعتمد مبدأ الطريقة على أكسدة ماء البروم لشوارد يوديد البوتاسيوم I^- المضاف إلى الملح بعد انحلالها إلى يود حر لتتم معايرته بمحلول تيوسلفات الصوديوم كما في طريقة اليودات تعدل الكمية الزائدة من ماء البروم بإضافة سلفيت الصوديوم Na_2SO_3 والفنول C_6H_6O كي لا تحدث أكسدة إضافية لليود قبل إضافة محلول يوديد البوتاسيوم.

ثم تتم معايرة اليود الحر بمحلول تيوسلفات الصوديوم كما في الطريقة السابقة عند معايرة اليودات.[16][36]

$$KI \rightarrow K^+ + I^-$$

$$Br_2 + {}_2I^- \rightarrow {}_2Br^- + I_2$$

$$I_2 + {}_2S_2O_3^{-2} \rightarrow {}_2I^- + S_4O_6^{-2}$$

12-1-3. مقايسة يوديد البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود غير المباشر :

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على مقياس اليود بطريقة غير مباشرة بأكسدة شوارد اليوديد I^- إلى يودات IO_3^- بماء البروم وبحضور حمض كلور الماء والفورميك أسيد., ثم إرجاعها إلى اليود الحر I_2 الذي يحدد تركيزه بمعايرته بمحلول تيوسلفات الصوديوم بوجود النشا كمشعر.[41]

12-1-4- مقايسة يوديدالبوتاسيوم بطريقة Andrew:

تقوم اليودات بدور مؤكسد أقوى من اليود ويتوقف التفاعل بين يودات البوتاسيوم والعوامل المرجعة كاليود في محاليل متوسطة الحموضة عند مرحلة إرجاع اليودات إلى يود:

$$IO_3^- + {}_5I^- + {}_6H^+ \leftrightarrow {}_3I_2 + {}_3H_2O$$

أما في محاليل بتركيزعال من حمض كلور الماء في الوسط فإن اليودات ترجع إلى كلور اليود, والذي يشكل مع شاردة الكلور شاردة معقدة ثابتة في محلول حمض كلور الماء:

$$IO_3^- + {}_6H^+ + Cl^- + {}_4e^- \leftrightarrow ICl + {}_3H_2O$$

$$ICl + Cl^- \leftrightarrow ICl_2^-$$

أي يكون نصف التفاعل الشامل كالتالي:

$$IO_3^- + {}_6H^+ + {}_2Cl^- + {}_4e^- \leftrightarrow ICl_2^- + {}_3H_2O$$

وتتم الأكسدة بشاردة اليودات في وسط شديد الحموضة من حمض كلور الماء خلال عدة مراحل ؛ حيث يتحرر اليود الحر في المراحل الأولى من التفاعل ثم تتقدم الأكسدة إلى كلور اليود عند الاستمرار بإضافة الكاشف المعاير ويختفي اللون الغامق للمحلول تدريجياً وتكون المعادلة على النحو التالي:

$$IO_3^- + {}_6H^+ + {}_4e^- \leftrightarrow I^+ + {}_3H_2O$$

ويمكن من خلال هذا التفاعل معايرة كثير من العوامل المرجعة كاليوديدات وغيرها.

لا نستطيع استخدام النشاء للكشف عن نقطة التكافؤ في هذه المعايرات لأن لون المعقد نشاء-يود لا يتشكل في التراكيز العالية من الحموضة لذا تضاف بضع ميلييلليترات من محل غير مزوج بالماء كرابع كلور الفحم أو الكلوروفوم إلى المحلول المائي الذي تجري فيه المعايرة, وتكون نقطة نهاية المعايرة عند اختفاء اللون البنفسجي العائد لليود من المحل العضوي.

ويمكن الاستعاضة عن المحل العضوي بصبغات خاصة كالأمارانت والتي تضاف عند الاقتراب من نقطة نهاية المعايرة وهذه الصبغات تتخرب بأول زيادة من كاشف اليودات,حيث يزول اللون الأحمر العائد للأمارانت مثلاً دالاً على نهاية المعايرة.[42]

12- 2. الطرائق الطيفية الضوئية SpectropHotometric Methods :

12-2-1. مقايسة أنواع اليود في ملح الطعام الميودن بالطريقة اللونية باستخدام الكلورايد:

هي طريقة معايرة بمقياس الطيف الضوئي لتحديد مختلف أنواع اليود كاليود الحر و اليودات واليوديد والبيريودات, وتستخدم لتحديد محتوى اليود في ملح الطعام وفي المستحضرات الصيدلانية.

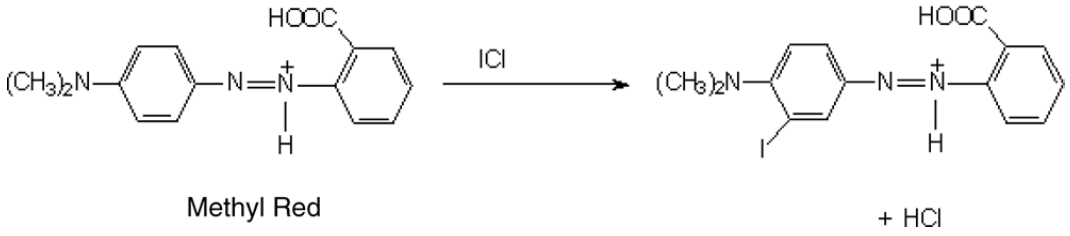
تعتمد على أكسدة شوارد اليوديد إلى كلور اليود ICl_2^- بحضور شوارد اليودات والكلور في وسط حمضي. يزيل ICl_2^- المتشكل لون صباغ حمرة المتيل ويقاس تناقص شدة اللون لحمرة المتيل على طول موجة 520 نم.

ويحدد تركيز اليود في العينة من خلال المقارنة مع سلسلة معيارية.[43]

$$_2I_2 + IO_3^- + {}_6H^+ + {}_{10}Cl^- \rightarrow {}_5ICl_2^- + {}_3H_2O$$

$$_2I^- + IO_3^- + {}_6H^+ + {}_6Cl^- \rightarrow {}_3ICl_2^- + {}_3H_2O$$

$$ICl_2^- \leftrightarrow ICl + Cl^-$$



الشكل (5) التفاعل بين كلور اليود وحمرة المتيل.

12-2-2- مقايسة يودات البوتاسيوم اعتماداً على امتصاصها للضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجية:

تحدد كمية يودات البوتاسيوم ضوئياً بقياسها بمقياس الطيف الضوئي على طولي موجة امتصاص أعظمي هما (288 أو 352) نانومتر بعد تحويلها إلى ترييوديد I_3^- بمفاعلتها مع شوارد اليوديد بحضور حمض الفوسفوريك .

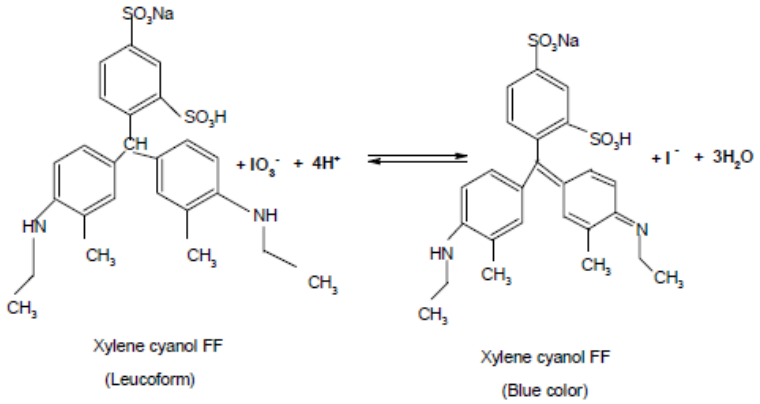
ثم يحدد تركيز اليود في العينة من خلال المنحني المعياري.[44]

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

12-2-3- مقايسة يودات البوتاسيوم بالطريقة اللونية باستخدام سيانول كزيلين FF:

هي طريقة انتقائية وعالية الحساسية بمقياس الطيف الضوئي تم تطويرها لقياس تركيز اليودات في ملح الطعام ومياه البحر.

تعتمد هذه الطريقة على أكسدة سيانول الكزيلين FF الأبيض Leuco xylene cyanol FF (LXCFF) إلى لونه الأزرق باليودات في وسط من حمض الكبريت ثم قياس امتصاص المعقد الناتج في وسط وقاء ذي ح pH=4 على طول موجة 620 نانومتر بمقياس الطيف الضوئي حيث تتناسب شدة اللون مع تركيز اليودات.[45]



الشكل (6) التفاعل بين اليودات وسيانول كزيلين.

3.12. الطرائق الكهركيميائية Electrochemical Methods:

1.3.12. مع بلا ماء حمض الزرنيخي:

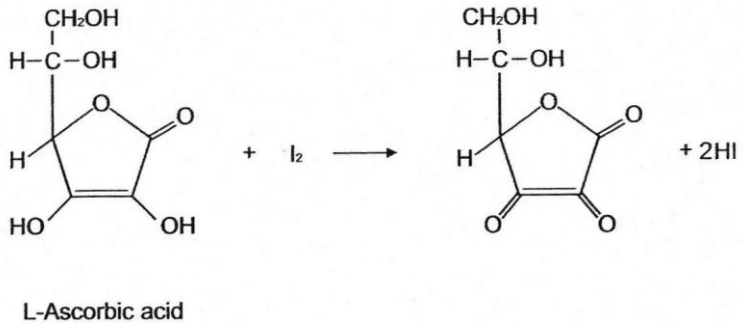
وهي طريقة حجمية إنما تحدد نقطة نهاية المعايرة فيها بطريقة كهركيميائية باستعمال مقياس الكمون ذو قطبي البلاتين (القطب المشير) والكالوميل (القطب المرجعي) وتعتمد على تفاعل اليود مع بلا ماء حمض الزرنيخي في وسط قلوي وفقاً للتفاعل التالي:

$$As_2O_3 + {}_2I_2 + {}_2H_2O \rightarrow As_2O_5 + {}_4I^- + {}_4H^+$$

ويتم استنتاج نقطة التعادل برسم منحن يمثل تغيرات الكمون بدلالة حجم المصروف من بلا ماء حمض الزرنيخي. [46]

2.3.12. باستخدام القطب النوعي الانتقائي لشاردة اليود:

تستخدم هذه الطريقة لتحديد محتوى اليود في ملح الطعام الميودن باليودات , حيث يضاف فيتامين C إلى المحلول الملحي لإرجاع اليودات إلى يوديد وبالتالي يكون ملائماً لقياسه بالقطب النوعي لشاردة اليود Iodine Selective Electrode ISE مقابل قطب الكالوميل كمرجع.[47] [48]



الشكل (7) التفاعل بين اليود و فيتامين C.

4.12. طرائق الكروماتوغرافيا ChromatograpHic Methods:

1.4.12. مقايسة اليود باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء High Performance Liquid ChromatograpHy (HPLC)

تختلف مقايسة اليودات أو اليوديد بحسب الشروط المطبقة:

- مقايسة أنواع اليود في ملح الطعام باستخدام هذه التقنية نعتمد الشروط التالية:

العمود المستخدم C18.

المتحري المستخدم : مقياس الطيف الضوئي ضمن مجال الأشعة فوق البنفسجية على طول موجة 226 نانومتر.

الطور المتحرك 10:90 (ح/ح) ميتانول : وقاء فوسفاتي (0.01 مول من فوسفات أحادية الصوديوم عدل الـPH فيها إلى 7 باستخدام حمض الفوسفور ويحتوي على 0.001 مول من تترابوتيل أمونيوم كلورايد).

معدل جريان الطور المتحرك 1 مل /دقيقة.[49]

- مقايسة اليودات واليوديد في ملح الطعام ومياه البحر بالشروط التالية:

العمود المستخدم Acclaim Mixed-Mode WAX-1.

المتحري المستخدم : مقياس الطيف الضوئي ضمن مجال الأشعة فوق البنفسجية على طول موجة 223 نانومتر.

الطور المتحرك 50:50 (ح/ح) ميتانول : وقاء فوسفاتي (فوسفات أحادية الصوديوم عدل الـPH فيها إلى 3).

معدل جريان الطور المتحرك : 0.2 مل /دقيقة.[50]

2.4.12. مقايسة اليود باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا بتبادل الأيونات Ion Exchange ChromatograpHy:

تستخدم تقنية الكروماتوغرافيا بتبادل الأيونات مع متحري كهركيميائي لتحديد محتوى اليود في ملح الطعام و منتجات الحليب أيضاً [51][52]بالاعتماد على الشروط التالية:

العمود المستخدم : Chromsep anion-exchange LC-Varian column

المتحري المستخدم : مقياس الأمبير Amperometric detection مع مسرى كهربائي من الفضة.

الطور المتحرك : ماء:ميتانول (50-50) (v/v). [52]

الدِّراسة العمليَّة

Practical Study

1- هدف الدراسة Aim of study:

تهدف هذه الدراسة إلى تحديد محتوى بعض منتجات الملح الميودن من اليود و دراسة تأثير شروط التخزين المختلفة في ثباتيته عندما يضاف كيودات أو كيوديد البوتاسيوم من خلال:

1. مقارنة الطرائق التحليلة المتبعة في مقايسة يودات البوتاسيوم ثم اختيار الطريقة الأمثل لاعتمادها في مقايسة اليود في عينات الملح الميودن بيودات البوتاسيوم.

2.تحديد محتوى اليود في 50 عينة من عشرة منتجات من الملح الميودن بيودات البوتاسيوم المتوفرة في السوق المحلية.

3.دراسة ثباتية اليود (بشكل يودات البوتاسيوم) في العينات المختلفة بإخضاعها لشروط فحوص الثبات طويلة الأمد (دراسة تأثير الزمن).

4. دراسة ثباتية اليود (بشكل يودات البوتاسيوم) في العينات المختلفة بإخضاعها لشروط فحوص الثبات المسرعة (دراسة تأثير الضوء والرطوبة).

5. حساب العمر النصفي لليود (بشكل يودات البوتاسيوم) في شروط الحفظ المدروسة.

6. مقارنة الطرائق التحليلة المتبعة في مقايسة يوديد البوتاسيوم ثم اختيار الطريقة الأمثل لاعتمادها في مقايسة اليود في عينات الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم.

7. دراسة ثباتية اليود (بشكل يوديد البوتاسيوم) في العينات المختلفة بإخضاعها لشروط فحوص الثبات طويلة الأمد (دراسة تأثير الزمن) و لشروط فحوص الثبات المسرعة (دراسة تأثير الضوء والرطوبة).

8. حساب العمر النصفي لليود (بشكل يودات البوتاسيوم) في شروط الحفظ المدروسة.

9. مقارنة ثباتية يودات البوتاسيوم و يوديد البوتاسيوم في شروط الحفظ المدروسة.

2- المواد والطرائق Materials And Methods.

2-1- مكان تنفيذ البحث :

أجريت التَّجارب العمليَّة لهذا البحث في :

- مخبر الدِّراسات العليا في قسم الكيمياء التَّحليليَّة و الغذائيَّة في كليَّة الصيدلة في جامعة دمشق.
- مخبر الرقابة الدوائية – وزارة الصحة.

استغرق إنجاز هذا البحث أربع سنوات ما بين عامي 2011-2015.

2-2-طرائق الاعتيان:

أخذت عينات ملح الطعام الميودن جميعها وعددها 50 عينة بطريقة الاعتيان العشوائي (عينات النوع الواحد من الطبخة ذاتها) , حيث اختيرت عينات من الملح الميودن المتوفر في السوق المحلية من إنتاج عشر شركات مصنعة لملح الطعام الميودن تسع منها محلية و تم ترميزها بالرموز التالية: (A,B,C,D,E,F,G,H,I) وشركة واحدة غير محلية يتم استيراد منتجاتها إلى السوق المحلية بشكل نظامي تم ترميزها بالرمزK.

بلغ عدد العينات المجموعة من السوق المحلية 50 عينة - 5 من كل اسم تجاري - بحيث استوفيت أغلب الأنواع المتوفرة في السوق المحلية.

تم تحديد محتوى اليود في 50 عينة ومقارنته مع التركيز المصرح عنه في العينات المختلفة.

2-3-التخزين وشروطه:

تم تطبيق شروط الثبات المسرعة و طويلة الأمد على 36 عينة من ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم.

2-3-1- دراسة الثبات المسرعة accelerated stability study:

تمت دراسة تأثير كل من الضوء والرطوبة في ثباتية اليود في ملح الطعام الميودن حيث طبقت شروط الحفظ ضمن دراسة الثبات المسرعة على 27 عينة من ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم , حفظت جميعا بدرجة حرارة الغرفة $25^{\circ}C$ ±2 وقسمت إلى ثلاث مجموعات متساوية على النحو التالي:

- حفظ القسم الأول في عبوات شفافة محكمة الإغلاق مع تعريضها لضوء الشمس المباشر, وذلك كما تحفظ في المحال التجارية وأغلب المنازل لدراسة تأثير الضوء.
- أما القسم الثاني فحفظ في عبوات عاتمة محكمة الإغلاق مع تعريضها لضوء الشمس المباشر, وتعد من شروط الحفظ الجيدة في المحال التجارية والمنازل كذلك لدراسة تأثير الضوء.
- بينما حفظ القسم الثالث في في عبوات عاتمة مفتوحة في مكان رطب بعيداً عن ضوء الشمس المباشر وتعد هذه الشروط مشابهة لشروط التخزين في كثير من المنازل حيث تترك علب ملح الطعام مفتوحة قريبا من بخار الطهي , وذلك لدراسة تأثير الرطوبة.

كانت فواصل الاعتيان لكل مجموعة شهرياً على مدى ستة أشهر.

ويبين الجدول التالي (6) الشروط المطبقة ضمن اختبارات الثبات المسرعة :

الجدول (6) الشروط المطبقة ضمن اختبارات الثبات المسرعة في درجة حرارة 25°C ±2 .

شروط التخزين	عبوات شفافة مغلقة في ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر
مدة الدراسة	6 أشهر	6 أشهر	6 أشهر
فواصل الاعتيان	6-5-4-3-2-1-0	6-5-4-3-2-1-0	6-5-4-3-2-1-0

2-3-2- دراسة الثبات طويلة الأمد Long Term Stability Study:

تم تطبيق شروط الحفظ في دراسة الثبات طويلة الأمد على 9 عينات من ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم وضعت في عبوات عاتمة محكمة الإغلاق في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء المباشر وهي شروط الحفظ المثالية في المطابخ وذلك لدراسة تأثير الزمن فقط, وأجري الاعتيان شهرياً لمدة ستة أشهر.

2-4. بطاقة البيان المصرح عنها Label:

يتكون المنتج بشكل رئيس من كلور الصوديوم بنسبة نقاوة تصل 99% ويحتوي على يودات البوتاسيوم بنسبة تتراوح من 25- 45 ملغ/كغ , صالحة لمدة سنة من تاريخ الإنتاج فيما يتعلق باليود.

3- دراسة مقارنة للطرائق التحليلية المتبعة لمقايسة يودات البوتاسيوم في ملح الطعام وضبطها:

تم في هذا البحث دراسة طريقتين لمقايسة يودات البوتاسيوم:

1- الطريقة الحجمية باستخدام تيوسلفات الصوديوم Iodometric titration

2- طريقة قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية.

1.3. مقايسة يودات البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود Iodometric titration باستخدام تيوسلفات الصوديوم Sodium thiosulfate:

1.1.3. مبدأ الطريقة:

تؤكسد يودات البوتاسيوم الموجودة في الملح إلى يود حر بإضافة حمض الكبريت ومحلول يوديد البوتاسيوم.

ويتحرر اليود من التفاعل :

$$IO_3 + {}_5I^- + {}_6H^+ \rightarrow {}_3I_2 + {}_3H_2O$$

(from salt) (from KI) (from H_2SO_4)

يعاير اليود المتحرر بتيوسلفات الصوديوم 0.005 ن, حيث يقوم اليود بأكسدة التيوسلفات ويتحول إلى اليود الشاردي:

$$_2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow {}_2NaI + Na_2S_4O_6$$

وتكون المعادلة بالإجمال:

$$IO_3^- + {}_5I^- + {}_6H_3O^+ + {}_6S_2O_3^{-2} \rightarrow {}_3S_2O_6^{-2} + {}_6I^-$$

وبذلك تكون قد قيست كمية اليود الحر اللازم لأكسدة التيوسلفات والذي انطلق من اليودات الموجودة في الملح, وهذه هي الطريقة المعتمدة من قبل منظمة الصحة العالمية لتحديد محتوى ملح الطعام من اليود. **وهي الطريقة المعتمدة من قبل منظمة الصحة العالمية لمعايرة مستوى اليود في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم.**[16][36]

3-1-2- الأجهزة و الأدوات المستخدمة:

- ميزان حساس.
- حوجلة حجمية Volumetric flask.
- ستالة instillator.

3-1-3- المحاليل اللازمة:

► محلول تيوسلفات الصوديوم $0.005N\ Na_2S_2O_3.5H_2O$: يحضر بحل 1.24غ من تيوسلفات الصوديوم (من إنتاج شركة Riedel- de Haën) في 500 مل من الماء المقطر , يمزج جيداً ثم يكمل الحجم إلى 1000مل بالماء المقطر.

• هذا المحلول ثابت على الأقل لمدة شهر إذا تم تخزينه بطريقة صحيحة في مكان بارد وجاف.

تم ضبط محلول تيوسلفات الصوديوم بمحلول معياري من ثاني كرومات البوتاسيوم.

►حمض الكبريت 2N: يضاف 6 مل من حمض الكبريت الكثيف (من إنتاج شركة Panreac 95-98%) إلى 90 مل من الماء المقطر, يترك ليبرد ثم يكمل الحجم إلى 100مل بالماء المقطر ويمزج جيداً.

• هذا المحلول ثابت إلى أجل غير مسمى.

► يوديد البوتاسيوم 10%: يحل 10g من يوديد البوتاسيوم (من إنتاج شركة Riedel-de Haën) في 50 مل من الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى 100مل.

• يبقى هذا المحلول ثابتاً لمدة 6 أشهر إذا تم تخزينه بطريقة صحيحة, بعيداً عن الضوء المباشر في عبوات زجاجية بنية اللون في مكان بارد وجاف.

► نشاء 1%: يحضر 100ml من محلول كلوريد الصوديوم المشبع وذلك بإضافة كلوريد الصوديوم إلى 80ml من الماء المقطر مع التحريك حتى لا تنحل أي إضافة أخرى من كلوريد الصوديوم ويعتبر هذا المحلول ثابتاً لمدة سنة على الأقل.

يحل 1g من النشا في 10ml من الماء المقطر ثم يسخن حتى تمام الانحلال ثم يضاف محلول كلوريد الصوديوم المشبع إلى محلول النشا الساخن ويكمل الحجم إلى 100ml.

يخزن هذا المحلول في مكان بارد و مظلم ويعتبر ثابتاً حتى شهر من تحضيره على أن يسخن (دون أن يغلى) في كل يوم يستعمل فيه لإعادة تعليق أي مواد صلبة تتشكل.

3-1-4- طريقة العمل:

يؤخذ 10 غ من الملح الميودن بيودات البوتاسيوم بعد أن يتم التأكد من تجانس اليود فيه بمزجه جيداً ويحل في 50ml من الماء المقطر, ثم يضاف 1ml من محلول حمض الكبريت(2N) و5ml من محلول يوديد البوتاسيوم (10%) بعد التأكد من انحلال الملح , فيتحول لون المحلول إلى الأصفر في حال وجود اليود. يغلق الدورق ويوضع في الظلام

لمدة 10دقائق ثم يعاير المزيج بمحلول تيوسلفات الصوديوم 0.005 ن حتى تحول لون المحلول الأصفر إلى الأصفر الشاحب , يضاف عندها 2ml من محلول النشا فيتحول لون المحلول إلى الأرجواني الداكن. تكمل المعايرة بالتيوسلفات حتى زوال اللون.

يحسب تركيز اليود في ملح الطعام بالاعتماد على حجم المصروف من تيوسلفات الصوديوم من الجدول (7):

ملاحظات: من الضروري وضع مزيج التفاعل في الظلام قبل المعايرة لتجنب أكسدة شوارد اليوديد إلى يود. كما يجب أن تجرى المعايرة في درجة حرارة متوسطة نحو (30°C) تقريباً كون اليود من المواد المتقلبة كما أن المشعر يمكن أن يفقد حساسيته بدرجات الحرارة العالية.

الجدول (7) حساب تركيز اليود في معايرة يودات البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود.[53]

حجم التيوسلفات اللازم للمعايرة(مل)	تركيز اليود (PPM)
0	0
0.1	1.1
0.2	2.1
0.3	3.2
0.4	4.2
0.5	5.3
0.6	6.3
0.7	7.4
0.8	8.5
0.9	9.5
1	10.6
.....	

يعطي الجدول تركيز اليود المقابل لمصروف التيوسلفات من (0.1 مل حتى 5 مل) أو تحسب من العلاقة التالية:

تركيز اليود (ppm) = **[**حجم المصروف (مل) **X** 21.16 **X** نظامية ثيوسلفات الصوديوم **X** 1000 **] /** وزن عينة الملح (غ).

أو كمية اليود مقدرة بالـ ppm =حجم التيوسلفات اللازم للمعايرة X 0.1058 X 100

التفسير:

- من المعادلة الإجمالية:

$$IO_3^- + {}_5I^- + {}_6H_3O^+ + {}_6S_2O_3^{-2} \rightarrow {}_3S_2O_6^{-2} + {}_6I^-$$

نلاحظ أن كل مكافئ من يودات البوتاسيوم يتفاعل مع 6 مكافئات من تيوسلفات الصوديوم وبالتالي مكافئ من تيوسلفات الصوديوم يعادل 1/6 مكافئ من يودات البوتاسيوم = 214/6 = 35.66g من يودات البوتاسيوم = 21.16 g من اليود.

- من المعادلة أيضاً:

1L(1000ml) 1N من تيوسلفات الصوديوم تعادل 21.16g من اليود

إذاً كل 1ml من تيوسلفات الصوديوم 0.005N تستهلك 0.1058g من اليود

5.1.3.التحقق من مصدوقية طريقة مقياس اليود لمعايرة يودات البوتاسيوم :

يتم التحقق من مصدوقية الطريقة التحليلة من خلال إجراء الاختبارات التالية:

- الخطية Linearity.
- الصحة Accuracy .
- الدقة Precision.
- حساسية الطريقة Sensitivity:

يتم التعبير عن حساسية الطريقة من خلال:

- حد القياس الكمي Limit of quantitation (LOQ).
- حد الكشف Limit of detection (LOD).[54]

1.5.1.3. الخطية :

تعبر خطية الطريقة التحليلية عن قابليتها لإعطاء نتائج تتناسب طرداً مع تركيز المادة المراد تحليلها في العينة, إما بشكل مباشر أو بعد إجراء التحويلات الرياضية كاللوغاريتم ,

الجذر التربيعي ,وغيره. وتحدد باستخدام ستة محاليل معيارية ضمن المجال 80-120% من التركيز المتوقع للمادة المحللة.

لتحديد الخطية حضرت ستة محاليل من يودات البوتاسيوم المعياري بالتراكيز التالية:

PPM 10-20-30-40-50-60 ثلاثة محاليل لكل تركيز بأخذ الحجوم 1-2-3-4-5-6 مل من محلول يودات البوتاسيوم العياري الأم ذي التركيز ppm 1000 الذي حضر بحل 1.68 غ من يودات البوتاسيوم في 1ل من الماء المقطر, ووضع كل منها في بالون معايرة سعة 100مل ومددت بالماء المقطرحتى خط العيار.

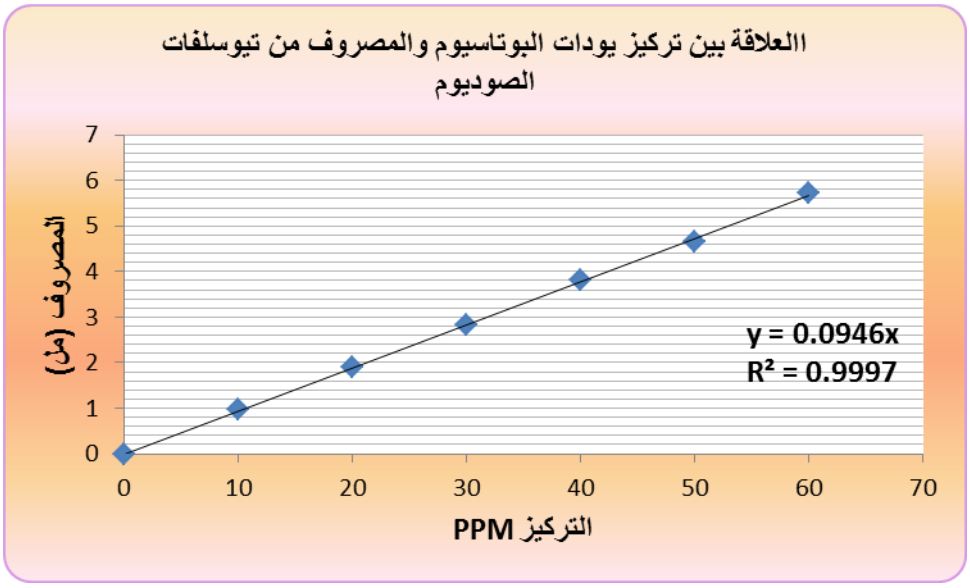
أخذ 50 مل من كل بالون و أضيف لها 1ml من محلول حمض الكبريت (2N) و5ml من محلول يوديد البوتاسيوم (10%), ووضع في الظلام لمدة 10دقائق ثم تمت معايرة المزيج بمحلول تيوسلفات الصوديوم 0.005 ن بوجود النشا كمشعر حتى زوال اللون.

قيس المصروف لكل من محاليل السلسلة المعيارية المحضرة ثلاث مرات , وحسبت القيمة المتوسطة وسجلت في الجدول (8):

الجدول (8) تغير المصروف(مل) بتغير تركيز يودات البوتاسيوم لدراسة خطية طريقة مقياس اليود.

التركيز ppm	المصروف1	المصروف2	المصروف3	متوسط المصروف
10	1	0.9	1	0.96
20	1.9	1.8	2	1.9
30	2.8	2.8	2.9	2.83
40	3.8	3.8	3.8	3.8
50	4.6	4.7	4.7	4.66
60	5.8	5.7	5.7	5.73

ثم مثلت القيم بيانياً لتحديد معادلة المستقيم كما في الشكل (8):



الشكل (8) الخط البياني للسلسلة المعيارية لطريقة مقياس اليود.

نستنتج من الخط البياني معادلة المستقيم **Y= 0.0946 X**

حيث Y: المصروف (مل).

X : التركيز (ppm).

تم حساب قيمة مربع معامل الارتباط R^2 (Correlation coefficient) للتحقق من وجود علاقة ارتباط بين التراكيز و المصروف .

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{n}(Xi - \bar{X})(Yi - \bar{Y})}{n\,\sigma x\,\sigma y}$$

(**R^2 = 0.9997**) وهي قريبة من الواحد و بالتالي هناك علاقة ارتباط خطية بين تركيز يودات البوتاسيوم والمصروف, وخطية الطريقة ملائمة للعمل التحليلي.

3-1-5-2- الصحة Accuracy

تعبر الصحة عن مدى التقارب بين القيم الحقيقية والقيم التي تم الحصول عليها من خلال تطبيق هذه المقايسة على العينات المختلفة, ويعبر عنها بالخطأ المطلق والخطأ النسبي.

حيث الخطأ المطلق: هو الفرق بين القيمة المقاسة والقيمة الحقيقية.

الخطأ النسبي: هو الخطأ المطلق مقسوماً على القيمة الحقيقية, معبراً عنها بنسبة مئوية.

و يُوصي المؤتمر الدولي للمواءمة International Conference of Harmonization (ICH) لتحديد صحة الطريقة بتطبيق تسع مقايسات للمادة على الأقل و بثلاثة تراكيز مختلفة, لذا حضرت تسعة محاليل من السلسلة المعيارية بالتراكيز التالية (30-40-50 ppm), ثلاثة محاليل لكل تركيز وذلك بأخذ الحجوم (3-4-5) مل من محلول يودات البوتاسيوم المعياري الأم (1000ppm) ووضع كل منها في بالون معايرة سعة 100مل ومددت بالماء المقطرحتى خط العيار.

أخذ 50 مل من كل بالون و أضيف لها 1مل من محلول حمض الكبريت (2N) و5 مل من محلول يوديد البوتاسيوم (10%), ووضع في الظلام لمدة 10دقائق ثم تمت معايرة المزيج بمحلول تيوسلفات الصوديوم 0.005N بوجود النشا كمشعر حتى زوال اللون.

تم قياس المصروف لكل محلول ثلاث مرات وحسبت القيمة المتوسطة, ثم حسب التركيز العملي ليودات البوتاسيوم في كل مرة بتعويض قيم المصروف في معادلة المستقيم التي تم الحصول عليها من الخط البياني للسلسلة المعيارية وسجلت النتائج في الجدول(9):

الجدول (9) متوسط المصروف (مل) و التراكيز العملية ليودات البوتاسيوم (ppm) في دراسة صحة طريقة مقياس اليود.

التركيز النظري ليودات البوتاسيوم ppm	المصروف 1 (مل)	المصروف 2 (مل)	المصروف 3 (مل)	متوسط المصروف (مل)	التركيز العملي ppm	متوسط التركيز العملي ppm
30	2.8	2.9	2.8	2.83	29.95	29.83
	2.9	2.8	2.8	2.83	29.95	
	2.8	2.8	2.8	2.8	29.59	
40	3.8	3.8	3.7	3.76	39.81	39.93
	3.8	3.8	3.8	3.8	40.16	

	39.81	3.76	3.7	3.8	3.8	
49.56	49.33	4.667	4.7	4.6	4.7	**50**
	49.68	4.7	4.7	4.7	4.7	
	49.68	4.7	4.8	4.7	4.6	

تم حساب عامل الانزياح النسبي لكل من التراكيز الثلاثة كما في الجدول (10):

الجدول (10) متوسط الخطأ النسبي في طريقة مقياس اليود.

الخطأ المطلق	الخطأ النسبي	متوسط الخطأ النسبي
29.83 – 30 = 0.17	(0.17/30)* 100= 0.56%	**0.53%**
39.93 – 40 = 0.066	(0.06/40)*100= 0.16%	
49.56 – 50 = 0.44	(0.44/50)*100= 0.87%	

3.5.1.3. الدقة Precision:

يوصي المؤتمر الدولي للمواءمة لتحديد دقة طريقة تحليلة بإجراء التكرارية والتي تعبر عن مدى تكرارية النتائج التي يتم الحصول عليها عند تطبيق المقايسة على عدد من العينات المتجانسة والمتماثلة, ويعبر عن التكرارية في المفاهيم الرياضية والإحصائية بالانحراف المعياري Standard deviation **SD** والانحراف المعياري النسبي Relative Standard deviation **%RSD.**

حيث الانحراف المعياري هو الجذر التربيعي لمجموع مربعات الانحرافات عن القيمة المتوسطة مقسوماً على عدد العينات.

$$SD=\sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n}}$$

والانحراف المعياري النسبي : هو حاصل قسمة الانحراف المعياري على القيمة المتوسطة مضروباً بالعدد 100.

$$RSD = \frac{s}{x} \cdot 100\%$$

يوصي المؤتمر الدولي للمواءمة لتحديد تكرارية طريقة تحليلة بإجراء مقايسة لست مكررات لذا تم تحضير ستة محاليل من السلسلة المعيارية بنفس التركيز 40ppm بأخذ الحجوم 4 مل من محلول يودات البوتاسيوم المعياري الأم (1000ppm) ووضع كل منها في بالون معايرة سعة 100مل ومددت بالماء المقطرحتى خط المعيار.

أخذ 50 مل من كل بالون و أضيف لها 1مل من محلول حمض الكبريت(2N) و5مل من محلول يوديد البوتاسيوم (10%), ووضع في الظلام لمدة 10دقائق ثم تمت معايرة المزيج بمحلول تيوسلفات الصوديوم 0.005N بوجود النشا كمشعر حتى زوال اللون.

تم حساب المصروف لكل محلول ثلاث مرات وحسبت القيمة المتوسطة, ثم حسب التركيز العملي ليودات البوتاسيوم في كل مرة بتعويض قيم المصروف في معادلة المستقيم التي تم الحصول عليها من الخط البياني للسلسلة العيارية كما في الجدول (11)ومنه حسب الانحراف المعياري **SD** والانحراف المعياري النسبي **RSD%.**

الجدول (11) التراكيز العملية للمحاليل المتماثلة من يودات البوتاسيوم في طريقة مقياس اليود.

المكررات	المصروف1 (مل)	المصروف2 (مل)	المصروف3 (مل)	متوسط المصروف (مل)	التركيز العملي ppm
1	3.8	3.7	3.8	3.76	39.81
2	3.8	3.8	3.8	3.8	40.16
3	3.8	3.8	3.7	3.76	39.81
4	3.8	3.8	3.8	3.8	40.16
5	3.8	3.8	3.8	3.8	40.16
6	3.7	3.8	3.8	3.767	39.81

ثم حسب كل من المتوسط الحسابي ($\bar{Y}$) و الانحراف المعياري (SD) و الانحراف المعياري النسبي (RSD%) :

$\bar{Y}$= 39.99 ppm

SD = 0.193

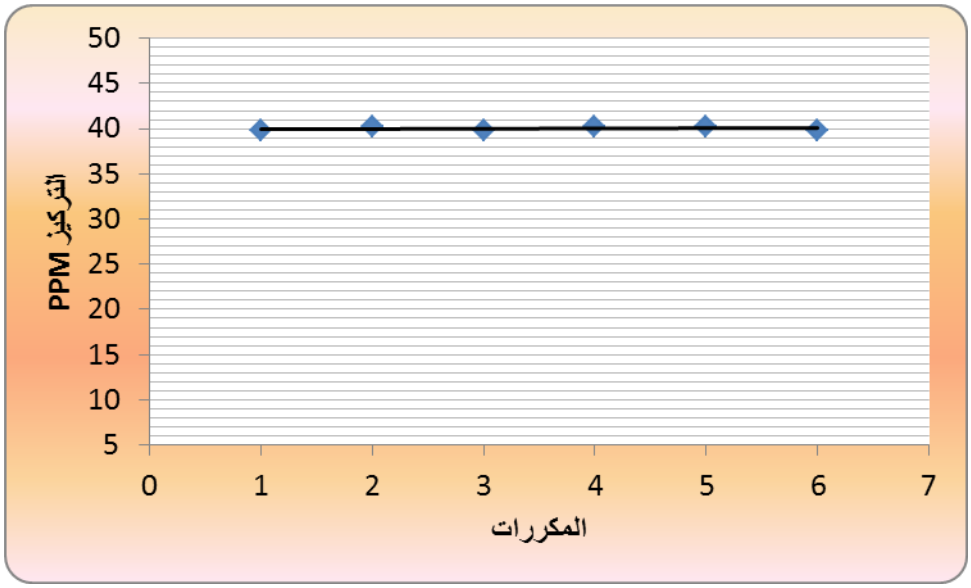
RSD% =0.5 %

$\bar{Y}$ - 2 SD = 39.6

$\bar{Y}$ + 2SD = 39.6

يلاحظ أن جميع القيم تقع بين (29.26 – 40.38) أي بين ($\bar{Y}$+2SD - $\bar{Y}$-2SD) وبالتالي فإن تكرارية الطريقة جيدة ومقبولة.

مثلت العلاقة بين المكررات التي تم تحليلها وبين تركيز يودات البوتاسيوم ppm بيانياً كما في الشكل (9):



الشكل (9) تكرارية طريقة مقياس اليود.

4.5.1.3. حساسية الطريقة: Sensitivity

يتم التعبير عن حساسية الطريقة من خلال :

1-4-5-1-3- حد الكشف (LOD) Limit of detection:

يعرف بأنه أقل كمية يمكن كشفها من المادة المقاسة ولكن لا يمكن بالضرورة تحديدها كمياً.

3-1-5-4-2- حد القياس الكمي Limit of quantitation (LOQ) :

يُعرَّف بأنه الكمية أو التركيز الأقل من المادة المراد تحليلها و التي يمكن قياسها بدقة و صحة مقبولتين.

لتحديد الحساسية حضر محلول معياري أم من يودات البوتاسيوم 1000 ppm بحل 1.68 غ من يودات البوتاسيوم في 1ل من الماء المقطر ثم حضر محلول يودات بوتاسيوم بنت 100 ppm وذلك بأخذ محلول 10مل من المحلول السابق وتمديده حتى 100مل بالماء المقطر.

حضرت تسعة محاليل من يودات البوتاسيوم المعياري بالتراكيز التالية:

6-5-4-3-2-1-0.8-0.6-0.4 ppm ثلاثة محاليل لكل تركيز بأخذ الحجوم

6-5-4-3-2-1-0.8-0.6-0.4 مل من محلول يودات البوتاسيوم المعياري البنت ذي التركيز 100 ppm, ووضع كل منها في بالون معايرة سعة 100مل ومددت بالماء المقطرحتى خط العيار.

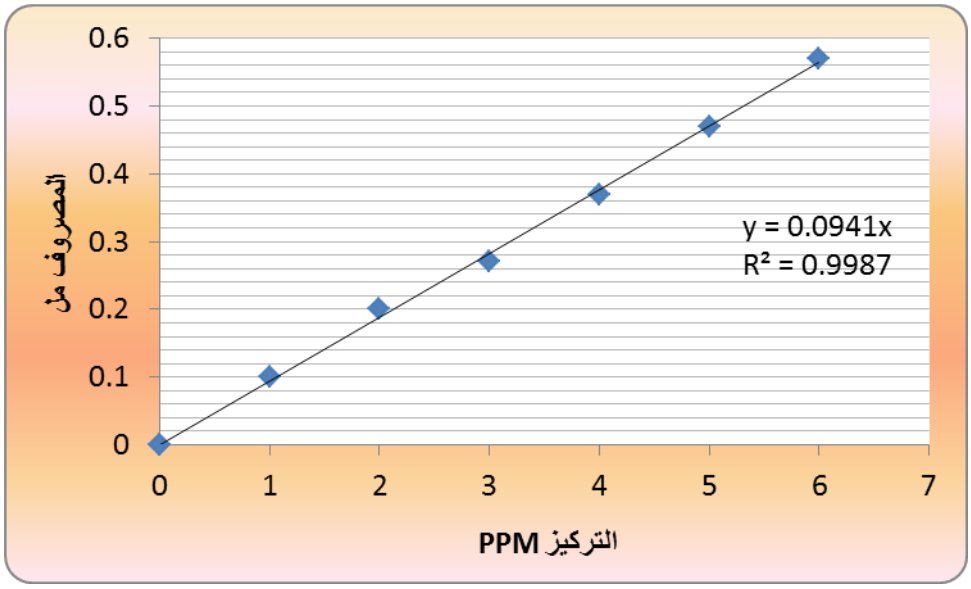
ثم تمت معايرتها بمحلول تيوسلفات الصوديوم 0.005N بوجود النشا كمشعر.

قيس المصروف, وحسبت القيمة المتوسطة وسجلت في الجدول (12):

الجدول (12) قيم حساسية طريقة مقياس اليود.

الحجم (مل)	التركيزppm	المصروف1 (مل)	المصروف2 (مل)	المصروف3 (مل)	متوسط المصروف (مل)
0.4	0.4	-	-	-	-
0.6	0.6	-	-	-	-
0.8	0.8	-	-	-	-
1	1	0.1	0.1	0.1	0.1
2	2	0.2	0.2	0.2	0.2
3	3	0.2	0.3	0.3	0.27
4	4	0.4	0.3	0.4	0.37
5	5	0.4	0.5	0.5	0.47
6	6	0.6	0.6	0.5	0.57

مثلت العلاقة بين التراكيز ومتوسط المصروف بيانياً كما في الشكل(10):



الشكل (10) حساسية طريقة مقياس اليود.

نجد من الشكل البياني أن معادلة المستقيم Y = 0.0939 X حيث Y هي المصروف من تيوسلفات الصوديوم, X هي التركيز من يودات البوتاسيوم , وبلغت R^2 التي تعبر عن الخطية 0.9978.

حسب المصروف النظري المقابل لكل تركيز من التراكيز السابقة من معادلة المستقيم كما في الجدول (13):

الجدول (13) قيم المصروف النظرية ليودات البوتاسيوم في طريقة مقياس اليود.

التركيز ppm	المصروف النظري المحسوب(مل)
0.8	0.075
1	0.094
2	0.188
3	0.282
4	0.376
5	0.469
6	0.563

حسبت قيمة LOD وLOQ من القوانين التالية:

$$SR^2 = \frac{\sum_{i-1}^{n}(y_i - y_{ci})^2}{n-2}$$

$$SR = \sqrt{SR^2}$$

$$LOD = \frac{3.3 * SR}{b}$$

$$LOQ = \frac{10 * SR}{b}$$

حيث:

Y_i: قيمة المصروف العملي الناتج عن المعايرة .

Y_{ci}: قيمة المصروف النظري المحسوب من معادلة المستقيم.

n عدد العينات.

b: ميل الخط المستقيم.

وبتطبيق القوانين السابقة نجد:

LOD = 0.5 ppm

LOQ= 1.5 ppm

وتعد هذه القيم مناسبة لتطبيق طريقة مقياس اليود على عينات ملح الطعام الميودن في دراستنا حيث يتراوح تركيز اليود في هذه العينات 25 – 50 ppm.

2.3. مقايسة يودات البوتاسيوم بطريقة قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية:

1.2.3. مبدأ الطريقة:

تحويل اليودات IO_3^- إلى I_3^- بتفاعلها مع يوديد البوتاسيوم بحضور حمض الفوسفوريك H_3PO_4, ثم تحدد كمية I_3^- بقياسها بجهاز الطيف الضوئي على طول موجتين (288 أو 352) نانومتر.

3-2-2- الأجهزة و الأدوات المستخدمة :

- مقياس الطيف الضوئي SpectropHotometer UV-Vis من نوع HITACHI MODEL U-1800.

- ميزان حساس (Sensitive balance).
- خلايا (كفيت) كوارتز (quartz cuvette).
- ممصات (Pipets).
- حواجل volumetric flasks سعة 10 مل.
- حوجلة سعة 500 مل.

3-2-3-المحاليل اللازمة:

- محلول معياري أولي من يودات البوتاسيوم (10^{-2}مول/ل): يحضر بحل 0.214 غ من يودات البوتاسيوم (من إنتاج شركة Riedel- de Haën) المجففة على حرارة 110°C في الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى 100 بالمحل نفسه.
- محلول معياري نهائي يودات بوتاسيوم 10^{-5} مول/ل: بتمديد المعياري السابق1000مرة.
- محلول كلوريد الصوديوم 10%: بحل 5 غ من كلور الصوديوم (من إنتاج شركة Panreac) في 50 مل.
- محلول معياري يوديد بوتاسيوم 0.2 مول/ل: بحل 3.32غ من يوديد البوتاسيوم (من إنتاج شركة Riedel- de Haën) في 100 مل من الماء المقطر متضمنة 1مل من هدروكسيد الصوديوم 0.1مول/ل.
- حمض الفوسفوريك 85% (1مول/ل): يحضر بحل 11.5 غ من حمض الفوسفوريك (من إنتاج شركة Riedel- de Haën) في 100مل من الماء المقطر.
- محلول شاهد(1): يحضر بمزج 2 مل من محلول كلوريد الصوديوم مع 1مل من حمض الفوسفوريك ويكمل الحجم إلى 10مل بالماء المقطر.
- محلول العينة(1): يحضر بحل 1غ من الملح في 25 مل من الماء المقطر.(تستعمل للتحقق من تجانس المنتج).
- محلول العينة (2): يحضر بحل 100غ من الملح في 500 مل من الماء المقطر.(تستعمل للتحقق من متوسط محتوى اليود في المنتج).
- محلول شاهد(2): يحضر بمزج 4 -7 مل من محلول العينة 1أو2 مع 1مل من حمض الفوسفوريك ويكمل الحجم إلى 10مل بالماء المقطر.

3-2-4- طريقة العمل:

تحضر سلسلة معيارية بتراكيز تتراوح بين (1 - 6) * 10^{-6}مول/ل و ذلك بأخذ الحجوم اللازمة من المحلول النهائي ذي التركيز 1* 10^{-5}مول/ل, يوضع كل منها في حوجلة سعة 10مل ويضاف إليها 1مل من محلول يوديد البوتاسيوم , 2 مل من محلول كلوريد الصوديوم و 1مل من حمض الفوسفوريك. تكمل الحجوم إلى10 مل وتمزج جيداً. ثم يقاس الامتصاص الضوئي للسلسلة باستخدام مقياس الطيف الضوئي على طول موجة 288 نم مقابل الشاهد, ويوضح الجدول رقم (14) طريقة تحضير السلسلة المعيارية:

الجدول (14) تحضير السلسة المعيارية في مقايسة يودات البوتاسيوم بالطريقة الطيفية في مجال UV.

رقم المحلول	1	2	3	4	5	6
يودات بوتاسيوم معياري بنت 10^{-5}*1 مول/ل(مل)	1	2	3	4	5	6
يوديد البوتاسيوم 0.2 مول/ل(مل)	1	1	1	1	1	1
كلوريد الصوديوم10%	2	2	2	2	2	2
حمض الفوسفوريك 1مول/ل	1	1	1	1	1	1
ماء مقطر	كميـــــــــــــة كافيـــة حتى 10 مل					
التركيز المقابل *10^{-6} مول/ل	1	2	3	4	5	6

أما لقياس العينة فيؤخذ (4 -7) مل من محلول العينة 1أو 2, أو 0.2غ من الملح ويضاف لها 1مل من محلول يوديد البوتاسيوم و1مل من حمض الفوسفوريك, يكمل الحجم إلى 10 مل بالماء المقطر, تمزج جيداً ثم يقاس الامتصاص على طول موجة 288 نم مقابل الناصع 2 الحاوي على المحلول الملحي نفسه المراد قياسه.

ويحسب تركيز يودات البوتاسيوم بالـ$\mu g.kg^{-1}$ في الملح من خلال المنحني المعياري أو من العلاقة التالية:

$$C = (1000.\ A.\ W.\ V1.\ V3) / (b.\ \varepsilon.\ V2.\ M)^{(44)}$$

حيث:

C تركيز اليود أو يودات البوتاسيوم مقدرة بالـ$\mu g.kg^{-1}$ من الملح.

A الامتصاص في طول الموجة المرغوبة.

W وزن مول من يودات البوتاسيوم 214غ, أومول من اليود 126.9غ.

b مسار الضوء 1cm.

M وزن عينة الملح البدئية في محلول العينة 1 أو 2 مقدرة بالغرام والتي أكملت إلى الحجم **V1**.

V2 هي الحجم المأخوذ من محلول العينة (4-7) والذي أكمل إلى **V3** = 10مل في الحوجلة.

3-2-5- تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي:

تم اختيار أحد محاليل السلسلة البالون رقم 4 ذو التركيز $4*10^{-6}$مول/ل لإجراء مسح طيفي له في مجال الأشعة فوق البنفسجية (200- 300) نانومترفتبين أن طول موجة الامتصاص الأعظمي هي 288 نانومتر وتوافق طول موجة الامتصاص الأعظمي المذكورة في المراجع .

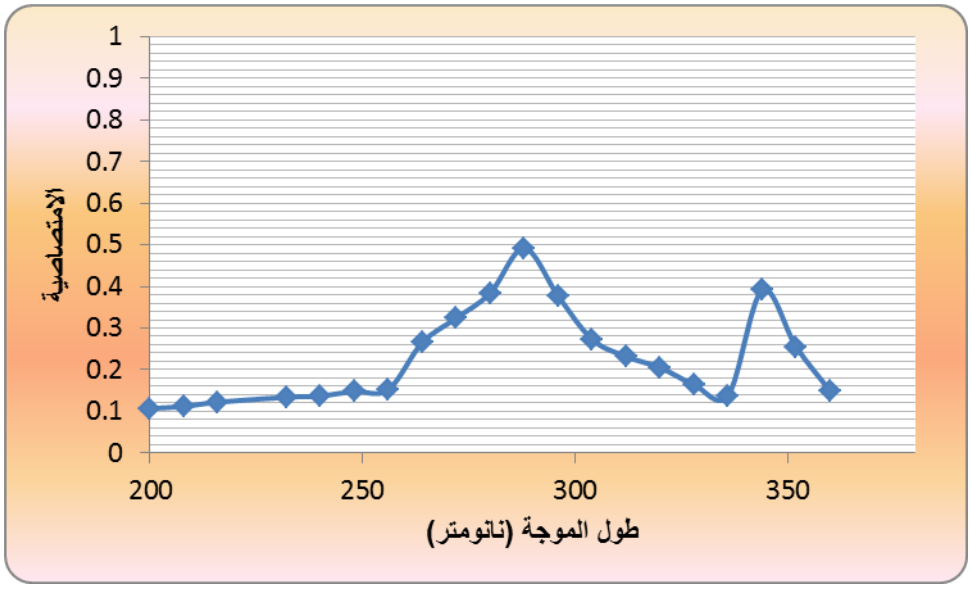
يبين الجدول (15) قيم الامتصاص التي تم الحصول عليها خلال المسح الطيفي:

الجدول(15) تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي لمحلول يودات البوتاسيوم المعياري بالطريقة الطيفية في مجال UV.

طول الموجة (نانومتر)	الامتصاص
200	0.107
208	0.112
216	0.122
232	0.134
240	0.137
248	0.148

0.152	256
0.265	264
0.324	272
0.384	280
0.492	288
0.377	296
0.273	304
0.232	312
0.205	320
0.164	328
0.138	336
0.391	344
0.255	352
0.149	360

ومثلت العلاقة بين أطول الأمواج المختلفة والتركيز بيانياً كما في الشكل (11):



الشكل (11) تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي لمحلول يودات البوتاسيوم المعياري بالطريقة الطيفية في مجال UV.

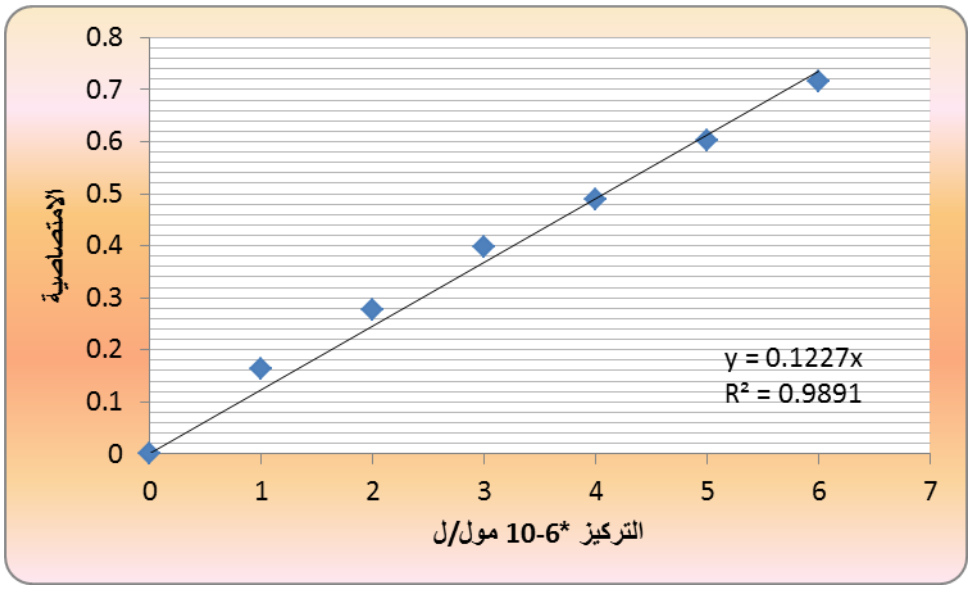
6-2-3 - تحديد معادلة المستقيم:

قيس الامتصاص الضوئية لكل من محاليل السلسلة المعيارية ثلاث مرات عند طول موجة 288 نانومتر ثم حسبت القيمة المتوسطة كما في الجدول (16):

الجدول(16) امتصاص السلسلة المعيارية ليودات البوتاسيوم بالطريقة الطيفية في مجال UV .

التركيز * 10^{-6} مول/ل	الامتصاص 1	الامتصاص2	الامتصاص3	متوسط الامتصاص
0	0	0	0	0
1	0.163	0.165	0.164	0.164
2	0.277	0.278	0.276	0.277
3	0.397	0.396	0.398	0.397
4	0.489	0.488	0.49	0.489
5	0.603	0.602	0.604	0.603
6	0.714	0.716	0.715	0.715

تم تمثيل العلاقة بين تغير التركيز والامتصاص الموافق بيانياً في الشكل (12):



الشكل (12) الخط البياني للسلسلة المعيارية من يودات البوتاسيوم بالطريقة الطيفية في مجال UV.

نلاحظ من الشكل البياني السابق أن معادلة المستقيم Y = 0.1227 X

حيث: Y الامتصاص , X التركيز * 10^{-6}مول/ل

- بلغت قيمة الخطية R^2= 0.9892 .

7.2.3. التحقق من مصدوقية طريقة قياس الطيف الضوئى فى مجال الأشعة فوق البنفسجية:

1.7.2.3. الصحة:

حضرت تسعة محاليل من السلسلة المعيارية بالتراكيز التالية (3-4-5) * 10^{-6}مول/ل, ثلاثة محاليل لكل تركيز, و ذلك بأخذ الحجوم (3-4-5) مل من المحلول الأم ليودات البوتاسيوم ذي التركيز 1* 10^{-5}مول/ل, يوضع كل منها في حوجلة سعة 10مل ويضاف إليها 1مل من محلول يوديد البوتاسيوم , 2 مل من محلول كلوريد الصوديوم و 1مل من حمض الفوسفوريك. تكمل الحجوم إلى10 مل وتمزج جيداً.

قرأ الامتصاص لكل محلول ثلاث مرات عند طول موجة 288 نانومترثم حسبت القيمة المتوسطة.

حسب التركيز العملي ليودات البوتاسيوم في كل مرة بتعويض قيم الامتصاص في معادلة المستقيم التي تم الحصول عليها من منحني السلسلة المعيارية وسجلت النتائج في الجدول (17):

الجدول (17) متوسط الامتصاص والتركيز العملي ليودات البوتاسيوم للمحاليل المختلفة بالطريقة الطيفية في مجال UV.

التركيز النظري ليودات البوتاسيوم 10^{-} * ^{6}مول/ل	الامتصاص 1	الامتصاص 2	الامتصاص 3	متوسط الامتصاص	التركيز العملي 10^{-} * ^{6}مول/ل	متوسط التركيز العملي * 10^{-} ^{6}مول/ل
(3)	0.396	0.395	0.394	0.395	3.21	3.19
	0.394	0.396	0.396	0.39	3.22	
	0.363	0.394	0.395	0.38	3.12	
(4)	0.489	0.487	0.488	0.48	3.97	3.97
	0.49	0.489	0.488	0.48	3.98	
	0.488	0.489	0.487	0.488	3.97	
(5)	0.603	0.605	0.604	0.604	4.92	4.91
	0.603	0.603	0.604	0.60	4.91	
	0.604	0.603	0.603	0.603	4.911	

تم حساب الخطأ المطلق والخطأ النسبي كما في الجدول (18):

الجدول(18) متوسط الخطأ النسبي في الطريقة الطيفية لمعايرة يودات البوتاسيوم في مجال UV.

الخطأ المطلق	الخطأ النسبي	متوسط الخطأ النسبي
3.19 – 3 = 0.19	(0.19/3) * 100 = 6.3%	**1.4%**
3.97 – 4 = 0.02	(0.02/4) * 100 = 0.5%	
4.91 – 5 = 0.08	(0.08/5) * 100 = 1.6%	

يُلاحظ من خلال نتائج الانزياح النسبي أن الطريقة تتمتع بصحة جيدة.

2.7.2.3.الدقة Precision:

حضرت ستة محاليل من السلسلة المعيارية ليودات البوتاسيوم بنفس التركيز 5* 10^{-6} مول/ل بأخذ الحجوم 4 مل من محلول يودات البوتاسيوم المعياري الأم 5 مل من المحلول الأم ليودات البوتاسيوم ذي التركيز 1* 10^{-5}مول/ل, يضاف إليها 1مل من محلول يوديد البوتاسيوم , 2 مل من محلول كلوريد الصوديوم و 1مل من حمض الفوسفوريك ثم تكمل إلى10 مل بالماء المقطر .

قرأ الامتصاص لكل محلول ثلاث مرات عند طول موجة 288 نانومترثم حسبت القيمة المتوسطة.

حسب التركيز العملي ليودات البوتاسيوم في كل مرة بتعويض قيم الامتصاص في معادلة المستقيم التي تم الحصول عليها من الخط البياني للسلسلة المعيارية كما في الجدول (19) ومنه حسب الانحراف المعياري **SD** والانحراف المعياري النسبي **RSD%.**

الجدول (19) التراكيز العملية للمحاليل المتماثلة من يودات البوتاسيوم بالطريقة الطيفية في مجال UV.

المكررات	الامتصاص1	الامتصاص2	الامتصاص3	متوسط الامتصاص	التركيز العملي * 10^{-6}مول/ل
1	0.624	0.623	0.622	0.62	5.07
2	0.623	0.622	0.624	0.62	5.07
3	0.619	0.618	0.62	0.619	5.04
4	0.62	0.621	0.618	0.61	5.05
5	0.618	0.617	0.619	0.61	5.03
6	0.617	0.618	0.619	0.61	5.037

حسب كل من المتوسط الحسابي ($\bar{Y}$) و الانحراف المعياري (SD) و الانحراف المعياري النسبي (RSD%) :

$$\bar{Y}= 5.05 *10^{-6} \text{ mol/l}$$

SD = 0.0189

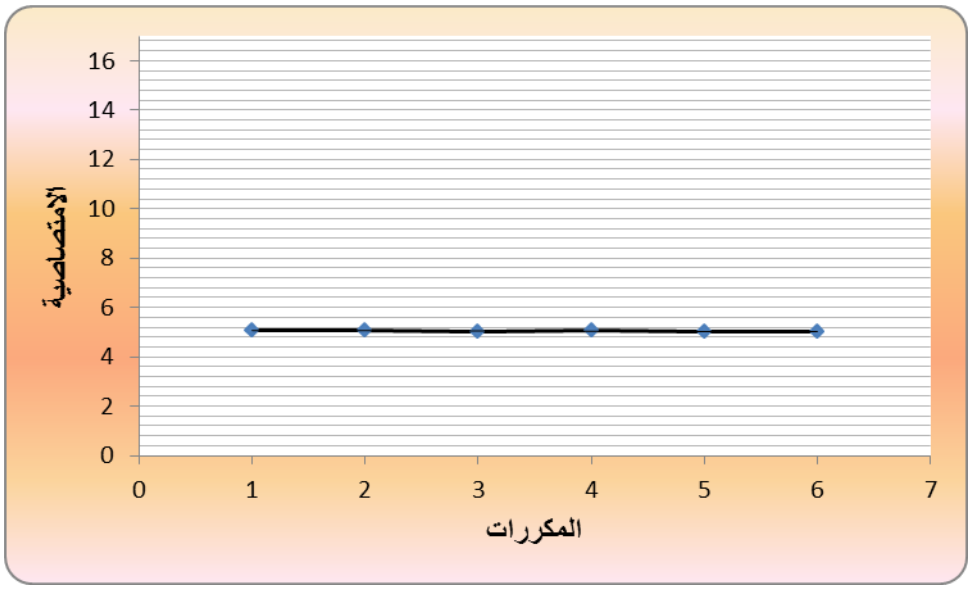
RSD% =0.4 %

$$\bar{Y} - 2\,SD = 5.01 * 10^{-6}\ mol/l$$

$$\bar{Y} + 2SD = 5.09 * 10^{-6}\ mol/l$$

نلاحظ أن جميع القيم تقع بين (5.01 –5.09)*10^{-6} مول/ل أي بين ($\bar{Y}$+2SD - $\bar{Y}$-2SD) وبالتالي فإن تكرارية الطريقة جيدة ومقبولة.

مثلت العلاقة بين المكررات التي تم تحليلها وبين تركيز يودات البوتاسيوم بيانياً كما في الشكل (13):



الشكل (13) تكرارية الطريقة الطيفية لمعايرة يودات البوتاسيوم في مجال UV.

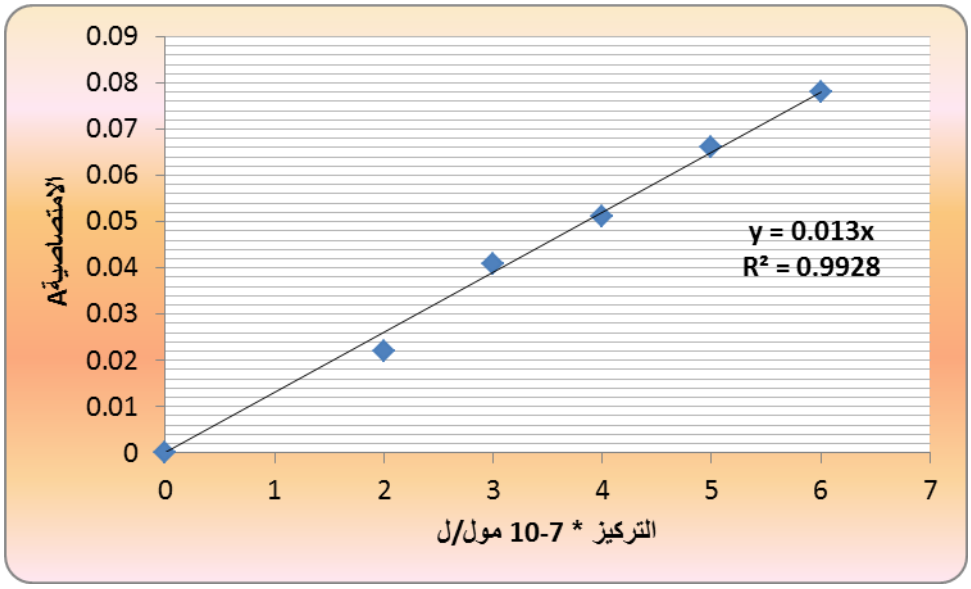
3-7-2-3- حساسية الطريقة:

حضر محلول معياري بنت من يودات البوتاسيوم $1*10^{-6}$ مول/ل بتمديد محلول يودات البوتاسيوم المعياري $1*10^{-5}$ مول/ل وذلك بأخذ محلول 1مل من المحلول السابق وتمديده حتى 10مل بالماء المقطر, ثم حضرت سلسلة معيارية من يودات البوتاسيوم العياري $1*10^{-6}$ مول/ل بالتراكيز التالية: (1-2-3-4-5-6)*10^{-7} مول/ل بأخذ الحجوم (6-5-4-3-2-1) مل من محلول يودات البوتاسيوم المعياري البنت ذي التركيز $1*10^{-6}$ مول/ل , أضيف إليها 1مل من محلول يوديد البوتاسيوم , 2 مل من محلول كلوريد الصوديوم و 1مل من حمض الفوسفوريك. و أكملت الحجوم إلى 10 مل, ثم قيس الامتصاص الضوئي للسلسلة على طول موجة 288 نم لكل محلول ثلاث مرات ثم حسبت القيمة المتوسطة وسجلت النتائج في الجدول التالي:

الجدول (20) قيم حساسية الطريقة الطيفية لمعايرة يودات البوتاسيوم في مجال UV.

الحجم (مل)	التركيز * 10^{-7} (مول/ل)	الامتصاص1	الامتصاص2	الامتصاص3	متوسط الامتصاص
1	1	-	-	-	-
2	2	0.014	0.028	0.026	0.022
3	3	0.037	0.046	0.039	0.041
4	4	0.063	0.048	0.043	0.051
5	5	0.055	0.078	0.067	0.066
6	6	0.089	0.069	0.076	0.078

مثلت العلاقة بين تراكيز السلسلة المعيارية ومتوسط الامتصاص بيانياً في الشكل (14):



الشكل (14) حساسية الطريقة الطيفية لمعايرة يودات البوتاسيوم في مجال UV.

نستنتج من الشكل السابق أن معادلة المستقيم **Y = 0.013 X**

حيث Y الامتصاص الضوئية.

X التركيز (مول/ل)

أما R^2 فقد بلغت قيمتها 0.9928.

حسب الامتصاص النظرية المقابلة لكل تركيز من التراكيز السابقة في الجدول(21):

الجدول (21) قيم الامتصاص النظرية للطريقة الطيفية لمعايرة يودات البوتاسيوم في مجال UV.

التركيز * 10^{-7}مول/ل	قيم الامتصاص النظرية
1	0.013
2	0.026
3	0.039
4	0.052

حسبت قيمة كل من LOD و LOQ فكانت:

$$\mathbf{LOD = 0.82 * 10^{-7}\ mol/l = 0.017\ ppm}$$

$$\mathbf{LOQ = 2.5 * 10^{-7}\ mol/l = 0.05ppm}$$

وتعد هذه القيم مناسبة لتطبيق طريقة مقياس اليود على عينات ملح الطعام الميودن في دراستنا حيث يتراوح تركيز اليود في هذه العينات 25 – 50 ppm.

3-3.مقارنة الطرائق التحليلية المتبعة في مقايسة يودات البوتاسيوم واختيار الطريقة الأمثل:

أجريت مقارنة للطرائق التحليلية السابقة ويبين الجدول (22) نتائج المقارنة:

الجدول (22) مقارنة الطرائق التحليلية لمقايسة يودات البوتاسيوم .

	طريقة مقياس اليود	**طريقة مقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية**
متوسط الخطأ النسبي %	0.53 %	1.4%
RSD%	0.5%	0.4%
LOD	0.5ppm	0.017ppm
LOQ	1.5ppm	0.05ppm

وكما يبين الجدول (22) فإن:

◄**صحة الطريقة** : والتي تتمثل بالخطأ المطلق والخطأ النسبي وقد بينت النتائج أن طريقة مقياس اليود ذات خطأ نسبي أقل من طريقة مقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية , أي أنها تتمتع بصحة أكبر.

◄**دقة الطريقة:** والتي تتمثل بالتكرارية والانحراف المعياري النسبي المئوي %RSD , حيث كانت قيمة %RSD في الطريقتين متقاربة .

◄ **حساسية الطريقة** :والتي تتمثل بقيم كل من LOD وLOQ ونجد أن الطريقة الطيفية في مجال الأشعة فوق البنفسجية تتمتع بحساسية أكبر من الطريقة الحجمية .

ونستنتج مما سبق:

● طريقة مقياس اليود: ذات تكرارية وحساسية جيدة و تتمتع بسهولة الإجراءات وتوفر التجهيزات اللازمة لها في جميع المخابر و ثباتية محاليلها لفترة زمنية جيدة بالإضافة إلى السرعة في العمل وتوفير الوقت والكلفة الاقتصادية وهي الطريقة المعتمدة من قبل منظمة الصحة العالمية خلال مستويات مختلفة من عملية إنتاج وتوزيع الملح الميودن.

● طريقة مقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية: تتمتع هذه الطريقة أيضاً بصحة و تكرارية جيدة إلا أنها تحتاج وقتاً أطول من طريقة مقياس اليود على الرغم من أنها قليلة التكلفة وتتوفر تجهيزاتها في أغلب المخابر.

من المقارنة السابقة تم الاعتماد على طريقة مقايسة يودات البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود لما تتمتع به من صحة وتكرارية وحساسية وسرعة الأداء مقارنة مع الطريقة الأخرى.

4. دراسة مقارنة للطرائق التحليلية المتبعة لمقايسة يوديد البوتاسيوم في ملح الطعام:

1.4. مقايسة يوديد البوتاسيوم بالطريقة الحجمية (طريقة أندرو):

1.1.4. مبدأ الطريقة:

تقوم اليودات بدور مؤكسد أقوى من اليود ويتوقف التفاعل بين يودات البوتاسيوم والعوامل المرجعة كاليوديد أو أوكسيد الزرنيخي في محاليل متوسطة الحموضة عند مرحلة إرجاع اليودات إلى يود, أما في محاليل بتركيز عال من حمض كلور الماء فإن اليودات ترجع إلى كلور اليود.

$$IO_3^- + {}_6H^+ {}_2I^- \rightarrow {}_3I^+ + {}_3H_2O$$

2.1.4. الأجهزة و الأدوات المستخدمة :

- ميزان حساس.
- دورق معاير Volumetric flask.
- ستالة instillator.

3.1.4. المحاليل اللازمة :

- محلول معياري من يوديد البوتاسيوم1000 ppm (Riedel- de Haën).
- محلول يودات البوتاسيوم 0.05 مول/ل (Riedel- de Haën): يحضر بحل 10.7غ من يودات البوتاسيوم المعياري في 1ل من الماء المقطر.
- حمض كلور الماء المركز (Panereac).
- كلوروفورم (Panereac).

4.1.4. طريقة العمل :

بعد مجانسة عينات الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم, يؤخذ 10g من عينة الملح الميودن ويحل في 20ml من الماء المقطر,ثم يضاف لها 20ml من حمض كلور الماء المركز ويبرد ثم تعاير بمحلول يودات البوتاسيوم 0.005M حتى يتغير اللون من الأحمر إلى الأصفر, يضاف عندها 3ml كلورفورم وتكمل المعايرة مع المزج بشدة حتى يتلاشى آخر أثر للون البنفسجي لطبقة الكلورفورم.

كل 1مل من يودات البوتاسيوم 0.05M تكافئ 0.0166g من يوديد البوتاسيوم

5.1.4. التحقق من مصدوقية طريقة أندرو:

1.5.1.4. الخطية :

لتحديد الخطية حضر محلول معياري أم من يوديد البوتاسيوم 1000 ppm بحل 1.31 غ من يوديد البوتاسيوم في 1ل من الماء المقطر, ثم حضرت ستة محاليل عيارية من يوديد البوتاسيوم بالتراكيز التالية: (10-20-30-40-50-60)ppm, ثلاثة محاليل لكل تركيز بأخذ الحجوم التالية (1-2-3-4-5-6) مل من المحلول المعياري الأم ليوديد البوتاسيوم ووضع كل منها في بالون معايرة سعة 100مل ومددت بالماء المقطر حتى خط المعيار .

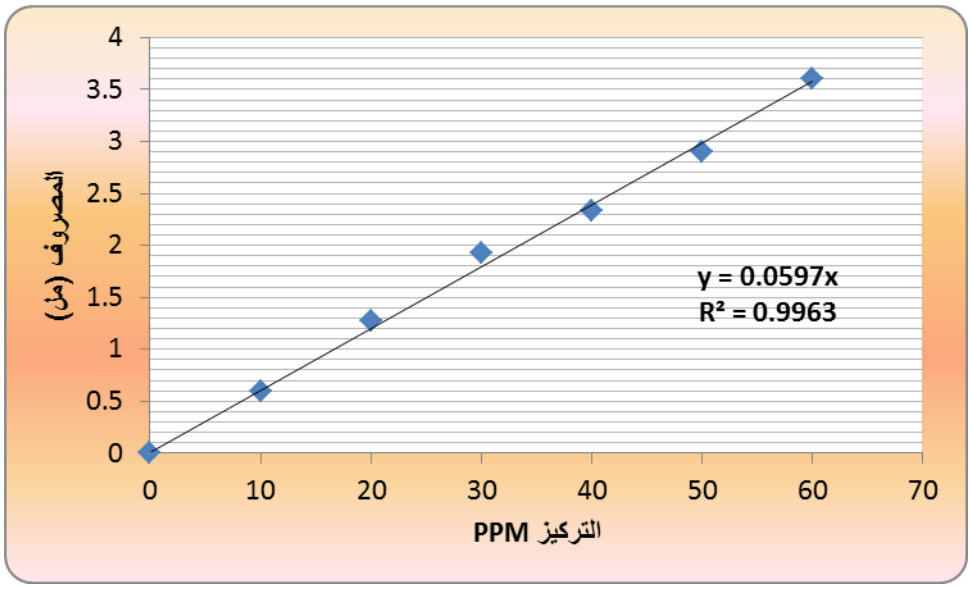
أخذ 20مل من كل بالون ثم أضيف لها 20 مل من حمض كلور الماء المركز , تم تبريده ثم معايرته بمحلول يودات البوتاسيوم 0.005M حتى يتغير اللون من الأحمر إلى الأصفر, أضيف عندها 3 مل كلورفورم وأكملت المعايرة مع المزج بشدة حتى تلاشى آخر أثر للون البنفسجي لطبقة الكلورفورم .

تم قياس المصروف لكل من المحاليل الستة المحضرة ثلاث مرات , حسبت القيمة المتوسطة وسجلت النتائج في الجدول التالي:

الجدول (23) تغير المصروف بتغير تركيز يوديد البوتاسيوم لدراسة خطية طريقة أندرو.

التركيزppm	المصروف 1(مل)	المصروف 2(مل)	المصروف 3(مل)	متوسط المصروف(مل)
10	0.6	0.7	0.5	0.6
20	1.2	1.3	1.3	1.27
30	1.9	2	1.9	1.93
40	2.4	2.3	2.3	2.33
50	2.9	2.9	2.9	2.9
60	3.6	3.5	3.7	3.6

تم تمثيل العلاقة بين متوسط التراكيز والمصروف من يودات البوتاسيوم بيانياً لتحديد معادلة المستقيم في الشكل (15):



الشكل (15) الخط البياني للسلسلة المعيارية من يوديد البوتاسيوم في طريقة أندرو.

من الخط البياني نجد أن معادلة المستقيم Y = 0.059 X حيث Y المصروف من يودات البوتاسيوم (مل), X تركيز يوديد البوتاسيوم ppm, أما الخطية فقد بلغت قيمتها 0.996 وبالتالي فإن الطريقة تتمتع بخطية ملائمة للعمل التحليلي.

2.5.1.4. الصحة Accuracy:

لتحديد صحة الطريقة تطبق تسع مقايسات للمادة على الأقل و بثلاثة تراكيز مختلفة, لذا أجريت المعايرة على سلسلة معيارية من يوديد البوتاسيوم بالتراكيز التالية : (20-30-40)ppm ثلاثة محاليل لكل تركيز بأخذ الحجوم (2-3-4) مل وتمديدها إلى 100 مل بالماء المقطر.

أخذ 20 مل من كل بالون ثم أضيف لها 20 مل من حمض كلور الماء المركز , تم تبريده ثم معايرته بمحلول يودات البوتاسيوم 0.05M

قيس المصروف لكل محلول ثلاث مرات ثم حسبت القيمة المتوسطة.

حسب التركيز العملي ليوديد البوتاسيوم في كل مرة بتعويض قيم المصروف في معادلة المستقيم التي تم الحصول عليها من منحني السلسلة المعيارية وسجلت النتائج في الجدول (24):

الجدول (24) متوسط المصروف والتراكيز العملية للمحاليل المختلفة من يوديد البوتاسيوم في طريقة أندرو.

التركيز النظري ليوديد البوتاسيوم ppm	المصروف 1 (مل)	المصروف 2 (مل)	المصروف 3 (مل)	متوسط المصروف (مل)	التركيز العملي ppm	متوسط التركيز العملي ppm
20	1.2	1.2	1.2	1.2	19.92	20.28
	1.2	1.2	1.3	1.23	20.418	
	1.2	1.3	1.2	1.23	20.418	
30	1.7	1.8	1.8	1.76	29.216	29.7
	1.9	1.8	1.7	1.8	29.88	
	1.8	1.7	1.9	1.8	29.88	
40	2.4	2.4	2.4	2.4	39.84	39.08
	2.3	2.3	2.3	2.3	38.18	
	2.4	2.4	2.4	2.4	39.84	

تم حساب الخطأ المطلق والخطأ النسبي كما في الجدول (25):

الجدول(25) متوسط الخطأ النسبي في طريقة أندرو

الخطأ المطلق	الخطأ النسبي	متوسط الخطأ النسبي
20.28 – 20 = 0.28	(0.28/20)* 100= 1.4%	**1.4%**
29.77 – 30 = 0.23	(0.23/30)*100= 0.76%	
39.08 – 40 = 0.92	(0.92/40)*100= 2.3%	

يُلاحظ من خلال نتائج الانزياح النسبي أن الطريقة تتمتع بصحة جيدة.

3.5.1.4. الدقة Precision:

حضرت ستة محاليل من السلسلة المعيارية ليوديد البوتاسيوم بنفس التركيز 30 ppm بأخذ 3 مل من المحلول المعياري الأم 1000 ppm وتمديدها بالماء المقطر حتى 100مل.

وتمت مقايستها كالسابق بيودات البوتاسيوم 0.05M , حسب المصروف لكل محلول ثلاث مرات ثم قيست القيمة المتوسطة .

حسب التركيز العملي ليوديد البوتاسيوم في كل مرة بالتعويض في معادلة المستقيم التي حصلنا عليها , كما في الجدول(26) :

الجدول (26) متوسط المصروف والتراكيز العملية للمحاليل المتماثلة من يوديد البوتاسيوم في طريقة أندرو.

المكررات	المصروف1 (مل)	المصروف2 (مل)	المصروف3 (مل)	متوسط المصروف (مل)	اتركيز العملي ppm
1	1.8	1.8	1.8	1.8	30.15
2	1.8	1.8	1.7	1.76	29.59
3	1.7	1.8	1.8	1.76	29.59
4	1.8	1.8	1.8	1.8	30.15
5	1.8	1.8	1.8	1.8	30.15
6	1.8	1.7	1.8	1.767	29.59

ثم حسب كل من المتوسط الحسابي ($\bar{Y}$) و الانحراف المعياري (SD) و الانحراف المعياري النسبي (RSD%) :

$$\bar{Y} = 29{,}87 \text{ ppm}$$

$$\mathbf{SD = 0.306}$$

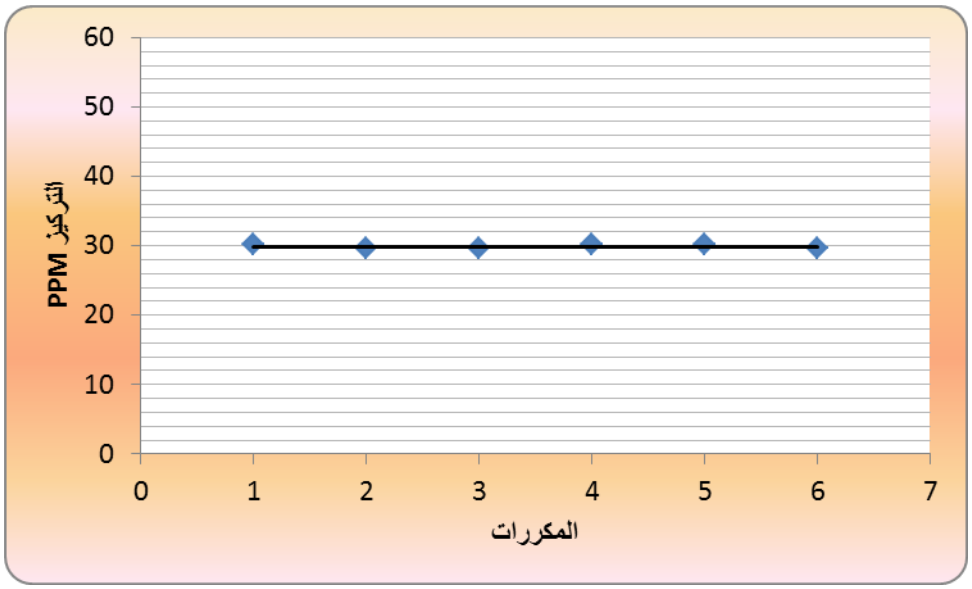
$$\mathbf{RSD\% = 1.03\ \%}$$

$$\bar{Y} - 2\,SD = 29.26$$

$$\bar{Y} + 2SD = 30.48$$

نلاحظ أن جميع القيم تقع بين (29.26 – 30.48) أي بين ($\bar{Y}$-2SD - $\bar{Y}$+2SD) وبالتالي فإن تكرارية الطريقة جيدة ومقبولة.

مثلت العلاقة بين المكررات التي تم تحليلها وبين تركيز يوديدالبوتاسيوم بيانياً في الشكل (16):



الشكل (16) تكرارية طريقة أندرو.

4.5.1.4. حساسية الطريقة :

حضر محلول معياري أم من يوديد البوتاسيوم 1000 ppm بحل 1.31 غ من يوديد البوتاسيوم في 1ل من الماء المقطر ثم حضر محلول يوديد بوتاسيوم بنت 100 ppm وذلك بأخذ محلول 10مل من المحلول السابق وتمديده حتى 100مل بالماء المقطر.

ثم حضرت سلسلة معيارية بتراكيز منخفضة (6-5-4-3-2-1-0.8-0.6-0.4) ppm ثلاثة محاليل لكل تركيز بأخذ الحجوم(6-5-4-3-2-1-0.8-0.6-0.4) مل من محلول يوديد البوتاسيوم المعياري البنت ذي التركيز 100 ppm, ووضع كل منها في بالون معايرة سعة 100مل ومددت بالماء المقطرحتى خط العيار.

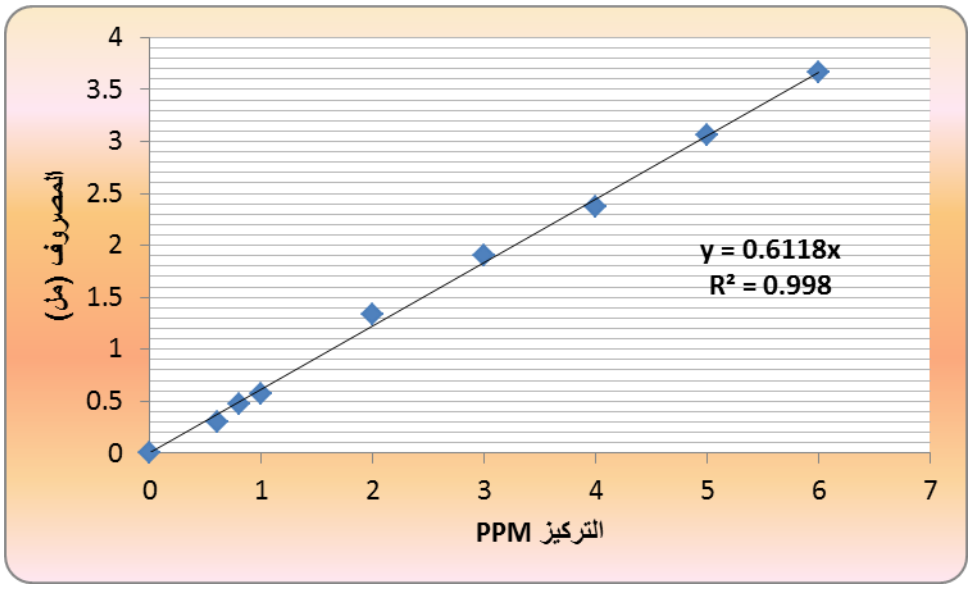
كما تم تمديد محلول اليودات المعاير 10مرات عن الطريقة الأم أي 0.005M.

قيس المصروف, وحسبت القيمة المتوسطة وسجلت في الجدول (27):

الجدول (27) قيم حساسية طريقة أندرو.

الحجم (مل)	التركيزppm	المصروف1 (مل)	المصروف2 (مل)	المصروف3 (مل)	متوسط المصروف(مل)
0.4	0.4	-	-	-	-
0.6	0.6	0.2	0.3	0.4	0.3
0.8	0.8	0.5	0.5	0.4	0.47
1	1	0.5	0.6	0.6	0.57
2	2	1.3	1.4	1.3	1.33
3	3	1.9	1.9	1.9	1.9
4	4	2.4	2.3	2.4	2.37
5	5	3.2	3	3	3.06
6	6	3.7	3.7	3.6	3.67

مثلت العلاقة بين التراكيز ومتوسط المصروف بيانياً كما في الشكل(17):



الشكل (17) حساسية طريقة أندرو.

نجد من الشكل البياني أن معادلة المستقيم **Y = 06118 X** حيث Y هي المصروف من يودات البوتاسيوم, X هي التركيز من يوديد البوتاسيوم , وبلغت R^2 التي تعبر عن الخطية 0.998.

حسب من معادلة المستقيم السابقة المصروف النظري المقابل لكل تركيز من التراكيز السابقة:

الجدول(28) قيم التراكيز النظرية ليوديد البوتاسيوم في طريقة أندرو.

التركيز ppm	المصروف النظري المحسوب
0.4	0.24
0.6	0.36
0.8	0.48
1	0.61
2	1.22
3	1.83
4	2.44
5	3.05
6	3.67

حسبت قيمة كل من LOD و LOQ كما ورد في الفقرة (3-1-5-4-2) فكانت:

LOD = 0.6 ppm

LOQ= 1.9 ppm

2.4. مقايسة يوديد البوتاسيوم بطريقة مقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة المرئية وضبطها:

1.2.4. مبدأ الطريقة:

تعتمد على أكسدة شوارد اليوديد إلى كلور اليود ICl_2^- بحضور شوارد اليودات والكلور في وسط حمضي, حيث يزيل ICl_2^- المتشكل لون صباغ حمرة المتيل ويقاس تناقص شدة اللون لحمرة المتيل على طول موجة 520نم.

2.2.4. الأجهزة و الأدوات المستخدمة :

- مقياس الطيف الضوئي SpectropHotometer UV-Vis من نوع HITACHI MODEL U-1800.

- ميزان حساس (Sensitive balance).
- خلايا (كفيت) (cuvette).
- ممصات (Pipets).
- حواجل volumetric flasks سعة 10 مل.
- حوجلة سعة 1000 مل.

4-2-3- المحاليل اللازمة :

- محلول معياري من يوديد البوتاسيوم (1000ppm) : يحضر بحل 0.1307g من يوديد البوتاسيوم في 100مل من الماء المقطر, ثم يحضر محلول معياري ممدد من المحلول السابق بتركيز 1µg/ml.
- محلول معياري من يودات البوتاسيوم (1000ppm):يحضر بحل 0.168 g من يودات البوتاسيوم في 100مل من الماء المقطر, ثم يحضر محلول معياري ممدد من المحلول السابق بتركيز 69µ/ml .

حيث 1ppp= 1 mg/L

1000 ppm = 1 g/L

إذاً يجب أن يحل 1g في ليتر

بالنسبة ليوديد البوتاسيوم :

كل 166g من يوديد البوتاسيوم تحوي 127g يود

إذاً Xg من يوديد بوتاسيوم تحوي 1g يود

X= 166/127= 1.31g(KI)

تحل في 1L

بالنسبة ليودات البوتاسيوم

كل 214g من يودات البوتاسيوم تحوي 127g يود

إذاً Xg من يودات بوتاسيوم تحوي 1g يود

X= 214/127= 1.68g(KIO_3)

تحل في 1L

- محلول يودات البوتاسيوم 0.04%: يحضر بحل 0.04 g من يودات البوتاسيوم في 100مل من الماء المقطر.

●كلوريد الصوديوم 22%: يحضر بحل g 22 من كلوريد الصوديوم في 100مل من الماء المقطر.

●حمض الكبريت 6M: يحضر بإضافة 166.7مل من حمض الكبريت المركز (كثافته 1.84) إلى 200 مل من الماء المقطر, يبرد ثم يمدد إلى 500 مل بالماء المقطر.

●حمرة المتيل 0.003%: يحضر بحل 0.1g من حمرة المتيل في 1مل من هدروكسيد الصوديوم4.5N ثم يمدد إلى 100مل بالماء المقطر. يؤخذ 10مل من هذا المحلول وتمدد إلى 100 مل بالماء المقطر بعد تحميضها بإضافة 0.5 مل من حمض الكبريت 6M.

يمدد 30 مل من المحلول السابق إلى 100مل بالماء المقطر للحصول على محلول حمرة المتيل بتركيز 0.003%.

4-2-4- طريقة العمل:

تحضر سلسلة معيارية بحجم 10 مل بتراكيزتتراوح بين ppm(3.5- 0) يوديدعلى الشكل التالي:

الجدول (29) تحضير السلسلة العيارية ليوديد البوتاسيوم في الطريقة اللونية.

المادة	الأنبوب1	الأنبوب2	الأنبوب3	الأنبوب4	الأنبوب5	الأنبوب6
يوديد K	1ml	1.5ml	2ml	2ml	3ml	3.5ml
يوداتK	2ml	2ml	2ml	2ml	2ml	2ml
NaCl22%	1ml	1ml	1ml	1ml	1ml	1ml
$H_2SO_4$6M	1ml	1ml	1ml	1ml	1ml	1ml
انتظار لمدة 10دقائق.						
حمرة المتيل	1ml	1ml	1ml	1ml	1ml	1ml
ماء مقطر	4ml	3.5ml	3ml	2.5ml	2ml	1.5ml

4-2-5- تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي:

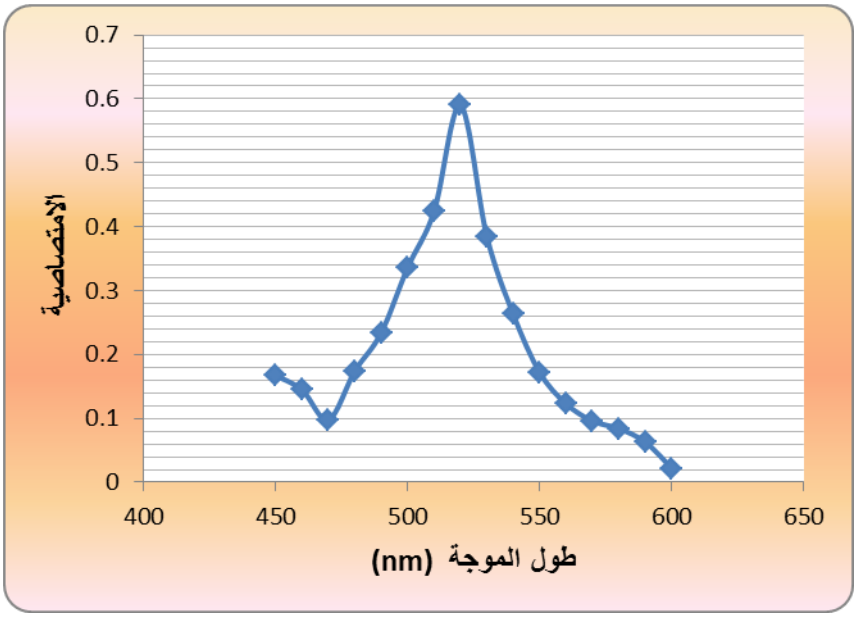
تم اختيار أحد محاليل السلسلة البالون رقم 5 ذو التركيز 3ppm لإجراء مسح طيفي له في مجال الأشعة المرئية 450-600 نانومتر فتبين أن طول موجة الامتصاص الأعظمي هي 520 نانومتر وتوافق طول موجة الامتصاص الأعظمي المذكورة في المراجع .

يبين الجدول (30) قيم الامتصاص التي تم الحصول عليها خلال المسح الطيفي:

الجدول(30) تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي لمحلول يوديد البوتاسيوم المعياري في الطريقة اللونية.

طول الموجة (نانومتر)	الامتصاص
450	0.167
460	0.145
470	0.098
480	0.174
490	0.234
500	0.336
510	0.434
520	0.59
530	0.385
540	0.263
550	0.172
560	0.123
570	0.096
580	0.084
590	0.063
600	0.022

ومثلت العلاقة بين أطول الأمواج المختلفة والتركيز بيانياً كما في الشكل (18):



الشكل (18) تحديد طول موجة الامتصاص الأعظمي لمحلول يوديد البوتاسيوم المعياري في الطريقة اللونية.

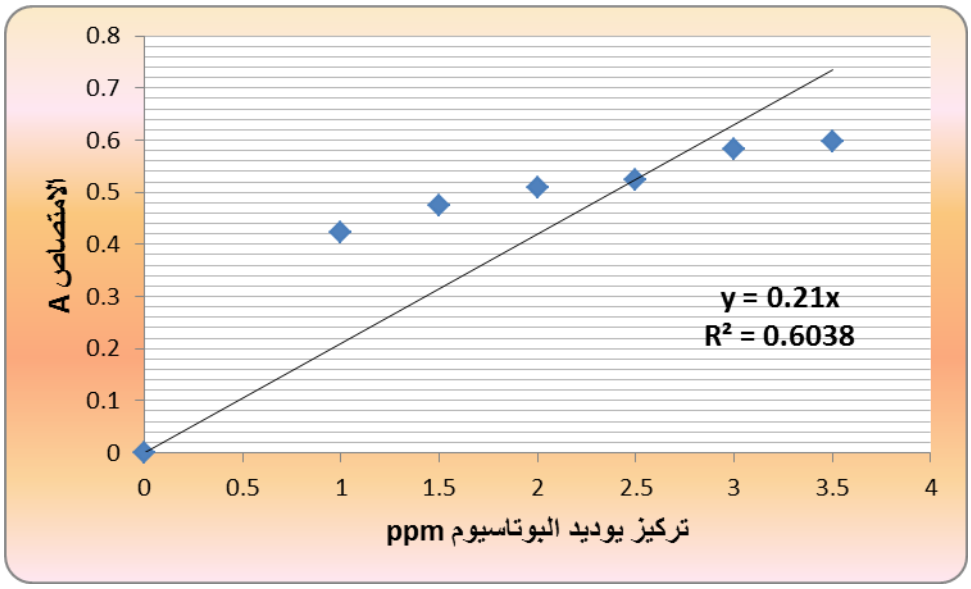
4-2-6- تحديد معادلة المستقيم:

قيس الامتصاص الضوئية لكل من محاليل السلسلة المعيارية ثلاث مرات عند طول موجة 520 نانومتر ثم حسبت القيمة المتوسطة كما في الجدول (31):

الجدول (31) امتصاص السلسلة المعيارية ليوديد البوتاسيوم في الطريقة اللونية.

التركيز ppm	الامتصاص 1	الامتصاص2	الامتصاص3	متوسط الامتصاص
1	0.422	0.415	0.43	0.422
1.5	0.464	0.468	0.49	0.474
2	0.517	0.511	0.503	0.510
2.5	0.525	0.514	0.531	0.523
3	0.578	0.59	0.578	0.582
3.5	0.588	0.61	0.593	0.597

تم تمثيل العلاقة بين تغير التركيز والامتصاص الموافق بيانياً كما في الشكل (19):



الشكل (19) الخط البياني للسلسلة المعيارية من يوديد البوتاسيوم في الطريقة اللونية .

نلاحظ من الشكل البياني السابق أن معادلة المستقيم **Y = 0.21 X**

حيث: Y الامتصاص

X التركيز ppm

بلغت قيمة R^2= 0.6038 و بالتالي الطريقة لا تتمتع بخطية جيدة.

3.4. مقايسة يوديد البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود غير المباشر :

1.3.4. مبدأ الطريقة:

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على مقياس اليود بطريقة غير مباشرة بأكسدة شوارد اليوديد I^- إلى يودات IO_3^-, ثم إرجاعها إلى اليود الحر I_2 الذي يحدد تركيزه بمعايرته بمحلول تيوسلفات الصوديوم بوجود النشا كمشعر.

تتم أكسدة يوديد البوتاسيوم (من KI المضاف إلى الملح الميودن) إلى يودات بماء البروم وبحضور حمض كلور الماء والفورميك أسيد Formic acid.

$$Br_2 + I^- \text{ (from KI)} \rightarrow {}_2Br^- + I_2$$

$$I_2 \rightarrow (HCl, HCOOH) \rightarrow IO_3^-$$

وبإضافة يوديد البوتاسيوم إلى المحلول يعزل اليود بحالته الحرة وفق المعادلة:

$$IO_3^- + {}_5I^- + {}_6H^+ \rightarrow {}_3I_2 + {}_3H_2O$$

ثم تتم معايرة اليود الحر بتيوسلفات الصوديوم وفق المعادلة:

$$I_2 + {}_2S_2O_3^{-2} \rightarrow {}_2\, I^- + S_4O_6^{-2}$$

أي بالإجمال :

$$\mathbf{I^-(\text{من الملح}) \rightarrow IO_3^- \rightarrow {}_3I_2 \rightarrow {}_6\, S_2O_3^{-2}}$$

تقدر كمية يوديد البوتاسيوم (ملغ/كغ) = 0.2795 X 20 X المصروف من تيوسلفات الصوديوم (مل).

2.3.4. المحاليل اللازمة :

- مشعر أحمر المتيل: يحل 0.2g من مشعر أحمر المتيل في مزيج من 60ml من الغول الإتيلي 95% مع 40ml من الماء المقطر).
- حمض كلور الماء 0.1 مول/ل .
- محلول تيوسلفات الصوديوم 0.01mol/l: يحل 2.48g من $Na_2S_2O_3{\cdot}_5H_2O$ في 300ml من الماء المقطر ثم يضاف له 0.1g-0.05 من كربونات الكالسيوم ويكمل الحجم حتى 1Lبالماء المقطر, ويحفظ في زجاجات عاتمة.
- ماء البروم: يحل 1ml من البروم في 100ml من الماء المقطر.

3.3.4. طريقة العمل:

يوضع 50g من الملح الميودن في دورق مخروطي سعة 500ml وتحل في 200ml من الماء المقطر, يضاف إلى الدورق المخروطي ثلاث قطرات من مشعر أحمر المتيل Methylred ويستل من محلول حمض كلور الماء 0.1N حتى أول تغير في اللون من اللون الأصفر إلى اللون البرتقالي ومن ثم يضاف فوراً 1.5 مل من ماء البروم.

- يسخن الدورق مع كرات زجاجية لتنظيم الغليان ويترك ليغلي مدة 5 دقائق, مع التحريك الدائري لمنع حدوث بلورة لكلوريد الصوديوم.
- يبرد المحلول ثم يضاف 1مل من الفورميك أسيد مع 1مل من الفوسفوريك أسيد ويبرد حتى درجة حرارة الغرفة, يضاف 0.1g من يوديد البوتاسيوم مع 1مل من الفوسفوريك أسيد المركز, يحرك ويسد بسدادة فلينية ويترك في الظلام لمدة 5 دقائق.
- يستل من محلول تيوسلفات الصوديودم 0.01 mol/l وعندما يخف لون المحلول يضاف 1مل من النشا (2g/l) المحضر آنياً ويكمل التستيل حتى زوال اللون الأزرق لمدة 3 ثوانٍ على الأقل.

4.3.4. التحقق من مصدوقية طريقة مقياس اليود غير المباشر:

1.4.3.4.الخطية:

حضرت ستة محاليل من يوديد البوتاسيوم المعياري بالتراكيز التالية:

ppm 10-20-30-40-50-60 ثلاثة محاليل لكل تركيز بأخذ الحجوم 1-2-3-4-5-6 مل من محلول يوديد البوتاسيوم المعياري الأم ذي التركيز ppm 1000 الذي حضر بحل 1.3 غ من يوديد البوتاسيوم في 1ل من الماء المقطر, ووضع كل منها في بالون معايرة سعة 100مل ومددت بالماء المقطرحتى خط المعيار.

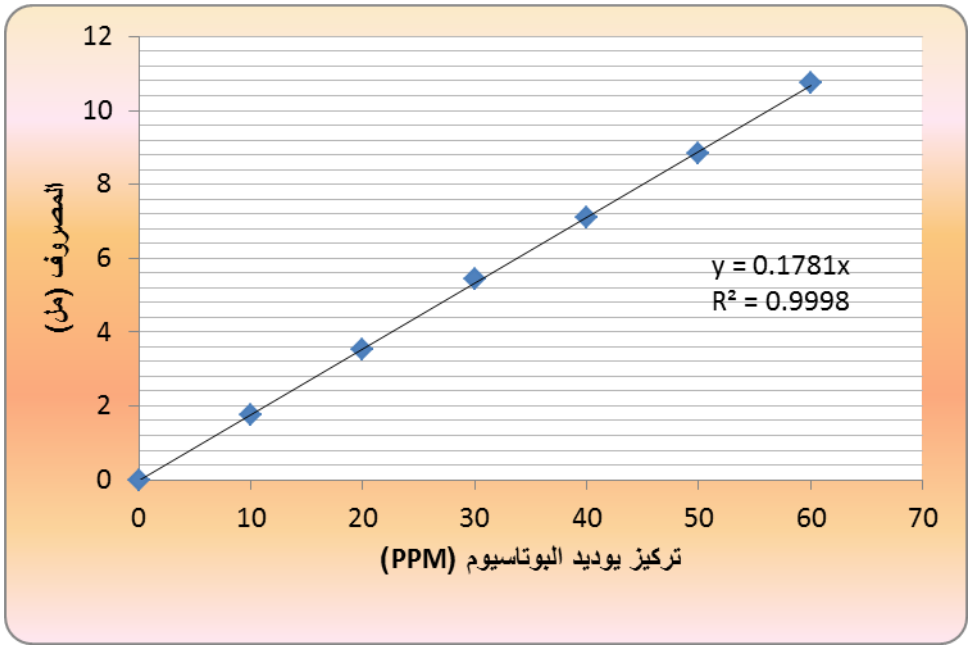
أخذ 200 مل من كل محلول و أضيف لها ثلاث قطرات من مشعر أحمر المتيل وبضع قطرات من محلول حمض كلور الماء 0.1N حتى أول تغير في اللون من اللون الأصفر إلى اللون البرتقالي ثم أضيف 1.5 مل من ماء البروم. سخن الدورق مع كرات زجاجية لتنظيم الغليان لمدة 5 دقائق مع التحريك , برد المحلول ثم أضيف 1مل من الفورميك أسيد مع 1مل من الفوسفوريك أسيد ويبرد حتى درجة حرارة الغرفة, يضاف 0.1g من يوديد البوتاسيوم مع 1مل من الفوسفوريك أسيد المركز , يحرك ويسد بسدادة فلينية ويترك في الظلام لمدة 5 دقائق, ثم ستل من محلول تيوسلفات الصوديودم 0.01 mol/l وعندما خف لون المحلول أضيف 1مل من النشا (2g/l) المحضر آنياً وأكمل التستيل حتى زوال اللون الأزرق .

قيس المصروف لكل من محاليل السلسلة المعيارية المحضرة ثلاث مرات , وحسبت القيمة المتوسطة وسجلت في الجدول (32):

الجدول (32) تغير المصروف بتغير تركيز يوديد البوتاسيوم في طريقة مقياس اليود غير المباشر.

التركيز ppm	المصروف1 (مل)	المصروف2 (مل)	المصروف3 (مل)	متوسط المصروف(مل)
10	1.8	1.7	1.8	1.76
20	3.4	3.6	3.6	3.53
30	5.5	5.4	5.4	5.43
40	7.1	7.1	7.1	7.1
50	8.7	8.9	8.9	8.83
60	10.8	10.7	10.7	10.73

ثم مثلت القيم بيانياً لتحديد معادلة المستقيم كما في الشكل (20):



الشكل (20) الخط البياني للسلسلة المعيارية في طريقة مقياس اليود غير المباشر.

نستنتج من الشكل (20) معادلة المستقيم **Y= 0.1781 X**

حيث Y: المصروف (مل).

X : التركيز (ppm).

تم حساب قيمة مربع معامل الارتباط R^2 للتحقق من وجود علاقة ارتباط بين التراكيز و المصروف (**R^2 = 0.9998**) وهي قريبة من الواحد و بالتالي هناك علاقة ارتباط خطية بين تركيز يوديد البوتاسيوم والمصروف, وخطية الطريقة ملائمة للعمل التحليلي.

2.4.3.4. الصحة:

حضرت تسعة محاليل من السلسلة المعيارية بالتراكيز التالية (30-40-50 ppm), ثلاثة محاليل لكل تركيز وذلك بأخذ الحجوم (3-4-5) مل من محلول يوديد البوتاسيوم المعياري الأم (1000ppm) ووضع كل منها في بالون معايرة سعة 100مل ومددت بالماء المقطرحتى خط المعيار.

أخذ 200 مل من كل تركيز و أضيف لها ثلاث قطرات من مشعر أحمر المتيل وبضع قطرات من محلول حمض كلور الماء 0.1N حتى أول تغير في اللون من اللون الأصفر إلى اللون البرتقالي ثم أضيف 1.5مل من ماء البروم. سخن الدورق مع كرات زجاجية

لتنظيم الغليان لمدة 5 دقائق مع التحريك , برد المحلول ثم أضيف 1مل من الفورميك أسيد مع 1مل من الفوسفوريك أسيد وبرد حتى درجة حرارة الغرفة, أضيف 0.1g من يوديد البوتاسيوم مع 1مل من الفوسفوريك أسيد المركز , حرك وسد بسدادة فلينية وترك في الظلام لمدة 5 دقائق, ثم ستل من محلول تيوسلفات الصوديودم 0.01 mol/l وعندما خف لون المحلول أضيف 1مل من النشا (2g/l) المحضر آنياً وأكمل التستيل حتى زوال اللون الأزرق .

قيس المصروف لكل محلول ثلاث مرات وحسبت القيمة المتوسطة, ثم حسب التركيز العملي ليوديد البوتاسيوم في كل مرة بتعويض قيم المصروف في معادلة المستقيم التي تم الحصول عليها من الخط البياني للسلسلة المعيارية وسجلت النتائج في الجدول(33):

الجدول (33) التراكيز العملية للمحاليل المختلفة من يوديد البوتاسيوم في طريقة مقياس اليود غير المباشر.

تركيز اليوديدppm	المصروف(مل)	التراكيز العملية للمكررات ppm	متوسط التراكيز العملية ppm
30	5.5	30.8	30.4
	5.4	30.3	
	5.4	30.3	
40	7.2	40.4	40.2
	7.1	39.8	
	7.2	40.4	
50	8.8	49.4	49.2
	8.8	49.4	
	8.7	48.8	

حسب عامل الانزياح النسبي لكل من التراكيز الثلاثة كما في الجدول (34):

الجدول (34) متوسط الخطأ النسبي في طريقة مقياس اليود غير المباشر.

الخطأ المطلق	الخطأ النسبي	متوسط الخطأ النسبي
30.4 – 30 = 0.4	(0.4/30)* 100= 1.3%	**1.14%**
40.2 – 40 = 0.2	(0.2/40)*100= 0.5%	
49.2 – 50 = 0.8	(0.8/50)*100= 1.6%	

3.4.3.4. الدقة:

حضرت ستة محاليل من السلسلة المعيارية ليوديد البوتاسيوم بنفس التركيز 40 ppm بأخذ 4 مل من المحلول المعياري الأم 1000 ppm وتمديدها بالماء المقطر حتى 100مل.

أخذ 200 مل من كل تركيز و أضيف لها ثلاث قطرات من مشعر أحمر المتيل وبضع قطرات من محلول حمض كلور الماء 0.1N حتى أول تغير في اللون من اللون الأصفر إلى اللون البرتقالي ثم أضيف 1.5مل من ماء البروم. سخن الدورق مع كرات زجاجية لتنظيم الغليان لمدة 5 دقائق مع التحريك , برد المحلول ثم أضيف 1مل من الفورميك أسيد مع 1مل من الفوسفوريك أسيد ويبرد حتى درجة حرارة الغرفة, يضاف 0.1g من يوديد البوتاسيوم مع 1ml من الفوسفوريك أسيد المركز, يحرك ويسد بسدادة فلينية ويترك في الظلام لمدة 5 دقائق, ثم ستل من محلول تيوسلفات الصوديودم 0.01 mol/l وعندما خف لون المحلول أضيف 1مل من النشا (2g/l) المحضر آنياً وأكمل التستيل حتى زوال اللون الأزرق .

قيس المصروف لكل محلول ثلاث مرات وحسبت القيمة المتوسطة.

حسب التركيز العملي ليوديد البوتاسيوم في كل مرة بتعويض قيم المصروف في معادلة المستقيم التي تم الحصول عليها من الخط البياني للسلسلة المعيارية ومنه حسب الانحراف المعياري **SD** والانحراف المعياري النسبي **RSD%.**

الجدول (35) التراكيز العملية للمحاليل المتماثلة من يوديد البوتاسيوم في طريقة مقياس اليود غير المباشر.

المكررات	المصروف1 (مل)	المصروف2 (مل)	المصروف3 (مل)	متوسط المصروف(مل)	التركيز العملي ppm
1	7.1	7	7.1	7.06	39.67
2	7.2	7.1	7	7.1	39.86
3	7.1	7.2	7.1	7.13	40.05
4	7.2	7.1	7.2	7.16	40.23
5	7.2	7.1	7	7.1	39.86
6	7.2	7.2	7.1	7.16	40.24

حسب كل من المتوسط الحسابي ($\bar{Y}$) و الانحراف المعياري (SD) و الانحراف المعياري النسبي (RSD%) :

$$\bar{Y} = 39.99 \text{ ppm}$$

$$\mathbf{SD = 0.226}$$

$$\mathbf{RSD\% = 0.56\ \%}$$

$$\bar{Y} - 2\,SD = 40.44$$

$$\bar{Y} + 2SD = 39.54$$

نلاحظ أن جميع القيم تقع بين (39.54 – 40.44) أي بين ($\bar{Y}$+2SD - $\bar{Y}$-2SD) وبالتالي فإن تكرارية الطريقة جيدة ومقبولة.

4.4. مقارنة الطرائق التحليلية المتبعة في مقايسة يوديد البوتاسيوم واختيار الطريقة الأمثل.

بمقارنة الطرائق التحليلية السابقة نجد :

- طريقة أندرو ذات تكرارية وحساسية جيدة و تتمتع بسهولة الإجراءات وتوفر التجهيزات اللازمة لها في جميع المخابر بالإضافة إلى السرعة في العمل وتوفير الوقت والكلفة الاقتصادية.

- طريقة مقياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة المرئية : لم تتمتع هذه الطريقة بالخطية وبالتالي لم يتم إكمال ضبط الطريقة كما تحتاج وقتاً أطول من طريقة مقياس اليود على الرغم من أنها قليلة التكلفة وتتوفر تجهيزاتها في أغلب المخابر.
- طريقة مقياس اليود غير المباشر: تتمتع هذه الطريقة بصحة وتكرارية جيدة إلا أن خطورة محاليلها (التأثير المسرطن والمسبب للعقم لماء البروم) دون توفر التجهيزات التي تؤمن الحماية الكافية حد من إمكانية الاعتماد عليها في مقايسة العينات.

من المقارنة السابقة تم الاعتماد على طريقة مقايسة يوديد البوتاسيوم بطريقة أندرو.

5.النتائج Results:

1.5. تحديد محتوى العينات المدروسة من يودات البوتاسيوم:

تم تحليل 50 عينة من عينات ملح الطعام الميودن المدروسة من إنتاج عشر شركات مختلفة قيست 5 عينات من كل اسم تجاري وكل عينة منها ثلاث مرات وأخذ المتوسط الحسابي لنتائج مقايسة تركيز اليود في العينة ثم المتوسط الحسابي للعينات الخمس لمقارنة التراكيز الفعلية الناتجة ليودات البوتاسيوم في هذه العينات مع التراكيز المصرح عنها في بطاقة البيان, فكانت النتائج كالتالي:

الجدول (36) التراكيز الفعلية من يودات البوتاسيوم في عينات ملح الطعام الميودن المدروسة ومقارنتها مع التراكيز المصرح عنها.

الشركة المنتجة	التراكيز المصرّح بها على العلبة (ppm)	التركيز الفعلي (ppm)
A	45-25	36
B	45-25	41
C	50-25	48
D	45-25	18
E	45-25	10
F	45-25	32
G	45-25	39
H	45-25	34
I	45-25	33
K	50-25	65

2.5. دراسة ثباتية يودات البوتاسيوم في شروط فحوص الثبات المسرعة وطويلة الأمد:

تمت دراسة شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على 36 عينة من خلال مقايسة محتواها من يودات البوتاسيوم شهرياً على مدى ستة أشهر, حيث اختيرت ثلاثة أسماء تجارية للملح الميودن بيودات البوتاسيوم A,B,C, وأخذت أربع عبوات لكل منها, وتم تخزين منتج لكل اسم تجاري في أربعة شروط :

الأول في عبوات شفافة محكمة الإغلاق مع تعريضه لضوء الشمس المباشر, و**الثاني** في عبوات عاتمة محكمة الإغلاق مع تعريضه لضوء الشمس المباشر لدراسة تأثير الضوء على هذين القسمين, ووضع **الثالث** في عبوات عاتمة مفتوحة في مكان رطب بعيداً عن الضوء لدراسة تأثير الرطوبة , والأخير في عبوات عاتمة محكمة الإغلاق بعيداً عن الضوء لدراسة الثبات طويلة الأمد حيث يظهر تأثير الزمن وأجري الاعتيان شهرياً لمدة ستة أشهر .

لدراسة تأثير الرطوبة تم حساب النسبة المئوية للرطوبة في عينات الملح المدروسة والمخزنة بهذه الطريقة قبل كل مقايسة ليودات البوتاسيوم حيث جففت العينات بدرجة 100ºC حتى ثبات الوزن ويبين الجدول التالي النتائج:

الجدول (37) النسبة المئوية لمتوسط محتوى الرطوبة في عينات ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم المخزنة في عبوات عاتمة مفتوحة على مدى 6أشهر.

الزمن (يوم)	النسبة المئوية لمحتوى الرطوبة
0	0.1
25يوم	0.25
56يوم	0.3
84يوم	0.45
109يوم	0.5
140يوم	0.6
171يوم	0.7

1.2.5. مقايسة محتوى عينات الملح الميودن من يودات البوتاسيوم ضمن شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد:

تمت مقايسة المحتوى من اليود **بطريقة المعايرة الحجمية بمقياس اليود** في المنتجات التجارية الثلاثة للملح الميودن A,B,C على ثلاث عينات من كل عبوة لكل اسم تجاري مخزن في الشروط الأربعة أي تمت المقايسة بالإجمال على (36) عينة.

قيس متوسط محتوى يودات البوتاسيوم في المنتجات الثلاثة A,B,C قبل التخزين فكان ppm (49.7 & 43.36 , 39.13) على الترتيب. تم تخزين العينات لمدة ستة أشهر

تمت فيها المقايسة بنفس الطريقة السابقة شهرياً وتظهر الجداول (38)(39)(40) نتائج مقايسة محتوى عينات ملح الطعام الميودن المدروسة من يودات البوتاسيوم بعد تعرضها لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد:

الجدول (38) نتائج المصروف من تيوسلفات الصوديوم (مل) في معايرة اليودات في الملح الميودن (A) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			**شروط الثبات طويلة الأمد**
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
الزمن0	3.7	3.7	3.7	3.7
25 يوم	3.4	3.5	3.3	3.6
56 يوم	3.1	3.2	3.2	3.4
84 يوم	3	3.1	2.9	3.3
109 يوم	2.8	3	2.8	3.3
140 يوم	2.7	2.8	2.6	3.2
171 يوم	2.4	2.6	2.5	3.1

الجدول (39) نتائج المصروف من تيوسلفات الصوديوم (مل) في معايرة اليودات في الملح الميودن (B) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			شروط الثبات طويلة الأمد
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
الزمن0	4.1	4.1	4.1	4.1
25 يوم	3.7	3.9	3.6	4
56 يوم	3.5	3.6	3.5	3.8
84 يوم	3.4	3.5	3.4	3.6
109 يوم	3.2	3.4	3.3	3.5
140 يوم	3.1	3.3	3.3	3.4
171 يوم	2.9	3.2	3.1	3.3

الجدول (40) نتائج المصروف من تيوسلفات الصوديوم (مل) في معايرة اليودات في الملح الميودن (C) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			شروط الثبات طويلة الأمد
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
الزمن0	4.7	4.7	4.7	4.7
25 يوم	4.4	4.5	4.3	4.6
56 يوم	4.2	4.3	4.1	4.5

84 يوم	4	4.1	3.9	4.3
109 يوم	3.8	3.9	3.8	4.3
140 يوم	3.7	3.8	3.6	4.2
171 يوم	3.5	3.8	3.6	4.1

حسبت التراكيز الموافقة من يودات البوتاسيوم (ppm) لكل مصروف كما في الجداول (41)(42)(43):

الجدول (41) تركيز يودات البوتاسيوم (ppm) في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم (A) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			**شروط الثبات طويلة الأمد**
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
الزمن0	39.13	39.13	39.13	39.13
25 يوم	35.95	37.01	34.89	38.07
56 يوم	32.78	33.84	33.84	35.95
84 يوم	31.73	32.78	30.67	34.89
109 يوم	29.61	31.73	29.61	34.89
140 يوم	28.55	29.61	27.49	33.84
171 يوم	25.26	27.49	26.44	32.78

الجدول (42) تركيز يودات البوتاسيوم (ppm) في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم (B) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			شروط الثبات طويلة الأمد
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
الزمن0	43.36	43.36	43.36	43.36
25 يوم	39.13	41.24	38.07	42.3
56 يوم	37.01	38.07	37.01	40.19
84 يوم	35.96	37.01	35.96	38.07
109 يوم	33.84	35.96	34.89	37.01
140 يوم	32.78	34.89	34.89	35.95
171 يوم	30.67	33.84	32.87	34.89

الجدول (43) تركيز يودات البوتاسيوم (ppm) في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم (C) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			شروط الثبات طويلة الأمد
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
الزمن0	49.7	49.7	49.7	49.7
25 يوم	46.53	47.59	45.47	48.65
56 يوم	44.41	45.47	43.35	47.59

84 يوم	42.3	43.36	41.24	45.47
109 يوم	40.19	41.24	40.19	45.47
140 يوم	39.13	40.19	38.07	44.41
171 يوم	37.01	40.19	38.07	43.35

ثم حسب تركيز اليود الفعلي (ppm) لكل من الأملاح الثلاثة الميودنة بيودات البوتاسيوم كما في الجداول (44)(45)(46):

الجدول (44) تركيز اليود (ppm) في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم (A) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة		**شروط الثبات طويلة الأمد**
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
الزمن0	23.22	23.22	23.22	23.22
25 يوم	21.33	21.96	20.70	22.59
56 يوم	19.45	20.08	20.08	21.33
84 يوم	18.83	19.45	18.20	20.70
109 يوم	17.57	18.83	17.57	20.70
140 يوم	16.94	17.57	16.31	20.08
171 يوم	14.99	16.31	15.69	19.45

ملاحظة : يقصد بتركيز اليود الفعلي PPM تركيز اليود بشكله الشاردي I^- وليس بشكله الحر I_2

الجدول (45) تركيز اليود (ppm) في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم (B) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			شروط الثبات طويلة الأمد
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
الزمن0	25.73	25.73	25.73	25.73
25 يوم	23.22	24.47	22.59	25.10
56 يوم	21.96	22.59	21.96	23.85
84 يوم	21.34	21.96	21.34	22.59
109 يوم	20.08	21.34	20.70	21.96
140 يوم	19.45	20.70	20.70	21.33
171 يوم	18.20	20.08	19.50	20.71

الجدول (46) تركيز اليود (ppm) في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم (C) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			شروط الثبات طويلة الأمد
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
الزمن0	29.49	29.49	29.49	29.49
25 يوم	27.61	28.24	28.24	28.87
56 يوم	26.35	26.98	26.98	28.24
84 يوم	25.10	25.73	25.73	26.98

109 يوم	23.85	24.47	24.47	26.98
140 يوم	23.22	23.85	23.85	26.35
171 يوم	21.96	23.85	23.85	25.72

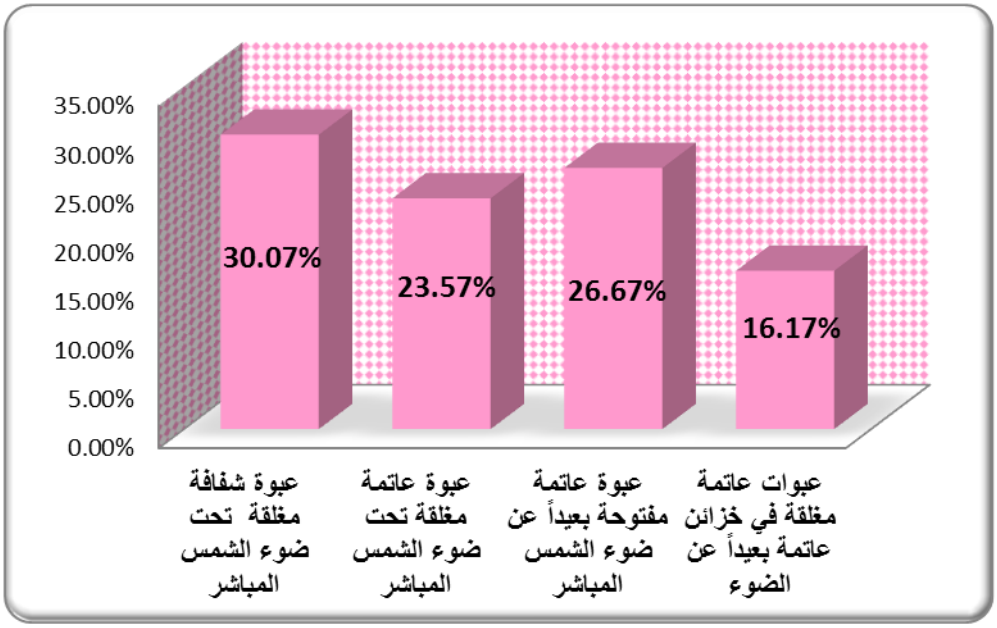
2.2.5. النسبة المئوية لمحتوى عينات ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم المدروسة من اليود ضمن دراسات الثبات المسرعة وطويلة الأمد:

حسبت النسبة المئوية لتناقص اليود في كل نوع من أنواع الملح الميودن بيودات البوتاسيوم بعد تخزينه في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد فكانت كالتالي:

الجدول(47) النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد بعد 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة		**شروط الثبات طويلة الأمد**
نوع الملح	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
A	35.4%	29.7%	32.4%	16.2%
B	29.3%	22%	24.2%	19.5%
C	25.5%	19%	23.4%	12.8%
المتوسط	30.07%	23.57%	26.67%	16.17%

تم تمثيل النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم في شروط في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد في الشكل(21):



الشكل (21) تأثير شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد في النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم بعد 6 أشهر.

3.5. تعيين رتبة تفاعل تخرب اليودات:

عند دراسة رتبة التفاعل تبين أن تخرب اليودات يتبع التفاعل من الرتبة الثانية وذلك باتباع طريقة الإضافة لتعيين الرتبة. حيث عوضت التراكيز التي حصلنا عليها بفواصل زمنية مختلفة وفي شروط التخزين المختلفة بالمعادلات التي تمثل رتب التفاعل الثلاث (الرتبة صفر, الرتبة الأولى, الرتبة الثانية), وحصلنا على قيم ثابتة لـK عند تعويض هذه القيم بمعادلة الرتبة الثانية :

$$K= 1/t\ (1/A- 1/A_0)$$

حيث: A_0 التركيز البدئي.

A التركيز المتبقي عند الزمن t.

t الزمن.

K ثابتة سرعة التفاعل النوعية Specific Rate Constant , وواحدتها $kg.mg^{-1}.day^{-1}$.

تم حساب ثابتة سرعة تفاعل التخرب للمنتجات التجارية الثلاثة كما تبين الجداول (48)(49)(50), ثم حسب العمر النصفي Half life ليودات البوتاسيوم .

الجدول(48) ثابتة سرعة تفاعل التخرب النوعية k ليودات البوتاسيوم في الملح الميودن A خلال تخزينه في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			شروط الثبات طويلة الأمد
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
25 يوما	0.000073	0.000041	0.00009	0.000012
56 يوما	0.000080	0.000063	0.000063	0.000032
84 يوما	0.000066	0.000054	0.000079	0.000032
109 يوم	0.000079	0.000051	0.000069	0.000024
140 يوما	0.000063	0.000054	0.000070	0.000025
171 يوما	0.000078	0.000060	0.000068	0.000026

الجدول (49) ثابتة سرعة تفاعل التخرب النوعية k ليودات البوتاسيوم في الملح الميودن B خلال تخزينه في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			شروط الثبات طويلة الأمد
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
25 يوما	0.000102	0.00005	0.00013	0.00003
56 يوما	0.000072	0.00006	0.00007	0.00003
84 يوما	0.00006	0.00005	0.00006	0.00004
109 يوم	0.00006	0.00004	0.00005	0.00004
140 يوما	0.00005	0.00004	0.00004	0.00003

171 يوما	0.00006	0.00004	0.00004	0.00003

الجدول(50) ثابتة سرعة تفاعل التخرب النوعية k ليودات البوتاسيوم في الملح الميودن C خلال تخزينه في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			**شروط الثبات طويلة الأمد**
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
25 يوما	0.000059	0.000041	0.000079	0.000022
56 يوما	0.000045	0.000036	0.000053	0.000018
84 يوما	0.000043	0.000036	0.000050	0.000024
109 يوم	0.000044	0.000039	0.000044	0.000018
140 يوما	0.000039	0.000034	0.000044	0.000018
171 يوما	0.000041	0.000036	0.000036	0.000018

4.5. حساب العمر النصفي Half life ليودات البوتاسيوم في شروط الحفظ المدروسة:

تم حساب العمر النصفي $t_{1/2}$ ليودات البوتاسيوم في عينات الملح الميودن المخزنة في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد بالأيام كما في الجدول (51) والأشهر في الجدول (52) وذلك من أجل مقارنة العوامل المدروسة المؤثرة في تخرب اليودات. ويحسب العمر النصفي في تفاعلات التخرب من الرتبة الثانية من العلاقة:

$$t1/2 = 1/ [K(A_0)]$$

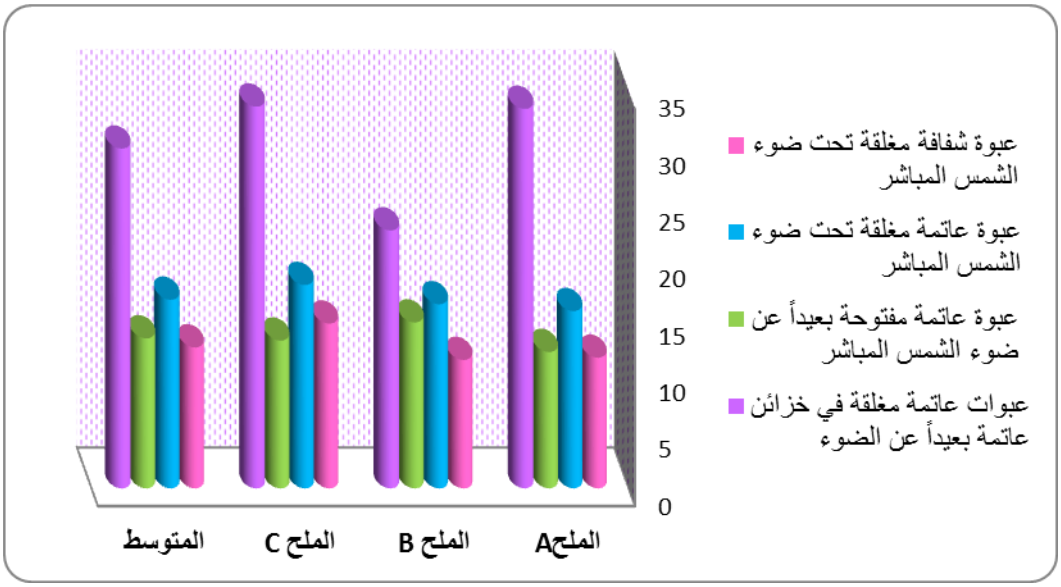
الجدول(51) قيم العمر النصفي ليودات البوتاسيوم (الأيام) في عينات الملح الميودن في شروط الحفظ المدروسة.

شروط الحفظ	الملح A	الملح B	الملح C
عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	349.3	342.5	445.5
عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	474.7	494.2	543.8
عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	366.1	443.5	394.5
عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء	1015.5	691.9	1023

الجدول (52) قيم العمر النصفي ليودات البوتاسيوم (أشهر) في عينات الملح الميودن في شروط الحفظ المدروسة.

شروط الحفظ	الملحA	الملح B	الملح C	المتوسط
عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	11.5	11.3	14.5	12.4
عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	15.6	16.2	17.9	16.6
عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	12	14.6	13	13.2
عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء	33.4	22.7	33.6	29.9

مثلت قيم العمر النصفي ليودات البوتاسيوم لكل من عينات الملح المختلفة في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد بيانياً كما في الشكل (22):



الشكل (22) قيم العمر النصفي ليودات البوتاسيوم (أشهر) في عينات الملح الميودن في شروط الحفظ المدروسة.

5.5. دراسة ثباتية يوديد البوتاسيوم في شروط فحوص الثبات المسرعة وطويلة الأمد.

نظراً لأن استخدام يوديد البوتاسيوم غير شائع لإغناء الملح باليود فقد تم تحضير ملح ميودن بيوديد البوتاسيوم يدوياً بتركيز 650 ppm وذلك بإضافة 0.65 g يوديد بوتاسيوم إلى 1kg من الملح الخالي من اليود وذلك بما يتناسب مع حساسية الطريقة.

1.5.5. مقايسة محتوى عينات الملح الميودن من يوديد البوتاسيوم ضمن شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد.

تمت دراسة شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على أربع عبوات من ملح الطعام الميودن بيوديد البوتاسيوم يدوياً من خلال مقايسة محتواها من يوديد البوتاسيوم **بطريقة أندرو** والتي تم تخزينها في أربعة شروط :

الأول في عبوات شفافة محكمة الإغلاق مع تعريضه لضوء الشمس المباشر, و**الثاني** في عبوات عاتمة محكمة الإغلاق مع تعريضه لضوء الشمس المباشر لدراسة تأثير الضوء على هذين القسمين, ووضع **الثالث** في عبوات عاتمة مفتوحة في مكان رطب بعيداً عن الضوء لدراسة تأثير الرطوبة , و**الأخير** في عبوات عاتمة محكمة الإغلاق بعيداً عن الضوء لدراسة الثبات طويلة الأمد حيث يظهر تأثير الزمن, وهي ذات الشروط التي خزنت فيها عينات ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم وأجري الاعتيان شهرياً لمدة ستة أشهر.

تم حساب النسبة المئوية للرطوبة في عينات الملح المدروسة والمخزنة بهذه الطريقة قبل كل مقايسة ليوديد البوتاسيوم حيث جففت العينات بدرجة 100ºC حتى ثبات الوزن ويبين الجدول التالي النتائج:

الجدول (53) النسبة المئوية لمتوسط محتوى الرطوبة في عينات ملح الطعام الميودن بيوديد البوتاسيوم المخزنة في عبوات عاتمة مفتوحة على مدى 6أشهر.

الزمن (يوم)	النسبة المئوية لمحتوى الرطوبة
0	0.1
25يوما	0.2
56يوما	0.3
84يوما	0.45
109يوم	0.5
140يوما	0.65
171يوما	0.7

تمت مقايسة اليود في الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم يدوياً قبل التخزين على أربع عينات من كل عبوة أي على 16 عينة فكان المصروف من يودات البوتاسيوم 4 مل, ثم كررت المقايسة شهرياً على مدى ستة أشهر.

وتظهر الجدول (54) نتائج مقايسة محتوى عينات ملح الطعام الميودن المدروسة من يوديد البوتاسيوم بعد تعرضها لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد:

الجدول (54) نتائج المصروف من يودات البوتاسيوم (مل) في معايرة يوديد البوتاسيوم في الملح الميودن يدوياً بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			شروط الثبات طويلة الأمد
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
الزمن 0	4	4	4	4
25 يوما	3.5	3.7	3.6	3.8
56 يوما	3.1	3.4	3.3	3.6
84 يوما	2.7	3.2	2.9	3.4
109 يوم	2.4	2.8	2.6	3.1
140 يوما	2.1	2.6	2.3	2.8
171 يوما	1.9	2.3	2.1	2.6

ثم حسبت التراكيز الموافقة من يوديد البوتاسيوم (ppm) لكل مصروف؛ حيث كل 1مل من يودات البوتاسيوم 0.5M تكافئ 0.166g من يوديد البوتاسيوم كما في الجدول(55):

الجدول (55) تركيز يوديد البوتاسيوم في الملح الميودن منزلياً (ppm) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			شروط الثبات طويلة الأمد
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
الزمن 0	650	650	650	650
25 يوما	581	614	598	631
56 يوما	515	564	548	598

84 يوما	448	531	481	564
109 يوم	398	465	432	515
140 يوما	349	432	382	465
171 يوما	315	382	349	432

ثم حسب تركيز اليود الفعلي الموافق (ppm) في عينات الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد كما في الجدول(56):

الجدول (56) تركيز اليود في الملح الميودن منزلياً بيوديد البوتاسيوم (PPM) بعد خضوعه لشروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			**شروط الثبات طويلة الأمد**
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
الزمن 0	497	497	497	497
25 يوما	444	469	457	482
56 يوما	393	431	419	457
84 يوما	342	406	368	431
109 يوم	304	355	330	393
140 يوما	266	330	292	355
171 يوما	241	292	266	330

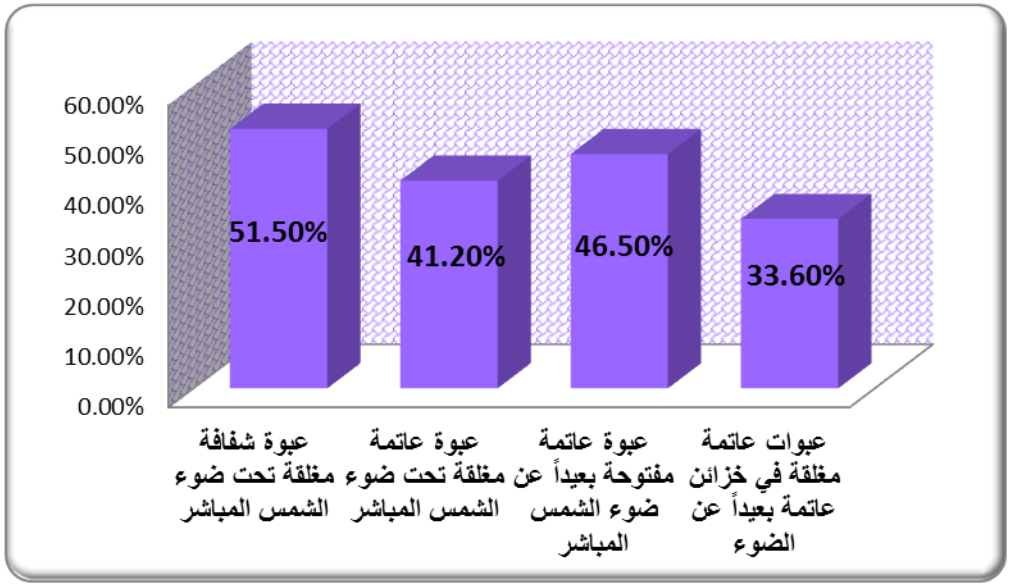
2.5.5. النسبة المئوية لمحتوى عينات ملح الطعام الميودن المدروسة من اليود في الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم ضمن دراسات الثبات المسرعة وطويلة الأمد:

حسبت النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم بعد تخزينه في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد فكانت كالتالي:

الجدول (57) النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد بعد 6 أشهر.

شروط الثبات المسرعة			شروط الثبات طويلة الأمد
عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
%51.5	%41.2	%46.5	%33.6

وتم تمثيل هذه القيم بيانياً في الشكل(23):



الشكل (23) تأثير شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم بعد 6 أشهر.

6.5. تعيين رتبة تفاعل تخرب يوديد البوتاسيوم:

عند دراسة رتبة التفاعل تبين أن تخرب يوديد البوتاسيوم يتبع التفاعل من الرتبة الثانية وذلك بإتباع طريقة الإضافة لتعيين الرتبة. حيث عوضت التراكيز التي حصلنا عليها بفواصل زمنية مختلفة وفي شروط التخزين المختلفة بالمعادلات التي تمثل رتب التفاعل الثلاث , وحصلنا على قيم ثابتة لـK عند تعويض هذه القيم بمعادلة الرتبة الثانية :

$$K= 1/t\ (1/A- 1/A_0)$$

تم حساب ثابتة سرعة تفاعل التخرب كا في الجدول (58), ثم حسب العمر النصفي ليوديد البوتاسيوم.

الجدول (58) ثابتة سرعة تفاعل التخرب النوعية k ليوديد البوتاسيوم في الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم منزلياً خلال تخزينه في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد على مدى 6 أشهر.

	شروط الثبات المسرعة			شروط الثبات طويلة الأمد
الفترة الزمنية للتخزين	عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء
25 يوما	0.0000112	0.0000064	0.0000087	0.000004
56 يوما	0.0000102	0.0000062	0.0000075	0.0000039
84 يوما	0.0000112	0.0000059	0.0000088	0.0000041
109 يوم	0.000012	0.0000077	0.0000097	0.0000052
140 يوم	0.0000127	0.0000076	0.0000104	0.000006
171 يوما	0.0000127	0.0000085	0.0000104	0.0000062

7.5. حساب العمر النصفي Half life ليوديد البوتاسيوم في شروط الحفظ المدروسة:

تم حساب العمر النصفي $t_{1/2}$ ليوديد البوتاسيوم في عينات الملح الميودن منزلياً و المخزنة في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد كما في الجدول (59) وذلك من أجل مقارنة العوامل المدروسة المؤثرة في تخرب يوديدالبوتاسيوم. ويحسب العمر النصفي في تفاعلات التخرب من الرتبة الثانية من العلاقة:

$$t1/2 = 1/ [K(A_0)]$$

الجدول(59) قيم العمر النصفي ليوديد البوتاسيوم في عينات الملح الميودن في شروط الحفظ المدروسة.

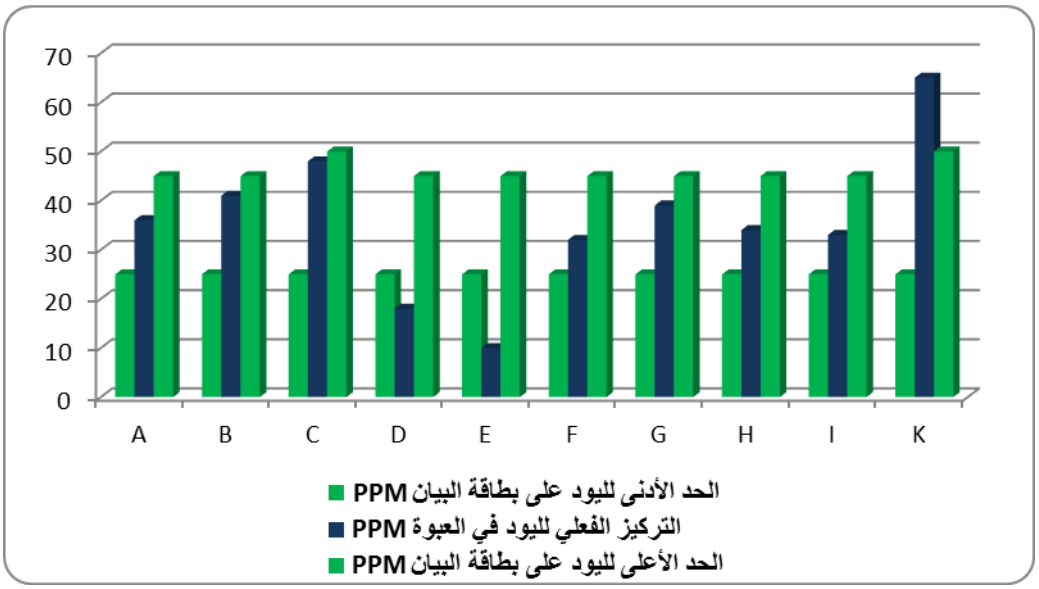
شروط الحفظ	$t_{1/2}$ (يوم)	$t_{1/2}$ (شهر)
عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	168.7	5.5
عبوة عاتمة مغلقة تحت عن ضوء الشمس المباشر	279.2	9.2
عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	212.8	6.9
عبوات مغلقة عاتمة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	401.8	13.2

6. مناقشة النتائج Disscussion:

هدفت هذه الدراسة إلى تحديد محتوى بعض منتجات ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم من اليود ومقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع التراكيز المصرح عنها في بطاقة البيان, ثم درست بعض العوامل المؤثرة في تخرب اليود بإخضاع عينات مختلفة من ملح الطعام الميودن بيودات أو بيوديد البوتاسيوم لشروط الثبات طويلة الأمد (دراسة تأثير الزمن) ولشروط الثبات المسرعة (دراسة تأثير الضوء والرطوبة) وذلك لمقارنة ثباتية كل من يودات ويوديد البوتاسيوم تحت تأثير هذه الشروط .

1.6. مقارنة النتائج العملية لمحتوى اليود في هذه المنتجات مع التراكيز المصرح عنها في بطاقة البيان.

تمت دراسة 50 عينة من السوق المحلية أخذت هذه العينات من شركات مختلفة , مثلت النتائج التي تم الحصول عليها والواردة في الجدول(36) في الشكل البياني (24)وتمت مقارنة هذه النتائج مع التراكيز المصرح عنها في العبوات المختلفة:



الشكل (24) مقارنة نتائج مقايسة محتوى عينات ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم من اليود مع التراكيز على بطاقة البيان.

أوضحت نتائج الدراسة وجود تقارب بين تراكيز اليود في عينات الملح الميودن بيودات البوتاسيوم المدروسة والتراكيز المصرح عنها في العبوات, يستثنى من ذلك العينات المأخوذة من الشركتين D و E التي أبدت تناقصاً عن التركيز الأدنى المصرح به على

بطاقة البيان حيث كانت القيم (18, 10) ppm على التوالي أي بتناقص بنسبة مئوية 28%, 60% والعينات المأخوذة من الشركة I والتي أبدت تزايداً عن التركيز الأعلى المصرح به على بطاقة البيان فكانت قيمتها (65)ppm أي بتزايد بنسبة مئوية 30%.

2.6. دراسة تأثير عاملي الضوء والرطوبة في محتوى الملح من اليود عند إضافته بشكل يودات ويوديد البوتاسيوم ضمن دراسات الثبات المسرعة:

1.2.6. تأثير عامل الضوء:

درس تأثير الضوء من خلال مقارنة تغير النسبة المئوية لليود في عينات الملح الميودن بيودات أو بيوديد البوتاسيوم المخزنة في عبوات شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر وأخرى عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر شهريا خلال فترة التخزين على مدى ستة أشهر وكانت النتائج كما تبين الجداول (60)(61) :

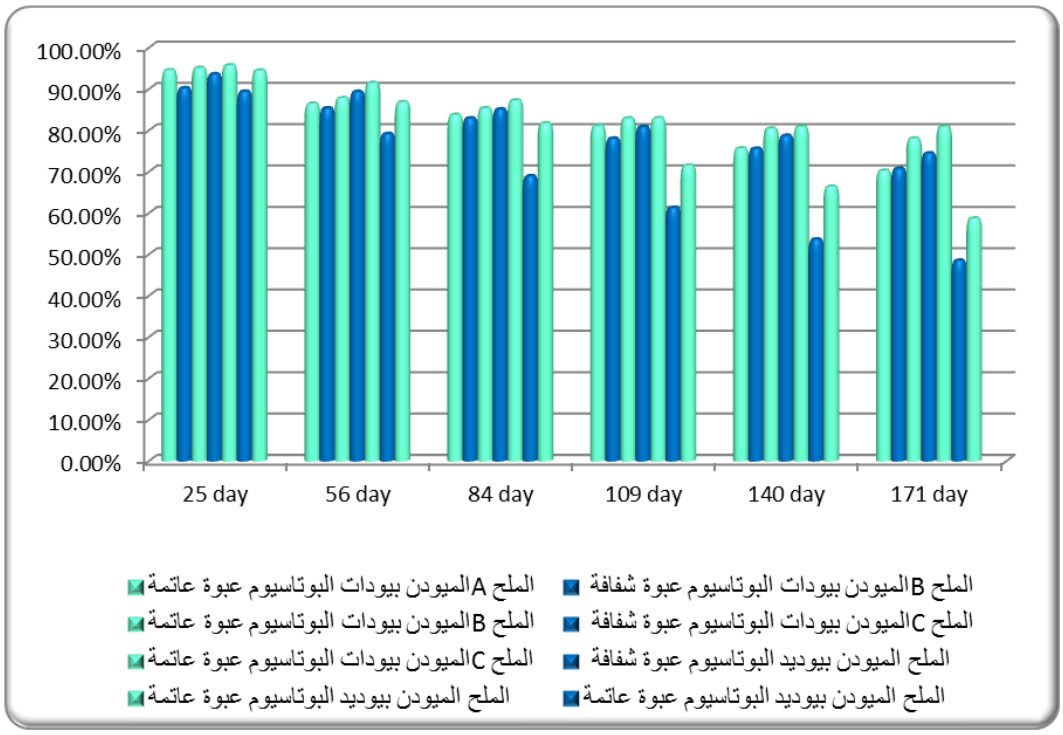
الجدول (60) تغير النسبة المئوية لليود تحت تأثير ضوء الشمس المباشر في عبوات شفافة مغلقة.

	الفترة الزمنية للتخزين	الملح الميودن Aبيودات البوتاسيوم	الملح الميودن Bبيودات البوتاسيوم	الملح الميودن Cبيودات البوتاسيوم	الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم
عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	25يوما	%91.87	%90.24	%93.62	%89.38
	56يوما	%83.77	%85.36	%89.35	%79.16
	84يوما	%81.08	%82.93	%85.11	%68.95
	109يوم	%75.67	%78.04	%80.86	%61.29
	140يوما	%72.96	%75.59	%78.73	%53.63
	171يوما	%64.55	%70.73	%74.46	%48.52

الجدول (61) تغير النسبة المئوية لليود تحت تأثير ضوء الشمس المباشر في عبوات عاتمة مغلقة.

	الفترة الزمنية للتخزين	الملح الميودن Aبيودات البوتاسيوم	الملح الميودن Bبيودات البوتاسيوم	الملح الميودن Cبيودات البوتاسيوم	الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم
عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	25يوما	%94.58	%95.11	%95.75	%94.49
	56يوما	%86.48	%87.79	%91.48	%86.83
	84يوما	%83.77	%85.35	%87.24	%81.72
	109يوم	%81.08	%82.93	%82.97	%71.5
	140يوما	%75.67	%80.46	%80.86	%66.4
	171يوما	%70.25	%78.04	%80.86	%58.7%

مثلت النتائج بيانياً لتوضيح تناقص النسبة المئوية لليود في الملح الميودن بيودات أو يوديد البوتاسيوم عند تخزينه في عبوات شفافة وأخرى عاتمة.



الشكل (25) تغير النسبة المئوية لليود تحت تأثير ضوء الشمس المباشر في عبوات شفافة و مغلقة على مدى 6 أشهر.

يبين الشكل(25) أن التناقص في اليود كان أكبر في عينات الملح المخزنة في عبوات شفافة مقارنة مع تلك الموجودة في عبوات عاتمة بالنسبة لأنواع الملح جميعها وذلك باستخدام يودات أو يوديد البوتاسيوم.

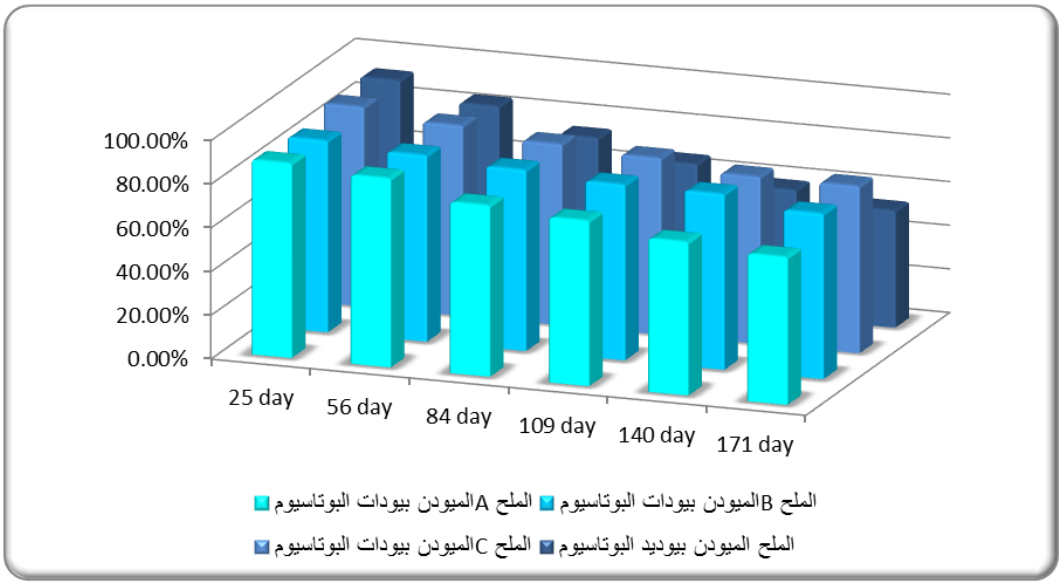
2.2.6. تأثير عامل الرطوبة:

درس تأثير الرطوبة من خلال دراسة تغير النسبة المئوية لليود في عينات الملح الميودن بيودات أو يوديد البوتاسيوم والمخزنة في عبوات عاتمة مفتوحة بعيداًعن تأثير الضوء المباشر شهريا خلال فترة التخزين على مدى ستة أشهر وتم قياس محتوى الملح من الرطوبة في هذه العبوات قبل كل مقايسة لليود , وتبين زيادة نسبة الرطوبة من 0.1%إلى 0.7% خلال التخزين, أما نتائج مقايسة اليود فكانت كالتالي :

الجدول (62) تغير النسبة المئوية لليود تحت تأثير الرطوبة على مدى 6 أشهر.

عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	الفترة الزمنية للتخزين	الملح الميودن Aبيودات البوتاسيوم	الملح الميودن Bبيودات البوتاسيوم	الملح الميودن Cبيودات البوتاسيوم	الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم
	25يوما	%89.16	%87.79	%91.48	%91.93
	56يوما	%86.48	%85.35	%87.22	%84.27
	84يوما	%78.38	%82.93	%82.97	%74.06
	109يوم	%75.67	%80.46	%80.86	%66.4
	140يوما	%70.25	%80.46	%76.59	%58.73
	171يوما	%67.57	%75.8	%76.59	%53.63

ومثلت النتائج بيانياً كما في الشكل (26):



الشكل (26) تغير النسبة المئوية للمحتوى من اليود تحت تأثير الرطوبة على مدى 6 أشهر.

يتبين من الجدول (62) والشكل(26) ومقارنتها مع نتائج مقايسة محتوى الرطوبة تناقص النسبة المئوية لليود في عينات الملح المخزنة في عبوات عاتمة مفتوحة, وزيادة نسبة تناقص محتوى اليود بازدياد النسبة المئوية للرطوبة في العينات جميعها.

3.6. دراسة تأثير الزمن ضمن دراسات الثبات طويلة الأمد:

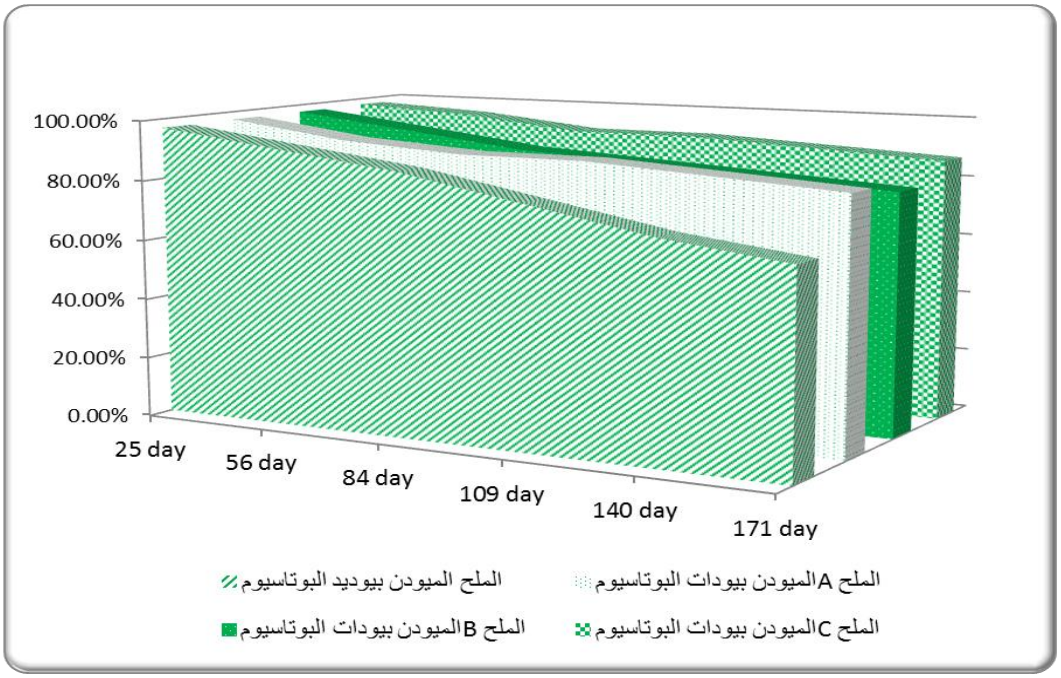
تبين النتائج في الجدول (63) تناقص النسبة المئوية لليود في عينات الملح الميودن بيودات ويوديد البوتاسيوم المخزنة في شروط مثالية بعيداً عن الضوء والرطوبة شهرياً وعلى مدى ستة أشهر.

الجدول (63) تغير النسبة المئوية لليود تحت تأثير الزمن على مدى 6 أشهر.

	الفترة الزمنية للتخزين	الملح الميودن Aبيودات البوتاسيوم	الملح الميودن Bبيودات البوتاسيوم	الملح الميودن Cبيودات البوتاسيوم	الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم
عبوة مغلقة عاتمة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	25يوما	%97.29	%97.55	%97.88	%97.04
	56يوما	%91.87	%92.68	%95.75	%91.93
	84يوما	%89.16	%87.79	%91.48	%86.83
	109يوم	%89.16	%85.35	%91.48	%79.16

	140يوما	%86.48	%82.91	%89.35	%71.50
	171يوما	%83.77	%80.46	%87.22	%66.4

ومثلت هذه النتائج بيانياً كما في الشكل (27):



الشكل (27) تغير النسبة المئوية للمحتوى من اليود تحت تأثير الزمن .

نلاحظ من الجدول (63) والشكل (27) تناقص النسبة المئوية لليود في عينات الملح جميعها تحت تأثير الزمن وفي أثناء حفظها في الشروط المثلى.

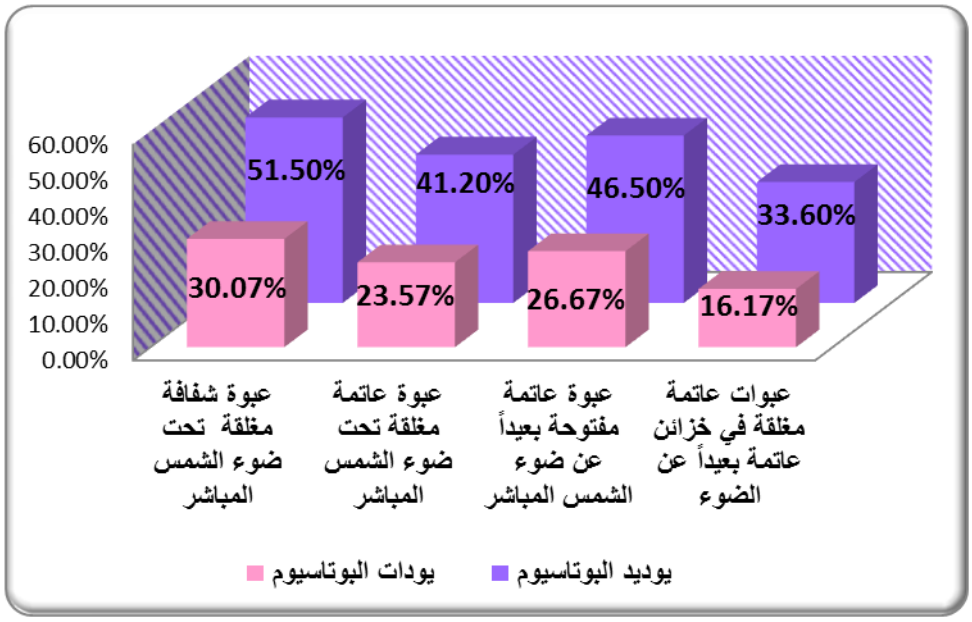
وقد توافقت نتائج هذه الدراسات مع المراجعة الشاملة التي قام بها Kelly 1953 والتي خلصت إلى أن ثباتية اليود في الملح تحدد بـ (1) محتوى الرطوبة في الملح ونسبة الرطوبة في الجو (2) الضوء (3)الحرارة (4) الشوائب في الملح (5) الحموضة والقلوية (6) الشكل الذي يوجد فيه اليود. وخلص إلى أن محتوى اليود يبقى ثابتاً نسبياً إذا تمت تعبئته بشكل جاف في أوعية غير نفوذة في مكان بارد و جاف وبعيداً عن الضوء [11], كما درس Diosady L.L ورفاقه ثباتية اليود في ملح الطعام الميودن ووجدوا أن الرطوبة تلعب دوراً حرجاً في ثباتية اليود[38] ,وفي دراسة لاحقة قام بها Laar C و K.B. Pelig-Ba عام 2013 وجدوا أن تخزين الملح يؤثر بشكل كبير في محتوى اليود فيه سواء كان ميودن أو غير ميودن [39].

4.6. مقارنة ثباتية يودات البوتاسيوم ويوديد البوتاسيوم في شروط الحفظ المدروسة:

درست ثباتية يودات البوتاسيوم ويوديد البوتاسيوم من خلال مقارنة النسبة المئوية لتناقص اليود بعد تخزين كل منها في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد ثم عبر مقارنة العمر النصفي لتفاعل تخرب المركب اليودي عند يودنة الملح بيودات أو بيوديد البوتاسيوم.

1.4.6. النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم و يوديد البوتاسيوم:

- تمت مقارنة النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم والميودن بيوديد البوتاسيوم في شروط التخزين المختلفة بيانياً كما في الشكل(28):



الشكل (28) النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن في كل من يودات البوتاسيوم ويوديد البوتاسيوم على الترتيب بعد ستة أشهر.

- تبين النتائج المدرجة في الشكل (28) أن النسبة المئوية لتناقص اليود في الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم كان أكبر من التناقص في الملح الميودن بيودات البوتاسيوم في شروط التخزين المختلفة. وكان التناقص الأكبر نتيجة تعرض العينات للضوء حيث وصل التناقص إلى 30.07% في حالة اليودات وإلى 51.5% في حالة اليوديد.

● أما العامل الثاني فكان **الرطوبة** حيث وصل التناقص في تركيز اليود عند حفظ العينات في عبوات عاتمة مفتوحة عرضة للرطوبة في حالة اليودات إلى نسبة 26.67% و في اليوديد 46.5%.

لم يتجاوز التناقص في نسبة اليود بشكل يودات البوتاسيوم 16.17% وفي حالة اليوديد 33.6% عند تخزين العينات في الشروط المثلى في عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة فكان للزمن لوحده التأثير الأقل في تخرب اليود في كلا الحالتين.

2.4.6. دراسة رتبة تفاعل تخرب يودات البوتاسيوم ويوديد البوتاسيوم وحساب العمر النصفي لليود بشكل يودات ويوديد البوتاسيوم:

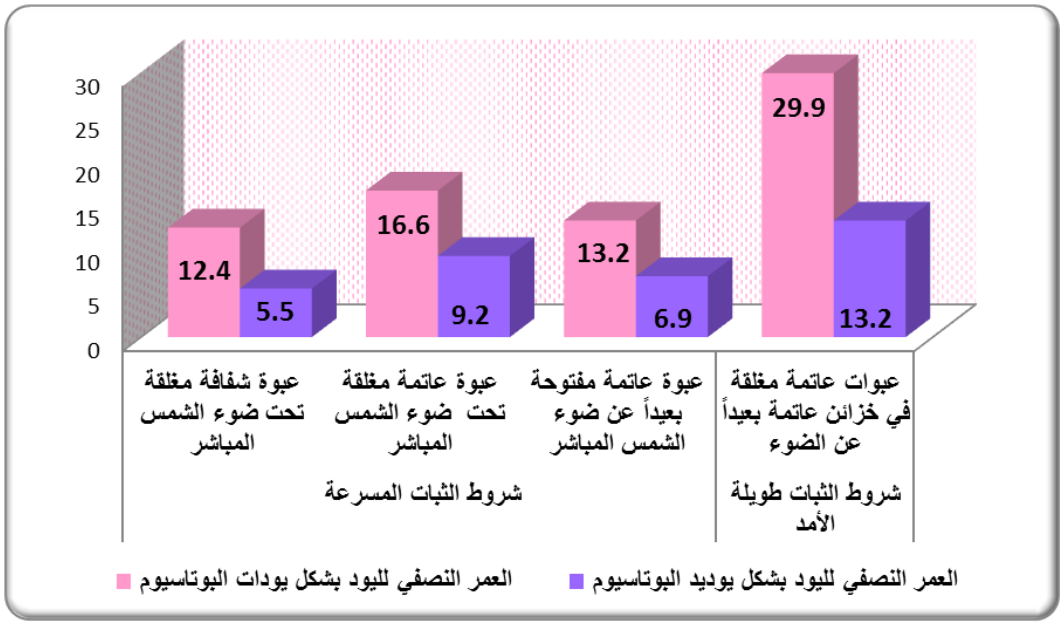
● تبين النتائج المدرجة في الجداول (48)(49)(50)(58) والتي تشير إلى الحصول على قيم ثابتة لثابتة سرعة تفاعل التخرب النوعية K عند تطبيق قانون الرتبة الثانية أن تفاعل تخرب يودات البوتاسيوم وتخرب يوديد البوتاسيوم هو تفاعل من الرتبة الثانية.

● تم حساب العمر النصفي لليود بشكل يودات ويوديد البوتاسيوم في شروط التخزين المختلفة, و بمقارنة العمر النصفي لتخرب اليود في كلا الحالتين نجد الجدول (64) :

الجدول (64) مقارنة العمر النصفي لتخرب اليود عند يودنة الملح بيودات أو يوديد البوتاسيوم.

شروط الحفظ	$t_{1/2}$ (شهر) لليود في حالة يودات البوتاسيوم.	$t_{1/2}$ (شهر) لليود في حالة يوديد البوتاسيوم.
عبوة شفافة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	12.4	5.5
عبوة عاتمة مغلقة تحت ضوء الشمس المباشر	16.6	9.2
عبوة عاتمة مفتوحة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر	13.2	6.9
عبوات عاتمة مغلقة في خزائن عاتمة بعيداً عن الضوء	29.9	13.2

مثلت هذه النتائج بيانياً كما في الشكل(29):



الشكل(29) العمر النصفي لليود (شهر) عند إضافته بشكل يودات و يوديد البوتاسيوم على الترتيب.

تبين من النتائج المدرجة في الجدول (64) والشكل (29) **أن العمر النصفي ليوديد البوتاسيوم أقصر من العمر النصفي ليودات البوتاسيوم في شروط التخزين المختلفة**.

كان العمر النصفي الأقصر عند الحفظ في عبوات شفافة (تحت تأثير الضوء) فكان لليودات 12.4 شهر بينما لليوديد 5.5 شهر, يليه العمر النصفي المدروس تحت تأثير الرطوبة حيث كان العمر النصفي عند الحفظ بعبوات عاتمة مفتوحة 13.2شهر لليودات و6.9 شهر لليوديد.بينما أدى حفظ عينات الملح في الشروط المثالية في عبوات عاتمة مغلقة بعيداً عن الضوء والرطوبة إلى العمر النصفي الأطول فكان لليودات 29.9 ولليوديد 13.2شهر.

7. الاستنتاجات Conclusions:

من خلال الدراسة التي تمت على عينات مختلفة من ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم ويوديد البوتاسيوم لتحديد محتوى اليود ومن ثم إخضاعها لشروط الحفظ المسرعة وطويلة الأمد توصلنا إلى النتائج التالية:

1- بعد المقارنة بين الطرائق التحليلة المستخدمة لمقايسة اليود في عينات ملح الطعام الميودن في دراستنا كانت الطريقة الحجمية بمقياس اليود هي أفضل الطرائق المدروسة لمقايسة يودات البوتاسيوم بينما كانت طريقة أندرو الأفضل لمقايسة يوديد البوتاسيوم وقد تميزتا بدقة وحساسية جيدة بالإضافة إلى سهولة العمل والسرعة في الأداء بالمقارنة مع الطرائق التحليلية الأخرى.

2- بينت الدراسة على عينات مختلفة من ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم وجود تقارب كبير في أغلب العينات بين النتائج العملية التي حصلنا عليها والتراكيز المصرح عنها على بطاقة البيان باستثناء بعض العينات التي أبدت إما زيادة أو نقصان في التركيز مقارنة مع التركيز المصرح عنه.

3- بعد تطبيق دراسات الثبات المسرعة وطويلة الأمد لدراسة ثباتية اليود عند إضافته بشكل يودات البوتاسيوم خلصنا إلى مايلي:

A. يتناقص محتوى العينات من اليود تحت تأثير عامل الزمن لدى تخزينها في الشروط المثالية (عبوة مغلقة عاتمة بعيداً عن الضوء المباشر), إنما تعد شروط الحفظ المثلى للحفاظ على أعلى نسبة من اليود في العينات المختلفة ضمن مدة الصلاحية المدونة على العبوات حيث بلغت النسبة المئوية لتناقص ليود في العينات المخزنة في الشروط المثالية والميودنة بيودات البوتاسيوم 16.17% وبيوديد البوتاسيوم 33.6%.

B. يزداد تناقص المحتوى من اليود عند التعرض للضوء وكان التناقص الأكبر عند تعرض العينات للضوء في عبوات شفافة حيث تبين أن الضوء هو العامل ذو التأثير الأكبر على النسبة المئوية لتناقص اليود و بلغت النسبة المئوية لتناقص اليود في العينات المدروسة الميودنة بيودات البوتاسيوم 30.07% وبيوديد البوتاسيوم 51.5%.

C. حل عامل الرطوبة في المرتبة الثانية حيث تناقصت النسبة المئوية لليود في العينات المحفوظة بعبوات مفتوحة عاتمة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر مع تزايد نسبة الرطوبة

في العينات بالنسبة لكلا المضافين فبلغت في حالة اليودات 26.67% وفي حالة اليوديد 46.5%.

4- تبين من دراسة رتبة التفاعل والعمر النصفي لتخرب اليود:

A. يتخرب كل من يودات البوتاسيوم ويوديد البوتاسيوم بتفاعل من الرتبة الثانية.

B. إن أفضل شروط الحفظ للمنتجات الحاوية على اليود سواء كان بشكل يودات البوتاسيوم أو يوديد البوتاسيوم هي في عبوات عاتمة محكمة الإغلاق بعيداً عن تأثيرالضوء المباشر حيث كان متوسط العمر النصفي في حالة يودات البوتاسيوم 29.9 شهر وفي حالة يوديد البوتاسيوم 13.2 شهر.

C.أبدت يودات البوتاسيوم ثباتية أكبرمن يوديد البوتاسيوم في شروط التخزين المختلفة المسرعة وطويلة الأمد حيث كان العمر النصفي ليودات البوتاسيوم أطول من العمر النصفي ليوديد البوتاسيوم في شروط التخزين جميعها.

8. المقترحات والتوصيات Suggestions And Recommendations :

- يودنة ملح الطعام بيودات البوتاسيوم بدل يوديد البوتاسيوم كونه أكثر ثباتاً في شروط الحفظ المختلفة.
- التأكد من تاريخ الصلاحية المدون على عبوات ملح الطعام الميودن و تجنب العبوات التي اقترب تاريخ انتهاء صلاحيتها لأن محتوى هذه المنتجات من اليود يتناقص تحت تأثير عامل الزمن حتى لو تم حفظها في الشروط النظامية.
- حفظ عبوات ملح الطعام الميودن بمعزل عن ضوء الشمس في منافذ البيع منعاً لانخفاض محتواها من اليود نتيجة تفككه في الضوء.
- تجنب ترك عبوات ملح الطعام الميودن مفتوحة في المنزل في مكان معرض للرطوبة قرب بخار الطبخ لما له من تأثير على إنقاص محتواها من اليود.
- حفظ ملح الطعام الميودن في عبوات عاتمة محكمة الإغلاق تجارياً ومنزلياً بعيداً عن الضوء.
- إنتاج و شراء ملح الطعام الميودن في عبوات صغيرة لتستهلك بسرعة بعد فتحها لأن محتواها من اليود يتناقص بعد فتحها حتى عند حفظها ضمن الشروط النظامية.
- متابعة الدراسة على عبوات الملح الميودن من حيث أنواع التغليف المستعملة , وتغير محتواها من اليود ضمن شروط الطبخ المختلفة.

ملخص البحث

يعدُّ اليود أحد المنظمات الرئيسة لعمليات الاستقلاب في جسم الإنسان، وعلى الرغم من حاجتنا له بمقدار زهيد إلا أن عوزه يمكن أن يسبب تضخم الغدة الدرقية (الدراق)، بالإضافة إلى اضطرابات جسدية وعقلية عند البالغين أو الأطفال على حد سواء، ومع أن عوز اليود هو السبب الأكثر شيوعاً حول العالم لتلف الدماغ إلا أن الوقاية منه يمكن أن تتم بسهولة بإضافة كمية صغيرة بشكل مستمر من اليود إلى ملح الطعام الذي نستهلكه بشكل يومي. ونظراً لحساسيته للضوء والرطوبة فإن جزءاً منه قد يتخرب أثناء التخزين.

هدفت هذه الدراسة إلى تحديد محتوى بعض منتجات ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم من اليود ومقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع التراكيز المصرح عنها في بطاقة البيان, ثم درست بعض العوامل المؤثرة في تخرب اليود بإخضاع عينات مختلفة من ملح الطعام الميودن بيودات أو بيوديد البوتاسيوم لشروط الثبات طويلة الأمد (دراسة تأثير الزمن) ولشروط الثبات المسرعة (دراسة تأثير الضوء والرطوبة).

كما درست ثباتية يودات البوتاسيوم ويوديد البوتاسيوم من خلال مقارنة النسبة المئوية لتناقص اليود بعد تخزين كل منها في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد ثم عبر مقارنة العمر النصفي لتفاعل تخرب المركب اليودي عند يودنة الملح بيودات أو بيوديد البوتاسيوم.

تمت مقايسة يودات البوتاسيوم بطريقة مقياس اليود بينما تمت مقايسة يوديد اليوتاسيوم بطريقة أندرو.

بينت الدراسة على عينات مختلفة من ملح الطعام الميودن بيودات البوتاسيوم وجود تطابق في أغلب العينات بين النتائج العملية التي حصلنا عليها والتراكيز المصرح عنها على بطاقة البيان باستثناء بعض العينات التي أبدت إما زيادة أو نقصان في التركيز مقارنة مع التركيز المصرح عنه.

أظهرت دراسات الثبات المسرعة وطويلة الأمد تناقص المحتوى من اليود في الملح الميودن بيودات أو بيوديد البوتاسيوم عند التعرض لكل من الضوء والرطوبة وكان الضوء العامل ذو التأثير الأكبر تليه الرطوبة, ثم الزمن. ويعد الحفظ في الشروط المثالية (في عبوات عاتمة محكمة الإغلاق بعيداً عن تأثيرالضوء المباشر) أفضل شروط الحفظ للمنتجات الحاوية على اليود سواء كان بشكل يودات البوتاسيوم أو يوديد البوتاسيوم .

تبين من دراسة رتبة التفاعل تخرب كل من يودات البوتاسيوم ويوديد البوتاسيوم بتفاعل من الرتبة الثانية .

أبدت يودات البوتاسيوم ثباتية أكبر من يوديد البوتاسيوم في شروط التخزين المختلفة المسرعة وطويلة الأمد حيث كان تناقص النسبة المئوية لمحتوى اليود في شروط الثبات المسرعة وطويلة الأمد في حالة الملح الميودن بيودات البوتاسيوم أقل من الملح الميودن بيوديد البوتاسيوم, كما أبدت يودات البوتاسيوم العمر النصفي الأطول في شروط التخزين جميعها.

.

Summary

Iodine is a key regulator of the body's basic metabolic activity and insufficiency of this micronutrient can lead to goiter as well as pHysical and mental disorder in both adults and children. Iodine deficiency is the world's most prevalent, yet easily preventable, cause of brain damage. The addition of a small, constant amount of iodine to the salt that people consume daily is all that is needed. Because of its sensitivity to light and humidity, part of it that might escape during storage.

This study aimed to determine iodine content in iodized table salt products (potassium iodate) and compare the obtained results with the product label concentrations.

Study of the effect of storage conditions on stability of iodine in iodized table salt (potassium iodate or iodide) in Accelerated (light & moisture) and long-term (time) stability conditions.

The stability of potassium iodate and potassium iodide studied by comparing:

●Iodine content percentage decrease after storage in accelerated and long term conditions.

●iodine half-life in form of potassium iodate or iodide.

potassium iodate determined by iodometric titration while potassium iodide determined by Andrew method.

The results showed that the concentrations which are mentioned on the label of different samples were true except some of them which showed either increase or decrease in the concentration of **iodine.**

Accelerated and long term stability studies showed iodine content decline by light & moisture exposure, and the light was the most effective factor followed by moisture, then time.

The perfect storage conditions for iodized table salt (with iodate or iodide) were in opaque, impermeable container away from light and moisture.

Reaction rate study showed potassium iodate and potassium iodide degredation followed second grade.

Potassium iodate showed more stability than potassium iodide in different accelerated and longterm storage conditions as iodine content decrase percentage in iodized salt with potassium iodate were less than iodized with potassium iodide, in addition potassium iodate had the longest half time in all storage conditions.

Key words: potassium iodate, potassium iodide, iodide stability.

References المراجع

1. Zimmermann M, Jooste P And Pandav C. The Iodine Deficiency Disorders. *The Lancet*. 2008, Volume 372, Issue 9645.
2. UNICEF–WHO Joint Committee On Health Policy. World Summit For Children – Mid Decade Goal: Iodine Deficiency Disorders. 1994, Agenda Item 2.2.7, JCHPSS/94/2.7.
3. Abraham G. The History Of Iodine In Medicine Part I: From Discovery To Essentiality. *The Original Internist* , 2006, Spring :34-35.
4. Guy E, Abraham MD. The Safe And Effective Implementation Of Orthoiodosupplementation In Medical Practice. *The Original Internist*, March , 2004 :17- 36.
5. Abraham G. The History Of Iodine In Medicine Part III:Thyroid Fixation And Medical IodopHobia. *The Original Internist* , 2006, June :71-78.
6. Risherj And Samuel Keith L. Iodine And Inorganic Iodides*: Human Health Aspects*. World Healt Organization 2009.
7. Scientific Committee On Food, Scientific Panel On Dietetic Products, Nutrition And Allergies. Tolerable Upper Intake Levels For Vitamins And Minerals. © European Food Safety Authority. 2006, February.
8. British PHarmacopoeia .1993, Volume I & II,MonograpHs: Medicinal And PHarmaceutical Substances.
9. USP PHarmacopoeia .2009.Volume 2.
10. Robert D, Utiger MD. Iodine Nutrition- More Is Better. The New England Journal of Medicine.2006, June 29 :2819-2821.

11. Lyn P. Iodine: Deficiency And Therapeutic Considerations. Alternative Medicine Review. 2008,Volume13, Number 2:116-127.
12. Flachowsky G, Franke K, Meyer U, Leiterer M And Schone F.Influencing Factors On Iodine Content Of Cow Milk. European Journal Of Nutrition. 2014, 53: 351-365.
13. Institute Of Medicine, Food And Nutrition Board. Dietary Reference Intakes For Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, And Zinc . National Academy Of Sciences. 2001.
14. Riedel C . Dohán O and De La Vieja A . Journey Of The Iodide Transporter NIS: From Its Molecular Identification To Its Clinical Role In Cancer*. Trends In Biochemical Sciences.* 2001, Vol 26, No 8: 490 - 496.
15. Spitzweg C, Harrington K, Pinke L, VILE R and MORRIS J. Clinical Review 132: The Sodium Iodide Symporter And Its Potential Role In Cancer Therapy. *The Journal Of Endocrinology And Metabolism* . 2001, Vol 86, No 7: 3327-3335.
16. World Health Organization, United Nations Children's Fund and International Council for the Control of Iodine Deficiency Disorders. Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination. © *World Health Organization* 2007, third edition.
17. Delange F. Iodine Deficiency As A Cause Of Brain Damage*. Postgraduate Medical Journal*. 2001, 77:217–220.

18. Delange F. The Disorders Induced By Iodine Deficiency. *Thyroid*. 1994, Volume 4, Number1:107-123.
19. Thilly CH, Vanderpas, JB, Bebe N, Ntambue K, Contempre B, Swennen B, Moreno-Reyes R, Bourdoux P and Delange F. Iodine Deficiency, Other Trace Elements, And Goitrogenic Factors In The Etiopathogeny Of Iodine Deficiency Disorders (Idd).*Biological Trace Element Research.* 1992, Volume 32, Issue 1-3: 229 -243.
20. Hollowell J, Hannon W.Teratogen Update: Iodine Deficiency, A Community Teratogen. *Teratology*. 1997, 55 :389–405.
21. Bougma K , Aboud F , Harding K and Marquis G. Iodine and Mental Development of Children 5 Years Old and Under: A Systematic Review and Meta-Analysis*. Nutrients*. 2013, 5: 1384-1416.
22. Qian M, Wang D, Watkins W. The Effects Of Iodine On Intelligence In Children: A Meta Analysis Of Studies Conducted In China. *Asia Pac J Clin Nutr.* 2005,14 (1):32-42.
23. Zimmermann M. The Effects Of Iodine Deficiency In Pregnancy And Infancy. *Pediatric And Perinatal Epidemiology.* 2012, 26 (Suppl. 1): 108 -117.
24. Zimmermann M. Iodine Requirements And The Risks And Benefits Of Correcting Iodine Deficiency In Populations. *Journal Of Trace Elements In Medicine And Biology*. 2008, 22: 81–92.
25. Delange F. Endemic cretinism. In: Braverman LE, Utiger RD, eds. The thyroid. A fundamental and clinical text. PHiladelpHia, Lippincott, 2000: 743–754

26. Glinoer D, Delange F. The potential repercussions of maternal, fetal, and neonatal hypothyroxinemia on the progeny. *Thyroid*. 2000, 10: 871–887.

27. Morreale De Escobar G, Obregon Mj And Del Rey F. Is Neuropsychological Development Related To Maternal Hypothyroidism Or To Maternal Hypothyroxinemia. *Journal Of Clinical Endocrinology And Metabolism*. 2000, 85:3975–3987.

28. Laurberg P, Nohr S, Pedersen K, Hreidarsson A, Andersen S, Knudsen N, Perrild H, Jorgensen T And Ovesen L. Thyroid Disorders In Mild Iodine Deficiency*. Thyroid*. 2000, 10: 951–963.

29. Garcia-Mayor RV et al. Effect of iodine supplementation on a pediatric population with mild iodine deficiency. *Thyroid*. 1999, 9:1089–1093.

30. Eastman C, Zimmermann M. The Iodine Deficiency Disorders. © MDText.com, Inc., South Dartmouth (MA) .2000.

31. DELANGE.F. The Disorders Induced by Iodine Deficiency. THYROID Volume 4, Number 1, 1994.

32. Zimmermann M. Methods To Assess Iron And Iodine Status*. British Journal Of Nutrition*. 2008, 99, Suppl3: S2–S9.

33. Zimmermann M, Andersson M. Update on iodine status worldwide. *Lippincott Williams & Wilkins*. 2012, Volume 19 Number 5

34. Andersson M. Benoist B. Hill I. Delange F. Iodine deficiency in Europe : A Continuing Public Health Problem .

35. Sullivan S, Houston R, Cervinskas J and Gorstein J. Monitoring Universal Salt Iodization Programs. *The Program Against Micronutrient Malnutrition Pamm , The Micronutrient Initiative Mi And The International Council Of Iodine Deficiency Disorder Iccidd.*1995,chapter 11:148- 161.

36. WHO, UNICEF, ICCIDD. Assessment of Iodine Deficiency Disorders And Monitoring Their Elimination. © *World Health Organization*. 2001, WHO/NHD/01.1, Second Edition: 1–107.

37. Diosady L L, Alberti JO, Venkatesh Mannar MG And Fitzgerald S. Stability of Iodine in iodized salt used for the correction of iodine deficiency II. *Food and nutrition bulletin*, 1997, volume 18, no4, 388-396

38. Kelly, FC. Studies on the stability of iodine compounds in iodized salt. *Bull. World Health Org*. 1953. 9: 217-230

39. Laar C, Pelig-Ba KB. Effect of Exposure and Storage Conditions on the Levels of Iodine in Selected Iodated and Non-Iodated Salts in Ghana. *Pakistan Journal of Nutrition* 2013. 12 (1): 34-39.

40. Venkatesh Mannar M And Dunn J. Salt Iodisation For The Elimination Of Iodine Deficiency. © *International Council For Control Of Iodine Deficiency Disorders*. 1995

41. Rajković M. DETERMINATION OF POTASSIUM IODIDE IN TABLE SALT. *Journal Of Agricultural Sciences* . 2009 ,Vol. 54. No 2: 152 – 165.

42. الزهوري.جمعة, المنجد.دلال,الكيمياء التحليلية 1 العملي ,منشورات جامعة دمشق ,2003: 255- 259.

43. Mary G, Balasubramanian N and Nagaraja KS. SpectropHotometric Determination of Iodine Species in Table

Salt and PHarmaceutical Preparations. *Chem. PHarm. Bull.* 2008, 56(7): 888—893.

44. Silva R, Oliveira F and Neves E. SpectropHotometric Determination Of Iodate In Table Salt. *J.Braz.Chem.Soc.* 1998, Vol 9, No 2: 171-174.

45. Narayana B, Pasha C. A Highly Sensitive SpectropHotometric Method for the Determination of Iodate Using Leuco Xylene Cyanol FF. *Acta Chim. Slov.* 2006, 53: 77–80.:1251 - 1262.

46. عطائي, محمد منير. عم علي, فداء. الكيمياء التحليلية الصيدلانية 3(الطرائق الآلية في التحليل), الجزء العملي. منشورات جامعة دمشق 2010 – 2011.صفحة 69 – 72.

47. Apirakkan O. Appropriateness of iodide ion selective electrode for measuring iodine in iodized salt

48. نوفل عادل. الكيمياء الصيدلانية, القسم العملي. منشورات جامعة دمشق-2006 2005.صفحة 163 -165.

49. Wisnu C. Determination of iodine species content in iodized salt and foodstuff during cooking*. International Food Research Journal*.2008, 15 (3): 325-330.

50. Leo ML. Nollet, Fidel Toldra. Food Analysis by HPLC, CRC Press. 2012.Third Edition>

51. Chadha R, Lawrence J. Determination of iodide in dairy products and table salt by ion chromatograpHy with electrochemical detection. *Elsevier*.1990.518. *268-272*.

52. Malongo T, Patris S, Macours P, Cotton F, Nsangu J, Kauffmann J. Highly sensitive determination of iodide by ion chromatograpHy with amperometric detection at a silver-based carbon paste electrode. *Elsevier*.2008. 76 :540–547.

53. Guamuch M, Makhumula P And Dary O. Manual Of Laboratory Methods For Fortified Foods. *Published By United States Agency For International Development Usaid*. 2007,First Edition, Part 1.
54. ICH Topic Q 2 (R1) Validation of Analytical Procedures:Text and Methodology.1995.