تقدير الفناديوم الخماسي بتقنية الحقن الجرياني (رحيل وتلاقي المناطق).

داخل ناصرطه الزركاني سلام محمد ناصر

كلية العلوم –جامعة بابل

Dakhilfia@yahoo.com salam.mohammed19@yahoo.com

الخلاصة

يهدف البحث للتقدير الفناديوم الخماسي بطريقة التحليل بالحقن الجرياني وباستخدام تقنية المناطق المتلاقية .تعتمد الطريقة على تفاعل الفناديوم الخماسي مع كاشف البايروكالول عند الطول الموجي 580نانومتر.وتتضمن هذه الطريقة تصنيع صمام رباعي جديد من مواد رخيصة الثمن يمكن استعمالها في التفاعلات التي تحتوي على مادتين او اكثر ومن ثم دراسة الظروف الفضلى للتفاعل والتي تتضمن سرعة المضخة وطول ملف التفاعل وحجم النموذج وحجم الكاشف وتركيز الكاشف .تم تطبيق الطريقة بنجاح في تقدير الفناديوم الخماسي في نماذج صيدلانية ومائية وكان مدى الخطية لكلا التركزين على التوالي ppm (0.001-5) ومعامل ارتباط 0.9994 وحد الكشف S/N=3 ويكون 5 نانوغرام / مل.

كلمات مفتاحيه :- الحقن الجرياني , الفناديوم الخماسي (V) , البايروكالول

Abstract

The aim of this research is the determination of vanadium (V) by flow injection analysis using Merging Zone Technique . The method is based on the reaction of vanadium (V) with pyrogallol as a reagent at 580nm. This method involves a homemade new valve, which manufactured from a cheap materials. The optimum conditions for the reaction includes, flow rate, sample volume, reagent volume, reagent concentration, and reaction coil length. The method was successfully applied for the determination of vanadium (V)in pharmaceutical and environmental samples. Linearity was in the range of (0.001-5) ppm, correlation coefficient (R2) was 0.9994 and the limit of detection (S/N=3) is 5 $ng.ml^{-1}$.

Key words:- flow injection, vanadium (V), pyrogallol

المقدمة

التحليل بالحقن الجرياني FIA من التقنيات التي وضع أساسها في سنة 1975م العالمان Hansen) و(Ruzicka في الدنمارك (Ruzicka and Hansen,1975) وزملاؤه في أمريكا (Troanowicz,2000) وتتحلى هذه الطريقة بالسرعة العالية والبساطة وقلة الكلفة اذ تعتمد أساسا على استخدام مقادير ضئيلة جدا من الكاشف وتعطي تطابقية عالية في عملية التحليل الأوتوماتيكي أو شبه الأوتوماتيكي (Barcelo , 2008) تعمل تقنية FIA ضمن نظام معزول والذي يساعد على التخلص من الظروف الخارجية المؤثرة على نظام التفاعل وفي السنوات الأخير لاقت تقنية FIAانتشار واسع في مجالات البيئية (Ayala, Leal, 2012) والزراعية (2008, جماعته و P.chocholus) والصناعية (Magalhaes وجماعته 2009,) والصيدلانية (Beyene وجماعته,2006) كما انها تتمتع بتطبيقات عديدة اختصت بكيفية تقدير الحوامض النزرة(Taha,2002) والاكينات (Mohammed,2011) والكلورات (Khalaf,2006) والقصدير الرباعي (Abed Al-Ameer,2012). الفناديوم من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى والذي يتواجد بنسبة تكاد تكون كبيرة في الهواء والتربة ولهذا السبب فهو يعد من احد الملوثات والمؤثرات البيئية والمصدر الأساس عند احتراق النفط الأسود وزيوت الوقود(Alan وجماعته ,2007) يتواجد عنصرالفناديوم بحالات تاكسيدية متعددة وتمثل الحالة الخماسية بأشدها

خطورة (Guohe وجماعته 2006) ويعد الفناديوم عنصر أساسي في صناعة الأحبار والإصباغ والسيراميك (Kiran Kumar and Revanasiddappa, 2005) زيادة الفناديوم فوق الحدود الممسوحة لدى الإنسان يسبب مشاكل صحية كبيرة خاصة بعمل الإنزيمات في جسم الإنسان(Pyrzynska and WierbickiT,2006) .

الجزء العملي

1.1الأجهزة المستخدمة:-

* جهاز المطياف الضوئي صنع شركة (shimadzu Japan).
* ميزان تحليلي حساس صنع شركة (Denver instrument, Germany).
* مسجل رقمي صنع شركة (Kompensog Graph Siemens C 1032).
* أنابيب تفلون قطر 0.5 ملم.
* ملفات تفاعل ذات اطوال مختلفة ذو قطر 1ملم.
* مضخة تمعجية صنع شركة (Ismatic Germany).
* صمام رباعي جديد صنع محلي.

1.2 تحضير المحاليل:-

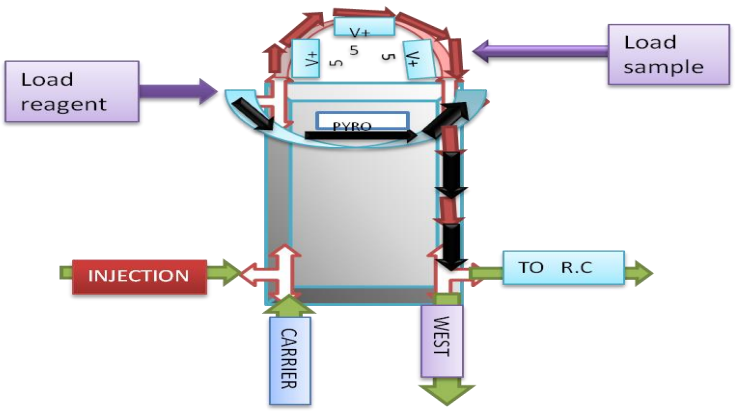
1.2.1-تم تحضير محلول قياسي من الفناديوم الخماسي (V)بتركيز (**1000 ملغم / لتر**) وذلك عن طريق اذابة(0.2292) غرام في الماء المقطرومن ثم خفف في قنينة حجمية سعة 100مل ومنه حضرت باقي التراكيز بالتخفيف.

1.2.2.تم تحضيرمحلول البايروكالول بتركيز (**0.5 مولاري**) وذلك باذابة (6.3046) غرام في الماء المقطر ومن ثم التخفيف بقنينة حجمية سعة 100مل ومنه حضرت باقي التراكيز بالتخفيف.

2 -تصميم المنضومة :-

2.1 تصنيع الصمام الجديد:

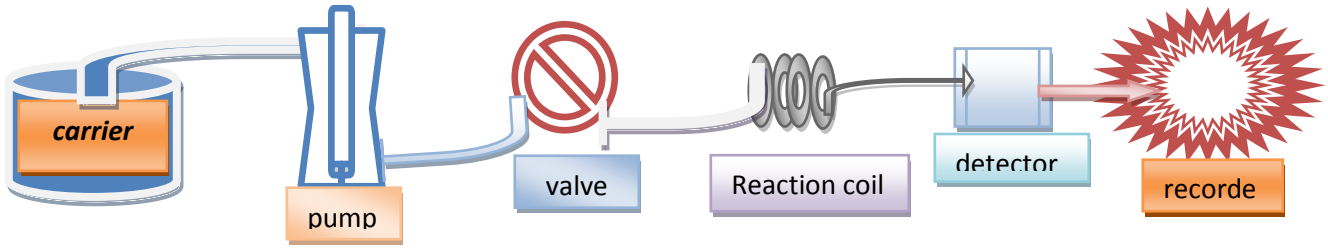
تم ابتكار صمام رباعي جديد من مواد بلاستيكية رخيصة الثمن ومتوفر جدا وغير مؤثرة أو مضرة بيئيا ويكون رباعي التركيب وذات حجم صغير وذو اتجاهات ثلاثيه استخدمه في تقدير هذا العنصر الهام. وكما في الشكل (1).



الشكل(1)الصمام الرباعي المبتكر

2.2. تكوين المنظومة:-

بعد ابتكار وتهيئة الصمام تم تشكيل المنظومة والمتكونة من المضخة التمعجية (pump) والصمام (valve) وملف التفاعل (reaction coil) والمكشاف (detector) والمسجل (recorder).وكما في الشكل(2).



الشكل(2) مكونات المنظومة

3-دراسة الظروف الفضلى للمنظومة:-

3.1.المتغيرات الفيزيائية:-

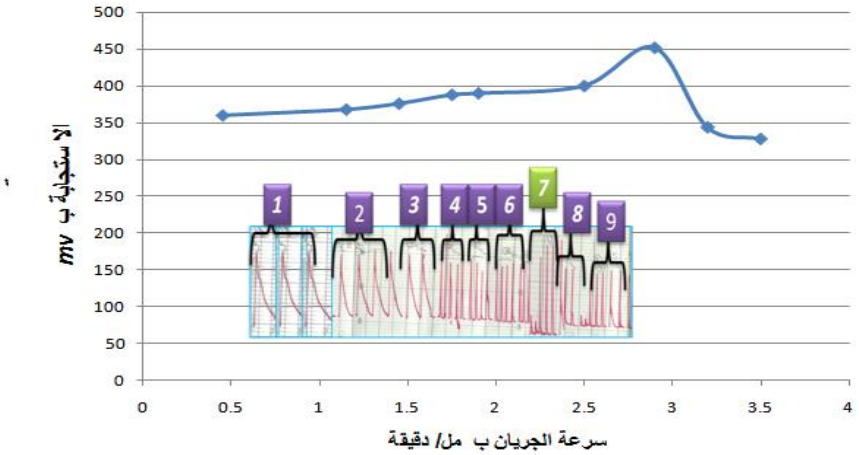
3.1.1.سرعة جريان المضخة

تم دراسة سرعة الجريان واختيار السرعة الفضلى وباستخدام :-

*تركيز الفناديوم **10ملغم/لتر** وبحجم **79مايكرولتر**،تركيز البا يروكالول **0.05 مولاري** وبحجم **79مايكرولتر**.

*ملف التفاعل **60 سم** ،تيار الجاري(**الماء**) .

وقد وجد ان السرعة الافضل كانت **(2.9مل/دقيقة)** حيث اعطت استجابة جيدة من حيث الارتفاع القمة الاستجابة وشكلها بالمقارنة مع باقي السرع وقد تراوحت سرعة الجريان المدروسة **(0.45-3.5)مل/ دقيقة** والشكل(3) يوضح التشوه والانشطار في قمم الاستجابة لدى السرع الواطئة ويعود السبب في ذلك الى التخفيف القليل وهذا بدوره يسبب عدم تجانس في المناطق المتلاقيه للمحلول الحامل للنموذج ﴿2003, P. Rumori V. Cerda and﴾ وبعد اختيار السرعة الامثل للجريان لوحظ النقصان في قمم الاستجابة بسبب الحساسية القليلة في القياس عند السرع العالية نتيجة الزيادة الحاصلة في التخفيف والتي سببت بعدم اكتمال التفاعل﴿I.F. Al-Momani2001﴾.



الشكل(3) تاثير سرعة الجريان

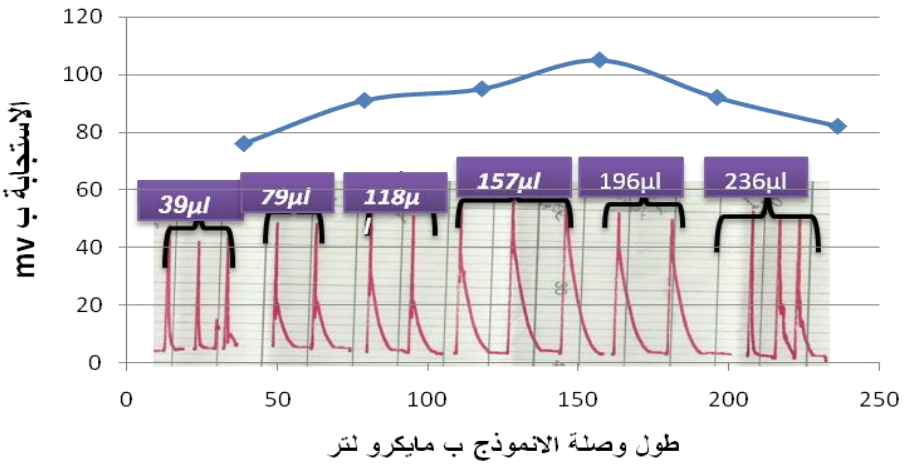
3.1.2. حجم النموذج:-

لدراسة حجم النموذج استعملت حجوم مختلفة من النموذج تراوحت بين **(39 - 236)مايكرولتر** مع ثبوت الظروف المستخدمة والمتمثلة:-

*تركيز الفناديوم **10ملغم/لتر** ،تركيز البا يروكالول **0.05 مولاري** وبحجم **79مايكرولتر**.

*ملف التفاعل **60 سم** ،سرعة الجريان**(2.9مل/دقيقة)** ،تيار الجاري**(الماء)** .

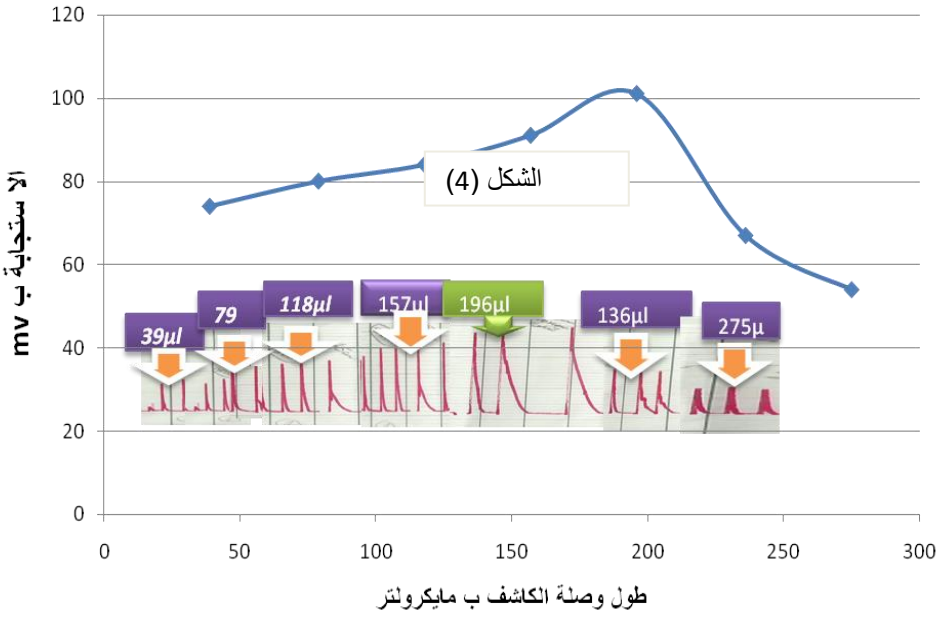
ومن خلال الشكل (4) والذي يبين استخدام **157مايكرولتر** من الفناديوم الخماسي الحالة التاكسدية والذي اظهر الارتفاع الافضل في الاستجابة.



الشكل (4) تاثير طول وصلة الانموذج

3.1.3. حجم الكاشف:-

لتوضيح حجم الكاشف المستخدم استعملت أحجام مختلفة تراوحت **(39-275) مايكرولتر** ومع تثبيت الظروف الاخرى للتفاعل وجد ان الحجم الامثل من لوصلة الكاشف كانت **196 مايكرولتر** وكما في الشكل(5).



الشكل (5) تاثير طول وصلة الكاشف

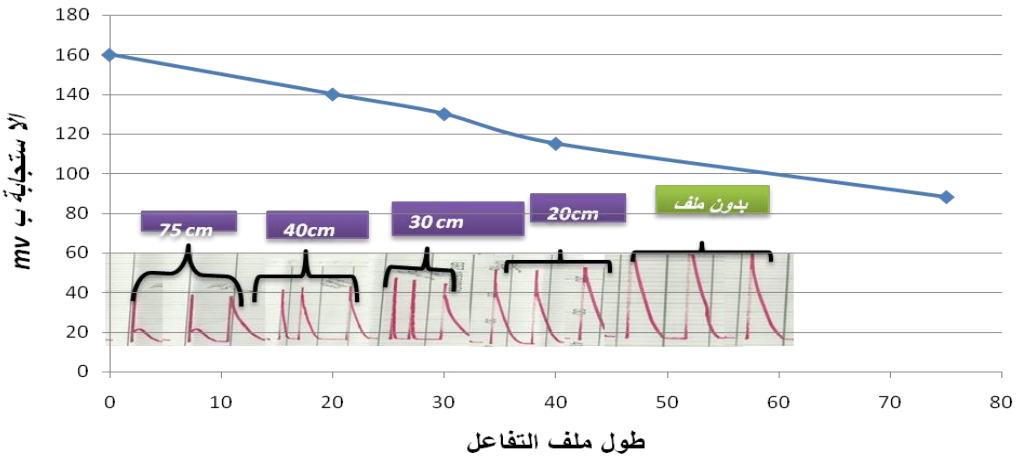
3.1.3. طول ملف التفاعل:-

لبيان طول ملف التفاعل تم استخدام اطوال مختلفة من ملفات التفاعل المصنوعة من الزجاج والتفلون وذلك تراوحت مابين **(20- 75) سم** ومع ثبوت الظروف الأخرى والتي تتمثل ب:-

*تركيز الفناديوم **10ملغم/لتر** وبحجم **157مايكرولتر**،تركيز البا يروكالول **0.05 مولاري** وبحجم **196مايكرولتر**.

* سرعة الجريان**(2.9مل/دقيقة)** ،تيار الجاري**(الماء)** .

ومن خلال الدراسة وجد ان الاستجابة تزداد بنقصان طول ملف التفاعل وبالتالي وجد عند رفع ملف التفاعل يعطي افضل واعلى استجابة للقمة وبهذا يفسر ان تفاعلنا يحصل بسرعة عالية وبدون اللجوء الى استخدام ملف التفاعل وهذا يعطي صفة جيدة في العمل قد تم دراستها وكما في الشكل (6).



الشكل (6) تاثير طول ملف التفاعل

3.2.المتغيرات الكيميائية:-

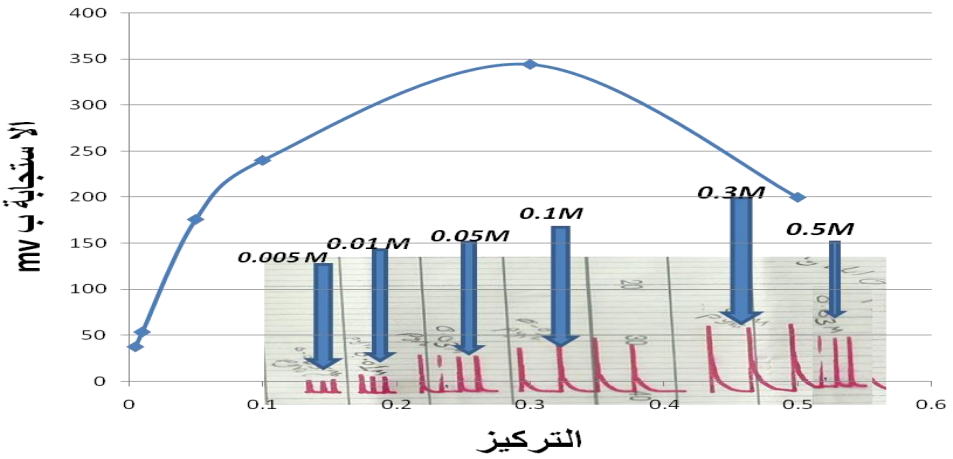
3.2.1 . تركيز الكاشف :-

تمت دراسة تركيز الكاشف وذلك ضمن مدى **(0.005-0.5)مولاري** وذلك ضمن ظروف المثبتة والتي استخدمة:-

*تركيز الفناديوم **10ملغم/لتر** وبحجم **157مايكرولتر**، وحجم البا يروكالول **196مايكرولتر**.

* **بدون** ملف تفاعل ، سرعة الجريان**(2.9مل/دقيقة)** ،تيار الجاري**(الماء)** .

وقد وجد ان التركيز الامثل هو **0.3 مولاري** كونه اعطى اعلى استجابة في القمة وكما في الشكل (7).



الشكل(7) تاثير تركيز الكاشف

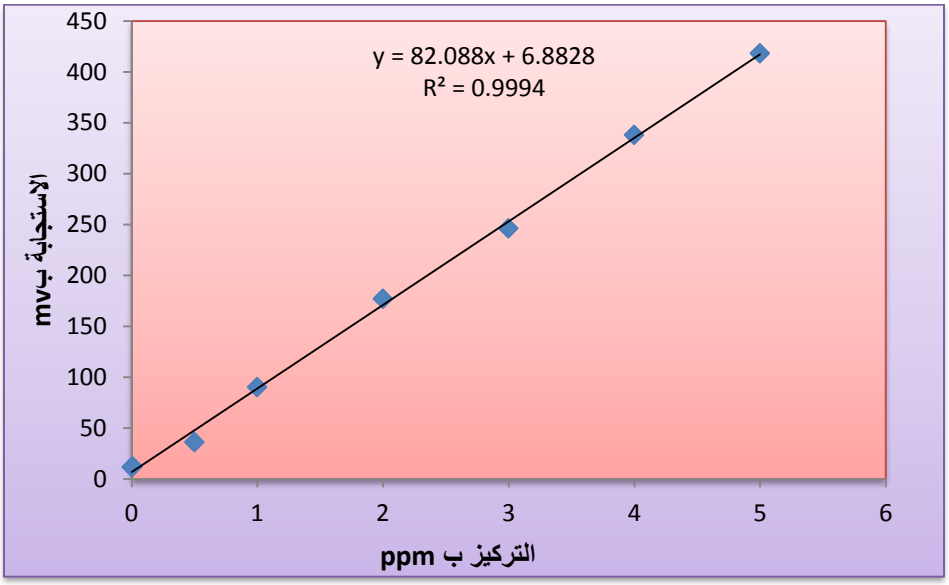
4. دراسة منحني المعايرة :-

تم تحضير محاليل مختلفة من الفناديوم الخماسي الحالة التاكسدية والتي تتراوح ضمن المدى(**0.0005-10**) **ملغم/ لتر** وذلك بعد تثبيت الظروف الاخرى والمتمثلة باستخدام:-

* حجم الفناديوم **157مايكرولتر**،تركيز البا يروكالول **0.3 مولاري**، وبحجم **196مايكرولتر**.

* **بدون** ملف تفاعل ، سرعة الجريان(**2.9مل/دقيقة**) ،تيار الجاري(**الماء**) .

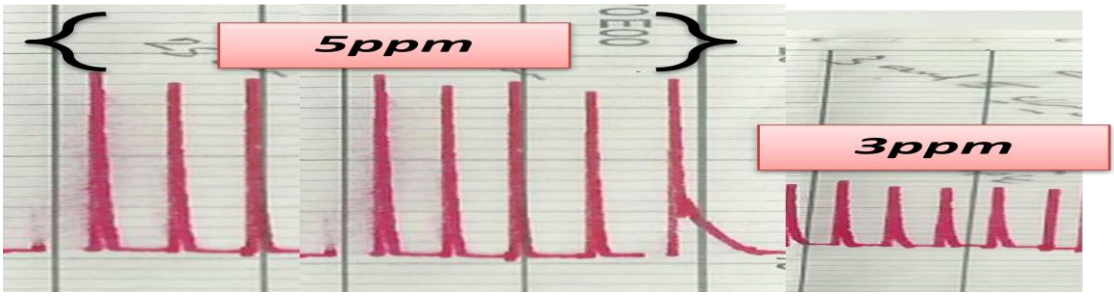
حيث وضحت الدراسة ان الخطية قد تراوحت (**0.001-5**) **ملغم/ لتر** والتي كانت معتمدة في منحني المعايرة وكما في الشكل (8) ، وكان حد الكشف **0.0005 ملغم/لتر**،ومعامل ارتباط **R 0.9994** .



الشكل (8) منحني المعايرة

5. التكرارية:-

لتوضيح كفاءة الطريقة ومدى الضبط في طريقة تقدير الفناديوم الخماسي وذلك من خلال اعادة عملية الحقن لعدة مرات وباستخدام تركيزيين من ايون الفناديوم الخماسي **(3و5)ملغم/لتر** ،وبعد تثبيت الظروف المثلى للتفاعل اعطت المنظومة دقة وكفاءة عاليتين للايون المستخدم للدراسة وكما في الشكل (9).



الشكل (9) التكرارية

6. دراسة المتداخلات:-

تمت دراسة تاثير المتداخلات من الايونات السالبة والموجبة لتوضيح مدى التاثير على ايون الفناديوم الخماسي المستخدم في الدراسة كذلك تم اختيار عامل الحجب الملائم لعملية حجب هذه الايونات المتداخلة . وكما في الجدول (1) :-

جدول (1) تأثير المتدخلات في تقدير ايون الفناديوم الخماسي قيد الدراسة.

الايونات الموجبة والسالبة المتداخلة	تركيز النموذج	الاستجابة ب m v	التركيزيين للايون المتداخل	تغيرالاستجابة ب mv	تركيز عامل الحجب المضاف من No_2^-	تغيرالاستجابة ب mv
Co^{+2}			**2ملغم/لتر**	**+79.00**		0.00
			10ملغم /لتر	**−129.00**		0.00
Ca^{+2}			**2ملغم/لتر**	**+59.00**		0.00
	2	**179**	**10ملغم /لتر**	**− 80.00**		0.00
Sn^{+4}	**ملغم/لتر**		**2ملغم/لتر**	**−73.00**		0.00
			10ملغم /لتر	**−103.00**	**50 ملغم/لتر**	0.00
K^+			**2ملغم/لتر**	**+49.00**		0.00
			10ملغم /لتر	**−83.00**		0.00
Cr^{+3}			**2ملغم/لتر**	**+89.00**		0.00
			10ملغم /لتر	**−105.00**		0.00
Mn^{+2}			**2ملغم/لتر**	**+87.00**		0.00
			10ملغم /لتر	**−99.00**		0.00
Fe^{+2}			**2ملغم/لتر**	**−111.00**	**50 ملغم/لتر**	0.00
		179	**10ملغم /لتر**	**+61.00**		0.00
	2		**2ملغم/لتر**	**+83.00**		0.00
Al^{+3}	***ملغم/لتر***		**10ملغم/لتر**	**−119.00**		0.00
			2ملغم/لتر	**+69.00**		0.00
f^-			**10ملغم/لتر**	**−103.00**		0.00
			2ملغم/لتر	**+63.00**		0.00
Br^-			**10ملغم/لتر**	**−89.00**		0.00
			2ملغم/لتر	**+91.00**		0.00
MoO_4^{-2}			**10ملغم/لتر**	**−105.00**		0.00
			2ملغم/لتر	**0.00**		
No_2^-			**10ملغم/لتر**	**0.00**		
			2ملغم/لتر	**0.00**		
No_3^-			**10ملغم/لتر**	**0.00**		
			2ملغم/لتر	**0.00**		
Co_3^{-2}			**10ملغم/لتر**	**0.00**		

7.التطبيقات

لتوضيح دراستنا الحالية المقترحة تم تقدير ايون الفناديوم الخماسي في نموذج صيدلاني وذلك باخذ تركزين **(ملغم/لتر)** للنموذج وكما في الجدول (2) :-

جدول (2) تقدير ايون الفناديوم الخماسي (ملغم/لتر) في نموذج صيدلاني (Centrum of Multivitamin) باستخدام المنظومة قيد الدراسة.

R.S.D%	S.D	Recovery %	Found	Taken
0.00	0.00	97.87	0.015	0.01
0.793	0.05	95.00	0.456	0.5

References

J.Ruzicka,E.H. Hansen, FIA.Part 1.Anew concept of fast continuos.FIA.Anal.Chim.Act,78,145-157,(1975).

M.Troanowicz ,FIA. Instrumentatins and application , 1st.ed. World Scientific Publishing USA,(2000).

D.Barcelo ,''Comprehensive Analytical Chemistry. Advances in Flow Injection Analysis and Related Techniques " , Edited by Spas D. Kolev, 1sted, Elsevier, Australia , (2008) .

A. Ayala, L.O. Leal, L. Ferrer and V. Cerd, *Microchemical Journal*, 100 ,55–60, (2012).

P.chocholus,D.satinsky,R.sladkovsky,M.Pilova and P.solch,Talanta,77, 566-570,(2008).

L.M. Magalhaes, M. Santos, M. A. Segundo, S. Reis and J.L.F.C. Lima, Talanta, 77 ,1559–1566, (2009).

N. W. Beyene, J. F. and V.Staden, Talanta, 63 ,599–604,(2004).

D.N. Taha, Ph.D. ,*Thesis* ,Babylon University , (2002).

L. A. Mohammed , M.Sc. ,*Thesis* , Babylon University , (2011).

R.S.Khalaf, M.Sc. ,*Thesis* , Babylon University , (2006).

A.A.Abed Al-Ameer, M.Sc. ,*Thesis* , Babylon University , (2012).

F . Alan, C. Amorim, D. C. Lima, J. A. A. Amaro, M. G.R. Valea, and S. L. C. Ferreira, J. Braz. Chem. Soc., 18(8),1566-1570, (2007).

C.Guohe,Z.Xinshen,X.Xinfe and G.Zhengjun,*Academic J.Ine.*,USA,1(1),41-47,(2006).

T.N. Kiran Kumar and H.D. Revanasiddappa ,Journal of the Iranian Chemical Society, 2 (2), 161-167, (2005).

Pyrzynska K. and Wierbicki T.," determination of vanadium in environmental sample" , Talanta, 64 ,823-829,(2006).

P. Rumori and V. Cerda, *Anal. Chim.Acta* , 486, 227–235, (2003).

I.F. Al-Momani, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*,25 , 751–757, (2001).