

تقدير المبيد كاربوفوران بطريقة الحقن الجرياني – البريق الكيميائي

محمد مصدق محمد نوري عسكر

كلية العلوم / قسم الكيمياء / جامعة تكريت

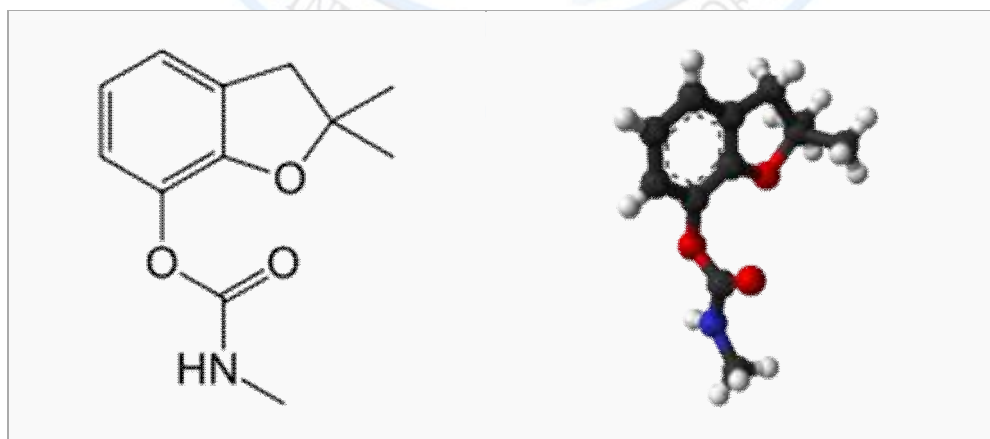
الخلاصة

تضمنت هذه الدراسة تقدير المبيد الحشري كاربوفوران بطريقة الحقن الجرياني – البريق الكيميائي و تمت دراسة اختيار أفضل الظروف للحصول على أفضل قمة بريق واقل استهلاك للمواد الكيميائية . وتمت مناقشة كل المتغيرات الكيميائية للمواد الداخلة في التفاعل ، اللومينال ، ومحلول بيروكسيد الهيدروجين فضلاً عن دراسة المتغيرات الفيزيائية كافة وتم الحصول على منحنى المعايرة لنظام : (luminal-H₂O₂-Co⁺²) وكان المدى الخطي (20-120 µg/ml) ، وحد الكشف بتركيز (2.3 µg/ml) ، والانحراف القياسي النسبي (n=5) = 0.89% والاستردادية 98.6% ، والخطأ النسبي 1.56% .

الكلمات المفتاحية: 1. كاربوفوران 2. الحقن الجرياني 3. البريق الكيميائي 4. لومينال

المقدمة: Introduction:

كاربوفوران من المبيدات الحشرية الكارباميتيه مركب شديد السمية على الثدييات لذلك يجب الحذر منه عند استخدامه يستعمل على نطاق واسع في العالم لمكافحة الآفات الحشرية خصوصا التي تصيب قصب السكر ومكافحة سوسة النخيل وخناسف التربة والصيغة التركيبية له هي⁽¹⁾



Carbofuran is one of the most toxic carbamate pesticides. It is marketed under the trade names **Furadan**,⁽¹⁾ And its vapor pressure is (3.4 x 10⁻⁶ mm Hg at 26.1°C)⁽⁹⁾

يطلق مصطلح البريق luminescence على جميع العمليات التي بإمكانها أن تبعث طاقة بشكل ضوء (8) من المواد التي لها القابلية على تحويل أنواع الطاقة المرئية إلى ضوء مرئي (9) .

وهو توليد أشعة كهرومغناطيسية (إما أن تكون بشكل أشعة فوق بنفسجية أو أشعة مرئية أو أشعة تحت الحمراء) من الجزيئة أو الذرة عندما يتم انتقالها من الحالة المثيعة الكترونيًا إلى الحالة المستقرة (10-11).

والبريق أنواع عديدة منها :-

- 1- البريق الكهربائي Electro luminescence
- 2- البريق الضوئي photo luminescence
- 3- البريق الأحيائي bioluminescence
- 4- البريق الكيميائي chemiluminescence
- 5- البريق البلوري Crystalloid luminescence (12)

يُعرف البريق الكيميائي بأنه الأشعة الكهرومغناطيسية المنبعثة كنتيجة لتفاعل كيميائي (13) وهذه التفاعلات تنتج حالات مثارة الكترونياً تبعث ضوء عند عودتها إلى الحالة الأرضية المستقرة (14) . ويعرف أيضاً أنه الضوء أو الأشعة الكهرومغناطيسية (غالباً ما تكون في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية أو منطقة الأشعة تحت الحمراء) المنبعثة نتيجة لتفاعلات كيميائية منتجة حالة الكترونية مثارة وسطية أو ناتجة (15) إذ تكتسب الجزيئة طاقة الإثارة نتيجة لتفاعلات كيميائية محرراً جزءاً من الطاقة خارج النظام وبشكل فوتونات ، في حين تبقى حرارة النظام بعيدة عن حرارة أشعة الضوء المنبعث ، لذلك يطلق على البريق بالضوء البارد (16) Cool light لعدم مرافقة إنتاجه حرارة . ومن الضروري حدوث حالتين لأجل انبعاث البريق الكيميائي (17-18)

الجزء العملي

الأجهزة المستخدمة

استخدمت منظومة الحقن الجرياني المقترنة بالبريق الكيميائي المصنعة محلياً وتتألف المنظومة كما موضح في الشكل رقم (1) من أجزاء عدة منها المضخة التمعجية وصمام الحقن وأعمدة المبادلات الأيونية ومجس الإشارة Detector المربوط مع مسجل الإشارة فضلاً عن مجهر القدرة.



شكل (1) صورة فوتوغرافية للمنظومة المستخدمة لرصد البريق الكيميائي

تعد هذه المنظومة مثالية لانجاز ورصد تفاعلات البريق الكيميائي إذ إنها توفر مزجا سريعا للمواد المتفاعلة أضف إلى ذلك أن جميع التفاعلات تحدث داخل نظام مغلق بثبوت عدة عوامل مثل التركيز، سرعة الجريان، زمن البقاء، وسرعة دخول المواد المتفاعلة إلى خلية الجريان Flow Cell إذ يحدث عملية مزج الكاشف عند مدخل الخلية، إن كلاً من هذه العوامل تؤدي إلى الحصول على نتائج دقيقة وذات تطبيقات عالية.

وهذه المنظومة تمتاز ببساطتها، وسرعة نمذجتها العالية، واقتصاديتها بالنسبة لاستهلاك المواد الكيميائية

وتتكون المنظومة من الأجهزة الآتية:

المضخة التمعجية Peristaltic pump وحدة الحقن injection unit وأنابيب ربط سيلكون ذات قطر داخلي 0.5mm لربط أجزاء المنظومة، وأنابيب ربط زجاجية ذات قطر داخلي 2.5mm وطول 12.5cm مملوء بمبادل ايوني مربوط على خط Buffer Borate وخط البيروكسيد، وخلية الجريان Flow cell والمكشاف Detector.

وتتألف هذه الوحدة من الأجزاء الآتية:

- أنبوب المضاعف الضوئي (PMT) Photo Multiplier Tube .
- منظومة رصد بريق : وهي منظومة تحدد فترة مراقبة البريق .
- منظومة ملف ثنائي : يتم فيها السيطرة على قراءة الإشارة .
- وحدة تفسير المنظومة الالكترونية قبل حقن النموذج .
- وحدة المقرئ الالكتروني .

تقدير المبيد كاربوفوران بطريقة الحقن الجرياتي – البريق الكيميائي

محمد مصدق محمد نوري عسكر

الأجهزة والمواد المستخدمة

جدول (1) الأجهزة المستخدمة

المتشأ	اسم الجهاز	ت
Jenway company	Jenway جهاز قياس الدالة الحامضية 3310 pH Meter	1
Precisa XB 220 A Swiss source	ميزان حساس ذي أربع مراتب عشرية	3
Ultrasonic KARL KOLB-Germany source	جهاز الإذابة بالموجات فوق الصوتية	4
JENWAY Hot Plate with Stirrer-Germany	مسخن حراري مع محرك مغناطيسي	5
LG KOREA	ميزان حساس	6

المواد الكيميائية المستخدمة:

استخدمت المواد الكيميائية في هذه التقنية والمبينة في جدول (2) وبنقاوة عالية .

جدول (2) المواد الكيميائية المستخدمة في تقنية البريق الكيميائي

ت	المواد الكيميائية	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي g/mol	النقاوة %	الشركة المجهزة
1	Luminal	PhNH ₂ C ₂ O ₂ (NH ₃) ₂	177.16	98	Fluka
2	Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	34	48	BDH
3	Cobalt chloride	CoCl ₂ .6H ₂ O	237	97	BDH
4	Sodium carbonate	Na ₂ CO ₃	106	99	BDH
5	Sulfuric acid	H ₂ SO ₄	98	96	Fluka
6	carbofuran	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.25	98	Sigma

تحضير المحاليل والمواد

تحضير المحاليل القياسية Standard Solution

1. محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3 بتركيز 0.1M .
 2. محلول اللومينال Luminal بتركيز $1 \times 10^{-3}\text{M}$.
 3. محلول برممنكات البوتاسيوم KMNO_4 بتركيز 0.1M .
 4. محلول اوكزالات الصوديوم $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ بتركيز 0.1M .
 5. محلول بيرو كسيد الهيدروجين H_2O_2 بتركيز 1M .
 6. محلول حامض النتريك HNO_3 بتركيز 1M .
 7. تحضير محلول بورات الصوديوم $\text{PH} = 9$.
 8. محلول ايون الكوبالت بتركيز 150ppm .
 9. تحضير المبيد بتركيز 120ppm .
- وقد حضرت التراكيز الأقل من هذه المحاليل عن طريق التخفيف المناسب .

تحضير أعمدة المبادلات الأيونية

تستخدم هذه المبادلات لإزالة الأيونات الموجبة والسالبة من المواد المتفاعلة في منظومة البريق الكيميائي وتشمل هذه المبادلات نوعين:

أولاً : عمود التبادل الكاتيوني

يوضع الراتنج Dowex50 المجهز من شركة Fluka الذي يكون على هيئة حامض قوي مرتبط بايون الصوديوم Na^+ وذي مجموعة KSO_3^- ودقائق ذات قطر (20-100 micron) وبسعة (1.8 meq/mL) ويكون إعداد الراتنج للمحلول كما يأتي :

يتم وضع 25 من الراتنج في بيكر سعة 200ml ويملاً إلى النصف بالماء المقطر ويترك لفترة (24 hours) لإتمام عملية انتفاخ الراتنج بصورة كاملة ثم يرج الراتنج لعدة مرات مع الماء المقطر ويترك ليستقر ثم يسكب الماء منه ويغسل عدة مرات بالماء حتى يصبح الماء رائقاً.

يسد احد طرفي الأنبوب الزجاجي الذي أبعاده (15cm x 15mm) بالصوف الزجاجي ثم يعبأ الأنبوب بالراتنج مع الحركة الاهتزازية أثناء عملية التعبئة من أجل تجانس الراتنج وإزالة الفقاعات وبعد إكمال التعبئة يتم إغلاق الطرف الآخر من الأنبوب بالصوف الزجاجي وذلك لمنع تحرك حبيبات الراتنج بفعل التيار الحامل الجاري الذي يتم ربطه قبل صمام الحقن بالنسبة لتيار البيروكسيد ومحلول المنظم وتيار البيروكسيد في منظومة البريق الكيميائي.

ثانيا: عمود التبادل الأيوني

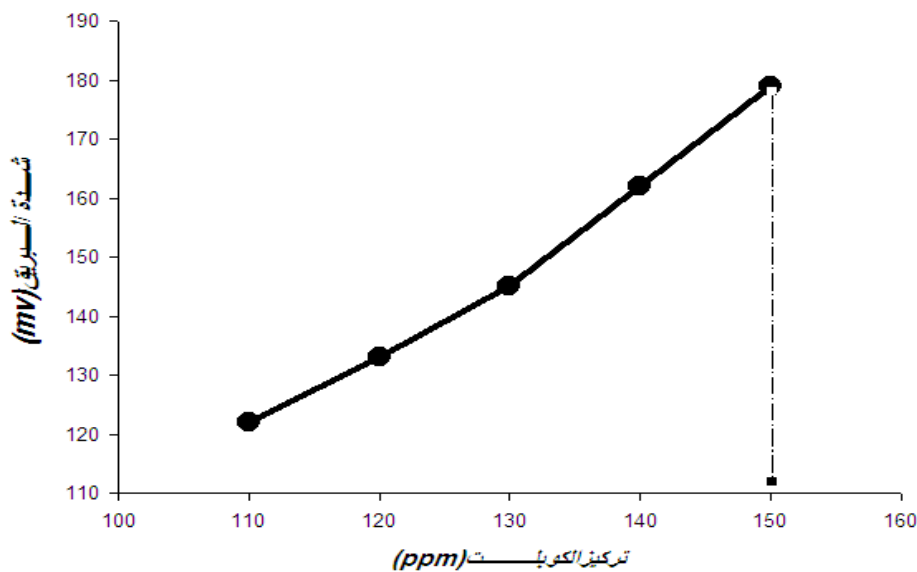
تعاد نفس الخطوات السابقة ماعدا إبدال الراتنج الكاتيوني براتنج المبادل الأيوني Dowex30 المجهز من شركة Fluka وبقطر (10-50 Micron) وبسعة (1.2 meq/ml) على هيئة K^+Cl^- ويوضع على خط محلول بيروكسيد الهيدروجين.

الظروف المثلى للتقدير

اختيار أفضل الظروف لتقدير المبيد

1. اختيار التركيز الأمثل للأيون الكوبالت

من خلال دراسة الظروف المثلى لتقدير المبيد تم اختيار ايون الكوبالت كعامل محفز يساعد على أكسدة اللومينال مع بيروكسيد الهيدروجين حيث حضرت سلسله من التراكيز ما بين (110-150ppm) حيث وجد أن أفضل تركيز في هذا البحث وذلك لإعطائه قمم منتظمة خاليه من التشوه وعند التراكيز الواطنة لوحظ عدم انتظام القمم وذلك لأنه عدد من الجزئيات سوف يحصل فيها تصادم يؤدي إلى الحصول على جزئيات مثارة والفائض منها سوف يتصادم مع جزئيات المواد المتفاعلة موديا إلى فقدان الطاقة بشكل حرارة وهذا سوف يؤدي إلى نقصان شدة البريق والشكل (2) يوضح علاقة البريق مع تركيز الكوبالت :



شكل رقم (2) يوضح علاقة تركيز الايون مع البريق

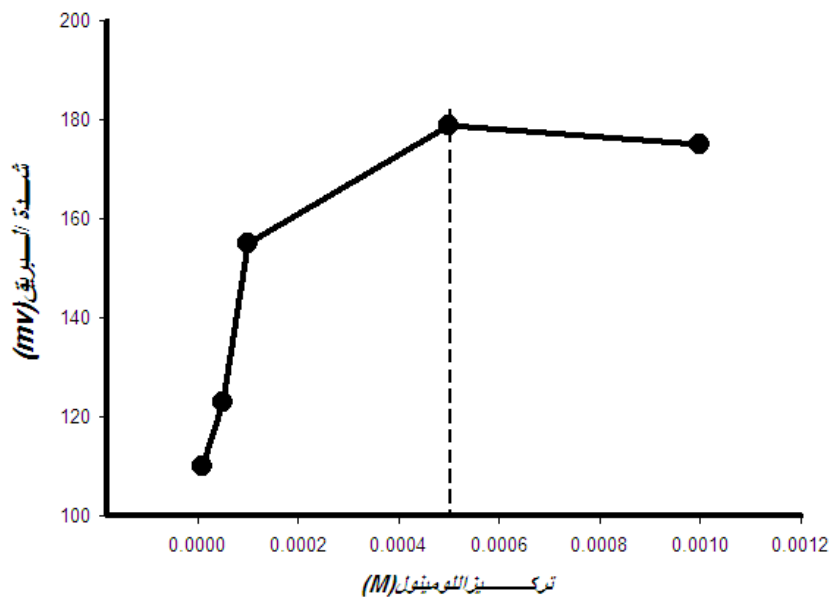
2. تأثير تركيز اللومينال

بعد أن تم اختيار أفضل تركيز للايون وتثبيتها تمت دراسة تأثير تركيز اللومينال على شدة انبعاث البريق الكيميائي وذلك بأخذ تراكيز مختلفة من اللومينال وبمدى يتراوح بين $(5 \times 10^{-6} - 10^{-3} M)$ حيث تم حقن هذه التراكيز كل تركيز ثلاث مرات. تم الحصول على النتائج الموضح في الشكل (2).

ومن الشكل حيث تم اختيار $(5 \times 10^{-4} M)$ كأفضل تركيز للومينال يلاحظ إن في التراكيز العالية تقل شدة البريق وذلك لايون الكوبالت يعمل على تكوين المعقد مع اللومينال وبالتالي يقل ايون الكوبالت وهذا سوف يؤدي إلى تقليل شدة البريق بسبب قلة القطع الباعثة الواهبة للبريق وبالتالي يقل البريق كما في الشكل (3).

تقدير المبيد كاربوفثيوران بطريقة الحقن الجريائي – البريق الكيميائي

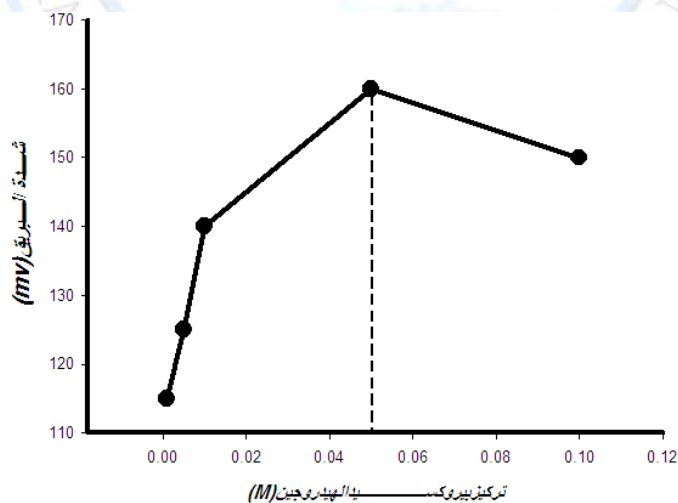
محمد مصدق محمد نوري عسكر



شكل (3) يوضح علاقة البريق مع تركيز اللومينال

3- تأثير تركيز بيروكسيد الهيدروجين:

بعد تثبيت تركيز الايون المحفز وتركيز محلول اللومينال ، تم دراسة تأثير تركيز البيروكسيد على شدة البريق الكيميائي ، وذلك بأخذ تراكيز مختلفة من البيروكسيد وبمدى يتراوح بين (10^{-1} - 10^{-3} M) كما في الشكل رقم (4)



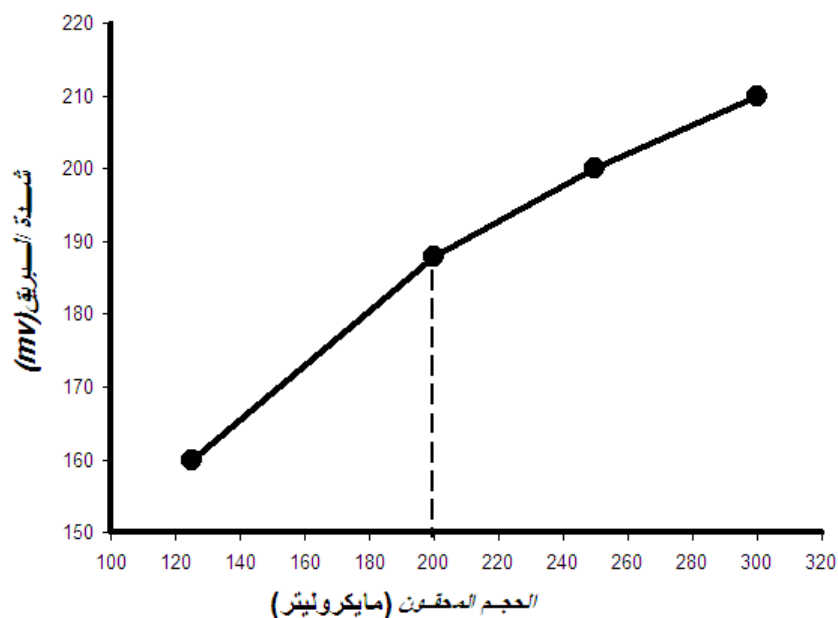
شكل (4) يوضح علاقة البريق مع تركيز البيروكسيد

تم اختيار ($5 \times 10^{-2} M$) أفضل تركيز لمحلول البيروكسيد ، وقد لوحظ انه عند التراكيز الواطنة لبيروكسيد الهيدروجين تم الحصول على انبعاث ضعيف لضوء البريق بفعل قلة تكون القطع الباعثة للضوء بسبب تركيز المادة المؤكسدة ، إلا انه مع زيادة تركيز بيروكسيد الهيدروجين يزداد انبعاث البريق مؤديا إلى زيادة ارتفاع الاستجابة وصولا إلى تركيز ($5 \times 10^{-2} M$) حيث تم الحصول على أعلى ارتفاع ، وعند استخدام تراكيز أعلى من ذلك أدى إلى انخفاض في الاستجابة كما موضح في الشكل وقد يعزى ذلك إلى كميات الأوكسجين المتحررة وهو بذاته يقلل من الفلورة المتكونة من جذور جزيئه اللومينال (ايون امينوفتالين) من خلال عملية الإخماد ، بناءا على ذلك تم اختيار ($5 \times 10^{-2} M$) كأفضل تركيز يتم من خلاله الحصول على استجابة عالية وقمته حادة وهيئة منضمة وبالتالي زيادة الحساسية بالتوجه نحو تراكيز واطنه لتحسين حدود الكشف.

المتغيرات الفيزيائية:

1- تأثير حجم النموذج المحقن

بعد تثبيت جميع المتغيرات الكيميائية ، تم دراسة تأثير حجم الايون المحقن وذلك بتغيير طول أنبوب المنعطف في صمام الحقن (Loop) حيث تم أخذ حجوم مختلفة من ($125-300 \mu l$) . وتم الحصول على النتائج كما في الشكل أدناه :

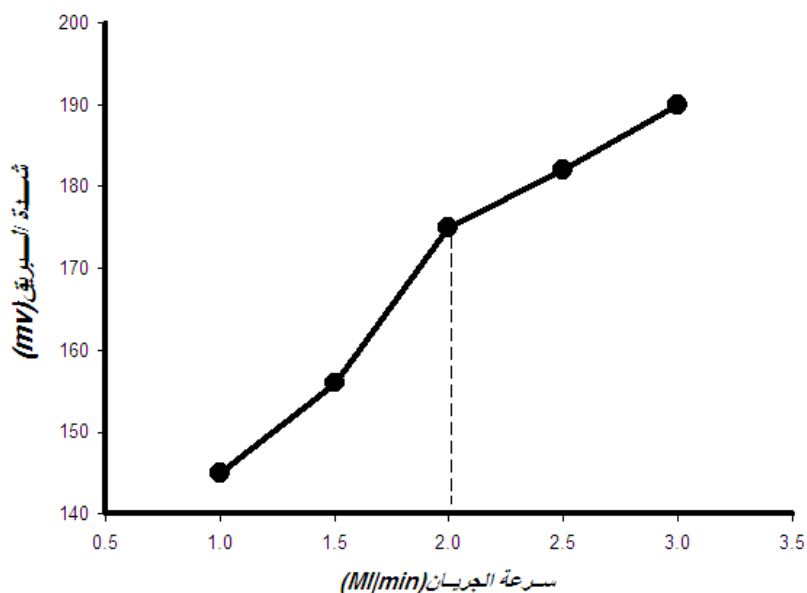


شكل (5) تأثير تغير حجم النموذج المحقن على شدة البريق

لوحظ زيادة الاستجابة مع زيادة حجم النموذج المحقن ولكن هيئة الاستجابة تكون بقمم اعرض أي (وقت استجابة أكثر) وذلك بفعل استمرار الانبعاث بسبب طول مقطع النموذج في مرحلة التفاعل مقابل المتحسس (حدوث حالة إشباع) للأنبوب المضاعف الضوئي (PMT)، وعلى هذا الأساس تم استخدام الحجم (200 μ l) لكونه يعطي استجابة بقمم حادة ومنتظمة ولكن بحساسية اقل من حساسية الاستجابات الناتجة من حجم اكبر، وعلى هذا فان اختيار الحجم يجب أن يكون على أساس الموازنة بين هيئة الاستجابة وشدتها وحساسية القياس بالإضافة إلى الاقتصاد في استهلاك المواد الكيميائية.

2- تأثير سرعة الجريان

بعد تثبيت جميع المتغيرات الكيميائية وحجم الايون المحقن، تم دراسة تأثير معدل الجريان هذه المحاليل على شدة البريق الكيميائي وذلك بتغير سرعة الجريان من (1.0 - 3.0 ml/min) لخط بيروكسيد الهيدروجين واللومينال كما في الشكل أدناه :

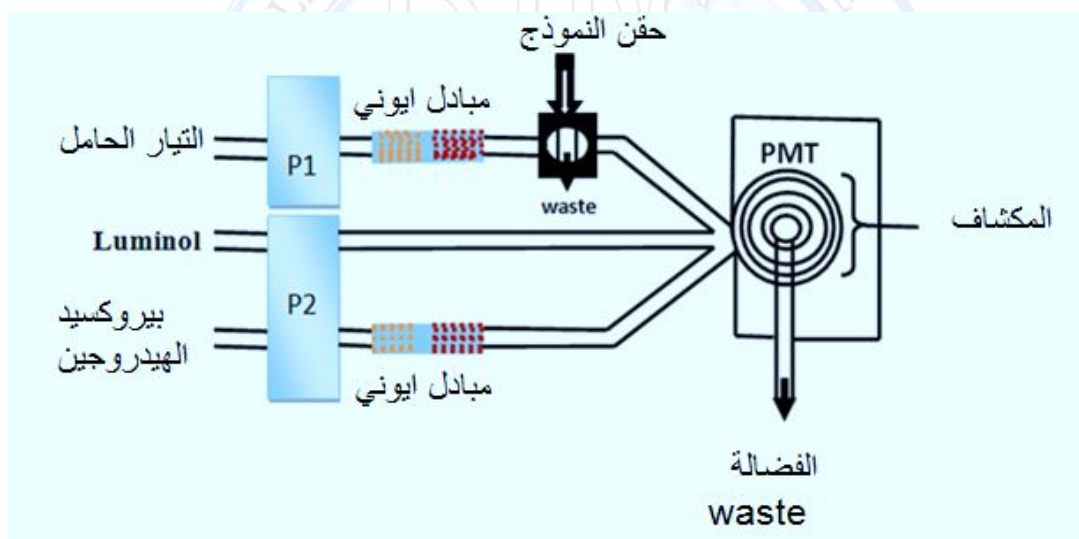


شكل (6) تأثير سرعة الجريان على شدة البريق

يلاحظ زيادة شدة الانبعاث مع زيادة سرعة الجريان بدءا (2.5 - 3 ml/min) لا يخدم التفاعل المستخدم وذلك لان سرع الجريان العالية يؤدي إلى سرعة خروج المقطع المضئيء من خلية القياس أي (وجود زمن قليل لتسجيل الإشارة) لذلك تم اختيار (2.0 ml/min) وذلك لأنها اقل استهلاك للمواد الكيميائية وتؤدي الغرض المطلوب.

جدول (3) الظروف التجريبية لتقدير المبيد

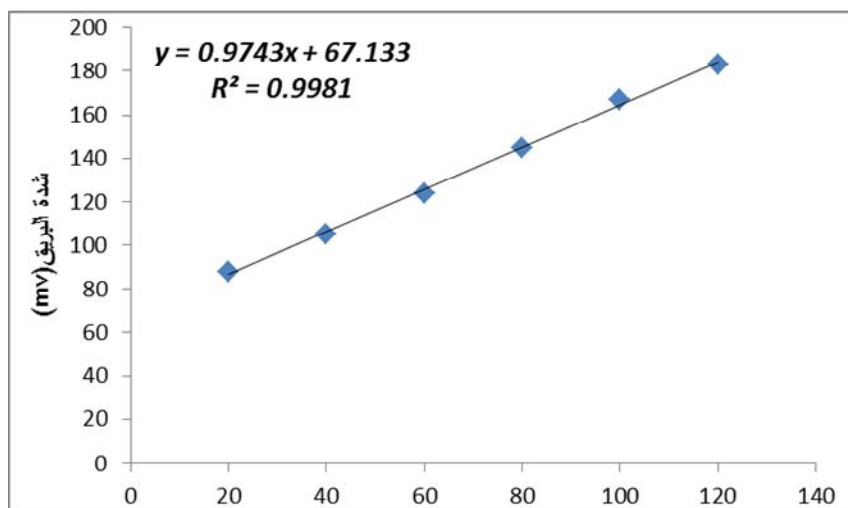
القيمة	المتغير
5×10^{-4} mol/l	تركيز اللومينال
5×10^{-2} mol/l	تركيز بيروكسيد الهيدروجين
150 μ g/ml	تركيز ايون الكوبالت
2 ml/min	سرعة الجريان
200 μ l	حجم المحلول



شكل (7) رسم تخطيطي لنظام البريق المستخدم

منحني المعايرة

حضرت سلسلة من التراكيز من المبيد على (20-120 μ g/ml) وباستخدام الظروف المثلى للتفاعل المشار إليها في الجدول (3)، حيث تم قياس استجابة البريق الكيميائي (معبراً عنها بمعدل ارتفاع الاستجابة بالملي فولت) ولخمس قراءات متتالية لكل تركيز. وتمت معالجة البيانات رياضياً ببرنامج SPSS وكان الأسلوب المتبع لاحتساب معادلة الخط المستقيم من الصنف $y = a + b x$

تركيز المبيد (μ g/ml)

شكل (8) منحني المعايرة للمبيد

جدول (4) القيم الإحصائية للمبيد كاربوفثيوران

معادلة الخط المستقيم	t الجدولية	t المقاسة	المدى الخطي μ g / ml	حد الكشف μ g / ml
$y = 0.9743x + 67.133$	2.45	1.44	20 - 120	2.3

حساب قيمة (t) ومقارنتها مع (t) الجدولية:

تم حساب قيمة t-test ذو الاتجاهين حسب القانون الآتي :

$$t = (r) \sqrt{n-2} / \sqrt{1-r^2}$$

حيث: t = الاختبار ، r = معامل الارتباط ، n = عدد القراءات

جدول (5) مقارنة بين قيم (t) الجدولية ، و (t) المحسوبة

عند استخدام Co(II)	
T	T
المحسوبة	الجدولية
عند 95 %	عند 95 %
22.48 > 2.45	

ومن هذا الجدول يتبين إن قيمة (t) المحسوبة اكبر من قيمة (t) الجدولية في كلا الحالتين وعلى هذا يمكن عد الطريقة المستحدثة ضمن الطرائق المعتمدة لتقدير المبيدات ، واعتبارها طريقة بديلة للطريقة التقليدية بفعل الميزات المستحدثة من سرعة التحليل وقلة المواد الكيميائية المستهلكة وحجم النموذج المحقن ، والحساسية العالية بالتوجه نحو تراكيز واطنة (تحسين حدود الكشف).

التطبيق :

تم إجراء التطبيق على المبيدات التجارية حسب طريقة الإضافات القياسية وكانت النتائج مرضيه كما مبينه في الجدول

الآتي :

الجدول (6) قيم الدقة والتوافق

RSD	الخطأ النسبي %	الاستردادية %
0.89	1.56	98.6

الاستنتاج

1. التوصل إلى عمل آلية متكاملة لقياس البريق الكيميائي ذي العمر الطويل مقارنةً بالبريق الكيميائي للجزيئة الواهبة التقليدية ألا وهي جزيئه 5-امينوفثاليل هيدرازيد (اللومينال) . والتغلب على الصعوبات الآلية في التصميم والقياس وتحسين الإشارة وفهم المراحل المختلفة لغاية تمثيل التفاعل بظهور استجابة مسجلة على المرسومة البيانية.
2. إيجاد طريقة بديلة لتقدير المبيدات بالطرق الطيفية . تعتمد الطريقة على التفاعل بين اللومينال وبيروكسيد الهروجين في وسط القاعدي . إذ أمكن من تقدير كميات مايكرو غرامية ، ويمكن الاستدلال من النتائج الإحصائية إن النتائج ذات توافقية جيدة ومرضية.

References

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Carbofuran#cite_ref-2 .
2. A.S. Marfunin, Spectroscopy Luminescence and Radiation center in mincart , Moscow, 2003.
3. M.A Skakir and A.T. Flaizulla ,Analyst, 115,69-72 ,2004 .
4. W.H., A.F, A.W & S.D , Anal. Chem. ,78,1646-1650 ,2000 .
5. P.D. Wildes & C.C .Wei. , J .Am. Soc. , 94 , 6223 . 2009.
6. L.R Snyder , G.M. Hieftjc & M. A. Evenson , Contemporary Topic in Anal and Clinical Chem. , vol. 4 ,London , 2006 .
7. L.J. Krika & G.H. Thorpe, Analyst , 108 , p 1274 , 2004 .

8. Li, B.X.; He, Y.Z.; Xu, C.L. Simultaneous determination of three organ phosphorus pesticides residues in vegetables using continuous flow chemiluminescence with artificial neural network calibration , *talanta* , 2007, 72 , 223-30 .
9. الملاح ، نزار مصطفى ، عواد شعبان " المبيدات " . دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل ص -225 240 ، (1993).
10. F. ; Hernandez , F. ; Sancho , J.V. ; Pozo, O.J. Critical review of the application of liquid chromatography/mass spectrometry to the determination of pesticide residues in biological samples. *Anal. Bioanal. Chem.* , 2005 , 382 , 934-46.
11. M Trojanowicz, Determination of pesticides using enzymatic biosensors. *Electro analysis* , 2002, 14 , 1311-28.
12. S. ; Silvia , M. Arben , Determination of Toxic substances based on enzyme inhibition. Part1. Electrochemical biosensors for the determination of pesticides using batch procedures. *Crit. Rev. Anal. Chem.* , 2003 , 33 , 89-126.
13. Y. Yu , F. Xan and X. Warg , *Journal of Luminescence* , Vol. 50 , 2008.
14. M.V. Cahaneo, K.B. Male and J.H.T. Luorg, *Biosensors and Bioelectronics*, vol9, p.569 , 2007.
15. AF Martin , TA Nieman. *BiosensBioelectron* 12: 479–489 , 1997.
16. Boehringer Mannheim GmbH , Mannheim. Germany. Company literature.
17. H Yu, PJ Stopa. In: *Am Chem. Soc. SympSer* , Vol. 646 , *Environmental Immunochemical Methods* , 1996 , pp 297–306.
18. 18-RD Lippman. In: MA De Luca, WD McElroy, ed. *Bioluminescence and Chemiluminescence*. New York: Academic Press, 1981, p. 633.

Determination of Carbofuran insecticide by Flow Injection method – Chemiluminescence

Abstract

This study include determination of carbofuran by flow injection - chemiluminescence and optimal conditions and less chemical as luminal , hydrogen peroxide solution all have been obtained on the calibration curve for the system(luminal - H_2O_2 - Co^{+2}) the linear range was (20 -120ppm) , limit of detection was(2.3ppm) , RSD was (n=5)=0.89% , recovery was (98.6) and relative error was (1.56%).

Key words: 1. Carbofuran 2. Flow injection 3. Chemiluminescence 4. Luminal