Journal of Babylon University/Pure and Applied Sciences/ No.(2)/ Vol.(20): 2012

تصميم منظومة حقن جرياني لتقدير الفينول

داخل ناصر طه **احمد صالح فرهود**

كلية العلوم -جامعة بابل

الخلاصة

تم تصميم منظومة حقن جرياني بسيطة العمل قليلة الكلفة لتقدير الفينول . ثم تم دراسة تاثير سرعة جريان التيار الناقل ، تركيز مكونات التيار الناقل (حامض البورك وسيانيد البوتاسيوم الحديديكي) ، حجم الكاشف ، تركيزالكاشف ، حجم النموذج (الفينول) ، طول ملف التفاعل . وجد ان الظروف المثلى لتقدير الفينول بهذه المنظومة هي سرعة جريان ٤,٣٢ مل بالدقيقة ،وتركيز١٠٠٠ و١٤٦ ppm لحامض البوريك وسيانيد البوتاسيوم الحديديكي على التوالي كتيار ناقل و ٢٠ ppm تركيز كاشف ٤- امينولنتي بايرين بحجم ١٥٧ µL و حجم ١٥٧ µL لنموذج الفينول و ١٥٠ سم طول ملف التفاعل . تحت هذه الظروف كان عدد النماذج المحللة ١٢٠ نموذج بالساعة وبحد كشف ١×١٠$^{-٤}$ ppm وبمدى تركيز ٠,٠١ – ١٠ ppm وبخطية (R^2) ٠,٩٩٨ و R.S.D مقداره ٠,٣٥٥ لعشر قراءات عند تركيز ٧ ppm ومعامل تشتت مقداره ١,٨٣ .

كلمات مفتاحية : الحقن الجرياني ، تقدير الفينول ، ٤-امينو انتي بايرين

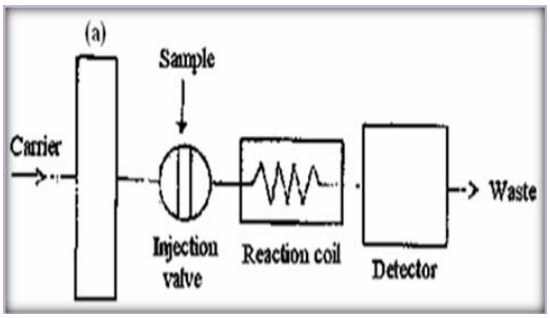
Abstract

Flow injection designation have been done with simple procedure and low cost for phenol determination . The estimation condition flow rate , concentration of $K_3[Fe(CN)_6]$ and H_3BO_3 as a carrier , reagent volume , reagent concentration , sample (phenol) volume and length of reaction coil were determined . The flow rate was 4.32 ml/min , the carrier concentration(1000,146)ppm of boric acid and potassium frricyanide respectively ,the reagent concentration was 20 ppm of 4-aminoantipyrine with optimum volume equal 157 µl , sample(phenol) volume was 157 µl and coil reaction length was 150 cm . Under these conditions the interval samples were 120 sample per hour with detection limit 1×10^{-4} ppm and linearity within (0.01-10)ppm concentration range was 0.998 and RSD equal 0.355 for ten read at 7 ppm of concentration and finally with dispersion coefficient was 1.83.

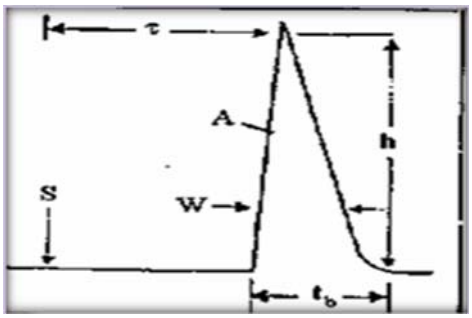
1- المقدمة

تعد تقنية التحليل بالحقن الجرياني من بين الكثير من التقنيات المستخدمة في الكيمياء التحليلية والتي لاقت الاستحسان والقبول في مختلف المجالات التحليلية ويعد الفضل في وضع اسس هذه التقنية إلى الباحثين (Ruzicka و Hansen)في الدنمارك وStewart في الولايات المتحدة (Troanowicz , ٢٠٠٠). إن تقنية الحقن الجرياني تتميز بقدرات تحليلية مهمة من حيث الحجوم الصغيرة جدا من النموذج والكواشف وعدد نمذجة كبير وحدود الكشف الواطئة واتساع مدى التركيز (Barcelo ,2008) يتالف نظام الحقن الجرياني من مضخة للمحلول الناقل ووحدة حقن للنموذج والكواشف وملف تفاعل ومكشاف و مسجل للاستجابة كما في الشكل (١) اذ تستند هذه التقنية على حقن نموذج سائل في محلول ناقل ملائم متحرك بصورة مستمرة غير متجزئة اذ يكون النموذج المحقن منطقة تنتقل الى ملف التفاعل للمزج وتكوين ناتج ثم باتجاه المكشاف الذي يسجل بصورة مستمرة الامتصاصية أو جهد القطب أو

أي عامل فيزيائي أخر يتغير نتيجة لمرور مادة النموذج خلال خلية الجرياني (Calatyud , 2003)



شكل (١) مكونات نظام اجهزة الحقن الجرياني



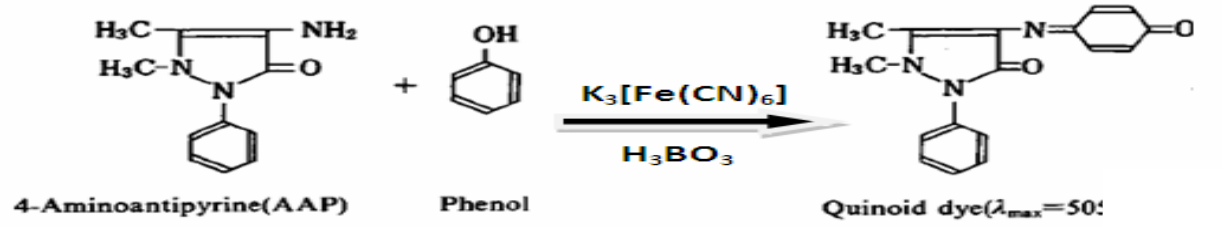
شكل (٢) الذروة (القمة) المسجلة

يتم تسجيل الإشارة الناتجة بشكل ذروة منفردة لكل عملية حقن كما في الشكل (٢) وللذروة معطيات حسابية واستدلالية تمثل كل من ارتفاع الذروة (H) ومساحة الذروة (A) وزمن ظهور الذروة (τ) وعرض الذروة (W) وعرض الذروة من خط الأساس إلى خط الأساس (t_b) و الذروة هي معكوس لتركيز العينة وتمتاز هذه الذروات بتطابقية عالية (Barcelo ,2008) . ويعتمد التحليل بالحقن الجرياني المستمر على ثلاثة مبادئ وخطوات أساسية هي حقن النموذج بحجوم متطابقة إلى مجرى التيار الناقل و السيطرة على منطقة التشتت لتكوين ناتج التفاعل والتطابق زمني لفترة بقاء النموذج في المنظومة .(Trojanowiez , 2010)

الفينول مركب عضوي اروماتي ذو سمية عالية يؤثر في صحة الإنسان والكائنات الحية ولكون المواد الفينولية مركبات سامة تقرر ان تكون نسبة الفينول بالماء غير الملوث اقل من ٠,٠٢ ppm أما نسبته بالماء الصالح للشرب فهي ٠,٠٠١ ppm (Shanshool and. Sabri ,2009) تعد المياة الصناعية المصدر الكبير المسبب لتلوث مياه الأنهار اذ ان الفينول ومشتقاته تستخدم في العديد من الصناعات منها صناعة الراتنجات والمطاط (Ibrahim, etal 2007) و الدباغة و المواد الصيدلانية والمواد اللاصقة (Uddin, etal 2007) والبتروكمياويات وغاز الفحم والفولاذ والكازولين والبلاستيك والورق(Kumar etal 2010). كما ان مصدر الفينول في النفايات الزراعية ينتج من تأين مركبات lignins , tannins والتي هي نواتج ثانوية لايض النباتات ويتكون في مصافي النفط اذ يبلغ تركيزه بمياه المصافي ٥٠٠٠ – ١٥٠٠٠ ppm (Kaleta and Jadwiga 2006) . تتولد الفينولات بكميات من الغـاز العادم للسـيارات وكذلك معامل تقطير القير في أفران الفحم وكذلك من نواتج تحلل بعض المبيدات الحشرية (Chocholous etal ,2008) .هنالك عدة طرق لتقدير الفينول منها

١- **طريقة تسحيحة** (Pemperton,١٩٧١) . ٢ - **وطريقة الأكسدة**(٢٠٠٢، Mitic) ٣- **طرائق كهروكيميائية** (Fotouhi, etal 2004) ٤- **طريقة التنظير الضوئي للاطور الصاب**(2000 etal Nukatsuka) ٥- **طرائق لونية** منها باستخدام كاشف ٤-امينو انتي بايرين(Ragab 2009) ومنها باستخدام صوديوم نايتروبروسايد مع كلوريد الامونيوم وكلوروسكسينمايد و هيدروكسيد الصوديوم (Amlathe and Gupta

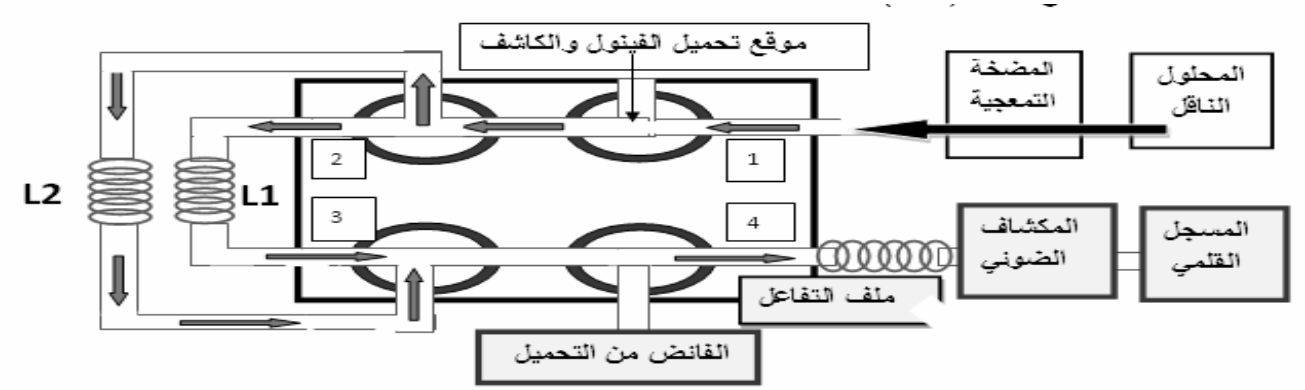
(1991 ومنها باستخدام كاشف Folin – Ciocalteu (Pourmorad etal 2006 ومنها نترات السيريوم (IV) الامونيوم (Chrestil 1975).٦- **طريقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية** اذ يلاحظ موقع امتصاص مميز للفينول عند طول موجي 270 nm ومعامل امتصاص مولاري ε = 1450 (Gaytán 2008) . ٧- **طريقة الحقن الجرياني** منها باستخدام كاشف Folin – Ciocalteu (phosphotungstic+ phosphomolybdic) (Leams 2009) ومنها باستخدام ٤-امينوانتي بايرين(Moskvin etal 2005)



2- المواد والاجهزة

تحضير المحاليل (Yamaguchi and Hayashi 1977) **أ-** تحضير محلول الفينول ppm١٠٠ باذابة ٠,٠١ غرام من بقنينة حجمية سعة ١٠٠ مل . **ب-** تحضير pH= ١٠ من مزيج الكاربونات وبيكاربونات الصوديوم يتم باذابة 3.18 غرام من Na_2CO_3 و 1.68 غرام من $NaHCO_3$ معا في قنينة حجمية سعة ١٠٠٠ مل. **ج-** تحضير محلول ٤-امينوانتي بايرين ١٠٠ ppm ويتم باذابة 0.01 غرام من المادة في ١٠٠ مل من محلول pH = ١٠ (محلول ب) . **د-** تحضير المحلول الناقل (مزيج من حامض البوريك مع سيانيد البوتاسيوم الحديديكي) يذاب ٤ غرام من حامض البوريك و ٠,٥٨٤ غرام من سيانيد البوتاسيوم الحديديكي في قنينة حجمية سعة ١٠٠٠ مل ويكمل الحجم بالماء المقطر الى العلامة .

الاجهزة المستخدمة والتصميم : مضخة تمعجية شركة (Ismatec) و صمام حقن بلاستيكي صنع محلي موضح بالشكل و ملفات تفاعل زجاجي صنع محلي و خلية جريان قياسية بفتحتين لدخول وخروج المحلول الناقل شركة (hilma) مطياف ضوئي شركة (optima) انابيب مصنوعة من التفلون كوصلات حاملة لمواد التفاعل ومسجل قلمي (Philips). عملية تحميل مواد التفاعل تشمل ثلاث مراحل **اولا** جريان المحلول الناقل لكل اجزاء المنظومة **ثانيا** تحميل الكاشف العضوي من الموقع ١ الى موقع ٢ حيث يمتلىء L1 بالكاشف والفائض يخرج عبر الموقع ٤ . **ثالثا** تحميل الفينول عبر الموقع ١ الى موقع ٢ حيث يمتلىء L2 بالفينول والفائض يخرج عبر الموقع 4 . علما ان المواقع ١و٢و٣و ٤ يمكن تحريكها لسد اتجاة حركة دون اخر حيث يمكن التحكم في اتجاة سير المواد المتفاعلة خلال الصمام البلاستيكي المصنع محليا وكما في الشكل (3) .



شكل (3) عملية دفع الكاشف والفينول بواسطة المحلول الناقل

٣- طرائق العمل

٣-١- تم دراسة تأثير سرعة الجريان واختيار السرعة المثلى لتفاعل المنظومة عند طول ملف التفاعل ١٠٠ سم ووصلة L1 خاصة بتعبئة الكاشف بحجم ١١٧ مايكروليتر ووصلة L2 خاصة بتعبئة الفينول بحجم ١٩٦ مايكروليتر وتركيز الكاشف ١٠ ppm وتركيز الفينول ٨ ppm وتركيز المحلول الناقل (البوريك ٦٠٠ ppm وتركيز$K_3[Fe(CN)_6]$ ٨٧,٦ ppm) وكانت النتائج كما في الجدول (١) والشكل (٤).

٣-٢- تم دراسة تأثير تركيز المحلول الناقل واختيار التركيز الأمثل للمحلول الناقل عند السرعة ٤,٣٢ مل \ دقيقة وطول ملف التفاعل ١٠٠ سم ووصلة L1 خاصة بتعبئة الكاشف بحجم ١١٧ مايكروليتر ووصلة L2 خاصة بتعبئة الفينول بحجم ١٩٦ مايكروليتر وتركيز الكاشف ١٠ ppm وتركيز الفينول ٨ ppm وكانت النتائج كما في الجدول (٢) والشكل (٥).

٣-٣- تم دراسة تأثير تركيز الكاشف واختيار التركيز الأمثل عند السرعة ٤,٣٢ مل \ دقيقة وطول ملف التفاعل ١٠٠ سم ووصلة L1 خاصة بتعبة الكاشف بحجم ١١٧ مايكروليتر ووصلة L2 خاصة بتعبئة الفينول بحجم ١٩٦ مايكروليتر وتركيز الفينول ٨ ppm وتركيز المحلول الناقل [البوريك ١٠٠٠ ppm وتركيز$K_3[Fe(CN)_6]$ ١٤٦ ppm] وكانت النتائج كما في الجدول (٣) والشكل (٦).

٣-٤- تم دراسة تأثير حجم الكاشف من خلال استعمال أطوال مختلفة للوب الأول الخاص بالكاشف وعند السرعة ٤,٣٢ مل \ دقيقة وطول ملف التفاعل ١٠٠ سم ووصلة L1 خاصة بتعبة الكاشف ووصلة L2 خاصة بتعبئة الفينول بحجم ١٩٦ مايكروليتروتركيز الكاشف ٢٠ ppm وتركيز الفينول ٨ ppm وتركيز المحلول الناقل [البوريك ١٠٠٠ ppm وتركيز$K_3[Fe(CN)_6]$ ١٤٦ ppm] وكانت النتائج كما في الجدول (٤) والشكل (٧).

٣-٥- تم دراسة تأثير حجم الفينول من خلال استعمال أطوال مختلفة للوب الثاني L2 الخاص بتعبئة الفينول وعند السرعة ٤,٣٢ مل \ دقيقة وطول ملف التفاعل ١٠٠ سم ووصلة L1 خاصة بتعبئة الكاشف بحجم ١٥٧ µL ووصلة ٢ خاصة بتعبئة الفينول وتركيز الكاشف ٢٠ ppm وتركيز الفينول ٨ ppm وتركيز المحلول الناقل [البوريك ١٠٠٠ ppm وتركيز$K_3[Fe(CN)_6]$ ١٤٦ ppm] وكانت النتائج كما في الجدول (٥) والشكل (٨).

٣-٦- تم وضع الكاشف في الوصلة الأولى و الفينول في الوصلة الثانية ثم وضع الفينول في الوصلة الأولى والكاشف في الوصلة الثانية لمعرفة مواقع التحميل المثلى لمادتي الفينول والكاشف وعند السرعة ٤,٣٢ مل/ دقيقة وطول ملف التفاعل ١٠٠ سم ووصلة ١ بطول ٢٠ سم تتسع ١٥٧ µL ووصلة ٢ بطول ٢٠ سم تتسع ١٥٧ µL وتركيز الكاشف ٢٠ ppm وتركيز الفينول 8 ppm وتركيز المحلول الناقل [البوريك ١٠٠٠ ppm وتركيز[$K_3[Fe(CN)_6$ ١٤٦] وكانت النتائج كما في الجدول (٦) والشكل(٩).

٣-٧- تم دراسة تأثير طول ملف التفاعل عند السرعة ٤,٣٢ مل \ دقيقة ووصلة L1 خاصة بتعبئة الكاشف بحجم ١٥٧ µL ووصلة L2 خاصة بتعبئة الفينول بحجم ١٥٧ µL وتركيز الكاشف ٢٠ ppm وتركيز الفينول ٨ ppm وتركيز المحلول الناقل [البوريك ١٠٠٠ ppm وتركيز[$K_3[Fe(CN)_6$ ١٤٦ ppm] . وكانت النتائج كما في الجدول (٧) والشكل (١٠).

٣-٨- تم حساب عدد النماذج التي يمكن إكمال قياسها بالساعة الواحدة عند الظروف المثلى السرعة ٤,٣٢ مل \ دقيقة ووصلة L1 خاصة بتعبئة الكاشف بحجم ١٥٧ µL ووصلة L2 خاصة بتعبئة الفينول بحجم ١٥٧ µL وتركيز الكاشف ٢٠ ppm وتركيز الفينول ٨ ppm وتركيز المحلول الناقل [البوريك ١٠٠٠ ppm وتركيز[$K_3[Fe(CN)_6$ ١٤٦ ppm] وملف التفاعل ١٥٠ سم.

٣-٩- تم تعين منحني المعايرة للفينول عند السرعة ٤,٣٢ مل \ دقيقة ووصلة L1 خاصة بتعبئة الكاشف بحجم ١٥٧ µL ووصلة L2 خاصة بتعبئة الفينول بحجم ١٥٧ µL وتركيز الكاشف ٢٠ ppm وتركيز المحلول الناقل [البوريك ١٠٠٠ ppm وتركيز[$K_3[Fe(CN)_6$ ١٤٦ ppm] وملف التفاعل بطول ١٥٠ سم وكانت النتائج كما في الجدول (٨) والشكل (١٢).

٣-١٠- تم دراسة التطابقية عند السرعة ٤,٣٢ مل \ دقيقة ووصلة L1 خاصة بتعبئة الكاشف بحجم ١٥٧ µL ووصلة L2 خاصة بتعبئة الفينول بحجم ١٥٧ µL وتركيز الكاشف ٢٠ ppm وتركيز الفينول ٧ ppm وتركيز المحلول الناقل [البوريك ١٠٠٠ ppm وتركيز[$K_3[Fe(CN)_6$ ١٤٦ ppm] وملف التفاعل ١٥٠ سم وكانت النتائج كما في الجدول (٩) والشكل (١٣).

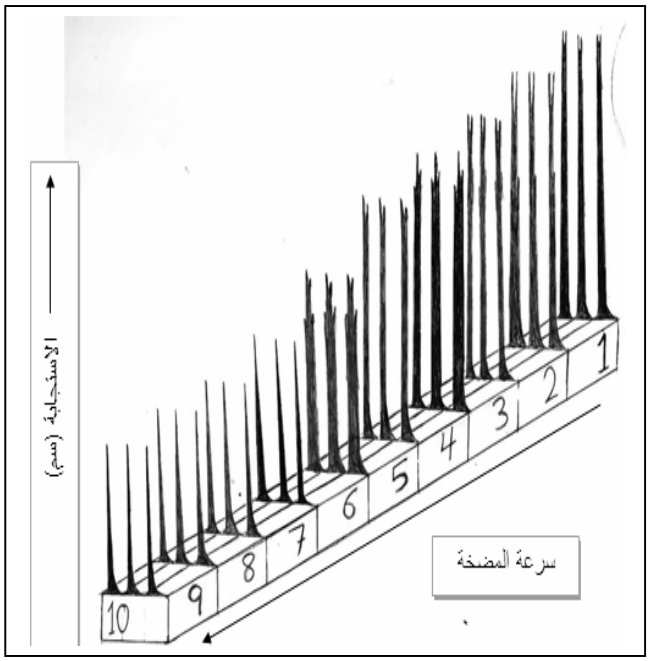
٣-١١- تم إجراء ثلاث تجارب لدراسة الحجم الميت وعند السرعة ٤,٣٢ مل / دقيقة ووصلة L1 خاصة بتعبئة الكاشف بحجم ١٥٧ µL ووصلة L2 خاصة بتعبئة الفينول بحجم ١٥٧ µL وتركيز الكاشف ٢٠ ppm وتركيز الفينول ٣ ppm وتركيز المحلول الناقل (carriar) [البوريك ١٠٠٠ ppm وتركيز[$K_3[Fe(CN)_6$ ١٤٦ppm] وملف التفاعل ١٥٠ سم .

٣-١٢- تم تقدير معامل التشتت D للمنظومة المستخدمة لتقدير الفينول اذ تم أولا حساب قيمة C_{max} (الاستجابة بعملية التشتت) وذلك بحقن ٣ ppm من الفينول إلى المنظومة عن طريق صمام الحقن وثانيا تم حساب قيمة C_o (الاستجابة من دون تشتت) وذلك بمزج مواد التفاعل في كاس ثم حقنها إلى المنظومة وكانت النتائج كما في الشكل (١٤)

٤- النتائج والمناقشة

جدول (١) تأثير سرعة المضخة على الاستجابة

رقم السرعة	سرعة المضخة مل/ دقيقة	الاستجابة (سم)			المعدل	S.D	R.S.D
١	٠,٥٧٥	8.9	٨,٩	٨,٩	٨,٩	٠	٠
٢	١,١٧٥	8.7	٨,٧	٨,٧٥	٨,٧١٦	٠,٠٢٨	٠,٣٣١
٣	١,٦٥	8.2	٨,٢	٨,٢	٨,٢	٠	٠
٤	٢,٤	8	٨	٨	٨	٠	٠
٥	٣,٠٥	7.6	٧,٦٥	٧,٦	٧,٦١٦	٠,٠٢٨	٠,٣٧٩
٦	٣,٦٥	6.2	٦,٢	٦,٣	٦,٢٣٣	٠,٠٥٧	٠,٩٢٦
٧	٤,٣٢	5.1	٥,١	٥,١	٥,١	٠	٠
٨	٤,٩	4.8	٤,٨	٤,٨	٤,٨	٠	٠
٩	٥,٥	٤,٨	٤,٨	٤,٧	٤,٧٦٦	٠,٠٥٧	١,٢١
١٠	٦,١٥	٤,٧	٤,٧	٤,٧	٤,٧	٠	٠

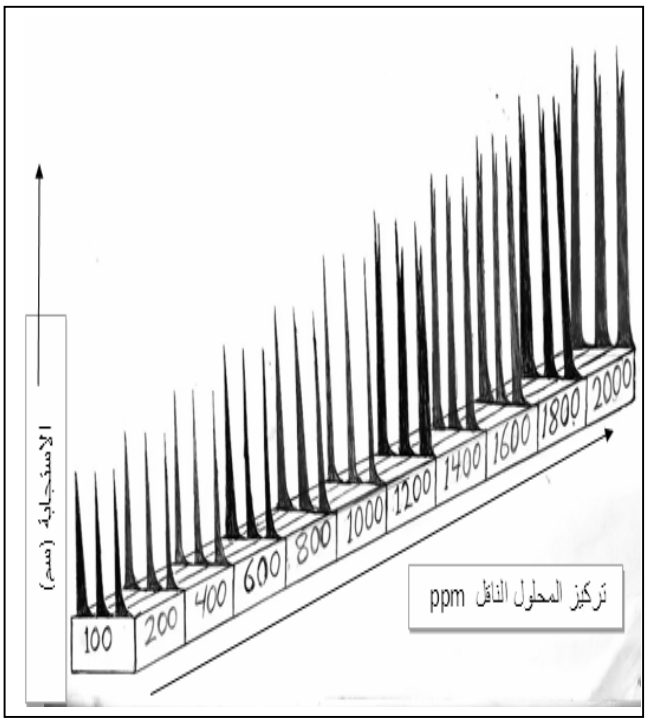


شكل (4) تأثير سرعة الجريان على الاستجابة

تبين النتائج في الجدول (١) تأثير سرعة المضخة على قيمة الاستجابة (ارتفاع القمة) اذ يلاحظ إن الاستجابة تقل بزيادة سرعة المضخة من سرعة 0.575 الى سرعة 6.15. إن السرعة السابعة (4.32) ذات معدل استجابة 5.1 سم هي مفضلة على السرعة الثامنة والتاسعة والعاشرة ذوات معدل الاستجابة ٤,٨ ، ٤,٧٦٦ ، ٤,٧ سم على التوالي لكونها الأعلى قيمة . أيضا السرعة السابعة مفضلة على السرع الأوطأ منها فعلى الرغم من إن السرعة ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤، ٥، ٦ لها معدل استجابة ٨,٩ ، ٨,٧١٦ ، ٨,٢ ، ٨ ، ٧,٦ ، ٦,٢ سم على التوالي وهي أعلى استجابة من السرعة السابع (٥,١ سم) إلا إن شكل القمم لتلك السرع الواطئة يكون عريضا ومزدوجة القمة وليست مثالية إما شكل القمة للسرعة السابعة والتي مقدار سرعة الجريان لها يبلغ ٤,٣٢ مل لكل دقيقة فهو الأفضل لأنها حادة منتظمة اذ تعطي السرعة السابعة أفضل مزج لمواد التفاعل كما هو مبين في الشكل (4) .

جدول (٢) تأثير تركيز المحلول الناقل على الاستجابة

$B(OH)_3$ ppm	$K_3[Fe(CN)_6]$ ppm	الاستجابة (سم)			المعدل	S.D	R.S.D
١٠٠	١٤,٦	٣,٩	٣,٩	٣,٩	٣,٩	٠	٠
٢٠٠	٢٩,٢	٤,١	٤,١	٤,١	٤,١١٦	٠,٠٢٨٨	٠,٦٩٩
٤٠٠	٥٨,٤	٤,٦	٤,٦	٤,٦٥	٤,٦٣٣	٠,٠٢٨٨	٠,٦٢٣
٦٠٠	٨٧,٦	٥,١	٥,١	٥,١	٥,١	٠	٠
٨٠٠	١١٦,٨	٥,٢	٥,٢	٥,٢	٥,٢	٠	٠
١٠٠٠	١٤٦	٥,٤	٥,٤	٥,٤	٥,٤	٠	٠
١٢٠٠	١٧٥,٢	٥,٨٥	٥,٩	٥,٨٥	٥,٨٦٦	٠,٠٥٧٧	0.983
١٤٠٠	٢٠٤,٤	٥,٩	٦	٥,٩	٥,٩٣٣	0.0577	0.972
١٦٠٠	٢٣٣,٦	٦,٢	٦,٢	٦,٢	٦,٢	٠	٠
١٨٠٠	٢٦٢,٨	٦,٨	٦,٨	٦,٨	٦,٨١٦	٠,٠٢٨٨	٠,٤٢٢
٢٠٠٠	٢٩٢	٧,٣	٧,٣	٧,٣	٧,٣	٠	٠



تبين النتائج في الجدول (٢) دراسة تأثير تغير التركيز للمحلول الناقل والذي هو مزيج من حامض البورك مع سيانيد البوتاسيوم الحديديكي واللذين يحضران بنسبة معينة (حامض البوريك \ سيانيد البوتاسيوم الحديديكي = ٦,٨٤٩٣) . فقد تم دراسة تأثير تغير تركيز المحلول الناقل من ١٠٠ إلى ٢٠٠٠ ppm بدلالة حامض البورك اذ وجد انه بزيادة التركيز من ١٠٠ إلى ٢٠٠٠ ppm يزداد ارتفاع القمة وكما في الشكل (5). تم اعتماد التركيز عند ١٠٠٠ ppm بدلالة حامض البورك والذي له معدل استجابة ٥,٤ سم لكونه أعلى معدل استجابة من التراكيز من ١٠٠ إلى ٨٠٠ ppm التي يبلغ معدل الاستجابة لها من ٣,٩ إلى ٥,٢ سم. إما التراكيز من ١٢٠٠ إلى ٢٠٠٠ ppm فبالرغم من ان قيم معدلات الاستجابة لها عالية من ٥,٨ إلى ٧,٣ سم إلا أن القمة غير حادة مزدوجة القمة ويعزى سبب ذلك الى حصول تداخلات عند التراكيز العالية للمحلوول الناقل أو ما يسمى انحرافا بسبب التركيز والذي يترجم هنا بالقمة المزدوجة غير المنتظمة .

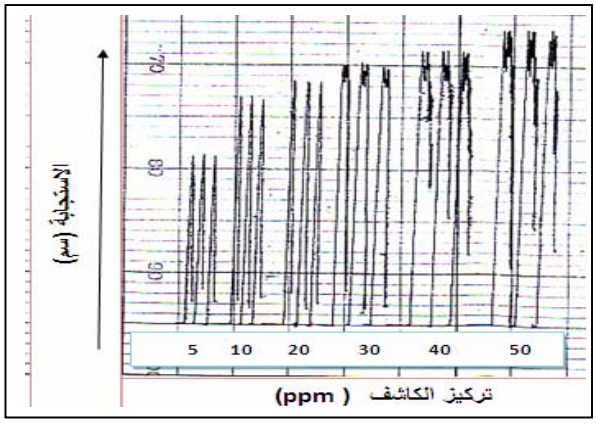
شكل (5) تأثير تغير تركيز المحلول الناقل على الاستجابة

تبين نتائج دراسة تأثير تغير تركيز الكاشف الموضحة في الجدول (٣) انه عند زيادة تركيز الكاشف العضوي ٤- أمينو انتي بايرين من 5 الى ٥٠ ppm يزداد معدل ارتفاع القمة من ٤,١١٦ إلى ٧,١ سم على التوالي وكما في الشكل (6). إن النتائج الثلاث الأولى تظهر أفضلية في استخدام تركيز ٢٠ ppm للكاشف لان معدل الاستجابة له يبلغ ٥,٨ سم وهو أعلى من معدل

الاستجابة عند تركيز ٥ ، ١٠ ppm اذ تبلغ ٤,١١٦ ، ٥,٤٣٣ سم على التوالي . إما التراكيز ٣٠ ، ٤٠ ، ٥٠ ppm للكاشف العضوي والتي لها معدل استجابة ٦,٢٣٣ ، ٦,٥ ، ٧,١ سم على التوالي فبالرغم من ان معدلات الاستجابة لها عالية إلا أنها تظهر انحرافا في شكل القمة فقد ظهرت مزدوجة القمة تعزى أسبابها إلى تداخلات بفعل التراكيز العالية .

جدول (٣) تأثير تركيز الكاشف على الاستجابة

الكاشف (ppm)	الاستجابة (سم)			المعدل	S.D	R.S.
٥	٤,١	٤,١٥	٤,١	٤,١١٦	٠,٠٢٨٨	٠,٦٩٩
١٠	٥,٤٥	٥,٤٥	٥,٤	٥,٤٣٣	٠,٠٢٨٨	٠,٥٣٠
٢٠	٥,٨	٥,٨	٥,٨	٥,٨	٠	٠
٣٠	٦,٢	٦,٣	٦,٢	٦,٢٣٣	٠,٠٥٧٧	٠,٩٢٦
٤٠	٦,٥	٦,٥	٦,٥	٦,٥	٠	٠

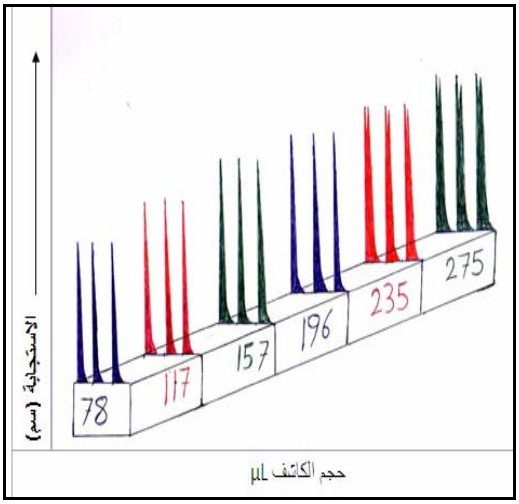


شكل (6) تأثير تركيز الكاشف على الاستجابة

الجدول (٤) يبين نتائج دراسة تأثير حجم الكاشف من خلال تغير طول اللوب الأول الذي يحمل كاشف ٤- أمينو انتي بايرين فقد وجد زيادة في معدل الاستجابة من ٥,٢ إلى ٦,١ سم بزيادة حجم الكاشف من 78 إلى ١٥٧ µL ثم لوحظ انخفاض قليل في معدل الاستجابة من ٥,٩ إلى ٥,٨ سم بزيادة الحجم من ١٩٦ إلى ٢٧٥ µL اذ ان استخدام ١٥٧ µL كحجم للكاشف يظهر أعلى معدل استجابة يبلغ ٦,١ سم وكما في الشكل (7).يمكن القول إن الحجوم ٧٨ و ١١٧ µL للكاشف غير كافية لإتمام التفاعل مع حجم النموذج والتيار الناقل مسببة ناتجا اقل وكمية فائضة غير متفاعلة من الفينول وهذا سبب إعطائها استجابة قليلة بينما الحجم الأعلى ١٩٦ µL فانه يسبب فائضا في حجم الكاشف عن حاجة التفاعل وهذا الحجم يعمل بشكل عكسي اذ يحصل تخفيف بسيط وانتشار لناتج التفاعل على حجم اكبر والانخفاض القليل في الاستجابة يدل على ذلك .

جدول (٤) تأثير حجم الكاشف على الاستجابة

حجم الكاشف µL	الاستجابة (سم)			المعدل	SD	R.S.D
٧٨	٥,٢	٥,٢	٥,٢	٥,٢	٠	٠
١١٧	٥,٧	٥,٧٥	٥,٧	٥,٧١٦	٠,٠٢٨	٠,٥٠٣
١٥٧	٦,١	٦,١	٦,١	٦,١	٠	٠
١٩٦	٥,٩	٥,٩	٥,٩	٥,٩	٠	٠
٢٣٥	٥,٨	٥,٩	٥,٨	٥,٨٣٣	٠,٠٥٧	٠,٩٨٩
٢٧٥	٥,٨	٥,٨	٥,٨	٥,٨	٠	٠

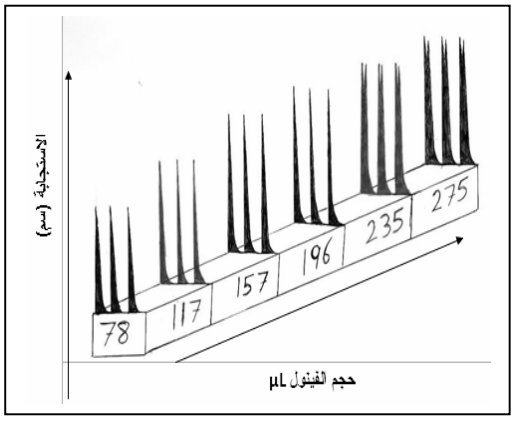


شكل (7) تأثير حجم الكاشف على الاستجابة

وعند دراسة تاثير حجم الفينول كانت النتائج كما في الجدول (٥) فقد لوحظ زيادة معدل الاستجابة من ٤,٨٣٣ الى ٦,٣ سم عند زيادة حجم الفينول من ٧٨ الى ١٥٧ µL وهذا يوافق ما وجدوه كثير من الباحثين عند دراسة تأثير حجم النموذج فقد لاحظ (Akpari etal 2007) وجماعته وكذلك(Rueda and Ortnuo 2007) زيادة ارتفاع القمة بزيادة حجم النموذج لكن عند حجوم عالية من الفينول حصل انخفاض قليل في معدل الاستجابة ناتج عن حصول عملية تخفيف لناتج التفاعل المتكون على حجم اكبر ومن جانب أخر فان الزيادة في حجم الفينول عند ٢٣٥ و٢٧٥ µL سببت قمة مزدوجة وكما في الشكل (8).

جدول (٥) تأثير حجم للفينول على الاستجابة

حجم الفينول µL	الاستجابة (سم)			المعدل	S.D	R.S.D
78	4.85	4.85	4.8	4.833	٠,٠٢٨٨	0.595
١١٧	٥,٦	٥,٦	٥,٦	٥,٦	٠	٠
١٥٧	٦,٣	٦,٣	٦,٣	٦,٣	٠	٠



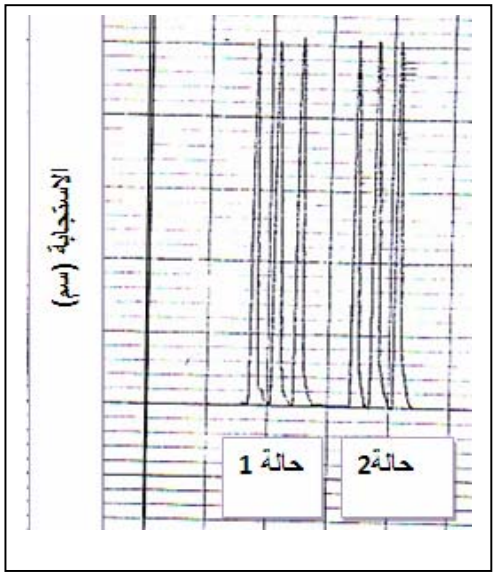
١٩٦	٦,٢	٦,١	6.1	6.133	0.057	0.929
٢٣٥	٥,٩	٥,٩	٥,٩	٥,٩	٠	٠
٢٧٥	٥,٨٥	٥,٨	٥,٨	٥,٨١٦	٠,٠٢٨	٠,٤٩٥

شكل (8) تأثير حجم الفينول على الاستجابة

جدول (٦) تأثير تغير مواقع تحميل الفينول والكاشف في الوصلات

وصلة L١	وصلة L٢	الاستجابة (سم)			المعدل	S.D	R.S.D
الكاشف	الفينول	٦,٣	٦,٣	٦,٣٥	٦,٣١٦	٠,٠٢٨٨	٠,٤٥٧
الفينول	الكاشف	٦,٣	٦,٣	٦,٣	٦,٣	٠	٠

تم دراسة تغير موقع حقن الفينول والكاشف العضوي في الوصلات لمعرفة الموقع الأفضل في التحميل للمادتين وكانت النتائج كما في الجدول (٦) إن الحالة الأولى والتي عندها الوصلة الاولى تحمل الكاشف العضوي والوصلة الثانية تحمل الفينول يبلغ معدل الاستجابة لها هو ٦,٣١٦ سم وهو مساوي للحالة الثانية ذات معدل استجابة ٦,٣ سم التي عندها تكون الوصلة الاولى تحمل الفينول والوصلة الثانية تحمل الكاشف العضوي كما في الشكل (9). إن سبب التساوي يعزى إلى ان كلا من الوصلتين الأولى والثانية لها نفس الطول ٢٠ سم وهذا بسبب كون حجوم الوصلتين متساوية (١٥٧ µL) لذلك فعملية تغير مواقع الحقن غير مؤثرة . ويعتقد انه لو كانت أطوال الوصلتين الأولى والثانية مختلفة لسببت عملية تغير مواقع الحقن لكل من الفينول والكاشف العضوي أفضلية أحداهما على الأخرى في اختيار مكان الحقن بسبب اختلاف الحجوم التي تحقن في حالة اختلاف أطوال الوصلات .

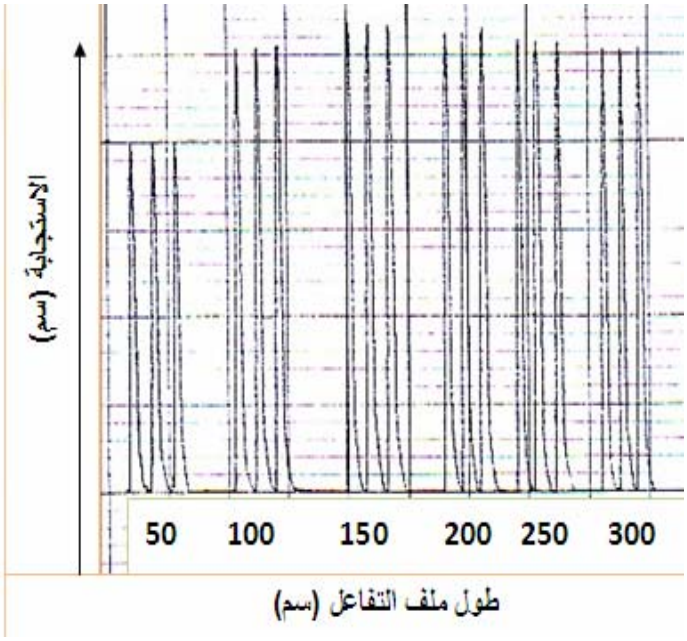


شكل (9) تأثير تبديل مواقع تحميل الفينول والكاشف في الوصلات

جدول (٧) تأثير تغير طول ملف التفاعل على الاستجابة

طول ملف التفاعل (سم)	الاستجابة (سم)			المعدل	S.D	R.S.D
٥٠	٥	٥	٥	٥	٠	٠
١٠٠	٦,٣	٦,٣	٦,٣٥	٦,٣١٦	٠,٠٢٨٨	٠,٤٥٥
١٥٠	٦,٧	٦,٧	٦,٧	٦,٧	٠	٠
٢٠٠	٦,٦٥	٦,٦٥	٦,٧	٦,٦٦٦	٠,٠٢٨٨	٠,٤٣٠
٢٥٠	٦,٦	٦,٦٥	٦,٦	٦,٦١٦	٠,٠٥٧٧	٠,٨٦٥
٣٠٠	٦,٥	٦,٥	٦,٥	٦,٥	٠	٠

أظهرت دراسة تأثير طول ملف التفاعل النتائج المبينة في الجدول (٧) فقد لوحظ انه بزيادة طول ملف التفاعل من ٥٠ ، ١٠٠ إلى ١٥٠ سم زيادة في معدل الاستجابة من ٥ ، ٦,٣١٦ إلى ٦,٧ سم على التوالي وعند استخدام ملفات تفاعل ذات أطوال ٢٠٠ ، ٢٥٠ ، ٣٠٠ سم لوحظ ثبات نسبي في معدل الاستجابة بمقدار ٦,٦٦٦ ، ٦,٦١٦ ، ٦,٥ سم على التوالي كما هو موضح في الشكل (10) إما ملفات التفاعل ذات الأطوال ٢٠٠ ، ٢٥٠ ، ٣٠٠ سم فإنها أيضا تعطي وقتا كافيا لعملية مزج مواد التفاعل وهذا سبب كون ان لها معدل استجابة عال يبلغ ٦,٦٦٦ ، ٦,٦١٦ ، ٦,٥ سم على التوالي . لذا فاستخدام أي طول لملف التفاعل فوق ١٥٠ سم غير مؤثر في وقت مزج المواد المتفاعلة لكن يوثر في التقليل من سرعة التحليل اذ سوف يزداد وقت الجريان في الملف الأطوال وبالتالي يقل عدد النماذج المراد تحليلها في الساعة الواحدة وكذلك يوثر في التقليل بصورة نسبية قليلة جدا في معدل الاستجابة بسبب حصول عملية التخفيف للناتج (التشتت) التي تزداد مع زيادة طول الملف .



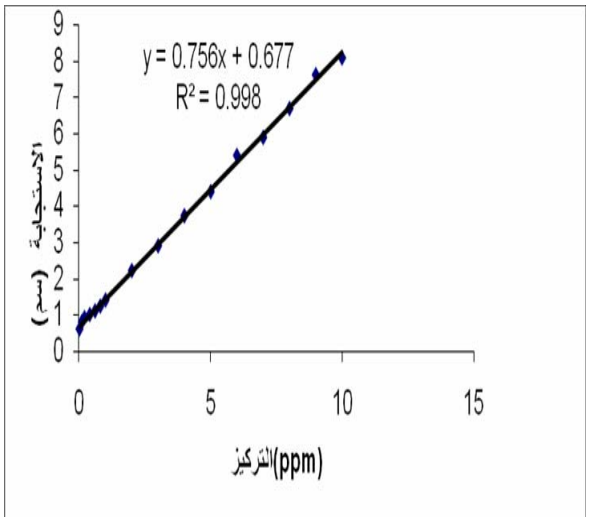
شكل (10) تأثير طول ملف التفاعل على الاستجابة

جدول (٨) تأثير تغير تركيز الفينول (منحني المعايرة)

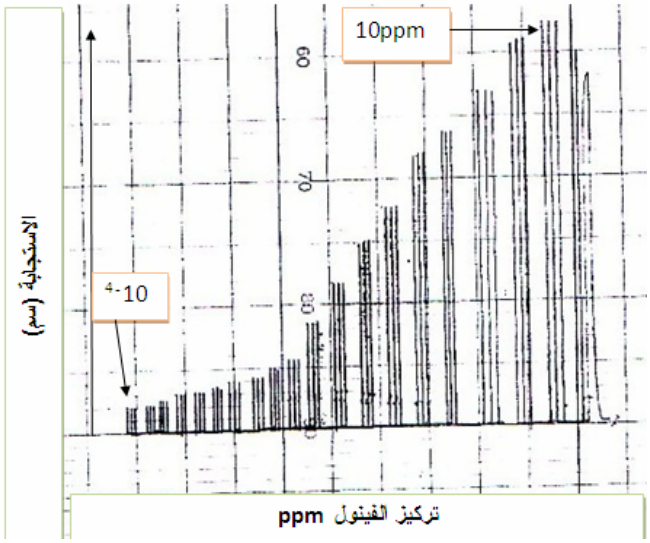
0	0	4.4	4.4	4.4	4.4	5
0	0	5.4	5.4	5.4	5.4	6
0	0	5.9	5.9	5.9	5.9	7
0	0	6.7	6.7	6.7	6.7	8
0.377	0.0288	7.633	7.65	7.65	7.6	9
0	0	8.1	8.1	8.1	8.1	10
0.771	0.0288	3.733	3.75	3.75	3.7	4

وعند حساب زمن التفاعل و سرعة تحليل النماذج بالساعة الواحدة وباستخدام ساعة توقيت وجد ان الزمن من لحظة تشغيل المنظومة إلى حين وصول القمة إلى أعلاها هو ٢٤ ثانية وهو زمن التفاعل.ولذلك فان المنظومة لها القدرة على تحليل ١٢٠ نموذج بالساعة وهذه إحدى مميزات تقنية الحقن الجرياني.

تبين نتائج دراسة تأثير تركيز الفينول في الجدول (٨) ان حد الكشف ١× ١٠$^{-٤}$ ppm



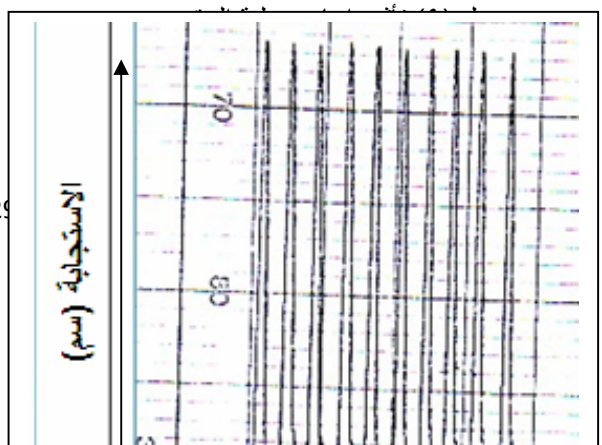
شكل(11) تأثير تغير تركيز الفينول منحني المعايرة



شكل (12) تغير ارتفاع القمم مع تغير تركيز الفينول

تمت دراسة تأثير عملية إعادة الحقن (التطابقية)عند الظروف السابقة وكانت النتائج كما في الجدول (٩) و التطابقية تعني تطابق قيم القراءات (ويقصد بها الاستجابة في مجال هذا العمل مقدرة بوحدات سنتمتر) عند إعادة الحقن لنفس التركيز لعدد من المرات . فقد تم استعمال تركيز ٧ ppm للفينول وعند الظروف السابقة ولعشر مرات حيث ظهرت الاستجابة بتطابقية جيدة للقراءات موضحة في الشكل (13) عند انحراف قياسي ٠,٠٢٠٥ ومعامل انحراف نسبي ٠,٣٤٧

٥,٩٥			



٥,٩			
٥,٩			
٥,٩٥			
٥,٩			
٥,٩			
٥,٩			
٥,٩			
٥,٩			
٥,٩			

شكل (13) تطابقية القراءات

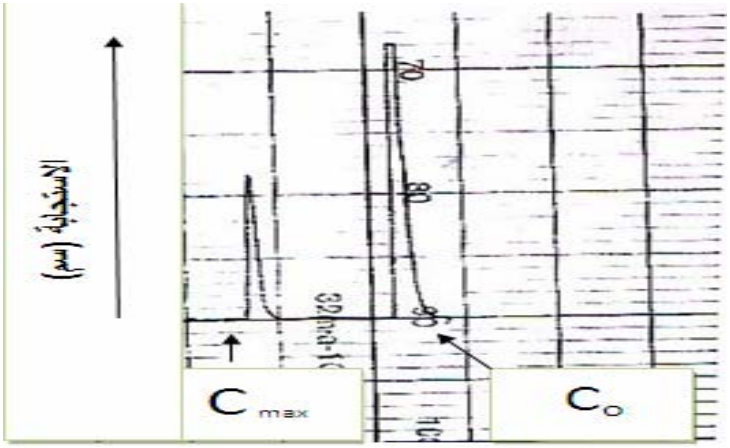
ثلاث تجارب اجريت لدراسة الحجم الميت في التجربة الأولى حقن الماء بدلا من المحلول الناقل (البوريك و سيانيد البوتاسيوم الحديديكي) وفي التجربة الثانية تم حقن الماء بدلا من الكاشف العضوي (٤- أمينو انتي بايرين) وفي التجربة الثالثة استخدم الماء بدلا من الفينول وثبتت الاستجابة بوحدات سنتمتر للتجارب الثلاث وكانت صفرا وهذا يشير إلى عدم وجود حجم ميت (الحجم الذي لم يأخذ بنظر الاعتبار او الحجم الضائع في الانابيب او في وحدة الحقن).

تم تقدير معامل التشتت D ووجد انه يساوي (١,٨٣٣) للمنظومة المستخدمة لتقدير الفينول من خلال المعادلة

$$D = C_O / C_{max}$$

اذ تم اولا حساب قيمة C_{max} (الاستجابة بعملية التشتت) وذلك بحقن ٣ ppm من الفينول إلى المنظومة عن طريق صمام الحقن فكانت الاستجابة ٢,٩ سم

ثانيا تم حساب قيمة C_o (الاستجابة من دون تشتت) وذلك بمزج مواد التفاعل في كاس ثم حقنها إلى المنظومة فكانت الاستجابة 5.5 سم وكما في الشكل (14).



شكل (14) حساب التركيز بفعل ودون فعل التشتت

إن تقنية الحقن الجرياني تمتاز بسرعة النمذجة واستخدامها حجوما قليلة من النموذج وتتميز بان لها مدى تركيز واسع وقيما واطئة جدا لحدود الكشف والجدول (١٠) يبين نقاط قوة تقدير الفينول بتقنية الحقن الجرياني على بعض طرائق التحليل الأخرى .

جدول (١٠) مقارنة بين بعض تقنيات التحليل مع تقنية الحقن الجرياني لتقدير الفينول

التقنية	حد الكشف	حجم العينة (مل)	مدى التركيز	المصدر

(Nukatsuka etal 2000)	-	50	ppb 0.5	Solid phase spectroscopy
(Fotouhi, etal 2004)	ppb 3-75	25	ppb 0.5	SPE /HPLC
(Nukatsuka, etal 2000)	-	250	ppb 3.3	Liquid liquid extraction
(Ghasemi , etal 2009)	ppm 0.5-21	10	-	UV spectroscopy.
(Pourmorad etal 2006)	ppm 12-100	0.5	-	Uv. visible
(Nukatsuka etal 2000)	-	500	ppb 2	Extraction with organic solvent membrane filter
هذا العمل	ppm 0.01-10	0.157	ppb 0.1	FIA

الاستنتاجات

ان تصميم هذه المنظومة لتقدير الفينول لايحتاج الى اجهزة غالية الثمن ، هذا بالمقارنة مع اجهزة التقنيات الاخرى فضلا عن ان اجهزة الحقن الجرياني الحديثة غالية الثمن . ان تقدير الفينول بالوحدة المصممة يمتاز بالسرعة في التحليل و الحساسية العالية في تقدير التراكيز الواطئة والمدى الواسع من التركيز. المنظومة المصممة لتقدير الفينول تتميز بعدم استهلاك مواد كيميائية بكميات كبيرة اذ تتميز باستخدام حجوم قليلة جدا وبتراكيز منخفضة لكل من الكاشف ومزيج المحلول الناقل فضلا عن حجم الفينول القليل جدا

المصادر

Akpari R, Noroozifar M. and Khorasan, M. ,(Speciation of Manganese Using a Pneumatic Flow Injection Analysis-Tandem Spectrometer System), ***Turk J Chem***,31, P.293-299**(2007).**

Amlathe, S. and Gupta , V.,(Spectrophotometrie determination of phenol in air), ***Fresenius J.Anal .Chem.*** ,339,P.199-200 **(1991).**

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

Calatyud , J. M., **"flow injection analysis of pharmaceuticals"**, university of Valencia , spain , taylor and francis , **(2003)**.

Chocholous, P. , Satinsky, D. , Sladkovsky, R. , Pilova, M. and Solich, P. ,(Determination of pesticides fenoxycarb and permethrin by sequential injection chromatography using miniaturized monolithic column), ***Talanta,*** 77 , P. 566– 570**(2008)**.

Chrestil , J. ,(Colorimetric estimation of phenols and tyrosine) **,** ***Anal. Chem.,*** 47, 2293-2296 **(1975)**

Fotouhi, L. , Ganjavi, M., and Nematollahi**,** D.,(Electrochemical Study of Iodide in the Presence of Phenol and o-Cresol: Application to the Catalytic Determination of Phenol and o-Cresol), ***Sensors*** **,** 4, P.170-180 **(2004).**

Gaytán, A., Ávila, L. and Herrera, M.,(On-line methodology for the trace level determination of the chlorinated phenol family in water samples), ***J.Mex.Chem. Soc.,*** 52(3),P.185-192 (**2008).**

Ghasemi, N. , Goodarzi, M., and Khosravi, M. ,(Principal Component Analysis-Ranking as a Variable Selection Method for the Simultaneous Spectrophotometric Determination of Phenol, Resorcinol and Catechol in Real Samples), ***World Academy of Science, Engineering and Technology,*** 56 **(2009)**.

Ibrahim, M., Ghani, A. and Nen, N.,(Formulation of Lignin Phenol Formaldehyde Resins as a Wood Adhesive), ***The Malaysian J. of Analy. Sciences,***11(1)**(2007)**.

Kaleta,N. and Jadwiga,D.,(Removal of phenol from aqueous solution by adsorption.) ***Canadian J.of civil engine.,***18(193), **(2006).**

Kumar, S., Mohanty , K. and Meikap, B.,(Removal of phenol from dilute aqueous solutions in a multistage bubble column adsorber using activated carbon prepared from *Tamarindus indica* wood), ***J.of Environmental Protection Sci.*** ,4 P.1-7(2010).

Leams, K., Suttajt, M. and Chantirl, P, (Flow injection analysis system from the determination of total phenolic compounds by using folin-ciocalteu assay), ***AsianJ.of Applied Sci.,***2(2),P.184-190 **(2009).**

Mitic, S. and Zivanovic, V.,(A kinetic method for the determination of phenol), ***J. Serb. Chem. Soc.,*** 67(10),P.661–667 **(2002).**

Moskvin , A., Mukhina, E. and Moskvin , L.,(Flow-injection photometric determination of the phenol index of natural waters in the presence of humic acids), ***J.of Anal. Chem.***, 60,1,P.79–84 **(2005).**

Nukatsuka, I. , Nakamura, S., Watanabe, K. and Ohzeki, K.,(determination of phenol in tap water and river water samples by solid- phase spectrophotometry),***The Japan Soc. For Anal . Chem.,***16 ,P.269-274 **(2000).**

Pemperton**,** J.,(Automated Method for the Determination of Phenol in Biological Products), ***American Society for Microbiology*****,** 21, 4**,**P. 763-765 **(1971).**

Pourmorad, F., Hosseinimehr, S. and Shahabimajd**,** N.,(Antioxidant activity, phenol and flavonoid contents of some selected Iranian medicinal plants), ***African J. of Biotechnology*** **,**5,11, P.1142- 1145 **(2006).**

Ragab**,**G. H., (Spectrophotometric Determination of Some Phenolic Drugs in Pure Form and in their Pharmaceutical Preparations),***Jordan J. of Pharmaceutical Sciences,*** 2(1) ,P.66-75 **(2009).** Rueda, C. and Ortuño, J.,(Flow-Injection Amperometric Determination of Tacrine based on Ion Transfer across a Water–Plasticized Polymeric Membrane Interface), ***Sensors*** *,7*, P.1185- 1192**(2007).**

Shanshool, J. and Sabri, L. ,(Reverse Flow Injection Analysis for Determination of Manganese(II) in Natural Water),***Eng.and Tech. J.,*** 27(15), **(2009)**.

Troanowicz, M., **''Flow Injection Analysis, Instrumentatins and applications"**, 1st. Ed. World Scientific Publishing USA, **(2000)**.

Trojanowiez, M.,**''Advances in Flow Analysis''**Wiley-VCH Verlag GmbH *&* Co.KGaA **(2010)**.

Uddin, M., Islam, M. and Abedin , M.,(Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash), ***Arpn J. of Eng. and Applied Scie.,***2(2) **(2007).**

Yamaguchi,Y. and Hayashi,C.,(Determination of Urinary Total Phenolic Compoundswith Use of 4-Aminoantipyrine:Suggested Screening Test for Hyperthyroidism and for Catecholamine- producingTumor), ***Clin.Chem.***, 23, 11**,** P.2151-2154 **(1977).**