

التقدير الطيفي المباشر للفناديوم في النباتات والاطعمة بتكوين معقد للفناديوم مع حامض الثايوكلايكول

بشرى بشير قاسم*؛ اياد حمزة جاسم**

* جامعة بغداد ، كلية العلوم ، قسم الكيمياء .

** جامعة النهرين ، كلية العلوم ، قسم الكيمياء .

بغداد - العراق

الخلاصة:

تم تطوير طريقة حساسة وانتقائية وسريعة ومباشرة لتقدير الفناديوم في النباتات والاطعمة (الفطر والحبوب والفواكه وزيت الذرة) عن طريق تكوين معقد للكاشف Thioglycolic acid (SH) مع الفناديوم عند الظروف الفضلى المنتخبة حيث تم تحضير منحنى معايرة بمدى (0.05-20) مايكروغرام/مل⁻¹ عند الطول الموجي الاعظم للامتصاص $\lambda_{max} = 225.4$ نانومتر). لوحظ ان منحنى المعايرة يصلح للاستخدام التقديري من خلال الحساسية (الميل=0.1536 مل. مايكروغرام⁻¹ وحدة ممتصية) والخطية العالية ($r = 0.9978$) ودقة وضبط الطريقة بحساب الانحراف القياسي النسبي المئوي (RSD%) عند تركيز 5 ج.ب.م. = 0.256 والخطا النسبي المئوي ($E_{rel.} = 0.59$) وحد الكشف (DL) = 10 نانوغرام/مل والذي يعطي استجابة واضحة 0.243 وحدة ممتصية بالتخفيف التدريجي لاقل تركيز تم الحصول عليه من منحنى المعايرة (0.05) مايكروغرام/مل⁻¹) والاستردادية المئوية (Rec.%) = 99.58 مما يعطي امكانية لتقدير الفناديوم في الاطعمة المتوفرة بدقة عالية. درست المتداخلات المحتملة للعناصر الموجودة في العينات وحسب النسبة المئوية لتاثير التداخل.

المقدمة:

استخدم الفناديوم ايضاً على هيئة كبريتات الفناديوم لمعالجة المرضى المصابين بداء السكري (النوع الثاني، الذي لا يعتمد على الانسولين) بمعدل اقل من (10 mcg) يومياً^(16,14).

يوجد الفناديوم بكميات صغيرة جداً في مختلف الاطعمة^(17,3) (الاغذية البحرية، حبوب الحنطة، فول الصويا، الجيلاتين، الفطر، الكركم، الذرة....)، تم الاستفادة من تكوين معقدات عضوية⁽⁴⁾ مع عنصر الفناديوم في تقدير الفناديوم بالنباتات.

تضمنت هذه الدراسة تقدير طيفي مباشر للفناديوم في بعض النباتات والاطعمة المتوفرة في العراق وذلك لاهميته الواسعة والكبيرة في خفض الكلوكوز بالدم وفقاً للظروف الفضلى المنتخبة⁽⁴⁾ عند (pH = 5.5-5.0).

الجزء العملي

الأجهزة والمواد الكيميائية

- مطياف الاشعة المرئية وال فوق البنفسجية نوع:-

Perkin-Elmer spectrophotometer, Hitachi 200 with recorder.

يعد الفناديوم من العناصر الانتقالية في الجدول الدوري ويوجد بحالتي تاكسد عند pH متعادلة هما الرباعية (بشكل ايون الفناديل VO^{2+}) والخماسية (بشكل ايون الفناديت $(H_2VO_4)^{2-}$) وتعد كيمياء الفناديوم البيئية معقدة كما ان له تطبيقات صناعية مختلفة⁽³⁾، نظراً للاهمية الاحيائية والتطبيقات الصناعية الواسعة والاهمية التحليلية للفناديوم⁽⁴⁾ ولما يمتاز به من صفات قلقة وبتعدد حالاته التاكسدية وان هناك انواع من البكتريا قادرة على اختزال الفناديت^(6,5,3) من خلال الاختزال اللاهوائي، وجدت طرائق كثيرة لتشخيصه نوعياً وتقديره كمي^(8,7) بتكوين معقدات ذاتية مع الكواشف العضوية وبالاعتماد على العلاقة بين الامتصاص الاعظم للشعاع (عند طول موجي معين) وتركيز المكونات المحللة الذاتية في المحلول^(10,9). من مراجعة الادبيات العلمية الحديثة تبين ان الفناديوم له خواص يقلد من خلالها عمل الانسولين عند اعطائه للجرذ المصاب بداء السكري^(12,11) (أي له تاثيرات مشابهة لتاثير الانسولين في خفض كلوكوز الدم) وزيادة الفعالية الدوائية من ناحية عملها كمقلدات للانسولين⁽¹³⁾.

بشرى بشير قاسم

= 225.4 نانومتر ضد محلول المرجع (الماء المقطر). حضرت العينات بالطريقة نفسها وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي للامتصاص الأعظم.

النتائج والمناقشة

- دراسة طيفية للكاشف (SH) مع ايون الفناديوم:

تم اجراء مسح طيفي للكاشف (SH) في المنطقة المرئية وال فوق البنفسجية في خلية القياس مقابل المذيب (الماء المقطر) في خلية المرجع والمعد (VO-SH) وكذلك لمحلول V(IV) مقابل الماء المقطر كمحلول مرجعي ايضاً. لوحظ ان المعد له قمة امتصاص عظمى عند λ_{max} = 225.4 نانومتر) وهي مغايرة لقمة امتصاص V(IV) (λ_{max} = 214 نانومتر) والكاشف (λ_{max} = 246 نانومتر) وكما يلاحظ من الشكل (1).

- دراسة الظروف الفضلى لتكوين المعد:

قدر ايون الفناديوم بتكوين المعد مع الكاشف (SH) عند الظروف الفضلى⁽⁴⁾ لتكوين معد (VO-SH) وهي :- تركيز الكاشف 3 ملي مولاري وتركيز البفر CH_3COONa 0.15 مولاري ضمن مدى pH (5.0-5.5) ودرجة حرارة الغرفة (20-30)°م ولم يلاحظ أي تأثير للضوء المرئي او اشعة UV-Vis للمطياف على زيادة ثباتية او تفكك المعد. ثبتت 15 دقيقة باعتبارها وقتاً مناسباً لاستكمال تكوين المعد، وبالإستناد الى طريقة التغييرات المستمرة لوحظ ان نسبة الايون الى الكاشف هي (3:2) والذي يكون مستقراً لمدة 24 ساعة. (تتابع كافة التفاصيل من متغيرات وظروف اجراء التفاعلات⁽⁴⁾ (الجزء الاول).

- منحنى المعايرة لمعد (VO-SH)

حضرت سلسلة محاليل (0.05-20) مايكروغرام. مل⁻¹ من ايون الفناديوم وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم للمعد (225.4 نانومتر). يظهر الشكل (2) المدى التركيبي الخاضع لقانون بير-لامبرت. تمت معالجة المعطيات التحليلية المستحصلة احصائياً^(18,19). يظهر الجدول (1) ملخص لنتائج المعالجة لمنحنى المعايرة. معادلة الخط المستقيم لتقدير ايون الفناديوم هي:-

- ميزان الكتروني حساس نوع Sartorius (BL2105).

- الخلايا المستخدمة بالقياس (كوارتز-1سم).

- محلول الكاشف (HS-CH₂COOH) (3 ملي مولاري) لتحضير 3 ملي مولاري من الكاشف تم سحب 5 مل من محلول تركيزه 30 ملي مولاري وخفف بالماء المقطر الى 50 مل، وخلات الصوديوم (1 مولاري): حضر باذابة 41.02 غم من خلالات الصوديوم (BDH) واكمل الحجم الى 500 مللتر، و VOSO₄.5H₂O (100 ج.ب.م): 0.04966 غم من كبريتات الفناديوم المائية (Merck) واكمل الحجم الى 100 مل.

- اعمدة الفصل: استخدم نوعان من الاعمدة:-

• راتنج التبادل للايونات الموجبة نوع IR-120(Na⁺)

• راتنج التبادل للايونات السالبة من نوع IR-400(Cl⁻)

- حضرت النماذج باخذ وزن معين (0.5 غم) من كل عينة نباتية (سائلة او صلبة)، نقلت الى بيكرات سعة 200 مل، اضيف 50 مل من مزيج لحوامض مركزة (HNO₃:HCl) بتركيز 1:1 (50ml Conc. Acid+50ml D.W) ، سخنت النماذج بهدوء مع التحريك، جرى تخفيف المحاليل بالماء المقطر الى حجم 100 مل بعد التأكد من انتهاء الابخرة البنية (NO₂). رشحت المحاليل وغسل ورق الترشيح مرات عدة بالماء المقطر، تم جمع المحاليل في قنار حجمية سعة 250 مل.

الطريقة المنتخبة للتقدير

حضر منحنى المعايرة للمعد (VO-SH) بمدى من التراكيز (0.05-20) مايكروغرام. مل⁻¹ للايون باضافة 5 مل من محلول الكاشف (30 ملي مولاري) و 1 مل من 1 مولاري خلالات الصوديوم للحصول على pH (5.5-5.0) الى محلول الفناديوم المائي ضمن المدى التركيبي لمنحنى المعايرة واكمل الحجم الى 50 مل بالماء المقطر. تم رج المحلول وترك جانباً لمدة 15 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة (20-30)°م. قيس الامتصاصية للمعد عند λ_{max}

نتائج ان الخطأ المئوي لم يتجاوز 1.5% وان الاسترداد المئوي يقترب من 100% مما يعطي امكانية لتقدير الفناديوم بدقة وضبط عاليتين. وقد طبقت الطريقة على العينات النباتية مع دراسة التداخلات المحتملة للأيونات الموجودة في تلك النباتات (Na(I), Mn(II), Cd(II), Cu(II), Mg(II), Fe(II), Fe(III), Al(III), Cr(VI), Mo(VI)) من خلال ايجاد النسبة المئوية لتأثير التداخل وازالة ذلك التأثير باستعمال المبادلات الايونية (فقرة الاجهزة والمواد الكيميائية) كما يلاحظ من النتائج المبينة في الجدول (3).

$$\text{Abs.} = 1.5231 \pm 0.07640 + 0.1536 \pm 0.0182 [\text{VO-SH}] \mu\text{g.ml}^{-1}$$

الدقة والضبط:

لغرض تقدير ايون الفناديوم لابد من تحديد مدى دقة وضبط الطريقة. لخصت النتائج التي تم الحصول عليها خلال تحضير منحنى المعايرة في جدول (2) ولتراخيص متغيرة.

ان معطيات منحنى المعايرة كالمدى التركيبي والحساسية والخطية تظهر امكانية تطبيق منحنى المعايرة للتقدير الكمي للكميات الاثرية للفناديوم لذا استثمر منحنى المعايرة لتقدير النماذج القياسية (الجدول 2) والذي اظهرت

جدول (1)

خلاصة نتائج منحنى المعايرة لمعقد (VO-SH) وعند حدود قناعة 95% (n = 10).

المدى الخطي لـ V(IV) مايكروغرام.مل ⁻¹	الحساسية (الميل) b ± S _{bt}	التقاطع (a) a ± S _{at}	R	%r ²
20-0.05	0.1536±0.0182	1.5231±0.07640	0.9978	99.56

جدول (2)

ملخص نتائج الدقة والضبط لتقدير ايون الفناديوم القياسي على هيئة معقد (VO-SH).

رقم الانموذج	الانموذج القياسي [V(IV)] مايكروغرام.مل ⁻¹	المسترد [V(IV)] مايكروغرام.مل ⁻¹	الخطأ المطلق E	الخطأ النسبي المئوي %E _{rel.}	الاسترداد المئوي %Rec.
1	0.08	0.079	0.001	1.25	98.75
2	3.00	2.983	0.017	0.57	99.40
3	6.00	5.975	0.025	0.42	99.58
4	12.00	11.876	0.124	1.03	98.97

جدول (3)

النسبة المئوية للتداخل قبل الفصل وبعده لايون الفناديل.

النسبة المئوية للتداخل %		تركيز الايون الدخيل ($10+ \text{mg.ml}^{-1}$) ج.ب.م لايون الفناديل	الايونات الموجبة والسالبة
بعد الفصل	قبل الفصل		
+ 14.54	+ 45.72	6	Fe(II)
0	+ 10.25	6	Al(III)
- 12.68	- 20.57	6	Mo(VI)
+ 10.55	+ 32.78	6	Cr(VI)
0	+ 15.23	6	PO_4^{3-}
- 8.26	- 22.95	6	NO_3^-

تحويلها شبه التام الى ايونات ذائبة في المحلول لسهولة قياسها وايجاد التركيز اذ تم قياس الامتصاصية لمحاليل النماذج ثلاثة مرات لكل أنموذج ($n = 3$)، واخذ المعدل للقيم الثلاث (\bar{X}). وكانت النتائج كما في جدول (4) مقارنة مع الكميات المثبتة في النشريات⁽²⁰⁻²²⁾.

التطبيقات Applications

طبقت الطريقة اعلاه على نباتات عدة لتقدير كمية الفناديوم فيها والموجود على هيئة معقدات للفناديوم لذلك تم الاخذ بنظر الاعتبار وجوده بهذه الهيئة معقدات في النبات فتم اذابة النماذج بحوامض مركزة جداً مع التسخين لضمان

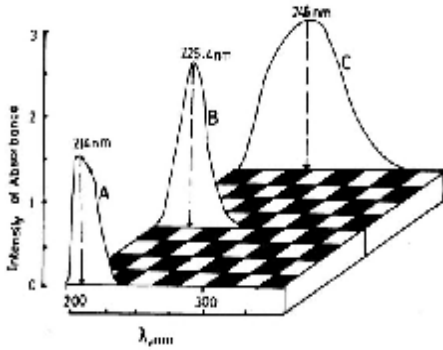
جدول (4)

مقارنة للنتائج المستحصلة لتحليل انواع مختلفة من الاطعمة بطريقة قياس الامتصاصية لمعقد (VO-SH).

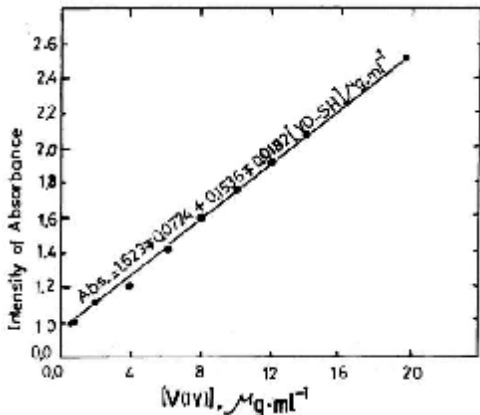
%Rec	%E	حدود القناعة 95% للفناديوم $\bar{X} \pm t^* \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$	[V(IV)] المسترد (mg.ml^{-1})	شدة الامتصاصية (\bar{X})	[V(IV)] القياسي (mg.ml^{-1})	القيم المثبتة (mg.kg^{-1})			نوع الطعام
						a*	b*	c*	
99.98	0.27	18.948±0.878	18.948	2.473	19.00	-	-	50-2000 (dry)	Foods (Mushroom)
99.79	2.21	10.757±0.784	10.757	1.573	11.00	31.41 (dry)	-	-	Fruits (Strawberry)
99.93	1.20	15.988±0.878	15.988	2.173	16.00	-	93	-	Grains (Cereal)
99.92	0.77	9.923±0.784	9.923	1.789	10.00	-	21	12,30	Grains (White rice)
99.70	0.80	2.976±0.766	2.976	0.197	3.00	-	1	3	Oils & Fats (Corn oil)
99.55	2.82	6.779±0.754	6.779	1.237	7.00	-	11	8.4	Beverages (Beer)

$t^* = \text{Critical } \alpha 0.05 = 2.343$, $a^* = \text{Study 1}^{(20)}$, $b^* = \text{Study 2}^{(21)}$, $c^* = \text{Study 3}^{(22)}$

اضافة للفناديوم على بعض المتداخلات واهمها الحديد والمولبدينيوم والكروم اضافة الى وجود ايونات اخرى مثل الصوديوم والمغنيسيوم بهيئة مركبات تكون متداخلة بتكوينها معقدات مع الكاشف (SH)، الا ان تراكيزها الضئيلة جداً وعدم ملائمة الظروف المنتخبة للمعقد (VO-SH) لتكوين معقدات معها ادت الى اعتبار وجودها مهماً مما اتاح الحصول الى استرداد مؤي عالي. (جدول (3)).



شكل رقم (1): (A) طيف امتصاص ايون الفناديوم و(B) للمعقد (VO-SH) و(C) لمحلول الكاشف (SH).



شكل رقم (2): منحني المعايرة لمحلول المعقد (VO-SH).

المصادر References

- [1] E. M. Bautista and M. Alexande, "Reduction of inorganic compounds by soil micro-organisms", Soil Sci. Soc. Am. J., 36, 1972, pp. 918-920.
- [2] N.N Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of elements" Pergamon press, Oxford. 1984, P: 1147-1148.
- [3] W. Carpentier, K. Sandra, I. De Smet, and A. Brige, "Microbial Reduction and Precipitation of Vanadium by Shewanella oneidensis", Am. Soc. J. for Microbiology, 69(6), 2003, pp.3636-3639.

يلاحظ من الجدول (4) وجود تباين بنسب وجود الفناديوم بالطعمة وبمستويات تراكيز ضئيلة جداً (ppm)، اذ من المحتمل وجود نسب تراكيز عالية في النماذج النباتية الماخوذة من مناطق صناعية حيث هناك تراكم للفناديوم وهذا يتيح امكانية تقديره وبحساسية عالية.

الاستنتاجات Conclusions

اثبتت دراسة تكوين المعقدات امكانية تطبيقها في مجال التحاليل الدوائية⁽³⁾ والحياتية لما تمتاز به من بساطة وسرعة وحساسية عالية (حدود كشف واطئة) واقتصادية، اضافة الى الدقة والتوافق العالين اذ تظهر النتائج ان نظام تكوين المعقدات من الانظمة الملائمة والدقيقة لتقدير ايون الفناديوم في الكائنات الحية (النباتات) بشكل مباشر على المحلول المحضر من المادة الحية الحاوية على الفناديوم بعد معالجات اولية بسيطة للنماذج. اضافة الى ان التفاعل يمكن استعماله بحساسية لتقدير الفناديوم في اطعمة واسعة ومتنوعة^(21,20) حيث يعتمد تركيز الفناديوم على بيئة المادة الحية وتركيزه في التربة وعلى سبيل المثال: الاغذية البحرية واللحوم (Beef و Chicken و Beef liver و Chicken white و Scallop) والمنبهات (Coffee و Tea و Cola و Wine) والحبوب (Flour و Bread و Corn و White rice و Brown rice) والفواكه (Apple و Pear و Wheat و Barley) والخضروات (Potato و Cherry و Peach و Blueberry) والخضروات (Spinach و Parsley و Tomato و Radish و Peanut و Hazel nut) والمكسرات (Onion و Carrot) والدهون والزيوت (Lard و Margarine و butter) والنواتج الملبنة (Soybean oil و Pumpkin seed oil و Chocolate و Milk و Butter و Powder milk).

تم اختيار النماذج كما هو متوفر في السوق المحلي بعد اجراء عمليات الفصل للمواد الدخيلة وذلك للانتقائية العالية للكاشف العضوي (thioglycolic acid) اتجاه (V(IV)) على الرغم من وجود المتداخلات وبتراكيز ضئيلة تصل الى النانوغرام، وهذا يتيح امكانية استخدام الكاشف (SH) بانتقائية عالية في تقدير الكثير من الايونات وفي اوساط ونماذج مختلفة عند الظروف المنتخبة. ان النباتات تحتوي

- insulin-dependent diabetes mellitus. *Metabolism.*, 45, 1996, pp.1130-1135.
- [15] Rej. Robert "Clinical chemistry through clinical chemistry", *A Journal Time line.*, 50, 2004, pp.2415-2458. (Internet).
- [16] P. Kimberly, "Vitamin Research Product" Blood sugar and insulin levels: key factors in longevity Article. (Internet). 2006.
- [17] G.J. Naylor, "The internet's Premier Nutrition Superstore. Healthnotes", Inc., Portland, Oregon. Page 2 of 3. (Internet). 2006.
- [18] T.J. Farrant, "Practical statistics for the analytical scientist", The Royal Society of Chem., Information Services. UK. 1997.
- [19] J.C. Miller and J.N. Miller, "Statistics for Analytical chemistry", 2nd, 1988, (Ed., John Willey & Sons, N.Y.).
- [20] A.R. Byrne, & L. Kosta, "Vanadium in foods and in human body fluids and tissues". *Soc.Total Environ.*, 10, (1978), pp.17-30.
- [21] D.R. Myron, S.H. Givand and F.H. Nielsen, "Vanadium content of selected foods as determined by flameless atomic absorption spectroscopy". *J. agric. food chem.*, 25(2), 1977, pp.297-299.
- [22] R. Söremark, "Vanadium in some biological specimens", *J. Nutr.*, 92, 1967, pp.183-190.
- [4] جاسم، اياد حمزة ; قاسم، بشرى بشير . 2007. (نمط جديد لتقدير الفناديوم من خلال تكوينه المعقد التناسقي مع حامض الثايوكلايكول ودراسة الظروف الفضلى لتقدير الفناديوم بمقادير ضئيلة جداً)، منشور في مجلة جامعة النهرين ، المجلد العاشر ، العدد الثاني.
- [5] N.A. Yurkova and N.N. Lyalikova, Oxidation of molecular-hydrogen and carbon-monoxide by facultatively chemolithotrophic vanadate - reducing bacteria-microbio., 62, 1993, pp.367-370.
- [6] N.N. Lyalikova and N.A. Yurkova, "Role of microorganisms in vanadium concentration & dispersion", *Geomicrob. J.*, 10, 1992, pp.15-26.
- [7] Z.H. Rocz Panstw "Spectrophotometric determination of Vanadium & Gallium in White Cabbage leaves", *Analyst*, 48(4), 1997, pp.351-358.
- [8] J.L. Fischer, P.P. Coetzee and Mingsong, H.U. "The separation and simultaneous determination of V(IV) and V(V) species complexed with EDTA by IC-ICP-OES" *Rand Afrikaans University PO box 542, Auckland Park*, (Internet), 2006.
- [9] U. Repinc and L. Benedik, "Determination of vanadium in dietary supplement 59" *Acta. Chim. Solv.*, 51, 2004, pp.59-65.
- [10] J. Sotelo, A.L. Doadrio and A.F. Ruano, "Synthesis and Characterization of Oxo Vanadium (IV) Dithiocarbamates with Pyridine" *Faculted de Farmacia, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain*. (Internet). 2001.
- [11] J.L. Doming, M. Gomez and J.M. Llobet, et. al. "Oral vanadium administration to streptozotocin-diabetic rats has marked negative side-effects which are independent of the from of vanadium used". *Toxicology*. 66, 1991, pp.279-287.
- [12] A.K. Srivastava, "Anti-diabetic and toxic effects of Vanadium compounds". *Mol. Cell. Biochem.* 206, 2000, pp.177-182.
- [13] D.J. Sanchez, M.T. Colomina and J.L. Domingo, "Effects of vanadium on activity and learning in rats", *physiol. Behav.*, 63, 1998, pp.345-350.
- [14] G. Boden, X. Chen and J. Ruiz, et. al. "Effects of vanadyl sulfate on carbohydrate and lipid metabolism in protients with non-

Abstract

A simple, direct, sensitive, selective and rapid spectrophotometric method is described for the determination of vanadium in foods and plants using chelate complex formation with SH (Thioglycolic acid) reagent. All parameters for the measurements were optimized and vanadium was determined at $\lambda_{max}=225.4nm$. The linear concentration range obeyed Beer-Lambert's law was $(0.05-20)\mu g.ml^{-1}$ for V(IV). with detection limit of $10 ng.ml^{-1}$, high sensitivity (slop = 0.1536) and linearity ($r = 0.9978$), good precision (%RSD at $5 \mu g.ml^{-1} = 0.256$ and accuracy (% $E_{rel.}=0.59$, % $Rec.=99.58$).The interferences of certain elements were studied then the vanadium was determined in some foods, grains and fruits.