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

اياد حمزة جاسم*، بشرى بشير قاسم**

*جامعة النهرين/كلية العلوم/قسم الكيمياء

**جامعة بغداد/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 منحني معايرة بمدى (0.05–20) مايكروغرام.مل$^{-1}$ عند الطول الموجي الاعظم للامتصاص (λ_{max} = 225.4 نانومتر). لوحظ ان منحني 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 جـــ.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 منحني 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

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 $H_2VO_4^-$)[1،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 فيزيائية وبتعدد حالاته التاكسدية وان هناك انواع من البكتريا قادرة على اختزال الفناديت [3،5،6] من خلال الاختزال اللاهوائي، وجدت طرائق كثيرة لتشخيصه نوعياً وتقديره كمياً[7،8] بتكوين معقدات ذائبة مع الكواشف العضوية وبالاعتماد على العلاقة بين الامتصاص الاعظم للشعاع (عند طول موجي معين) وتركيز المكونات المحللة الذائبة في المحلول[9،10]. من مراجعة الادبيات العلمية الحديثة تبين ان الفناديوم له خواص يقلد من خلالها عمل الانسولين عند اعطائه للجرذ المصاب بداء السكري[11،12] (أي له تاثيرات مشابهة لتاثير الانسولين في خفض كلوكوز الدم) وزيادة الفعالية الدوائية من ناحية عملها كمقلدات للانسولين[13].

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[14،16].

يوجد الفناديوم بكميات صغيرة جداً في مختلف الاطعمة[3،17] (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 = 5.0-5.5).

الجزء العملي

الأجهزة والمواد الكيميائية

-مطياف الاشعة المرئية والفوق البنفسجية نوع:-
Perkin-Elmer spectrophotometer, Hitachi 200 with recorder.

- 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 خلات الصوديوم (BDH) واكمل الحجم الى 500 مللتر، و VOSO4.5H2O (100 جـــ.ب.م): 0.04966 غم من كبريتات الفناديوم المائية (Merck) واكمل الحجم الى 100 مل.
- اعمدة الفصل: استخدم نوعان من الاعمدة:-
  - راتنج التبا دل 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) ، سخن ت النماذج بهدوء مع التحريك، جرى تخفف 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 قنان حجمية سعة 250 مل.

الطريقة المنتخبة للتقدير

حضر منحني المعايرة للمعقد (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 خلات الصوديوم للحصول على pH (5.0-5.5) الى محلول الفناديوم المائي ضمن المدى التركيزي لمنحني المعايرة واكمل الحجم الى 50 مل بالماء المقطر. تم رج المحلول وترك جانباً لمدة 15 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة (20-30)°م. قيست الامتصاصية للمعقد عند λ_{max} = 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 والفوق البنفسجية في خلية القياس مقابل المذيب (الماء المقطر) في خلية المرجع والمعقد (VO-SH) وكذلك لمحلول V(IV) مقابل الماء المقطر كمحلول مرجعي ايضاً.

لوحظ ان المعقد 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 المعقد:

قدر ايون الفناديوم بتكوين المعقد مع الكاش ف (SH) عند الظروف الفضلى[4] لتكوين معقد (VO-SH) وهي :- تركيز الكاشف 3 ملي مولاري وتركيز البفر 0.15 CH_3COONa مولاري ضمن مدى pH (5.0-5.5) ودرجة حرارة الغرفة (20-30)°م ولم يلاحظ أي تاثير للضوء المرئي او اشعة UV-Vis. للمطياف على زيادة ثباتية او تفكك المعقد . بثُبتت 15 دقيقة باعتبارها وقتاً مناسباً لاستكمال تكوين المقعد، وبالاستناد 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).

-منحني المعايرة لمعقد (VO-SH)

حضرت سلسلة محاليل (0.05-20) مايكروغرام.مل$^{-1}$ من ايون الفناديوم وقيست الامتصاصية عند الطول الموجي الاعظم للمعقد (225.4 نانومتر). يظهر الشكل (2) المدى التركيزي الخاضع لقانون بير-لامبرت. تمت معالجة المعطيات التحليلية المستحصلة احصائياً[18،19]. يظهر الجدول (1) ملخص لنتائج المعالجة لمنحني المعايرة.

معادلة الخط المستقيم لتقدير ايون الفناديوم هي:-

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

الدقة والضبط:

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

ان معطيات منحني المعايرة كالمدى التركيزي والحساسية والخطية تظهر امكانية تطبيق منحني المعايرة للتقدير الكمي للكميات الاثرية للفناديوم لذا استثمر منحني المعايرة لتقدير النماذج القياسية (الجدول 2) والذي اظهرت نتائجه 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 للايونات 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 لتاثير التداخل وازالة ذلك التاثير باستعمال المبادلات الايونية (فقرة الاجهزة والمواد الكيميائية) كما يلاحظ من النتائج المبينة في الجدول (3).

جدول (1):

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

المدى الخطي لـ V(IV) مايكروغرام.مل$^{-1}$	الحساسية (الميل) $b \pm S_b t$	التقاطع (a) $a \pm S_a t$	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

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

التطبيقات

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

جدول (4):

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

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

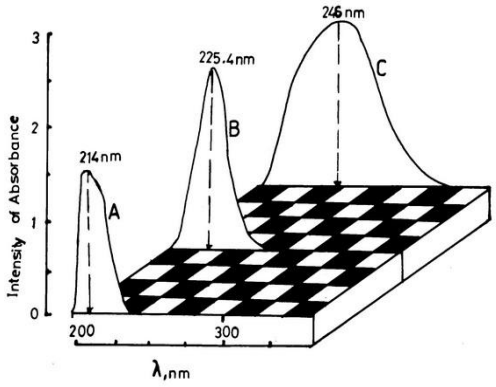
t^* = Critical $\alpha 0.05 = 2.343$, a^* = Study $1^{(20)}$, b^* = Study $2^{(21)}$, c^* = Study $3^{(22)}$

يلاحظ من الجدول (4) وجود تباين بنسب وجودالفناديوم بالاطعمة 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.

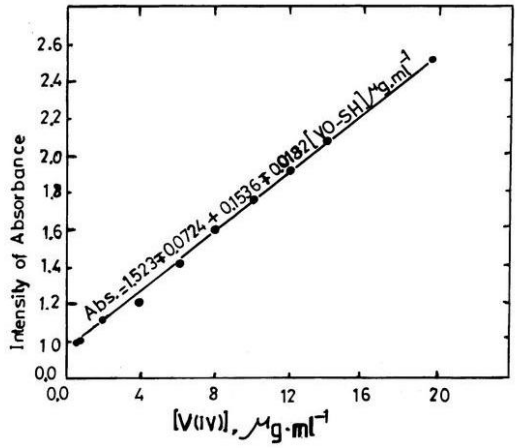
الاستنتاجات

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 العاليين 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[20،21] حيث يعتمد تركيز الفناديوم على بيئة المادة الحية وتركيزه في التربة وعلى سبيل المثال : الاغذية البحرية واللحوم (Beef و Beef liver و Chicken white و liver Chicken و Scallop) والمنبهات (Coffee و Tea و Cola و Wine) والحبوب (Flour و Bread و Corn و White rice و Brown rice و Barley و Wheat) والفواكه (Apple و Pear و Cherry و Peach و Bluebrry) والخضروات (Potato و Spinach و Parsley و Tomato و Radish و Onion و Carrot) والمكسرات (Hazel nut و Peanut butter) والدهون والزيوت (Lard و Margarine و Soybean oil و Pumpkin seed oil) والنواتج الملبنة (Milk و Butter و Powder milk و Chocolate milk و Egg white و Egg yolk).

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 اضافة للفناديوم على بعض المتداخلات واهمها الحديد والمولبدينوم 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 مهملاً مما اتاح الحصول الى استرداد مئوي 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:-

[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.

[4] قاسم، بشرى بشير. 2006. (نمط ;جاسم، اياد حمزة جديد لتقدير الفناديوم من خلال تكوينه المعقد التناسقي مع حامض الثايوكلايكول ودراسة الظروف الفضلى لتقدير الفناديوم بمقادير ضئيلة جداً)، بحث مقدم للنشر في مجلة جامعة النهرين.

[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 "Spectrophoto-metric 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-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.

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 λ_{max}=225.4nm. The linear concentration range obyed Beer-Lambert's low 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.