تقدير تركيز ايون المنغنيز الثنائي في ازهار بعض النباتات بأستخدام منظومه حقن جرياني مستمر وبيروكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد

أ.م.د. أكثم نصيف جاسم[1] م. زينب غالب حسين[2] أ.م.د. ماجد حسن قربون [3]

Received: 22/3/2022 Accepted: 25/5/2022 Published: 2022

تقدير تركيز ايون المنغنيز الثنائي في ازهار بعض النباتات بأستخدام منظومه حقن جرياني مستمر وبيروكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد

أ.م.د. أكثم نصيف جاسم[1] م. زينب غالب حسين[2] أ.م.د. ماجد حسن قربون [3]
قسم العلوم / كلية التربية الجامعة المستنصرية
akthem.edbs@uomustansiriyah.edu.iq
zainab.ghalib@uomustansiriyah.edu.iq
majad.hassan@uomustansiriyah.edu.iq

مستخلص البحث:

بينت التطورات العلمية الحديثة وجوب ايجاد طرق قياس تمتاز بالدقة ، البساطة والسرعة وتدخل ضمن الكيمياء الخضراء . في هذه الدراسة تم استحداث طريقة لقياس تركيز ايون المنغنيز الثنائي في ازهار بعض النباتات الطبية بأستعمال تقنية الحقن الجرياني المستمر باستعمال بيروكسيد الهيدروجين في وسط قاعدي لأكسدة المنغنيز الموجود في النبات الى Mn^{+7} (برمنجنات البوتاسيوم) ذات اللون البنفسجي حيث تم قياسه بواسطة منظومة محلية الصنع عند طول موجي 540 نانومتر وتحت ظروف قياسية حيث كانت سرعة الجريان 1.8 مل / دقيقة لبيروكسيد الهيدروجين وهيدروكسيد البوتاسيوم. وكانت لهذه الطريقة خطية ضمن المدى من 0.10 الى 36.0 ملغم/لتر، مع حدود كشف 1.080 ملغم/لتر ونسبة استردادية مؤوية (RDS %) 1.7 %. تم اخذ نموذج 10 ملغم من الازهار المجففة المطحونة لاربعة نباتات طبية مختلفة (*Matricaria recutita ,Lavandula angustifolia , Gardenia , Viola*) ان هذه الطريقة المطورة كانت ناجحة بتقدير المنغنيز فقد اظهرت المقارنة الاحصائية بين الطريقة المستحدثة والطريقة القياسية , طيف الامتصاص الذري , انه لا يوجد فرق معنوي بين الطريقتين لذلك من الممكن استعمال الطريقة المستحدثة كبديل للطرق التحليلية المثبتة في الدساتير العالمية لتقدير المنغنيز.

الكلمات المفتاحية: منغنيز ، بيروكسيد الهيدروجين ، برمنجنات ، طرق فوتومترية ، التحليل بالحقن الجرياني

المقدمة:

المنغنيز هو العنصر الثاني عشر الأكثر شيوعًا على الأرض [2,1]. تم العثور على المنغنيز في أكثر من خمس حالات تكافؤ اكثرها شيوعا " هو Mn^{+2} و الحالات الاخرى Mn^{+3}, Mn^{+4} , Mn^{+5}, Mn^{+6} وMn^{+7}[4,3] . يعد المنغنيز عنصر أساسي بالنسبة للعديد من الكائنات الحية حيث يعمل كعامل مساعد للعديد من الإنزيمات ، مثل جلوتامين سنثيتيز ، سوبر اوكساييد دسميوتيز و ارجينيز كما يساهم في تفاعلات الاكسدة والاختزال الحيوية ، كذلك يؤدي المنجنيز داخل جسم الانسان العديد من الفعاليات الحيوية المهمة مثل تشكل العظام وعمليات المناعة الدفاعية ضد الجذور الكيميائية الحرة [5-7]. اما بالنسبة للنباتات فيعد المنجنيز منشط وعامل مساعد للعديد من الأنزيمات الفلزية في النباتات . كما يقوم بدور مهم في عملية التركيب الضوئي اثناء توليد الاكسجين في البلاستيدات [8-10].

هناك طرق مختلفة لقياس تركيز المنجنيز في العينات المختلفة من اهم هذه الطرق التحليل الطيفي للامتصاص الذري ،طرق القياس الطيفي او استخدام تقنية الحقن الجرياني . إن تقنية الحقن الجرياني تعتمد على حقن الأنموذج السائل في مجرى تيار ناقل متحرك غير متقطع حيث إن الأنموذج المحقون ينقل بواسطة التيار الناقل نحو الكاشف ليتم قياس التغير

أ.م.د. أكثم نصيف جاسم[1] م. زينب غالب حسين[2] أ.م.د. ماجد حسن قربون [3]

فـي الامتصاصـية أو جهـد القطـب أو أي عامـل فيزيـائي أخـر نتيجـة مـرور الأنمـوذج خـلال خليـة الجريـان . تمتـاز تقنيـة الحقـن الجريـاني (FIA) بالسـرعة والبسـاطة وقلـة الكلفـة واسـتهلاك مقادير ضئيلة جدا من المواد الكيميائية [11-14] .

ان اكسدة Mn^{+2} الى Mn^{+7} عن طريق الاكسدة البسيطة باستخدام المؤكسدات مثل بيريودات البوتاسيوم ، امونيوم بيرسلفيت و بيروكسيد الهيدروجين مما يؤدي الى تكوين لون بنفسجي (لون البرمنجنات) تعد من اكثر الطرق الطيفية شيوعا لقياس تركيز المنجنيز[15-18].

ان الهدف من هذه الدراسة هو تطوير تقنية قياس طيفي سهلة وسريعة وانتقائية لقياس التراكيز الضئيلة لأيون المنغنيز في النباتات بأستخدام بيروكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد سريع .

المواد الكيميائية المستعملة:

1-تم تحضير محلول قياسي من ايون المنجنيز 1000 ملغم/لتر بإذابة (0.295)غم من كلوريد المنغنيز $MnCl_2.H_2O$ (sigma /Aldrich).

2-حامض الهيدروكلوريك المركز (sigma /Aldrich) .

3-تم تحضير محلول خزن بتركيز (0.05) مولاري من هيدروكسيد البوتاسيوم (sigma /Aldrich) بعد معايرته مع حامض الاوكزاليك القياسي (0.0286) مولاري أذابة (2.805) غم / لتر .

4-تم استعمال بيروكسيد الهيدروجين بتركيز 30 % (spectrum chemical MFG group) .

الاجهزة المستعملة :

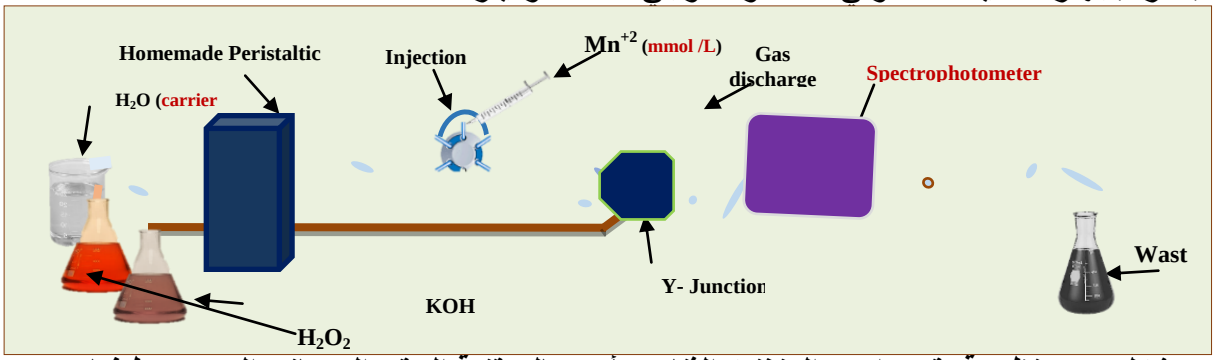
تم استعمال منظومة حقن جرياني مستمر تتكون من صمام سداسي امريكي الصنع مع مضخة واستعمال جهاز مطياف ضوئي نوع (UV -1700 - Shimadzu) ككاشف.

كما تم استعمال جهاز امتصاص ذري لهبي نوع (AA-7000 Shimadzu – Japan) .

طريقة العمل :

تعمل منظومة الحقن الجرياني المستمر المستخدمة (شكل رقم 1) عن طريق تفاعل يؤدي الى تكوين محلول ملون ينتج من تفاعل ايون المنغنيز الثنائي و بيروكسيد الهيدروجين بوجود هيدروكسيد البوتاسيوم للحصول على اللون البنفسجي (لون برمنكنات البوتاسيوم).

يتضمن هذا النظام المتعدد الخطوط المستعمل ثلاث خطوط الاول لتجهيز المذيب (الماء) كناقل للنموذج ، والخط الثاني بيروكسيد الهيدروجين الذي يلتقي مع الخط الثالث هيدروكسيد البوتاسيوم (للتقليل من ظهور الفقاعات وحدوث التفاعلات بسبب قلق بيروكسيد الهيدروجين كونه محلول غير مستقر نسبيا") ، ثم حقن (100) مايكرولتر من انموذج ايون المنغنيز عن طريق صمام الحقن السداسي وكانت سرعة المضخة التمعجية 1.8 مللتر / دقيقة حيث تم مزج المحاليل الثلاثة وتقرأ مباشرة بجهاز المطياف الضوئي عند طول موجي 540 نانوميتر .



شكل (1) منظومة تقدير ايون المنغنيز الثنائي بأستعمال تقنية الحقن الجرياني المستمر طيفيا

أ.م.د. أكثم نصيف جاسم[1] م. زينب غالب حسين[2] أ.م.د. ماجد حسن قربون [3]

تم تجفيف الازهار ومن ثم ترميدها بدرجة حرارة 700 سليزي الى ان تحولت الى رماد ، تم اضافة 10 مللتر حامض الهيدروكلوريك المركز مع التسخين على درجة حرارة 60 سليزي لمدة نصف ساعة ثم رفعت درجة الحرارة الى 100 سليزي للتخلص من زيادة حامض الهيدروكلوريك ، في هذه المرحلة يترسب كلوريد المنغنيز . ثم تم تحضير التراكيز التالية (0.1 , 1, 10 , 100 , 1000) ملي مول من بيروكسيد الهيدروجين، حيث كانت اعلى استجابة عند 100 ملي مول وكانت 2385 ملي فولت (قراءة راسمة البيانات الاجهادية) .

جدول (1) : علاقة بين معدل اعلى استجابة مع تغيير تركيز بيروكسيد الهيدروجين

حدود الثقة للمعدل عند 95%	معدل ارتفاع الاستجابة ل **n=3** (ملي فولت)**($\bar{y}_i$)**	المتغيير المستقل $[H_2O_2]$ **(ملي مول/ لتر)**
70 ± 2.605	605	0.1
2.30 ± 1310	1310	1
4.00 ± 8416	8416	10
41± 3.8523	2385	100
13± 2. 2025	2520	1000

تم تحضير التراكيز التالية (10 , 30 ,50 ,70) ملي مول من هيدروكسيد البوتاسيوم ، حيث وجدت اعلى استجابة عند 50 ملي مول وكانت 1980 ملي فولت .

جدول (2) : علاقة بين معدل اعلى استجابة مع تغيير تركيز هيدروكسيد البوتاسيوم

حدود الثقة للمعدل عند 95%	معدل ارتفاع الاستجابة ل **n=3**(ملي فولت) **($\bar{y}i$)**	المتغيير المستقل [KOH] **(ملي مول/ لتر)**
44 ± **0**.995	995	**10**
63 ± **1.**166	6671	**30**
88 ± ***0.***198	1980	**50**
75 ± 1.1930	1930	**70**

تم اضافة هيدروكسيد الامونيوم للتمكن من فصل المنغنيز عن باقي الايونات الموجبة بهيئة هيدروكسيد المنغنيز. تم اضافة حامض الهيدروكلوريك المركز لحين الوصول الدالة الحامضية pH=6 ، تم حقن النموذج عن طريق صمام الحقن السداسي حيث تكونت برمنجنات البوتاسيوم كناتج ، وتم تم قياس الامتصاصية عند الطول الموجي 540 نانوميتر.

النتائج والحسابات:

تم في هذه الدراسة قياس تركيز المنغنيز في ازهار اربعة من النباتات ذات الفوائد الطبية وهي زهرة البابونج *Matricaria) recutita*)، زهرة اللافندر (*Lavandula angustifolia*)، زهرة البنفسج (*Viola*) و زهرة الجاردينيا *Gardenia)*)كما موضح في جدول (3).

أ.م.د. أكثم نصيف جاسم[1] م. زينب غالب حسين[2] أ.م.د. ماجد حسن قربون [3]

جدول (3) تركيز ايون المنغنيز الثنائي (ملغم /كغم) في ازهار اربعة نباتات مختلفة باستخدام الطريقة المقترحة في الدراسة

ملغم Mn^{+2}/كغم نبات	النباتات
126	زهرة البابونج
80	زهرة اللافندر
128	زهرة البنفسج
156.2	زهرة الجارديليا

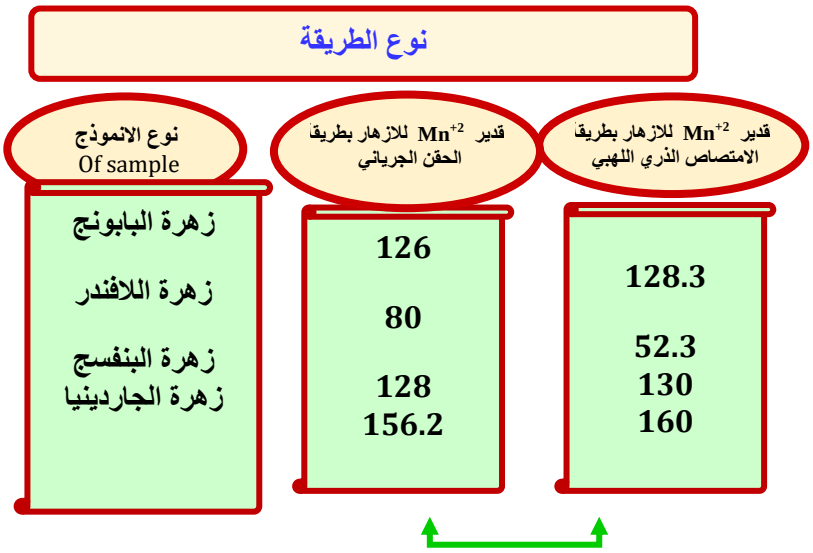
تم مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها من الطريقة المقترحة في الدراسة مع النتائج التي تم الحصول عليها من استخدام تقنية طيف الامتصاص الذري حيث كانت النتائج كما في الجدول ادناه

جدول (4) تركيز ايون المنغنيز الثنائي (ملغم /كغم) في ازهار اربعة نباتات مختلفة باستخدام تقنية طيف الانبعاث الذري اللهبي

ملغم Mn^{+2} /كغم نبات	النباتات
128.3	زهرة البابونج
52.3	زهرة اللافندر
130	زهرة البنفسج
160	زهرة الجارديليا

الاستنتاج:

ان تقنية الحقن الجرياني المستمر تعتبر تقنية ناجحة واختيار جيد مساوي بالكفاءة والتقييم للتقنيات المستعملة في تقدير ايون المنغنيز الثنائي في النباتات . ان النظام المستخدم في الحقن الجرياني المستمر لتقدير المنغنيز يعد طريقة بسيطة وغير مكلفة وتستخدم كواشف كيميائية غير سامة وبكميات قليلة جدا (صديقة للبيئة) لذلك تعتبر من تقنيات الكيمياء الخضراء . تم عند حدود ثقة 95% (α = 0.05/2). لم يظهر اختبار t اي فروق جوهرية مع الطرق المستخدمة .



شكل (2) مخطط مبسط يوضح المقارنة بين طريقتين مختلفتين

أ.م.د. أكثم نصيف جاسم[1] م. زينب غالب حسين[2] أ.م.د. ماجد حسن قربون [3]

جدول (5) مقارنة بين t العملية و t الجدولية

المعنوية (2 tailed)	الاختلافات المقترنة				اختبار t المقترن
	T الجدولية	T العملية	الانحراف المعياري (σ_{n-1})	معدل الفرق $\bar{X}d$	
0.798 > 0.05 غير معنوي	3.211>4.215		0.279	-0.899	طريقة الحقن الجرياني - مطيافية الامتصاص الذري اللهبي

المصادر:

1- Oneal, S.L., Zheng, W. (2015). Manganes toxicity upon overexposure a decade in review. Current Environmental Health Reports, 2: 315-328.

2- Zhang, S., Li, X., Zhang, W., et.al. (2021). Study on the leaching toxicity and performance of manganese slag – based cementitious materials. Materials Research Express, 8: 1-9.

3- Wang, J., Zhao, H., Song, J., et.al. (2019). Structure activity relationship of manganese oxide catalysts for the catalytic oxidation of (Chloro)-VOCs. Catalysts, 726 (9):1- 17.

4- Geszvain, K., Butterfield, C., Davis, R.E. et.al. (2012).The molecular biochemistry of manganese (II) oxidation. Biochemical Society Transaction, 40(6):1244 – 1248.

5- Brouwers, G.J., Vijgenboom, E., Corstjens, P.L.et.al. (2000) Bacterial Mn^{+2} oxidizing systems and multicopper oxidases: an overview of mechanisms and functions. Geomicrobiology Journal 17, 1–24 3.

6- Kumar, P.A., Reddy, R.P., Reddy, K.V. (2009). Direct and First derivative Spectrophotometric determination of manganese (II) in tap water, milk, alloy steels and plant samples. Eurasian Journal of Analytical Chemistry, 4(1): 66-75.

7- Horning, K.J., Caito, S.W., Tipps, K.G.et.al. (2015). Manganese is essential for neuronal health. Annual Review of Nutrition, 35: 71 – 108.

8- Kumar, K.K., Lowe, E.W., Aboud, A.A. et. al. (2014). Cellular manganese content is developmentally regulated in human dopaminergic neurons. Scientific Reports , 4:6801

9- Alejandro, S., Holler, S., Meier, B. et.al. (2020).Manganese in plants: From acquisition to subcellular allocation. Frontiers in plant Science, 11:300.

10- Millaleo, R., Reyes-Diaz, M., Ivanov, A.G.et.al. (2010). Manganese as essential and toxic element for plants: Transport, accumulation and resistance mechanisms. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 10(4): 470-481.

11- Kulkarni, A.A., Vaidya, I.S. (2015).Flow injection analysis: on overview. Journal of Critical reviews, 2(4):19-24.

12- Jasim, A.N., Al-Awadi, N.S. (2020). Determination of Cyproheptadine via Diverged scattered light emitted through irradiation of low pressure mercury lamp and tow solar cells detection using CFIA. Systematic Reviews in Pharmacy, 11(10): 85-93.

13- Hadi, H. (2021). Continuous Flow injection spectrophotometric determination of Mesalazine in pharmaceutical forms. Systematic Reviews in Pharmacy, 12(2):202-208.

14- Tang, B., Han, F. (2001) Spectrofluorimetric determination of manganese at the nanogram level by catalytic oxidation of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde salicyloylhydrazone by hydrogen peroxide. Analytical Letters, 34: 1353.

15- Su, L., Li, J. G., Ma, H .B. et.al. (2004) Determination of trace amounts of manganese in natural waters by flow injection stopped-flow catalytic kinetic spectrophotometry. Analytica Chimica Acta, 522:281.

16- Zhime, S., Pei, L., Qiong, D. and Jing, C. (2006). Cloud point extraction preconcentration of manganese (II) from natural water samples using 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and Triton X-100 and determination by flame atomic spectrometry. Analytical Sciences, 22: 911-913.

17- Omar, K.M. (2005).Determination of manganese (II) using Flow injection analysis with chemiluminescence detection. Ibn-al-Haitham Journal for Pure and Applied Science, 18(3):111-120.

18- Bridges, L., Mohamed, R.A., Khan, N.A., et.al. (2020). Comparison of manganese dioxide and permanganate as amendments with presulfate for aqueous 1, 4-Dioxane oxidation. Water, 12 (3061):1-16.

تقدير تركيز ايون المنغنيز الثنائي في ازهار بعض النباتات بأستخدام منظومه حقن جرياني مستمر وبيروكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد

أ.م.د. أكثم نصيف جاسم[1] م. زينب غالب حسين[2] أ.م.د. ماجد حسن قربون [3]

Determination of the manganese ion concentrations in the flowers of some plants using a continuous flow injection system and hydrogen peroxide as an oxidizer

Aktham N. Jasim[1] Zainab G. Hussien[2] Majed H.karbon[3]
College of Basic Education
Mustansiriyah University, Baghdad, Iraq

Abstract:
Recent theoretical developments have revealed that, it is necessary to find measurement methods that are characterized by accuracy, simplicity and speed, and must be included in green chemistry. In this study, a method was developed to measure the manganese ion in the flowers of some medicinal plants by using continuous flow injection technique and hydrogen peroxide to oxidize the manganese present in the plant to Mn^{+7} (potassium permanganate) of violet color, which was measured by a homemade system at the length of 540nm wavelength and under standard conditions where the flow rate was 1.8 ml/min for hydrogen peroxide and potassium hydroxide. This method was linear within the range from 0.10 to 36.0 mg/L, with a detection limit of 1.080 and RSD %.1 .7 %.A sample of 10 mg of dried flowers was taken from four different medicinal plants (*Matricaria recutita, Lavandula angustifolia, Viola, Gardenia*). This developed method was successful in estimating manganese, as Paired t-test 95% was used. Statistical tests showed that there is no significant difference between the traditional method and the developed method, so it is possible to use the developed method as an alternate method for the estimation of manganese in plants.

Keywords: Manganese; hydrogen peroxide; permanganate; photometric method; flow ingection