التحليل الكمي لبعض انواع المبيدات المستخدمة في الزراعة وخلائطها بأستخدام مطيافية الاشعة الفوق بنفسجية- المرئية

*محمد شاكر سليمان الراوي**

استلام البحث 30، ايار، 2010
قبول النشر 30، حزيران ، 2010

الخلاصة :

تم في هذا البحث دراسة ايجاد طريقة تقدير كمي حركي لثلاثة انواع من المبيدات المستخدمة في الزراعة وخلائطها لنماذج ملوثة بهذه المبيدات من الهواء و التربة و اوراق الاشجار.....الخ. وذلك من خلال اجراء تفاعلات المبيد مع بيروكسيد الهيدروجين واكسدة البنزدين.

تم دراسة حركية هذا التفاعل في وسط قاعدي(pH= 8.6) بأستخدام مطيافية الاشعة فوق البنفسجية-المرئية عند الطول الموجي (420nm). بينت هذه الدراسة ان التفاعل من المرتبة الاولى. وتم حساب سرعة التفاعل لغرض الاستفادة منه لحساب تركيز المبيد في المحلول او تراكيز المبيدات في المزيج. بينت التجارب لهذه الدراسة بان هذه الطريقة لها سرعة وكفاءة عالية للتقدير الكمي لهذه المبيدات في المحلول وفي المزيج.

الكلمات المفتاحية:المبيدات،تترا مثيل داي أمينو فلورو فوسفيت،مثيل فلورو فوسفوريل كولين،مثيل فلورو فوسفوريل بيتا مثيل كولين،البنزيدين،بيروكسيد الهيدروجين.

المقدمة :

تعتبر الكيمياء الحركية من الحقول المهمة في الكيمياء الفيزيائية ولها تطبيقات كثيرة في المواضيع الهندسية والطبية والزراعية اضافة الى استعمالاتها الواسعة في فروع الكيمياء المختلفة. وتعنى الكيمياء الحركية بدراسة التفاعلات الكيميائية وفهم ميكانيكيتها او كيفية حدوثها. وقد يؤثر على تغيير سرع التفاعلات وجود بعض الشوائب في محيط التفاعل اما العوامل الاخرى التي تؤثر على سرعة التفاعل فهي درجة الحرارة وتغير التركيز. وتستخدم سرع التفاعلات لاغراض التحليل الكمي الدقيق. [1،2،3]

المواد وطرائق العمل:

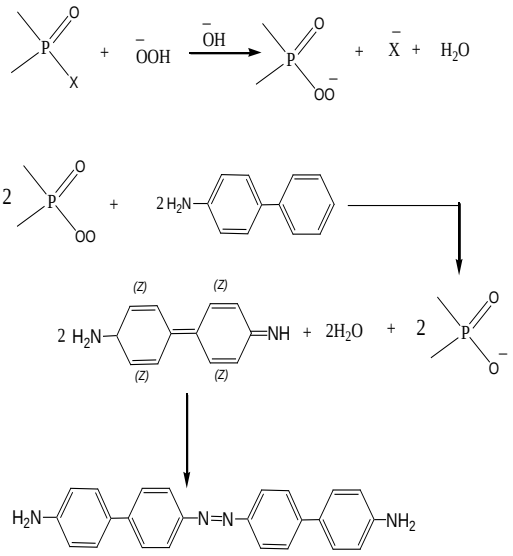
لغرض اجراء التحليل الكمي الحركي لبعض انواع المبيدات تم اختيار ثلاثة انواع منها (من مركبات الفسفور العضوية) وهي :

(A) Tetramethyl diamino floro phosphate

(B) Methyl floro phosphoryl choline

(C) Methyl floro phosphoryl ß- methyl choline

وتم مفاعلة المواد اعلاه مع بيروكسيد الهيدروجين (مع البنزدين) بموجب طريقة العمل ادناه:



والتفاعل اعلاه يتم في انبوبة اختبار بمزج 1 سم^3 من محلول كحولي مستخلص من (الهواء ، التربة ، اوراق الاشجار....الخ) الملوثة بهذه المبيدات مع 3 سم^3 ماء مقطر و 1/2 سم^3 محلول كحولي مائي لمادة البنزدين (1:1) مع 1/2 سم^3 من H_2O_2 (تركيز 6%) مع 1سم^3 من محلول منظم ال pH ،المحلول المنظم المستخدم هو mole $0.5K_3PO_4$+0.01 mole KH_2PO_4 . (PH=8.6)

ويستخدم جهاز مطيافية الاشعة الفوق بنفسجية – المرئية عند الطول الموجي(420nm) لقياس الامتصاصية أسم الجهاز:-

*قسم الكيمياء – كلية العلوم للبنات- جامعة بغداد

Perkin Elmer LAMB DA2 UV-vis) (spectrophotometer.
في تفاعلات المرتبة الاحادية تكون سرعة التفاعل متناسبة طرديا مع تركيز المادة المتفاعلة ويمكن تمثيل التناسب رياضيا اذا اعتبرنا التالي [2,4].

$$A \rightleftharpoons B$$

واذا اعتبرنا التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة (A) عند زمن قدره صفر يساوي (a) فان التركيز المتبقي لهذه المادة بعد مرور فترة زمنية (dt) يساوي (a-x) وتكون المعادلة التفاضلية للسرعة هي :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)$$

حيث k_1 هو ثابت سرعة التفاعل وعند ترتيب المعادلة بعد اجراء التكامل نحصل :

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln (a/a-x)$$

ويأخذ مقابل اللوغاريتم للمعادلة نحصل على :

$$e^{k1t} = a/a-x$$

$$x = a (1-e^{-k1t}) \ldots\ldots\ldots (1)$$

وفي الطريقة الطيفية يتم قياس شدة الضوء النافذ بعد مرور الضوء الساقط خلال محلول التفاعل. فمثلا يمكن تعيين تركيز احدى المواد المتفاعلة بقياس امتصاص الضوء عند طول موجة معينة ثم تطبيق قانون بير وقد ادى استخدام الاشعة الفوق البنفسجية وتحت الحمراء الى التوسع في تطبيق هذه الطريقة.

$$D = l \xi C (1-e^{-k1t}) \ldots\ldots\ldots (2)$$

$$[C^-]_t = G_A[A]_0 \, , \, [C^=]_t = G_B[B]_o$$

$$D_t = [C]_t = G_A[A]_o + G_B[B]_o$$

$[C^-]_t$ ، $[C^=]_t$ تراكيز A ، B في زمن t على التوالي

$[A]_o$ ، $[B]_o$ التراكيز الابتدائية لـــ A ، B

$$G_A = l \xi (1-e^{-k1(A)t})$$

$$G_B = l \xi (1-e^{-k1(B)t})$$

ξ معامل الامتصاص المولاري

l سمك الطبقة

D الامتصاصية

$$D_{t1} = [C]_{t1} = G_{A1}[A]_o + G_{B1}[B]_o \ldots\ldots\ldots (3)$$

$$D_{t2} = [C]_{t2} = G_{A2}[A]_o + G_{B2}[B]_o \ldots\ldots\ldots (4)$$

وبحل المعادلتين (3 ، 4) انيا :

$$[A]_o = \frac{\begin{vmatrix} Dt_1 & G_{A1} \\ Dt_2 & G_{A2} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} G_{A1} & G_{A2} \\ G_{B\,1} & G_{B\,2} \end{vmatrix}} \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

$$[B]_o = \frac{\begin{vmatrix} G_{B1} & Dt_1 \\ G_{B2} & Dt_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} G_{A1} & G_{A2} \\ G_{B\,1} & G_{B\,2} \end{vmatrix}} \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

النتائج والمناقشة :

1-تم دراسة حركية تفاعل المبيدات (A ، B ، C) مع بيروكسيد الهيدروجين (مع البنزدين)في محيط قاعدي وبدرجة حرارة 298K بأستخدام مطيافية الاشعة الفوق بنفسجية- المرئية عند الطول الموجي (420nm).

بينت الدراسة الحركية ان التفاعل من المرتبة الاولى بأستخدام الامتصاصية كدالة للتركيز [5].

2- لغرض ايجاد معامل الامتصاص المولاري (ξ) تم اجراء تجارب تفاعل المبيدات (A ، B ، C) مع بيروكسيد الهيدروجين (والبنزدين) بدرجة حرارة 298K وفي محيط قاعدي بموجب طريقة العمل المشار اليها وبتراكيز مختلفة وكما موضح في الجدول (1). ومن خلال هذا الجدول تم تحديد الامتصاصية الثابتة (ΔD_{const}) بعد مرور فترة زمنية طويلة على التفاعل وكما موضح في الجدول (2) بالنسبة لتفاعل المبيد A ومن هذا الجدول تم رسم العلاقة بيانيا (تركيز المادة مع ΔD_{const}) وتكون على شكل خط مستقيم ميله = ξ وكما موضحه بالشكل (1)، [6].

$$\tan x = \xi = 0.931 \times 10^4 \, l \, mol^{-1} \, cm^{-1}$$

وبنفس طريقة الحساب تم ايجاد قيم (ξ) للمبيد (B) والمبيد (C) وهي على التوالي 0.935×10^4 ، 0.932×10^4 l mol^{-1} cm^{-1} ، l mol^{-1} cm^{-1} ويستنتج من ذلك ان قيمة (ξ) هي ثابتة لمختلف تفاعلات المبيدات (A ، B ، C) ومعدل قيمتها 0.933×10^4 l mol^{-1} cm^{-1}

3- لغرض حساب سرعة تفاعل المبيدات (A ، B ، C) مع بيروكسيد الهيدروجين (والبنزدين) في محيط قاعدي وبدرجة حرارة 298K تم اجرار تفاعلات المبيدات (A ، B ، C) بموجب طريقة العمل المشار اليها وكما موضحة في الجدول (3). من هذا الجدول يتم رسم العلاقة بين (ΔD والزمن) وكما موضحة بالشكل (2) وحساب قيمة tan x لكل تركيز [7].

ومن المعادلة (2) يمكن ترتيبها بالشكل التالي:

$$D = l \xi C (1-e^{-k_1 t})$$

$$= l\,\xi\,C\,k_1 t\left(1-\frac{K_1 t}{2}+\frac{K_1^2 t^2}{3}-\frac{K_1^3 t^3}{4}+\cdots\right)$$

وبما ان مقدار $k_1 t$ صغير جدا تكون المعادلة كما يلي:

$$D = l\,\xi\,C\,k_1\,t \quad \ldots\ldots(6)$$

$$\tan x = dD/dt = l\,\xi\,C\,k_1$$

(l = 1cm)

$$1/\xi \tan x = C\,k_1$$

$$\log 1/\xi \tan x = \log C + \log k_1 \quad \ldots\ldots(7)$$

ومن الجدول (4) تم رسم العلاقة بيانيا ($\log 1/\xi \tan x$ – مع $\log C$ –) لتفاعل المبيد (A) وتكون على شكل خط مستقيم مما يدل على ان التفاعل هو من المرتبة الاولى وكما موضح بالشكل (3) وقيمة (A) k_1 هي $0.41 \times 10^{-2}\ min^{-1}$. (احتساب $\log k_1$ من خلال تقاطع الخط المستقيم مع محور الصادات) وبنفس الطريقة تم حساب قيم k_1 (B) ، k_1 (C) وكانت على التوالي $1.62x 10^{-2}\ min^{-1}$ ، $1.92 \times 10^{-2}\ min^{-1}$.

4- التحليل الكمي للمبيد (A) من خلال تفاعله مع بيروكسيد الهيدروجين (والبنزدين) في محيط قاعدي ودرجة حرارة 298K تم اجراء تفاعل المبيد (A) بموجب طريقة العمل المشار اليها وكما موضحة في الجدول (5) [8].

من المعادلة (2) يمكن ترتيبها بالشكل التالي: [9]

$$D/\xi = (1-e^{-k1(A)t})\,[A]_o$$

ترسم العلاقة بيانيا بين ($(1-e^{-k1(A)t})$ ،ξ /D) وتكون على شكل خط مستقيم وميله يكون قيمة التركيز الابتدائي $[A]_o$ وكما موضحة بالشكل (4).

5- التحليل الكمي للمبيد (في مزيج من المبيدات) من خلال تهيئة عدد من محاليل المبيدات (على شكل مزيج بتراكيز مختلفة وكما مبينة في الجدول (7) ثم اجراء تجارب بموجب طريقة العمل المشار اليها. بعدها يتم قياس الامتصاصية للمزيج بمرور الزمن وكما موضحة في الجدول (8)

ومن خلال رسم العلاقة بين (ΔD ، الزمن) يتم تحديد قيمة Dt_1، Dt_2 كما موضحة بالشكل (5).

وبتطبيق المعادلتين (5) ،(6) يمكن استخراج قيم $[A]_o$ ، $[B]_o$ بحل المعادلة انيا وكما يلي : [10]

$\xi = 0.933 \times 10^4\ L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$

l = 1cm

k_1 (A) = $0.41 \times 10^{-2}\ min^{-1}$ k_1 (B) = $1.62x 10^{-2}\ min^{-1}$

G_{A1} = 195.93 G_{B1} = 7277 Dt_1= 0.24 t_1= 0.5min

G_{A2} = 382.5 G_{B2} = 13995 Dt_2= 0.308 t_2= 10min

وبتطبيق المعادلتين (5) ، (6) نحصل على $[A]_o$ ، $[B]_o$

$[B]_o = 0.63 \times 10^{-4}\ mol/L$ $[A]_o = 1.26 \times 10^{-4}\ mol/L$

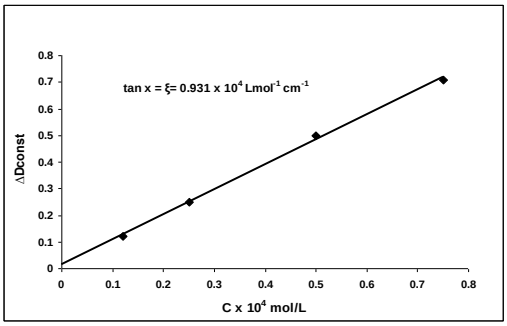
وبنفس الطريقة يمكن حساب $[A]_o$ ، $[B]_o$ لكل من الخلائط الاخرى

الاستنتاجات :

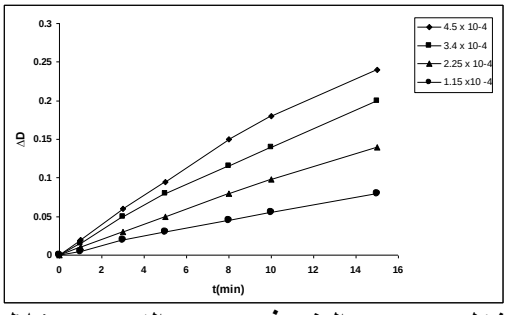
1- اظهرت نتائج تفاعلات المبيدات (C , B, A) مع بيروكسيد الهيدروجين (مع البنزدين) في محيط قاعدي وبدرجة حرارة 298K انه من الممكن اجراء التحليل الكمي الحركي للمبيد بمفرده او لمزيج من هذه المبيدات في المحلول.

2- اظهرت نتائج تفاعلات المبيدات (C , B, A) وبنفس الظروف اعلاه ان قانون بير ينطبق عليها وبتراكيز محددة.

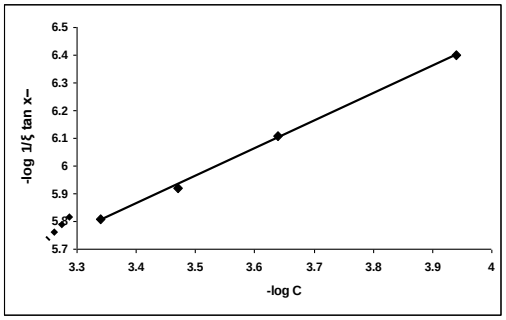
3- نتيجة حسابات معامل الامتصاص المولاري (ξ) بوجود هذه المبيدات هي واحدة (ثابتة) مما يدل ان نتيجة تفاعلات المبيدات (C , B, A) هي واحدة (نفس النواتج).



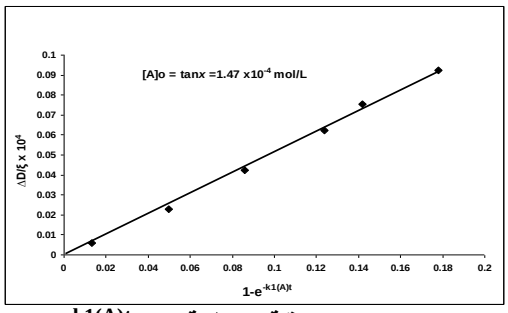
شكل (1): يبين العلاقة الخطية بين تركيز (A) و ΔD const



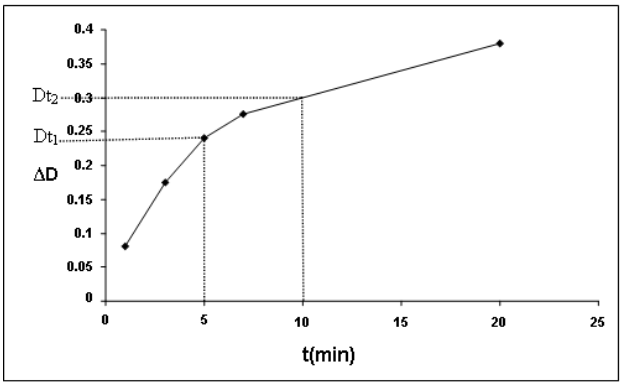
شكل (2): يبين التغير فيΔD مع الزمن من خلال تفاعل المبيد(A) مع بيروكسيد الهيدروجين في محيط قاعدي ودرجة حرارة 298K



شكل (3): يبين العلاقة الخطية بين log 1/ξ tan x – و log C– لغرض الحصول على قيمة $k_1(A)$



شكل (4) : يبين العلاقة الخطية بين $1\text{-}e^{-k1(A)t}$ و ΔD/ ξ



شكل (5) : يمثل العلاقة بين ΔD للمزيج بمرور الزمن

جدول (1) يبين نتائج قياس الامتصاصية (ΔD) لتفاعل المبيد (A) ، (B) ، (C) مع بيروكسيد الهيدروجين (مع البنزدين) في محيط قاعدي وبدرجة حرارة 298K وبتراكيز مختلفة

المبيد	[C] مول/لتر	0.75×10^{-4}	0.50×10^{-4}	0.25×10^{-4}	0.12×10^{-4}
	t (min)	ΔD			
A	10	0.20	0.15	0.06	0.03
	20	0.35	0.25	0.11	0.05
	30	0.45	0.42	0.15	0.09
	50	0.65	0.46	0.22	0.10
	70	0.71	0.50	0.25	0.12
	80	0.71	0.50	0.25	0.12
B	**[C] مول/لتر**	**0.40×10^{-4}**	**0.27×10^{-4}**	**0.17×10^{-4}**	**0.11×10^{-4}**
	10	0.07	0.05	0.05	0.02
	20	0.13	0.10	0.08	0.05
	30	0.21	0.15	0.10	0.07
	50	0.30	0.22	0.14	0.08
	70	0.35	0.25	0.16	0.09
	80	0.35	0.25	0.16	0.09
C	**[C] مول/لتر**	**0.40×10^{-4}**	**0.28×10^{-4}**	**0.20×10^{-4}**	**0.11×10^{-4}**
	10	0.07	0.08	0.05	0.03
	20	0.15	0.13	0.08	0.05
	30	0.28	0.18	0.11	0.06
	50	0.35	0.24	0.16	0.09
	70	0.37	0.25	0.18	0.10
	80	0.37	0.25	0.18	0.10

جدول (2) يبين العلاقة الخطية بين تركيز المادة المتفاعلة (المبيد A) مع بيروكسيد الهيدروجين (والبنزدين) وقيمة الامتصاصية الثابتة (ΔDconst)

C x 10^4 mol/liter	0.75	0.50	0.25	0.12
ΔD const	0.71	0.50	0.25	0.12

جدول (3) يبين نتائج تجارب تفاعل المبيد (A) مع بيروكسيد الهيدروجين (مع البنزدين) بدرجة حرارة 298K وفي محيط قاعدي وبفترات زمنية متقاربة.

4.5×10^{-4} mol/L		3.4×10^{-4} mol/L		2.25×10^{-4} mol/L		1.15×10^{-4} mol/L	
t(min)	ΔD	t(min)	ΔD	t(min)	ΔD	t(min)	ΔD
1	0.02	1	0.015	1	0.01	1	0.005
3	0.06	3	0.05	3	0.03	3	0.02
5	0.095	5	0.08	5	0.05	5	0.03
8	0.15	8	0.115	8	0.08	8	0.045
10	0.18	10	0.14	10	0.098	10	0.055
15	0.24	15	0.20	15	0.14	15	0.08

جدول (4) يبين العلاقة الخطية بين(log 1/ξ – tan *x* مع log C –) لغرض حساب سرعة التفاعلات الكيمياوية للمبيدات (C , B, A)

CA x 10^4	– log C	tan *x* x 10^2	– log 1/ξ tan *x*
4.5	3.34	1.45	5.81
3.4	3.47	0.83	5.92
2.27	3.64	0.73	6.11
1.15	3.94	0.38	6.40
			k_1 (A) = 0.41 x 10^{-2} min^{-1}
CB x 10^4	– log C	tan *x* x 10^2	– log 1/ ξ tan *x*
1.02	3.99	2.35	5.61
0.75	4.12	1.48	5.80
0.50	4.30	0.47	6.31
0.25	4.60	0.21	6.65
			k_1 (B) = 1.62 x 10^{-2} min^{-1}
CC x 10^4	– log C	tan *x* x 10^2	– log 1/ξ tan *x*
0.75	4.12	1.28	5.85
0.50	4.30	0.35	6.42
0.30	4.52	0.17	6.74
0.20	4.69	0.12	6.88
			k_1 (C) = 1.91 x 10^{-2} min^{-1}

جدول (5) : يبين نتائج تفاعل المبيد (A) وبتركيز 1.5×10^{-4} mol/L مع بيروكسيد الهيدروجين (والبنزدين) في محيط قاعدي وحرارة 298K

t(min)	1	3	6	9	12	15
ΔD	0.01	0.05	0.08	0.12	0.135	0.165

جدول (6): يبين العلاقة الخطية بين($(1-e^{-k1(A)t})$ وΔ D/ξ (استنتاجا من الجدول (5)

t (min)	1	3	6	9	12	15
D/ξ x Δ10^4	0.013	0.05	0.086	0.124	0.142	0.178
$(1-e^{-k1(A)t})$	0.006	0.018	0.075	0.053	0.069	0.086

جدول (7) : يتضمن تهيئة محاليل على شكل مزيج وبالتراكيز المؤشرة لكل من المبيد A والمبيد B في المحلول.

	مزيج رقم (1)	مزيج رقم (2)	مزيج رقم (3)	مزيج رقم (4)
A mol/L	1.2×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.6×10^{-4}	1.5×10^{-4}
B mol/L	0.6×10^{-4}	0.6×10^{-4}	0.4×10^{-4}	0.3×10^{-4}

جدول (8) : يتضمن قياس الامتصاصية للمزيج بمرور فترة من الزمن

t (min)	1	3	5	7	20
ΔD (1)	0.08	0.175	0.24	0.273	0.38
ΔD (2)	0.07	0.17	0.243	0.311	0.603
ΔD (3)	0.04	0.11	0.173	0.231	0.45
ΔD (4)	0.03	0.092	0.137	0.18	0.36

المصادر :

1. Silbey ,R.J.and Alberty .R.A. 2005"Physical Chemistry" 4th ed .P.611
2. Benson, S.W. 1987. "Thermochemical Kinetics". New York: Wiley .
3. Laganà, A.; Bacaloni, A.De Leva, I... Faberi, A. Fago, G.and Marino, A.2002. "Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters". *Anal. Chim. Acta* 462(b) 187-198.
4. Hammes, G. G. 1987 "Principles of Chemical kinetics". New York Academic press.
5. Steinteld, J. I. Francisco,J.S. and Hase,1989 "Chemical Kinetics and Dynamics", Englewood Cliffs, Ns: prenticw- Hall.
6. S.Frake, P.Franz,W.Warnke 1973 "Chemical methods analysis for toxic agent "Lehrbach der Militarchemie Band 2 P.52.Berlin
7. Hanna, J.G. Siggia, S. 1966. "Kinetic methods of analysis. "Journal of Phrmaceutical Sciences. 55(6) 541-549.
8. Primel ,E.G. Caldas, S.S.and Demoliner,2009. "Validation of a Method using Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography for the Determination of Pesticide

method for cyanide using p-nitrobenzaldehyde and o- dinitr benzene" Anal. Chem.38(7) 834-836.

Residues in Groundwaters "J.Braz. Chem.Soc.20(1)125-132.

9. Matousek,J.and Omecek.I.1965 "Analyse Synthetic Gifite".Berlin.

10. Guilbault ,G.G.and D.N.Kramer. 1966. "Ultra sensitive ,spe-cific

Quantitative Analysis of Some Insecticides and Their Mixture in Agriculture by Using UV-Vis Spectrophotometer

Mohammed Sh. S AL-Rawi*

*Department of chemistry, College of sciences for women.

Abstract:

We studied in this research how to find a method of estimating the quantity (Kinetically) of three kinds of Insecticide and their mixture, which are used in agriculture. The extracted insecticide from the polluted samples with these insect from air, soil, and the leaves of trees, have be used into the reaction with H_2O_2 and benzedine.

The kinetic study of this reaction was formed in basic medium,(pH= 8.6), using UV. Spectra at (λ= 420nm). The study showed that the reaction is the first order, and the speed of the reaction was used to estimate the concentration of insecticide in solution and mixture.

The experiments of this study indicated that this method has the speed and efficiency for quantitatively estimating these insecticides in solution and mixture.