

Preparation of a Selective Electrode Based on a Modified Carbon Paste for Determination of Phenol in Water Solutions and Study it's by Potential Method

Dr. Hajar Naser Nasser*
Khalil Ibrahim Alabid**

(Received 12 / 9 / 2021. Accepted 9 / 6 / 2022)

□ ABSTRACT □

This research deals with the preparation of a selective electrode to determine phenol in standard and aqueous solutions using a modified carbon paste and use it as a working electrode. preparation modified carbon paste from away mixed by 3% $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, 1% Fe_2O_3 , 47.5 % graphite powder in addition to 48.5% paraffin oil (as plasticizer). The proposed phenol electrode operates at $pH = 7$ and achieves linearity and a Nernst slope -55.7 mv/decade , and $R^2 = 0.998$, the linearity ranged between $(10^{-6}-10^{-3})\text{ M}$ and the recoverability $R\%$ between $(94.991 - 107.446)\%$. The percentage relative standard deviation ranged between $(3.94966-5.20372)\%$, which indicates the same correctness and accuracy of the method used. The proposed electrode works at the laboratory temperature $25 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ and with a response time not exceeding (20) sec, and with a fixed time ranging up to (37) sec, as according to the t-test, and the experimental value was less than t- tab therefore the method is considered to have good reliability, the limit of detection LOD for the proposed method was 0.0283 mg/L . The limit of Quantification LOQ equal to 0.0954 mg/L , the results of the proposed method were compared with a reference method in the visible based on the Folin-Cicalto Reagent FCR, and calculating the value of F-test and comparing it with F_{tab} at 95% confidence level, it was found that there is not difference between the two methods, and when The were two methods applicated on a sample of drinking water from the city of Latakia showed that the quantity The phenol content is less than the quantitative detection this limit for them. The proposed method is characterized by its ease, simplicity and relatively low cost.

KEYWORDS: phenol electrode, organic pollutant, potential cell, working electrode, modified carbon paste, folin Cicalto Reagent FCR, drinking water.

*Professor - Analytical Chemistry-Department of Chemistry - Faculty of Science - Tishreen University- Lattakia – Syria. hajarnasser@gmail.com

** PHD-student in analytical Chemistry -Department of Chemistry - Faculty of Science - Tishreen University – Lattakia- Syria. Khalil.ibrahim.alabid@tishreen.edu.sy/khalilibrahimalabid@gmail.com

تحضير مسرى انتقائي من عجينة الكربون المُعدّلة لتحديد الفينول في المحاليل المائية ودراسة خصائصه الكمونية

د. هاجر نصر ناصر*

خليل ابراهيم العبيد**

(تاريخ الإيداع 12 / 9 / 2021. قُبِل للنشر في 9 / 6 / 2022)

□ ملخص □

تناول البحث تحضير مسرى انتقائي لتحديد الفينول في المحاليل القياسية والمائية اعتماداً على عجينة الكربون المُعدّلة، حضرت العجينة بمزج كلاً من 3% نتروبروسيد الصوديوم $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ و 1% أكسيد الحديد Fe_2O_3 و 47.5% بودرة الغرافيت مع 48.5% زيت البارافين (زيت البارفين يكسب المكونات القوام العجيني والشكل، استخدم كملدن). يعمل مسرى الفينول عند درجة حموضة $pH=7$ ويحقق خطية وميل نرنيستي مستقيم من الدرجة الأولى -55.7mv/decade ومعامل ارتباط جيد $R^2=0.998$ ضمن مجال خطي يتراوح ما بين $(10^{-6}-10^{-3})M$ واسترجاعية %R تراوحت ما بين $(94.991-107.446)$ بانحراف معياري نسبي مؤوي تراوحت قيمته ما بين $(3.94966-5.20372)$ % ، مما يدل على دقة الطريقة المتبعة، أما بالنسبة للشروط التقنية فهو يعمل ضمن درجة حرارة المختبر $25 \pm 3^\circ C$ ويزمن استجابة لا يتجاوز $(20)\text{sec}$ ، وزمن ثبات يصل إلى $(37)\text{sec}$. تعد الطريقة ذات موثوقية جيدة من خلال حساب t -test حيث كانت أقل من القيمة الجدولية t -tab، بلغ حد الكشف التحليلي $LOD = 0.0283\text{ mg/L}$ أما حد الكشف الكمي مُسجل $LOQ = 0.0945\text{ mg/L}$ قورنت نتائج الطريقة المقترحة بطريقة طيفية بالاعتماد على كاشف فولين سيكالنو FCR، وحسبت قيمة F -test وقورنت مع F_{tab} عند مستوى ثقة 95% فتبين أنه لا يوجد فرق واضح بين الطريقتين، وعند تطبيق الطريقتين على عينة مياه الشرب من مدينة اللاذقية تبين أن كمية الفينول في عينة مياه الشرب أقل من حد الكشف الكمي لهما، تمتاز الطريقة المقترحة بسهولة وبساطتها وكلفتها المنخفضة نسبياً.

الكلمات المفتاحية: مسرى الفينول، ملوث عضوي، خلية كمونية، مسرى عامل، عجينة الكربون المُعدّلة، كاشف فولين سيكالنو FCR، مجال الضوئي المرئي، مياه الشرب.

* أستاذ - الكيمياء التحليلية - اختصاص تحليل كهروكيميائي - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

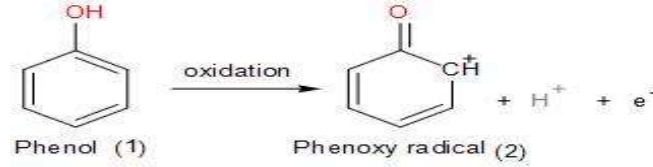
hajarnasser@gmail.com

** طالب دراسات عليا (دكتوراه) - الكيمياء التحليلية - اختصاص تحليل كهروكيميائي - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين -

اللاذقية - سورية. Khalil.ibrahim.alabid@tishreen.edu.sy//khalilibrahimalabid@gmail.com

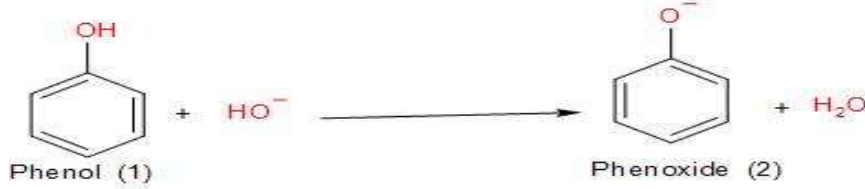
مقدمة:

يوصف الفينول بأنه مركب عضوي عطري صلب بلوري أبيض اللون له الصيغة الجزيئية C_6H_5OH [1] ويسمى أيضاً بهيدروكسي البنزين [2]، ويتمتع بسمية عالية جداً [3] و هو شفاف ومسحوقه أبيض اللون في درجة حرارة الغرفة إلا أنه يتحول للون الوردي المحمر عند امتصاصه لماء الرطوبة بسبب تأثره الشديد بالرطوبة، وله رائحة مميزة كرائحة القطران وقابل للذوبان في الكحول والجليسرول والبتترول وتكون ذوبانيته بدرجة أقل في الماء [4] ويتأكسد الفينول بفعل العوامل المؤكسدة وفق الصيغة (2) في المعادلة من الشكل (1) [5].



شكل (1): الصيغة الكيميائية للشكل المؤكسد (2) والشكل المرجع (1) للفينول

يتمتع الفينول بصفة حمضية، ويمتلك ثابت تأين $pK_a = 9.9$ ويتأثر بالقلويات [6] كما في الشكل (2):



شكل (2): المعادلة الكيميائية لتأثر الفينول في الأوساط القلوية

تم استخدامه لأول مرة في حالته الخام لمنع التجوية في روابط السكك الحديدية وأخشاب السفن ، ولحد من رائحة التحلل في مياه الصرف الصحي [4]، واستخدم - أيضاً- في إنتاج مجموعة كبيرة ومتنوعة من المركبات العطرية، والمستحضرات الصيدلانية والمتفجرات، والأسمدة والدهانات ومزيلات الطلاء والمنسوجات وكمبيد حشري [3]، كما يستخدم تجارياً كمطهر و في تصنيع البلاستيك [7] وراتنجات الإيبوكسيد [1] وفي مستحضرات التجميل [8] وغيرها. صنف الفينول ومشتقاته في علم السموم بأنها مواد شديدة السمية من الدرجة الرابعة [2] . يدخل الفينول إلى جسم الإنسان حيث يتم امتصاصه بسهولة عن طريق الابتلاع أو الاستنشاق أو عن طريق ملامسته للجلد [9] . يسبب التعرض للفينول أضراراً جسيمة منها: تلف الرئتين والكبد والكلية والمسالك البولية والتناسلية وأمراض القلب والأوعية الدموية وضيق التنفس ومشاكل عصبية وكذلك آلام شديدة في البطن وتهيج الجهاز الهضمي، والغثيان، والقيء، والإسهال، والتعرق، والغيبوبة، والموت. تُقدّر جرعة الفينول القاتلة للإنسان بـ [10-11-12-13-14] 1g . يزيد الفينول من الإجهاد التأكسدي في المواد البيولوجية ، مما يؤدي إلى تعطيل استقلاب الغدد الصماء وتعزيز السرطان [15] ، كما يؤدي محتوى الفينول العالي في النظام المائي إلى موت حتمي للكائنات الحية التي تعيش في هذا النظام المائي [16] ، لأن الحد الأقصى المسموح به للفينول في المياه هو $0.5 \mu g/L$ وذلك حسب هيئة المواصفات والمقاييس للجمهورية العربية السورية لعام 2007 [17] ، أما حسب منظمة الصحة العالمية فلا يتجاوز تركيزه $1 \mu g/L$ في مياه الشرب [18] . يمكن تحديد الفينول والفينول الكلي طيفياً في المجال المرئي Vis يتم بالاعتماد على كاشف Folin-Denis أو كاشف فولين سيوكالتو Folin-Ciocalteu Reagent (FCR) ويستخدم

في تحديد الفينول الكلي مجموعة من الحموض العضوية وهي أما حمض الغاليك أو حمض التانيك أو الكاتشين أو بيروغلاول، وتستخدم هذه الحموض كمادة قياسية ممثل عن الكمية الكلية للفينول في المستخلصات الطبيعية . يتألف كاشف فولين سيكالتو (FCR) من حمض الفوسفو موليبيديك والفوسفو توتنغستين [19] الذي يتأثر بالهيدروكسيل الفينولي وينتج عنه مركب أزرق يمتص عند طول موجة يتراوح ما بين (620-740)nm، وقد يبلغ أقصى طول موجة يمتص عنده 765nm، يحدث التفاعل في الوسط القلوي عبر تأثره بمحلول مشبع من كربونات الصوديوم (Na₂CO₃) [20-28] ، أما في المجال فوق بنفسجي UV يتم تحديده عند طول موجة 270nm- [29-30]، كما يمكن تحديد الفينول ومشتقاته بالاعتماد على الكروماتوغرافيا السائلة ذات الاداء العالي HPLC [31]

أهمية البحث و أهدافه:

يهدف البحث إلى تحضير مسرى انتقائي للفينول وذلك بالاعتماد على عجينة الكربون المُعدّلة كمسرى عامل بالطريقة الكمونية لأنها طريقة منخفضة التكلفة وسهلة التطبيق بغية رقد الطرائق التحليلية عموماً والكهروكيميائية خصوصاً بطريقة جديدة لتحديد الفينول كونه أحد المركبات العضوية الملوثة والسامة لعناصر البيئة .

طرائق البحث ومواده :

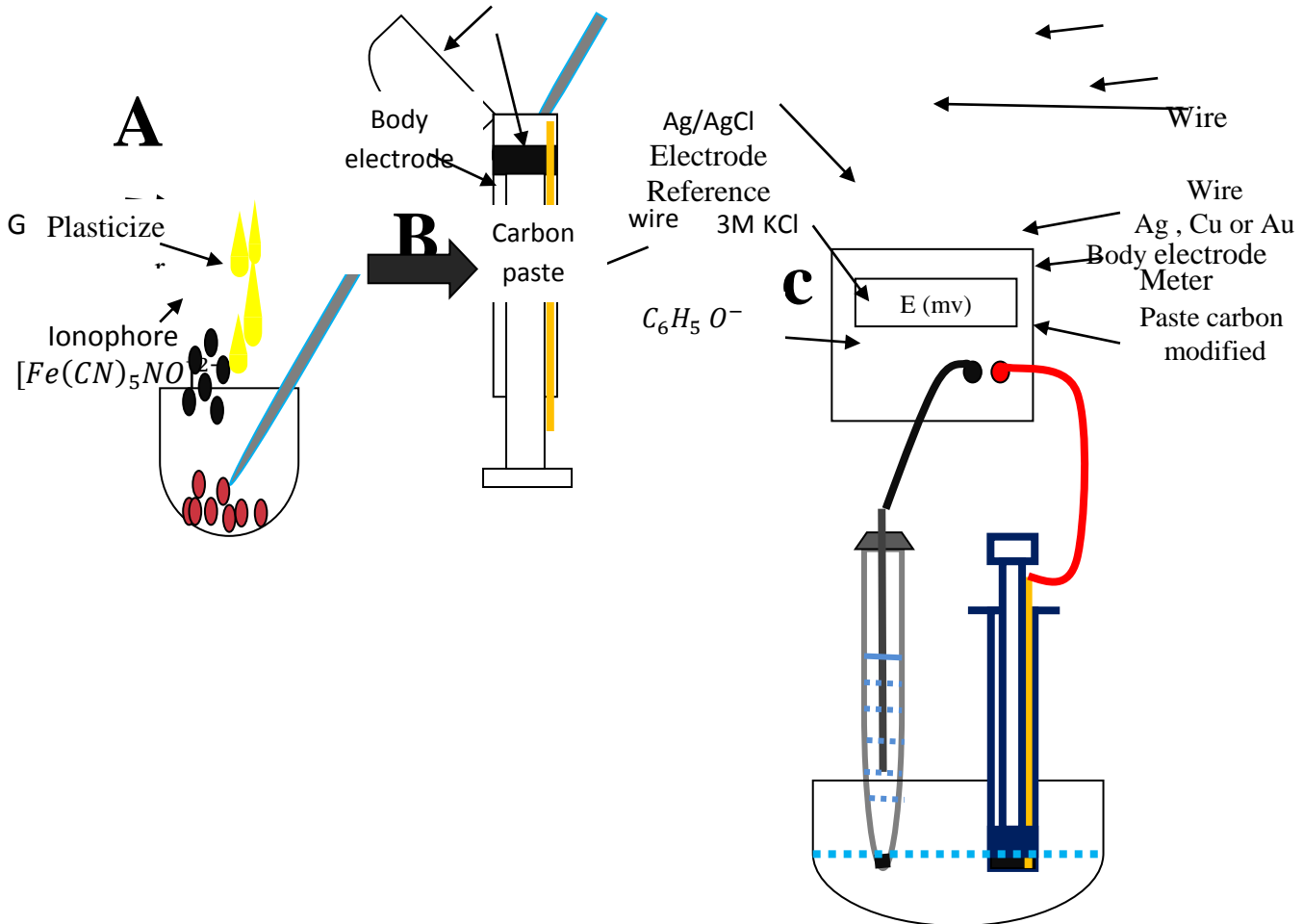
تمتاز جميع المواد الكيميائية المستخدمة بنقاوة عالية وهي: فينول صلب C₆H₆O الشركة المصنعة ACROS الوزن الجزيئي 94.11g/mol وبنقاوة عالية 99% والكثافة النوعية 1.070 g/cm³ ، زيت البارفين صيغته الكيميائية C₂₁H₂₇NO₃ ورمزه P. Oil ، ثنائي أوكثيل فتالات صيغته الكيميائية C₂₄H₃₈O₄ ورمزه DOPH ، ثنائي أوكثيل سبيكات صيغته الكيميائية C₂₆H₅₀O₄ ورمزه DOS ، هيدروكسيد الصوديوم NaOH ، كربونات الصوديوم Na₂CO₃ ، أكسيد الحديد Fe₂O₃، نيتروبروسيد الصوديوم ، Na₂[Fe(CN)₅NO].2H₂O ، -4,2 ، ثنائي ميثيل سلفولان صيغته الكيميائية C₆H₁₂O₂ S رمزه DMS كثافته النوعية 1.14gr/cm³ ، ثنائي فينيل أمين صيغته الكيميائية (C₆H₅)₂ NH ورمزه DPA ، فينول فتالئين صيغته الكيميائية C₂₀H₁₄O₄ بالإضافة لذلك استخدم جهاز افو متر، جهاز قياس pH ، ميزان حساس ، أسلاك فضة، كاشف فولين سيكالتو Folin-Ciocalteu Reagent (FCR) ، بالإضافة لأدوات زجاجية مخبرية .

النتائج والمناقشة:

كانت على النحو الآتي:

1- تحضير مسرى الفينول الانتقائي من عجينة الكربون المُعدّلة:

يصنع المسرى الانتقائي انطلاقاً من تحضير عجينة الكربون المُعدّلة التي تتألف من ثلاث مكونات رئيسة هي: (مادة فعالة الكتروليمية $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ ، مادة كيميائية خاملة (غرافيت)، بالإضافة للملدن والذي يكسب عجينة الكربون شكلها وقوامها)، تمزج هذه المكونات بنسب محددة ثم تصب في جسم المسرى وعادة ما يكون إما من الزجاج أو البلاستيك أو التفلون. استخدم في هذه الدراسة سرنج بلاستيكي كجسم له، ومن ثم رُبط المسرى بخلية القياس الكمونية والتي تتألف من مسريين مسرى عامل (المُحضّر) ومسرى مقارنة ويكون عادة مسرى فضة / كلوريد الفضة $Ag/AgCl$ ذو الكمون الثابت $0.222V$ عند الدرجة $25^\circ C$ ويتم وصلها بمقياس كموني (افومتر) كما في الشكل (3).

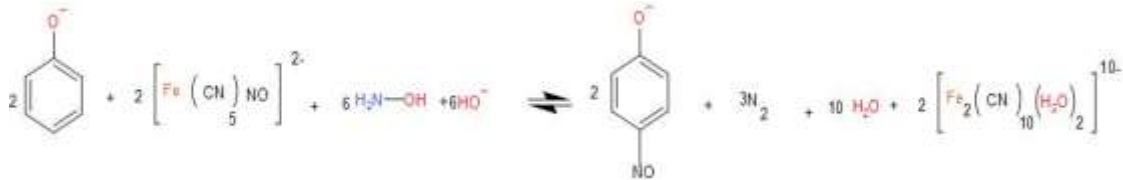


شكل(3): يوضح طريقة تحضير مسرى عجينة الكربون المُعدّلة وربطه بخلية القياس الكمونية (A) مزج مكونات عجينة كربون المُعدّلة (B) تحضير المسرى (C) ربط المسرى بمنظومة القياس الكمونية

2- تأثير المادة الفعالة في عجينة الكربون المعدلة:

يتأثر عمل المساري بعوامل عدة أهمها المادة الفعالة (حامل أيون) (Ionophore) الذي يعد لها الدور الأهم في تحديد انتقائية المسرى تجاه أيون معين. تكون المادة الفعالة عادة إما على هيئة معقد يحمل الأيون المدروس أو أكاسيد معدنية أو أملاح ضعيفة الذوبان.

يوضح الشكل (4) تأثير الفينول بنتروبروسيد الصوديوم $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ وفق الآتي [6]:



شكل(4): تأثير الفينول بفعل نتروبروسيد الصوديوم $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ في وسط قلوي

خُصرت مجموعة من المساري (كما في الجدول(1)) تحتوي على نسب متفاوتة من نتروبروسيد الصوديوم $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ مع ثبات نسبة كلا من الغرافيت graphite والملدن المستخدم Plasticizer وهو ثنائي أوكثيل فتالات DOPH وذلك بالنسبة لعجينة الكربون وزنها الإجمالي 1gr، ثم دُرِس جهد الخلية (إشارة E_{cell}) وذلك بالمقارنة مع مسرى فضة / كلوريد الفضة Ag/AgCl المقارن (مرجعي كموه ثابت) ، كما في الشكل(5).



شكل(5): صور فوتوغرافية عن خلية القياس ومكوناته

ينشأ فرق في الكمون نتيجة أختلاف تركيز الفينول بين المحلول المدروس وبين غشاء المسرى العامل (المُحضر)؛ إذ توجد علاقة الكتروكيميائية خاصة لكل خلية ومحلول مدروس وهي معادلة نرنيست بدلالة تركيز الأيون المدروس ، يمكن كتابتها بالنسبة للفينول [16] على النحو الآتي :

$$E_{cell} = 0.0592 \log [C_6H_5O^-]_{Membrane} - 0.0592 \log [C_6H_5O^-]_{analyt} + E_{asy} - E_{ref} \dots (1).$$

وتختصر المعادلة السابقة كما في المعادلة (2):

$$E_{cell} = K - 0.0592 \log [C_6H_5O^-]_{analyt} \dots \dots \dots (2).$$

حيث:

$$K = 0.0592 \log [C_6H_5O^-]_{Membrane} + E_{asy} - E_{ref}$$

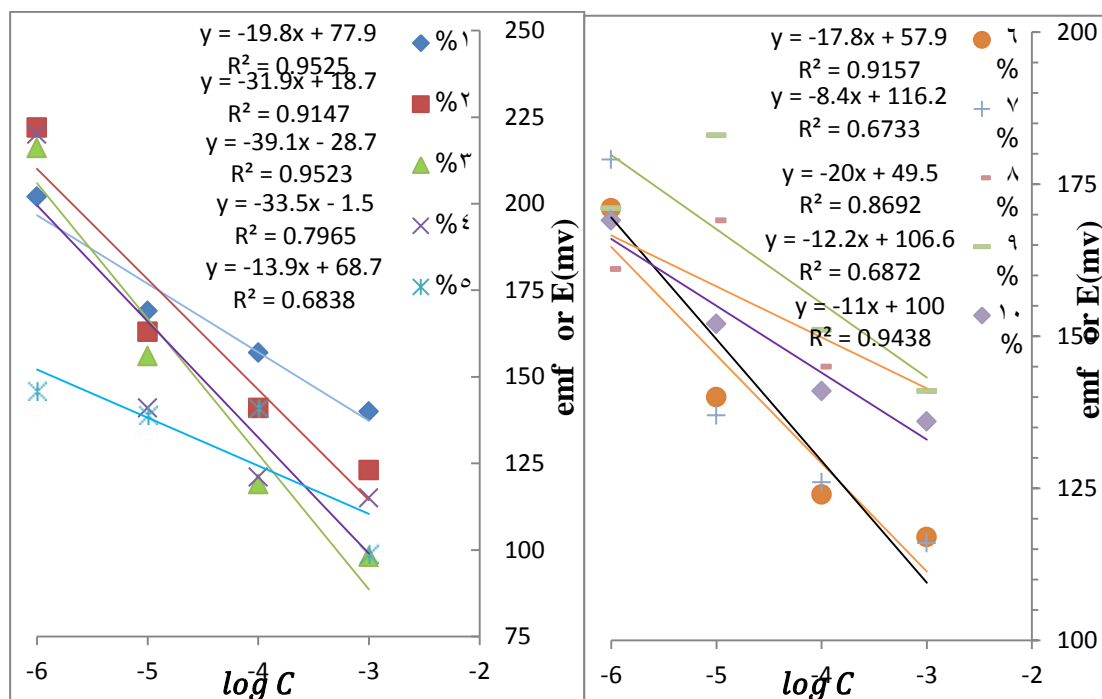
E_{asy} ويعود إلى نوع الغشاء هو احتمال لا يمكن التنبؤ به.

E_{ref} كمون المرجعي (كمونه ثابت 0.222v)

يجب من العلاقة (2) أن يقع الميل الزرنيستي للفينول ضمن مجال يتراوح ما بين $(-57 \pm$ $2) \text{mv/decade}$ وفي الحالة المثالية -59mv/decade . يرسم المنحني العياري بدلالة فرق الكمون $E(\text{mv})$ ولوغاريتم التركيز للمحلول المدروس $\log C$ ، لذا حضرت بالإضافة للمساري المقترحة سلسلة من المحاليل العيارية للفينول ضمن مجال يتراوح ما بين $M (10^{-6} - 10^{-2})$ ثم درس كمون الخلية لكل نسبة من النسب كما في الجدول (1).

جدول (1) : تأثير تغير نسبة نتروبروسيد الصوديوم على انتقائية الفينول							
Composition %			emf or E(mv)				
$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ %	graphite %	(DOPH) %	$[phenol]$ $10^{-6}M$	$[phenol]$ $10^{-5}M$	$[phenol]$ $10^{-4}M$	$[phenol]$ $10^{-3}M$	$[phenol]$ $10^{-2}M$
1	49.5	49.5	202mv	169 mv	157 mv	140 mv	139.5 mv
2	49.0	49.0	222 mv	163 mv	141 mv	123 mv	120 mv
3	48.5	48.5	216 mv	156 mv	119 mv	98.0 mv	130 mv
4	48.0	48.0	220 mv	141 mv	121 mv	115 mv	123 mv
5	47.5	47.5	146 mv	139 mv	141 mv	99.0 mv	123 mv
6	47.0	47.0	171 mv	140 mv	124 mv	117 mv	135 mv
7	46.5	46.5	179 mv	137 mv	126 mv	116 mv	127 mv
8	46.0	46.0	161 mv	169 mv	145 mv	141 mv	155 mv
9	45.5	45.5	171 mv	183 mv	151 mv	141 mv	155 mv
10	45.0	45.0	169 mv	152 mv	141 mv	136 mv	136 mv

تبين من خلالها أن كمون الخلية يبدأ بالتناقص ضمن مجال $M (10^{-6} - 10^{-3})$ ثم يرتفع وحياناً يثبت عند $M (10^{-2})$ ، من المحتمل أنه يعود السبب في ارتفاع الكمون أو ثباته عند $M (10^{-2})$ إلى انسداد جزء من سطح المسرى و بالإضافة لانخفاض معامل الانتشار مع ارتفاع تركيز المحلول المدروس. رُسمت منحنيات تأثير نسبة نتروبروسيد الصوديوم $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ في سلسلة المحاليل العيارية للفينول ما بين $(10^{-6} - 10^{-2}) M$ كما في الشكل (6).

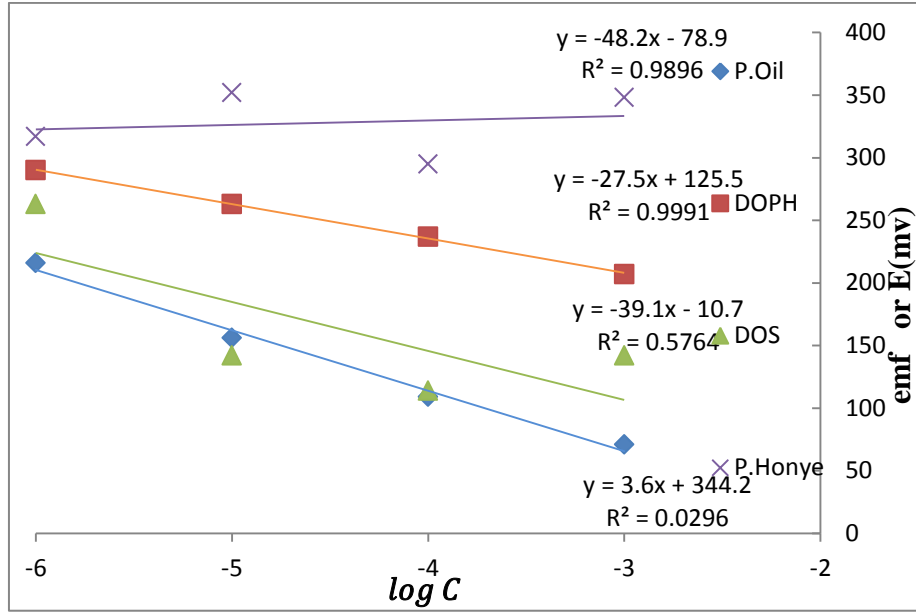


شكل (6): تأثير إضافة نتروروبوسيد الصوديوم كمادة فعالة بنسبة من 1% إلى 10%

أظهرت المنحنيات البيانية والنتائج تفاوت في قيم معامل الارتباط والميل النريستي المدروس ، وأن أفضل نسبة فعالة من نتروروبوسيد الصوديوم هي 3% لكونها تحقق أفضل قيمة ميل نريستي -31.9mv/decade بالإضافة لكونها أيضاً الأقرب إلى خطية وبمعادلة مستقيم من الدرجة الأولى $y = -39.1x - 28.7$.

3- تأثير نوع الملدن على مسرى الفينول المعدل :

تم تغيير نوع الملدن حيث تم اختيار أربع ملدن مع تثبيت كل من المادة الفعالة والمادة الخاملة ونسبتيهما وهي على النحو الآتي : دي اوكتيل فتالات DOPH وثنائي اوكتيل سبيكات DOS و زيت البرافين P.OIL شمع النحل P.Honey ، ودرست ضمن مجال تراوح ما بين $(10^{-6} - 10^{-3}) M$ ثم قيس بعدها فرق الكمون للخلية المدروسة وكانت النتائج كما في الشكل(7).



شكل(7): تأثير الملدن المستخدم في ميل المنحني العياري لمسرى الفينول المُحضر

يُلاحظ من الشكل السابق أن أفضل ملدن هو عبارة عن زيت البارفين الذي يعد محرر نيتروني ويحقق أفضل ميل نرنستي $y = -48.2x - 78.9$ وكذلك أفضل معامل ارتباط $R^2 = 0.989$ ويأتي في المرتبة الثانية DOPH وبناء عليه يعتمد زيت البارفين كملدن في هذه الدراسة .

4-دراسة تأثير المواد المضافة(المحسنة) في عمل مسرى الفينول المُعدّل :

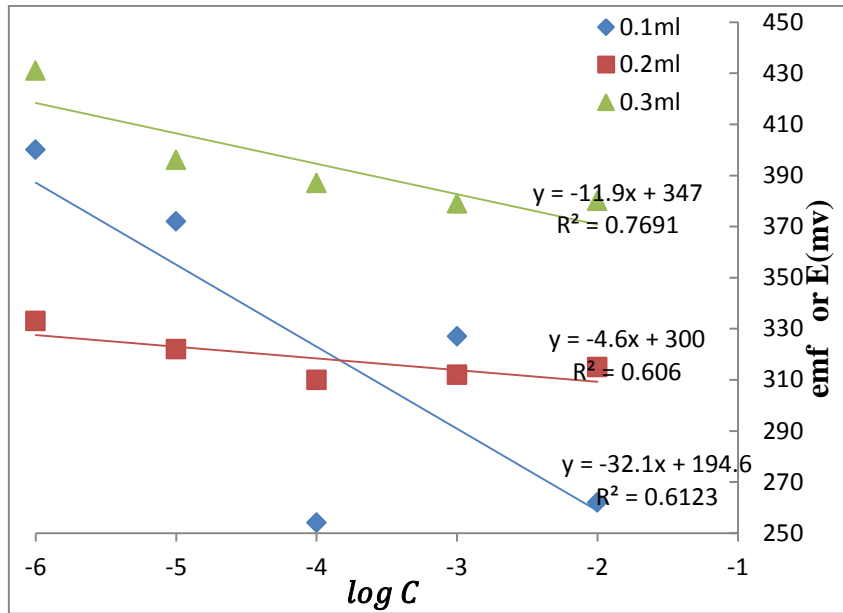
تضاف مواد كيميائية إلى مكونات المسرى المصنع بغية تحسين كمنون الخلية الكهروكيميائية وبالتالي تحسين الميل النرنستي ، لذا تمت إضافة بعض المواد إلى عجينة الكربون وكانت على النحو الآتي:

4-1-إضافة أكاسيد وأملاح معدنية إلى عجينة الكربون المُعدّلة :

تم إضافة أكاسيد وأملاح معدنية إلى عجينة الكربون المُعدّلة بالنسب المقترحة وهي أكسيد الزنك وكبريتات الفضة بالإضافة لوجود نتروروسيد الصوديوم ، وقد أُلحظ خلال الدراسة أن كمنون الخلية أصبح شبه معدوم عند وجود أقل نسبة مضافة من تلك المواد. يحتمل أن يعود السبب في انعدام الكمنون عند إضافة هذه المواد إلى نشوء انتقال للالكترونات بين ذرات الحديد في نتروروسيد الصوديوم والمعدن المضاف وليس بين سطح المسرى والمحلل المدروس مما أدى لتخفيض كمنون الخلية تقريبا إلى الصفر وبالتالي أدى إلى حدوث خلل في عمل المنظومة التحليلية المقترحة لذا تم استبعاد إضافة أكاسيد وأملاح معدنية مغايرة للحديد لمكونات المسرى .

4-2-إضافة 4,2-ثنائي ميثيل سلفولان إلى عجينة الكربون المُعدّلة:

تمت إضافة 4,2-ثنائي ميثيل سلفولان إلى عجينة الكربون بنسب متفاوتة (0.1 – 11.4 – 22.8 – 34.2) % ، (0.1 – 0.3)ml و 0.2 – 3% من نتروروسيد الصوديوم ، بودة الغرافيت 48.5% وزيت البرافين (26.1 – 37.1) % (14.3) كما في الشكل(8).

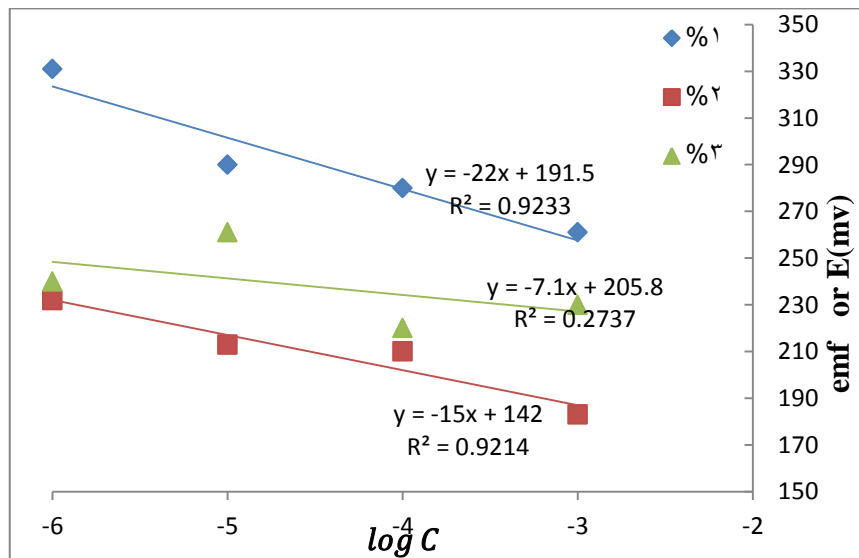


شكل(8): تأثير نسبة إضافة 4,2-ثنائي ميثيل سلفولان ضمن مكونات المسرى المقترح

يُلاحظ من المنحنيات السابقة أن إضافة 4,2-ثنائي ميثيل سلفولان إلى مكونات المسرى لم تحسن من قيمة الميل النرنستي لذا تم استبعاده ، على الرغم من أن إضافته تؤدي إلى تحسين في الشروط التقنية لعمل المسرى من خلال زيادة زمن ثبات القراءة .

4 - 3- إضافة ثنائي فينيل أمين إلى عينة الكربون المعدلة:

تمت إضافته ثنائي فينيل أمين إلى عينة الكربون بنسبة متفاوتة من % (1-3) و % 3 من نتروروسيد الصوديوم $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ ، بودرة الغرافيت % (45.5-47.5)، وزيت البرافين (48.5%) ودرست تأثيرها في كمن الخلية المدروسة كما في الشكل(9).

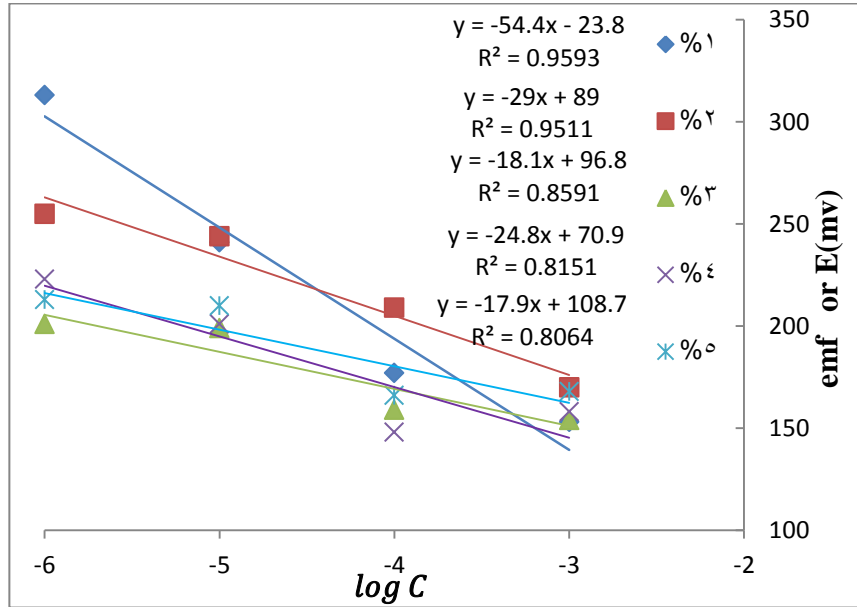


شكل(9): إضافة ثنائي فينيل إلى عينة الكربون المعدلة

يُلاحظ أن إضافة ثنائي فينيل أمين إلى عجينة الكربون المُعدّلة تؤدي إلى نقصان كلا من الميل النرنستي ومعامل الارتباط لذا تم استبعادها كمادة مضافة، ومن المحتمل أن يعود السبب في ذلك إلى حدوث تفاعل بين مكونات المسرى وثنائي فينيل أمين.

4 - 4- إضافة أكسيد الحديد إلى عجينة الكربون المُعدّلة:

يؤدي وجود أي عنصر أو مادة مغايرة للحديد إلى تخفيض قيمة كمون الخلية كما ذكر سابقاً (الفقرة 4-1) لذا تم اللجوء إلى تعزيز كمون الخلية وذلك بإضافة أكسيد الحديد إلى العجينة بنسب مختلفة من % (1-10) و % 3 من نتروبروسيد الصوديوم ، بودرة الغرافيت % (38.5 - 47.5) ، زيت البرافين كملدن % (48.5) ، ثم دُرُس تأثيرها في كمون الخلية كما في هو موضح في الشكل (10)، وقد تبين عند دراسة تأثير إضافة أكسيد الحديد ضمن مجال من % (5 - 10) أن الميل النرنستي الناتج ضمن هذا المجال يكون أقل من $-17mv/decade$ ومعامل الارتباط فيه أقل من 0.8 لذا تم استبعاد هذه النسب من الدراسة .

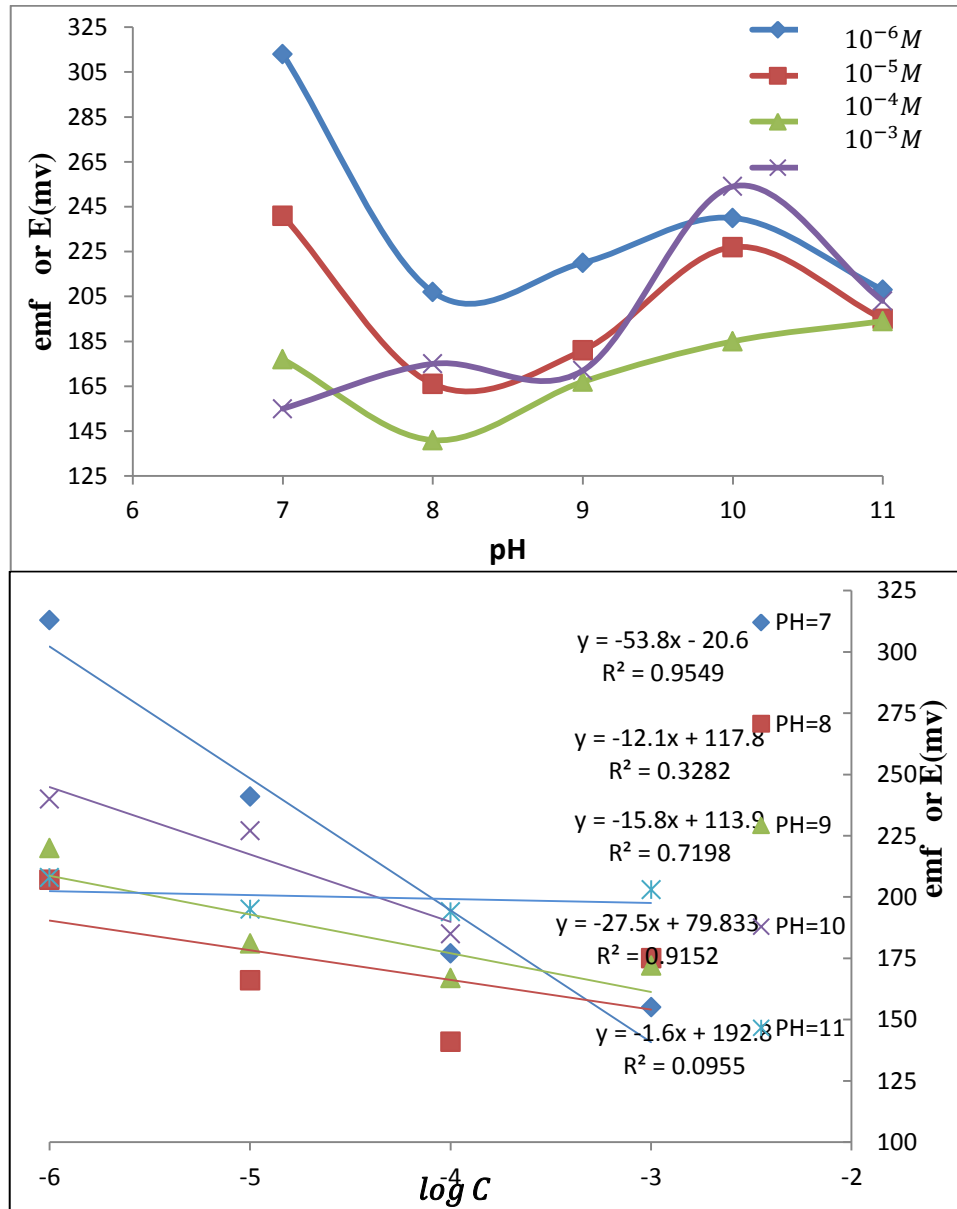


شكل (10) : تأثير إضافة أكسيد الحديد إلى مكونات عجينة الكربون المُعدّلة

يُلاحظ من الشكل السابق أن أفضل إضافة من أكسيد الحديد هي % 1 كونها تحقق ميل نرنستي $-54.4mv/decade$ وذلك وفق معادلة المنحني $Y = -54.4x - 23.8$ ومعامل ارتباط $R^2 = 0.959$ ضمن مجال ما بين $(10^{-6} - 10^{-3})M$.

5- تأثير pH الوسط: يتصف الفينول بأنه حمض ضعيف ، ويمتلك ثابت تأين $pK_a = 9.9$ ويتأثر بالقلويات ويتحول إلى الفينوكسيد [6]. تم استبعاد الأوساط الحمضية من الدراسة ودرست الأوساط القلوية والمعتدلة فقط ابتداءً من 7 إلى 11 ؛ إذ حضرت سلسلة من المحاليل العيارية للفينول بدرجات حموضة مختلفة وذلك بوجود هيدروكسيد الصوديوم وتم التأكد من قيم الحموضة بجهاز pH مترية، ثم دُرُس تأثير درجة حموضة الوسط على كمون الخلية ومنحنيات التوازن كما في الشكل (11). يُلاحظ من الخطوط البيانية تأثير قيم الحموضة في قيم كمون الوسط حيث يبدأ الكمون بالتناقص ليبلغ أدنى قيمة له عند درجة حموضة $pH = 8$ وأعلى قيمة عند درجة حموضة $pH = 7$ و

pH=10 ، تعد هاتين الـ pH مناسبتان لعمل المسرى وتراوحت الخطية ما بين 10^{-6} - 10^{-4} M عند درجة حموضة 10 إما عند درجة حموضة $pH=7$ فتكون الخطية ضمن مجال 10^{-6} - 10^{-3} M . تقود الأوساط القلوية الشديدة إلى خلل في عمل المسرى وفي الأوساط الحمضية يكون فيها الفينول بشكل أقرب إلى الجزيئي ، وعليه فإن قيمة درجة الحموضة الأفضل هي عند $pH=7$ وهو الوسط المعتدل .

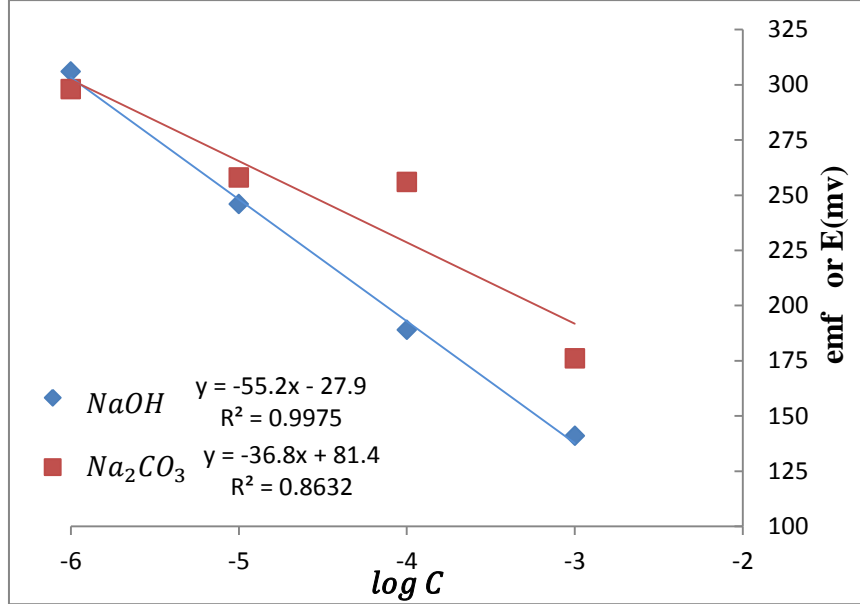


شكل(11): تأثير درجة حموضة الوسط في المسرى المحضّر

5 – 1- تأثير كربونات الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم:

يتأثر المحلول المدروس بطبيعة ونوع المحلول المستخدم في ضبط درجة حموضة الوسط، لذا تم اختيار كل من هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم للجملة المدروسة، حضرت سلسلة عيارية من الفينول ضمن مجال تراوح ما

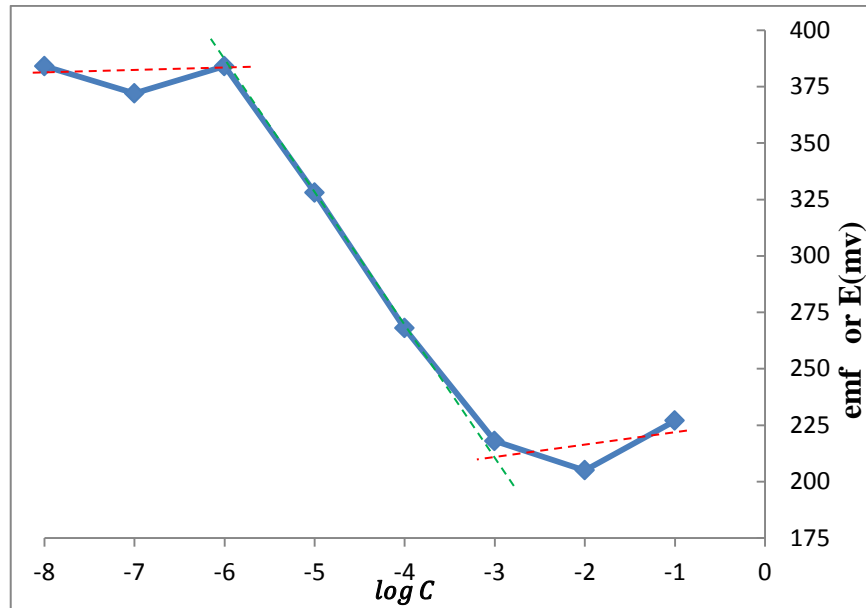
بين $M(10^{-3} - 10^{-6})$ وتم ضبطها باستخدام محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $0.1M$ وكربونات الصوديوم $0.1M$ عند $pH=7$ ، وتمت الإستعانة بمحلول حمض كلور الماء $0.1M$ في عملية ضبط المحاليل وجرى التأكد من قيمة درجة الحموضة باستخدام مقياس pH ، وسجلت قيم الكمون كما هي واردة في الشكل (12).



شكل (12) تأثير هيدروكسيد الصوديوم وكربونات الصوديوم في الجملة المدروسة عند $pH=7$

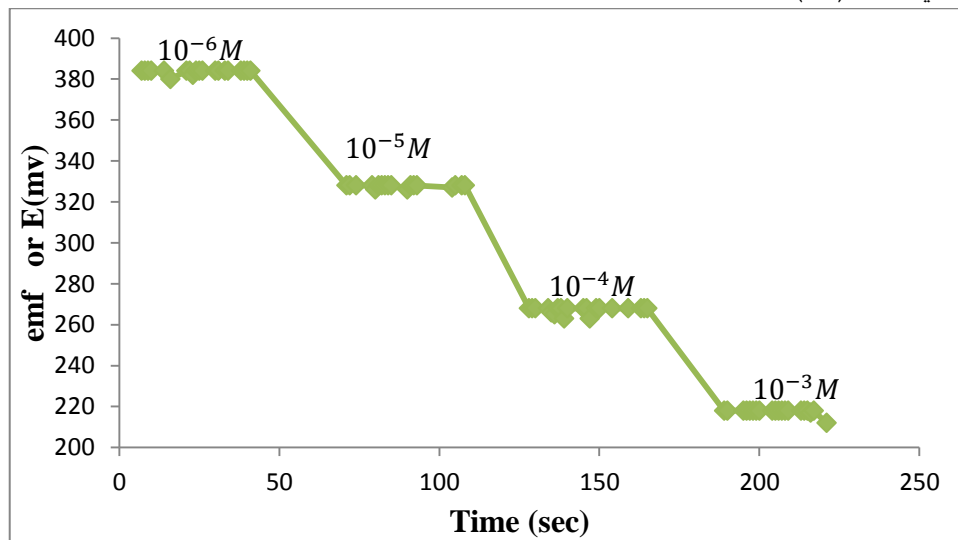
يتبين من الشكل السابق (12)، أن ضبط محاليل السلسلة العيارية باستخدام محلول من هيدروكسيد الصوديوم $0.1M$ هو الأفضل لكونه يحقق ميل نرنستي $-55.2mv/decade$ أفضل من الميل النرنستي $-36.8mv/decade$ وذلك عند استخدام محلول كربونات الصوديوم.

6- مجال الخطية: تم تحديد مجال الخطية بعد ثبات مكونات المسرى باستخدام مزيج من نتروبروسيد الصوديوم $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ بنسبة 3% وأوكسيد الحديد Fe_2O_3 بنسبة 1%، بالإضافة إلى زيت البارافين بنسبة 48.5%، مع وبودرة الغرافيت بنسبة 47.5%، كما حضرت سلسلة محاليل عيارية من الفينول بتركيز تراوحت ما بين $M(10^{-8} - 10^{-1})$ وضبطت عند درجة حموضة $pH=7$ ، قيس كمون الجملة المدروسة عند كل تركيز من التراكيز كما في الشكل (13)، فتبين أن كمون الخلية يبقى ثابتاً تقريباً في التراكيز المتدنية ضمن مجال ما بين $M(10^{-8} - 10^{-6})$ ثم يبدأ الكمون بالتناقص متأثراً بوجود الفينول ضمن مجال $M(10^{-6} - 10^{-3})$ ، ليبدأ بعدها الكمون بالثبات تقريباً مع تغير طفيف ضمن مجال $M(10^{-3} - 10^{-1})$ ، أما عند التراكيز المرتفعة $1M$ يكون الكمون مرتفعاً جداً يصل إلى $492mv$ ، وعليه وكما في الشكل (13) فإن المجال التي تكون فيه سلسلة المحاليل العيارية خطية يقع ما بين $M(10^{-6} - 10^{-3})$.



شكل (13) مجال خطية السلسلة العيارية للمسرى المُحضّر

7- الشروط التقنية (زمن الاستجابة- زمن الثبات) : تم العمل عند درجة حرارة ثابتة (درجة حرارة المختبر)، ودرست الشروط التقنية وهي: زمن الاستجابة وزمن الثبات، حيث يبدأ زمن الاستجابة عند لحظة غمس المسرى في المحلول المدروس، وينتهي بأخذ القراءة على المقياس (أفومتر) قراءة ثابتة ومستقرة، في حين يعرف زمن الثبات بأنه الزمن المستغرق عند ثبات قيمة القراءة على المقياس [32] وذلك بالنسبة لسلسلة محاليل عيارية معلومة التركيز بالنسبة للفينول. درس كل من زمن الاستجابة وزمن الثبات للجملة المدروسة بالاعتماد على الشروط المثلى وكان متوسط القراءات كما في الشكل (14).



شكل (14) الشروط التقنية (زمن الثبات-زمن الاستجابة) لمسرى الفينول المُحضّر

يُلاحظ من الشكل أن زمن الاستجابة لا يتجاوز (20)sec وزمن الثبات يصل إلى (37)sec.

8- تطبيق على عينات بيئية ومقارنتها بطريقة طيفية:

تم تحديد الفينول بطريقة طيفية في المجال المرئي باستخدام كاشف فولين سيكالتو FCR ، وذلك بتحضير سلسلة محاليل عيارية محددة الحجم والتركيز. يضاف إلى كل محلول من محاليل السلسلة 0.5ml من كاشف فولين سيكالتو $(H_3PMo_{12}O_{40})$. يرج المحلول جيداً ويترك لمدة 10min ثم يضاف إلى كل دورق 4ml من محلول كربونات الصوديوم تركيزه 7.5g/L ويترك لمدة من نصف ساعة إلى ساعة، وذلك من أجل حجم ثابت لسلسلة من دورق ذات حجم ثابت 25ml فيتشكل معقد بلون ازرق وذلك وفق المعادلة الكيميائية في الشكل (15) [33].



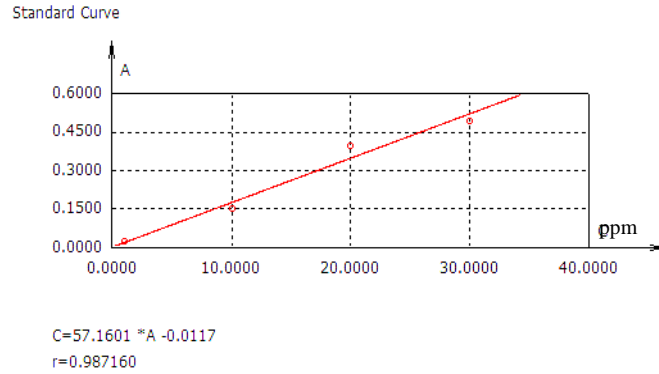
شكل(15): المعادلة الكيميائية لتفاعل كاشف فولين سيكالتو مع الفينول في وسط قلوي من كربونات الصوديوم

حضرت بالتزامن سلسلة المحاليل العيارية لمادة الفينول والعينة المدروسة بالإضافة محلول البلانك ، كما في الشكل(16).



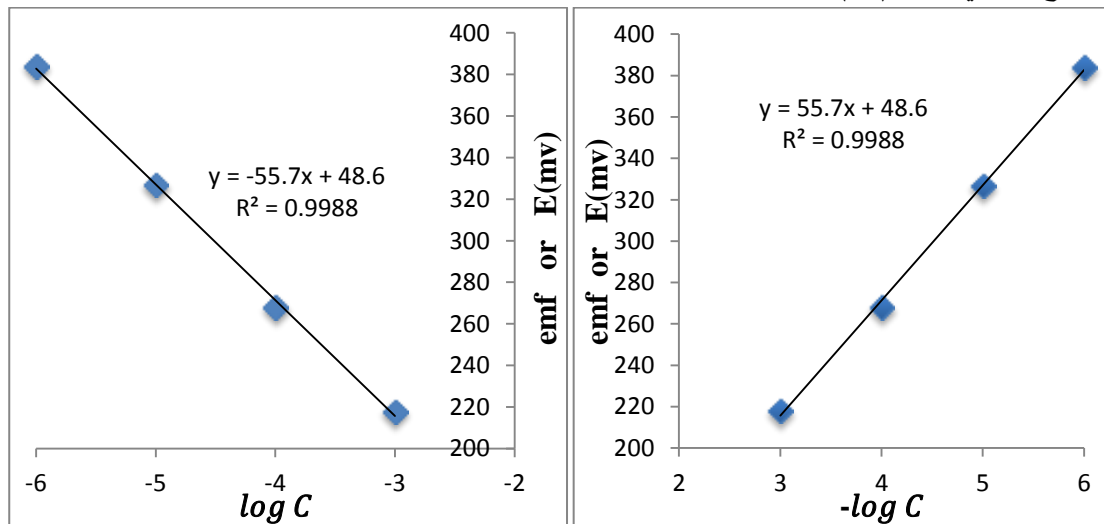
شكل(16): صور فوتوغرافية لسلسلة من محاليل عيارية للفينول مع كاشف فولين سيكالتو

وقيست عند طول موجة 765nm ، وتم تحديد الفينول كميًا، ورُسم المنحني آلياً من خلال العلاقة بين الامتصاصية وتراكيز سلسلة المحاليل العيارية كما هو في الشكل(17).



شكل (17): تقدير كمية الفينول بالاعتماد على سلسلة محاليل عيارية بطريقة الامتصاص الطيفي اللوني وباستخدام كاشف فولين سيكالوتو FCR

تمتاز سلسلة المحاليل العيارية المحضرة بمعامل ارتباط ممتاز $R^2 = 0.987160$ وتخضع وفق علاقة بيير-لامبرت لمعادلة مستقيم من الدرجة الأولى $C_{phenol} = 57.1601 * A - 0.0117$. حضرت - أيضاً - سلسلة محاليل عيارية للفينول ضمن مجال $(10^{-6} - 10^{-3})M$ وضبطت عند درجة حموضة $pH = 7$ وقيست بالاعتماد على المسرى المقترح كما في الشكل (18).



شكل (18): المنحنيات العيارية للفينول بدلالة لوغاريتم التركيز $\log C$ و $-\log C$ وكمون الخلية بتطبيق الشروط المثلى

امتازت السلسلة المحضرة بارتباط وثيق $R^2 = 0.998$ ، وبميل نزديستي $-55.7mv/decade$. يحسب تركيز العينة رياضياً من خلال قراءة كمون الخلية الناتج ثم تطبيقه بمعادلة المستقيم الناتج حيث يدل x على تركيز العينة في حين تدل y على قيمة الكمون المقروء وينتج بذلك $\log C$ ومنه يحسب التركيز، أما بيانياً فيحسب من خلال إسقاط قيمة الكمون على خط المستقيم الناتج ثم على المحور المقابل. درست عينة من مياه الشرب وعينة معلومة التركيز (قياسية) بالاعتماد على الطريقتين الطيفية والطريقة المقترحة (في هذه الدراسة). درست المعالجات الاحصائية وهي : المتوسط

الحسابي \bar{x} ، الانحراف المعياري ويحسب من العلاقة: $SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ ، الانحراف المعياري نسبي المثوي ويحسب من العلاقة $RSD\% = \frac{SD}{\bar{x}}$ ، مجال الثقة confidence interval ويحسب من العلاقة

اختبار F - اختبار F (F-test) ، $\bar{x} \pm \frac{t_{p,n} \times s}{\sqrt{n}}$ ويحسب من العلاقة $F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$; $s_1 > s_2$ واختبار t - اختبار t (t-test) ويحسب من العلاقة $\bar{x} \pm \frac{(\mu - \bar{x})}{s} \cdot \sqrt{n}$ ، الاسترجاعية وتحسب من العلاقة $\frac{\text{القيمة المقاسة}}{\text{القيمة الحقيقية}} \times 100$. بغية للتأكد من صحة ودقة الطريقة المتبعة كما في الجدول (3) .

جدول (2) : المعالجات الإحصائية لتحديد الفينول بالاعتماد على طريقتين المرجعية والمقترحة (هذه الدراسة)

الطريقة	العينة	محلول قياسي ppm	القرءة n=3			\bar{x} ppm	S=SD ppm
الطيفي الضوئي باستخدام FCR	25.000	25.000	A=0.3996	22.829ppm	22.593	0.3564	
			A=0.3883	22.183ppm			
	A=0.3985	22.767ppm					
مياه الشرب	10.000	10.000	A=0.1538	8.779ppm	9.0573	0.3799	
			A=0.1651	9.465 ppm			
	A=0.1564	8.928 ppm					
	---	---	---	---	LOQ<	---	
مسرى عينة الكربون المعدلة بـ $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ و Fe_2O_3	0.0941	0.0941	383mv	Log(-5.9677)	0.0932	0.0959	0.0038
			383mv	Log(-6.0036)	0.0932		
	381mv	Log(-6.0036)	0.1014				
مياه الشرب	0.9411	0.9411	329mv	Log(-5.0341)	0.8689	0.8939	0.0353
			329mv	Log(-5.0341)	0.8689		
	327mv	Log(-4.9982)	0.9439				
مياه الشرب	9.4110	9.4110	268mv	Log(-3.9389)	10.8189	10.1118	0.5262
			270mv	Log(-3.9749)	9.9601		
	271mv	Log(-3.9929)	9.5567				
	---	---	---	---	LOQ<	---	

الطريقة	محلول قياسي ppm	R%	RSD%	[confidence interval]	t-test	t_{tab} P = 95%	F-test	F_{tab} f = n - 1 p = 95%
الطيفي الضوئي باستخدام FCR	25.000	90.372	1.5775	[23.48 – 21.71]	-	4.303	4.36	19.00
	10.000	90.573	4.1944	[10.00 – 8.11]	-			
مسرى عينة الكربون المعدلة بـ $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ و Fe_2O_3	0.0941	101.948	4.00625	[0.1055-0.0864]	0.8264			
	0.9411	94.991	3.94966	[0.9817 -0.8062]	2.31243			
	9.411	107.446	5.20372	[11.419-8.8045]	2.3067			

$$LOD = \frac{3SD}{m} = \frac{3 \times 0.5262}{55.7} = 0.0283 \text{ mg/L} \quad LOQ = \frac{10SD}{m} = \frac{10 \times 0.5262}{55.7} = 0.0945 \text{ mg/L}$$

ينبين من المعالجات الإحصائية السابقة أن الطريقة المتبعة ذات صحة ودقة جيدتين واسترجاعية % R تتراوح ما بين % (94.991-107.446) وانحراف معياري منخفض بالإضافة لإنحراف معياري نسبي مئوي ضمن مجال تراوح ما بين % (3.94966-5.20372) . حسب قيمة F-test وقورنت مع F_{tab} عند مستوى ثقة 95% فتبين أنه لا

يوجد فرق واضح بين الطريقتين ، وبلغ حد الكشف التحليلي LOD للطريقة المقترحة 0.0283 mg/L وحد التحديد الكمي LOQ للطريقة المقترحة 0.0945 mg/L ، وقد تبين عند تطبيق الطريقتين على عينة مياه الشرب من مدينة اللاذقية أن كمية الفينول فيها أقل من حد التحديد الكمي للطريقة المقترحة والطريقة المرجعية في المجال الضوئي المرئي .

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات: يمكن تحضير مسرى انتقائي وذلك لتحديد تراكيز الفينول انطلاقاً من عينة الكربون المعدلة حضرت العجينة بمزج 3% نتروروسيد الصوديوم و 1% أكسيد الحديد و 47.5% بودرة الغرافيت و 48.5% زيت البارافين (زيت البارافين يكسب المكونات القوام العجيني والشكل). يعمل مسرى الفينول عند درجة حموضة $\text{pH}=7$ خلال ضبط محاليله القياسية بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1M بحد كشف التحليلي $LOD = 0.0283 \text{ mg/L}$ للطريقة المقترحة وحد التحديد الكمي $LOQ=0.0945 \text{ mg/L}$ للطريقة المقترحة ، ضمن مجال يقع ما بين 10^{-6} - 10^{-3}M واسترجاعية %R تتراوح ما بين (94.991-107.446) % وانحراف معياري منخفض وانحراف معياري نسبي مؤوي تتراوح قيمته ضمن مجال ما بين (3.94966-5.20372) % ، يعمل المسرى المُحضر ضمن درجة حرارة المختبر $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ويزمن استجابة لا يتجاوز (7-20)sec ، ويزمن الثبات يصل إلى (37) sec).

التوصيات : تطبيق الطريقة المقترحة والاستفادة منها في المجالات المختلفة . والاستفادة منها في طرائق كهروكيميائية أخرى .

REFERENCES:

- 1- ALIZADEH ,M.; NASEHI, P.; MOGHADDAM ,M. S. ; SHILPI A.; VINOD,K. G.; electrochemical sensing of phenol in different water sources by a titanium oxide nanotubes/single-wall carbon nanotubes nanocomposite-ionic liquid amplified sensor. international journal of electrochemical science, 2021, 16,7. [doi: 10.20964/2021.06.61](https://doi.org/10.20964/2021.06.61)
- 2- MEENA,M.C.; BAND,R.; SHARMA,G.; GIRISH,S.; Phenol and its toxicity: A case report. Iranian Journal of Toxicology, 2015, Volume 8, No 27,: 1222-1224.
- 3- AMLATHE,S; UPADHYAY,S; GUPTA,V,K; Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Phenol in Waste Water and Biological Fluids, ANALYST, OCTOBER 1987, VOL. 112, 1463-1465
- 4- BASHA.K. M., RAJENDRAN. A., THANGAVELU. V., Recent advances in the biodegradation of phenol: a review. Asian J ExpBiolSci, 2010, 1,2, 219-234.
- 5- NOLLET, L. M.; TOLDRÁ, F.; Handbook of Food Analysis. pdf Nollet 2015.
- 6- CHUNLI,K; WANG,Y; RUNBO,L; YAOGUO,D; JUN L; ZHANG,B, ZHOU,L; DU,Y;. A modified spectrophotometric method for the determination of trace amounts of phenol in water. Microchemical Journal, 2000, 64,2, 161-171.
- 7- GAMI.A.A; Shukor,M,Y; Khalil,K, A; Dahalan,F,A; Khalid, A; Ahmad,S,A; Phenol and its toxicity. Journal of Environmental Microbiology and Toxicology, 2014, 2, 1: 11-23.
- 8- MEDJOR,W.O.; WEPUAKA,C.A.; GODWILL,S;. Spectrophotometric Determination of phenol in natural waters by trichloromethane extraction method after steam distillation. International Research Journal of Pure and Applied Chemistry, 2015, 150-156.

- 9- TYAGI, A.; TYAGI, S.; MALIK, N.; CHAWLA, H.; Suicidal Phenol Ingestion: A case report. *IP International Journal of Forensic Medicine and Toxicological Sciences*, 2021, 2, 1: 22-23.
- 10- LIN, J.; Bacterial removal of toxic phenols from an industrial effluent. *African Journal of Biotechnology*, 2008, 7, 13.
- 11- BRUCE, Robert M.; SANTODONATO, Joseph; NEAL, Michael W. Summary review of the health effects associated with phenol. *Toxicology and Industrial Health*, 1987, 3, 4: 535-568.
- 12- ANKU, W,W.; MAMO,M,A.; GOVENDER, Penny P. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. *Phenolic compounds-natural sources, importance and applications*, 2017, 419-443.
- 13- ADEOLA, A. O. Fate and toxicity of chlorinated phenols of environmental implications: a review. *Medicinal and Analytical Chemistry International Journal*, 2018, 2, 4, doi.org/000126.
- 14- MICHAŁOWICZ,J.; DUDA,W.; Phenols--Sources and Toxicity. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2007, 16, 3.
- 15- FERRAZ, D., THOMAZ ,D V; ANTUNES. R. S.; LOPES. F. M; Development of a low-cost colorimetric paper-based spot test for the environmental monitoring of phenolic pollutants. *Environmental Challenges*, 2021, 4, <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100128>
- 16- MULYASURYANI,A; MUHIMMATUL,M,A; Development of potentiometric phenol sensors by nata de coco membrane on screen-printed carbon electrode. *Journal of analytical methods in chemistry*, 2019. Volume 2019, Article ID 4608135, 8 pages <https://doi.org/10.1155/2019/4608135>
- 17- Syrian Standards Organization for drinking water specifications Drinking water - Second review syria 2007, ICS:67, 160, 20.
- 18- BARRIOS-MARTINEZ, A., BARBOT,E.; MARROT,B.; MOULIN, P; ROCHE;N.; Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281.1-2: 288-296.
- 19- AZLIM ALMEY, A. A.; Khan, A, J; Zahir, C.S; Suleiman, I. M; Aisyah, K.M.R; Rahim,K. K.. Total phenolic content and primary antioxidant activity of methanolic and ethanolic extracts of aromatic plants' leaves. *International Food Research Journal*, 2010, 17, 4.
- 20- PRIYANTHI, C.; SIVAKANESAN, R. The Total Antioxidant Capacity and the Total Phenolic Content of Rice Using Water as a Solvent. *International Journal of Food Science*, 2021, Volume 2021, Article ID 5268584, 6 pages <https://doi.org/10.1155/2021/5268584>
- 21- BAJČAN, D; Optimizing conditions for spectrophotometric determination of total polyphenols in wines using Folin-Ciocalteu reagent. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 2021, Volume 2021,2, 1271-1280.
- 22- CARVALHO ,G, K,; LUCAS, S, D; CARVALHO, ELENA, E; Evaluation of different methodologies for the determination of phenolic compounds in tropical fruits. *Brazilian Journal of Food Technology*, 2020, 23.
- 23- FOLIN, OTTO; CIOCALTEU, VINTILA. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. *Journal of biological chemistry*, 1927, 73,2: 627-650.
- 24- CICCIO, Nunzia, Lanorte,M,T; Paraggio,M; Viggiano,M; Lattanzio, V; A reproducible, rapid and inexpensive Folin–Ciocalteu micro-method in determining phenolics of plant methanol extracts. *Microchemical journal*, 2009, 91, 1, 107-110.

- 25- GONZÁLEZ, Mariela, GUZMÁN ,B; RUDYK,R; ROMANO, E; MOLINA,M,A.A. Spectrophotometric determination of phenolic compounds in propolis. *Acta Farmaceutica Bonaerense*, 2003, 22, 3, 243-248.
- 26- BLAINSKI, ANDRESSA; LOPES, GISELYCRISTINY; DE MELLO, JOÃO CARLOS PALAZZO. Application and analysis of the folin-ciocalteu method for the determination of the total phenolic content from *Limonium brasiliense* L. *Molecules*, 2013, 18,6, 6852-6865.
- 27- SIDDIQUI, NAZISH, RAUF .A. ; ABDUL LATIF, M.D.; ZEENAT MAHMOOD, M.D; Spectrophotometric determination of the total phenolic content, spectral and fluorescence study of the herbal Unani drug Gul-e-Zoofa (*Nepeta bracteata* Benth). *Journal of Taibah university medical sciences*, 2017, 12, 4, 360-363.
- 28- SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R; LAMUELA,R, Rosa M.; Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in enzymology*, 1999, 299, 152-178.
- 29- CHEN, XIAO, LIANG, Y, Z ; ZHANG Y; Phenol removal by a novel non-photo-dependent semiconductor catalyst in a pilot-scaled study: effects of initial phenol concentration, light, and catalyst loading. *Journal of Nanomaterials*, 2014, Volume 2014, Article ID 457485, 8 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2014/457485>.
- 30- VIVIANEDE,S,K; PERALTA-ZAMORA,P.; Spectrophotometric determination of phenol in the presence of congeners by multivariate calibration. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 2001, 73, 4: 519-524.
- 31- WILLYÁ,R,G; NAKASHIMA,K; KINOSHITA,S; WADA,M; KURODA,N, BAEYENS,B,W,R,G.; HPLC with fluorescence detection of urinary phenol, cresols and xylenols using 4-(4, 5-diphenyl-1 H-imidazol-2-yl) benzoyl chloride as a fluorescence labeling reagent. *Analyst*, 1998, 123.11: 2281-2284.
- 32- SHAO, Y., YING, Y., & PING, J. Recent advances in solid-contact ion-selective electrodes: Functional materials, transduction mechanisms, and development trends. *Chemical Society Reviews*, 2020. 49,13, 4405-4465.
- 33- ECHEGARAY, N.; PATEIRO, M.;MUNEKATA, P.E.S.; LORENZO, J.M.;CHABANI, Z.; FARAG, M.A.; DOMÍNGUEZ, R. Measurement of Antioxidant Capacity of Meat and Meat Products:Methods and Applications. *Molecules* **2021**, 26, 3880. <https://doi.org/10.3390/molecules26133880>