

## الشروط المثلى لتحديد الفورم ألدهيد باستخدام كواشف عدة وفق تقانة المطيافية المرئية

الدكتور عصام محمد\*

الدكتور محمد سواس\*\*

وليد الأحمد\*\*\*

(تاريخ الإيداع 24 / 2 / 2010. قُبل للنشر في 19 / 4 / 2010)

### □ ملخص □

تناولت الدراسة مقارنة ثلاثة كواشف (أستيل أسيتون، أسيتو أسيت أنيليد، ملح ثنائي الصوديوم لحمض الكروموتروبيك) المستخدمة في تحديد الفورم ألدهيد بغية تثبيت الشروط التحليلية المثلى لكل كاشف من هذه الكواشف وفق تقانة الطيف المرئي (VIS-Spectrophotometer)، ومن ثمّ المقارنة في ما بينها بغية تحديد الكاشف الأمثل والشروط المثلى التي يمكن من خلالها الوصول في تحديد الفورم ألدهيد إلى أدنى حد كشف ممكن، ومقارنة النتائج المترتبة عن هذه الدراسة مع دراسات أخرى استخدمت الكواشف نفسها، إنما بشروط تحليلية مغايرة. تمّ تخفيض حد كشف كاشف ملح ثنائي الصوديوم لحمض الكروموتروبيك إلى ما بين (0.0100 – 0.0125ppm) مع نسبة استرجاع تراوحت بين (108.543 - 119.444%)، وذلك اعتماداً على تكرارية ثلاث تجارب (عينات مستقلة) منفصلة متتالية، وهو حد كشف أخفض بمقدار النصف عن حد الكشف 0.02ppm المُسجل وفق طريقة (NIOSH 3500).

\* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

\*\* مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

\*\*\* طالب دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

# Optimal Conditions for Specifying Formaldehyde Using Several Reagents With the help of Visible Spectrometric Technique

Dr. Issam Mohamad \*  
Dr. Mohamad Sawas\*\*  
Walid Alahmad \*\*\*

(Received 24 / 2 / 2010. Accepted 19 / 4 /2010)

## □ ABSTRACT □

This study deals with the comparison of (Acetyl acetone, Acetoacetanilide, chromotropic acid disodium salt) used as reagents for determine formaldehyde, and to fixed the optimal analytical conditions of the above signed reagents using VIS-Spectrophotometer. The optimal analytical conditions of each reagent are compared with each other in order to determine the optimal reagent and conditions which allow to determining formaldehyde as possible at its lowest detection limit. The results of this study are compared with other studies used the same reagents, but by contrast analytical conditions.

The lowest detection limit for chromotropic acid disodium salt ranged between (0.0100 – 0.0125ppm) with recovery ranged between (108.543- 119.444%) depending on the reproducibility of three sequence separated experiments (independent samples). This detection limit is twice times lower than the detection limit 0.02ppm registered according to the study achieved by method (NIOSH 3500).

**Keywords:** Formaldehyde, Acetyl acetone, Acetoacetanilide, chromotropic acid disodium salt (dehydrate), Visible spectrometric technique.

مقدمة:

---

\*Prof, Department of chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Latakia, Syria.

\*\* Assistant prof., Department of chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Latakia, Syria.

\*\*\* Postgraduate student, Faculty of Science, Tishreen University, Latakia , Syria.

يُعدّ الفورم ألدهيد أكثر أشكال الأدهيدات وفرة في الطبيعة ، وهو جزء طبيعي من عالمنا الذي نعيش فيه؛ إذ يتشكل بكميات قليلة في جسم الإنسان نتيجة لعمليات الاستقلاب [1]، ويتشكل أيضاً في البيئة الهوائية نتيجة أكسدة الهيدروكربونات الجوية الصادرة عن عوادم السيارات [1.2]، وكذلك عن عمليات الاحتراق في مصانع الطاقة وحرق القمامة واحتراق الخشب ومصافي النفط [2.3]. من ناحية ثانية، توجد مصادر أخرى لانبعاث الفورم ألدهيد إلى الهواء من خلال المواد المستخدمة في صناعة المواد العازلة الرغوية (فورم ألدهيد اليوريا)، والمواد الصناعية التي تحتوي على راتنجات الفورم ألدهيد، والمواد اللاصقة في الخشب الرقائقي، وألواح الخشب الرقيقة (شرائح ألواح الكرتون والمعاكس)، والدهانات والأقمشة والسجاد [1-4]، ومستودعات تخزين الدخان والأقمشة الصناعية، كما يستخدم الفورم ألدهيد استخداماً رئيساً في إنتاج ريزينات الفينوليك ، اليوريا ، الميلامين ، والبولي اسيتال التي تستخدم في صناعة المنتجات الخشبية، وفي صناعة البلاستيك وكل هذه الصناعات منتشرة في بلادنا [2.4.5].

يتصف الفورم ألدهيد بأنه ذو رائحة حادة ولاذعة وله عتبة كشف عند الجنس البشري تصل إلى حوالي 0.1ppm. يزداد التعرض العالي للفورم ألدهيد ازدياداً واسعاً في أثناء ممارسة المهن والصناعات التي تمّ ذكرها سابقاً؛ إذ ظهر التعرض العالي والطويل الأمد للفورم ألدهيد (2-5ppm) في أثناء عمليات طلاء الأثاث المنزلي وسطوح المنازل الخشبية، وفي صناعة النسيج والملابس، في حين أظهرت التقارير المتداولة تعرض العاملون في مجال علم الأمراض وعمال الورق لمستويات عالية وقصيرة الأمد (3ppm وأعلى من ذلك) من الفورم ألدهيد. أما المستويات الأدنى فقد لُحظ ظهورها عادةً عند الأشخاص الذين يعملون في عمليات تصنيع المطاط، والمواد الكاشطة، والألياف الزجاجية ومعامل إنتاج الفورم ألدهيد، وقد لُحظ أيضاً مجالاً واسعاً جداً من مستويات التعرض للفورم ألدهيد خلال إنتاج الريزينات والمنتجات البلاستيكية [4]، وتجدر الإشارة إلى أن الفورم ألدهيد يستخدم في المشافي كمطهر للجراثيم، وفي التعقيم البارد للأجهزة المستخدمة في التنظير الداخلي والأجهزة الطبية الأخرى، مما يجعل الأطباء والمختصين عرضةً له، كما يستخدم لتثبيت الأنسجة في مختبرات علم الأمراض [6]، والجدير ذكره أن دخان السجائر يشكل المصدر الرئيس لانبعاثات الفورم ألدهيد إلى البيئة الداخلية.

تتجلى الطرق الممكنة للتعرض إلى الفورم ألدهيد في الابتلاع والاستنشاق والامتصاص عن طريق الجلد، وتُعدّ عملية الاستنشاق هي الطريق الرئيس للتعرض للفورم ألدهيد.

يسبب التعرض للفورم ألدهيد عند التركيز (0.25ppm) تهيج العيون والأغشية المخاطية والحنجرة، أما التعرض للتركيز العالية (50ppm وما فوق) فقد يسبب إصابة خطيرة للجهاز التنفسي مثل الالتهاب الرئوي والوذمة الرئوية [2]، وتشير دراسات عدة إلى وجود أورام سرطانية متزايدة في الجهاز التنفسي بما فيها الأنف عند التراكيز التي تصل إلى  $(6.7\text{mg}/\text{m}^3)$  والأعلى من ذلك [3]، في حين أكدت دراسات أخرى أن الفورم ألدهيد يرتبط ارتباطاً ملحوظاً بسرطان المنطقة التنفسية، ومن ضمنها السرطان البلعومي . الأنفي [5].

صنفت وكالة حماية البيئة الأمريكية (United States Environmental Protection Agency) والوكالة الوطنية للبحث عن السرطان (International Agency for Research on Cancer) الفورم ألدهيد على أنه مادة مسببة للسرطان عند الإنسان من الدرجة الأولى [4.5].

تُعدّ الطريقة الطيفية الضوئية والكروماتوغرافيا السائلة من أكثر الطرائق التحليلية انتشاراً لتحديد الفورم ألدهيد في الهواء، واستخدمت أيضاً الطرائق الطيفية استخداماً واسعاً، وتعتمد معظم هذه الطرائق على تفاعل الفورم ألدهيد مع كواشف عضوية أو لا عضوية ، مثل: تفاعل الفورم ألدهيد مع حمض الكروموتروبيك وفقاً لطريقة (NIOSH 3500)

[7]، وتفاعله مع 5.5 ثنائي ثيو ثنائي (2- ننترو حمض البنزوثييك) [8]، وكذلك تفاعله مع الأستيل أسيتون [9,10]، وأسييتو أسيت أنيليد [11]. بالإضافة إلى عدة طرائق أخرى [8,11].

### أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى وضع الشروط التحليلية المناسبة لتحديد الفورم ألدهيد وفق تقانة الطيف المرئي (UV/VIS Spectrophotometer)، مستخدمين لهذه الغاية كواشف ثلاثة، جرت المقارنة بينهما بغية تحديد الكاشف المناسب الذي يمكن من خلاله الوصول في تحديد الفورم ألدهيد إلى أدنى حد كشف ممكن، ومقارنة النتائج المترتبة عن هذه الدراسة مع دراسات أخرى استخدمت الكواشف نفسها، إنما بشروط تحليلية مغايرة.

### طرائق البحث ومواده:

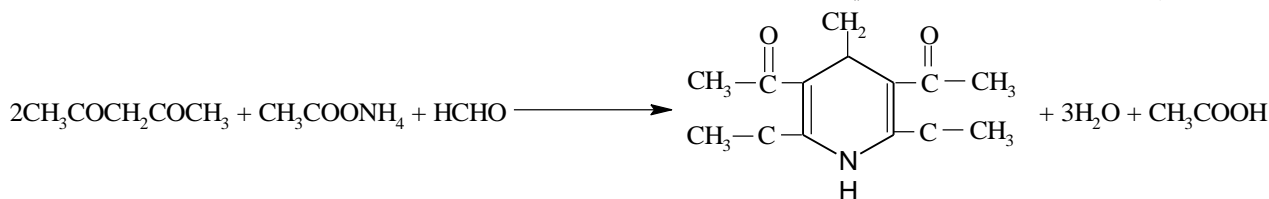
تمّ استخدام جهاز تحليل طيفي (UV-Spectrophotometer) ماركة (OPTIMA, SP-3000 plus) مزود بثمانى خلايا كوارتزية. تتمتع جميع المواد المستخدمة بدرجة عالية من النقاوة وفق الآتي.

- 1 - أستيل أسيتون (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>) (Acetyl acetone, Merck, Germany, 99%).
- 2 - خلات الأمونيوم (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) (Ammonium Acetate, PRS, Panreac, Spain, 96%).
- 3 - ماءات الصوديوم (NaOH) (Sodium Hydroxide, Pure P.A, Poch, Poland, 98.8 %).
- 4 - حمض الخل (CH<sub>3</sub>COOH) (Acetic Acid glacial, GPR<sup>TM</sup>, BDH, England, 100%).
- 5 - أسيتو أسيت أنيليد (Acetoacetanilide, Aldrich<sup>®</sup>, Germany, 99.5%).
- 6 - ملح ثنائي الصوديوم لحمض الكروموتروبىك (chromotropic acid disodium salt (dihydrate), Merck, Germany, 98.5 %).
- 7 - حمض الكبريت (Sulphuric acid, Anslar<sup>®</sup>, BDH, England 98.0 %).
- 8 - إيتانول (كحول إيثيلي) (Ethanol absolute PRS, Panreac, Spain 99.5%).
- 9 - فورم ألدهيد (Formaldehyde, PRS, Panreac, Spain, 37-38%).
- 10 - سلفيت (كبريتيت) الصوديوم (Sodium sulphite, Extrapure, HIMEDA, India, 95%).
- 11 - محاليل pH عيارية (4, 7, 10) (Titrisol<sup>®</sup>, Merck, Germany, (4, 7, 10)).

### 1- كاشف الأستيل أسيتون:

#### مبدأ التفاعل:

يعتمد على تفاعل الفورم ألدهيد مع الأستيل أسيتون (كيتون ثنائي diketon) عبر إضافة فائض من خلات الأمونيوم وفقاً لتفاعل Hantzsch الآتي:



يتشكل وفق هذا التفاعل مُعَقِّدًا أصفر اللون من (3,5 diacetyl 1,4 hydrolutidin)، يمتلك امتصاصية أعظمية عند 412nm.

### الشروط التحليلية المدروسة:

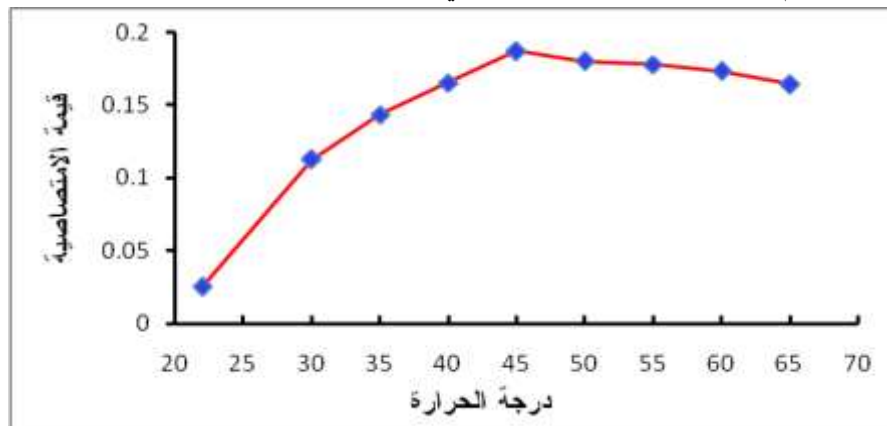
#### دراسة تغير درجة الحرارة:

تتصف التفاعلات العضوية في الأوساط المائية عموماً بأنها أبطأ من التفاعلات اللاعضوية. ويُعدّ تفاعل الأستيل أسيتون عادةً بطيئاً في درجة حرارة الغرفة، مما يستدعي رفع درجة حرارة التفاعل إلى درجة معينة بغية تسريعه، علماً أن درجة الحرارة الأعلى من الحد المطلوب سوف تؤدي إلى تفكك المُعَقِّد المُتَشَكَّل، مما يؤكد الدور المهم لدرجة الحرارة في جريان التفاعل.

جرت عملية التسخين باستخدام حمام مائي، وتراوح مجال درجة الحرارة ما بين ( $22 - 65^{\circ}\text{C}$ )، ويظهر الشكل (1) درجة الحرارة المثلى ( $45^{\circ}\text{C}$ ) المعتمدة في الدراسة والموافقة للامتصاصية الأعظمية.

المتغيرات المُثَبَّتة: خلات الأمونيوم (2M)، أستيل أسيتون (0.02M)، تركيز الفورم ألدهيد (1ppm)، زمن التفاعل (10min)،  $\text{pH} = 6.65 - 6.85$ .

الحجوم المُضافة: 10ml خلات الأمونيوم (2M) + 5ml أستيل أسيتون (0.02M) + 1ml الفورم ألدهيد (25ppm)، ويُكمل الحجم حتى الـ 25ml بواسطة ماء ثنائي التقطير.



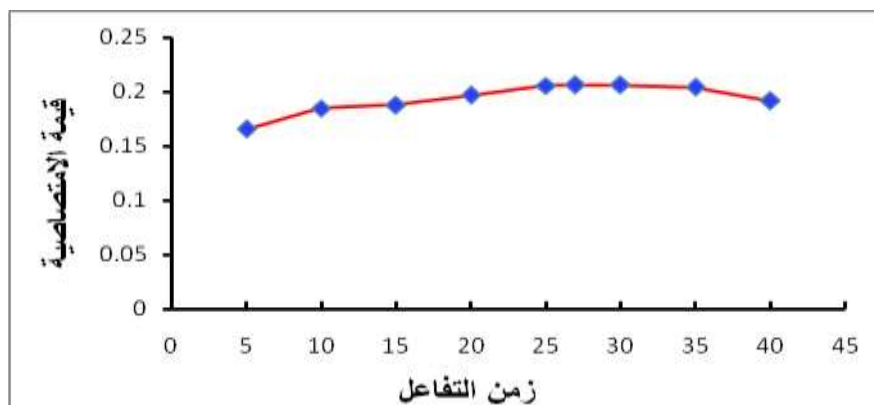
الشكل (1) : تغير درجة الحرارة

#### دراسة تأثير زمن التفاعل (التسخين):

دُرس تأثير زمن التفاعل على شدة الامتصاصية بعد تثبيت درجة الحرارة عند الدرجة  $45^{\circ}\text{C}$ ، ويظهر الشكل (2) الزمن التسخين الأمثل (27 دقيقة) المعتمد في الدراسة والموافق للامتصاصية الأعظمية.

المتغيرات المُثَبَّتة: خلات الأمونيوم (2M)، أستيل أسيتون (0.02M)، تركيز الفورم ألدهيد (1ppm)، درجة الحرارة ( $45 \pm 1^{\circ}\text{C}$ )،  $\text{pH} = 6.65 - 6.85$ .

الحجوم المُضافة: 10ml خلات الأمونيوم (2M) + 5ml أستيل أسيتون (0.02M) + 1ml الفورم ألدهيد (25ppm)، ويُكمل الحجم حتى الـ 25ml بواسطة ماء ثنائي التقطير.



الشكل (2): تغير الزمن

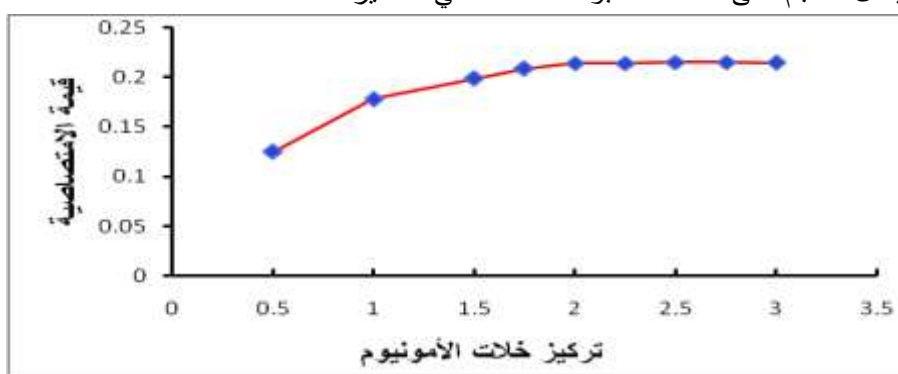
## دراسة تأثير تغير تركيز خلات الأمونيوم:

تُعدّ خلات الأمونيوم أحد مكونات الكاشف المساهمة في تشكيل المُعَدِّ الملون ( 3,5 diacetyl 1,4 hydrolutidin)، بالإضافة إلى دورها كمحلول مُنظّم، لذلك كان لا بد من دراسة تأثير تركيزها الهام في شدة الامتصاصية.

دُرِس تركيز خلات الأمونيوم ضمن مجال تراوح ما بين (0.5 - 3M)، ويظهر الشكل (3) تركيز خلات الأمونيوم (2 - 3M) الموافق للامتصاصية الأعظمية، وسجلت الامتصاصيات الموافقة قيماً قريبة جداً من بعضها بعضاً، وتمّ اعتماد التركيز 2.5M في التجارب اللاحقة كونه يقع ضمن المجال المتوسط بين التركيزين السابقين، ويملك قيمة الامتصاصية نفسها تقريباً، .

المتغيرات المُتَبَيَّنَة: أستيل أسيتون (0.02M)، تركيز الفورم ألدهيد (1ppm)، درجة الحرارة ( $45 \pm 1^\circ\text{C}$ )، الزمن (27min)، pH = 6.65 - 6.85.

الحجوم المُضَفَة: 10ml خلات الأمونيوم + 5ml أستيل أسيتون (0.02M) + 1ml الفورم ألدهيد (25ppm)، ويُكَمَل الحجم حتى الـ 25ml بواسطة ماء ثنائي التقطير.



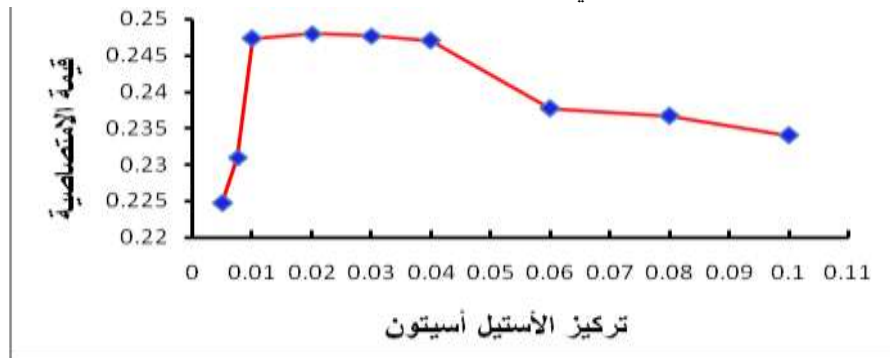
الشكل (3): تغير تركيز خلات الأمونيوم

## دراسة تأثير تغير تركيز الأستيل أسيتون:

يلعب الأستيل أسيتون دوراً مهماً في كونه العنصر الأساسي الثاني في تشكيل المُعَدِّ الملون، مما يقتضي دراسة تأثير تغير تركيزه الذي لا يقل أهمية عن دراسة تأثير خلات الأمونيوم، وبناءً عليه جرت دراسته ضمن مجال تراوح ما بين (0.005 - 0.1M).

يظهر الشكل (4) تركيز الأستيل أسيتون (0.02M) المعتمد في الدراسة والموافق للامتصاصية الأعظمية.

المتغيرات المُثبتة: خلات الأمونيوم (2.5M)، تركيز الفورم ألدهيد (1ppm)، درجة الحرارة ( $45 \pm 1^\circ\text{C}$ )، الزمن (27min)،  $\text{pH} = 6.65 - 6.85$ .  
الحجوم المضافة: 10ml خلات الأمونيوم (2.5M) + 5ml أستيل أسيتون + 1ml الفورم ألدهيد (25ppm)، ويُكمل الحجم حتى الـ 25ml بوساطة ماء ثنائي التقطير.



الشكل (4): تغير تركيز الأستيل أسيتون

#### دراسة تأثير تغير درجة الـ pH:

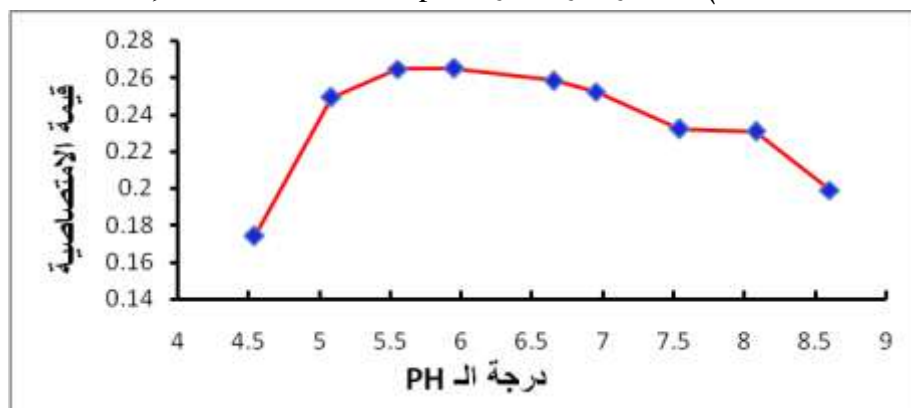
تؤثر درجة pH المحلول تأثيراً كبيراً في قيمة الامتصاصية، مما يجعل دراسة تأثيرها أحد أهم الخطوات المتبعة في البحث.

تمت الدراسة ضمن مجال تراوح ما بين (4.50 – 8.50)، ويظهر الشكل (5) درجة الـ pH الموافقة للامتصاصية الأعظمية المعتمدة في الدراسة والتي تراوحت بين (5.50 – 6.00).

المتغيرات المُثبتة: خلات الأمونيوم (2.5M)، أستيل أسيتون (0.02M)، تركيز الفورم ألدهيد (1ppm)، درجة الحرارة ( $45 \pm 1^\circ\text{C}$ )، الزمن (27min).

الحجوم المضافة: 10ml خلات الأمونيوم (2.5 M) + 5ml أستيل أسيتون (0.02M) + 1ml الفورم ألدهيد (25ppm)، ويُكمل الحجم حتى الـ 25ml بوساطة ماء ثنائي التقطير.

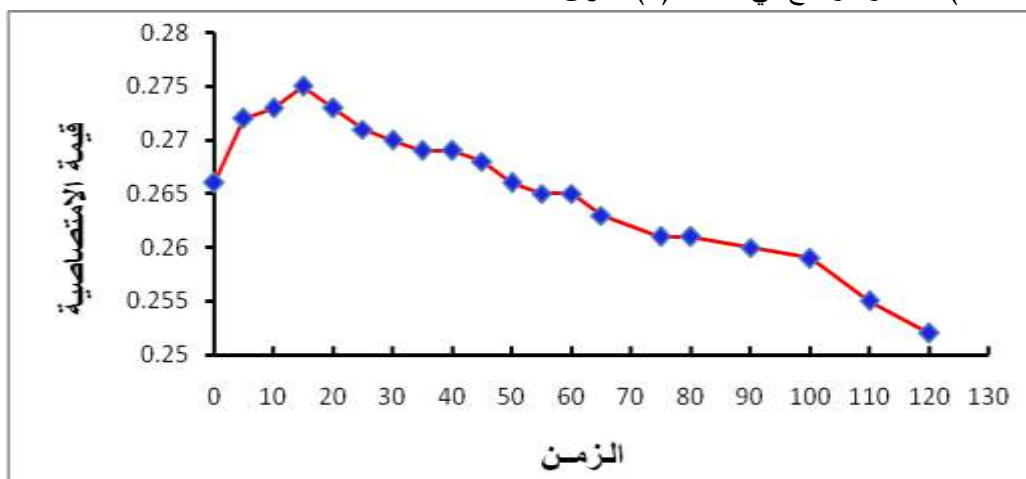
ملاحظة: تم بوساطة حمض الخل (3N) ضبط الـ pH من أجل القيم (5.08 – 5.55 – 5.95) وحمض الخل المركز من أجل القيمة (4.54)، في حين استخدم هيدروكسيد الصوديوم (1N) في عملية ضبط الـ pH من أجل القيم (6.95 – 7.54 – 8.08 – 8.60)، والجدير ذكره أن درجة pH المحلول سجلت من دون إضافات القيمة 6.65.



الشكل (5): تغير درجة الـ pH

#### دراسة تأثير زمن الانتظار بعد التسخين:

يلعب زمن حدوث التفاعل بعد التسخين دوراً لا يمكن إهماله من حيث التأثير في قيمة الامتصاصية، وبناءً عليه تمّ تسخين المحلول في الدرجة ( $45 \pm 1^\circ\text{C}$ ) في حمام مائي لمدة 27 دقيقة، وأجريت الدراسة لاحقاً عبر ترك المحلول بعد التسخين لمدة 5 دقائق في درجة حرارة الغرفة كفاصل زمني بين كل قياس ولفترة تراوحت بين (0-120min) كما هو موضح في الشكل (6) المرفق.



الشكل (6): زمن الانتظار بعد التسخين

#### المسح الطيفي:

تمت عملية المسح الطيفي للمُعقّد المتشكل في المجال المرئي بعد تثبيت الشروط السابقة كافة، وأظهرت النتائج أن  $\lambda_{\max} = 412\text{nm}$ .

#### الشروط التحليلية المثالية:

الجدول 1: الشروط التحليلية المثالية التي تمّ التوصل إليها باستخدام كاشف الأستيل أسيتون.

	حد الكشف ppm	درجة الحرارة $^\circ\text{C}$	زمن التسخين min	تركيز خلات الأمونيوم M	تركيز الأستيل أسيتون M	pH	زمن الانتظار min	$\lambda_{\max}$ nm
Shimadzu [9]	لم يُحدّد	$40 \pm 1$	30	2.0	0.02	5.50 - 6.50	30	412
T. Nash [10]	لم يُحدّد	$37 \pm 1$	40	2.0	0.02	5.50 - 6.50	-	412
نتائج دراستنا	0.06	$45 \pm 1$	27	2.5	0.02	5.50 - 6.00	15	412

#### حد الكشف الأمثل وفق الشروط التحليلية المعتمدة:

أظهرت النتائج التي تمّ التوصل إليها بعد تثبيت الشروط التحليلية المثلى أن أصغر حد كشف بلغ (0.06ppm) مع نسبة استرجاع (Recovery) بلغت %102.593، وهي نسبة جيدة كون مجال الاسترجاع المقبول يتراوح عادةً بين (80 - 120%)،

#### حساب قيمة معامل الامتصاص الجزيئي النظرية:

تمّ استناداً إلى قانون بيير - لامبرت حساب القيمة النظرية لمعامل الامتصاص المولاري من أجل تراكيز عدة عند طول الموجة  $\lambda_{\max} = 412\text{nm}$  كما هو موضح في الجدول (1)، بغية التأكد من صحة النتائج المترتبة عن الدراسة السابقة، إذ بلغت قيمته عند طول الموجة نفسه  $7700\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  وفق دراسة (T. Nash) [10]



و  $8000L.mol^{-1}.cm^{-1}$  وفق دراسات (Sima ,Izakovic et al ) [12]، و ( M. Melnik, J. Sima, and M. ) و [13] (Tatarko).

الجدول 2: القيمة النظرية لمعامل الامتصاص المولاري من أجل تراكيز عدة عند طول الموجة  $\lambda_{max} = 412nm$ .

التركيز الوزني (mg/l ~ ppm)	التركيز المولاري (M)	قيمة الامتصاصية*	معامل الامتصاص الجزئي (ε)	SD**	RSD%**
1.0	$33.334 \times 10^{-6}$	0.2648	7943.841	$5.033 \times 10^{-4}$	0.190
0.8	$26.667 \times 10^{-6}$	0.1953	7323.658	$9.592 \times 10^{-4}$	0.491
0.6	$20.000 \times 10^{-6}$	0.1498	7490.000	$9.592 \times 10^{-4}$	0.640
0.5	$16.667 \times 10^{-6}$	0.1360	8159.837	$8.165 \times 10^{-4}$	0.600
0.4	$13.334 \times 10^{-6}$	0.1013	7597.120	$5.033 \times 10^{-4}$	0.497
0.2	$6.667 \times 10^{-6}$	0.0520	7799.610	$8.165 \times 10^{-4}$	1.570
0.1	$3.334 \times 10^{-6}$	0.0275	8248.350	$5.774 \times 10^{-4}$	2.010
0.09	$3.000 \times 10^{-6}$	0.0248	8266.667	$5.033 \times 10^{-4}$	2.029
0.08	$2.667 \times 10^{-6}$	0.0220	8248.969	$8.165 \times 10^{-4}$	3.711
0.07	$2.334 \times 10^{-6}$	0.0190	8140.531	$8.165 \times 10^{-4}$	4.297
0.06	$2.000 \times 10^{-6}$	0.0163	8150.000	$5.033 \times 10^{-4}$	3.088

\*: تُمثل القيمة المدونة في الجدول متوسط لأربع قراءات متتالية.

\*\* : الانحراف المعياري لأربع قراءات متتالية.

## 2- كاشف الأستيو أسيت أنيليد (AAA):

### مبدأ التفاعل:

يعتمد التفاعل على تشكيل حلقة بين جزيئين من الكاشف (AAA) والفورم ألدهيد في وسط من الأمونيا. تتفاعل الجزيئة الأولى مع الفورم ألدهيد بينما تتفاعل الجزيئة الثانية مع الأمونيا لتشكيل نموذج وسطي للإينامين تليها عملية cyclodehydration لإعطاء مشتق ثنائي هيدروبيريدين الذي يمتلك امتصاصية عظمى عند  $368nm$ .

### العمل المخبري:

### الشروط التحليلية المثالية:

دُرست الشروط التحليلية المؤثرة في قيمة الامتصاصية كما في الكاشف الأول بالإضافة إلى تأثير حجم الإيتانول المضاف وتركيزه، وتمّ الحصول على الشروط الآتية:

الجدول 3: الشروط التحليلية المثالية التي تمّ التوصل إليها باستخدام كاشف الأستيو أسيت أنيليد (AAA).

	حد الكشف ppm	حجم الإيتانول المركز المضاف ml	درجة الحرارة °C	زمن التسخين min	تركيز خلات الأمونيوم M	تركيز الأستيو أسيت أنيليد M	pH	زمن الانتظار min	$\lambda_{max}$ nm
Qionq Li et al [11]	0.0006	2	$25 \pm 1$	-	4.0	0.2	7.5	10	368
نتائج دراستنا	0.2	6	$30 \pm 1$	15	4.0	0.2	8.30 - 8.60	25	370

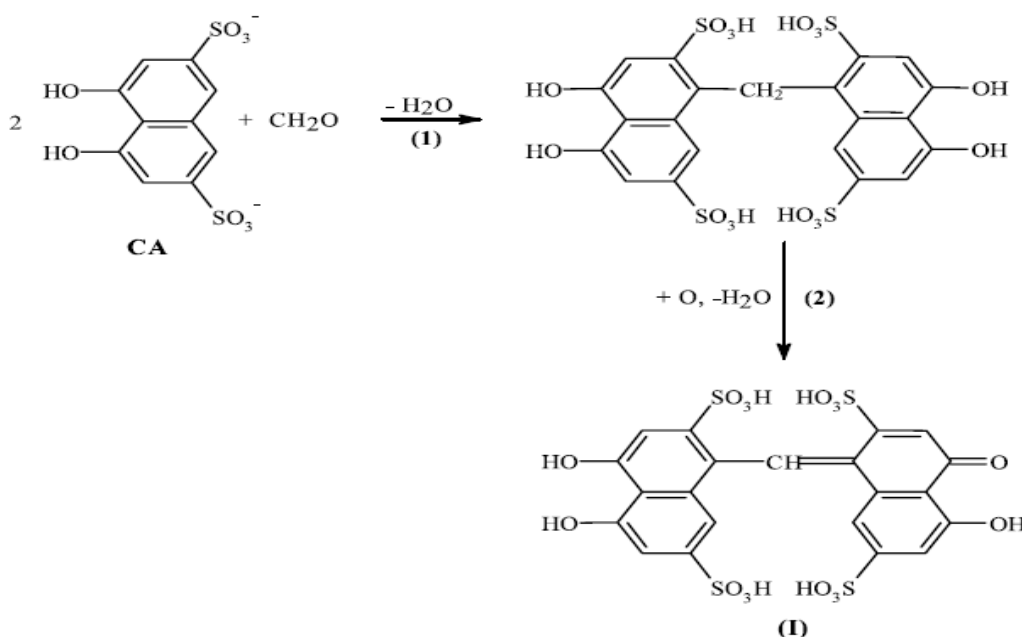
### حد الكشف الأمثل وفق الشروط التحليلية المُعتمدة:

تمَّ التوصل إلى حد الكشف  $6.667 \times 10^{-6} \text{M}$  (0.2ppm)، وهو لا يرقى إلى حد الكشف  $2.0 \times 10^{-8} \text{M}$  (0.0006ppm) الذي توصل إليه العالم (Qionq Li et al.) مستخدماً جهازاً طيفياً يتمتع بدقة تحليلية عالية (Shimadzu, UV-2400PC) [11]، مما أقتضى استبعاده من الدراسة.

### 3- كاشف ملح ثنائي الصوديوم لحمض الكروموتروبيك (C.A):

#### مبدأ التفاعل:

يتم التفاعل بين C.A والفورم ألدهيد في وسط حمضي من حمض الكبريت المركز لتشكيل مُعقّد ملون يمتلك امتصاصية أعظمية عند 570nm، حيث يقوم حمض الكبريت بوظيفتين هما: التجفيف والأكسدة، وذلك وفق التفاعل الآتي:



#### الشروط التحليلية المدروسة:

#### دراسة حجم حمض الكبريت المركز المضاف ذي التركيز (98%):

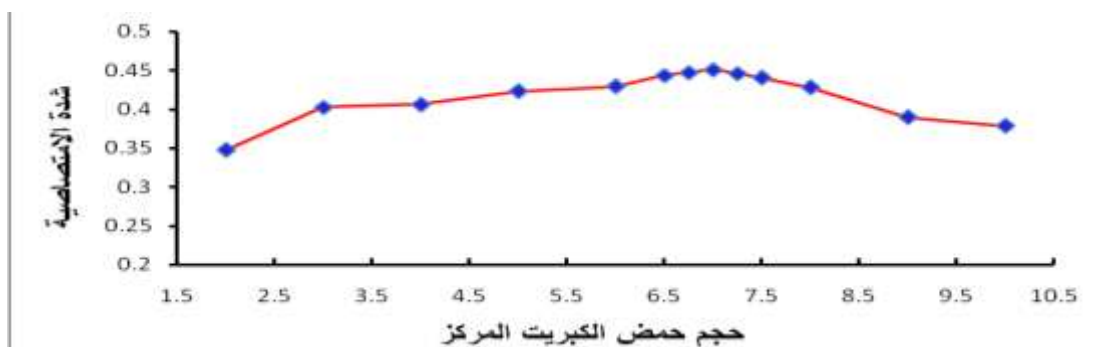
يلعب حمض الكبريت دوراً مهماً في تشكيل المُعقّد الملون بين الفورم ألدهيد و C.A، كون التفاعل يتم في وسط حمضي كما ذكر سابقاً، ولذلك كان لا بد من دراسة حجم حمض الكبريت المركز المضاف وتأمين الوسط الحمضي المناسب للحصول على أعلى امتصاصية للمُعقّد الملون. يُظهر الشكل (7) الحجم (7ml) الموافق للامتصاصية الأعظمية والمعتمد في الدراسة.

#### المتغيرات المُنتَبَته: ملح ثنائي الصوديوم لحمض الكروموتروبيك (C.A) 1%، فورم ألدهيد 1ppm، زمن

التفاعل 10 دقائق، درجة الحرارة  $75 \pm 1^\circ \text{C}$ ، ثمَّ الانتظار لمدة 5 دقائق بعد التسخين في درجة حرارة الغرفة.

#### الحجوم المضافة: 1ml الفورم ألدهيد (25ppm) + C.A 0.1ml + حجم مُحدّد من حمض الكبريت المركز،

ثمَّ يُكمل الحجم حتى الـ 25ml بواسطة ماء ثنائي التقطير.



الشكل (7): حجم حمض الكبريت المركز المضاف

## دراسة تأثير درجة الحرارة:

تلعب درجة الحرارة دوراً مهماً في التفاعلات العضوية، لذلك تُعدّ دراستها خطوة تحليلية مهمّة، خاصةً وأن تفاعل حمض الكبريت تفاعل ناشر للحرارة، فإن المزيج يكتسب حرارة لا يمكن إهمالها.

بلغت درجة حرارة المزيج المكون من حمض الكبريت والفورم ألدهيد وحمض كروموتروبيك  $75^{\circ}\text{C}$  ضمن حجم 25ml، وأجريت الدراسة ضمن مجال تراوح بين ( $75 - 95^{\circ}\text{C}$ ).

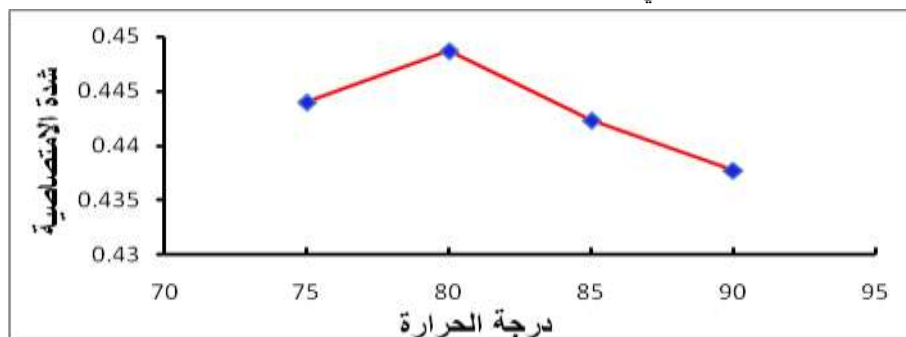
يُظهر الشكل (8) درجة الحرارة المثلى ( $80 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) المعتمدة في الدراسة والموافقة للامتصاصية الأعظمية.

المتغيرات المُثَبِّتة: ملح ثنائي الصوديوم لحمض الكروموتروبيك (C.A) 1%، فورم ألدهيد 1ppm، زمن

التفاعل 10 دقائق، الانتظار لمدة 5 دقائق بعد التسخين في درجة حرارة الغرفة.

الحجوم المضافة: 1ml الفورم ألدهيد (25ppm) + C.A 0.1ml + 7ml حمض الكبريت المركز، ثمّ يكمل

الحجم حتى الـ 25ml بواسطة ماء ثنائي التقطير.



شكل (8): تغير درجة الحرارة

## دراسة تأثير زمن التسخين ( زمن التفاعل):

يلعب زمن التسخين دوراً مهماً من حيث التأثير في تشكل المُعقّد الملون، حيث يلعب زمن التفاعل الأكثر أو الأقل من المطلوب دوره في اكتمال تشكل المُعقّد الملون أو تفككه، لذلك كان لا بد من أخذه بالحسبان ودراسته كخطوة تحليلية من الخطوات المتبعة في هذا البحث.

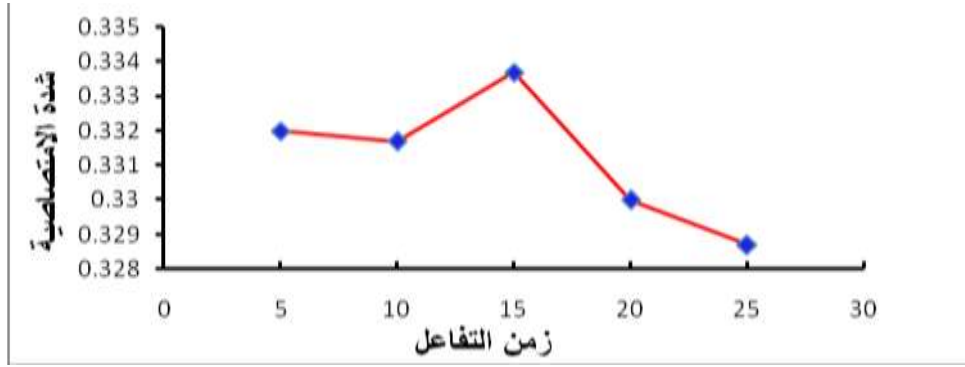
دُرِس الزمن ضمن مجال تراوح بين (5-25min)؛ إذ يُظهر الشكل (9) الزمن (15 دقيقة) المعتمد في الدراسة

والموافق للامتصاصية الأعظمية.

المتغيرات المُثَبِّتة: ملح ثنائي الصوديوم لحمض الكروموتروبيك (C.A) 1%، فورم ألدهيد 1ppm، درجة

الحرارة ( $80 \pm 1^{\circ}\text{C}$ )، ثمّ الانتظار بعد التسخين لمدة 5 دقائق في درجة حرارة الغرفة كفاصل زمني بين كل قياس.

الحجوم المضافة: 1ml الفورم أدهيد (25ppm) + C.A 0.1ml + حمض الكبريت المركز، ثم يكمل الحجم حتى الـ 25ml بواسطة ماء ثنائي التقطير.

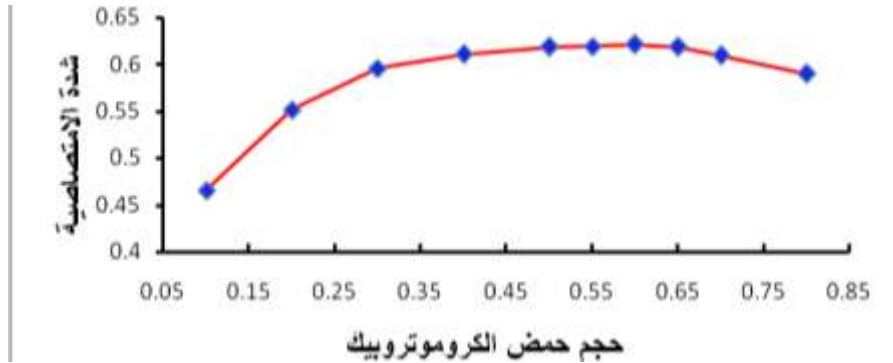


شكل (9): تغير زمن التسخين

دراسة تأثير حجم C.A المضاف بتركيز 1%:

يلعب حجم الكاشف المضاف إلى المحلول دوراً مهماً من حيث التأثير على قيمة الامتصاصية، لذلك تمت دراسة متغيرات الحجم وتأثيره في قيمة الامتصاصية. تُدرس تأثير الحجم المضاف الذي تراوح بين (0.1 - 0.8ml)؛ إذ يُظهر الشكل (10) الحجم المثالي 0.6ml المعتمد في الدراسة والموافق للامتصاصية الأعظمية.

المتغيرات المُتَبَّنة: ملح ثنائي الصوديوم لحمض الكروموتروبيك (C.A) 1%، فورم أدهيد 1ppm، درجة الحرارة  $80 \pm 1^\circ\text{C}$ ، زمن التفاعل 15 دقيقة، ثم الانتظار بعد التسخين لمدة 5 دقائق في درجة حرارة الغرفة. الحجوم المضافة: 1ml الفورم أدهيد (25ppm) + حجم مُحدّد من C.A + حمض الكبريت المركز، ثم يكمل الحجم حتى الـ 25ml بواسطة ماء ثنائي التقطير.



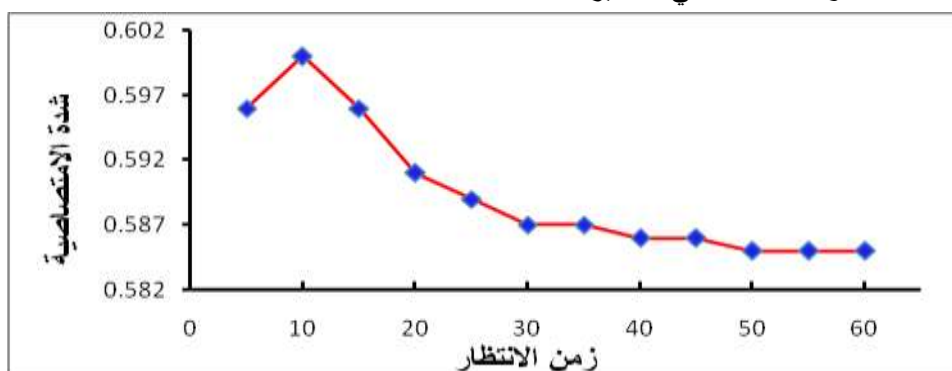
شكل (10): تأثير حجم C.A المضاف

دراسة تأثير زمن الانتظار بعد التسخين:

ينبغي عدم إهمال تأثير زمن الانتظار بعد التسخين كما في الكواشف السابقة، لذلك أُجريت دراسته ضمن مجال تراوح بين (5 - 60 min)؛ إذ يُظهر الشكل (11) الزمن الأمثل لحدوث التفاعل الموافق للامتصاصية الأعظمية والبالغ 10 دقائق.

المتغيرات المُتَبَّنة: ملح ثنائي الصوديوم لحمض الكروموتروبيك (C.A) 1%، فورم أدهيد 1ppm، درجة الحرارة  $80 \pm 1^\circ\text{C}$ ، زمن التفاعل 15 دقيقة.

**الحجوم المضافة:** 1ml الفورم ألدهيد (25ppm) + C.A 0.6ml + حمض الكبريت المركز، ثم يُكمل الحجم حتى الـ 25ml بوساطة ماء ثنائي التقطير.



شكل (11): تأثير زمن الانتظار بعد التسخين

#### مسح الطيف:

**المتغيرات المُنتَبة:** ملح ثنائي الصوديوم لحمض الكروموتروبيك (C.A) 1%، فورم ألدهيد 1ppm، درجة الحرارة  $80 \pm 1^\circ\text{C}$ ، زمن التفاعل 15 دقيقة.

**الحجوم المضافة:** 1ml الفورم ألدهيد (25ppm) + C.A 0.6ml + حمض الكبريت المركز .  
**طريقة العمل:** نضع 1ml من الفورم ألدهيد (25ppm) في بالون معايرة سعة 25ml، ثم نضيف إليه 0.6ml من C.A. ويُمزج المحلول جيداً. نضيف بعد ذلك 7ml من حمض الكبريت ببطء مع التحريك المستمر، ويُكمل الحجم بوساطة ماء ثنائي التقطير حتى الـ 25ml. يوضع المحلول في حمام مائي لمدة 15 دقيقة بعد ضبط درجة الحرارة على  $80 \pm 1^\circ\text{C}$ ، يُخرج بعد ذلك من الحمام المائي، ويترك في درجة حرارة الغرفة لمدة 10 دقائق، ثم تُجرى له عملية المسح الطيفي، وقد لُحظ أن  $\lambda_{\text{max}} = 570\text{nm}$ .

#### الشروط التحليلية المثالية:

	حد الكشف ppm	حجم حمض الكبريت المركز المضاف ml	درجة الحرارة $^\circ\text{C}$	زمن التسخين min	حجم C.A المضاف ذو التركيز 1% ml	زمن الانتظار min	$\lambda_{\text{max}}$ nm
NIOSH 3500 [7]	0.02	6	$95 \pm 1$	15	0.1	120–180	580
نتائج دراستنا	0.0100 – 0.0125	7	$80 \pm 1$	15	0.6	10	570

#### حد الكشف الأمثل وفق الشروط التحليلية المعتمدة:

لُحظ أن أصغر حد كشف تمّ التوصل إليه بعد تكرار التجربة ثلاث مرات متتالية كان على النحو الآتي:  
 سجلت التجربة الأولى أصغر حد كشف (0.0125ppm) مع نسبة استرجاع (104.876%)، والتجربة الثانية (0.0125ppm) مع نسبة استرجاع (119.444%). في حين سجلت التجربة الثالثة أصغر حد كشف (0.0100ppm) مع نسبة استرجاع (108.543%).

نلاحظ من النتائج السابقة أن أصغر حد كشف تمّ التوصل إليه تراوح بين (0.0100 – 0.0125ppm) مع نسبة استرجاع جيدة تراوحت بين (108.543 - 119.444%)، وهي قيمة أخفض من حد الكشف 0.02ppm الذي توصلت إليه الطريقة NIOSH 3500 [7]، والجدير ذكره أنه من الممكن التوصل إلى حدود كشف أخفض في حال توفر جهاز طيفي يتمتع بدقة تحليلية أعلى.

## حساب قيمة معامل الامتصاص الجزيئي النظرية:

تم استناداً إلى قانون بيير - لامبرت حساب القيمة النظرية لمعامل الامتصاص المولاري من أجل تراكيز عدة عند طول الموجة  $\lambda_{max} = 570\text{nm}$  كما هو موضح في الجدول (2)، بغية التأكد من صحة النتائج عبر مقارنته مع دراسات سابقة، وقد بلغت قيمته عند  $\lambda_{max} = 570 - 580\text{nm}$   $18000 \text{ mol.l}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  وفق دراسة [14] (P.E.Georghiou et al) و  $18300 \text{ mol.l}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  وفق دراسة [15] (E.Fagnani et al).

الجدول 2: القيمة النظرية لمعامل الامتصاص المولاري من أجل تراكيز عدة عند طول الموجة  $\lambda_{max} = 570\text{nm}$ .

التركيز الوزني (ppm)	التركيز المولاري (M)	قيمة الامتصاصية*	معامل الامتصاص الجزيئي ( $\epsilon$ )	SD**	RSD%**
1.0000	$33.334 \times 10^{-6}$	0.5950	17849.643	$7.071 \times 10^{-4}$	0.119
0.8000	$26.667 \times 10^{-6}$	0.4872	18269.772	$8.367 \times 10^{-4}$	0.172
0.6000	$20.000 \times 10^{-6}$	0.3728	18640.000	$4.472 \times 10^{-4}$	0.120
0.4000	$13.334 \times 10^{-6}$	0.2478	18584.071	$4.472 \times 10^{-4}$	0.180
0.2000	$6.667 \times 10^{-6}$	0.1240	18569.072	$8.367 \times 10^{-4}$	0.676
0.0200	$0.667 \times 10^{-6}$	0.0122	18290.855	$4.472 \times 10^{-4}$	3.666
0.0175	$0.584 \times 10^{-6}$	0.0106	18150.685	$5.477 \times 10^{-4}$	5.167
0.0150	$0.500 \times 10^{-6}$	0.0092	18400.000	$4.472 \times 10^{-4}$	4.861
0.0125	$0.417 \times 10^{-6}$	0.0078	18705.360	$4.472 \times 10^{-4}$	5.733
0.0100	$0.334 \times 10^{-6}$	0.0062	18562.874	$4.472 \times 10^{-4}$	7.213

\*: تمثل القيمة المدونة في الجدول متوسط لخمس قراءات متتالية.

\*\* : الانحراف المعياري لخمس قراءات متتالية.

## الاستنتاجات والتوصيات:

- لُحظ من هذه الدراسة أن أصغر حد كشف تمّ التوصل إليه (0.06ppm) بالنسبة إلى كاشف الأستيل أستون مع نسبة استرجاع (Recovery) بلغت 102.593%، في حين سُجل أصغر حد كشف تمّ التوصل إليه  $6.667 \times 10^{-6} \text{ M}$  (0.2 ppm) بالنسبة إلى كاشف الأستيو أسيت أنيليد، وهو أعلى من حد الكشف  $2.0 \times 10^{-8} \text{ M}$  (0.0006 ppm) الذي توصل إليه (Qionq Li et al.) مستخدماً لهذه الغاية جهازاً طيفياً يتمتع بدقة تحليلية أعلى (Shimadzu , UV-2400PC).

- لُحظ وفق الدراسة المخبرية التي أجريت أفضلية ملح ثنائي الصوديوم لحمض الكروموتروبيك ككاشف من أجل تحديد الفورم ألدهيد؛ إذ سُجل حد كشف بلغ (0.0100 – 0.0125ppm) مصحوب بنسبة استرجاع جيدة تراوحت بين (108.543 - 119.444%) مع تكرارية جيدة لثلاث تجارب (عينات مستقلة) منفصلة متتالية، وهو حد كشف أخفض بمقدار النصف عن حد الكشف 0.02ppm المُسجل وفق طريقة (NIOSH 3500)، مما وجب اعتماده في الدراسة، مع التنويه إلى اعتماده في دراسات لاحقة.

- لُحظ وفق الدراسة المخبرية أن زمن الانتظار اللازم لتشكيل المُعقّد المُتشكل بين الفورم ألدهيد وكاشف (C.A) يرتبط بحجم كاشف (C.A) المُضاف.

## المراجع:

1. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Formaldehyde*. 2<sup>nd</sup>,ed., chapter 5.8, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, Air Quality Guidelines. 2001.
2. FEDERAL-PROVINCIAL-TERRITORIAL COMMITTEE ON DRINKING WATER. *Formaldehyde*. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Supporting Documentation. 2003.
3. HEALTH CANADA. *Residential Indoor Air Quality Guideline for Formaldehyde*. 2006.
4. WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Formaldehyde* , 2006,Vol. 88.
5. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US.EPA). *Formaldehyde*. Toxicity and Exposure Assessment for Children's Health 2007.
6. GHASEMKHANI ,M. JAHANPEYMA,F and AZAM, K. *Formaldehyde Exposure in Some Education Hospitals of Tehran*. Industrial Health, 2005, 43 ,703-707.
7. NIOSH MANUAL OF ANALYTICAL METHODS (NMAM). *Formaldehyde by Vis*. 4<sup>nd</sup>,ed., Method: 3500, 1994, Issue: 2
8. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. *Toxicological Profile for Formaldehyde*. U.S. Department of Health and Human Services. 1999.
9. SHIMADZU APPLICATION NEWS. *Determination of Formaldehyde by UV-Visible Spectrophotometry*. Spectroscopic Analysis, No. A262
10. NASH, T. *The colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction*. J., Biochem., 1953, 55, 416.
11. QIONG, Li. and MOTOMIZUI, S. *Development of novel reagent for hantzsch reaction for the determination of formaldehyde by spectrophotometry and fluorometry*. The Japan Society for Analytical Chemistry, Analytical Sciences, 2007, Vol.23.
12. SIMA,J. IZAKOVIC,M. SIPOS,R. SVOREC,J. *Effect of Fluoro-containing Ligand and/or Fluoride on Photoredox Stability of Iron(III) Complexes*. Acta Chim. Slov. 2007, 54, 268–272.
13. MELNIK, M. SIMA, J. and TATARKO, M.. *Redox Stability of Iron(III) Fluoro Complexes [Fe(4-R-BENACEN)(CH<sub>3</sub>OH)F] and Its Chloro and Iodo Analogs in Methanolic Solutions*. Achievements in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry. Slovak Technical University Press, Bratislava 2007.
14. GEORGHIOU, P. E. and HO,J. *The chemistry of the chromotropic acid method for the analysis of formaldehyde*. Can. J. Chem., 1989, Vol 67,871 .
15. FAGNANI, E. MELIOS, C. B. PEZZA, L. PEZZA, H. R. *Chromotropic acid-formaldehyde reaction in strongly acid media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid*. Talanta. 60, 2003, 171-176.

