

دراسة الشروط المثلى لتشكيل معقد السيلينيوم مع كاشف (NEDA) -N (1- نفتيل ايتلين دي أمين دي هيدروكلوريد) $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ واستخدامها لمراقبة المحافظ الدقيقة للسيلينيوم

د. محمد الشحنة*

د. وسام زم**

عزيز علي حسن***

(تاريخ الإيداع 4 / 12 / 2019. قَبْلُ للنشر في 5 / 10 / 2020)

□ ملخص □

يعد السيلينيوم من العناصر الغذائية الأساسية والمعادن الزهيدة وتعرف في الأدب الطبي أمراض نقص السيلينيوم. بينت الدراسات أن تناول السيلينيوم بجرعات مرتفعة سام عند البشر. يتوزع السيلينيوم على نطاق واسع في الطبيعة ونظراً لأهمية مركباته في التطبيقات الصناعية، فقد حددت تراكيزه بالعديد من التقنيات التحليلية. تم في هذه الدراسة دراسة الشروط المثلى لتشكيل معقد السيلينيوم مع كاشف (NEDA) -N (1- نفتيل ايتلين دي أمين دي هيدروكلوريد) واستخدامها لمراقبة المحافظ الدقيقة للسيلينيوم، وهي طريقة تتميز بأنها سريعة وحساسة وانتقائية. استخدمت طريقة التحليل الطيفي الضوئي اللوني في المجال المرئي عند طول الموجة 540 nm لمقايضة المعقد بين أيون السيلينيوم والكاشف NEDA وفق شروط مثلى لتشكيل المعقد وهي درجة الحرارة 50 °C، الزمن t=240 min، حجم الكاشف المضاف V=4 ml، تركيز الكاشف المضاف 1%.

أبدت هذه الطريقة دقة وصحة جيدتين، حيث تحققت صحة الطريقة من خلال المردود النسبي المئوي (R=99.68%)، أما دقة الطريقة من خلال القيمة المنخفضة للانحراف المعياري (SD≤1.172) وبالتالي الانحراف المعياري النسبي المئوي (RSD≤1.725).

حضرت المحافظ الدقيقة للسيلينيوم حيث كانت بلغت نسبة التمحفظ 36% عند تركيز 3% للأجبنات و1% من كلوريد الكالسيوم وارتفعت إلى 51.2% عند زيادة تركيز الكالسيوم إلى 2%.

كلمات مفتاحية: السيلينيوم، المحافظ الدقيقة، سبيكتروفوتوميتر، كاشف NEDA

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

** مدرس - قسم الكيمياء التحليلية والغذائية، كلية الصيدلة، جامعة الأندلس، طرطوس، سورية.

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

Study of the Optimal Parameters for the Formation of Selenium Complex with the (NEDA) N- (1-naphthyl-ethylenediamine dihydrochloride) $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ Reagent and its use for the Control of Selenium Microcapsules

Dr. Mohamad Alshahneh^{*}

Dr. Wissam Zam^{**}

Azez Ali Hasan^{***}

(Received 4 / 12 / 2019. Accepted 5 / 10 / 2020)

□ ABSTRACT □

Selenium is an essential nutritional mineral, and selenium deficiency diseases are known in medical literature. Studies have shown that selenium intake in high doses is toxic in humans. Selenium is widely distributed in nature and due to the importance of selenium and its compounds in industrial applications; several analytical techniques have been reported to estimate selenium. In this study the optimal conditions for the formation of selenium complex with NEDA reagent will be studied and used for the control of selenium microcapsules, a method that is characterized by being rapid, sensitive and selective. The optical spectrophotometric method was used in the visible field at 540 nm wavelength to determine the complex between the selenium ion and the NEDA reagent under optimal conditions for complex formation namely temperature 50°C, time min $t = 240$, added reagent volume $V=4ml$, and reagent concentration 1%. This method showed good accuracy and correctness, as the method's validity was achieved through the relative percentage yield ($R = 99.68\%$), while the accuracy of the method was achieved through the low value of the standard deviation ($SD \leq 1.172$) and thus the percentage relative standard deviation ($RSD \leq 1.725$).

Selenium microcapsules were prepared, with an entrapment efficiency of 36% at a concentration of 3% for alginate and 1% $CaCl_2$ while the entrapment efficiency rose to 51.2% at a concentration of 2% for calcium chloride.

Keywords: Selenium, microcapsules, spectrophotometer, NEDA reagent.

^{*} Professor - Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

^{**} Assistant Professor - Department of Analytical and food Chemistry, Faculty of Pharmacy, Al Andalus University, Tartous, Syria.

^{***} Postgraduate Student (PhD) - Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

يوصف السيلينيوم بأنه معدن من عائلة الأكسجين والكبريت واسمه مشتق من آلهة القمر [1]. يمتلك السيلينيوم ستة نظائر أرقام الكتلة فيها قريبة جداً من بعضها وهي 74, 76, 77, 78, 80, و 82 [2], فهو يشبه الكبريت من حيث الحجم الذري، الطاقات، إمكانات التأين وحالات الأكسدة الرئيسية [3].

يوجد السيلينيوم بأشكال عدة عضوية مثل سيلينوميثيونين وسيلينوسيسيتين وأشكال غير عضوية مثل السيلينيت والسيلينيد والسيلانات وعنصر السيلينيوم [4].

يعد السيلينيوم مادة صلبة في درجات الحرارة العادية [5], كما أنه يوجد في الطبيعة في مركبات بيريت النحاس والحديد وخامات الكبريتيد من النحاس والنيكل والذهب أو الفضة بتركيز تتراوح بين ppm (2- 0.1) و يقدر الإنتاج العالمي للسيلينيوم بين (2500-288) طن سنوياً معظمه في أوروبا [6].

تستخدم بعض مركباته في الصناعة مثل ثاني أكسيد السيلينيوم والسيلينيت وسيلانات الصوديوم، ومن أهم استخداماته الصناعية خلايا الصور، الأصباغ، صناعة الطلاء، صناعة الزجاج والسيراميك، صناعة المطاط، تصنيع المنتجات الصيدلانية للإنسان ولأغراض البيطرية وفي مجالات الزراعة والبيولوجيا لتعديل نقص التربة، في المبيدات الحشرية، وفي تغذية الحيوانات [6,7].

يعتمد محتوى السيلينيوم في الحبوب والخضراوات على محتوى السيلينيوم في التربة المقابلة. تحتوي الخضراوات مثل اللفت والبازلاء والفاصوليا والجزر والطماطم والخيار على 6 mg/g كحد أقصى منه بينما المكسرات تحتوي على البروتين وعلى كميات مرتفعة من السيلينيوم [8-9].

يعد السيلينيوم مكون أساسي للبروتينات السيلينية التي تلعب دوراً هاماً في العديد من الوظائف البيولوجية، مثل قدرة المضادات للأكسدة، تشكيل هرمونات الغدة الدرقية. كما يمكن تحويل السيلينيوم في الكائن الحي إلى مستقلبات متعددة يلعب البعض منها دوراً في الوقاية من السرطان وعن طريق زيادة القدرة في التحمل و الانتعاش وتباطؤ عمل الشيخوخة [10-11].

يتم تخزين السيلينيوم في الأنسجة والأعضاء بنسب متغيرة 30% في الكبد، 30% في العضلات، 15% في الكلى، 10% في البلازما و 15% في غيرها من الأجهزة [12]. يستخدم السيلينيوم المخزن عندما يكون كمية السيلينيوم في الطعام قليلة [13]. وصفت أعراض نقص السيلينيوم عند الإنسان باعتلال عضلة القلب وترقق الشعر وعتامة الأظافر وفقر الدم حيث تم الإبلاغ عن اعتلال عضلة القلب لدى الأطفال في الصين والمعروف بمرض كيشان [14].

يعد السيلينيوم أحد العناصر الغذائية الرئيسة لصحة الإنسان [15-16]، والتي تكون جزءاً من البروتينات السيلينية كهرمون الغدة الدرقية والسيلينوبروتين والجلوتاثيون بيروكسيداز [17]. يعتمد نشاط البروتينات السيلينية على كمية كافية من الامداد الغذائي الحاوي على السيلينيوم، حيث أظهرت العديد من الدراسات أن مستويات السيلينيوم في المصل تعكس المدخول الغذائي الحاوي على السيلينيوم [18-19].

يتم تحديد المدخول الغذائي للسيلينيوم من خلال محتواه في الأطعمة المختلفة والتوافر البيولوجي لأشكاله الكيميائية والأنماط الغذائية التي تعتمد عليها بعض المجموعات السكانية [20-21-22].

يعد تركيز السيلينيوم في التربة أحد المحددات الرئيسة لانتقاله إلى السلسلة الغذائية وبالتالي فإن كمية السيلينيوم الغذائية تظهر تبايناً جغرافياً كبيراً بسبب الاختلاف في محتوى التربة من السيلينيوم في البلدان المختلفة [23], ومع ذلك فقد حاولت الدراسات ربط مستويات السيلينيوم مع نوع الغذاء المتناول [24-25] بناءً على ما سبق تم دراسة الشروط المثلى لتحديد تركيز السيلينيوم, باستخدام جهاز التحليل الطيفي الضوئي المرئي حيث تم تشكيل معقد بين السيلينيوم و الكاشف NEDA تقاس امتصاصيته عند طول الموجة 540 nm بعد دراسة جميع الشروط المثلى التي تؤدي لتشكيل معقد ثابت ومستقر . كما حضرت محافظ دقيقة للسيلينيوم بطريقة التهلم الشاردي باستعمال ألجينات الصوديوم معلوم تركيز السيلينيوم بداخلها ودرس نسبة تمحفظ السيلينيوم داخل هذه المحافظ.

المواد المستخدمة:

سيلينيت الصوديوم Na_2SeO_3 نقاوته 95% (Rajasthan, India), هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد $NH_2OH.HCl$ نقاوته 99% (Rajasthan, India), الكاشف N - (1- نغيتل ايتلين دي أمين دي هيدروكلوريد) (NEDA) $C_{12}H_{14}N_2.2HCl$ نقاوته 98% (Rajasthan, India), بارا نيترو الأنيلين $C_6H_6N_2O_2$ نقاوته 96% (Rajasthan, India), حمض كلور الماء HCl نقاوته 37% من شركة دمر بالتعاون مع شركة فيشر الألمانية, ألجينات الصوديوم $(C_6H_8O_6)_n$ نقاوته 95% (Rajasthan, India), كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ نقاوته 95% (Rajasthan, India), هيدروكسيد الصوديوم NaOH 96% (Rajasthan, India), فوسفات أحادية الصوديوم $NaH_2PO_4.2H_2O$ 96% (Rajasthan, India).

الأجهزة المستخدمة في البحث:

جهاز سبيكتروفوتوميتر Spekol 1200 صنع شركة analytik Jeana الألمانية, ميزان تحليلي صنع شركة Sartorius الألمانية نموذج BL210s بدقة 0.0001 mg, ماصات وانابيب اختبار وبياسر ودوارق بحجوم مختلفة من شركة Marienfeld الألمانية, جهاز تقطير صيني (ثنائي التقطير), مقياس pH من شركة Sartorius الألمانية نموذج pH11, حمام مائي من شركة Grant الانكليزية نموذج GD120.

- تحضير المحاليل:

1- تم تحضير محلول سيلينيت الصوديوم بتركيز 0.0078125 M, هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد 30%, حمض كلور الماء المركز, حمض كلور الماء بتركيز 1% و 2.5 M, بارا نيترو الأنيلين 1.5%, الكاشف NEDA 1%, محلول واقى الفوسفات بتركيز 0.1 M, هيدروكسيد الصوديوم 5 M

2- تحضير السلسلة العيارية لسيلينيت الصوديوم:

حضر محلول سيلينيت الصوديوم بتركيز 0.0078125 M بوزن 1 gr من سيلينيت الصوديوم, ثم نقلت الوزنة إلى دورق عياري سعة 1000 ml, وأكمل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدرج . حضرت من هذا المحلول الأم سلسلة محاليل عيارية بتركيز (300-250-200-150-100-50) mg/l. أخذ الحجم المناسب من المحلول الأم لكل تركيز معين وفق الجدول (1).

الجدول (1): الحجم المأخوذ من المحلول الأم لتحضير السلسلة العيارية

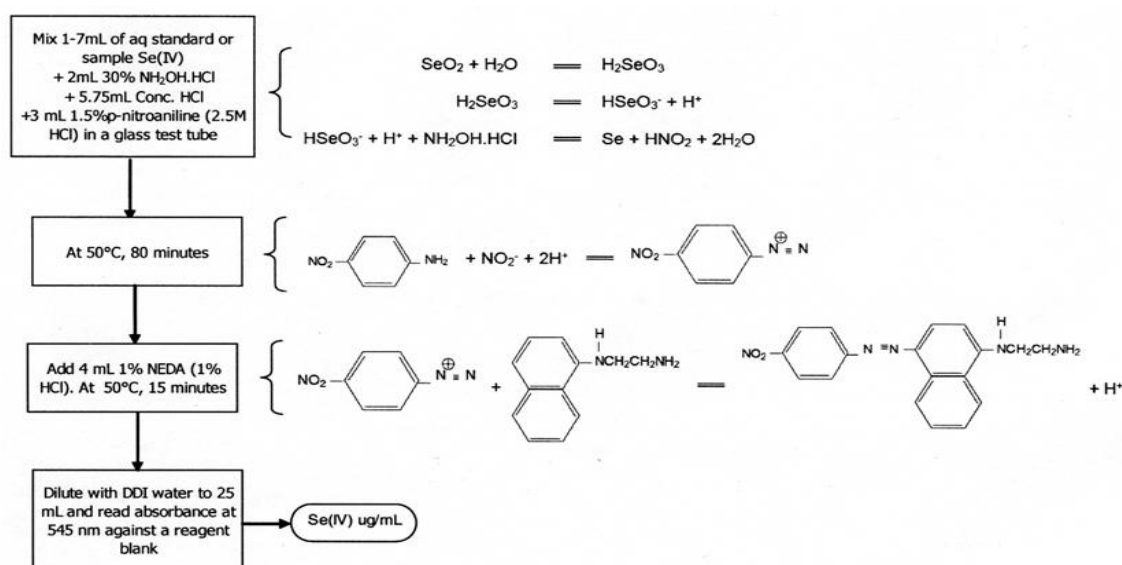
التركيز mg/l	50	100	150	200	250	300
الحجم ml	5	10	15	20	25	30

نقلت الحجوم إلى دوارق عيارية سعة 100 ml وأكمل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدرج .

3- شروط تشكيل المعقد:

درس العديد من العوامل من أجل اختيار الشروط المثلى لتشكيل المعقد ومنها: تأثير درجة الحرارة، تأثير الزمن، درجة ثبات المعقد، تأثير تركيز الكاشف المضاف، تأثير حجم محلول الكاشف المضاف، تأثير درجة الحموضة.

4- معادلات تشكل المعقد:

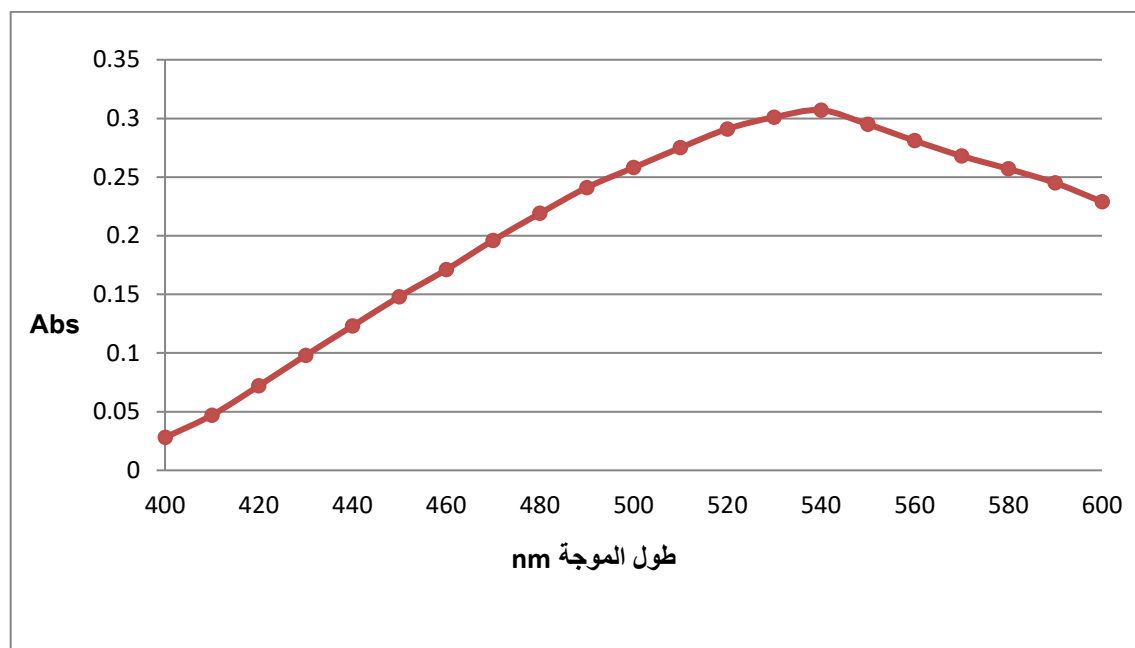


الشكل (1): معادلات تشكل معقد سيلينيوم - كاشف NEDA

النتائج والمناقشة:

1- تحديد طول موجة الامتصاص العظمى λ_{max}

حدد طول الموجة الأعظمي حيث أخذ 3 ml من سيلينيوم المحضر سابقاً بتركيز 250 mg/l وأضيف 2 ml من محلول هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد، وأضيف 5.75 ml من حمض كلور الماء المركز، وأضيف 3 ml من محلول بارا نيترو الأنيلين. سخن المزيج السابق لمدة 80 دقيقة عند الدرجة 50، أضيف بعد ذلك 4 ml من الكاشف NEDA وسخن المزيج لمدة 15 دقيقة عند الدرجة 50، ثم مدد المزيج حيث أضيف 7.25 ml ماء مقطر. قيس امتصاصية المعقد المتشكل عند مجال من أطوال موجية (400-600) nm.



الشكل (2): طيف امتصاص معقد السيلينيوم - كاشف NEDA

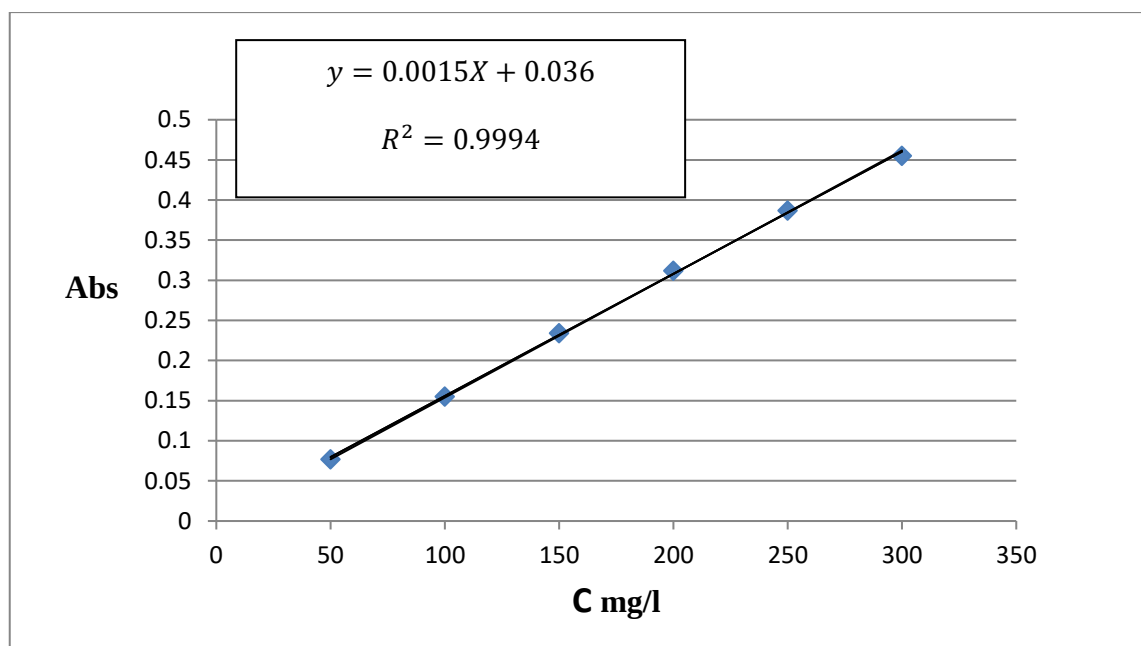
يبين الشكل السابق أنّ طول الموجة الامتصاص العظمى لمعقد السيلينيوم - كاشف NEDA هي $\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$

2- المنحني العياري المتشكل بين سيلينييت الصوديوم والكاشف NEDA:

أخذت سلسلة دوارق حجمية ووضع فيها 3 ml من كل تركيز من المحاليل المحضرة سابقاً لسيلينييت الصوديوم (50-100-150-200-250-300) mg/l, حدد طول الموجة الأعظمي بعد دراسة العوامل المؤثرة في تشكيل المعقد حيث طبقت الشروط المثلى لتشكل المعقد, أخذ 3 ml من سيلينييت الصوديوم المحضر سابقاً بتركيز 300 mg/l وأضيف 2 ml من محلول هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد, وأضيف 5.75 ml من حمض كلور الماء المركز, وأضيف 3 ml من محلول بارا نيترو الأنيلين. سخن المزيج السابق لمدة 80 دقيقة عند الدرجة 50, أضيف بعد ذلك 4 ml من الكاشف NEDA وسخن المزيج لمدة 15 دقيقة عند الدرجة 50, ثم مدد المزيج حيث أضيف 7.25 ml ماء مقطر. قيس امتصاصية كل معقد ثلاث مرات وأخذ متوسط الامتصاصيات لكل معقد, ورسم المنحني العياري لمعقد السيلينيوم والكاشف NEDA كما يوضحه الشكل (3).

الجدول (2): امتصاصية المعقد المتشكل عند تراكيز مختلفة

التركيز (mg/l)	الامتصاصية (Abs)
50	0.077
100	0.155
150	0.234
200	0.312
250	0.387
300	0.455

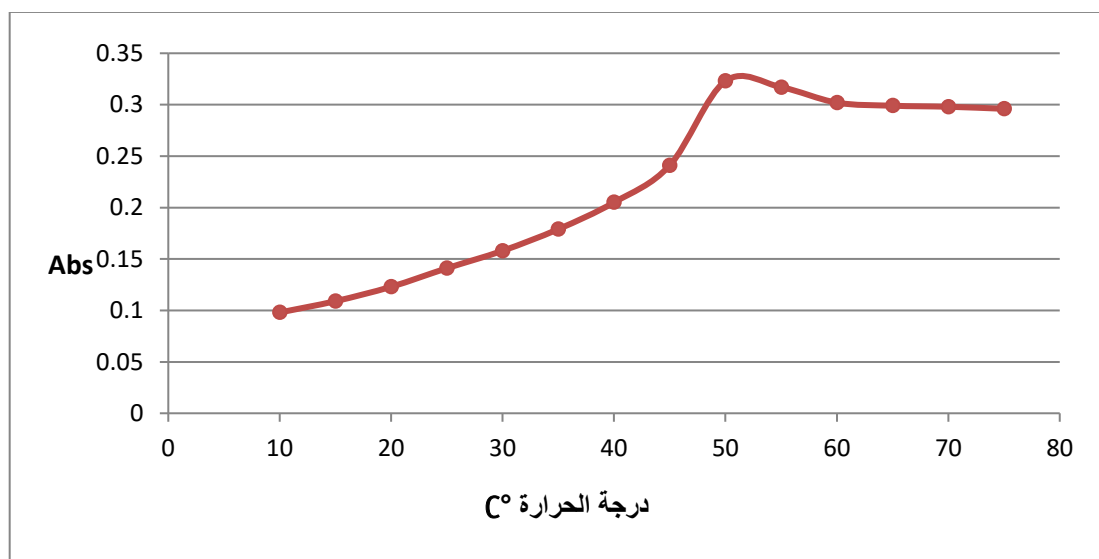


الشكل (3): المنحني العياري لمعقد سيلينيوم الصوديوم - كاشف NEDA عند طول الموجة $\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$

3- دراسة الشروط المثلى لتشكيل المعقد:

1-3- دراسة تأثير درجة الحرارة في تشكيل المعقد:

تم تحديد درجة الحرارة المثلى لتشكيل المعقد، حيث لاحظ أن المعقد المتشكل يكون ثابتاً ومستقرًا عند الدرجة 50°C . حضرت لذلك سلسلة دوارق حجمية سعتها 100 ml، ونقل إلى كل منها 3 ml من محلول سيلينيوم الصوديوم بتركيز 300 mg/l، وأضيف 2 ml من محلول هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد، وأضيف 5.75 ml من حمض كلور الماء المركز، وأضيف 3 ml من محلول بارا نيترو الأنيلين. سخن المزيج السابق لمدة 80 دقيقة عند الدرجة 50°C . أضيف بعد ذلك 4 ml من الكاشف NEDA وسخن المزيج لمدة 15 دقيقة عند درجات حرارة تراوحت بين $(10-75)^\circ \text{C}$ ، ثم مدد المزيج حيث أضيف 7.25 ml ماء مقطر. قيس امتصاصية المعقد المتشكل عن $\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$. رسمت العلاقة ما بين قيم الامتصاصية العظمى للمعقد المتشكل عند طول موجة الامتصاص الأعظمي $\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$ بدلالة درجة الحرارة، وتم الحصول على المنحني الموضح في الشكل (4).



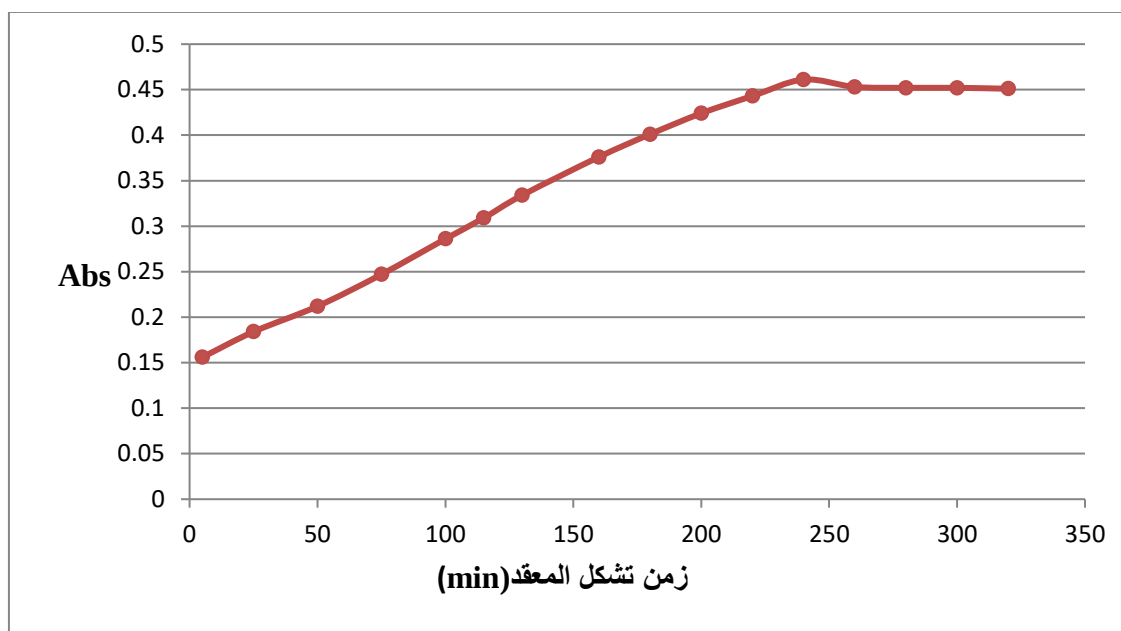
الشكل (4): تأثير درجة الحرارة على امتصاصية المعقد المتشكل

يلاحظ من الشكل (4) أن درجة الحرارة 50°C تعطي أفضل امتصاصية وثبات للمعقد المتشكل عند طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعقد $\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$, والسبب في ذلك يعود إلى أنه عند هذه الدرجة يكون المعقد ثابت وتكون الامتصاصية أعلى ما يمكن, وبعد ارتفاع درجة الحرارة أكبر من الدرجة 50°C يؤدي إلى انخفاض ثباتية المعقد المتشكل وبالتالي إلى تفككه مع ارتفاع درجة الحرارة مما يؤدي إلى تناقص امتصاصيته.

2-3- دراسة تأثير الزمن في تشكل المعقد:

درس تأثير الزمن في تشكل المعقد حيث أخذت عدة دوائر حجمية سعة 100 ml مل, ونقل إلى كل منها 3 ml من محلول سيلينيت الصوديوم بتركيز 300 mg/l, وأضيف 2 ml من محلول هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد, وأضيف 5.75 ml من حمض كلور الماء المركز, وأضيف 3 ml من محلول بارا نيترو الأنيلين. سخن المزيج السابق لمدة 80 دقيقة عند الدرجة 50°C , أضيف بعد ذلك 4 ml من الكاشف NEDA وسخن المزيج لمدة 15 دقيقة عند الدرجة 50°C , ثم مدد المزيج حيث أضيف 7.25 ml ماء مقطر. قيس امتصاصية المعقد المتشكل عن $\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$ وذلك عند أزمنة تتراوح بين (10 – 350) min.

رسمت العلاقة ما بين قيم الامتصاصية العظمى للمعقد المتشكل عند طول موجة الامتصاص الأعظمي $\lambda = 540 \text{ nm}$ بدلالة الزمن وتم الحصول على المنحني الموضح بالشكل (5).

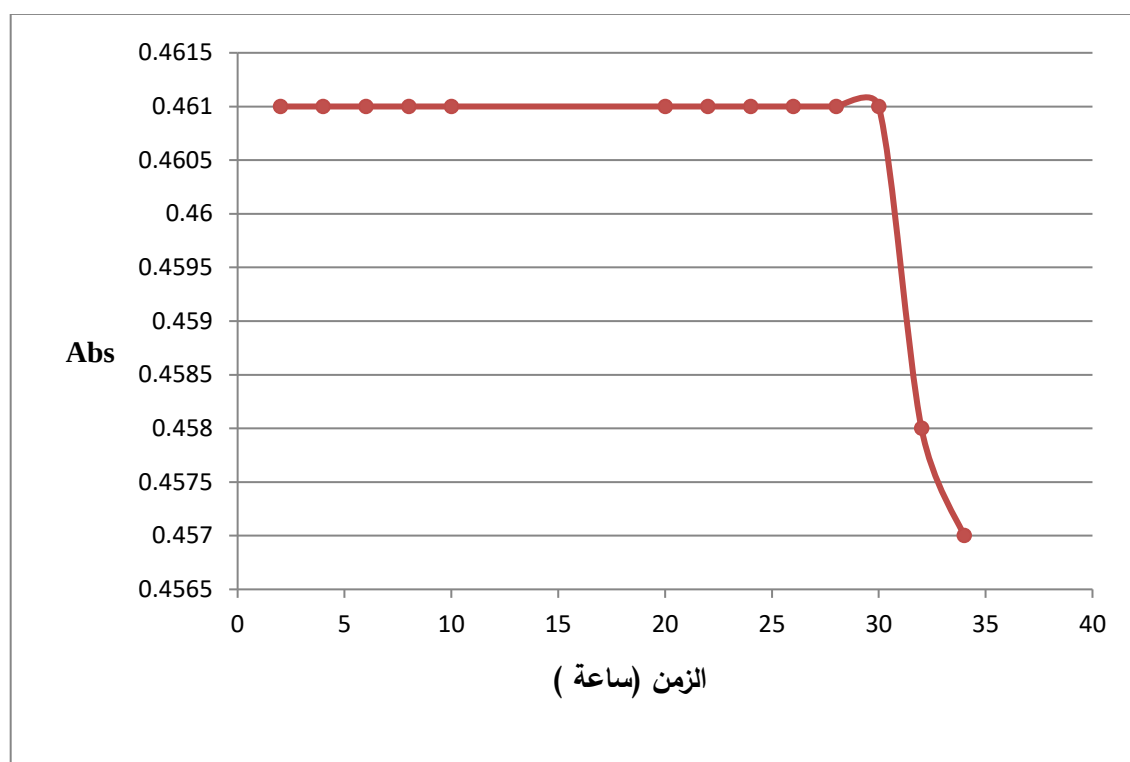


الشكل (5): علاقة امتصاصية المعقد المتشكل بين السيلينيوم والكاشف NEDA بالزمن

يلاحظ من الشكل (5) أنَّ زمن تشكيل المعقد هو بعد 240 دقيقة عند درجة الحرارة المقدرة بـ 50°C ، والسبب يعود إلى أنَّ الزمن 240 دقيقة هو الزمن الأمثل لتشكيل المعقد وثباته وبعد هذا الزمن يؤدي إلى تفكك المعقد بشكل ضئيل وبالتالي إلى تناقص الامتصاصية.

3-3- دراسة زمن ثبات المعقد المتشكل:

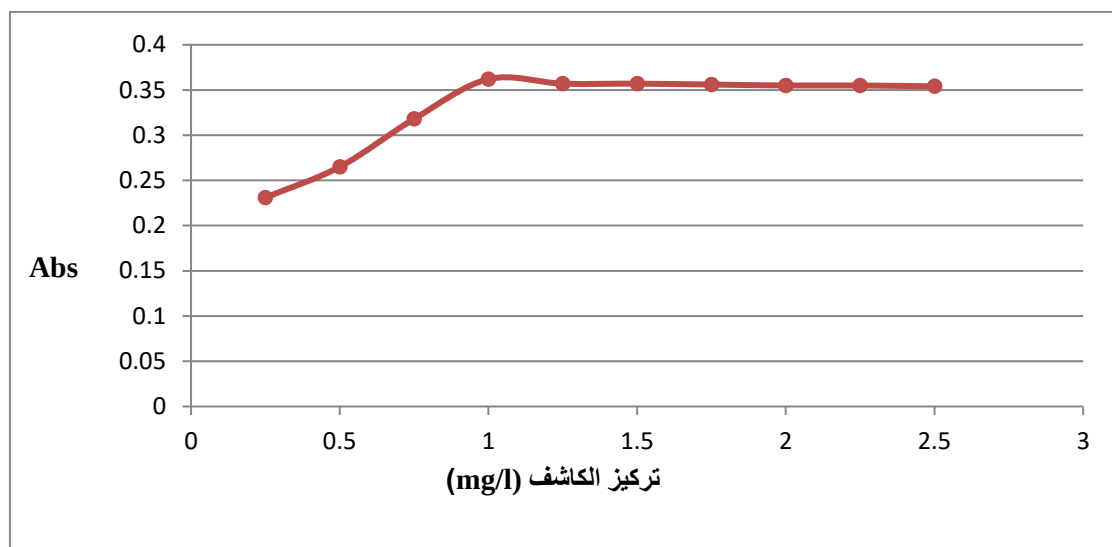
أجريت دراسة تأثير زمن ثبات المعقد المتشكل، حيث أخذت سلسلة دوارق حجمية بسعة 100 ml يحوي كل منها على حجم ثابت من سيلينيت الصوديوم مقداره 3 ml بتركيز 300 mg/l، وأضيف 2 ml من محلول هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد، وأضيف 5.75 ml من حمض كلور الماء المركز، وأضيف 3 ml من محلول بارا نيترو الأنيلين. سخن المزيج السابق لمدة 80 دقيقة عند الدرجة 50°C ، أضيف بعد ذلك 4 ml من الكاشف NEDA وسخن المزيج لمدة 15 دقيقة عند الدرجة 50°C ، ثم مدد المزيج حيث أضيف 7.25 ml ماء مقطر. قيس امتصاصية المعقد المتشكل عن $\lambda_{max}=540\text{ nm}$ على فترات زمنية مختلفة. رسمت العلاقة بين تغيرات امتصاصية المعقد المتشكل بدلالة تغير الزمن، لحظ من الشكل (6) أنَّ زمن ثبات المعقد المتشكل هو 30 ساعة حيث تكون الامتصاصية أعلى ما يمكن وبعد هذا الزمن تتناقص الامتصاصية بسبب تفكك المعقد المتشكل.



الشكل (6): ثبات امتصاصية المعقد المتشكل بين سيلينيت الصوديوم والكاشف NEDA مع الزمن

4-3- دراسة التركيز الأنسب للكاشف:

أجريت دراسة تأثير التركيز الأنسب للكاشف المضاف في امتصاصية المعقد حيث أخذت سلسلة دوارق حجمية بسعة 100 ml يحوي كل منها على حجم ثابت من سيلينيت الصوديوم مقداره 3 ml بتركيز 300 mg/l، وأضيف 2 ml من محلول هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد، وأضيف 5.75 ml من حمض كلور الماء المركز، وأضيف 3 ml من محلول بارا نيترو الأنيلين. سخن المزيج السابق لمدة 80 دقيقة عند الدرجة 50°C، أضيف بعد ذلك 4 ml من الكاشف NEDA بتركيزات مختلفة تراوحت بين (0.25 – 2.5)% وسخن المزيج لمدة 15 دقيقة عند الدرجة 50 °C، ثم مدد المزيج حيث أضيف 7.25 ml ماء مقطر. قيست امتصاصية المعقد المتشكل عن $\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$. حددت بعدها امتصاصية المحاليل عند طول موجة الامتصاص الأعظمية $\lambda = 540 \text{ nm}$ ، ثم رسمت العلاقة بين تغيرات امتصاصية المعقد المتشكل بدلالة تغير تركيز الكاشف المضاف. لاحظ من الشكل (7) أنَّ التركيز 1% من الكاشف المضاف هو التركيز الأمثل لأعلى قيمة امتصاص.

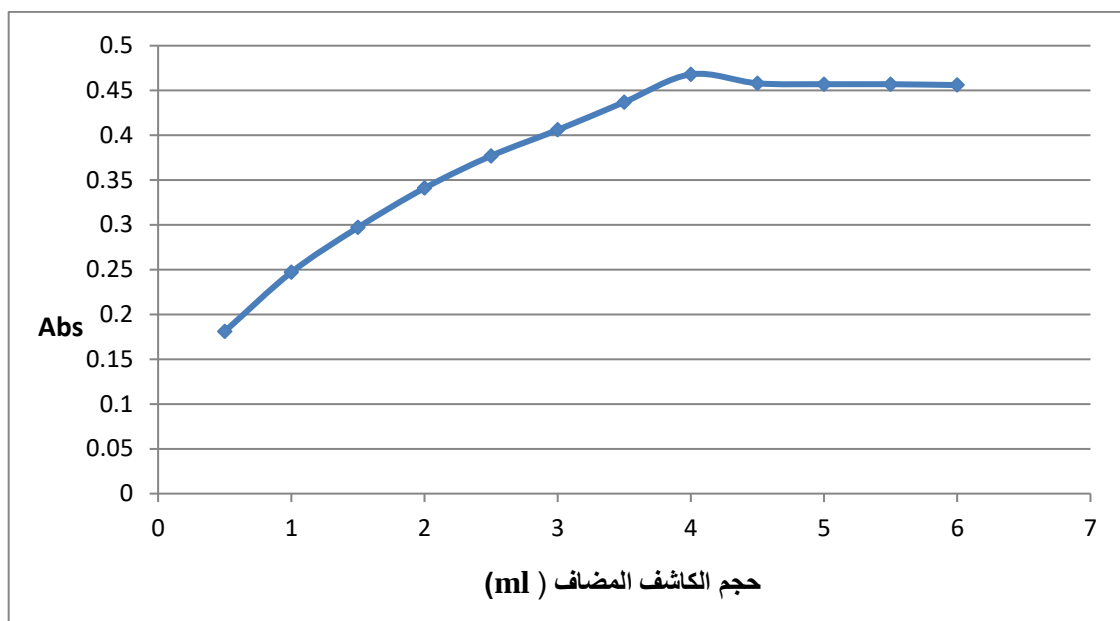


الشكل (7): تأثير تركيز الكاشف المضاف على امتصاصية المعقد المتشكل

يلاحظ من الشكل (7) أن التركيز 1% من الكاشف المضاف هو التركيز الأمثل لأعلى قيمة امتصاص. السبب في ذلك يعود إلى أنه بعد إضافة أي تركيز للكاشف فوق القيمة المذكورة يؤدي إلى عدم ثبات المعقد وبالتالي انخفاض أو تناقص في قيمة امتصاصية هذا المعقد وبالتالي التركيز 1% يكون عنده المعقد ثابتاً ويعطي أعلى قيمة للامتصاصية.

-5-3- دراسة تأثير حجم الكاشف الأنسب:

درس تأثير حجم الكاشف المضاف في امتصاصية المعقد حيث أخذت سلسلة دوارق حجمية بسعة 100 ml يحوي كل منها على حجم ثابت من سيلينيوم الصوديوم مقداره 3 ml بتركيز 300 mg/l، وأضيف 2 ml من محلول هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد، وأضيف 5.75 ml من حمض كلور الماء المركز، وأضيف 3 ml من محلول بارا نيترو الأنيلين . سخن المزيج السابق لمدة 80 دقيقة عند الدرجة 50 °C، أضيف بعد ذلك أحجام متغيرة من الكاشف 1% NEDA تراوحت بين (0.5 - 6) ml وسخن المزيج لمدة 15 دقيقة عند الدرجة 50 °C، ثم مدد المزيج حيث أضيف 7.25 ml ماء مقطر. قيست امتصاصية المعقد المتشكل عن $\lambda_{max}=540\text{ nm}$. سجلت بعدها امتصاصية المحاليل عند طول موجة الامتصاص الأعظمية $\lambda_{max}=540\text{ nm}$ ، ثم درست العلاقة بيانياً بين تغيرات امتصاصية المعقد المتشكل بدلالة تغير حجم الكاشف المضاف.



الشكل (8): تأثير حجم الكاشف NEDA المضاف على امتصاصية المعقد المتشكل

يلاحظ من الشكل (8) أن حجم 4 ml من الكاشف المضاف هو الحجم الأمثل لأعلى قيمة امتصاص .

3-6- دراسة تأثير درجة الحموضة:

درس تأثير بعض المحاليل الموقية (الوقاء البريتوني، وقاء السيترات، وقاء البورات، الوقاء النشادري) في تشكيل المعقد. لذلك حضرت سلسلة من المحاليل الموقية وأضيفت إلى المحاليل المشكلة للمعقد بحجوم مختلفة وبالمقارنة بين امتصاصية المعقد المتشكل عند إضافة المحاليل الموقية وعند عدم إضافتها لحظ أن امتصاصية المعقد المتشكل لم تتأثر عند إضافة أي محلول موقية من المحاليل الموقية المذكورة.

يوضح الجدول (3) أهم الشروط المثلى لتشكيل المعقد بين السيلينيوم وكاشف NEDA

جدول (3) الشروط المثلى لتشكيل معقد سيلينيوم الصوديوم والكاشف NEDA

تركيز الكاشف المضاف	1%
حجم محلول الكاشف المضاف	4 ml
زمن تشكل المعقد	240 min
زمن ثبات المعقد	30 h
درجة حرارة تشكل المعقد	درجة الحرارة 50 °C

3-7- تحضير المحافظ الدقيقة للسيلينيوم:

3-7-1- تحضير المحافظ الدقيقة

أخذ عدة بياشر ووضع في كل منها تراكيز مختلفة من الألبينات (4 – 3 – 2 – 1) % وأضيف لها محلول السيلينيوم ذو التركيز 300 mg/l، وتم التحريك حتى انحلال كامل الألبينات بوساطة محرك مغناطيسي أضيفت إلى بياشر أخرى تحوي 40 ml محلول كلوريد الكالسيوم (1%) تمت الإضافة بوساطة سرنج. لحظ عند النقاء قطرة الألبينات

الساقطة من السرنج على سطح محلول كلوريد الكالسيوم تشكل كرة أو محفظة صغيرة الحجم. رشحت المحاليل السابقة للحصول على محافظ السيلينيوم.

3-7-2- دراسة فعالية التمحفظ

أخذت المحافظ ووضعت في بياض وأضيف لكل بيشر 10 ml منظم الفوسفات وتركت لمدة 24 ساعة، وضعت بعد ذلك للتحريك بواسطة محرك مغناطيسي حتى انحلال كامل محافظ السيلينيوم. أخذ 3 من محاليل المحافظ وأضيف 2 ml من محلول هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد، وأضيف 5.75 ml من حمض كلور الماء المركز، وأضيف 3 ml من محلول بارا نيترو الأنيلين. سخن المزيج السابق لمدة 80 دقيقة عند الدرجة 50 °C، أضيف بعد ذلك 4 ml من الكاشف NEDA (1%) وسخن المزيج لمدة 15 دقيقة عند الدرجة 50 °C، ثم مدد المزيج حيث أضيف 7.25 ml ماء مقطر. قيس امتصاصية المعقد المتشكل عن $\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$ وكانت النتائج وفق الجدول (4)

الجدول (4): امتصاصية المعقد المتشكل عند اختلاف تركيز الألبينات وتركيز ثابت من كلوريد الكالسيوم

الامتصاصية (Abs)	تركيز الألبينات (%)
0.060	1
0.118	2
0.164	3
0.089	4

3-7-3- حساب نسبة تمحفظ السيلينيوم داخل المحافظ المحضرة:

إن محلول السيلينيوم داخل المحافظ المحضرة معلوم التركيز وهو 300 mg/l وامتصاصيته معلومة 0.455 وبالتالي

$$\text{نسبة التحفظ} = \frac{\text{امتصاصية معقد المحافظ}}{\text{الامتصاصية المعلومة}} \times 100$$

وبالتالي تم الحصول على نسبة تمحفظ وقدرها 36% وذلك عند أعلى قيمة للامتصاصية 0.164 وذلك عند التركيز 3% من الألبينات.

3-7-4- دراسة تأثير تغير تراكيز كلوريد الكالسيوم على فعالية التمحفظ

ثبت تركيز الألبينات المستخدم في تحضير المحافظ الدقيقة للسيلينيوم 3% حيث وضع تركيز ثابت من الجينات الصوديوم في عدة بياض وأضيف لها محلول السيلينيوم معلوم التركيز 300 mg/l وتم التحريك حتى انحلال كامل الألبينات. أخذت عدة بياض ووضع في كل منها تراكيز مختلفة من كلوريد الكالسيوم (1 – 2 – 3 – 4) % وأخذ منها 40 ml وضعت في بياض أخرى، أضيف لهذه المحاليل المختلفة التركيز بواسطة سرنج المحاليل المسحوبة من الألبينات بإضافة قطرة قطرة على محلول كلوريد الكالسيوم. كررت العملية على جميع محاليل كلوريد الكالسيوم المختلفة التركيز. لاحظ عند النقاء قطرة الألبينات الساقطة من السرنج على سطح محلول كلوريد الكالسيوم تشكل كرة أو محفظة صغيرة الحجم. رشحت المحاليل السابقة للحصول على محافظ السيلينيوم، ثم أخذت المحافظ ووضعت في بياض وأضيف لكل بيشر 10 ml وتركت لمدة 24 ساعة. وضعت بعد ذلك للتحريك بواسطة محرك مغناطيسي حتى انحلال كامل محافظ السيلينيوم. أخذ 3 من محاليل المحافظ وأضيف 2 ml من محلول هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد،

وأضيف 5.75 ml من حمض كلور الماء المركز، وأضيف 3 ml من محلول بارا نيترو الأنيلين. سخن المزيج السابق لمدة 80 دقيقة عند الدرجة 50 °C، أضيف بعد ذلك 4 ml من الكاشف NEDA (1%) وسخن المزيج لمدة 15 دقيقة عند الدرجة 50 °C، ثم مدد المزيج حيث أضيف 7.25 ml ماء مقطر.

قيست امتصاصية المعقد المتشكل عن $\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$ وكانت النتائج وفق الجدول (5)

الجدول (5): امتصاصية المعقد المتشكل عند اختلاف تركيز كلوريد الكالسيوم وتركيز ثابت من الألبينات

تركيز كلوريد الكالسيوم (%)	الامتصاصية (Abs)
1	0.180
2	0.233
3	0.182
4	لم تتفكك

ارتفعت نسبة التمحفظ فبلغت 51.2% وذلك عند أعلى امتصاصية 0.233 عند التركيز 2% لكلوريد الكالسيوم. نستنتج أن المحافظ الدقيقة للسيلينيوم أفضل ما يمكن عند تركيز 3% من الألبينات والتركيز 2% من كلوريد الكالسيوم

الدراسة الإحصائية:

الجدول (6): النتائج الإحصائية التحليلية لتقدير صحة ودقة الطريقة الطيفية المقترحة لتحديد السيلينيوم $\lambda = 540 \text{ nm}$, $n=3$, $\delta = 0.95$

التركيز (mg/l)	الانحراف المعياري	الانحراف المعياري النسبي المئوي RSD %	المردود R %	الانحراف المعياري التحليلي ASE	مجال الثقة CL	التركيز	
						المأخوذ	المحدد
50	0.773	0.786	98.306	0.456	48.9 ± 1.1	48.9	50
100	1.413	1.422	99.353	0.999	100.93 ± 0.93	100.93	100
150	1.287	1.276	100.886	0.910	153.6 ± 3.6	153.6	150
200	1.371	1.368	100.216	0.969	205.6 ± 5.6	205.6	200
250	0.664	0.667	99.653	0.469	255.6 ± 5.6	255.6	250
300	1.172	1.725	99.7	0.828	300.93 ± 0.93	300.93	300

تدل النتائج الموضحة في الجدول (6) أن الطريقة المقترحة تمتاز بدقة وصحة جيدتين، حيث تحققت ميزة الصحة من خلال المردود النسبي المئوي (R% 99.68) أما دقة الطريقة تميزت بالقيمة المنخفضة للانحراف المعياري (SD ≤ 1.172) وبالتالي الانحراف المعياري النسبي المئوي (RSD ≤ 1.725)، كما حسب كل من الخطأ المعياري التحليلي ASE والذي تراوحت قيمه بين (0.456 و 0.99)، وحد الثقة CL عند مستوى ثقة 95%.

الاستنتاجات والتوصيات:

1- يشكل السيلينيوم معقداً أحمر اللون مع الكاشف NEDA في وسط مائي ثابت لمدة 30 ساعة عند الدرجة 50 °C وتركيز الكاشف المضاف 1%، وحجم الكاشف المضاف (4 ml) حيث يمتص عند طول الموجة $\lambda_{max} = 540 \text{ nm}$

- 2- حضرت المحافظ الدقيقة للسيلينيوم بواسطة الجينات الصوديوم 3% وكلوريد الكالسيوم 2%. حددت الشروط المثلى لفعالية التمحفظ الأمثل من خلال حساب نسبة تمحفظ السيلينيوم داخل المحافظ المحضرة.
- 3- اختبرت الطريقة المقترحة في هذا البحث على عينات تجريبية ذات تراكيز معلومة من السيلينيوم وتبين أن صحة الطريقة محققة من خلال المردود النسبي المئوي ($R=99.68\%$), أما دقة الطريقة فتميزت بالقيمة المنخفضة للانحراف المعياري ($SD \leq 1.172$) وبالتالي تراوحت قيمة الانحراف المعياري النسبي المئوي بين $RSD \leq (1.725)$. تؤكد هذه النتائج إمكانية تطبيق الطريقة المقترحة تحليلياً.

References:

1. Reilly, C. *Selenium in Food and Health*; Springer Science Media: New York, NY, USA, 2006.
2. Patai, S.; Rappoport, Z. *The Chemistry of Organoselenium and Tellurium Compounds*; Wiley: New York, NY, USA, 1986; Volume 1.
3. Tinggi, U. Essentiality and toxicity of selenium and its status in australia: A review. *Toxicol. Lett.* **2003**, *137*, 103–110.
4. Simonoff, M.; Simonoff, G. *Le sélénium et la vie*; Masson: Paris, France, 1991; p. 242.
5. Burk, R.F. *Selenium in Biology and Human Health*; Springer-Verlag New York Inc.: New York, NY, USA, 1994; p. 221.
6. Bonnard, N.; Brondeau, M.T.; Jargot, D.; Pillière, F.; Schneider, O.; Serre, P. Fiche toxicologique. Sélénium et composés. Available online: <http://www.inrs.fr/default/dms/inrs/FicheToxicologique/TI-FT.../ft150.pdf> (accessed on 12 October 2011).
7. George, M. W. Selenium and tellurium. Available online: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/selenium/selenmyb04.pdf> (accessed on 15 March 2012).
8. Navarro-Alarcon, M.; Cabrera-Vique, C. Selenium in food and the human body: A review. *Sci. Total Environ.* **2008**, *400*, 115–141.
9. Whanger, P.D. Selenium and its relationship to cancer: An update. *Br. J. Nutr.* **2004**, *91*, 11–28.
10. Suttle, N.F. *Mineral Nutrition of Livestock*, 4th ed.; MPG Books Group: London, UK, 2010; p. 565.
11. Cabaraux, J.F.; Dotreppe, O.; Hornick, J.L.; Istasse, L.; Dufrasne, I. Les oligo-éléments dans l'alimentation des ruminants: État des lieux, formes et efficacité des apports avec une attention particulière pour le sélénium, 2007. *CRA-W-Fourrages Actualités*, 12ème journée, 2007; pp. 28–36.
12. Mistry, H.D.; Pipkin, F.B.; Redman, C.W.; Poston, L. Selenium in reproductive health. *Am. J. Obstet. Gynecol.* **2012**, *206*, 21–30.
13. Schrauzer, G.N. Selenomethionine: A review of its nutritional significance, metabolism and toxicity. *J. Nutr.* **2000**, *130*, 1653–1656.
14. Planté, P. Quelques oligo-éléments. Available online: <http://world-medical-clinic.com/france/articles/plante/oe.htm> (accessed on 28 April 2004).
15. Navarro-Alarcon M, Lopez-Martinez MC (2000) Essentiality of selenium in the human body: relationship with different diseases. *Sci Total Environ* 249:347–371
16. Schrauzer GN (2000) Anticarcinogenic effects of selenium. *Cell Mol Life Sci* 57:1864–1873.

17. Moghadaszadeh B, Beggs AH (2006) Selenoproteins and their impact on human health through diverse physiological pathways. *Physiology (Bethesda)* 21:307–315
18. Navarro-Alarcon M, Cabrera-Vique C (2008) Selenium in food and the human body: a review. *Sci Total Environ* 400:115–141
19. Navas-Acien A, Bleys J, Guallar E (2008) Selenium intake and cardiovascular risk: what is new? *Curr Opin Lipidol* 19:43–49
20. Rayman MP (2008) Food-chain selenium and human health: emphasis on intake. *Br J Nutr* 100:254–268
21. Rayman MP, Infante HG (2008) Food-chain selenium and human health: spotlight on speciation. *Br J Nutr* 100:238–253
22. Finley JW, Grusak MA, Keck AS, Gregoire BR (2004) Bioavailability of selenium from meat and broccoli as determined by retention and distribution of ⁷⁵Se. *Biol Trace Elem Res* 99:191–209
23. Hartikainen H (2005) Biogeochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health. *J Trace Elem Med Biol* 18:309–318
24. Arnaud J, Bertrais S, Rousel AM et al (2006) Serum selenium determinants in French adults: the SU.VI.MAX study. *Br J Nutr* 95:313–320
25. Borawska MH, Witkowska AM, Hukalowicz K, Markiewicz R (2004) Influence of dietary habits on serum selenium concentration. *Ann Nutr Metab* 48:134–140.