

تطوير خلية أمبيرومترية باختيار الشروط المثلى لمعايرة أيونات (SO_4^{-2} ,) Br^- , Cl^- في الأوساط المائية واللامائية

الدكتورة هاجر نصر ناصر*

سميرة مصطفى خياط ماردنلي**

(تاريخ الإيداع 2022 /8/16 – تاريخ النشر 2022 /12/7)

□ ملخص □

تضمن هذا البحث تركيب جهاز للمعايرة الأمبيرومترية من خلال ربط جهاز الآفو (جهاز يقيس شدة التيار، الكمون والمقاومة) مع خلية المعايرة الأمبيرومترية المكوّنة من ثلاث الكترودات (عامل، مساعد ومقارن) لتطبيقها في تحديد أيونات الكلوريد، البروميد، والكبريتات. حُدّدت الشروط التقنية المثلى (نوع الالكترودات، التيار الكهربائي، قيمة الكمون) حيث اعتمدت البلاتين كالكترود عامل ومساعد و $Ag/AgCl$ كالكترود مقارن، بالإضافة إلى الشروط التحليلية دُرست الشروط المثلى (pH، الكتروليت، حرارة)، فكانت درجة الحرارة $25^{\circ}C$ ، في الوسط المائي بدون إضافة الكتروليت بدرجة $pH=6-7$ لجميع الأيونات أما في الوسط اللامائي استُخدم حمض الأزوت $M(0.8)$ كالكتروليت وكانت $pH=6-7$ للكبريتات، $pH=2-7$ للكلوريد والبروميد. أظهرت النتائج أن الطريقة فعالة الكتروكيميائياً إذ أن الانحراف المعياري ($10^{-5}-10^{-4}$)، والانحراف المعياري النسبي % (1-8)، والاسترجاعية % (91-99)، وحد كشف $M(10^{-6})$ في الوسط المائي و $M(10^{-7})$ في الوسط اللامائي، وذلك من أجل المحاليل العيارية لهذه الأيونات. **الكلمات المفتاحية:** جهاز المعايرة الأمبيرومترية، الكترود البلاتين، الكلوريد، الكبريتات، البروميد.

*أستاذ دكتور - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. hajar.n.nasser@gmail.com

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

samirakhayat48@gmail.com

Development of an amperometric cell by selection of optimal conditions for titration of chloride (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-}) in aqueous and anhydrous media

Dr. Hajar Nasr Naser*
Samira Mustafa Khayat Mardenli**

(Received 16/8/2022, Accepted 7/12/2022)

□ABSTRACT □

This research included the installation of an amperometric calibration device by connecting the Avo (a device that measures current, potential and resistance) with the amperometric calibration cell consisting of three electrodes (working, auxiliary and comparative) to be applied in determining chloride, bromide, and sulfate ions.

The optimum technical conditions were determined (electrode type, electric current, potential value) where platinum was adopted as the working and auxiliary electrode and Ag/AgCl as the comparative electrode, and the optimum analytical conditions were determined (pH, electrolyte, heat), and the temperature was 25°C , In aqueous medium without adding electrolytes $\text{pH} = 6-7$ for all ions, but in the anhydrous medium, nitrogenous acid (0.8)M was used as electrolyte, $\text{pH}=6-7$ for sulfates, $\text{pH}=2-7$ for chloride and bromide.

The results showed that the method is electrochemically effective as the standard deviation (10^{-5} - 10^{-4}), the relative standard deviation (1-8)%, the return (91-99)%, and the detection limit (10^{-6})M in aqueous medium and (10^{-7})M in anhydrous medium, for the solutions the standard for these ions.

Keywords: amperometric calibration device, platinum electrode, chloride, sulfate, bromide.

*Prof., Dep. of Chemistry - Faculty of Sciences - Tishreen University- Lattakia- Syria.

**Postgraduate Student, Dep. of Chemistry – Faculty of Sciences – Tishreen University Lattakia-Syria.

مقدمة:

يُعد التحليل الآلي من التقانات التحليلية الهامة إذ يُستخدم في مجالات عدة منها: الصناعية، النفطية، الدوائية، الغذائية والبيئية، ومن أهم فروعها هو التحليل الكهربائي لما له من دور كبير ومكانة هامة في شتى المجالات العلمية والتطبيقية (رمضان، 2000)، وإن استخدام طرائق التحليل الكهربائي غير المكلفة بديلاً مناسباً عن الطرائق التحليلية الأخرى، ومن أهمها: طريقة التحليل والمعايرة بقياس pH المحلول، طريقة التحليل بمعايير الناقلية الكهربائية، طريقة التحليل بالمعايير الأمبيرومترية، طريقة التحليل والمعايرة الكمونية، طريقة التحليل الفولط أمبيرومترية، طريقة التحليل الكولومترية، وطريقة المساري المنقوية للأيونات (ناصر وشومان، ٢٠١٤).

ولعل طريقة المعايرة الأمبيرومترية من الطرائق التحليلية والبيئية الواسعة التطبيق والتي تعتمد على قياس شدة التيار الكهربائي بدلالة الحجم المضاف من الكاشف (DEAN, 1995)، وتعتمد على توافر مادة متفاعلة ومادة معايرة تتم إضافتها إلى الخلية (RILEY and TOMLINSON, 1935)، ويُشترط فيها وجود مادة فعالة على الأقل أي إما المادة المراد تحديدها أو المادة الكاشفة أو الناتج بعد المعايرة حيث يطبق كمن على الالكتروود يوافق تيار النفوذ الإشعاعي (ناصر وشومان، ٢٠١٤).

تنقسم المعايرة الأمبيرومترية إلى (رمضان، ٢٠٠٠):

١. المعايرة الأمبيرومترية العادية: يُضاف كاشف مناسب عبر السحاحة إما بطريقة يدوية أو آلية وترسم فيها منحنيات المعايرة بين التيار والحجم $I=f(V)$.

٢. المعايرة الأمبيرومترية الكولونومترية: يستخدم التوليد الالكتروكيميائي للمادة الكاشفة وتكون منحنيات المعايرة بين التيار والزمن $I=f(t)$ ، إذ يتم من خلال الزمن تحديد كمية الكهرباء لأن شدة تيار التوليد ثابت.

تحسنت دقة هذه الطريقة وحساسيتها بعد أن تم توليد المواد الكاشفة الكتروكيميائياً اعتماداً على جهاز المعايرة (رمضان، ٢٠٠٠)، وتوفر هذه الطريقة القدرة على التمييز بشكل انتقائي بين أنواع الأيونات الفعالة الكتروكيميائياً في المحلول عن طريق اختيار الشروط المثلى الممثلة ب: اختيار الالكتروود المناسب (الكترود عامل، مقارن ومساعد)، تحديد القيمة المثلى لكمون الالكتروود، تحديد قيمة pH الوسط المناسبة للتفاعل، اختيار نوع الالكترووليت وتركيزه، اختيار وسط المعايرة (مائي، لا مائي أو مختلط)، بالإضافة إلى ضبط درجة الحرارة المناسبة (AMINE, 2005; ناصر و شومان، ٢٠١٤).

تطبق المعايرة الأمبيرومترية لتحديد تركيز الأيونات الموجبة والسالبة في مجالات عدة، وتمتاز بسرعتها وبساطتها فمن أجل إنشاء منحنى المعايرة من قياسات التيار بعد إضافة عدة دفعات من الكاشف للوصول إلى نقطة نهاية المعايرة يتطلب زمناً قليلاً جداً مقارنةً بالطرائق الأخرى ولا يوجد ضرورة لطرده الأكسجين المنحل إلا في حالة استخدام الالكتروود الزئبقي القطر ولكن استخدامه نادراً جداً (ناصر و شومان، ٢٠١٤)، ونظراً لأهمية المعايرة الأمبيرومترية وعدم توافرها في الجامعة تم السعي لتركيبة جهاز المعايرة بأقل تكلفة ممكنة، والذي يتألف من: (RAHIMI, 2009)

١. **مقياس الأمبير:** هو مقياس مصمم لقياس شدة التيار الكهربائي بشكل يمكن قراءته إما أرقام عددية أو رسم بياني، ويتمتع بمقاومة منخفضة ويكون إما تياراً مستمراً DC أو تياراً متناوباً AC وعادةً ما يتم توصيله على التسلسل لأن التيار هو نفسه في جميع أجزاء الدارة (BENTLEY, 2005).
٢. **مقياس الكمون:** هو مقياس مصمم لقياس فرق الجهد المطبق بين نقطتين، يقيس مقدار تدفق التيار الكهربائي بين نصفي تفاعل (أكسدة_إرجاع) وعادةً يوصل على التفرع (BENTLEY, 2005)، ويعد أداة رئيسية في الكيمياء الكهربائية ويلعب دوراً هاماً في التجارب الالكتروكيميائية (VANYSEK *et al.*, 2014).
٣. **منبع التيار الكهربائي:** هو منبع يعمل على توفير طاقة كهربائية قد يكون منبع معزول مستقل كالبطاريات، أو منبع داخلي مرتبط بالشبكة يقدم طاقة كهربائية على شكل تيار مستمر أو متناوب (BENTLEY, 2005).
٤. **أسلاك التوصيل:** عادةً ما تكون الأسلاك مصنوعة من النحاس لأن قدرته على نقل التيار الكهربائي عالية (BENTLEY, 2005).
٥. **خلية المعايرة:** تتألف خلية المعايرة من: SHERWOOD, 1979; NORDIN *et al.*, (2016).

- ٥-١- **الالكترود العامل (WE) Working Electrode:** هو الكترود معدني أو غشائي تجري على سطحه أو عبر السطح التفاعلات الالكتروكيميائية قد يكون بلاتين أو غرافيت وغيرها...، ويستخدم لتحديد كمية المادة أو نوعها أو كليهما معاً (ناصر وشوبك، ٢٠١١؛ ناصر وشومان، ٢٠١٤).
 - ٥-٢- **الالكترود المقارن (RE) Reference Electrode:** هو ناقل عكوس ترموديناميكياً ذو كمون ثابت يرتبط مع الالكترود العامل في الخلايا الالكتروكيميائية لقياس كمون الالكترود العامل بالنسبة له، أشهر الالكترودات المقارنة: الكترود فضة_كلوريد الفضة، الكترود الهيدروجين، الكترود الكالوميل (ناصر وشوبك، ٢٠١١؛ ناصر وشومان، ٢٠١٤).
 - ٥-٣- **الالكترود المساعد (CE) Counter Electrode:** هو الكترود يستخدم لإمرار التيار الكهربائي دون أن يساهم في التفاعل وعادةً ما يكون مصنوعاً من البلاتين (ناصر وشوبك، ٢٠١١؛ ناصر وشومان، ٢٠١٤).
 - ٥-٤- **المحلول المعايير:** هو المحلول الذي يحتوي الأيونات المراد الكشف عنها، ويجب أن يكون المحلول الكتروليتي يساعد على مرور التيار الكهربائي، ويعتمد كمون الخلية والتيار على التركيب الكيميائي لهذا المحلول وعلى التفاعلات الكيميائية التي تحدث فيه (ناصر وشومان، ٢٠١٤).
- يُطبق التيار الكهربائي بين الالكترود العامل والالكترود المساعد (AVDIKO *et al.*, 2005).

أهمية البحث وأهدافه:

١. **هدف البحث:** يهدف البحث إلى تركيب خلية جديدة للمعايرات الأمبيرومترية وإيجاد الشروط المثلى لاستخدامها في المجالات التحليلية.
٢. **أهمية البحث:** تكمن أهمية البحث في كونه إضافة تطبيقية وعلمية جديدة لرفد وتطوير تقانة تصنيع جهاز تحليلي قليل التكلفة لتحديد تركيز بعض الأيونات في مجالات عديدة منها (الطبية - العلمية -

البيئية... الخ) وإلى معرفة مكونات كل المنظومات وتحديد القياسات الكمية، وتطوير المنتجات بالربط بين تركيبها وخواصها، وضبط جودة المنتجات ومتابعة وضبط الملوثات.

طرائق البحث ومواده:

١. الأجهزة المستخدمة في تركيب جهاز المعايرة الأمبيرومترية:

مقياس الأمبير، مقياس الكمون، منبع للتيار، أسلاك توصيل، سحاحة، حامل سحاحة، محرك مغناطيسي، خلية زجاجية، الكترودان بلاتين، الكترود Ag/AgCl.

٢. أدوات وأجهزة مخبرية زجاجية مختلفة:

الأدوات: دوارق، بياشر، ماصات، اسطوانات مدرجة.

الأجهزة: جهاز pH (PB-11)، ميزان تحليلي ميكانيكي (حساسيته 0.1mg).

٣. المواد الكيميائية والكواشف: استخدم في هذا البحث الماء ثنائي التقطير، نترات الفضة (Pour-solid)، كبريتات الأمونيوم % (99)، كلوريد الباريوم (Pour-solid)، كلوريد الصوديوم (Pour-solid)، بروميد البوتاسيوم، حمض الأزوت % (99)، الكحول الإيثيلي % (99).

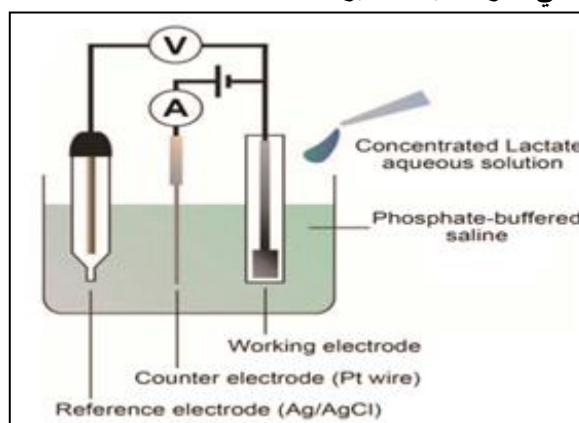
مكان إجراء البحث: جامعة تشرين _ كلية العلوم _ مخبر التحليل الكهربائي.

النتائج والمناقشة:

١. تركيب جهاز المعايرة الأمبيرومترية:

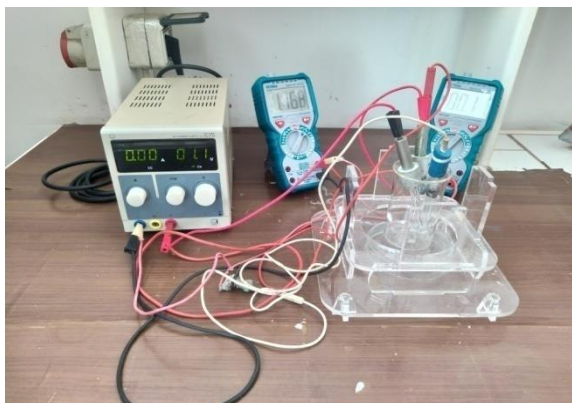
_ طريقة توصيل الجهاز: تم بدايةً ربط مقياسي الفولط والأمبير بمنبع التيار الكهربائي ومن ثم ربط الالكترود العامل على التسلسل بين مقياس الأمبير ومقياس الفولط أما على التفرع تم ربط الالكترود المقارن بين المنبع الكهربائي ومقياس الفولط، والالكترود المساعد تم ربطه مباشرةً بمنبع التيار الكهربائي، وُصل مقياس الكمون بين الالكترود العامل والالكترود المقارن ومقياس التيار الكهربائي تم وصله بين الالكترود العامل والالكترود المساعد.

يوضح المخطط الآتي أجزاء خلية المعايرة:



الشكل (١) مخطط توصيل دارة المعايرة الأمبيرومترية (DEWI et al., 2016)

يوضح الشكل الآتي كيفية توصيل جهاز المعايرة الأمبيرومترية:



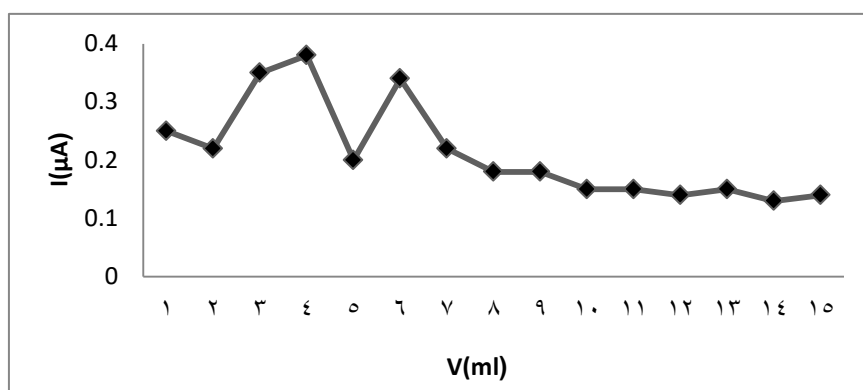
الشكل (٢) جهاز المعايرة الأمبيرومترية

_ آلية العمل ضمن الخلية: يطبق أولاً على الالكترود العامل كمون ثابت يوافق تيار النفوذ الإشعاعي فتنتشر الأيونات نحوه وعند إضافة حجم محدد من الكاشف إلى المحلول المعايّر حيث توجد المادة الفعالة الكتروكيميائياً يحدث تفاعل ترسيب (ارجاع) يؤدي إلى تناقص تركيز المادة الفعالة وتقاس عندها كمية الكهرباء الناتجة، وعند كل إضافة من الكاشف يحدث تغير في قيمة التيار الكهربائي فنحصل على منحنى معايرة يُحدد منه الحجم المكافئ ومنه يُحسب التركيز لهذه المادة (رمضان، ٢٠٠٠؛ ناصر وشومان، ٢٠١٤).

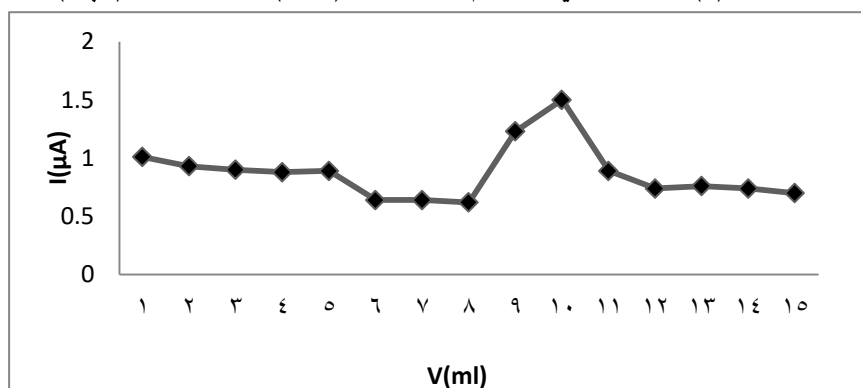
٢. تحديد الشروط التقنية للمعايرة:

٢-١- الالكترودات: تم استخدام ثلاثة أنواع من الالكترودات، الالكترود العامل وهو البلاتين لأنه حامل كيميائياً تتم على سطحه التفاعلات الالكتروكيميائية الحاصلة أثناء المعايرة، وتم اختيار فضة/كلوريد الفضة كالكترود مقارن لأن كموه ثابت لسهولة معرفة كمون الأيونات المراد تحليلها، أما بالنسبة للالكترود المساعد تم بدايةً استخدام الكربون لكن لم يتم الحصول على نتائج جيدة أثناء القياسات وذلك بسبب خاصية الامتزاز لذلك تم استبداله بالبلاتين لأنه حامل كيميائياً وتم الحصول على نتائج جيدة.

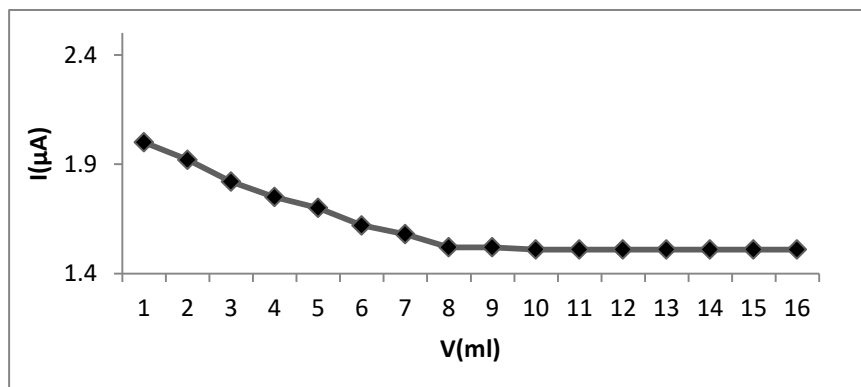
يبين الشكل (٣) أن معايرة أيون الكلوريد بنترات الفضة باستخدام الكترود عامل (بلاتين) والكترود مساعد (كربون) لم تعط قيمة مثلى لتركيز الكلوريد، وكذلك الأمر عند معايرة أيون الكلوريد بنترات الفضة لكن باستخدام الكترود عامل (كربون) والكترود مساعد (بلاتين) الشكل (٤)، في حين كانت قيمة تركيز الكلوريد هي الأمثل عند إجراء المعايرة باستخدام الكترود عامل (بلاتين) والكترود مساعد (بلاتين) الشكل (٥).



الشكل (٣): معايرة الكلوريد باستخدام الكترود عامل (بلاتين) والكترود مساعد (كربون).



الشكل (٤): معايرة الكلوريد باستخدام الكترود عامل (كربون) والكترود مساعد (بلاتين).



الشكل (٥): معايرة الكلوريد باستخدام الكترود عامل (بلاتين) والكترود مساعد (بلاتين).

مما يعني أن استخدام الكترود البلاتين كالكترود عامل ومساعد يعطي نتائج أفضل من استخدام البلاتين مع الكربون، ويُعزى ذلك إلى أن البلاتين حامل كيميائياً أكثر من الكربون، وهذا ما تمت الإشارة إليه في معظم الدراسات المرجعية التي اعتمدت الكترود البلاتين كالكترود عامل ومساعد (MADER and FREDIANI, 1951; HUBER *et al.*, 1971; LAITINEN *et al.*, 1946; KOLTHOFF and PAN, 1940).

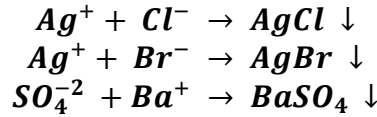
٢-٢-٢ الكمون: تم تطبيق مسح كموني ضمن المجال V (0.5-2) لمعرفة قيمة الكمون

لكل أيون فكانت كالتالي: الكبريتات V 1.2، البروميد V 1.06، والكلوريد V 1.36.

٢-٣- التيار الكهربائي: تمت دراسة شدة التيار الكهربائي لكل أيون بدلالة الحجم المضاف من الكاشف وبينت النتائج أن شدة التيار الكهربائي المستمر تتناسب بشكل مباشر مع تركيز المادة المدروسة بقانون فاراداي (ناصر وشومان، ٢٠١٤):

$$W = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}$$

وإن أبسط تفاعل يمكن أن يحدث على سطح الالكترود العامل يتم وفق المعادلات (DEAN, 1995):



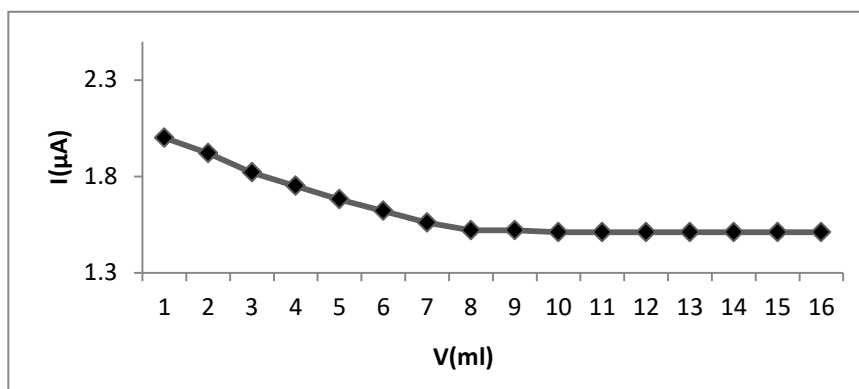
٣. تحديد الشروط التحليلية للمعايرة:

٣-١- دراسة تأثير pH ونوع الالكتروليت في الوسط المائي:

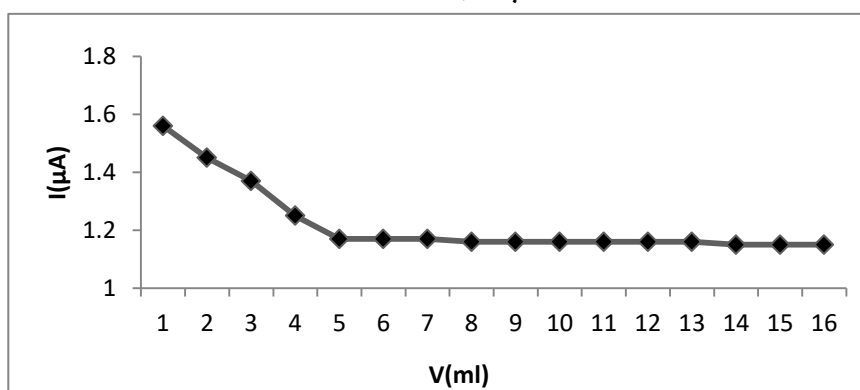
تم تطبيق قيم مختلفة ل pH في الأوساط المائية بما يتناسب مع كل أيون وذلك بعد إجراء سلسلة من التجارب عند قيم pH مختلفة بالإضافة إلى دراسة طبيعة وتركيز الالكتروليت لكل أيون من الأيونات المدروسة، وقد تبين أن بعض الأيونات تحتاج إلى الكتروليت في حين تم الكشف عن أيونات أخرى بدون إضافته.

٣-١-١- معايرة أيوني الكلوريد والبروميد بنترات الفضة:

تم ترسيب أيون الكلوريد على شكل كلوريد الفضة وأيون البروميد على شكل بروميد الفضة في الوسط المائي وبعد إجراء تجارب عدة بينت النتائج أن الوسط المناسب لمعايرة كل من أيوني الكلوريد والبروميد هو الوسط المعتدل وبدون إضافة الكتروليت، نلاحظ من الشكل (٦) والشكل (٧) أنه مع زيادة حجم الكاشف المضاف فإن قيمة التيار الكهربائي تتناقص تدريجياً حتى نقطة انتهاء المعايرة لأن المادة المدروسة فعالة الكتروكيميائياً، وبعد هذه النقطة نلاحظ ثبات في قيمة التيار الكهربائي لأن الناتج غير فعال الكتروكيميائياً.



الشكل (٦): المنحني التكاملي لمعايرة أيون الكلوريد بنترات الفضة في الوسط المعتدل وبدون إضافة الكتروليت.

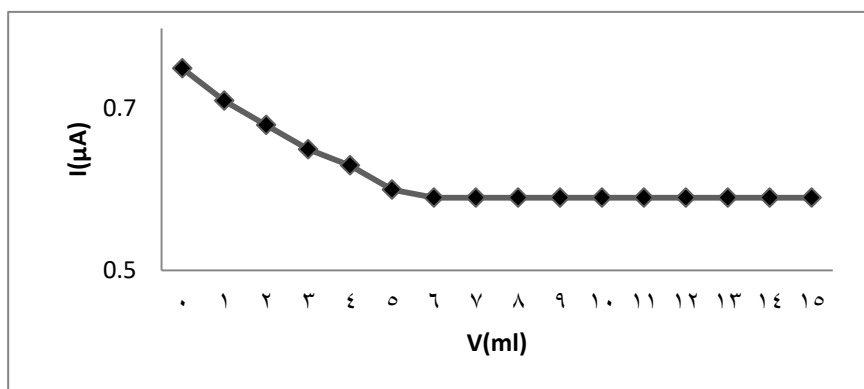


الشكل (٧): المنحني التكاملي لمعايرة أيون البروميد بنترات الفضة في الوسط المعتدل وبدون إضافة الكتروليت.

نستنتج من المنحنيات (6-7) أن الوسط المناسب للكشف عن كل من أيوني الكلوريد والبروميد هو الوسط المعتدل أو الحمضي الضعيف عند $pH = 6-7$ وذلك لمنع تشكل هيدروكسيد الفضة نتيجة حلمهة أيون الفضة في الأوساط القلوية الشديدة والتي تتحول فيما بعد إلى أكسيد الفضة، وهذا ما أكدته دراسة لـ MADER و FREDIANI (1951)، بالإضافة إلى أن فعالية كل من أيوني الكلوريد والبروميد أكبر من فعالية الكاشف مما أدى إلى نقصان قيمة التيار الكهربائي أثناء المعايرة ولكن بعد نقطة نهاية المعايرة تثبت قيمة التيار الكهربائي إلى حد ما وذلك لأن الراسب المتشكل غير فعال كيميائياً.

٣-١-٢- معايرة أيون الكبريتات بـكلوريد الباريوم:

تم ترسيب أيون الكبريتات على شكل كبريتات الباريوم في الوسط المائي وبعد إجراء عدة تجارب بينت النتائج أن الوسط المناسب لمعايرة أيون الكبريتات هو الوسط المعتدل، نلاحظ من الشكل أنه مع زيادة حجم الكاشف المضاف فإن قيمة التيار الكهربائي تتناقص حتى نقطة انتهاء المعايرة، وبعد هذه النقطة نلاحظ ثبات في قيمة التيار الكهربائي.



الشكل (٨): المنحني التكاملي لمعايرة أيون الكبريتات بكلوريد الباريوم في الوسط المعتدل

وبدون إضافة الكتروليت.

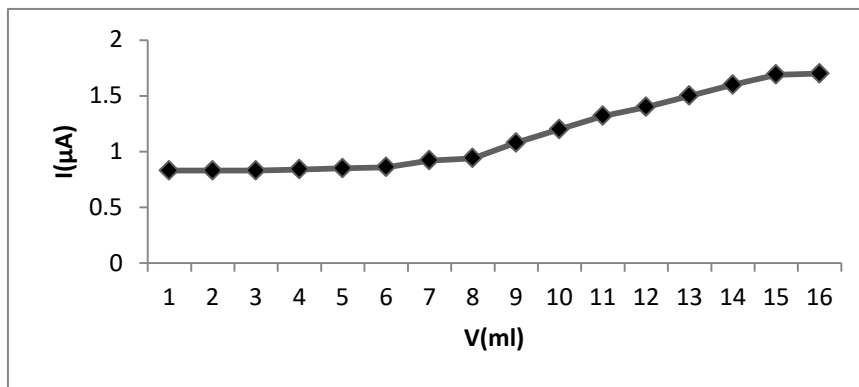
لوحظ من الشكل السابق أنه يتم الكشف عن أيون الكبريتات عند $pH = 6.8$ لأنه في الوسط الحمضي تتحد الكبريتات بأيونات الهيدروجين وتشكل حمض الكبريت الذي يتأين على مرحلتين وبالتالي يكون تأينه غير كامل لذلك يفضل ترسيب الكبريتات في وسط معتدل أو قاعدي، وبالمقارنة مع دراسة KOLTHOFF و PAN (1940) تبين تطابق النتيجة، وبالرجوع إلى الشكل (8) وبسبب فعالية المادة المدروسة العالية مقارنةً مع الكاشف المضاف فإن قيمة التيار الكهربائي تتناقص بزيادة حجم الكاشف ولكن بعد نقطة نهاية المعايرة تثبت قيمة التيار الكهربائي وذلك لأن الناتج (الراسب) غير فعال ككروكيميائياً.

٣-٢- دراسة تأثير pH ونوع الالكتروليت في الوسط اللامائي:

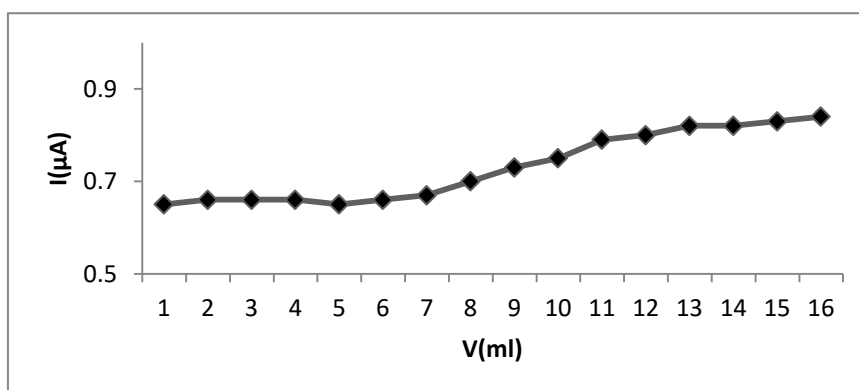
تمت دراسة طبيعة وتركيز الالكتروليت لكل أيون من الأيونات المدروسة، إضافةً إلى دراسة تغييرات pH وذلك بإضافة نسب مختلفة من الكحول الإيثيلي.

٣-٢-١- معايرة أيون الكلوريد ببنترات الفضة:

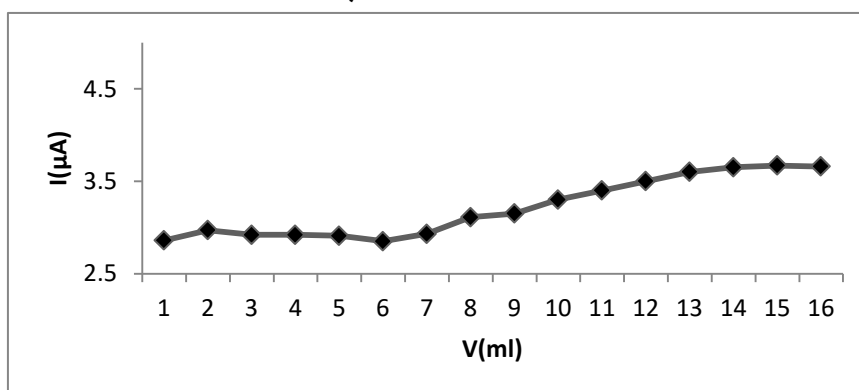
تم ترسيب أيون الكلوريد على شكل كلوريد الفضة في الوسط اللامائي وذلك بإضافة الكحول الإيثيلي كوسط لا مائي (ماء:كحول) بنسب مختلفة وعند قيم pH مختلفة وبالتجربة تبين أن الكلوريد يترسب في الوسط اللامائي بنسب (75:25) وبدون إضافة الكتروليت الشكل (٩)، نلاحظ من الشكل أنه مع زيادة حجم الكاشف المضاف فإن قيمة التيار الكهربائي تزداد ببطء حتى نقطة انتهاء المعايرة وبعد هذه النقطة نلاحظ ازدياد في قيمة التيار الكهربائي بشدة. وعند النسبة (50:50) وإضافة حمض الأزوت كالكتروليت بحجم 1ml الشكل (١٠)، لُحظ أنه مع زيادة حجم الكاشف المضاف فإن قيمة التيار الكهربائي إلى حد ما تبقى ثابتة مع ازدياد بطيء حتى نقطة انتهاء المعايرة وبعد هذه النقطة نلاحظ الازدياد في قيمة التيار الكهربائي، وأيضاً بنسبة (25:75) وبإضافة 2ml من الالكتروليت ذاته الشكل (١١)، لُحظ أنه مع زيادة حجم الكاشف المضاف فإن قيمة التيار الكهربائي تبقى ثابتة تقريباً حتى نقطة انتهاء المعايرة وبعد هذه النقطة نلاحظ الازدياد في قيمة التيار الكهربائي.



الشكل (٩): المنحني التكاملي لمعايرة أيون الكلوريد بنترات الفضة في الوسط المعتدل وبدون إضافة الكتروليت وبنسبة 75% إيتانول.



الشكل (١٠): المنحني التكاملي لمعايرة أيون الكلوريد بنترات الفضة في الوسط الحمضي بإضافة 1ml حمض آزوت وبنسبة 50% إيتانول.



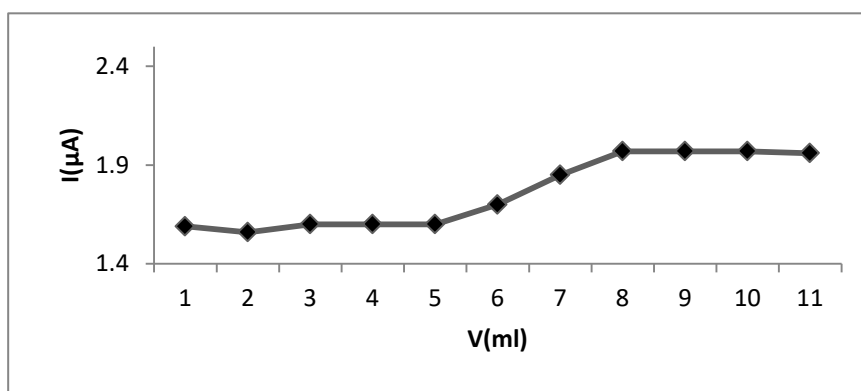
الشكل (١١): المنحني التكاملي لمعايرة أيون الكلوريد بنترات الفضة في الوسط الحمضي بإضافة 2ml حمض آزوت وبنسبة 25% إيتانول.

يُلاحظ من المنحنيات السابقة أنه يتم معايرة أيون الكلوريد في الوسط اللامائي ولكن بنسب مختلفة، وأيضاً نلاحظ أن المعايرة تكون ناجحة عند نسبة الكحول العالية لكن مع زيادة حجم الالكتروليت فإن المعايرة تصبح أفضل بتخفيض نسبة الكحول وذلك لأن زيادة الكحول والحمض

معاً في المحلول يعيق تشكل راسب كلوريد الفضة لذلك يجب التحكم بالنسب المثالية المذكورة أعلاه، بالإضافة إلى أن المعايرة تكون في الوسط اللامائي أفضل من المائي لكن بتعديل قيمة pH لتصبح حامضية باستخدام الكتروليت حمض الأزوت (0.8M).

٣-٢-٢- معايرة أيون البروميد بنترات الفضة:

تم ترسيب أيون البروميد على شكل بروميد الفضة في الوسط اللامائي وذلك بإضافة الكحول الإيثيلي كوسط لا مائي (ماء:كحول) بنسب مختلفة وعند قيم pH مختلفة وبالتجربة تبين أن البروميد يترسب في الوسط اللامائي فقط بنسبة (75:25) في وسط معتدل وبدون إضافة الكتروليت الشكل (١٢)، أما عند بقية النسب فلم تبد المعايرة أي استجابة فعالة، لُحظ من الشكل أنه مع زيادة حجم الكاشف المضاف فإن قيمة التيار الكهربائي تكون ثابتة تقريباً حتى نقطة انتهاء المعايرة وبعد هذه النقطة نلاحظ ازدياد في قيمة التيار الكهربائي.



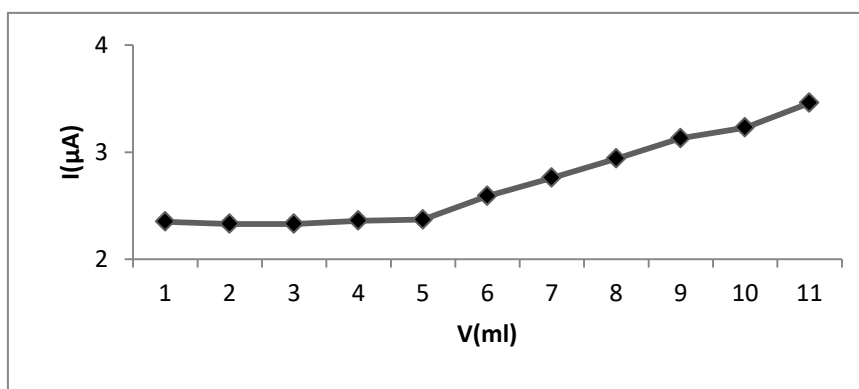
الشكل (١٢): المنحني التكاملي لمعايرة أيون البروميد بنترات الفضة في الوسط المعتدل

وبدون إضافة الكتروليت وبنسبة 75% إيتانول.

يُلاحظ أن أيون البروميد يعطي استجابة جيدة للمعايرة في الوسط اللامائي ولكن عند زيادة نسبة الكحول والالكتروليت فإن الفعالية تتناقص وذلك لأن أيون البروميد ضعيف الانحلال في الإيتانول بالإضافة إلى أن حجم أيون البروميد أكبر بالمقارنة مع الكلوريد فيعيق انحلاله.

٣-٢-٣- معايرة أيون الكبريتات بكلوريد الباريوم:

تم ترسيب أيون الكبريتات على شكل كبريتات الباريوم في الوسط اللامائي وذلك بإضافة الكحول الإيثيلي كوسط لا مائي (ماء:كحول) بنسب مختلفة وعند قيم pH مختلفة وبالتجربة تبين أن الكبريتات تترسب في الوسط اللامائي فقط بنسبة (50:50) في وسط معتدل بإضافة الكتروليت 1ml حمض أزوت الشكل (١٣)، أما عند بقية النسب فلم تبد المعايرة أي استجابة فعالة، ويُلاحظ من المنحني أنه مع زيادة حجم الكاشف المضاف فإن قيمة التيار الكهربائي تكون ثابتة تقريباً حتى نقطة انتهاء المعايرة وبعد هذه النقطة يُلاحظ ازدياد في قيمة التيار الكهربائي.



الشكل (١٣): المنحني التكاملي لمعايرة أيون الكبريتات بكلوريد الباريوم في الوسط المعتدل

وبدون إضافة الكتروليت وبنسبة 50% إيتانول.

بالنتيجة يعطي أيون الكبريتات استجابة جيدة للمعايرة في الوسط اللامائي عند النسبة 50:50 وذلك لأن الكبريتات ضعيفة الانحلال في الإيتانول عند النسب المرتفعة منه.

يوضح الجدول الآتي الشروط المثلى لمعايرة أيونات الكلوريد، البروميد، والكبريتات:

الجدول (١) الشروط المثلى لمعايرة أيونات الكلوريد، البروميد، والكبريتات في الوسط المائي واللامائي.

نسبة الإيتانول		pH		الالكتروليت		درجة الحرارة	الكمون	الالكترود العامل	
الوسط اللامائي	الوسط المائي	الوسط اللامائي	الوسط المائي	الوسط اللامائي	الوسط المائي	الوسط المائي واللامائي	الوسط المائي واللامائي	الوسط المائي واللامائي	الوسط
25%	-	2-7	6-7	HNO ₃ (0.8M)	-	25 °C	1.36 V	Pt	أيون Cl ⁻
50%	-	2-7	6-7	HNO ₃ (0.8M)	-	25 °C	1.06 V	Pt	أيون Br ⁻
75%	-	6-7	6-7	-	-	25 °C	1.2 V	Pt	أيون SO ₄ ⁻²

٤. الدراسة الإحصائية للنتائج:

حُسبت المعالجات الإحصائية للتأكد من صحة ودقة النتائج وذلك بتطبيق العلاقات الآتية:

$$(SD) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

$$(RSD) = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100$$

$$R\% = \frac{C_A}{C_{th}} \times 100, \frac{s}{\bar{X}} \times 100$$

عدد مرات التكرار.

الجدول (٢) الدراسة الإحصائية لمعايرة أيونات الكلوريد، البروميد، والكبريتات في الوسط المائي.

SO ₄ ⁻²	Br ⁻	Cl ⁻	الأيون المقاسة
3.21×10^{-4}	3.4×10^{-5}	1.41×10^{-4}	SD
1.52%	6.69%	7.39%	RSD
99%	92%	91.30%	R %
2.08×10^{-6}	1.08×10^{-5}	2.54×10^{-5}	LOD
3.5×10^{-6}	3.6×10^{-5}	8.49×10^{-5}	LOQ

يتضح من نتيجة هذا الجدول أن جميع الأيونات السابقة أعطت استجابة جيدة في الوسط المائي من حيث الدقة (SD) والاسترجاعية فكانت أفضل استرجاعية لأيون الكبريتات، بالإضافة إلى أن القياسات أعطت التركيز الأقرب إلى التركيز الفعلي حيث وصلت الحساسية لأيوني الكلوريد والبروميد إلى 10^{-5} M ولأيون الكبريتات 10^{-6} M نظرياً وعملياً.

الجدول (٣) الدراسة الإحصائية لمعايرة أيونات الكلوريد، البروميد، والكبريتات في الوسط اللامائي.

SO ₄ ⁻²	Br ⁻	Cl ⁻	الأيون المقاسة
6.78×10^{-4}	3.25×10^{-4}	2.8×10^{-5}	SD
4.25%	4.07%	3.22%	RSD
95.2%	96.30%	98.70%	R %
3.2×10^{-6}	1.03×10^{-6}	2.06×10^{-7}	LOD
4.1×10^{-6}	3.44×10^{-6}	1.68×10^{-7}	LOQ

يتبين من الجدول أن جميع الأيونات السابقة أعطت استجابة جيدة في الوسط اللامائي من حيث الدقة (SD) والاسترجاعية فكانت أفضل استرجاعية لأيون الكلوريد، بالإضافة إلى أن القياسات أعطت التركيز الأقرب إلى التركيز الفعلي حيث وصلت الحساسية لأيوني الكبريتات والبروميد إلى 10^{-6} M ولأيون الكلوريد 10^{-7} M نظرياً وعملياً.

بمقارنة النتائج السابقة مع طريقة المعايرة بالناقلية الكهربائية تم التوصل إلى نتائج قريبة منها بمعايرة الأيونات السابقة وتبين أنه في الطريقة المدروسة كان الانحراف المعياري (10^{-4} - 10^{-5})، الانحراف المعياري النسبي % (1-8)، الاسترجاعية % (91-99)، حد الكشف 10^{-7} M، بينما طريقة الناقلية الكهربائية فكان الانحراف المعياري (0.1-2)، الانحراف المعياري النسبي % (0-4)، الاسترجاعية % (95-104)، وحد الكشف 10^{-5} M (AYAD et al., 2016 ; GARCIA and SCHULTZ, 2016).

الاستنتاجات والتوصيات:

تم في هذا البحث تركيب جهاز للمعايرة الأمبيرومترية من أجل الكشف عن بعض الأيونات السالبة أحادية وثنائية التكافؤ في الأوساط المائية واللامائية وهي طريقة المعايرة الأمبيرومترية وتم التوصل إلى الاستنتاجات الآتية:

١. إمكانية استخدام طريقة المعايرة الأمبيرومترية من أجل تحديد تركيز الكلوريد، البروميد والكبريتات ضمن الشروط التقنية المثلى (الالكترودات، التيار الكهربائي، الكمون) والشروط التحليلية المثلى (pH، الكتروليت، حرارة) المناسبة للكشف عنها.

٢. اعتمد الكترود البلاتين كالكترود عامل ومساعد بينما الكترود Ag|AgCl كالكترود مقارن، أما الكمونات فكانت للكبريتات 1.2 V، للبروميد 1.06 V، وللكلوريد 1.36 V.

٣. تم تحديد تركيز أيونات (الكلوريد، البروميد، الكبريتات) في الوسط المائي بدون إضافة الكتروليت وفي وسط pH معتدل، أما في الوسط اللامائي تم إضافة الكتروليت (حمض الأزوت) لأيوني الكلوريد والبروميد وتم الكشف عنها في وسط حمضي، بينما أيون الكبريتات فتم الكشف عنها في الوسط المعتدل.

٤. بلغت حساسية الكشف عن أيوني الكلوريد والبروميد إلى 10^{-5} M عملياً ونظرياً في الوسط المائي، وفي الوسط اللامائي وصلت حساسية الكشف عن أيون الكلوريد إلى 10^{-7} M وعن أيون البروميد 10^{-6} M ووصلت حساسية الكشف عن أيون الكبريتات إلى 10^{-6} M عملياً ونظرياً في الوسط المائي واللامائي.

يُتوقع أن يكون للبحث نتائج تطبيقية في مجال المعالجات البيئية من خلال معرفة تركيز الأيونات سواء في التربة، المياه، المواد الغذائية، المواد الصيدلانية.... وهذا سيساعد في دعم الجهود لوزارة البيئة والجهات المعنية للكشف عن الأيونات ومعرفة تركيزها بأقل التكاليف الممكنة مما يسهم في عملية النمو الاقتصادي.

المراجع العربية:

- ١- رمضان، عبد العزيز. مبادئ التحليل الآلي الجزء الثاني الكيمياء التحليلية (III). منشورات جامعة حلب، سورية، ٢٠٠٠، ٢٦٥.
- ٢- ناصر، هاجر وشوبك، وليد. التحليل الآلي-١. مديرية الكتب والمطبوعات جامعة تشرين، سورية، ٢٠١١، ٢٥٠.
- ٣- ناصر، هاجر و شومان، فاتن. التحليل الآلي (١). مديرية الكتب والمطبوعات جامعة تشرين، سورية، ٢٠١٤، ٣٤٦.

المراجع الأجنبية:

- 1- AMINE, A and MOHAMMADI, H. *Amperometry*. Encyclopedia of Analytical Science, Maroc, 2005, 70-79.
- 2- AVDIKOS, E.M. PRODRONIDIS, M.I and EFSTATHIOU, C.E. *Construction and analytical applications of a palm-sized microcontroller-based amperometric analyzer*. Sensors and Actuators B, Greece, Vol.107, N.1, 2005, 372-378.
- 3- AYAD, M. ABDELLATEF, H. HOSNY, M. SHARAF, Y. *Conductometric Titration Method For Determination Of Etilefrine Hydrochloride, Fenoterol Hydrobromide, And Pipazethate Hydrochloride Using Silver Nitrate*. Innovare Journal of Medical Science, Egypt, Vol.4, N.3,2016, 14-17.
- 4- BENTLEY, J.P. *Principles of Measurement Systems*. Fourth Edition, Prentice hall, Malaysia, 2005, 145.
- 5- DEAN, J. A. *Analytical Chemistry handbook*. Once Edition, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, Newyork, 1995, 1175.
- 6- DEWI, S.D.T. PANATARANI,C and JONI, I.M. *Design and development of DC high current sensor using Hall-Effect method*. AIP Conference Proceedings, Indonesia, Vol.1712, N.1, 2016, 030006-1 -030006-5.
- 7- GARCIA,J and SCHULTZ,L.D. *Determination of Sulfate by Conductometric Titration: An Undergraduate Laboratory Experiment*. Journal of Chemical education, USA, 2016.
- 8- HUBER, C.O. DAHNKE, K and HINZ, F. *Amperometric Titration of Calcium and Magnesium Using the Lead Dioxide Electrode*. Department of Chemistry and Laboratory for Surface Studies, Milwaukee, Wis, Vol.43, N.1, 1971, 152-153.
- 9- KOLTHOFF, IM and PAN, Y.D. *Amperometric Titrations. VI. The Titration of Sulfate and Some Other Anions with Lead and the Reverse Titrations*. Journal of the American Chemical Society, USA, Vol.62, N.12, 1940, 3332-3335.
- 10- LAITINEN, H.A, JENNINGS, W.P and PARKS, T.D. *Amperometric Titration of Chloride, Bromide, and Iodide Using the Rotating Platinum Electrode*. Industrial and Engineering Chemistry, USA, Vol.18, N.6, 1946, 355-358.
- 11- MADER,W.J and FREDIANI, A.H. *Application of Amperometric Titration of Halides to pHarmaceutical Preparations*. Journal of the American pHarmaceutical Association, USA, Vol.40, N.1, 1951, 24-26.
- 12- NORDIN, N. A. JAMIL, A. J. MATSOM, A.S.C. ABDULLAH, W.F.H. ZAIN, Z.M. HAMID, U.M.A and RANI, S. *Potentiostat Readout Circuit Design for a 3-Electrode Electrochemical Biosensing Measurement System*. IEEE 7th Control and System Graduate Research Colloquium, Vol.1043, N.1, 2016, 159-163.
- 13- RAHIMI, M. M. *Cyclic Biamperometry*. Master thesis, Chemistry, Faculty of Science, University of Waterloo, Canada, 2009.
- 14- RILEY, T and TOMLINSON, C. *Principles of Electroanalytical Methods*. Once Edition, behalf of ACOL, USA, 1935, 252.
- 15- SHERWOOD, G.A. *A copperized cadmium flow-through detector for the amperometric determination of nitrate in aqueous samples based on electrocatalytic reduction*. PHD thesis, Chemistry, Analytical Chemistry, Iowa State International, Iowa, 1979.
- 16- VANYSEK, P. TAVASSOL, H and PILSON, K.L. *Electrochemistry in the Electrochemical Cells: There is More than Just the Working Electrode*. ECS Transactions, USA, Vol.63, N.1, 2014, 145-155.