مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية_ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (6) العدد (5) 2022

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies –Basic Sciences Series Vol. (6) No. (5) 2022

استخدام المعايرات في الأوساط المائية واللامائية لزيادة حساسية بعض الطرائق التحليلية

د. رزان جلال خيربك*

(تاريخ الإيداع 30/6/ 2022 – تاريخ النشر3/10/ 2022)

□ ملخّص □

تهدف هذه الدراسة إلى إمكانية زيادة حساسية طريقتي المعايرة الكمونية والمعايرة بالناقلية لتحديد تركيز الزرنيخ في الأوساط المائية و اللامائية .

تم في هذا البحث معايرة الزرنيخ بكاشف نترات الفضة وكاشف كبريتات النحاس في الأوساط المائية و اللامائية بعد اختيار الشروط التحليلية المثلى باستخدام طريقة المعايرة بالناقلية. كما تم أيضاً معايرة الزرنيخ مع اليود بالطريقة المباشرة في الأوساط المائية واللامائية باستخدام جهاز المعايرة الكمونية الآلية وذلك بعد تطبيق الشروط التحليلية والتقنية المثلى لتحديد الزرنيخ.

أظهرت الدراسة عند استخدام المعايرة بالناقلية باستخدام كاشف نترات الفضة أن قيمة حد الكشف للزرنيخ وصلت إلى (1×10^{-5} M) وذلك في الوسط المائي، أما في الأوساط اللامائية لاحظنا أن أفضل المحلات المستخدمة هو الميتانول حيث وصل حد الكشف إلى (1×10^{-4} M) .

وبالنسبة للمعايرة باستخدام كاشف كبريتات النحاس كانت قيمة حد الكشف في الوسط المائي (1×10^{-5} M) ، وفي الأوساط اللامائية كان أفضل المحلات هو الميتانول حيث وصل حد الكشف أيضاً إلى (1×10^{-5} M) .

أما بالنسبة للتحديد الكمي للزرنيخ باستخدام المعايرة الكمونية وصل حد الكشف في الوسط المائي إلى (1×10^{-6} M). أما في الأوساط اللامائية بلغ حد الكشف عن الزرنيخ (1×10^{-5} M) في وسط (50: 50 ماء_ميتانول).

كلمات مفتاحية : الزرنيخ، الناقلية الكهربائية، المعايرة الكمونية، نترات الفضة، كبريتات النحاس، اليود.

*مدرس – قسم الكيمياء – كلية العلوم –جامعة طرطوس– طرطوس– سورية.

مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية_ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (6) العدد (5) 2022

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies –Basic Sciences Series Vol. (6) No. (5) 2022

Use of titrations in aqueous and non Aqueous media to increase the sensitivity of some analytical methods

Dr. Razan Galal KHerbik*

(Received 30/6/2022.Accepted 3/10/2022)

□ABSTRACT □

This study shows the possibility of increasing the sensitivity Potentiometric and conductivity Titrations to determining the concentration of arsenic in aqueous and non Aqueous media.

In this paper, we calibrate arsenic using copper sulfate reagent and silver nitrate in aqueous and non Aqueous media After selecting the optimum analytical conditions using conductivity Titrations.

It was also calibrated with arsenic iodine direct way in anhydrous and aqueous media, after the application of analytical and technical conditions to determine the optimal arsenic..

The study showed when using conductivity Titrations using reagent silver nitrate that the value of the detection of arsenic limit reached (1×10^{-5} M) in an aqueous medium, but in non Aqueous that the best shops used is methanol, where he arrived to (1×10^{-4} M).

For the calibration of the detector using a copper sulfate was detected in the value of the aqueous medium extent (1×10^{-5} M), in non Aqueous medium is the best shops where the detection limit is also reached to (1×10^{-5} M) in methanol.

As for the quantification of arsenic using Potentiometric arrived detected in aqueous medium to(1×10^{-6} M) limit. The circles in anhydrous hit detection limit for arsenic (1×10^{-5} M) in the media (50:50 water_mitanol).

Keywords: Arsenic, electrical conductivity, Potentiometric, silver nitrate, copper sulphate, iodine.

*Doctor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tartous University, Tartous, Syria.

١- مقدمة:

تعتمد طرائق التحليل الكهروكيميائي على دراسة العمليات التي تجري على سطح المسرى أو في الوسط الملامس له وفق تفاعلات الأكسدة والإرجاع من خلال الربط بين الخواص الكهربائية (كمون - تيار - ناقلية..) وتركيز المحلول المراد تحليله بالمعايرة المباشرة وغير المباشرة بحيث يمكن الحصول على بعض المعلومات الكمية والنوعية لهذا المحلول. [1-4]

استخدم في هذا البحث طريقتي المعايرة الكمونية والمعايرة بالناقلية، حيث طبقت هاتين الطريقتين على عنصر الزرنيخ لتحديد تركيزه في الأوساط المائية و اللامائية وتمت المحاولة على زيادة حساسيتهما والوصول إلى حد كشف أقل.

تعتمد طريقة التحليل بالمعايرة بالناقلية على تغير الناقلية تبعا لتغيير تركيز الأيونات في المحلول خلال المعايرة،إذ أن الناقلية تتناسب طرداً مع حركية الأيونات في المحلول . [5]

أما بالنسبة للمعايرة الكمونية تعتمد على إيجاد نقطة تكافؤ عن طريق قياس التغير في كمون المسرى أثناء المعايرة و الذي يكون حساساً لأيون محدد مشترك في تفاعل المعايرة وذلك تبعاً لحجم محلول الكاشف القياسي المضاف[6]. وتمتاز كل من الطريقتين بإمكانية إجراء قياسات عالية الدقة في المحاليل المخففة. و تعد ملائمة من أجل تحليل المحاليل الملونة أو العكرة ويمكن إجراء تحديد متتالي لمكونات المزائج و إمكانية تطبيق جميع أنواع التفاعلات ، ويصل حد الكشف في المعايرة بالناقلية (1.10^{-4}M)، وفي المعايرة الكمونية (1.10^{-5}M). [7-13]

ويمكن الكشف عن الزرنيخ وتحديده بطرائق مخبريه مختلفة ، يعدُّ طيف الامتصاص الذري **(AAS)** هو الإجراء التحليلي الأكثر شيوعاً لتحديد الزرنيخ في المواد البيولوجية والبيئية[١٤]، واستخدمت مؤخراً التقنيات**(ICP-AES)** و **(ICP-MS)** لتحليل الزرنيخ بشكل متزايد [١٥،١٦]، والتي يمكن أن توفر عموماً حدوداً أدنى للكشف من طرائق الكشف الأخرى.ويمكن أيضا تحديد الزرنيخ في السوائل البيولوجية والأنسجة باستخدام التحليل بالتنشيط النيوتروني**(NAA)**،كما تستخدم الأشعة السينية لتحديد الزرنيخ في المواد البيولوجية والعينات البيئية[١٧].بالإضافة إلى الطرائق الكهروكيميائية كالتقنية الفولط أمبيرومترية [١٨].

٢- أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في كونه يمثل إضافة تطبيقية جديدة في تطوير بعض الطرائق التحليلية والعمل على زيادة حساسيتهما بالوصول إلى حد كشف أقل، واستخدامها في الكشف عن بعض الملوثات ومن هذه الملوثات الزرنيخ كونه يعد من أخطر الملوثات المتداولة دولياً حيث أنه يدخل في العديد من الصناعات التطبيقية، ومع تنامي الوعي العالمي إلى ضرورة إيجاد الحلول المناسبة للحيلولة دون تحول مشكلة التلوث بالزرنيخ كارثة بيئية، ومع الأخذ بعين الاعتبار عدم وجود دراسات محلية لتقييم الأثر التلوثي للزرنيخ .

تم تحديد تركيز الزرنيخ في الأوساط المائية و المختلطة (50: 50 ماء_ كحول) حيث أن الكحول المستخدم إما (الميتانول_ الإيتانول) وذلك باستخدام طريقتي المعايرة بالناقلية عن طريق المعايرة بكاشف نترات الفضة وكاشف كبريتات النحاس،والمعايرة الكمونية عن طريق المعايرة مع اليود بالطريقة المباشرة ، مما يساهم في تقييم الأثر التلوثي له. وهذه الطرائق تتمتع بميزات عدة من حيث سهولة استخدامها والسرعة في إجراء التحليل والحساسية والدقة العالية وتكرارية وصحة النتائج وتكاليفها المنخفضة والاستخدام الميداني لها وتطبيقها

في جميع المجالات البيئية. حيث أن الطرائق المتبعة سابقاً في تحديد تركيز عنصر الزرنيخ هي على الأغلب طرائق طيفية تعتمد على استخدام جهاز ICP–MS أو جهاز الامتصاص الذري وهي أجهزة باهظة الثمن ومعقدة وحيث أن هذه الطرائق معظمها كانت تنجز في الأوساط المائية فقط.

٣- طرائق البحث ومواده:

في هذا البحث أجريت عملية المعايرة لحجم محدد من محلول الزرنيخ بحجم محدد من محلول قياسي من نترات الفضة و كبريتات النحاس باستخدام جهاز المعايرة بالناقلية .

كما تم أيضاً معايرة الزرنيخ مع اليود بالطريقة المباشرة في الأوساط المائية واللامائية باستخدام جهاز المعايرة الكمونية .

بالنسبة للأوساط اللامائية وخلال الدراسة التجريبية تم العمل في البداية على الوسط (١٠٠% كحول) حيث أن الكحول المستخدم إما (الميتانول_ الإيتانول)، ولكن تبين من خلال النتائج أن هناك انزياح عن القيمة الحقيقة لتركيز الزرنيخ في المحلول وهذا يعطي قيمة خاطئة لتركيز الزرنيخ. ومن ثم انتقلنا بعدها إلى الأوساط المختلطة (٧٥:٢٥ ماء– كحول) حيث أعطت قيمة خاطئة لتركيز الزرنيخ. ثم قمنا بتجريب الوسط(50: 50 ماء– كحول) والذي استخدم بنجاح للتحديد الكمي للزرنيخ، ومن ثم انتقلنا إلى الوسط (٢٥:٧٥ ماء_ كحول) والذي استخدم بنجاح أيضاً، حيث أن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول ظهرت عند استخدام الوسطين (50: 50 ماء– كحول) و (٢٥:٧٥ ماء_ كحول) ، وبالتالي تم اختيارهما كأوساط ملائمة للعمل، ولكن اقتصرت دراستنا في هذا البحث على الوسط (50: 50 ماء– كحول).

٤- الأجهزة المستخدمة:

١- جهاز المعايرة بالناقلية الآلية من إنتاج شركة **CRISON** وجهاز المعايرة الكمونية الآلية من إنتاج شركة **Radiometer** الفرنسية كما يظهر الشكل (1,2):

الشكل (1) جهاز المحطة الكمونية

الشكل (2) جهاز الناقلية الكهربائية

٢- مقياس الـ**PH** رقمي.

٣- ميزان تحليلي ميكانيكي مع موازين معايرة دقيقة.

٤- خلاط كهربائي مغناطيسي مع سخان.

٥- المواد الكيميائية والكواشف:

استخدم في هذا البحث الماء ثنائي التقطير،أكسيد الزرنيخ ، نترات الفضة ، كبريتات النحاس ، يوديد البوتاسيوم KI،اليود الصلب I_2،ماءات الصوديوم NaOH، كبريتات الصوديوم Na_2SO_4، $NaHCO_3$ ، حمض الكبريتH_2SO_4، ميتانول ، ايتانول ، وهي مواد ذات نقاوة عالية.

٦- النتائج والمناقشة:

تناول البحث اختيار الشروط التحليلية لكل طريقة بشكل يعطي حساسية عالية وحد كشف أقل، ويوضح الجدول (١) مقارنة بين شروط المعايرة بالناقلية والمعايرة الكمونية من حيث درجة حموضة الوسط و نوع التفاعل والكواشف والكهرليتات المستخدمة:

الجدول (١) يوضح مقارنة بين شروط المعايرة بالناقلية والمعايرة الكمونية

	المعايرة بالناقلية	المعايرة الكمونية
الجهاز المستخدم	جهاز المعايرة بالناقلية الآلية من إنتاج شركة CRISON	جهازالمعايرة الكمونية الآلية من إنتاج شركة Radiometer الفرنسية
درجة حموضة الوسط	PH=7	PH=(8-9)
نوع التفاعل	ترسيب	أكسدة وإرجاع
الكواشف المستخدمة	نترات الفضة، كبريتات النحاس	محلول اليود
الكهرليت في الوسط المائي	NaOH (0.1 M)	Na_2SO_4 (0.1 M)
الكهرليت في الوسط المختلط	NaOH (١ M)	$NaHCO_3$ (0.1 M)

أما بالنسبة لحد الكشف فسيتم دراسته بالتفصيل في الأوساط المائية والمختلطة وذلك بالنسبة للمعايرة بالناقلية والكمونية.

٦-١- دراسة حد الكشف:

٦-١-١- دراسة حد الكشف في الوسط المائي:

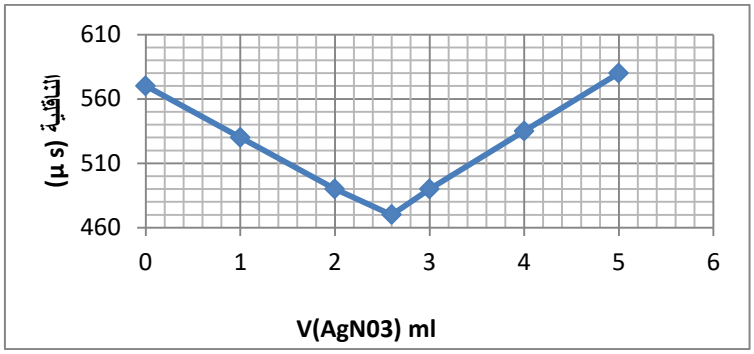
أولاً: حد الكشف في الوسط المائي بالنسبة للمعايرة بالناقلية:

حضرت محاليل عدة من الزرنيخ بتراكيز مختلفة تتراوح بين $(1\times10^{-2}mol/l - 1\times10^{-6}mol/l)$ وذلك عند قيمة (PH = 7) وباستخدام NaOH كمحلول موقي بتركيز 0.1M.

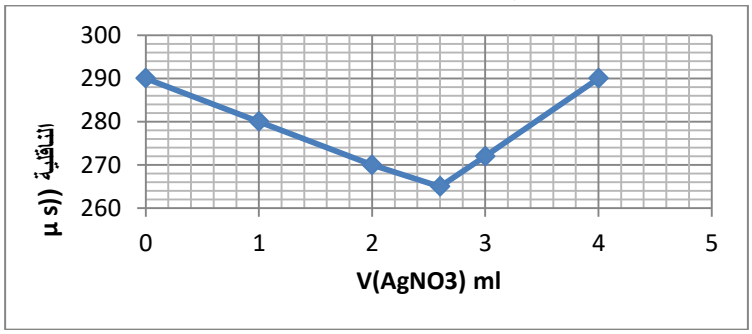
المعايرة بتشكيل راسب باستخدام نترات الفضة ($AgNO_3$) :

تم إضافة محلول نترات الفضة إلى المحلول المدروس ، ومن ثم سجلت قيمة الناقلية بعد كل إضافة باستخدام جهاز الناقلية حيث تشكل راسب أصفر من زرنيخات الفضة، وبعدئذٍ تحسب نقطة التكافؤ عن طريق رسم المنحني الذي يمثل العلاقة بين حجم كاشف نترات الفضة المضافة والناقلية المقابلة.

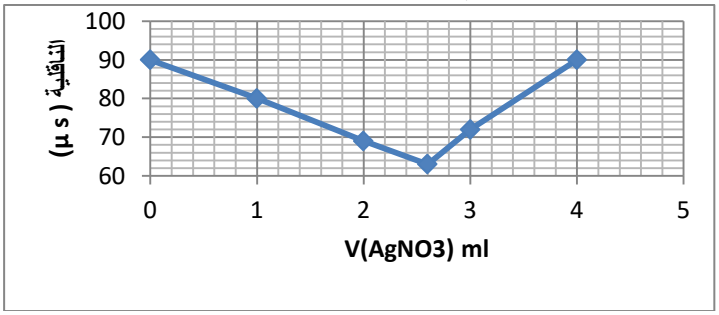
وتظهر الأشكال التالية علاقة الناقلية بحجم كاشف نترات الفضة المضافة للمحلول المائي للزرنيخ في تراكيز مختلفة من الزرنيخ. (الشكل 6-3)



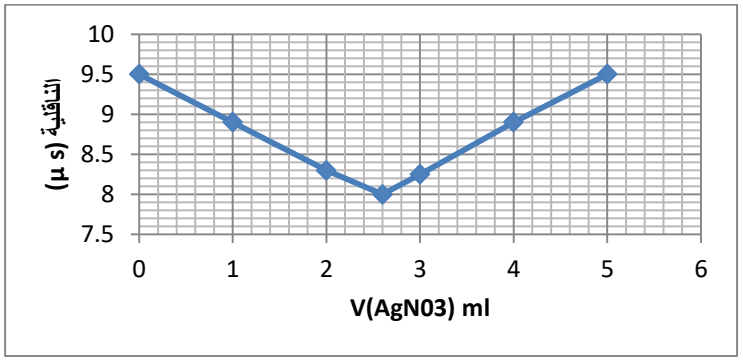
الشكل (3) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم نترات الفضة المضافة لمحلول 0.01 M من الزرنيخ



الشكل (4) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم نترات الفضة المضافة لمحلول 0.001 M من الزرنيخ



الشكل (5) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم نترات الفضة المضافة لمحلول 0.0001 M من الزرنيخ



الشكل (6) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم نترات الفضة المضافة لمحلول 0.00001 M من الزرنيخ

يستنتج من خلال التجارب أن أصغر تركيز لمحلول الزرنيخ أمكن تحليله بنجاح باستخدام المعايرة بالناقلية هو (1×10^{-5} mol/l)، وهي قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في الأوساط المائية بطريقة المعايرة بالناقلية، وهي قيمة جيدة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحديد الزرنيخ.

أما قيمة حد الكشف النظرية عن الزرنيخ ، تحسب عن طريق العلاقة (٢):

$$L = 2S \qquad (2)$$

حيث أن :

L:حد الكشف. S:الانحراف المعياري.

وبالتالي فإن قيمة حد الكشف النظرية $L=2\times (1.9\times10^{-7}) = 3.8\times10^{-7}$ mol/l

و قمنا بحساب الانحراف المعياري و الانحراف المعياري المئوي وحد الثقة بالإضافة إلى الإسترجاعية.

ويبين الجدول (2) التراكيز التي تم الكشف عنها لمحاليل الزرنيخ المائية وذلك بمعايرتها بنترات الفضة بطريقة المعايرة بالناقلية ونتائج حساب الأخطاء والإسترجاعية للمكررات المحللة (n=3):

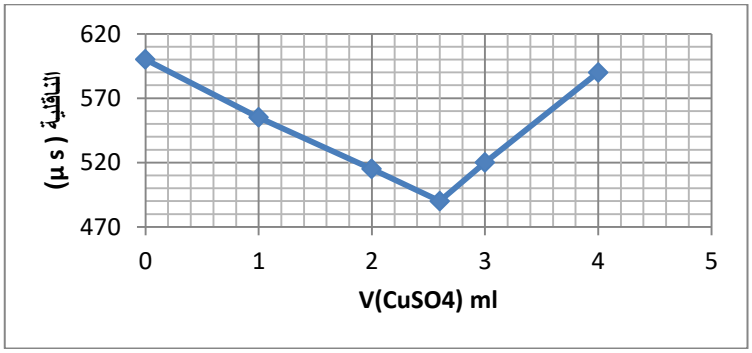
الجدول 2 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة (1×10^{-2}M – 1×10^{-5}M)

التركيز النظري (M)	التركيز الفعلي (M)	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الإسترجاعية R %	حد الثقة X±ΔX
1×10^{-2}	0.98×10^{-2}	1.1×10^{-4}	1.1	98	$0.98\times10^{-2} \pm 2.4\times10^{-4}$
1×10^{-3}	0.97×10^{-3}	1.3×10^{-5}	1.3	97	$0.97\times10^{-3} \pm 2.9\times10^{-5}$
1×10^{-4}	0.95×10^{-4}	1.5×10^{-6}	1.5	95	$0.95\times10^{-4} \pm 5.2\times10^{-6}$
1×10^{-5}	0.92×10^{-5}	1.9×10^{-7}	1.9	92	$0.92\times10^{-5} \pm 3.9\times10^{-7}$

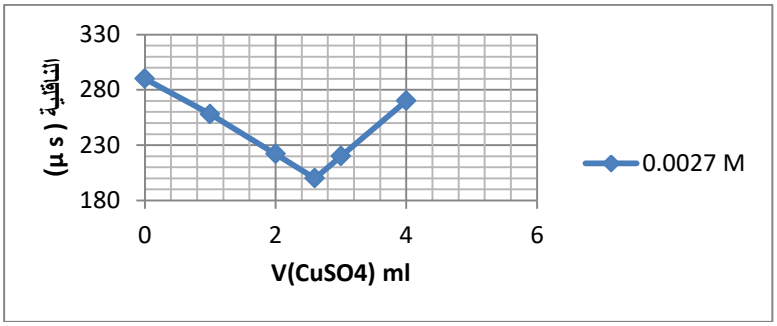
المعايرة بتشكيل راسب باستخدام كبريتات النحاس ($CuSO_4$) :

تم إضافة محلول كبريتات النحاس إلى المحلول المدروس ، ومن ثم سجلت قيمة الناقلية بعد كل إضافة باستخدام جهاز الناقلية حيث تشكل راسب أخضر من زرنيخات النحاس ، وبعدئذٍ تحسب نقطة التكافؤ عن طريق رسم المنحني الذي يمثل العلاقة بين حجم كاشف نترات الفضة المضافة والناقلية المقابلة.

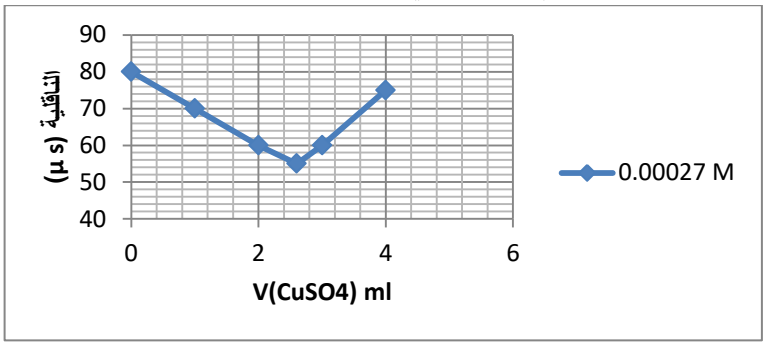
وتظهر الأشكال التالية علاقة الناقلية بحجم كاشف كبريتات النحاس المضافة للمحلول المائي للزرنيخ في تراكيز مختلفة من الزرنيخ. (الشكل10-7)



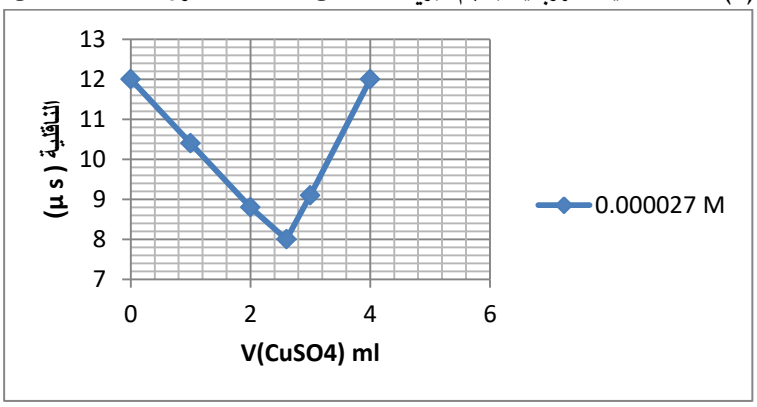
الشكل (7) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم كبريتات النحاس المضافة لمحلول 0.01 M من الزرنيخ



الشكل (8) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم كبريتات النحاس المضافة لمحلول 0.001 M من الزرنيخ



الشكل (9) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم كبريتات النحاس المضافة لمحلول 0.0001 M من الزرنيخ



الشكل (10) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم كبريتات النحاس المضافة لمحلول 0.00001 M من الزرنيخ

يستنتج أن قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في الوسط المائي وذلك بمعايرته بكبريتات النحاس بطريقة المعايرة بالناقلية (1×10^{-5} mol/l)، أما قيمة حد الكشف النظرية تساوي $L=2\times (1.7\times10^{-7}) = 3.4\times10^{-7}$ mol/l

ويبين الجدول (3) التراكيز التي تم الكشف عنها لمحاليل الزرنيخ المائية وذلك بمعايرتها بكبريتات النحاس بطريقة المعايرة بالناقلية ونتائج حساب الأخطاء والإسترجاعية للمكررات المحللة (n=3):

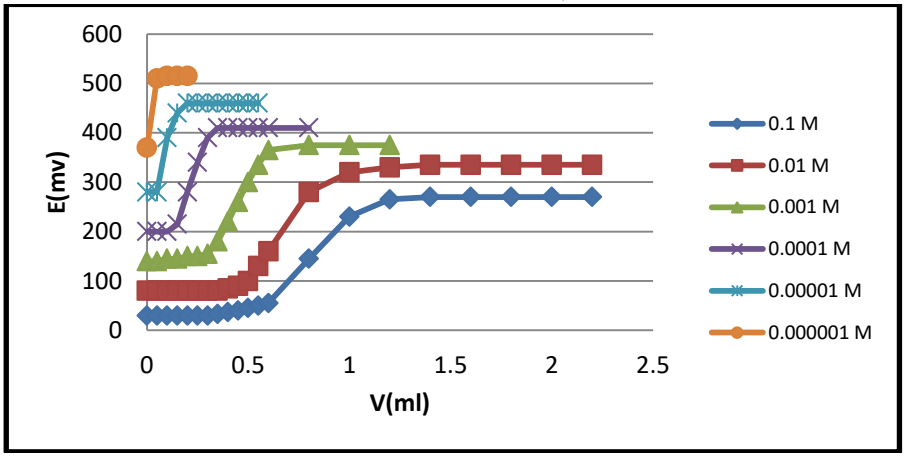
الجدول 3 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($1\times10^{-2}M - 1\times10^{-5}M$)

التركيز النظري (M)	التركيز الفعلي (M)	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الإسترجاعية R %	حد الثقة X±ΔX
1×10^{-2}	0.99×10^{-2}	1×10^{-4}	1	99	$0.99\times10^{-2} \pm 2.1\times10^{-4}$
1×10^{-3}	0.99×10^{-3}	1.1×10^{-5}	1.1	99	$0.99\times10^{-3} \pm 2.4\times10^{-5}$
1×10^{-4}	0.97×10^{-4}	1.2×10^{-6}	1.2	٩٧	$0.97\times10^{-4} \pm 3.2\times10^{-6}$
1×10^{-5}	0.96×10^{-5}	1.7×10^{-7}	1.7	96	$0.96\times10^{-5} \pm 2.9\times10^{-7}$

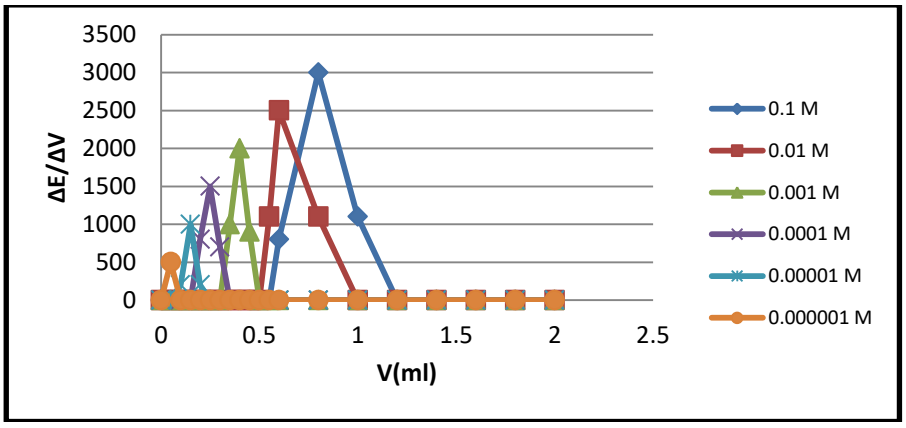
ثانياً: حد الكشف في الوسط المائي بالنسبة للمعايرة الكمونية:

تم تحضير محاليل عدة من الزرنيخ بتراكيز مختلفة تتراوح بين ($0.1mol/l - 1\times10^{-6}\ mol/l$) وذلك عند قيمة (PH= 8) وباستخدام Na_2SO_4 ككهرليت بتركيز 0.1M.

تظهر الأشكال التالية المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنيخ باليود **Iodimetric** في عدة محاليل للزرنيخ مختلفة التركيز :(11-12)



الشكل 11 المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ



الشكل 12 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ

يستنتج من خلال التجارب أن أصغر تركيز لمحلول الزرنيخ أمكن تحليله بنجاح باستخدام المعايرة الكمونية الآلية هو (1×10^{-6} mol/l)، وهي قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في الأوساط المائية بالطريقة الكمونية، وهي قيمة جيدة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحديد الزرنيخ.

أما قيمة حد الكشف النظرية عن الزرنيخ $L=2\times (2.5\times10^{-6}) = 5\times10^{-7}$ mol/l

الدراسة الإحصائية:

تم حساب الانحراف المعياري و الانحراف المعياري المئوي وحد الثقة بالإضافة إلى الإسترجاعية.

يبين الجدول (4) نتائج حساب الأخطاء والإسترجاعية للمكررات المحللة (n=3):

الجدول 4النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة (1×10^{-1}M – 1×10^{-6} M)

التركيز النظري (M)	التركيز الفعلي (M)	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الإسترجاعية R %	حد الثقة X±ΔX
1×10^{-1}	0.99×10^{-1}	1×10^{-3}	1	99	$0.99\times10^{-1}\pm 2.4\times10^{-3}$
1×10^{-2}	0.97×10^{-2}	1.4×10^{-4}	1.4	97	$0.97\times10^{-2}\pm 3.4\times10^{-4}$
1×10^{-3}	0.98×10^{-3}	1.2×10^{-5}	1.2	98	$0.98\times10^{-3}\pm 2.9\times10^{-5}$
1×10^{-4}	0.96×10^{-4}	2.1×10^{-6}	2.1	96	$0.96\times10^{-3}\pm 5.2\times10^{-6}$
1×10^{-5}	0.97×10^{-5}	1.6×10^{-7}	1.6	97	$0.97\times10^{-5}\pm 3.9\times10^{-7}$
1×10^{-6}	0.94×10^{-6}	2.5×10^{-8}	2.5	97	$0.94\times10^{-6}\pm7.9\times10^{-8}$

يلحظ من خلال النتائج مدى التقارب ما بين التراكيز المحضرة والتراكيز المحسوبة وفق الطريقة المقترحة وهذا ما يؤكد فعالية الطريقة الكمونية المستخدمة، وهذا ما تجلى بالفعل من خلال قيم الإسترجاعية الجيدة التي تدل على صحة وموثوقية الطريقة، كما لحظنا الدقة الجيدة للطريقة من خلال انخفاض قيمRSD% وSD.

٦-١-٢- دراسة حد الكشف في الوسط المختلط:

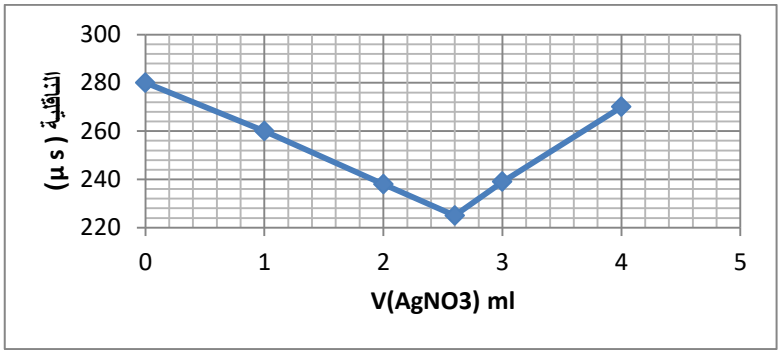
أولاً: حد الكشف في الوسط المختلط بالنسبة للمعايرة بالناقلية:

تم تحضير محاليل عدة من الزرنيخ بتراكيز مختلفة تتراوح بين$^{-}1\times10^{-2}$mol/l – 1×10^{-6}mol/l) وذلك عند قيمة (PH = 7) وباستخدام NaOH ككهرليت بتركيز 1M.

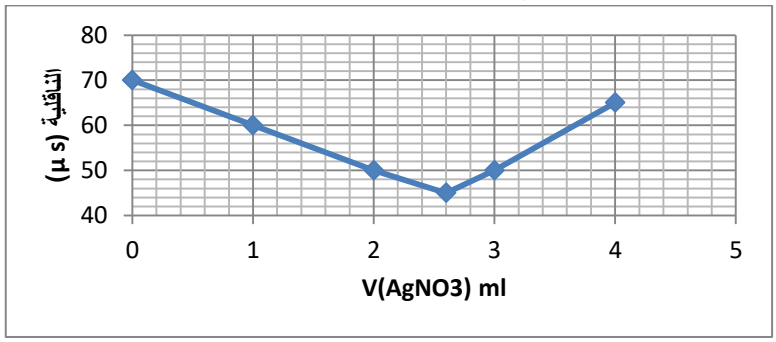
المعايرة بتشكيل راسب باستخدام نترات الفضة ($AgNO_3$) :

١- الميتانول:

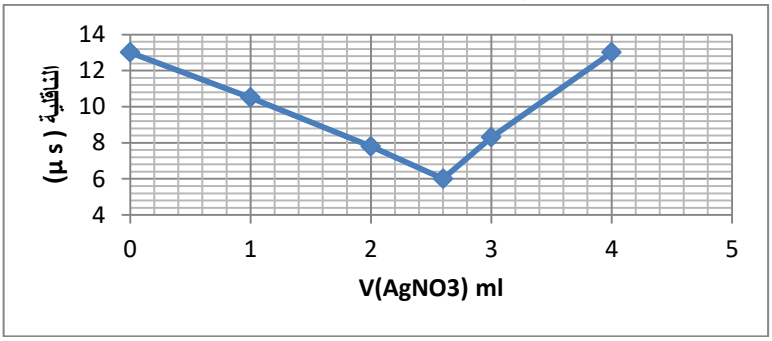
تظهر الأشكال التالية علاقة الناقلية بحجم كاشف نترات الفضة المضافة للمحلول اللامائي للزرنيخ في الميتانول في تراكيز مختلفة من الزرنيخ. (الشكل15-13)



الشكل (13) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم نترات الفضة المضافة لمحلول 0. 01 M من الزرنيخ



الشكل (14) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم نترات الفضة المضافة لمحلول 0.001 M من الزرنيخ



الشكل (15) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم نترات الفضة المضافة لمحلول 0.0001 M من الزرنيخ

يستنتج من خلال التجارب أن أصغر تركيز لمحلول الزرنيخ أمكن تحليله بنجاح باستخدام المعايرة بالناقلية هو (1×10^{-4} mol/l) وهي قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في وسط من الميتانول بطريقة المعايرة بالناقلية،

أما قيمة حد الكشف النظرية عن الزرنيخ $L=2\times (1.6\times10^{-6}) = 3.2\times10^{-6}$ mol/l

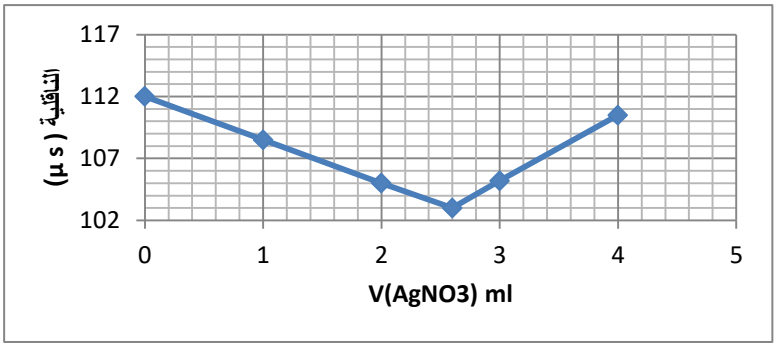
ويبين الجدول (5) التراكيز التي تم الكشف عنها لمحاليل الزرنيخ في وسط من الميتانول وذلك بمعايرتها بنترات الفضة بطريقة المعايرة بالناقلية ونتائج حساب الأخطاء والإسترجاعية للمكررات المحللة (n=3):

الجدول 5 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($1\times10^{-2}M - 1\times10^{-4}M$)

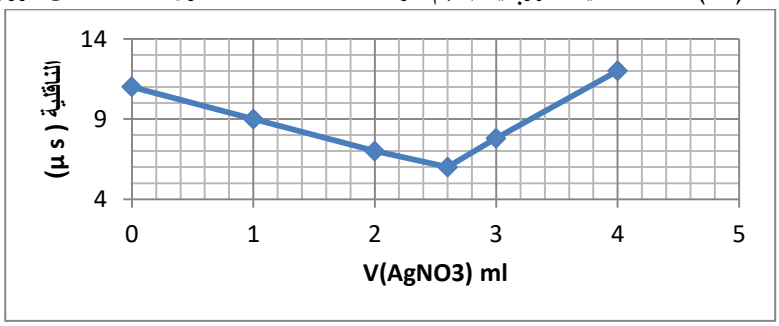
التركيز النظري (M)	التركيز الفعلي (M)	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الإسترجاعية R %	حد الثقة X±ΔX
1×10^{-2}	0.97×10^{-2}	1.3×10^{-4}	1.3	97	$0.97\times10^{-2} \pm 2.5\times10^{-3}$
1×10^{-3}	0.95×10^{-3}	1.5×10^{-5}	1.5	95	$0.95\times10^{-3} \pm 2.8\times10^{-5}$
1×10^{-4}	0.94×10^{-4}	1.6×10^{-6}	1.6	94	$0.94\times10^{-4} \pm 5.5\times10^{-6}$

٢-الإيتانول:

تظهر الأشكال التالية علاقة الناقلية بحجم كاشف نترات الفضة المضافة للمحلول اللامائي للزرنيخ في الإيتانول في تراكيز مختلفة من الزرنيخ. (الشكل17-16)



الشكل (16) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم نترات الفضة المضافة لمحلول 0.01 M من الزرنيخ



الشكل (17) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم نترات الفضة المضافة لمحلول 0.001 M من الزرنيخ

يستنتج أن قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في وسط من الإيتانول بطريقة المعايرة بالناقلية وصلت إلى $(1\times10^{-3}\ mol/l)$.

ويبين الجدول (6) التراكيز لمحاليل الزرنيخ في وسط من الإيتانول وذلك بمعايرتها بنترات الفضة بطريقة المعايرة بالناقلية ونتائج حساب الأخطاء والإسترجاعية .

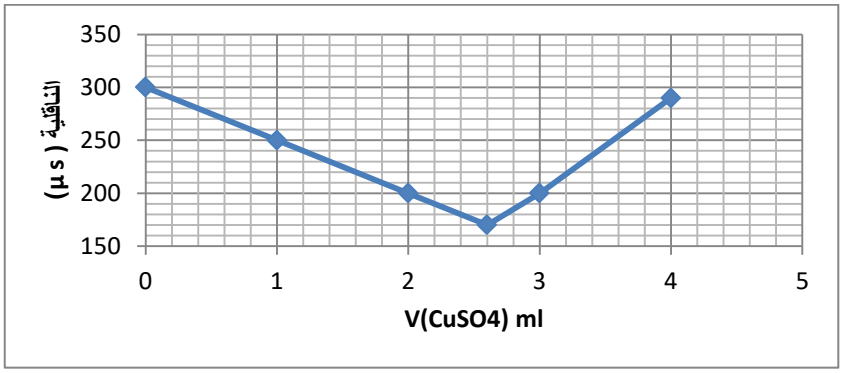
الجدول 6 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($1\times10^{-2}M - 1\times10^{-3}M$)

التركيز النظري (M)	التركيز الفعلي (M)	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الإسترجاعية R %	حد الثقة X±ΔX
1×10^{-2}	0.94×10^{-2}	1.7×10^{-4}	1.7	94	$0.94\times10^{-2} \pm 2.9\times10^{-3}$
1×10^{-3}	0.92×10^{-3}	2.5×10^{-5}	2.5	92	$0.92\times10^{-3} \pm 3.5\times10^{-5}$

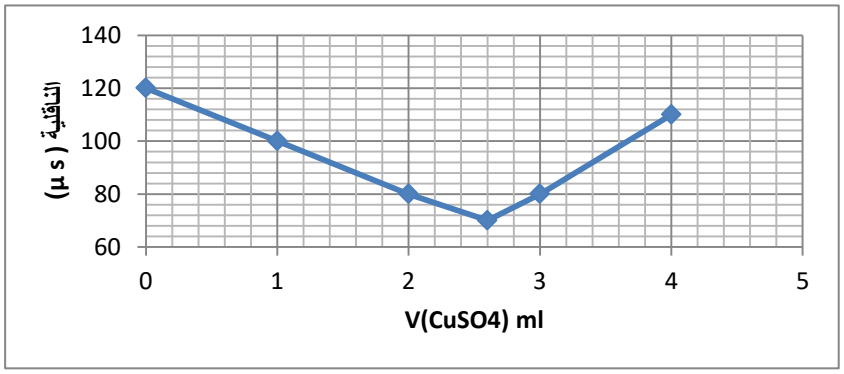
المعايرة بتشكيل راسب باستخدام كبريتات النحاس ($CuSO_4$) :

١- الميتانول:

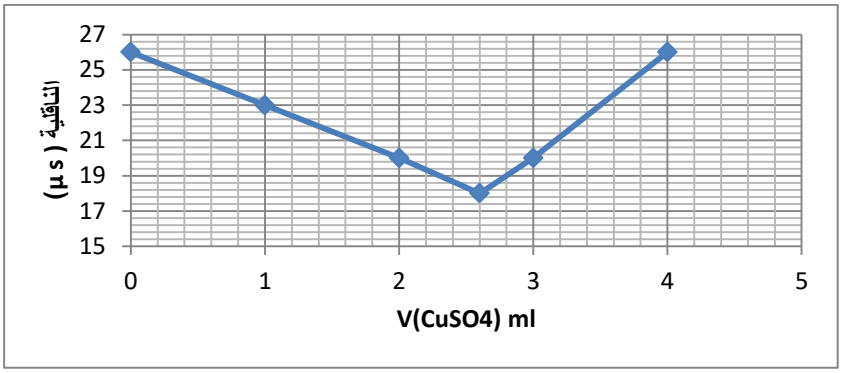
تظهر الأشكال التالية علاقة الناقلية بحجم كاشف كبريتات النحاس المضافة للمحلول اللامائي للزرنيخ في الميتانول في تراكيز مختلفة من الزرنيخ. (الشكل18-21)



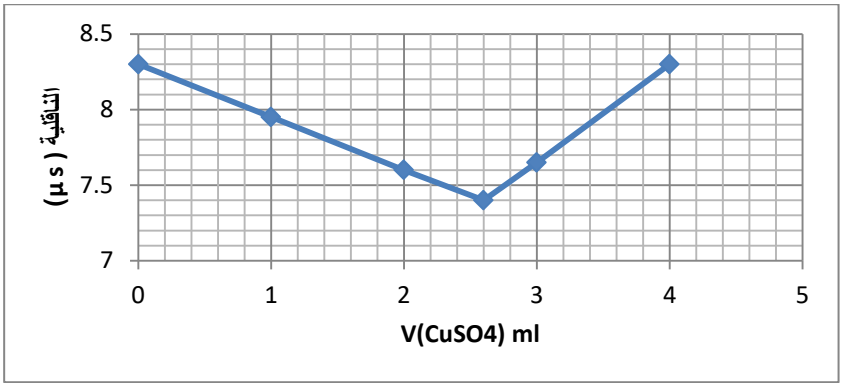
الشكل (18) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم كبريتات النحاس المضافة لمحلول 0. 1 M من الزرنيخ



الشكل (19) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم كبريتات النحاس المضافة لمحلول 0.001 M من الزرنيخ



الشكل (20) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم كبريتات النحاس المضافة لمحلول 0.0001 M من الزرنيخ



الشكل (21) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم كبريتات النحاس المضافة لمحلول 0.00001 M من الزرنيخ

يستنتج أن قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في وسط من الميتانول بطريقة المعايرة بالناقلية باستخدام كبريتات النحاس هي (1×10^{-5} mol/l)، أما قيمة حد الكشف النظرية تساوي

$$L=2\times (2.1\times10^{-6}) = 4.2\times10^{-6} \text{ mol/l}$$

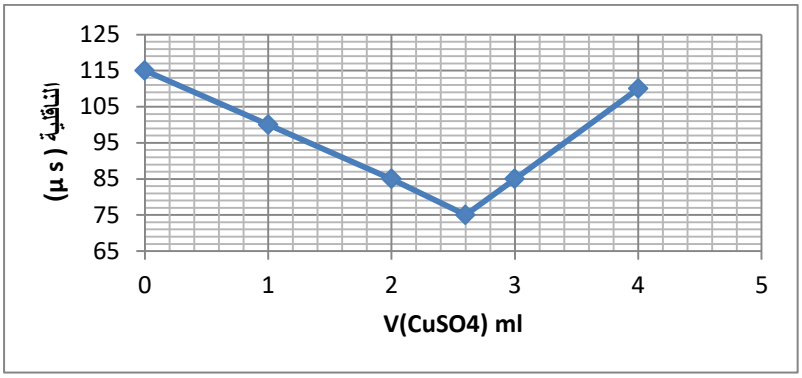
ويبين الجدول (7) التراكيز التي تم الكشف عنها لمحاليل الزرنيخ المائية وذلك بمعايرتها بكبريتات النحاس بطريقة المعايرة بالناقلية ونتائج حساب الأخطاء والإسترجاعية للمكررات المحللة (n=3):

الجدول 7 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة (1×10^{-2}M – 1×10^{-5}M)

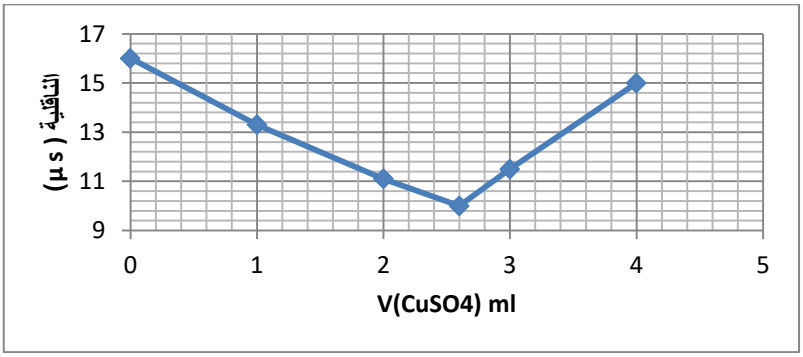
التركيز النظري (M)	التركيز الفعلي (M)	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الإسترجاعية R %	حد الثقة X±ΔX
1×10^{-2}	0.98×10^{-2}	1.2×10^{-4}	1.2	98	$0.98\times10^{-2} \pm 2.2\times10^{-4}$
1×10^{-3}	0.96×10^{-3}	1.5×10^{-5}	1.5	96	$0.96\times10^{-3} \pm 2.7\times10^{-5}$
1×10^{-4}	0.95×10^{-4}	1.9×10^{-6}	1.9	95	$0.95\times10^{-4} \pm 3.6\times10^{-6}$
1×10^{-5}	0.93×10^{-5}	2.1×10^{-7}	2.1	93	$0.93\times10^{-5} \pm 3.9\times10^{-7}$

٢- الإيتانول:

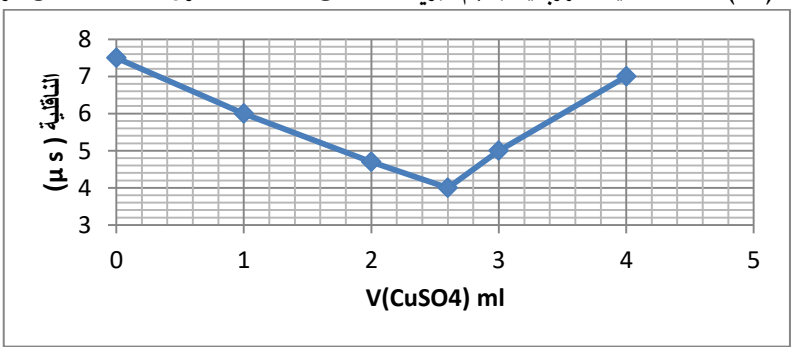
تظهر الأشكال التالية علاقة الناقلية بحجم كاشف كبريتات النحاس المضافة للمحلول اللامائي للزرنيخ في الإيتانول في تراكيز مختلفة من الزرنيخ. (الشكل22-24)



الشكل (22) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم كبريتات النحاس المضافة لمحلول 0.01 M من الزرنيخ



الشكل (23) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم كبريتات النحاس المضافة لمحلول 0.001 M من الزرنيخ



الشكل (24) علاقة الناقلية الكهربائية بحجم كبريتات النحاس المضافة لمحلول 0.0001 M من الزرنيخ

يستنتج أن قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في وسط من الإيتانول بطريقة المعايرة بالناقلية باستخدام كبريتات النحاس (1×10^{-4} mol/l)،أما قيمة حد الكشف النظرية عن الزرنيخ تساوي

$$L=2\times (1.9\times10^{-6}) = 3.8\times10^{-6} \text{ mol/l}$$

ويبين الجدول (8) التراكيز التي تم الكشف عنها لمحاليل الزرنيخ في وسط من الإيتانول وذلك بمعايرتها بنترات الفضة بطريقة المعايرة بالناقلية ونتائج حساب الأخطاء والإسترجاعية للمكررات المحللة (n=3):

الجدول 8 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($1\times10^{-2}M - 1\times10^{-3}M$)

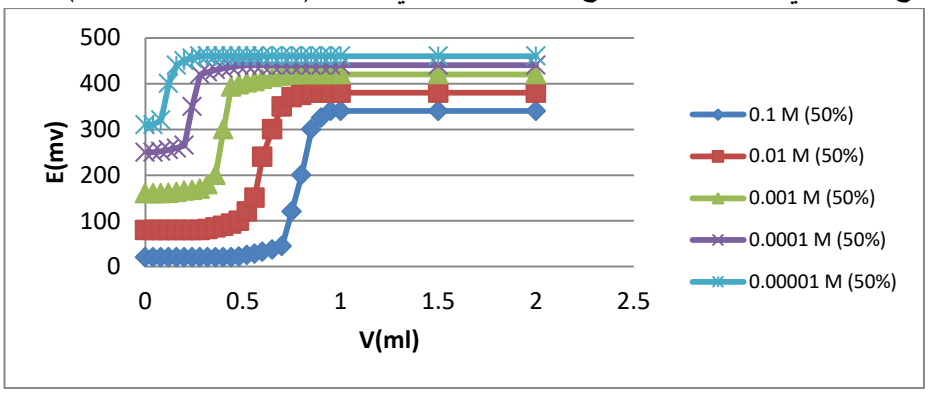
التركيز النظري (M)	التركيز الفعلي (M)	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الإسترجاعية R %	حد الثقة X±ΔX
1×10^{-2}	0.98×10^{-2}	1.4×10^{-4}	1.4	98	$0.98\times10^{-2} \pm 2.6\times10^{-3}$
1×10^{-3}	0.96×10^{-3}	1.6×10^{-5}	1.6	96	$0.96\times10^{-3} \pm 3.1\times10^{-5}$
1×10^{-4}	0.95×10^{-4}	1.9×10^{-6}	1.9	95	$0.95\times10^{-4} \pm 3.9\times10^{-6}$

ثانياً: حد الكشف في الوسط المختلط بالنسبة للمعايرة الكمونية:

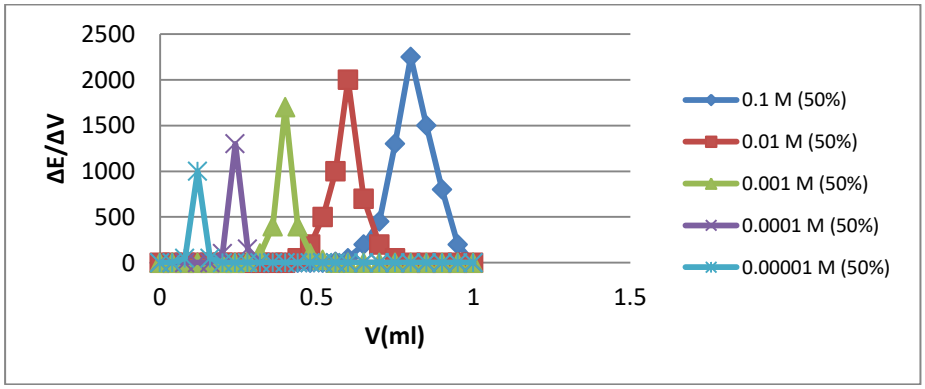
تم تحديد حد الكشف لتحديد الزرنيخ في الأوساط اللامائية وذلك عند قيمة (PH=8) وباستخدام $NaHCO_3$ ككهرليت بتركيز (1M) بالطريقة الكمونية.

١. <u>الميتانول:</u>

تظهر الأشكال (25–26) المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنيخ باليود في عدة محاليل للزرنيخ مختلفة التركيز في وسط (50: 50 ماء_ ميتانول):



الشكل 25 المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضافلعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ



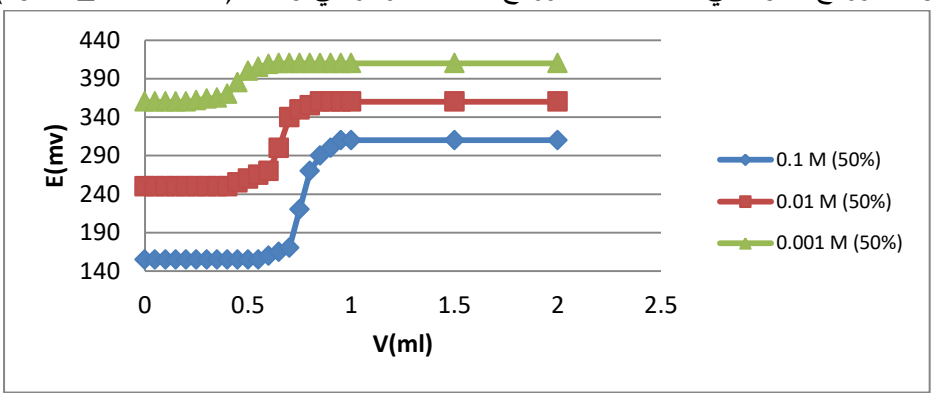
الشكل 26 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ

يستنتج من خلال التجارب أن أصغر تركيز لمحلول الزرنيخ أمكن تحليله بنجاح باستخدام المعايرة الكمونية الآلية هو (1×10^{-6} mol/l)، وهي قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في وسط (50: 50 ماء_ ميتانول) بالطريقة الكمونية، وهي قيمة جيدة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحديد الزرنيخ.

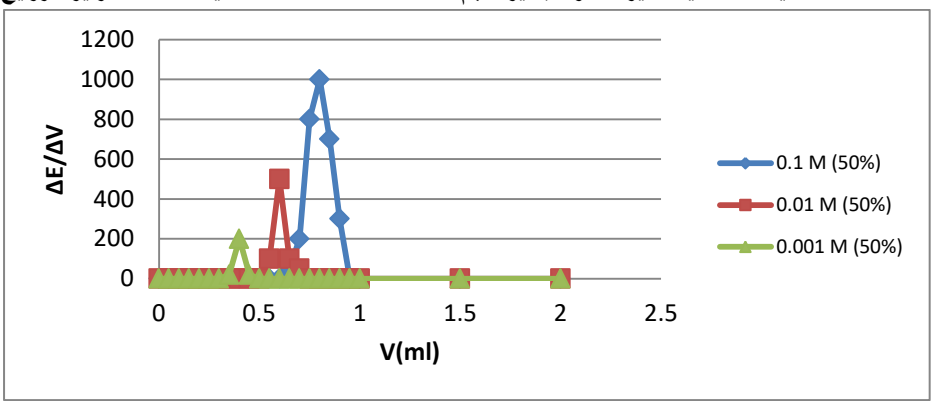
أما قيمة حد الكشف النظرية عن الزرنيخ تساوي 3×10^{-7} mol/l =$(1.5\times10^{-7})\times$ L=2

٢. **الإيتانول:**

تظهر الأشكال (28-27) المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنيخ باليود في عدة محاليل للزرنيخ مختلفة التركيز في وسط (50: 50 ماء_ ايتانول):



الشكل 27 المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ



الشكل 28 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ

يستنتج أن أصغر تركيز لمحلول الزرنيخ أمكن تحليله بنجاح باستخدام المعايرة الكمونية الآلية هو (1×10^{-3} mol/l)، وهي قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في وسط (50: 50 ماء_ ايتانول) بالطريقة الكمونية.

أما قيمة حد الكشف النظرية عن الزرنيخ L=2× (1.8×10^{-5})= 3.6×10^{-5} mol/l

الدراسة الإحصائية:

تم حساب الانحراف المعياري و الانحراف المعياري المئوي وحد الثقة بالإضافة إلى الإسترجاعية.

تبين الجداول (10-9) نتائج حساب الأخطاء والإسترجاعية للمكررات المحللة (n=3) وذلك في وسط (50: 50 ماء_ كحول) حيث أن الكحول المستخدم إما (الميتانول_ الإيتانول).

الجدول 9 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة (1×10^{-1}M – 1×10^{-6} M) وذلك في وسط (50: 50 ماء_ ميتانول)

التركيز النظري (M)	التركيز الفعلي (M)	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الإسترجاعية R %	حد الثقة X±ΔX
1×10^{-1}	0.99×10^{-1}	1×10^{-3}	1	99	$0.99\times10^{-1} \pm 2.4\times10^{-3}$
1×10^{-2}	0.97×10^{-2}	1.3×10^{-4}	1.3	97	$0.97\times10^{-2} \pm 3.4\times10^{-4}$
1×10^{-3}	0.98×10^{-3}	1.1×10^{-5}	1.4	98	$0.98\times10^{-3} \pm 2.9\times10^{-5}$
1×10^{-4}	0.96×10^{-4}	2.2×10^{-6}	1.6	96	$0.96\times10^{-3} \pm 5.2\times10^{-6}$
1×10^{-5}	0.97×10^{-5}	1.5×10^{-7}	2.2	97	$0.97\times10^{-5} \pm 3.9\times10^{-7}$

الجدول 10 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة (1×10^{-1}M – 1×10^{-3} M) وذلك في وسط (50: 50 ماء_ ايتانول)

التركيز النظري (M)	التركيز الفعلي (M)	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الإسترجاعية R %	حد الثقة X±ΔX
1×10^{-1}	0.98×10^{-1}	1.2×10^{-3}	1.2	98	$0.98\times10^{-1} \pm 1.9\times10^{-3}$
1×10^{-2}	0.98×10^{-2}	1.4×10^{-4}	1.4	98	$0.98\times10^{-2} \pm 2.2\times10^{-4}$
1×10^{-3}	0.96×10^{-3}	1.8×10^{-5}	1.8	96	$0.96\times10^{-3} \pm 3.1\times10^{-5}$

يلحظ من خلال النتائج مدى التقارب ما بين التراكيز المحضرة والتراكيز المحسوبة وفق الطريقة المقترحة وهذا ما يؤكد فعالية الطريقة الكمونية المستخدمة، وهذا ما تجلى بالفعل من خلال قيم الإسترجاعية الجيدة التي تدل على صحة وموثوقية الطريقة، كما لحظنا الدقة الجيدة للطريقة من خلال انخفاض قيمRSD% وSD.

كما نلحظ أن أفضل الأوساط المختلطة المستخدمة هي(50: 50 ماء_ ميتانول) حيث وصل حد الكشف (1×10^{-5} mol/l).

الاستنتاجات والتوصيات :

استخدمت في هذا البحث طرائق تحليلية الكتروكيميائية بسيطة وسهلة التطبيق من أجل رفع حساسيتها والوصول إلى حد كشف منخفض وتطبيقها على بعض المعايرات الحساسة كمعايرة عنصر الزرنيخ وتحديده في الأوساط المائية والمختلطة (50: 50 ماء_ كحول) حيث أن الكحول المستخدم إما (الميتانول_ الإيتانول) وهي طريقة المعايرة بالناقلية الكهربائية وطريقة المعايرة الكمونية، وتوصلنا إلى الاستنتاجات التالية:

- إمكانية استخدام طريقة المعايرة بالناقلية من أجل تحديد عنصر الزرنيخ في الأوساط المائية والمختلطة.

–إمكانية استخدام طريقة المعايرة الكمونية من أجل استقصاء أثار عنصر الزرنيخ في الأوساط المائية والمختلطة.

- استخدام طريقتي المعايرة بالناقلية والكمونية بنجاح وفعالية في تحديد الزرنيخ في الأوساط المائية واللامائية وهذا ما تجلى من خلال قيم الإسترجاعية الجيدة، كما لاحظنا الدقة الجيدة من خلال انخفاض قيمRSD%.

- قيمة حد الكشف للزرنيخ وصلت إلى (1×10^{-5} M) باستخدام كاشف نترات الفضة وكاشف كبريتات النحاس وذلك في الوسط المائي بالنسبة للمعايرة بالناقلية.
- إن أفضل المحلات اللامائية المستخدمة عند المعايرة بالناقلية باستخدام كاشف نترات الفضة هي الميتانول ، حيث توصلنا إلى تركيز (1×10^{-4} M) ، أما عند استخدام الإيتانول توصلنا إلى (1×10^{-3} M) .
- إن أفضل المحلات اللامائية المستخدمة عند المعايرة بالناقلية باستخدام كاشف كبريتات النحاس هي الميتانول، حيث توصلنا إلى تركيز (1×10^{-5} M) ، أما عند استخدام الإيتانول توصلنا إلى (1×10^{-4} M) .

-بلغ حد الكشف للزرنيخ في الأوساط المائية (1×10^{-6} M) بالنسبة للمعايرة الكمونية.

- بلغ حد الكشف للزرنيخ (1×10^{-5} M) وذلك في وسط (50: 50 ماء_ ميتانول)، أما عند استخدام وسط (50: 50 ماء_ ايتانول) بلغ (1×10^{-3} M) باستخدام المعايرة الكمونية.

يتوقع إن يكون للبحث نتائج تطبيقية في مجال المعالجات البيئية التي تعنى بموضوع التلوث بالزرنيخ وتقييم الأثر التلوثي للزرنيخ الذي يعدُّ من أكثر المشكلات البيئية التي يعاني منها المجتمع . وهو سيساعد في دعم الجهود التي تقوم بها وزارة البيئة و الجهات المعنية الأخرى للكشف عن التلوث الناتج عن الزرنيخ و الوصول إلى بيئة نظيفة خالية من الملوثات بكافة أشكالها و أنواعها مما يساهم في عملية النمو الاقتصادي الذي يتطلب في الكثير من جوانبه بيئة ملائمة للإنتاج الحيواني و الزراعي باستخدام هذه الطرائق البسيطة والسهلة.

المراجع:

1- JAROON J, PONLAYUTH S, KATE G, SOMACHAI L, PRASAK T, 2009-*Cathodic Stripping Voltammetric Procedure for Determination of Some Inorganic Arsenic Species in Water*, Soil and Ores Samples. Chiang Mai J. Sci, Vol.36.369-383.

2- NURULHAIDAH D, NOR Y. TAN T, ABDUL A, 2020-*Electrochemical Sensor for As(III) Utilizing CNTs/ Leucine/Nafion Modified Electrod*. Int e. J. Electrochem. Sci, Vol.7 . 175 –185.

3- ALEKSANDAR R, IGOV1 R, RANGELP I, 2003- Kinetic *determination of ultramicro amounts of As(III) in Solution. J.Serb.Chem.Soc*, Vol.68.131–135.

4- ARISTI N, ANTHEMIDIS G, 2006-*Determination of arsenic(III) by flow injection solid phase extraction coupled with on-line hydride generation atomic absorption spectrometry using a PTFE turnings-packed micro-column.* Analytica Chimica Acta, Vol.(573-574).413–418.

5- ADELAID M , AQUILES A, 2019-*Determination of As(III) and arsenic(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. Analytica Chimica Acta*, Vol. 459.151–159.

6- STAFILOV T, CVETKOVIĆ J, *ARPADJAN S, KARADJOVA I, 2002-ETAAS DETERMINATION OF SOME TRACE ELEMENTS IN WINE*. Talanta, Vol. 58 .935_942.

7- SILIVIA M, OLGA D, JULIA A, 2010-.*Immobilization of Acetylcholinesterase on Screen-Printed Electrodes. Application to the Determination of Arsenic(III).Sensors* , Vol.10. 2119- 2128.

8- EMILIA M, JOAQUIN A,CALO A, 2009-*Arsenic species interactions with a porous carbon electrode as determined with an electrochemical quartz crystal microbalance.ElectrochimActa*, Vol.5416. 3996–4004.

9- MARIA C, AGUIRREA L, LUIZA B, CARLOS F**,** 2019-*Electrochemical Detection of Arsenite with Silver Electrodes in Inorganic Electrolyte and Natural System Mixtures.* J. Braz. Chem. Soc., Vol.22.2362-2370.

10- MUNIYANDI R, SOUNDAPPAN TH, SHEN M, 2011- *Electrochemical Detection of Arsenic in Various Water Sample*s. Int. J. Electrochem. Sci, Vol.6 .3164 – 3177.

11- LASTINCOVA J, JURICA Ľ, BEINROHR E, 2004-*Determination of Arsenic in Soil Extracts by Flow-Through Anodic Stripping Coulometry*. Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 13. 533-536.

12- HARKABUSOVA V, MACHARACKOVA,VITOLOVA E, B,CELECHOVSKA O, 2009-*Determination of Arsenic in the Rainbow Trout Muscle and Rice Samples. Special Issue*, Vol. 27. 11-23.

13- STŘELEC M, ČACHO F, MANOVA A, BEINROHR E, 2007-*Determination of As(III) and Total As in Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Electrochemical Preconcentration on a Gold-Plated Porous Glassy Carbon Electrod*e. Chem. Pap, Vol.61 .452-456 ().

14- KAZIMIERZ W, KATARZYNA W, BRYAN P, SASI S, JOSEPH A, 2002-Determination of As(III), As(V), *monomethylarsonic acid,dimethylarsinic acid and arsenobetaine by HPLC_ICP_MS: analysis of reference materials, fish tissues and urine.* Talanta ,Vol.58. 899_907.

15- SANG-HO N, JAE-JIN K, SOUNG-SIM H, 2015-Direct *Determination of Total Arsenic and Arsenic Species by Ion Chromatography Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.* Bull. Korean Chem. Soc, Vol. 24. 1805-1808.

16- LUONGH J.H.T, MAJID E , MALE K,b, 2007 -*Analytical Tools for Monitoring Arsenic in the Environment. Open Analytical Chemistry Journal*,Vol. 1. 7-14.

17- FABIO R, MARCO T, ALAMIR S, LUCIA H,2008-*Determination of Cu and As by Stripping Voltammetry in Utility Poles Treated with Chromated Copper Arsenate (Cca).* Int. J. Electrochem. Sci, Vol. 3 .1523 – 1533.

18- Martin W, Otto G, Ralph P, 2009- A *Comparison of Colorimetric and Potentiometric Methods for Hydrogen Ion Determination of Solid Bacteria Media, Using a Dilution Method Based on the Buffer Equation. Journal of Bacteriolog*y **,** Vol. 21(6).383–394.