

## تحديد الزرنيخ في نسب مختلفة من الأسيت نتريل بطريقة المعايرة الكمونية

الدكتورة رزان جلال خيربك \*

(تاريخ الإيداع 2022 /3/23 – تاريخ النشر 2022 /5/ 30)

### □ ملخص □

تم في هذا البحث دراسة تأثير نسبة الأوساط المختلطة ( ماء - اسيت نتريل ) على تحديد الزرنيخ الثلاثي بالمعايرة الكمونية، وذلك بعد اختيار الشروط المناسبة لتحديده عن طريق معايرته بمحلول قياسي من اليود باستخدام جهاز المعايرة الكمونية، ومن ثم تحديد حد الكشف عن الزرنيخ. إذ تجدر الإشارة إلى أنه هناك شروط تقنية يجب ضبطها لتحديد القيمة الفعلية لنقطة نهاية المعايرة ومعالجة البيانات الخاصة بسحاحة المحلول القياسي (السرعة الأولية والتباطؤ بالقرب من نقطة نهاية المعايرة). أجريت معايرة الزرنيخ مع اليود بالطريقة المباشرة في وسط من الأسيت نتريل، وذلك باختيار نسب مختلفة منه. جربت الأوساط المختلطة (٧٥:٢٥ ماء - اسيت نتريل) ، (50 :50 ماء - اسيت نتريل) ، (٢٥:٧٥ ماء - اسيت نتريل) والتي أعطى استخدامها نتائج جيدة عند تحديد الزرنيخ كمياً، وفي النتيجة اعتمدت هذه المزائج في تحديد حد الكشف لتحديد الزرنيخ بالطريقة الكمونية في الأوساط المختلطة المختلفة (ماء - اسيت نتريل) . ولقد أظهرت الدراسة أن قيمة pH المناسبة للمعايرة الكمونية للزرنيخ باليود (Iodimetric) (pH = 11) ، والتي استخدمت بنجاح للتحديد الكمي للزرنيخ. وقد وصل حد الكشف عن الزرنيخ إلى  $(1 \times 10^{-2} \text{ mol/l})$  في وسط (75:25 ماء - اسيت نتريل) ، وإلى  $(1 \times 10^{-3} \text{ mol/l})$  في وسط (50:50 ماء - اسيت نتريل)، وإلى  $(1 \times 10^{-4} \text{ mol/l})$  في وسط (25:75 ماء - اسيت نتريل) الذي تبين بأنه أفضل الأوساط المختلطة المستخدمة. كلمات مفتاحيه: اسيت نتريل ، الزرنيخ ، المعايرة الكمونية ، المعايرة اليودومترية .

\* مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة طرطوس - طرطوس - سورية.

## Determination of arsenic in different proportions of acetonitrile by a potential titration method

Razan Galal Kherbik\*

(Received 23/3/2022. Accepted 30/5/2022)

### □ABSTRACT □

In this research, the effect of the ratio of different media (water - acetonitrile) was studied on the determination of arsenic in medium of acetonitrile by potential titration, using a standard solution of iodine, and then determining the detection limit for each mixture.

It should be noted that there are technical conditions that must be set to determine the actual value of the titration end point and to process the data for the burette of the standard solution (initial velocity and deceleration near the titration end point).

The titration of arsenic with iodine was carried out by the direct method in a medium of acetyl nitrile, by choosing different proportions of it.

Mixed media (75:25 water - acetonitrile) , (50:50 water - acetonitrile) and (25:75 water - acetonitrile) were tested, whose use gave good results when determining arsenic quantitatively, and in the result these mixtures were adopted in determining the detection limit. To determine arsenic by the potential method in different mixed media (water - acetonitrile).

The study showed that the appropriate PH value for the titration of iodized arsenic with Iodimetric (PH: 11), which was successfully used for the quantitative determination of arsenic. The detection limit for arsenic reached ( $1 \times 10^{-2}$  mol/l) in a medium (25:75 water\_ acetonitrile), and to ( $1 \times 10^{-3}$  mol/l) in a medium (50:50 water\_ acetonitrile), and to ( $1 \times 10^{-4}$  mol/l) in a medium (75:25 water\_ acetate nitrile), which turned out to be The best mixed media used.

Keywords: acetonitrile, Arsenic , Potentiometric, iodimetric

---

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

## مقدمة:

يوجد الزرنيخ بشكل طبيعي في التربة والمعادن [١]، فهو يلوث الهواء والماء، والأرض من الغبار الذي تنثيره الرياح، ويمكنه الوصول إلى المياه من الجريان السطحي والرشح [٢]. ويمكن أن يوجد أيضاً في النباتات والحيوانات [٣]، إذ يتراكم في الأسماك وغيرها من مصادر الغذاء [٤]. يتعرض الناس للزرنيخ بشكل يومي بما يكفي للتسبب بالسمية إما بشكل حاد أو مزمن [٥].

تساهم المصادر الطبيعية بمقدار قليل في انطلاق الزرنيخ في البيئة عن طريق التكوينات الجيولوجية (القشرة الأرضية) ، النشاط البركاني [٦]، والتمثيل الغذائي البيولوجي ، والصخور والتربة [٧]. وأما الغالبية من الزرنيخ التي تطلق في البيئة تنتج من المصادر البشرية [٨]، ويتم تحرير الزرنيخ الموجود في الخامات المعدنية كمنتج ثانوي في البيئة من خلال استخراج وصهر النحاس والرصاص والكوبالت والذهب والخامات الأخرى [٩]. بالإضافة إلى تعدين المعادن غير الحديدية وعمليات الصهر [١٠]، ويتم تحرير الزرنيخ أيضاً في البيئة من خلال استخدام مبيدات الآفات [١١]، احتراق الفحم، واحتراق الخشب، وعمليات حرق النفايات [١٢].

تختلف الآثار الصحية المحتملة من الزرنيخ باختلاف شكل الزرنيخ (الشكل العضوي في الغذاء هو أقل سمية من الأشكال غير العضوية في المياه أو التربة) [١٣]، فضلاً عن كمية التعرض، ومدة التعرض، وقابلية الشخص المعرض للتخلص منه [١٤]. يسبب التعرض لمستويات مرتفعة من الزرنيخ على المدى الطويل الكثير من المشاكل الصحية المختلفة فهناك أمراض مرتبطة بشدة بهذا النوع من التعرض تشمل بعض أنواع السرطان (المثانة والرئة والجلد والكلى والبروستات والكبد) [١٥]، وسماكة الشرايين، وتليف وتشمع الكبد، وتلف الأعصاب الطرفية (إحساس من الدبابيس والإبر في اليدين والقدمين)، وتغييرات في نمط و لون أو سماكة الجلد [١٦].

هناك طرائق مخبرية مختلفة لكشف وتحديد الزرنيخ ، ويمكن لبعض هذه الطرائق والأساليب التمييز بين الأشكال الكيميائية المختلفة التكافؤ من الزرنيخ [٢١-١].

تعد مطيافية الامتصاص الذري (AAS) هو الإجراء التحليلي الأكثر شيوعاً لتحديد الزرنيخ في المواد البيولوجية والبيئية [١٧]، واستخدمت مؤخراً تقنيات البلازما المقرونة حثياً (ICP-AES) و (ICP-MS) لتحليل الزرنيخ بشكل متزايد [١٨، ١٩]، والتي يمكن أن توفر عموماً حدوداً أدنى للكشف من طرائق الكشف الأخرى. ويمكن أيضاً تحديد الزرنيخ في السوائل البيولوجية والأنسجة باستخدام التحليل بالتنشيط النيوتروني (NAA)، كما تستخدم الأشعة السينية لتحديد الزرنيخ في المواد البيولوجية والعينات البيئية [20]. بالإضافة إلى الطرائق الكهروكيميائية كالتقنية الفولط أمبيرومترية [٢١].

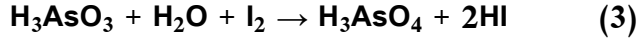
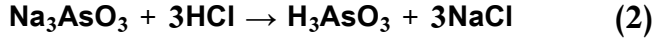
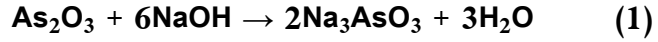
## أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في كونه يمثل إضافة تطبيقية جديدة لتحديد تركيز الزرنيخ في وسط من الأسيت نتريل. كما تأتي أهمية البحث من كونه يتناول طريقة بسيطة وعملية في مجال التحليل الكهربائي وهي المعايرة الكمونية. 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 [٢١-١].

وتتمتع المعايرة الكمونية 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.

**طرائق البحث ومواده:**

تم في هذا البحث معايرة الزرنيخ الثلاثي مع اليود بالطريقة المباشرة في وسط من الأسيت نتريل ، إذ أجريت عملية المعايرة لحجم محدد من محلول الزرنيخ مع الاسيت نتريل بحجم محدد من محلول قياسي من اليود باستخدام جهاز المعايرة الكومونية الآلية. والتفاعلات الحاصلة مبينة في المعادلات التالية:



تمت دراسة تأثير بعض الشروط التحليلية والتقنية على تحديد الزرنيخ في وسط من الأسيت نتريل ومن ثم اختيار الشروط المثلى لهذا التحديد .

كما تم تحديد حد الكشف لتحديد الزرنيخ في وسط من الأسيت نتريل بالطريقة الكومونية.

**الأجهزة المستخدمة:**

١- جهاز المعايرة الكومونية الآلية من إنتاج شركة **Radiometer** الفرنسية.

٢- مسرى البلاتين العامل.

٣- المسرى المقارن مسرى الفضة- كلوريد الفضة.

٤- مقياس الـ **pH** رقمي.

٥- ميزان تحليلي ميكانيكي مع موازين معايرة دقيقة.

٦- خلاط كهربائي مغناطيسي مع سخان.

**المواد الكيميائية والكواشف:**

استخدم في هذا البحث الماء ثنائي التقطير، الأسيت نتريل ، أكسيد الزرنيخ ، يوديد البوتاسيوم KI ،

اليود الصلب I<sub>2</sub> ، محلول ماءات الصوديوم NaOH ، Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ، وهي مواد ذات نقاوة عالية.

**النتائج والمناقشة:**

أولاً: تحديد الشروط التقنية الضرورية للمعايرة:

يوضح الجدول التالي الشروط المثالية المختارة لمعايرة محلول 0.1 mol/l من الزرنيخ مع اليود في

وسط من الأسيت نتريل بالطريقة الكومونية باستخدام جهاز المعايرة الكومونية الآلية: (الجدول ١ )

الجدول ١ الشروط التقنية للمحطة الكيمونية لمعايرة محلول 0.1mol/l من الزرنيخ مع اليود

|                            |                                 |
|----------------------------|---------------------------------|
| Select method              | AS                              |
| Electrode                  | مسرى البلاطين XM120             |
| Reference Electrode        | مسرى الفضة- كلوريد الفضة REF361 |
| Temperature                | 25°C                            |
| Unit                       | M                               |
| Titrant                    | I <sub>2</sub> (0.1M)           |
| Mode                       | End Point                       |
| Measurement                | mV                              |
| Number of tests            | 3                               |
| Direction                  | Increasing mV                   |
| Min. speed                 | 0.05 ml/min                     |
| Max. speed                 | 1.00 ml/min                     |
| End point                  | 10 mV                           |
| EP delay                   | 0-5 s                           |
| Proportional band          | -140 mV                         |
| Start timer                | 0-50 s                          |
| Speed of Internal stirring | 500 rpm                         |

#### ثانياً: تحديد درجة حموضة الوسط المناسبة للمعايرة:

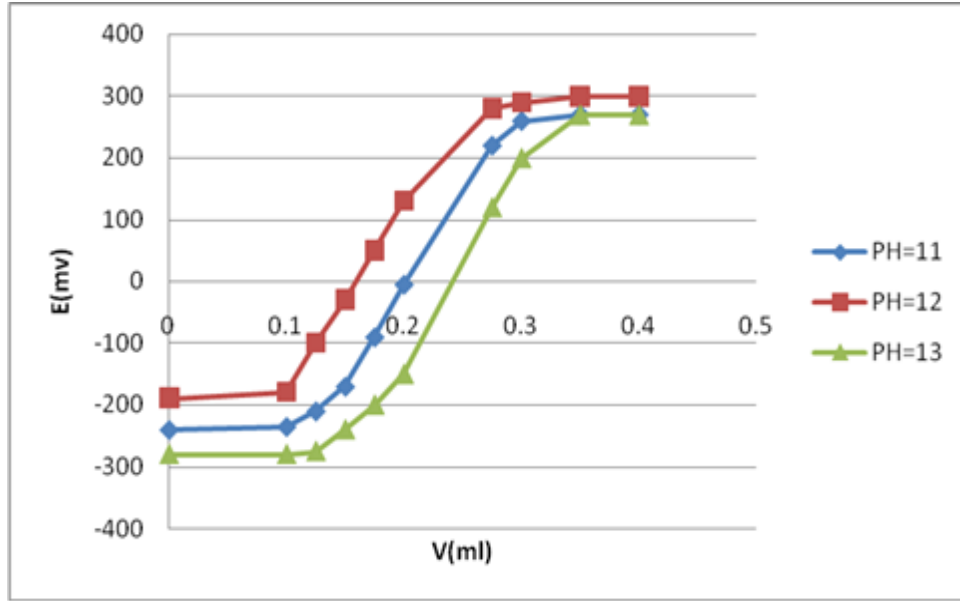
تمت الدراسة باختيار قيمة الـ pH المناسبة وذلك بعد إجراء سلسلة من التجارب عند قيم pH مختلفة تتراوح بين

(7-13).

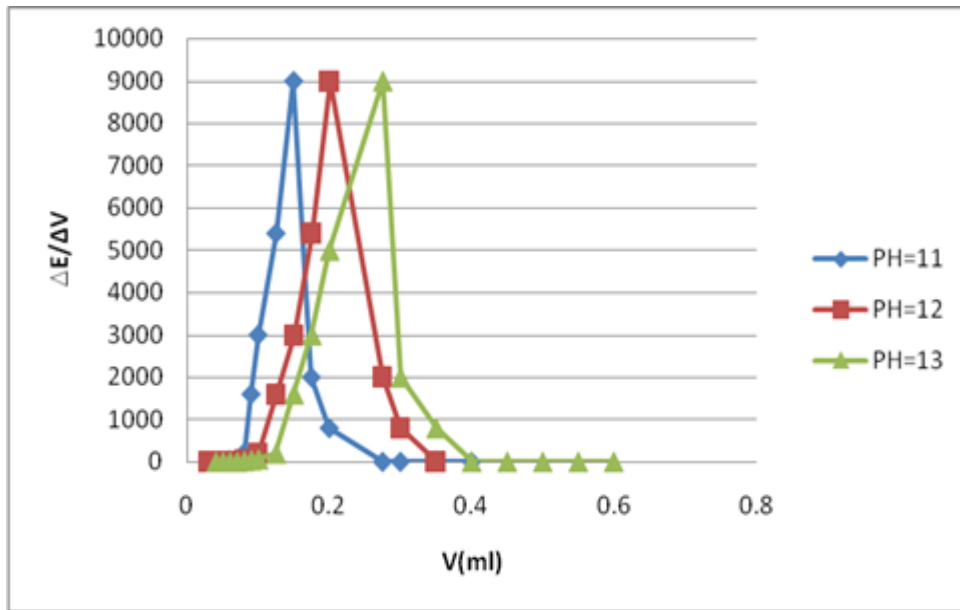
وتظهر الأشكال التالية المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير قيمة الكمون لمحلول 0.1mol/l من الزرنيخ في

وسط من الأسيت نتريل بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكيمونية للزرنيخ باليود Iodimetric عند قيم pH

مختلفة: (الشكل ٢-١)



الشكل (1) المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف في قيم pH مختلفة



الشكل (2) المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف في قيم pH مختلفة

لوحظ خلال الدراسة عدم تغير في قيمة الكمون عند قيم بين ( 7-10 pH ) حيث لم يظهر أية موجة كمونية وهذا يعود إلى أن التفاعل بين الزرنـيـخ واليود في وسط من الأسيـت نتريل يتطلب وسط أكثر قلوية من ذلك.

وقد تبين أن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنـيـخ كانت عند قيمة ( pH = 11 ) ، أما بعد هذه القيمة كان هناك انحراف عن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنـيـخ .

إذاً تبين النتائج أن قيمة pH المناسبة للمعايرة الكمونية للزرنـيـخ باليود ( pH = 11 ).

### ثالثاً: دراسة حد الكشف:

أجريت معايرة الزرنيخ مع اليود بالطريقة المباشرة في وسط من الأسيت نتريل، عبر اختيار نسب مختلفة منه.

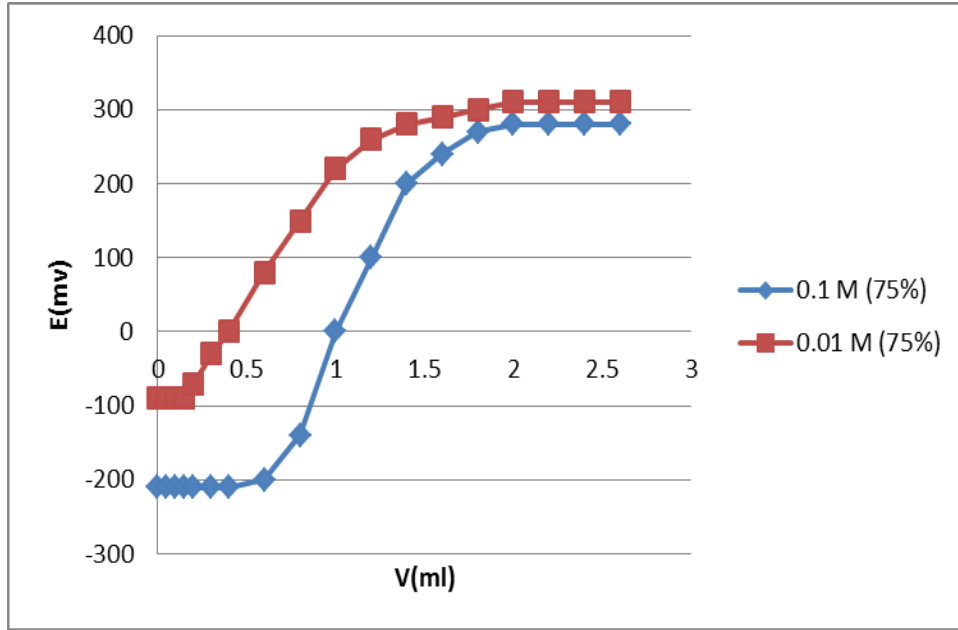
تم العمل في البداية على الوسط (١٠٠% أسيت نتريل) ، ولكن تبين من خلال العمل التجريبي وجود انزياح عن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول الذي يعطي قيمة خاطئة لتركيز الزرنيخ. ثم جربت الأوساط المختلطة (٧٥:٢٥ ماء - أسيت نتريل) التي أعطت قيمة حقيقية لتركيز الزرنيخ. جرب بعدئذٍ الوسط (50:50 ماء - أسيت نتريل) والذي أعطى استخدامه نتائج جيدة عند تحديد الزرنيخ كميًا، واستخدم الوسط (٢٥:٧٥ ماء - أسيت نتريل) الذي أعطى كذلك نتائج جيدة عند تحديد الزرنيخ كميًا، وفي النتيجة اعتمدت هذه المزائج من أجل تحديد الزرنيخ. ومن ثم تم تحديد حد الكشف لتحديده بالطريقة الكمونية في كل من الأوساط المختلطة المختلفة المدروسة (ماء - أسيت نتريل) . يعرف حد الكشف بأنه أقل كمية من المادة موجودة في المحلول المدروس يتم الكشف عنها بواسطة كاشف ما عند إجراء التفاعل تحت ظروف معينة، والتفاعل التحليلي يكون أكثر حساسية، كلما قلت الكمية الصغرى المكتشفة للمادة الخاضعة للتحليل. ولما كانت حساسية التفاعل تتوقف على حد الكشف، الذي يرتبط بدوره بتركيز المادة المراد الكشف عنها، لذا كان من الطبيعي دراسة حد الكشف عند تطوير طريقة ما .

تم تحضير عدة محاليل من الزرنيخ بتركيزات مختلفة تتراوح بين  $(0.1 - 1 \times 10^{-6})M$  وذلك عند قيمة  $(pH = 11)$  وباستخدام  $Na_2SO_4$  ككهرليت بتركيز (1M)، إذ وضع في خلية التحليل 20 ml من محلول الزرنيخ المحضر ومن ثم تمت عملية المعايرة بمحلول اليود القياسي باستخدام عدة أوساط مختلطة مختلفة (ماء - أسيت نتريل) .

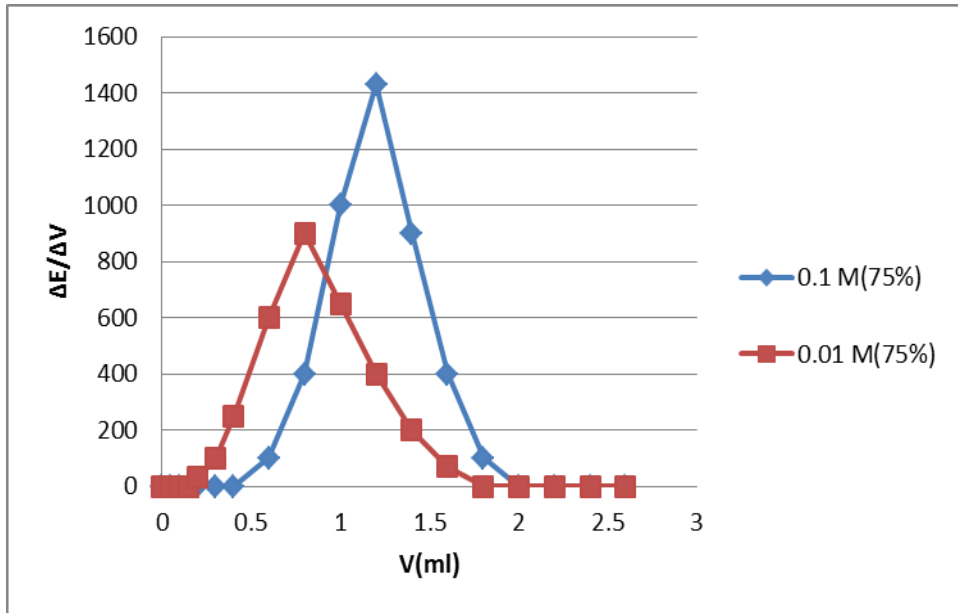
#### ١- الوسط (25:75 ماء - أسيت نتريل) :

استخدم المزيج (٧٥:٢٥ ماء - أسيت نتريل) (نسبة مئوية حجمية- حجمية) من أجل دراسة منحنيات التكامل والتفاضل لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف عند المعايرة الكمونية للزرنيخ بمحلول قياسي من اليود في محاليل عدة مختلفة التركيز في وسط (٧٥:٢٥ ماء - أسيت نتريل).

تظهر الأشكال التالية المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنيخ باليود في عدة محاليل للزرنيخ في الأسيت نتريل (٧٥:٢٥ ماء - أسيت نتريل) مختلفة التركيز: (الشكل 3-4)



الشكل (٣) المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ



الشكل (٤) المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ

يمكن التعرف من المنحنيات المدرجة بالأشكال (3,4) أن أصغر تركيز لمحلول الزرنيخ أمكن الوصول إليه بنجاح باستخدام المعايرة الكمونية الآلية هو  $(1 \times 10^{-2} \text{ mol/l})$ ، وهي قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في وسط (ماء\_ أسيت نتريل) بالطريقة الكمونية.

ويمكن حساب حد الكشف الإحصائي عن الزرنيخ من العلاقة:

$$L = 2S$$

حيث أن  $S$  الانحراف المعياري.

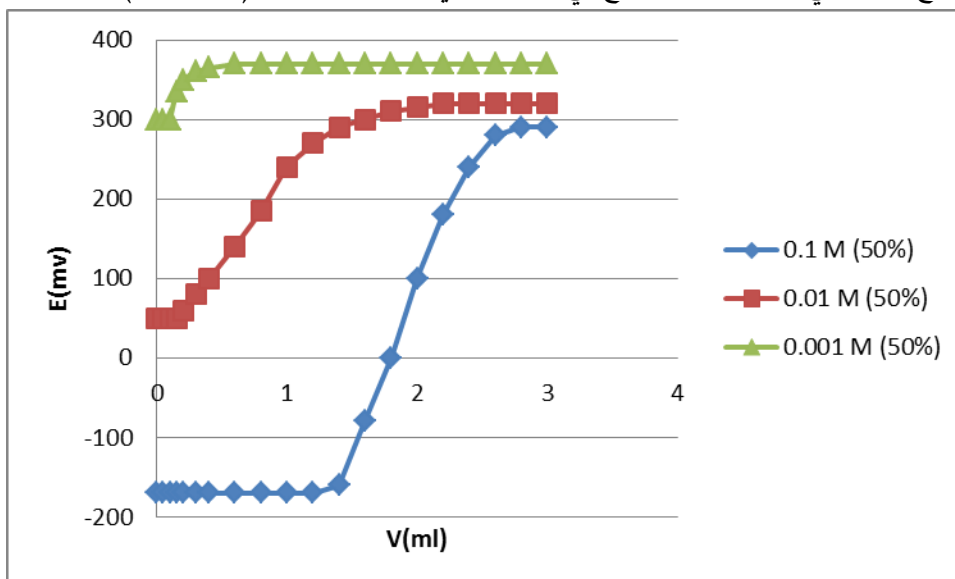
وبالتالي فإن قيمة حد الكشف الإحصائي تساوي:



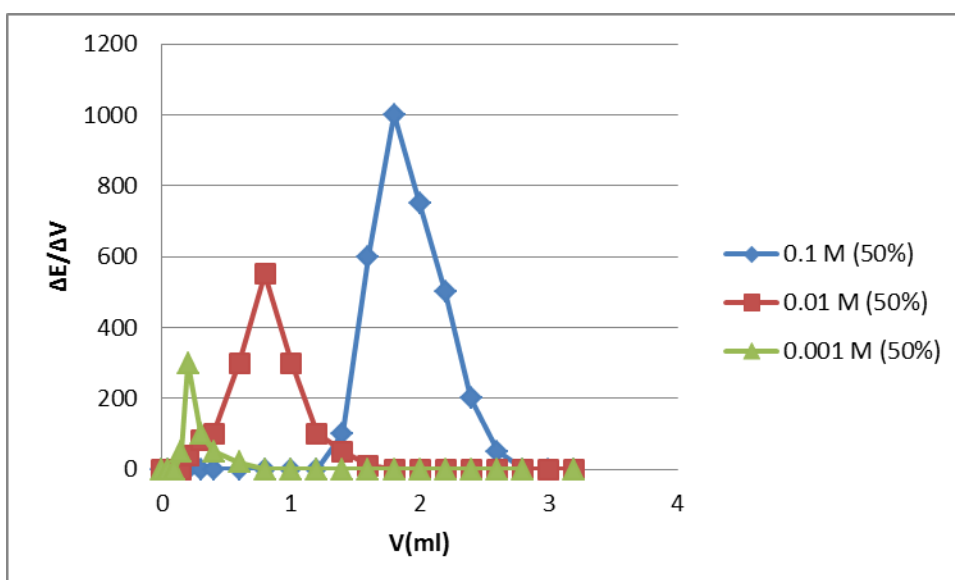
$$L=2 \times (1.7 \times 10^{-4}) = 3.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

٢- الوسط (50 : 50 ماء - اسيت نتريل):

استخدم المزيج (50 : 50 ماء - اسيت نتريل) من أجل الحصول على المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنوخ باليود في محاليل عدة مختلفة التركيز للزرنوخ في وسط (50 : 50 ماء - اسيت نتريل) تظهر الأشكال التالية المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنوخ باليود في عدة محاليل للزرنوخ في الأسيت نتريل مختلفة التركيز: (الشكل ٦-٥)



الشكل (٥) المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنوخ



الشكل (٦) المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنوخ

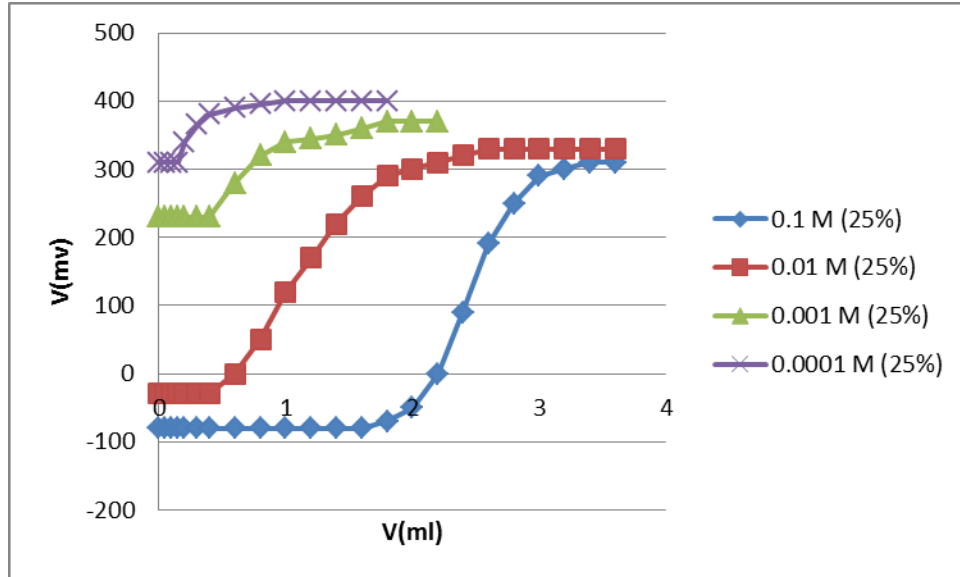
تبين أن أصغر تركيز لمحلول الزرنيخ أمكن تحديده بنجاح باستخدام المعايرة الكمونية الآلية هو  $(1 \times 10^{-3} \text{ mol/l})$ ، وهي قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في وسط (50: 50 ماء - أسيت نتريل) بالطريقة الكمونية. أما قيمة حد الكشف الإحصائي عن الزرنيخ فهي:

$$L=2 \times (1.8 \times 10^{-5}) = 3.6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

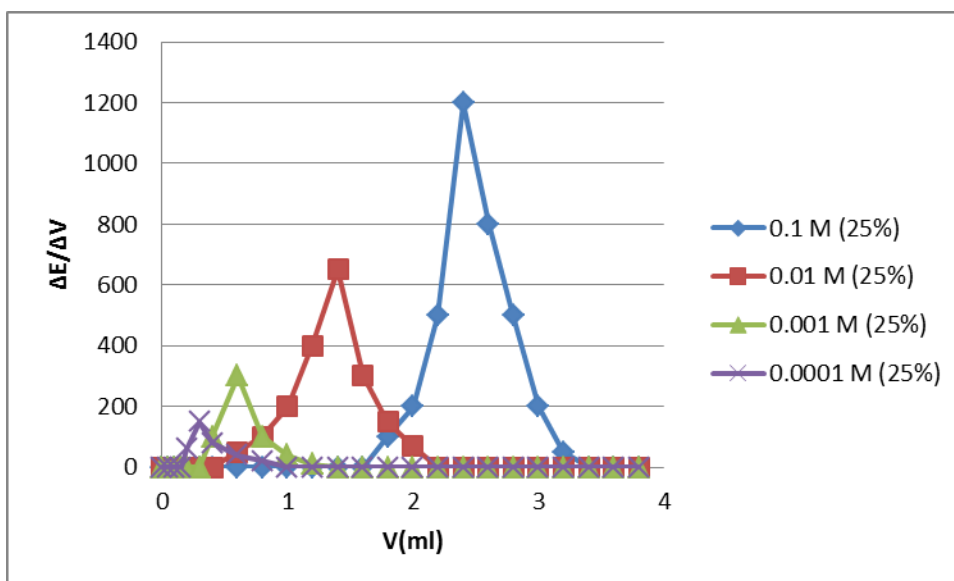
### ٣- الوسط (75: 25 ماء - أسيت نتريل):

استخدم المزيج (75: 25 ماء - أسيت نتريل) من أجل الحصول على المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنيخ باليود في محاليل عدة مختلفة التركيز للزرنيخ في وسط (75: 25 ماء - أسيت نتريل)

تظهر الأشكال التالية المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنيخ باليود في عدة محاليل للزرنيخ في الأسيت نتريل مختلفة التركيز: (الشكل ٧-٨)



الشكل (٧) المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ



الشكل (٨) المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنين

تبين أن أصغر تركيز لمحلول الزرنين يمكن تحديده بنجاح باستخدام المعايرة الكومونية الآلية هو  $(1 \times 10^{-4} \text{ mol/l})$ ، وهي قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنين في وسط (75 : 25 ماء - اسيت نتريل) بالطريقة الكومونية. أما قيمة حد الكشف الإحصائي عن الزرنين فهي:

$$L = 2 \times (1.8 \times 10^{-6}) = 3.6 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

#### رابعاً - الدراسة الإحصائية:

تم حساب بعض المعاملات الإحصائية التي تبين مدى دقة ومصداقية الطريقة، مثل الانحراف المعياري و الانحراف المعياري النسبي المئوي وحد الثقة بالإضافة إلى الإسترجاعية.

تبين الجداول (٢-٤) نتائج حساب الأخطاء والإسترجاعية للمكررات المحللة ( $n=3$ ) وذلك في وسط (٧٥:٢٥ ماء - اسيت نتريل)، (50 : 50 ماء - اسيت نتريل)، (٢٥:٧٥ ماء - اسيت نتريل) على الترتيب.

الجدول (٢) النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنين ذات التراكيز المختلفة ( $1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-2}$ ) M وذلك في وسط (75 : 25 ماء - اسيت

نتريل) من أجل  $n=3$  ,  $\alpha=95\%$

| حد الثقة<br>$X \pm \Delta X$                 | الإسترجاعية<br>R % | الانحراف<br>المعياري<br>المئوي<br>RSD% | الانحراف<br>المعياري<br>SD | التركيز الفعلي<br>(M) | التركيز النظري<br>(M) |
|--|--------------------|--|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $0.98 \times 10^{-1} \pm 1.5 \times 10^{-3}$ | 98                 | 1.3                                    | $1.3 \times 10^{-3}$       | $0.98 \times 10^{-1}$ | $1 \times 10^{-1}$    |
| $0.97 \times 10^{-2} \pm 1.9 \times 10^{-4}$ | 97                 | 1.7                                    | $1.7 \times 10^{-4}$       | $0.97 \times 10^{-2}$ | $1 \times 10^{-2}$    |

الجدول (٣) النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنخ ذات التراكيز المختلفة  $M (1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-3})$  وذلك في وسط (50 : 50 ماء\_ اسيت نتريل) من أجل  $n=3$  ,  $\alpha= 95\%$

| حد الثقة<br>$X \pm \Delta X$                 | الإسترجاعية<br>R % | الانحراف المعياري<br>المئوي<br>RSD% | الانحراف<br>المعياري<br>SD | التركيز الفعلي<br>(M) | التركيز النظري<br>(M) |
|--|--------------------|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $0.99 \times 10^{-1} \pm 1.7 \times 10^{-3}$ | 99                 | 1.1                                 | $1.1 \times 10^{-3}$       | $0.99 \times 10^{-1}$ | $1 \times 10^{-1}$    |
| $0.97 \times 10^{-2} \pm 2.3 \times 10^{-4}$ | 97                 | 1.5                                 | $1.5 \times 10^{-4}$       | $0.97 \times 10^{-2}$ | $1 \times 10^{-2}$    |
| $0.96 \times 10^{-3} \pm 3.1 \times 10^{-5}$ | 96                 | 1.8                                 | $1.8 \times 10^{-5}$       | $0.96 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$    |

الجدول (٤) النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنخ ذات التراكيز المختلفة  $M (1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-4})$  وذلك في وسط (٧٥ : ٢٥ ماء\_ اسيت نتريل) من أجل  $n=3$  ,  $\alpha= 95\%$

| حد الثقة<br>$X \pm \Delta X$                 | الإسترجاعية<br>R % | الانحراف المعياري<br>المئوي<br>RSD% | الانحراف<br>المعياري<br>SD | التركيز الفعلي<br>(M) | التركيز النظري<br>(M) |
|--|--------------------|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $0.99 \times 10^{-1} \pm 2.4 \times 10^{-3}$ | 99                 | 1                                   | $1 \times 10^{-3}$         | $0.99 \times 10^{-1}$ | $1 \times 10^{-1}$    |
| $0.98 \times 10^{-2} \pm 3.4 \times 10^{-4}$ | 98                 | 1.2                                 | $1.2 \times 10^{-4}$       | $0.98 \times 10^{-2}$ | $1 \times 10^{-2}$    |
| $0.97 \times 10^{-3} \pm 2.8 \times 10^{-5}$ | 97                 | 1.4                                 | $1.4 \times 10^{-5}$       | $0.97 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-3}$    |
| $0.96 \times 10^{-3} \pm 3.6 \times 10^{-6}$ | 96                 | 1.8                                 | $1.8 \times 10^{-6}$       | $0.96 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$    |

تشير النتائج الإحصائية إلى التقارب الكبير ما بين التراكيز المحضرة والتراكيز المقاسة وفق الطريقة المقترحة وهذا ما يؤكد فعالية الطريقة الكمونية المستخدمة، وهو ما تجلى بالفعل من خلال قيم الإسترجاعية الجيدة التي تدل على صحة وموثوقية الطريقة، كما لاحظت الدقة الجيدة للطريقة من خلال انخفاض قيم RSD% وSD.

ووجد أن أفضل الأوساط المختلطة المستخدمة هي (75 : 25 ماء\_ اسيت نتريل) حيث وصل حد الكشف التجريبي عن الزرنخ إلى  $(1 \times 10^{-4} \text{ mol/l})$ .

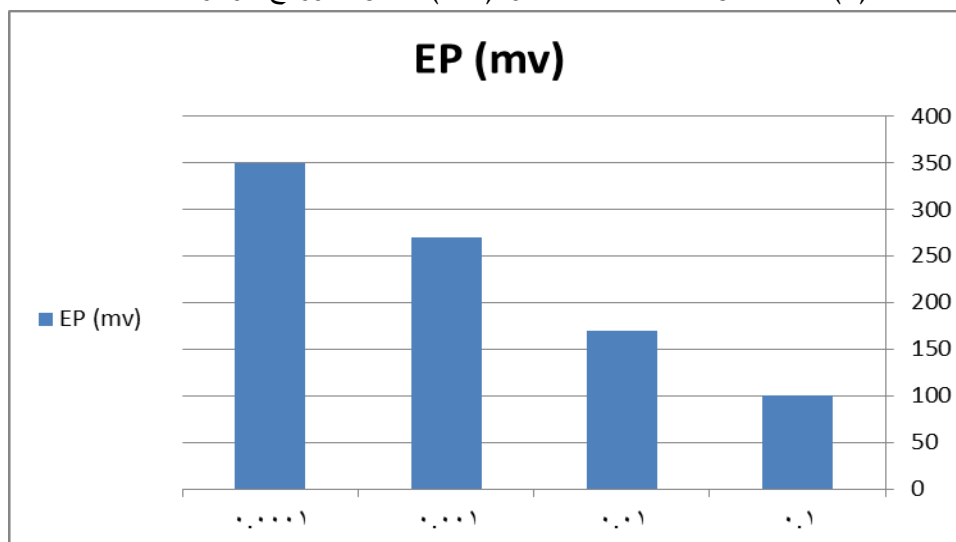
تشير النتائج السابقة أيضاً إلى العلاقة العكسية بين تركيز محلول الزرنخ المدروس والكمون الابتدائي  $(E_1)$  للمحلول، وكمون نقطة نهاية المعايرة  $(E_p)$ . إذ أنه كلما قل تركيز محلول الزرنخ اقترب الكمون من كمون الماء المقطر المستخدم في تحضير محاليل الزرنخ.

ويظهر الجدول (5) كمون نقطة نهاية المعايرة  $(E_p)$  لكل محلول من محاليل الزرنخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة  $(1 \times 10^{-1} \text{ mol/l} - 1 \times 10^{-6} \text{ mol/l})$  وذلك عند قيمة  $(PH = 11)$  وباستخدام  $Na_2SO_4$  ككهرليت بتركيز 1 M باستخدام جهاز المعايرة الكمونية.

الجدول ٥ كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ( $1 \times 10^{-1} \text{ M} - 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

| C (M)   | $1 \times 10^{-1}$ | $1 \times 10^{-2}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-4}$ |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| EP (mv) | 100                | 170                | 270                | 350                |

ويبين الشكل (٩) علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنيخ بتركيزه.



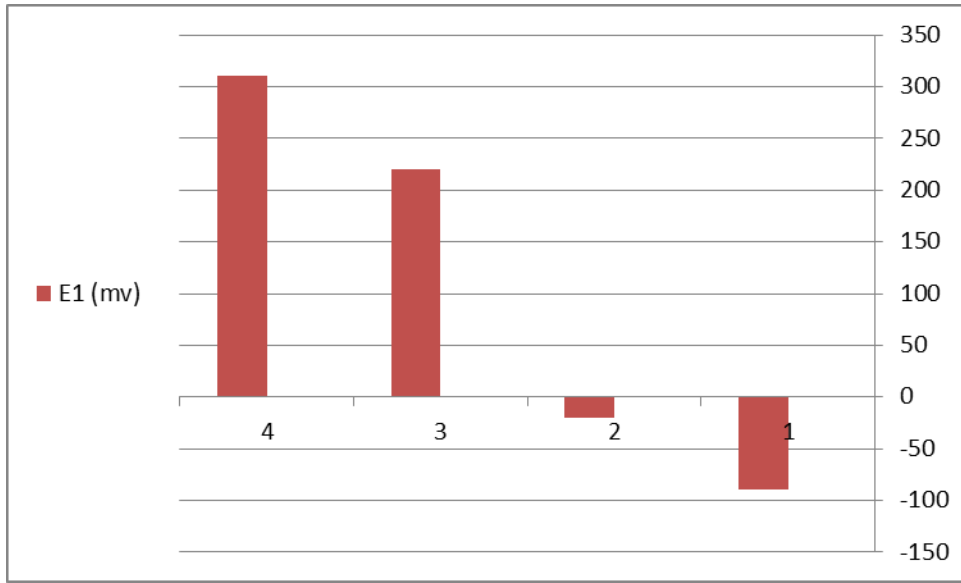
الشكل (9) علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنيخ بتركيزه

ويظهر الجدول (٦) الكمون الابتدائي ( $E_1$ ) لكل محلول من محاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ( $1 \times 10^{-1} \text{ mol/l} - 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) وذلك عند قيمة (PH = 11) وباستخدام  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  كمحلول موقٍ بتركيز 1 M باستخدام جهاز المعايرة الكمونية.

الجدول ٦ الكمون الابتدائي ( $E_1$ ) لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ( $1 \times 10^{-1} \text{ M} - 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ )

| C (M)      | $1 \times 10^{-1}$ | $1 \times 10^{-2}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-4}$ |
|------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $E_1$ (mv) | -90                | -10                | 220                | 310                |

ويبين الشكل (١٠) علاقة الكمون الابتدائي ( $E_1$ ) لمحلول الزرنيخ بتركيزه.



الشكل (10) علاقة الكمون الابتدائي ( $E_1$ ) لمحلول الزرنيخ بتركيزه

يمكن من خلال النتائج والتجارب السابقة استنتاج قيمة المجال الكموني الذي يقع ضمنه كل تركيز لمحلول الزرنيخ المدروس. إذ أنه كلما قل تركيز محلول الزرنيخ كلما ارتفع المجال الكموني المستخدم حتى يصل إلى (400 mv) وهو أعلى كمون يصل إليه لأنه بعد هذه القيمة يبدأ اليوديد بالتأكسد.

#### الاستنتاجات والتوصيات :

استخدمت في هذا البحث طريقة تحليلية كهروكيميائية جديدة من أجل استقصاء أثار عنصر الزرنيخ في

الأوساط المائية وهي طريقة المعايرة الكمونية، وتوصلنا إلى الاستنتاجات التالية:

- إمكانية استخدام طريقة المعايرة الكمونية من أجل استقصاء أثار عنصر الزرنيخ في وسط (75: 25 ماء - أسيت نتريل) وذلك عند قيمة (PH = 11) وباستخدام  $Na_2SO_4$  ككهرليت بتركيز 1 M باستخدام جهاز المعايرة الكمونية.
- استخدام طريقة المعايرة الكمونية بنجاح وفعالية في تحديد الزرنيخ وهذا ما تجلى من خلال قيم الإسترجاعية الجيدة، كما لاحظنا الدقة الجيدة من خلال انخفاض قيم %RSD.
- أفضل الأوساط المختلطة المستخدمة هي (75: 25 ماء - أسيت نتريل) حيث وصل حد الكشف التجريبي عن الزرنيخ إلى ( $1 \times 10^{-4}$  mol/l).

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.

#### المراجع:

- 1- Luong,H .; Majid, E .; Male, K.*Analytical Tools for Monitoring Arsenic in the Environment*.Open Analytical Chemistry Journal, 1, 2009, 7-14.
- 2- Nurulhaidah, D.; Nor , Y.; Tan ,T.; Abdul , A.*Electrochemical Sensor for As(III) Utilizing CNTs/ Leucine/Nafion Modified Electrode*.Int. J. Electrochem. Sci., 7 ,2012, 175 –185.
- 3- Jonathan ,O. *Arsenic Status and Distribution in Soils at Disused Cattle Dip in South Africa*.Bull Environ ContamToxicol , 79, 2007,380–383.
- 4- Silvia ,M.;Olga ,D.; Julia, A.*Immobilization of Acetylcholinesterase on Screen-Printed Electrodes. Application to the Determination of Arsenic(III)*.Sensors ,10,2010, 2119- 2128.
- 5- Emilia, M.; Joaquín , M.; Calo,M.*Arsenic species interactions with a porous carbon electrode as determined with an electrochemical quartz crystal microbalance*.ElectrochimicaActa143 ,2009,1–9.
- 6- Muniyandi, R.; Soundappan,Th.; Shen,M. *Electrochemical Detection of Arsenic in Various Water Samples*. Int. J. Electrochem. Sci, 6 ,2011,3164 – 3177.
- 7- Jaroon, J .; Ponlayuth, S.; Kate ,G .; Somchai, L.; Prasak Th.; Jaroon ,J.*Cathodic Stripping Voltammetric Procedure for Determination of Some Inorganic Arsenic Species in Water, Soil and Ores Samples*.Chiang Mai J. Sci 36(3) ,2009, 369-383.
- 8- Pereira, S.; Ferreira, S.; Olive, R .; Palheta, D.; Barros, B.*Spectrophotometric determination of arsenic in soil samples using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-di-ethylaminophenol (Br- PADAP)*.Ectetica, 33(3): , 2008, 23-28.
- 9- Sang,H.; Jin Kim,J.; Soung, H.*Direct Determination of Total Arsenic and Arsenic Species by Ion Chromatography Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 24, No. 12,2010, 1805-1808.
- 10- HarkabuSo, V.; MaCHaráčko, b.; .čeleCHO, o.; VItoulo, e. *Determination of Arsenic in the Rainbow Trout Muscle and Rice Samples*.Czech J. Food Sci.Vol. 27, 2009, 404-406.
- 11- Selehattin ,Y.; Baris ,B.; Alper, B.; Sultan, Y.; Meryem ,C.*Direct Quantitative Determination of Total Arsenic in Natural Hotwaters by Anodic Stripping Voltammetry at the Rotating Lateral Gold Electrode*.Current Analytical Chemistry, 2009, 5, 29-34.
- 12- María ,C.;Aguirre,L.; Luiz, B.;Carlos .F,*Electrochemical Detection of Arsenite with Silver Electrodes in Inorganic Electrolyte and Natural System Mixtures*. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 22, No. 12, 2362-2370, 2011.

- 13- Emma, M.; Susana, P. *Analysis and speciation of arsenic by stripping potentiometry*. *Talanta* 65 (2005) 613–620.
- 14- Niedzielsk ,P.; Siepak ,M. *Analytical Methods for Determining Arsenic, Antimony and Selenium in Environmental Samples*. *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 12, No. 6 (2003), 653-667.
- 15- Buo,W.; Soundappan ,Th.; Shen,M. *The Interaction of Iodide Film with Platinum Microparticles on Different Electrode Materials for Various Electrocatalytic Reactions*. *Electroanalysis* 20, 2008, No. 18, 1987 – 1995.
- 16- MIRJANA ,V.; SLAVICA, M.; *Conductometric and pH metric investigations of the oxalic acid and NaAsO<sub>2</sub> reaction*. *J. Serb. Chem. Soc.* 73 (11) 1113–1122 (2018).
- 17- MIRJANA, M.; SLAVKO,V.; NIKOLA ,J..*A new technique of arsenic determination based on electrolyticarsine generation and atomic absorption spectroscopy*. *J.Serb. Chem.Soc.* 66 (6)419–427(2011).
- 18- Sang-Ho, Nam.; Jae-Jin, Kim.; Soung-Sim, Han. *Direct Determination of Total Arsenic and Arsenic Species by Ion Chromatography Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2003, Vol. 24, No. 12.
- 19- Harkabusová,B.; Mach, aráčková1.; Čelech, ovs . *Determination of Arsenic in the Rainbow Trout Muscle and Rice Samples*. *Special Issue* Vol. 27, 2019.
- 20- - STŘELEČ, M.; ČACHO, A.; MANOVA, E. *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 Electrode*. *Chem. Pap.* 61 (6) 452—456 (2007).
- Fábio, R.; Marco, Lucia, H. *Determination of Cu and As by Stripping Voltammetry in Utility Poles Treated with Chromated Copper Arsenate (Cca)*. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 1523 – 1533.