

تحديد اليوديد باستخدام مسرى عجينة الكربون المعدلة بكبريتيد الفضة Ag₂S بطريقة كمونية

أ.د. هاجر نصر ناصر *

د. فاتن علاء الدين **

ظاهر جاسم الحمد ***

(تاريخ الإيداع ٢٠٢٤ / ١ / ١٨ - تاريخ النشر ٢٠٢٤ / ٥ / ٣٠)

□ ملخص □

يتناول هذا البحث تحضير مسرى انتقائي من عجينة الكربون المعدلة لتحديد تركيز أيون اليوديد في المحاليل المائية، وذلك بمزج كبريتيد الفضة بنسبة 11%، يوديد الفضة بنسبة 3%، ويودرة الغرافيت 43% وزيت البرافين 43%، يعمل إلكترود اليوديد المحضر عند درجة حموضة $pH = 4$ وفي درجة حرارة المخبر، باستجابة خطية أي استجابة نرنستية بميل $-56.898 \text{ mv/decade}$ ضمن مجال خطية يقع بين $(10^{-6} - 10^{-3}) \text{ mol/l}$ ، ومعامل ارتباط قوي $R^2 = 0.999$ ، وزمن استجابة يتراوح بين $(25 - 30) \text{ sec}$ ، وزمن ثبات 20 sec واسترجاعية $(99.28 - 102.50) \%$ ، وانحراف معياري نسبي مؤوي $(4.179 - 8.345) \%$ ، كما بلغ حد الكشف التحليلي $LOD = 2.3 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ وحد الكشف الكمي، $LOQ = 7.9 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ ، طبقت الطريقة المقترحة على عينات قياسية ثم قورنت بطريقة مرجعية وتم التأكد من دقة وصحة الطريقة المتبعة، من خلال اختبارات كلاً من ("t") ، (f-test) حيث كانت قيمة "t" أقل من القيمة الجدولية t-tab وحسب قيمة F-test وقورنت مع F_{tab} عند مستوى ثقة 95% فتبين أنه لا يوجد فرق واضح بين الطريقتين، وأن الطريقة المقترحة تمتاز بالسهولة والدقة، الصحة، الكلفة المنخفضة.

الكلمات المفتاحية: إلكترود اليوديد، خلية كمونية، مسرى عامل، عجينة الكربون المعدلة

* أستاذ في الكيمياء التحليلية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين-سوريا

** مدرس في الكيمياء التحليلية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين-سوريا

*** طالب دكتوراه في الكيمياء التحليلية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين-سوريا^١

Determination of iodide using a carbon paste modified electrode with silver sulfide Ag_2S in a potential method

prof : Hajar Naser Nasser*

Dr. Faten Alaa Alden**

ZAHER JASSEM ALHAMAD***

(Received 18/1/2024.Accepted 30/5/2024)

□ABSTRACT □

This research deals with the preparation of a selective electrode from a modified carbon paste to determine the concentration of iodide ion in aqueous solutions, by mixing silver sulfide in a ratio of (11%) and Silver iodide in the ratio of (3%) graphite (43%) and paraffin oil powder (43%), the prepared iodide electrode operates at (pH = 4) at Laboratory temperature, with a linear response i.e. a Nernst response with a slope (-56.898 mv/decade), The linearity lies between ($10^{-6} - 10^{-3}$) mol/l , And a correlation coefficient is good $R^2 = 0.999$, The response time ranges from (30 – 25)sec, and the time of stability 20sec and reactivity (102.50%-99.28%), and the standard deviation relative to percent (8.345%-4.179%), as well as the limit of detection (LOD = 2.3×10^{-6} mol/l), and the limit

of quantitative (LOQ = 7.9×10^{-6} mol/l) The proposed method was applied to standard samples and then compared with a reference method and the accuracy and correctness of the method was confirmed, through tests of both ("t" , (f-test) where the value of "t" was lower than the tab t-tab and according to the value of F-test and compared with Ftab at a confidence level of 95%, it turned out that there is no clear difference between the two methods, and that the proposed method is characterized by ease, accuracy, validity, low cost.

Keywords: Iodide electrode, potential method, working electrode, modified carbon paste

*Professor-of Analytical Chemistry , Department of Chemistry ,Faculty of Science , Tishreen University , Latakia , Syria.

** Assistant Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry ,Faculty of Science , Tishreen University , Latakia , Syria.

***PHD of science student of Analytical Chemistry , Dep.of Chemistry ,Faculty of Science , Tishreen University , Latakia , Syria.

١- مقدمة:

يعد اليود ضروري لصحة الإنسان كمظهر لجروح الجلد [1]، ويستخدم يوديد البوتاسيوم في معالجة الأمراض الجلدية [2] وفي الفحص الأمثل لتحديد بيروكسيد الهيدروجين في الأنسجة النباتية [3]، كما يستخدم كمحفز أو مثبت في إنتاج بوليمير وكعامل تنقية لمياه الشرب وأحواض السباحة [1].

يشكل نقص اليود تهديداً للصحة في جميع أنحاء العالم، لا سيما في البلدان المنخفضة الدخل وذلك عند الأطفال في سن ما قبل المدرسة والنساء الحوامل، وتحدث اضطرابات نقص اليود في بعض البلدان بسبب عدم تناول كمية كافية من اليود، حيث يؤثر نقصه في النظام الغذائي لخلل في عمل الغدة الدرقية، كما يعد الملح اليودي أهم مصادر اليود الغني بيوديد البوتاسيوم (KI) ويودات البوتاسيوم (KIO_3)، الذي يعتبر من المواد الغذائية المنخفضة التكلفة الحاوية على اليود [4]، ويعد تلوث الموارد المائية بالملوثات العضوية وغير العضوية السامة مشكلة عالمية خطيرة، حيث أن تلوث اليوديد يأتي من الأقراص المستخدمة لتنقية المياه، والتي تحتوي على اليود ويمكن أن يوجد اليود المذاب في الماء الطبيعي في عدة أشكال مثل أيونات I^- و IO_3^- ، وحمض هيبويودو HOI [5]. لطالما كان تحديد اليود واليوديد في مياه البحر مهمة أساسية في الكيمياء البحرية، كون اليود العنصر الثانوي الأكثر وفرة في المحيطات، ويلعب أدواراً حاسمة في البيئة البحرية وذلك في تفاعلات الأكسدة والإرجاع البيولوجية واللاعضوية.

يظهر اليود في مياه البحر بشكل أساسي على شكل يوديد لاعضوي I^- ويودات IO_3^- ، على الرغم من وجود جزءاً صغيراً جداً من اليود كأيون عضوي، لكن يتواجد في المقام الأول على شكل أيون اليوديد I^- واليودات IO_3^- اعتماداً على ظروف الأكسدة والإرجاع ودرجة الحموضة [6]. يشكل الكلورامين وثاني أكسيد الكلور وبرمنغنات مصدر قلق كبير عند معالجة المياه المحتوية على اليود [7]. لذلك تعتبر عملية مراقبة وتحديد اليوديد في عينات المياه المختلفة ذات أهمية كبيرة، حيث تم تطوير تقنيات عديدة لتحديد اليوديد مثل الكروماتوغرافيا الأيونية البسيطة وتطوير تقنية الكشف بالأشعة فوق البنفسجية عن اليوديد [8]، وتطوير تقنية الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء HPLC و التحديد السريع والمباشر لليوديد بطريقة الكروماتوغرافيا الأيونية الالكتروساتاتيكية [9-12]، وتقنية قياس الطيف الكتلي للبلازما المقترنة حديثاً، وتطبيقاته لتقدير اليود واليوديد في عينات من الطحالب [13-14]، وتحديد اليوديد في البول باستخدام طريقة الكشف الفلوري [15]، أيضاً تم تطوير طرائق التحليل الكهربائي لمراقبة اليوديد واليود والتي تمتاز بدقتها وسهولة استخدامه وكلفتها المنخفضة ومن أهم هذه الطرائق الطريقة الكمونية والتي تمتاز بالتحليل السريع والمباشر لليوديد وذلك من خلال خلية تتكون من الكترودين عامل ومقارن وأيضاً الطريقة الفولط أمبيرومترية ذات الأهمية الكبيرة، التي تعمل على التحديد الكمي والكيفي لليوديد واليود اعتماداً على خلية مكون من ثلاث إلكترودات عامل ومقارن ومساعد [16]،

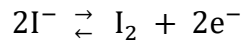
٢- الدراسات المرجعية:

هنالك عدة دراسات مرجعية في هذا المجال منها تحديد اليوديد في النباتات والاعلاف باستخدام الإلكترودات الانتقائية الصلبة [17]، التحديد الفولط أمبيرومترية لليوديد واليود في الاوساط السائلة [18]، تطوير حساس جديد يقيس الكمون يعتمد على صنع الكترود انتقائي لليوديد المخصب بجزيئات ZnO النانوية [19]، وتبين الدراسات المرجعية أن تصنيع الالكترود العامل هو الجزء الأهم في تحديد المادة المدروسة الذي يعتمد في تصنيعه على عجيبة

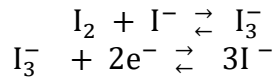
الكربون المعدلة، وهي ذات أهمية كبيرة لكونها تمتاز بأنها خاملة كيميائياً، وبالإضافة لسهولة التصنيع، تجدد سطح الإلكترود بسهولة، المقاومة الأومية المنخفضة، والتكلفة الزهيدة، كما أنها صديقة للبيئة، إلا أن حركتها واستقرارها وانتقائيتها ضعيفة. لحل هذه المشكلة، يتم اللجوء إلى تعديل سطح عجينة الكربون المعدلة بوساطة مواد تناسب انتقائيتها للأيون المدروس [20-21].

تعد معاجين الكربون مواد مفيدة في تصنيع المساري الكهروكيميائية المختلفة، تعتمد آلية عمل مساري معجون الكربون هذه على خصائص المواد المعدلة المستخدمة في انتقائية المادة المستهدفة والمدروسة [22]. كما تمتاز طرائق قياس الجهد في المساري الكهروكيميائية الانتقائية للأيونات بأنها طرائق بسيطة وسريعة نسبياً، كما أنها تمتاز بسهولة التحضير، والاستجابة الانتقائية الجيدة، ومجال الخطية لها واسع وذات تكلفة منخفضة، هذه الميزات جعلها محط اهتمام كبير من قبل الباحثين وخصوصاً في السنوات الأخيرة [23-24].

يتأكسد اليوديد I^- إلى اليود الحر I_2 وفق المعادلة الكيميائية الآتية [25-27]:



يتفاعل اليود I_2 مع اليوديد I^- ويشكل معقد I_3^- وفق المعادلة الكيميائية الآتية [22]:



تكتب معادلة نرنست التي توصف كمون الخلية الكهروكيميائية وفق المعادلة [23]

$$E = \text{constant} + 2.303(RT/nF) \log C$$

حيث:

E cell : كمون الخلية الكهروكيميائية R: ثابت الغازات العام ، T : درجة الحرارة ، n : عدد

الإلكترونات، C : التركيز، F: ثابت فارادي

تكتب معادلة نرنست السابقة بالنسبة لليوديد وفق المعادلة [19].

$$E = K - 0.059 \log [I^-]$$

يجب أن يكون قيمة الميل النرنستي مساوياً لـ 59 ± 2 mV / decade ذلك عند درجة حرارة

25°C

٣- **مشكلة البحث:** إيجاد طرائق تحليلية كهروكيميائية لتحديد أيون اليوديد، بسبب بصعوبة تأمين واستيراد إلكترودات انتقائية له.

٤- **اهمية وهدف البحث:**

يسهم هذا البحث في تصنيع مسرى انتقائي لتحديد اليوديد في الاوساط المائية (الغذائية والبيولوجية والبيئية) ذات الأهمية الحيوية والاقتصادية الكبيرة، وذلك برفد الطرائق الكهروكيميائية بطريقة جديدة لتحديد أيون اليوديد.

٥- **مواد وطرائق البحث:**

٥-١- **المواد والأجهزة المستخدمة:** استخدمنا في هذا البحث مواد كيميائية عالية من النقاوة ، بورد

غرافيت (Merck)، زيت البارفين (P.Oil) نقاوة 98% صيغته الكيميائية $C_{21}H_{27}NO_3$ (SOLVAY)، كبريتيد الفضة 98% (Ottokemi)، ويوديد الفضة 99% (Ottokemi)، يوديد البوتاسيوم 99.0% (Medex)، كلوريد البوتاسيوم 99.9% (TEKIM)، وكبريتات البوتاسيوم 99.0% (Merck)،

ويروميد البوتاسيوم 99.5% (Merck)، حمض الأزوت المركز 65%، كثافته 1.41 gr/cm^3 (Merck)، هيدروكسيد البوتاسيوم 85.0% (HIMEDIA)، نترات البوتاسيوم 99% (Merck)، ثنائي كرومات البوتاسيوم (BDH) 99.0%

ثيوسلفات الصوديوم 99.5% (BDH)،

٢-٥-الأجهزة والأدوات المستخدمة: جهاز تقطير، جهاز أفومتر، جهاز قياس درجة الحموضة (pH) شركة Sartorius رقم 11 - PB و ميزان حساس شركة Sartorius رقم TE64، أسلاك نحاس نقية، أدوات زجاجية.

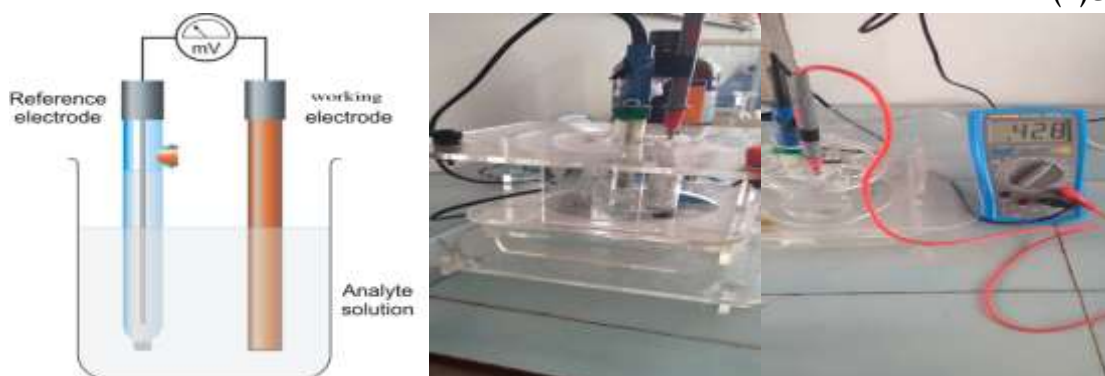
٣-٥-طرائق البحث: وتتضمن طريقة تحضير عينة الكربون المعدلة، وطريقة المحاليل القياسية للمادة المدروسة والكهرليت والشوارد المعيقة، بالإضافة لطريقة التحليلية المستخدمة في مقارنة نتائج الطريقة المقترحة مع طريقة مرجعية، وذلك وفق الآتي:

١-٣-٥- تحضير عينة الكربون المعدلة لتحديد اليوديد: يتم تحضير عينة الكربون من مكوناتها

الجدول (١)

جدول (١): نسب المئوية لمكونات مسرى عينة الكربون المعدلة بـ AgI لتحديد I ⁻ .							
٤٢.٥	٤٣.٥	44.5	45.5	46.5	47.50	48.5	Graphite%
٤٢.٥	٤٣.٥	44.5	45.5	46.5	47.50	48.5	P. oil %
١٥.00	١٣.00	١١.00	٩.00	٧.00	٥.00	٣.00	Ag ₂ S%

تخلط بودرة الغرافيت وكبريتيد الفضة بالنسب المئوية المذكورة في الجدول (١) في طبق بتري 3cm بحيث يصبح الخليط متجانس، ثم يضاف زيت البرافين ويمزج بشكل، جيد بعد ذلك توضع العينة في الفرن عند درجة حرارة 50 C° لمدة خمس ساعات، بعد ذلك تترك العينة مدة لا تقل عن ١٢ ساعة كي جاهزة للعمل، تملئ العينة في طرف انبوب من البلاستيك (السيرنج الطبي قياس 5ml) بمقدار 2mm فوق سلك التوصيل (المصنوع من النحاس)، ثم يقاس الكمون الكهربائي لكل مسرى مصنع حسب تسلسل العينة لتحديد القيمة المناسبة لنسبة المادة الفعالة، كما في الشكل (١).



شكل (١): صورة فوتوغرافية وتوضيحية لمكونات الخلية الكهروكيميائية المحضرة مع مقياس آفو

٢-٣-٥- محلول قياسي ليوديد البوتاسيوم: يحضر محلول قياسي ليوديد البوتاسيوم بتركيز 0.1 mol/l

بإذابة 1.67g من ملح يوديد البوتاسيوم بنسبة 99.0%، حيث تعطى الكتلة بالعلاقة: $m = M \times N \times V \times \frac{100}{99}$

، ثم تحضر سلسلة من المحاليل العيارية بتركيز مختلفة باستخدام قانون التمديد (مور):

166 g/mol الوزن جزيئي $10^{-7}, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} \text{ mol/l}$ علماً أن:

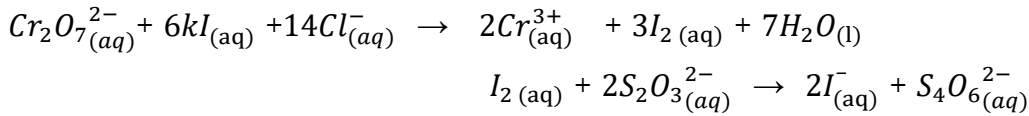
٥-٣-٣- محلول محلول حمض الأزوت ($pH = 1$): يحضر محلول حمض الأزوت ($pH = 1$) عن طريق حل 0.687 ml من حمض الأزوت المركز 65%، كثافته 1.41 gr/cm^3 في الماء ثنائي التقطير، ثم التمديد إلى 100 ml.

٥-٣-٤- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (0.1 mol/l): يحضر محلول هيدروكسيد البوتاسيوم بتركيز (0.1 mol/l) عن طريق إذابة 0.658 gr من ملح هيدروكسيد البوتاسيوم 85.0% في الماء ثنائي التقطير ثم التمديد إلى 100 ml.

٥-٣-٥- محلول نترات البوتاسيوم (0.5 mol/l): يحضر نترات البوتاسيوم بتركيز 0.5 mol/l من إذابة 5.106 g ملح نترات البوتاسيوم 99.0% في الماء ثنائي التقطير ثم التمديد إلى 100 ml. كما يتم تحضير محلول قياسي لكلوريد البوتاسيوم 99.9%، وكبريتات البوتاسيوم 99%، وبروميد البوتاسيوم 99.5%.

ملاحظة: حضرت جميع المحاليل باستخدام ماء ثنائي التقطير ناقلية ($1.65 \mu s$).

٥-٤- المعايير اليودية بطريقة غير مباشرة باستخدام بثيوسلفات الصوديوم: تستخدم هذه الطريقة في مقارنة نتائج الطريقة المقترحة مع هذه الطريقة وهي طريقة مرجعية، حيث تعتمد طريقة المعايرة لتحديد اليوديد في المحاليل المائية على أكسدة اليوديد بثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ الى اليوديد الحر، ثم يرجع اليود الى اليوديد باستخدام ثيو سلفات الصوديوم [28-29]:



تم المعايرة بأخذ (5ml) من محلول يوديد البوتاسيوم (10^{-2} M) الى اولنماير سعة (100 mL) ثم يضاف اليه (5mL) من حمض كلور الماء بتركيز (2 mol/l)، يضاف (0.84ml) من ثنائي كرومات البوتاسيوم بتركيز (10^{-2} M)، ويمدد المحلول الى الحجم 50ml بحيث يصبح تركيز يوديد البوتاسيوم (10^{-3} M) بعد ذلك يترك المحلول لمدة 5 دقائق ويضاف (2-3) قطرات من مطبوخ النشاء ويحرك المحلول جيداً حتى يصبح لونه أزرق ثم يعاير بثيوسلفات الصوديوم بتركيز 10^{-2} M ، باستخدام الميكرو بيبيت حتى يزول اللون الازرق معبرا عن نهاية المعايير.

للتأكد من دقة وصحة الطريقة المقترحة مع الطريقة المرجعية درست المعالجات الاحصائية بالإضافة لكل من اختبار "t" من العلاقة $\bar{t} = \frac{(\mu - \bar{X})}{SD} \times \sqrt{n}$ واختبار فيشر من العلاقة $F = \frac{S_1}{S_2}$: $S_1 > S_2$ عند مستوى ثقة 95%.

٦- النتائج والمناقشة:

تقسم الدراسة إلى عدة مراحل، تبدأ بتحديد النسبة المئوية الأمثل لعجينة الكربون المعدلة، ثم تحديد الشروط التحليلية والتقنية والشوارد المعيقة، والمقارنة بطريقة أخرى وفق ما يلي:

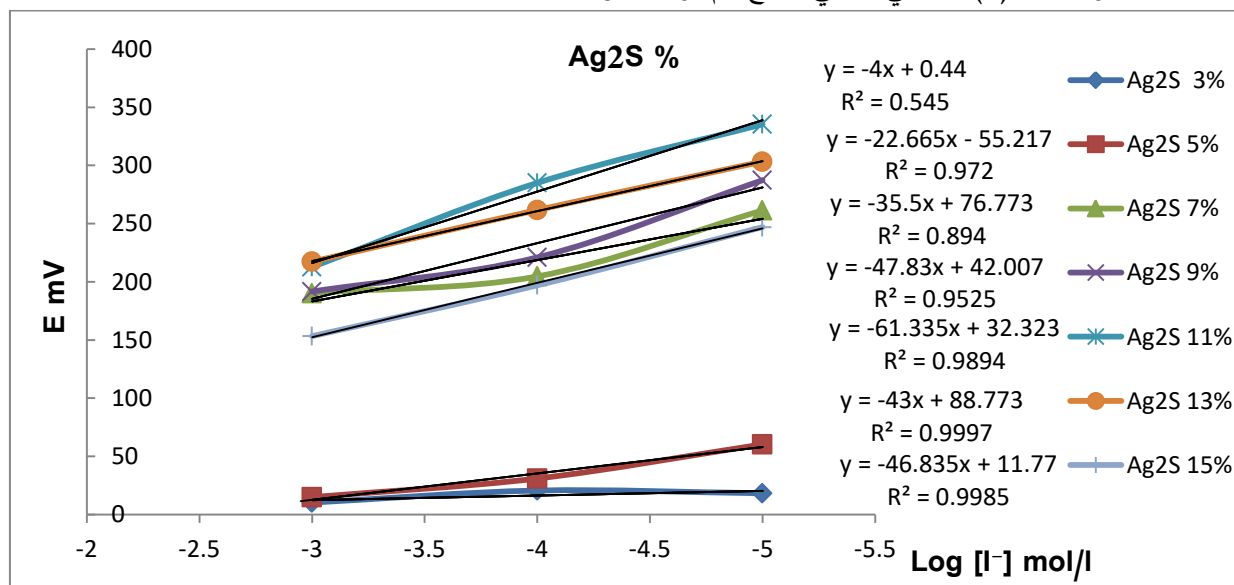
٦-١- تحديد النسبة المئوية الأمثل لعجينة الكربون المعدلة لتحديد أنيون اليوديد: يتأثر عمل المسرى بعد عوامل، أهمها المادة الفعالة كهروكيميائياً الحاملة للأيون (Ionophore)، الذي له الدور الأهم في تحديد انتقائية المسرى تجاه أيون معين، وتكون عادة اما على شكل معقد يحمل الأيون المدروس، أو على هيئة أكاسيد معدنية أو املاح ضعيفة الذوبان [30].

بعد تجهيز المساري عجينة الكربون المعدلة وتحضير المحاليل المدروسة يقاس فرق الكمون (الجهد) للمحاليل القياسية لليوديد وفق الجدول (٢).

جدول (2): قيم فرق الكمون لمحاليل القياسية لليوديد بدلالة النسب المئوية المكونة لمساري عجينة الكربون المعدلة بـ Ag_2S لتحديد I^- .

Composition of Paste carbon%			E(mv)		
Graphite	P. oil	Ag_2S	$[I^-] = 10^{-5}$	$[I^-] = 10^{-4}$	$[I^-] = 10^{-3}$
48.5	48.50	٣.٠٠	18.33	20.66	10.33
47.50	47.50	٥.00	60.33	31.00	15.00
46.50	46.50	7.00	261.33	204.66	190.33
45.50	45.50	٩.00	287.32	221.00	191.66
44.50	44.50	11.00	٣٣٥.٣٣	٢٨٥.00	212.66
٤٣.٥0	٤٣.٥0	١٣.00	٣٠٣.٣٣	٢٦١.٦٦	٢١٧.٣٣
٤٢.٥0	٤٢.٥0	١٥.00	247.00	197.00	153.33

يظهر الشكل (٢) المنحني البياني لنتائج قيم فرق الكمون.



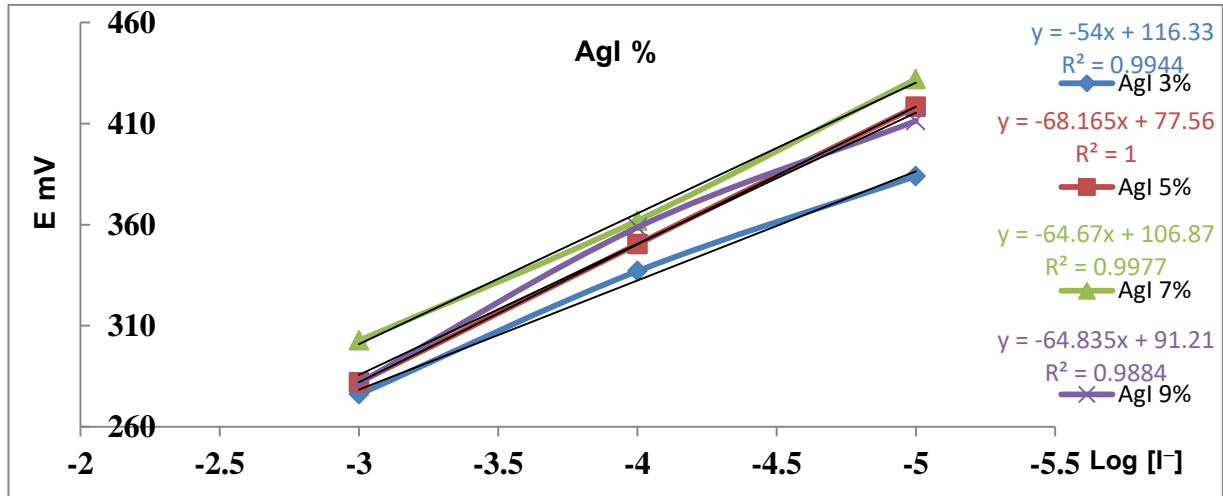
شكل (2): نسب المواد المكونة لمسرى عجينة الكربون المعدلة بـ Ag_2S لتحديد I^- .

نستنتج اعتماداً على ماورد في الجدول والشكل السابقين بأن أفضل نسبة مئوية من كبريتيد الفضة تحقق أقرب ميل نرنستي للميل الأمثل هي النسبة (11%) لكبريتيد الفضة كمادة فعالة. على الرغم أنه الميل الأقرب للميل النرنستي إلا أنه تم إضافة يوديد الفضة كمادة محسنة للعجينة لتحسين الميل النرنستي وفق جدول (3)، قيس الكمون الكهربائي لمسرى عجينة الكربون المعدلة بكبريتيد الفضة، ويوديد الفضة كما هو مبين في الجدول.

جدول (3): نسب المواد المكونة لمسرى عجينة الكربون المعدلة بـ AgI لتحديد I^- .

Composition of Paste carbon%				E(mv)		
p. oil%	Graphite%	Ag_2S %	AgI %	$(I^-) 10^{-5}M$	$(I^-) 10^{-4} M$	$(I^-) 10^{-3} M$
٤٣	٤٣	١١	٣	٣٨٤	٣٣٧	٢٧٦
٤٢	٤٢	١١	٥	٤١٨.٣٣	٣٥٠.٣٣	٢٨٢
٤١	٤١	١١	٧	٤٣٢	٣٦٢	٣٠٢.٦٦

٤٠	٤٠	١١	٩	٤١١.٣٣	٣٥٨.٦٦	٢٨٢
----	----	----	---	--------	--------	-----



شكل (3): المنحني البياني لنسب المئوية المواد المكونة لمسرى عجينة الكربون المعدلة بـ AgI لتحديد I⁻.

يظهر كلا من الجدول (3) والشكل (3) أن أفضل ميل نرنستي يتحقق عند النسبة (3%) ليوديد الفضة وعند النسبة (11%) لكبريتيد الفضة.

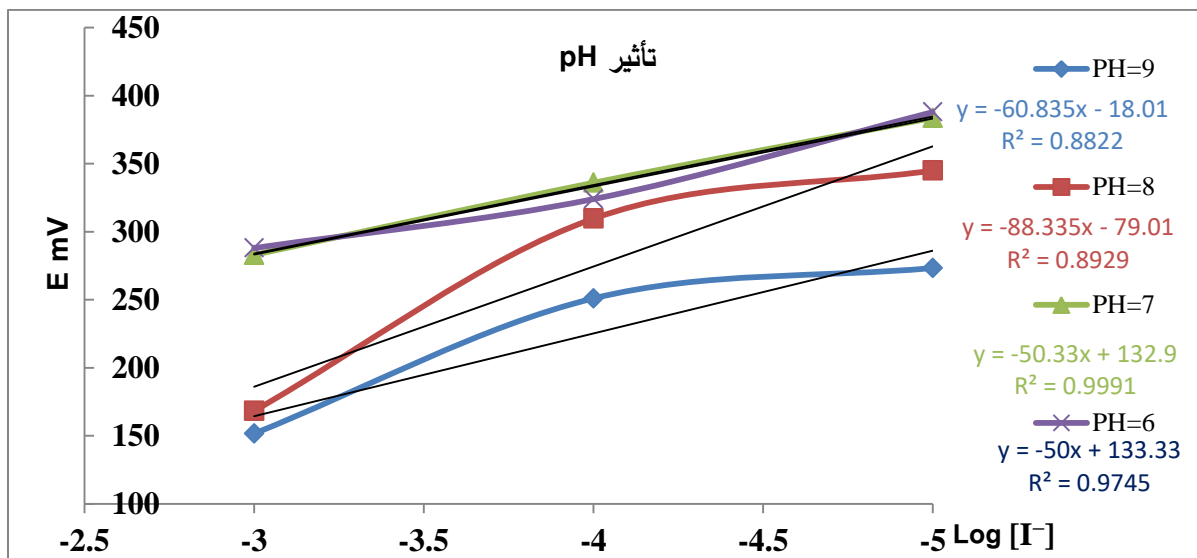
٢-٦- الشروط التحليلية الأمثل لعجينة الكربون المعدلة لتحديد أنيون اليوديد:

٢-٦-١- دراسة تأثير pH الوسط: واحدة من أهم العوامل أيضاً التي تؤثر على أداء معظم الإلكترودات الكهربية الانتقائية للأيونات هي حموضة الوسط المعبر عنها الأس الهيدروجيني [31]، وتم تقييم تأثير pH على الاستجابة الكميونية لعجينة الكربون المعدلة ضمن مجال pH (2-9) مستخدمين كلا من حمض الازوت HNO₃، وهيدروكسيد البوتاسيوم KOH كما هو مبين في الجدول (4).

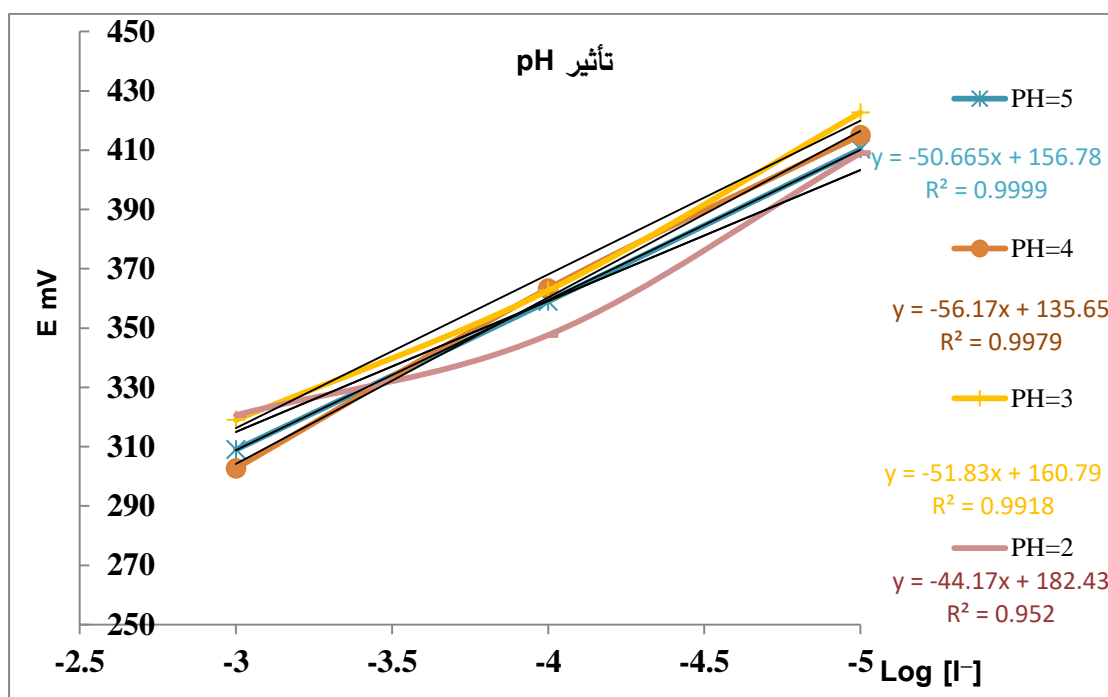
جدول (٤): تأثير درجة الحموضة pH على عمل مسرى عجينة الكربون المعدلة بكبريتيد الفضة 11% ويوديد الفضة ٣ %.

pH(2)	pH(3)	pH(4)	pH(5)	pH (6)	pH(7)	pH(8)	pH(9)	Log[I ⁻]
٢٢٠.٦٦ mv	٣١٩.00 mv	٣٠٢.٦٦ mv	٣٠٩.00 mv	٢٨٨.00 mv	283.00 mv	١٦٨.٣٣ mv	151.66 mv	٣-
٣٤٧.٦٦ mv	٣٦٢.٦٦ mv	٣٦٣.٣٣ mv	٣٥٩ mv	٣٢٤.00 mv	٣٣٦.00 mv	٣٠٩.٦٦ mv	٢٥١ mv	-4
٤٠٩.00 mv	٤٢٢.٦٦ mv	٤١٥.00 mv	٤١٠.٣٣ mv	٣٨٨.00 mv	٣٨٣.٦٦ mv	٣٤٥.00 mv	٢٧٣.٣٣ mv	-5

الشكلين (4-5) يوضحان المنحنيات البيانية للقيم المدرجة في الجدول (4).



شكل (4): تأثير درجة حموضة الوسط من pH(6) إلى pH(9) على مسرى عجينة الكربون المعدلة بكبريتيد الفضة (11%) ويوريد الفضة (٣%).



شكل (5): تأثير درجة حموضة الوسط من pH(2) إلى pH(5) على مسرى عجينة الكربون المعدلة بكبريتيد الفضة (11%) ويوريد الفضة (٣%).

تبين من خلال الجدولين (٤-٥) والشكلين (4-5) أن أفضل قيمة للاستجابة الكمونية عند pH=4، مع تغير صغير في الوسط الحمضي. أما التغير الملحوظ عند قيم الأس الهيدروجيني الأعلى بسبب الاستجابة المتزامنة للإلكترونات لأيونات I⁻ و OH⁻.

جدول (٥): قيم الميل النرنستي ومعامل الارتباط بدلالة درجة حموضة الوسط لمسرى عجينة الكربون المعدلة بكبريتيد الفضة (11%) ويوديد الفضة (3%).

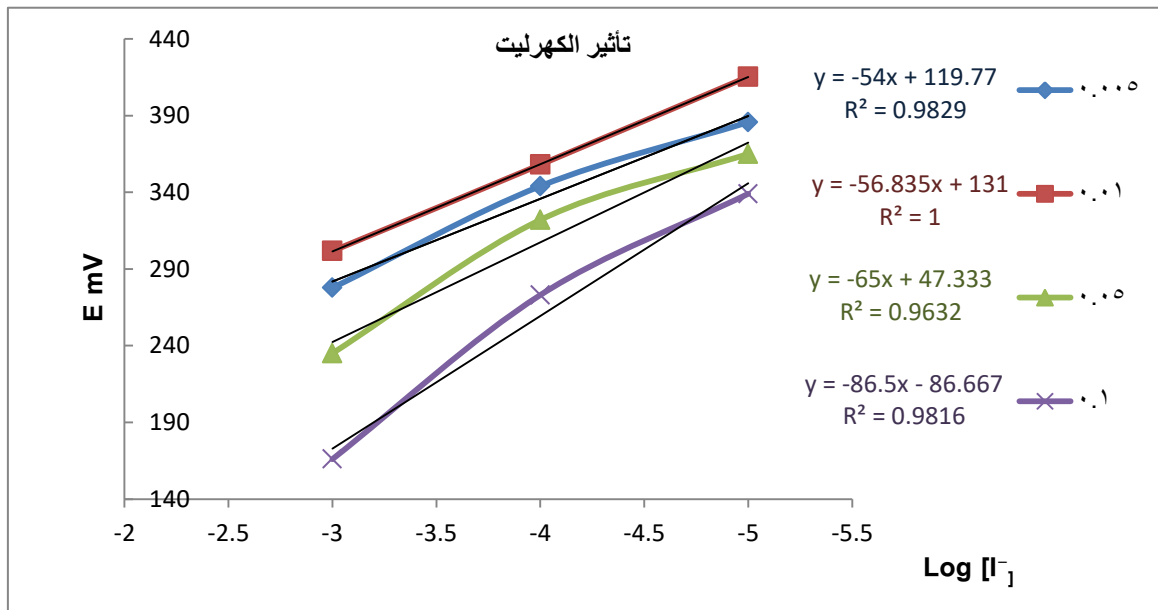
pH(2)	pH(3)	pH(4)	pH(5)	pH (6)	pH(7)	pH(8)	pH(9)	درجة الحموضة
-44.17	-51.83	-56.17	-50.66	-50.00	-50.33	-88.33	-60.83	Slope
mv	mv	mv	mv	mv	mv	mv	mv	
0.952	0.9918	0.9979	0.9999	0.9745	0.9991	0.8929	0.8822	R ²

٦-٢-٢- دراسة تأثير الكهليلت: درس تأثير الكهليلت على الاستجابة الكميونية لعجينة الكربون

المعدلة باستخدام نترات البوتاسيوم ضمن مجال التراكيز $(0.005, 0.01, 0.05, 0.1) \text{ mol/l}$.

الجدول (٦): تأثير الكهليلت على استجابة عجينة الكربون المعدلة بكبريتيد الفضة 11%، يوديد الفضة 3%، وقيمة PH=4

[KNO ₃]				Log[I ⁻]
٠.١M	٠.٠٥M	٠.٠١M	٠.٠٠٥M	
١٦٦ mv	٢٣٥ mv	٣٠١.٦٦ mv	٢٧٧.٦٦ mv	٣-
٢٧٣ mv	٣٢٢ mv	٣٥٨ mv	٣٤٤ mv	٤-
٣٣٩ mv	٣٦٥ mv	٤١٥.٣٣ mv	٣٨٥.٦٦ mv	٥-
-86.5	-65	-56.83	-54	Slope
mV / decade	mV / decade	mV / decade	mV / decade	



شكل (٦): تأثير الكهليلت على استجابة عجينة الكربون المعدلة بكبريتيد الفضة 11%، يوديد الفضة 3%، عند PH=4

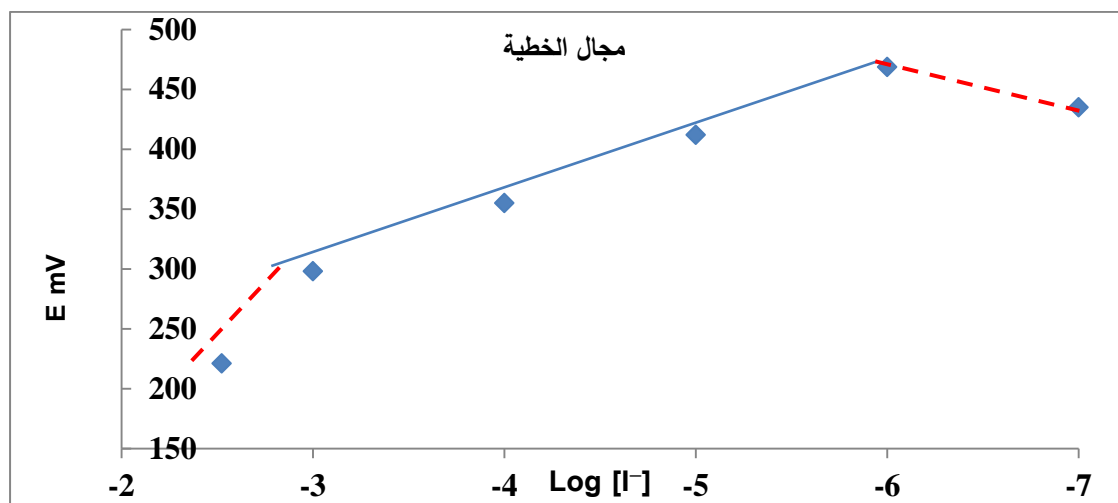
يظهر كلا من الجدول [6] والشكل (6) أن أفضل استجابة نرنستية للمسرى عند تركيز 0.01 mol/l من

نترات البوتاسيوم

٦-٢-٣- دراسة مجال الخطية وحد الكشف الكمي والتحليلي: يتم تقييم استجابة الالكترود بواسطة

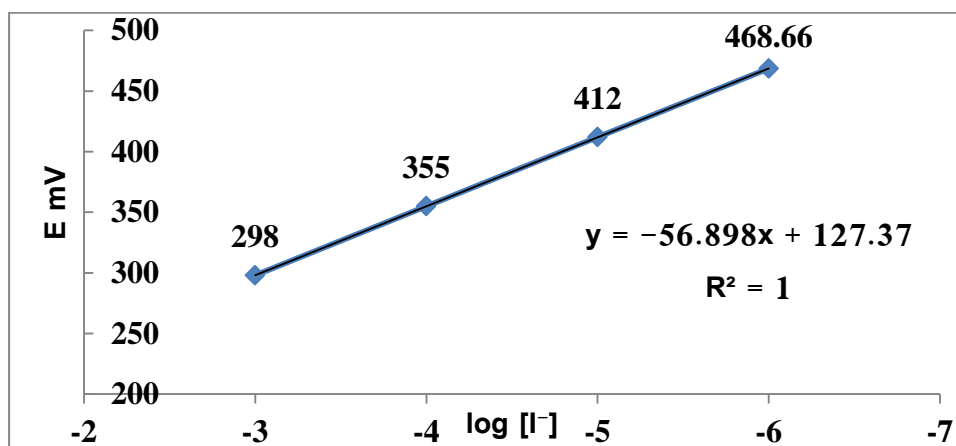
معادلة نرنست، حيث يعتمد الجهد على لوغاريتم تركيز الأيون النشط في المحلول ويتناسب معه خطياً [32]:

$$E = K - 0.059 \log [I^-]$$



شكل (7): مجال الخطية لاستجابة إلكترود عجينة الكربون المعدلة.

تبين من خلال المنحني الشكل (٧) أن الإلكترود يحقق استجابة خطية واستجابة نرنستية بميل $-56.898 \text{ mv/decade}$ حيث يقع مجال الخطية ضمن مجال التراكيز $(10^{-6} - 10^{-3}) \text{ mol/l}$ لمسرى عجينة الكربون المعدلة لأيون اليوديد في حين يبتعد عن الخطية عند التراكيز أكبر من 10^{-3} mol/l وأقل من 10^{-6} mol/l

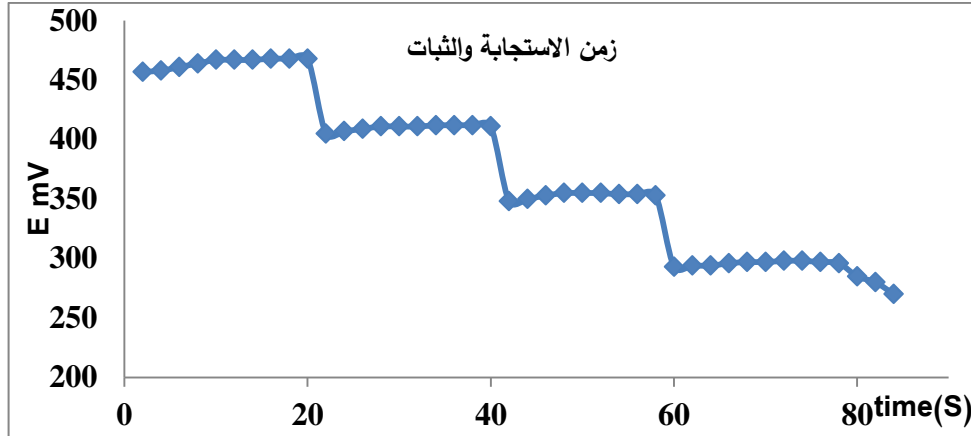


شكل(8): المنحني العيارية ليوديد بدلالة لوغاريتم التركيز $\log [I^-]$ وكمون الخلية بتطبيق الشروط المثلى بطريقة الكمونية.

يتبين من الشكل (8): ان حد الكشف العملي لعجينة الكربون المعدلة $C = 10^{-6} \text{ mol/l}$ لأيون اليوديد.

٦-٣- الشروط التقنية (زمن الاستجابة وزمن الثبات):

يعد زمن الاستجابة عاملاً مهماً للإلكترود الانتقائي الأيوني (ISE)، وتم تعريف زمن استجابة الإلكترود المقترح على أنه متوسط الوقت اللازم للإلكترود للوصول إلى استجابة كمونية ثابتة خلال $\pm 1 \text{ mV}$ من التوازن النهائي. [35-33] ، وتم تقييم قيمتها بعد الغمر المتتالي للإلكترود المقترح الذي تم فحصه في سلسلة من المحاليل ضمن نطاق العمل، وتم إجراء القياسات من التركيز الأدنى (10^{-6} mol/l) إلى التركيز الأعلى 10^{-3} mol/l لأيون I^- . نلاحظ من خلال الشكل (9)، الإلكترود يستجيب بشكل جيد لأيون اليوديد على مدى التراكيز بأكملها مع زمن استجابة أقل من ١٠ ثانية وزمن ثبات ٢٠ ثانية .



شكل (9): منحني البياني لزمن استجابة والثبات لإلكترود مسرى عجينة الكربون المعدلة المقترحة للأيون اليوديد.

٦-٤- دراسة الانتقائية: يعتبر معامل الانتقائية هو المصدر الرئيسي الذي يعطي معلومات حول تأثير التداخلات على استجابة المسرى، في هذا العمل تم تقييم معاملات انتقائية للمسرى المقترح لبعض الأيونات المعيقة (SO_4^{2-} ، Br^- ، Cl^-) هناك عدة طرائق وعلاقات حسابية يمكن من خلالها تقييم الانتقائية وتحديد الأيونات المعيقة لعمل المسرى، احدى هذه الطرائق الشائعة بواسطة طريقة التداخل الثابت Fixed interference method (FIM) الموصي بها من قبل وتعطى IUPAC وتعطى بالعلاقة الآتية [36]:

$$K_{A,B}^{pot} = \left(\frac{a_A}{a_B} \right)^{Z_A/Z_B}$$

A: الأيون المدروس، B: الأيون المعيق a_A : فعالية الأيون المدروس a_B : فعالية الأيون المعيق، Z_A :

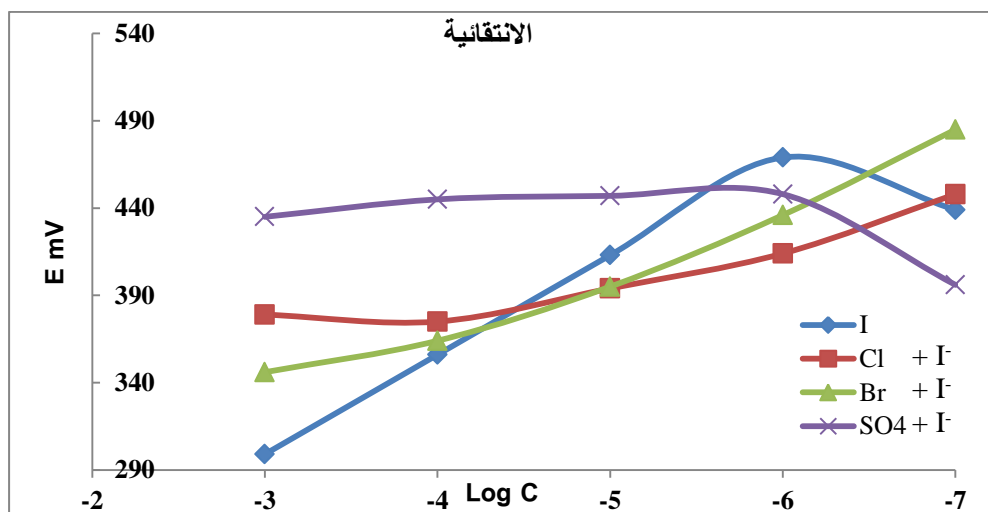
شحنة الأيون المدروس، Z_B : شحنة الأيون المعيق وتملك كل من Z_A و Z_B نفس الإشارة.

يتم قياس المجالات الكهرومغناطيسية للخلية (emf) في الخلية التي تتكون من مسرى كهربائي انتقائي وقطب مرجعي (ISE cell)، يتم رسم قيم المجالات الكهرومغناطيسية التي تم الحصول عليها مقابل لوغاريتم نشاط الأيون المعيق، وقد لخصت معاملات الانتقائية الناتجة في الجدول (7)، علماً أن تركيز الشاردة المدروسة ثابت في كل المحاليل وتركيزها 10^{-6} mol/L .

جدول (7): دراسة تأثيرات الأيونات المعيقة على استجابة إلكترود عجينة الكربون المعدلة لتحديد I^- . عند تراكيز ثابتة للشاردة المدروسة.

E (mv)				Log C
SO_4^{2-} + $10^{-6} \text{ mol/L} \cdot I^-$	Br^- + $10^{-6} \text{ mol/L} \cdot I^-$	Cl^- + $10^{-6} \text{ mol/L} \cdot I^-$	I^-	
396	485	448	439	-7
448	436	414	469	-6
447	395	394	413	-5
445	364	375	356	-4
435	346	379	299	-3
1.023	1.076	1.133	-	$K_{A,B}^{pot}$

يوضح الشكل (١٠) المنحني البياني للقيم السابقة.



شكل (10): تأثير الأيونات المعيقة (SO_4^{2-} ، Br^- ، Cl^-) على تحديد أيون اليوديد بالكلترود عجينة الكربون المعدلة. نستنتج من المنحني البياني في الشكل (10) أن الأيونات التي (Br^- ، Cl^- ، SO_4^{2-}) لها تأثير متداخل كبير على سلوك الاستجابة للكلترود الانتقائي لأيون اليوديد المقترح، ومن خلال قيم $K_{A,B}^{pot}$ يمكن ترتيب الأيونات تبعاً للإعاقة الأكبر وفق الترتيب الآتي:



وذلك يعود الى حجم الشاردة المعيقة وهذا ينطبق عند التراكيز بين $10^{-3} mol.l^{-1}$ ، $10^{-6} mol.l^{-1}$ ، أي ضمن مجال الخطية السابقة ويختلف هذا الترتيب قليلاً عند حدود مجال التراكيز $10^{-3} mol.l^{-1}$ ، $10^{-6} mol.l^{-1}$ ، وعند $10^{-7} mol.l^{-1}$ يكون تأثير البروميد أكبر من الكلوريد والكبريتات، وعند طرف المجال الآخر $10^{-3} mol.l^{-1}$ ، يكون تأثير إعاقة الكلوريد أكبر من اليوديد مع تفوق الكبريتات.

٥-٦- مقارنة الطريقة المقترحة بطريقة مرجعية: تمت مقارنة الطريقة المقترحة (هذا البحث) مع

طريقة مرجعية (المعايرة الكلاسيكية) وهي على النحو الآتي:

٥-٦-١- الطريقة المقترحة (هذا البحث): هي عبارة عن مسرى انتقائي لعجينة الكربون المعدلة بكبريتيد

الفضة 11% ويوديد الفضة 3% بالإضافة لبودرة الغرافيت بنسبة 43% وزيت البرافين كملدن بنسبة 43% بالاعتماد على الطريقة الكمونية، حيث حضر محلول قياسي من KI تركيز $10^{-3} M$ وذلك وحجمه 50ml ثم قراءة الكمون بمقياس كموني (آفو متر).

٥-٦-٢- المعايرة اليوديد بطريقة غير مباشرة باستخدام ثيوسلفات الصوديوم: تعتمد طريقة المعايرة لتحديد

اليوديد في المحاليل المائية على أكسدة اليوديد بثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ الى اليوديد الحر ثم يرجع اليود الى اليوديد باستخدام ثيو سلفات الصوديوم كما في الفقرة (٤-٤) حيث دونت النتائج كما هو موضح في الجدولين (٨ ، ٩). وللتأكد من دقة وصحة الطريقة المقترحة مع الطريقة المرجعية درست المعالجات الاحصائية كما في الجدول (٨ ، ٩).

جدول(8): النتائج والمعاملات الاحصائية لإلكترود عجينة الكربون المعدلة بكبريتيد الفضة

طريقة متبعة	المحلول القياسي	الكمون المقاس [mV]	التركيز [M]	المتوسط حسابي n=3	R%	SD mol.l ⁻¹
عجينة الكربون المعدلة المقترحة	10 ⁻³ M	E ₁ =302 E ₂ =301 E ₃ =300	0.981×10 ⁻³ 1.02×10 ⁻³ 1.071×10 ⁻³	1.024×10 ⁻³	103.5	0.045 × 10 ⁻³
طريقة مرجعية	المحلول القياسي	الحجم المضاف [ml]	التركيز [M]	المتوسط حسابي n=3	R%	SD
	10 ⁻³ M	V ₁ = 4.78 V ₂ = 4.81 V ₃ = 4.85	9.56×10 ⁻⁴ 9.62×10 ⁻⁴ 9.70×10 ⁻⁴	9.627×10 ⁻⁴	96.27	0.07 ×10 ⁻⁴

جدول(9): النتائج والمعاملات الاحصائية لإلكترود عجينة الكربون المعدلة بكبريتيد الفضة

طريقة متبعة	تركيز المحلول القياسي	RSD%	confidence interval	t-test	F _{tab} , P=90% f=n-1	F-test
عجينة الكربون المعدلة بـ AgCl	10 ⁻³ M	4.39	[8.483×10 ⁻⁴ -7.388×10 ⁻⁴]	+9.23	19.00	6.428
طريقة مرجعية	10 ⁻³ M	٠.٧٢	[8.379×10 ⁻⁴ -7.512×10 ⁻⁴]	-0.923		

تم حساب كلا من حد الكشف الكمي (LOQ) (Limit Of Quantitative) وحسب حد الكشف العملي (LOD) (Limit Of Detection) وفق العلاقتين الرياضيتين [37]:

$$LOQ = \frac{10SD}{\text{slope}} = 7.9 \times 10^{-6} M$$

$$LOD = \frac{3SD}{\text{slope}} = 2.3 \times 10^{-6} M$$

تبين من الجدولين (8 ، 9): للمعالجات الإحصائية أن قيمة الانحراف المعياري SD=4.5×10⁻⁵ mol.l⁻¹، وقيمة الانحراف المعياري النسبي RSD%=4.39% وباسترجاعية R%=103.5% كما حسب المتوسط الحسابي لهذه القيم ومنه تمتاز هذه الطريقة بالدقة والصحة الجيدتين من خلال حساب معامل فيشر F_{test} حيث بلغت قيمته (6.428) وقورنت مع F_{test} الجدولية وذلك من أجل n=3 ومستوى ثقة 95% فتبين أنه لا يوجد فرق معنوي بين الطريقتين

٧- الاستنتاجات والتوصيات:

٧-١- الاستنتاجات:

١- تم تحضير مسرى انتقائي لعجينة الكربون المعدلة بكبريتيد الفضة 11% ويوديد الفضة 3% بالإضافة لبودرة الغرافيت بنسبة 43% وزيت البرافين كملدن بنسبة 43% بالاعتماد الطريقة الكمونية.

٢- يعمل مسرى اليوديد المحضر عند درجة حموضة $pH = 4$ وفي درجة حرارة المخبر، باستجابة خطية أي استجابة نرنستية بميل $-56.898 \text{ mv/decade}$ ضمن مجال خطية يقع بين $(10^{-6} - 10^{-3}) \text{ mol/l}$ ، ومعامل ارتباط قوي $R^2 = 0.999$ وزمن استجابة يتراوح بين $(25 - 30) \text{ sec}$ ، وزمن ثبات 20 sec واسترجاعية $\% (99.28 - 102.50)$ ، وانحراف معياري نسبي مثوي $\% (4.179 - 8.345)$ ، كما بلغ حد الكشف التحليلي $LOD = 2.3 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ وحد الكشف الكمي، $LOQ = 7.9 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$.

٣- تعد إلكترودات عجينة الكربون المعدلة حساسة وبسيطة بدرجة كافية لتحديد تركيز الأيونات في العينة النقية، على نطاق تركيز عمل واسع مع ميل نرنستي جيد. علاوة على ذلك، أظهرت الإلكترودات الكهربية التي تم تقييمها استجابة سريعة وقابلية للتطبيق، وقد أثبتت الطريقة المقترحة أنها بسيطة وحساسة وانتقائية وسريعة ودقيقة.

٢-٧ التوصيات: نوصي بتصنيع مساري انتقائية من عجينة الكربون المعدلة لأيونات أخرى (نحن بصدد ذلك).

References

1. Abdel-Haleem, F. M., & Shehab, O. R. (2016). *Comparative Study of Carbon Paste, Screen Printed, and PVC Potentiometric Sensors Based on Copper-sulphamethazine Schiff Base Complex for Determination of Iodide—Experimental and Theoretical Approaches*. *Electroanalysis*, 28(4), 800-807.
2. Costa, R. O., Macedo, P. M. D., Carvalhal, A., & Bernardes-Engemann, A. R. (2013). *Use of potassium iodide in dermatology: updates on an old drug*. *Anais brasileiros de dermatologia*, 88, 396-402.
3. Junglee, S., Urban, L., Sallanon, H., & Lopez-Lauri, F. (2014). *Optimized assay for hydrogen peroxide determination in plant tissue using potassium iodide*. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5(11), 730.
4. Rebarry, B., Paul, P., & Ghosh, P. K. (2010). *Determination of iodide and iodate in edible salt by ion chromatography with integrated amperometric detection*. *Food chemistry*, 123(2), 529-534.
5. Inglezakis, V. J., Satayeva, A., Yagofarova, A., Tauanov, Z., Meiramkulova, K., Farrando-Pérez, J., & Bear, J. C. (2020). *Surface interactions and mechanisms study on the removal of iodide from water by use of natural zeolite-based silver nanocomposites*. *Nanomaterials*, 10(6), 1156.
6. Yu, W., Wan, Q., Tan, D., Yang, S., Qin, Z., & Nie, X. (2021). *Removal of iodide from water using halloysite/Ag₂O composites as efficient adsorbent*. *Applied Clay Science*, 213, 106241.
7. MacKeown, H., von Gunten, U., & Criquet, J. (2022). *Iodide sources in the aquatic environment and its fate during oxidative water treatment—A critical review*. *Water Research*, 217, 118417.
8. Ito, K. (1997). *Determination of iodide in seawater by ion chromatography*. *Analytical chemistry*, 69(17), 3628-3632.
9. Wenzhi Hu, Pei-Jie Yang, Kiyoshi Hasebe, Paul R. Haddad, Kazuhiko Tanaka., *Rapid and direct determination of iodide in seawater by electrostatic ion chromatography.*, *Journal of Chromatography A*, 956 (2002) 103–107.

10. Udo Nitschke, Dagmar B. Stengel., *A new HPLC method for the detection of iodine applied to natural samples of edible seaweeds and commercial seaweed food products.*, Food Chemistry 172 (2015) 326–334.
11. Babulal Rebarry, Parimal Paul, Pushpito K. Ghosh., *Determination of iodide and iodate in edible salt by ion chromatography with integrated amperometric detection.*, Food Chemistry 123 (2010) 529–534
12. Kazuaki Ito., *Determination of Iodide in Seawater by Ion Chromatography.*, Anal. Chem. 1997, 69, 3628-3632.
13. D. Badocco, V. Di Marco, A. Piovan, R. Caniato and P. Pastore., *A procedure for the quantification of total iodine by inductively coupled plasma mass spectrometry and its application to the determination of iodine in algae sampled in the lagoon of Venice.*, Anal. Methods, 2016, 8, 7545.
14. Kristina Brix, Christina Hein, Jonas Michael Sander and Ralf Kautenburger., *Simultaneous quantification of iodine and high valent metals via ICP-MS under acidic conditions in complex matrices.*, Talanta, Vol 167, 15 May 2017, Pages 532-536. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.056>.
15. Yaping Zhong, Qingpu Wang, Yu He, Yili Ge, Gongwu Song., *A novel fluorescence and naked eye sensor for iodide in urine based on the iodide induced oxidative etching and aggregation of Cu nanoclusters.*, Sensors and Actuators B 209 (2015) 147–153.
16. Konstantin N. Mikhelson., *Ion-Selective Electrodes.*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, Vol 81. doi 10.1007/978-3-642-36886-8.
17. WILLIAM L. HOOVER, JAMES R. MELTON, and PEGGY A. HOWARD., *Determination of Iodide in Feeds and Plants by Ion-Selective Electrode Analysis.*, JOURNAL OF THE AOAC, 1971, Vol. 54, No. 4, Pages 760-763.
18. Cameron Luke Bentley, Alan M Bond, Anthony F. Hollenkamp, Peter John Mahon, and Jie Zhang., *Voltammetric Determination of the Iodide/Iodine Formal Potential and Triiodide Stability Constant in Conventional and Ionic Liquid Media.*, J. Phys. Chem. C 2015, 119, 39, 22392–22403.
19. Ante Prkić, Tina Vukušić, Josipa Giljanović, Vesna Sokol, Perica Bošković, Magdy Lučić Lavčević, Ivana Mitar, Miće Jakić., *Development of a New Potentiometric Sensor based on homemade Iodide ISE Enriched with ZnO Nanoparticles and its Application for Determination of Penicillamine* Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) 10894 – 10903, doi: 10.20964/2018.11.92.
20. Alabid, K., & Nasser, H. *Study of the behavior and determination of phenol Based on modified carbon paste electrode with nickel oxide-nitrogen carbon quantum dots using cyclic voltammetry.* Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal, (2023), 6(01), 58-68. <https://doi.org/10.24200/amecj.v6.i01.227>
21. Alabid, K., & Nasser, H. *Modified carbon paste electrode based on nanotechnology for determining phenol in the liquid solutions by cyclic voltammetry and comparing to high-performance liquid Chromatography.* Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal, (2023). 6(02), 55- 70. <https://doi.org/10.24200/amecj.v6.i02.240>

22. Shamsipur, M., Soleymannpour, A., Akhond, M., Sharghi, H., & Naseri, M. A. (2001). *Iodide-selective carbon paste electrodes based on recently synthesized Schiff base complexes of Fe (III)*. *Analytica chimica acta*, 450(1-2), 37-44.
23. Shahrokhian, S., Taghani, A., & Moattar, F. (2002). *Iodide-selective electrode based on copper phthalocyanine*. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 14(23), 1621-1628.
24. Ahmed, R., Hussain, M., Tanwir, R., & Qureshi, S. A. (2004). *Monitoring of fluoride and iodide levels in drinking water using ion selective electrodes*. *The Nucleus*, 41(1-4), 51-58.
25. *IUPAC Recommendations for Nomenclature of Ion- Selective Electrodes*, *Pure Appl. Chem.*, **1975**, 48, 12.
26. Cantrel, L., Fulconis, J. M., & Chopin-Dumas, J. (1998). *Voltammetric analysis of iodide and diffusion coefficients between 25 and 85° C*. *Journal of solution chemistry*, 27, 373-393.
27. Lee, R. Y., Percival, S. J., & Small, L. J. (2021). *Electrochemical Modeling of Iodide Oxidation in Metal-Halide Molten Salts*. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(12), 126511.
28. M.B. Rajković, *determination of potassium iodide in table salt*, *Journal of Agricultural Sciences*, 2009, Vol. 54. No 2, Pages 152-165.
29. Toshiaki Asakai, Akiharu Hioki, *Reliability in standardization of sodium thiosulfate with potassium dichromate*, *Microchemical Journal* 123 (2015) 9-14
30. Nasser, H. N., & Alabid, K. I. (2022). *Preparation of a Selective Electrode Based on a Modified Carbon Paste for Determination of Phenol in Water Solutions and Study it's by Potential Method*, *Tishreen University Journal-Basic Sciences Series*, 44(3), 83-102.
31. F. M. Abdel-Haleem, and Ola R. Shehab, *Comparative Study of Carbon Paste, Screen Printed, and PVC Potentiometric Sensors Based on Copper-sulphamethazine Schiff Base Complex for Determination of Iodide – Experimental and Theoretical Approaches*, *Electroanalysis* 2016, 28, 800 – 807, DOI:10.1002/elan.201500578.
32. Mohamed Noor El-Deen ABBAS, *Chemically Modified Carbon Paste Electrode for Iodide Determination on the Basis of Cetyltrimethylammonium Iodide Ion-Pair* *ANALYTICAL SCIENCES FEBRUARY 2003, VOL. 19*.
33. Mehrorang Ghaedi, Seyedeh Yasaman Shajaripour Jaberim, Shaaker Hajati, Morteza Montazerzohori, Masoumeh Zarr, Arash Asfaram, Lokesh Kumar Kumawat, and Vinod Kumar Gupta, *Preparation of Iodide Selective Carbon Paste Electrode with Modified Carbon Nanotubes by Potentiometric Method and Effect of CuS-NPs on Its Response*, *Electroanalysis* 2015, 27, 1 – 8, DOI: 10.1002/elan.201400686.
34. R. N. Goyal, V. K. Gupta, S. Chatterjee, *Sens. Actuators B* 2010, 149, 252.

35. R. N. Goal, V. K. Gupta, S. Chatterjee, *Talanta* 2008, 76, 662.
36. Konstantin N. Mikhelson, *Ion-selective electrodes*. Springer, Berlin, Heidelberg (2013). DOI 10.1007/978-3-642-36886-8.
37. J. D. WINEFORDNER., *Statistical Methods in Analytical Chemistry*, CHEMICAL ANALYSIS, 2000, Vol153.