

تأثير نسبة الوسط (ماء - كحول) في تحديد الزرنوخ بطريقة المعايرة الكمونية الآلية

الدكتورة هاجر ناصر*

رزان جلال خيريك**

(تاريخ الإيداع 25 / 3 / 2014. قبل للنشر في 23 / 9 / 2014)

□ ملخص □

تناول هذا البحث دراسة تأثير نسبة المزج (ماء - كحول) في تحديد الزرنوخ بطريقة المعايرة الكمونية الآلية ، باستخدام كحول (ميتانول _ إيتانول _ بروبانول)، أجريت عملية المعايرة لحجم محدد من المحلول المدروس بحجم محدد من محلول قياسي من اليود باستخدام جهاز المعايرة الكمونية الآلية ، وذلك بعد تطبيق الشروط (التحليلية والتقنية) المثلى لتحديد الزرنوخ ، ومن ثم قمنا بدراسة تأثير نسب المزج في حد الكشف عن الزرنوخ في الأوساط المختلطة (ماء_كحول) .

أظهرت الدراسة أن قيمة حد الكشف للزرنوخ تتغير بتغير نوع الكحول المستخدم و نسبته في وسط التفاعل، إذ وصلت إلى (1×10^{-7} M) وذلك في وسط (75:25 ماء_ ميتانول) ، وعند استخدام وسط (75:25 ماء_ إيتانول) وصل حد الكشف إلى (1×10^{-4} M) ، وبالنسبة للبروبانول وصل حد الكشف إلى (1×10^{-3} M) . كما وصلت قيمة حد الكشف للزرنوخ إلى (1×10^{-5} M) ، وذلك في وسط (50:50 ماء_ ميتانول) ، أما عند استخدام وسط (50:50 ماء_ إيتانول) وصل حد الكشف إلى (1×10^{-3} M) ، أما بالنسبة للبروبانول وصل حد الكشف إلى (1×10^{-2} M) .

بينت الدراسة أن استخدام النسبة (75:25 ماء_ كحول) أعطت قيمة أقل لحد الكشف ، وبالتالي نتائج أفضل. كما تم حساب الانحراف المعياري و الانحراف المعياري المؤي وحد الثقة ، بالإضافة إلى الإسترجاعية التي دلت على كفاءة الطريقة في تحديد تركيز الزرنوخ وحد الكشف لكل وسط .

الكلمات المفتاحية: الزرنوخ، المعايرة الكمونية ، المعايرة اليودية ، ميتانول ، إيتانول ، بروبانول.

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

The effect of the proportion of the media (water _ alcohol) to determine arsenic Using a Potentiometric method

Dr. Hagar Nasser*
Razan Galal KHerbik**

(Received 25 / 3 / 2014. Accepted 23 / 9 / 2014)

□ ABSTRACT □

This research study the effect of the proportion of the media (water - alcohol) to determine where the arsenic used alcohol (methanol _ ethanol _ propanol) Using a Potentiometric method. It conducted the calibration process for the specific size of the solution studied a specific size of the standard solution of iodine Using a Potentiometric method , after the application of analytical conditions and technical optimal to determine arsenic , and then we studied the effect of mixing ratio on the detection limit for arsenic in mixed media (water _ Alcohol) .

The study showed that the value of the detection limit of arsenic vary with the type of alcohol used and accounted for in the reaction medium , it reached to (1×10^{-7} M) in media (75:25 water _ methanol) , but when you use a media (75:25 water _ ethanol) arrived to the limit of detection (1×10^{-4} M), As for propanol arrived to the limit of detection (1×10^{-3} M).

where the value reached detection limit of arsenic to (1×10^{-5} M) in media (50:50 water _ methanol) , but when you use a media (50:50 water _ ethanol) arrived to the limit of detection (1×10^{-3} M), As for propanol arrived to the limit of detection (1×10^{-2} M).

The study showed that the use of the ratio (75:25 water _ alcohol) gave a higher value limit of detection and therefore better results .

Was calculated as the standard deviation and standard deviation percentile confidence limit in addition to the feedback that indicates the efficiency of the method of determining the concentration of arsenic detection limit for each medium.

Keywords: Arsenic , Potentiometric, iodimetric , methanol , ethanol , propanol,.

*Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

**Postgraduate Student, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

يعدّ الزرنيخ أحد أفراد عائلة النتروجين شبه المعدنية عديم الرائحة وعديم المذاق، ويمكن أن يتحد مع عناصر أخرى ليكوّن مركبات زرنيفية عضوية وغير عضوية ، تكون الأخيرة منها بوجه عام أكثر سمّية [1]، ويتوزع الزرنيخ بشكل طبيعي في الصخور والتربة والماء والهواء، والنباتات والحيوانات [2] . إنّ المصدر الرئيس لوجوده في الطبيعة ينتج من خلال الأنشطة الطبيعية مثل النشاط البركاني، وتآكل الصخور وحرائق الغابات [3-6] ، ويستخدم حالياً حوالى 90 في المائة من الزرنيخ الصناعي باعتباره مادة حافظة للأخشاب، والدهانات والمعادن، والأصبغ والأدوية والصابون وأشبه الموصلات [6-8]. تأتي مستويات مرتفعة من الزرنيخ من أنواع معينة من الأسمدة وعمليات تغذية الحيوانات، وبعض الممارسات مثل صناعة صهر النحاس والتعدين وحرق الفحم، ويستخدم أيضاً الزرنيخ ومركباته في المبيدات الحشرية ومبيدات الأعشاب الضارة ، والسباتك المختلفة [8-10].

يمكن أن يتعرض أي شخص إلى الزرنيخ إما عن طريق الماء والهواء والأغذية الملوثة بنسبة فوق الطبيعي بمادة الزرنيخ، أو التعرض الطويل الأمد له عن طريق استنشاق رائحة نشارة خشب معالج بالزرنيخ [11] ، أو الأشخاص الذين يعيشون في بيئة صخرية غنية بمادة الزرنيخ [12]، أو في مجال عمل ما يتطلب التعامل مع هذه المادة، من بينها المجال الزراعي والمبيدات الحشرية والأسمدة التي يدخل في تركيبها الزرنيخ [13].

تظهر الأعراض للتسمم بمادة الزرنيخ في البداية على مستوى الجلد، إذ يتغير لون الجلد بشكل ظاهر ويؤدي هذا في اغلب الحالات إلى الإصابة بالتهابات جلدية شديدة قد تتطور إلى سرطان جلدي [14]، أما في حالة التسمم الحادّ المباشر بمادة الزرنيخ فتكون أعراض الإصابة على شكل آلام حادة جداً في البطن مع تقيؤ وإسهال دموي، ويسبب أحياناً شللاً نصفياً وفقدان البصر، ثم إيقاف عملية التنفس وضربات القلب، وبالتالي وفاة المصاب فوراً [15].

يكشف عن الزرنيخ بطرائق مخبرية مختلفة [1-20] ، ويعدّ طيف الامتصاص الذري (AAS) هو الإجراء التحليلي الأكثر شيوعاً لتحديد الزرنيخ في المواد البيولوجية والبيئية [16]، واستخدمت مؤخراً التقنيات (ICP-AES) و (ICP-MS) لتحليل الزرنيخ بشكل متزايد [17،18]، التي 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 [19]، بالإضافة إلى الطرائق الكهروكيميائية ، كتقنية الفولط أمبيرومترية [20].

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في كونه يمثل إضافة تطبيقية جديدة لتحديد تركيز الزرنيخ في الأوساط المختلطة (ماء_ كحول)، وذلك باستخدام طريقة المعايرة الكمونية، مما يساهم في تقييم الأثر التلوثي له. كما تأتي أهمية البحث من كونه يتناول طريقة جديدة في مجال التحليل الكهربائي وهي المعايرة الكمونية. إذ إن 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 . وكانت تتم هذه الطرائق جميعها في الأوساط المائية [1-20]. كما تتمتع المعايرة الكمونية بميزات عدة من حيث سهولة الاستخدام والسرعة في إجراء التحليل ، والحساسية والدقة العالية وتكرارية النتائج وصحّتها وتكاليها المنخفضة ، والاستخدام الميداني لها وتطبيقها في جميع المجالات البيئية.

طرائق البحث ومواده:

اعتمدت الدراسة على بيان تأثير الوسط المختلط ونسبته على تحديد الزرنيخ ، وذلك عند تغيير نسبة المزج بين الماء والكحول، إذ تم العمل في البداية على الوسط (100% كحول) ، وذلك لأن الكحول المستخدم إما (الميثانول_أو الإيثانول_أو البروبانول)، ولكن أظهرت النتائج أنّ هناك انزياحاً عن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول ، وهذا يعطي قيمة خاطئة لتركيز الزرنيخ.

ومن ثم انتقلنا إلى الأوساط المختلطة (75:25 ماء- كحول) ، وأيضاً أعطى قيمة خاطئة لتركيز الزرنيخ. ثم قمنا بتجريب الوسط (50 :50 ماء-كحول) الذي استخدم بنجاح للتحديد الكمي للزرنيخ، ومن ثم انتقلنا إلى الوسط (75:25 ماء_ كحول) الذي استخدم بنجاح أيضاً، إذ إن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول ظهرت عند استخدام الوسطين (50 :50 ماء-كحول) و (75:25 ماء_ كحول) ، وبالتالي تم اختيارهما بوصفهما أوساطاً ملائمة للعمل في بحثنا هذا.

تم في هذا البحث معايرة الزرنيخ مع اليود بالطريقة المباشرة في الأوساط المختلطة (ماء_ كحول) ، وذلك لأنّ الكحول المستخدم إما (الميثانول_ الإيثانول_ البروبانول)، إذ أجريت عملية المعايرة لحجم محدد من المحلول المدروس بحجم محدد من محلول قياسي من اليود باستخدام جهاز المعايرة الكمونية الآلية ، وذلك بعد تطبيق الشروط التحليلية والتقنية المثلى لتحديد الزرنيخ، ومن ثم قمنا بدراسة تأثير نسب الخلط في حد الكشف عن الزرنيخ في الأوساط المختلطة (ماء_ كحول) .

الأجهزة المستخدمة:

1- جهاز المعايرة الكمونية الآلية من إنتاج شركة **Radiometer** الفرنسية.

2- مقياس pH رقمي.

3- ميزان تحليلي ميكانيكي دقيق.

4- خلاط كهربائي مغناطيسي مع سخان.

المواد الكيميائية والكواشف:

استخدم في هذا البحث الماء ثنائي التقطير، أكسيد الزرنيخ ، يوديد البوتاسيوم KI ، اليود الصلب I₂ ، محلول ماءات الصوديوم، حمض الكبريت، ميثانول ، ايتانول ، بروبانول ، كبريتات الصوديوم Na₂SO₄، كربونات الصوديوم Na₂CO₃ ، كربونات الصوديوم الحامضية NaHCO₃ ، وهي مواد ذات نقاوة عالية.

النتائج والمناقشة:

أولاً: تحديد الشروط التقنية والتحليلية الضرورية للمعايرة:

توجد بالإضافة إلى خصائص العينة (الوزن أو الحجم) والبيانات العددية المطلوبة للحصول على النتيجة (وحدة القياس وتركيز المحلول القياسي)، مجموعة شروط يجب ضبطها لتحديد القيمة الفعلية لنقطة نهاية المعايرة ومعالجة البيانات الخاصة بعملية تسحيح المحلول القياسي (السرعة الأولية والتباطؤ بالقرب من نقطة نهاية المعايرة).

ويوضح الجدول (1) الشروط التقنية المثالية لمعايرة محلول (0.1 mol/l) من الزرنيخ في وسط (50 :50 ماء-

كحول) ، و (75:25 ماء_ كحول) مع اليود بالطريقة الكمونية ، باستخدام جهاز المعايرة الكمونية الآلية:

الجدول 1 الشروط التقنية المثالية لمعايرة محلول $1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ من الزرنيخ مع اليود بالطريقة الكومونية

Select method	AS
Electrode	XM120
Reference Electrode	REF361
Temperature	25°C
Unit	M
Titrant	I2 (0.1 M)
Mode	End Point
Measurement	mV
Number of tests	3
Direction	Increasing mV
Min. speed	0.01 ml/min
Max. speed	3.00 ml/min
End point	170 mV
EP delay	0-5 s
Proportional band	90 mV
Start timer	0-5 s
Speed of Internal stirring	500 rpm

ويوضح الجدول (2) الشروط التحليلية المثالية لمعايرة الزرنيخ مع اليود بالطريقة الكومونية باستخدام جهاز المعايرة الكومونية الآلية وذلك في وسط (50 : 50 ماء-كحول) و (75:25 ماء_ كحول) حيث إن الكحول المستخدم إما (الميتانول_ الإيتانول _ البروبانول).

الجدول 2 الشروط المثالية لمعايرة محاليل الزرنيخ مع اليود بالطريقة الكومونية

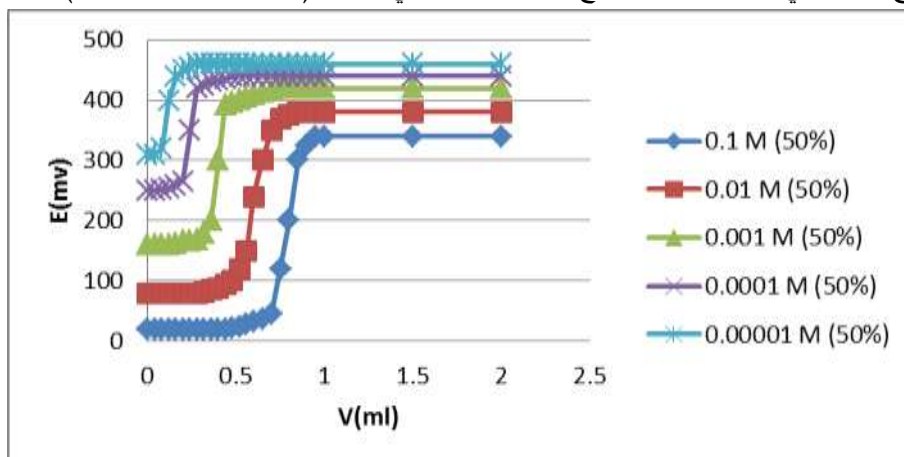
7-9	درجة حموضة الوسط
NaHCO ₃	الكهرليت
1 M	تركيز الكهرليت

ثانياً: دراسة حد الكشف في الوسط (50 : 50 ماء-كحول):

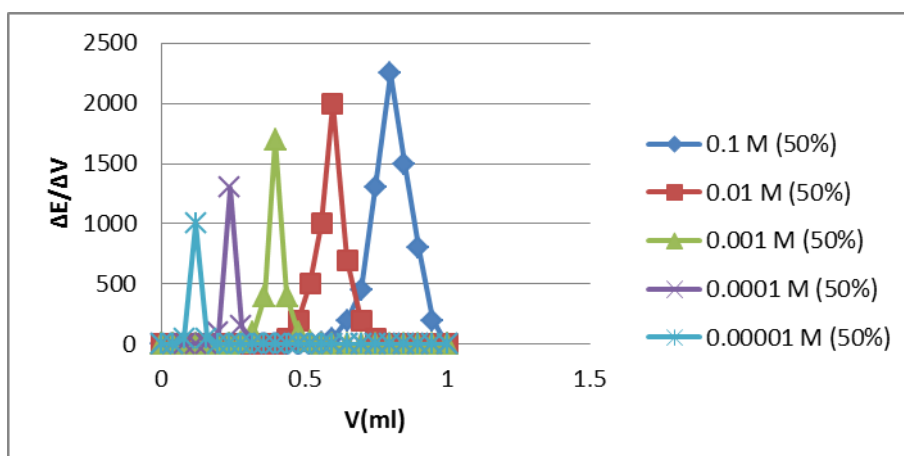
قمنا بتحضير عدة محاليل من الزرنيخ بتركيز مختلفة تتراوح بين ($1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ - 0.1 mol/l) ، وذلك عند قيمة (PH=8) ، وباستخدام NaHCO₃ ككهرليت بتركيز (1M).

1. الميتانول:

تظهر الأشكال (1-2) 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 1 المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ



الشكل 2 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ

نستنتج من خلال التجارب أن أصغر تركيز لمحلول الزرنيخ أمكن تحليله بنجاح باستخدام المعايرة الكمونية الآلية هو $(1 \times 10^{-5} \text{ mol/l})$ ، 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 ، تحسب عن طريق العلاقة (1):

$$L = 2S \quad (1)$$

حيث إن :

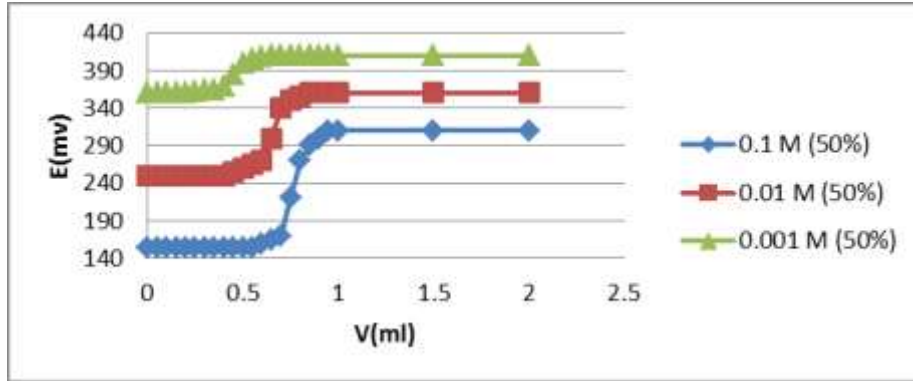
L: حد الكشف.

S: الانحراف المعياري.

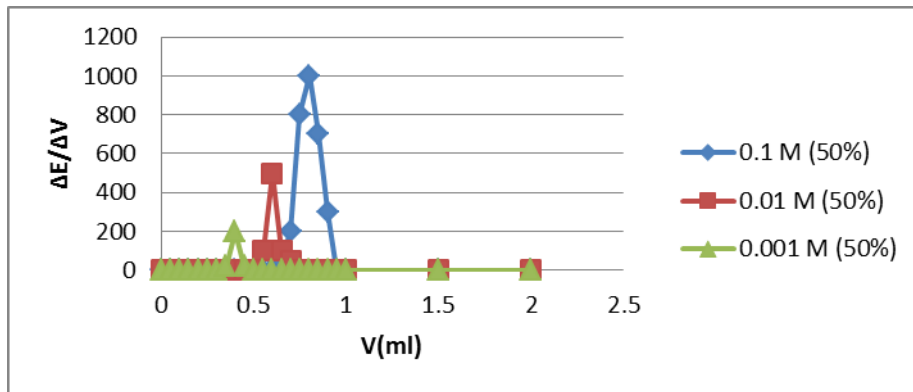
وبالتالي فإن قيمة حد الكشف النظرية تساوي $L=2 \times (1.5 \times 10^{-6}) = 3 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$

2. الإيتانول:

تظهر الأشكال (3-4) المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنين باليود في عدة محاليل للزرنين مختلفة التركيز في وسط (50: 50 ماء_ إيتانول):



الشكل 3 المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنين



الشكل 4 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنين

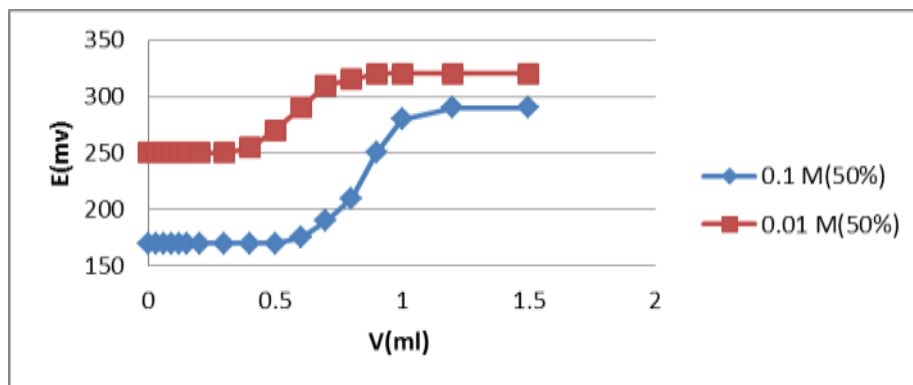
نستنتج أن أصغر تركيز لمحلول الزرنين أمكن تحليله بنجاح باستخدام المعايرة الكمونية الآلية هو $(1 \times 10^{-3} \text{ mol/l})$ ، وهي قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنين في وسط (50: 50 ماء_ إيتانول) بالطريقة الكمونية.

أما قيمة حد الكشف النظرية عن الزرنين $L=2 \times (1.8 \times 10^{-4}) = 3.6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

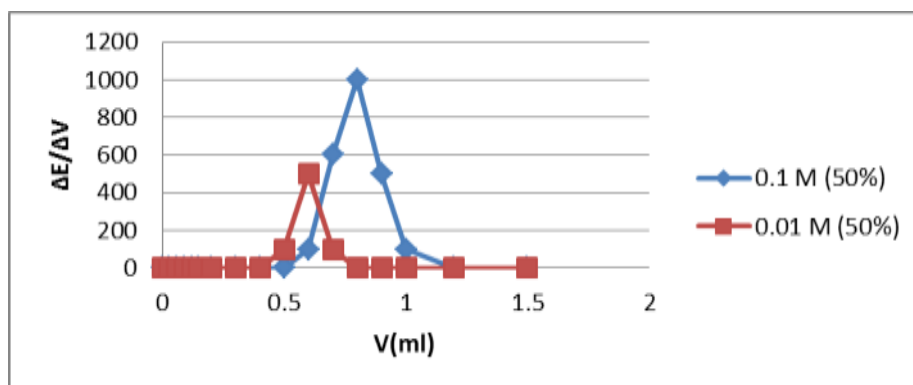
3. البرويانول:

تظهر الأشكال (5-6) المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة

الكمونية للزرنين باليود في عدة محاليل للزرنين مختلفة التركيز في وسط (50: 50 ماء_ بروبانول):



الشكل 5 المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ



الشكل 6 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ

نستنتج أن أصغر تركيز لمحلول الزرنيخ أمكن تحليله بنجاح باستخدام المعايرة الكمونية الآلية هو $(1 \times 10^{-2} \text{ mol/l})$ ، وهي قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في وسط (50 : 50 ماء_ بروبانول) بالطريقة الكمونية.

$$L = 2 \times (1.7 \times 10^{-3}) = 3.4 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \text{أما قيمة حد الكشف النظرية عن الزرنيخ}$$

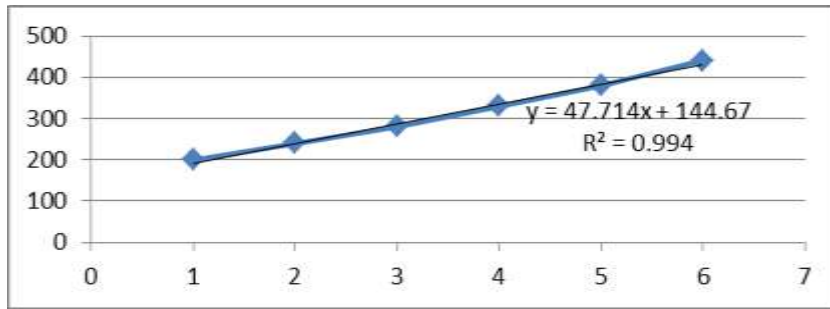
كما تشير النتائج السابقة أيضاً إلى العلاقة العكسية بين تركيز محلول الزرنيخ المدروس والكمون الابتدائي (E_1) للمحلول، وكمون نقطة نهاية المعايرة (E_p) ، وذلك في وسط (50 : 50 ماء_ كحول) حيث إن الكحول المستخدم إما (الميتانول_ الإيتانول_ البروبانول).

ويظهر الجدول (3) كمون نقطة نهاية المعايرة (E_p) لكل محلول من محاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة $(1 \times 10^{-1} \text{ mol/l} - 1 \times 10^{-6} \text{ mol/l})$ ، وذلك عند قيمة $(PH = 8)$ باستخدام جهاز المعايرة الكمونية.

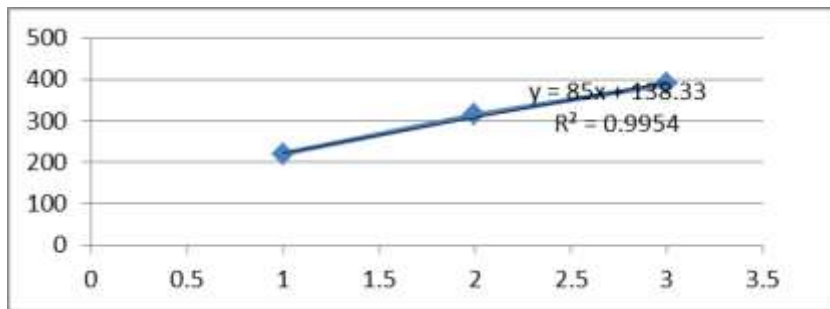
الجدول 3 الكمون (E_p) لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة $(1 \times 10^{-1} \text{ M} - 1 \times 10^{-6} \text{ M})$

C (M)	1×10^{-1}	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}
ميثانول EP(mv)	200	240	280	330	380	-
ايتانول EP(mv)	220	320	390	-	-	-
بروبانول EP(mv)	230	280	-	-	-	-

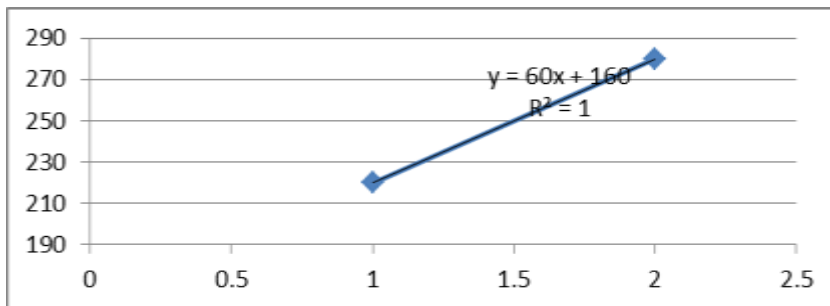
وتبين الأشكال (7-9) علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنيخ بتركيزه.



الشكل 7 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنيخ في الميتانول بتركيزه



الشكل 8 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنيخ في الإيتانول بتركيزه



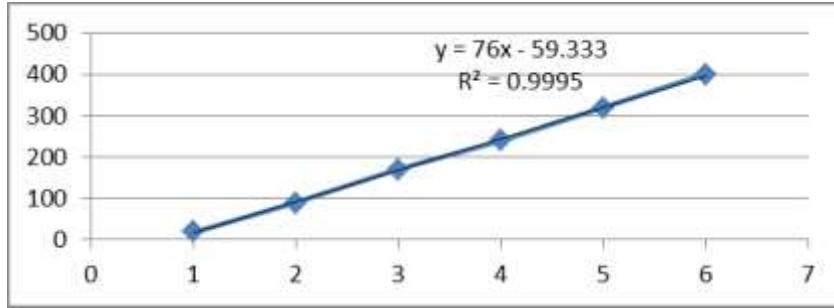
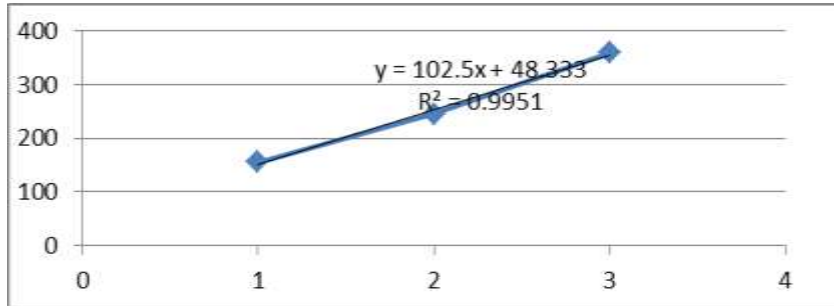
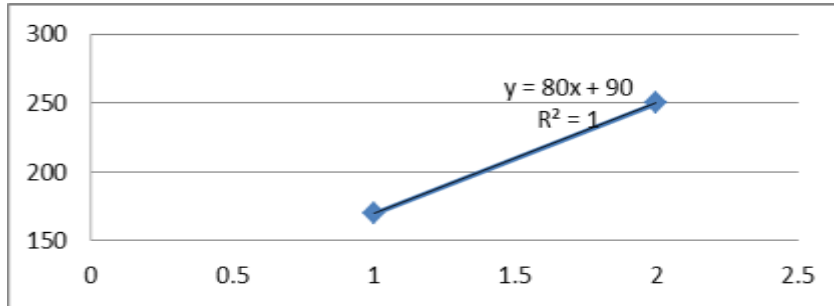
الشكل 9 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنيخ في البروبانول بتركيزه

ويظهر الجدول (4) الكمون الابتدائي (E₁) لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة (1×10⁻¹mol/l- 1×10⁻⁶mol/l) وذلك عند قيمة (PH = 8) باستخدام جهاز المعايرة الكمونية.

الجدول 4 الكمون (E₁) لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة (1×10⁻¹M-1×10⁻⁶ M)

C (M)	1 * 10 ⁻¹	1 * 10 ⁻²	1 * 10 ⁻³	1 * 10 ⁻⁴	1 * 10 ⁻⁵	1 * 10 ⁻⁶
E1(mv) ميتانول	20	90	160	240	310	-
E1(mv) إيتانول	155	240	360	-	-	-
E1(mv) بروبانول	170	260	-	-	-	-

وتبين الأشكال (10-12) علاقة الكمون الابتدائي (E₁) لمحلول الزرنيخ بتركيزه.

الشكل 10 علاقة الكمون الابتدائي (E₁) لمحلول الزرنيخ في الميتانول بتركيزهالشكل 11 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (E₁) لمحلول الزرنيخ في الإيتانول بتركيزهالشكل 12 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (E₁) لمحلول الزرنيخ في البرويانول بتركيزه

الدراسة الإحصائية:

قمنا بحساب الانحراف المعياري والانحراف المعياري المئوي وحد الثقة بالإضافة إلى الاسترجاعية.

الاسترجاعية:

تم من أجل هذا الاختبار تحضير محاليل معلومة التركيز من الزرنيخ ، ومن ثم تحليلها باستخدام جهاز المعايرة الكمنونية الآلية وفق الطريقة المقترحة. تحسب استرجاعية هذه المحاليل بالنسبة المئوية بين التركيز المحسوب (الفعلي) والتركيز المحضر، العلاقة :

$$\text{Recovery \%} = C_A / C_{th} \times 100$$

حيث أن :

Recovery % : الاسترجاعية محسوبة كنسبة مئوية.

C_A : تركيز المادة المحسوبة وفق الطريقة المقترحة (التركيز الفعلي).

C_{th} : تركيز المادة المحضرة (التركيز النظري).

يبين الجدول (5) نتائج حساب الأخطاء والاسترجاعية للمكررات المحللة (n=3) ، وذلك في وسط (50:50 ماء_ميتانول).

الجدول 5 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنبيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة (1×10⁻¹M - 1×10⁻⁶M)

حد الثقة X±ΔX	الاسترجاعية R %	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الانحراف المعياري SD	التركيز الفعلي (M)	التركيز النظري (M)
0.99×10 ⁻¹ ± 2.4×10 ⁻³	99	1	1×10 ⁻³	0.99×10 ⁻¹	1×10 ⁻¹
0.97×10 ⁻² ± 3.4×10 ⁻⁴	97	1.3	1.3×10 ⁻⁴	0.97×10 ⁻²	1×10 ⁻²
0.98×10 ⁻³ ± 2.9×10 ⁻⁴	98	1.1	1.1×10 ⁻⁴	0.98×10 ⁻³	1×10 ⁻³
0.96×10 ⁻³ ± 5.2×10 ⁻⁵	96	2.2	2.2×10 ⁻⁵	0.96×10 ⁻⁴	1×10 ⁻⁴
0.97×10 ⁻⁵ ± 3.9×10 ⁻⁶	97	1.5	1.5×10 ⁻⁶	0.97×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵

ويبين الجدول (6) نتائج حساب الأخطاء والاسترجاعية للمكررات المحللة (n=3) وذلك في وسط (50 :50 ماء_ إيتانول).

الجدول 6 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنبيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة (1×10⁻¹M - 1×10⁻³M)

حد الثقة X±ΔX	الاسترجاعية R %	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الانحراف المعياري SD	التركيز الفعلي (M)	التركيز النظري (M)
0.98×10 ⁻¹ ± 1.9×10 ⁻³	98	1.2	1.2×10 ⁻³	0.98×10 ⁻¹	1×10 ⁻¹
0.98×10 ⁻² ± 2.2×10 ⁻⁴	98	1.4	1.4×10 ⁻⁴	0.98×10 ⁻²	1×10 ⁻²
0.96×10 ⁻³ ± 3.1×10 ⁻⁴	96	1.8	1.8×10 ⁻⁴	0.96×10 ⁻³	1×10 ⁻³

ويبين الجدول (7) نتائج حساب الأخطاء والاسترجاعية للمكررات المحللة (n=3) وذلك في وسط (75 :25 ماء_ بروبانول).

الجدول 7 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنبيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة (1×10⁻¹M - 1×10⁻²M)

حد الثقة X±ΔX	الاسترجاعية R %	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الانحراف المعياري SD	التركيز الفعلي (M)	التركيز النظري (M)
0.99×10 ⁻¹ ± 1.3×10 ⁻³	99	1.1	1.1×10 ⁻³	0.99×10 ⁻¹	1×10 ⁻¹
0.97×10 ⁻² ± 1.9×10 ⁻³	97	1.7	1.7×10 ⁻³	0.97×10 ⁻²	1×10 ⁻²

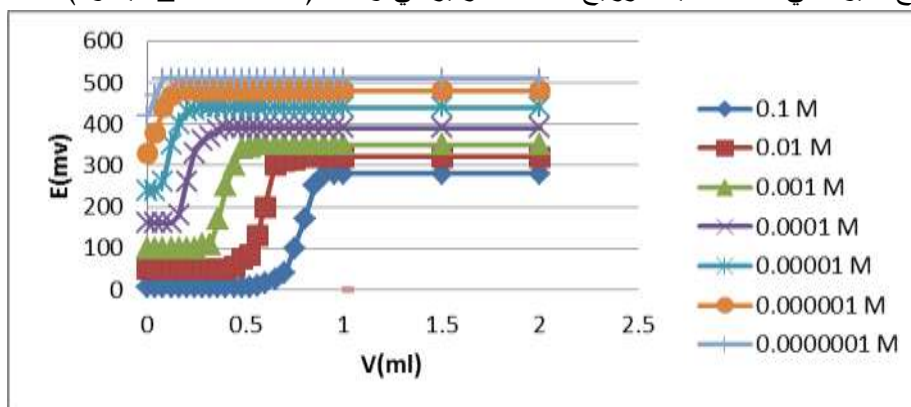
نلاحظ من خلال النتائج مدى التقارب ما بين التراكيز المحضرة والتراكيز المحسوبة وفق الطريقة المقترحة ، وهذا ما يؤكد فعالية الطريقة الكمونية المستخدمة، وهذا ما تجلى بالفعل من خلال قيم الاسترجاعية الجيدة التي تدل على صحة الطريقة وموثوقيتها، كما لاحظنا الدقة الجيدة للطريقة من خلال انخفاض قيم $RSD\%$ و SD . كما نلاحظ أن أفضل الأوساط المختلطة المستخدمة هي (50: 50 ماء_ميتانول) حيث وصل حدّ الكشف إلى $(3 \times 10^{-6} \text{ mol/l})$.

رابعاً: دراسة حد الكشف في الوسط (25: 75 ماء-كحول):

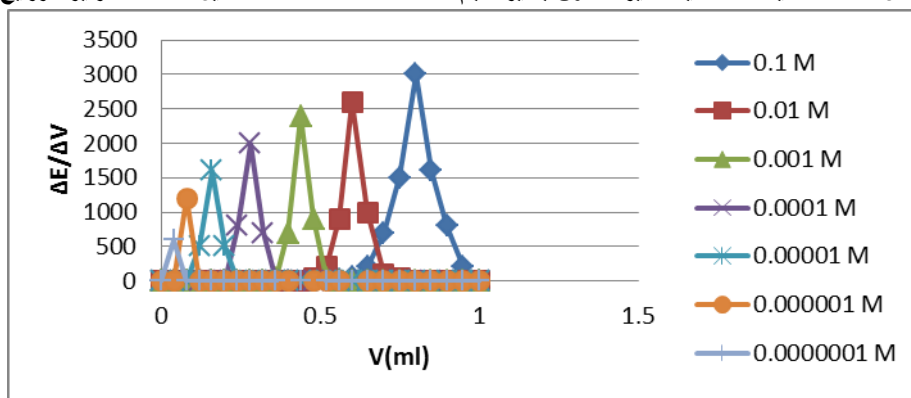
قمنا بتحضير عدة محاليل من الزرنيخ بتركيز مختلفة تتراوح بين $(1 \times 10^{-7} \text{ mol/l} - 0.1 \text{ mol/l})$ ، وذلك عند قيمة ($PH=8$) ، وباستخدام $NaHCO_3$ ككهرليت بتركيز (1M).

1. الميتانول:

تظهر الأشكال (13-14) المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنيخ باليود في عدة محاليل للزرنيخ مختلفة التركيز في وسط (25: 75 ماء_ ميتانول):



الشكل 13 المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ



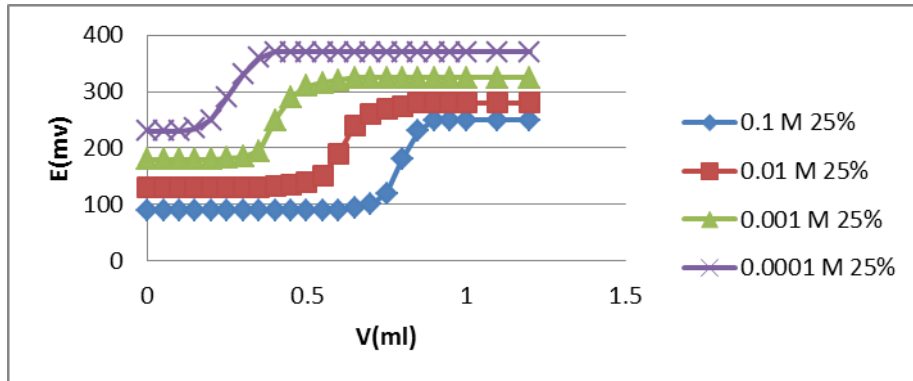
الشكل 14 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ

نستنتج أن أصغر تركيز لمحلول الزرنيخ أمكن الوصول إليه باستخدام المعايرة الكمونية الآلية هو $(1 \times 10^{-7} \text{ mol/l})$ ، وهي قيمة حدّ الكشف التجريبية عن الزرنيخ في وسط (25: 75 ماء_ ميتانول) بالطريقة الكمونية، وهي قيمة جيدة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحديد الزرنيخ.

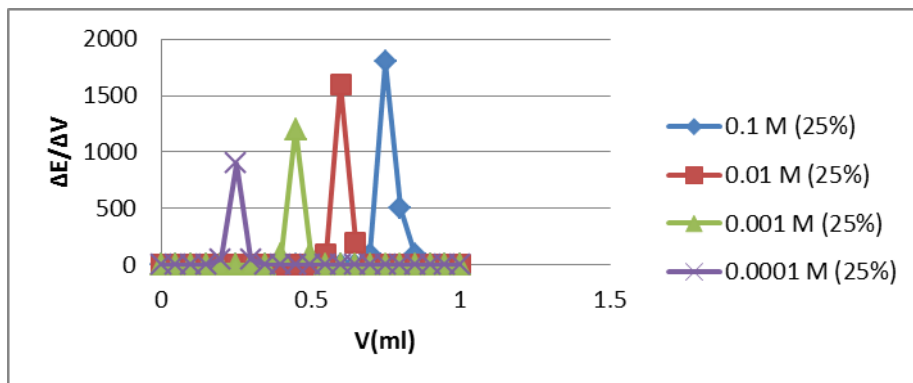
أما قيمة حد الكشف النظرية عن الزرنيخ فتساوي $L=2 \times (2.1 \times 10^{-8}) = 4.2 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$.

2. الإيتانول:

تظهر الأشكال (15-16) المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنينج باليود في عدة محاليل للزرنينج مختلفة التركيز في وسط (75 ماء_ إيتانول) .



الشكل 15 المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنينج

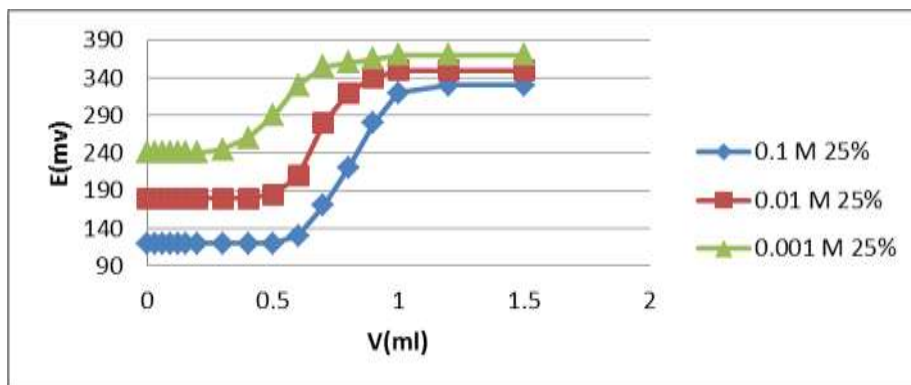


الشكل 16 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنينج

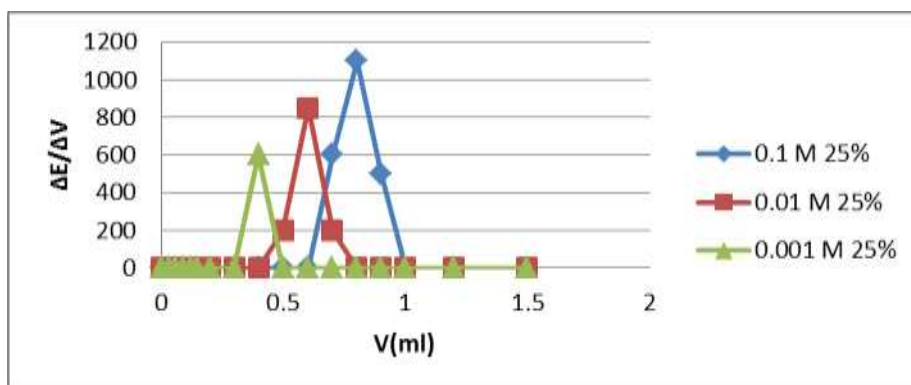
نستنتج أن أصغر تركيز لمحلول الزرنينج أمكن تحليله بنجاح باستخدام المعايرة الكمونية الآلية هو $(1 \times 10^{-4} \text{ mol/l})$ ، وهي قيمة حدّ الكشف التجريبية عن الزرنينج في وسط (75:25 ماء_ إيتانول) بالطريقة الكمونية. أما قيمة حدّ الكشف النظرية عن الزرنينج تساوي $L=2 \times (1.7 \times 10^{-5}) = 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$.

3. البرويانول:

تظهر الأشكال (17-18) المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنينج باليود في عدة محاليل للزرنينج مختلفة التركيز في وسط (75 ماء_ بروبانول) .



الشكل 17 المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ



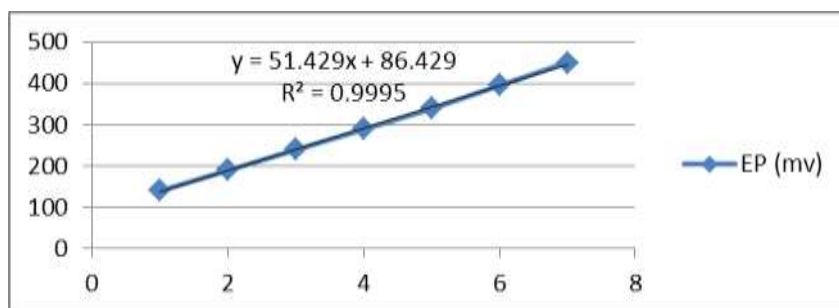
الشكل 18 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ

نستنتج أن قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ هي $(1 \times 10^{-3} \text{ mol/l})$ في وسط (75 ماء_ بروبانول)، أما قيمة حد الكشف النظرية عن الزرنيخ $L = 2 \times (2.2 \times 10^{-4}) = 4.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ كما تشير النتائج السابقة أيضاً إلى العلاقة العكسية بين تركيز محلول الزرنيخ المدروس والكمون الابتدائي (E_1) للمحلول، وكمون نقطة نهاية المعايرة (E_p) ، وذلك في وسط (75 ماء_ كحول) .
ويظهر الجدول (8) كمون نقطة نهاية المعايرة (E_p) لكل محلول من محاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ - $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$) ، وذلك عند قيمة ($\text{PH} = 8$) باستخدام جهاز المعايرة الكمنونية.

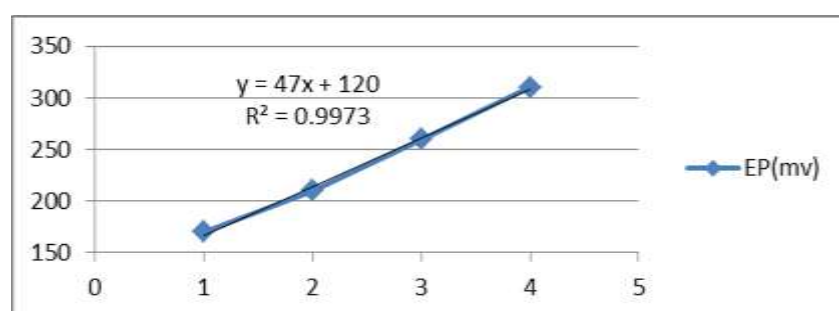
الجدول 8 كمون نقطة نهاية المعايرة (E_p) لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($1 \times 10^{-1} \text{ M}$ - $1 \times 10^{-7} \text{ M}$)

C (M)	1×10^{-1}	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}	1×10^{-7}
ميثانول EP(mv)	140	190	240	290	340	395	450
ايتانول EP(mv)	170	210	250	310	-	-	-
بروبانول EP(mv)	220	260	290	-	-	-	-

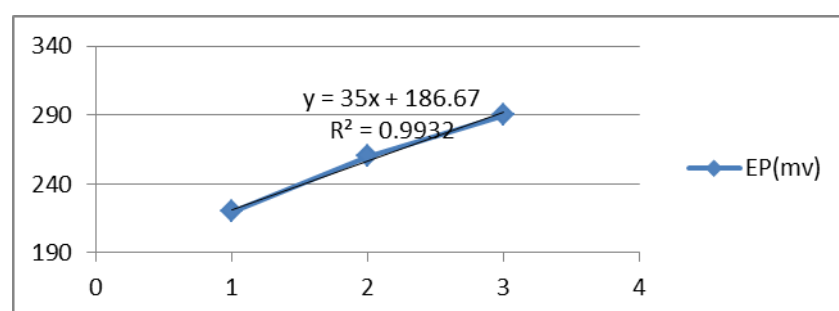
وتبين الأشكال (19-21) علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (E_p) لمحلول الزرنيخ بتركيزه.



الشكل 19 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنيخ في الميتانول بتركيزه



الشكل 20 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنيخ في الإيثانول بتركيزه



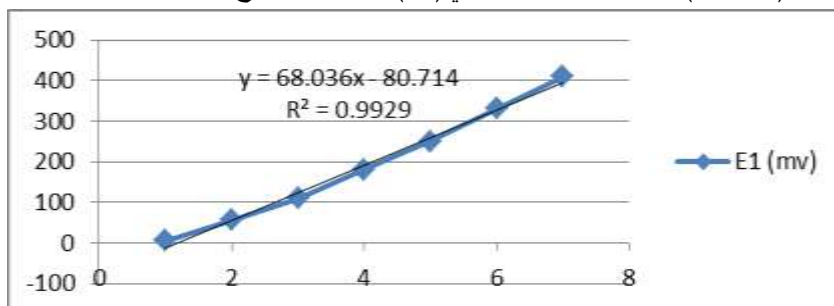
الشكل 21 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنيخ في البروبانول بتركيزه

ويظهر الجدول (9) الكمون الابتدائي (E_1) لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ - $1 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$) وذلك عند قيمة (PH = 8) باستخدام جهاز المعايرة الكمنونية.

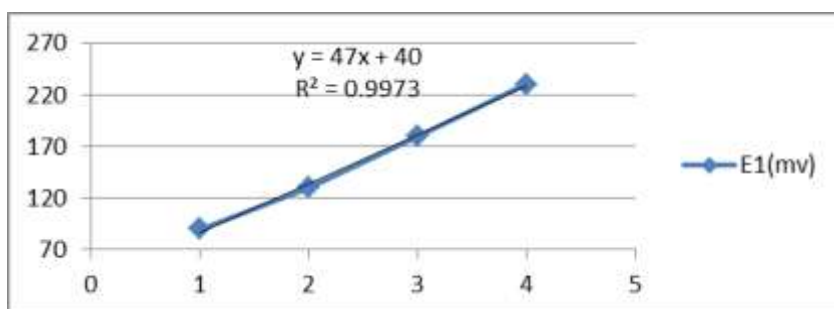
الجدول 9 الكمون الابتدائي (E_1) لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($1 \times 10^{-1} \text{ M}$ - $1 \times 10^{-7} \text{ M}$)

C (M)	1×10^{-1}	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}	1×10^{-7}
ميتانول $E_1(\text{mv})$	5	55	110	160	250	330	410
ايتانول $E_1(\text{mv})$	90	130	180	230	-	-	
بروبانول $E_1(\text{mv})$	120	180	240	-	-	-	

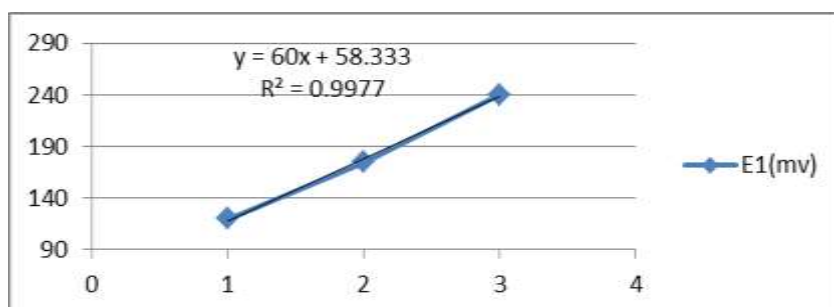
وتبين الأشكال (22-24) علاقة الكمون الابتدائي (E_1) لمحلول الزرنيخ بتركيزه.



الشكل 22 علاقة الكمون الابتدائي (E_1) لمحلول الزرنيخ في الميثانول بتركيزه



الشكل 23 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (E_1) لمحلول الزرنيخ في الإيثانول بتركيزه



الشكل 24 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (E_1) لمحلول الزرنيخ في البروبانول بتركيزه

الدراسة الإحصائية:

يبين الجدول (10) نتائج حساب الأخطاء والاسترجاعية للمكررات المحللة ($n=3$) وذلك في وسط (75:25 ماء_ ميثانول).

الجدول 10 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($1 \times 10^{-1}M - 1 \times 10^{-7}M$)

حد الثقة $X \pm \Delta X$	الاسترجاعية R %	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الانحراف المعياري SD	التركيز الفعلي (M)	التركيز النظري (M)
$0.99 \times 10^{-1} \pm 2.6 \times 10^{-3}$	99	1	1×10^{-3}	0.99×10^{-1}	1×10^{-1}
$0.99 \times 10^{-2} \pm 2.8 \times 10^{-4}$	99	1.1	1.1×10^{-4}	0.99×10^{-2}	1×10^{-2}

$0.98 \times 10^{-3} \pm 2.9 \times 10^{-4}$	98	1.3	1.3×10^{-4}	0.98×10^{-3}	1×10^{-3}
$0.97 \times 10^{-3} \pm 3.1 \times 10^{-5}$	97	1.4	1.4×10^{-5}	0.97×10^{-4}	1×10^{-4}
$0.98 \times 10^{-5} \pm 2.7 \times 10^{-6}$	98	1.7	1.7×10^{-6}	0.98×10^{-5}	1×10^{-5}
$0.97 \times 10^{-6} \pm 3.2 \times 10^{-7}$	97	1.8	1.8×10^{-7}	0.97×10^{-6}	1×10^{-6}
$0.97 \times 10^{-7} \pm 2.9 \times 10^{-8}$	97	2.1	2.1×10^{-8}	0.97×10^{-7}	1×10^{-7}

ويبين الجدول (11) نتائج حساب الأخطاء والاسترجاعية للمكررات المحللة (n=3) وذلك في وسط ماء_ إيتانول). (25: 75 ماء_ إيتانول).

الجدول 11 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($1 \times 10^{-1} M - 1 \times 10^{-4} M$)

حد الثقة $X \pm \Delta X$	الاسترجاعية R %	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الانحراف المعياري SD	التركيز الفعلي (M)	التركيز النظري (M)
$0.98 \times 10^{-1} \pm 1.6 \times 10^{-3}$	99	1.1	1.1×10^{-3}	0.99×10^{-1}	1×10^{-1}
$0.98 \times 10^{-2} \pm 2.3 \times 10^{-4}$	98	1.3	1.3×10^{-4}	0.98×10^{-2}	1×10^{-2}
$0.97 \times 10^{-3} \pm 3.3 \times 10^{-4}$	97	1.6	1.6×10^{-4}	0.97×10^{-3}	1×10^{-3}
$0.98 \times 10^{-3} \pm 3.8 \times 10^{-5}$	98	1.7	1.7×10^{-5}	0.98×10^{-4}	1×10^{-4}

ويبين الجدول (12) نتائج حساب الأخطاء والاسترجاعية للمكررات المحللة (n=3)، وذلك في وسط ماء_ بروبانول). (25: 75 ماء_ بروبانول).

الجدول 12 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($1 \times 10^{-1} M - 1 \times 10^{-3} M$)

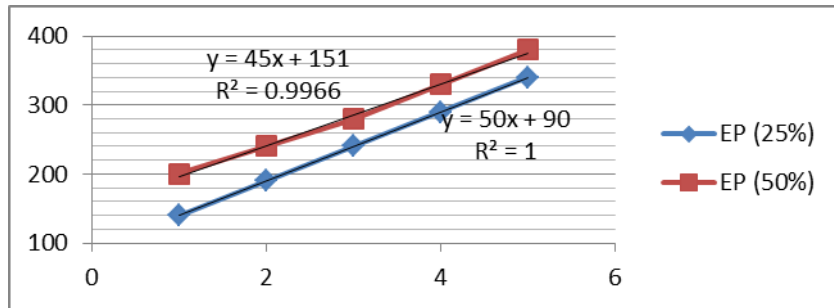
حد الثقة $X \pm \Delta X$	الاسترجاعية R %	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الانحراف المعياري SD	التركيز الفعلي (M)	التركيز النظري (M)
$0.99 \times 10^{-1} \pm 1.3 \times 10^{-3}$	99	1.2	1.2×10^{-3}	0.99×10^{-1}	1×10^{-1}
$0.97 \times 10^{-2} \pm 1.9 \times 10^{-3}$	97	1.7	1.7×10^{-3}	0.97×10^{-2}	1×10^{-2}
$0.96 \times 10^{-3} \pm 3.7 \times 10^{-4}$	96	2.2	2.2×10^{-4}	0.96×10^{-2}	1×10^{-3}

نلاحظ 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 الاسترجاعية الجيدة التي تدل على صحة وموثوقية الطريقة، كما لاحظنا الدقة الجيدة للطريقة من خلال انخفاض قيم RSD% و SD.

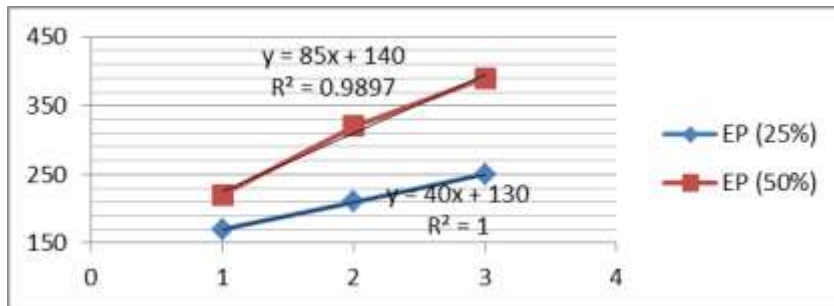
كما نلاحظ أن أفضل المحلات المستخدمة هي الميثانول حيث وصل حد الكشف إلى ($4.2 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$).

أخيراً يجب الإشارة إلى العلاقة الطردية بين نسبة الكحول في المحلول والكمون الابتدائي (E_1) للمحلول، وكمون نقطة نهاية المعايرة (E_p) .

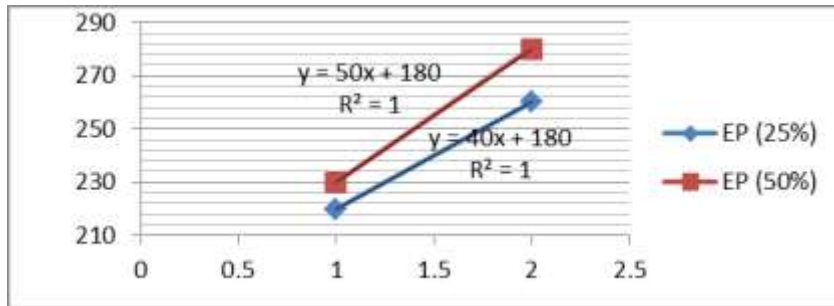
وتبين الأشكال (25-27) علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنينخ بنسبة الكحول في المحلول.



الشكل 25 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنينخ بنسبة الميتانول في المحلول

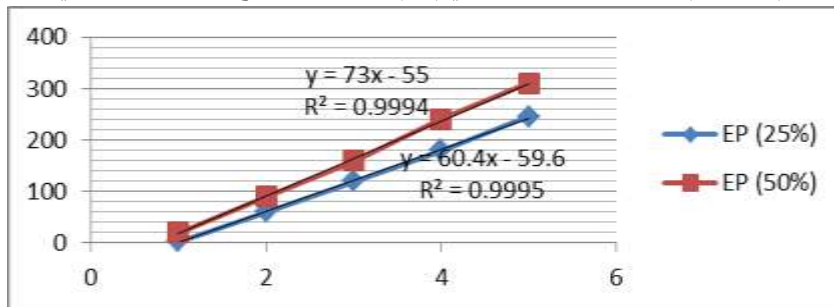


الشكل 26 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنينخ بنسبة الإيتانول في المحلول

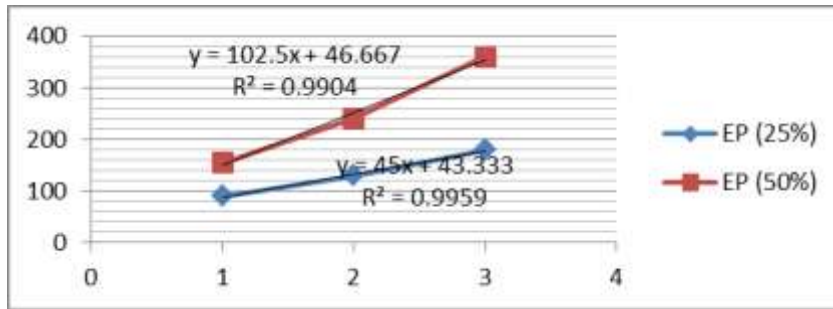


الشكل 27 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنينخ بنسبة البرويانول في المحلول

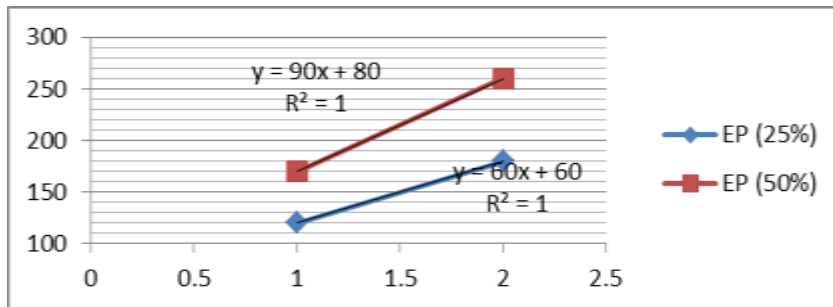
وتبين الأشكال (28-30) علاقة الكمون الابتدائي (E₁) لمحلول الزرنينخ بنسبة الكحول في المحلول.



الشكل 28 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (E₁) لمحلول الزرنينخ بنسبة الميتانول في المحلول



الشكل 29 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (E1) لمحلول الزرنينخ بنسبة الإيتانول في المحلول



الشكل 30 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (E1) لمحلول الزرنينخ بنسبة البرويانول في المحلول

الاستنتاجات والتوصيات:

- استخدام طريقة تحليلية جديدة وسهلة واقتصادية لتحديد عنصر الزرنينخ في الأوساط المختلطة ، وذلك عند قيمة (PH = 8) ، وباستخدام NaHCO_3 ككهرليت بتركيز (IM) باستخدام جهاز المعايرة الكمونية.
 - استخدام طريقة المعايرة الكمونية بنجاح وفعالية في تحديد الزرنينخ -وهذا ما تجلى من خلال قيم الاسترجاعية الجيدة، كما لاحظنا الدقة الجيدة من خلال انخفاض قيم %RSD.
 - قيمة حد الكشف للزرنينخ وصلت إلى (1×10^{-6} M) ، وذلك في وسط (50 :50 ماء_ ميثانول)، أما عند استخدام وسط (50 :50 إيتانول) فقد وصل حدّ الكشف إلى (1×10^{-3} M) ، وبالنسبة إلى البرويانول وصل حدّ الكشف إلى (1×10^{-2} M) .
 - قيمة حد الكشف للزرنينخ وصلت إلى (1×10^{-5} M) وذلك في وسط (75 :25 ماء_ ميثانول)، أما عند استخدام وسط (75 :25 إيتانول) فقد وصل حدّ الكشف إلى (1×10^{-4} M) ، وبالنسبة إلى البرويانول وصل حدّ الكشف إلى (1×10^{-3} M) .
 - تم رفع حساسية الطريقة والوصول بحدّ الكشف إلى مرتبة ppm في وسط (75 :25 ماء_ ميثانول).
 - أفضل المحلات المستخدمة هي الميثانول ، إذ وصل حدّ الكشف النظري إلى (4.2×10^{-8} mol/l) في وسط (75 :25 ماء_ ميثانول)، ووصل إلى (3×10^{-6} mol/l) في وسط (50 :50 ماء_ ميثانول) .
- يتوقع إن يكون للبحث نتائج تطبيقية هامة في مجال المعالجات البيئية التي تعنى بموضوع التلوث بالزرنينخ وتقييم الأثر التلوثي للزرنينخ الذي يعدّ من أكثر المشكلات البيئية التي يعاني منها المجتمع. وهو سيساعد في دعم الجهود للكشف عن التلوث الناتج من الزرنينخ والوصول 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- Jaroon, J.; Ponlayuth, S.; Kate, G.; Somchai, L.; Prasak, T.; Jaroon, J. *Cathodic Stripping Voltammetric Procedure for Determination of Some Inorganic Arsenic Species in Water, Soil and Ores Samples*. Chiang Mai J. Sci. 2009; 36(3) : 369-383.
- 2- Aristidis, N.; Anthemidis, G.; Zachariadis, J. *Determination of arsenic(III) and total inorganic arsenic in water samples using an on-line sequential insertion system and hydride generation atomic absorption spectrometry*. Analytica Chimica Acta 547 (2005) 237–242.
- 3- Pereira, S.; Ferreira, L.; Oliveira, G.; Palheta, D.; Barros, B. *Spectrophotometric determination of arsenic in soil samples using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (Br-PADAP)*. Ecl. Quím., São Paulo, 33(3): 23-28, 2008.
- 4- 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.
- 5- Niedzielski, P.; Siepak, M.; Siepak, J.; Przybyłek, J.; *Determination of Different Forms of Arsenic, Antimony and Selenium in Water Samples Using Hydride Generation*. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 11, No. 3 (2002), 219-224.
- 6- ALEKSANDAR, R.; IGOV1, R.; RANGELP, I. *Kinetic determination of ultramicro amounts of As(III) in Solution*. J.Serb.Chem.Soc. 68(2)131–135(2003).
- 7- Aristidis, N.; Anthemidis, E. *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 573–574 (2006) 413–418.
- 8- Adelaide, Ferreira.; Aquiles, A. *Determination of As(III) and arsenic(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode*. Analytica Chimica Acta 459 (2002) 151–159.
- 9- STAFILOV, T. ; CVETKOVIĆ, J. ; ARPADJAN, S.; KARADJOVA, I. *ETAAS DETERMINATION OF SOME TRACE ELEMENTS IN WINE*. BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi (2002). r medium. Talanta 58 (2002) 935_942.
- 10- 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.
- 11- Emilia, M.; Joaquín, M.; Calo, M. *Arsenic species interactions with a porous carbon electrode as determined with an electrochemical quartz crystal microbalance*. Electrochimica Acta 143, 2009, 1–9.
- 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. Vol. 13(2006), 36-40.
- 13- Muniyandi, R.; Soundappan, Th.; Shen, M. *Electrochemical Detection of Arsenic in Various Water Samples*. Int. J. Electrochem. Sci, 6, 2011, 3164 – 3177.
- 14- Laštincová, J. ; Jurica, L.; Beinrohr, E. *Determination of Arsenic in Soil Extracts by Flow-Through Anodic Stripping Coulometry*. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 13, No. 5 (2004), 533-536.
- 15- Harkabusová, V.; Macharáčková, B.; Čelechovská, O.; Vitoulová, E. *Determination of Arsenic in the Rainbow Trout Muscle and Rice Samples*. Special Issue Vol. 27, 2009.

- 16- STŘELEČEK, M.; ČACHO, F.; MANOVA, A.; BEINROHR, 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).
- 17- Kazimierz, W.; Katarzyna, W.; Bryan, P.; Sasi, S.; Joseph, A. *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 58 (2002) 899_907.
- 18- Sang-Ho, N.; Jae-Jin, K.; Soung-Sim, H. *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- Luong, H. ; Majid, E. ; Male, K. *Analytical Tools for Monitoring Arsenic in the Environment*. Open Analytical Chemistry Journal, 1, 2009, 7-14.
- 20- Fabio, R.; Bento, M.; Grassi, T.; Almir, Sales.; 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.