

تقييم طريقة المعايرة الكمونية لتعيين تركيز الزرنِيخ (III) في الأوساط المائية والمختلطة بالمقارنة مع طريقة مطيافية الامتصاص الذري

الدكتورة هاجر ناصر*

رزان جلال خيريك**

(تاريخ الإيداع 29 / 9 / 2014. قُبِلَ للنشر في 15 / 12 / 2014)

□ ملخّص □

تهدف هذه الدراسة إلى إجراء مقارنة بين نتائج طريقتين لتعيين الزرنِيخ في الأوساط المائية والمختلطة : طريقة المعايرة الكمونية المقترحة وطريقة مطيافية الامتصاص الذري المرجعية ، وتطبيق الطريقة المقترحة على بعض العينات البيئية.

في هذا البحث، عوِير الزرنِيخ (III) مع اليود في الأوساط المائية والمختلطة بالطريقة المباشرة باستخدام مسرى البلاطين، وذلك بعد اختيار الشروط التحليلية والتقنية المثلى.

استخدمت طريقة مطيافية الامتصاص الذري باستخدام تقنية مولد الهيدرات ، والتي غالباً تستخدم لتعيين الزرنِيخ في العديد من التطبيقات، من أجل إجراء المقارنة، حيث يجري تفاعل بين بورات الصوديوم (NaBH_4) وحمض الزرنِيخي H_3AsO_3 لإعطاء المركب الفعال H_3As المستخدم في تعيين الزرنِيخ في هذا الجهاز.

استخدمت معالجات إحصائية مختلفة لتقييم نتائج تعيين الزرنِيخ(III) في الأوساط المطلوبة. تقترح نتائج هذه الدراسة استخدام الطريقة المقترحة في تعيين الزرنِيخ(III) وباستخدام المعايرة الكمونية لما تتمتع به من كفاءة عالية وسهولة إجراء وبساطة وتكلفة قليلة مقارنة مع طريقة مطيافية الامتصاص الذري التي تتطلب تجهيزات غالية.

الكلمات المفتاحية: الزرنِيخ، المعايرة الكمونية، مطيافية الامتصاص الذري بالهدرجة ، اليود ، رباعي هيدرو بورات الصوديوم.

*أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

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

Evaluation of the Potentiometric Titration Used to determinate arsenic(III) in mixed and aqueous media comparing with Atomic Absorption Method

Dr. Hagar Nasser*
Razan Galal KHerbik**

(Received 29 / 9 / 2014. Accepted 15 / 12 /2014)

□ ABSTRACT □

This study aims to compare the results of two methods ,used to determinate arsenic in mixed and aqueous media: proposed potintimetric titration and referenced atomic absorption and then applied the proposed method to some environmental samples. In this paper, Arsenic(III) has been titrated with iodine in aqueous and mixed media using the direct method and platinum electrode after choosing optimal technical and analytical conditions.

The atomic absorption, which is often used to determine the arsenic in many applications, has been chosen as comparison guide, where the reaction take place between sodium borate (NaBH_4) and arsenic Acid H_3AsO_3 to produce the effective compound AsH_3 used to determine arsenic by this instrument . Different statistical treatments were used to evaluate the result of the determination of arsenic in desired media.

The result of this investigation suggest that , it's highly recommend to use the proposed method for its high efficiency, ease, simplicity and low cost comparing with atomic absorption technique that requires expensive equipment .

Keywords: Arsenic, Potentiometric, atomic absorption, iodine, sodium borate Hydro.

*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:

يتواجد الزرنيخ بشكل طبيعي في الصخور والتربة والماء والهواء، والنباتات والحيوانات [1]. ويمكن أن يصل إلى البيئة بطرائق مختلفة سواءً من النشاطات الطبيعية أو البشرية [2]، مثل البراكين وتآكل الصخور وحرائق الغابات واحتراق الوقود ومن دفن النفايات [3-6]. يستخدم الزرنيخ في العديد من المنتجات بما في ذلك تصنيع الإسمنت والتعدين ومبيدات الحشرات وفي حفظ الأخشاب والدهانات والأصبغ والزجاج والأسمدة وأشباه الموصلات [6-10].

يمكن أن يتعرض الإنسان إلى الزرنيخ أثناء المشاركة في الإنتاج، أو استخدام هذه المنتجات، وعموماً يحدث التعرض إما عن طريق الاستنشاق أو عن طريق الاتصال المباشر بالجلد [11]، وتختلف الآثار الصحية المحتملة من الزرنيخ باختلاف شكل الزرنيخ (الشكل العضوي أقل سمية من الشكل غير العضوي) [12]، فضلاً عن كمية الجرعة، ومدة التعرض، وقابلية الشخص المتعرض للتخلص منه [13]. ويسبب التعرض لمستويات مرتفعة من الزرنيخ على المدى الطويل الكثير من المشاكل الصحية المختلفة وتشمل بعض أنواع السرطانات (المثانة والرئة والجلد والكلية والبروستات والكبد) [14]، وتليف وتشمع الكبد، وتلف الأعصاب الطرفية، وتغييرات في لون وسماكة الجلد [15]. وقد حددت الوكالات العلمية الحدود المسموحة لهذا العنصر في بعض العينات عند الإنسان وكانت على النحو التالي في الدم أصغر من $1 \mu\text{g/l}$ ، البول أصغر من $100 \mu\text{g/l}$ ، وفي الأظافر أصغر من 1 جزء في المليون، وفي الشعر أصغر من 1 جزء في المليون. [16]

وقد بينت الدراسات أن تركيز الزرنيخ في مياه الأمطار يتراوح بين $0.2-0.5 \mu\text{g/l}$. وفي مياه البحر $0.5-2 \mu\text{g/l}$ ، وفي المياه الجوفية $1-2 \mu\text{g/l}$ ، وفي التربة غير الملوثة عادة يكون أقل من 15 mg As/kg ، وفي التربة الملوثة يكون أكثر من 100 mg As/kg .

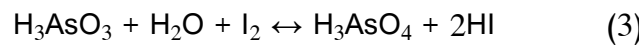
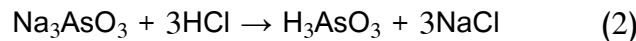
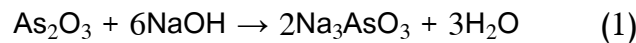
هناك طرائق مخبرية كثيرة لكشف وتحديد الزرنيخ، وتعد مطيافية الامتصاص الذري (AAS) الإجراء التحليلي الأكثر ملائمة لتحديد الزرنيخ في المواد البيولوجية والبيئية [17]، واستخدمت مؤخراً تقنيات البلازما المقرونة حثياً (ICP-AES) و البلازما المقرونة حثياً مع مطيافية الكتلة (ICP-MS) لتحديد الزرنيخ بشكل متزايد [18،19]، والتي يمكن أن تعطي 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 والبيئية [20]. بالإضافة إلى الطرائق الكهروكيميائية كالتقنية الفولط أمبيرومترية [21].

أهمية البحث وأهدافه:

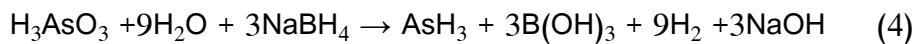
تكمن أهمية هذا البحث في إيجاد شروط جديدة لتحديد نزر عنصر الزرنيخ (III) بالمعايرة الكمونية في الأوساط المائية والمختلطة 50:50 ماء: كحول حيث إن الكحول المستخدم إما الميثانول أو الإيثانول أو البروبانول، علماً أن معايرة الزرنيخ باليود باستخدام هذه الطريقة معروفة سابقاً ولكن حد الكشف كان من مرتبة 10^{-3} ، لذلك تم العمل في هذا البحث على زيادة حساسية الطريقة والوصول إلى حد كشف أقل. ومن ثم تم اعتماد هذه الشروط وذلك بمقارنتها بطريقة مطيافية الامتصاص الذري المعتمدة كطريقة موثوقة وفعالة ومرجعية لتحديد الزرنيخ، ومن ثم تطبيقها على مجموعة من العينات البيئية مما يساهم في تقييم الأثر التلوثي بالزرنيخ.

طرائق البحث ومواده:

تم في هذا البحث معايرة الزرنيخ(III) مع اليود بالطريقة المباشرة في الأوساط المائية واللامائية، إذ أجريت عملية المعايرة لحجم محدد من المحلول المدروس الذي يحوي الزرنيخ بمحلول قياسي من اليود وباستخدام جهاز المعايرة الكمونية الآلي بعد تطبيق الشروط التحليلية والتقنية المثلى لتحديد الزرنيخ. حيث إن الزرنيخ متواجد على شكل أكسيد الزرنيخ الصلب As_2O_3 والذي يتم إذابته باستخدام $NaOH$ ، ومن ثم يحمض المحلول الناتج ليتشكل حمض الزرنيخ الثلاثي وهو الشكل الذي يجري عليه تفاعل الأكسدة والإرجاع بتفاعله مع اليود ، والتفاعلات الحاصلة مبينة في المعادلات التالية:



أما من أجل تعيين عنصر الزرنيخ (III) باستخدام تقنية مطيافية الامتصاص الذري ومقارنة النتيجة مع نتائج تعيين هذا العنصر باستخدام المعايرة الكمونية فقد تم تحويل الزرنيخ (III) المتواجد على شكل H_3AsO_3 إلى H_3As (الشكل الفعال للزرنيخ في الامتصاص الذري) نتيجة تفاعله مع رباعي هيدرو بورات الصوديوم ($NaBH_4$) ، وذلك حسب التفاعل التالي:



بالنسبة للأوساط اللامائية وخلال دراستنا التجريبية تم العمل في البداية على الوسط % 100 كحول حيث إن الكحول المستخدم إما الميثانول أو الإيثانول أو البروبانول، و تبين من خلال النتائج أن هناك انزياحاً عن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول. ومن ثم انتقلنا بعدها إلى الأوساط المختلطة 75:25 ماء: كحول حيث أعطت أيضاً قيمة خاطئة لتركيز الزرنيخ. ثم قمنا بتجريب الوسط 50:50 ماء: كحول والذي استخدم بنجاح للتحديد الكمي للزرنيخ، ومن ثم انتقلنا إلى الوسط 25:75 ماء: كحول والذي استخدم بنجاح أيضاً، حيث إن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول ظهرت عند استخدام الوسطين 50:50 ماء: كحول و 75:25 ماء: كحول ، وبالتالي تم اختيارهما كأوساط ملائمة للعمل، ولكن اقتصرنا دراستنا في هذا البحث على الوسط 50:50 ماء: كحول .

الأجهزة المستخدمة:

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

2- جهاز الامتصاص الذري من إنتاج شركة **Varian** الأمريكية.

3- مقياس الـ **pH** رقمي من إنتاج شركة **Sartorius**.

4- ميزان تحليلي ميكانيكي دقيق.

5- خلط كهربائي مغناطيسي مع سخان.

المواد الكيميائية والكواشف:

استخدم في هذا البحث الماء ثنائي التقطير، أكسيد الزرنيخ As_2O_3 ، يوديد البوتاسيوم KI ، اليود الصلب I_2 ، ماءات الصوديوم $NaOH$ ، كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 ، رباعي هيدرو بورات الصوديوم ($NaBH_4$) ، كربونات الصوديوم الحامضية $NaHCO_3$ ، حمض الكبريت H_2SO_4 ، حمض كلور الماء HCl ، وجميعها مواد ذات نقاوة عالية.

النتائج والمناقشة:

يعرض الجدول (1) مقارنة بين شروط طريقتي المعايرة الكمونية ومطيافية الامتصاص الذري من حيث درجة حموضة الوسط و نوع التفاعل والكواشف والكهليلتات المستخدمة مع العلم أن خط الرنين لعنصر الزرنيخ بطريقة مطيافية الامتصاص الذري يقع عند طول موجة (525 nm) ، ونوع المنبع الضوئي المستخدم (HCL) :

الجدول (1) مقارنة بين شروط المعايرة الكمونية وشروط مطيافية الامتصاص الذري

الامتصاص الذري	المعايرة الكمونية	الجهاز المستخدم
جهاز الامتصاص الذري	جهاز المعايرة الكمونية الآلية	
pH=(1-2)	pH=(8-9)	الدليل الهيدروجيني
رباعي هيدرو بورات الصوديوم NaBH ₄	اليود I ₂	الكواشف المستخدمة
HCl (1 M)	Na ₂ SO ₄ (0.1 M)	الكهليلت في الوسط المائي
HCl (2 M)	NaHCO ₃ (1 M)	الكهليلت في الوسط المختلط

أما بالنسبة لحد الكشف فسيتم مقارنته بالتفصيل في الأوساط المائية والمختلطة وذلك بالنسبة لكلتا الطريقتين. أولاً: دراسة حد الكشف في الوسط المائي:

قمنا بتحضير عدة محاليل من الزرنيخ بتركيز مختلفة تتراوح بين (1×10⁻⁶ mol/l – 0.1mol/l) باستخدام Na₂SO₄ ككهليلت بتركيز 0.1M وعند قيمة (pH = 8) وذلك بالنسبة للمعايرة الكمونية. وعند قيمة (pH= 2) وباستخدام HCl ككهليلت بتركيز 2M وذلك بالنسبة لطريقة مطيافية الامتصاص الذري. يبين الجدول (2) الدراسة الإحصائية للمكررات المحللة (n=3) وذلك بالنسبة لطريقة المعايرة الكمونية ومقارنتها بطريقة مطيافية الامتصاص الذري:

الجدول 2 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة (1×10⁻¹M – 1×10⁻⁶ M) (n=3, p=0.95, t=4.303)

المعيار	المعيار	حد الثقة	الانحراف	الانحراف	الانحراف	الانحراف	حد الثقة	الانحراف	الانحراف	الانحراف	الانحراف	التركيز
t	F	$\bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$	R %	المعيار RSD %	المعيار SD	التركيز طريقة الامتصاص الذري	$\bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$	R %	المعيار RSD %	المعيار SD	التركيز طريقة الامتصاص الكمونية	(M)
0.00	1.23	0.99×10 ⁻¹ ± 2.3×10 ⁻²	99	1.12	1.12×10 ⁻²	0.99×10 ⁻¹	0.99×10 ⁻¹ ± 2.4×10 ⁻²	99	1.00	1.00×10 ⁻²	0.99×10 ⁻¹	1×10 ⁻¹
1.23	1.71	0.96×10 ⁻² ± 3.9×10 ⁻⁴	96	1.72	1.72×10 ⁻⁴	0.96×10 ⁻²	0.97×10 ⁻² ± 3.4×10 ⁻⁴	97	1.41	1.41×10 ⁻⁴	0.97×10 ⁻²	1×10 ⁻²
1.44	2.25	0.98×10 ⁻³ ± 4.2×10 ⁻⁵	96	1.81	1.81×10 ⁻⁵	0.96×10 ⁻³	0.98×10 ⁻³ ± 2.9×10 ⁻⁵	98	1.22	1.22×10 ⁻⁵	0.98×10 ⁻³	1×10 ⁻³
0.00	1.10	0.96×10 ⁻⁴ ± 4.9×10 ⁻⁶	96	2.02	2.02×10 ⁻⁶	0.96×10 ⁻⁴	0.96×10 ⁻⁴ ± 5.2×10 ⁻⁶	96	2.13	2.13×10 ⁻⁶	0.96×10 ⁻⁴	1×10 ⁻⁴
2.16	3.26	0.95×10 ⁻⁵ ± 5.3×10 ⁻⁷	94	3.01	2.90×10 ⁻⁷	0.95×10 ⁻⁵	0.97×10 ⁻⁵ ± 3.9×10 ⁻⁷	97	1.63	1.63×10 ⁻⁷	0.97×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵
0.69	1.96	0.94×10 ⁻⁶ ± 7.6×10 ⁻⁸	93	3.84	3.03×10 ⁻⁸	0.94×10 ⁻⁶	0.95×10 ⁻⁶ ± 7.9×10 ⁻⁸	94	2.64	2.51×10 ⁻⁸	0.95×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁶

نستنتج من خلال النتائج أن أصغر تركيز لمحلول الزرنيخ يمكن تحليله بنجاح باستخدام المعايرة الكمونية الآلية هو (1×10⁻⁶ mol/l)، وهي قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في الأوساط المائية بالطريقة الكمونية، وهي

قيمة جيدة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحديد الزرنيخ. أما قيمة حد الكشف النظرية عن الزرنيخ تساوي:

$$L=2 \times (2.5 \times 10^{-8}) = 5 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$$

وبإجراء المقارنة بين نتائج كلتا الطريقتين نلاحظ مدى التقارب بين الطريقتين وبين التراكيز المحضرة والتراكيز المحسوبة وفقاً للطريقة 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 قيم RSD% والتي تقع ضمن الحدود الطبيعية.

ومن أجل المقارنة الإحصائية بين الطريقتين تم حساب المعيارين (F,t) ، حسبنا المعيار t لنبين إذا كان هناك فرق إحصائي بين النتائج باستخدام الطريقة الجديدة المستخدمة في دراستنا والطريقة المرجعية المعتمدة مطيافية الامتصاص الذري بالهدرجة، أجرينا مقارنة بين مجموعتين من القياسات التي يتم الحصول عليها بالطريقتين وحسبنا قيمة t الإحصائية وقارناها مع القيمة المجدولة عند سوية ثقة 95% التي توافق عدد درجات الحرية 2=3-1 ، وفق العلاقة:

$$\pm t = (x - \mu) \sqrt{N/S}$$

حيث تمثل X التركيز بالطريقة المقترحة، μ تمثل التركيز بالطريقة المرجعية، N عدد مرات القياس، S الانحراف المعياري.

كما تم حساب المعيار F للدلالة على ما إذا كان هناك فرق معنوي بين الطريقتين اعتماداً على الانحراف القياسي لكل منهما بتطبيق العلاقة التالية:

$$F = S_1^2/S_2^2$$

حيث يوجد اختلاف معنوي بين الطريقتين إذا زادت قيمة F المحسوبة عن قيمة F المجدولة عند سوية الثقة المختارة .

إن قيمة F المجدولة من أجل درجة حرية 2 عند مستوى ثقة 95% تساوي 19.0 ، وقيمة t المجدولة عند نفس الشروط تساوي 4.303 ، وبما أن القيم المقيسة أقل من ذلك نستنتج أنه ليس هناك فرق معنوي في دقة الطريقتين، أو أن الانحرافات المعيارية ناتجة عن خطأ عشوائي فقط ولا علاقة لها بالعينة.

ثانياً: دراسة حد الكشف في الوسط المختلط:

قمنا بتحديد حد الكشف لتحديد الزرنيخ في الأوساط اللامائية وذلك عند قيمة (pH=8) وباستخدام NaHCO_3 ككهرليت بتركيز (1M) وذلك بالنسبة للمعايرة الكمونية. وعند قيمة (pH= 2) وباستخدام HCl ككهرليت بتركيز (3M) وذلك بالنسبة لطريقة مطيافية الامتصاص الذري.

تبين الجداول (3-5) نتائج حساب الأخطاء والاسترجاعية للمكررات المحللة (n=3) وذلك بالنسبة للمعايرة الكمونية في

وسط 50 : 50 ماء :كحول حيث إن الكحول المستخدم إما الميثانول أو الإيثانول أو البروبانول ومقارنتها

بطريقة مطيافية الامتصاص الذري:

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

وذلك في وسط (50 ماء_ميتانول) ($n=3, p=0.95, t=4.303$)

المعيار t	المعيار F	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$	الاسترجاعية R %	الانحراف المعيارى RSD %	الانحراف المعيارى SD	التركيز الفعلي بطريقة (M) بالمتصاص الضوئى	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$	الاسترجاعية R %	الانحراف المعيارى RSD %	الانحراف المعيارى SD	التركيز الفعلي بطريقة (M) التكمينية	التركيز النظري (M)
1.73	1.44	$0.98 \times 10^{-1} \pm 2.6 \times 10^2$	98	1.22	1.22×10^{-2}	0.98×10^{-1}	$0.99 \times 10^{-1} \pm 2.4 \times 10^2$	99	1.00	1.00×10^{-2}	0.99×10^{-1}	1×10^{-1}
0.00	1.15	$0.97 \times 10^{-2} \pm 3.1 \times 10^4$	97	1.41	1.41×10^{-4}	0.97×10^{-2}	$0.97 \times 10^{-2} \pm 3.4 \times 10^4$	97	1.33	1.33×10^{-4}	0.97×10^{-2}	1×10^{-2}
2.40	1.84	$0.96 \times 10^{-2} \pm 3.3 \times 10^6$	96	1.91	1.91×10^{-6}	0.96×10^{-2}	$0.98 \times 10^{-2} \pm 2.9 \times 10^6$	98	1.41	1.41×10^{-6}	0.98×10^{-2}	1×10^{-2}
1.46	3.06	$0.96 \times 10^{-4} \pm 4.7 \times 10^4$	96	2.99	2.83×10^{-4}	0.96×10^{-4}	$0.97 \times 10^{-4} \pm 3.6 \times 10^4$	96	1.60	1.60×10^{-4}	0.97×10^{-4}	1×10^{-4}
1.57	2.53	$0.95 \times 10^{-5} \pm 4.9 \times 10^7$	95	3.6	3.54×10^{-7}	0.95×10^{-5}	$0.97 \times 10^{-5} \pm 3.9 \times 10^7$	97	2.20	2.20×10^{-7}	0.97×10^{-5}	1×10^{-5}

الجدول 4 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($1 \times 10^{-1} \text{M} - 1 \times 10^{-6} \text{M}$)

وذلك في وسط (50 ماء_ايتانول) ($n=3, p=0.95, t=4.303$)

المعيار t	المعيار F	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$	الاسترجاعية R %	الانحراف المعيارى RSD %	الانحراف المعيارى SD	التركيز الفعلي بطريقة (M) بالمتصاص الضوئى	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$	الاسترجاعية R %	الانحراف المعيارى RSD %	الانحراف المعيارى SD	التركيز الفعلي بطريقة (M) التكمينية	التركيز النظري (M)
1.44	1.36	$0.97 \times 10^{-1} \pm 2.1 \times 10^2$	97	1.43	1.43×10^{-2}	0.97×10^{-1}	$0.98 \times 10^{-1} \pm 1.9 \times 10^2$	98	1.21	1.21×10^{-2}	0.98×10^{-1}	1×10^{-1}
3.76	2.13	$0.95 \times 10^{-2} \pm 2.9 \times 10^4$	95	1.94	1.91×10^{-4}	0.95×10^{-2}	$0.98 \times 10^{-2} \pm 2.2 \times 10^4$	98	1.44	1.44×10^{-4}	0.98×10^{-2}	1×10^{-2}
4.72	3.16	$0.91 \times 10^{-2} \pm 4.5 \times 10^5$	91	3.46	3.23×10^{-5}	0.91×10^{-2}	$0.96 \times 10^{-2} \pm 3.1 \times 10^5$	96	1.82	1.82×10^{-5}	0.96×10^{-2}	1×10^{-2}

الجدول 5 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($1 \times 10^{-1} \text{M} - 1 \times 10^{-6} \text{M}$)

وذلك في وسط (50 ماء_بروبانول) ($n=3, p=0.95, t=4.303$)

المعيار t	المعيار F	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$	الاسترجاعية R %	الانحراف المعيارى RSD %	الانحراف المعيارى SD	التركيز الفعلي بطريقة (M) بالمتصاص الضوئى	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$	الاسترجاعية R %	الانحراف المعيارى RSD %	الانحراف المعيارى SD	التركيز الفعلي بطريقة (M) التكمينية	التركيز النظري (M)
6.29	1.36	$0.95 \times 10^{-1} \pm 1.3 \times 10^2$	95	2.11	2.11×10^{-2}	0.95×10^{-1}	$0.99 \times 10^{-1} \pm 1.3 \times 10^2$	99	1.13	1.13×10^{-2}	0.99×10^{-1}	1×10^{-1}
7.12	2.13	$0.90 \times 10^{-2} \pm 1.9 \times 10^4$	90	3.65	3.32×10^{-4}	0.90×10^{-2}	$0.97 \times 10^{-2} \pm 1.9 \times 10^4$	97	1.72	1.72×10^{-4}	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 وموثوقية الطريقة، كما لاحظنا الدقة الجيدة للطريقة من خلال انخفاض قيم RSD% والتي تقع ضمن الحدود الطبيعية.

كما نستنتج أن أصغر تركيز لمحلل الزرنيخ يمكن تحليله بنجاح باستخدام المعايرة الكمونية هو ($1 \times 10^{-5} \text{mol/l}$)، وهي قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ في وسط 50 ماء : ميتانول بالطريقة الكمونية، أما قيمة حد الكشف النظرية تساوي $L=2 \times (2.2 \times 10^{-7}) = 4.4 \times 10^{-7} \text{mol/l}$

أما في وسط 50:50 ماء : إيتانول فنرى أن قيمة حد الكشف التجريبية هي $(1 \times 10^{-3} \text{ mol/l})$ ، وقيمة حد الكشف النظرية عن الزرنيخ $L=2 \times (1.8 \times 10^{-5}) = 3.6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

و في وسط 50:50 ماء : بروبانول فإن قيمة حد الكشف التجريبية عن الزرنيخ $(1 \times 10^{-2} \text{ mol/l})$ ، وقيمة حد الكشف النظرية عن الزرنيخ $L=2 \times (1.7 \times 10^{-4}) = 3.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

كما نلاحظ بأن حد الكشف يختلف باختلاف الوسط ويكون أن أفضل الأوساط المختلطة المستخدمة في الطريقتين هو 50:50 ماء : ميثانول ، ومن ثم الإيتانول والبروبانول ، وهذا يعود إلى اختلاف لزوجة هذه الكحولات حيث يكون الميثانول الأقل لزوجة وبالتالي يعطي حداً للكشف أفضل.

نلاحظ أيضاً أن قيم المعيارين (F,t) تقع ضمن القيم المسموح بها و نستنتج من ذلك أنه ليس هناك فرق معنوي في دقة الطريقتين، أو أن الانحرافات المعيارية ناتجة عن خطأ عشوائي فقط ولا علاقة لها بالعينة.

رابعاً:التطبيق على العينات البيئية:

1-تحديد الزرنيخ في بعض العينات البيئية في الوسط المائي:

بعد اختيار الشروط المثلى التي تم التوصل إليها في الدراسة السابقة تم تطبيق الطريقتين، بعد نجاحهما بالعينات النموذجية، على عدد من العينات البيئية الواقعية التي يتوقع وجود الزرنيخ فيها(عينة دواء تستخدم في عيادات طب الأسنان من أجل قتل عصب السن وهي تحتوي على تركيز عال من الزرنيخ (كل 1g دواء تحوي 0.001g زرنيخ)، وعينات مياه صرف صحي جمعت من ثلاث مناطق في ريف اللاذقية، عينات تربة مروية وغير مروية بمياه الصرف الصحي جمعت من منطقتين في ريف اللاذقية،عينات نبات من الملفوف بنوعيه الأبيض والأحمر زرعت في تربة مروية بمياه الصرف الصحي.

وقد تم تحضير هذه العينات للتحليل على الشكل التالي: [19]

1. عينة الدواء:

أخذ 1.00g من الدواء وتم تهضمه باستخدام 20ml من حمض الأزوت المركز، ثم رشح المحلول بعد التبريد، ومدد بالماء المقطر حتى 100 ml ، حيث أصبح جاهزاً للتحليل وفق الطريقة المقترحة.

2. عينة مياه الصرف الصحي:

أخذ 100ml من مياه الصرف الصحي بعد الترشيح وسخن حتى الحجم 10ml وبعد التبريد حلل المحلول وفق الطريقة المقترحة.

3. عينة التربة:

يوزن 1.00g من التربة ونضعها في بيشر سعة 100ml ومن ثم يضاف 40 ml حمض كلور الماء المركز ، ثم يغلى المحلول الناتج لمدة 10 دقائق . ثم ترك ليبرد في درجة حرارة الغرفة وبعد الترشيح يمدد حتى 100 ml بالماء المقطر، ثم يحلل المحلول وفق الطريقة المقترحة.

4. عينة الملفوف الأبيض والأحمر:

أخذ 5g من عينة الملفوف ومن ثم تهضم ب 50ml من حمض الأزوت المركز، ثم يغلى المحلول الناتج لمدة 10 دقائق، ومن ثم يمدد المحلول الناتج حتى 100ml بالماء المقطر، ثم يحلل المحلول وفق الطريقة المقترحة.

2-تحديد الزرنيخ في بعض العينات البيئية في الوسط المختلط:

بعد اختيار الشروط المثلى لتحديد الزرنيخ في المحلات المختلطة، طبقت هذه الشروط على بعض العينات البيئية الواقعية مثل (الدهان و علف الدجاج و صدر الدجاج و كبد الدجاج و فضلات الدجاج).

وقد تم تحضير هذه العينات للتحليل على الشكل التالي:

يوزن حوالي 0.50 g من العينة الجافة وتوضع في أنابيب بلاستيكية (50 ml) ويضاف إليها 10 ml ميثانول و 10 ml كلوروفورم وتمزج جيداً باستخدام الحمام فوق الصوتي لمدة (30 min) ، ثم تجمع طبقة (كلوروفورم - ميثانول) وتوضع في أنابيب الفصل (125 ml) ثم يضاف 20 ml من الماء الثنائي التقطير و 10 ml ميثانول ثم تمزج بقوة. تجمع طبقة (ماء - ميثانول)، و تصبح العينة جاهزة للتحليل.

يبين الجدولين (6-7) نتائج تركيز الزرنيخ في العينات المدروسة وحساب الأخطاء للمكررات المحللة (n=3)

الجدول (6) نتائج تحديد الزرنيخ في عينات مختلفة بطريقة المعايرة الكومونية

ومطابقة الامتصاص الذري مع الدراسة الإحصائية للنتائج (n=3, p=0.95, t=4.303)

المعيار t	المعيار F	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$	الانحراف المعيارى النسبى RSD %	الانحراف المعيارى SD	التركيز الفعلي (M) بطريقة الامتصاص الذري	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$	الانحراف المعيارى النسبى RSD %	الانحراف المعيارى SD	التركيز الفعلي (M) بالطريقة التكمونية	العينة
0.00	1.00	$1.00 \pm 1.9 \times 10^{-2}$	1.00	1.00×10^2	1.00g/kg	$1.00 \pm 1.4 \times 10^{-2}$	0.82	0.82×10^2	1.00g/kg	العواء
3.70	2.46	$1.43 \times 10^{-4} \pm 2.7 \times 10^{-4}$	1.43	2.21×10^6	1.43×10^{-4} g/l	$1.13 \times 10^{-4} \pm 2.2 \times 10^{-4}$	1.42	1.42×10^6	1.13×10^{-4} g/l	ماء صرف صفي لحارة
3.23	3.06	$1.71 \times 10^{-4} \pm 3.2 \times 10^{-5}$	1.82	2.81×10^6	1.71×10^{-4} g/l	$1.55 \times 10^{-4} \pm 2.7 \times 10^{-4}$	1.04	1.66×10^6	1.55×10^{-4} g/l	ماء صرف صفي حبيث
1.38	2.01	$2.43 \times 10^{-6} \pm 3.4 \times 10^{-6}$	1.63	1.92×10^7	2.43×10^{-6} g/l	$2.24 \times 10^{-6} \pm 1.9 \times 10^{-7}$	1.16	2.54×10^7	2.24×10^{-6} g/l	ماء صرف صفي مرج مغريين
1.19	1.14	$2.14 \times 10^{-5} \pm 4.5 \times 10^{-7}$	1.41	3.12×10^7	2.14×10^{-5} g/kg	$2.38 \times 10^{-5} \pm 3.2 \times 10^{-7}$	1.32	2.92×10^7	2.38×10^{-5} g/kg	ترية غير مروية (لحارة)
1.47	2.15	$2.95 \times 10^{-6} \pm 3.9 \times 10^{-8}$	1.13	3.21×10^7	2.95×10^{-6} g/kg	$3.41 \times 10^{-6} \pm 3.9 \times 10^{-7}$	1.44	4.73×10^7	3.41×10^{-6} g/kg	ترية غير مروية (حبيث)
1.38	1.18	$1.93 \times 10^{-3} \pm 5.2 \times 10^{-5}$	1.24	2.35×10^6	1.93×10^{-3} g/kg	$1.73 \times 10^{-3} \pm 4.6 \times 10^{-5}$	1.55	2.55×10^6	1.73×10^{-3} g/kg	ترية مروية (حبيث)
0.00	2.66	$1.86 \times 10^{-4} \pm 3.9 \times 10^{-4}$	1.77	3.13×10^6	1.86×10^{-4} g/kg	$1.84 \times 10^{-4} \pm 3.4 \times 10^{-6}$	1.07	1.96×10^6	1.84×10^{-4} g/kg	ترية مروية (لحارة)
1.41	6.49	$5.93 \times 10^{-7} \pm 4.7 \times 10^{-7}$	4.05	2.42×10^8	5.93×10^{-7} g/kg	$5.44 \times 10^{-7} \pm 5.3 \times 10^{-9}$	1.29	6.17×10^9	5.44×10^{-7} g/kg	منغوف أحمر
2.47	1.90	$1.51 \times 10^{-7} \pm 4.1 \times 10^{-8}$	1.92	2.91×10^9	1.51×10^{-7} g/kg	$1.28 \times 10^{-7} \pm 3.8 \times 10^{-9}$	1.75	2.16×10^9	1.28×10^{-7} g/kg	منغوف أبيض

الجدول(7) نتائج تحديد الزرنيخ في عينات مختلفة بطريقة المعايرة الكومونية

ومطابقة الامتصاص الذري مع الدراسة الإحصائية للنتائج (n=3, p=0.95, t=4.303)

المعيار t	المعيار F	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$	الانحراف المعيارى النسبى RSD %	الانحراف المعيارى SD	التركيز الفعلي (M) بطريقة الامتصاص الذري	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$	الانحراف المعيارى النسبى RSD %	الانحراف المعيارى SD	التركيز الفعلي (M) بالطريقة التكمونية	العينة
2.40	1.29	$2.8 \times 10^{-5} \pm 2.7 \times 10^{-7}$	1.4	4.1×10^{-7}	2.8×10^{-5}	$3.3 \times 10^{-5} \pm 1.8 \times 10^{-7}$	1	3.6×10^{-7}	3.3×10^{-5}	العف
1.03	1.24	$2.6 \times 10^{-7} \pm 1.7 \times 10^{-9}$	1.1	2.6×10^{-9}	2.3×10^{-7}	$2.6 \times 10^{-7} \pm 1.7 \times 10^{-9}$	1.1	2.9×10^{-9}	2.6×10^{-7}	كبد لدجاج
2.73	1.59	$1.6 \times 10^{-8} \pm 1.1 \times 10^{-10}$	1.2	2.4×10^{-10}	1.9×10^{-8}	$1.6 \times 10^{-8} \pm 1.1 \times 10^{-10}$	1.2	1.9×10^{-10}	1.6×10^{-8}	فضلات الدجاج
1.50	1.13	$3.3 \times 10^{-4} \pm 5.3 \times 10^{-6}$	1.4	4.9×10^{-6}	3.3×10^{-4}	$3.7 \times 10^{-4} \pm 3.6 \times 10^{-6}$	1.3	4.6×10^{-6}	3.7×10^{-4}	سم لقرن

لوحظ من الجدول (7) كفاءة الطريقة الكمونية بالمقارنة بطريقة الامتصاص الذري في تحديد الزرنيخ ولو بكميات صغيرة في كل من العلف وكبد الدجاج وفضلات الدجاج حيث توصلنا إلى تراكيز من مرتبة (10^{-8} M) .

الاستنتاجات والتوصيات :

تم في هذا البحث إجراء مقارنة لتحديد تركيز الزرنيخ بالطريقة الكمونية في الأوساط المائية والمختلطة (50:50 ماء :كحول) والكحول المستخدم إما الميتانول أو الإيثانول أو البروبانول بطريقة مطيافية الامتصاص الذري بالدرجة ، وتوصلنا إلى الاستنتاجات التالية:

• بمقارنة طريقة المعايرة الكمونية بطريقة مطيافية الامتصاص الذري من أجل تحديد عنصر الزرنيخ في الأوساط المائية والمختلطة نلاحظ التقارب الكبير بين نتائج الطريقتين، بالإضافة إلى قيم الاسترجاعية الجيدة، كما لوحظت الدقة الجيدة من خلال قيمة $\text{RSD}\%$.

• إن قيم المعيارين (F,t) تقع ضمن القيم المسموح بها و نستنتج من ذلك أنه ليس هناك فرق معنوي إحصائي في دقة الطريقتين، أو أن الانحرافات المعيارية ناتجة عن خطأ عشوائي فقط ولا علاقة لها بالعينة.

• اعتماد طريقة المعايرة الكمونية كطريقة موثوقة وفعالة لتحديد تركيز عنصر الزرنيخ.

يتوقع أن 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 يسهم 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- 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.
- 4- 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.
- 5- Pereira1, 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.
- 6- 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.

- 7- 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).
- 8- ALEKSANDAR, R.; IGOVIĆ, R.; RANGELP, I. *Kinetic determination of ultramicro amounts of As(III) in Solution*. J.Serb.Chem.Soc. 68(2)131–135(2003).
- 9- 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.
- 10- 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.
- 11- 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.
- 12- Fábio, 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.
- 13- 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.
- 14- 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.
- 15- 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.
- 16- BOWMAN J., FAIRMAN B., CATTERICK T., *Development of a Multi-element Hydride Generation- Mass Spectrometry Procedure for the Simultaneous Determination of Arsenic, Antimony and Selenium in Waters*, J. Anal. Atom. Spectr., 12(3), 313, 2003.
- 17- 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.
- 18- 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.
- 19- Narayana, B.; Tom, C.; Meudalin, M.; Chand, P. *Spectrophotometric determination of arsenic in environmental and biological samples*. Indian journal of chemical technology, .
- 20- Muniyandi, R.; Soundappan, Th.; Shen, M. *Electrochemical Detection of Arsenic in Various Water Samples*. Int. J. Electrochem. Sci, 6, 2011, 3164 – 3177.
- 21- Laštincová, J. ; Jurica, E.; 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.