مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (39) العدد (4) 2017
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (39) No. (4) 2017

دراسة بعض العوامل المؤثرة على عمل مسرى الفلوريد الانتقائي

د. هاجر نصر ناصر*
خليل ابراهيم العبيد**

(تاريخ الإيداع 22 / 2 / 2017. قُبِل للنشر في 18 / 7 /2017)

□ ملخّص □

تناول هذا البحث دراسة تأثير نوع الالكتروليت (تركيزه وحجمه) وPH الوسط على الشروط التحليلية (تركيز، ميل نرنستي) والشروط التقنية (زمن الاستجابة،سرعة الاستجابة، زمن الثبات) لأداء مسرى الفلوريد. أجريت القياسات بدرجة حرارة المختبر($25C^{O}$). حيث جرى العمل على خمس الكتروليتات هي: KI ،NH_4Cl، NaCl ، $(NH_4)_2SO_4$ ،KCl. بهدف اصطفاء أفضل الكتروليت يحقق الشروط التحليلية والتقنية. وجد أن KCl بتركيز M 2.5 وحجم 1.25ml يحقق الميل النرنستي بمعامل ارتباط R^2=0.9989 وبسرعة استجابة 1 sec وزمن استجابة 7.33 sec وزمن ثبات قدره 62 sec . درس تأثير حموضة الوسط (PH) على أداء المسرى من PH =3 إلى PH = 11 بوساطة حمضCH_3COOH فوجد أن CH_3COOH بوجود الالكتروليت KCl يعطي مجالاً أفضل عند PH (5.0–6.0) لذا حضر محلول موقي من حمض CH_3COOH وملحه المرافق (CH_3COONa) بتركيز M 0.244 من حمض CH_3COOH و M 0.756 من CH_3COONa بحجم للمحلول الموقي قدره ml 1.5 وتبين أن مجال عمل المحلول الموقي يقع بين PH (3.25 – 8.0) حيث أعطى قياسات للتركيز المقترح $23.1\times10^{-5}M$ تتصف بالدقة والصحة من خلال قيم الانحراف المعياري (0.925 – 0.280) = SD والمعياري النسبي المئوي)=%RSD (4.180 – 1.190 وبإسترجاعية تراوحت بين (% 95.6 –% 103.0) .

الكلمات المفتاحية : مسرى الفلوريد الانتقائي، الشروط التحليلية والتقنية ،أفضل الكتروليت، PH، زمن الثبات، زمن الاستجابة ، سرعة الاستجابة، ميل نرنستي.

* أستاذ – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.
** طالب دراسات عليا (ماجستير) – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (39) العدد (4) 2017
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (39) No. (4) 2017

Study some effective Factors on work fluoride selective Electrode

Dr. Hajar Naser Nasser*
Khalil Ibrahim Alabid**

(Received 22 / 2 / 2017. Accepted 18 / 7 /2017)

□ ABSTRACT □

This research studied the effect of concentration electrolyte (its volume and concentration) and PH on analytical conditions (concentration; slope Nernsty) and technical conditions were (time stability ; time response ; speed response) on used fluoride selective Electrode all mesurements measured at degree lab temperature($25C^{O}$). using for this aim five salt as electrolyte : KI ; KCl ; $(NH_4)_2SO_4$; NaCl ; NH_4Cl . for choose best conditions analytical and technical conditions. KCl salt found with concentration 2.5 M and its volume 1.25 ml . time stability 1 min ; time response 7.33 sec; speed response 1 sec and R^2=0.9989 then studied PH effect on electrode work using HCl and independently CH_3COOH found in best range PH (5.0 – 6.0) using CH_3COOH and its salt (CH_3COONa) and buffer concentration CH_3COOH = 0.244 ; CH_3COONa = 0.756 M. Best volume from buffer 1.5 ml and the work range of buffer PH (3.25 – 8.0) for concentration 23.1×10^{-5}M and characterized accuracy and was rang Standard Deviation SD= (0.280-0.925) and rang Relative Standard Deviation RSD%=(1.19 – 4.18) and ran Retrospective 95.6 %-103.0 %.

Keywords: fluoride selective Electrode, best electrolyte ; conditions analytical and technical ; PH ; time stability ; time response ;speed response.

* **Prof., Dep. of Chemistry – Faculty of Sciences – Tishreen University.**
** **Postgraduate Student, Dep. of Chemistry – Faculty of Sciences – Tishreen University.**

مقدمة :

تزايد الاهتمام بالحساسات الالكتروكيميائية مع تزايد التطور الصناعي المترافق مع ارتفاع سويات الملوثات البيئية، ونظراً للدور الكبير الذي تلعبه الحساسات في مجال المراقبة التحليلية والتحديد الكيميائي للأيونات، نستطيع إنجاز تحاليل صعبة التحقيق بالطرائق الأخرى لذا تركز العمل على استخدام الحساسات الالكتروكيميائية بأنواعها المختلفة، وبشكل خاص الحساسات الانتقائية للأيونات، في جميع المجالات البيئية، والصناعة، والزراعية وغيرها من المجالات الأخرى، وهو الأمر الذي يضع الباحثين في مجال الكيمياء التحليلية أمام مسؤولية كبيرة لتطوير وابتكار حساسات جديدة تحقق السرعة في إعطاء النتائج المتميزة بدقة وتكرارية في القياس العاليتين، والانتقائية الموجهة لأنواع محددة من الأيونات[1]. لذا تعد المساري الانتقائية أدوات تحليلية بالغة الأهمية بسبب حساسيتها [2] وسهولة استعمالها وبالتالي تتناسب مع العمليات التي تتطلب مراقبة مستمرة [3] وهي من الطرائق البسيطة والسريعة مقارنة بطرائق تحليلية مشابهة [4] .

يهتم هذا البحث بالمسرى الانتقائي لأيون الفلوريد الذي يعد أحد أنواع المساري الصلبة ويتألف من بلورة مفردة LaF_3 تستخدم بشكل واسع في تحديد الفلوريد تكون هذه البلورة في حالة توازن بين الغشاء والمحلول وفق الآتي :

$LaF3_{(s)} \leftrightharpoons LaF^{2+}_{(s)} + F^{-}_{(aq)}$ينعكس هذا التوازن وفق قاعدة لوشاتوليه حسب التراكيز ضمن المحلول مع الغشاء. ويفضل استخدام مساري الحالة الصلبة أكثر من المساري السائلة لسهولة استخدامها لاسيما في التحاليل البيئية وتحليل الأغذية والتحليل السريري [5].

يوجد الفلوريد في الطبيعة ويأتي في المرتبة السابعة بين اللامعادن الأكثر انتشاراً في القشرة الأرضية و يشكل نحو [0.06− 0.09]% من القشرة الأرضية وهو عنصر هالوجيني نشيط ، ويختلف سلوكه وخصائصه الكيميائية عن باقي الهالوجينات الأخرى [4]، ويعد الفلوريد من الأنيونات المهمة[6] والضرورية لنمو النسيج العظمي والأسنان غير إنه يتصف بالسمية الجرعة القاتلة منه بالنسبة للبالغين هي(0.20−0.35)غرام فلوريد لكل كيلو غرام من وزن الجسم [4].حيث يدخل الفلوريد في تركيب مينا الأسنان والهيكل العظمي كما يسهّل عملية امتصاص العناصر الأخرى داخل جسم الإنسان مثل الكالسيوم والماغنيزيوم ،ويساعد في عملية إبطاء هشاشة العظام ،والنقص منه يؤدي إلى حالات إلتواء في العمود الفقري ،وتأخر في ترمم العظام المكسورة بالإضافة إلى تسوس الأسنان، وأن الزيادة المفرطة منه تؤدي إلى تلوث الأسنان، وظهور بقع غامقة اللون عليه [3] ،وتسبب _ أيضاً _الزيادة منه مرض تفلور الأسنان [7]، وضعف العظام وزيادة في قابليتها للكسر، وأن التسمم الحاد بالفلوريد يمكن أن يؤدي إلى مشاكل عصبية و قد نشر مؤخراً عن العلاقة بين كمية الفلوريد و مرض السرطان [8,9] ، وأظهرت الدراسات الكيميائية الحيوية العلاقة بين تركيز الفلوريد وآثاره الحيوية [10,11]. يدخل الفلوريد إلى جسم الإنسان من خلال تناول الطعام والشراب مثل الأرز [12] والشاي الذي يعد من أغنى المواد بالفلوريد [13,14]،ونظراً لصعوبة تحديد أيون الفلوريد في التقانات التحليلية المختلفة ولوجوده في العينات بنسب منخفضة كانت المساري الانتقائية من أفضل التقانات التحليلية للقياس. نود الإشارة إلى أن مشكلة البحث جاءت من خلال وجود مساري فلوريد انتقائية متوقفة عن العمل في مخابر الكيمياء بسبب غياب الشروط التشغيلية المرافقة لها من الشركة الأم، وصعوبة الحصول عليها لذلك كان لابد من إيجاد شروط قياس بديلة ومناسبة لعمل هذه المساري الانتقائية.

أهمية البحث وأهدافه

هدف البحث : يهدف البحث إلى دراسة أهم العوامل المؤثرة على عمل مسرى الفلوريد الانتقائي واختيار شروط تحليلية وتقنية مناسبة تتصف بدقة وصحة تحليلية جيدتين مثل نوع الالكتروليت(تركيزه وحجمه) ودرجة حموضة الوسط (PH) والتي تعتمد على استخدام محاليل أكثر وفرة وأرخص ثمناً لاستبدالها بشروط الشركة المجهولة الهوية المرافقة.

أهمية البحث: تتجلى اهمية البحث بكونه إضافة علمية ترفد الطرائق التحليلية والالكتروكيميائية ، وتمكن العمل على مساري الفلوريد المتوفرة بالشروط الجديدة المدروسة والتي تتمتع بالحساسية والدقة والسرعة والتكلفة المنخفضة في المجالات التدريسية والبحثية وصولاً إلى تطبيقاتها في جميع المجالات الصناعية والبيئية والطبية والزراعية .

طرائق البحث ومواده

جهاز التحليل: جهاز معايرة كمونية مزود بمسرى انتقائي للفلوريد من انتاج شركةSartorius PY-101معلومات الجهاز : serial No:22854597 model:pp-50,version:1.02.7,PHMV:1.05.02, PHCOND1.05.07,

جهاز قياس PH (pH Meter) : مزود بمسرى زجاجي جمعي من إنتاج شركةSartorius طراز PB-11 يعمل ضمن مجال بين (14-0) في المحاليل المائية .

أدوات بلاستيكية مختلفة :(دوارق، بياشر، أنابيب بلاستيكية، ماصات، اسطوانات مدرجة.....) جميعها من التفلون أو البولي ايتلين أو البلاستك و قد تم استبعاد الادوات الزجاجية لكون الفلوريد هو الأيون المدروس .

المواد الكيميائية: المواد المستخدمة في هذا البحث في،**الجدول (1)**. التالي **:**

اسم المادة	رمزها	الحالة – النقاوة	العلامة التجارية(الشركة المصنعة)
محلول فلوريد الصوديوم	NaF_{aq}	Stander solution	E. Merck
فلوريد البوتاسيوم	KF	Supr pour -solid	E. Merck
يوديد البوتاسيوم	KI	99.0%-solid	Medox
كلوريد الامونيوم	NH_4Cl	99.0%-solid	TEKKIM
كلوريد الصوديم	NaCl	Pour-solid	AVONCHEM $_{Limited}$ United kingdom
خلات الصوديوم.ثلاثية الماء	$CH3COONa.3H_2O$	Pour-solid	AVONCHEM $_{Limited}$ United kingdom
كبريتات الأمونيوم	$(NH_4)_2SO_4$	99.0%-solid	QUAILKAMS
كلوريد البوتاسيوم	KCl	99.0%-solid	TEKKIM
حمض الخل الثلجي	CH_3COOH_{aq}	99.5%	SDFCL
حمض كلور الماء	HCl_{aq}	35%- Liquid	Scharlau
ماءات الصوديوم	NaOH	99.0%-solid	E. Merck - TEKKIM

النتائج والمناقشة:

دراسة الشروط التحليلية والتقنية: دُرس تأثير أهم الشروط التحليلية والتقنية على المنحنيات الكمونية وذلك من أجل اختيار الشروط البديلة لتحديد الفلوريد بوساطة المسرى الانتقائي للفلوريد في المحاليل المائية.

1- تهيئةالمسرى: ينشط المسرى وذلك بحف رأس المسرى (البلورة المفردة) بشكل متساوٍ بورق خاص يأتي مع المسرى بعد بله بماء ثنائي التقطير من أجل تنعيم سطحه، أو بوضع معجون الأسنان على رأس المسرى ثم تحريكه بشكل متساوي بفرشاة أسنان ناعمة جداً بعد غسلها بماء ثنائي التقطير من أجل تنعيم سطحه، ثم يغمس رأس المسرى في محلول التهيئة(محلول الفلوريد) لمدة يوم كامل على الأقل[15]. يعاير الجهاز بين قيمتين من التراكيز هما: 5.26×10^{-4} M , 5.26×10^{-5} Mوالقيمة المقترحة من أجل القياسات في المحاليل هي: 23.1×10^{-5} M وكانت قيم الميل النرنستي من أجل معايرة جهاز التحليل هي دائماً : -57 ± 2mv/decade والحجم المأخوذ في جميع مراحل الدراسة هو : 25ml .

2-تأثير نوع الالكتروليت(تركيزه وحجمه): يلعب الالكتروليت المساعد دوراً هاماً وحيوياً في عملية التحليل، إذ يعد اختيار الالكتروليت المناسب من أهم الشروط المدروسة لإنه يقوم بمهام عدة أهمها إلغاء كمون الاتصال والتخلص من الهبوط الأومي للكمون مما يؤدي إلى زيادة حساسية التحليل وتدني مستوى التشويش [1] .تم اختيار أملاح عدة هي: KI و$(NH_4)_2SO_4$ و NaCl و KCl وNH_4Cl استخدمت بنسبة مولية وحجوم مختلفة، ثم درس تأثير الالكتروليتات المحضرة على تركيز الفلوريد في العينة وعلى المنحنيات الكمونية لإعطاء الميل النيرنستي المناسب.

2-1-دراسة تأثير يوديد البوتاسيوم : درس تأثير حجم وتركيزKI على أداء مسرى الفلوريد الانتقائي بأخذ تراكيز عدة ودرس تأثير حجمها على التركيز الحقيقي للفلوريد، وعلى الميل النرنستي له ،حيث كانت جميع القياسات في درجة حرارة المختبر ($25C^{o}$) ، وكان عدد القراءات n=3.كانت الإسترجاعية متدنية ثم أخذت بالتزايد عند متابعة الإضافة ومن ثم عادت إلى التناقص من جديد كما هو موضح في الجداول (2-3-4-5-6-7). كما رسمت المنحنيات الكمونية التي تمثل العلاقة بين لوغاريتم التركيز والكمون بوجود الكتروليت KI بتراكيز مختلفة وعلاقتها بالميل النيرنستي ومعامل الارتباط الأشكال (1-2-3-4-5-6).

الجدول (2):تأثيرحجمKI ذي التركيز 0.5M على تركيز الفلوريد المقترح23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

حجم الكتروليت	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
متوسط $[F^-]*10^{-5}$ M	3.32	4.31	4.97	6.03	6.53	7.49	20.66	20.1	19.73	8.18
Log[C]	-4.48	-4.37	-4.30	-4.22	-4.18	-4.13	-3.68	-3.69	-3.70	-4.09
E_{mv}	54.5	48.3	44.3	41.9	38.2	35.1	9.36	9.1	9.03	31.7
الإسترجاعية R	14.4%	18.6%	21.5%	26.1%	28.3%	32.4%	89.4%	87.0%	85.4%	21.6%
SD	0.147	0.103	0.097	0.514	0.196	0.000	1.789	0.450	0.208	0.295
RSD%	4.420	2.380	1.950	8.520	3.000	0.000	8.650	2.230	1.050	3.600

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **3.5Ml** **R%=89.4%** **SD=1.789** **RSD%=8.650**

الجدول (3):تأثيرحجمKI ذي التركيز1.0M على تركيز الفلوريد المقترح 23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

حجم الكتروليت	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
متوسط $[F^-]*10^{-5}$ M	3.09	4.90	6.49	21.6	22.3	8.42	8.97	9.38
Log[C]	-4.51	-4.309	-4.187	-3.665	-3.65	-4.075	-4.047	-4.03
E_{mv}	55.4	43.7	37.6	7.00	5.8	30.5	28.9	27.2
الإسترجاعية	13.4%	21.3%	28.1%	93.5%	96.5%	36.4%	38.8%	40.6%
SD	0.060	0.174	0.062	0.750	0.321	0.916	0.045	0.2787
RSD%	1.940	3.550	0.960	3.470	1.430	10.800	0.500	2.970

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **2.5ml** **R%=96.5%** **SD=0.321** **RSD%=1.430**

الجدول (4):تأثيرحجم KI ذي التركيز 1.5M على تركيز الفلوريد المقترح 23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

3.5	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	حجم الكتروليت
11.53	10.4	10.13	20.4	7.48	6.05	4.05	متوسط $[F^-]*10^{-5}$ M
-3.939	-3.983	-3.994	-3.69	-4.124	-4.218	-4.39	Log[C]
22.5	25.3	25.9	7.9	33.7	39.1	49.4	E_{mv}
49.9%	45%	43.8%	88.3%	32.3%	26.1%	17.5%	الإسترجاعية
0.3055	0.216	0.317	0.404	0.124	0.065	0.0911	SD
2.640	2.070	3.120	1.980	1.650	1.070	2.240	RSD%

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **2.0ml** **R%=88.3%** **SD=0.404** **RSD%=1.980**

الجدول (5): تأثيرحجم KI ذي التركيز 2.0M على تركيز الفلوريد المقترح23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

3.5	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	حجم الكتروليت
13.15	18.4	18.8	19.2	8.75	7.19	4.77	متوسط $[F^-]*10^{-5}$ M
-3.881	-3.73	-3.726	-3.717	-4.058	-4.14	-4.321	Log[C]
19.5	10.4	9.8	9.3	25.1	34.5	44.7	E_{mv}
56.9%	79.6%	81.4%	83.1%	37.8%	31.1%	20.6%	الإسترجاعية
3.167	0.152	0.200	0.251	0.418	0.124	0.140	SD
24.000	0.820	1.060	1.310	4.770	1.720	2.930	RSD%

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **2.0ml** **R%=83.1%** **SD= 0.251** **RSD%= 1.310**

الجدول (6): تأثيرحجم KI ذي التركيز 2.5M على تركيز الفلوريد المقترح 23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

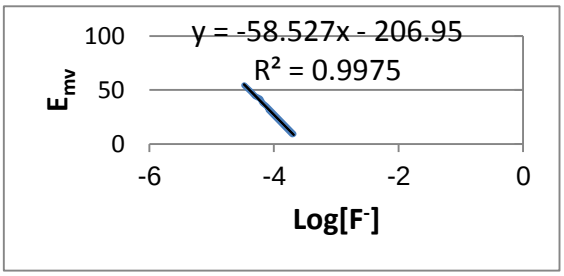
3.5	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	حجم الكتروليت
18.3	17.6	17.8	14.9	11.86	9.86	6.20	متوسط $[F^-]*10^{-5}$ M
-3.74	-3.75	-3.749	-3.826	-3.926	-4.006	-4.207	Log[C]
10.96	12.9	11.9	16.3	21.8	26.7	38.2	E_{mv}
79.2%	76.2%	77.1%	64.5%	51.3%	42.6%	26.8%	الإسترجاعية
3.696	4.671	4.165	2.009	0.404	1.334	0.202	SD
20.190	26.50	23.300	13.480	3.400	13.53	3.250	RSD%

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **3.5ml** **R%=79.2%** **SD=3.696** **RSD%=20.19**

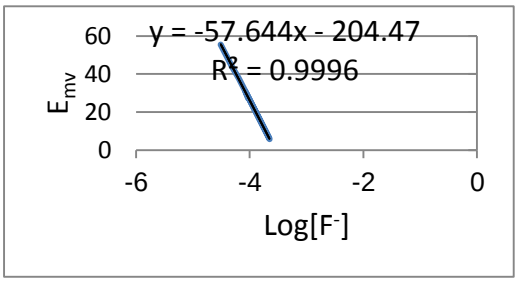
الجدول (7):تأثيرحجم KI ذي التركيز3.0M على تركيز الفلوريد المقترح 23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	حجم الكتروليت
14.3	15.6	16.4	19.9	11.2	7.50	متوسط(التكرارية) $[F^-]*10^{-5}$ M
-3.84	-4.81	-3.78	-3.70	-3.95	-4.12	Log[C]
12.97	14.8	13.6	9.4	23.1	33.5	E_{mv}
61.9%	67.5%	70.9%	86.1%	48.5%	32.4%	الإسترجاعية
6.201	0.251	1.861	6.179	0.450	0.091	SD
43.400	1.600	11.300	31.000	4.010	1.210	RSD%

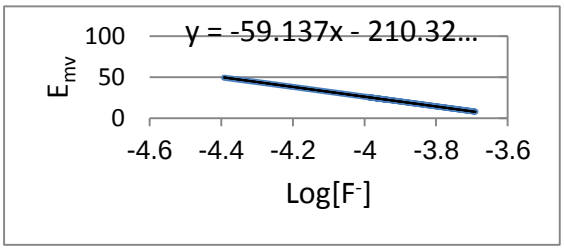
يلاحظ أن: أفضل حجم هو 1.5ml R%=86.1 SD=6.179 RSD%=31.0



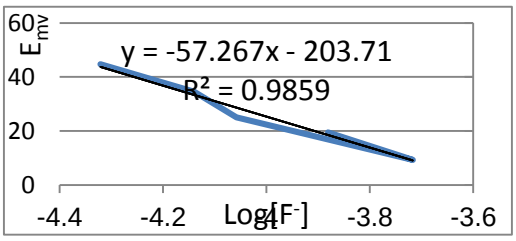
الشكل(1) تأثير KI ذي التركيزM 0.5على المسرى



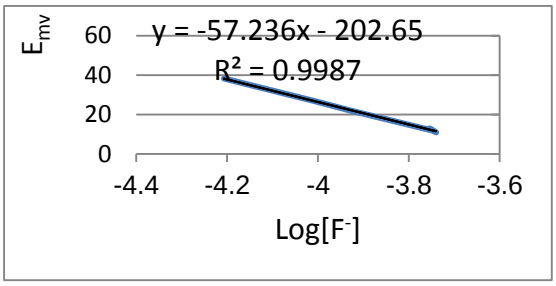
الشكل(2) تأثير KI ذي التركيزM 1.0على المسرى



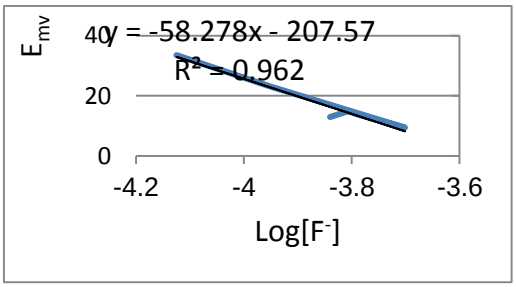
الشكل(3) تأثير KI ذي التركيز M 1.5 على المسرى



الشكل(4) تأثير KI ذي التركيز M 2.0 على المسرى



الشكل(5) تأثير KI ذي التركيز M 2.5 على المسرى



الشكل(6) تأثير KI ذي التركيز M 3.0 على المسرى

لحظ من الأشكال السابقة أن التراكيز المقترحة من يوديد البوتاسيوم كانت جميعها ضمن المجال النرنستي المسموح به للميل وهي من 57.236- إلى 59.137- و بمعاملات ارتباط تراوحت من 0.962 إلى 1 وجميعها كانت خطية باستثناء كلاً من التركيزين 2.0 M و 3.0 M احتوت على بعض النقاط الشاذة عن الخطية ،ومن الجدير بالذكر معادلة نرنست لمسرى الفلوريد هي: $E_{cell}=K-0.059\log[F^-]$ حيث E_{cell} كمون الخلية و K ثابت .

2-2-دراسة تأثير كلوريد الصوديوم : درس تأثير حجم وتركيز NaCl على أداء مسرى الفلوريد الانتقائي بأخذ عدة تراكيز ودرس تأثير حجمها على تركيز الفلوريد وعلى الميل النرنستي له حيث كانت جميع القياسات بدرجة حرارة المختبر($25C^o$) ، وكان عدد القراءات n=3 لحظت في البداية الإسترجاعية متدنية ثم تتزايد عند متابعة الإضافة ومن ثم تعود الإسترجاعية إلى التناقص من جديد كما هو موضحاً في الجداول (8-9-10). كما رسمت الأشكال الكمونية (7-8-9) والتي تمثل العلاقة بين لوغاريتم التركيز والكمون بوجود الكتروليت NaCl بتراكيز مختلفة وعلاقتها بالميل النيرنستي ومعامل الارتباط.

الجدول(8): تأثيرحجمNaCl ذي التركيز M0.5على تركيز الفلوريد المقترح $M^{-5}10\times23.1$وحجم المحلول الكلي25ml

حجم الكتروليت	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
متوسط(التكرارية) $[F^-]_*10^{-5}$ M	1.21	2.18	2.86	3.05	4.03	21.1	19.9	4.97	4.88	4.82
Log[C]	-4.92	-4.66	-4.54	-4.52	-4.39	-3.67	-3.70	-4.30	-4.31	-4.32
E_{mv}	89.6	79.6	68.9	67.1	60.7	23.5	21.7	56.2	56.8	55.3
الإسترجاعية	5.2%	9.4%	12.3%	13.2%	17.4%	91.3%	86.1%	21.5%	21.1%	20.8%
SD	0.115	0.085	0.313	0.051	0.620	0.378	0.486	0.034	0.153	0.160
RSD%	9.500	3.890	10.940	1.670	15.30	1.790	2.440	0.680	3.130	3.320

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **3.0 ml** **R%=91.3 %** **SD=0.378** **RSD%=1.790**

الجدول(9):تأثيرحجم NaCl ذي التركيز M1.0على تركيز الفلوريد المقترح $M^{-5}10\times23.1$ وحجم المحلول الكلي25ml

حجم الكتروليت	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	3.5
متوسط $[F^-]_*10^{-5}$ M	2.06	3.67	4.79	22.4	21.3	19.96	6.91
Log[C]	-4.686	-4.435	-4.319	-3.649	-3.67	-3.69	-4.16
E_{mv}	76.4	62.5	56.1	18.8	20.1	21.6	47.7

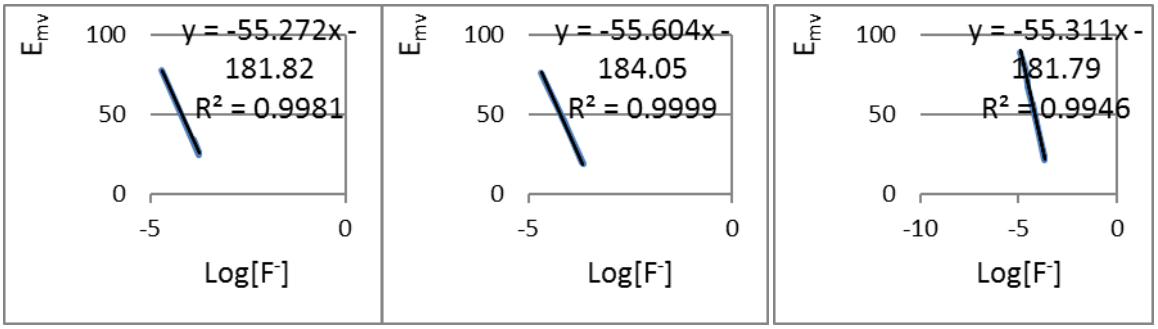
29.9%	86.4%	92.2%	96.9%	20.7%	15.8%	8.9%	الإسترجاعية
0.291	0.115	1.078	0.529	0.301	0.322	0.173	SD
4.210	0.580	5.060	2.360	6.280	8.770	8.390	RSD%

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **2.0ml** **R%=96.9 %** **SD=0.529** **RSD%=2.360**

الجدول(10):تأثيرحجمNaCl ذي التركيز1.5Mعلى تركيز الفلوريد المقترح23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

3.0	2.5	2.0	1.5	1.25	1.0	0.5	حجم الكتروليت
14.3	13.3	17.3	17.55	17.56	3.64	2.00	متوسط(التكرارية)M $[F^-]*10^{-5}$
-3.84	-3.87	-3.76	-3.75	-3.75	-4.44	-4.69	Log[C]
31.3	34.1	26.0	24.8	24.8	63.0	78.0	E_{mv}
61.9	57.5%	74.9%	75.9%	76.0%	15.7%	8.6%	الإسترجاعية
4.908	5.553	0.316	0.351	1.087	0.207	0.208	SD
34.300	41.700	1.820	2.000	6.190	5.680	10.400	RSD%

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **1.25ml** **R%=76.0 %** **SD=1.087** **RSD%=6.190**



الشكل(7) تأثير NaCl بتركيز M 0.5 **الشكل(8) تأثير NaCl بتركيز M1.0** **الشكل(9) تأثير NaCl بتركيز M 1.5**

ومن الأشكال السابقة تبينَ أن التراكيز المقترحة من كلوريد الصوديوم كانت جميعها ضمن المجال النرنستي المسموح به للميل(2 ±57−) وهي من 55.272− إلى 55.604− وبمعاملات ارتباط تراوحت من 0.9946− 0.999 وجميعها كانت خطية.

2−3−دراسة تأثير كلوريد الأمونيوم:درس تأثير حجم وتركيزNH_4Clعلى أداء مسرى الفلوريد الانتقائي بأخذ تراكيز عدة ودراسة تأثير حجمها على التركيز الحقيقي للفلوريد وعلى الميل النرنستي له حيث كانت جميع القياسات في درجة حرارة المختبر($25C^o$) وكانت عدد القراءات n=3 ولحظت الإسترجاعية في البداية متدنية ثم تتزايد عند متابعة الإضافة ومن ثم تعود الإسترجاعية إلى التناقص من جديد كما هو موضحاً في الجداول (11−12−13−14).كما رسمت أيضاً الاشكال الكمونية (10−11−12−13) والتي تمثل العلاقة بين لوغاريتم التركيز والكمون بوجود الكتروليت NH_4Cl بتراكيز مختلفة وعلاقتها بالميل النيرنستي ومعامل الارتباط.

الجدول (11)تأثير حجمNH_4Cl ذي التركيز0.5Mعلى تركيز الفلوريد المقترح23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	حجم الكتروليت
17.0	17.6	17.7	17.2	17.7	18.1	6.34	4.52	3.55	2.19	متوسط M $[F^-]*10^{-5}$
-3.77	-3.75	-3.75	-3.76	-3.75	-3.74	-4.19	-4.34	-4.44	-4.65	Log[C]
26.5	25.4	25.6	26.3	25.7	25.1	50.6	58.6	64.4	76.2	E_{mv}
73%	76.1%	76.6%	74.4%	76.6%	78.3%	27.4%	19.5%	15.3%	9.4%	الإسترجاعية
1.473	1.133	0.838	0.208	0.394	0.288	0.464	0.159	0.179	0.017	SD
8.660	6.430	4.730	1.200	1.970	1.590	7.310	3.510	5.040	0.770	RSD%

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **2.5ml** **R%=78.3 %** **SD=0.288** **RSD%=1.590**

الجدول (12)تأثيرحجمNH_4Cl ذي تركيز 1. 0M على تركيز الفلوريد المقترح 23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

حجم الكتروليت	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	6.5
متوسط$[F^-]*10^{-5}$ M	1.34	5.58	20.0	19.9	19.0	18.1	17.8	14.7
Log[C]	-4.87	-4.25	-3.698	-3.70	-3.721	-3.74	-3.749	-3.83
E_{mv}	88.8	53.5	22.6	22.7	23.8	25.0	25.4	30.2
الإسترجاعية	5.8%	24.1%	86.5%	86.1%	82.2%	%78.3	77%	63.6%
SD	0.405	0.138	0.251	0.561	0.871	0.781	0.941	0.734
RSD%	30.220	2.470	1.250	2.820	4.580	4.310	5.290	4.990

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **1.5ml R%=86.5 % SD=0.251 RSD%=1.250**

الجدول (13)تأثيرحجمNH_4Cl ذي تركيز1.25M على تركيز الفلوريد المقترح 23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

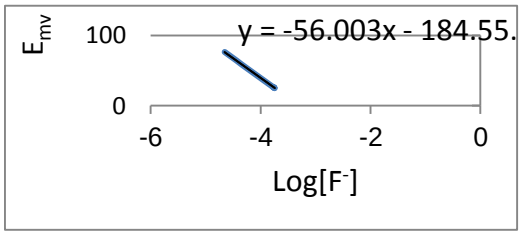
حجم الكتروليت	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	4.0
متوسط(التكرارية)$[F^-]*10^{-5}$ M	19.5	19.9	19.3	18.0	16.9	13.8
Log[C]	-3.71	-3.70	-3.714	-3.744	-3.772	-3.86
E_{mv}	23.4	22.7	23.5	25.2	26.6	32.1
الإسترجاعية	84.4%	86.1%	83.5%	77.9%	73.1%	59.7%
SD	1.579	0.974	0.489	0.469	0.000	2.592
RSD%	8.090	4.890	2.530	2.610	0.000	18.780

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **0.75ml R%=86.1 % SD=0.974 RSD%=4.890**

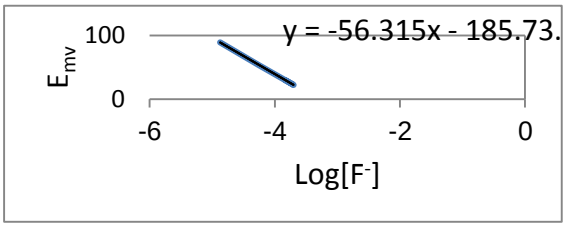
الجدول (14)تأثيرحجمNH_4Cl ذي التركيز1.5M على تركيز الفلوريد المقترح23.1×10^{-5}Mوحجم المحلول الكلي25ml

حجم الكتروليت	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	2.5
متوسط(التكرارية)$[F^-]*10^{-5}$ M	19.9	10.4	11.0	9.66	13.9	10.6
Log[C]	-3.701	-3.98	-3.958	-4.015	-3.857	-3.974
E_{mv}	22.8	40.4	34.7	40.2	32.0	37.7
الإسترجاعية	86.1%	45%	47.6%	41.8%	60.1%	45.8%
SD	0.550	5.329	4.980	0.1017	3.898	0.200
RSD%	2.761	51.240	45.270	1.050	28.040	1.880

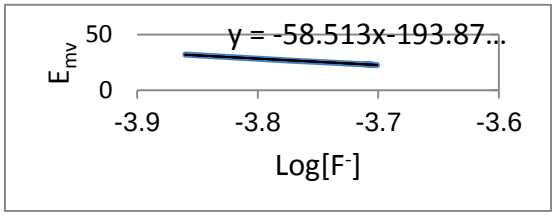
يلاحظ أن: أفضل حجم هو 0.5ml R%=86.1% SD=0.550 RSD%=2.761



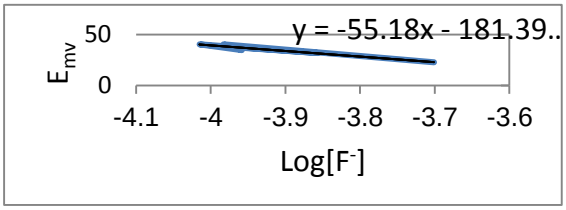
الشكل(10) تأثيرNH_4Cl ذي التركيز0.5 M على المسرى



الشكل(11) تأثيرNH_4Cl ذي التركيز1.0 M على المسرى



الشكل(12)تأثيرNH_4Cl ذي التركيز1.25M على المسرى



الشكل(13) تأثير NH_4Cl ذي التركيز1.5M على المسرى

أظهرت الأشكال السابقة أن التراكيز المقترحة من كلوريد الامونيوم كانت جميعها ضمن المجال النرنستي المسموح به للميل وهي من 55.180- إلى58.513- وبمعاملات ارتباط تراوحت من (0.962-1) وجميعها كانت خطية باستثناء التركيز 1.5 M احتوى بعض النقاط الشاذة .

2-4-دراسة تأثير كلوريد البوتاسيوم: درس تأثير حجم وتركيز KCl على أداء مسرى الفلوريد الانتقائي. أخذت تراكيز عدة ودرس تأثير حجمها على التركيز الحقيقي للفلوريد وعلى الميل النرنستي له حيث كانت جميع القياسات في درجة حرارة المختبر($25C^{O}$) وكانت عدد القراءات n=3 ولحظت الإسترجاعية في البداية متدنية ثم تتزايد عند متابعة الإضافة ومن ثم تعود الإسترجاعية إلى التناقص من جديد كما هو موضحاً في الجداول (15-16-17-18-19-20).وكذلك رسمت المنحنيات الكمونية الاشكال(14-15-16-17-18-19) والتي تمثل العلاقة بين لوغاريتم التركيز والكمون بوجود الكتروليتKCl بتراكيز مختلفة وعلاقتها بالميل النيرنستي ومعامل الارتباط.

الجدول (15):تأثيرحجمKCl ذي التركيز 0.5M على تركيز الفلوريد المقترح$M^{-5}10\times23.1$وحجم المحلول الكلي25ml

حجم الكتروليت	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
متوسط $[F^-]_*10^{-5}$ M	0. 93	4.85	6.26	7.04	7.49	8.01	8.35	8.65	8.79
Log[C]	-4.51	-4.31	-4.20	-4.15	-4.35	-4.096	-4.08	-4.06	-4.05
E_{mv}	55.4	43.1	40.2	37.8	33.6	32.2	30.7	29.8	29.3
الإسترجاعية	4%	20.9%	27.1%	30.4%	32.4%	34.6%	36.1%	37.4%	38.1%
SD	0.100	0.415	0.250	0.413	0.108	0.318	0.120	0.850	0.151
RSD%	10.70	8.550	3.990	5.870	1.440	3.970	1.440	9.830	1.720
تابع لحجم الكتروليت		5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5
10^{-5} M $[F^-]$		10.1	9.25	9.45	17.69	17.70	16.86	16.66	16.57
Log$[F^-]$		-3.99	-4.03	-4.02	-3.752	-3.752	-3.77	-3.778	-3.781
E_{mv}		28.9	28.3	27.4	11.5	11.4	12.4	13.5	13.6
الإسترجاعية		43%	40%	40.9%	76.5%	76.6%	72.9%	72.1%	71.7%
SD		0.400	0.404	0.108	0.187	0.366	0.275	0.750	0.600
RSD%		3.960	4.370	1.140	1.060	2.070	2.220	4.500	3.620

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **7.0ml** **R%=76.6 %** **SD=0.366** **RSD%=2.070**

الجدول (16)تأثيرحجمKCl ذي التركيز 1.0Mعلى تركيز الفلوريد المقترح $M^{-5}10\times23.1$وحجم المحلول الكلي25ml

حجم الكتروليت	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
متوسط $[F^-]_*10^{-5}$ M	3.61	6.01	7.98	9.04	9.79	10.84	19.49	12.11	11.84	10.75
Log$[F^-]$	-4.44	-4.22	-4.09	-4.04	-4.01	-3.96	-3.71	-3.92	-3.93	-3.97
E_{mv}	52.5	38.8	32.1	28.9	26.7	24.7	9.1	21.1	22.0	25.2
الإسترجاعية	%15.6	26%	%34.5	39.1%	32.3%	46.9%	84.3%	52.4%	51.2%	46.5%
SD	0.005	0.045	0.47	0.618	0.661	0.810	0.837	0.721	1.513	0.108
RSD%	0.140	0.750	5.880	6.830	6.750	7.470	4.290	5.950	12.770	1.000

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **3.5ml** **R%=84.3%** **SD=0.837** **RSD%=4.290**

الجدول (17)تأثيرحجمKCl ذي التركيز 1.5Mعلى تركيز الفلوريد المقترح$M^{-5}10\times23.1$ وحجم المحلول الكلي25ml

حجم الكتروليت	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
متوسط$[F^-]_*10^{-5}$ M	5.91	8.67	10.2	19.25	12.7	12.93	17.9	17.4	12.9
Log[C]	-4.22	-4.06	-3.99	-3.715	-3.896	-3.888	-3.747	-3.759	-3.889
E_{mv}	39.5	29.8	24.4	9.3	20.1	19.1	11.0	11.9	20.05
الإسترجاعية	25.5%	37.5%	44%	83.3%	54.9%	56.1%	77.5%	75.3%	55.8%
SD	0.450	0.163	0.205	0.387	0.571	0.590	0.000	0.000	0.057
RSD%	7.610	1.880	2.000	3.790	4.490	4.560	0.000	0.000	0.441

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **2.0ml** **R%=83.3 %** **SD=0.387** **RSD%=3.790**

الجدول (18)تأثيرحجمKCl ذي التركيز 2.0M على تركيز الفلوريد المقترح 23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	حجم الكتروليت
13.4	16.9	17.2	17.98	6.18	4.70	متوسط(التكرارية) $10^{-5}*[F^-]$ M
-3.873	-3.77	-3.76	-3.745	-4.209	-4.32	Log[C]
19.1	12.7	12.5	12.3	38.8	43.6	E_{mv}
58%	73.1%	74.4%	77.8%	26.7%	20.3%	الإسترجاعية
3.667	0.416	0.538	0.5933	0.077	0.920	SD
27.360	2.460	0.031	3.290	1.240	2.260	RSD%

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **1.5ml** **R%=77.8%** **SD=0.593** **RSD%=3.290**

الجدول (19):تأثيرحجمKCl ذي التركيز2.5Mعلى تركيز الفلوريد المقترح 23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

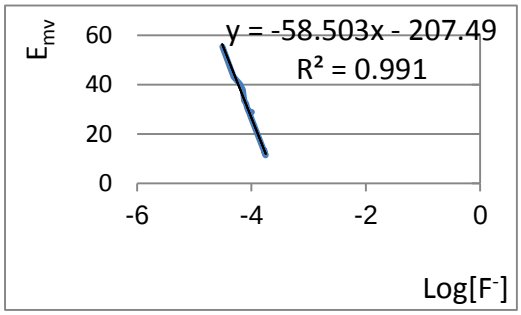
3.0	2.5	2.0	1.5	1.25	1.0	0.5	حجم الكتروليت
17.5	18.1	18.6	14.3	22.2	19.3	6.75	متوسط(التكرارية)M $10^{-5}*[F^-]$
-3.756	-3.742	-3.73	-3.84	-3.653	-3.714	-4.1706	Log[C]
11.8	10.6	10.1	17.2	7.1	9.3	36.3	E_{mv}
75.7%	78.3%	80.5%	61.9%	96.1%	83.5%	29.2%	الإسترجاعية
0.208	0.251	0.254	0.271	0.100	0.469	0.028	SD
1.180	1.380	1.320	1.890	0.450	2.430	0.414	RSD%

يلاحظ أن: أفضل حجم هو 1.25ml R%=96.1% SD=0.100 RSD%=0.450

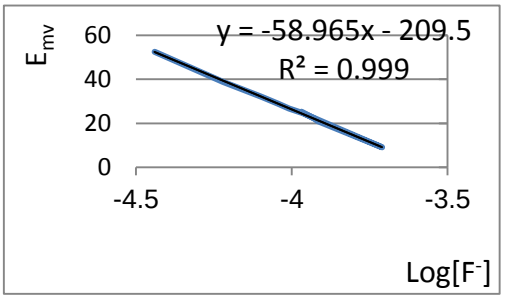
الجدول (20):تأثيرحجمKCl ذي التركيز3.0Mعلى تركيز الفلوريد المقترح 23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

1.5	1.25	1.0	0.75	0.5	حجم الكتروليت
11.2	10.8	10.1	18.9	7.35	متوسط(التكرارية)M $10^{-5}*[F^-]$
-3.95	-3.966	-3.99	-3.72	-4.13	Log[C]
23.2	24.1	25.9	9.8	34.0	E_{mv}
48.4%	46.7%	43.7%	81.8%	31.8%	الإسترجاعية
0.057	0.230	0.126	2.636	0.065	SD
0.508	2.130	1.240	13.90	0.880	RSD%

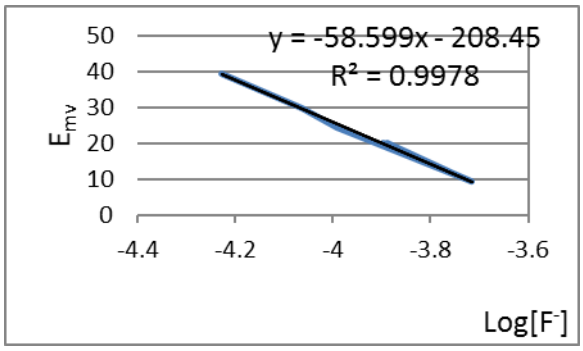
يلاحظ أن: أفضل حجم هو 0.75ml R%=81.8% SD=2.636 RSD%=13.90



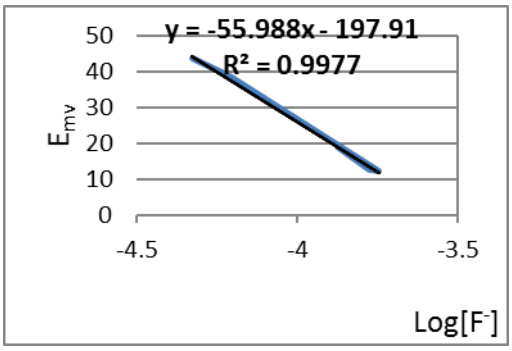
الشكل(14) تأثير KCl ذي التركيز 0.5 M على المسرى



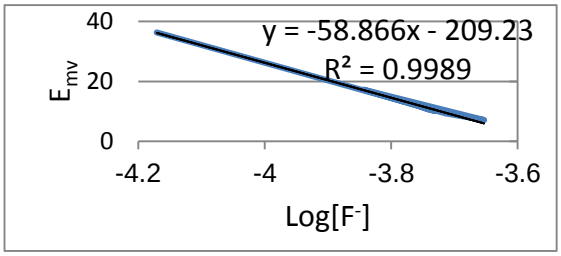
الشكل(15) تأثير KCl ذي التركيز 1.0 M على المسرى



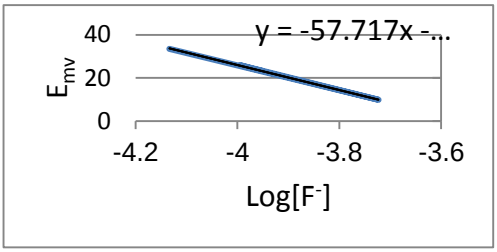
الشكل(16) تأثير KCl ذي التركيز M 1.5 على المسرى



الشكل(17) تأثير KCl ذي التركيز M 2.0 على المسرى



الشكل(18) تأثير KCl ذي التركيز M 2.5 على المسرى



الشكل(19) تأثير KCl ذي التركيز M 3.0 على المسرى

ومن الأشكال السابقة يلاحظ أن التراكيز المقترحة من كلوريد البوتاسيوم كانت جميعها ضمن المجال النرنستي المسموح به للميل وهي من 55.988- إلى 58.965- وبمعاملات ارتباط تراوحت من(0.991- 0.9994) وجميعها كانت خطية.

2-5-دراسة تأثير كبريتات الامونيوم : درس تأثير حجم وتركيز $(NH_4)_2SO_4$ على أداء مسرى الفلوريد الانتقائي أخذت تراكيز عدة ودرس تأثير حجمها على التركيز الحقيقي للفلوريد وعلى الميل النرنستي له حيث كانت جميع القياسات في درجة حرارة المختبر ($25C^o$) ،وكانت عدد القراءات n=3 كانت الإسترجاعية في البداية متدنية ثم تتزايد عند متابعة الإضافة ومن ثم تعود الإسترجاعية إلى التناقص من جديد كما هو موضح في الجداول (21-22-23). ورسمت المنحنيات الكمونية الأشكال(20-21-22) والتي تمثل العلاقة بين لوغاريتم التركيز والكمون بوجود الكتروليت $(NH_4)_2SO_4$ بتراكيز مختلفة وعلاقتها بمعاملات الارتباط .تجدر الإشارة إلى أن محلول $(NH_4)_2SO_4$ 5% يعطي PH(5.0-6.0).

الجدول (21):تأثيرحجم$(NH_4)_2SO_4$ ذي التركيز M0.5على تركيز الفلوريد المقترح M23.1×10^{-5} وحجم المحلول الكلي25ml

حجم الكتروليت	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
متوسط M$[F^-]*10^{-5}$	3.72	6.17	7.05	8.24	12.7	20.5	11.6	15.1	15.7
Log[C]	-4.42	-4.20	-4.15	-4.08	-3.89	-3.68	-3.93	-3,82	-3.80
E_{mv}	63.9	51.7	47.9	44.1	33.7	21.9	35.9	30.1	28.7
الإسترجاعية	%16	26.7%	30.5%	%35.6	%55	88.7%	%50.2	% 65.3	67.9%
SD	0.897	1.590	0.144	0.091	0.378	0.580	2.000	4.035	2.826
RSD%	24.11	25.770	2.040	1.100	2.970	2.830	17.240	26.73	18.000

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **3.0ml** بإسترجاعية **R%=88.7 %** **SD=0.580** **RSD%=2.830**

الجدول (22):تأثيرحجم$(NH_4)_2SO_4$ ذي التركيز1.0Mعلى تركيز الفلوريد المقترح 23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

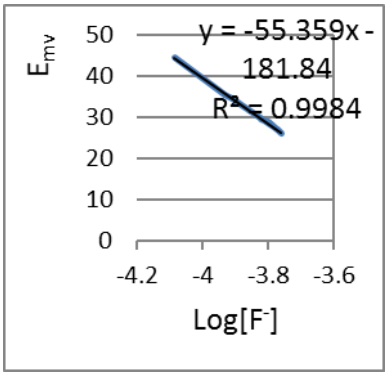
حجم الكتروليت	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
متوسط(التكرارية)M $[F^-]*10^{-5}$	7.05	10.4	22.2	12.6	12.1	14.6
Log[C]	-4.15	-3.98	-3.65	-3.89	-3.91	-3.83
E_{mv}	49.1	38.4	20.2	34.97	35.0	28.6
الإسترجاعية	30.5%	45%	96.1%	54.5%	52.3%	63.2%
SD	0.267	0.321	2.286	3.785	1.159	0.888
RSD%	3.780	3.080	10.900	30.000	9.570	6.080

يلاحظ أن: أفضل حجم هو **1.5ml** **R%=96.1 %** **SD=2.286** **RSD%=10.900**

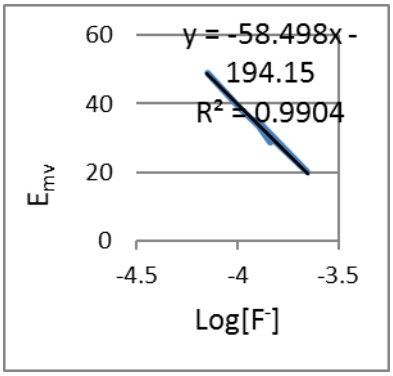
الجدول (23):تأثيرحجم$(NH_4)_2SO_4$ ذي التركيز1.5Mعلى تركيز الفلوريد المقترح 23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي25ml

حجم الكتروليت	0.5	1.0	1.25	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
متوسط M $[F^-]*10^{-5}$	8.19	11.7	12.3	13.1	16.9	17.3	15.8	15.1
Log[C]	-4.08	-3.93	-3.91	-3.88	-3.77	-3.76	-3.82	-3.80
E_{mv}	44.6	35.5	34.4	32.9	27.0	26.2	28.9	29.6
الإسترجاعية	35.4%	50.6%	56.7%	56.7%	73.1%	74.9%	68.3%	65.3%
SD	0.130	0.736	0.685	0.300	2.489	0.163	0.929	1.479
RSD%	1.590	6.290	5.560	2.290	14.720	0.940	5.880	9.790

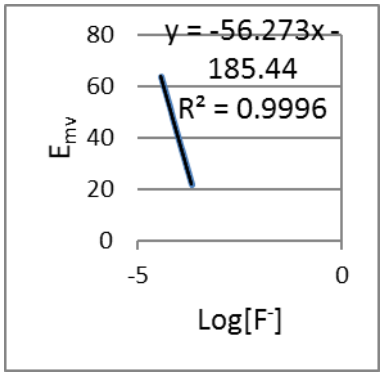
يلاحظ أن: أفضل حجم هو **2.5ml** **R%=74.9 %** **SD=0.163** **RSD%=0.940**



الشكل(22) تأثير $(NH_4)_2SO_4$ ذي التركيز 1.5 M



الشكل(21) تأثير $(NH_4)_2SO_4$ ذي التركيز 1.0 M



الشكل(20) تأثير $(NH_4)_2SO_4$ ذي التركيز 0.5 M

لوحظ أن التراكيز المقترحة من كبريتات الامونيوم كانت جميعها ضمن المجال النرنستي المسموح به للميل وهي من 55.359- إلى 58.498- و بمعاملات ارتباط تراوحت من(0.9904- 0.9996) وجميعها كانت خطية باستثناء التركيز 1.0 M احتوى على نقطة شاذة .

3-مقارنة بين تأثير الالكتروليتات الخمسة على عمل مسرى الفلوريد : يعرض الجدول(24) مقارنة بين تأثير الكتروليتات عدة على مسرى الفلوريد الانتقائي من خلال الحجم المناسب من كل الكتروليت والميل النرنستي ،والإسترجاعية وغيرها من البارامترات الأخرى التي تشير إلى الالكتروليت الأفضل استخداماً للحصول على نتائج تحليل جيدة للفلوريد.

جدول(24): نتائج تأثير الكتروليتات عدة على عمل مسرى الفلوريد الانتقائي

الكتروليت	تركيزه بـM	V ml	M $[F^-]$	Slope الميل	R% الإسترجاعية	R^2 الارتباط	SD	RSD%
KCl	0.5	7.0	17.7	-58.503	76.6%	0.9910	0.366	2.070
	1.0	3.5	19.49	-58.965	84.3%	0.9990	0.837	4.290

3.790	0.387	0.9978	83.3%	-58.599	19.25	2.0	1.5	
3.290	0.593	0.9977	77.8%	-55.988	17.98	1.5	2.0	
0.4500	**0.100**	**0.9989**	**96.1%**	**-58.866**	**22.2**	**1.25**	**2.5**	
13.900	2.636	0.9994	81.8%	-57.717	18.9	0.75	3.0	
8.650	1.789	0.9975	89.4%	-58.527	20.66	3.5	0.50	KI
1.430	**0.321**	**0.9996**	**96.5%**	**-57.644**	**22.3**	**2.5**	**1.0**	
3.120	0.317	1.0000	88.3%	-59.137	20.4	2.0	1.5	
1.310	0.251	0.9859	83.1%	-57.267	19.2	2.0	2.0	
20.190	3.696	0.9987	77.1%	-57.236	17.8	2.5	2.5	
31.000	6.179	0.9620	86.1%	-58.278	19.9	1.5	3.0	
1.790	0.378	0.9946	91.3%	-55.311	21.1	3.0	0.5	NaCl
2.360	**0.526**	**0.9999**	**96.9%**	**-55.604**	**22.4**	**2.0**	**1.0**	
6.190	1.087	0.9981	76%	-55.272	17.56	1.25	1.5	
1.590	0.288	1.0000	78.3%	-56.003	18.1	2.5	0.5	NH_4Cl
1.250	0.261	**1.0000**	**86.5%**	**-56.315**	**20.0**	**1.5**	**1.0**	
4.890	**0.974**	0.9982	86.1%	-58.513	19.9	0.75	1.25	
2.7610	0.550	0.9550	86.1%	-55.18	19.9	0.5	1. 5	
17.240	2.00	0.9996	88.7%	-56.273	20.5	3.0	0.5	$(NH_4)_2SO_4$
10.900	**2.286**	**0.9904**	**96.1%**	**-58.498**	**22.2**	**1.5**	**1.0**	
0.940	0.163	0.9984	74.9%	-55.359	17.3	2.5	1.5	

وجد من المقارنة أن جميع الالكتروليتات المقترحة حققت إسترجاعية مقبولة، لكن اتصف كل من كلوريد البوتاسيوم وكلوريد الصوديوم بالدقة العالية والصحة الجيدة يفوق بهما كل من كبريتات الامونيوم وكلوريد الامونيوم ويوديد البوتاسيوم. بالإضافة إلى ان الميل النرنستي ضمن المجال المسموح به ومعاملات الارتباط تراوحت بين 0.962 إلى 1 واختير من كل الكتروليت تركيز وحجم يحقق أفضل إسترجاعية وكانت على النحو التالي: الكتروليتKCl تركيزه2.5 M حجمه 1.25ml والكتروليت NH_4Cl تركيزه 1.0M حجمه1.5ml والكتروليتKI تركيزه 1.0M حجمه2.5ml والكتروليتNaCl تركيزه1.0 M حجمه 2.0ml الكتروليت $(NH_4)_2SO_4$تركيزه1.0 M حجمه 1.5mlوبناءً على ماسبق درست الشروط التقنية وذلك من أجل انتقاء الكتروليت الذي يحقق بالإضافة للإسترجاعية والدقة والميل النرنستي الجيد شروط تقنية أجود لتليها دراسة تأثير حموضة الوسط على عمل مسرى الفلوريد الانتقائي وذلك من أجل تحسين الشروط.

4- **تحديد الشروط التقنية(زمن الاستجابة وسرعة الاستجابة وزمن الثبات):** حددت سرعة الاستجابة وزمن الاستجابة وزمن الثبات لكل الكتروليت بتركيزه وحجمه المفضلين فأدرجت النتائج في الجدول(25)

جدول (25):الشروط التقنية لالكتروليتات المقترحة بحجومها وتراكيزها في تحديد الفلوريد بمسرى الفلوريد الانتقائي

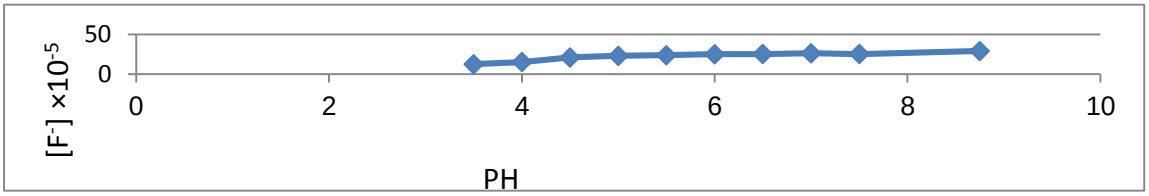
الكتروليت	تركيزه M	حجم الكتروليت ml	متوسط سرعة الاستجابة n=3	متوسط زمن الاستجابة n=3	متوسط زمن الثبات n=3
KCl	2. 5	1.25	1 sec	7.33 sec	62 sec
KI	1.0	2.5	1 sec	43 sec	7 sec
$(NH_4)_2SO_4$	1.0	1.5	1-2 sec	65.33 sec	3.33 sec
NH_4Cl	1.0	1.5	1 sec	45 sec	2.33sec
NaCl	1.0	2.0	1 sec	15.3 sec	28.3 sec

يبين الجدول(25) أن أفضل الشروط التحليلية والتقنية أعطاها كلوريد البوتاسيوم بتركيز 2.5M وحجمه 1.25 ml حيث اعطى سرعة في الاستجابة قدرها1 sec وزمن استجابة قدره 7.33 sec وزمن ثبات قدره 62 sec ومن ثم كلوريد الصوديوم بتركيز 1.0 M وحجم2.0 ml الذي أعطى سرعة في الاستجابة قدرها1 sec وزمن استجابة قدره 15.3 sec وزمن ثبات قدره 28.3 sec،ونود التنويه إلى أنه أفضل الشروط التقنية هي التي يكون فيها زمن الاستجابة وسرعة الاستجابة صغيراً و زمن الثبات كبيراً .

5-تأثير قيمة pHالوسط :على الرغم من أن العديد من المساري الانتقائية للأيونات يمكن استخدامها في القياسات المباشرة ضمن مجال واسع من الـ pH ، إلا إن أيونات H^+ و OH^- تعيق عمل وانتقائية أغلب المساري ، لذلك من الضروري جداً دراسة المجال الذي يمكن العمل به دون تشكيل أي اعاقة لضمان نتائج دقيقة وصحيحة وتكرارية جيدة. تمت دراسة تأثير مجال الـ PH المناسبة على عمل مسرى الفلوريد الانتقائي ضمن مجال حموضة من(11-3) PHباستخدام كل من CH3COOH و NaOH وتركيز الفلوريد 23.1×10^{-5}M و حجم المحلول الكلي 25ml كما هو مبين في الجداول (26-27-28-29-30) . والأشكال (23-24-25-26-27) .

جدول (26):تأثير PH بوجود الكتروليت KCl تركيزه 2.5M وحجمه1.25 ml

PH±0.05	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7	7.5	8.75
متوسط M $[F^-]*10^{-5}$	12.7	15.2	21.0	23.1	23.9	25.1	25.3	26.2	25.2	29.1
E_{mv}	35.5	33.8	22.9	20.4	19.7	18.4	18.2	17.4	18.1	14.7
الإسترجاعية%	54.9	65.8	90.9	100	103.4	108.6	109.5	113	109	126
SD	1.300	2.443	2.02	0.680	0.296	0.000	1.266	0.700	0.202	0.529
RSD%	10.20	16.07	9.610	2.940	1.230	0.000	5.000	2.670	0.800	1.810

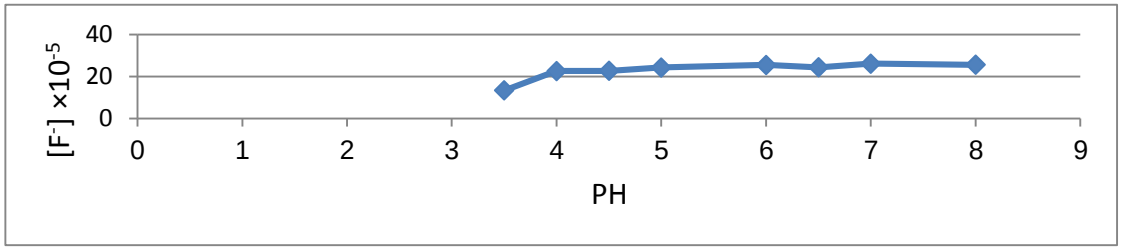


الشكل (23):تأثير PH بوجود الكتروليت KCl

يظهر الجدول(26) والشكل(23) أن أفضل إسترجاعية للفلوريد تقع ضمن المجال PH(4.5-6.5) ، لكن بالنظر الى قيمة الانحراف المعياري و المعياري النسبي نجد أن كلاً من درجة الحموضة PH=4.5 و PH=6.5 كان الانحراف المعياري والمعياري النسبي فيهما كبيراً نسبياً لذلك تم استبعادهما من المجال أما النقاط الباقية من المجال اتصف كل منها بالدقة والصحة .

جدول (27):تأثير PH بوجود الكتروليت KI تركيزه 1.0M وحجمه2.5 ml

PH±0.05	3.25	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7	8
متوسط M $[F^-]*10^{-5}$	13.4	22.6	22.7	24.3	24.1	25.5	24.4	26.1	25.6
E_{mv}	36.3	21.0	21.0	19.2	19.3	18	19.2	17.5	17.9
الإسترجاعية %	58	97.8	98.2	105.2	104.4	110.1	105.6	113	110.8
SD	0.193	0.529	0.208	1.044	0.569	0.387	1.607	1.250	1.180
RSD%	1.390	2.340	0.920	4.290	2.360	1.520	6.590	4.790	4.610

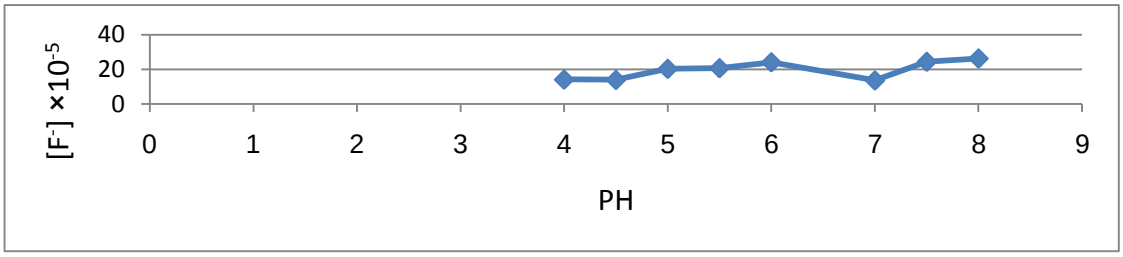


الشكل(24): تأثير PH بوجود الكتروليت KI

نجد من الجدول(27) والشكل(24) أن أفضل تركيز للفلوريد ضمن المجال PH(4.0-5.5) وذلك بناءً على الإسترجاعية إلا إن الشروط التقنية سيئة (الجدول(25)) عند استخدام يوديد البوتاسيوم وبالإضافة إلى ذلك يتحرر اليود في المحلول لذلك لا ينصح باستخدامه كالكتروليت .

جدول (28): تأثير PH بوجود الكتروليت $(NH_4)_2SO_4$ تركيزه 1.0M وحجمه 1.5 ml

PH±0.05	4	4.5	5	5.5	6	7	7.5	8.75
متوسط(التكرارية)M $[F^-]*10^{-5}$	14.1	13.9	20.3	20.7	24.1	13.6	24.4	26.3
E_{mv}	32.96	33.3	24.0	23.3	19.5	33.8	19.1	17.3
الإسترجاعية %	61	60	87.9	89.6	104.3	58.8	106	114
SD	0.305	0.057	1.993	0.259	0.153	0.347	0.346	0.776
RSD%	2.160	0.410	9.820	2.555	0.630	2.550	1.420	2.950



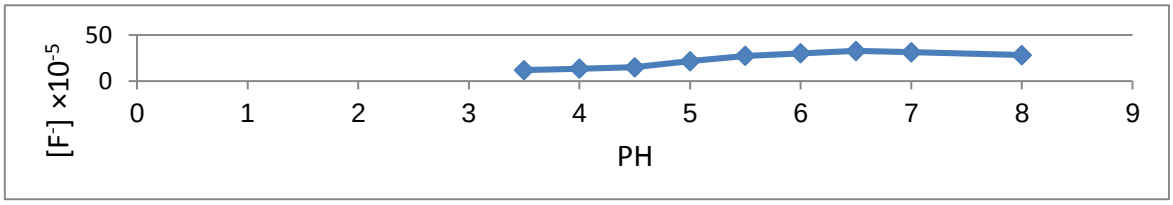
الشكل (25): تأثير PH بوجود الكتروليت $(NH4)_2SO4$

لحظ من الجدول(28) و الشكل (25) أن أفضل تركيز للفلوريد عند PH(6.0) وذلك بناءً على الاسترجاعية.

ملاحظة:الشروط التقنية سيئة(الجدول(25))عند استخدام كبريتات الامونيوم لذلك لا ينصح باستخدامه كالكترويت.

جدول (29): تأثير PH بوجود الكتروليت NaCl تركيزه 1.0M وحجمه 2.0 ml

PH±0.05	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7	8
متوسط M $[F^-]*10^{-5}$	12.03	13.5	15.1	21.7	27.3	30.1	32.6	31.3	28.1
E_{mv}	31.2	28.4	25.6	16.4	10.9	8.1	5.6	7.3	9.9
الإسترجاعية%	52.1	58.4	65.3	93.9	118	130.3	141.1	135.4	121.6
SD	0.152	0.200	0.506	0.115	0.298	0.732	1.208	1.040	0.221
RSD%	1.26	1.48	3.35	0.53	1.09	2.43	3.70	3.32	0.79

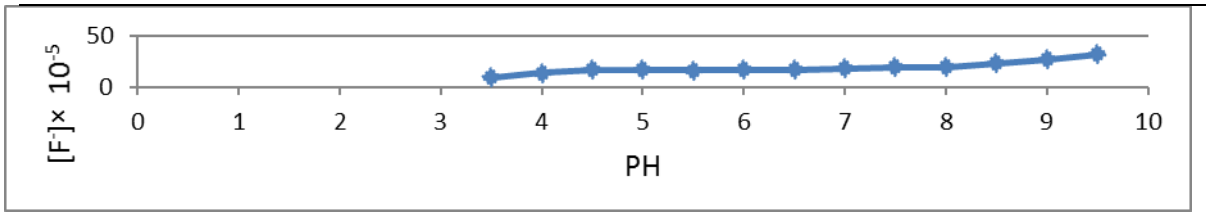


الشكل (26): تأثير PH بوجود الكتروليت NaCl

يُبين الجدول أن التركيز الحقيقي للفلوريد وقع عند PH=(5.0) لكونه حقق أفضل إسترجاعية وكما هو واضح من الشكل كانت باقي النقاط أصغر و أكبر من التركيز الحقيقي .أما بالنسبة لشروطه التقنية فكانت جيدة(الجدول(25))

جدول (30): تأثير PH بوجود الكتروليت تركيزه 1.0 M NH_4Cl وحجمه 1.5 ml

PH±0.05	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7	7.5	8	8.5	9
$M*10^{-5}$	9.3	14.1	16.9	17.1	16.5	17.3	18.5	19.3	19.5	18.6	19.9	23.7	27.0
E_{mv}	35.	23.3	22.6	22.4	23.3	22.1	22.5	20.6	19.5	18.6	14.2	10.9
الإسترجاعية%	40	61	73.1	74	71.4	74.8	73.6	80.0	83.5	86.1	103	117
SD	1.75	3.89	0.945	1.11	0.36	0.697	0.173	0.55	0.689	0.263	0.83	0.87
RSD%	18.80	27.6	5.590	6.470	2.180	4.030	1.020	2.97	3.570	1.320	3.50	3.22



الشكل (27): تأثير PH بوجود الكترواليت NH_4Cl

يظهر الجدول(30) والشكل(23) إن الكترواليت كلوريد الأمونيوم أعطى أفضل القيم في الوسط القاعدي الضعيف لكن من المتوقع مسرى الفلوريد أنه يقيس شوارد الهيدروكسيد بالإضافة للفلوريد(ستدرس مدى اعاقتها في الشوارد المعيقة) للذلك لا يصلح استخدامه كالكترواليت. تمت المقارنة بين مجالات الحموضة الموافقة لعمل المسرى عند كل الكترواليت على حدة وعرضت النتائج المقابلة لأفضل حجم وتركيز مناسبين الجدول(31)

جدول (31): مقارنة بين الالكتروليتات المقترحة من حيث مجال الحموضة ومدى الصحة والدقة والإسترجاعية

الكتروليت	تركيزه M	حجم الكتروليت لكل 25مل	باستخدام حمض خل وNaOH	مجال الانحراف المعياريSD	مجال الانحراف المعياري النسبي RSD%	مجال الإسترجاعية R%
KCl	2. 5	1.25 ml	6.0–5.0	0.680-0.000	2.94-0.000	108.6-100
KI	1.0	2.5 ml	5.5-4.0	1.044-0.208	4.29-0.92	105.2-97.8
$(NH_4)_2SO_4$	1.0	1. 5 ml	6.0	0.153	0.63	104.3
NaCl	1.0	2.0 ml	5.0	0.115	0.53	93.9
NH_4Cl	1.0	1.5 ml	لا يمكن تحديدها	----	------	-------

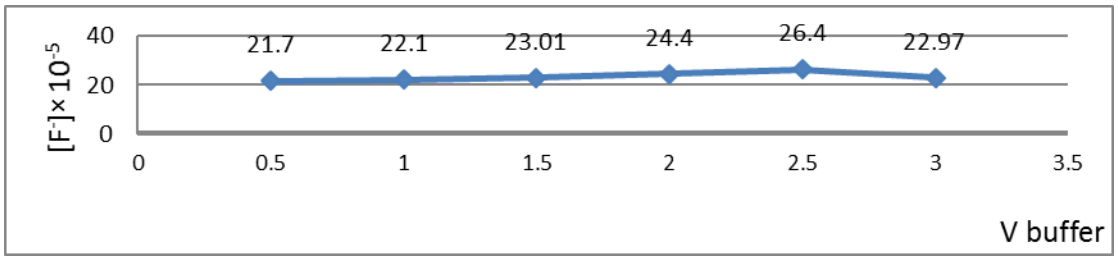
نستنتج من الجدول السابق أن الكترواليت KCl هو الافضل من حيث الدقة والصحة والإسترجاعية وكذلك الشروط التقنية الجدول(25)وحمض الخل CH3COOH هو الوسط المناسب للتحميض وقيمة PH(5.0–6.0) ، ويمكن استخدام كلوريد الصوديوم كالكترواليت عندPH(5.0) باستخدام حمض الخل كمحلول موقٍ وذلك لكونه يأتي في المرتبة الثانية في الشروط التقنية ويستبعد كل من يوديد البوتاسيوم و كبريتات الامونيوم وكلوريد الامونيوم لإنها تتصف بشروط تقنيةغير مناسبة لعمل المسرى كما هو واضح في الجدول(25)على الرغم من أن يوديد البوتاسيوم أعطى بوجود حمض الخل عند PH(5.0 – 6.0) دقة جيدة واسترجاعية جيدة.

5-1- تحضير المحلول الموقي(Buffer).: اختيرت قيمة وسطى لدرجة الحموضة وهي PH =5.25

لذا تم حساب تركيز حمض الخل وملحه المرافق من علاقة هندرسون للمحاليل وكانت كالأتي : = $[CH_3COO^-]$ = 0.244M , $[CH_3COOH]$ = 0.756M ولضرورة العمل يجب تحديد حجم المحلول الموقي بهدف الحصول على افضل استرجاعية وذلك بوجود الكترواليت KCl تركيزM 2.5 وبحجم 1.25ml حيث تركيز الفلوريد 23.1×10^{-5}M وحجم المحلول الكلي 25ml كما هو مبين في الجدول(32)والشكل (28) .

الجدول (32) : تأثير حجم المحلول الموقي على استرجاعية تحديد الفلوريد باستخدام مسرى الفلوريد الانتقائي

V_{ml}المحلول الموقي	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
$10^{-5}\times[F^-]M$	21.7	22.1	23.01	24.4	26.4	22.97
E_{mv}	1.95	1.58	0.55	-0.8	-2.6	0.64
$PH_{المحلول}$	5.06	5.09	5.08	5.01	4.89	5.04
الإسترجاعية%	93.9	95.6	99.6	105.6	114.2	99.4
SD	0.1707	0.0836	0.2544	0.5459	0.820	0.1799
RSD%	0.787	0.378	1.110	2.240	3.100	0.780



الشكل (28) تأثير حجم المحلول الموقي على تركيز الفلوريد 23.1×10^{-5} M

تبين المعطيات المدرجة في الجدول(32) والشكل(28) أن أفضل حجم للمحلول الموقي هو 1.5ml الموافق لأفضل استرجاعية وانحراف معياري ومعياري نسبي المئوي والذي أعطى التركيز الأقرب إلى التركيز الفعلي لأيون الفلوريد وهو 23.01×10^{-5}M .

5-2-مجال عمل المحلول الموقي : تم العمل على تغير درجة حموضة المحلول المدروس قبل اضافة المحلول الموقي وذلك بهدف محاكاة للعينات البيئية ومدى فعاليته في الأوساط الحمضية والقلوية وتم ذلك من خلال إضافة الايون المدروسة و الكتروليت KCl، وعدل الوسط بـCH3COOH وNaOH حتى الحصول على PH المطلوبة، بعد ذلك يضاف الحجم المناسب من المحلول الموقي والتأكد من درجة حموضته وقياس تركيز الفلوريد وكمونه في المحلول كما هو مبين في الجدول رقم (33). و الشكل (29)

الجدول (33): مجال عمل المحلول الموقي بوجود الكتروليت KCl تركيزالفلوريد المقترح 23.1×10^{-5} M

9.00	8.00	7.00	6.00	5.00	4.00	3.25	PH المحلول قبل اضافة المحلول الموقي
5.01	4.98	4.98	5.00	5.01	4.95	4.80	PH المحلول بعد اضافة المحلول الموقي
5.79	23.5	22.1	23.2	23.0	23.8	22.8	متوسط $[F^-]*10^{-5}$ M
34.1	1.9	1.61	0.40	0.63	-0.03	0.98	E_{mv}
25.1%	102%	95.7%	100.4%	99.6%	103.0%	98.7%	الإسترجاعية
0.500	0.280	0.925	0.356	0.419	0.675	0.454	SD
8.63	1.19	4.18	1.53	1.82	2.83	1.99	RSD%

الشكل (29): مجال عمل المحلول الموقي بوجود الكتروليت KCl وتركيزالفلوريد 23.1×10^{-5} M

تبين من الجدول(32) والشكل(29) أن: المحلول الموقي يعمل ضمن مجال حموضة من 3.25 إلى 8.0 إذ لحظ انخفاض في قيمة الاسترجاعية في الاوساط القلوية الشديدة، اتصفت القيم بالدقة والصحة الجيدتين من خلال قيم الانحراف المعياري (0.925 - 0.280) = SD والمعياري النسبي المئوي (1.19-4.18)=RSD% وقيم الإسترجاعية التي تتراوح بين (% 103.0-% 95.7) .

تطبيق الشروط المختارة على عينات واقعية : تم تطبيق الشروط التي تم التوصل إليها على عينات مياه من مناطق مختلفة كما هو موضح في الجدول(34).

الجدول(34): تطبيق الشروط على عينات مياه

نوع المياه	منطقة الاعتيان	متوسط تركيز الفلوريد بـppm	SD	RSD%
نبع	قمة النبي أيوب	0.4983	0.01127	2.26%
نهر السن	قرية بحالو – اللاذقية	0.2642	0.00946	3.58%

يبين الجدول (34) أن الشروط المختارة يمكن تطبيقها على عينات مائية وبالمقارنة مع المواصفات السورية[16] (الحد الأعظمي 1.5ppm) كانت جميعها ضمن المجال المسموح به .

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات :

1–تبين بدراسة نوع الالكتروليت وحجمه أن KCl عند التركيز 2.5 M والحجم 1.25ml يعطي أقرب قيمة للتركيز المقترح وهي $[F^-]= 23.01\times10^{-5}$ M كما يعطي منحنيات ذات ميل نرنستي (58.866−) بمعامل ارتباط R^2 = 0.9989 وتكرارية جيدة مقارنة مع الالكتروليتات الأخرى .

2 – أظهرت الدراسة أن هذا الالكتروليت (KCl) يحقق الشروط التحليلية والتقنية المطلوبة بسرعة في الاستجابة قدرها 1 sec وزمن استجابة قدره 7.33 sec وزمن ثبات قدره 62 sec.

3 – قدر مجال الPH لعمل مسرى الفلوريد عند استخدام كلوريد البوتاسيوم هو (5.0–6.0) PH لكن بوجود محلول موقٍ من CH_3COOHوملحه المرافق CH_3COONa بتركيز 0.244 M من CH_3COOH و 0.756 M من CH_3COONa وحجم المحلول الموقي 1.5 ml أصبح يعمل بمجال PH(3.25−8).

4–تتصف هذه الطريقة بشروطها الجديدة بالدقة والصحة من خلال قيم الانحراف المعياري (0.280−0.925) =SD والمعياري النسبي المئوي(1.19 – 4.18)=%RSD وإسترجاعية تراوحت بين% 95.7 –103.0%.

التوصيات :

1–متابعة دراسة العوامل الأخرى التي تحسن العمل على هذا المسرى(الشوارد المعيقة) ونحن بصدد دراستها .

2_ متابعة الدراسة على مساري أخرى متوقفة لإعادة تشغيلها.

المراجع:

1–ناصر هاجر ; د :عيسى يسري ; د: خليل مصعب.، *تطوير و تصنيع مساري الانتقائية لبعض العناصر المعدنية الثقيلة الضارة بالبيئة*، جامعة تشرين ، سوريا،2015، 2

2-. KAMMAN. K, *Work with ion selective electrodes* . Moscow , Mir,1980, 187.

3- TOKALIOGLU. S ,KARTC.S,SAHIN.U. ,*Determintion of fluoride in varions sample and some infusions using fluoride selective electrode*,Turk.J.chem,TURKEY, 2004,P203

4- ANTONIJA JURRIC,ANTE PRKIC., JOSIPA.GILIJANOVIC, MIA.BRKLJACA, VESNA. SOKOL, PERICA.BOSKOVIC, TINA.VUKSIC, *determintion ion total fluoride content in teas using fluoride ion selective electrode*, Int.J.electrochem.sci,Croatia ,2014,5409.

5- AUGUSTIN, P., *Development ofelectrochemical sensors for the determintion of certain Pharmacenticals* , cochin Universtiy of science and technology, ; 2008, 4-18 .

6- YUWONO. M,determintion of fluoride in black green and herabal teas by ion selective electrode using a standard –addition method ,Maj.Ked.cigi .(Dent .J.), Indonesia , , No2,2005, p 91

7 -ZORAN MANDINIC,*Fluoride in drinking water and dental fluorosis, Science of the Total Environment*, Serbia and canda , 2010, 3507–351

8- CILJANOVIC. J ,PRKIC.A,BRALIC.M,BRKLJACA.M.,*determintion of fluoride content in tea infusion by using fluoride ion selective electrode* ,Int, J ,Electrochem ,sci ,Croatia, ,2012 , 2927.

9-MICHEAL. LEVY,BERNARD-SIMON LECLERC, *fluoride drinking water osteosarcoma incidence rates in the continental United States among children and adolescents*, Cancer Epidemiology ,Canada,2012, 83-88.

10- الحاصباني مها و الجبة ملك, *دراسة طرائق نزع الفلوريد من مياه الشرب* ،مجلة العلوم الأساسية جامعة دمشق ، سوريا، المجلد(22)،العدد الأول، 2006، 105.

11-الزامل ابراهيم،كرار محمد ،*كيمياء البيئة* ،دار النشر والتوزيع جامعة الملك سعود ،الرياض،2001، 286.

12-ANBUVEL D ,KUMARESAN.S,JOTHIBAI.M, Fluoride accumulation on paddy (Oryza Sativa) and black gram (phaseolus mugo linn) in cutivated Areas of Kanyakumari District –Tamilanadu – India , Cibtech , India , 2015, p280-285.

13-ZUH. J,TANG.AMMATINLINNAJ,TOSOI.J,HAGG.U,*potentiometric determination of fluoride release from three types of tea leaves*, Int .J .Electrochem. Sci, Denmark, 2013, 11142.

14-DABEKA.W; MCKENZIE.A.,*"Survey of Lead, Cadmiun, Fluoride,Nickel, and Cobalt in Food Composites and Estimation of these Elements by Canadians"*. 78 (4), Journal of AOAC International, 1999, 897-909

15-SARTORIUS PY-101; *fluoride combination ion selective electrode* .

16- وزارة الصناعة ; هيئة المواصفات والمقايس، ***مياه الشرب" المراجعة الثانية***،م.ق.س45 ،2007، 2-14.