

اختيار الشروط المثلى لتحديد الزرنيخ في الأوساط المائية بطريقة المعايرة الكمونية

الدكتورة هاجر ناصر*

رزان جلال خيريك**

(تاريخ الإيداع 3 / 10 / 2013. قُبِلَ للنشر في 12 / 11 / 2013)

□ ملخص □

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير بعض الشروط التحليلية في تحديد الزرنيخ في الأوساط المائية بطريقة المعايرة الكمونية ومن ثم اختيارها بوصفها شروطاً مثلى معتمدة لهذا التحديد. تمت دراسة تأثير كل من (قيمة PH الوسط ، نوع وتركيز المحلول الموقى ، تأثير الشوارد المعيقة) على تحديد الزرنيخ في الأوساط المائية بالمعايرة الكمونية وذلك باستخدام محلول قياسي من اليود. كما تم العمل على رفع حساسية الطريقة والوصول بحد الكشف إلى مرتبة ppm. إذ تجدر الإشارة إلى أنّ هناك شروط hW تقنية يجب ضبطها لتحديد القيمة الفعلية لنقطة نهاية المعايرة ومعالجة البيانات الخاصة بسحاحة المحلول القياسي (السرعة الأولية والتباطؤ بالقرب من نقطة نهاية المعايرة). أظهرت الدراسة أن قيمة PH المناسبة للمعايرة الكمونية للزرنيخ باليود تتراوح بين (9-8:PH)، كما تبين أن الاستجابة العملية للزرنيخ على مسرى البلاطين كانت سريعة عند استخدام Na_2SO_4 بوصفه محلولاً موقياً بتركيز 0.1M والتي استخدمت بنجاح للتحديد الكمي للزرنيخ As^{3+} بحد كشف يصل إلى $2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$. كما تبين خلال الدراسة عدم إمكانية تحديد الزرنيخ بوجود شوارد النحاس في المحلول، في حين لا تؤثر وجود شوارد الرصاص والكبريتات والكلوريد.

الكلمات المفتاحية : الزرنيخ ، المعايرة الكمونية ، المعايرة اليودية.

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

Choose the optimum conditions to determine arsenic in aqueous media Using a Potentiometric method

Dr. Hagar Nasser*
Razan Galal KHerbik**

(Received 3 / 10 / 2013. Accepted 12 / 11 /2013)

□ ABSTRACT □

This research aims to study the effect of certain analytical conditions to determine the arsenic in aqueous media using a Potentiometric, and then choose and adopt the optimum conditions for this determinism.

We studied the effect of each of the (PH value, type, concentration puffer, effect of crippling electrolytes) to determine the arsenic in aqueous media and calibration using a standard solution of iodine. We also worked on raising the sensitivity of the method detection limit access to the ppm.

It should be noted that technical conditions must be tuned to determine the actual value of the end point calibration and data processing of standard solution (initial velocity and deceleration near the end point calibration).

The study showed that the PH value appropriate for calibration of arsenic with iodine (8-9), also found that the response process of arsenic on the electrode platinum has been excellent when using Na₂SO₄ as puffer with concentration of 0.1 M, which has been successfully used to quantify arsenic As⁺³ up to detect up to 2×10^{-6} M.

As it turns out during the study, it was not possible to determine the arsenic presence of copper ions in the solution, while the presence of lead and sulfate ions and chloride was not affective.

Keywords: Arsenic , Potentiometric, iodimetric.

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

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

مقدمة:

يعد الزرنيخ عنصراً طبيعياً يوجد في التربة والمعادن فهناك ما يقارب مائتي معدن تحتوي على الزرنيخ[1]، فهولوث الهواء والماء، والأرض من الغبار الذي تنثره الرياح، ويمكنه الوصول إلى المياه من الجريان السطحي والرشح[2]، و يمكن أن يوجد أيضاً في النباتات والحيوانات[3]، إذ يتراكم في الأسماك وغيرها من مصادر الغذاء[4]. يتعرض الناس للزرنيخ بشكل يومي بما يكفي للتسبب بالسمية إما بشكل حاد أو مزمن[5].

تسهم المصادر الطبيعية بمقدار قليل في انطلاق الزرنيخ في البيئة عن طريق التكوينات الجيولوجية (القسرة الأرضية) ، النشاط البركاني [6]، والتمثيل الغذائي البيولوجي ، والصخور والتربة[7]. وأما الغالبية من الزرنيخ التي تطلق في البيئة فتنتج من المصادر البشرية [8]، و يتم تحرير الزرنيخ الموجود في الخامات المعدنية كمنتج ثانوي في البيئة من خلال استخراج وصهر النحاس والرصاص والكوبالت والذهب والخامات الأخرى[9]. بالإضافة إلى تعدين المعادن غير الحديدية وعمليات الصهر[10]، ويتم تحرير الزرنيخ أيضاً في البيئة من خلال استخدام مبيدات الآفات[11]، احتراق الفحم، واحتراق الخشب، وعمليات حرق النفايات.[12]

تختلف الآثار الصحية المحتملة من الزرنيخ باختلاف شكل الزرنيخ (الشكل العضوي في الغذاء هو أقل سمية من الأشكال غير العضوية في المياه أو التربة)[13]، فضلاً عن كمية التعرض، ومدة التعرض، وقابلية الشخص المعرض للتخلص منه[14]. يسبب التعرض لمستويات مرتفعة من الزرنيخ على المدى الطويل الكثير من المشاكل الصحية المختلفة، فهناك أمراض مرتبطة بشدة بهذا النوع من التعرض تشمل بعض أنواع السرطان (المثانة والرئة والجلد والكلى والبروستات والكبد)[15]، وسماكة الشرايين، وتليف الكبد وتشمعه، وتلف الأعصاب الطرفية (إحساس من الدبابيس والإبر في اليدين والقدمين)، وتغييرات في نمط و لون أو سماكة الجلد[16].

هناك طرائق مخبرية مختلفة لكشف الزرنيخ وتحديدته ، ويمكن لبعض هذه الطرائق والأساليب التمييز بين الأشكال الكيميائية المختلفة التكافؤ من الزرنيخ.[1-21]

يعد طيف الامتصاص الذري (AAS) هو الإجراء التحليلي الأكثر شيوعاً لتحديد الزرنيخ في المواد البيولوجية والبيئية[17]، واستخدمت مؤخراً التقنيات (ICP-AES) و (ICP-MS) لتحليل الزرنيخ بشكل متزايد [18،19]، والتي يمكن أن توفر عموماً حدوداً أدنى للكشف من طرائق الكشف الأخرى. ويمكن أيضاً تحديد الزرنيخ في السوائل البيولوجية والأنسجة باستخدام التحليل بالتنشيط النيوتروني (NAA)، كما تستخدم الأشعة السينية لتحديد الزرنيخ في المواد البيولوجية والعينات البيئية[20]. بالإضافة إلى الطرائق الكهروكيميائية كالتقنية الفولط أمبيرومترية[21].

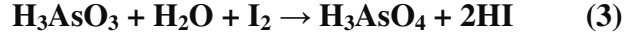
أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في كونه يمثل إضافة تطبيقية جديدة لتحديد تركيز الزرنيخ في الأوساط المائية بعد دراسة وتحديد الشروط المثلى لتحديده، مما يسهم في تقييم الأثر التلوثي له. كما تأتي أهمية البحث من كونه يتناول طريقة جديدة وحديثة في مجال التحليل الكهربائي وهي المعايير 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 [1-21].

وتتمتع المعايير الكمونية بميزات عدة من حيث سهولة استخدامها والسرعة في إجراء التحليل والحساسية والدقة العالية وتكرارية وصحة النتائج وتكاليفها المنخفضة والاستخدام الميداني لها وتطبيقها في جميع المجالات البيئية.

طرائق البحث ومواده:

تم في هذا البحث معايرة الزرنيخ مع اليود بالطريقة المباشرة في الأوساط المائية (المعايرة اليودية)؛ إذ أجريت عملية المعايرة لحجم محدد من محلول الزرنيخ بحجم محدد من محلول قياسي من اليود باستخدام جهاز المعايرة الكمونية الآلية. والتفاعلات الحاصلة مبينة في المعادلات التالية:



قمنا بدراسة تأثير بعض الشروط التحليلية والتقنية على تحديد الزرنيخ في الأوساط المائية ومن ثم اختيار الشروط المثلى لهذا التحديد .

إذ تمت دراسة تأثير كل من قيمة PH الوسط ونوع المحلول الموقى وتركيزه وتأثير الشوارد المعيقة على تحديد الزرنيخ في الأوساط المائية بالمعايرة الكمونية، وذلك باستخدام محلول قياسي من اليود، كما تم تحديد حد الكشف لتحديد الزرنيخ بالطريقة الكمونية.

الأجهزة المستخدمة:

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

2- مقياس الPH رقمي.

3- ميزان تحليلي ميكانيكي مع موازين معايرة دقيقة.

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 NaOH، محاليل واقية لدرجة الحموضة (Na₂CO₃، Na₂SO₄، NaHCO₃)، حمض الكبريت، وهي مواد ذات نقاوة عالية.

النتائج والمناقشة:

أولاً: تحديد الشروط التقنية 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).

1- ضبط الشروط الخاصة بنقطة نهاية المعايرة :

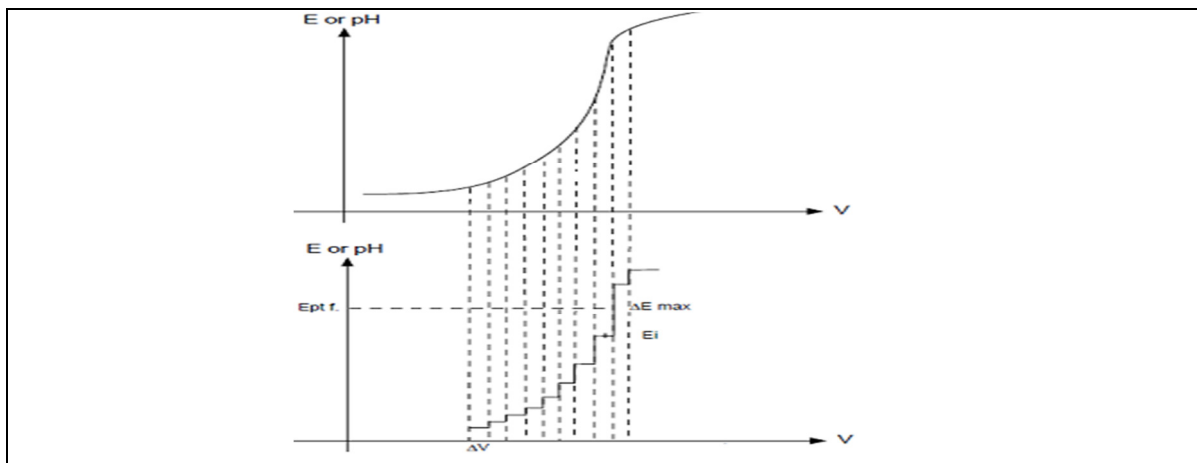
تسجل نقاط القياس المكتسبة أثناء المعايرة كل 300 ms، ويستخدم الجهاز الخوارزمية الأمثل لتحليل العينة وتخزين النقاط وعرض منحنى المعايرة وتحديد نقطة نهاية المعايرة. ولكل نقطة نهاية:

- قيمة. - شريط الكمون النسبي. - زمن تأخير (إعاقة زمنية) .

1-1- قيمة نقطة النهاية:

توجد طريقة لتحديد نقطة انتهاء المعايرة سواء كانت المعايرة يدوية أو آلية، وذلك من خلال رسم المنحني

$E = f(V)$ الممثل لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف، ومن خلال دراسة هذه النقاط ، يمكننا بسهولة تحديد نقطة الانعطاف والانحناء لمنحنى المعايرة التي تتوافق مع أكبر تغيير مسجل للكمون خلال الإضافات المتكررة الثابتة للمحلول القياسي أثناء عملية المعايرة. (الشكل 1)



الشكل 1 منحنى المعايرة

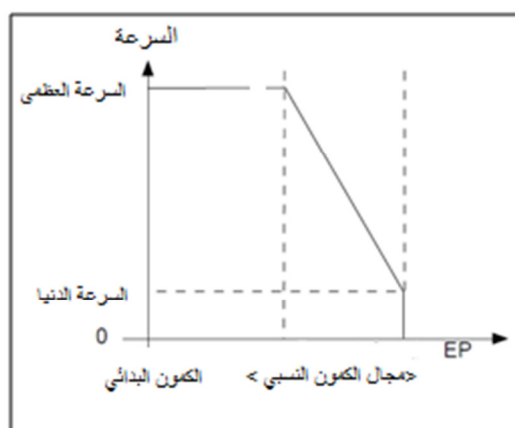
ويمكننا استنتاج العلاقة:

$$E(\text{end point}) = E(i) + \frac{dE_{\max}}{2} \quad (1)$$

إذ أن $E(i)$ هو آخر كمون ملاحظ قبل التغير الأكبر الحاصل لقيمة الكمون ، dE_{\max} هو الفرق بين قيمة أول كمون ملاحظ بعد التغير الأكبر الحاصل لقيمة الكمون و آخر كمون ملاحظ قبل التغير الأكبر الحاصل لقيمة الكمون ، وهذا ما يكافئ تحديد نقطة الكمون التي يكون فيها المنحبالاشتقاقي للمعايرة $\Delta E / \Delta V$ في حده الأقصى.

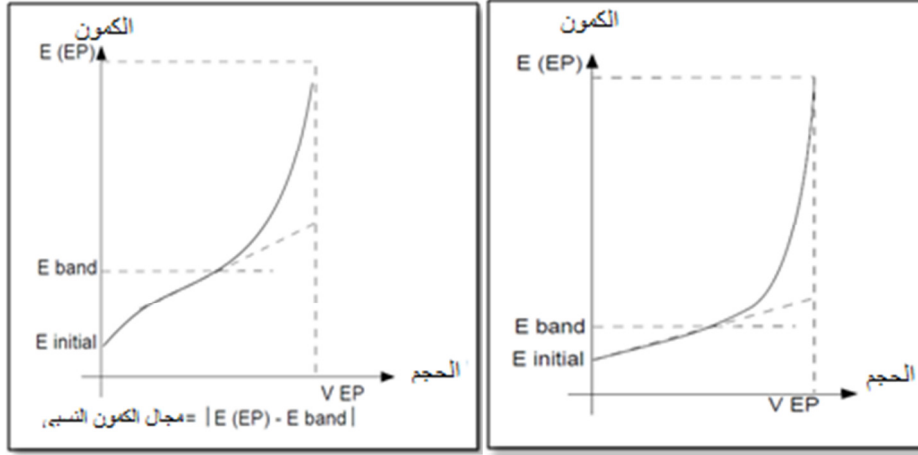
1-2- شريط الكمون النسبي:

شريط الكمون النسبي (Proportional band) هو مجال قيم الكمون التي تقع قبل نقطة النهاية التي سيتم التوصل إليها، إذ إنه يؤدي إلى تناقص سرعة المعايرة بالاقتراب من نقطة نهاية المعايرة، والانتقال من حد السرعة الأقصى إلى الحد الأدنى، وعند نقطة نهاية المعايرة تنتقل من الحد الأدنى للسرعة إلى الصفر، (الشكل 2).



الشكل 2 منحنى تغير الكمون بتغير سرعة الإضافة

كما أن قيمة هذا المجال تعتمد على شكل منحنى المعايرة، وأن تعيين قيمته بشكل صحيح سيجعل من وقت المعايرة الوقت الأمثل. (الشكل 3)



الشكل 3 تحديد شريط الكمون النسبي

تبين المخططات أنه يتم تحديد قيمة هذا المجال بسهولة أكبر باستخدام منحنى المعايرة. ومع ذلك، إذا كان شكل منحنى غير معروف، يمكننا المحاولة بأن نأخذ قيمة لهذا المجال يساوي الفرق في قيمة كمون نقطة نهاية المعايرة التي تم الحصول عليها وأول قيمة بدأ عندها الزيادة الملحوظة في قيمة الكمون.

1-3-التأخير:

إن التأخير (delay) في نقطة نهاية المعايرة، يمثل الوقت اللازم للتحقق من صحة نقطة النهاية (توقف المعايرة)، وأنه خلال هذا التأخير تبدأ المعايرة مرة أخرى باستخدام الحد الأدنى لسرعة الإضافة للمعايرة، ونلاحظ أن القيمة المقاسة بوساطة المسرى العامل لا تتغير، ويكون تأخير لحوالي 10 ثواني في دراستنا كافياً تماماً.

2- ضبط السحاحة للمحلول القياسي:

يمكن بالاعتماد على الوظائف المتاحة في جهاز المعايرة، البدء بالمعايرة بسرعة إضافة عالية إلى حد ما، وبعد ذلك إبطاء سرعة الإضافة بالقرب من نقطة نهاية المعايرة، إذ يؤدي هذا التباين في السرعة إلى الحصول على نتائج قياس أكثر دقة وأكثر وثوقية، وهذا يحسن وقت المعايرة دون اجتياز نقطة نهاية المعايرة الصحيحة.

2-1- الحد الأقصى لسرعة إضافة المحلول القياسي:

يتم التعبير عن هذه السرعة في مل/ دقيقة (ml/min) وهذه السرعة قابلة للتعديل إلى ما يصل 50 مل/ دقيقة. يتم الحفاظ على السرعة البدائية حتى الوصول إلى الكمون في مجال الكمون النسبي المستخدم، ويتم اختيار هذه السرعة وفقاً لسرعة التفاعل بين المحلول القياسي و محلول المادة المدروسة. لكن بينت دراستنا أن التحليل الأولي يبدأ بحد سرعة قصوى يتراوح بين (4-6 مل / دقيقة)، لأن التفاعل بين المحلول القياسي و محلول المادة المدروسة هو تفاعل أكسدة واختزال وهي تفاعلات تميل إلى أن تكون بطيئة.

2-2- الحد الأدنى لسرعة إضافة المحلول القياسي:

يعبر عنه -أيضاً- في مل/ دقيقة. تفرض هذه السرعة من قبل المشغل قبل الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة وذلك في مجال الكمون النسبي، وعند الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة تنخفض السرعة مؤقتاً إلى الصفر (توقف المعايرة) وذلك للحد من أي تجاوزات لنقطة نهاية المعايرة، كما أن قيمة هذه السرعة تعتمد على شكل منحنى المعايرة في المنطقة بالقرب من نقطة التكافؤ، فكلما زاد التباين في قيمة الكمون، يجب أن يكون الحد الأدنى للسرعة أقل. وتبين دراستنا أن الحد الأدنى لسرعة الإضافة يتراوح بين 0.1-0.3 مل/ دقيقة وهو الحد الذي يؤدي إلى نتائج صحيحة.

3- اتجاه المعايرة:

يعد تحديد اتجاه المعايرة سهلاً نسبياً فإذا استخدم في المعايرة الكمونية محلول معاير مؤكسد تحصل زيادة في قيمة الكمون، وإذا كان المحلول المعاير محلولاً مرجعياً يحصل تناقص للكمون. وهنا لا بد من الإشارة إلى أن المحلول القياسي المستخدم لمعايرة الزرنيخ هو اليود الذي يقوم بأكسدة الزرنيخ وبالتالي هناك زيادة بالكمون. يوضح الجدول الآتي الشروط المثالية لمعايرة محلول 0.2 mol/l من الزرنيخ مع اليود بالطريقة الكمونية باستخدام جهاز المعايرة الكمونية الآلية: (الجدول 1)

الجدول 1 الشروط المثالية لمعايرة محلول 0.2 mol/l من الزرنيخ مع اليود بالطريقة الكمونية

Select method	AS
Electrode	XM120
Reference Electrode	REF361
Temperature	25°C
Unit	M
Titrant	I ₂ (0.1M)
Mode	End Point
Measurement	mV
Number of tests	3
Direction	Increasing mV
Min. speed	0.20 ml/min
Max. speed	5.00 ml/min
End point	180 mV
EP delay	0-10 s
Proportional band	90 mV
Start timer	0-10 s
Speed of Internal stirring	500 rpm

ثانياً: تحديد الشروط التحليلية للمعايرة:

1- دراسة تأثير حموضة الوسط:

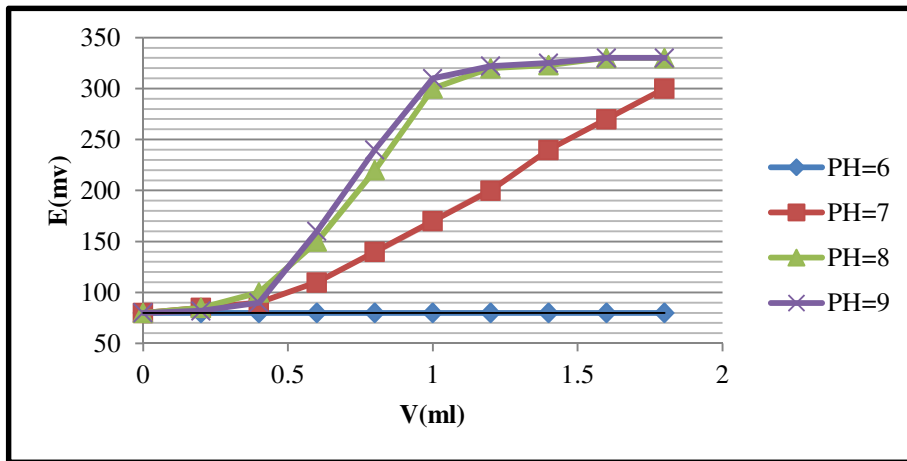
يعد تأثير التغير في قيمة PH الوسط العامل الأكثر تعقيداً من العوامل الأخرى.

إذ إن الزرنخ لا يتفاعل مع اليود في المحاليل الحمضية، ولضمان حدوث التفاعل يجب أن تبقى قيمة PH مرتفعة نسبياً، مع الأخذ بالحسبان أنه في المحاليل ذات الـ PH الأكبر من 10 يتفاعل اليود من جديد ويعطي حمض فوق اليودات الذي يؤدي إلى نتيجة خاطئة.

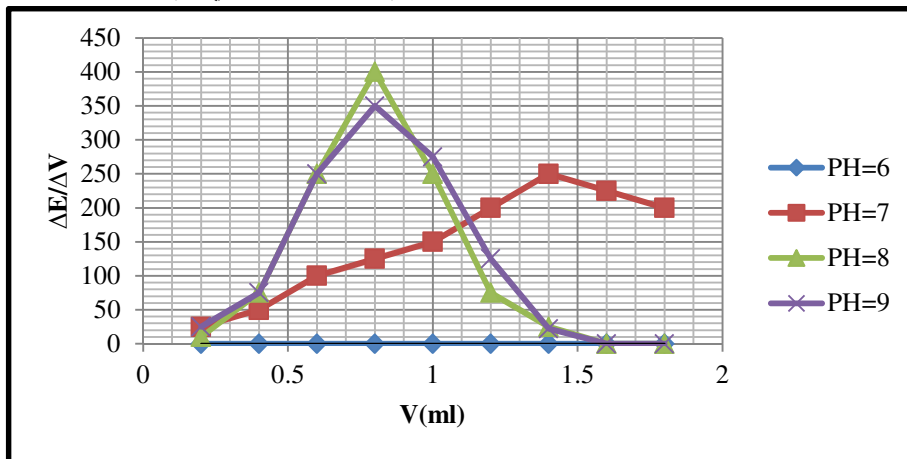
تمت الدراسة باختيار قيمة الـ PH المناسبة وذلك بعد إجراء سلسلة من التجارب عند قيم PH مختلفة تتراوح بين (6-9).

وتظهر الأشكال التالية المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير قيمة الكمون لمحلول 0.02mol/l من الزرنخ

بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكيمونية للزرنخ باليود Iodimetric عند قيم PH مختلفة: (الشكل 4-5)



الشكل 4 المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف في قيم PH مختلفة

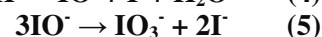
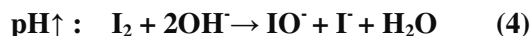


الشكل 5 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف في قيم PH مختلفة

نستنتج عند دراسة هذه المنحنيات أنه عند قيمة PH=6 يكون Potentiogram عبارة عن خط مستقيم لا يعطي أي دلالة لحدوث التفاعل في هذا المجال ، ولا يمكن اعتماد المنحني للحصول على نتيجة، وعند PH=7 نلاحظ وجود انحناء طفيف في Potentiogram ولكن ليس هناك دليل واضح لنقطة نهاية المعايرة. أما عند PH=8 نلاحظ وجود

انحناء واضح في Potentiogram يدل على أن التفاعل يحدث والحصول على نقطة نهاية معايرة صالحة للإستعمال، وكذلك الحصول على نقطة نهاية معايرة حادة وواضحة عند PH=9.

كما يلحظ عدم تغيير في قيمة الكمون عند قيم PH أعلى من ذلك، وهذا يعود إلى أن اليود يتفاعل مع شوارد OH^- مشكلاً تحت اليوديد غير الثابت، الذي يتحول إلى يودات، وبالتالي يصبح غير صالح للمعايرة كما تبين المعادلات التالية:

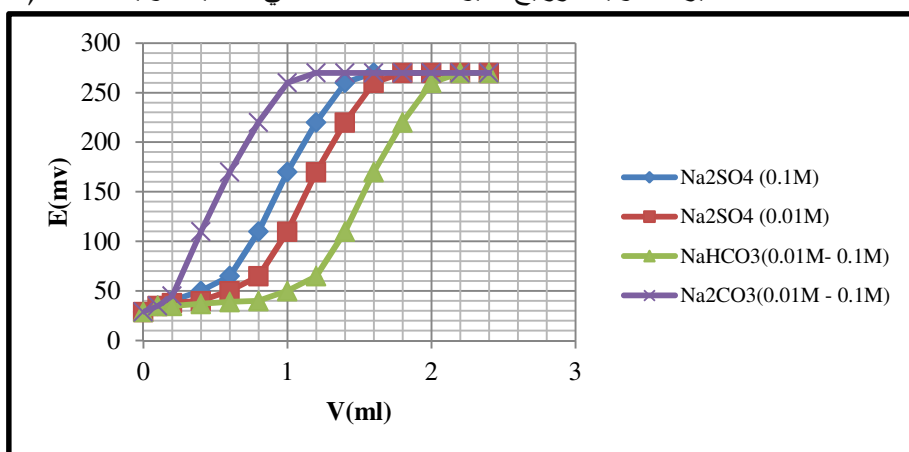


تبين هذه النتائج والمناقشات أن قيمة PH المناسبة للمعايرة الكمونية للزرنينج باليود (PH:8-9).

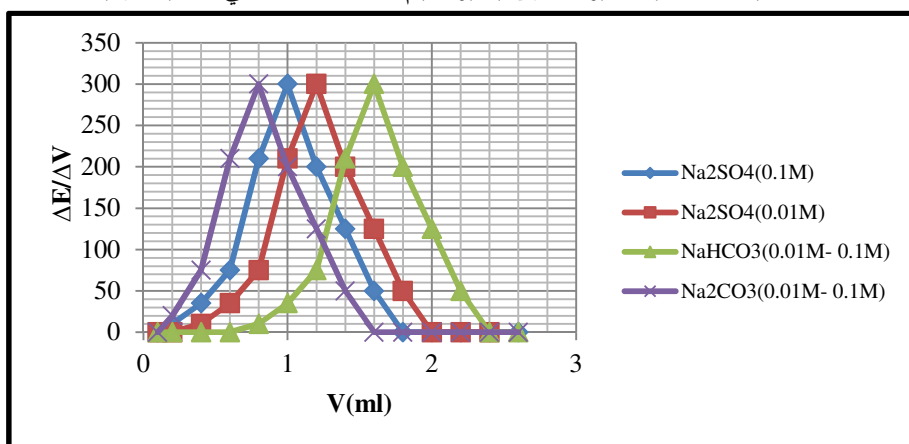
2- تأثير المحلول الموقى:

قمنا بدراسة طبيعة وتركيز المحلول الموقى؛ لأن المحلول الموقى يؤثر في استجابة الزرنينج As^{3+} وفي حد الكشف، لذلك قمنا بدراسة مجموعة من المحاليل الموقية مثل (Na_2CO_3 ، NaHCO_3 ، Na_2SO_4) بتركيزات مختلفة تتراوح بين (0.1M-0.001M).

وتظهر الأشكال التالية المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير قيمة الكمون لمحلول 0.2 mol/l من الزرنينج بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنينج باليود Iodimetric في محاليل موقية مختلفة: (الشكل 6-7)



الشكل 6 المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف في محاليل موقية مختلفة



الشكل 7 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف في محاليل موقية مختلفة

نستنتج من خلال هذه المنحنيات، أن الاستجابة العملية للزرنيخ على مسرى البلاطين كانت سريعة عند استخدام Na_2SO_4 كمحلول موقٍ بتركيز 0.1 M التي استخدمت بنجاح للتحديد الكمي للزرنيخ As^{3+} ، إذ ظهرت القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول عند استخدام Na_2SO_4 كمحلول موقٍ بتركيز 0.1 M . أما عند استخدام Na_2SO_4 بتركيز 0.001 M فكان التفاعل بطيئاً جداً، و كان هناك انزياح عن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول عند استخدامه بتركيز 0.01 M .

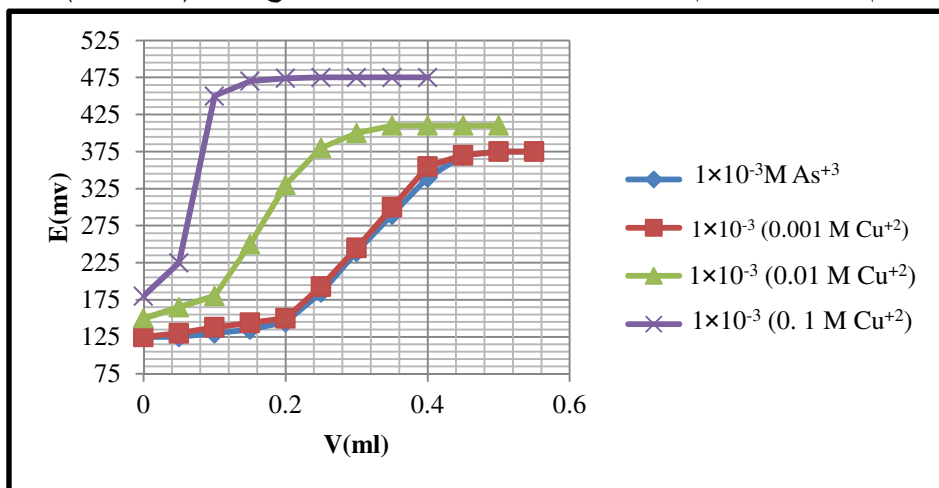
أعطى استخدام المحاليل الموقية الأخرى ($\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3$) بتراكيزها المختلفة انزياحاً عن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول وهي بذلك لا تعدُّ صالحة للاستخدام محاليل موقية لتحديد الزرنيخ. ويوضح الجدول (2) الشروط التحليلية المثالية لمعايرة محلول 0.2 mol/l من الزرنيخ مع اليود بالطريقة الكيمونية باستخدام جهاز المعايرة الكيمونية الآلية:

الجدول 2 الشروط المثالية لمعايرة محلول 0.2 mol/l من الزرنيخ مع اليود بالطريقة الكيمونية

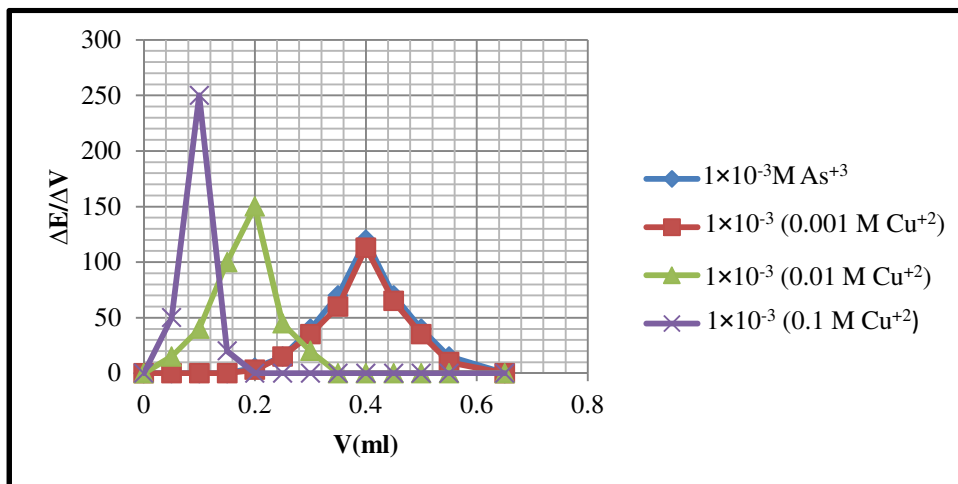
8-9	درجة حموضة الوسط
Na_2SO_4	المحلول الموقى
0.1 M	تركيز المحلول الموقى

ثالثاً: تأثير الشوارد المعيقة:

يمكن أن يتأثر الكشف عن الزرنيخ بوجود الشوارد الكيمائية الأخرى في المحلول والتي تؤثر في الموجة الكيمونية الخاصة بالزرنيخ. تم اختبار عدة شوارد من أجل الدراسة مثل (Cl^- ، SO_4^{2-} ، Pb^{+2} ، Cu^{+2}). وتظهر الأشكال التالية تأثير إضافة شاردة النحاس لمحلول 0.002 mol/l من الزرنيخ على المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير قيم الكيمونبتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكيمونية للزرنيخ باليود. (الشكل 8-9)



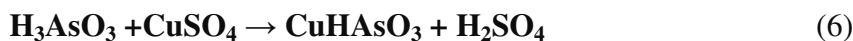
الشكل 8 تأثير إضافة شاردة النحاس في المنحنيات التكاملية لتغير الكيمون بتغير حجم الكاشف المضاف



الشكل 9 تأثير إضافة شاردة النحاس في المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف

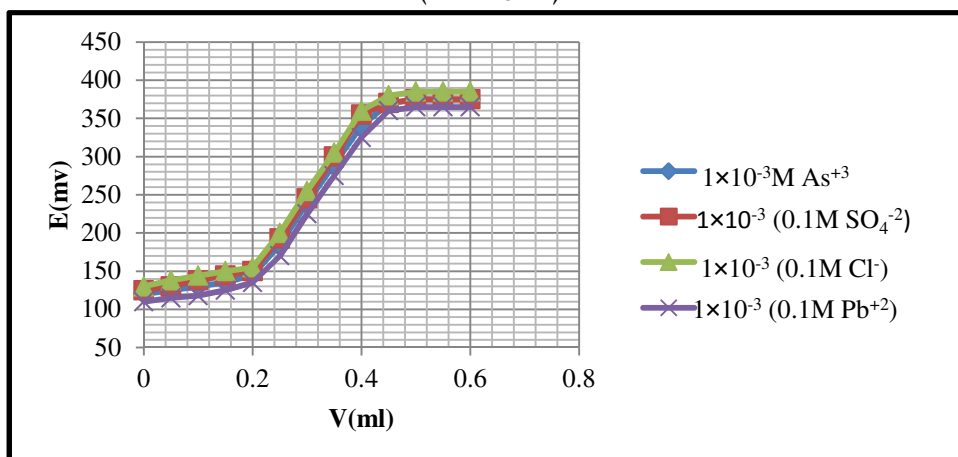
نستنتج من خلال هذه المنحنيات أن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول لم تتأثر عند إضافة محلول النحاس (0.001M) إلى محلول الزرنيخ المدروس، أما عند إضافة محلول النحاس بتركيز أعلى من (0.01M) فكان هناك انزياح عن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول.

إن الموجة الكمونية الخاصة بالزرنيخ تتغير بوجود النحاس؛ لأنّ التفاعل الإلكتروليتي الذي يحصل على سطح المسرى يتغير، فبدلاً من أن يتم إرجاع بسيط للزرنيخ على سطح المسرى، فالنحاس يمكن أن يسبب تفاعلاً آخر ويشكل راسباً أخضر اللون من CuHAsO_3 ، كما تبين المعادلة (6) وهو بذلك يأخذ دور العنصر المعيق في تحديد الزرنيخ.

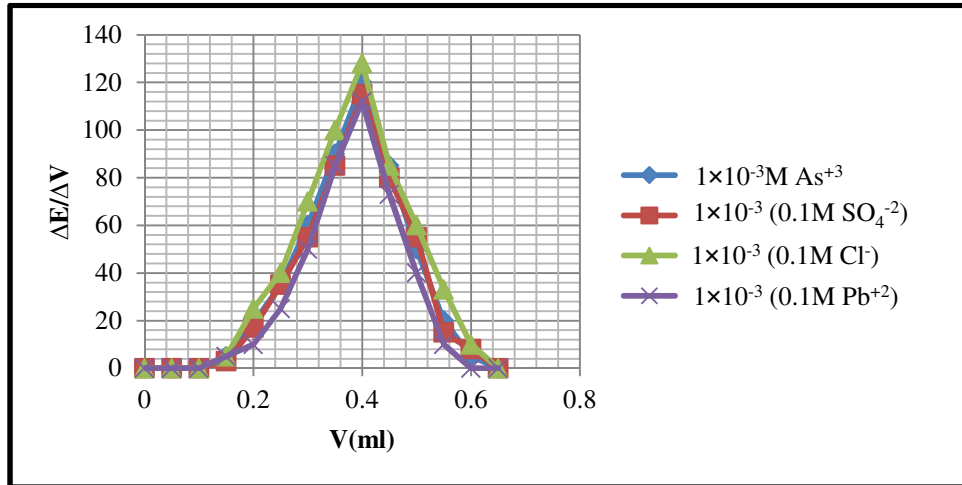


إن وجود النحاس بتركيز 0.01M وما فوق في المحلول، سوف يؤدي إلى تغير الإشارة الإلكتروليتية للزرنيخ. وتظهر الأشكال التالية تأثير إضافة شوارد (SO_4^{2-} , Cl^- , Pb^{+2}) في المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون لمحلول 0.002mol/l من الزرنيخ بتغير حجم الكاشف للمعايرة الكمونية للزرنيخ باليود .

(الشكل 10-11)



الشكل 10 تأثير إضافة شوارد (SO_4^{2-} , Cl^- , Pb^{+2}) في المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف



الشكل 11 تأثير إضافة شوارد (SO_4^{2-} , Cl^- , Pb^{2+}) في المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف

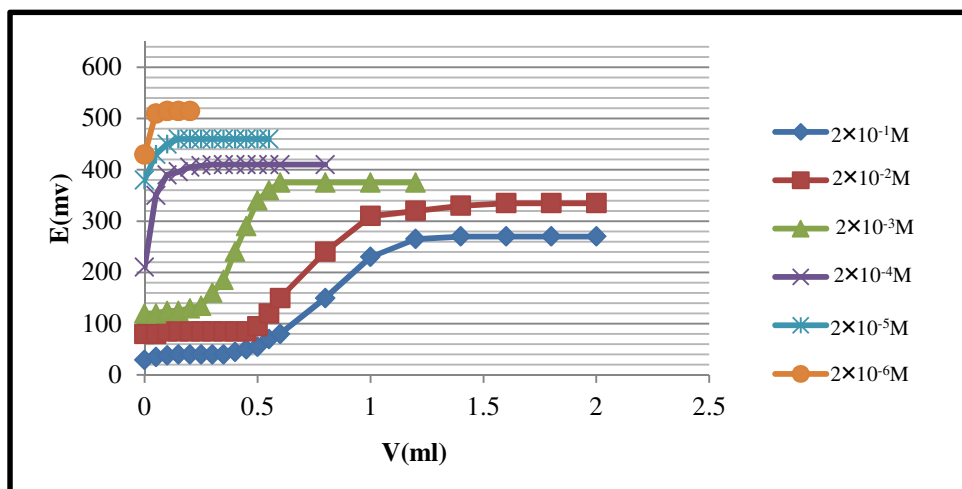
وتبين هذه المنحنيات أن إضافة شوارد الرصاص إلى محلول الزرنيخ المدروس لا تؤثر في عملية التحديد، وكذلك الأمر بالنسبة لشوارد الكلوريد والكبريتات.

نستنتج من خلال الدراسة السابقة عدم إمكانية تحديد الزرنيخ بوجود شوارد النحاس في المحلول، في حين لا تؤثر وجود شوارد الرصاص والكبريتات والكلوريد، وهذا ما يؤدي إلى إمكانية تحديد كل من شوارد الزرنيخ والرصاص والكبريتات والكلوريد في محلول ما بطريقة المعايرة الكيمونية باستخدام محلول اليود كمحلول قياسي.

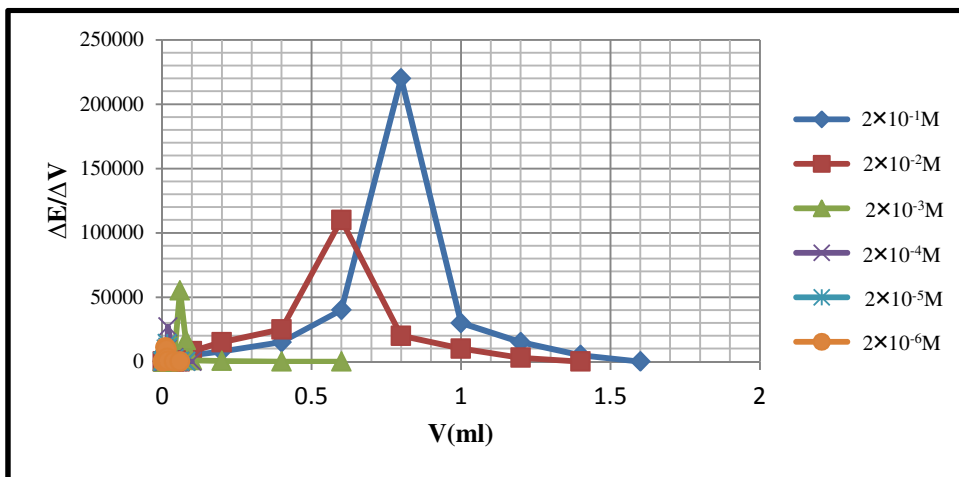
رابعاً: دراسة حد الكشف:

قمنا بتحضير عدة محاليل من الزرنيخ بتركيزات مختلفة تتراوح بين ($2 \times 10^{-6} \text{ mol/l} - 0.2 \text{ mol/l}$) وذلك عند قيمة ($\text{PH} = 8$) وباستخدام Na_2SO_4 كمحلول موقٍ بتركيز 0.1 M .

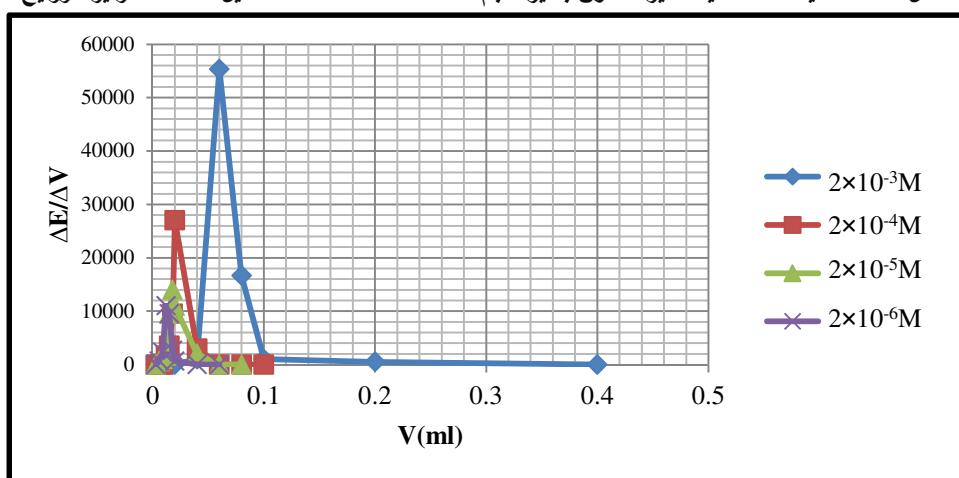
تظهر الأشكال التالية المنحنيات التفاضلية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكيمونية للزرنيخ باليود **Iodimetric** في عدة محاليل للزرنيخ مختلفة التركيز: (الشكل 12-14)



الشكل 12 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزرنيخ



الشكل 13 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعدة محاليل مختلفة التركيز للزنيك



الشكل 14 المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لمحاليل (2x10^-3 M-2x10^-6 M) للزنيك

نستنتج من خلال التجارب أن أصغر تركيز لمحلول الزنيك يمكن تحليله بنجاح باستخدام المعايرة الكمونية الآلية هو $(2 \times 10^{-6} \text{ mol/l})$ ، وهي قيمة حد الكشف التجريبية عن الزنيك في الأوساط المائية بالطريقة الكمونية، وهي قيمة جيدة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحديد الزنيك.

أما قيمة حد الكشف النظرية عن الزنيك، تحسب عن طريق العلاقة (2):

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

حيث إن :

L: حد الكشف.

S: الانحراف المعياري.

$$\text{وبالتالي فإن قيمة حد الكشف النظرية تساوي } L = 2 \times (2.5 \times 10^{-6}) \text{ mol/l} / 5 \times 10^{-7} =$$

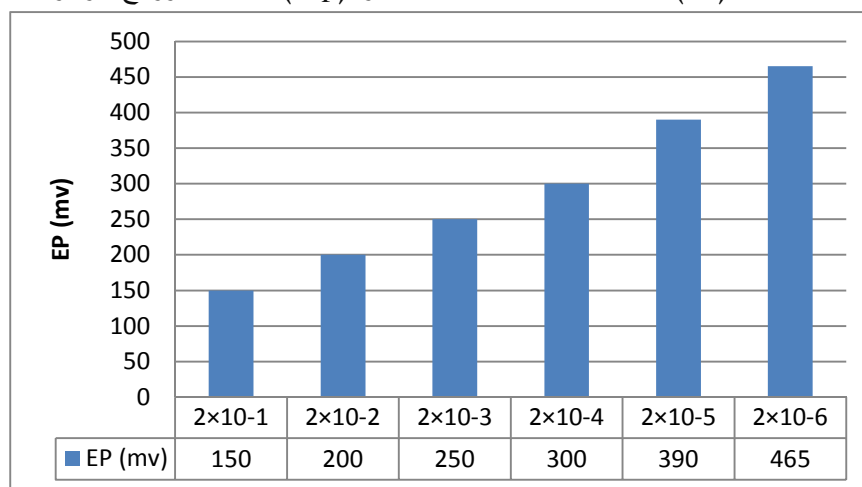
تشير النتائج السابقة -أيضاً- إلى العلاقة العكسية بين تركيز محلول الزنيك المدروس والكمون الابتدائي (E_1) للمحلول، وكمون نقطة نهاية المعايرة (E_p). إذ إنه كلما قلّ تركيز محلول الزنيك اقترب الكمون من كمون الماء المقطر المستخدم في تحضير محاليل الزنيك.

ويظهر الجدول (3) كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لكل محلول من محاليل الزرنوخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($2 \times 10^{-1} \text{ mol/l} - 2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$) وذلك عند قيمة (PH = 8) وباستخدام Na_2SO_4 كمحلول موقٍ بتركيز 0.1M باستخدام جهاز المعايرة الكمونية.

الجدول 3 كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحاليل الزرنوخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($2 \times 10^{-1} \text{ M} - 2 \times 10^{-6} \text{ M}$)

C (M)	2×10^{-1}	2×10^{-2}	2×10^{-3}	2×10^{-4}	2×10^{-5}	2×10^{-6}
EP (mv)	150	200	250	300	390	465

يبين الشكل (15) علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنوخ بتركيزه.



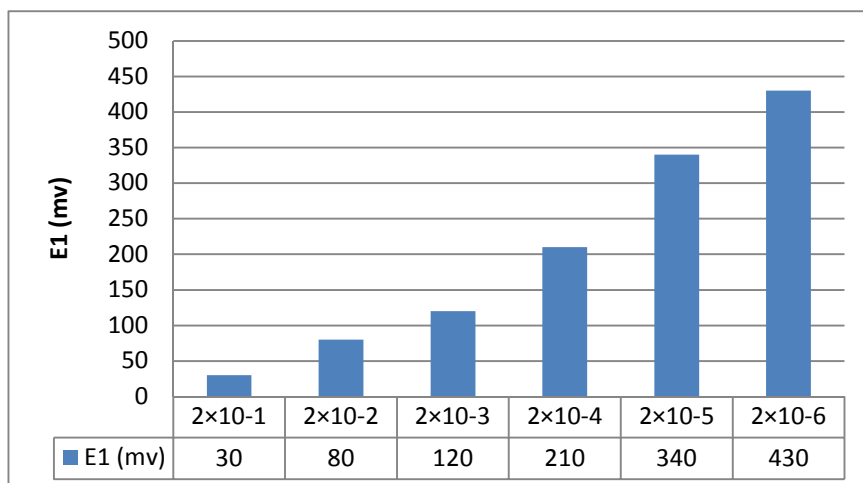
الشكل 15 علاقة كمون نقطة نهاية المعايرة (Ep) لمحلول الزرنوخ بتركيزه

ويظهر الجدول (4) الكمون الابتدائي (E_1) لكل محلول من محاليل الزرنوخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($2 \times 10^{-1} \text{ mol/l} - 2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$) وذلك عند قيمة (PH = 8) وباستخدام Na_2SO_4 كمحلول موقٍ بتركيز 0.1M باستخدام جهاز المعايرة الكمونية.

الجدول 4 الكمون الابتدائي (E_1) لمحاليل الزرنوخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($2 \times 10^{-1} \text{ M} - 2 \times 10^{-6} \text{ M}$)

C (M)	2×10^{-1}	2×10^{-2}	2×10^{-3}	2×10^{-4}	2×10^{-5}	2×10^{-6}
E_1 (mv)	30	80	120	210	340	430

ويبين الشكل (16) علاقة الكمون الابتدائي (E_1) لمحلول الزرنوخ بتركيزه.

الشكل 16 علاقة الكمون الابتدائي (E_1) لمحلول الزرنبيخ بتركيزه

يمكن من خلال النتائج والتجارب السابقة استنتاج قيمة المجال الكموني الذي يقع ضمنه كل تركيز لمحلول الزرنبيخ المدروس. إذ إنه كلما قلَّ تركيز محلول الزرنبيخ ارتفع المجال الكموني المستخدم حتى يصل إلى (520 mv)، وهو أعلى كمون يصل إليه لأنه بعد هذه القيمة يبدأ اليوديد بالتأكسد. يظهر الجدول (5) المجال الكموني المستخدم لتحديد الزرنبيخ في محاليل ذات تراكيز مختلفة منه.

الجدول 5 المجال الكموني لمحاليل الزرنبيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($2 \times 10^{-1}M - 2 \times 10^{-6}M$)

C (M)	2×10^{-1}	2×10^{-2}	2×10^{-3}	2×10^{-4}	2×10^{-5}	2×10^{-6}
E (mv)	0 - 300	0 - 350	100 - 400	200 - 450	300 - 500	400 - 520

الدراسة الإحصائية:

قمنا بحساب الانحراف المعياري، و الانحراف المعياري المئوي، وحد الثقة، بالإضافة إلى الاسترجاعية.

الاسترجاعية:

تم من أجل هذا الاختبار تحضير محاليل معلومة التركيز من الزرنبيخ، ومن ثم تحليلها باستخدام جهاز المعايرة الكمونية الآلية وفق الطريقة المقترحة. تحسب استرجاعية هذه المحاليل بالنسبة المئوية بين التركيز المحسوب (الفعلي) والتركيز المحضر، العلاقة (3) :

$$\text{Recovery \%} = C_A / C_{th} \times 100(3)$$

حيث إن :

Recovery % : الاسترجاعية محسوبة كنسبة مئوية.

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

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

يبين الجدول (6) نتائج حساب الأخطاء والاسترجاعية للمكررات المحللة ($n=3$):

الجدول 6 النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة ($2 \times 10^{-1} M - 2 \times 10^{-6} M$)

حد الثقة $X \pm \Delta X$	الإسترجاعية R %	الانحراف المعياري المئوي RSD%	الانحراف المعياري SD	التركيز الفعلي (M)	التركيز النظري (M)
$1.99 \times 10^{-1} \pm 2.4 \times 10^{-3}$	99.5	1	1×10^{-3}	1.99×10^{-1}	2×10^{-1}
$1.97 \times 10^{-2} \pm 3.4 \times 10^{-4}$	98.5	1.4	1.4×10^{-4}	1.97×10^{-2}	2×10^{-2}
$1.98 \times 10^{-3} \pm 2.9 \times 10^{-4}$	99	1.2	1.2×10^{-4}	1.98×10^{-3}	2×10^{-3}
$1.96 \times 10^{-3} \pm 5.2 \times 10^{-5}$	98	2.1	2.1×10^{-5}	1.96×10^{-4}	2×10^{-4}
$1.97 \times 10^{-5} \pm 3.9 \times 10^{-6}$	98.5	1.6	1.6×10^{-6}	1.97×10^{-5}	2×10^{-5}
$1.94 \times 10^{-6} \pm 7.9 \times 10^{-7}$	97	2.5	2.5×10^{-7}	1.94×10^{-6}	2×10^{-6}

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

الاستنتاجات والتوصيات :

- استخدمت في هذا البحث طريقة تحليلية الكروميكيميائية جديدة من أجل استقصاء آثار عنصر الزرنيخ في الأوساط المائية وهي طريقة المعايرة الكمونية، وتوصلنا إلى الاستنتاجات التالية:
- إمكانية استخدام طريقة المعايرة الكمونية من أجل استقصاء آثار عنصر الزرنيخ، وذلك عند قيمة (PH = 8) وباستخدام Na_2SO_4 كمحلول موقٍ بتركيز 0.1 M، باستخدام جهاز المعايرة الكمونية.
- تم رفع حساسية الطريقة والوصول بحد الكشف إلى مرتبة ppm.
- استخدام طريقة المعايرة الكمونية بنجاح وفعالية في تحديد الزرنيخ وهذا ما تجلى من خلال قيم الإسترجاعية الجيدة، كما لاحظنا الدقة الجيدة من خلال انخفاض قيم RSD%.
- عدم إمكانية تحديد الزرنيخ بوجود شوارد النحاس في المحلول، لأن شوارد النحاس تؤدي دور الإعاقة.
- إمكانية تحديد كل من شوارد الزرنيخ و الرصاص والكبريتات والكلوريد في محلول ما بطريقة المعايرة الكمونية باستخدام محلول اليود، وذلك تبعاً لكمون نقطة نهاية المعايرة لكل من هذه الشوارد.
- يتوقع أن يكون للبحث نتائج تطبيقية في مجال المعالجات البيئية التي تعنى بموضوع التلوث بالزرنيخ وتقييم الأثر التلوثي للزرنيخ الذي يعد 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- Jonathan ,O. *Arsenic Status and Distribution in Soils at Disused Cattle Dip in South Africa*.Bull Environ ContamToxicol , 79, 2007,380–383.
- 4- Silvia ,M.;Olga ,D.; Julia, A.*Immobilization of Acetylcholinesterase on Screen-Printed Electrodes. Application to the Determination of Arsenic(III)*.Sensors ,10,2010, 2119- 2128.
- 5- Emilia, M.; Joaquín , M.; Calo,M.*Arsenic species interactions with a porous carbon electrode as determined with an electrochemical quartz crystal microbalance*.ElectrochimicaActa143 ,2009,1–9.
- 6- Muniyandi, R.; Soundappan,Th.; Shen,M. *Electrochemical Detection of Arsenic in Various Water Samples*. Int. J. Electrochem. Sci, 6 ,2011,3164 – 3177.
- 7- Jaroon, J .; Ponlayuth, S.; Kate ,G .; Somchai, L.; Prasak Th.; Jaroon ,J.*Cathodic Stripping Voltammetric Procedure for Determination of Some Inorganic Arsenic Species in Water, Soil and Ores Samples*.Chiang Mai J. Sci 36(3) ,2009, 369-383.
- 8- Pereira, S.; Ferreira, S.; Olive, R .; Palheta, D.; Barros, B.*Spectrophotometric determination of arsenic in soil samples using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (Br- PADAP)*.Ecletica, 33(3): , 2008, 23-28.
- 9- Sang,H.; Jin Kim,J.; Soung, H.*Direct Determination of Total Arsenic and Arsenic Species by Ion Chromatography Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 24, No. 12,2010, 1805-1808.
- 10- HarkabuSo, V.; MaCharáčko, b.; .čeleCHO, o.; Vitoulo, e. *Determination of Arsenic in the Rainbow Trout Muscle and Rice Samples*.Czech J. Food Sci.Vol. 27, 2009, 404-406.
- 11- Selehattin ,Y.; Baris ,B.; Alper, B.; Sultan, Y.; Meryem ,C.*Direct Quantitative Determination of Total Arsenic in Natural Hotwaters by Anodic Stripping Voltammetry at the Rotating Lateral Gold Electrode*.Current Analytical Chemistry, 2009, 5, 29-34.
- 12- María ,C.;Aguirre,L.; Luiz, B.;Carlos .F,*Electrochemical Detection of Arsenite with Silver Electrodes in Inorganic Electrolyte and Natural System Mixtures*. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 22, No. 12, 2362-2370, 2011.
- 13- Emma, M.; Susana, P.*Analysis and speciation of arsenic by stripping potentiometry*.Talanta 65 (2005) 613–620.
- 14- Niedzielsk ,P.; Siepak ,M. *Analytical Methods for Determining Arsenic, Antimony and Selenium in Environmental Samples*. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 12, No. 6 (2003), 653-667.
- 15- Buo,W.; Soundappan ,Th.; Shen,M. *The Interaction of Iodide Film with Platinum Microparticles on Different Electrode Materials for Various Electrocatalytic Reactions*. Electroanalysis 20, 2008, No. 18, 1987 – 1995.
- 16- MIRJANA ,V.; SLAVICA, M.; *Conductometric and pH metric investigations of the oxalic acid and NaAsO₂ reaction*. J. Serb. Chem. Soc. 73 (11) 1113–1122 (2008).

- 17- MIRJANA, M.; SLAVKO,V.; NIKOLA ,J..*A new technique of arsenic determination based on electrolyticarsine generation and atomic absorption spectroscopy*. J.Serb. Chem.Soc. 66 (6)419–427(2001).
- 18- Sang-Ho, Nam.; Jae-Jin, Kim.; Soung-Sim, Han. *Direct Determination of Total Arsenic and Arsenic Species by Ion Chromatography Coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Bull. Korean Chem. Soc. 2003, Vol. 24, No. 12.
- 19- Harkabusová,B.; Mach, aráčková1.; Čelech, ovs . *Determination of Arsenic in the Rainbow Trout Muscle and Rice Samples*. Special Issue Vol. 27, 2009.
- 20- - STŘELEČEK, M.; ČACHO, A.; MANOVA, E. *Determination of As(III) and Total As in Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Electrochemical Preconcentration on a Gold-Plated Porous Glassy Carbon Electrode*. Chem. Pap. 61 (6) 452—456 (2007).
- 21- Fábio, R.; Marco, Lucia, H. *Determination of Cu and As by Stripping Voltammetry in Utility Poles Treated with Chromated Copper Arsenate (Cca)*. Int. J. Electrochem. Sci., 3 (2008) 1523 – 1533.