

Estimating Arsenic Contamination in some Environmental Samples Using Potential Titration by Applying New Technical and Analytical Conditions

Dr. Razan Galal Kherbik* 

(Received 26 / 10 / 2025. Accepted 26 / 2 / 2026)

□ ABSTRACT □

In this research, a potential method was developed by choosing new technical and analytical conditions to determine arsenic by titrating it with iodine on a platinum electrode directly in aqueous media, and then applying it to some environmental samples.

The study showed that the appropriate pH value for the potential titration of arsenic with iodine ranges between (pH: 8-9). It also showed that the practical response of arsenic on the platinum electrode was fast when using Na_2SO_4 as a electrolyte at a concentration of 0.1M, which was successfully used for the quantitative determination of arsenic As^{3+} with a detection limit of up to 5×10^{-7} mol/l.


The validity of this method, was studied on a environmental samples. It was also observed that there were high concentrations of arsenic in the sewage samples. Regarding soil samples, we noticed that the arsenic concentration was low in soils not irrigated with wastewater compared to soils irrigated with wastewater.

Keywords: Arsenic, potential titration, Iodide titration, Pollution, soil, wastewater, cabbage.

Copyright  :Latakia University Journal (Formerly Tishreen) -Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tartous University, Tartous, Syria. Razan.8885@gmail.com

تقدير التلوث بالزرنيخ في بعض العينات البيئية باستخدام المعايرة الكمونية بتطبيق شروط تقنية و تحليلية جديدة


د. رزان جلال خيريك* 

(تاريخ الإيداع 26 / 10 / 2025. قبل للنشر في 26 / 2 / 2026)

□ ملخص □

تم في هذا البحث تطوير طريقة كمونية باختيار شروط تقنية وتحليلية جديدة لتحديد الزرنيخ بمعايرته مع اليود على مسرى البلاطين بشكل مباشر في الأوساط المائية، ومن ثم تطبيقها على بعض العينات البيئية. بينت الدراسة أن قيمة pH المناسبة للمعايرة الكمونية للزرنيخ باليود تتراوح بين (8-9 pH)، كما تبين أن الاستجابة العملية للزرنيخ على مسرى البلاطين كانت سريعة عند استخدام Na_2SO_4 ككهرليت بتركيز 0.1M والتي استخدمت بنجاح للتحديد الكمي للزرنيخ As^{3+} بحد كشف يصل إلى $5 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$. درست مدى صلاحية هذه الطريقة على عدد من العينات البيئية من أجل تحديد تركيز الزرنيخ فيها. لوحظ وجود تراكيز مرتفعة من الزرنيخ في عينات الصرف الصحي، ولكن قيمة الزرنيخ المكتشفة كانت ضمن الحد الطبيعي. وبالنسبة لعينات التربة لاحظنا في التربة غير المروية بمياه الصرف الصحي أن تركيز الزرنيخ منخفضاً بالمقارنة مع التربة المروية بمياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية: الزرنيخ، المعايرة الكمونية، المعايرة اليودية، التلوث، التربة، مياه الصرف الصحي، الملفوف

حقوق النشر  : مجلة جامعة اللاذقية (تشرين سابقاً) - سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

* استاذ مساعد، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة طرطوس، طرطوس، سوريا. Email: Razan.8885@gmail.com

مقدمة:

إن وجود متبقيات لملوثات بيئية في المحاصيل الزراعية من حبوب، وخضار، وفاكهة ، ومنتجات غذائية ذات أصل حيواني من لحوم وألبان وبيض أثار قلق المستهلكين، والجهات المهتمة بصحة الإنسان من حكومات وهيئات دولية وأهلية، ونذكر من هذه الملوثات عنصر الزرنينخ ذو السمية العالية الذي يمكن أن يصل إلى جسم الإنسان والحيوان عبر السلسلة الغذائية، والذي يؤدي إلى إصابتها بأمراض قد تنتهي بها إلى الموت [1-2].

لذا ينبغي على الباحثين القيام بعمليات مراقبة تحليلية من أجل تحديد محتوى الزرنينخ في المواد الغذائية التي يتناولها كل من الإنسان والحيوان والتي يحصل عليها النبات من مصادر مختلفة، وذلك باستخدام طرائق التحليل الأكثر حساسية لمحتوى الزرنينخ. لذا تم العمل في هذه الدراسة على تطوير طريقة تحليلية لتحديد الزرنينخ بالاعتماد على التحليل الكهربائي، وذلك من خلال إيجاد شروط قياس جديدة للزرنينخ باستخدام المعايرة الكمونية، وهي الطريقة المنافسة لطرائق التحديد الكروماتوغرافية والطيفية المعروفة [3-4].

تعد طرائق التحليل بالمعايرة الكمونية من الطرائق القليلة الاستخدام، إذ تتطلب ضبط بعض الشروط الضرورية للقياس من كهربيته ومحل مناسبين وضبط قيمة pH الوسط، إضافة لاختيار المسرى المناسب والشروط التقنية الضرورية لعمله. إذا إن تأمين هذه الشروط تمكن الباحث من تطبيق طريقة كمونية بسيطة وسهلة وغير مكلفة لتحديد الزرنينخ محل مكان الكثير من الطرائق الأخرى المتبعة والتي تضاهيها من ناحية الدقة الحساسية [5-6].

يتوزع الزرنينخ بشكل طبيعي في الصخور والتربة والماء والهواء، والنباتات والحيوانات. ويمكن أن يصدر إلى البيئة بطرائق مختلفة سواءً من النشاطات الطبيعية أو البشرية، على سبيل المثال حدوث البراكين، تآكل الصخور، حرائق الغابات، احتراق الوقود، مواقع دفن النفايات. كما أن الزرنينخ يستخدم في العديد من المنتجات مثل تصنيع الإسمنت، التعدين، مبيدات الحشرات، حفظ الأخشاب، الدهانات، الأصباغ، الأدوية، الزجاج، الأسمدة، وأشباه الموصلات [7-8].

يمكن أن يتعرض أي شخص إلى الزرنينخ أثناء المشاركة في الإنتاج، أو أثناء استخدام هذه المنتجات وعموماً يحدث التعرض إما عن طريق الاستنشاق أو عن طريق الاتصال المباشر بالجلد، وتختلف الآثار الصحية المحتملة من الزرنينخ باختلاف شكل الزرنينخ (الشكل العضوي أقل سمية من الشكل غير العضوي) ، فضلاً عن كمية التعرض، ومدة التعرض، وقابلية الشخص المتعرض للتخلص منه. يسبب التعرض لمستويات مرتفعة من الزرنينخ على المدى الطويل الكثير من المشاكل الصحية المختلفة تشمل بعض أنواع السرطان (المثانة والرئة والجلد والكلى والبروستات والكبد)، وتليف وتشمع الكبد، وتلف الأعصاب الطرفية (إحساس من الوخز في اليدين والقدمين)، وتغييرات في لون وسماكة الجلد. [9-10]

هناك طرائق مخبرية مختلفة لكشف وتحديد الزرنينخ، ويمكن لبعض هذه الطرائق والأساليب التمييز بين الأشكال الكيميائية المختلفة للتكافؤ من الزرنينخ [11-12].

يعد طيف الامتصاص الذري (AAS) الإجراء التحليلي الأكثر شيوعاً لتحديد الزرنينخ في المواد البيولوجية والبيئية، واستخدمت مؤخراً التقنيات البلازما المقرونة حثياً (ICP-AES) و (ICP-MS) لتحليل الزرنينخ بشكل متزايد ، والتي يمكن أن توفر عموماً حدوداً أدنى للكشف من طرائق الكشف الأخرى، ويمكن أيضاً تحديد الزرنينخ في السوائل البيولوجية والأنسجة باستخدام التحليل بالتنشيط النيوتروني (NAA)، كما تستخدم الأشعة السينية لتحديد الزرنينخ في المواد البيولوجية والبيئية. بالإضافة إلى الطرائق الكهروكيميائية كالتقنية الفولط أمبيرومترية [13-15].

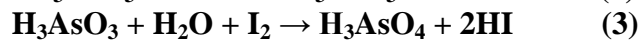
أهمية البحث وأهدافه:

نظراً للاهتمام العالمي المتزايد في السنوات الأخيرة بمشكلة التلوث الناتج عن الزرنينج كونه يعد من أخطر الملوثات المتداولة دولياً حيث أنه يدخل في العديد من الصناعات التطبيقية، ومع تنامي الوعي العالمي إلى ضرورة إيجاد الحلول المناسبة للحيلولة دون تحول مشكلة التلوث بالزرنينج كارثة بيئية، ومع الأخذ بعين الاعتبار عدم وجود دراسات محلية لتقييم الأثر التلوثي للزرنينج من حيث توزيعه وانتشاره وأشكاله، فنكمن أهمية هذا البحث من كونه يمثل إضافة تطبيقية جديدة لتحديد تركيز عنصر الزرنينج في مجموعة من العينات البيئية ، مما يساعد في تقييم الأثر التلوثي له. كما تأتي أهمية البحث من كونه يتناول طريقة جديدة وحديثة في مجال التحليل الكهربائي وهي المعايرة الكومونية. حيث أن الطرائق المتبعة سابقاً في تحديد تركيز عنصر الزرنينج هي على الأغلب طرائق طيفية تعتمد على استخدام جهاز ICP-MS (البلازما المقترنة حثياً والمزودة بمقياس مطياف الكتلة) أو جهاز الامتصاص الذري وهي أجهزة باهظة الثمن ومعقدة [16-18].

إذ تم في هذا البحث استخدام الطريقة الكومونية الآلية من أجل استقصاء آثار الزرنينج وذلك بعد تطبيق الشروط التحليلية والتقنية المثلى لتحديد الزرنينج في الأوساط المائية، والتي نستطيع من خلالها: الكشف الدوري لتركيز عنصر الزرنينج بطريقة سهلة وبسيطة، وتقييم الأثر التلوثي للزرنينج في بعض العينات البيئية، و المساهمة في العمل من الحد من التلوث. كما أن المعايرة الكومونية تتمتع 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.

طرائق البحث ومواده:

تم في هذا البحث معايرة الزرنينج مع اليود بالطريقة المباشرة في الأوساط المائية، إذ أجريت عملية المعايرة لحجم محدد من المحلول المدروس بحجم محدد من محلول قياسي من اليود باستخدام جهاز المعايرة الكومونية الآلية وذلك بعد تطبيق الشروط التحليلية والتقنية المثلى لتحديد الزرنينج في الأوساط المائية. والتفاعلات الحاصلة مبينة في المعادلات التالية:



درست مدى صلاحية هذه الطريقة بشروطها الجديدة على عدد من العينات البيئية (عينات مائية، عينات صلبة، عينات نباتية) من أجل تحديد تركيز الزرنينج فيها والتي أبدت تجاوباً سريعاً.

تم إجراء هذا البحث في مخبر التحليل الكهربائي - قسم الكيمياء - كلية العلوم.

1- الأجهزة المستخدمة:

1- استخدم في هذا البحث جهاز المعايرة الكومونية الآلية **TITRALAB 840_845** الشكل (1) من إنتاج شركة Radiometer الفرنسية ويتألف مما يأتي:

- الجهاز الرئيسي وفيه برنامج التشغيل والتحكم بعمل الجهاز ومجالات الاستخدام المختلفة.
- نظام قياس الميلي فولط قادر على قياس كمون المسرى.

- مولد للتيار الكهربائي.
- خلاط مغناطيسي مع تحكم ألي بسرعة دوران المغناطيس وذلك لتحريك المحلول الذي نريد معايرته.
- وحدة حساب تسمح بالحصول على النتائج.
- لوحة مفاتيح، شاشة إظهار تسمح باختيار العمليات التي نريد تأديتها، كما تسمح بإدخال البيانات.
- نظام لتخزين المعلومات.
- ساحات آلية ذات قياسات متنوعة يتم التحكم بها ألياً.



الشكل (1). جهاز المعايرة الكمونية الآلية (الجهاز الفعلي المستخدم في المخبر)

- 2- جهاز الامتصاص الذري من إنتاج شركة **Varian** الأمريكية.
- 3- مقياس pH رقمي من إنتاج شركة **Sartorius**.
- 4- ميزان تحليلي ميكانيكي دقيق من نوع **Sartorius** حساسيته (0.00001 g).
- 5- خلاط كهربائي مغناطيسي مع سخان.
- 6- مسرى كاشف من البلاتين الشكل (2) نموذج (XM 120) من إنتاج شركة **Radiometer**.
- 7- مسرى مقارنة من الفضة- كلوريد الفضة الشكل (2) نموذج (REF 361) من إنتاج شركة **Radiometer**.



الشكل (2).

1- مسرى كاشف من البلاتين 2- مسرى مقارن من الفضة

2- 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 ، كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، كربونات الصوديوم الحامضية $NaHCO_3$ ، رباعي هيدرو بورات الصوديوم ($NaBH_4$)، حمض الكبريت H_2SO_4 ، حمض الأزوت HNO_3 ، حمض كلور الماء HCl وهي مواد ذات نقاوة عالية.

وقد حضرت العينات المراد تقدير نسبة التلوث بالزرنيخ فيها على الشكل التالي: [19-23]

1. عينة الدواء: (تستخدم لتمويت عصب السن المادة الفعالة فيها As_2O_3 (Arsenic Trioxide) والتي يضعها طبيب الأسنان مؤقتاً داخل الضرس لإماتة العصب قبل سحبه ولكنها تعتبر حالياً طريقة قديمة ومحظورة) أخذ 1g من الدواء وهضمت ب 10ml حمض الأزوت المركز، ثم رشح المحلول بعد التبريد، ومن ثم مدد بالماء المقطر حتى 100 ml بالماء المقطر، ثم حلل المحلول وفق الطريقة المقترحة.

2. عينة مياه الصرف الصحي:

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

3. عينة التربة:

وزن 1g من التربة وتم وضعها في بيشر سعة 100ml ومن ثم هضمت أربع مرات بحمض كلور الماء المركز، ثم ترك المحلول الناتج يغلي لمدة نصف ساعة. ثم ترك المحلول ليبرد في درجة حرارة الغرفة وبعد الترشيح مدد حتى 50ml بالماء المقطر، ثم حلل المحلول وفق الطريقة المقترحة.

4. عينة الملفوف الأبيض والأحمر:

أخذ 10g من عينة الملفوف ومن ثم هضمت ب 50ml حمض الأزوت المركز، ومن ثم مدد المحلول الناتج حتى 100ml بالماء المقطر، ثم حلل المحلول وفق الطريقة المقترحة.

النتائج والمناقشة:

تم في هذا البحث إجراء معايرة الزرنيخ باليود في الأوساط المائية ، إذ أجريت عملية المعايرة لحجم محدد من محلول الزرنيخ بمحلول قياسي من اليود باستخدام جهاز المعايرة الكمونية الآلية على مسرى البلاتين. درس تأثير بعض الشروط التحليلية والتقنية على تحديد الزرنيخ في الأوساط المائية بهدف اختيار الشروط المثلى لهذا التحديد. درس تأثير كل من قيمة pH الوسط ونوع الكهرليت وتركيزه على تحديد الزرنيخ في الأوساط المائية بالمعايرة الكمونية وذلك باستخدام محلول قياسي من اليود، كما تم تحديد حد الكشف لتحديد الزرنيخ بالطريقة الكمونية. أجريت الدراسة الإحصائية للتأكد من دقة وصحة الطريقة حيث حسب الانحراف المعياري والانحراف النسبي المثوي وحد الثقة بالإضافة إلى الإسترجاعية. ومن ثم طبقت الطريقة بشروطها الجديدة على عدد من العينات البيئية المختلفة وذلك في الأوساط المائية.

1- 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 إضافة المحلول القياسي (السرعة الأولية والتباطؤ بالقرب من نقطة نهاية المعايرة). ويوضح الجدول (1) الشروط التقنية المثالية لمعايرة محلول $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ من الزرنيخ مع اليود بالطريقة الكمونية باستخدام جهاز المعايرة الكمونية الآلية:

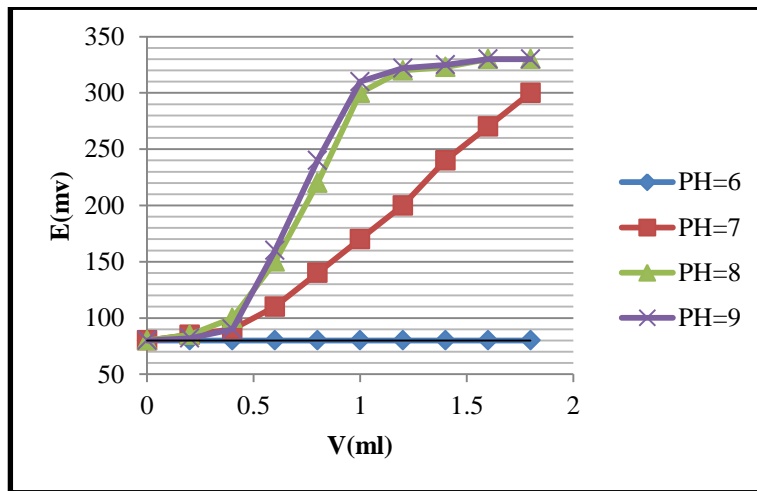
الجدول (1). الشروط التقنية المثالية لمعايرة محلول $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ من الزرنيخ مع اليود بالطريقة الكمونية

Select method	AS
Electrode	XM120
Reference Electrode	REF361
Temperature	25°C
Unit	M
Titrant	I2 ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$)
Mode	End Point
Measurement	mV
Number of tests	3
Direction	Increasing mV
Min. speed	0.01 ml/min
Max. speed	2.00 ml/min
End point	460 mV
EP delay	0-10 s
Proportional band	350 mV
Start timer	0-10 s
Speed of Internal stirring	500 rpm

2- تحديد الشروط التحليلية للمعايرة:

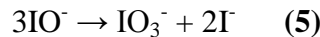
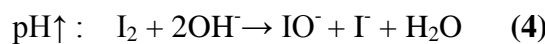
2-1- دراسة تأثير حموضة الوسط:

بعد تأثير التغير في قيمة pH الوسط العامل الأكثر تعقيداً من العوامل الأخرى. إذ أن الزرنيخ 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 التي تؤدي إلى نتيجة خاطئة. تمت الدراسة باختيار قيمة الـ pH المناسبة وذلك بعد إجراء سلسلة من التجارب عند قيم pH مختلفة تتراوح بين (6-9). ويظهر الشكل (3) المنحنيات التكاملية لتغير قيمة الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنيخ باليود Iodimetric عند قيم pH مختلفة.



الشكل (3). منحنيات تغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف في قيم PH مختلفة

يظهر الشكل (3) أن منحنى المعايرة (Potentiogram) عند قيمة pH = 6 عبارة عن خط مستقيم لا يعطي أي دلالة لحدوث التفاعل في هذا المجال، ولا يمكن اعتماد المنحنى للحصول على نتيجة، وعند pH = 7 فقد لحظ وجود انحناء طفيف في منحنى المعايرة ولكن ليس هناك دليل واضح لنقطة نهاية المعايرة. أما عند pH = 8 لحظ وجود انحناء واضح في منحنى المعايرة يدل على أن التفاعل حدث فعلاً، وأنه تم الحصول على نقطة نهاية معايرة حادة وواضحة، وكذلك الأمر عند pH = 9. حيث توافقت القيمة الحسابية للزرنيخ مع القيمة التجريبية في المجال (pH: 8-9). كما لحظ أيضاً عدم تغير في قيمة الكمون عند قيم pH أعلى من ذلك وهذا يعود إلى أن اليود يتفاعل مع الشوارد OH⁻ مشكلاً تحت اليوديد غير الثابت الذي يتحول إلى يودات وبالتالي يصبح غير صالح للمعايرة، وإن المعادلات التي تعبر عن هذا التفاعل هي الآتية:



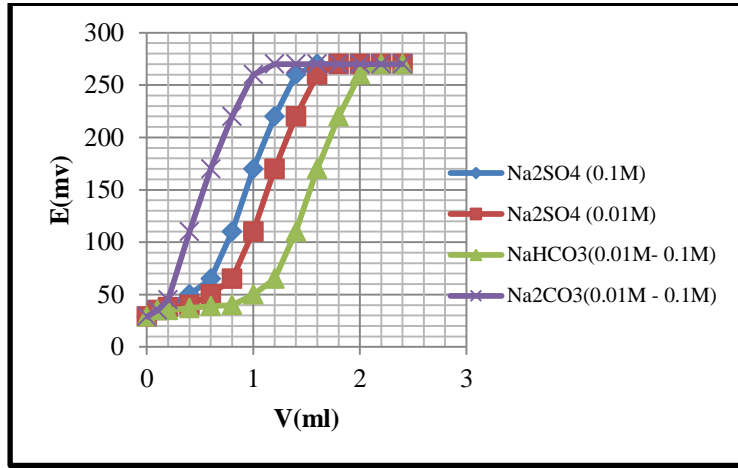
تظهر نتائج العمل أن قيمة pH المناسبة لمعايرة الزرنيخ بالطريقة الكمونية بوساطة باليود تقع في المجال (pH: 8-9) 2-2 تأثير الكهرليت:

يلعب الكهرليت دوراً فعالاً في التأثير على تأمين وسط التفاعل (التخلص من تيار الهجرة الذي يؤثر سلباً على التحليل) وفي التأثير على استجابة الزرنيخ، وعلى حساسية الطريقة والوصول لحد كشف أفضل.

إن الكهرليت مادة كيميائية يمكن أن تتأكسد أو ترجع داخل المزيج المستخدم لإجراء معايرة الزرنيخ أو أي عنصر آخر بالطريقة الكيمونية، وهو بذلك يعمل على تضيق مجال الكمون المتاح للأكسدة والأرجاع، لذا يجب العمل على اختيار الكهرليت الذي لا يقع في المجال الكيموني للمادة المراد تحليلها ومنعه من أن يدخل في تفاعل يسبب عرقلة جريان التفاعل الكيمائي الذي يخص المادة المراد تحليلها.

تمت دراسة طبيعة الكهرليت وتركيزه، الذي يؤثر على استجابة الزرنيخ وعلى حد الكشف عنه، لذلك أخذت مجموعة من الكهرليات ($\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$) بتركيزات مختلفة تقع بين (0.01M - 1 M).

ويظهر الشكل (4) المنحنيات التكاملية لتغير قيمة بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكيمونية للزرنيخ باليود Iodimetric في كهرليات مختلفة.



الشكل (4). منحنيات تغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف في كهرليات مختلفة

يبين الشكل (4) أن الاستجابة العملية للزرنيخ على مسرى البلاتين كانت سريعة عند استخدام Na_2SO_4 ككهرليت بتركيز 0.1 M والذي استخدم بنجاح للتحديد الكمي للزرنيخ As^{3+} ، إذ ظهرت القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول عند استخدام Na_2SO_4 ككهرليت بتركيز 0.1 M (ظهرت الموجة الكيمونية الحقيقية الخاصة بالزرنيخ والتي نحصل من خلالها على التركيز الفعلي الدقيق لمحلول الزرنيخ المستخدم-اللون الأزرق). أما عند استخدام Na_2SO_4 بتركيز 0.01M كان التفاعل بطيئاً جداً، و كان هناك انزياح عن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول عند استخدامه بتركيز (0.01M) ظهر انزياح عن الموجة الكيمونية الحقيقية الخاصة بالزرنيخ).

أعطى استخدام الكهرليات الأخرى ($\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3$) بتركيزاتها المختلفة انزياحاً عن القيمة الحقيقية لتركيز الزرنيخ في المحلول وهي بذلك لا تعدُّ صالحة للاستخدام لتحديد الزرنيخ (ظهر انزياح عن الموجة الكيمونية الحقيقية الخاصة بالزرنيخ).

وضح الجدول (2) الشروط التحليلية المثالية لمعايرة محلول 0.1M من الزرنيخ مع اليود بالطريقة الكيمونية المتمثلة بنوع الكهرليت وتركيزه:

الجدول (2). الشروط المثالية لمعايرة محلول 0.1M من الزرنيخ مع اليود بالطريقة الكيمونية في الأوساط المائية

8-9	قيمة pH الوسط
Na_2SO_4	الكهرليت
0.1 M	تركيز الكهرليت

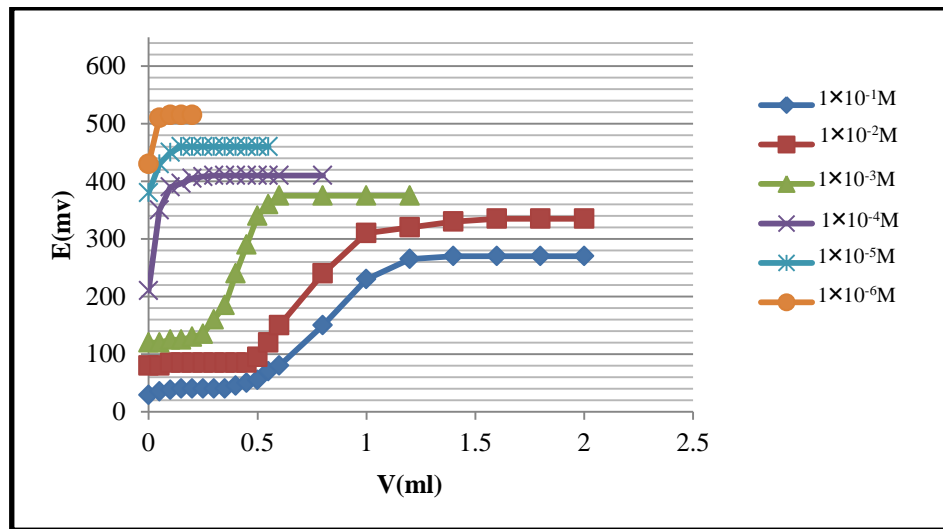
2-3- دراسة حد الكشف:

تحدد حساسية التفاعل بأقل كمية من المادة يمكن الكشف عنها ، وهذا مايعبر عنه بحد الكشف الذي يعرف بأنه أقل كمية من المادة موجودة في المحلول المدروس يتم الكشف عنها بالكاشف المعطى عند إجراء التفاعل تحت ظروف معينة. ويعرف أيضاً بأنه أصغر تركيز يستطيع التفاعل عنده اكتشاف المادة المطلوبة في حجم معين من المحلول الخاضع للتحليل.

تزداد حساسية التفاعل التحليلي كلما قلت الكمية الصغرى المكتشفة للمادة الخاضعة للتحليل ، وهذا يرتبط بدوره بتركيز المادة المراد الكشف عنها ، لذا من الطبيعي العمل على رفع حساسية التفاعل عند تطوير طريقة ما.

تم العمل على تطوير طريقة المعايرة الكمونية وجعلها أكثر حساسية وذلك بالحصول على قيمة منخفضة لحد كشفها عن الزرنيخ بحيث تضاهي الطرائق الأخرى وذلك بتطبيق الشروط التقنية والتحليلية المثلى المختارة التي تساعد في تحقيق ذلك

قمنا بتحديد حد الكشف لتحديد الزرنيخ وذلك عند قيمة (pH=8) وباستخدام Na_2SO_4 ككهرليت بتركيز 0.1M بالطريقة الكمونية، ويظهر الشكل(5) المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية للزرنيخ باليود في عدة محاليل للزرنيخ مختلفة التركيز:



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

نستنتج أن أصغر تركيز لمحلول الزرنيخ أمكن تحليله بنجاح باستخدام المعايرة الكمونية الآلية هو (1×10^{-6} mol/l)، وهي قيمة حد الكشف التجريبية وهي قيمة جيدة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحديد الزرنيخ. أما قيمة

$$\text{حد الكشف النظرية عن الزرنيخ، تحسب عن طريق العلاقة (1): } L = 2SD \quad (1)$$

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

3- الدراسة الإحصائية:

حسبت بعض المعاملات الإحصائية التي تبين مدى دقة ومصداقية الطريقة، مثل الانحراف المعياري و الانحراف المعياري المئوي وحد الثقة بالإضافة إلى الإسترجاعية.

1- الإسترجاعية:

تم من أجل هذا الاختبار تحضير محاليل معلومة التركيز من الزرنيخ $(1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-6})M$ ، ومن ثم معايرتها باستخدام جهاز المعايرة الكومونية الآلية وفق الطريقة المقترحة. إذ حسبت استرجاعية هذه المحاليل بالنسبة المئوية بين

التركيز المقاس (الفعلي) والتركيز المحضر، العلاقة (3) :

$$\text{Recovery \%} = \text{CA/Cth} \times 100 \quad (3)$$

حيث أن :

Recovery % : الإسترجاعية.

CA : تركيز المادة المقاسة وفق الطريقة المقترحة (التركيز الفعلي).

Cth : تركيز المادة المحضرة (التركيز النظري).

2- الانحراف المعياري:

حسب الانحراف المعياري (SD) من العلاقة التالية:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2}{n - 1}}$$

3- الانحراف المعياري النسبي المئوي:

حسب الانحراف المعياري (S) النسبي المئوي من العلاقة الآتية:

$$RSD\% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

4- حد الثقة:

$$\text{Confidence limit} = \bar{X} \pm \frac{t \times SD}{\sqrt{n}} \quad \text{يعطى حد الثقة بالعلاقة:}$$

حيث أن t عامل إحصائي يعتمد على عدد درجات الحرية (n-1) ودرجة الثقة المطلوبة.

كما استخدمت طريقة مطيافية الامتصاص الذري باستخدام تقنية مولد الهيدرات، والتي غالباً تستخدم لتعيين الزرنيخ في العديد من التطبيقات، من أجل إجراء المقارنة واعتماد طريقة المعايرة الكومونية كطريقة دقيقة وصحيحة ومعتمدة من أجل تحديد الزرنيخ، حيث يجري تفاعل بين بورات الصوديوم (NaBH_4) وحمض الزرنيخي H_3AsO_3 لإعطاء المركب الفعال H_3As المستخدم في تعيين الزرنيخ في هذا الجهاز .

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 الإنحراف 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 .

يبين الجدول (3) الدراسة الإحصائية للمكررات المحللة (n=3) وذلك بالنسبة لطريقة المعايرة الكومونية ومقارنتها بطريقة مطيافية الامتصاص الذري:

الجدول(3). النتائج الإحصائية لمحاليل الزرنيخ المدروسة ذات التراكيز المختلفة (M – 1×10⁻⁶ – 1×10⁻¹M)

المعيار t	المعيار F	الانحراف المعياري SD	التركيز الفعلي بطريقة الامتصاص الذري (M)	حد الثقة $\bar{X} \pm \frac{t \cdot SD}{\sqrt{n}}$	الإسترات جاعة R %	الانحراف المعياري المنوي RSD%	الانحراف المعياري SD	التركيز الفعلي بالطريقة الكومونية (M)	التركيز النظري (M)
0.00	1.23	1.12×10 ⁻³	0.99×10 ⁻¹	0.99×10 ⁻¹ ± 2.4×10 ⁻³	99.5	1.0	1.0×10 ⁻³	0.99×10 ⁻¹	1×10 ⁻¹
1.23	1.71	1.72×10 ⁻⁴	0.96×10 ⁻²	0.97×10 ⁻² ± 3.4×10 ⁻⁴	98.5	1.4	1.4×10 ⁻⁴	0.97×10 ⁻²	1×10 ⁻²
1.44	2.25	1.81×10 ⁻⁵	0.96×10 ⁻³	0.98×10 ⁻³ ± 2.9×10 ⁻⁵	99	1.2	1.2×10 ⁻⁵	0.98×10 ⁻³	1×10 ⁻³
0.00	1.10	2.02×10 ⁻⁶	0.96×10 ⁻⁴	0.96×10 ⁻⁴ ± 5.2×10 ⁻⁶	98	2.1	2.1×10 ⁻⁶	0.96×10 ⁻⁴	1×10 ⁻⁴
2.16	3.26	2.90×10 ⁻⁷	0.95×10 ⁻⁵	0.97×10 ⁻⁵ ± 3.9×10 ⁻⁷	98.5	1.6	1.6×10 ⁻⁷	0.97×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵
0.69	1.96	3.03×10 ⁻⁸	0.94×10 ⁻⁶	0.94×10 ⁻⁶ ± 9.6×10 ⁻⁸	97	52.	2.5×10 ⁻⁸	0.94×10 ⁻⁶	1×10 ⁻⁶

لحظ من خلال المقارنة بين نتائج كلتا الطريقتين التقارب الكبير بين الطريقتين وبين التراكيز المحضرة والتراكيز المحسوبة وفقاً للطريقة المقترحة وهذا ما يؤكد فعالية الطريقة الكومونية المستخدمة، وهذا ما تجلّى بالفعل من خلال قيم الإسترجاعية الجيدة التي تدل على صحة وموثوقية الطريقة، كما لاحظنا الدقة الجيدة للطريقة من خلال انخفاض قيم RSD% وSD.

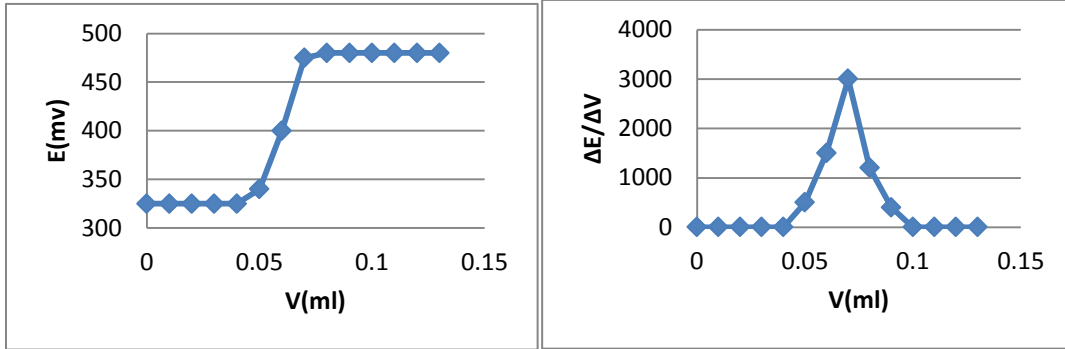
إن قيمة F الجدولة من أجل درجة حرية 2 عند مستوى ثقة 95% تساوي 19.0 ، وقيمة t الجدولة عند نفس الشروط تساوي 4.303 ، وبما أن القيم المقاسة أقل من ذلك نستنتج أنه ليس هناك فرق معنوي في دقة الطريقتين، أو أن الانحرافات المعيارية ناتجة عن خطأ عشوائي فقط ولا علاقة لها بالعينة.

4- تطبيق الطريقة على العينات البيئية:

بعد اختيار الشروط المثلى تم تطبيق هذه الطريقة بعد نجاحها بالعينات النموذجية على عدد من العينات البيئية الواقعية التي يتوقع وجود الزرنيخ فيها(عينة دواء وهي المادة الأكثر شيوعاً لتمويت عصب السن Arsenic Trioxide)والتي يضعها طبيب الأسنان مؤقتاً داخل الضرس لإماتة العصب قبل سحبه، ولكنها تعتبر حالياً طريقة قديمة ومحظورة في العديد من الدول نظراً لسميتها العالية ومضاعفاتها الخطيرة، وهي تحتوي على تركيز عالي من الزرنيخ (كل 1g دواء تحوي 0.0001g زرنيخ)، مياه صرف صحي جمعت من ثلاث مناطق في ريف اللاذقية، 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).

وتظهر الأشكال التالية المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكومونية للزرنيخ باليود Iodimetric في العينات البيئية المختلفة:(الشكل15-6)

1. عينة الدواء:



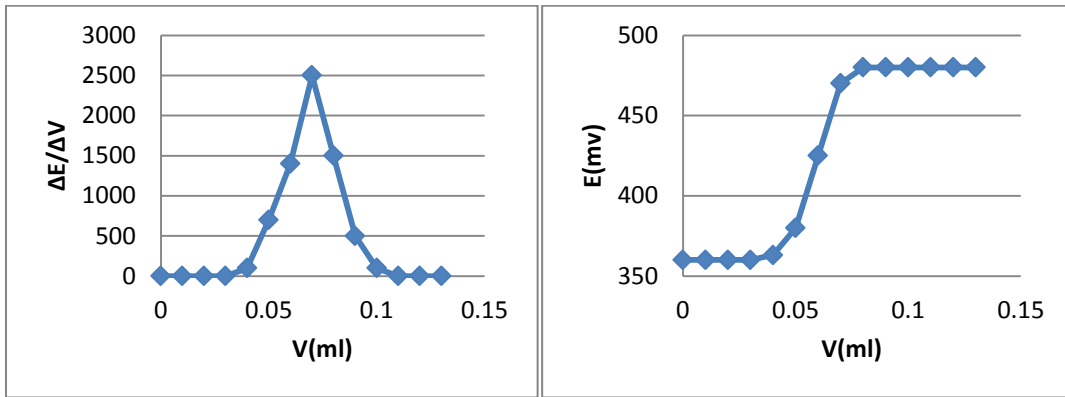
المنحني التكاملي

المنحني التفاضلي

الشكل (6). المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعينة الدواء

2. عينة مياه الصرف الصحي:

• مياه الصرف الصحي (منطقة الحارة) :



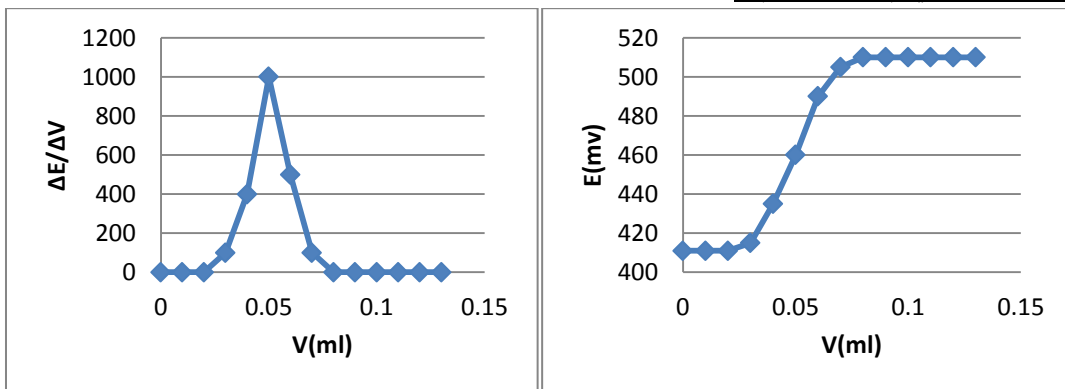
المنحني التكاملي

المنحني التفاضلي

الشكل (7). المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير

حجم الكاشف المضاف لعينة مياه الصرف الصحي (منطقة الحارة)

• مياه الصرف الصحي (منطقة حبييت) :



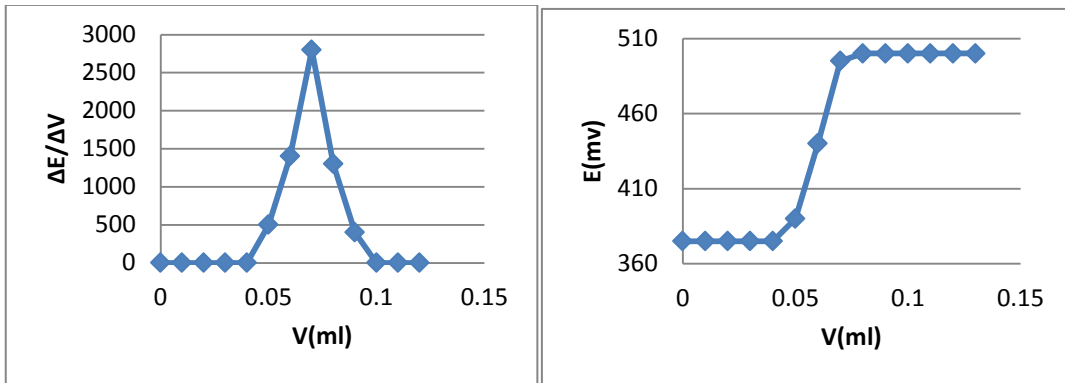
المنحني التكاملي

المنحني التفاضلي

الشكل (8). المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير

حجم الكاشف المضاف لعينة مياه الصرف الصحي (منطقة حبييت)

• مياه الصرف الصحي (منطقة مرج معيريان) :



المنحني التكاملي

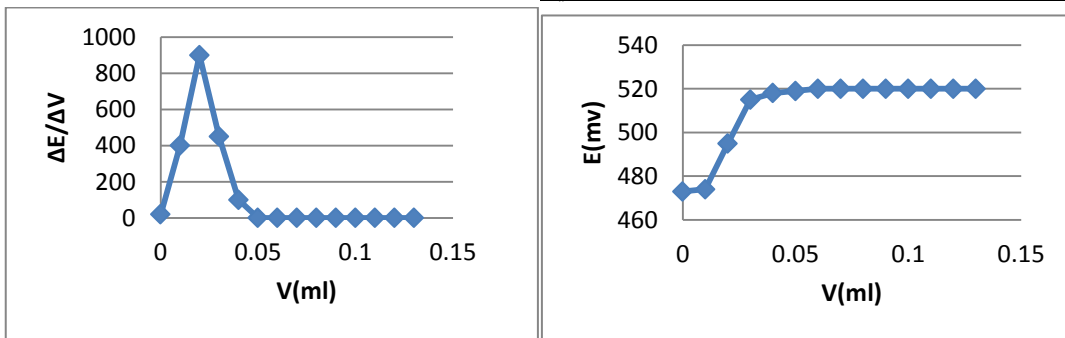
المنحني التفاضلي

الشكل (9). المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون

بتغير حجم الكاشف المضاف لعينة مياه الصرف الصحي (منطقة المرج)

3. عينات التربة:

• التربة منطقة الحارة غير مروية بمياه الصرف الصحي:



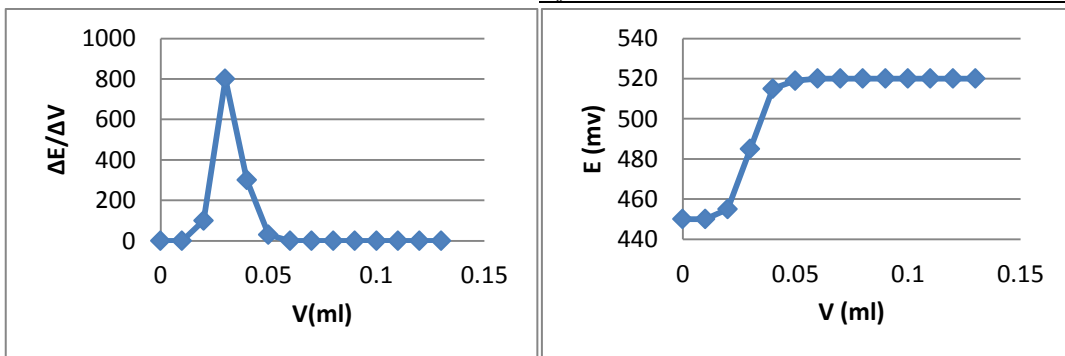
المنحني التكاملي

المنحني التفاضلي

الشكل (10). المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير

حجم الكاشف المضاف لعينة التربة منطقة الحارة غير مروية

• التربة منطقة حبيبت غير مروية بمياه الصرف الصحي:



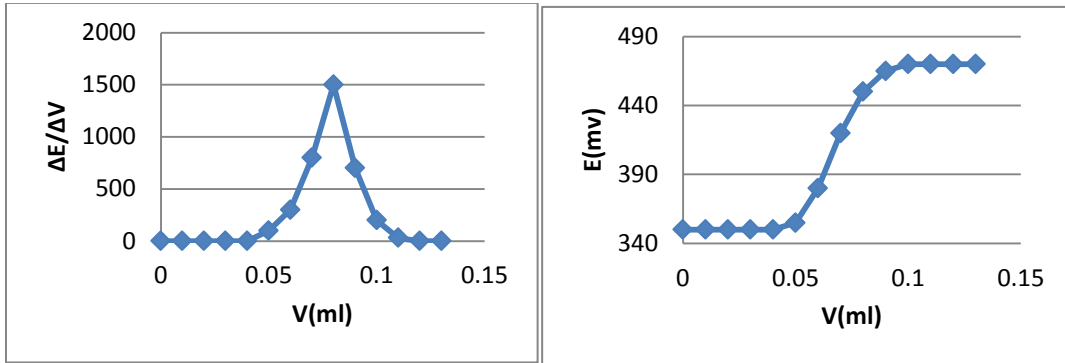
المنحني التكاملي

المنحني التفاضلي

الشكل (11). المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون

بتغير حجم الكاشف المضاف لعينة التربة منطقة حبيبت غير مروية

• التربة منطقة الحارة مروية بمياه الصرف الصحي:

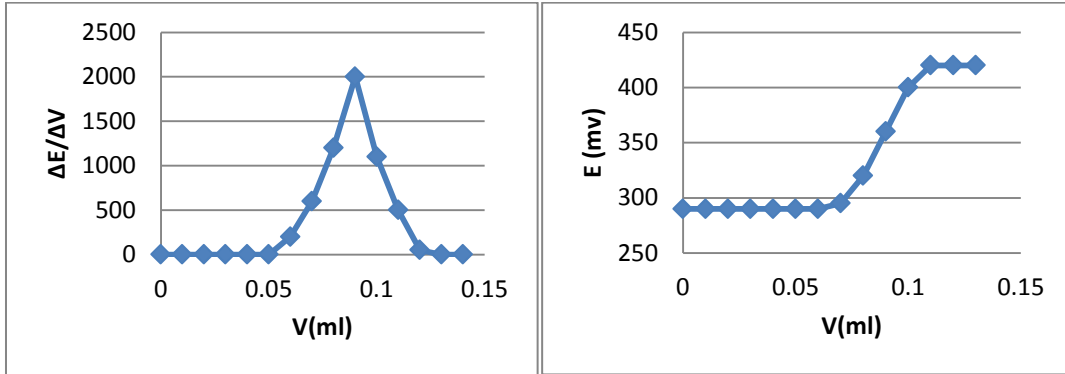


المنحني التكاملي

المنحني التفاضلي

الشكل (12). المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعينة التربة منطقة الحارة مروية

• التربة منطقة حبيبت مروية بمياه الصرف الصحي:



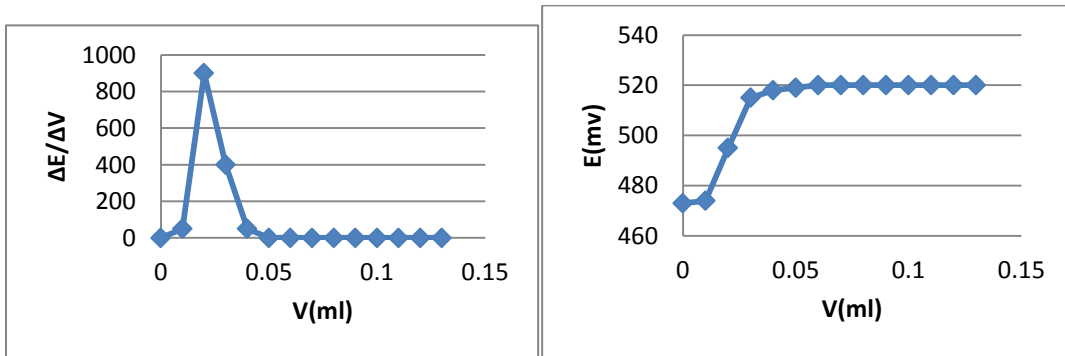
المنحني التكاملي

المنحني التفاضلي

الشكل (13). المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعينة التربة منطقة حبيبت مروية

4. عينة الملفوف:

• الملفوف الأبيض:

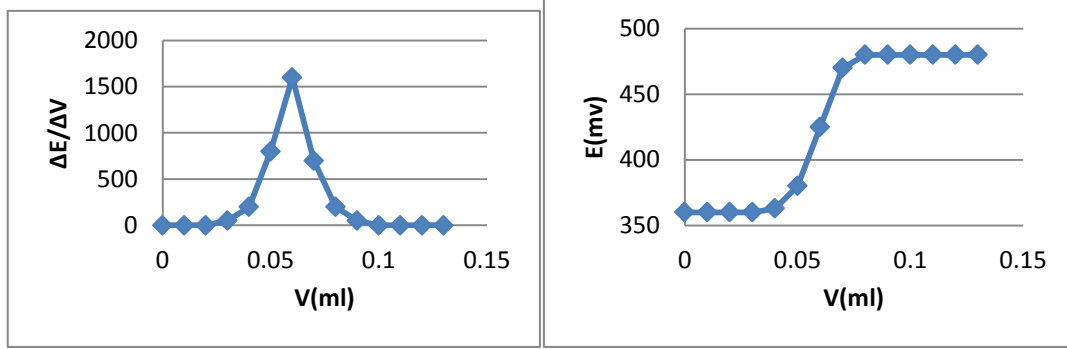


المنحني التكاملي

المنحني التفاضلي

الشكل (14). المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعينة الملفوف الأبيض

• الملفوف الأحمر:



المنحني التكاملي

المنحني التفاضلي

الشكل (15). المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعينة الملفوف الأحمر تم إجراء معالجة إحصائية لنتائج تحليل العينات التي ذكرت عند $n=3$ ، $P=95\%$ بحساب كل من الانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي المئوي ومجال الثقة لكل تحليل ، يبين الجدول (4) نتائج تركيز الزرنيخ في العينات المدروسة وحساب الأخطاء للمكررات المحللة ($n=3$):

الجدول(4). النتائج الإحصائية للعينات المدروسة

حد الثقة $X \pm \Delta X$	الانحراف المعياري المئوي %RSD	الانحراف المعياري SD	التركيز	العينة
$1 \pm 1.4 \times 10^{-1}$	0.8	0.8×10^{-1}	1.0 g/kg	الدواء
$1.1 \times 10^{-4} \pm 2.2 \times 10^{-5}$	1.1	1.1×10^{-5}	1.1×10^{-4} g/l	ماء صرف صحي حارة
$1.8 \times 10^{-4} \pm 2.7 \times 10^{-5}$	1.6	1.6×10^{-5}	1.8×10^{-4} g/l	ماء صرف صحي حيت
$2.2 \times 10^{-5} \pm 1.9 \times 10^{-6}$	1.2	1.4×10^{-6}	2.2×10^{-5} g/l	ماء صرف صحي مرج معريان
$2.3 \times 10^{-5} \pm 3.2 \times 10^{-6}$	2.1	2.1×10^{-6}	2.3×10^{-5} g/kg	ترية غير مروية (الحارة)
$3.4 \times 10^{-5} \pm 3.9 \times 10^{-6}$	1.4	1.4×10^{-6}	3.4×10^{-5} g/kg	ترية غير مروية (حيت)
$1.7 \times 10^{-3} \pm 4.6 \times 10^{-5}$	2.5	2.5×10^{-5}	1.7×10^{-3} g/kg	ترية مروية (حيت)
$1.8 \times 10^{-4} \pm 3.4 \times 10^{-5}$	1.3	1.2×10^{-5}	1.8×10^{-4} g/kg	ترية مروية (الحارة)
$7.4 \times 10^{-7} \pm 5.3 \times 10^{-8}$	3.1	3.1×10^{-8}	7.4×10^{-7} g/kg	ملفوف أحمر
$1.2 \times 10^{-7} \pm 3.8 \times 10^{-8}$	2.1	2.1×10^{-8}	1.2×10^{-7} g/kg	ملفوف أبيض

النتائج والمناقشة:

المناقشة:

لحظ عند إجراء المقارنة بين طريقة المعايرة الكمونية مع طريقة مطافية الامتصاص الذي من أجل تحديد عنصر الزرنيخ في الأوساط المائية التقارب الكبير بين نتائج الطريقتين، بالإضافة إلى قيم الإسترجاعية الجيدة، كما تميزت بالدقة الجيدة من خلال انخفاض قيمة %RSD. كما أن قيم الاختبارين (F,t) تقع ضمن القيم المسموح بها و يدل ذلك على أنه ليس هناك فرق معنوي في دقة الطريقتين، ويمكن اعتماد طريقة المعايرة الكمونية كطريقة ذات مصداقية ووثوقية ودقة عالية لتحديد تركيز عنصر الزرنيخ. كما لحظ في الجدولين (3-4) مدى التقارب 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 وموثوقية الطريقة، كما لحظ بأن هناك دقة جيدة للطريقة من خلال انخفاض قيم %RSD و SD.

كما لاحظ من خلال الجدول (4) أن تركيز الزرنيخ الموجود في عينة الدواء يساوي (1 mg/g) وهي قيمة صحيحة بحسب تركيب الدواء المستخدم في الدراسة حيث أن تركيز الزرنيخ الداخل في تركيبه (1 mg/g) وبالتالي نستنتج أن الطريقة المتبعة في التحليل هي طريقة فعالة وموثوقة وذات كفاءة عالية من أجل تحديد تركيز الزرنيخ.

كما لاحظنا وجود تراكيز مرتفعة من الزرنيخ في عينات الصرف الصحي في كل من منطقة الحارة و حبييت بالمقارنة مع مرج معيربان، وقد بينت الدراسات أن تركيز الزرنيخ في مياه الأمطار يتراوح بين (0.2-0.5)µg/l. وفي مياه البحر (0.5-2)µg/l، وفي المياه الجوفية (1-2) µg/l، وفي المياه التي تحوي على الصخور البركانية وبالقرب من مناطق التعدين فيصل تركيز الزرنيخ حتى 48 mg/l. أما بالنسبة لمياه الصرف الصحي فإن نسبة الزرنيخ فيها تتراوح بين (0.1-2)mg/l، فنلاحظ من خلال النتائج نلاحظ أن قيمة الزرنيخ المكتشفة ضمن الحد الطبيعي. [19-20]

وبالنسبة لعينات التربة لاحظنا في التربة غير المروية بمياه الصرف الصحي أن تركيز الزرنيخ منخفضاً بالمقارنة مع التربة المروية بمياه الصرف الصحي، حيث أن تواجد الزرنيخ في التربة والرواسب يعتمد على الشروط الجيولوجية، وعلى النشاطات التي يقوم بها الإنسان كاستعمال المبيدات الحشرية ونشاطات التعدين والعمليات الصناعية. وقد بينت الدراسات أن تركيز الزرنيخ في التربة الغير ملوثة عادة يكون أقل من 15 mg As/kg، وفي التربة الملوثة يكون أكثر من 100 mg As/kg [21].

ويمكن أن يصل التركيز إلى 27000 mg As/kg في التربة الملوثة بالنفايات الصناعية والإلكترونية. ولكن من خلال النتائج نلاحظ أن قيمة الزرنيخ المكتشفة في العينات المروية بمياه الصرف الصحي منخفضة نسبياً.

أما بالنسبة لعينات الملفوف نلاحظ وجود كمية ضئيلة جداً من الزرنيخ، حيث أن النباتات عادة ما تحتوي على مخلفات من الزرنيخ العضوي ويتم إنشاء هذه المخلفات من الأشكال غير العضوية للزرنيخ، إذ أن الزرنيخ يتراكم على النباتات الحية عن طريق الامتصاص من خلال الجذور من التربة أو عن طريق ترسب جزيئات الزرنيخ المحمولة جواً على الأوراق. كما أن مستويات الزرنيخ تكون أعلى في الكائنات الحية التي تعيش بالقرب من مصادر التلوث بسبب نشاطات الإنسان. [22-23]

الاستنتاجات والتوصيات:

- استخدمت في هذا البحث طريقة تحليلية الكروكيميائية جديدة من أجل تحديد أثار عنصر الزرنيخ في الأوساط المائية وهي طريقة المعايرة الكمونية، وتوصلنا إلى الاستنتاجات التالية:
- استخدام طريقة تحليلية جديدة وسهلة واقتصادية لتحديد عنصر الزرنيخ.
 - 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%.
 - إمكانية استخدام طريقة المعايرة الكمونية من أجل تحديد أثار عنصر الزرنيخ في عدد من العينات البيئية وذلك عند قيمة (pH = 8) وباستخدام Na_2SO_4 ككهرليت بتركيز 0.1 M باستخدام جهاز المعايرة الكمونية.
 - كفاءة طريقة المعايرة الكمونية من أجل تحديد أثار عنصر الزرنيخ في عدد من العينات البيئية.
 - تم رفع حساسية الطريقة والوصول بحد الكشف إلى مرتبة ppm.

يتوقع إن يكون للبحث نتائج تطبيقية هامة 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 للكشف عن التلوث الناتج عن الزرنيخ و الوصول إلى بيئة نظيفة خالية من الملوثات بكافة أشكالها و أنواعها مما يساهم في عملية النمو الاقتصادي الذي يتطلب في الكثير من جوانبه بيئة ملائمة للإنتاج الحيواني و الزراعي.

References:

- [1] J. Bundschuh, N. Niazi, M. Alam, M. Berg, I. Herath, B. Tomaszewska, J.P. Maity, , "Global arsenic dilemma and sustainability," *J. Hazard Mater*, vol. 436, no. 7, pp. 129-197, 2022.
- [2] E. Authority, D. Arcella, C. Cascio, J. Gómez Ruiz, "Chronic dietary exposure to inorganic arsenic," *EFSA J*, vol. 19, no. 22, pp. 63-80, 2021.
- [3] R. Irunde, J. Ijumulana, F. Ligate, J. Maity, A. Ahmad, J. Mtamba, F. Mtalo, P. Bhattacharya, "Arsenic in Africa: Potential sources, spatial variability, and the state of the art for arsenic removal using locally available materials," *Groundw. Sustain*, vol. 18, pp. 730-746, 2022.
- [4] M. Jung, "Inorganic Arsenic Contents in Infant Rice Powders and Infant Rice Snacks Marketed in Korea Determined by a Highly Sensitive Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Following Derivatization with British Anti-Lewisite. Food Sci," *Biotechnol*, vol. 27, pp. 617-622, 2017.
- [5] Y. Li, F. Ye, A. Wang, D. Wang, B. Yang, Q. Zheng, G. Sun, X. Gao, "Chronic Arsenic Poisoning Probably Caused by Arsenic-Based Pesticides: Findings from an Investigation Study of a Household," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 13, pp. 133-145, 2016.
- [6] F. Costa, V. Moreira, Guimar, P. Moser, M. Amaral, "Arsenic in natural waters of Latin-American countries: Occurrence, risk assessment, low-cost methods, and technologies for remediation," *Process Saf. Environ Prot*, vol. 184, pp. 116-128, 2024.
- [7] E. Igwe, S. Onoja, P. Nwodo, V. Baharane, S. Diakite, F. Saquee, B. Ugwu, O. Amechi, O. Niambe, O. Shaibu, "Identification of Sources of Some Priority Heavy Metallic Pollutants Caus-ing Environmental Degradation and It's Health Implications," *Control Pollut*, vol. 39, pp. 10- 23, 2023.
- [8] C. Rajiv, R. Anna, M. Linda, S. Sara, K. Setor, M. Taulant, G. John, , W. Peter, W. Samantha, K. Hassan, "Environmental toxic metal contaminants and risk of cardiovascular disease: Systematic review and meta-analysis," *BMJ*, vol. 362, pp. 33-50, 2018.
- [9] A. Kumar, M. Ali, R. Kumar, M. Kumar, P. Sagar, R. K. Pandey, V. Akhouri, V. Kumar, G. Anand, P. Niraj, "Arsenic exposure in Indo Gangetic plains of Bihar causing increased cancer risk," *Sci Rep*, vol. 11, pp. 2376-2390, 2021.
- [10] E. Shaji, M. Santosh, K. Sarath, P. Prakash, V. Deepchand, B. Divya, "Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula," *Geosci. Front*, vol. 12, pp. 101-130, 2021.
- [11] B. Rathi, P. Kumar, "A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic Arsenic from water system," *J. Hazard. Mater*, vol. 418, pp. 126-139, 2021.
- [12] C. Li, J. Wang, B. Yan, A. Miao, H. Zhong, W. Zhang, "Progresses and emerging trends of arsenic research in the past 120 years," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, vol. 51, pp. 1306-1353, 2021.

- [13] P.Sevak, B.Pushkar, "Arsenic pollution cycle, toxicity and sustainable remediation technologies: A comprehensive review and bibliometric analysis," *J. Environ. Manag*, vol. 349 ,pp. 119-134, 2024.
- [14] A. Bhat, T. Hara, F.Tian, B. Singh, "Review of analytical techniques for arsenic detection and determination in drinking water,"* Environ. Sci*, vol. 2,pp. 171–195, 2023.
- [15] Y.Lin, Y.Sun, X. Wang, S.Chen, "A Universal Method for the Speciation Analysis of Arsenic in Various Seafood Based on Microwave-Assisted Extraction and Ion Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry," *Microchem. J*, vol. 159,no. 105592,pp.234-251, 2020.
- [16] A.Kisomi, T.Alizadeh, A.Shakeri, A.Nouri, M. Farsadrooh, S.Najafi, "Application of μ -TLC for Speciation of Inorganic Arsenic by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry," *Microchem. J*, vol. 159, ,no. 05443,pp.114-129, 2020.
- [17] Y.He, J.Liu, Y. Duan, X.Yuan, R.Dhar, Y.Zheng, "A critical review of on-site inorganic arsenic screening methods," * J. Environ. Sci*, vol. 125,pp.453–469, 2022.
- [18] M.Reid, K.Hoy, J.Schofield, J.Uppal, Y.Lin, X.Lu, H.Peng, "Arsenic Speciation Analysis: A Review with an Emphasis on Chromatographic Separations," *TrAC Trends Anal Chem*, vol. 123 ,pp.115-133, 2020
- [19] G.Meduni, Z. Fiket, M.Ivani, "Arsenic contamination status in Europe, Australia, and other parts of the world. In Arsenic in Drinking Water and Food," *Springer*, vol. 13,no. 8587, pp. 183–233, 2020.
- [20] A.Signes-Pastor, K.Cottingham, M. Carey, V.Sayarath, T.Palys, A.Meharg, C.Folt M. Karagas, "Infants' Dietary Arsenic Exposure during Transition to Solid Food," * Sci Rep *, vol. 8, ,no. 114,pp.44-67, 2018.
- [21] C.Pompa, T.Amore, O.Miedico, C.Preite, A.Chiaravalle, "Evaluation and Dietary Exposure Assessment of Selected Toxic Trace Elements in Durum Wheat (*Triticum Durum*) Imported into the Italian Market," *Six Years of Official Controls Foods *, vol. 10,no. 775,pp.113-124, 2021.
- [22] M.Upadhyay, A. Shukla, P. Yadav, S.Srivastava, "A Review of Arsenic in Crops, Vegetables, Animals and Food Products ,"*Food Chem*, vol. 276,pp. 608–618, 2019.
- [23] E.Bianucci, J. Peralta, A.Furlan, L.Hernández,S. Castro, " Arsenic in Wheat, Maize, and Other Crops. In Arsenic in Drinking Water and Food," *Springer*, vol.89, pp. 279–306, 2020.

