مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (39) العدد (3) 2017
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (39) No. (3) 2017

اختيار الشروط البديلة لاستمرارية عمل مسرى النترات الانتقائي

د. هاجر ناصر*
د. فاتن علاء الدين**
هبه علي ناصر***

(تاريخ الإيداع 23 / 1 / 2017. قُبِل للنشر في 7 / 6 /2017)

□ ملخّص □

تناولت الدراسة إيجاد شروط بديلة تحليلية وتقنية لاستمرار عمل مسرى النترات الانتقائي، نظراً لغياب الشروط التشغيلية والمحاليل المرفقة بها مجهولة الهوية. جرى العمل على اختبار أكثر من الكتروليت مثل كبريتات الأمونيوم، خلات الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم. وتبين من خلال الشروط التقنية والتحليلية أن إضافة 0.5ml من الكتروليت كبريتات الأمونيوم بتركيز 3mol/l أعطت أفضل استجابة وميل نرنستي للمسرى كما أعطت زمن تجاوب 20sec و بقيت القيم ثابتة لمدة 15sec. كما بينت دراسة مجال الـ pH أن المسرى يعمل ضمن مجال pH(2–8) وأن أفضل استجابة كانت عند pH=5.5 بوجود المحلول المنظم حمض الخل–خلات الصوديوم. دُرس تأثير درجة الحرارة على كمون المسرى ووجد أن الاستجابة نرنستية عند مجال درجة حرارة C^0(37–18). أماعند دراسة إعاقة بعض الأيونات (NO_2^-,Cl^-،CO_3^{2-}،HCO_3^-،OH^-) على عمل المسرى فقد بينت القيم المنخفضة لمعامل الانتقائية الذي لم يتعد 3×10^{-2} عدم تأثر المسرى بوجود هذه الأيونات.

جُربت الشروط المختارة على محاليل عيارية، فلحظ أن المسرى يعمل ضمن مجال تراكيز mol/l(10^{-1}–10^{-4}) أما عند التراكيز من مرتبة 10^{-5}mol/l فما دون كان لابد من نقع المسرى بمحلول ذي تركيز منخفض لمدة ساعة على الأقل وتمديد الحجوم المأخوذة عشر مرات .طبقت هذه الشروط التقنية والتحليلية على محاليل عيارية وواقعية (عينات مائية)، فأعطت نتائج قياس دقيقة وصحيحة وذات مصداقية.

الكلمات المفتاحية: مساري انتقائية، نترات، الكتروليتات، محلول منظم، أيونات معيقة.

* أستاذ – قسم الكيمياء_ كلية العلوم_ رئيس قسم الكيمياء البيئية_ معهد البحوث البيئية_ جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.
** مدرس – قسم الكيمياء_ كلية العلوم_ جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.
*** طالبة ماجستير تحليلية_ قسم الكيمياء_ كلية العلوم_ جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (39) العدد (3) 2017
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (39) No. (3) 2017

Choising the alternative conditions for the continuity of the work of the nitrate-selective electrode

Dr. Hajar Nasser[*]
Dr. Faten Aladdin[**]
Heba Ali Nasser[***]

(Received 23 / 1 / 2017. Accepted 7 / 6 /2017)

□ ABSTRACT □

Due to the absence of operational requirements and its unidentified solutions ,this study presented definition alternative analytical and technical conditions for the continuation of nitrate-selective electrode working. Many electrolytes were tested (ammonium sulfate, ammonium acetate and ammonium chloride). The technical and analytical conditions shows that the best response which give the Nernst slope of the electrode had been obtained by adding 0.5ml of ammonium sulfate (3mol / l), and the response time was 20sec, by the time that values stabilized for 15sec. The study of pH effect on the electrode response also showed that electrode works within the range (2-8) of pH and that the best response was at pH = 5.5 by using acetic acid-sodium acetate buffer. The effect of temperature on the potential electrode was studied ,it showed that the Nernest electrode response realized within the range (18-37) $C^0$of temperature.While Studying the effect of some interfering ions such as (OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-},Cl^-,NO_2^-) on the work of the electrode showed low values of the coefficient of selectivity, which did not exceed 3×10^{-2} that the electrode was not affected by the presence of these ions. The chosen conditions were experimented on standard solutions, which showed that the electrode is working within the range (10^{-4}-10^{-1}) mol / l of concentrations. When the concentrations was about 10^{-5}mol/l or less than that, it was necessary to soak the electrode in solution which has low concentration for at least one hour, and diluted the taken volumes ten times . These technical and analytical conditions was applied on standard solutions and environmental samples(water), which showed the accuracy ,correctly and authenticity of the measurements.

Keywords: ion selective electrode, nitrate, electrolytes, buffer solution, interfering ions.

[*]**Professor , chemical Department - Faculty of science - Head of environmental chemistry department- Environmental Research Institute- Tishreen University.**
**** Assistant Professor , Department of chemistry - Faculty of science - Tishreen University.**
***** Postgraduate student in analatical chemistry(electrochemical analysis)- chemical Department - Faculty of science - Tishreen University.**

مقدمة:

أدى التقدم التقني المتسارع في العالم إلى تأثيرات سلبية كثيرة انعكست على البيئة وكائناتها الحية، فاختل بذلك التوازن القائم بين مكوناتها وضعفت الروابط بين عناصره. لذلك كان لابد من القيام بمراقبة الملوثات وتقدير تراكيزها وتقييمها حسب المواصفات العربية والعالمية، واتخاذ التدابير الكفيلة للحد من التلوث بغية المحافظة على التوازن البيئي واستمراره كونه يعد أساساً في الصحة والسلامة الوطنية والدولية[1].

تتصف أيونات النترات بأنها من أكثر الملوثات التي تضر بالبيئة، وقد ازداد الاهتمام بتحديد تركيزها في المياه و الأغذية المختلفة في السنوات الأخيرة بسبب خطرها على صحة الإنسان، حيث تتراكم النترات في أنسجة النباتات المختلفة ومنها تنتقل إلى جسم الإنسان عند تناوله الخضار وكذلك عن طريق المياه مما يسبب له أمراض خطرة واضطرابات مختلفة[2].

تأتي النترات طبيعياً من الغلاف الجوي، حيث يحتوي الهواء على 78% من مكوناته الغازية غاز النتروجين والذي يتحول إلى النترات في التربة بوساطة بكتريا التربة وتصل إلى المياه من خلال التفريغ الكهربائي (الرعد والبرق) وكناتج حرق الأشجار والنباتات وعواصف الأمطار [3]، وبشكل غير طبيعي من مياه المجاري، والمياه الناتجة عن المصانع، وبعض المبيدات، و المواد الحافظة للأغذية، واستخدام الأسمدة النتروجينية التي تؤدي إلى تلوث التربة الزراعية. حيث يلجأ المزارعون إلى الإفراط في تسميد التربة بالأسمدة النتروجينية مما يسبب حالة عدم توازن بين العناصر الغذائية داخل النبات مما يؤدي إلى تراكم كميات كبيرة من النترات في الأوراق والجذور والثمار. وعند استخدام الأسمدة الزراعية بطريقة غير محسوبة فإن جزء كبير منها يبقى في التربة وهو الجزء الذي يزيد عن حاجة النبات والذي ينتقل بوساطة المياه إلى النباتات ويتراكم فيها[4].

تطرح نسبة 95%–70 من النترات الموجودة في الجسم عن طريق البول والعرق والبراز، إلا أن الكميات التي تبقى داخل الدم تسبب تأثيراً سميا عند تحولها إلى النتريت الذي يرتبط بكريات الدم الحمراء معطياً ميتهيموغلوبين (Met Hb+) فيتحول الهيموغلوبين إلى ميتهيموغلوبين ذي اللون البني الغامق وهذا المركب غير قادر على حمل أوكسجين الدم وذلك يسبب عند الأطفال مايسمى الطفل الأزرق الذي يفضي في النهاية إلى المو ت ، وهو يسبب الإصابة بالسرطان عند البالغين [5,6,7].

قام العلماء بدراسة وتحليل الملوثات المختلفة ومن بينها النترات عن طريق تطوير طرائق مختلفة كانت موجودة سابقاً أو بإيجاد طرائق جديدة توفر الوقت والجهد.

تعد الطرائق الطيفية من أوائل الطرائق المستخدمة [8,9]، ثم تأتي بعدها الطرائق الكروماتوغرافية [10,11]، لنصل أخيراً إلى الأحدث وهي الطرائق الالكتروكيميائية.

ولعل أهمها المساري الانتقائية (Ion selective electrode) والتي هي عبارة عن حساسات الكتروكيميائية تعتمد على أغشية نصف نفوذة، تقيس تركيز أيون معين في المحاليل المائية اعتماداً على معادلة نرنست $E = E^0 \pm \frac{0.059}{n} LogC$. وتتمتع بسهولة الاستخدام والتكلفة القليلة والحساسية الجيدة كما أن مجال استخدامها واسع، فهي تستخدم في المجالات البيئية والزراعية والصناعية والتحاليل الطبية وغيرها [12].

ويعد مسرى النترات الانتقائي من المساري السائلة جمعية النمط ذات الغشاء البوليميري وهو عبارة عن قرص بلاستيكي مسامي يسمح بنفوذ المبادل الأيوني ولا يسمح بنفوذ الماء، كما يسمح للخلية أن تكون على تماس مع محلول

العينة ويفصل محلول الملء الداخلي عن محلول العينة الخارجي. ويتميز هذا النوع من المساري بقابلية تبديل الغشاء[13].

أهمية البحث وهدفه:

تكمن أهمية البحث في كونه مساهمة فعالة في إغناء الدراسات المرجعية العلمية الالكتروكيميائية في الكشف عن النترات بشكل مباشر أو غير مباشر، بالإضافة إلى أنه يشكل مساهمة فعالة في مراقبة التلوث و درء مخاطره بالنسبة للمجتمع، ويساعد في استمرار عمل هذه المساري و تخديمها طلابياً و بحثياً في الاتجاهات البيئية والصناعية والطبية والزراعية.

يهدف البحث إلى حل المشكلة الناجمة عن تعذر العمل بالمساري الانتقائية للأيونات مستقبلياً، بسبب عدم توفر الشروط التشغيلية و المحاليل المرفقة الضرورية لعمل المساري مجهولة الهوية، وذلك باختيار شروط عيارية لاستمرار عمل هذه المساري، والتي تقسم إلى شروط تحليلية تجلت باختيار نوع الالكتروليت المستخدم وتركيزه، مجال عمل الـ pH وقيمة الpH المثلى بالإضافة إلى مجال درجة الحرارة المناسب وتأثير الأيونات المعيقة، وشروط تقنية تمثلت بالتأكد من صحة عمل هذه المساري ودقتها وحد الكشف عند تطبيق الشروط المختارة.

طرائق البحث ومواده:

1 - الطريقة المستخدمة في البحث:

انتهجت الطريقة الكمونية المباشرة باستخدام المساري الانتقائية كمساري عاملة، إذ تتم معايرة الجهاز ثم حفظ المعايرة وجميع المعلومات على ذاكرة معالج الجهاز.

2 - الأجهزة والأدوات المستخدمة لإنجاز البحث:

2.1-جهاز قياسIon selective , pH إنتاج شركة Sartorius

2.2- مسرى انتقائي للنترات (py_105)

3.2- ميزان تحليلي من نوع Sartorius وحساسيته 0.0001

4.2- فرن تجفيف CARBOLITE

5.2- أدوات زجاجية مختلفة من بياشر ودوارق حجمية بحجوم مختلفة بالإضافة إلى ماصات ميكروية من نوع pipet4u سعتها Ml(1000-100) و Ml(200-20).

6.2- مجفف زجاجي

3- المواد المستخدمة لإنجاز البحث:

نترات البوتاسيوم، كلوريد الأمونيوم، خلات الأمونيوم، كبريتات الأمونيوم، كربونات الأمونيوم، بيكربونات الأمونيوم، هيدروكسيد البوتاسيوم، نتريت الصوديوم، خلات الصوديوم، حمض الخل الثلجي، حمض الكبريت، هيدروكسيد الأمونيوم. حيث أن جميع المواد المستخدمة عالية النقاوة.

النتائج والمناقشة:

تناولت الدراسة اختيار الشروط البديلة لاستمرار عمل مسرى النترات الانتقائي وذلك باختيار الشروط التحليلية مثل: اختيار نوع وتركيز الالكتروليت، مجال الـ pH، مجال درجة الحرارة، دراسة الأيونات المعيقة. كما تناولت تحديد الشروط التقنية مثل: زمن التجاوب، زمن الثبات، حد الكشف. وأخيراً تطبيق هذه الشروط على عينات عيارية وواقعية.

1 - الأعمال التحضيرية:

1.1- تركيب المسرى:

يتم أخذ جسم الحساس من القارورة التي حُفظ فيها من الشركة وتركيبه على جسم المسرى بشكل لولبي. وللتأكد من إتمام عملية التركيب يجب هز المسرى نحو الأسفل كما في حال ميزان الحرارة السريري.

2.1- نقع المسرى و تحضيره:

يغسل المسرى بالماء ثنائي التقطير وينقع بمحلول لأيون النترات تركيزه $(10^{-2}mol/l)$ لمدة ساعتين قبل الاستخدام، بعد ملء المسرى بمحلول التعبئة المناسب.

3.1- التأكد من أداء عمل المسرى:

يتم التأكد من أداء عمل المسرى من خلال تحديد قيمة الميل باستخدام جهاز Ion selective.

2 - دراسة الشروط التحليلية:

1.2 - نوع الالكتروليت وتركيزه:

يلعب الالكتروليت دوراً مهماً وحيوياً في عملية التحليل، لذلك فإن اختيار الالكتروليت الأنسب من الخطوات الأولى في الدراسة لما له من أهمية في حجب الشوارد المعيقة وزيادة حساسية المسرى لقياس الأيون المدروس . لذلك ولاختيار الالكتروليت الأنسب تم اختبار تأثير ثلاث الكتروليتات وهي : (كلوريد الأمونيوم، كبريتات الأمونيوم، خلات الأمونيوم) بتراكيز مختلفة تراوحت مابين $(0.5-4)mol/l$ على تغير قراءة كمون المسرى لمحلول عياري للنترات $(1.43\times10^{-3})mol/l$.

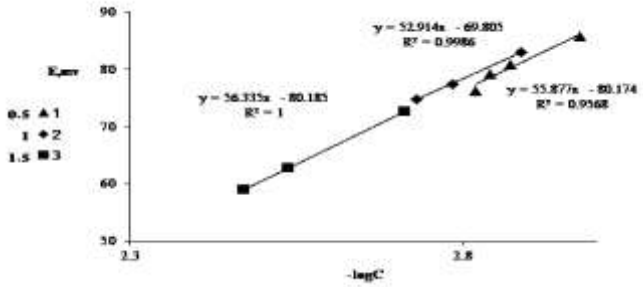
بينت نتائج الدراسة قيمة التركيز الأمثل لكل الكتروليت والحجم اللازم إضافته من كل تركيز.

1.1.2- دراسة تأثير الكتروليت كلوريد الأمونيوم على كمون المسرى:

تم تحضير محلول كلوريد الأمونيوم بتركيز 3mol/l وذلك بأخذ وزن قدره 8.025g من ملح كلوريد الأمونيوم نقاوته 99.9% في دورق معايرة سعة 50ml والتمديد بالماء ثنائي التقطير حتى علامة السعة، ثم التحريك بمحرك مغناطيسي حتى تمام الذوبان والتجانس. ثم حُضر منه التراكيز $(0.5,1,1.5)mol/l$. تمت الدراسة بتحضير سلسلة عيارية وذلك بإضافة حجوم مختلفة من كل تركيز من التراكيز على محلول عياري للنترات $(1.43\times10^{-3})mol/l$ والذي حضر بأخذ حجم قدره 0.5ml من المحلول الأم في دورق معايرة سعة 25ml وإتمام الحجم بالماء ثنائي التقطير. ثم قراءة الكمون والتركيز كما في الجدول (1). درست بعدئذٍ العلاقة مابين الكمون و logC– كما في الشكل (1).

جدول (1): تأثير الكتروليت كلوريد الأمونيوم على كمون المسرى

تركيز الالكتروليت mol/l	الحجم المضاف ml	تركيزالمحلول العياري $C(mol/l)\times10^{-3}$	كمون المسرى E(mv)	-logC
0.5	0.5	1.060	85.700	2.974
	1	1.320	80.800	2.870
	1.5	1.420	79.233	2.840
	2	1.520	76.266	2.818
1	0.5	1.300	82.966	2.886
	1	1.646	77.330	2.784
	1.5	1.863	74.766	2.730
1.5	0.5	1.943	72.533	2.711
	1	2.906	62.766	2.537
	1.5	3.380	59.000	2.471



الشكل(1): دراسة تأثير إضافة الكتروليت كلوريد الأمونيوم على العلاقة مابين الكمون و -logC

من خلال الجدول(1) تبين أن التركيز الأمثل المستخدم كان 0.5mol/l بإضافة حجم قدره 1.5ml، حيث أن المسرى أعطى قيمة تركيز 1.42×10^{-3} mol/l هي الأقرب لقيمة التركيز النظرية (1.43×10^{-3})mol/l للمحلول العياري، ومن الشكل(1) الناتج عن رسم العلاقة بين الكمون و -logC، لحظ أن قيمة الميل الناتجة عن الرسم وهي 55.877mv/decade قريبة من قيمة الميل النرنستي النظري والذي هو mv/decade(3±57).

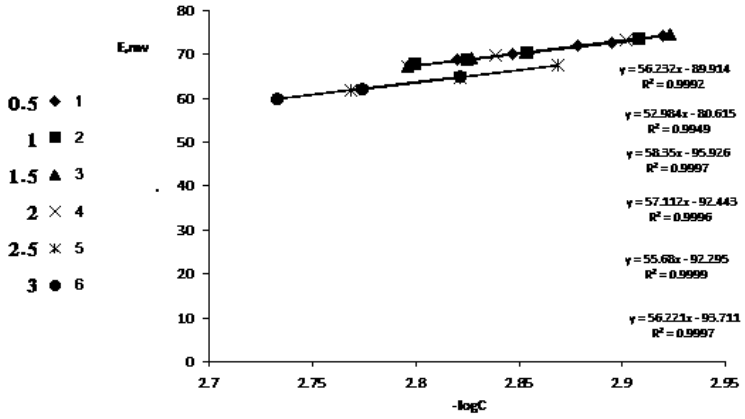
2.1.2- دراسة تأثير الكتروليت خلات الأمونيوم على كمون المسرى:

تم تحضير محلول خلات الأمونيوم بتركيز 4mol/l وذلك بأخذ وزنة قدرها 15.417g من خلات الأمونيوم الصلبة الجافة في دورق معايرة سعة 50ml ونمدد بالماء ثنائي التقطير حتى علامة السعة، ثم التحريك بوساطة محرك مغناطيسي حتى تمام الذوبان والتجانس. واستخدام فعل التمديد لتحضير مجموعة من المحاليل العيارية هي:

mol/l(3.5, 3, 2.5, 2, 1.5, 1, 0.5). تمت الدراسة بتحضير سلسة عيارية وذلك بإضافة حجوم مختلفة من كل تركيز من التراكيز على محلول عياري للنترات تركيزه (1.43×10^{-3})mol/l ثم قراءة الكمون والتركيز كما في الجدول (2).

الجدول(2): تأثير الكتروليت خلات الأمونيوم على كمون المسرى

تركيز الالكتروليت mol/l	الحجم المضاف ml	تركيز المحلول العياري $C(mol/l)\times10^{-3}$	كمون المسرى E(mv)	−logC
0.5	0.5	1.200	74.330	2.920
	1	1.273	72.833	2.895
	1.5	1.320	72.000	2.879
	2	1.396	70.600	2.855
	2.5	1.423	70.100	2.847
	3	1.513	68.733	2.820
1	0.5	1.236	73.567	2.908
	1	1.400	70.467	2.854
	1.5	1.496	68.900	2.825
	2	1.550	67.933	2.800
1.5	0.5	1.193	74.600	2.923
	1	1.400	70.600	2.853
	1.5	1.490	69.066	2.827
	2	1.600	67.166	2.796
2	0.5	1.253	73.267	2.902
	1	1.447	69.767	2.839
	1.5	1.600	67.200	2.796
2.5	0.5	1.400	70.500	2.854
	1	1.460	67.200	2.836
	1.5	1.637	62.800	2.786
3	0.5	1.353	67.433	2.869
	1	1.507	64.867	2.822
	1.5	1.703	61.867	2.769
3.5	0.5	1.507	64.967	2.822
	1	1.683	62.200	2.774
	1.5	1.850	59.967	2.733



الشكل(2): دراسة تأثير إضافة الكترواليت خلات الأمونيوم على العلاقة مابين الكمون و –logC

تبين النتائج الموضحة في الجدول(2) أن التركيز الأمثل من بين التراكيز المستخدمة هو 2mol/l بإضافة 1ml منه إلى المحلول العياري حيث أنه عند هذه الإضافة أعطى المسرى قيمة تركيز 1.447×10^{-3}mol/l هي الأقرب للقيمة النظرية للمحلول العياري. ومن العلاقة بين الكمون واللوغاريتم السالب للتركيز في الشكل (2) تبين أن الميل الناتج (57.112mv/decade) ضمن المجال النرنستي النظري.

3.1.2- دراسة تأثير الكترواليت كبريتات الأمونيوم على كمون المسرى:

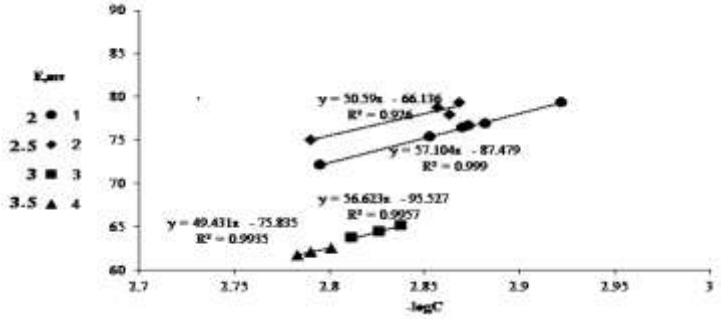
تم تحضير محلول كبريتات الأمونيوم بتركيز 4mol/l وذلك بأخذ وزنة قدرها 26.428g من ملح كبريتات الأمونيوم في دورق معايرة سعة 50ml ثم التمديد بالماء المقطر حتى علامة السعة، ثم التحريك بمحرك مغناطيسي حتى تمام الذوبان والتجانس. ومن ثم حضرت مجموعة من المحاليل العيارية هي:
(0.5,1,1.5,2,2.5,3,3.5)mol/l. تمت الدراسة بتحضير سلسلة عيارية وذلك بإضافة حجوم مختلفة من كل تركيز من التراكيز على محلول عياري للنترات تركيزه 1.43×10^{-3})mol/l) ثم قراءة الكمون والتركيز كما في الجدول (3).

لحظ من الجدول(3) أن أفضل تركيز أعطى أقرب قيمة للتركيز العياري النظري هو 3mol/l عند إضافة 0.5ml منه. كما لحظ أن التراكيز الأخفض من 2mol/l لا تؤثر أبداً على حساسية المسرى ولا تزيد من حساسيته للشاردة المدروسة. ومن خلال دراسة العلاقة مابين الكمون و –logC في الشكل (3)، وجد أن المسرى يعطي ميلاً ضمن المجال النرنستي عند هذا التركيز وهو(56.623mv/decade) .

الجدول(3): تأثير الكترواليت كبريتات الأمونيوم على كمون المسرى

تركيز الالكترواليت mol/L	الحجم المضاف ml	تركيز المحلول العياري $C(mol/l)\times10^{-3}$	كمون المسرى E(mv)	–logC
2	0.5	1.196	79.400	2.922
	1	1.313	76.966	2.882
	1.5	1.340	76.666	2.873
	2	1.346	76.466	2.870

	2.5	1.403	75.400	2.853
	3	1.603	72.133	2.795
2.5	0.5	1.356	79.300	2.868
	1	1.390	78.800	2.857
	1.5	1.460	77.966	2.863
	2	1.600	75.000	2.790
3	0.5	1.450	65.200	2.838
	1	1.493	64.433	2.826
	1.5	1.543	63.700	2.812
3.5	0.5	1.580	62.606	2.801
	1	1.606	62.120	2.790
	1.5	1.650	61.707	2.783

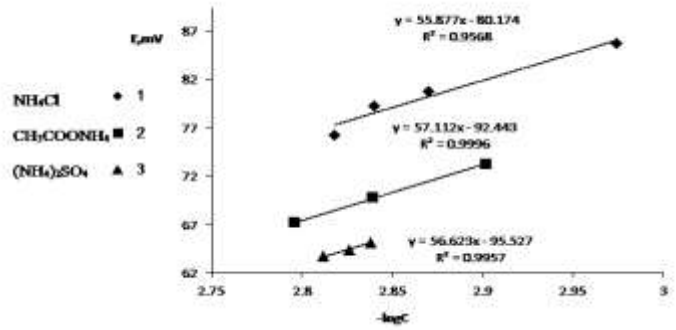


الشكل(3):دراسة تأثير إضافة الكتروليت كبريتات الأمونيوم على العلاقة بين الكمون و logC–

تمت مقارنة تأثير إضافة الالكتروليتات الثلاثة على محلول عياري للنترات لتحديد الالكتروليت الأمثل:

الجدول(4): مقارنة تأثير إضافة الالكتروليتات الثلاثة بعد تحديد التركيز الأمثل لكل الكتروليت:

اسم الالكتروليت وتركيزه	الحجم المضاف من الالكتروليت ml	تركيز المحلول العياري $C(mol/l)\times10^{-3}$	كمون المسرى E(mv)	–logC	الميل (mv/decade)	الاسترجاعية %
كلوريد الأمونيوم (0.5mol/l)	1.5	1.420	79.233	2.840	55.877	99.030
خلات الأمونيوم (2mol/l)	1	1.447	69.767	2.839	57.112	101.180
كبريتات الأمونيوم (3mol/l)	0.5	1.450	65.200	2.838	56.623	101.390



الشكل (4): مقارنة تأثير إضافة الالكتروليتات الثلاثة على كمون المسرى

وجد من الجدول (4) أن الالكتروليت الأفضل المستخدم هو كبريتات الأمونيوم، حيث لُحظ أن أيون الكبريتات لاتُعيق عمل المسرى إلا عند تراكيز عالية على خلاف مع أيوني الكلوريد والخلات. بالإضافة إلى دوره الفعال في تحقيق تكرارية جيدة واستجابة سريعة للمسرى. ومن الشكل (4) لحظ أن الميل الناتج عن العلاقة بين الكمون واللوغاريتم السالب للتركيز عند استخدام هذا الالكتروليت ضمن المجال النرنستي.

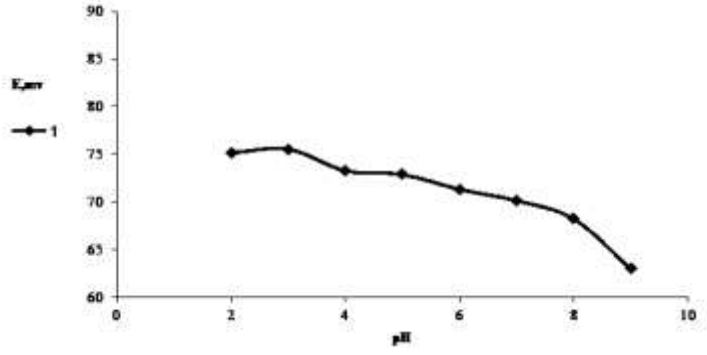
2.2- دراسة تأثير الـ PHعلى استجابة المسرى:

درس تأثير PH المحلول على قيم الكمون ضمن مجال (9-2) PH باستخدام مسرى الهيدروجين لقياس تغير الـ PH ومسرى النترات الانتقائي لقياس كمون المسرى وتركيز المحلول العياري، وذلك بعد إضافة حجوم ضئيلة من حمض الكبريت تركيزه (0.1-1)mol/l أو هيدروكسيد الأمونيوم تركيزه (0.1-1)mol/l. ثم رسم الخط البياني الذي يمثل التغيرات الحاصلة في الكمون المقاس بتغير قيمة pH المحلول.

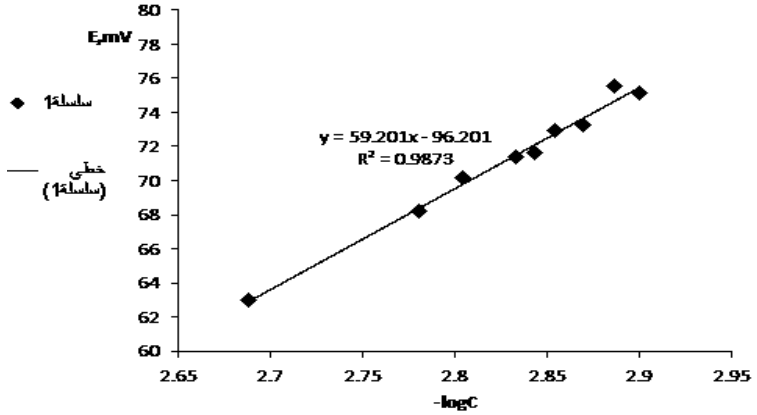
تم تحضير المحلول العياري في هذه الخطوة بأخذ حجم قدره 0.5ml من المحلول الأم و 0.5ml من محلول الالكتروليت كبريتات الأمونيوم 3mol/l في دورق معايرة سعة 25ml وإتمام الحجم بالماء ثنائي التقطير. تم غمس مسرى الـpH بالمحلول ودراسة تغيير قيمة الـpH ضمن المجال(9-2) فكانت النتائج موضحة في الجدول (5)

الجدول(5): تأثير تغير الـpH على كمون المسرى:

PH	تركيز المحلول العياري $C(mol/l)\times10^{-3}$	كمون المسرى E(mv)	-logC	الاسترجاعية %
2	1.253	75.167	2.900	87.622
3	1.300	75.567	2.886	90.900
4	1.350	73.300	2.869	94.400
5	1.400	72.900	2.854	97.900
5.5	1.434	71.600	2.843	100.270
6	1.467	71.350	2.833	102.580
7	1.570	70.160	2.804	109.900
8	1.657	68.233	2.780	115.870
9	2.047	63.000	2.688	143.140



الشكل(5): دراسة تأثير تغير قيمة الـ pH على كمون المسرى



الشكل (6): تأثير تغير الـ pH على الميل النرنستي

لحظ من خلال النتائج المبينة في الجدول (5) أن المسرى يعمل ضمن مجال pH(8–2) حيث أنه عند حساب الاسترجاعية للتركيز الناتج عن تغير الـ pH تراوحت مابين %(115–87)، كما لحظ من الشكل (6) عند دراسة العلاقة مابين الكمون و logC– الناتج ضمن هذا المجال لحظ أن الميل نرنستي . ومن خلال قيم التراكيز الناتجة، وجد أن أفضل قيمة للـ pH كانت عند 5.5 حيث أن قيمة التركيز عند هذه الدرجة هي الأقرب إلى القيمة النظرية. لذلك وللحفاظ على هذه القيمة كان لابد من استخدام محلول منظم. لذلك تم اختبار محلولين منظمين لتحديد الأنسب وهما: البريتون و حمض الخل– خلات الصوديوم، تبين من خلال التجربة عدم صلاحية المحلول المنظم البريتوني للاستخدام، إذ إنه قام برفع تركيز المحلول العياري بشكل كبير عن القيمة النظرية، ويعزى ذلك إلى أنه قام بأكسدة أيونات الأمونيوم الناتجة عن الالكتروليت إلى نترات. أما بالنسبة لحمض الخل–خلات الصوديوم فقد أعطى أفضل نتائج ضمن درجة الـpH نفسها عند إضافة 1ml منه إلى المحلول العياري.

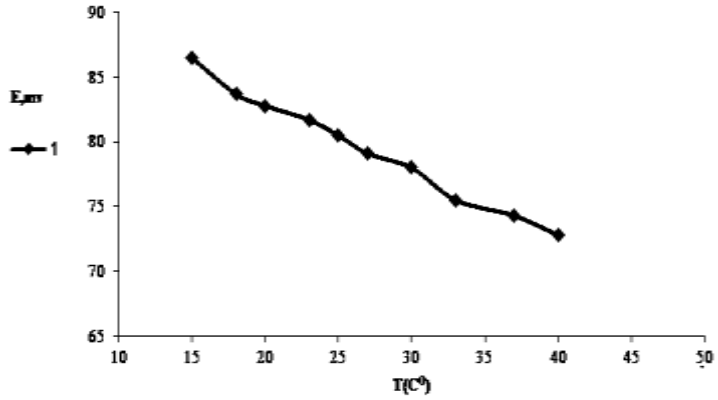
3.2– تأثير درجة الحرارة على كمون المسرى:

درس تأثير تغير درجة الحرارة على كمون المسرى ضمن مجال يتراوح بين C^0(40–15) وذلك بمراقبة التغير على جهاز قياس الـPH الحاوي على مقياس حراري آلي.

لُحظ من خلال قيم الميل الناتجة والمبينة في الجدول(6)، أن المسرى يعمل ضمن مجال حراري (37-18)C^0، حيث أن قيم الميل الناتجة عن هذا المجال الحراري كانت ضمن مجال الميل النرنستي المسموح به. كما أن قيمة التركيز المقاسة الناتجة عن التغير الحراري أعطت استرجاعية ضمن الحد المسموح%(90-111.88).

الجدول(6): تأثير تغير درجة الحرارة على أداء المسرى:

T(C^0)	تركيز المحلول العياري C(mol/l)x10^{-3}	كمون المسرى E(mv)	الميل(mv/decade)	الاسترجاعية %
15	1.250	086.500	-50.000	87.410
18	1.290	83.700	-52.000	90.200
20	1.300	82.800	-54.600	90.900
23	1.330	81.700	-55.200	93.000
25	1.400	80.500	-56.400	97.900
27	1.450	79.100	-57.400	101.390
30	1.470	78.000	-60.300	102.790
33	1.500	75.500	-62.000	104.890
37	1.600	74.300	-62.900	111.880
40	1.800	72.800	-64.000	125.870



الشكل(7): دراسة تأثير تغير درجة الحرارة على أداء المسرى

4.2- انتقائية المسرى و تأثير الأيونات المعيقة:

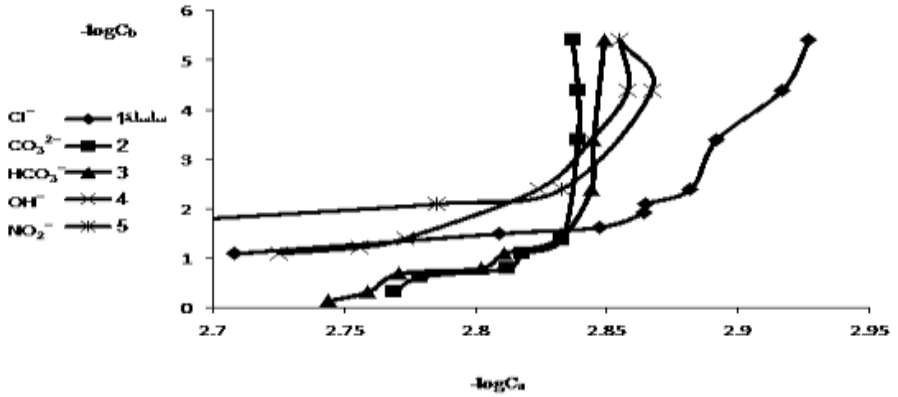
تمت دراسة تأثير العديد من الأيونات مثل (OH^-، HCO_3^-، CO_3^{2-}، Cl^-, NO_2^-)على أداء المسرى وحساب معاملات الانتقائية وفق طريقة الكمون الموافق، حيث حضرت محاليل الأيونات بتراكيز mol/l(1-0.001). إذ وفقاً لهذه الطريقة يتم زيادة تركيز الأيون المدروس من $a_A = 1.43\times10^{-3}$mol/l (والمحضر بإضافة 0.5ml من المحلول الأم و 0.5ml من الكتروليت كبريتات الأمونيوم تركيزه 3mol/l و 1ml من المحلول المنظم (حمض الخل-خلات الصوديوم) إلى a'_A وذلك باستخدام حجم ضئيل من المحلول الأم لنترات البوتاسيوم تركيزه 7.14×10^{-2}mol/l ، ثم قراءة التغير في الكمون ΔE بحيث يكون تقريباً mv(5-4). ثم يتم إضافة محلول لأيون معيق ذو التركيز a_B إلى محلول قياسي جديد، حيث يدرس مجال تراكيزها بين mol/l(10^{-1}-10^{-6})،ويتم تسجيل التغير في الكمون نفسه ΔE بين الأيون المعيق والمدروس. تحسب بعد ذلك معاملات الانتقائية لكل أيون متداخل وفق العلاقة التالية [14]:

$$K=(a'_A - a_A)/ a_B$$

يبين الجدول التالي قيم معاملات الانتقائية الكمونية للأيون المدروس بوجود الأيونات المعيقة، والتركيز الذي يبدأ عنده الأيون المعيق بالتأثير على الأيون المدروس:

جدول(7): معاملات الانتقائية الكمونية لبعض الأيونات المعيقة للنترات:

الأيون المعيق	معامل الانتقائية K	التركيز المعيق mol/l
Cl^-	$9.687X10^{-3}$	0.080<
CO_3^{-2}	$1.040X10^{-3}$	0.200<
HCO_3	$1.160X10^{-3}$	0.200<
OH^-	$6.160X10^{-3}$	0.060<
NO_2^-	$3.250X10^{-2}$	0.010<



الشكل(8): تأثير الأيونات المعيقة على استجابة المسرى

يتضح من خلال القيم الصغيرة لمعاملات الانتقائية الكمونية في الجدول (7)، أن المسرى يبدي انتقائية عالية لأيون النترات بوجود الأيونات المعيقة الأخرى عند استخدام الشروط المقترحة. كما أن الشكل(8) يوضح ثبات واضح في قيم التركيز للأيون المدروس بدليل على عدم تأثرها بالأيونات المعيقة، ثم انحراف ملحوظ في هذه القيمة عند تركيز معين من كل أيون معيق.

3 - الشروط التقنية:

1.3-زمن التجاوب وثبات القياس:

1.1.3- تأثير إضافة الالكتروليتات على زمن التجاوب وثبات القياس:

تؤثر إضافة الالكتروليت على أداء المسرى بشكل واضح، حيث تؤثر على استجابته. لذلك فقد كانت خطوة اختيار الالكتروليت الأنسب خطوة مهمة ليس فقط من الناحية التحليلية وإنما أيضاً من الناحية التقنية. لذا تمت مقارنة جميع الالكتروليتات المدروسة أيضاً من هذه الناحية.

تم في هذه الدراسة تحديد زمن التجاوب وثبات القياس للمسرى عند إضافة كل الكتروليت من الالكتروليتات المجربة. ولحظ من الجدول (8) أن الكتروليت كبريتات الأمونيوم عند التركيز الأمثل هو الأفضل من الناحية التقنية أيضاً، حيث أبدى المسرى أسرع زمن تجاوب وأطول زمن ثبات بين الالكتروليتات المدروسة.

جدول(8): تأثير إضافة الالكتروليتات على أداء مسرى النترات:

زمن الثبات	زمن التجاوب	اسم الالكتروليت
7sec	40sec	كلوريد الأمونيوم
5sec	60sec	خلات الأمونيوم
15sec	20sec	كبريتات الأمونيوم

2.1.3- تأثير الشروط الجديدة على زمن التجاوب وثبات القياس:

طُبقت جميع الشروط التحليلية على محاليل عيارية بتراكيز مختلفة $(10^{-1}-10^{-5})$ وتم تحديد زمن التجاوب و ثبات القياس.

التركيز المدروس (mol/l)	زمن التجاوب (sec)	زمن الثبات (sec)
1×10^{-1}	18	23
1×10^{-2}	20	20
1×10^{-3}	20	20
1×10^{-4}	22	15
1×10^{-5}	30	15

لحظ من خلال الدراسة أن زمن التجاوب بوجود الشروط الجديدة يصل تقريباً إلى 20sec. كما لحظ أنه لا يختلف ضمن مجال تراكيز mol/l$(10^{-1}-10^{-4})$ ويزداد ليصل إلى 30secعند تراكيز أخفض وبالشروط المناسبة.

2.3- التطبيقات العملية على العينات العيارية :

تم تحضير سلسلة عيارية لأيون النترات ضمن مجال تراكيز mol/l$(1\times10^{-1}_1\times10^{-5})$، بتطبيق الشروط المختارة، ثم إجراء كل قياس ثلاث مرات من أجل تحديد حد الكشف وإجراء الدراسة الإحصائية للنتائج.

لحظ أنه عند القياس كانت الشروط المطبقة صالحة ضمن مجال تراكيز mol/l$(1\times10^{-1}-1\times10^{-4})$ أما عند التراكيز من مرتبة 10^{-5}mol/l فما دون، كان لا بد من نقع المسرى بمحلول ذي تركيز منخفض وتمديد الحجوم المأخوذة من الالكتروليت والمحلول المنظم عشر مرات.

1.2.3- الدراسة الإحصائية للنتائج:

أجريت الدراسة الإحصائية للنتائج وذلك بعد تطبيقها على عينات عيارية فلحظ أن الشروط المقترحة مقبولة تحليلياً، حيث يدل الانحراف المعياري المئوي على دقة الطريقة، و الاسترجاعية التي لا تتجاوز الحد المسموح على الصحة.

الجدول (9): إجراء الدراسة الإحصائية لنتائج تحديد تركيز أيون النترات في عينات عيارية نقية باستخدام الشروط المقترحة :

القيمة المأخوذة mol/l	متوسط القيمة المأخوذة لثلاث قياسات mol/l	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري النسبي المئوي RSD%	الخطأ القياسي التحليلي الناتج عن المتوسط ASE	الاسترجاعية %	حد الثقة CL (mol/L) عند مستوى ثقة 95% $CL=\bar{x}\pm\frac{t.S}{\sqrt{n}}$
1×10^{-5}	9.000×10^{-6}	0.050×10^{-5}	5.200	0.029×10^{-5}	90.000	$9.000\times10^{-6}\pm1.166\times10^{-6}$
1×10^{-4}	1.070×10^{-4}	0.030×10^{-4}	2.800	0.017×10^{-4}	107.000	$1.070\times10^{-4}\pm6.990\times10^{-6}$

$1.030\times10^{-3}\pm3.730\times10^{-5}$	103.000	0.010×10^{-3}	1.530	0.016×10^{-3}	1.030×10^{-3}	1×10^{-3}
$1.020\times10^{-2}\pm1.630\times10^{-4}$	102.000	0.004×10^{-2}	0.690	0.007×10^{-2}	1.020×10^{-2}	1×10^{-2}
$1.003\times10^{-1}\pm1.440\times10^{-3}$	100.300	0.003×10^{-1}	0.570	0.006×10^{-1}	1.003×10^{-1}	1×10^{-1}

2.2.3- حد الكشف:

جدول(10): دراسة حد الكشف الكمي والتحليلي لمحاليل عيارية لأيون النترات :

LOQ(mol/l) 10xSD/slop	LOD(mol/l) 3xSD/slop	الانحراف المعياري SD	Slop(الميل) (V/decade)	متوسط القيمة المأخوذة لثلاث قياسات (mol/l)	تركيز المحلول العياري (mol/l)
8.930×10^{-5}	2.670×10^{-5}	0.050×10^{-5}	0.056	9.000×10^{-6}	1.000×10^{-5}
5.360×10^{-4}	1.600×10^{-4}	0.030×10^{-4}		1.000×10^{-4}	1.000×10^{-4}
2.850×10^{-3}	0.850×10^{-3}	0.016×10^{-3}		1.030×10^{-3}	1.000×10^{-3}
1.250×10^{-2}	0.375×10^{-2}	0.007×10^{-2}		1.020×10^{-2}	1.000×10^{-2}
1.030×10^{-1}	0.300×10^{-1}	0.006×10^{-1}		1.003×10^{-1}	1.000×10^{-1}

3.3- التطبيق على عينات واقعية:

جمعت عينات واقعية من بيئة مائية، وتم تحديد تركيز النترات فيها باستخدام الشروط الجديدة ومقارنتها بطريقة العمل المرفقة مع شركة المنشأ. لُحظ بعد إجراء الدراسة الإحصائية دقة الطريقة وموثوقيتها [15,16].

جدول(11): إجراء الدراسة الإحصائية لنتائج تحديد أيون النترات في عينات واقعية باستخدام الشروط المقترحة حيث n=3 و p=95%:

مواقع عينات المياه	التركيز الناتج بالشروط المقترحة mg/l	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري النسبي المئوي RSD%	الخطأ القياسي التحليلي الناتج عن المتوسط ASE	حد الثقة CL عند مستوى ثقة 95% $CL=\bar{x}\pm\frac{t.S}{\sqrt{n}}$ (mg/l)	التركيز بالشروط المرفقة بالجهاز mg/l
مياه نبع الزاوية- جبلة	1.940	0.035	1.800	0.020	1.940±0.089	2.200
بئر ارتوازي رأس العين-جبلة	8.840	0.0400	0.450	0.023	8.840±0.102	8.853

الجدول(12): تحديد تركيز النترات في عينات مائية باستخدام الشروط المقترحة ومقارنتها بشروط العمل المرفقة مع الجهاز حيث n=3 و p=95%:

العينة	التركيز المقاس بالشروط المرفقة بالجهاز mg/l	التركيز المقاس بالشروط المقترحة mg/l	SD1	SD2	F-test	t-test
مياه نبع الزاوية- جبلة	2.200	1.940	0.100	0.035	8.160	3.000

بئر ارتوازي رأس العين–جبلة	8.853	8.840	0.078	0.040	3.800	0.190
قيمة F المجدولة عند سوية ثقة 95% وعدد درجات حرية =2					19.000	
قيمة T المجدولة عند سوية ثقة 95% وعدد درجات حرية =2						4.303

ومن مقارنة قيمة معاملي فيشر وستيودنت مع القيم المجدولة، لحظ أن القيم المقاسة أقل ونستنتج من ذلك أنه لا يوجد فرق معنوي في دقة الطريقتين.

أما بالنسبة لتركيز النترات المقاس في العينات المائية، نجد أنها تقع ضمن الحدود المسموح بها حسب منظمة الصحة العالمية (HWO) بالنسبة للمياه الجوفية والتي كانت بين mg/l(18–0) [17].

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

1 تم تحديد شروط بديلة لاستمرار عمل مسرى النترات الانتقائي باستخدام الكتروليت كبريتات الأمونيوم تركيزه 3mol/l ومجال pH(2–8) وتحديد الـ pH الأمثل وهو pH=5.5 بوجود محلول منظم حمض الخل – خلات الصوديوم (1ml) ومجال درجة حرارة C^0(18–37).

2 لُحظ بدراسة تداخلات بعض الشوارد المعيقة (OH^-، HCO_3^-، CO_3^{2-}، Cl^-، NO_2^-) عدم تأثر استجابة المسرى بهذه الأيونات في مجال تراكيز (< 0.060، > 0.200، > 0.200، > 0.080، >0.010) على التوالي.

3 طبقت الشروط الجديدة على محاليل عيارية فأعطت استجابة ذات تكرارية واسترجاعية جيدة ضمن مجال تراكيز mol/l(1×10^{-1}–1×10^{-4}) أما عند التراكيز الأخفض من مرتبة 10^{-5}mol/l يجب نقع المسرى بمحلول ذي تركيز منخفض وتمديد الحجوم المأخوذة عشر مرات.

4 تم الوصول إلى حد كشف تحليلي LOD قدره 2.67×10^{-5}mol/l، وحد كشف تجريبي LOQ قدره 8.93×10^{-5}mol/l.

5 تمت مقارنة هذه الشروط المقدمة بشروط العمل المرفقة مع شركة المنشأ ولحظ من خلال حساب معامل فيشر ومعامل ستيودنت أنها ذات مصداقية وموثوقية عالية ولا يوجد فروق معنوية بين الطريقتين.

التوصيات:

1 -العمل على تطبيق الشروط المختارة على عينات مختلفة غذائية_ صناعية _ زراعية_ طبية .....

2 -اعتماد الطريقة بشروطها الجديدة كطريقة مخبرية وبحثية في المخابر البحثية و مؤسسات الدولة

المراجع

[1] COMELIA.M; PETRU.N;MIHAELA.C; LAVINIA.L;IOAN.U; GIANNIN.M. *Studies Regarding the Ground Water Pollution in a Rural Area*. Chem.Bull, Romania, 2006, Vol.51(65),1-2, 75-78.

[2] SIMON.V; CAMPEANU.GH; VASILE.G; ARTIMON.M; CATANA.L; NEGOTTA.M. *Nitrate and nitrite accumulation in tomatoes and derived products*.Bucharest University, Romania, 2008, Vol. 3, No.4, pp. 3785-3790.

[3] IARC Working Group .*Ingested Nitrate and Nitrite, and Cyanobacterial PeptideToxins*. World health organization international agency for research on, France, 2010, Vol94.

[4] USEPA. *Guidelines for Carcinogenic Risk Assessment*.Risk assesment forum, Washington, 2003, EPA\630, p 166.

[5] CAMPEBELL.M;DUNN.A. *Evidence on Developmental and Reproductive toxicity of Sodium Nitrite*. Reproductive and cancer hazard assessment section(RCHAS) office of environmental health hazard assessment (OEHHA). California, Environmental protection agency(CAL/EPA) , 2000.

[6] EPLEY.R; ADDIS.P.B;WARTHESENJ.J. *Nitrite in Meat*. University of Minnesota. Animal Science ,USA, 2008 ,http://www.extension.

[7] د.غياث سليمان، د.عصام سلمان . *دراسة تركيز النترات والنتريت في الخيار المنتج في البيوت البلاستيكية في محافظة طرطوس وانعكاسه على صحة الإنسان* . مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، سلسلة العلوم الصحية، 2013، المجلد(35)،العدد(3)،ص22.

[8] GAYA.U I; ALIMI.S. *Spectrophotometric Determination of Nitrate in Vegetables Using Phenol*.J. Appl. Sci. Environ. Mgt, , *Nigeria*, 2006, Vol. 10 (1),79 – 82.

[9] Narayana.B ; Sunil.K. *A Spectrophotometric Method for the Determination of Nitrite and Nitrate* **.** Eurasian J. Anal. Chem, India, 2009, No 4(2),204-214.

[10] SHAH.I; PETROCZI.A; JAMES.R; NAUGHTON.D. *Determination of Nitrate and Nitrite Content of Dietary Supplements Using Ion Chromatography* .JABT, Analytical & Bioanalytical Techniques,UK, 2013, ISSN:2155-9872.

[11] HIOKI.A; MCLAREN.J. *Direct Determination Method of Nitrate Ions in Seawater by UV-Detection Ion-Chromatography with Hydrochloric Acid/Sodium Chloride Eluent.* Inorganic Standards Section, Inorganic Analytical Chemistry Division, MIJ, Canada, 2008, Vol. 7, No. 2.

[12] CENTRE FOR MICROCOMPUTER APPLICATIONS**.** *Ion Selective Electrodes(for ammonium,calcium,chloride,nitrate),*Amsterdam,2002,e-mail:cma@science.uva.nl, http://www.cma.science.uva.nl.

[13] Bakker.E; Pretsch.E.*Peer Reviewed: The New Wave of Ion-Selective Electrodes*. *Anal Chem*,Germany, 2002,vol 74 (15), pp 420 A–426 A.

[14] Ibrahim.H;Issa.Y.M;Abu-Shawish.H.M .*Improving the detection limits of antispasmodic drugs electrodes by using modified membrane sensors with inner solid contact*. Egypt, 2007 , vol.44,8–15.

[15] MEIER.P.C; ZUND.R.E. *Statistical method in analytical chemistry*, John Wiley&Sons, 2005, 465.

[16] TAVERNIERS.I;LOOSE.M.D;BOCKSTAELE.E.V. *Trends in quality in the analyticallaboratory. II. Analytical method validation and quality assurance*.Trends in Analytical Chemistry, Belgium, 2004, Vol. 23, No. 8.

[17]SCHMOLL.O;HOWARD.G;CHITON.J;CHORUS;I.*Protecting Groundwater for Health*, World Health Organization, UK, 2006, Email: publications@iwap.co.uk.