

دراسة الشروط التحليلية المثلى لتحديد أيون النحاس الثنائي بطريقة المعايرة الكمونية

الدكتورة هاجر ناصر*

الدكتورة فاتن علاء الدين**

الأوراس كيان دنيا***

(تاريخ الإيداع 1 / 3 / 2018. قبل للنشر في 26 / 8 / 2018)

□ ملخص □

يهدف هذا البحث إلى دراسة بعض الشروط التحليلية المثلى لتحديد أيون Cu^{2+} بطريقة المعايرة الكمونية باستخدام إلكترود البلاتين كإلكترود عامل و إلكترود الفضة/كلوريد الفضة كإلكترود مقارن. تم في هذا البحث ضبط الشروط التقنية (نوع الإلكترود العامل -نوع الإلكترود المقارن - منحى المعايرة - زمن التأخير - مجال الكمون النسبي - سرعة التحريك) ومن ثم درست الشروط التحليلية مثل (قيمة pH، عامل الزمن، كمية KI الصلبة المضافة، نوع الإلكتروليت وتركيزه، حد الكشف) وذلك باستخدام تفاعلات الأكسدة والإرجاع بتطبيق المعايرة اليودية والتي طبقت بنجاح إلكتروكيميائيا لتحديد أيون Cu^{2+} . أظهرت الدراسة أن قيمة PH المثلى بلغت (2.6 ± 0.1) والزمن اللازم قبل بدء المعايرة (5-7 min) وكمية يوديد البوتاسيوم الصلب المثلى بلغت (0.4 g) وبينت الدراسة أن الإلكتروليت المناسب للدراسة كان حمض الخل بتركيز بلغ $(0.5-0.6 \text{ mol/l})$ وقد وصل حد الكشف أيون Cu^{2+} إلى $(9.38 \times 10^{-5} \text{ mol/l})$ بتطبيق الشروط المقترحة. بينت قيم المعاملات الإحصائية دقة وصحة الطريقة المقترحة من خلال قيم الإسترجاعية و الإنحراف المعياري و الإنحراف المعياري النسبي المئوي والتي بلغت (% 98 -101.56) ، ($2.702 \times 10^{-4} - 4.235 \times 10^{-6}$) ، (2.265-4.170) على التوالي . تم تطبيق الطريقة الكمونية بشروطها الجديدة على عينات مائية وقورنت مع النتائج المقاسة بطريقة المطيافية الضوئية، فأبدت قابلية جيدة للتطبيق بدقة عالية.

الكلمات المفتاحية: أيون Cu^{2+} ، المعايرة الكمونية، المعايرة اليودية، حد الكشف، عينات مائية.

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

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

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

Detection of the optimal analytical conditions for the determination of the copper ion using potentiometric titration

Dr. Hajar Nasser *
Dr. Faten Alaa Eddin **
Aloras Kayan Dunia ***

(Received 1 / 3 / 2018. Accepted 26 / 8 / 2018)

□ ABSTRACT □

The objective of this study is to study some of the optimal analytical conditions for the determination of the Cu^{2+} ion using potentiometric titration method using the platinum electrode as a working electrode and the AgCl/Ag as a Reference electrode.

In this study, the technical conditions were studied (working Electrode type, Reference Electrode type, Direction of titration, delay time, Proportional band, Speed of stirring) and the analytical conditions (pH value, time factor, quantity of solid KI added, electrolyte type and its concentration, detection limit) were studied using oxidation - reduction reactions as the method of iodide titration which applied successfully electrochemical for determine the Cu^{2+} ion.

The study showed that the typical Value of PH was (2.6 ± 0.1) and the time value before the titration was (5-7 min), the amount of potassium iodide was (0.4 g) and the study shows that the typical electrolyte was acetic acid and its concentration was (0.5-0.6 mol/l). The detection limit value of the Cu^{2+} ion was $(9.38 \times 10^{-5} \text{ mol/l})$ when the proposed conditions is applied.

Some statistical coefficients like Recovery, standard deviation, Relative standard deviation show the accuracy and validity of the proposed method which were (98-101.56%) $(2.702 \times 10^{-4} - 4.235 \times 10^{-6})$, (2.265 - 4.170) respectively.

The potentiometric method was applied to the new conditions on water samples and compared with the results measured in the optical spectrophotometric method, which showed good applicability with high reliability.

Keywords: Cu^{2+} ion, potentiometric titration, iodide titration, detection limit, water samples.

* Professor , Dept. of Chemistry, Faculty of Science , Tishreen University , Lattakia , Syria.

** Assistant Professor, Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University ,Lattakia, Syria.

*** Postgraduate student, Dept. Of Chemistry- Faculty of Science- Tishreen University- Lattakia- Syria.

مقدمة:

اكتشف عنصر النحاس منذ حوالي 7000 عام وهو يلي الفضة والذهب من حيث تاريخ الاكتشاف [1] وتلعب العوامل الطبيعية دورا كبيرا في توزيعه بين منطقة وأخرى.

استخدم هذا المعدن منذ القدم في صناعة الأدوات والأسلحة البدائية وفي صناعة التماثيل والسفن [1] كما أنه يستخدم في صناعة الأدوات المنزلية و الأسلاك وفي صناعة شبكات المياه و مركبات عديدة وهامة مثل هرمونات النمو والمبيدات الحشرية والجرثومية والفطرية وفي المواد الحافظة للأغذية [2]، كما استخدم في صناعة العملات المعدنية وآلات ضبط السرعة ومعدات الاتصال وتستخدم كميات كبيرة من النحاس في صناعة الأصبغة الصناعية والمواد الحافظة للخشب والدهانات و الحرير الصناعي ،وفي مجالات الطب والسبائك [3].

ينبعث عنصر النحاس في الغلاف الجوي محملا على جزيئات الغبار من مصادر قد تكون طبيعية أو بشرية كحرائق الغابات والبراكين ورذاذ البحار، والعمليات الصناعية المختلفة كعمليات إنتاج الحديد و الصلب وبقايا النفايات الصناعية واحتراق الفحم والوقود وتصنيع الأسمدة الفوسفاتية أما من ناحية تواجد عنصر النحاس في التربة نجد أن المصادر الطبيعية لهذا العنصر تساهم بنسبة 97% من كمية النحاس الموجود ضمن التربة وهي تشمل في المقام الأول الخامات الموجودة في مناجم استخراج النحاس وما ينتج عنها [4]، ويقدر المحتوى الوسطي من النحاس في التربة بحوالي 55 mg/Kg [5] وينتقل حوالي 68 % من النحاس الموجود في التربة إلى المياه عن طريق الانحلال ضمن المجاري المائية ومن خلال عوامل التجوية الطبيعية ومؤخرا تعتبر مياه الصرف المنزلية هي المصدر الرئيس للنحاس في المجاري المائية [4] وقد حددت منظمة الصحة العالمية الحد المسموح به للنحاس في الماء بألا يتجاوز 1.3 mg/l [6]

قام العلماء والباحثون بدراسة النحاس وتحديد بطرائق مختلفة وتقانات مختلفة نذكر من أهمها طريقة مطيافية الامتصاص الذري AAS [7-8] وطريقة البلازما المقرونة حثيا ICP [9-10-11] واستخدمت أيضا التقانات الكمونية [12] والطرائق الفولط أمبيرومترية [13] كما تم استخدام الطرائق الكروماتوغرافية [14].

الطريقة الكمونية:

تعد هذه الطريقة إحدى طرائق التحليل الالكتروكيميائي والتي ظهرت قبيل القرن العشرين وتطورت بشكل متسارع منذ عام 1970 ما أدى إلى ظهور الإلكترونيات الانتقائية وأجهزة قياس إلكترونية تتصف بالحساسية والدقة والسرعة واستخدمت هذه الطريقة في عدد كبير من المجالات بما في ذلك العمليات الصناعية ، وعمليات المراقبة والرصد البيئي للملوثات وفي المجالات الطبية يعتمد مبدأ هذه الطريقة على أساس قياس قيمة كمون الالكترود العامل للجمل العكوسة ترموديناميكا والذي بدوره يعتمد على التركيز للأيونات الموجودة في هذا المحلول وإيجاد العلاقة بين الكمون والتركيز.

تقسم الطرائق الكمونية إلى طرائق كمونية مباشرة وتعتمد على إيجاد العلاقة بين الكمون والتركيز $E = f(C)$ بشكل مباشر، وطرائق كمونية غير مباشرة (المعايير الكمونية) ويتم فيها إيجاد العلاقة بين الكمون وحجم الكاشف المضاف $E = f(V)$ ومن ثم تطبيق قانون مور لحساب تركيز المحلول المدروس.

تأتي أهمية المعايرة الكمونية من كونها تمتاز بما يلي:

✓ إمكانية معايرة المحاليل الملونة والعكرة حيث لا نحتاج لاستخدام المشعرات (الأدلة) لكشف نقطة نهاية المعايرة.

- ✓ إمكانية معايرة مزيج من المركبات دون إجراء عملية فصل.
- ✓ إمكانية تطبيق جميع أنواع التفاعلات (التعديل - الترسيب - تشكل معقدات وأكسدة وإرجاع) - والشيء الذي يتغير فقط هو الإلكترود العامل لكل نوع.
- ✓ إمكانية استخدام أكثر من إلكترود عامل وذلك حسب تركيز الأيونات المراد تحديدها.
- ✓ إمكانية استخدامها من أجل الثنائيات العكوسة واللاعكوسة.

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن الأهمية العلمية للبحث في كونه تطوير لطريقة تحديد تركيز النحاس من خلال إيجاد شروط جديدة تسمح برفع حساسية الطريقة لتكون قادرة على قياس تراكيز صغيرة ضمن مجالات إحصائية مقبولة تحليلياً. حيث أن التحليل باستخدام المعايرة الكمونية استخدم في كثير من التطبيقات لتحديد المعادن الثقيلة، كما تتمتع المعايرة الكمونية بميزات عدة من حيث سهولة الاستخدام والحساسية والدقة العالية وتكرارية وصحة النتائج وتكاليفها المنخفضة والاستخدام الحقلية لها والسرعة في إجراء التحليل وتطبيقها في جميع المجالات البيئية.

طرائق البحث ومواده:

تم في هذا البحث معايرة أيون النحاس الثنائي بتطبيق المعايرة اليودية الكروكيميائية باستخدام إلكترود البلاتين كإلكترود عامل، إذ أجريت عملية المعايرة لحجم محدد من المحلول المدروس بإضافة كمية فائضة من محلول يوديد البوتاسيوم من ثم تمت معايرة كمية اليود الحر بمحلول ثيوسلفات الصوديوم باستخدام جهاز المعايرة الكمونية الآلية وذلك بعد تطبيق الشروط التحليلية والتقنية المثلى لتحديد أيون النحاس الثنائي. تمت دراسة تأثير بعض الشروط التحليلية والتقنية لتحديد أيون النحاس الثنائي ومن ثم اختيار الشروط المثلى لهذا التحديد.

الأجهزة المستخدمة:

- جهاز المعايرة الكمونية الآلية نوع **Radiometer**.

2- مقياس الـ PH من إنتاج شركة Sartorius.

3- ميزان تحليلي.

4- خلاط كهربائي مغناطيسي.

المواد الكيميائية والكواشف:

استخدم في هذا البحث ماء ثنائي التقطير، يوديد البوتاسيوم KI، ثيوسلفات الصوديوم المائية $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ، حمض الخل CH_3COOH ، كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ، حمض كلور الماء HCL وهي مواد ذات نقاوة عالية.

النتائج والمناقشة:

أولاً: تحديد الشروط التقانية للمعايرة (قيمة نقطة نهاية المعايرة - مجال الكمون النسبي - زمن التأخير - سرعة إضافة الكاشف العياري):

توجد مجموعة شروط ضرورية يجب ضبطها قبل إجراء عملية التحليل وذلك بهدف تحديد القيمة الفعلية لنقطة نهاية المعايرة وبالتالي القيمة الصحيحة للتركيز المقاس ومعالجة البيانات المتعلقة بعملية الإضافة الآلية للكاشف العياري المستخدم وتتعلق هذه الشروط بالسرعة الأولية للإضافات الآلية للكاشف العياري والنهائية عند الاقتراب من نقطة نهاية المعايرة ومن أهم الشروط التقنية قيمة نقطة نهاية المعايرة و تحدد هذه النقطة من خلال رسم المنحني $E = f(V)$ الذي يمثل تغير الكمون بدلالة الحجم ويعمل جهاز المعايرة الكمونية على تحديد نقطة النهاية لكل تحليل بشكل آلي ومن ثم حساب التركيز الذي يظهر على الشاشة بعد انتهاء عملية المعايرة، أما مجال الكمون النسبي فيعرف بأنه مجال قيم الكمون الذي يتم فيه 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، وعند انتهاء عملية المعايرة يتم إعطاء القيمة النهائية للتركيز بعد فترة زمنية تسمى زمن التأخير وتمثل الزمن اللازم للتحقق من صحة نقطة النهاية (توقف المعايرة) بحيث يعيد الجهاز احتساب التركيز آلياً بالاعتماد على تطبيق قانون مور، ومن الشروط الهامة لنجاح عملية المعايرة والحصول على منحنيات خالية من التشوهات هي ضبط سرعة إضافة الكاشف العياري حيث يتم التعبير عن هذه السرعة ب (مل/دقيقة) وهذه السرعة قابلة للتعديل ضمن إعدادات الجهاز بحيث يتم الحفاظ على السرعة البدائية حتى الوصول إلى الكمون في مجال الكمون النسبي ومن ثم تبدأ بالانخفاض بشكل أوتوماتيكي حتى الوصول إلى قيمة السرعة الدنيا للإضافة الكاشف العياري وعند الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة تنخفض السرعة مؤقتاً إلى الصفر (توقف المعايرة) وذلك للحد من أي تجاوزات لنقطة نهاية المعايرة.

يوضح الجدول (1) الشروط التقنية المثالية لمعايرة محلول ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$) من أيون النحاس الثنائي بالطريقة الكمونية باستخدام جهاز المعايرة الكمونية الآلية:

الجدول (1) الشروط التقانية المثالية لمعايرة محلول $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ من أيون النحاس الثنائي بالطريقة الكمونية

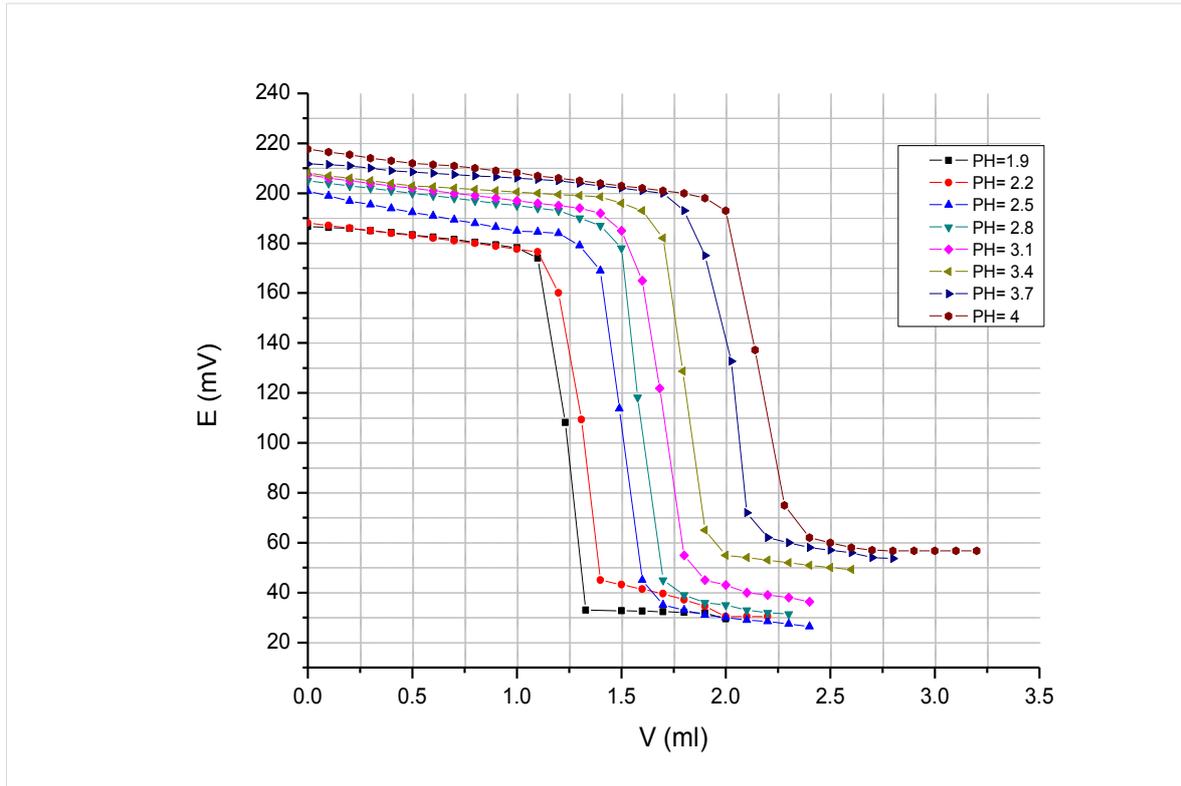
Select method الطريقة	Copper titration
Electrode الإلكترود العامل	XM120 البلاطين
Reference Electrode الإلكترود المقارن	REF361 الفضة - كلوريد الفضة
Temperature درجة الحرارة	25°C
Unit الوحدة	mol/l
Titrant الكاشف	$S_2O_3^{2-}$ (0.1M)
Mode النوع	End Point
Measurement القياس	mV
Number of tests عدد الاختبارات	3

الاتجاه Direction	Decreasing mV
السرعة الدنيا Min. speed	0.10 ml/min
السرعة العظمى Max. speed	5.00 ml/min
نقطة النهاية End point	115 mV
التأخير EP delay	0-20 s
شريط الكمون النسبي Proportional band	118-120 mV
سرعة التحريك Speed of Internal stirring	500 rpm

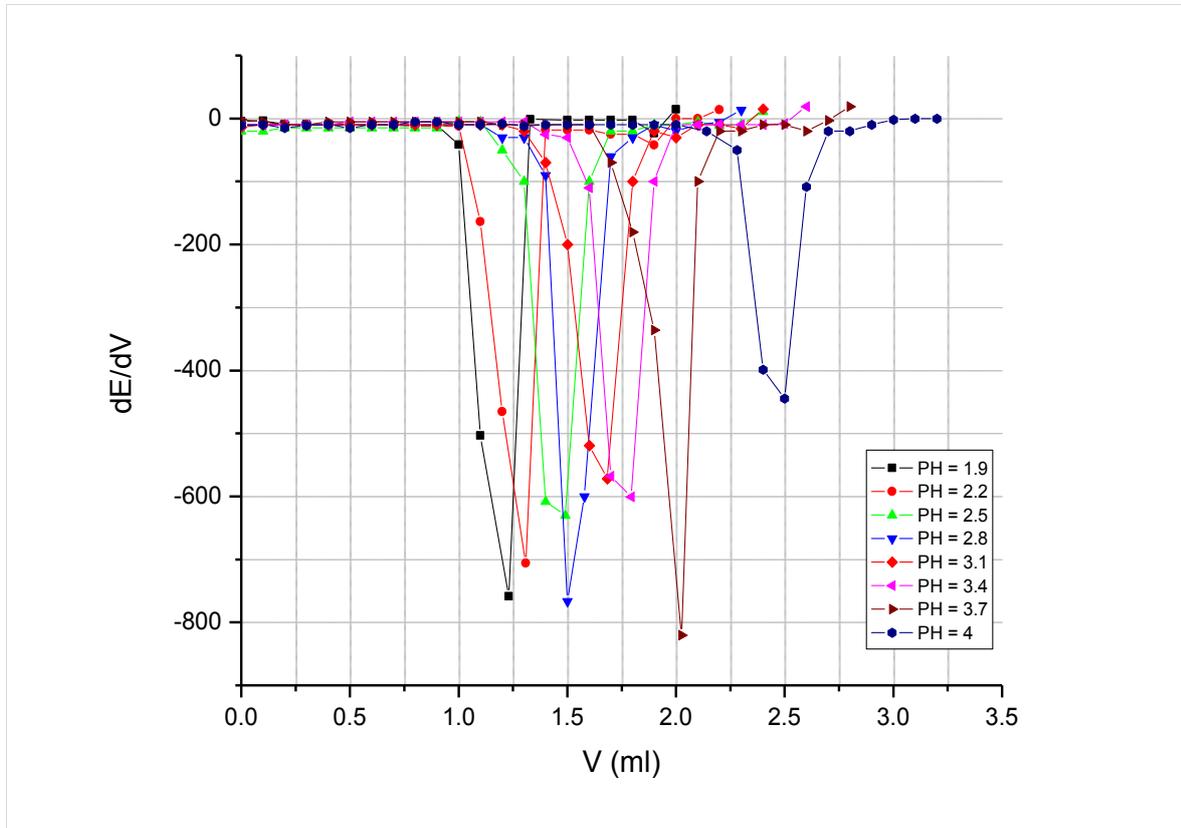
ثانياً: تحديد الشروط التحليلية للمعايرة:

دراسة تأثير الدليل الهدروجيني (pH):

تعد عملية ضبط قيمة pH الوسط من أهم العوامل الرئيسية في نجاح عملية المعايرة وضبط سلوك التفاعل الحاصل فقد تؤثر قيمة الـ pH على الثنائيات المتفاعلة وبالتالي على عملية التوازن الحاصل ضمن الجملة ، وفي هذه الدراسة قمنا بدراسة قيمة pH الوسط ضمن المجال الحمضي الضعيف تجنباً لتكون مركب هيدروكسيد النحاس Cu(OH)_2 . تمت دراسة واختيار قيمة الـ PH المناسبة وذلك بعد إجراء سلسلة من التجارب عند قيم PH مختلفة تتراوح بين (4 - 1.9) وقد تبين أن قيمة الـ pH المناسبة للمعايرة وكانت $(\text{pH} = 2.6 \pm 0.1)$. وتظهر الأشكال (2,1) المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير قيمة الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية لأيون النحاس الثنائي عند قيم PH مختلفة .



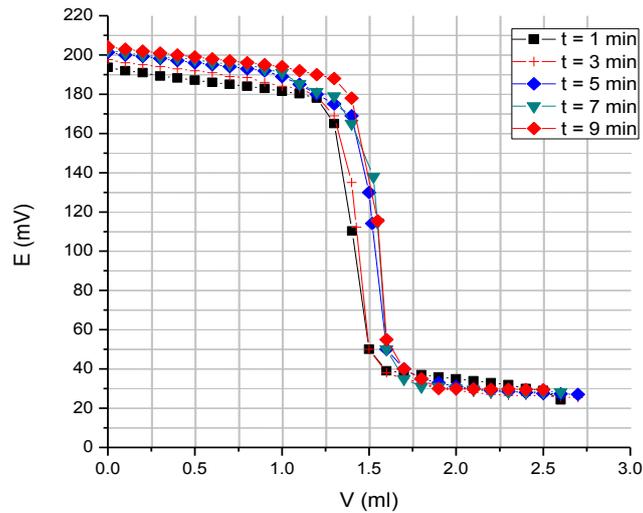
الشكل (1) المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف عند قيم PH مختلفة



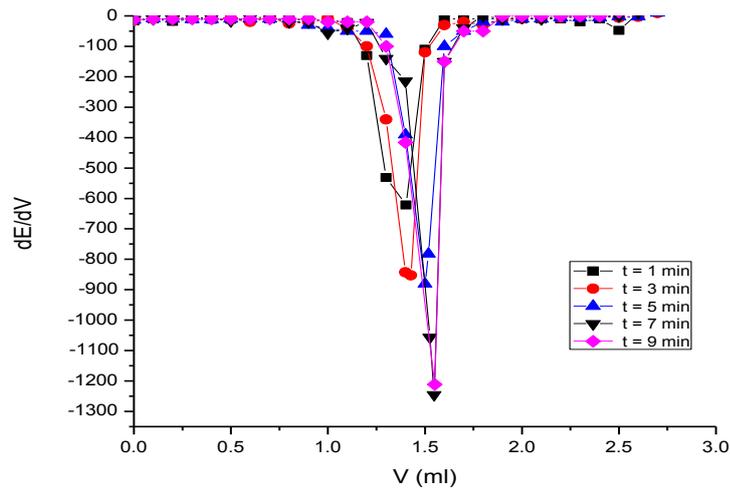
الشكل (2) المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف عند قيم PH مختلفة

-1 دراسة تأثير عامل الزمن:

يعد عامل الزمن من العوامل المهمة في المعايرة اليودية بحيث يدل على إتمام عملية التوازن الحاصل بين الثنائيات المتفاعلة ضمن المحلول ولتحديد هذا العامل تم إجراء سلسلة من التجارب بحيث تمت معايرة محلول لأيون النحاس الثنائي 0.01 mol/l بإضافة كمية زائدة من محلول يوديد البوتاسيوم تركيزه 0.1 mol/l ومن ثم إضافة حوالي $0.3-0.5 \text{ g}$ من الصلب KI ودراسة الزمن اللازم لإتمام المعايرة بمحلول تيوستات الصوديوم 0.1 mol/l وتبين الأشكال (4,3) المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف أثناء دراسة تأثير عامل الزمن على المعايرة الكومونية لأيون النحاس الثنائي بحيث تبين المنحنيات أن الزمن الأمثل بلغ (5-7 min).



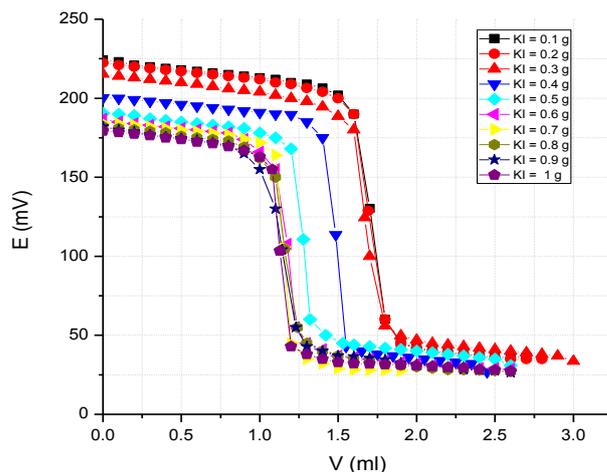
الشكل (3) المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف عند قيم مختلفة للزمن



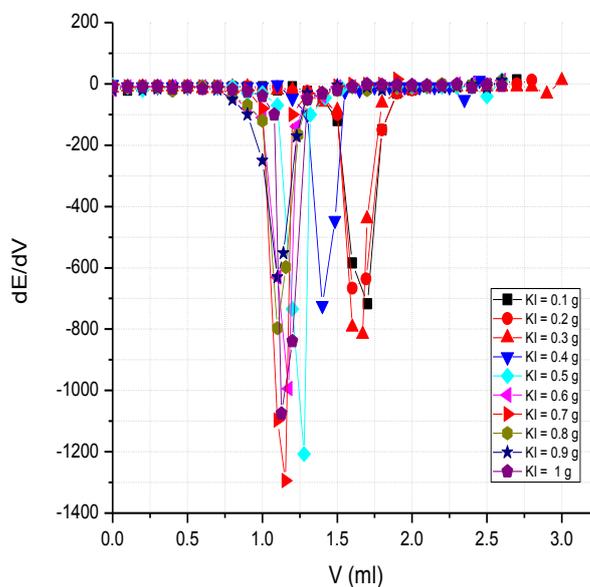
الشكل (4) المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف عند قيم مختلفة للزمن

-2 دراسة تأثير كمية KI الصلب المضافة:

تمت معايرة محلول أيون النحاس الثنائي 0.01 mol/l بإضافة كمية زائدة من محلول يوديد البوتاسيوم KI 0.1 mol/l وبهدف منع امتزاز اليود المتحرر على سطح يوديد النحاس تمت إضافة كميات من KI الصلب تتراوح بين $(0.1 - 1 \text{ g})$ وتركها ضمن الخلية بدون تحريك ميكانيكي للعينة زمنا يتراوح بين $5-7 \text{ min}$ ، ثم تمت معايرة المحلول المدروس بمحلول ثيوسلفات الصوديوم $0.1 \text{ mol/l Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ وقد تبين أن كمية KI الصلبة المثلى بلغت 0.4 g . تظهر الأشكال (6,5) المنحنيات التكاملية والتفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف للمعايرة الكمونية



الشكل (5) المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف عند قيم مختلفة من KI الصلب



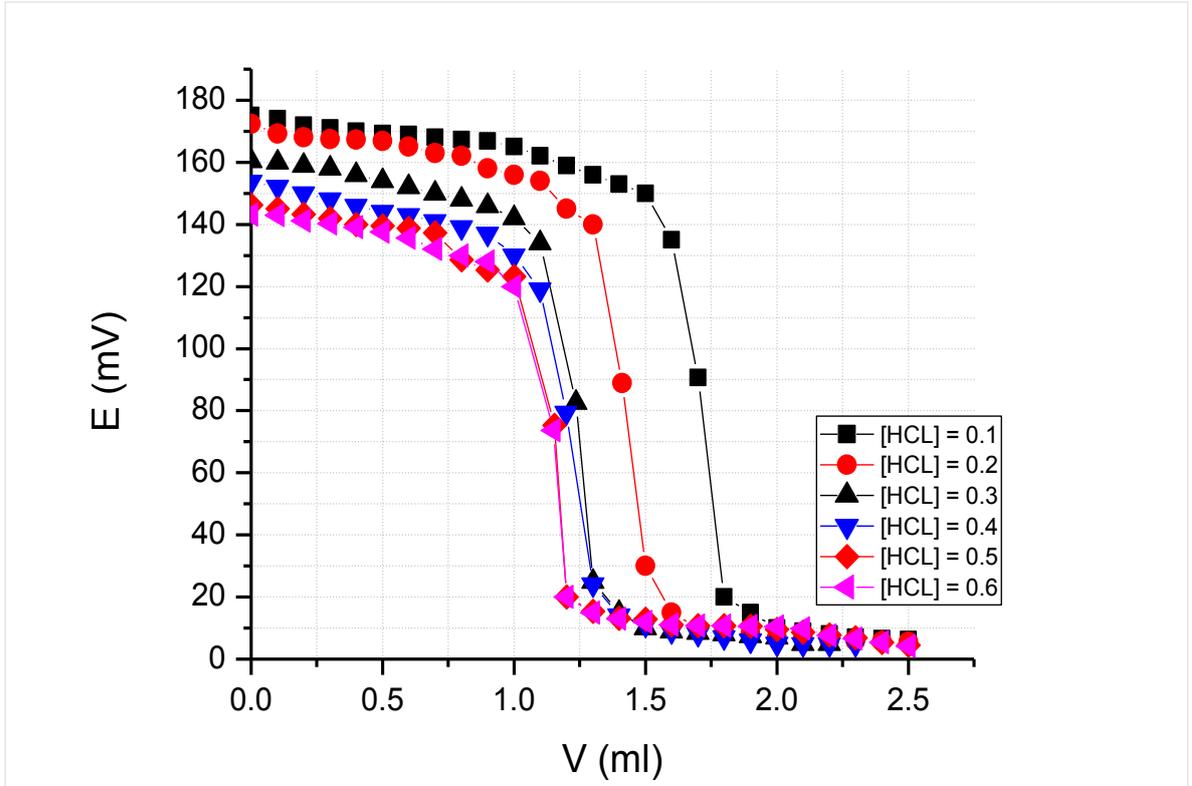
الشكل (6) المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف عند قيم مختلفة من KI الصلب

3- دراسة تأثير نوع الإلكتروليت وتركيزه:

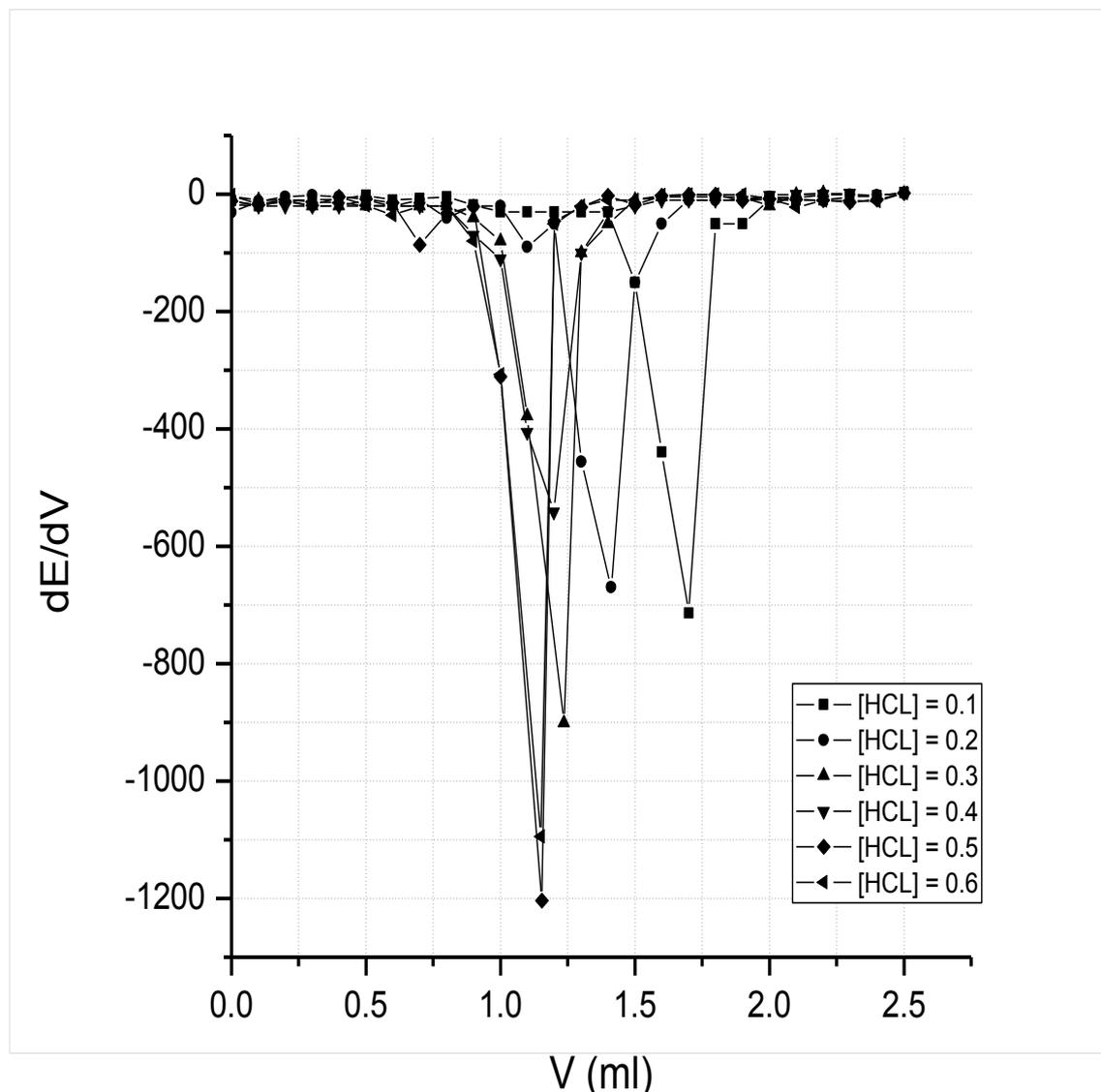
يلعب الإلكتروليت دوراً رئيساً أثناء عملية المعايرة كونه يؤثر على حساسية الطريقة وبالتالي يساهم في تخفيض حد الكشف للطريقة المستخدمة، تم في هذا البحث دراسة نوع وتركيز عدد من الإلكتروليتات المقترحة مثل (HCl, CH₃COOH).

4-1- دراسة تأثير حمض كلور الماء HCl وتركيزه:

تم تحضير محلول لأيون النحاس الثنائي تركيزه 0.01 mol / l ضمن أوساط مختلفة التركيز لمحلول HCl بلغت تراكيزها (0.1 – 0.7 mol/l) ومن ثم أجريت عملية المعايرة بإضافة كمية زائدة من محلول KI ومن ثم أضيف 0.4 g من KI الصلب وترك المزيج زمناً قدره 5 min ثم أجريت عملية المعايرة بمحلول تيوستات الصوديوم، وتبين منحنيات المعايرة التي تم الحصول عليها بأنه مع زيادة تركيز HCl فإن كل من التركيز وكمون نقطة نهاية المعايرة ينخفض ويعود السبب إلى أن وجود أيون النحاس الثنائي مع أيون الكلوريد قبل بدء المعايرة سيشكل مركب CuCl₂ والذي ثابت جداء انحلاله $K_{sp} = 1.9 \times 10^{-7}$ وبمجرد بدء المعايرة سيبدأ تشكل CuI والذي ثابت جداء انحلاله $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-4}$ وبسبب وجود كمية من KI الصلب المضاف فهذا سيحفز تشكل معقد [CuI₂] وبالتالي سيمنع امتزاز I₂ المتحرر ولكن من خواص المعقدات الهالوجينية أن معقدات أيون الكلوريد أثبت من معقدات أيون اليوديد لنفس الأيون المعدني الموجب وبالتالي فإن المعقد [CuCl₂]⁻ أكثر ثباتاً من [CuI₂]⁻ وبالتالي سيقى CuI وستتمتد كمية من I₂ على سطحه وبنتيجة ذلك تنخفض قيمة التركيز المقاس بازدياد تركيز HCl وهذا ما تبينه الأشكال (7,8).



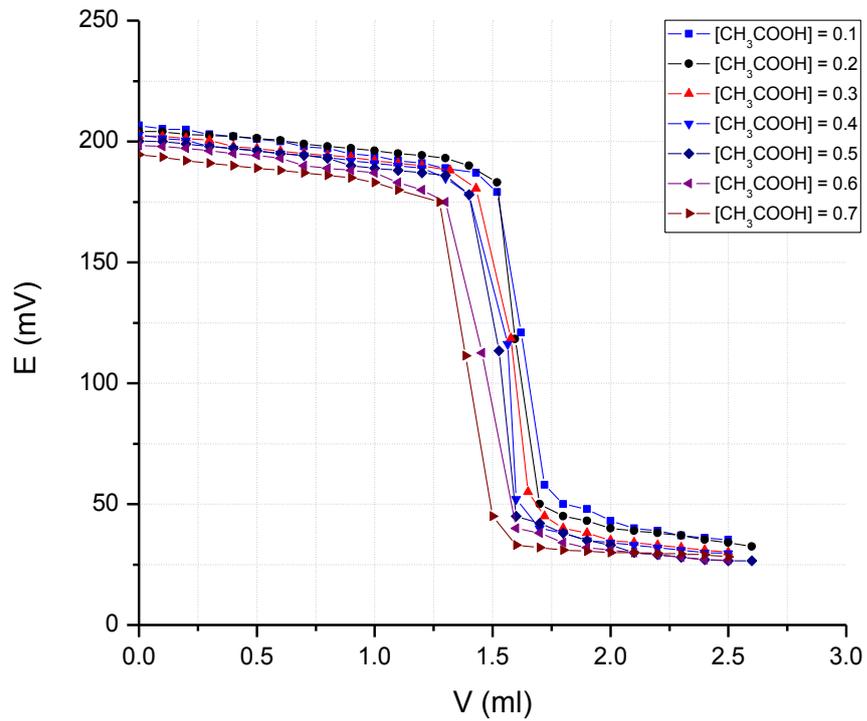
الشكل (7) المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف عند قيم تركيز مختلفة من HCl



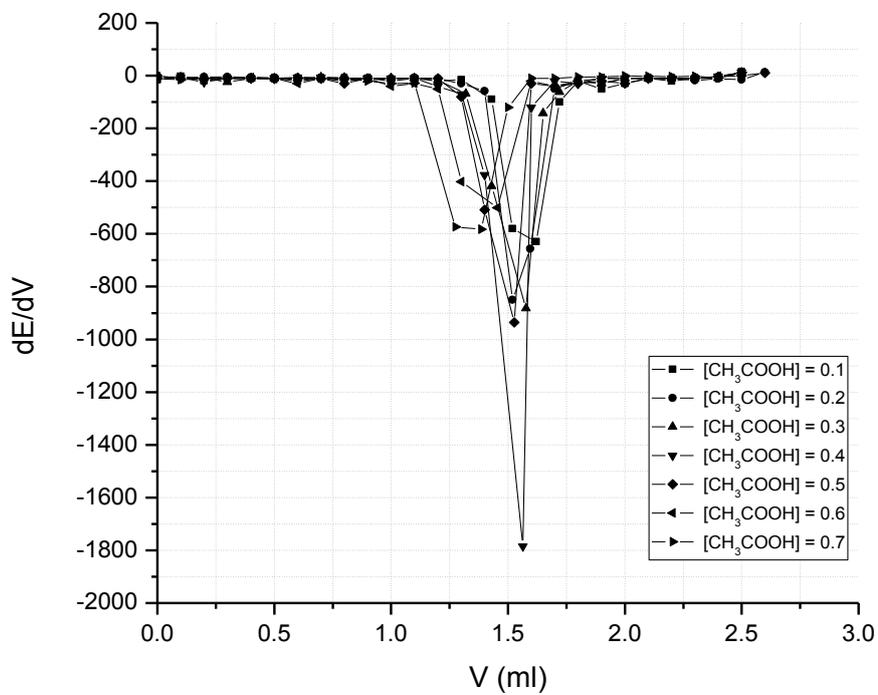
الشكل (8) المنحنيات التفاضلية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف عند قيم تركيز مختلفة من HCl

2-4- دراسة تأثير CH_3COOH وتركيزه:

تم تحضير محلول لأيون النحاس الثنائي تركيزه 0.01 mol/l ضمن أوساط مختلفة التركيز لمحلول CH_3COOH بلغت تراكيزها ($0.1 - 0.7 \text{ mol/l}$) ومن ثم أجريت عملية المعايرة بإضافة كمية زائدة من محلول KI ومن ثم أضيف 0.4 g من KI الصلب وترك المزيج زماً قدره 5 min ثم أجريت عملية المعايرة بمحلول ثيوسلفات الصوديوم وقد تبين أنه بزيادة تركيز حمض الخل سينخفض كل من كمون نقطة نهاية المعايرة وتركيز أيون النحاس الثنائي والسبب يعود لكون حمض الخل يتشرد جزئياً وبالتالي بقاء جزيئات من الحمض غير متشردة تعيق حركة الأيونات بالقرب من سطح الإلكترود وقد تم الحصول عند استخدام حمض الخل كإلكتروليت بتركيز $0.5-0.6 \text{ mol/l}$ على استرجاعية لقيمة التركيز المحضر بنسبة $97.4 - 101.8 \%$ وتبين الأشكال (9-10) تأثير حمض الخل كإلكتروليت مستخدم أثناء إجراء معايرة أيون النحاس الثنائي .



الشكل (9) المنحنيات التكاملية لتغير الكومون بتغير حجم الكاشف المضاف عند قيم تركيز مختلفة من CH_3COOH

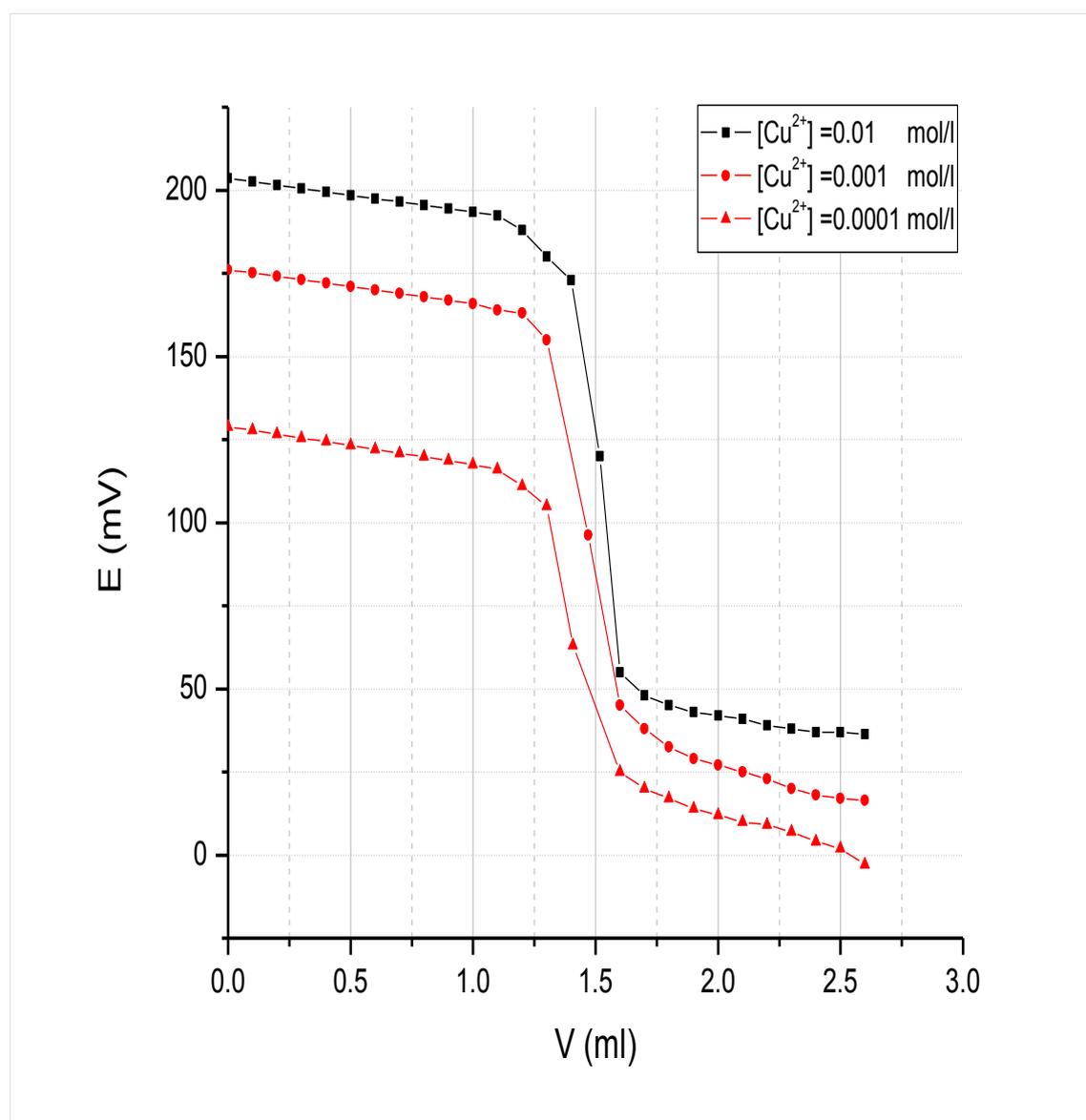


الشكل (10) المنحنيات التفاضلية لتغير الكومون بتغير حجم الكاشف المضاف عند قيم تركيز مختلفة من CH_3COOH

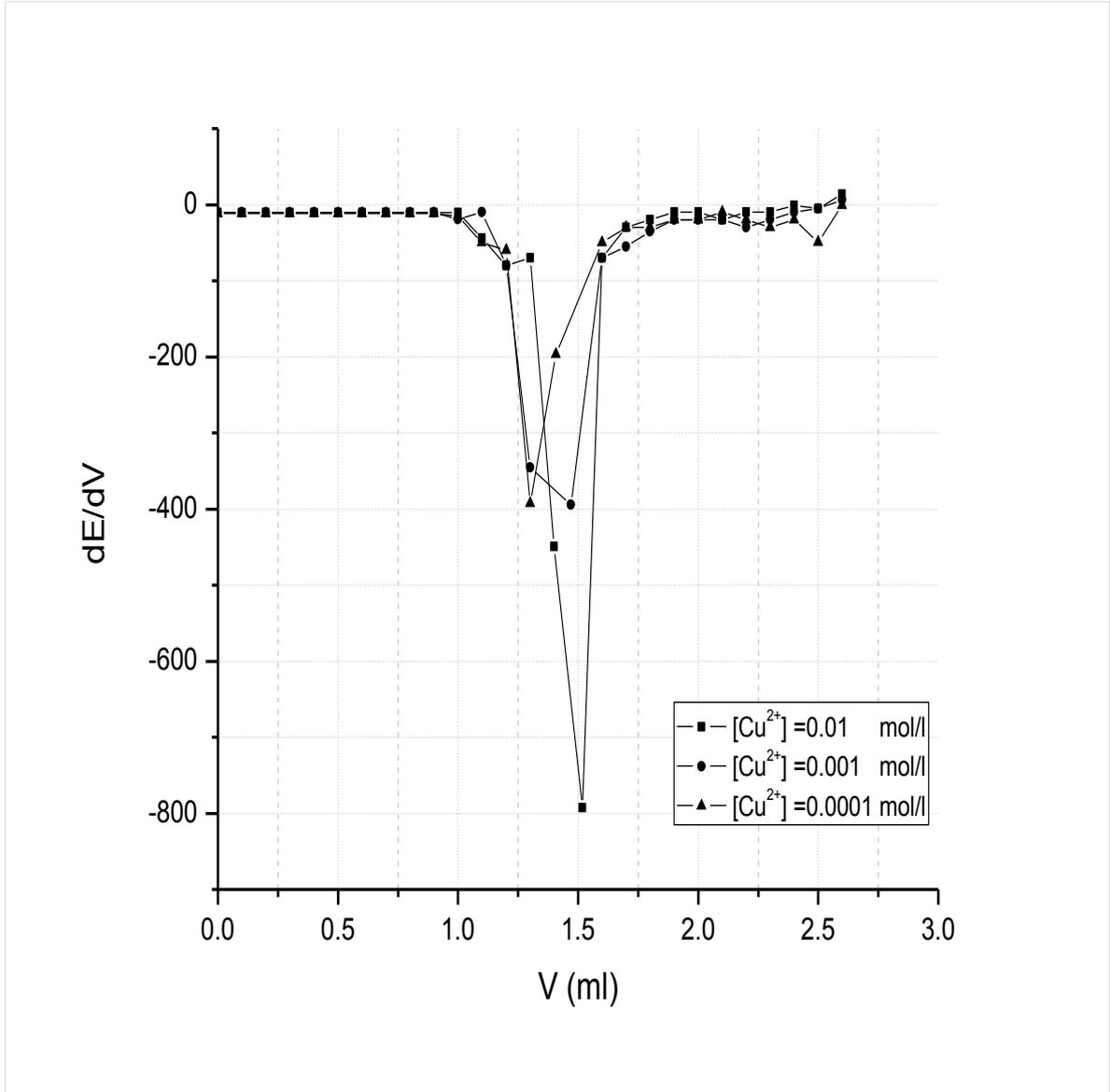
4- دراسة حد الكشف:

يعرف حد الكشف بأنه أقل كمية من المادة يمكن أن تعطي إشارة تحليلية وبالتالي يعبر عن أصغر تركيز بإمكانه التفاعل في حجم معين من المحلول المدروس ويرتبط مفهوم حد الكشف بمفهوم حساسية التحليل فكلما انخفضت قيمة حد الكشف فسوف ترتفع حساسية التحليل وبالتالي حساسية الطريقة المستخدمة.

تم العمل في هذه الدراسة على تطبيق الشروط المثلى التقنية والتحليلية المقترحة بحيث حضرت محاليل أيون النحاس الثنائي بتركيز (1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1×10^{-2}) mol/l وأجريت عملية المعايرة وفق الشروط المقترحة وتظهر المنحنيات البيانية التكاملية والتفاضلية في الشكل (11-12) تغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف لعملية المعايرة الحاصلة وقد لحظ من خلال الدراسة التجريبية والخطوط البيانية السابقة بأن أصغر قيمة لحد الكشف تم التوصل إليها وفق الشروط المقترحة بلغت (9.38×10^{-5} mol/l).



الشكل (11) المنحنيات التكاملية لتغير الكمون بتغير حجم الكاشف المضاف عند دراسة حد الكشف



الشكل (12) المنحنيات التفاضلية لتغير الكومون بتغير حجم الكاشف المضاف عند دراسة حد الكشف

ثالثاً: الدراسة الإحصائية:

تنتج الأخطاء المرتكبة في جميع مراحل العمل منذ لحظة تحضير العينة إلى لحظة الانتهاء من عملية القياس والحصول على الإشارة التحليلية. لذلك يعد تقدير الخطأ المرتكب في تقدير القيمة جزءاً مهماً من عملية التحليل، ويتم الحكم على نتيجة التحليل من خلال مناقشة النتائج الإحصائية وتفسيرها، ومن ثم الانتقال إلى مرحلة التعبير النهائي عن نتيجة التحليل التي يجب تتصف بالدقة والصحة.

استخدمت طريقة المعايرة الكومونية بشروطها المقترحة لتحديد أيون النحاس الثنائي في عينات عيارية بتركيز مختلفة، بحيث تم إجراء كل قياس ثلاث مرات من أجل الدراسة الإحصائية للنتائج عن طريق حساب بعض المعاملات التي تمكننا من تقييم مدى صحة ودقة الطريقة المقترحة مثل الانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي المئوي وحد الثقة والاسترجاعية ويبين الجدول (2) التالي نتائج الدراسة الإحصائية.

الجدول (2) المعالجة الإحصائية لنتائج تحديد أيون النحاس الثنائي بطريقة المعايرة الكمونية

التركيز المحضر mol/l	التركيز المقاس mol/l	\bar{x}	R%	Sd	RSD%	حد الثقة
1×10^{-2}	9.72×10^{-3}	9.80×10^{-3}	98.00	2.702×10^{-4}	2.756	9.80×10^{-3} \pm 6.712×10^{-4}
	1.01×10^{-2}					
	9.58×10^{-3}					
1×10^{-3}	1.04×10^{-3}	1.04×10^{-3}	104.33	2.362×10^{-5}	2.265	1.04×10^{-3} \pm 5.870×10^{-5}
	1.03×10^{-3}					
	1.07×10^{-3}					
1×10^{-4}	1.03×10^{-4}	1.02×10^{-4}	101.56	4.235×10^{-6}	4.170	1.02×10^{-4} \pm 1.052×10^{-5}
	9.68×10^{-5}					
	1.05×10^{-4}					

وتبين النتائج في الجدول (2) أن الطريقة المقترحة مقبولة تحليليا لأن الانحراف المعياري النسبي المئوي بقي أقل من 5 % وهذا مؤشر إيجابي على دقة الطريقة كما أن استرجاعية الطريقة تراوحت قيمها ضمن المجال % 95-105 وهذا يدل على مدى صحة التحليل.

تم استخدام الطريقة الكمونية لتحديد تركيز أيونات النحاس الثنائي في عينات مائية واقعية، حيث تم استخدام الطريقة الكمونية غير المباشرة (المعايرة) وجهزت العينات للتحليل عن طريق إضافة حمض الأزوت المركز لتفكيك المعقدات المعدنية التي يمكن أن تواجهها ضمن العينات وضبطت الشروط المدروسة سابقا وقورنت النتائج المأخوذة بالطريقة المقترحة بالنتائج المأخوذة من المطيافية الضوئية حيث تم تحديد أيون النحاس الثنائي ضمن نفس العينات عن طريق تشكيل معقد طيفي بين EDTA وأيون النحاس الثنائي وأجريت الدراسة الطيفية عند $\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$ عند قيمة pH = 2.4-2.8 وتم إجراء كل قياس ثلاث مرات بغية مقارنة الطريقة المقترحة مع الطريقة الطيفية المعتمدة والنتائج كما هي مبينة في الجدول التالي:

الجدول (3) نتائج قياس تركيز أيون النحاس الثنائي في عينات واقعية

نوع العينة		mol التركيز المقاس /l	\bar{X}	Sd	RSD%
الطريقة الكيمونية	مياه بئر سطحي	4.15×10^{-4}	0.00042	1.554×10^{-5}	3.733
		3.98×10^{-4}			
		4.36×10^{-4}			
	مياه جوفية	1.03×10^{-4}	0.000109	5.127×10^{-6}	4.699
		1.15×10^{-4}			
		1.10×10^{-4}			
	مياه صناعية	8.20×10^{-3}	0.00811	1.080×10^{-4}	1.333
		7.95×10^{-3}			
		8.15×10^{-3}			
الطريقة الطيفية	مياه بئر سطحي	3.87×10^{-4}	0.000361	1.837×10^{-5}	5.084
		3.52×10^{-4}			
		3.45×10^{-4}			
	مياه جوفية	1.12×10^{-4}	0.00012	3.091×10^{-6}	2.657
		1.18×10^{-4}			
		1.19×10^{-4}			
	مياه صناعية	8.98×10^{-3}	0.00907	1.115×10^{-4}	1.23
		9.01×10^{-3}			
		9.23×10^{-3}			

الجدول (4) المعالجة الإحصائية لنتائج تحديد النحاس في عينات واقعية باستخدام الطريقة الكيمونية المقترحة مقارنة بتحديد استخدام المطيافية الضوئية

العينة	Sd ₁ (potentiometric titration)	Sd ₂ spectrophotometric	F- test	t-test
مياه بئر سطحي	1.554×10^{-5}	1.837×10^{-5}	1.397	3.48
مياه جوفية	5.127×10^{-6}	3.091×10^{-6}	2.750	-2.05
مياه صناعية	1.080×10^{-4}	1.115×10^{-4}	1.064	3.878
قيمة F المجدولة عند سوية ثقة 95 % وعدد درجات حرية = 2			19	
قيمة t المجدولة عند سوية ثقة 95 % وعدد درجات حرية = 2				4.03

أظهرت نتائج قياس العينات بأن قيم F المحسوبة أصغر من القيم الموجودة في الجداول العيارية فإن الطريقة تتمتع بدقة جيدة وكذلك قيم t المحسوبة والتي كانت أصغر من القيم الموجودة في الجداول العيارية وبالتالي هذا يدل أن الطريقة تتمتع بصحة جيدة وذلك مقارنة بنتائج طريقة المطيافية الضوئية.

الاستنتاجات والتوصيات :

- تمت دراسة وتطوير الطريقة الكمونية باختيار شروط جديدة وتطبيق المعايرة اليودية غير المباشرة في تحديد تركيز أيون النحاس.
- تم الوصول إلى حد كشف بلغ (9.38×10^{-5} mol/l) بعد اختيار وتطبيق الشروط المثلى المقترحة ([CH₃COOH] = 0.5-0.6 mol/l ، m_{KI} = 0.4 g ، t_{min} = 5 min ، pH = 2.6 ± 0.1)
- بينت قيم المعاملات الإحصائية صحة الطريقة وهذا ما بينته قيم الاسترجاعية الكبيرة كما ظهرت دقة الطريقة المقترحة من خلال قيم معاملات RSD % ، Sd المنخفضة .
- تمت مقارنة النتائج المأخوذة بطريقة المعايرة الكمونية مع طريقة المطيافية الضوئية وأظهرت معاملات F ، t صحة ودقة الطريقة الكمونية بالنسبة لطريقة المطيافية الضوئية.
- يمكن اعتماد هذه الطريقة بنجاح لتحديد تركيز عنصر النحاس ضمن عينات من البيئة المائية .

المراجع

- [1]: RADEZKI*, M. *Seven thousand years in the service of humanity-the history of copper, the red metal*. Elsevier, 34, 2009, 176-184.
- [2]: BRADL ,H. *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*, 1st Edition, interface science and technology, Germany, 2005, 1-282.
- [3] AHMED*, M.J.; ZANNAT, T.A. *A Simple spectrophotometric Method for the Determination of Copper in Some Real , Environmental , Biological , Food and Soil Samples Using Salicylaldehyde Benzoyl Hydrazone*. Pak. J. Anal. Environ. Chem. 13(1), 2012, 22-35.
- [4]: GEORGOPOULOS*, P.G; ROY*, A; YONONE, LIOY+, M.J; OPIEKUN*, R. E; LIOY*, P.J. *Environmental copper: Its dynamics and human exposure issues*. ResearchGate, New Jersey, 2001, 1-216.
- [5] PENDIAS, A.K. *Trace Elements in soils and plants*, Fourth Edition Taylor & Francis Group, New York, 2011, 1-534.
- [6] DJ, FITZGERALD. *Safety guidelines for copper in water* .Am J Clin Nutr, 67(5), 1998, 1098-1102 .
- [7] REZAEI , B; SADEGHI, E; MEGHDADI, S. *Nano-Level determination of copper with atomic absorption spectrometry after pre-concentration on N,N-(4-methyl-1,2-pHenylenediquinoline-2-carboxamide-naphthalene*. J Hazard Mater, 168(2-3), 2009, 787-92.
- [8] HASSAN ,S.S.M. “ *Organic Analysis Using Atomic Absorption Spectrometry*”, Ellis Horwood, Chichester, England. .1984. pp384
- [9] RUDNER ,P.C; DE TORRES, A.G; PAVON, J.M.C; CASTELLON ,E.R . *automated online separation-preconcentration system for inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry and its application to mercury determination , journal of analytical atomic spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry , 13(4) , 1998, 243-248.
- [10] ZAGATTO, E.A.G; JACINTHO , A.O; KRUG, F.J; REIS, B.F. *flow injection systems with inductively-coupled argon plasma atomic emission spectrometry: Part 2. The generalized standard addition method* . Analytica Chimica Acta, 145, 1983, 169-178.

- [11] JACINTHO , A.O; ZAGATTO, E.A.G; BERGAMIN H, F; KRUG,F.J; REIS,B.F;BRUNS, R.E ; KOWALSKI, B.R *flow inection systems with inductively-coupled argon plasma atomic emission spectrometry. Fundamental Consideration. Analytica Chimica Acta , 130(2), 1981, 243-255.*
- [12] HU,A; DESSY,R.E; GRANELL,A,*potentiometric stripping with matrix exchange techniques in flow injection analysis of heavy metals in groundwaters, Anal Chem,55(2), 1983, pp320-328.*
- [13] JANATA ,J; RUZICKA ,J,*combination of flow injection analysis and voltammetry. Analytical Chimica Acta , 139,1982, 105-115.*
- [14] ALI,A;SHEN,H;YIN,X *.Simultaneous determination of trace amounts of nickel, copper and mercury by liquid chromatography coupled with flow-injection on-line derivatization and preconcentration . Analytica Chimica Acta ,369(3), 1998, 215-2236.*