

تحضير ودراسة خصائص إلكترود جديد منتقٍ لأيون الكادميوم (II) يعتمد على معقد الكادميوم مع مركب 1, 3- ثنائي فنيل - 5 - (p- نetro فنيل) فورمازان بوصفه مادة فعالة كهركيميائياً.

الدكتورة هاجر نصر ناصر*

الدكتور يسري مصطفى عيسى**

مصعب بركات خليل***

تاريخ الإيداع 11 / 6 / 2014. قُبِلَ للنشر في 1 / 9 / 2014)

□ ملخّص □

تم في هذا البحث تحضير إلكترود غشاء بولي فنيل كلوريد (PVC) جديد منتقٍ لأيون الكادميوم Cd^{2+} ، بالاعتماد على معقد الكادميوم مع 1 - 3- ثنائي فنيل - 5 - (p- نetro فنيل) فورمازان، بوصفه مادة فعالة كهركيميائياً. وقد أبدى هذا الغشاء استجابة نيرنيستية تجاه أيون الكادميوم Cd^{2+} على مجال خطي واسع (1.0×10^{-6} مول / لتر وميل 27.74 mv/decade ، بحدّ كشف بحدود 7×10^{-7} M ، وزمن استجابة بحدود 15 Sec ، وزمن حياة طويل يتجاوز الأربعة أشهر، كذلك مجال pH واسع بين 4 - 9 . وتبين بحساب معاملات الانتقائية باستخدام طريقة الكمون الموافق (MPM) Matched Potential Method أنّ إلكترود غشاء PVC المقترح يتمتع بانتقائية عالية لأيونات Cd^{2+} بوجود العديد من الأيونات القلوية والقلوية الترابية ، وبعض أيونات المعادن الثقيلة الأخرى، واستخدم الإلكترود المقترح بنجاح لتحديد تركيز الكادميوم Cd^{2+} في عينات قياسية وأخرى واقعية من البيئة المائية، وبعد إجراء المعالجة الإحصائية للنتائج تبين صحة هذه الطريقة ودقّتها.

الكلمات المفتاحية : إلكترود غشاء PVC ، أيون الكادميوم ، أصبغة الفورمازان.

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

** أستاذ الكيمياء التحليلية- قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة القاهرة - الجيزة- مصر.

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

Preparation and study of new ion selective electrode for determination of cadmium based 1,3-diphenyl 1-5-(P-nitrophenyl) formazan as ionophore .

Dr. Hajar Naser Nasser*
Dr. Yousry. M .Issa**
Mosaab Barakat Khalel***

(Received 11 / 6 / 2014. Accepted 1 / 9 /2014)

□ ABSTRACT □

A new polyvinylchloride membrane sensitive to Cd^{+2} ions based on 1,3-diphenyl-5-P-nitrophenylformazan as ionophore has been prepared. This electrode shows a Nernstian response for cadmium ions over a wide range (1.0×10^{-6} to 1.0×10^{-1} M) with the slope of $27.74 \text{ mv} \cdot \text{decade}^{-1}$. the detection limit is 7×10^{-7} M . It has a fast response time of 15 s and can be used for at least 4 month without any divergence in potential . the electrode can be used in the pH range from 4.0 to 9.0 . the proposed electrode shows a very good discriminating ability towards Cd^{+2} ion in presence of some alkali , alkaline earth , transition and heavy metal ions. It was successfully applied for the direct determination of Cd^{+2} in standard and real sample solutions.

Keywords : PVC membrane electrode, Cadmium ion, formazan dye.

*Associate Professor, Chemistry Department, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia.

** Professor , Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt.

***Postgraduate Student, Chemistry Department, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia.

مقدمة :

رافق نمو المجتمعات البشرية تطور في مجالات الحياة كافة ، ولاسيما في مجال القطاع الصناعي بسبب الحاجة الملحة للكثير من المنتجات الصناعية ، وأدى ذلك إلى ضرورة الاهتمام بضبط مستويات التلوث البيئي الناجم عن استخدام العديد من العناصر المعدنية في الصناعة ، على الرغم من التأثيرات الضارة المختلفة في الصحة البشرية [1,2,3] ؛ إذ يعدّ الكاديوم من أهم الملوثات المتوفرة بكثرة في العديد من المنتجات الصناعية ، مثل صناعة الطلاء الكهربائي والبطاريات والكثير من الصناعات الكيميائية [4,5] ، و في بعض المواد الغذائية أو الكائنات الحية التي تعتبر مصدرا غذائيا للكثير من الشعوب البشرية مثل المحار بأنواعه ، والبلح البحري ، والفطر والأعشاب البحرية ، ومسحوق الكاكاو وغيرها [5] ، وهو بذلك سينتقل إلى جسم الإنسان ، ويتركز في الجملة العصبية لديه مسببا إصابته بأمراض السرطان . جعلت هذه الأسباب مجتمعة من مراقبة مستويات الكاديوم وتحديده في عينات بيئية واقعية أمراً ملحاً وعاجلاً ، باستخدام العديد من طرائق التحليل، الطيفية منها، مثال: طريقة الامتصاص الذري [6,7] وطريقة الانبعاث الذري ICP و المطيافية الضوئية [8,9] ، والكروماتوغرافية مثال: كروماتوغرافية التبادل الأيوني [10,11] ، والكهربائية كطريقة قياس الناقلية [12,13] ، و الفولط أمبيرومترية [14-16] . لم تخل هذه الطرائق من بعض العيوب ، مثال: الكلفة المرتفعة ، وظروف العمل التجريبي الصعبة ، والزمن الطويل اللازم لإجراء القياسات ، لذا كان لابد من اقتراح طرائق قياس بديلة سهلة وأقل كلفة. اعتمد في هذا البحث على استخدام الطريقة الكمونية التي تعتمد على إلكترونيات الانتقائية ISEs ، التي تلبّي الغرض التحليلي وهي فعالة بدرجة كافية من ناحية دقة الأيونات المعدنية وانتقائيتها [17,18] ، و لما تتميز به من مصداقية عن الطرائق الأخرى لتحديد نزر هذه المعادن ، تحديداً مباشراً [1]، وهذا ما تم تأكيده من خلال التطبيقات التي أجريت في العديد من المجالات التي تهتم بتحديد نزر المعادن الثقيلة، وهي تمتلك ميزة هامة بكونها الوحيدة التي تتحسس للأيونات الحرة ، مما أدى إلى استخدامها بنجاح لتحديد العديد من الأيونات المعدنية ومراقبتها [17,18]، وتتوفر هذه الأيونات في البيئة - غالباً - على هيئة أيونات لا عضوية ؛ لذا نال تحديدها باستخدام الإلكترونيات الانتقائية ISEs أهمية كبيرة جداً [19] ، وهي تميزت في قدرتها على قياس نشاط الأيون الكموني بوجود أيونات أخرى ، مما شكل حافزاً قويا لإيجاد حساسات جديدة منتقية للأيون [3,4,20] ، وهو بدوره أثار الاهتمام بدراسة تفاعلات معدن - مرتبطة عضوية من أجل استخدام المعقد الناتج بوصفه مادة فعالة كهركيميائيا في الغشاء الحساس المنتقي للأيونات ، واستخدم ناتج هذه التفاعلات لصناعة وتطوير الإلكترونيات المنتقية للأيونات الموجبة والسالبة المستندة إلى حاملات أيون مختلفة [21-24] ؛ إذ تم تقديم عدة دراسات تهدف إلى إيجاد مواد فعالة كهركيميائيا لتحضير إلكترونيات انتقائية لأيون الكاديوم [25-35].

أهمية البحث وأهدافه :

تكمّن أهمية البحث في كونه إضافة علمية ترفد طرائق التحليل الأخرى بطريقة تحليلية جديدة سهلة ، وقليلة التكاليف تسمح بتعيين أيونات الكاديوم في المحاليل المائية ، باستخدام معقدات يشكلها صباغ الفورمازان مع الكاديوم على شكل مادة فعالة كهركيميائيا ، ضمن غشاء PVC المنتقي لأيون الكاديوم ، مما يسمح بالمراقبة الدقيقة والسريعة لمحتوى هذا العنصر حيثما وجد . يهدف البحث إلى استخدام المعقدات التي يشكلها صباغ الفورمازان مع الكاديوم بوصفها مادة فعالة كهركيميائيا جديدة ضمن غشاء PVC المنتقي لأيون الكاديوم لأول مرة ، ثم دراسة تأثير العديد من العوامل في عمل هذا الإلكترونيات مثال : مكونات الغشاء ، وطبيعة المادة الملدنة، وتأثير الإضافات ، والخصائص

التحليلية الأخرى ، كزمن الاستجابة ، وتأثير pH الوسط في عمل الإلكترود، ودراسة مدى تأثير تداخل الأيونات الموجودة في المحلول مع أيون الكاديوم وغيرها من العوامل الأخرى التي قد تلعب دوراً مؤثراً في عمل الإلكترود ، ومن ثم إجراء بعض التطبيقات العملية لتحديد الكاديوم في عينات طبيعية باستخدام الإلكترود نفسه .

طرائق البحث ومواده:

1-المواد الكيميائية المستخدمة:

1-مسحوق PVC عالي النقاوة.

2- 1 - 3 - ثنائي فنيل - 5 - (p - نترو فنيل) فورمازان بوصفه مادة فعالة محضرة مخبرياً .

3-المواد المدنة مثل ثنائي بوتيل فتالات DBP ، ثنائي اوكتيل فتالات DOP ، ثنائي اوكتيل سبيكات DOS

من شركة Merck .

4-صوديوم نترافينيل بورات NaTPB ، نترافيدرو فوران THF من شركة Merck .

5- محلول قياسي للكاديوم بتركيز 1000 ppm من شركة Merck .

كما حضرت جميع المحاليل الأم لأيون الكاديوم باستخدام ماء ثنائي التقطير ، وأضيف إليه حمض الأزوت

عالي النقاوة لمنع حلمأة أيون الكاديوم.

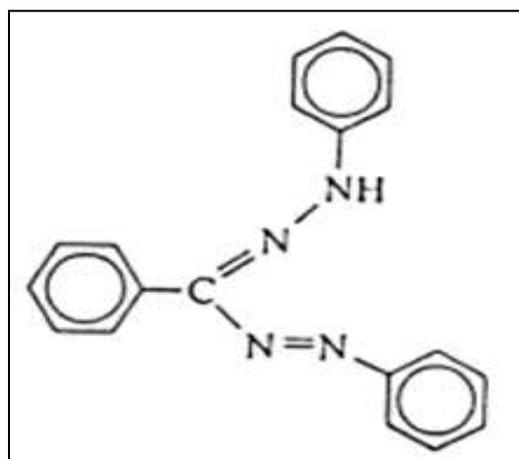
2- طرائق البحث :

2-1 تحضير معقد الكاديوم مع 1 - 3 ثنائي فنيل - 5 - (p- نترو فنيل) فورمازان (FM):

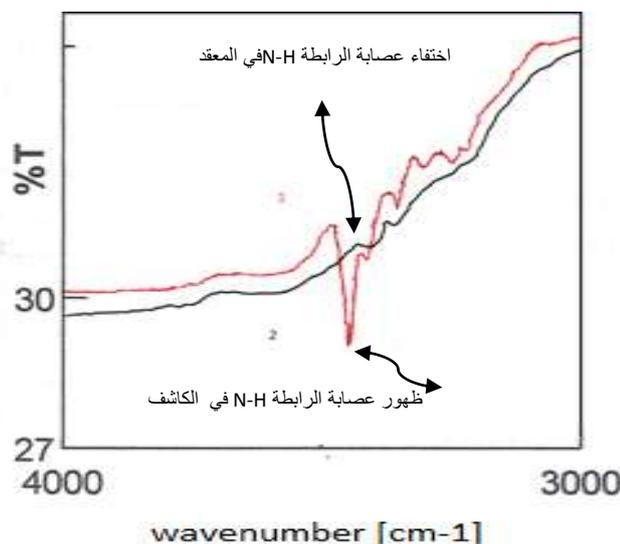
حضر الفورمازان الشكل (1-a) من تفاعل الأزواج بين البنز الدهيد فنيل هيدرازون وكاتيونات الديازونيوم التي يتم الحصول عليها من تفاعل الديأزة لمركب بارا نترو أنيلين [36-38] . بلغت درجة انصهار صباغ الفورمازان الناتج $183\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، كما درس المركب الناتج باستخدام مطيافية IR [39,40] . وتبين من خلال الطيف الناتج عصابات الاهتزاز للروابط كما هو موضح في الجدول (1). تم الحصول على المعقد $[\text{Cd}(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2)_2]$ من خلال تفاعل الأيون المعدني المدروس مع المرتبطة العضوية 1 - 3 - ثنائي فنيل - 5 - (p - نترو فنيل) فورمازان . تبين من خلال دراسة طيف IR للمعقد الناتج اختفاء عصابة الاهتزاز التكافئية للرابطة N-H التي تهتز بين الأطوال الموجية المحصورة في المنطقة $3000-3500\text{ } \text{Cm}^{-1}$ ، وهذا يؤكد أنه عند تشكيل المعقد، يحصل استبدال ذرة هيدروجين بذرة معدن، مما يفسر اختفاء عصابة الاهتزاز التكافئية للرابطة N-H التي تظهر في المركب الأصلي FM عند القيمة $3448\text{ } \text{cm}^{-1}$ الشكل (1-b) . وأجريت عملية الاصطناع للمعقد باستخدام محلول 0.001 مول (0.232) غرام من نترات الكاديوم في مزيج من الإيثانول والماء ثنائي التقطير بنسبة 1:1 ومحلول 0.002 مول (0.692) غرام من المركب 1 - 3 ثنائي فنيل - 5 - (p - نترو فنيل) فورمازان في الأستون ، يضاف محلول الفورمازان على دفعات إلى محلول الأيون المعدني Cd^{+2} مع التحريك المستمر؛ إذ يتشكل راسب بلوري بني قاتم . ورشح الراسب الناتج ، وغسل عدة مرات بمزيج من الإيثانول والماء المقطر، ثم جفّف هوائياً ، واستخدم بنجاح بوصفه مادة فعالة كهركيميائياً في إلكترود غشاء PVC منتقٍ لأيون الكاديوم Cd^{+2} .

الجدول (1) عصابات اهتزاز الروابط في المركب FM (1-3 - ثنائي فنيل - 5 - p- نيترو فنيل) فورمازان.

رمز المركب	C=N	N=N	C=C	CNNC	N-H
FM2	1592	1492-1564	1442	691-846	3448



الشكل (1-a)



الشكل (1-b)

(1-a) بنية صباغ الفورمازان

(1-b) طيف تحت الأحمر IR لـ 1-3-ثنائي فنيل-5-p-نيتروفنيل فورمازان ((FM)) (1) ، $[M(C_{19}H_{13}N_5O_2)_2]$ (2).

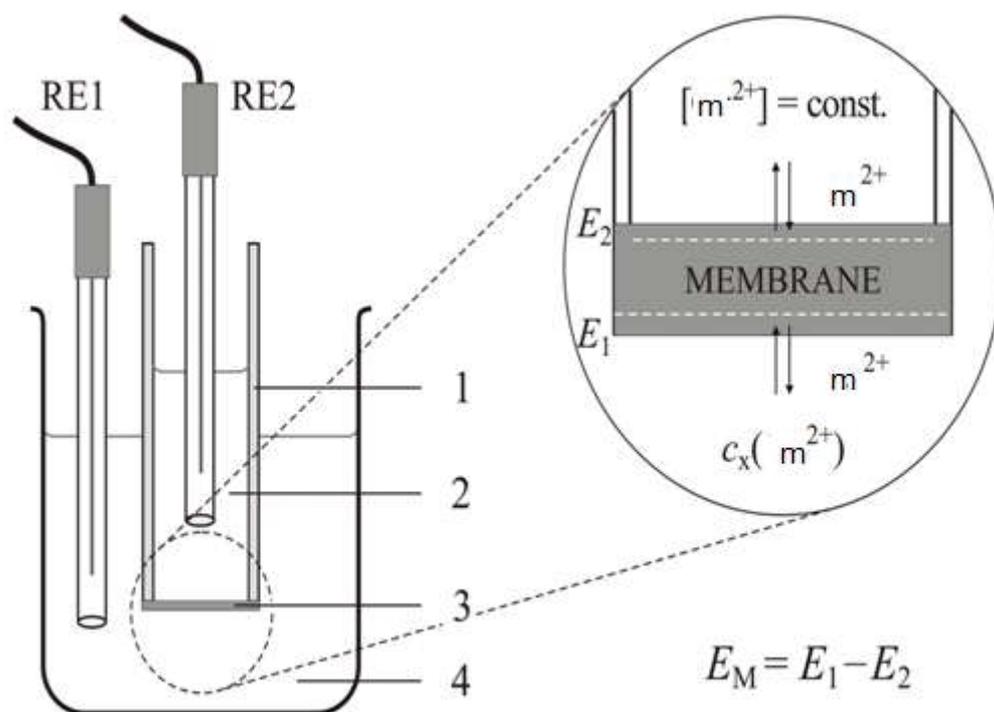
2-2 - تحضير الإلكترود :

حُضِر الغشاء المنتقي لأيون الكاديوم بحل الكمية المناسبة من المعقد $[Cd(C_{19}H_{13}N_5O_2)_2]$ في 5 ml نيترو هيدرو فوران THF ، ثم حضر مزيج من مسحوق PVC والمادة الملدنة DOP ونيترو فنيل بورات الصوديوم على شكل مادة إضافية إلى الغشاء . يضاف المحلولان السابقان بعضهما إلى بعض، مع التحريك لمدة عشرين دقيقة ، حتى الحصول على مزيج متجانس ، ثم يسكب المزيج الناتج في طبق بتري زجاجي قطر 5 Cm ويترك بدرجة حرارة المختبر لمدة 24 ساعة على الأقل ليتبخر للمحل بالتبخز والحصول على غشاء PVC وزنه 0.25 g ، يعزل جزء منه باستخدام أداة حادة وبحذر شديد ، ثم يلصق إلى نهاية أنبوب بلاستيكي PVC باستخدام محلول PVC في THF بوصفه مادة لاصقة ، يملأ الأنبوب بمزيج من محلول نترات الكاديوم تركيزه 1×10^{-3} مول /لتر المُحَضَّر من المحلول الأم وكلووريد البوتاسيوم 1×10^{-1} مول/لتر بنسبة 1:1 على شكل محلول داخلي. هيئت الإلكترودات المحضرة بنقعها ضمن محلول نترات الكاديوم بتركيز 1×10^{-2} مول /لتر لمدة 24 ساعة، ثم غسلت بالماء ثنائي التقطير حتى الحصول على قيمة ثابتة للكُمون قبل الاستخدام .

2 - 3 - الخلية المستخدمة في قياس الكمون :

أجريت جميع القياسات باستخدام مقياس ميلي فولط رقمي (DT9205A – DIGITAL MULTIMETER) ،
 واستخدم سلك فضة مغطى بطبقة من كلوريد الفضة Ag/AgCl على شكل إلكترود مقارن داخلي وإلكترود Ag/AgCl
 (, Part No : E21M003,) TYPE : REF361 كإلكترود مقارن خارجي ويمكن تمثيل الخلية الإلكتروكيميائية
 لقياس الكمون بالشكل (2) التالي:

Ag/AgCl / المحلول الداخلي/ الغشاء المنتقي للايون/ محلول العينة/ جسر ملحي (KCl 1 M) / Ag/AgCl



الشكل (2) : الخلية الكهروكيميائية المستخدمة : 1- انبوب PVC 2- المحلول الداخلي 3- الغشاء 4- محلول العينة .

تمت دراسة الإلكترود المقترح عن طريق قياس EMFs لمحاليل Cd^{2+} تغطي مجال تراكيز من 1×10^{-7} مول/لتر حتى التركيز 1×10^{-1} مول/لتر، وتم ضبط قيم pH المحلول باستخدام HNO_3 أو $NaOH$ في أثناء دراسة مجال الـ pH الذي يعمل ضمنه الإلكترود ، كما حدد زمن الاستجابة للإلكترود من خلال قياس الزمن اللازم لوصول الكمون إلى قيمة ثابتة ضمن تراكيز مختلفة لمحاليل $Cd(NO_3)_2$ ، بحيث يكون كل تركيز يساوي عشر أضعاف التركيز المقيس قبله .

النتائج والمناقشة :

1- دراسة تأثير مكونات الغشاء :

تتعلق حساسية وانتقائية الغشاء المنتقي لأيونات بمكونات الغشاء ، وطبيعة المادة الملدنة ، والإضافات المستخدمة [43-41] ، لذا تعد دراسة تأثير مكونات غشاء PVC دراسة هامة كونها تؤثر بشكل مباشر في جميع

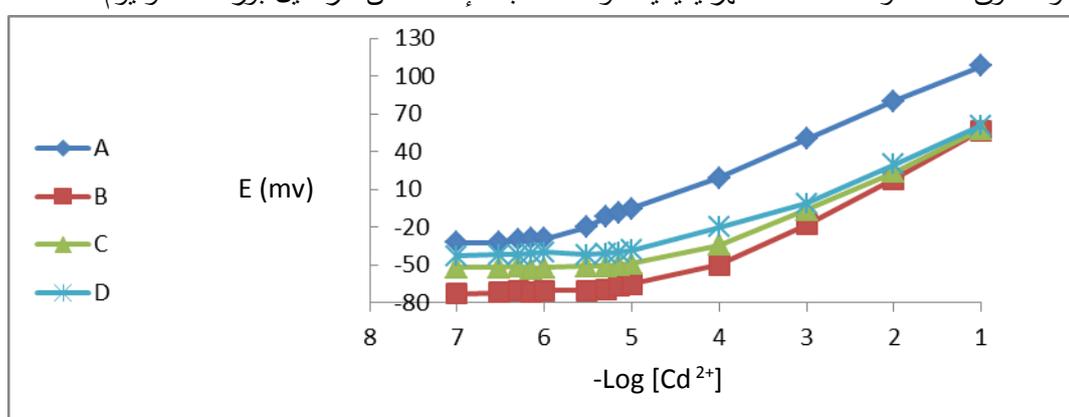
الخصائص التحليلية للغشاء الحساس مثل : المجال الخطي ، وزمن الاستجابة ، وعمر الإلكترود ، والانتقائية ، والحساسية ، والثبات الكيميائي ، كما تلعب نسبة مسحوق PVC إلى المادة المدنة دوراً هاماً ؛ إذ وجد من خلال الكثير من الدراسات بأن أفضل النسب المستخدمة هي 1:2 ملدن : PVC على الترتيب [44] . يعد ثابت العزل الكهربائي للطور الغشائي وحركيات حامل الأيون ومعدناته المعدنية من العوامل التي تؤثر بشكل مباشر في استجابة الإلكترود وخصائصه [45,24] . لذلك قمنا بدراسة تأثير مكونات الغشاء في الاستجابة الكميونية لإلكترود الكاديوم المحضر لدينا . ولاحظنا أن استجابة الإلكترود تحسنت بشكل كبير بوجود أملاح انيونات أليفة للدهون (Lipophilic) إذ تبين أن الإلكترود يستجيب بشكل ضعيف لأيون الكاديوم بغياب الإضافة المشار إليها؛ فلم يتجاوز الميل 19.1 mv/d بالنسبة للغشاء الذي يحتوي على 6% من المادة الفعالة كهركيميائياً ، على الرغم من مجاله الخطي الواسع من $1 \times 10^{-5} M$ حتى $1 \times 10^{-1} M$. لكن وجود إضافة من ملح نترات فنيل بورات الصوديوم بنسبة 4 % من وزن الغشاء أدت إلى زيادة الميل لدرجة حادة ، حتى بلوغه القيمة 27.74 mv/d للغشاء المكون من (6% مادة فعالة كهركيميائياً ، و 31% مسحوق PVC ، و 59% من المادة المدنة DBP ، و 4% تترافيل بورات الصوديوم) ، كما أنه يستجيب استجابة بقرب النيرنستية على مجال واسع لتركيز أيون الكاديوم (1×10^{-6} حتى التركيز 1×10^{-1}) مول / لتر ، وحد كشف بحدود $7 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ، فهي تعتبر الأمثل مقارنة بغيرها من التركيبات المدروسة . ونبين في الجدول (2) تأثير مكونات الغشاء في خصائصه التحليلية .

الجدول(2) تركيب الأغشية وقيم الميل والمجال الخطي لمختلف النسب المدروسة الداخلة في تركيب غشاء PVC منتقي لأيون Cd^{2+} .

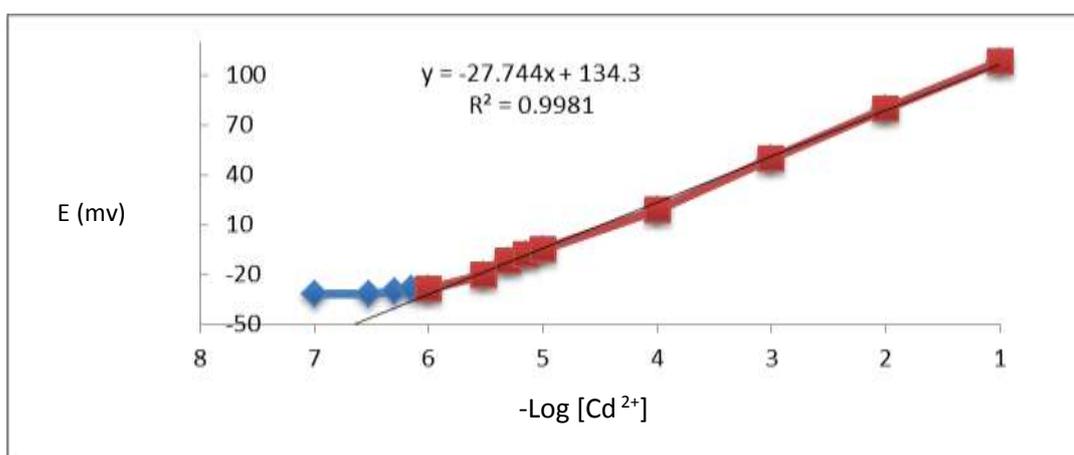
الرقم	PVC	DOPH%	IP%	NaTBP%	الميل	المجال الخطي M	R ²
1	30	61	5	4	22.1	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	0.9937
2	29	62	5	4	22.3	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	0.9249
3	28	63	5	4	31.2	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	0.9871
4	31	61	5	3	24.9	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	0.9834
5	30	61	6	3	28.7	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$	0.9765
6	30	59	7	4	26.95	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	0.9875
7	30	62	5	3	24.4	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	0.9568
8	31	59 DOP	6	4	27.74	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	0.997
9	31	59 DBP	6	4	33.3	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	0.983
10	31	59 DOS	6	4	26.4	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	0.991
11	30	60	6	4	32.5715	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	0.9433
12	29	60	7	4	28.95	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	0.9823
13	33	64	--	3	18.5	$1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$	0.9986
14	31	63	6	---	19.1	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	0.9727
15	33	57	10	0	7	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2}$	0.9646
16	33	55	6	6	19.7	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	0.9944
17	32	50	6	12	24.1	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	0.996
الرقم	PVC	DOPH%	IP%	NaTBP%	الميل	المجال الخطي M	R ²
18	35	45	10	10	26.5	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	0.9832

0.9933	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	26.8	5	7	53	35	19
0.9977	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	19.9	1	7	57	35	20
0.9801	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	14.8	2	7	57	34	21
0.9998	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	19.5	3	7	57	33	22
0.9987	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	25.2	4	7	57	32	23
0.9994	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	26.1	4	7	58	31	24
0.997	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	26.8	4	6	57	33	25
0.9748	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	18.4	0.6	7	57	35.4	26

يبين الشكل (3) المنحنيات العيارية لبعض الإلكترودات الانتقائية لأيون الكاديوم بنسب مختلفة من المادة المدنة ومسحوق PVC والمادة الفعالة كهركيميائيا ، وكذلك نسبة الإضافة من تترافينيل بورات الصوديوم .



الشكل (3) المنحنيات العيارية لبعض الإلكترودات الانتقائية لأيون الكاديوم :
 A : PVC 31% : DOP 59% : مادة فعالة : 6% NaTBP 4% : B : PVC 28% : DOP 63% : مادة فعالة : 5% NaTBP 4% : C : PVC 30% : DOP 61% : مادة فعالة : 6% NaTBP 3% : D : PVC 29% : DOP 60% : مادة فعالة : 6% NaTBP 4%

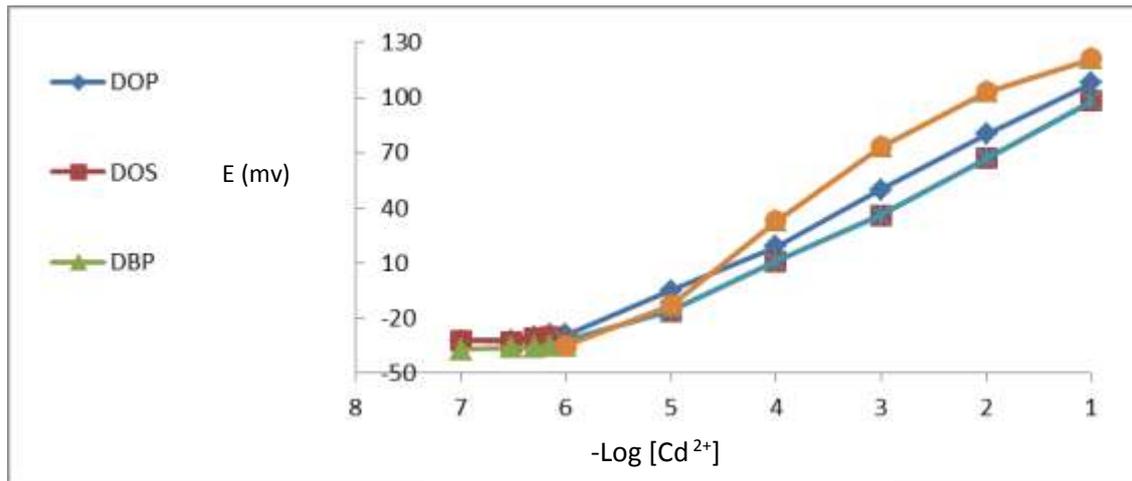


الشكل (4) المنحني العياري لإلكترود غشاء PVC منتقٍ لأيون Cd^{2+} (6% مادة فعالة كهركيميائيا و 31% مسحوق PVC و 59% من المادة المدنة DOP و 4% تترافينيل بورات الصوديوم) .

2 - دراسة تأثير طبيعة المادة المدنة :

تلعب طبيعة المادة المدنة دورا هاما في تحسين خصائص الإلكترود المنتقي للأيونات من خلال تأثيرها المباشر في ثابت العزل الكهربائي لوجه الغشاء [45]. تم استخدام ثلاثة ملدنات مختلفة القطبية من أجل التعرف إلى

تأثير طبيعة المِلدن المستخدم في استجابة الإلكترود المنتقي لأيونات الكاديوم ، والمتعلق بالمادة الفعالة كهركيميائيا $[Cd(C_{19}H_{13}N_5O_2)_2]$ ، ثم رسمت العلاقة بين الاستجابة الكمونية لكل إلكترود ، وتركيز أيون الكاديوم ضمن المحلول . دلت نتائج الدراسة أن استخدام DBP أو DOP على شكل مادة ملدنة في الغشاء يبدي استجابة نيرنستية أفضل من DOS ؛ إذ بلغ الميل 27.74 mv/ decade باستخدام DOP ، و 33.3 باستخدام DBP ، و 26.4 باستخدام DOS عند النسب نفسها من مكونات الأغشية. يظهر الشكل (5) تغيرات الاستجابة الكمونية لكل إلكترود ، مع تغير تركيز أيون الكاديوم في المحلول المدروس ، من أجل مواد ملدنة مختلفة.



الشكل (5) تغيرات كمون الخلية للإلكترود ذي التركيب (6) % مادة فعالة كهركيميائيا و 31% مسحوق PVC و 59% من المادة الملدنة و 4% تترافيل بورات الصوديوم) مع تغير تركيز Cd^{2+} باستخدام ملدنات مختلفة .

3- دراسة تأثير الإضافات في استجابة الإلكترود :

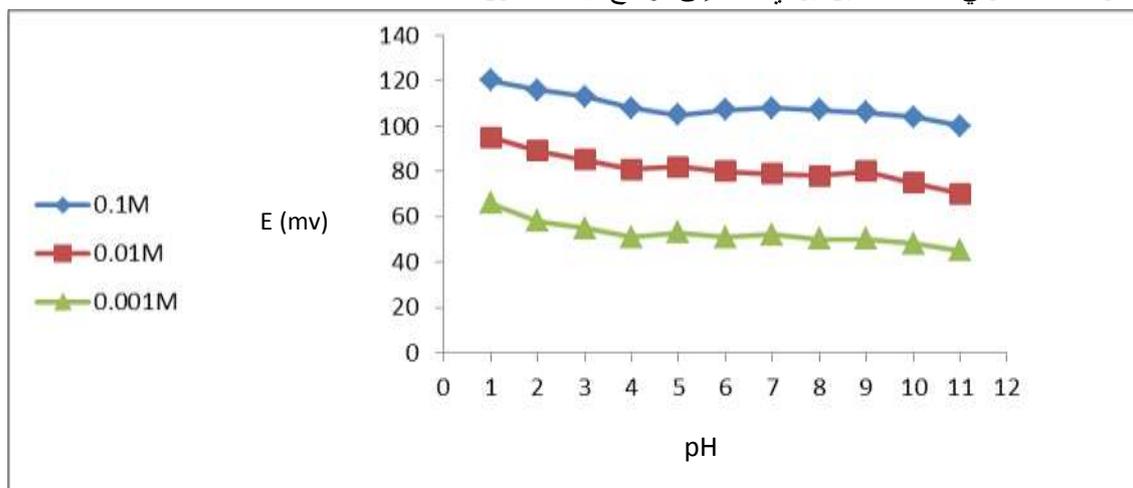
تبين من خلال الدراسة أن وجود إضافة من تترافيل بورات الصوديوم NaTBP بنسبة 4% من وزن الغشاء يحسن استجابة الإلكترود ؛ إذ كان الميل بجوار القيمة 19.1 mv/d بدون وجود الإضافة ، وقد وصل هذا الميل بوجود الإضافة إلى القيمة 27.74 mv/d . تعد أنيونات TPB^- من الأنيونات المحبة للدهون ، لذا فإن استخدامها مادة إضافية في الأغشية المنتقية للكاثيونات ، يخفّض من المقاومة الأومية للغشاء ، ويحسن من الاستجابة الكمونية والانتقائية ، و يخفض من تأثير التداخلات التي قد تحدث بوجود بعض الأنيونات ضمن العينة المدروسة [46-47].

4 - دراسة تأثير pH الوسط في أداء الإلكترود :

غمرنا خلية الإلكترود المقترح بوجود مسرى pH زجاجي ضمن محاليل Cd^{2+} بتركيز مختلفة $(1 \times 10^{-1}, 1 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-3})$ مول / لتر، ثم غيرنا قيمة pH وسط هذه المحاليل ضمن المجال 1-11 بإضافة حجم ضئيل من HNO_3 أو $NaOH$ بتركيز يتراوح بين (0.1M – 1 M) [48,23,1] ، أخذت قيمتا الكمون و pH المحلول بعد كل إضافة عند درجة حرارة المختبر ، رسمت المنحنيات $E=f(pH)$ لكل تركيز مدروس الشكل (6) . يبين المخطط البياني بقاء الكمون ثابتاً من القيمة 4 وحتى القيمة 9 ، لذا تعدّ هذه النتيجة قاعدة أساسية لعمل الإلكترودات الانتقائية للمعادن الانتقالية وأيونات المعادن الثقيلة ، التي أكدت دراسات عديدة سابقة [25,30,32,34] .

يفسر التغير الحاصل عند قيم pH أكبر إلى إمكانية تشكل معقدات مائية للكاديوم ، مثل $Cd(OH)^+$ ، بينما ترتبط أيونات H^+ الحرة بذرات النتروجين ضمن حامل الأيون المقترح عند القيم الصغيرة ، ومن المتوقع أن يؤدي ذلك

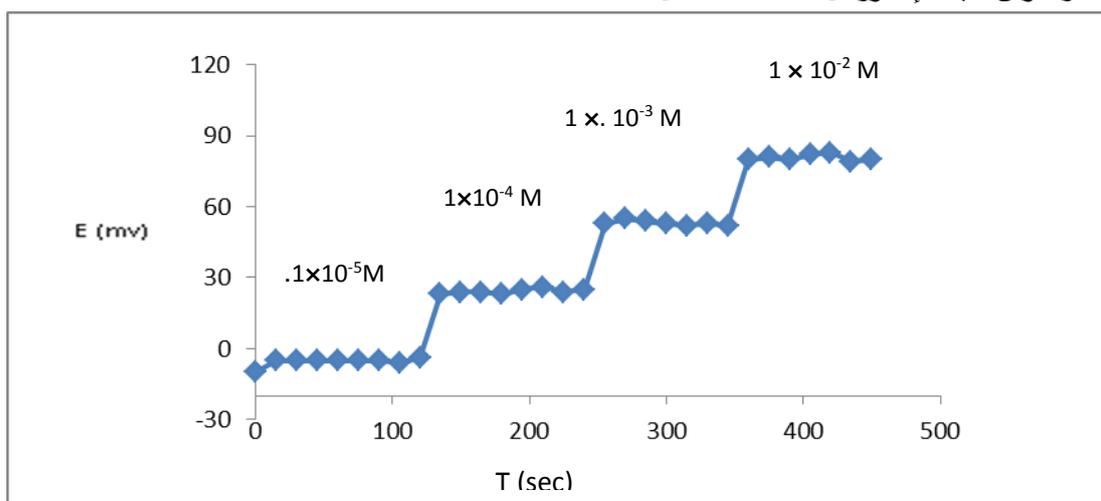
إلى تفكك المعقد $[Cd(C_{19}H_{13}N_5O_2)_2]$ ، إضافة إلى الاستجابة الكمونية المتزامنة للإلكترود المقترح تجاه أيونات H^+ و Cd^{2+} ، وفي كلتا الحالتين يؤدي ذلك إلى ارتفاع قيمة الكمون [49-51] .



الشكل (6) تأثير pH المحلول على الاستجابة الكمونية للإلكترود المقترح (6) مادة فعالة كهركيميائية و 31% مسحوق PVC و 59% من المادة المدنة و 4% تترافيل بورات الصوديوم) عند تراكيز مختلفة لأيونات Cd^{2+} .

5 - استجابة الإلكترود وزمن حياته:

حدد زمن الاستجابة للإلكترود المقترح بقياس الزمن اللازم لبلوغ الكمون قيمة ثابتة ضمن محاليل مختلفة التراكيز لأيون Cd^{2+} (1×10^{-5} - 1×10^{-2}) مول / لتر ؛ إذ وصل الكمون إلى قيمة ثابتة بزمن أقل من 15 ثانية الشكل (7). تعود سرعة الاستجابة إلى سرعة عمليات التعقيد بين Cd^{2+} والمادة الفعالة المستخدمة حاملاً للأيون في الإلكترود المقترح . وقد دلت تغيرات الخصائص التحليلية للإلكترود المقترح على إمكانية استخدامه لأكثر من أربعة أشهر من دون أن يحدث تغير يذكر في خصائصه ؛ إذ بقي زمن استجابته ثابتاً ، وكذلك حافظ على قيمة ثابتة تقريباً للميل ، وهذا يؤكد أن المادة الفعالة المستخدمة لا تذوب في المحاليل المائية المدروسة ولا تترك الغشاء، وهذا بدوره يفسر طول زمن حياة الإلكترود [45,49,52,53] .



الشكل (7) زمن الإستجابة الكمونية للإلكترود المقترح (6) مادة فعالة كهركيميائية و 31% مسحوق PVC و 59% من المادة المدنة و 4% تترافيل بورات الصوديوم) عند تراكيز مختلفة لأيونات Cd^{2+} .

6- انتقائية الإلكترود :

تعد معاملات الانتقائية لكل إلكترود جديد من أهم الخصائص التحليلية له ، لذا حسبت معاملات الانتقائية الكمونية $K_{Cd^{+2},M}^{MPM+n}$ للإلكترود المقترح لدينا باستخدام طريقة الكمون الموافق Matched Potential Method (MPM) ، التي لا تعتمد إطلاقاً على علاقة Nicolsky – Eisenman ، كما نصحت بها IUPAC عام 1995 ، بوصفها طريقة مناسبة للأغراض التحليلية . وفق العلاقة التالية : [55,54]

$$K_{Cd^{+2},M}^{MPM+n} = (\hat{a}_A - a_A) / a_B$$

إذ إن \hat{a}_A يمثل فعالية معلومة للأيون الرئيس A ضمن محلول يضاف إلى محلول قياسي للأيون A فعاليته a_A مسببا زيادة في الكمون المقيس ، و a_B فعالية الأيون المتداخل في القياس الذي يضاف بدوره إلى المحلول القياسي للأيون A ذي الفعالية a_A ، حتى يعطي نفس التغير السابق في الكمون .

تبين النتائج المدرجة في الجدول (3) ذات القيم الصغيرة لمعاملات الانتقائية الكمونية أن الإلكترود المقترح المستند إلى $[Cd(C_{19}H_{13}N_5O_2)_2]$ كمادة فعالة كهركيميائياً ، يبدي انتقائية عالية لأيونات الكادميوم بوجود أيونات قلووية وقلوية ترابية ، وكذلك أيونات معادن انتقالية . تؤكد النتائج هذه أن المركب FM يتفاعل بقوة مع أيونات Cd^{2+} ، وهو بذلك يمتلك خاصية الاستخدام على شكل مادة فعالة في إلكترود غشاء PVC منتقٍ لأيونات الكادميوم .

الجدول (3) قيم معاملات الانتقائية الكمونية للإلكترود المقترح (6) مادة فعالة كهركيميائياً و 31% مسحوق PVC و 59% من المادة الملدنة ، و 4% تترافيل بورات الصوديوم (المقيسة بطريقة الكمون الموافق (MPM)

Interfering ion	$K_{Cd^{+2},M}^{MPM+n}$	Interfering ion	$K_{Cd^{+2},M}^{MPM+n}$
Ni ²⁺	3.16×10^{-3}	Ca ²⁺	1.6×10^4
pb ²⁺	2.34×10^{-2}	Mg ²⁺	4.46×10^3
Co ²⁺	2.69×10^{-3}	Ba ²⁺	-----
Cu ²⁺	2.11×10^{-1}	K ¹⁺	-----
Zn ²⁺	1.58×10^{-4}	Na ¹⁺	-----

7- التطبيقات العملية :

استخدم الإلكترود المقترح بنجاح لتحديد تركيز أيونات الكادميوم في عينات عيارية باعتماد الجزء الخطي المفيد تحليلياً من المنحني العياري للإلكترود المقترح باستخدام طريقة الإضافات المعيارية الجدول (4) .

الجدول (4) تحديد تركيز أيونات الكادميوم في محاليله القياسية بوساطة خلية الإلكترود المقترح مع المعالجة الإحصائية للنتائج .

حد الثقة CL مول/لتر	الاسترجاعية R%	ASE %	الخطأ القياسي التحليلي عن المتوسط ASE	الانحراف المعياري النسبي المئوي RSD%	الانحراف المعياري SD	متوسط القيمة الموجودة لثلاثة قياسات مول/لتر	القيمة المأخوذة مول/لتر
$1.03 \times 10^{-6} \pm 0.04 \times 10^{-6}$	103.00	0.9	0.0093×10^{-3}	1.57	0.0162×10	1.03×10^{-6}	1×10^{-6}
$1.029 \times 10^{-5} \pm 0.072 \times 10^{-5}$	102.9	1.6	0.0167×10^{-5}	2.81	$0.029 \times 10^{-}$	1.029×10^{-5}	1×10^{-5}
$0.99 \times 10^{-4} - 0.065 \times 10^{-4}$	99.00	1.53	0.0152×10^{-4}	2.67	0.0264×10	0.99×10^{-4}	1×10^{-4}
$1.023 \times 10^{-3} - 0.074 \times 10^{-}$	102.3	1.69	0.017×10^{-3}	2.9	$0.030 \times 10^{-}$	1.023×10^{-3}	1×10^{-3}

تبين الدراسات الإحصائية أن الإلكترود المقترح يمكن أن يستخدم لقياس تركيز الكاديوم في عينات واقعية من البيئة المائية ، لذا جمعت عينات مائية من محطات معالجة المياه ، وتم حساب تركيز أيونات الكاديوم فيها باستخدام خلية الإلكترود المقترح ؛ إذ لُحظ أن هناك تطابقاً لنتائج الإلكترود المقترح مع نتائج تحديد تركيز الكاديوم باستخدام تقنية الامتصاص الذري الجدول (6).

الجدول (5) تحديد تركيز أيونات الكاديوم في محاليل مائية من مواقع بيئية مختلفة بواسطة خلية الإلكترود المقترح ومقارنة النتائج مع القيم التي تم الحصول عليها لنفس العينات بطريقة الامتصاص الذري .

Atomic absorption mg/l	حد الثقة CL mg/l	ASE%	الخطأ القياسي التحليلي عن المتوسط ASE	الانحراف المعياري النسبي المئوي RSD%	الانحراف المعياري SD	متوسط القيمة الموجودة لثلاث قياسات mg/l	مواقع محطات المعالجة للعينات المدروسة
0.291	0.295±0.0262	2.07	0.0061	3.58	0.01058	0.295	مرج معيربان فصل
0.051	0.0506±0.00432	1.98	0.001	3.45	0.00174	0.0506	الحارة فصل الربيع
0.031	0.00312±0.0017	0.041	0.000416	2.31	0.00072	0.0312	الحارة فصل الصيف
0.073	0.0726±0.00623	1.996	0.001449	3.468	0.00251	0.0726	حبييت فصل الربيع
0.760	0.766±0.01339	0.406	0.00311	0.70	0.00539	0.766	حبييت فصل الشتاء

تبين النتائج المدرجة في الجدولين السابقين أن الطريقة المقترحة من قبلنا مقبولة تحليلياً لأن الانحراف المعياري النسبي المئوي بقي أقل من 5% ، مما يدل على دقة الطريقة ، وكذلك يدل الخطأ القياسي التحليلي عن المتوسط ASE على دقة القياس المتوسطة ، وعادة تنسب قيمته إلى القيمة المتوسطة ، إذ يجب ألا تتجاوز قيمته 2.5% لتدل على دقة العمل التحليلي . حسبنا الاختبار t لإقرار إن كان هناك اختلاف إحصائي بين النتائج الحاصلة باستخدام الطريقة الجديدة المستخدمة في دراستنا والطريقة المرجعية المعتمدة . أجرينا مقارنة بين مجموعتين من القياسات التي يتم الحصول عليها بالطريقتين . حسبنا قيمة t الإحصائية وقارناها مع القيمة الجدولة عند سوية ثقة 95% التي توافق عدد درجات الحرية 2=3-1 ، وفق العلاقة :

$$\pm t = (\bar{X} - X) \sqrt{N} / S$$

حيث إن X تمثل القيمة النظرية و N تمثل عدد مرات القياس حسبنا الاختبار F للدلالة على ما إذا كان هناك اختلاف معنوي بين الطريقتين اعتماداً على الانحراف القياسي لكل منهما ، بتطبيق العلاقة التالية:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

إذا زادت قيمة F المحسوبة عن قيمة F الجدولة عند سوية الثقة المختارة ، عندها يوجد اختلاف معنوي بين فروقات الطريقتين .

الجدول (6) المعالجة الإحصائية لنتائج تحديد الكاديوم في عينات واقعية باستخدام الإلكترود المقترح مقارنة بتحديد استخدام مطيافية الامتصاص الذري .

T	F	الانحراف المعياري SD	Atomic absorption mg/l	الانحراف المعياري SD	متوسط القيمة الموجودة لثلاثة قياسات mg/l	مواقع محطات المعالجة للمياه المدروسة
0.6548	2.2844	0.001	0.291	0.01058	0.295	مرج معيربان فصل
0.3981	3.0276	0.001	0.051	0.00174	0.0506	الحارة فصل الربيع
0.4804	0.1299	0.002	0.031	0.000721	0.0312	الحارة فصل الصيف
0.2760	1.5750	0.002	0.073	0.00251	0.0726	حبييت فصل الربيع
1.9280	0.2905	0.0101	0.760	0.00539	0.766	حبييت فصل الشتاء

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 من خطأ عشوائي فقط ، ولا علاقة لها بالعيئة .

8- مقارنة الخصائص التحليلية للإلكترود المقترح من قبلنا مع إلكترودات مقترحة سابقة :

تم إجراء مقارنة لبعض الخصائص التحليلية للإلكترود المقترح من قبلنا مع الخصائص التحليلية لإلكترودات أخرى مقترحة من قبل العديد من الباحثين ، كما هو موضح في الجدول (7). تشير معطيات الجدول (7) أن الإلكترود المقترح يعمل في مجال واسع من التراكيز $1 \times 10^{-6} M$ ، حتى $1 \times 10^{-1} M$ ضمن مجال pH واسع أيضا (4 - 9) ، إضافة إلى الاستجابة السريعة ، واستخدامه لمدة تزيد عن أربعة أشهر دون تغيير في خواصه التحليلية ، لذا فإن إلكترود غشاء PVC المقترح لدينا ينافس الإلكترودات المنتجة لأيون الكاديوم الأخرى في الكثير من الخواص مثل زمن الاستجابة ، وعمر الإلكترود ، وحدّ الكشف ، والمجال الخطي الواسع ، ومجال درجة الحموضة الواسع أيضا .

الجدول (7) مقارنة الخواص التحليلية للإلكترود المقترح (6) % مادة فعالة كهركيميائيا و 31% مسحوق PVC و 59% من المادة الملدنة و 4% تترافيل بورات الصوديوم (بالخواص التحليلية لإلكترودات أخرى .

الرقم	المادة الفعالة كهركيميائيا	المجال الخطي مول / لتر	الميل mv/decade	زمن الاستجابة Sec	زمن الحياة	مجال pH	رقم المرجع
1	Dibenzo-24-crown-8	$3.9 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	30 ± 1.0	25	خمسة شهور	3.2-7.5	[25]
2	Dicyclohexano-18-crown-6	$2.1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	29.0 ± 1.0	17	سنة شهور	1.9-7.0	[26]
3	Dicyclohexano-24-crown-8	$3.0 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	30 ± 1.0	23	خمسة شهور	2.0-5.4	[27]
4	Monoaza-18-crown-6	$1.0 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	29	<8	ثلاثة شهور	5.0-7.7	[28]
5	Benzo-15-crown-5	$3.16 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	20	<30	شهرين	3.8-7.0	[29]
الرقم	المادة الفعالة كهركيميائيا	المجال الخطي مول / لتر	الميل mv/decade	زمن الاستجابة Sec	زمن الحياة	مجال pH	رقم المرجع
6	Tetrathia-12-crown-4	$4 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-1}$	29.0 ± 1.0	<10	شهر ونصف	2.5-8.5	[30]
7	[1,1_-bicyclohexyl]-1,1_ , 2,2_-tetrol	$1.0 \times 10^{-5} - 1.10^{-1}$	27.8	<15	شهران	4.0-7.0	[31]

[32]	2.0-8.0	شهران	10	30.0	$7.9 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-1}$	N,N_-[bis(pyridin-2-yl)formylidene]butane-1,4-diamine	8
[33]	2.0-8.5	شهران ونصف	11	30 ± 0.2	$5.0 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-1}$	o-Phthalaldehyde based Schiff base 5.0	9
[34]	2.8-8.1	شهران	20	30.1 ± 0.1	$1.0 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	4-Hydroxy salophen	10
[35]	4.0-9.0	شهران	3-8	29.9 ± 0.5	$1.0 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	N,N_-(4-methyl-1,2-phenylene) diquinoline-2-carboxamide (Mebqb)	11
[56]	4.5-6.5	ثلاثة شهور	~8	29.5	$3.2 \times 10^{-6} - 1.10^{-1}$	Thiacalix[4]arene	12
[57]	6.0-9.0	أسبوع	10	29.4 ± 0.6	$1.6 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$	25,27-bis(Ethyl-2-(bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl)aniline)-26,28-dihydroxy p-tert-butylcalix[4]arene	13
في هذا البحث	4 - 9	أربعة أشهر حتى الآن	≤ 15	27.74	$1.0 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	1,3-diphenyl-5-P-nitrophenylformazan	

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات :

- تتمتع مركبات الفورمازان بخواص فريدة تجعلها مناسبة لأن تكون كواشف تحليلية .
- استخدمت معقدات الفورمازان التي لا تذوب في الماء للمرة الأولى بوصفها مادة فعالة في أغشية الحساسات المنتجة للأيونات.
- تم التوصل تجريبياً إلى أن التركيب (6) % مادة فعالة كهركيميائياً ، و 31% مسحوق PVC ، و 59% من المادة الملدنة ، و 4% تترافيل بورات الصوديوم) ، هو الأفضل لتصنيع إلكتروود انتقائي لتحليل Cd^{2+} في المحاليل المائية.
- درس تأثير الإضافات لتحسين أداء الغشاء ، حيث لوحظ ان هناك علاقة وثيقة بين الإضافات والميل النيرنستي ؛ إذ وجد أن إضافة ملح تترافينيل بورات الصوديوم بنسبة 4% من وزن الغشاء ، حسنت الميل من القيمة 19.1 mv/d حتى القيمة 27.74 mv/d .

• كانت الخصائص التحليلية لإلكتروود الكاديوم هي

المجال الخطي (مول / لتر)	حد الكشف (مول/لتر)	الميل (mv/decade)	زمن الاستجابة Sec	زمن الحياة	مجال pH
$1.0 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	7×10^{-7}	27.74	≤ 15	أربعة أشهر حتى الآن	4 - 9

- أظهرت النتائج أن لا تأثير لأيونات العديد من المعادن المدروسة (Co^{2+} ، Zn^{2+} ، Cu^{2+} ، Pb^{2+} ، Ni^{2+}) في عمل الإلكترود الجدول (3).

• استخدم الإلكترود المنتقي لأيونات الكاديوم بنجاح على عينات قياسية وأخرى واقعية من البيئة المائية وقورنت النتائج بالنتائج التي تم الحصول عليها للعينات نفسها باستخدام تقنية الامتصاص الذري ، فأبدت توافقاً جيداً ، وتبين المعالجة الاحصائية للنتائج أن الطريقة المقترحة من قبلنا مقبولة تحليلياً لأن الانحراف المعياري النسبي المنوي بقي أقل من 5% ، مما يدل على دقة الطريقة ، وكذلك يدل الخطأ القياسي التحليلي عن المتوسط ASE على دقة القياس المتوسطة ، وعادة تنسب قيمته إلى القيمة المتوسطة ، إذ يجب ألا تتجاوز قيمته 2.5% لتدل على دقة العمل التحليلي .

التوصيات:

- متابعة العمل لتصنيع أغشية انتقائية أخرى لعناصر معدنية مختلفة .
- تطبيق واستخدام هذه الحساسات في مجال المراقبة والمتابعة لمستويات التلوث الناجمة عن العناصر المعدنية الثقيلة .
- العمل على تبني هذه الأبحاث من قبل المختصين في هذا المجال بغية تصنيع هذه التقنية محلياً .

المراجع:

- 1- GHAEDI, M; MONTAZEROZOHORI ,M; .ANDIKAHEY, Z; SHOKROLLAHI. A; KHODADOUST,S; BEHFA, M.R;SHARIFI, S. *Fabrication of Pb⁺² ion selective electrode based on 1-(3-(2-Hydroxynaphthalen-1-yl)Methyleneamino)-2,2-Dimethyl propylimino) Methyl) Nabthalen-2-ol as new neutral*. Electrochemical Science. Int.J. Electrochem. Sci, 6, 2011,4129-4140.
- 2- GUPTA ,V.K; JAIN A,K; KUMAR, P. *PVC-based membranes of N,N'-dibenzyl-1,4,10,14-tetraoxa-716- diazacyclooctadecane as Pb⁺² – selective sensor*. Sence.Actuators, B210, 2006, 259-265.
- 3- KAZIMI, S .Y; SIPUR M, S; SHARGHI, H. *lead-Selective Poly(vinyl chloride) electrodes based on some Synthesizedbenzo-substituted macrocyclic diamides*. Journal of Hazardous Materials 172, 2009,68-73.
- 4- FTHENAKIS, V.M; *Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production* Renew. Sustain. Energy Rev, 8 ,2004, 303–334.
- 5- Bertin, G; AVERBECK, D. *Cadmium: cellular effects, modifications of biomolecules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences (a review)*. Biochimie,88 ,2006, 1549–1559.
- 6- Ma J.J.; Du X.; Zhang,J.W; Li,J.C.; Wang,L.Z. *Ultrasound-assisted emulsification-microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace cadmium in water samples*. Talanta ,80 ,2009, 980–984.
- 7- YAMAN,M. *The improvement of sensitivity in lead and cadmium determinations using flame atomic absorption spectrometry*. Anal. Biochem,339 ,2005, 1–8.
- 8- HASHEM, E.Y. *Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4 – (2 – pyridylazol – resorcinol*. Spectrochim. Acta A, 58 ,2002, 1401–1410.
- 9- J NETO,.A.G; OLIVEIRA, A.P; FRESHI,G.P.G; DAKUZAKU,C.S; MORAES,M. *Minimization of lead and copper interferences on spectrophotometric determination of cadmium using electrolytic deposition and ion-exchange in multi-commutation flow system*. Talanta, 53 ,2000, 497–503.

- 10- TANIKKUL,S; JAKMUNEE,J; LAPANANTNOPPAKHUN,S; RAYANAKORN, M; SOOKSAMITI, P; SYNOVEC,R.E; CHRISTIAN,G.D; GRUDPAN, K. *Flow Injection In-Valve-Mini-Column Pretreatment Combined with Ion Chromatography for Cadmium, Lead and Zinc Determination*. Talanta, 64 ,2004, 1241–1246.
- 11- Błazewicz, A; Dolliver,W; Sivsammeye,S; Deol, A; Randhawa, R; Orlicz-Szczesna, G; Błazewicz,R; Chromatogr J. B 878 (2010) 34–38.
- 12- DAVIS,A.C; CALLOWAY,C.P; JONES,B.T. *Direct determination of cadmium in urine by tungsten-coil inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using palladium as a permanent modifier*. Talanta, 71 ,2007,1144–1149.
- 13- MCSHANE,W.J; PAPPAS,R.S; WILSON-MCELPRANG, V; PASCHAL, D. *a rugged and transferable method for determining blood cadmium, mercury, and lead with inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Spectrochim. Acta ,B 63,2008,638–644.
- 14- MANIVANNAN,A; KAWASAKI,R; TRYK,D.A; FUJISHIMA,A. *Interaction of Pb and Cd during anodic stripping voltammetric analysis at boron-doped diamond electrodes*. Electrochim. Acta ,49 ,2004, 3313–3318.
- 15- ZHANG,W; LIU,Z; ZHU, S; CHEN,J; XU,G. *Interaction of Pb and Cd during anodic stripping voltammetric analysis at boron-doped diamond electrodes* . Electrochem. Commun, 12 ,2010, 1291–1293.
- 16- COCO,F.L; CECCON, L; CIRAULO,L; NOVELLI,V. *Determination of cadmium (II) and zinc (II) in olive oils by derivative potentiometric stripping analysis*. Food Control, 14, 2003, 55–59.
- 17- GUPTA,V.K. *Potentiometric sensors for heavy metals—an overview*. Chimia 59 ,2005, 209–217.
- 18- SINGH, A.K; GUPTA,V.K; GUPTA,B. *Chromium(III) selective membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores* Anal. Chim. Acta 585 ,2007, 171–178.
- 19- ARDAKANI, M; KHAYATKASHANI ,M; SALAVTINIASARI, M; ENSAFI, A.A. *lead ion-selective electrode prepared by sol-geland PVC membrane techniques*, Sensors and Actuators B 107,2005,438-445.
- 20- MOODY,G.J; SAAD, B.B; THOMAS,J.D.R. *The development of polymermatrix membranes for ion-selective electrodes*, Sel. Electrode Rev. 10,1988, 71.
- 21- GUPTA, V.K; CHANDRA, S; LANG, H. *A highly selective mercury electrodebased on a diamine donor ligand*, Talanta 66 ,2005, 575–580.
- 22- OH, H; CHOI,E.M; JEONG,H; NAM,K.C; JEON,S. *Poly(vinyl chloride) membrane cesium ion-selective electrodes based on lipophilic calix[6]arene tetraester derivatives*, Talanta 53 ,2000, 535–542.
- 23- GUPTA ,V.K; JAIN ,A.K; ISHTAIWI, Z; LONG, H; MAHESHWAVI, G. *Ni⁺² Selective sensors based on meso-tetrakis-(4-[tris-(-4-aniyldimethylsilyl-phenyl)-silyl]-phenyl)and (sal)₂ triene in poly(vinylchloride) matrix*, talanta 73, 2007,803-811.
- 24- CHANDRA, S; SINGH ,D; SARKAR, A. *PVC Membrane Selective Electrode for Determination of Cadmium(II)Ion in Chocolate Samples Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(4) ,2014,480—488 .
- 25- GUPTA, V.K; KUMAR,P. *Cadmium(II)-selective sensors based on dibenzo-24-crown-8 in PVC matrix*, Anal. Chim. Acta 389 ,1999, 205–212.

- 26 - GUPTA,V.K; CHANDRA, S; MANGLA,R. Dicyclohexano-18-crown-6 as active material in PVC matrix membrane for the fabrication of cadmium selective potentiometric sensor *Electrochim. Acta* 47 ,2002,1579–1586.
- 27- GUPTA, V.K; JAIN, A.K; P. KUMAR, *PVC-based membranes of dicyclohexano-24-crown-8 as Cd(II) selective sensor* *Electrochim. Acta* 52 ,2006, 736–741.
- 28- GUPTA,V.K; KUMAR,P; MANGLA, R. *PVC Based Monoaza-18-crown-6 Membrane Potentiometric Sensors for Cadmium.* *Electroanalysis* 12,2000, 752–756.
- 29- SRIVASTAVA,S.K; GUPTA,V.K; JAIN,S. *A PVC-based benzo-15-crown-5 membrane sensor for cadmium* *Electroanalysis* 8 ,1996, 938–940.
- 30- SHAMSIPUR,M; MASHHADIZADEH,M.H. *Cadmium ion-selective electrode based on tetrathia-12-crown-4* *Talanta* 53 ,2001,1065–1071.
- 31- JAVANBAKHT,M; SHABANI-KIA, A; DARVICH,M.R; GANJALI,M.R; SHAMSIPUR, M. *cadmium (II)-selective membrane electrode based on a synthesized tetrol compound.* *Anal.Chim. Acta* 408 ,2000, 75–81.
- 32- GUPTA, V,K; SINGH, A,K; GUPTA, B. *Schiff bases as cadmium(II) selective ionophores in polymeric membrane electrodes.* *Anal. Chim. Acta* 583 ,2007, 340–348.
- 33- Gupta, V,K; Al Khayat,M; Singha,A,K; Pal,M,K. *Nano level detection of Cd(II) using poly(vinyl chloride) based membranes of Schiff bases.* *Anal. Chim. Acta* 634 ,2009, 36–43.
- 34- ENSAFI, A.A; MEGHDADI, S; SEDIGHI,S. *Sensitive cadmium potentiometric sensor based on 4-hydroxy salophen as a fast tool for water samples analysis* *Desalination* 242 ,2009, 336–345.
- 35- REZAEI, B; MEGDHADI,S; ZARANDI, R,F. *A fast response cadmium-selective polymeric membrane electrode based on N,N -(4-methyl-1,2-phenylene)diquinoline-2-carboxamide as a new neutral carrier.* *J. Hazard. Mater.* 153,2008,179–186.
- 36- MARIAPPAN, G;KORIM ,R;MADHWA ,N;ALAM ,F; HAZARIKA, R; KUMAR, D;URIAH, T. *Synthesis and biological evaluation of formazan derivatives,* *Journal of advance.,pharmaceutical Technology & Research,* Vol.1, No. 4, 2010, 396-400.
- 37- NASSER, M. *Products reaction of 1,5-di(4-tolyl)-3-cyanoformazane with copper(II).* *Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies- Basic Sciences Series.* Vol. 30, No.1, 2008, 95-106.
- 38- MARJADI, S.I; SOLANKI,J.H; PATEL, A.L. *Synthesis and antimicrobial activity of some new formazan derivatives.* *E-Journal of Chemistry.* 6(3), 2009,844-848.
- 39- TAZCAN, H;EKMEKCI, G. *Electrochemical and spectroscopic behaviors of 1-(o-, m-, p-Cl, or Br) substituted phenyl-3,5-diphenylformazans in dimethyl sulfoxid.* *Acta Chim. Slov.* 57, 2010, 189-197.
- 40- HANGER, K. *Industrial dyes* .3th ed., WILEY-VCH, JOHANN-STRAUB-STR, GERMANY, 2003, 685.
- 41- LIPPOLIS ,V; SHAMSIPUR, M. *synthesis,coordination properties,and analytical application of mixed donor macrocycles containing the 1,10-phenanthroline sub-unit.* *J,Iran Chem.Soc.*3, 2006,105-127.
- 42- SHOKRVIA,A;BAVILIT ,S. *synthesis of new dibenzosulfide macrocyclic diamides.* *J.Incl.phenom.*52, 2005,223-227.
- 43- SHAMSIPUR ,M; KAZEMI, S.Y; NIKNAM ,K; SHARGHI ,H. *A new PVC – membrane electrode based on a thia-substituted macrocyclic diamidein selective potentiometric determination of silver ion.* *Bull .Korean Chem.Soc.*23, 2002,53-58.

- 44- BOWERS, M.J; MCBRIDE, J.R; ROSENTHAL, S.J. *White-light emission from magic-sized cadmium selenide nanocrystals*. J. Am. Chem. Soc. 127, 2005, 15378–15379.
- 45- LI, X.G; MA, X. L; HUANG, M.R. *Lead(II) ion –selective electrode based on polyamino- anthraquinone particles with intrinsic conductivity*, Talanta 78, 2009, 498-505.
- 46- JEONG, T; JEONG, D.C; LEE, H.K; JEEN, S. *lead(II)-selective polymeric electrode using a Schiff base complex of N,N'-bis-thiophen-2-ylmethylene-1,2-diamine as ion carrier*, Bull. Korean. Chem. Soc. 26, 2005, 1219-1223.
- 47- SHAMSIPUR, M; KAZEMI, S.Y; SHARGHI, H. *Design of a selective and sensitive PVC-membrane potentiometric sensor for strontium ion based on 1,10- diaza-5,6-benzo-4,7-dioxacyclohexane-2,9-dione as a neutral ionophore*. sensors 7, 2007, 438-447
- 48- SHAMSIPUR, M; KHAYATIAN, G; KAZEMI, S.Y; NIKNAM, K; SHARGHI, H. *the synthesis of 1,4-diaza-2,3,8,9-dibenzo-7,10-dioxacyclododecane-5,12-dione and its use in calcium-selective carbon paste electrodes*. J. Incl. Phenom. 40, 2001, 303-307.
- 49- GANJALI, M.R; M-KAZAMI, N; FARIDBOD, F; KHOEE, S; NOROUZI, P. *Determination of Pb^{+2} ions by a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and nanosilica*. Journal of Hazardous Materials 173, 2010, 415-419.
- 50- GANJALI, M.R; FARIDBOD, F; NOROUZI, P; ADIB, M. *Anovel Er(III) Sensor based on a new hydrazone for the monitoring of Er(III) ions*, Sens. Actuator B .120, 2006, 119-124.
- 51- GANJALI, M.R; NOROUZI, P; DAFTARI, A; FARIDBOD, F; SALAVATI-NIASARI, M; *fabrication of a highly selective Eu(III) Membrane sensor based on a new S-N-hexadentate Schiff's base*. Sens. Actuator B 120, 2007, 673-678.
- 52- GUPTA, V.K; CHANDRA, S; MANGLA, R. - *Magnesium-selective electrodes*. Sens. Actuators B 86, 2002, 235-241.
- 53- JAIN, A.K; GUPTA, V.K; RADI, S; SINGH, L.P; RAISONI, J.R. *A comparative study of Pb^{+2} selective sensors based on derivatized tetra pyrazole and calyx [4] arene receptors*, Electrochim. Acta 51, 2006, 2547-2553.
- 54- IUPAC. *Analytical chemistry division, commission on analytical nomenclature, recommendations for nomenclature of ion – selective electrodes*. Pure Appl. Chem. 48, 1976, 127.
- 55- UMEZAWA, Y; UMEZAWA, K; SATO, H. *Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: recommended methods for reporting $K_{A,B}^{pot}$ values*. Pure Appl. Chem. 67, 1995, 507.
- 56- GUPTA, V.K; JAIN, A.K; LUDWIG, R; MAHESHWARI, G. *Electroanalytical studies on cadmium(II) selective potentiometric sensors based on t-butyl thiocalix[4]arene and thiocalix[4]arene in poly(vinyl chloride)* Electrochim. Acta 53, 2008, 2362–2368.
- 57- KHAMJUMPHOLA, U; WATCHASIT, S; SUKSAID, C; JANRUNGROATSAKULE, W; BOONCHIANGMAA, S; TUNTULANIE, T; NGEONTAEA, W. *New polymeric membrane cadmium(II)-selective electrodes using tripodal amine based ionophores*. Analytica Chimica Acta 704, 2011, 73– 86.