

اختيار الشروط المثلى لتحديد المتزامن لعنصري الرصاص والكاديوم باستخدام مسرى الغرافيت المغطى بفيلم من الزئبق (GMFE) بالطريقة الفولط أمبيرومترية

الدكتور هاجر ناصر*

الدكتورة فاتن علاء الدين**

إبراهيم بسما***

(تاريخ الإيداع 29 / 6 / 2014. قُبِلَ للنشر في 8 / 9 / 2014)

□ ملخص □

تناول هذا البحث دراسة تأثير أهم الشروط التحليلية والتقنية في المنحنيات الفولط أمبيرومترية للرصاص والكاديوم ، وذلك من أجل اختيار الشروط المثلى لتحديد المتزامن لهذين العنصرين بالطريقة الفولط أمبيرومترية التراكمية الأنودية النبضية النفاضلية DPASV ، باستخدام مسرى الغرافيت المغطى بفيلم من الزئبق GMFE بصفة مسرى عامل . أظهرت النتائج أن الشروط التحليلية المثلى كانت عند استخدام إلكتروليت خلات الصوديوم - حمض الخل بتركيز 0.05M ، حيث pH= 4.6 ، وتركيز قدره 25mg/l من Hg^{2+} ، ونسبة $C_{Cd}:C_{Pb}$ حتى 1:10 وبالعكس، أما بالنسبة للشروط التقنية المثلى فكانت بتطبيق مجال مسح كموني من -1200mV إلى -100mV عند كمون تراكم $E_{acc} = -1200mV$ وزمن تراكم $t_{acc} = 120sec$ ، وسرعة مسح 120mV/sec ، وسعة نبضة 50mV . أعطت الشروط السابقة عند تطبيقها منحنيات فولط أمبيرومترية مثالية $I_p(Cd) = 6.134\mu A$ ، $I_p(Pb) = 4.966\mu A$ ، $E_p(Cd) = -647mV$ ، $E_p(Pb) = -473mV$. طبقت الشروط السابقة على عينة قياسية وتم الوصول إلى حد كشف قدره 0.100µg/l (Cd) ، 1.000µg/l (Pb) ، ومعامل الاسترجاع R%(Cd)= 100.5% و R%(Pb)= 97.2% ، والانحراف المعياري SD(Cd)= 0.020mg/l و SD(Pb)= 0.021mg/l ، وهذا يدل على مدى صحة الطريقة ودقتها. درست صلاحية الطريقة بشروطها الجديدة على عدد من العينات البيئية فأبدت نجاحاً وكفاءة عالية.

الكلمات المفتاحية: الرصاص، الكاديوم، مسرى الغرافيت المغطى بفيلم من الزئبق، الطريقة الفولط أمبيرومترية

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

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

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

Choose the optimum conditions for the simultaneous determination of Lead and Cadmium Using Graphite Mercury Film Electrode (GMFE) by voltammetry

Dr. Hajar Nasser*
Dr. Faten Alaeddin**
Ibrahim Basma***

(Received 29 / 6 / 2014. Accepted 8 / 9 / 2014)

□ ABSTRACT □

This research studying the effect of the most important analytical and technical conditions on the voltammetric curves of lead and cadmium in order to choose the optimal conditions for the simultaneous determination of these two elements by Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) using Graphite mercury film electrode (GMFE) as a working electrode. The results showed that the optimum analytical conditions were when using Sodium acetate - acetic acid (0.05M) electrolyte, where pH= 4.6, and a concentration (25mg/l) of Hg^{2+} , $C_{Cd}:C_{Pb}$ ratio up to 1:10 and conversely, and the optimum technical conditions were when applying scanning field from -1200 to -100mV, accumulation potential $E_{acc} = -1200mV$, accumulation time $t_{acc} = 120sec$, speed rate $v = 120mV/sec$, and amplitude pulse $\Delta E = 50mV$. The previous conditions gave ideal voltammetric curves, $I_p(Cd) = 6.134\mu A$, $I_p(Pb) = 4.966\mu A$, $E_p(Cd) = -647 mV$, $E_p(Pb) = -473 mV$. The previous conditions were applied on a standard sample and the limit of detection was (Cd) $0.100\mu g/l$, (Pb) $1.000\mu g/l$, retrieval coefficient $R\%(Cd) = 100.5\%$, $R\%(Pb) = 97.2\%$, standard deviation $SD(Cd) = 0.020mg/l$, $SD(Pb) = 0.021mg/l$; Therefore, that shows the accuracy and precision of the method. The validity of the method under its new conditions was examined on a number of environmental samples and showed success and high efficiency.

Keywords: Lead, Cadmium, Graphite Mercury Film Electrode, Voltammetry.

* Associate Professor, Dep. of Chemistry – Faculty of Sciences – Tishreen University- Syria.

** Assistant Professor, Dep. of Chemistry – Faculty of Sciences – Tishreen University-Syria.

*** Postgraduate Student, Dep. of Chemistry – Faculty of Sciences – Tishreen University-Syria.

مقدمة:

تزايد في السنوات الأخيرة الاهتمام في تحديد الملوثات المعدنية ، ولاسيما ما يعدّ ملوثاً تراكيمياً منها، مثل الرصاص والكاديوم والزرنيخ والنحاس والزنك ، ونخصّ بالذكر هنا الأنواع التي تتصف بسمية كبيرة حتى عندما توجد بتركيز منخفضة ، مثل الرصاص والكاديوم مجال دراستنا، إذ تتعدد مصادر التلوث بهذين العنصرين ، ينتج بعضها من مخلفات الصناعة أو الانتقال من الهواء إلى الماء ، أو من الأسمدة، والمبيدات، وحرق القمامة واحتراق الغابات [1]. يمكن أن يتسبب تعرض الإنسان للرصاص، حتى بمستويات منخفضة نسبياً، إلى ظهور بعض المشاكل الصحية مثل فقر الدم وتلف الجهاز العصبي وتخريب الكلية كما يؤثر في الأطفال بشكل كبير، إذ يؤدي إلى ضعف التطور الذهني والبدني لديهم [2]، في حين يكمن خطر عنصر الكاديوم على جسم الإنسان في أنه يتصف بخاصية التراكم في مراكز حيوية هامة في الجسم وإن عملية طرحه يمكن أن تكون معدومة تقريباً، فالكاديوم يتحد مع بعض أنواع البروتينات ويتراكم في الكبد والطحال والكلية، كما يمكن له أن يحلّ محلّ عنصر الزنك في بعض الأنزيمات التي تقوم بوظائف حيوية هامة في جسم الإنسان ، وبالتالي تفقد هذه الأنزيمات قدرتها الحيوية، وبسبب تشابه الكاديوم مع الكالسيوم فإنه يترسب معه في العظام على شكل ثلاثي فوسفات الكاديوم، ممّا يؤدي إلى هشاشة العظام وحدوث أضرار بالغة على العمود الفقري [3]. ولذلك تزايد الاهتمام في تحديد نزر العناصر المعدنية الثقيلة باستخدام طرائق تحليل مختلفة أهمها مطيافية الامتصاص الذري AAS [4] ، ومطيافية البلازما المزدوجة ICP-AES ، ومطيافية الإصدار المرئي لطيف البلازما المزدوج المقرون حثياً بمطيافية الكتلة ICP-MS [5] ، ومطيافية الامتصاص الذري باللهب FAAS [6] ، إضافة إلى الطريقة الفولط أمبيرومترية VA [7] التي تعدّ من أهم التقنيات الكهركيميائية ، لما لها من مزايا متعددة وحساسية عالية ، كما أنّها من أكثر الطرائق الكهركيميائية فعالية لتحديد نزر العناصر الثقيلة مثل الرصاص والكاديوم والنحاس والزنك والبريوم، ونخصّ هنا طريقة التحليل الفولط أمبيرومترية التراكمية الأودية (ASV) التي تعدّ الأنسب في تحديد نزر هذه العناصر [8,9]. وتتيح هذه الطريقة المراقبة المؤتمتة لكل خطوة في أثناء عملية القياس عبر الحاسوب ، كما يستخدم في هذه الطريقة عدة أنواع من المساري العاملة ، أهمها: مسرى الزنك متعدّد الأغراض (مسرى الزنك القطار DME، مسرى قطرة الزنك الساكنة SMDE، مسرى قطرة الزنك المعلقة HMDE) ، ومسرى الذهب (AuE)، ومسرى الغرافيت المغطّى بفيلم من الزنك (GMFE) الذي من شأنه أن يرفع حساسية التحليل حتى 100 مرة [10,11,12]، ولا يحتاج سوى إلى كمية قليلة من الزنك لإعداد فيلم الزنك، كما يوفر استقراراً ميكانيكياً في أثناء إجراء عملية القياس، بالإضافة إلى نسبة سطح/حجم أكبر [13,14].

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث بأنه إضافة علمية تطبيقية ناتجة من تطوير طريقة تحليلية لتحديد المتزامن للكاديوم والرصاص، تتمتع بالحساسية والدقة والسهولة والسرعة والكلفة المنخفضة بغرض تقصي نزر بعض العناصر المعدنية الثقيلة السامة بشكل متزامن، مما يزيد عدد التطبيقات المحتملة لهذه التقنية الجديدة التي تسمح بمراقبة الأثر البيئي وتقييمه، ورصد التلوث للحفاظ على الأمن الغذائي والمائي والبيئي والدوائي، وبالتالي كان هدف هذا البحث دراسة تأثير الشروط التحليلية والتقنية في المنحنيات الفولط أمبيرومترية للرصاص والكاديوم باستخدام مسرى (GMFE)، حيث يندرج تحت الشروط التحليلية نوع الإلكتروليت وتركيزه ، و pH الوسط، وتركيز الزنك المستخدم، ونسبة تركيز الرصاص إلى الكاديوم، أما الشروط التقنية فتشمل كمون التراكم وزمن التراكم، وسعة النبضة، وسرعة المسح. ثم

تطبيق الشروط المختارة بوصفها شروطاً مثاليةً للتحديد المتزامن لعنصري الرصاص والكاديوم ، بالطريقة الفولط أمبيرومترية ، باستخدام مسرى (GMFE).

طرائق البحث ومواده:

1- الأجهزة والأدوات والمواد المستخدمة:

- جهاز التحليل الفولط أمبيرومترى Metrohm 746 VA Trace Analyzer من إنتاج شركة Metrohm مرفق بخلية تحليل طراز 747 VA ومتصل بالحاسوب.
- جهاز تهضيم بالأشعة فوق البنفسجية Metrohm 705 UV Digester من إنتاج شركة Metrohm.
- جهاز قياس درجة الحموضة pH نوع Sartorius طراز PB-11.
- ميزان تحليلي حساس نوع Sartorius حساسيته 0.01mg.
- ماصات ميكروية ISOLAB Micro Pipets ذات سعات $20-200\mu$ و $100-1000\mu$.
- أدوات زجاجية مختلفة (دوارق، بياشر، أنابيب زجاجية، ماصات، أسطوانات مدرجة....).
- محاليل عيارية للرصاص $Pb(NO_3)_2$ والكاديوم $Cd(NO_3)_2$ والزنك $Hg(NO_3)_2$ Merck.
- محاليل حمضية: حمض خل ثلجي 99.5% SDFCL، حمض فوسفور 85% Merck، حمض آزوت 65% Merck، حمض كلور الماء 35% Scharlau، حمض كبريت 96% ACROS.
- ماء أوكسجيني 30% PORLABO.
- محلول الأمونيا 30% (NH₄OH) SDFCL.
- خلاص الصوديوم المائية (CH₃COONa.3H₂O) 99.0% Avonchem.uk.
- هيدرو فوسفات الصوديوم المائية (Na₂HPO₄.3H₂O) 99.0% Avonchem.uk.
- ثنائي هيدرو فوسفات البوتاسيوم المائية (KH₂PO₄.3H₂O) 99.0% Avonchem.uk.
- كلوريد الأمونيوم 99.0% TEKKIM.
- غاز نتروجين 99.999%.

2- تحضير مسرى الغرافيت المغطى بفيلم من الزئبق:

أجريت عملية صقل وتلميع لسطح مسرى الغرافيت الذي يعد المسرى العامل باستخدام أوكسيد الألمنيوم النانوي، بعدها غسل المسرى باستخدام ماء ثنائي التقطير ثم جفف. رسب الزئبق من محلول نترات الزئبق على سطح مسرى الغرافيت بشكل موضعي لتشكيل فيلم الزئبق.

3- تحضير الخلية الإلكتروليتية:

نُظفت الخلية بمحلول 0.1M HCl، ثم غمست جميع المساري (المسرى العامل GMFE، المسرى المقارن فضة كلوريد الفضة Ag/AgCl، المسرى المساعد الغرافيت) المثبتة على الحامل في محلول 0.1M HCl لمدة زمنية تقارب 40 - 60sec لكي يتم تنظيف المساري والخلية، وأجريت بعدها عملية غسل للخلية بمحلول H₂SO₄ المركز لكي تتم إزالة آثار المعادن، ثم غسلت باستخدام ماء ثنائي التقطير.

4- تحضير الإلكتروليتات:

حضرت الإلكتروليتات المستخدمة في الدراسة (خلات الصوديوم - حمض الخل، كلوريد الأمونيوم - أمونيا، هيدرو فوسفات الصوديوم - ثنائي هيدرو فوسفات البوتاسيوم، هيدرو فوسفات الصوديوم - حمض الفوسفور) بنسبة مولية 1:1 وتراكيز مختلفة (1-0.7-0.5-0.3-0.1-0.05) M.

النتائج والمناقشة:

1- دراسة الشروط التحليلية:

1-1 نوع الإلكتروليت وتركيزه:

يلعب الإلكتروليت المساعد دوراً هاماً وحيوياً في عملية التحليل الفولط أمبيرومترية واختيار الإلكتروليت المساعد المناسب مهم جداً في التحليل ، إذ يقوم بعدة مهام أهمها: إلغاء تأثير تيار الهجرة والتخلص من الهبوط الأومي للكومون، كما يؤمن pH مناسبة ، بالإضافة إلى تعقيد الشوارد؛ مما يؤدي إلى زيادة حساسية التحليل وتدني مستوى التشويش. أجريت الدراسة باستخدام عينة قياسية بتركيز (1mg/l) لكل من الرصاص والكاديوم، وتركيز (20mg/l) للزئبق المستخدم في تشكيل فيلم الزئبق.

درس تأثير الإلكتروليتات المحضرة على المنحنيات الفولط أمبيرومترية لعنصري الرصاص والكاديوم ، من حيث تأثيرها في التيار I_p (ارتفاع القمة) والكومون E_p (كومون القمة) ، كما هو مبين في الجدول (1). بمقارنة المنحنيات الفولط أمبيرومترية التي تم الحصول عليها بعد إجراء عملية القياس ، وجد أن قمم العنصرين Cd, Pb عند استخدام الكتروليت كلوريد الأمونيوم- أمونيا تكون حادة ومفصولة بشكل جيد والتكرارية جيدة عند التراكيز (1, 0.7, 0.5, 0.3) M للإلكتروليت ، أما عند التراكيز (0.1, 0.05) M وجد أن القمم حادة والتكرارية جيدة بينما يوجد هناك تداخل بسيط ، وكانت قمم العنصرين عند جميع تراكيز الإلكتروليت مرتفعة بالنسبة للكاديوم ومنخفضة بالنسبة للرصاص ؛ إذ كانت أعلى قيمة لتيار القمة للكاديوم $I_p(Cd) = 7.811 \mu A$ ، عند التركيز 0.3M ، بينما للرصاص عند التركيز 1M ، حيث كانت $I_p(Pb) = 3.856 \mu A$ ، في حين يوجد انزياح للقمم نحو الكومون السالب يتناسب طردياً مع تركيز الإلكتروليت ، حيث كانت القمم الأكثر انزياحاً عند التركيز 1M للإلكتروليت - $E_p(Cd) = -851mV$ ، $E_p(Pb) = -592mV$.

الجدول (1): قيم تيار القمة وكومون القمة للرصاص والكاديوم الموافقة لتراكيز الإلكتروليتات المختارة

نوع الإلكتروليت	تركيز الإلكتروليت (mol/l)	E_p (mV)		I_p (μA)	
		Pb	Cd	Pb	Cd
NH ₄ Cl/NH ₄ OH	1	-592	-851	3.856	7.580
	0.7	-562	-820	2.988	7.011
	0.5	-562	-808	2.708	7.575
	0.3	-557	-778	3.710	7.811
	0.1	-554	-731	2.630	7.515
	0.05	-545	-710	2.500	5.636

Na ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄	1	-582	-743	0.596	0.698
	0.7	-580	-726	0.799	0.825
	0.5	-562	-740	1.440	1.860
	0.3	-565	-710	1.508	1.011
	0.1	-561	-709	5.382	4.558
	0.05	-552	-697	3.122	5.382
CH ₃ COONa/CH ₃ COOH	1	-437	-624	4.555	2.006
	0.7	-539	-694	4.858	3.320
	0.5	-522	-695	3.762	3.920
	0.3	-506	-669	3.216	3.215
	0.1	-495	-664	3.176	5.472
	0.05	-473	-647	4.966	6.134
Na ₂ HPO ₄ /H ₃ PO ₄	1	-563	-699	0.215	0.208
	0.7	-556	-693	0.617	0.704
	0.5	-561	-707	0.847	1.628
	0.3	-552	-691	1.918	2.801
	0.1	-532	-704	1.113	3.009
	0.05	-517	-676	2.493	4.695

ولوحظ عند استخدام إلكتروليت هيدرو فوسفات الصوديوم- ثنائي هيدرو فوسفات البوتاسيوم وعند التراكيز (1, 0.7, 0.5)M للإلكتروليت أن قمم العنصرين تكون حادة والتكرارية جيدة ، ويوجد هناك تداخل بسيط في القمم. وكانت أعلى قيمة لتيار القمة للكاديوم $i_p(\text{Cd}) = 6.209 \mu\text{A}$ ، وللرصاص عند 0.1M ، حيث كانت $i_p(\text{Pb}) = 5.382 \mu\text{A}$ ، في حين أن المنحنيات الناتجة (الشكل (8)) من استخدام إلكتروليت خلات الصوديوم - حمض الخل أظهرت قمماً حادة ومفصولة بشكل جيد ، كما أن التكرارية جيدة وكانت أعلى قيمة لتيار القمة لكلا العنصرين عند التركيز 0.05M للإلكتروليت ، حيث بلغت $i_p(\text{Cd}) = 6.134 \mu\text{A}$ ، $i_p(\text{Pb}) = 4.966 \mu\text{A}$ عند كمونات قمة مناسبة $E_p(\text{Pb}) = -473 \text{mV}$ ، $E_p(\text{Cd}) = -647 \text{mV}$ ، وتعدّ هذه القمم مثالية للتحليل، أما عند استخدام الكتروليت هيدرو فوسفات الصوديوم - حمض الفوسفور لحظ أن ارتفاع القمم يكون منخفضاً لكلا العنصرين عند جميع تراكيز الإلكتروليت ، ويزداد بانخفاض تركيز الإلكتروليت لينتج لدينا أعلى قيمة لتيار القمة عند التركيز 0.05M للإلكتروليت ، حيث $i_p(\text{Pb}) = 2.493 \mu\text{A}$ ، $i_p(\text{Cd}) = 4.695 \mu\text{A}$ ، بينما يكون الانزياح طفيفاً نحو الكمون السالب.

2-1 - قرينة الهيدروجين pH:

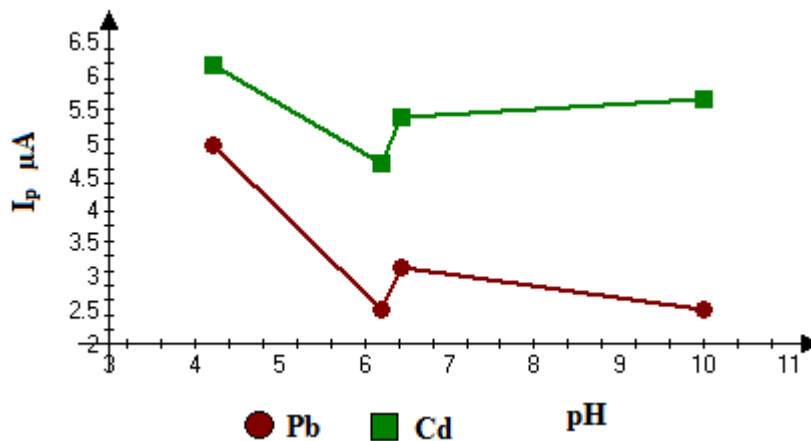
درس تأثير قرينة الهيدروجين في المنحنيات الفولط أمبيرومترية لعنصري الرصاص والكاديوم ، إذ أخذت أربع قيم لـ pH موافقة للتركيز 0.05M لكل إلكتروليت الجدول (2) ، لأنّ تغير قرينة الهيدروجين ضمن الإلكتروليت الواحد

غير ممكن في حالة إلكتروليت خلات الصوديوم - حمض الخل والكتروليت كلوريد الأمونيوم - أمونيا باعتبارها محاليل واقية.

الجدول(2): قيم تيار القمة وكمون القمة للرصاص والكاديوم والانحراف المعياري الموافقة لقرينة الهيدروجين.

pH	E _p (mV)		I _p (μA)		SD	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
4.60	-454	-629	4.966	6.134	0.0096	0.0904
6.20	-517	-676	2.493	4.695	0.6331	0.1052
6.43	-552	-697	3.122	5.382	0.2725	0.1636
10.00	-545	-710	2.500	5.636	0.0208	0.1173

ونلاحظ من الشكل (1) أن أعلى قيمة لتيار القمة للرصاص والكاديوم عند pH=4.6، لذلك فإن pH= 4.6 هي الأنسب للتحديد المتزامن لهذين العنصرين ، كما أن المنحنيات الناتجة تكون ذات قمم متناظرة ومفصولة وتكرارية جيدة.



الشكل(1): تأثير قرينة الهيدروجين في تيار القمة لـ Cd^{2+} و Pb^{2+}

1-3- نسبة العنصرين $C_{Cd}:C_{Pb}$:

درس تأثير النسبة $C_{Cd}:C_{Pb}$ في المنحنيات الفولط أمبيرومترية للكاديوم ، وأظهرت نتائج التحليل قيم تيار القمة وكمون القمة عند كل نسبة جدول (3):

الجدول(3): تأثير النسبة $C_{Cd}:C_{Pb}$ في قيم تيار وكمون القمة للكاديوم ($C_{Cd} = 0.1mg/l$)

النسبة $C_{Cd}:C_{Pb}$	E _p (mV)		I _p (μA)		SD	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
1:1	-440	-621	1.378	1.127	0.0115	0.0121
1:10	-441	-619	3.587	1.124	0.0251	0.0114

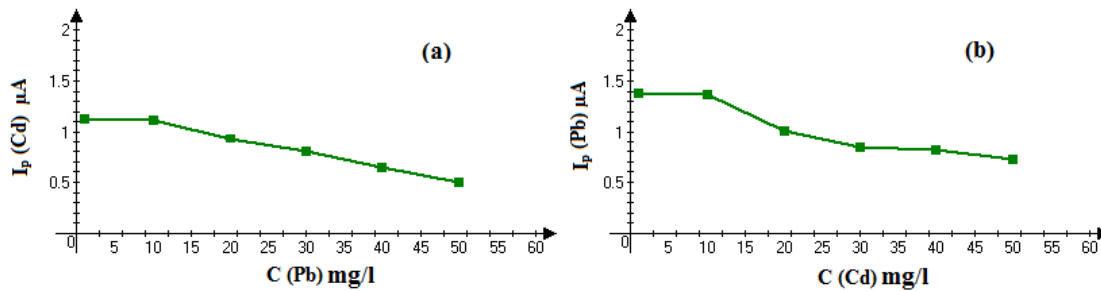
1:20	-436	-624	7.772	0.938	0.0758	0.0122
1:30	-445	-631	12.52	0.803	0.0803	0.0182
1:40	-442	-632	14.71	0.647	0.1729	0.0189
1:50	-433	-626	18.16	0.504	0.2515	0.0174

كما درس تأثير النسبة $C_{Pb}:C_{Cd}$ في المنحنيات الفولط أمبيرومترية للرصاص جدول (4).

الجدول(4): تأثير النسبة $C_{Pb}:C_{Cd}$ في قيم تيار وكمون القمة للرصاص ($C_{Pb} = 0.1 \text{ mg/l}$)

النسبة $C_{Pb}:C_{Cd}$	E_p (mV)		I_p (μA)		SD	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
1:1	-440	-621	1.378	1.127	0.0115	0.0121
1:10	-445	-624	1.374	6.462	0.0102	0.0063
1:20	-453	-611	1.019	10.13	0.0094	0.3057
1:30	-446	-610	0.843	16.80	0.0092	0.3190
1:40	-445	-604	0.818	22.96	0.0081	0.1577
1:50	-446	-604	0.727	26.87	0.0069	0.3007

وجد من القيم الناتجة أن ازدياد تركيز أحد العنصرين بالنسبة للآخر انطلقا من نسبة التراكيز 1:1 وحتى 1:10 لا يؤثر على تيار القمة للعنصر الآخر ولكن عند النسب الأكبر من 1:10 يؤدي ازدياد تركيز الرصاص إلى نقصان تيار القمة للكاديوم الذي ينخفض حتى 55.28% عند النسبة 1:50 ($C_{Cd}:C_{Pb}$) ، كما أن ازدياد تركيز الكاديوم بالنسبة للرصاص عند النسب الأكبر من 1:10 يتوافق بانخفاض تيار القمة للرصاص بحوالي 47.24% عند النسبة 1:50 ($C_{Pb}:C_{Cd}$) ، ويبين الشكل (2) العلاقة بين تيار القمة لكل من العنصرين بدلالة تغير تركيز العنصر الآخر.



الشكل(2): تأثير تركيز كل من الرصاص والكاديوم في تيار القمة لـ Cd^{2+} (a)، و لـ Pb^{2+} (b)

1-4- تركيز الزئبق:

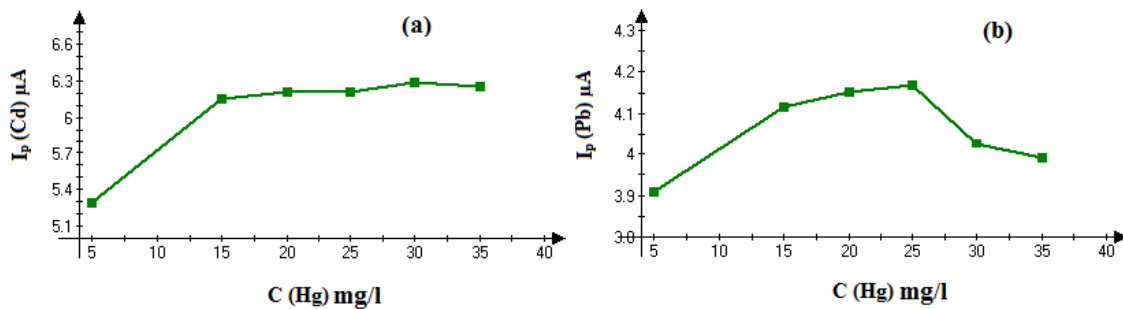
يلعب الزئبق دوراً هاماً وأساسياً في عملية التحليل ، إذ يتم تشكيل فيلم الزئبق بترسيب أيونات Hg^{2+} من محلول نترات الزئبق مع العناصر المراد تحديدها بشكل متزامن على سطح مسرى الغرافيت ، وبالتالي تشكل العناصر المدروسة ملغمة مع فيلم الزئبق الناتج.

تمت دراسة تأثير تركيز الزئبق المستخدم في تيار القمة لكل من الرصاص والكاديوم، حيث يبين الجدول (5) قيم تيار القمة عند كل تركيز:

الجدول(5): قيم تيار القمة وكمون القمة للرصاص والكاديوم عند تراكيز مختلفة لـ Hg^{2+} .

تركيز الزئبق (mg/l)	E_p (mV)		I_p (μA)		SD	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
5	-476	-670	3.908	5.296	0.0839	0.1423
15	-477	-651	4.116	6.156	0.0961	0.0197
20	-487	-659	4.152	6.209	0.0424	0.0658
25	-473	-656	4.169	6.207	0.0386	0.0901
30	-500	-651	4.028	6.284	0.0354	0.0186
35	-476	-650	3.991	6.254	0.0839	0.0214

نلاحظ من الشكل (3) ارتفاع تيار القمة للكاديوم مع ازدياد تركيز الزئبق المستخدم حتى الوصول إلى التركيز 30mg/l ليتناقص بعد ذلك بشكل بسيط ، أما بالنسبة لتيار القمة للرصاص فإنه يرتفع مع ازدياد تركيز الزئبق المستخدم حتى الوصول إلى التركيز 25mg/l ، يتناقص بعدها مع ازدياد تركيز الزئبق، بالتالي نجد أن التركيز 25mg/l للزئبق المستخدم هو الأنسب لعملية التحديد المتزامن لكلا العنصرين ، إذ يعطي أيضاً منحنيات ذات قمم متناظرة ومفصولة وتكرارية جيدة.



الشكل(3): تأثير تركيز Hg^{2+} في تيار القمة لـ Cd^{2+} (a) ، و لـ Pb^{2+} (b)

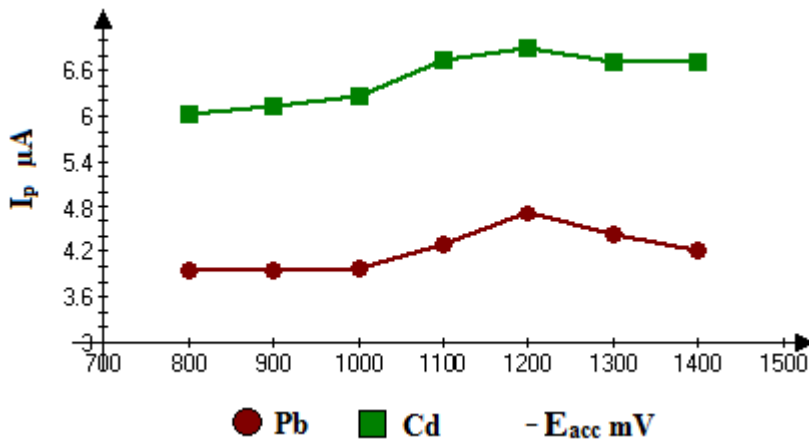
2- دراسة الشروط التقنيّة:

1-2- كمون التراكم:

- درس تأثير تغير كمون التراكم E_{acc} في قيم تيار القمة لأيوني الكاديوم والرصاص، من -800mV حتى -1400mV كما هو مبين في الجدول (6).
- لحظ من الشكل (4) أن تيار القمة لكلا العنصرين يزداد مع انزياح كمون التراكم من -800mV إلى -1200mV حيث يبلغ قيمة عظمى بالنسبة لكلا العنصرين ليبدأ بعدها بالتناقص حتى الوصول إلى الكمون -1400mV لذلك فإن كمون التراكم الأنسب لتحديد الرصاص والكاديوم هو $E_{acc} = -1200\text{mV}$ ، ضمن مجال مسح كموني $(-1200 \rightarrow -100 \text{ mV})$ ، لأنه يعطي منحنيات ذات قمم متناظرة ومفصولة وتكرارية جيدة.

الجدول(6): قيم تيار القمة وكمون القمة للرصاص والكاديوم الموافقة لكمون التراكم.

E_{acc} (mV)	E_p (mV)		I_p (μA)		SD	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
-800	-436	-612	3.942	6.036	0.0078	0.0159
-900	-428	-603	3.945	6.134	0.0207	0.0081
-1000	-433	-609	3.982	6.270	0.0125	0.0233
-1100	-439	-616	4.294	6.741	0.0067	0.0137
-1200	-473	-647	4.719	6.882	0.0307	0.0167
-1300	-423	-602	4.417	6.721	0.0167	0.0297
-1400	-438	-614	4.211	6.710	0.0145	0.0145



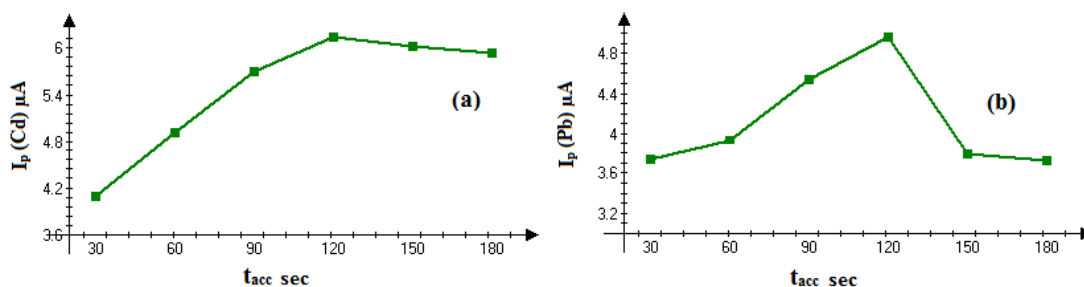
الشكل(4): العلاقة بين تيار القمة لأيوني Cd^{2+} , Pb^{2+} وكمون التراكم

2-2- زمن التراكم:

أجريت عملية التحليل عند أزمنة تراكم مختلفة t_{acc} والموضحة في الجدول (7)، ولحظ ازدياد تيار القمة للكاديوم والرصاص مع ازدياد زمن التراكم حتى $t_{acc} = 120 \text{sec}$ ليتناقص بعد ذلك تيار قمة الكاديوم بشكل بسيط وتيار قمة الرصاص بشكل كبير شكل (5).

الجدول(7): قيم تيار القمة وكمون القمة للرصاص والكاديوم الموافقة لزمن التراكم.

t_{acc} (sec)	E_p (mV)		I_p (μA)		SD	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
30	-454	-626	3.732	4.087	0.0148	0.1600
60	-452	-629	3.932	4.911	0.0123	0.1642
90	-453	-628	4.537	5.702	0.0215	0.1276
120	-454	-629	4.966	6.134	0.0096	0.0904
150	-457	-633	3.788	6.017	0.0092	0.0124
180	-455	-633	3.724	5.933	0.0165	0.0203



الشكل(5): تأثير زمن التراكم في تيار القمة لـ Cd^{2+} (a)، و لـ Pb^{2+} (b)

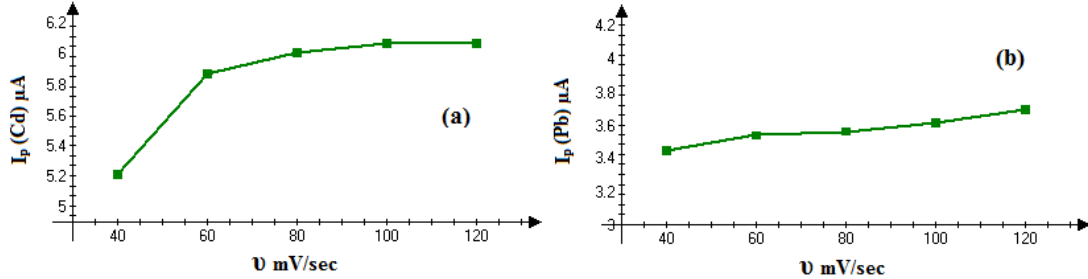
2-3- سرعة المسح الكموني:

تم تطبيق قيم مختلفة لسرعة المسح v وأظهرت النتائج جدول (8) أن تيار القمة يتناسب طردياً مع سرعة المسح، ووجد أن سرعة المسح التي تعطي أعلى قيم لتيار القمة للرصاص والكاديوم هي عند 120mV/sec (القيمة الحدية للجهاز) الشكل (6)، بالتالي هي الأنسب للتحديد المتزامن لكلا العنصرين.

الجدول(8): قيم تيار القمة وكمون القمة للرصاص والكاديوم الموافقة لسرعة المسح.

v (mV/sec)	E_p (mV)		I_p (μA)		SD	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
40	-474	-636	3.446	5.211	0.0346	0.0910
60	-468	-642	3.537	5.864	0.0048	0.0326
80	-469	-651	3.557	6.003	0.0353	0.0478

100	-474	-650	3.616	6.063	0.0346	0.0477
120	-463	-644	3.695	6.064	0.0664	0.0412



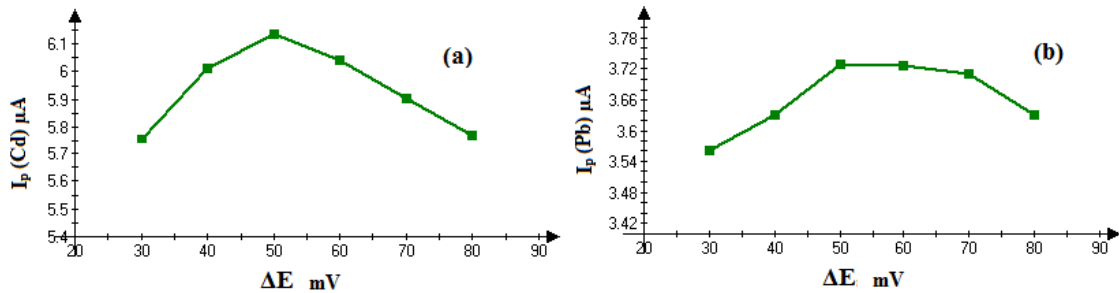
الشكل (6): تأثير سرعة المسح في تيار القمة لـ Cd^{2+} (a)، و لـ Pb^{2+} (b)

4-2- سعة النبضة:

تم تطبيق مجال لسعة النبضة ΔE يتراوح بين 30-80 mV الجدول (9) ، وجد أن أفضل قيمة لسعة النبضة والتي تعطي أعلى قيمة لتيار القمة لكلا الأيونين هي 50 mV ، حيث يظهر الشكل (7) ازدياد قيمة تيار القمة مع زيادة سعة النبضة حتى الوصول إلى القيمة 50 mV ، عندها يبدأ تيار القمة بالتناقص تدريجياً مع زيادة سعة النبضة.

الجدول (9): قيم تيار القمة وكمون القمة للرصاص والكاديوم الموافقة لسعة النبضة.

ΔE (mV)	E_p (mV)		I_p (μA)		SD	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
30	-456	-633	3.560	5.753	0.0055	0.0371
40	-457	-634	3.632	6.025	0.0052	0.0115
50	-454	-647	3.913	6.134	0.0096	0.0167
60	-456	-635	3.723	6.040	0.0046	0.0119
70	-458	-637	3.699	5.905	0.0152	0.0143
80	-457	-634	3.632	5.796	0.0052	0.0175



الشكل (7): تأثير سعة النبضة في تيار القمة لـ Cd^{2+} (a)، و لـ Pb^{2+} (b)

الشروط المثلى التي تم التوصل لها:

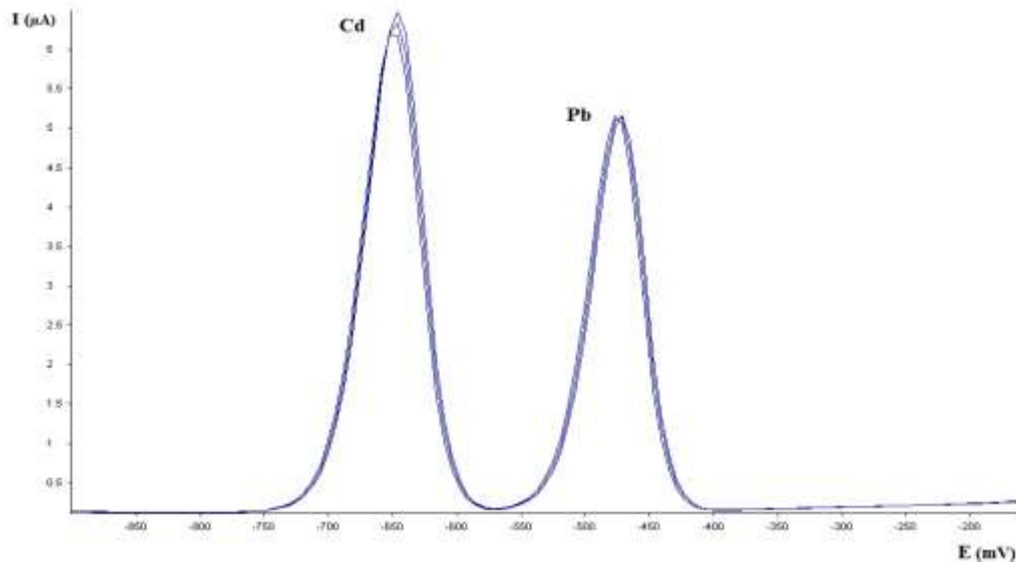
يبين الجدول (10) الشروط المثلى التي تم التوصل إليها للتحديد المتزامن لعنصري الرصاص والكاديوم باستخدام مسرى الغرافيت المغطى بفيلم من الزئبق (GMFE) ، بالطريقة الفولط أمبيرومترية التراكمية الأنودية النبضية التفاضلية.

الجدول (10): الشروط المثلى التي تم التوصل إليها للتحديد المتزامن لـ Pb^{2+} , Cd^{2+} باستخدام مسرى (GMFE).

الشرط	القيمة / النوع
المسرى	GMFE
طريقة القياس	النبضية التفاضلية DP
مجال المسح الكموني	-1200 → - 100 mV
كمون التراكم	-1200 mV
سرعة المسح	120 mV/sec
سعة النبضة	50 mV
زمن التراكم	120 sec
الإلكتروليت	CH ₃ COONa/CH ₃ COOH
تركيز الإلكتروليت	0.05 M
pH الإلكتروليت	4.6
تركيز الزئبق Hg^{2+}	25 mg/l

طبقت الشروط التي تم التوصل إليها على محلول قياسي للرصاص والكاديوم بتركيز 1mg/l لكل عنصر في المحلول ، باعتبارها عينة مجهولة ، ثم أجري القياس باستخدام طريقة الإضافات العيارية ، وتم الحصول على المنحني الفولط أمبيرومترية شكل (8).

يبين الشكل (8) أن المنحنيات الفولط أمبيرومترية للعنصرين متطابقة ، من حيث ارتفاع القمم وفصلها بعضها عن بعض ، والتكرارية جيدة في المسح.



الشكل(8): المنحنيات الفولط أمبيرومترية لمحلول قياسي 1mg/l للرصاص والكاديوم عند تطبيق الشروط المختارة (n=3)

تم إجراء الدراسة الإحصائية بحساب معامل الاسترجاع R%، والانحراف المعياري SD، والانحراف المعياري النسبي المئوي RSD%، وحد الثقة ضمن مجال (95%)، بالإضافة إلى حد الكشف العملي والنظري (L=2S) [15,16]، كما هو مبين في الجدول (11).

الجدول(11): قيم معامل الاسترجاع والانحراف المعياري والمعيار النسبي وحد الثقة وحد الكشف الموافق لتركيز Pb^{2+} , Cd^{2+} (n=3).

العنصر	التركيز المحضر mg/l	التركيز المقاس mg/l	SD mg/l	RSD %	R %	حد الثقة	حد الكشف العملي µg/l	حد الكشف النظري µg/l
Cd	1	1.005	0.020	1.97	100.5	1.005±0.0497	0.100	0.085
Pb	1	0.972	0.021	2.26	97.2	0.972±0.0522	1.000	0.464

التطبيق على عينات واقعية:

درست إمكانية تطبيق الشروط المختارة لهذه التقنية لتقصي آثار عنصري الرصاص والكاديوم بشكل متزامن على عينات مياه صرف صحي معالجة في ريف مدينة اللاذقية وناتجة من ثلاث محطات معالجة متوزعة في كل من (الحارة، حبييت، مرج معيربان)، بالإضافة إلى عينة مياه عادمة صناعية ناتجة من معمل التبغ في مدينة اللاذقية، فجمعت العينات وأجري لها عملية تهضيم باستخدام جهاز التهضيم بالأشعة فوق البنفسجية، بعد إضافة الماء الأوكسجيني وحمض الآزوت المركز، فحصلنا على النتائج الموضحة في الجدول (12) باستخدام طريقة الإضافات العيارية.

الجدول(12): تراكيز Pb^{2+}, Cd^{2+} ($\mu g/l$) في العينات البيئية المختارة (n=3).

SD	$C_{Pb}(\mu g/l)$	SD	$C_{Cd}(\mu g/l)$	منطقة الاعتيان
1.75	44.88	1.11	32.71	محطة الحارة
1.82	38.77	0.79	30.32	محطة حبييت
1.18	40.74	1.55	2.58	محطة مرج معيربان
0.16	3.55	0.07	2.46	معمل التبغ

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- 1- تبين بدراسة تأثير نوع الإلكتروليت وتركيزه أن إلكتروليت خلات الصوديوم - حمض الخل عند التركيز 0.05M يعطي القيم الأنسب لتيار القمة I_p وكمن القمة E_p لكلا العنصرين ، كما يعطي منحنيات ذات قمم متناظرة ومفصولة وتكرارية جيدة ، من دون أن يؤثر أحدهما في الآخر.
- 2- أظهرت دراسة تأثير قرينة الهيدروجين أن القيمة $pH = 4.6$ عند استخدام الكتروليت خلات الصوديوم - حمض الخل تعطي أفضل النتائج.
- 3- وجد أن التركيز 25 mg/l هو أفضل تركيز لأيونات Hg^{2+} المستخدمة في تشكيل فيلم الزئبق على سطح مسرى الغرافيت.
- 4- أشارت دراسة النسب $C_{Cd}:C_{Pb}$ أن أفضل قيمة لتيار القمة كانت ضمن مجال من 1:1 إلى 1:10 وبالعكس.
- 5- لحظ بدراسة كمن التراكم وزمن التراكم أن القيم $E_{acc} = -1200mV$ ، $t_{acc} = 120sec$ تعطي أفضل منحنيات ، وأنسب قيم لتيار القمة لكلا العنصرين.
- 6- دلت دراسة سرعة المسح وسعة النبضة أنه عند تطبيق سرعة مسح $v = 120mV/sec$ ، وسعة نبضة $\Delta E = 50mV$ ينتج لدينا أفضل منحنيات وأنسب قيم لتيار القمة لكلا العنصرين.
- 7- تم الوصول إلى حد كشف عملي قدره $0.100\mu g/l$ (Cd) ، $1.000\mu g/l$ (Pb) ، وحد كشف نظري (L=2S) $0.085\mu g/l$ (Cd) ، $0.464\mu g/l$ (Pb) ، كما بلغت قيمة معامل الاسترجاع 100.5% (Cd) ، 97.2% (Pb) ، والانحراف المعياري $0.020mg/l$ (Cd) و $0.021mg/l$ (Pb) ، وحد ثقة 1.005 ± 0.0497 (Cd) 0.972 ± 0.0522 (Pb) ضمن مجال (95%)؛ بالتالي تتمتع هذه الطريقة بالكفاءة العالية من حيث الصحة والدقة.
- 8- أظهرت الطريقة بشروطها المختارة كفاءتها في تحديد نزر هذين العنصرين وتقصّيها بشكل متزامن في عينات بيئية (مياه صرف صحي معالجة، مياه عادمة صناعية).
- 9- إمكانية التحديد المتزامن لعنصري الرصاص والكاديوم بالطريقة الفولط أمبيرومترية التراكمية المصعدية النبضية التفاضلية ، باستخدام مسرى الغرافيت المغطى بفيلم من الزئبق بوصفه مسرى عاملاً.

التوصيات:

1. الاستمرار في دراسة عناصر أخرى وأكثر عدداً بشكل متزامن وبشروط جديدة.

2. متابعة الدراسة للوصول لحد كشف أقل برفع الحساسية.

3. تطبيق الدراسة وتعميمها في مخابر التحليل في مؤسسات الدولة ، ولاسيما الصرف الصحي.

المراجع:

- [1] CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARYA, T.; SINGH, G.; MAITY, J.P., *Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: A biomonitoring approach for pollution assessment*. 100, Ecotoxicology and Environmental Safety, (2014), India, 61–68.
- [2] ZHAO, Q.; WANG, Y.; CAO, Y.; CHEN, A.; REN, M.; GE, Y.; YU, Z.; WAN, S.; HU, A.; BO, Q.; RUAN, L.; CHEN, H.; QIN, S.; CHEN, W.; HU, C.; TAO, S.; XU, D.; XU, J.; WEN, L.; LI, L., *Potential health risks of heavy metals in cultivated topsoil and grain, including correlations with human primary liver, lung and gastric cancer, in Anhui province, Eastern China*. Science of the Total Environment, 470, China, (2014), 340–347.
- [3] MAHMOOD, A.; MALIK, R.M., *Human health risk assessment of heavy metals via consumption of contaminated vegetables collected from different irrigation sources in Lahore, Pakistan*. Arabian Journal of Chemistry, 7, Pakistan, (2014), 91–99.
- [4] KOJUNCU, Y.; BUNDALEVSKA, J.M.; AY, U.; CUNDEVA, K.; STAFILOV, T.; AKCIN, K., *Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, and Tl Traces in Seawater Following Flotation Separation*. Separation science and technology, Vol. 39, Turkey, (2004), 2751–2765.
- [5] MOOR, C.; LYMBEROPOULOU, T.; DIETRICH, V., *Determination of Heavy Metals in Soils, Sediments and Geological Materials by ICP-AES and ICP-MS*. Mikrochim, 136, Switzerland, (2001), 123–128.
- [6] SANAYEI, Y.; ISMAIL, N.; TALEBI, S.M., *Determination of Heavy Metals in Zayandeh Rood River, Isfahan-Iran*. World Applied Sciences Journal, 6, Iran, (2009), 1209-1214.
- [7] MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; FERNANDES, N.S.; CERRO-LOPEZ, M.; QUIROZ, M.A., *Determination of Trace Metals by Differential Pulse Voltammetry at Chitosan Modified Electrodes*. Portugaliae Electrochimica, 28, Portugal, (2010), 39-49.
- [8] MARTINIANO, L.C.; ABRANTES, V.R.; NETO, S.Y.; MARQUES, E.P.; FONSECA, T.C.; PAIM, L.L.; SOUZA, A.G.; STRADIOTTO, N.R.; AUCÉLIO, R.Q.; CAVALCANTE, G.H.; MARQUES, A.L., *Direct simultaneous determination of Pb(II) and Cu(II) in biodiesel by anodic stripping voltammetry at a mercury-film electrode using microemulsions*. Fuel, 103, Brazil, (2013), 1164–1167.
- [9] KALVODA, R., *Is Polarography Still Attractive?*. 52, Chem Anal, Warsaw, (2007), 869.
- [10] MONTERROSO, S.C.; CARAPUCA, H.M.; DUARTE, A.C., *Ion-exchange and permselectivity properties of poly(sodium4-styrenesulfonate) coatings on glassy carbon: application in the modification of mercury film electrodes for the direct voltammetric analysis of trace metals in estuarine waters*. Talanta, 65, Portugal, (2005), 644–653.
- [11] ROCHA, L.S.; COMPANYS, E.; GALCERAN, J.; CARAPUCA, H.M.; PINHEIRO, J.P., *Evaluation of thin mercury film rotating disk electrode to perform absence of gradients and Nernstian equilibrium stripping (AGNES) measurements*. Talanta, 80, Portugal, (2010), 1881–1887.

- [12] HASON, S.; VETTERL, V., *Application of thin film mercury electrodes and solid amalgam electrodes in electrochemical analysis of the nucleic acids components: detection of the two-dimensional phase transients of adenosine*. *Bioelectrochemistry*, 63, Czech, (2004), 37–41.
- [13] VYSKOCIL, V.; BAREK, J., *Mercury Electrodes–Possibilities and Limitations in Environmental Electroanalysis*. *Critical Rev Anal Chem*, 39, England, (2009), 173-88.
- [14] SHERIGARA, B.S.; SHIVARAJ, Y.; MASCARENHAS, R.J.; SATPATI, A.K., *Simultaneous determination of lead, copper and cadmium onto mercury film supported on wax impregnated carbon paste electrode Assessment of quantification procedures by anodic stripping voltammetry*. *Electrochimica*, 52, India, (2007), 3137–3142.
- [15] MEIER, P.C.; ZUND, R.E., *Statistical method in analytical chemistry*, John Wiley&Sons, (2005), 465.
- [16] ARMBRUSTER, D.A.; PRY,T., *Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation*. *Clin Biochem Rev*, Vol 29, New Zealand, (2008), 4.