

اختيار الشروط المثلى لتحديد المتزامن للرصاص والنحاس باستخدام مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HMDE) ، بالطريقة الفولط أمبيرومترية التراكمية الأنودية النبضية التفاضلية (DPASV)

الدكتور هاجر ناصر*

الدكتورة فاتن علاء الدين**

ظاهر جاسم الحمد***

(تاريخ الإيداع 9 / 6 / 2014. قُبِلَ للنشر في 16 / 9 / 2014)

□ ملخص □

تناول هذا البحث دراسة تأثير أهم العوامل في المنحنيات الفولط أمبيرومترية للرصاص والنحاس ، للوصول إلى الشروط المثلى لتحديد المتزامن لهذين العنصرين ، بالطريقة الفولط أمبيرومترية التراكمية الأنودية النبضية التفاضلية (DPASV)، وباستخدام مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HMDE) بصفة مسرى عاملاً. أظهرت النتائج أن الشروط المثلى لتحديد المتزامن للرصاص، والنحاس كانت عند استخدام كهروكود من حمض الأزوت بتركيز 3M ، بتطبيق مجال مسح كموني من -700 mV إلى +150 mV عند كموون تراكم 800 mV-، وزمن تراكم 80 sec، وسرعة مسح 40 mV/sec، وسعة نبضة 70 mV، حيث كانت قيم تيار القمة للرصاص $I_p(Pb) = 274.2 \text{ nA}$ ، وللنحاس $I_p(Cu) = 630.5 \text{ nA}$ عند كموونات قمة $E_p(Pb) = -380 \text{ mV}$ ، $E_p(Cu) = +40 \text{ mV}$ ، وبتطبيق هذه الشروط تم التوصل لحدود كشف 1.05 µg/l للرصاص، و2.45 µg/l للنحاس، وحسبت الاسترجاعية للتأكد من صحة الطريقة، إذ كانت للرصاص 103.90%، وللنحاس 101.70%، ولبيان دقة الطريقة بحسب الانحراف المعياري ، فكان 0.027mg/l للرصاص، و0.013mg/l للنحاس ، طبقت الطريقة بشروطها المختارة على بعض العينات الواقعية فأبدت نجاحاً وكفاءة عالية.

الكلمات المفتاحية: الرصاص، النحاس، مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HMDE)، الطريقة الفولط أمبيرومترية التراكمية الأنودية النبضية التفاضلية (DPASV)، عينات واقعية.

* 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 optimal conditions for the simultaneous determination of lead and copper using a hanging mercury drop electrode (HMDE) by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV)

Dr. Hajar Nasser*
Dr. Faten Alaeddin**
Dher Al hamad***

(Received 9 / 6 / 2014. Accepted 16 / 9 / 2014)

□ ABSTRACT □

This research study the effect of the most important conditions on the voltammetric curves of lead and copper to reach the optimal conditions for the simultaneous determination of these elements by Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) using a hanging mercury drop electrode (HMDE) as a working electrode.

The results showed that the optimal conditions for the simultaneous determination of lead and copper by using nitric acids electrolyte 3M, were when applying scanning field from -700 mV to +150 mV, accumulation potential -800 mV, the time of the accumulation 80 sec, speed rate 40 mV/sec, and the amplitude pulse 70mV, where the peak currents were I_p (Pb) = 274.2 nA, I_p (Cu) = 630.5 nA, at peak potentials E_p (Pb) = -380 mV, E_p (Cu) = +40 mV, by applying the previous conditions, the limits of detection reached 1.05 μ g/l for lead 2.45 μ g/l for copper. The retrieval coefficient calculated to make sure accuracy of the method and it reached 103.90% and copper 101.70% and to indicate the precision of the way by the standard deviation was the value of the standard deviation for lead 0.027 mg/l, and copper 0.013 mg/l. the method applied under its own conditions by examined on some of environmental and samples and showed success and high efficiency

Keywords: lead, copper, Hanging mercury drop electrode (HMDE), Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV), environmental samples.

* 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:

يُعدّ التلوث بالمعادن الثقيلة من المشاكل البيئية الأكثر خطورة في حياتنا [1]، وذلك بسبب سميتها العالية على الرغم من وجودها بتركيز منخفضة [2]، مما أثار اهتماما واسعا في العالم . ولعلّ الرصاص، والنحاس، من أكثر هذه الملوثات شيوعاً؛ بسبب أهميتهما الكبيرة في الصناعة، مما أدى لانتشارهما الواسع في الطبيعة، فالرصاص يستخدم بشكل رئيس في صناعات كثيرة مثل البطاريات، والدباغة، وأغمد الأسلاك، وكذلك في صناعة الذخيرة، والطلاقات، كما أنه يدخل في تركيب المبيدات الحشرية [3]. والرصاص شديد السمية للنظم الحيوية، وللإنسان، وبشكل خاص الأطفال، إذ تنتقل تراكيز مختلفة منه إلى الإنسان بوساطة الغذاء، والهواء، والماء، متراكماً في أماكن مختلفة من الجسم مسبباً لها الأذى، ولا سيما العظام، والكلية، وكذلك يتراكم في أنسجة المخ مسبباً تلفها، وحدث حالة الصرع، وهو يتراكم في الجسم بسرعة، ويتحرّر ببطء؛ لذا يحصل التسمم في وقت قصير، وتأتي سميتها من خلال قدرته على تقليد معادن مهمة بيولوجياً، كالكالسيوم، والحديد، والزنك [4].

وبلبي النحاس الذي يستخدم في صناعات مهمة، وفي مقدمتها الصناعات الكهربائية، مثل صناعة الأسلاك، وصناعة الأدوات المنزلية، وشبكات توصيل المياه، كما يدخل في تركيب المخصبات، وهرمونات النمو، والمبيدات الحشرية، والجرثومية، والفطرية، وفي المواد الحافظة للأغذية [3]. غير أن النحاس ضروري للإنسان ولكن بكميات ضئيلة جداً؛ إلا أن الزيادة منه لها أثار سامة في الإنسان، فهو يتصف بفعالية حيوية، وسمية عالية للعديد من النظم البيولوجية ، إذ يشكل خطورة كبيرة على إنتاج الطاقة في الخلايا، وإنتاج السيالة العصبية، والنسج الضامة، والكبد، وجهاز الدوران. كما تسبب الزيادة من النحاس إلى ما فوق الحد الطبيعي ضعفاً في الشفاء، وأمراضاً تنفسية، وتثبيط النمو، واضطرابات هضمية [5].

لذلك كان من الضروري تطوير طرائق ذات حساسية ، وانتقائية ، ودقة عالية للكشف عن أيونات هذه المعادن، ومراقبة مستوياتها التلوثية ، ويستخدم في الوقت الحاضر العديد منها، كمطيافية الإصدار الذريّ (AES)، ومطيافية الامتصاص الذريّ [6,7] (AAS)، ومطيافية البلازما المقرونة حثياً المرتبطة بمقياس الكتلة (ICP- MS) [8]، والتقنيات الكهركيميائية [9,10] . وقد تمّ إيلاء التقنيات الكهركيميائية اهتماماً كبيراً لما تتمتع به من حساسية عالية، ودقة، وسرعة، وتكلفة منخفضة، وبخاصة الطرائق الفولط أمبيرومترية التراكمية الأنودية (ASV)، التي تعتمد على تراكم المعدن الحر على سطح المسرى العامل من خلال تطبيق كمون مناسب، ومن ثم يسجل تيار القمة الأنودي للأيونات المعدنية في أثناء تحررها [11]، فهي من حيث المبدأ تسمح بدراسة العديد من المعادن بشكل منفرد أو متزامن، مما زاد التطبيقات المحتملة لهذه التقنية، وخاصة عندما يتم استبدال مسرى الزئبق بالمساري المكروية [12,13] ، التي تسمح بتحديد نزر هذه المعادن في عينات واقعية بمستوى عالٍ من الحساسية، كالعينات البيئية [14]، والغذائية [15]، ومراقبة الأثر البيئي لها من خلال دراسة آثار هذه العناصر في البيئة، والغذاء؛ وهذا الجانب مهم جداً في رصد التلوث، والوقاية منه [16] .

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في رقد الطرائق التحليلية بتطوير تقانة كهركيميائية لتحديد الرصاص، والنحاس بشكل متزامن تتمتع بالحساسية، والدقة، والسهولة، والسرعة، والكلفة المنخفضة وصولاً لحد كشف يسمح بقصي الكميات الضئيلة منها، وتطبيقها في مجالات الأمن البيئي، والغذائي، لهذا كان الهدف من البحث دراسة تأثير أهم العوامل

(نوع، وتركيز الكهرليت - كمون التراكم، وزمن التراكم - سعة النبضة- سرعة المسح) في المنحنيات الفولط أمبيرومترية المصعدية للرصاص، والنحاس للوصول إلى الشروط المثلى للتحديد المتزامن لهذين العنصرين بالطريقة الفولط أمبيرومترية التراكمية الأنودية النبضية النفاضلية باستخدام مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HMDE) بصفة مسرى عامل، والوصول إلى حد كشف يسمح بتقصي نزر هذين العنصرين ، ثم تطبيق الشروط على عيّنات قياسية، وواقعية، وحساب المعاملات الإحصائية.

طرائق البحث ومواده:

الأجهزة والأدوات والمواد المستخدمة:

- جهاز التحليل الفولط أمبيرومتر (Metrohm746/747) الذي يحتوي على خلية التحليل ؛ التي تضم ثلاثة مساري: مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HMDE) ، الذي يعمل مسرى عاملاً، ومسرى فضة كلوريد الفضة (Ag/AgCl) بصفة مسرى مقارن، ومسرى البلاتين (Pt) بصفة مسرى مساعد.
- ميزان تحليلي حساس نوع Sartorius ، حساسيته 0.01mg.
- ماصات ميكروية ISOLAB Micro Pipets ذات سعات 20-200µl و 100-1000µl.
- غاز نتروجين 99.999%
- جهاز التهضيم باستخدام UV (Metrohm 705 UV).
- مقياس pH (Sartorius PB-11).
- محاليل عيارية للرصاص والنحاس Merck.
- محاليل حموض (حمض خلّ ثلجي 99.5% SDFCL ، حمض أزوت 65% Merck).
- خلّات الصوديوم أحادية الهيدروجين ثلاثية الماء 99.0% Avonchem.uk
- محلول الأمونيا 30% SDFCL.
- كلوريد الأمونيوم 99.0% TEKKIM.
- ماء ثنائي التقطير.
- تملك جميع المواد درجة عالية من النقاوة.
- لقد اجري البحث في جامعة تشرين كلية العلوم قسم الكيمياء مخبر التحليل الكهربائي . أما المحطات فهي حبيبت st_1 ، والحارة st_2 ، ومرج معبريان st_3 ، وهي عبارة عن محطات معالجة مياه الصرف الصحي في ريف اللاذقية.

تحضير المحاليل الكهرلينية:

- حمض الخل / خلّات الامونيا: يتم تحضيره بدءاً من تركيز 1/1 mol/l من خلال تحضير محلول مزيج من حمض الخل بتركيز 2 mol/l ، و الأمونيا بتركيز 1 mol/l بدقة . أما بالنسبة لباقي التراكيز فيتم تحضيرها بنفس النسبة السابقة لكلّ من حمض الخلّ والأمونيا.
- حمض الخل / خلّات الصوديوم : يتم تحضيره بتركيز 1/1 mol/l من خلّات الصوديوم أحادية الهيدروجين ثلاثية الماء 99.0% ، و حمض الخلّ الثلجي، إذ يحضر 100 ml من المحلول ، وذلك بأخذ كمية من خلّات الصوديوم وحلّها بالماء ثنائي التقطير، ويتم حساب هذه الكمية على النحو التالي: $m = f. wt \times M \times V$ ، ثم

نضيف حمض الخل مع التحريك ، بحيث يصبح تركيزه 1mol/l، ويتم تحضير التراكيز الأخرى بنفس النسبة 1/1 mol/l .

- تحضير أمونيا / كلوريد الأمونيا: يتم تحضير بتركيز 1/1 mol/l من خلال تحضير محلول مزيج من كلوريد الأمونيوم بتركيز 1mol/l ، والأمونيا بتركيز 1 mol/l ، ومن ثم يتم تحضير المحاليل الأخرى بنفس النسبة.
- حمض الأزوت يتم تحضيره بدقة باستخدام قانون مولر للتمديد من حمض الأزوت 65%.

النتائج والمناقشة:

1- نوع الكهليلية وتركيزه:

يعتمد التحليل الفولط أمبيرومترى على نوع وتركيز الكهليلية ، لأنه يلعب دوراً مهماً في رفع حساسية، ودقة التحليل، إذ يقوم بجملة من المهام منها: رفع الناقلية في خلية القياس ، ويخفف مقاومة جهد القطرة الناتجة من مرور التيار، والتخلص من تيار الهجرة، والهبوط الأومي، وضبط قيمة الـ pH المناسبة.

تم دراسة تأثير مجموعة من الكهليليات بتركيز مختلفة (حمض الخل/خلات الصوديوم، وأمونيا/كلوريد الأمونيوم، وحمض الخل/خلات الأمونيوم، وحمض الأزوت)، على محلول عياري للرصاص والنحاس بتركيز 1ppm (1 mg/l) ، فدرس تأثير هذه الكهليليات في المنحنيات الفولط أمبيرومترية للرصاص، والنحاس من حيث تأثيرها في قيمة التيار I_p (ارتفاع القمة) ، كما هو مبين في الجدول (1)،

الجدول (1): تأثير نوع وتركيز الكهليلية في قيم تيار القمة للرصاص والنحاس (n=3).

SD,Cu nA	SD,Pb nA	I_p , Cu nA	I_p , Pb nA	التركيز mol/l	نوع الكهليلية
3.40	3.36	512.2	203.4	1	حمض الخل/ خلات الصوديوم
6.80	4.34	452.6	168.4	0.5	
2.30	0.60	457.2	182.6	0.1	
23.30	5.84	438.1	195.2	0.05	
1.20	1.90	476.6	176.8	1	حمض الخل/خلات الأمونيوم
2.10	1.96	460.1	174.6	0.5	
28.30	1.24	499.9	180.1	0.1	
29.50	4.57	492.3	211.8	0.05	
74.50	0.28	7896	190.5	1	أمونيا/ كلوريد الأمونيوم
1058	6.28	8854	38.92	0.5	
—	9.49	—	39.95	0.1	
—	2.15	—	11.29	0.05	
19.21	9.62	613.6	267.3	4	حمض الأزوت
1.75	1.90	564.7	248.1	3	

12.16	4.61	457.6	200.4	2	
1.01	5.03	557.5	258.2	1	

بمقارنة قيم تيار القمّة لكلّ من الرصاص والنحاس الواردة في الجدول رقم (1) ، والنااتجة من المنحنيات الفولط أمبيرومترية المصعدية عند استخدام كهليلت (حمض الخل/ خلات الصوديوم) عند $\text{pH} = 4.65$ ، تبين أنّ تيار القمّة للرصاص والنحاس يأخذان أعلى قيم للتيار عند تركيز 1 mol/l ، حيث $I_p(\text{Pb}) = 203.4 \text{ nA}$ ،

و $I_p(\text{Cu}) = 512.2 \text{ nA}$ ، كما أنّ المنحنيات الفولط أمبيرومترية حادة وذات تكرارية جيدة . وبمقارنة

المنحنيات الفولط أمبيرومترية عند استخدام كهليلت (حمض الخل/خلات الأمونيوم) عند $\text{pH} = 4.60$ ، وجد أنّ قيمة تيار القمّة للرصاص تأخذ قيمة عالية $I_p(\text{Pb}) = 211.8 \text{ nA}$ عند تركيز (0.05 mol/l) ، ولكن القمّة

عريضة جداً مع وجود تشوه في المنحني، في حين تيار القمّة للنحاس يأخذ قيمة عالية $I_p(\text{Cu}) = 499.9 \text{ nA}$ عند

تركيز (0.1 mol/l) ، لكن أيضاً القمّة عريضة مع وجود تشوه في المنحني . وقد تبين بمقارنة التراكيز الأخرى

للكهليلت أنّ أعلى قيم لتيار القمّة كانت عند التركيز (1 mol/l) ، وهي

$I_p(\text{Pb}) = 176.8 \text{ nA}$ ، و $I_p(\text{Cu}) = 476.6 \text{ nA}$ ، مع غياب التشوه في المنحنيات، أما بالنسبة لكهليلت

(أمونيا/كلوريد الأمونيوم) عند $\text{pH} = 10.00$ ، فهو غير مناسب للتحديد المتزامن لعنصري الرصاص، والنحاس

بالطريقة الفولط أمبيرومترية التراكمية الأنودية بسبب التشوه الكبير في المنحنيات، والانزياح الكبير باتجاه الكمون

الموجب بالإضافة إلى الخطأ الكبير في القياس، وعند استخدام حمض الأزوت ككهليلت تبين أنّ تيار القمّة

للرصاص، والنحاس يأخذان أعلى قيم $I_p(\text{Pb}) = 267.3 \text{ nA}$ ، و $I_p(\text{Cu}) = 613.6 \text{ nA}$ عند تركيز 4 mol/l ،

إلا أنّ المنحنيات الفولط أمبيرومترية تظهر تكرارية غير جيدة . وبمقارنة التراكيز الأخرى لحمض الأزوت وجد أنه عند

التركيز 3 mol/l ، كانت قيم التيار مرتفعة $I_p(\text{Pb}) = 248.1 \text{ nA}$ ، و $I_p(\text{Cu}) = 564.7 \text{ nA}$ ، والمنحنيات

الفولط أمبيرومترية ذات قمم حادة وتكرارية جيدة . وعند مقارنة المنحنيات الفولط أمبيرومترية الأفضل للكهليلتات

الأربعة ، تبين أنّ حمض الأزوت بتركيز 3 mol/l يعد الكهليلت الأمثل لتحديد العنصرين بالطريقة الفولط أمبيرومترية

التراكمية الأنودية النبضية التفاضلية.

2- كمون التراكم:

يوثر كمون التراكم في قيم التيار الأنودي لكلا العنصرين، ويظهر ذلك جلياً من خلال الشكل (1) ، حيث نلاحظ

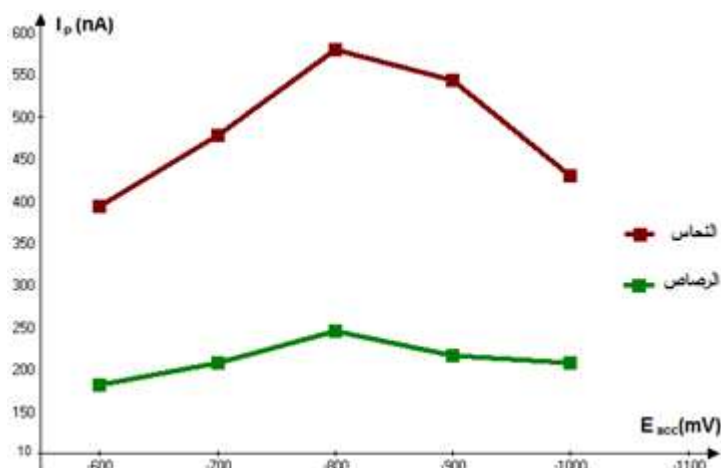
تزايداً في قيم التيار للعنصرين الرصاص، والنحاس بشكل خطي حتى كمون التراكم $(E_{acc} = -800 \text{ mV})$ ، ثم

تتخفض بعد ذلك، كما لاحظنا أنه عند هذا الكمون هنالك تكرارية جيدة، وعدم وجود أي تشوهات في المنحنيات الفولط

أمبيرومترية ، لذلك يعد هذا الكمون الأمثل للتراكم المتزامن للرصاص، والنحاس.

الجدول (2): تأثير كمون التراكم في قيم تيار القمة للرصاص والنحاس (n=3).

SD,Cu nA	SD,Pb nA	I _p , Cu nA	I _p , Pb nA	E _{acc} mV
15.90	40.32	393.4	181.0	-600
5.03	2,40	477.9	208.2	-700
2.70	9.01	579.2	245.8	-800
2.41	0.01	543.0	216.8	-900
2.02	5.30	430.1	207.7	-1000



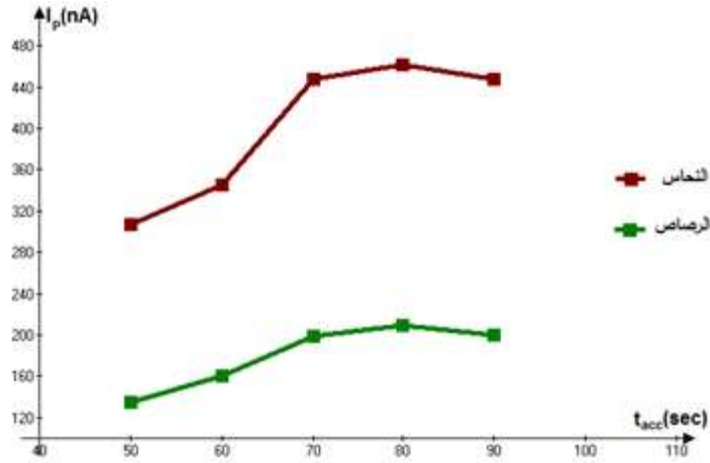
الشكل (1): تأثير كمون التراكم في قيم تيار القمة للرصاص، والنحاس.

3- زمن التراكم:

لحظ من خلال دراسة تأثير زمن التراكم أن قيم التيار الأنودي لكلا العنصرين الرصاص، والنحاس عند كمون تراكم ($E_{acc} = -800mV$) تزداد بشكل خطي تقريباً حتى زمن التراكم $t_{acc} = 80 sec$ ، ثم تتخفف بعد ذلك، والمنحنيات ذات تكرارية جيدة عند هذا الزمن، كما هو مبين بالشكل (2)، لذلك اختير بوصفه الزمن الأمثل للتراكم.

الجدول (3): تأثير زمن التراكم في قيم تيار القمة للرصاص والنحاس (n=3).

SD,Cu nA	SD,Pb nA	I _p , Cu nA	I _p , Pb nA	t _{acc} sec
4.80	4.26	307.0	135.4	50
4.91	0.01	345.9	160.2	60
3.33	15.10	448.2	198.5	70
9.52	0.75	461.1	209.5	80
0.14	0.14	447.6	200.4	90



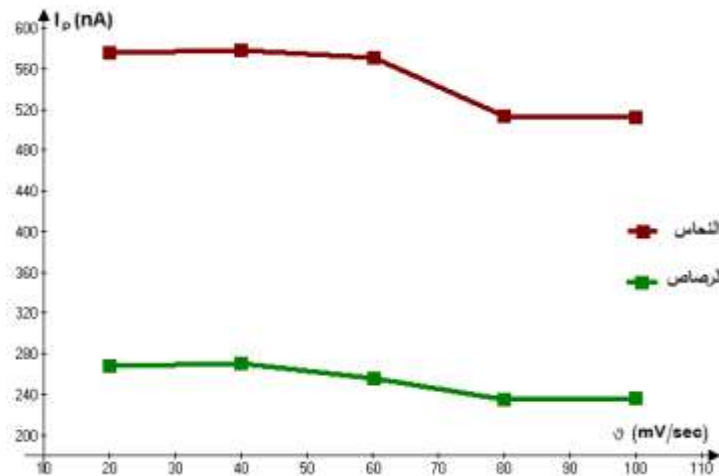
الشكل (2): تأثير زمن التراكم في قيم تيار القمة للرصاص والنحاس.

4- سرعة المسح الكموني:

تم تطبيق قيم مختلفة لسرعة المسح من 20 mV/sec، وحتى 100 mV/sec، وأظهرت النتائج أن تيار القمة يزداد بشكل بسيط جداً عند 40 mV/sec ثم يتناقص تدريجياً، وعند هذه السرعة يكون أعلى قيم لتيار القمة للرصاص، والنحاس، وتكرارية جيدة في المنحنيات، وبالتالي فهذه السرعة هي الأنسب للتحديد المتزامن لكلا العنصرين كما هو موضح بالشكل (3).

الجدول (4): تأثير سرعة المسح في قيم تيار القمة للرصاص والنحاس (n=3).

SD, Cu nA	SD, Pb nA	I _p , Cu nA	I _p , Pb nA	v mV/sec
3.31	4.43	575.9	268.2	20
1.50	4.91	577.5	270.1	40
0.24	4.20	571.1	255.3	60
7.22	1.14	513.2	235.0	80
12.83	7.63	512.2	236.3	100



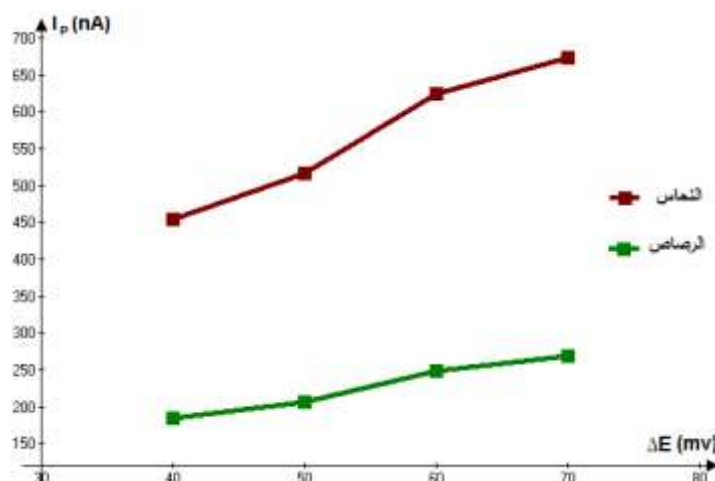
الشكل (3): تأثير سرعة المسح في قيم تيار القمة للرصاص والنحاس.

-5 سعة النبضة:

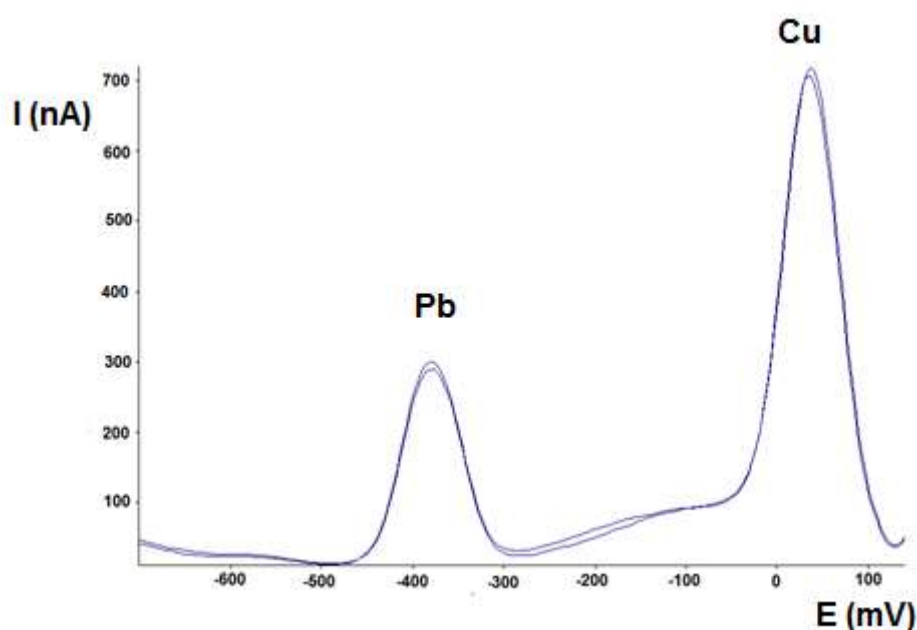
تم دراسة تأثير سعة النبضة عند قيم مختلفة ضمن المجال $(40 - 70) \text{ mV}$ ، كما هو موضح بالجدول (5)، وقد لاحظنا ازدياد تيار القمة للرصاص، والنحاس مع ازدياد سعة النبضة، وقد توصلنا إلى أن سعة النبضة المثلى هي 70 mV ، ويظهر ذلك جلياً في الشكل (4).

الجدول (5): تأثير سعة النبضة في قيم تيار القمة للرصاص والنحاس ($n=3$).

SD,Cu nA	SD,Pb nA	I_p , Cu nA	I_p , Pb nA	ΔE mV
19.02	2.690	453.8	184.8	40
25.05	0.05	516.5	206.8	50
3.03	0.03	624.0	248.3	60
2.50	0.01	673.8	268.8	70

الشكل (4): تأثير سعة النبضة في قيم تيار القمة للرصاص والنحاس ($n=3$).

بعد مناقشة العوامل السابقة، وتأثيرها في المنحنيات الفولط أمبيرومترية للرصاص، والنحاس تم تحديد الشروط المثلى للتحديد المتزامن لهذين العنصرين، وهي استخدام كهروكيميائية من حمض الأزوت بتركيز 3 mol/l ، وكمون التراكم -800 mV ، وزمن تراكم 80 sec ، وسرعة مسح 40 mV/sec ، وسعة نبضة 70 mV . ويتطبيق هذه الشروط حصلنا على حساسية وحدود كشف جيدة للعنصرين، إذ طبقت الشروط التي تم التوصل إليها على محلول عياري للرصاص، والنحاس بتركيز 1 ppm (1 mg/l) باعتبارها عينة مجهولة، فكانت المنحنيات الفولط أمبيرومترية الناتجة ذات تكرارية جيدة، وقمم تيار عالية كما هو موضح في الشكل (5)، الذي يبين أن المنحنيات الفولط أمبيرومترية للعنصرين متالبيه من حيث ارتفاع القمم، وتكرارية جيدة في المسح.



الشكل (5): المنحنيات الفولط أمبيرومترية لمحلول عياري 1ppm للرصاص والنحاس عند تطبيق الشروط المختارة.

تم إجراء الدراسة الإحصائية بحساب معامل الاسترجاع $R\%$ ، والانحراف المعياري SD ، والانحراف المعياري النسبي $RSD\%$ ، وحدّ الثقة بالإضافة إلى حدّ الكشف العملي والنظري ($L=2S$) [17,18]، كما هو مبين في الجدول (6).

الجدول (6): النتائج التي تم التوصل إليها بتطبيق الشروط المثلى على محلول عياري للرصاص، والنحاس بتركيز 1mg/l.

العنصر	التركيز المحضر mg/l	التركيز المقاس mg/l	SD mg/l	RSD %	% R	حد الثقة	حد الكشف العملي $\mu\text{g/l}$	حد الكشف النظري $\mu\text{g/l}$
Pb	1	1.039	0.027	2.59	103.9	1.039±0.067	1.05	0.17
Cu	1	1.017	0.013	1.24	101.7	1.017±0.032	2.45	0.09

تحليل العينات الواقعية:

طبقت الطريقة بنجاح وفق الشروط المختارة للتحديد المتزامن للرصاص، والنحاس على عينات مياه صرف صحي معالجة لعدة محطات ، فكانت النتائج كما هو مبين في الجدول (7).

الجدول(7): التحديد المتزامن للرصاص والنحاس في عيّنات مياه صرف صحي معالجة (n=3).

المحطة	تركيز الرصاص µg/l	تركيز النحاس µg/l
St ₁ (حبيث)	25.80±2.79	15.96±1.07
St ₂ (الحارة)	10.45±1.14	32.56±0.24
St ₃ (مرج معيران)	6.82± 0.26	17.11±1.09

الاستنتاجات والتوصيات:

1- تبين بدراسة تأثير نوع الكهليليت، وتركيزه أن كهليليت حمض الآزوت عند التركيز 3M يعطي قيماً مرتفعة لتيار القمة i_p لكلا العنصرين ، كما يعطي منحنيات ذات قمم متناظرة، وتكرارية جيدة بالمقارنة مع الكهليليتات الأخرى المدروسة، ولحظ بدراسة كمون التراكم أن القيمة المثلى لكمون التراكم هو $E_{acc} = -800mV$ ، إذ يعطي أفضل منحنيات، وقيماً عالية لتيار القمة لكلا العنصرين، كما تبين بدراسة زمن التراكم أن الزمن الأمثل للتحديد المتزامن للرصاص والنحاس هو $t_{acc} = 80 sec$ ، وقد أظهرت دراسة سرعة المسح أنه عند تطبيق سرعة مسح $v = 40 mV/sec$ ، ينتج لدينا أفضل منحنيات، وأعلى قيم لتيار القمة لكلا العنصرين . ووجد بدراسة سعة النبضة أن $\Delta E = 70mV$ هي الأمثل للتحديد المتزامن للرصاص والنحاس.

2- تعدّ هذه الطريقة بتطبيق الشروط المختارة طريقة حساسة، وانتقائية جيدة للتحديد المتزامن للرصاص والنحاس، حيث تم التأكد من صحة ودقة الطريقة بحساب الاسترجاعية والانحراف المعياري ؛ إذ بلغ معامل الاسترجاع للرصاص % 103.9، وللنحاس % 101.7 . أما قيم الانحراف المعياري فكانت للرصاص 0.027 mg/l، وللنحاس 0.013 mg/l.

3- إمكانية التحديد المتزامن لعنصري الرصاص، والنحاس بالطريقة الفولط أمبيرومترية التراكمية الأنودية النبضية التفاضلية باستخدام مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HMDE) في عيّنات قياسية وواقعية.

المراجع:

- [1] WANG, J. CHEN, C. *Biosorption of heavy metals by Saccharomyces cerevisia*. Biotechnology Advances China. Vol 24,2006, 427–451.
- [2] ABBASI, S. KHODARAHMIYAN, K. ABBASI, F. *Simultaneous determination of ultra trace amounts of lead and cadmium in food samples by adsorptive stripping voltammetry*. Food Chemistry Iran. Vol128,2011, 254–257.
- [3] BRADL, H. B. *Heavy Metals in the Environment*, 6, interface science and technology, Germany, 2005.
- [4] NEEDLEMAN, H. *Lead poisoning*.55, Annual Review of Medicine, California - Santa Cruz, 2004, 209.
- [5] BREWER, G. J. *Risks of Copper and Iron Toxicity during Aging in Humans*. Chem. Res. Toxicol. Vol 23, 2010, 319–326

- [6] KAZI, T. G. BAIG, J. A.; SHAH, A. Q.; KANDHRO, G. A.; KHAN, S.; AFRIDI, H. I.; KOLACHI, N. F.; WADHWA, S. K.; SHAH, F.; BAIG, A.M. *Determination of arsenic in scalp hair samples from exposed subjects using microwave-assisted digestion with and without enrichment based on cloud point extraction by electrothermal atomic absorption spectrometry*. Journal of AOAC International Pakistan, Vol 94, 2011, 293.
- [7] ASFAW, A.; WIBETOE, G. A. *new demountable hydrofluoric acid resistant triple mode sample introduction system for ICP-AES and ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol 22, 2007, 158.
- [8] HAKIM, L.; SABARUDIN, A.; OSHITA, K.; OSHIMA, M.; MOTOMIZU, S. *Synthesis of chitosan-based resins modified with tris (2-aminoethyl) amine moiety and its application to collection concentration and determination of trace mercury by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Talanta, Vol 76, 2008, 1256.
- [9] LI, X.G.; FENG, H.; HUANG, M.R.; GU, G.L.; MOLONEY, M.G. *Ultrasensitive Pb(II) potentiometric sensor based on copolyaniline nanoparticles in a plasticizer-free membrane with a long lifetime*. Analytical Chemistry, Vol 84, 2012, 134.
- [10] LU, X.C.; DONG, X.; ZHANG, K.Y.; ZHANG, Y.Z. *An ultrasensitive electrochemical mercury(II) ion biosensor based on a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and gold nanoparticles*. Analytical Methods, Vol 4, 2012, 3326.
- [11] WANG, B.; LUO, B.; LIANG, M.H.; WANG, A.L.; WANG, J.; FANG, Y.; CHANG, Y.H.; ZHI, L.J. *Chemical amination of graphene oxides and their extraordinary properties in the detection of lead ions*. Nanoscale, Vol 3, 2011, 5059.
- [12] Shams, E.; Babaei, A.; Soltaninezhad, M.; *Simultaneous determination of copper, zinc and lead by adsorptive stripping voltammetry in the presence of Morin*. Analytica Chimica Acta, Vol 501, 2004, 119–124.
- [13] SANNA, G.; PILO, M. I.; PIU, P. C.; TAPPARO, A.; SEEBER, R. *Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes*. Analytica Chimica Acta, Vol 415, 2000, 165–173.
- [14] MOHAMED, A. E.; EL-HOSSAINY, A.F.; M. HASSAN, F.S.; ABD, M.M. *determination of zinc and copper in fish samples collected from egypt river Nile by differential pulse anodic stripping voltammetry*. ass. Univ. Bull. Environ. Res, Vol 12, October 2009, 2.
- [15] SUWANNASOM, P.; RUANGVIRIYACHAI. *Simultaneous quantification of Cd, Cu, Pb and Zn in Thai fermented food by DPASV with a microwave digestion*. International Food Research Journal, Vol 18, 2011, 803-808.
- [16] BARD, A.J.; FAULKNER, L., *Electrochemical Methods*. Wiley, New York, 2001.
- [17] MEIER, P.C.; ZUND, R.E., *Statistical method in analytical chemistry*, John Wiley & Sons, (2005), 465.
- [18] ARMBRUSTER, D.A.; PRY, T., *Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation*. Clin Biochem Rev, Vol 29, New Zealand, (2008), 4.