

## تصنيع مسرى انتقائي من عجينة الغرافيت المعدلة لتحديد أيون الكاديوم في المحاليل المائية ودراسة خصائصه الكمونية

د. هاجر نصر ناصر\*

د. الهام بدور\*\*

مصعب بركات خليل\*\*\*

(تاريخ الإيداع 14 / 7 / 2019. قَبْلَ للنشر في 31 / 10 / 2019)

### □ ملخص □

تناول هذا البحث تصنيع حساس إلكتروكيميائي (مسرى) لتحديد أيون الكاديوم (II) في المحاليل المائية باستخدام معقد لصبغ (LP) 3-(4-nitro phenyl azo)-pentane-2,4-dion مع أيونات الكاديوم كمادة فعالة إلكتروكيميائياً عن طريق مزجه مع مسحوق الغرافيت باستخدام زيت البارافين والحصول على قوام عجيني. حُضِر الصباغ (LP) ودرست خصائصه وتم إثبات هوية المعقد مع أيون  $Cd^{2+}$  باستخدام طريقة التحليل الطيفي الضوئي في المجال ما فوق البنفسجي UV وتحت الأحمر IR، كما درست المكونات المثلى لعجينة الغرافيت لاختيار التركيب الأفضل. أجريت الدراسة الكمونية لنسب المزج بين مسحوق الغرافيت والمادة الفعالة ضمن مجال تركيز للأيون المدروس ( $1 \times 10^{-7}$  M) والعلاقة بين نسب المزج وبين الميل والمجال الخطي الموافق لكل نسبة. تبين أن المساري ذات التركيب % (30:70) و% (40:60) (غرافيت : مادة فعالة) تتميز باستجابة نرنستية جيدة جداً ضمن مجال واسع من التركيز حيث بلغ الميل لكل منها بحدود 28 و 31 على الترتيب. دُرِس تأثير قيمة pH الوسط على الاستجابة الكمونية للمسرى المصنع وزمن الاستجابة. أظهرت النتائج ثباتاً للكُمون ضمن مجال pH 3.5-7 عند زمن استجابة يتراوح بين 30-40 sec. حُسبت معاملات الانتقائية الكمونية للمسرى المقترح باستخدام طريقة الكُمون الموافق Matched Potential Method (MPM). استُخدم المسرى المقترح بنجاح كمسرى كاشف في المعايرة الكمونية لمحلول نترات الكاديوم مع محلول الملح الثنائي الصودي EDTA.

الكلمات المفتاحية: مسرى انتقائي، مسرى الغرافيت المعدل، تحديد  $Cd^{2+}$ ، الطريقة الكمونية.

\* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية (hajar.nasser@tishreen.edu.sy).

\*\* أستاذ مساعد - قسم الهندسة البيئية - كلية الهندسة التقنية - جامعة حلب - حلب - سورية.

(dr\_elham\_bador@hotmail.com)

\*\*\* مدرس - المركز الوطني للتميز - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

## Manufacturing of selective electrode using modified graphite paste to determine cadmium ion in aqueous solution and studing its potential properties

Dr. Hajar Naser Nasser\*  
Dr. Elham Munir Baddour\*\*  
Mossab Brakat Khalil\*\*\*

(Received 14 / 7 / 2019. Accepted 31 / 10 / 2019)

### □ ABSTRACT □

This study deals with manufacturing of electrochemical sensor (electrode) to determine cadmium (II) in aqueous solution using a (3-(4-nitro phenyl azo)-pentane-2,4-dion (LP)) dye complex with cadmium ions as electrochemical effective substance by mix it with graphite powder using paraffin oil as plasticizer. LP dye was prepared and its properties were studied. The identity of the complex with  $Cd^{2+}$  was confirmed using the spectroscopy methods in the ultraviolet (UV) and infrared (IR) range. The optimal components of the graphite paste were studied to choose the best composition, in addition to potentiometric study of the mixing ratio between the graphite powder and the active substance in the studied ion concentration range ( $1 \times 10^{-3}$ - $1 \times 10^{-7}$ )M and the relation between the mixing ratio and the linear slope and slope corresponding to each ratio (30:70%) and (40:60)% (an effective substance: graphite) characterized by a very good Nernstic response on a wide range of concentrations with a slope of 28 and 31 respectively. the effect of pH value on the respond time of the manufactured electrode was studied. The result showed stability of the potential in pH range (3. 5 – 7) at a response time of 30-40 sec. The potential selectivity coefficients of the proposed electrode were calculated using the Matched Potential Method (MPM). The proposed electrode was used successfully as an detector electrode in the potentiometric calibration of the cadmium nitrate solution with disodium salt solution of EDTA.

**Keywords:** selective electrode, modified graphite electrode, determination of  $Cd^{2+}$ , potentiometric method.

---

\* Professor, Dep. of Chemistry – Faculty of Sciences – Tishreen University. (hajar.nasser@tishreen.edu.sy)

\*\* Associate professor, Dep. of Environmental Engineering – Faculty of technical engineering- Aleppo University- Aleppo- Syria. (dr\_elham\_bador@hotmail.com)

\*\*\* Assistant Professor, National Center for Excellence– Tishreen University, Latakia, Syria.

**مقدمة:**

رافق نمو المجتمعات البشرية، تطوّر في مجالات الحياة كافةً، لاسيما في مجال القطاع الصناعي بسبب الحاجة الملحة للكثير من المنتجات الصناعية، وأدى ذلك إلى ضرورة الإهتمام بضبط مستويات التلوث البيئي الناجم عن استخدام العديد من العناصر المعدنية في الصناعة على الرغم من التأثيرات الضارة المختلفة في الصحة البشرية (Gupta, et al., 2011; Kazimi, et al., 2009; Ghaedi, et al., 2011) إذ يعد الكاديوم من أخطر الملوثات الموجودة بكثرة في العديد من المنتجات الصناعية مثل صناعة الطلاء الكهربائي والبطاريات والكثير من الصناعات الكيميائية (Fthenakis, 2004; Bertin, Averbeck, 2006) و في بعض المواد الغذائية أو الكائنات الحية التي تعد مصدراً غذائياً للكثير من الشعوب مثل المحار بأنواعه، والبلح البحري، والفطر والأعشاب البحرية، ومسحوق الكاكاو وغيرها (Bertin, Averbeck, 2006)، وهو بذلك سينتقل إلى جسم الإنسان، ويتركز في الجملة العصبية لديه مسبباً إصابته بأمراض السرطان. أدت هذه الأسباب مجتمعة إلى مراقبة مستويات الكاديوم وتحديد في عينات بيئية واقعية أمراً ملحاً وعاجلاً، باستخدام العديد من طرائق التحليل الطيفية مثل طريقة الإمتصاص الذري (Yaman, 2009; Ma, et al., 2005) وطريقة الإنبعاث الذري ICP والمطيافية الضوئية (Jneto, et al., 2000; Hashem, 2002)، والكروماتوغرافية مثل كروماتوغرافية التبادل الأيوني (Tanikkul, et al., 2004; Błazewicz, et al., 2010)، والكهربائية كطريقة قياس الناقلية (Davis, et al., 2007; Mcshane, et al., 2008)، والفولط أمبيرومترية (Palisoc, et al., 2019; Narayanan, et al., 2019; Zhang, et al., 2010). لم تخل هذه الطرائق من بعض العيوب كالكلفة المرتفعة، وظروف العمل التجريبي الصعبة، والزمن الطويل اللازم لإجراء التحليل، لذا كان لا بد من اقتراح طرائق قياس بديلة سهلة وأقل كلفة. اعتمد في هذا البحث على استخدام الطريقة الكمونية التي تعتمد على المساري الإنتقائية ISEs، والتي تلبى الغرض التحليلي وهي فعالة بدرجة كافية من ناحية دقة القياس وانتقائية الأيونات المعدنية (Gupta, 2005; Nasser, et al., 2014; Singh, et al., 2007; Pesyan, et al., 2019) و لما تتميز به من مصداقية عن الطرائق الأخرى لتحديد نزر هذه المعادن، تحديداً مباشراً (Ghaedi, et al., 2011).

تم في هذا البحث تصنيع ودراسة خصائص مسرى انتقائي جديد لأيون الكاديوم، باستخدام معقدات يشكلها صباغ (LP) (4-nitro phenyl azo)-pentane-2,4-dion مع الكاديوم كمادة فعالة إلكتروكيميائياً عن طريق مزجه مع مسحوق الغرافيت باستخدام مادة معجنة، مما يسمح بالمراقبة الدقيقة والسريعة لمحتوى هذا العنصر حيثما وجد.

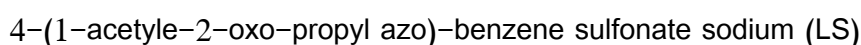
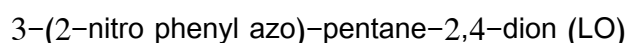
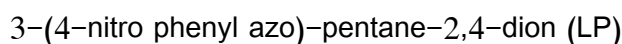
**أهمية البحث وأهدافه**

يهدف البحث إلى تصنيع وتطوير مسرى جديد انتقائي لأيون الكاديوم -الذي يعد من العناصر الثقيلة الضارة بالبيئة- باستخدام المعقدات التي يشكلها صباغ (LP) مع أيون الكاديوم كمادة فعالة الكترولكيميائياً لأول مرة، ودراسة خصائص هذا المسرى وفقاً لنصائح الإتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC).

تكن أهمية البحث في كونه إضافة علمية ترفد طرائق التحليل الأخرى بطريقة تحليلية جديدة سهلة، وقليلة التكاليف ذات فائدة في تحديد نوع وكمية الملوثات المعدنية الثقيلة مثل أيونات الكاديوم الثنائي، وهو يحقق فائدة في استقصاء واقع هذه العناصر حيثما وجدت؛ تمهيداً للتعامل معها والحد من تأثيرها.

### تحضير المادة الفعالة :

المادة الفعالة هي عبارة عن مركب عضوي يحضر مخبرياً ابتداءً من مواد الأولية حيث يتم الحصول على مركب عضوي (مرتبطة عضوية) تحوي على ذرة أو مجموعة ذرات لها القدرة على تشكيل معقدات مع أيونات معدنية محددة بهدف الحصول على معقد يمتلك خصائص المبادل الأيوني أو خصائص المادة الفعالة كهركيميائياً وهذا يعتمد على طبيعة المرتبطة العضوية من جهة وعلى طبيعة الأيون المعدني المدروس من جهة أخرى. واستخدم في هذا البحث أحد أصبغة الأزو العطرية التي تتميز بقدرتها على تشكيل معقدات مع العديد من الأيونات المعدنية لاسيما الانتقالية منها وهذا يعطيها أهمية كبيرة في مجال الكيمياء التحليلية، لذا فإن المادة الفعالة المستعملة عبارة عن المعقد الذي سيتم تحضيره من تفاعل بعض الأيونات المعدنية (العناصر الانتقالية) التي يتم دراستها مثل الرصاص الثنائي أو النحاس الثنائي أو الكاديوم الثنائي ..... مع أحد المركبات التالية والتي تم تحضيرها مخبرياً ( تم تحضير المركبين LA و LP) وهي تمثل مشتقات لأصبغة الأزو التي تلعب دور المرتبطة العضوية:



### تحضير المرتبطات العضوية (أصبغة أزو) :

يحل الأتلين (10 mmol , 0.91 ml) أو أحد مشتقاته مثل بارا نترؤ أنيلين (1.38g , 10 mmol) أو أورثو نترؤ أنيلين (1.38g , 10 mmol) في مزيج للماء المقطر مع حمض كلور الماء المركز بنسبة 1:1 (5 ml HCL + 5ml H<sub>2</sub>O) مع المحافظة على درجة الحرارة ضمن المجال 0-5 C° باستخدام حمام ثلجي يضاف محلول من نترتريت الصوديوم المحضر من خلال إذابة (0.69 g , 10mmol) في 2 ml ماء مقطر إلى المحلول السابق لإجراء عملية الديأزة مع مراعاة إضافة نترتريت الصوديوم على دفعات وبحذر شديد خلال 30 دقيقة لنحصل على محلول ملح الديازونيوم الذي تم إضافته إلى محلول أسيتيل أسيتون (1.02 ml , 10 mmol) في 7 ml من الإيتانول فينتج راسب يمثل الصباغ المطلوب يرشح ويجفف للاستخدام كمرتبطة عضوية لتشكيل المعقدات المعدنية .

بلغت درجة انصهار المركب الناتج عن استخدام الأتلين بحدود 75 درجة مئوية وفي الدراسات المرجعية بلغت 76 درجة مئوية ولون المركب الناتج أحمر فاتح (اورانج وهو مطابق لما هو في الدراسات المرجعية) كما بلغت درجة انصهار المركب الناتج باستخدام بارا نترؤ أنيلين القيمة 182 درجة مئوية وكان في الدراسات المرجعية 180 درجة مئوية، ولون المركب الناتج بني. وفي طيف IR ظهرت عصابات اهتزاز الروابط وفق الجدول (1):

الجدول (1): عصابات اهتزاز الروابط لمركب (LP) في طيف الأشعة تحت الحمراء (IR).

نوع الرابطة	O-H	C-H Ar	C=O	N=N	C-O
Cm <sup>-1</sup>	3430- 3450	3040-3070	1650 - 1680	1500-1525	1260- 1275
مرجعيةCm <sup>-1</sup>	3443	3060	1676	1521	1271

وهذه النتائج تؤكد صحة المركبات التي نحصل عليها مقارنة بالدراسة المرجعية.

#### دراسة تشكل المعقد مع أيون الكاديوم :

يضاف محلول أيون الكاديوم (1 mmol) في (10 ml) من الايتانول إلى محلول المرتبطة العضوية الممثلة بالصباغ (2mmol) في 20ml لمزيج من الايتانول والكلوروفورم بنسبة 1:1 ومن ثم تُسخن المزيج باستخدام المكثف المرتد لمدة لا تقل عن ثلاث ساعات للحصول على راسب يمثل معقد معدني مع الصباغ المدروس الذي يصار إلى استخدامه كمادة فعالة كهربائياً في عجينة الغرافيت.

بلغت درجة انصهار المركب الناتج بحدود 75 درجة مئوية وفي الدراسة المرجعية 76 درجة مئوية في حال استخدام مركب الأنيلين في عملية التصنيع وبلغت درجة انصهار المعقد القيمة 182 درجة مئوية في حالة استخدام متبادل مع الأنيلين (بارا ننترو أنيلين) وأصبح اللون بني فاتح مع معقد أيون الكاديوم.

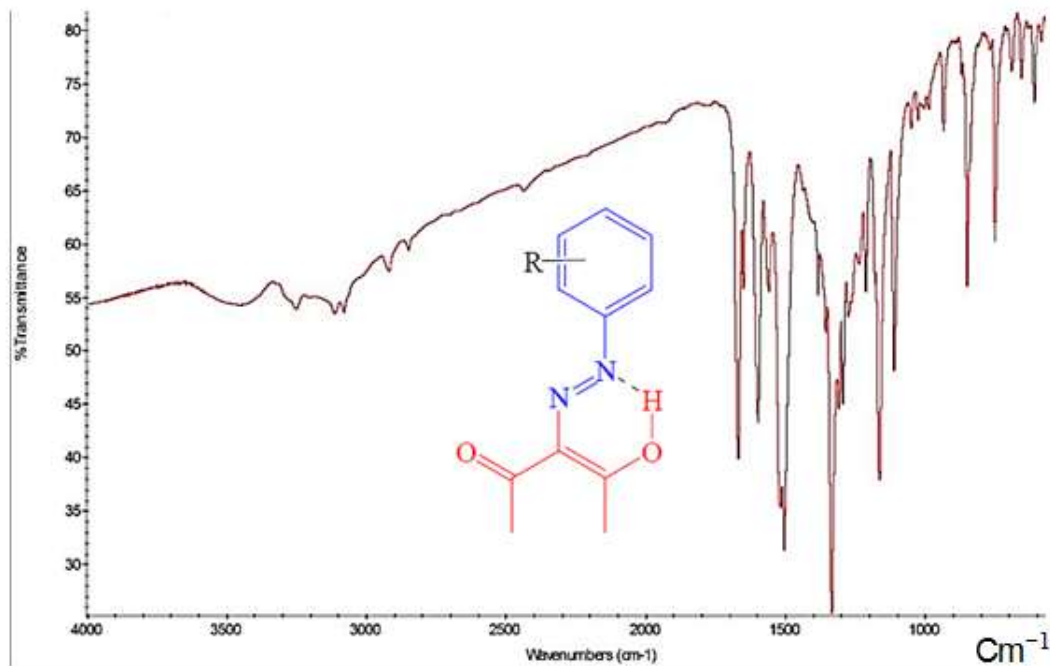
واظهر طيف IR للمعقد الناتج قيم عصابات الاهتزاز وفق الجدول (2) :

الجدول (2): عصابات اهتزاز الروابط للمعقد المتشكل بين (LP) وأيون الكاديوم في طيف الأشعة تحت الحمراء (IR).

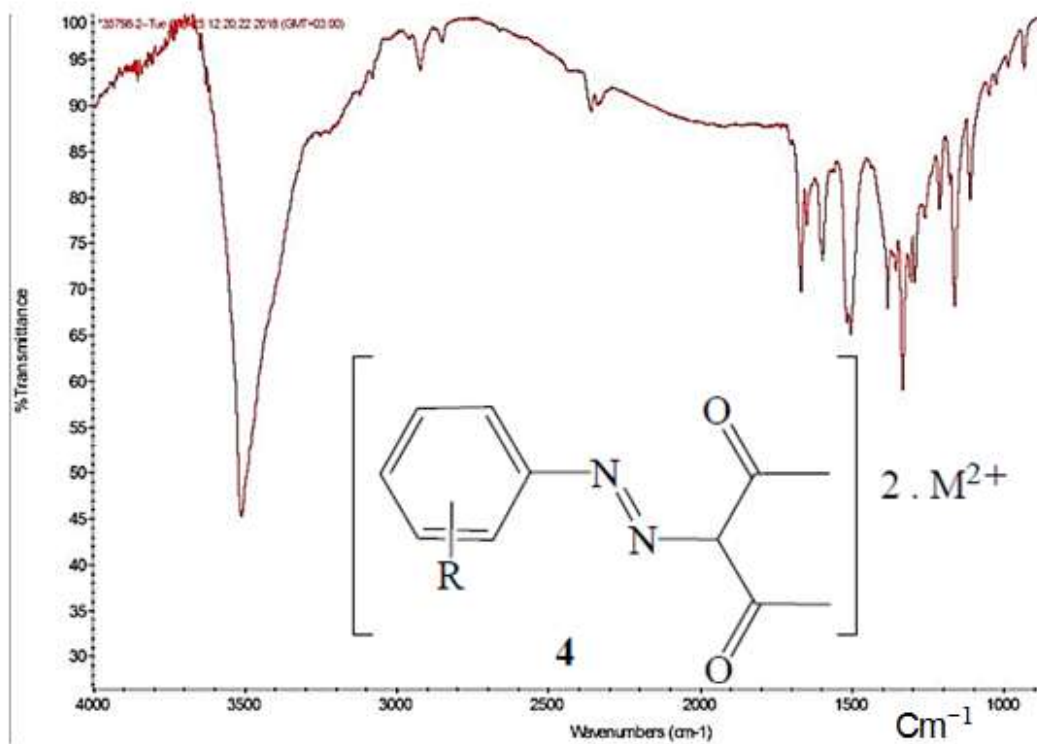
نوع الرابطة	O-H	C=O	N=N
$\text{Cm}^{-1}$	3440- 3450	1670 - 1680	1525
$\text{Cm}^{-1}$ مرجعية	3447	1675	1523

وهذه النتائج تؤكد صحة المركبات التي نحصل عليها مقارنة بالدراسة المرجعية .

ونبين في الشكلين (1) و(2) طيف IR للمركب الصباغي المحضر باستخدام بارا ننترو انيلين وكذلك لمعقد الكاديوم مع المرتبطة العضوية  $\text{L}_p\text{-Cd}$

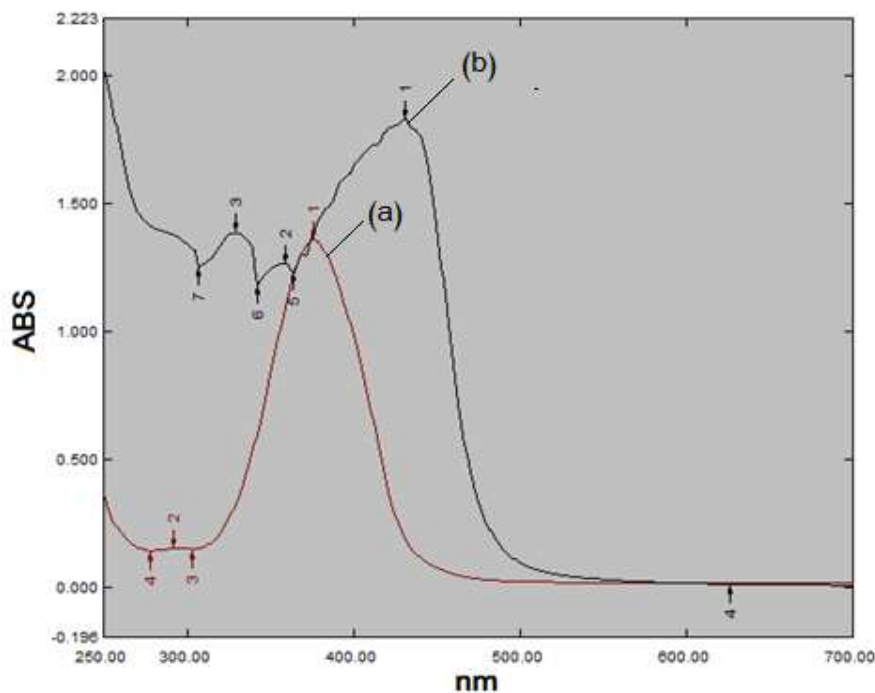


الشكل(1): طيف IR الخاص بالمركب الصباغي (LP)



الشكل (2): طيف IR الخاص بالمعقد المتشكل بين (LP) وأيون الكاديوم

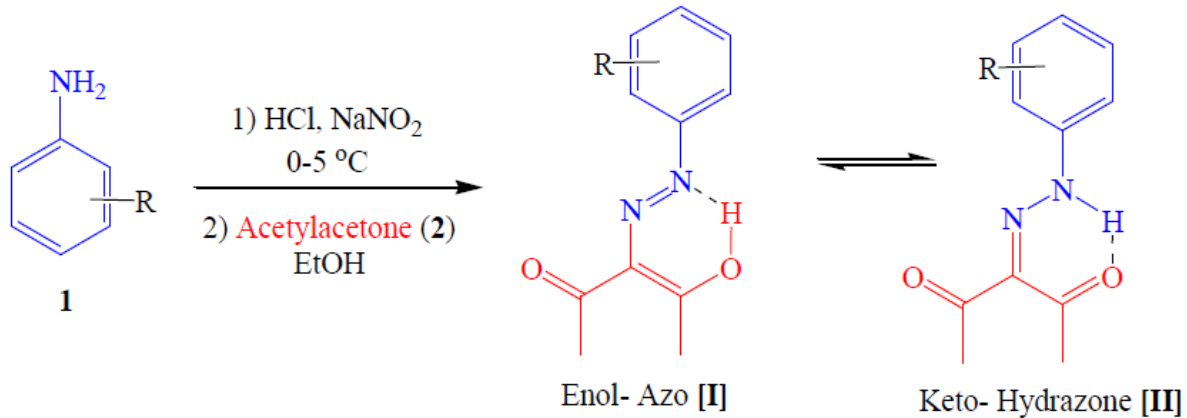
درس طيف UV للمركب الصباغي المحضر وتبين انزياح قمة الامتصاص بشكل واضح لدى دراسة طيف UV مع المعقد المحضر مع ايون الكاديوم كما هو مبين في الشكل (3) الآتي:



الشكل (3): انزياح قمة طيف الأشعة فوق البنفسجية UV للمركب الصباغي (LP) عند تشكيله للمعقد مع أيون الكاديوم

(a) - قمة امتصاص المركب الصباغي (LP) قبل تشكيله للمعد مع أيون الكاديوم، (b) - قمة امتصاص المركب الصباغي (LP) بعد تشكيله للمعد مع أيون الكاديوم

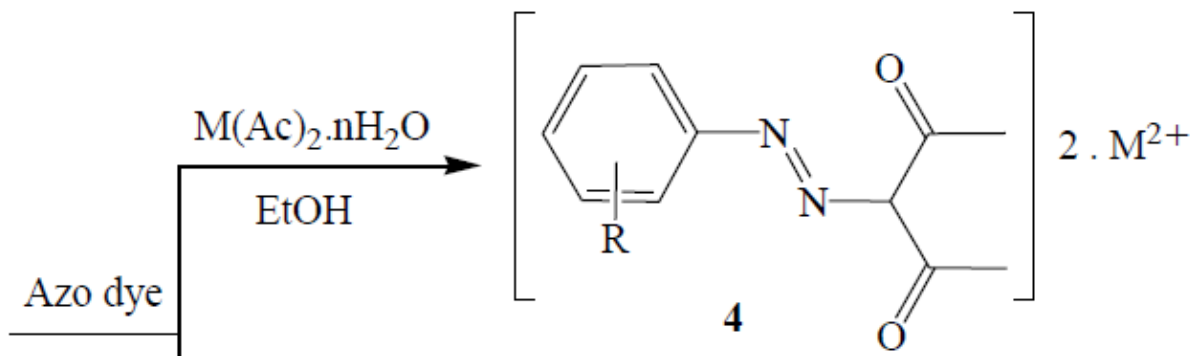
نلاحظ من الشكل ظهور قيمة امتصاص عظمى للمركب الصباغي بعد القيمة 380 nm بينما انزاحت هذه القمة لتصبح بجوار القيمة 450 nm وهذا الانزياح يؤكد تشكل المعد مع الأيون المدروس. يمكن تلخيص عمليات التحضير بالمخطط التالي:



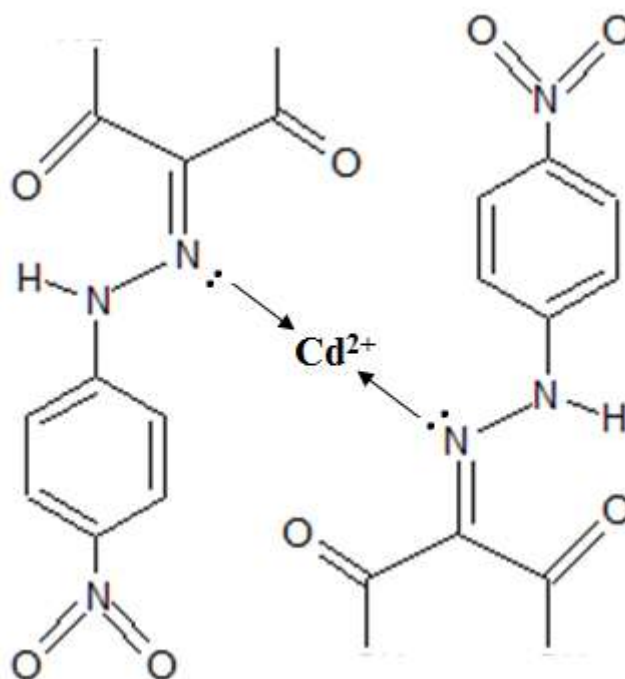
حيث أن :

R	dye
H (a)	L <sub>A</sub>
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> (b)	L <sub>P</sub>
<i>o</i> -NO <sub>2</sub> (c)	L <sub>O</sub>
<i>p</i> -SO <sub>3</sub> H (d)	L <sub>S</sub>

تم بعد ذلك تحضير المعد مع أيون الكاديوم باستخدام أحد أملاح هذا الأيون مثل الخلات أو النترات ويمكن تلخيص مراحل تشكل المعد بالمعادلة العامة:



فيكون شكل المعقد المتشكل مع أيون الكاديوم (Pesyan, et al., 2019):



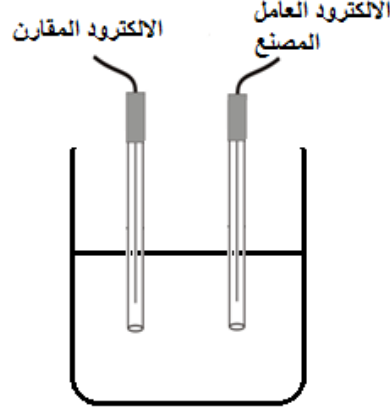
ومن جهة أخرى درست المكونات المثلى لعجينة الغرافيت لاختيار التركيب الأفضل حيث يبين الجدول (3) النسب التي يتم من خلالها دراسة تأثير مكونات عجينة الغرافيت في خصائص المسرى التي سيتم تصنيعه. الجدول (3): نسب مكونات عجينة الغرافيت الحساسة التي سيتم دراستها.

نسبة الإضافة % مسحوق الغرافيت : LP	نسبة المادة الفعالة إلكتروكيميائياً (LP) %	نسبة مسحوق الغرافيت : معجن (زيت البارافين)
-----	(10 - 90) %	1:1
-----	(10 - 90) %	2:1
-----	(10 - 90) %	3:2
(0.5 - 7) %	(10 - 90) %	1:1
(0.5 - 7) %	(10 - 90) %	2:1
(0.5 - 7) %	(10 - 90) %	3:2



**الخلية المستخدمة في قياس الكمون :**

أجريت جميع القياسات باستخدام مقياس ميلي فولط رقمي ( DT9205A – DIGITAL MULTIMETER )  
 واستخدم مسرى ( Ag/AgCl ) TYPE : REF361 ( Part No : E21M003,) كمسرى مقارن ويمكن تمثيل الخلية  
 الإلكتروليتية لقياس الكمون بالشكل (4):



الشكل (4): الخلية المستخدمة في قياس الكمون Ag/AgCl / العجينة (الغشاء) المنتقي للأيون

تمت دراسة المسرى المقترح عن طريق قياس EMFs لمحاليل الأيونات المدروسة بحيث تغطي مجال تراكيز من  $1 \times 10^{-7}$  مول/لتر حتى التركيز  $1 \times 10^{-1}$  مول/لتر وتم ضبط قيم pH المحلول باستخدام  $\text{HNO}_3$  أو  $\text{NaOH}$  أثناء دراسة مجال الـ pH الذي يعمل ضمنه المسرى كما حدد زمن الاستجابة للمسرى من خلال قياس الزمن اللازم لوصول الكمون إلى قيمة ثابتة ضمن تراكيز مختلفة لمحاليل الأيونات المدروسة بحيث يكون كل تركيز يساوي عشر أضعاف التركيز المقاس قبله.  
 ونعرض فيما يلي أهم النتائج الخاصة بالمسرى المنتقي لأيون الكاديوم الثنائي.

**النتائج والمناقشة:****تحضير مسرى الكاديوم ودراسة خصائصه:**

حضر هذا المسرى باستخدام مسحوق الغرافيت والمعقد الناتج بين المادة الصباغية وتطعيمه بأيون الكاديوم كمادة فعالة كهروكيميائياً ومادة معجنة من زيت البارافين بدون وجود أي إضافة أخرى حيث درست خمس نسب ( غرافيت : مادة فعالة ) ضمن كل تركيب على سلسلة محاليل عيارية لأيون الكاديوم هيئت المساري المحضرة بنقوعها ضمن محاليل ملحية لنترات الكاديوم بغرض تطعيم سطح عجينة الغرافيت بأيون الكاديوم وتركيز  $1 \times 10^{-2}$  مول/لتر لمدة 24 ساعة ثم غسلت بالماء ثنائي التقطير حتى الحصول على قيمة ثابتة للكمون قبل الاستخدام. تم تصنيع خمس مساري وفق خمس نسب مزج مختلفة وبينت الدراسة وجود استجابة كمونية نرنستية جيدة جداً ( $E = E^\circ + \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Cd^{2+}]}{[Cd]}$ ) وفق الجدولين (4) و(5) اللذان يبينان تأثير التركيب على الإستجابة الكمونية للمسرى المصنع.

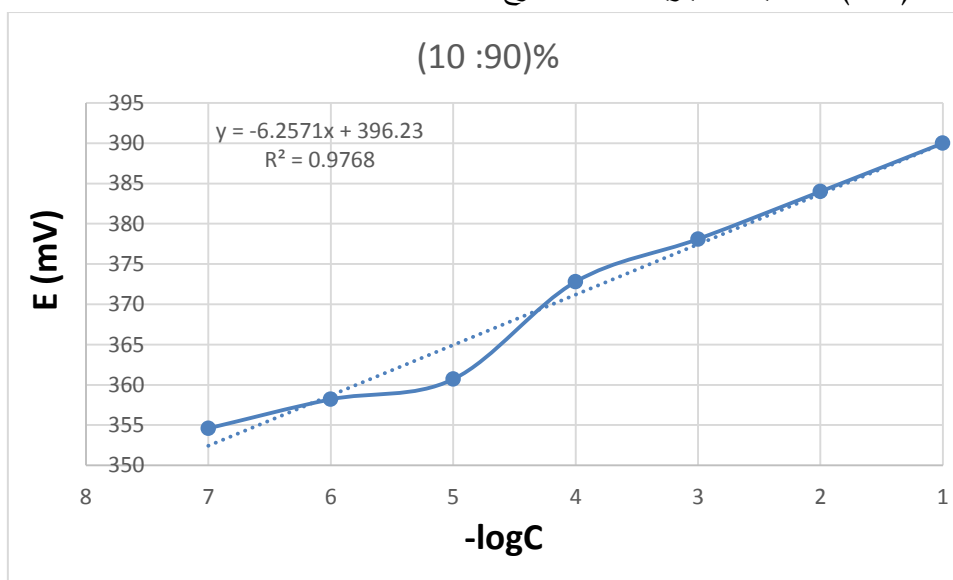
الجدول (4): قيم الكمونات الموافقة لنسب مزج مسحوق الغرافيت: مركب (LP) عند تراكيز مختلفة لأيون الكاديوم

تركيز $Cd^{2+}$ Mol/l	10% (1:9) E(mV)	20% (2:8) E(mV)	30% (3:7) E(mV)	40% (4:6) E(mV)	50% (5:5) E(mV)
$1 \times 10^{-7}$	354.6	265.6	310	278.4	334.3
$1 \times 10^{-6}$	358.2	283.7	342.2	293	340.3
$1 \times 10^{-5}$	360.7	295	374.1	320.9	367.6
$1 \times 10^{-4}$	372.8	311.1	398.5	351.2	392.1
$1 \times 10^{-3}$	378.1	320.5	427.2	386.4	412.9
$1 \times 10^{-2}$	384	330	455	415	434
$1 \times 10^{-1}$	390	335	479	448	459

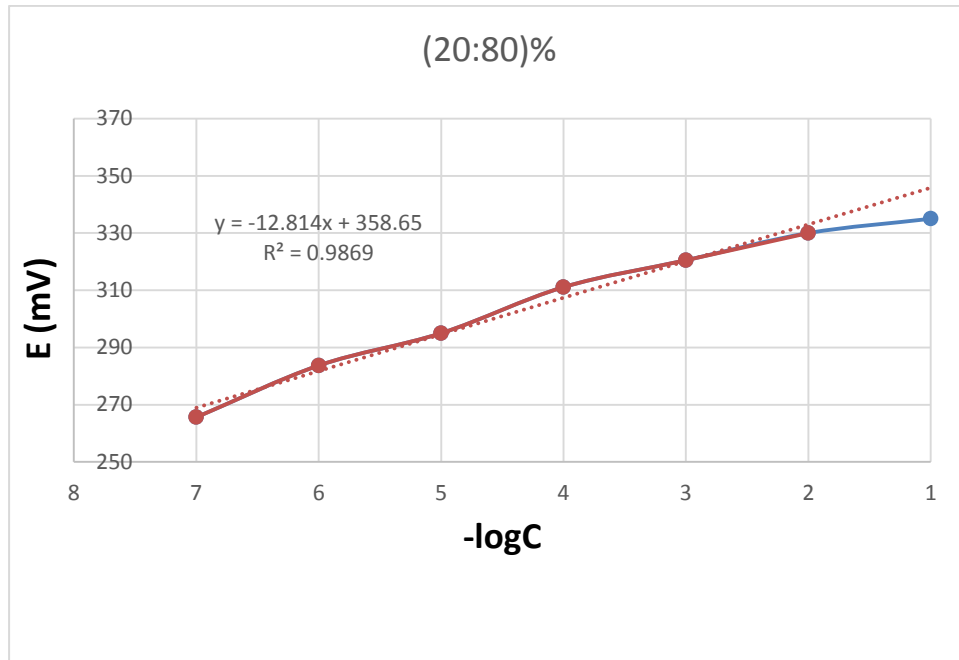
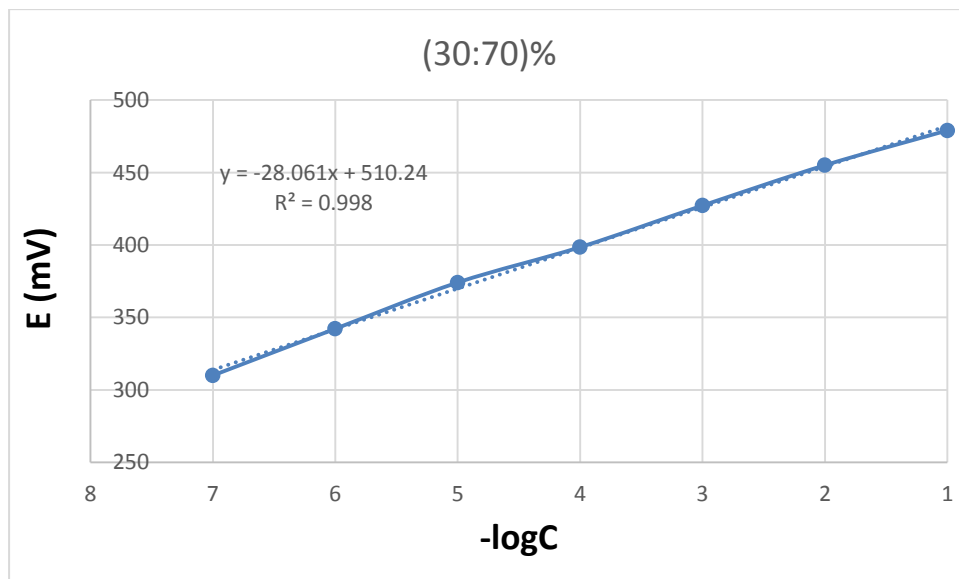
الجدول (5): نسب تركيب عجينة الغرافيت والميل النرنستي والمجال الخطي الموافق لكل نسبة

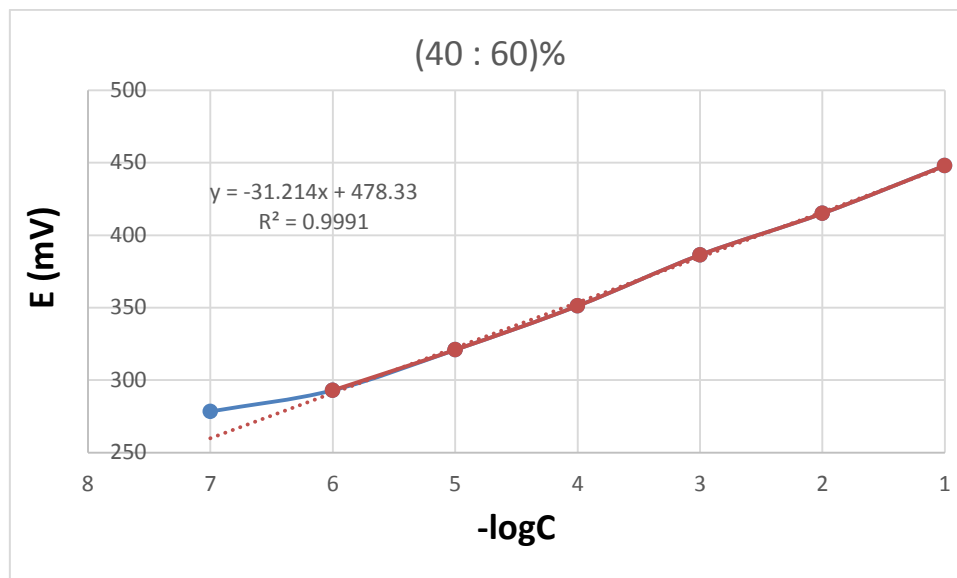
% التركيب		الميل النرنستي mV	المجال الخطي mol.L <sup>-1</sup>
Ionophore	Graphite		
10	90	6.25	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-1}$
20	80	12.8	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$
30	70	28.06	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-1}$
40	60	31.21	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$
50	50	23.24	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$

وتظهر الأشكال (5-9) المنحنيات العيارية لكل نسبة مزج.

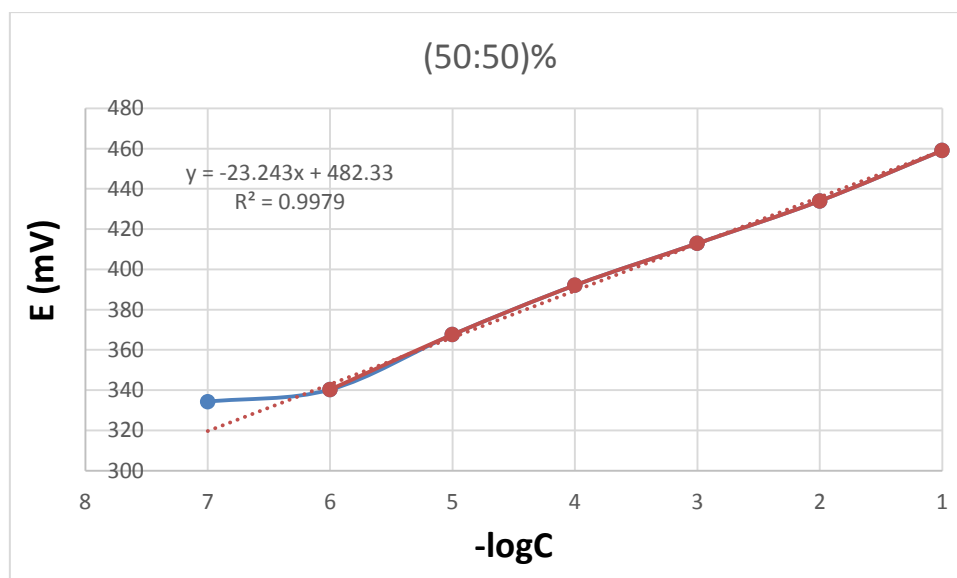


الشكل (5): المنحني العياري للكمون بدلالة  $-\log C$  عند نسبة مزج (10:90)

الشكل (6): المنحني العياري للكُمون بدلالة  $-\log C$  عند نسبة مزج (20:80)%الشكل (7): المنحني العياري للكُمون بدلالة  $-\log C$  عند نسبة مزج (30:70)%



الشكل (8): المنحني العياري للكُمون بدلالة  $-\log C$  عند نسبة مزج (40:60)%

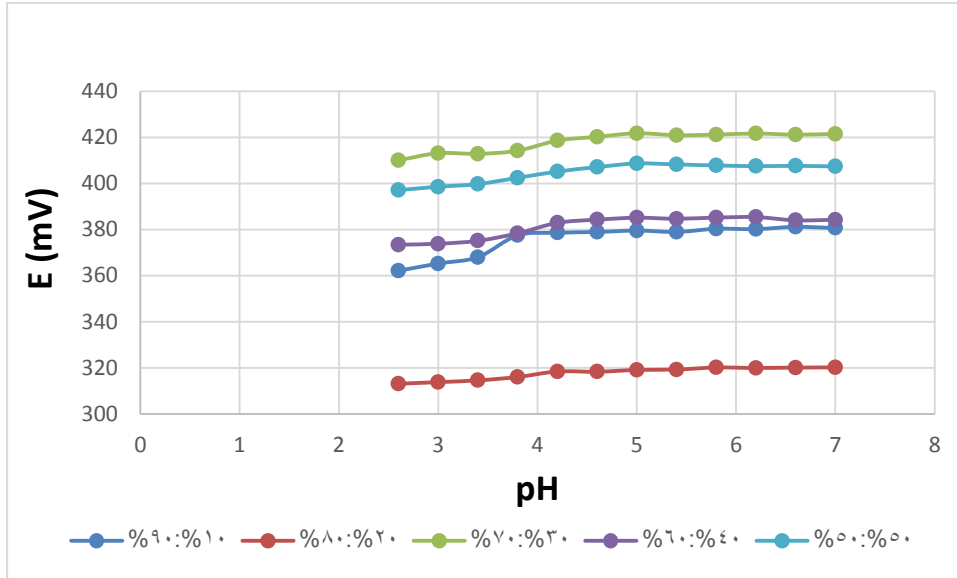


الشكل (9): المنحني العياري للكُمون بدلالة  $-\log C$  عند نسبة مزج (50:50)%

يتبين أن الإلكتروودات ذات التركيب (30:70)% و (40:60)% (غرافيت : مادة فعالة) تتميز باستجابة نرنستية جيدة جداً على مجال واسع من التراكيز حيث بلغ الميل لكل منها بحدود 28 و 31 على الترتيب .

#### تأثير pH الوسط على الاستجابة الكُمونية للمساري المصنعة :

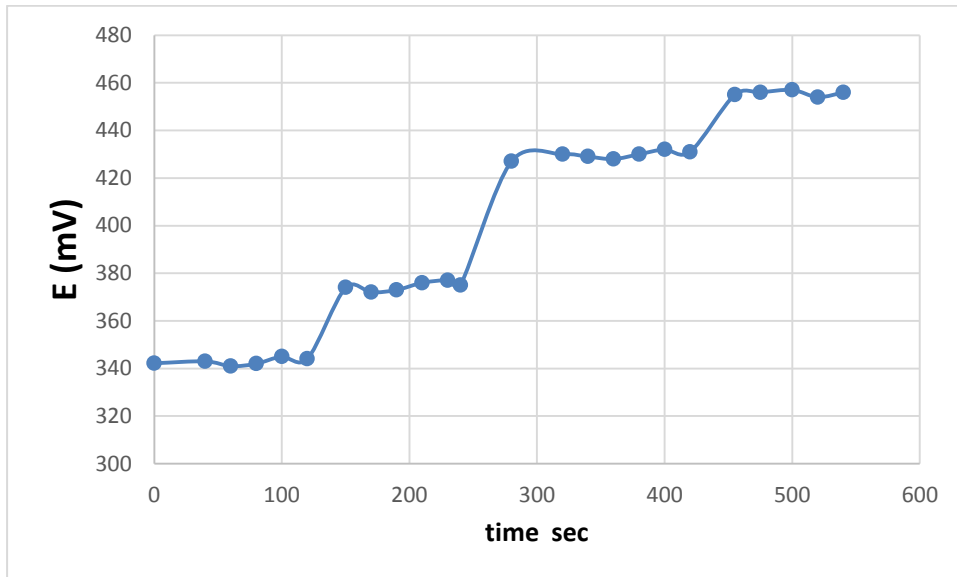
درست الاستجابة الكُمونية للمساري السابقة ضمن مجال pH من 2-7 حيث وجد ثبات للكُمون في كل منها ضمن مجال pH يتراوح بين 4.2 – 7 ، وكما هو معروف بأنه في الأوساط القلوية تتأثر قيمة الاستجابة الكُمونية نتيجة لتشكل مركبات هيدروكسيلية للكاميوم ، وكذلك من أجل القيم المنخفضة لـ pH الوسط حيث تتأثر الاستجابة الكُمونية بشكل ملحوظ . ونبين في الشكل (10) تأثير pH على الاستجابة الكُمونية للمساري المدروسة.



الشكل (10): تأثير pH الوسط على استجابة المساري المصنعة

### زمن الاستجابة:

درس زمن الاستجابة للمسرى ذي التركيب % (30:70) من خلال القياس المتعاقب للكمون حتى الثبات لمحاليل بتركيز يزيد كل منها عن الآخر بمقدار عشر أضعاف ولحظ أن زمن الاستجابة يتراوح بين 30 - 40 sec ونوضح ذلك من خلال الشكل (11).



الشكل (11): قيم الكمون الموافقة لزمن الاستجابة للمسرى ذي التركيب % (30:70)

### انتقائية المسرى :

حُسبت معاملات الإنتقائية الكمونية  $K_{Cd^{2+}, M^{n+}}^{MPM}$  للمسرى المقترح باستخدام طريقة الكمون الموافق Matched Potential Method (MPM) التي لا تعتمد إطلاقاً على علاقة Nicolsky – Eisenman كما نصحت بها IUPAC عام 1995 كطريقة مناسبة للأغراض التحليلية (IUPAC, 1976; Umezawa, et al., 1995) وفق العلاقة التالية:

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

حيث أن  $\bar{a}_A$  يمثل فعالية معلومة لأيون الرئيس A ضمن محلول يضاف إلى محلول قياسي لأيون A فعاليته  $a_A$  مسبباً زيادةً في الكمون المقاس، و  $a_B$  فعالية الأيون المتداخل في القياس، والذي يضاف بدوره إلى المحلول القياسي لأيون A ذي الفعالية  $a_A$  حتى يعطي التغير السابق في الكمون نفسه.

وجد أن المسرى المقترح المعتمد على المعقد المحضر كمادة فعالة إلكتروكيميائياً، يبدي انتقائية عالية لأيونات الكاديوم بوجود أيونات قلووية وقلوية ترابية، وكذلك أيونات معادن إنتقالية. لكن وجود أيونات الرصاص الثنائي والنحاس الثنائي قد تؤدي إلى بعض الإعاقة في القياس وفقاً لقيم معاملات الإنتقائية الخاصة بكل أيون متداخل (6).

الجدول (6): قيم معاملات الإنتقائية الخاصة بكل أيون متداخل

الأيون المتداخل	$K_{Cd(II),j}^{MPM}$
$K^+$	$1.0 \times 10^{-2}$
$Na^+$	$7 \times 10^{-3}$
$Ca^{2+}$	$6.8 \times 10^{-3}$
$Mg^{2+}$	$1.8 \times 10^{-3}$
$Cu^{2+}$	$6 \times 10^{-1}$
$Co^{2+}$	$4.3 \times 10^{-2}$
$Ni^{2+}$	$1.2 \times 10^{-2}$
$Pb^{2+}$	$4.5 \times 10^{-1}$
$Ba^{2+}$	$1.2 \times 10^{-2}$
$Zn^{2+}$	$5.7 \times 10^{-2}$

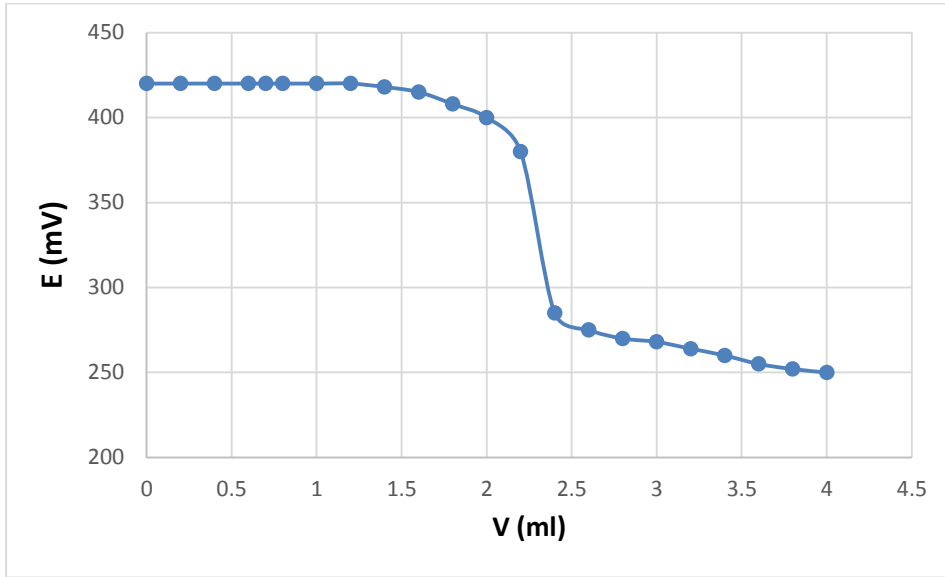
#### التطبيقات العملية:

استخدم المسرى المقترح في هذا البحث بنجاح كمسرى كاشف في المعايرة الكومونية لمحلول نترات الكاديوم مع محلول الملح الصوديومي للكاشف EDTA. حيث تمت معايرة 25 ml من محلول لأيونات الكاديوم تركيزه ( $1.0 \times 10^{-3}$ ) مول/لتر مع محلول من الملح الصوديومي للـ EDTA تركيزه ( $1.0 \times 10^{-2}$ ) مول/لتر باستخدام المسرى المقترح كمسرى كاشف. وتم رسم منحنيات المعايرة التكاملية  $E = f(V)_{EDTA}$  والتفاضلية  $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V)_{EDTA}$  مع الحجم المضاف من محلول الملح الصوديومي للـ EDTA كما هو موضح في الشكلين (12, 13) كما بلغت القفزة في الكمون عند نقطة نهاية المعايرة القيم بحدود 90 mV لأيونات الكاديوم ويوضح الجدول (7) نتائج المعايرة الكومونية للعيينة المدروسة باستخدام المسرى المقترح كمسرى كاشف. كما تُبين الدراسات الإحصائية أن الإلكترود المقترح يمكن أن يستخدم لقياس تركيز الكاديوم في العينات المائية.

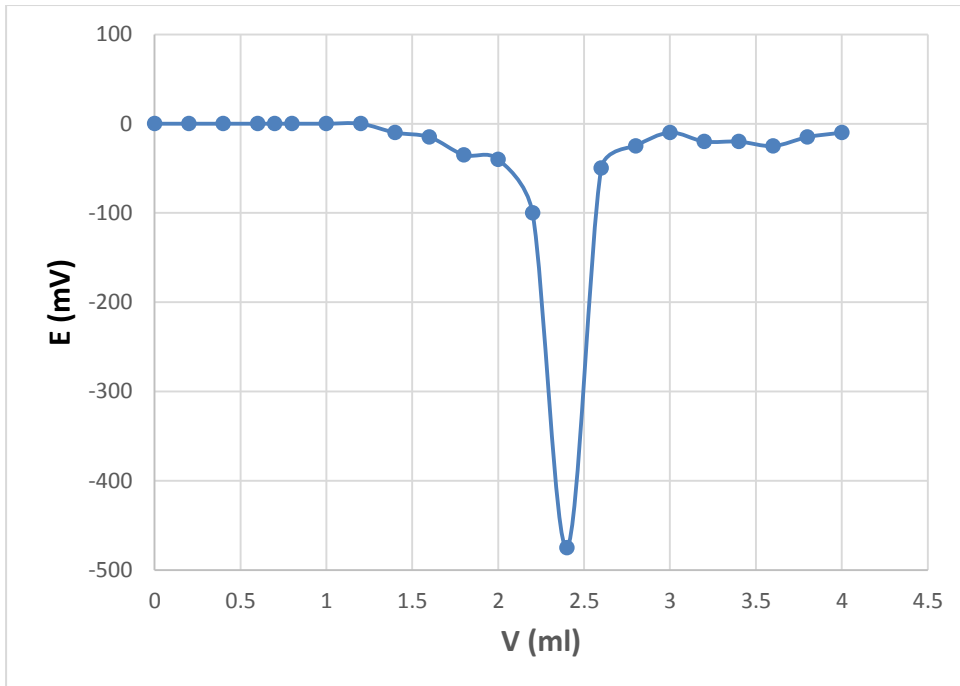
الجدول (7): قيم نتائج المعايرة الكومونية للعيينة المدروسة باستخدام المسرى المقترح كمسرى كاشف مع المعالجة الإحصائية للنتائج

القيمة المأخوذة (التركيز المحضر) مول/لتر	متوسط ثلاث قياسات (التركيز المدروس) مول/لتر	الإسترجاعية %	الانحراف المعياري* SD	الانحراف المعياري النسبي المئوي** RSD%	الخطأ القياسي التحليلي عن المتوسط*** ASE	ASE %
$1.0 \times 10^{-3}$	$0.98 \times 10^{-3}$	98 %	$0.030 \times 10^{-3}$	2.9	$0.017 \times 10^{-3}$	1.69

$$*SD = \sqrt{\frac{\sum_{t=1}^n (X_t - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad ** RSD\% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%, \quad *** ASE = \frac{SD}{\sqrt{n}}$$



الشكل (12): المنحني التكاملي للمعايرة الكمونية لمحلول أيونات الكاديوم الثنائي بتركيز 0.001M باستخدام محلول الملح الثنائي الصودي للـ EDTA بتركيز 0.01M



الشكل (13): المنحني التفاضلي للمعايرة الكمونية لمحلول أيونات الكاديوم الثنائي بتركيز 0.001M باستخدام محلول الملح الثنائي الصودي للـ EDTA بتركيز 0.01M

### الاستنتاجات والتوصيات:

يتمتع صباغ (LP) (3-(4-nitro phenyl azo)-pentane-2,4-dion) المحضر في هذا البحث بخواص فريدة تجعله مناسب ككاشف تحليلي حيث استخدم المعقد الذي يشكله هذا الصباغ مع أيون  $Cd^{2+}$  والذي لا يذوب في الماء للمرة الأولى في هذا البحث كمادة فعالة في عجينة الغرافيت للحساس المنتقي لأيون  $Cd^{2+}$  حيث تم التوصل تجريبياً إلى أن التركيب الأمثل لعجينة الغرافيت عند نسب مزج مسحوق غرافيت - صباغ LP (30، 40، 60، 70) % على الترتيب وعند خصائص تحليلية يوضحها الجدول (8):

الجدول (8): الخصائص التحليلية للحساس المنتقي لأيون الكاديوم

عند نسب مزج مسحوق غرافيت - صباغ LP (30، 40، 60، 70) % على الترتيب

الميل (mV/decade)	المجال الخطي (مول/لتر)	زمن الإستجابة (s)	مجال pH
28	$1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-1}$	30-40	4 - 7
31	$1.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-1}$	30-40	4 - 7

أظهرت النتائج أيضاً أن لا تأثير لأيونات العديد من المعادن القلوية والقلوية الترابية والثقيلة المدروسة على عمل المسرى المصنوع. وبيّنت المعالجة الإحصائية للنتائج أن الطريقة المقترحة في هذا البحث 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 حيث يجب ألا تتجاوز قيمته 2.5% لتدل على دقة العمل التحليلي.

### المراجع:

- BERTIN,G; AVERBECK,D .*Cadmium: cellular effects, modifications of biomolecules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences (a review)*, 88 , Biochimie, 2006, 1549–1559.
- BŁAZEWICZ,A.; DOLLIVER,W.; SIVSAMMYE,S.; DEOL,A.; RANDHAWA,R.; ORLICZ-SZCZESNA,G; BŁAZEWICZ,R. *Determination of cadmium, cobalt, copper, iron, manganese, and zinc in thyroid glands of patients with diagnosed nodular goitre using ion chromatography*, B 878, JChromatogr Analyt Technol Biomed Life Sci., 2010, 34–38.
- 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*, 71, Talanta, 2007,1144–1149.
- FTHENAKIS, V.M. *Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production* Renew. 8 , Sustain. Energy Rev, 2004,303–334.
- GHAEDI, M.; MONTAZEROZOHORI ,M.;ANDIKAHEY, Z.; SHOKROLLAHI ,A.; KHODADOUST, S.; BEHFA, M.R.;SHARIFLI,S. *Fabrication of  $Pb^{+2}$  ion selective electrode based on 1-(3-(2-Hydroxynaphthalen-1-yl) Methylenearmino)-2,2-*



*Dimethylpropylimino) Methyl)Nabhthalen-2-ol as new neutral*, 6, Electrochemical Science. Int.J. Electrochem. Sci., 2011, 4129-4140.

- GUPTA, V.K.; CHANDRA, S.; LANG, H. *A highly selective mercury electrode based on a diamine donor ligand*, 66, Talanta, 2005, 575–580.
- HASHEM, E.Y. *Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4 - (2 - pyridylazol - resorcinol)*. Spectrochim, 58, Acta A, 2005, 1401–1410.
- JAIN, A.K.; GUPTA, V.K.; SINGH, L.P.; RAISONI, J.R. *A comparative study of Pb<sup>2+</sup> selective sensors based on derivatized tetrapyrazole and calix [4] arene receptors*, Volume 51 Issue 12 Journal Electrochimica Acta 2006, 2547-2553
- JNETO, 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*, 53, Talanta, 2000, 497–503.
- KAZEMI, S.Y.; SHAMSIPUR, M.; SHARGHI, H. *Lead-selective poly(vinyl chloride) electrodes based on some synthesized benzo-substituted macrocyclic diamides*, 172(1), J Hazard Mater., 2000, 68-73.
- 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*, 80, Talanta, 2009, 980–984.
- MANIVANNAN, A.; KAWASAKI, R.; TRYK, D.A.; FUJISHIMA, A. *Interaction of Pb and Cd during anodic stripping voltammetric analysis at boron-doped diamond electrodes*, 49, Electrochim Acta, 2004, 3313–3318.
- 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*, B 63, Spectrochim Acta, 2008, 638–644.
- NARAYANAN, SRIMAN; JAYADEVIMANORANJITHAM, J.. *A mercury free electrode based on poly O-cresolphthalein complexone film matrixed MWCNTs modified electrode for simultaneous detection of Pb (II) and Cd (II)*. 148, Microchemical Journal, 2019, 92–101.
- NASSER, HAJAR; ISSA, MUSTAFA; KHALIL, MOSSAB. *Preparation and characterization of new ion selective electrode for determination of cadmium based 1,3-diphenyl-5-P-nitrophenylformazan as ionophore*, Vol. 1143, Tishreen university journal for Research and Scientific Studies, 2014. 110-128.
- PALISOC, SHIRLEY; GONZALES, ANNATHEA; PARDILLA, ALYSON; RACINES, LOTIS; NATIVIDAD, MICHELLE. *Electrochemical detection of lead and cadmium in UHT-processed milk using bismuth nanoparticles/Nafion-modified pencil graphite electrode*, 23, Sensing and Bio-Sensing Research 2019, 260-269.
- PESYAN, NADER; GHOLSANAMLOO, VALI; PAR, MARYAM; RASHIDNEJAD, HAMID; GHARIB, ALI; NEJATI; KAMELIA. *Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new azo dyes derived from aniline derivatives based on acetylacetone and azo-metal (II) complexes and singular value decomposition (SVD) investigation*, 7, Iranian Chemical Communication, 2019, 214-233.
- PESYAN, NADER; GHOLSANAMLOO, VALI; PAR, MARYAM; RASHIDNEJAD, HAMID; GHARIB, ALI; NEJATI, KAMELIA. *Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new azo dyes derived from aniline*

*derivatives based on acetylacetone and azo-metal (II) complexes and singular value decomposition (SVD) investigation.* 7, Iranian Chemical Communication, 2019, 1-19.

- SINGH, A.K; GUPTA,V.K; GUPTA,B. *Chromium(III) selective membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores,* 585 ,Anal. Chim. Acta 2007, 171–178.
- 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,* 64 , Talanta, 2004,1241–1246.
- YAMAN,M. *The improvement of sensitivity in lead and cadmium determinations using flame atomic absorption spectrometry,* 339, Anal. Biochem, 2005, 1–8.
- 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,* 12 , Electrochem. Commun, 2010,1291–1293.