

تعيين أيون الرصاص الاثر في الماء بالقياس الفولطا أمبيري النزعي المصعدي بالكترود ملاط الكربون المعدل بمسحوق ورق الزيتون المجفف

د. أيمن المصري*

د. نسرين الشبه الوتار**

د. لبنى الحمود***

الملخص

يشكل تحضير حساس كهركيميائي وتطبيقه لمراقبة أيونات المعادن الثقيلة وتعيينها في البيئة أمراً ذا شأن. حضر هنا (لأول مرة) في هذه العمل إلكترود مبتكر من ملاط الكربون المعدل بمسحوق من ورق الزيتون المجفف لتعيين الرصاص (Pb(II) في الماء. رسمت طيوف (FTIR) للمسحوق مع المعالجة بـ Pb(II) وبدونها، لتعرف المجموعات الوظيفية الموجودة في الإلكترود المعدل والتي تجعله قادراً على تحسس للرصاص (II) وغيره. ويتلخص مبدأ الطريقة، وهي من خطوتين، تتراكم في أولهما الأيونات المعدنية للرصاص (II) على سطح الإلكترود المعدل عند كمون

* قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق

** قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق

*** قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق

الدارة المفتوحة، يلي ذلك الخطوة الثانية التي يعين فيها الرصاص بالقياس الفولط أمبييري النزعي المصعدي النبضي التفاضلي (DPASV). "Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry". استخدمت التقنيات الكهركيميائية لدراسة الأداء الكهركيميائي للإلكترود المعدل. ودرست أهم الشروط العملية المؤثرة في مختلف خطوات التقنية: نسبة المادة المعدلة في بنية الإلكترود، وزمن التراكم، و pH وسط التراكم، وطبيعة وسط النزح، و تيار النزح بدلالة التركيز. طبقت الطريقة على تراكيز متزايدة من Pb(II) في الماء، وأنشئ البياني المعياري، تبين أنّ مجال الكشف الخطي يقع بين 0.03ppm-0.3ppm وأنّ حد الكشف يساوي 0.005539 و $R^2=0.9997$ وذلك لدى زمن تراكم 14 دقيقة. يعدّ هذا العمل طريقة خضراء لتعيين الرصاص بتراكيز أثر بالإلكترود ملاط الكربون معدل بمواد مبدولة وبطريقة سهلة ، خضراء، صديقة للبيئة وباستخدام تقنية كهركيميائية ذات حساسية ودقة عاليتين.

الكلمات المفتاحية: إلكترود الكربون المعدل - إلكترود التركيبية - تعيين الرصاص في الماء - تقنية (DPASV)، القياس الفولطائي الأمبييري الحلقي (CV).

Determination of Trace Lead in Water by Anodic Stripping Voltammetry using Dry Olive Leaves Powder by Modified Carbon Paste Electrode

Dr. N. Al-Shibeh Alwattar**

Dr. A. Al-Masri*

Dr. L. Al-Hamoud***

ABSTRACT

Preparation and application of electrochemical sensor, to investigate and determine heavy metals ions in environment is an important issue.

A novel carbon paste electrode modified with powder dried olive leaves was prepared to Quantify Pb(II) in water. FTIR spectra of olive leaves powder, with and without Pb(II) were obtained as a method of identification of function groups present in modified electrode that make it responds towards Pb(II) and others. Briefly the method consists of two steps: accumulation

* chemistry department, science faculty .damas university

** chemistry department, science faculty .damas university.

*** chemistry department, science faculty .damas university.

of Pb(II) in the first step on electrode surface at open circuit voltage (OCV) then Pb could be determined by anodic oxidation stripping voltammetry electrochemical step. To be used to characterize the modified carbon past electrode (MCPE), and study most effective conditions of its functionality: ratio of modified in the electrode, accumulation time, pH of accumulation medium, stripping medium, and stripping current vs. concentration.

Method was applied with increasing concentration to derive calibration curve of Pb(II) together with various analysis parameters.

This work is a green environmentally friendly method to determine trace Pb(II) in water, utilizing modified carbon paste electrode via electrochemical ultra-highly sensitive technique.

Key word: modified carbon electrode– Determination Pb(II) in water – technique Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) – cyclic voltammetry.

المقدمة:

تتصف المعادن الثقيلة التي مصدرها من مخلفات التعدين والصناعات المتنوعة، لاسيما الثقيلة، بأنها ملوثات ضارة للمياه الطبيعية [1] وذات تأثير سمي للأحياء بشكلها الحر والمتحد [2]. ويتسبب تسمم الانسان الحاد بكل من الزئبق والرصاص والكاديوم والكروم والنحاس باختلال كبير في كثير من وظائف الجسم لاسيما في وظائف الجهاز البولي والتناسلي والعصبي [3]، كما أنّ التعرض المزمّن لهذه العناصر، ولو بتركيز متدنية في البيئة، يؤدي إلى تأثيرات ضارة في صحة الانسان. يتصف الرصاص بتأثيراته الفيزيولوجية المؤذية عندما يتسرب إلى الجسم الحي مؤدياً لأذيات بالغة بسبب خاصيته التراكمية في نسيج كل من الانسان والحيوان، فهو يتسبب في تثبيط الاصطناع الحيوي، ويسبب أذية في الكلية وخلايا الدماغ ونفوذية غشاء الكبد وقد يتسبب تراكمه في الجسم بالمعاناة من العديد من الاضطرابات مثلاً الغثيان والاقياء والاسهال والاعماء والموت [4-5].

تتعدد طرائق التحليل الكيميائية المستخدمة للكشف عن مثل هذه المعادن. يأتي في طليعتها التحليل الطيفي بالامتصاص الذري (AAS)، ومطيافية البلازما حثياً المقترنة (ICP)، والتحليل بالإثارة النترونية [4]. لكن عدم توفر مثل هذه الاجهزة ذات التكلفة العالية فضلاً عن الحاجة للمعالجة المسبقة للعينات المحلّلة يجعل من هذه الطرائق تقنيات محدودة الانتشار [6-7] ويؤكد كذلك وجود حاجة ماسة لإيجاد طرائق تحليل بديلة عالية الدقة، منخفضة التكلفة وميسرة وسهلة كما في الطريقة المقترحة هنا (موضوع هذه الورقة لتعيين (Pb (II) بالتركيز دون 0.1 ppm). تعد طرائق التحليل الكيميائية الكهربية من أكثر طرائق التحليل انتشاراً نظراً لحساسيتها العالية وسرعتها وانتقائيتها، وبساطة تحضير الحساسات فيها وانخفاض تكلفتها، والزمن المبدول في استخدامها.

ويعد مسرى ملاط الكربون المعدل (MCPE) من أشهر النبائط المستخدمة في الكشف عن المعادن لبساطة الطريقة وسهولة تحضير الإلكترود وما يعطيه من استجابة مستقرة، تعتمد هذه الطريقة من حيث المبدأ على زيادة حساسية الإلكترود وانتقائيته بأن يضاف إلى الإلكترود جزيئات مضيئة من مادة تتحسس للعنصر المعدني المطلوب تعيينه، ويمكنها التأثير معه انتقائياً. تخضع العينة في هذه الطريقة للتحليل مباشرة دون الحاجة إلى معالجات مسبقة كما في طرائق التحليل الأخرى [8].

تتنوع المواد المعدلة المستخدمة في هذا الباب، نذكر منها المعدلات الكيميائية والبيولوجية كالانسجة الحيوية والمستخلصات واللواقط والطحالب والأنزيمات التي يمكنها ان تراكم الايونات المعدنية [9-10].

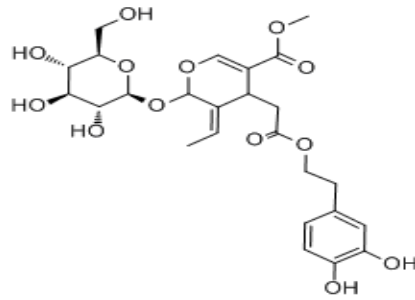
تعد المواد النباتية المستعملة في تعديل إلكترود ملاط الكربون، صديقة للبيئة ومبذولة في الطبيعة وهي فعالة في هذا الشأن نظراً لاحتوائها على مجموعات وظيفية فعالة كيميائياً أو كهركيميائياً تحتوي على مجموعات وظيفية او مانحة بحد ذاتها، وتقوم هذه المجموعات بدور مراكز ربط رئيسية لتعين المعادن، وقد استخدمت، بهذا الصدد، أنواع عدّة من المخلفات النباتية كمعدلات لتحضير الحساسات مثلاً: الأناناس والموز والقرع وجوز الهند وقشور البرتقال وغيرها [9-10].

ترتكز الطريقة المقترحة هنا على استخدام إلكترود من ملاط الكربون المعدل كيميائياً بإضافة مادة صديقة للبيئة ومبذولة (من مسحوق ورق الزيتون المجفف) إلى الإلكترود تجعله قادراً على الارتباط بالمعادن في العينة، مما يعزز الانتقائية والحساسية والأداء لهذا النوع من الحساسات [11].

تطور هذا النوع من الحساسات، من إلكترودات الكربون المعدلة باستخدام أنواع مختلفة من المركبات المعدلة (مواد كيميائية وأنزيمات ومستخلصات) [12-13].

يرجع استخدام إلكترودات ملاط الكربون المعدلة بهذه النفايات النباتية إلى احتواء الأخيرة على مراكز تبادل فعالة كيميائياً أو كهركيميائياً، ويمكن لهذه المراكز أن تكون إما مراكز

أكسدة/ارجاع أو مراكز ارتباط أو مراكز تبادل أيوني، أو مراكز أنزيمات فعالة فهي تمتلك فعالية وظيفية عالية أو مجموعات مانحة للإلكترونات [14] جذب مؤخراً مستخلص ورق الزيتون المجفف كثيراً من الانتباه نظراً لغناه بمركبات متعددة الفينولات ومضادة الأكسدة [15-16]. يحتوي مستخلص ورق الزيتون الجاف المائي (والكحولي) على العديد من المركبات ذات الأهمية البالغة من حيث تطبيقاتها الحيوية والكيميائية الشكل (1). ويأتي في طليعة المركبات الفعالة في المستخلص مركب الأوليوروبين المبينة صيغته، والمفصلة أدناه:



الشكل (1) الصيغة المفصلة للأوليوروبين في ورق الزيتون

والذي تبلغ نسبته في المستخلص في بعض أنواع أشجار الزيتون نحو 12% ويزيد [17]. وعلى حسب معلوماتنا فهذه المرة الأولى التي يستخدم فيها مسحوق ورق الزيتون المجفف لتحضير إلكتروادات ملاط الكربون المعدلة بهذه المادة واستعمالها في تعيين العناصر المعدنية الثقيلة في الماء مثل الرصاص والكاديوم والنحاس والزنك وغيرها.

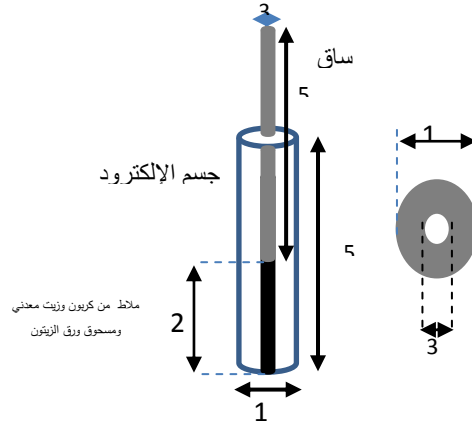
ونظراً لما يتمتع به ورق الزيتون من مواصفات، فهو مادة مبدولة وغير سامة صديقة للبيئة سهلة الاستخدام المباشر، كما سنرى في تحضير حساسات كهربائية

تقارب وتزيد في حساسيتها على نظائرها التقليدية مثل إلكترود الزئبق وإلكترود فلم الزئبق، مما يغري بدراسة هذا النوع من الحساسات وتحري خواصها.

المواد والطريقة:

الأدوات والمواد: حضر مسحوق ورق الزيتون المجفف بجمع الأوراق من مصادر محلية وغسلها بالماء المقطر ثم التجفيف في الفرن في درجة حرارة 50° . تطحن الأوراق الجافة وينخل المسحوق الناتج ويستخدم الجزء ذو النعومة ($150 \mu\text{m}$) من المسحوق في تحضير الإلكترود المعدل.

تحضير الإلكترود: يحضر إلكترود ملاط الكربون غير المعدل من مسحوق الغرافيت (بنعومة $20 \mu\text{m}$ مصدره Sigma) مع الزيت المعدني ذي الكثافة (0.83 غ/مل) بنسبة 75% وزناً من الكربون/الزيت. يحضر المزيج بالسحق المطول يدوياً لنحو نصف ساعة في هاون من العقيق. استخدمت النسب المئوية الوزنية التالية من مسحوق الورق (2% ، 4% ، 6% ، 8% ، 10% ، 14% ، 16%) لتحضير إلكترود ملاط الكربون المعدل بمسحوق ورق الزيتون وذلك باستبدال مسحوق ورق الزيتون بالمقدار المعادل من الكربون. ترص العجينة الناتجة في ساق مجوف من التفلون بطول 5 سم ويقطر خارجي 1 سم وقطر داخلي للتجويف 3 مم. وتدخل في الحشوة المرصوصة ساق من الفولاذ لضمان التماس الكهربائي. يوصل سطح الإلكترود على ورقة ناعمة للحصول على سطح إلكترود لامع كالمرآة. يجدد الإلكترود عند اللزوم بأن يدفع بالساق الفولاذية من الطرف الآخر مقدار ضئيل من حشوة الإلكترود الغرافيتية التي تتزعج، ثم يعاد صقل سطح الإلكترود الناتج ليصبح جاهزاً للاستخدام من جديد الشكل (2).



الشكل (2): مخطط ترسيمي لإلكترود الكربون المعدل بمسحوق ورق الزيتون

تحضير محاليل عينات الرصاص: حضر محلول أم من Pb^{++} (100ppm) بحجم 1 لتر بوزن المقدار المعين من $Pb(NO_3)_2$ والاذابة بالماء المقطر. وحضرت العينات الأخرى بالتمديد المناسب.

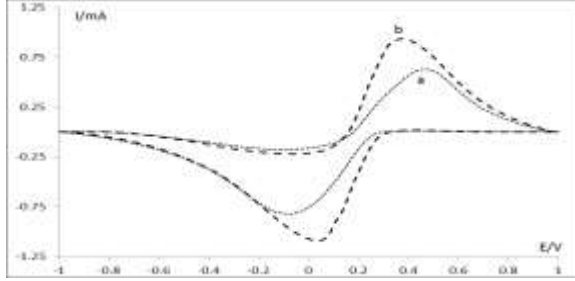
النتائج والمناقشة:

تشخيص إلكترود الكربون المعدل بمسحوق ورق الزيتون كهركيميائياً:

أجريت كل التجارب الكهركيميائية باستخدام جهاز بوتانسيوستات / غلفانوستات، إيفيوم IVIUM Stat.XRe هولندا، المسوق ببرمجية (4887) IVIUM Soft. استخدمت في التجارب كلها خلية زجاجية ثلاثية المساري حجمها 50 مل. تعمل الخلية الكهركيميائية بمسرى عامل هو مسرى الكربون المعدل وبمسرى مرجع من $Ag/AgCl/Cl^-$ بتركيز 0.3 M من NaCl، وبمسرى مقابل من سلك من البلاتين، في درجة حرارة المخبر.

استخدمت تقنية التدوير الفولط أمبير الحلقية (CV) [18] لتشخيص الإلكترود المعدل المحضر في هذا العمل. دور إلكترود ملاط الكربون المعدل في محلول

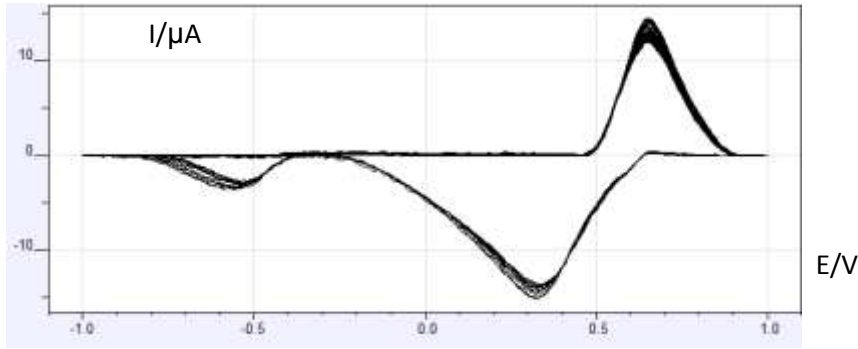
كهليلت مكون من $K_3 Fe (CN)_6$ بتركيز 0.05 M مع كهليلت داعم من KCl (0.1 M). وذلك لظهار تأثير التعديل في فعالية الإلكترود واستجابته، ممثلة بعملية انتقال الشحنة في الإلكترود، الشكل (3):



الشكل (3): CV (فولطاموغرام حلقي) لإلكترود ملاط الكربون غير معدل (a) وإلكترود ملاط الكربون مع المعدل من مسحوق ورق الزيتون (b) في كهليلت فيري سيانيد البوتاسيوم (0.05M) مع KCl (0.1M) في مجال الكمون (-1v إلى +1v) بسرعة مسح 100mv/s.

أظهر التدوير الحلقي للحساس قبل التعديل وبعده، أن ثمة اختلافاً واضحاً في إشارة الاستجابة التي يعطيها الإلكترود المعدل عن الإشارة التي يعطيها الإلكترود غير المعدل. كما يبينه الشكل (3) عند التدوير في محلول 0.05mM من $K_3Fe(CN)_6$ (المنحني a للإلكترود غير المعدل من ملاط الكربون) و(المنحني b للإلكترود المعدل بمسحوق ورق الزيتون). يلاحظ أن قمة تيار الأكسدة/الإرجاع تزداد مع الإلكترود المعدل بالمقارنة مع ذلك لغير المعدل. كما يلاحظ تناقص فرق الكمون (ΔE) للقمتين، إذ كانت لإلكترود ملاط الكربون قبل التعديل 45 ميلي فولط فأصبحت 22mV بعد التعديل، مما يدل بوضوح على أن اضافة مسحوق ورق الزيتون إلى ملاط الكربون أعطى إلكتروداً استجابته في انتقال الالكترونات أعلى

منها قبل التعديل. كما يشير الـ CV بوضوح إلى تعزيز استجابة التيار التي يعطيها إلكترود ملاط الكربون المعدل نتيجة لتعزيز عملية الانتقال الإلكتروني. يظهر التدوير الحلقي المكرر (15 دورة) للكومن، لإلكترود ملاط الكربون المعدل في المجال $-1V$ إلى $+1V$ ، ثباتاً واضحاً في استجابة الإلكترود مع تناقص طفيف في التيار الأنودي للإلكترود، مما يدل بوضوح على ثبات بنية سطح الإلكترود الذي يخضع لتفاعلات الأكسدة / الإرجاع أثناء عملية التراكم والقياس وبالتالي يمكن الاستدلال بذلك على تكرارية استجابة الإلكترود في المسح الفولط أمبيرمي المطبق في القياس التحليلي. كما في الشكل (4):



الشكل (4): إلكترود ملاط الكربون المعدل بعد 15 دورة في كهربيـت $0.1M$ HCl بسرعة مسح 100 ميلي فولط / ثا.

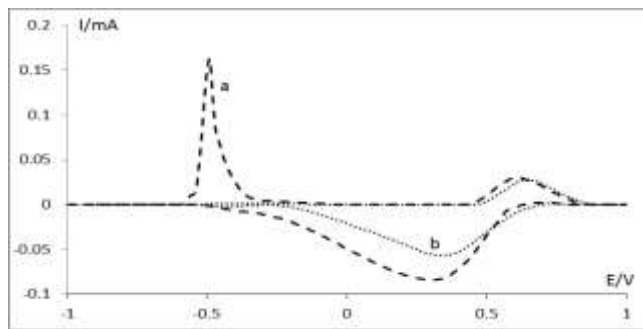
استخدم القياس الفولطائي النزعي المصعدي بالطور التفاضلي النبضي لتحليل أيونات الرصاص بتقنية (DPASV) في الوسط المائي [19].
 درست أهم العوامل التجريبية المختلفة المؤثرة في عملية التحليل:
 تأثير الكهربيـت الداعم [2] وزمن التراكم [1] و pH حمام النزع ونسبة المادة المعدلة [2] في الإلكترود و pH [5] محلول التراكم.

النتائج والمناقشة:

الدراسة الكهركيميائية لتعيين المعدن:

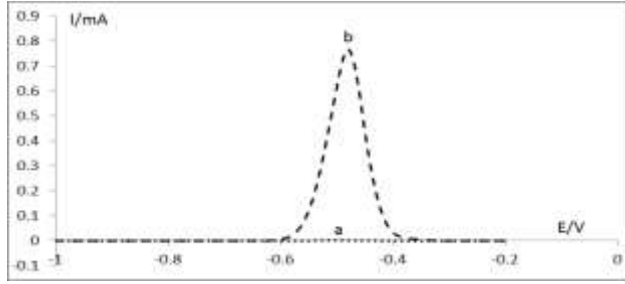
جرى تقييم مقدرة إلكترود الكربون المعدل بورق الزيتون المجفف على تعيين الرصاص (II) في الماء "بالقياس الفولطائي النزعي المصعدي النبضي التفاضلي" (DPASV). تتألف التقنية من عمليتين أساسيتين متتاليتين:

في العملية الأولى يراكم Pb (II) من محلوله عند كمون الدارة المفتوحة على سطح الإلكترود المعدل بغمس الإلكترود في محلول العينة فترة زمنية محددة مع التحريك المغناطيسي، وفي العملية الثانية يجري نزع الرصاص كهركيميائياً بالأكسدة في محلول كهربي مناسب باستخدام تقنية النزع المصعدي الفولطي. ويظهر الفولط أمبيروغرام في الشكل (5) غياب أية قمة إذا جرى القياس بدون تراكم للرصاص على سطح الإلكترود (الشكل 5b) بينما بعد التراكم في محلول الرصاص لمدة 14 دقيقة تظهر قمة أكسدة واضحة عند كمون $-0.5V$ (الشكل 5a):



الشكل (5): (a) CV إلكترود ملاط الكربون المعدل بعد غمسه لمدة 14 دقيقة في محلول نترات الرصاص (0.07 ppm)، و (b) CV إلكترود ملاط الكربون المعدل بدون غمس في محلول نترات الرصاص، في كهربي نزع HCl (0.1M) في مجال الكمون (-1v إلى +1v) بسرعة مسح .100mv/s

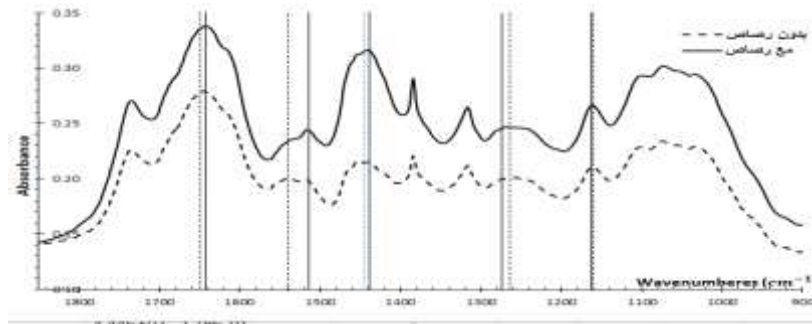
إن ظهور قمة الأكسدة لدى الكمون -0.5 بعد تركيز الرصاص المسبق على سطح الإلكترود مدة 14د، دليل على تراكم الرصاص على سطح الإلكترود. وتعد قمة أكسدة الرصاص التي تظهر في (الشكل 6) دليلاً على أن معدن الرصاص تراكم بالفعل على سطح الإلكترود. تظهر عملية (DPASV) قمة نزع أنودية واضحة المعالم متناسقة تتمركز عند كمون يساوي 0.45 V بعد التراكم (الشكل 6b)، بينما يظهر مستقيم منبسط تماماً إذا أجري القياس بدون تراكم الرصاص المسبق على الإلكترود (الشكل 6a)، إذن فالقمة التي تظهر في هذا الشكل ترجع إلى تأكسد الرصاص في عملية النزع في المرحلة الثانية [20].



الشكل (6): DPASV باستخدام إلكترود ملاط الكربون المعدل بورق الزيتون في كهربية النزع HCl (0.1M). (a) قبل التراكم، (b) بعد التراكم لمدة 14 دقيقة في محلول (0.3ppm) pb(II).

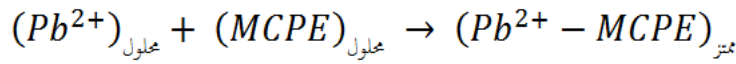
آلية التراكم وطيف FTIR لمسحوق الزيتون قبل التراكم وبعده:

يتصف ورق الزيتون بأنه غني بالمجموعات الوظيفية الكيميائية الفعالة التي تتوزع بوفرة عالية على سطح الإلكترود المعدل [17] تستطيع هذه المجموعات الوظيفية التأثير مع أيونات الرصاص، ومن ثم يمكن نزع هذه الأيونات بالأكسدة، وفق المخطط الترسيمي المبسط التالي:

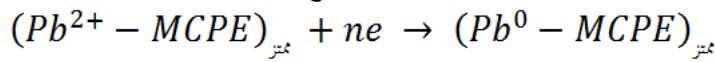


الشكل (7) طيوف FTIR "منطقة البصمة" لمسحوق ورق الزيتون الجاف، قبل امتزاز الرصاص (II) عليه ويعدده.

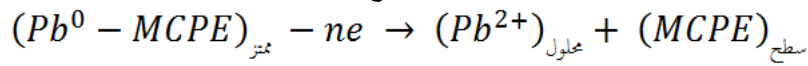
خطوة التراكم



خطوة الإرجاع



خطوة النزاع



(MCPE): إلكتروود ملاط الكربون المعدل.

إن عملية تراكم Pb(II) على سطح الإلكترود المعدل تقوم بشكل رئيسي على الامتزاز. يرجع دور المواد الحيوية (مسحوق ورق الزيتون المجفف هنا) في استخدامها في القياس التحليلي الكمي، إلى احتوائها مجموعات وظيفية متنوعة، مثلًا مجموعات الهيدروكسيل (-OH) والكربونيل (-CO) والكربوكسيل (-COOH) والأمين (-NH₂) في جدران خلاياها [23,22,19].

إن نزع الكاتيونات من المحاليل المائية يقوم على التجاذب الكولومبي بينها وبين المجموعات الوظيفية في مسحوق ورق الزيتون ذات الشحنة السالبة التي تنشأ بعد تأيّن هذه المجموعات.

يعرض الشكل (7) طيوف FTIR لمسحوق ورق الزيتون المجفف قبل امتزاز الرصاص عليه وبعده.

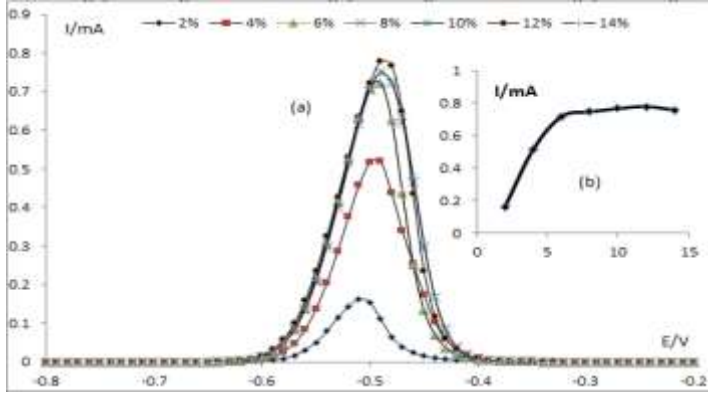
يلاحظ أن عصابات الامتصاص العائدة لاهتزاز OH (3400) سم⁻¹ واهتزاز -CO (الكربونيلية) (7649.72) سم⁻¹ و (-CO) (الكربوكسيلية) (1540.72) سم⁻¹ و (-OH) (1443.13) سم⁻¹ و (-CO) (الكربونيلية) (1265.69) سم⁻¹ و (-CO) (1160.67) سم⁻¹ الكربوكسيلية في منطقة البصمة من طيف مسحوق ورق الزيتون قبل المعالجة بالرصاص (II) قد انزاحت بعد المعالجة بأيونات الرصاص، كما هو مبين بوضوح في الشكل، مما يؤكد بأن هذه المجموعات تسهم في الارتباط بأيونات Pb (II).

أمثلة المعاملات التجريبية:

جرى تحري تأثير مختلف المعاملات المؤثرة في تراكم أيونات الرصاص على سطح المسرى ونزعها منه، مثلاً: نسبة المادة المعدلة في الإلكترود وزمن التراكم و pH وسط التراكم و pH وسط النزع.

تأثير نسبة المادة المعدلة في تيار النزع:

درس تأثير مقدار المادة المعدلة من ورق الزيتون الجاف المطحون، المضاف إلى الإلكترود المعدل في تيار القمة الناتج. وعرضت النتائج في الشكل التالي:



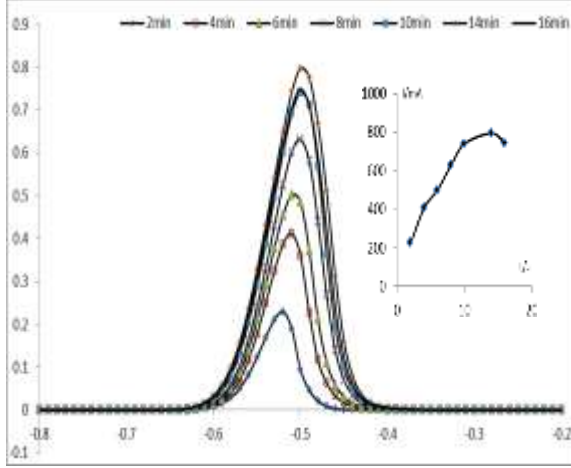
الشكل (8): نسبة المادة الفعالة المعدلة المنوية من ورق الزيتون تزايد في إلكترود ملاط الكربون في تيار استجابة الإلكترود (a) بياني تيار استجابة الإلكترود بدلالة النسبة المنوية للمادة المعدلة المضافة للإلكترود (b).

يتبين من الشكل (8) أن تيار القمة يزداد مع تنامي نسبة المادة المعدلة المضافة إلى الإلكترود ويُعزى ذلك إلى ازدياد تركيز المراكز الفعالة الرابطة ينتج عنه تراكم مقدار أكبر من الرصاص على سطح الإلكترود. يبلغ تيار القمة المبين في الشكل (8) قيمته الأعظمية عند النسبة المنوية للمعدل 12% وتؤدي زيادة نسبة المادة المعدلة فوق ذلك إلى تناقص في تيار القمة، الأمر الذي يعزى إلى بدء تناقص الناقلية الكهربية للإلكترود المعدل (المادة المعدلة غير ناقلية) لذلك فالنسبة الأمثل للمادة المعدلة في تركيبة ملاط الكربون من أجل تعيين Pb (II) هي 12%.

تأثير زمن التراكم في تيار النزح:

يعد الزمن الذي يلامس فيه سطح الإلكترود المعدل محلول العينة المراد تحليلها أمراً بالغ الأهمية. وقد تبين أن استجابة التيار تزداد بازدياد زمن التركيز المسبق (زمن التراكم) حتى مقدار 14 دقيقة. ولا يؤدي بعدها التراكم إلى زمن أكبر من ذلك إلى أي تعزيز في تيار القمة. ويمكن تفسير ذلك بأنه خلال زمن الترسيب المطول الذي

بقي فيه الإلكترود ملامساً لمحلول العينة أشبع سطح الإلكترود بأيونات الرصاص، لذلك لا يلاحظ بعدها أي تحسن في تيار الاستجابة (الشكل 9) وهكذا فقد اعتمد في هذا العمل زمن تراكم أمثل يساوي 14 دقيقة.

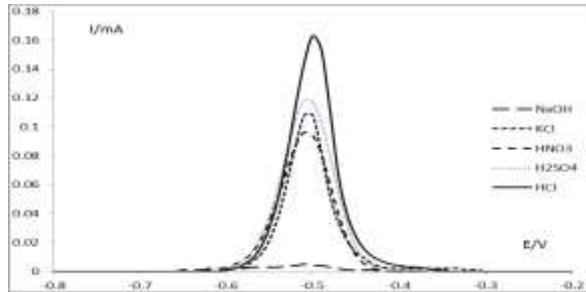


الشكل (9): (a) تيار الاستجابة في DPASV بدلالة زمن التراكم في محلول Pb^{+2} (0.3ppm).
(b) بياني تيار الاستجابة DPASV بدلالة زمن التراكم في محلول Pb^{+2} (0.3ppm).

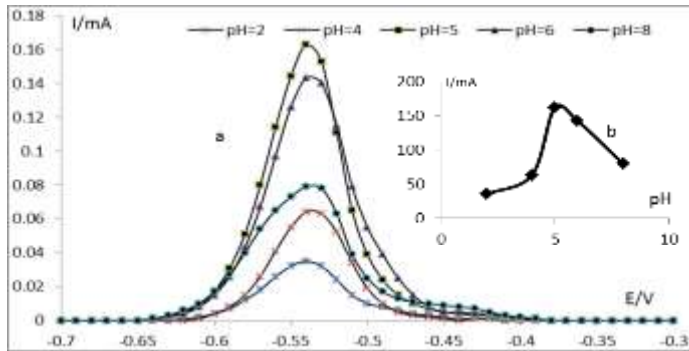
تأثير الكهرليت الداعم في تيار النزاع:

دُرس تأثير الكهرليت الداعم المستخدم في وسط النزاع في تيار القمة الفولطائي الناتج عند نزاع الأيونات المعدنية على سطح الإلكترود. وقد تبين أن لنوع الكهرليت تأثيراً بارزاً في كل من موقع قمة النزاع التي يعطيها الأيون (الذي يدل على نوع الأيون) عند أكسدته وتيار القمة (الذي يدل على مقدار الأيون).

أجريت دراسة مستفيضة لتعيين (II) Pb بعد تراكمه على سطح الإلكترود المعدل في أوساط مختلفة من الكهرليات الداعمة، بالتركيز 0.1 M لكل منها، وتبين أن أفضل النتائج كانت باستخدام HCl بتركيز 0.1M كما هو موضح بالشكل (10).



الشكل (10): استجابة تيار DPASV بدلالة الكهرليت الداعم بعد زمن الغمس 14 دقيقة في محلول Pb^{+2} (0.08ppm)



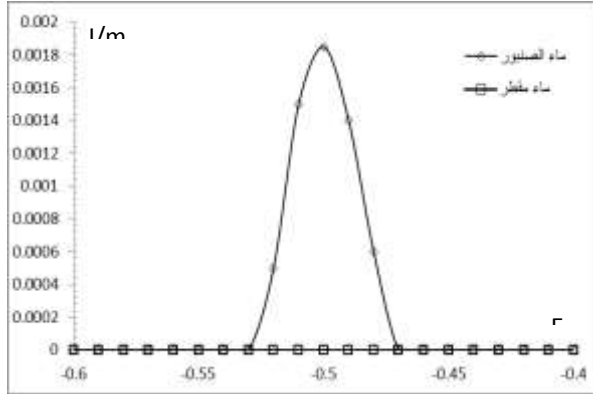
الشكل (11): تأثير الكهرليت الداعم في تيار استجابة DPASV بدلالة زمن الغمس 14 دقيقة في محلول Pb^{+2} (0.08ppm)

وتفسير ذلك أن البروتونات في HCl قادرة على إزاحة أيونات الرصاص (II) . كما أن أيون الكلور يعزز نزع المعادن [19].

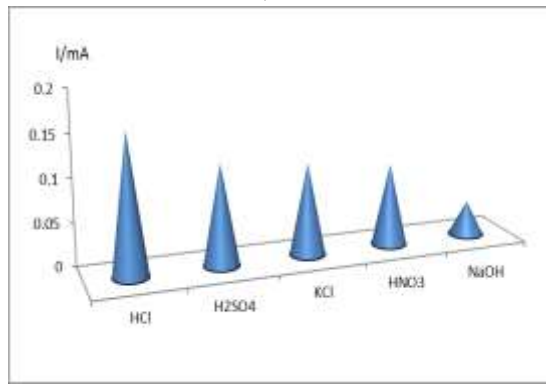
دراسة تأثير pH وسط التراكم في تيار النزح:

درس تراكم الرصاص في العديد من الكهرليات الحمضة والقلوية . وفي محاليل موقية مختلفة: محلول فسفات موقية ومحلول بريتون -روبينسون موقية ومحلول خلات موقية. لوحظ ظهور القمم الفولطائية في أغلب هذه الأوساط إلا أن تيار القمة الآتودي كان الأعلى في محلول موقية من الخلات مع مظهر متناسق لقمة الرصاص (Pb(II).

يلاحظ أن خط القاعدة في تعيين الرصاص في محلول الخلات الموقية كان منخفضاً نسبياً، مما يشير إلى أن وسط الخلات هو الأنسب في تراكم الرصاص. أظهرت دراسة تأثير الـ pH وسط التراكم في الاستجابة الفولطائية لإكترود ملاط الكربون المعدل في مجال الـ pH بين (2-8) وفي محلول يحوي خلات الصوديوم بتركيز (1mM) وأيون الرصاص بتركيز 0.1mg l^{-1} أن الاستجابة تصبح أعظمية عند $\text{pH}=5$ ، وذلك لأن المجموعات الوظيفية تعتمد على مذيب التراكم وقيمة الـ pH فيه، وأن أغلب المجموعات الوظيفية تكون بشكل أساسي بصيغة متأينة عند $\text{pH} > \text{pK}_a$ ، لذلك يمكنها تبادل H^+ مع أيونات المعدن في المحلول.



الشكل (12): (a) تأثير pH كهربية التراكم في تيار الاستجابة في DPASV بعد غمس 14 دقيقة في محلول Pb^{+2} (0.07). (b) بياني تيار الاستجابة في DPASV بدلالة pH كهربية التراكم.



الشكل (13): تيار استجابة أيون الرصاص في ماء الصنبور العادي وفي الماء المقطر بتقنية PADS

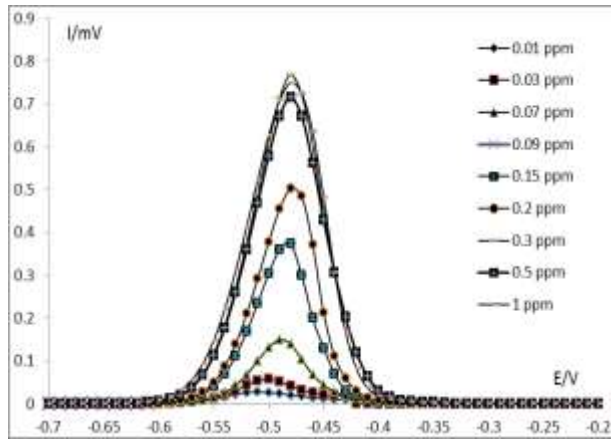
الخواص التحليلية لإلكترود ملاط الكربون المعدل:

درست المواصفات التحليلية لمسرى ملاط الكربون المعدل بمسحوق ورق الزيتون بقياس سلسلة عيارية من محلول $Pb(II)$ في الماء في الشروط التجريبية الأمثل،

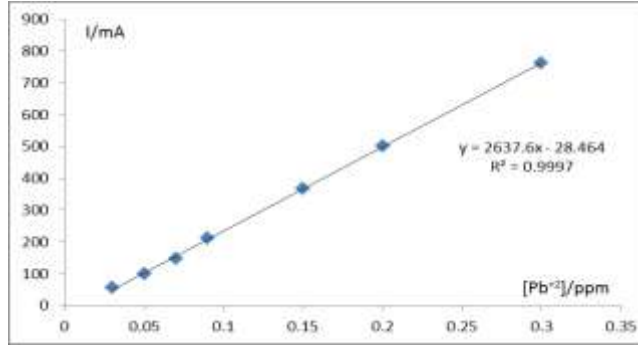
وذلك بقياس تيار الاستجابة في اكدسة الرصاص بالنزع المصعدي بدلالة تراكيز متزايدة من Pb(II).

يعرض الشكل (14) والشكل (15) العلاقة الطردية والعلاقة الخطية الملاحظة بين الاشارة التحليلية التي يعطيها الإلكترود المبتكر وبين تركيز Pb(II) في المجال (0.3 ppm – 0.03ppm).

إن معادلة المستقيم الخطية هي: $y=2637.6x-28.464$ مع معامل ارتباط (0.9997). وقدر حد الكشف الكيفي بأنه يساوي (0.005539ppm) بعد زمن تراكم قدره 14دقيقة. وهو مقدار يفوق كثيرا من حدود الكشف الأخرى المنشورة لكن باستخدام انماط أخرى من الإلكترودات [15-22].



الشكل (14): تيار الاستجابة في DPASV بدلالة تركيز Pb(II) من أجل زمن تراكم 14 دقيقة.



الشكل (15): المنحني المعياري لتيار الاستجابة بدلالة تركيز Pb(II)

الجدول (1): المعاملات التحليلية لتعيين الرصاص (II) بطريقة القياس الفولط أمبيري النزعي المصعدي.

| | |
|------------------|------------|
| LOD (ppm) | 0.005539 |
| LOQ (ppm) | 0.018463 |
| المجال الخطي ppm | 0.03 – 0.3 |
| الحساسية | 2637.6 |
| μA القاطع | 28.464 |
| RSD% للميل | 0.001846 |
| RSD% للقاطع | 4.866911 |

الاستنتاجات:

- ابتكار إلكتروود من ملاط الكربون المعدل بمسحوق ورق الزيتون المجفف المبذول والصدىق للبيئة. استخدام الإلكترود حساسا كهربائيا لقياس أيون الرصاص في الماء بتركيز من مرتبة ppb وبحساسية بلغت 0.01272 .
- يعين الرصاص باستعمال هذا الحساس بطريقة القياس الفولطي بالنزع المصعدي التي تتضمن مرحلتين: في المرحلة الاولى يجري تراكم الرصاص تحت الدارة المفتوحة على سطح الإلكترود، وفي الثانية يجري نزع الرصاص المتراكم بالأكسدة مع قياس التيار المصعدي المرافق لعملية النزع، في عملية يتناسب فيها تيار النزع مع تركيز Pb(II).
- أنشئ المنحنى المعياري بين تركيز Pb(II) وتيار القمة المقيس، بهذه الطريقة، وعين حد الكشف والمجال الخطي.
- درست مختلف المعاملات المؤثرة في عملية التراكم والنزع وعينت قيمها الأمثل في هذه الطريقة.
- تحتاج ثباتية الحساس وتكراريتته وانتقائيتته مزيداً من البحث، الأمر الذي نعمل عليه حالياً وذلك بدراسة التداخل الذي يتعرض له في الأوساط المائية بوجود الكاثيونات المختلفة.
- يمكن استعمال هذا الإلكترود في تعيين العناصر الثقيلة الأخرى، مثل Cu و Cd و Fe و Hg.

كلمة شكر:

يتوجه أصحاب البحث بالشكر إلى جامعة دمشق وقسم الكيمياء الذي سهل على مخبر الكيمياء الكهربائية الحصول على جهاز (IVIUM) G/P لاجراء القياسات الفولطية. وكذلك الشكر الجزيل للأستاذ الدكتور حسن كلاوي الذي تعود فكرة البحث إليه، وعلى ما قدمه من نصائح أثناء هذا العمل.

المراجع العلمية References

- [1] Barbier. O, *et al.* Nephron Physiol. (2005). Effect of Heavy Metals on, and Handling by, the Kidney. 99(4), 105-110.
- [2] Mohamad M.Al-Subu, *et al.* Water, Air, and soil pollution, June (2003). Impacts of Irrigation with Water Containing Heavy Metals on Soil and Ground Water A simulation Study. 146, (1-4), 141-152.
- [3] Corradi M. *et al.* Met. Ions Life Sci. (2011). Metals ions affecting the Plumonary and Cardiovascular systems. 8,81-105.
- [4] Monisha Jaishan Kar *et al.* Interdisciplinary Toxicology. (2014). Toxicity, Mechanisim and health effects of some heavy Metals. 7(2), 60-72.
- [5] Chober, S. E.; Mirel, L. B.; Graubard, B. I. (2006). Blood Lead Levels and Death from All Causes, Cardiovascular Disease, and Cancer: Results from the NHANES III Mortality Study Environ. Health Perspect. 114, 1538-154.
- [6] I. Karadjova, G. Zachariadis, G. Boskou and J. Stratis (1998). Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil. J. Anal. Atom. Spectrum. 13 (3) p 201.
- [7] M.R. Agharipour *et al.* Anol. Biol. Res. (2012). Compression of Three Techniques of estimating Phytotoxicity in Municipol Solid Wast Compost. 3(2), 1094-1101.
- [8] I.Svancara *et al.* (2001). Critical Reviews in Analytical Chemistry. Carbon Paste electrode in Modified Electro Analysis. Vol.31,2001, 4, 311-345.
- [9] Mohd. Azmuddin A. *et al.* (2017) Bioelectronics & Bioelectronics. Environ metal Monitoring by Eco-friendly Fabricated Carbon Electrode Sensors. 2,5.
- [10] Electro analysis with Carbon Paste Electrodes (Analytical Chemistry Book). I. Svancara. CRc press. ISPN-13:978-1439830192.

- [11] Elmer-rico E. Mojica; Jose Rene L. Micor (2007).Utilization of Plant Refuses as Component of Heavy Metal Ion Sensors in Water J. Appl. Sci. Environ. Manage. September, Vol. 11(3) 69 – 74.
- [12] Ensafi, A. A., Anal. Lett. (2010). Simultaneous determination of Dopamine and uric acid by electrolytic Oxidation on Carbon Paste electrode using Pyrogallef read as a mediator. Vol.43, 1976-1988
- [13] E.Chow and J.J.Gooding. (2006). Peptiede Modified Electrodes as Electrochemical Ion Sensors. Electroanalysis 18(15), 1437 – 98.
- [14] Rajawot *et al.*(2011).Voltammetric determination of Pb(II) ions by Carbon paste Electrode modified with limon Grass Powder., Res. J. Chem. Environ., 1855-60
- [15] Ghasemi, et al. J. Food Sci. Technology (2018). Investigation of Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Leaves Extractes from seventeen Caltivars of Iranian Olive. 55(11), 4600-4607.
- [16] R.A.Roman et al. July (2014). Major a Trace element On tent of Olive Leaves. Olive, No 119, July 2014.
- [17] Lcila Abaza *et al.* (2015). Olive Tree leaves importance and Advances in the analysis of Phynolic Compounds. J. Antioxidant 4, 682-698.
- [18] Kissenger and Heinman (1983). Cyclic Voltametry, J. Chem. Edu. 60,702.
- [19] Rajawat *et al.* (2014).Trace determination of Cadmium in water using anodic stripping voltammetry at a Carbon paste electrode modified with Cocnut shell powder. J. Electro Anal. Sci. Tech., , 5: 19
- [20] H.Devnani et al. Proc. Natl. Acad. Sci. India, Sect. A. Phys. Sci, (2014) 84 (3) 361-370.
- [21] Shirley Palisoc et al. Material. Research. Express 5(2018) No 8. Voltamitric determination of Lead and Cadmium in Vegetables by Graphene Paste electrode modified with Activated Carbon from Caconut husk.

- [22] A.Ait. Sidi mou et al. J. Mater. Environ. Sci. (2013). Study of carbon paste electrode modified with Takawat Plant for Determination of Cu(II) by Determination Pulse Voltammetry.4(4), 460-465
- [23] Liawrungrath et al. Talanta (2008). Sunflower leaves Tissue – Based Bioelectrode with Amperometric flow – injection System for GlyColic Acid Determination in Urine. 77, 500-506.