Manufacturing of a Selective Electrode Based on a Modified Carbon Paste for Determination of Organophosphate Pesticide Dimethoate in Water Solutions

Dr. Hajar Nasser *

Dr. Tareq Arraj **

Kholoud Thabet Kassab ***

(Received 11 / 8 / 2024. Accepted 28 / 10 /2024)

□ ABSTRACT □

This work focuses on the manufacturing of a simple and rapid selective electrode for determining the organophosphorus pesticide dimethoate, using copper oxide as an electrochemically active material. The copper oxide is mixed with graphite powder and paraffin oil as a plasticizer to achieve the appropriate pasty consistency. A potential study of the mixing ratios between graphite powder, active material, and plasticizer was conducted to determine the optimal ratio. The electrode exhibits a Nernst response within a concentration range of (1×10^-4 to 1×10^-6) mol/L, yielding a Nernst slope of 30.2 ± 2 mV/decade. The effects of the pH value of the medium on the Nernst response of the fabricated electrode as well as the response time were studied, and temperature effects, were studied. The results showed stability of the potential at pH = 4 and a response time ranging from 33 to 60 seconds at temperatures between 20 and 35 °C. The potential selectivity coefficients of the proposed electrode were calculated using the Matched Potential Method (MPM). The results indicated that the proposed electrode demonstrates high selectivity for dimethoate in the presence of various interfering ions. The concentration of dimethoate in some commercial samples was determined using the proposed electrode, yielding recoveries of 102.006% and 104.779%. The results were compared with a reference method, and the Fisher test indicated good agreement between the results of two methods. Therefore, this selective electrode can be adopted as a potential method for the determination of dimethoate pesticide.

Keywords: selective electrode, carbon paste electrode, dimethoate pesticide.

Copyright **:**Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

*Professor. Department of Chemistry- Faculty of Science- Tishreen University-Latakia- Syria.

**Doctor. Higher Institute for Environment research-Tishreen University-Latakia- Syria.

***PhD Student - Analytical Chemistry, Department of Chemistry- Faculty of Science- Tishreen University-Latakia – Syria. kholoudthabetkassab@gmail.com

تصنيع الكترود انتقائي من عجينة الكربون المعدلة لتحديد مبيد Dimethoate في المحاليل المائية

د. هاجر ناصر*

د. طارق عراج**

خلود ثابت قصاب***

(تاريخ الإيداع 11 / 8 / 2024. قُبِل للنشر في 28 / 10 /2024)

□ ملخّص □

يركز هذا العمل على تصنيع الكترود انتقائي بسيط وسريع لتحديد مبيد فوسفوري عضوي هو مبيد Dimethoate، باستخدام أكسيد النحاس كمادة فعالة الكتر وكيميائيا عن طريق خلطه مع مسحوق الغرافيت وزيت البرافين للحصول على القوام المعجوني المناسب، أجريت دراسة لنسب الخلط لتحديد النسبة المثلى.

يُظهِر الالكترود استجابة نرنستية ضمن مجال تراكيز mol/L (1×10^{-4}-1×10^{-6}) حيث أعطى ميلاً نرنستياً 30.2±2mv/decade. تم دراسة تأثيرات كل من الرقم الهيدروجين للوسط على الاستجابة النرنستية للالكترود المصنّع، وزمن الاستجابة ودراسة تأثيرات درجة الحرارة. أظهرت النتائج ثباتاً للكمون عند قيمة pH= 4، وزمن استجابة يتراوح بين sec 33-60 عند درجات حرارة تتراوح بين 20 و35 درجة مئوية. حُسبت معاملات الانتقائية الكمونية للالكترود المقترح باستخدام طريقة الكمون الموافق، أشارت النتائج إلى أن الالكترود المقترح يبدي انتقائية عالية لمبيد Dimethoate بوجود أيونات متداخلة مختلفة.

حدّد تركيز مبيد Dimethoate في بعض العينات التجارية (Dimethoate 40%) باستخدام الالكترود المقترح مما أسفر عن استرجاعية 102.006% و104.779% من القيمة الحقيقة. تمت مقارنة النتائج بطريقة مرجعية فلُحظ من خلال حساب معامل فيشر وجود توافق جيد بين نتائج الطريقتين. لذلك يمكن اعتماد هذا الالكترود الانتقائي كطريقة كمونية لتحديد مبيد دايمثوات.

الكلمات المفتاحية: الكترود انتقائي، الكترود معجونة الكربون، مبيد Dimethoate.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

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

** دكتور- المعهد العالي لبحوث البيئة – جامعة تشرين -اللاذقية- سورية.

*** طالبة دكتوراه – الكيمياء التحليلية – قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية.kholoudthabetkassab@gmail.com

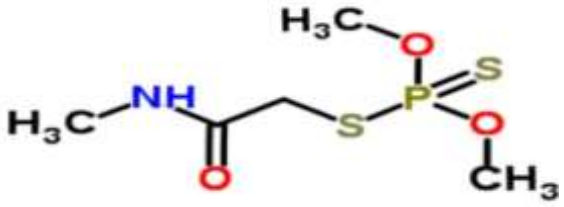
مقدمة:

ترش الترب الزراعية بشكل يومي تقريباً بالمبيدات بهدف تحسين المحصول الزراعي، وتعّرف المبيدات وفقاً لوكالة حماية البيئة (Environmental Protection Agency EPA) بأنها المواد التي تدمر أو تمنع أو تخفف من حدة الأفات [1]، وقد استخدمت المبيدات الكلورية لفترة طويلة لكن عمر نصفها الطويل في البيئة وسميتها العالية نسبياً أدى إلى استبدالها بالمبيدات الفوسفورية العضوية نظراً لكونها أكثر تحللاً ونصف عمرها قصير[2]، صُنفت المبيدات الفوسفورية العضوية OPP_S (Organophosphate Pesticides) بأنها أكثر المبيدات المستخدمة في الزراعة كمبيدات حشرية ومبيدات أعشاب ومبيدات فطريات وما إلى ذلك. يبلغ الاستهلاك العالمي السنوي من المبيدات الفوسفورية العضوية حوالي 4 مليون طن، ونظراً لنقص المعرفة فيما يتعلق بالكمية المناسبة منها واستخدامها بشكل مفرط مما أدى إلى تزايد سميتها للعديد من الكائنات الحية بما في ذلك الانسان من خلال تراكمها في السلاسل الغذائية وتلوث المياه السطحية والجوفية بها [3]. تشكل بقايا المبيدات في البيئة مزيجاً معقداً من المواد المتحولة في تركيبها، حيث تعمل مركبات المبيدات الفوسفورية العضوية جميعها كمواد مثبطة لمجموعة كبيرة من الأنزيمات وبشكل خاص أنزيم الأستيل كولين استيراز الذي يعتبر من أهم الأنزيمات في الجهاز العصبي[4]، لهذه الاسباب تولدت احتياجات متزايدة لإعادة توجيه التكنولوجيا الكيميائية نحو زيادة السلامة البيئية المستدامة لرصد وتحديد نسبة بقايا المبيدات الحشرية في المياه والترب الزراعية بتقانات تحليلية جديدة. يعد مبيد Dimethoate (مبيد حشري جهازي) من المبيدات المستخدمة كمبيدات حشرية وكونه قابل للذوبان في الماء فإنه يؤدي إلى تلوث المياه الصالحة للشرب والري الزراعي، فهو مركب شديد الاستقرار في البيئة، وقد صنفت منظمة الصحة العالمية مبيد Dimethoate على أنه معتدل الخطورة [5].

استُخدمت طرائق تحليلية عدة لتحديده نذكر منها: تحديد تركيز Dimethoate من خلال تطوير مستشعر فلوري للكشف الانتقائي عن Dimethoate عبر نقل طاقة الرنين الفلوري بين النقاط الكربونية والبوليمير المطبوع جزئياً، إذ كان المجال الخطي للتراكيز ضمن النطاق(6×10^{-10}-3.4×10^{-8}mol/L) مع حد كشف 1.83×10^{-11} mol/L [6]. وتم تعيين تركيز مبيد Dimethoate في المياه بالاستخلاص الدقيق سائل–سائل بمساعدة جهاز الأمواج فوق الصوتية مع مطيافية حركة الأيونات (UA-DLLME-IMS)، حيث كانت منحنيات المعايرة خطية ضمن المجال (3-280) µg/L، وحد كشف LOD = 0.8 µg/L [7]. حُدّد الأثر المتبقي من مبيد Dimethoate في عينات باذنجان تم جمعها من سوق محلي في فيصل أباد (باكستان) باستخدام الكروماتوغرافيا السائلة ذات الأداء العالي HPLC وكروماتوغرافيا الرقيقة عالية الأداء HPTLC، حيث أظهرت النتائج سلوكاً خطياً للعينات القياسية وكانت بقايا المبيد في نطاق ng (1-130) [8]. تم تحديد مبيد Dimethoate في عينات عصير تفاح باستخدام بلورات الكوارتز المطبوع جزيئياً المعتمد على مولبيدات الإربيوم مع نتريد الكربون الغرافيتي إذ أعطت النتائج حد كشف تحليلي 3.3×10^{-10} M [9]،أيضا تم دراسة حركية الامتزاز لمبيد Dimethoate على الكربون المنشط المشتق من السيللوز وتشير البيانات التي تم الحصول عليها إلى أن مادة الكربون الأكثر فعالية لإزالة المبيدات الحشرية يجب أن يكون قطر مسامها حوالي 4nm ومحتوى أوكسجين منخفض وتوزيع أحادي النمط لحجم المسام [10]، كذلك تم تحديد مبيد Dimethoate كأحد المبيدات الفوسفورية العضوية المتبقية في المياه الجوفية والسطحية في سهل شمال الصين صيفاً وشتاءً [11].

على الرغم من أن هذه الطرائق تمتلك خصائص جيدة من ناحية الانتقائية والحساسية العاليتين، إلا أنها تترافق ببعض الصعوبات حيث تتطلب خطوة الفصل وقتاً محدوداً للتحليل، علاوة عن أن الأجهزة باهظة الثمن. تعد الطرائق الكهركيميائية بالمقارنة مع الطرائق السابقة فعالة في تحديد بعض المبيدات لما تتميز به عن غيرها من التقانات ببساطتها، تكلفتها المنخفضة، حساسيتها العالية وسهولة التصنيع [12]، حيث تم تطبيق طريقة الفولط مترية لتحديد بعض المبيدات الفوسفورية [13] ولاحقاً تم تطوير أجهزة استشعار كهروكيميائية للكشف عن المبيدات، وهي تعتمد على أنابيب الكربون النانوية [15,14].

سيتم في هذا البحث تحديد مبيد Dimethoate **(الشكل 1)** بطريقة تحليلية كهربائية باستخدام عجينة الكربون، إذ يتميز الكترود الكربون من مساحة سطح كبيرة وموصلية الكترونية جيدة وله نطاق جهد واسع وثبات كيميائي جيد كما أنه سهل التحضير وتكلفته منخفضة مقارنة بالالكترودات كذلك يمكن استخدامه حقلياً للكشف عن المبيد في العينات البيئية.



الشكل (1) الصيغة الكيميائية لمبيد Dimethoate

يبين الجدول (1) بعض الخواص الفيزوكيميائية لمبيد Dimethoate.

الجدول (1): بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لمبيد دايمثوات [16]

الصيغة الكيميائية	$C_5H_{12}NO_3PS_2$
الكتلة المولية	229.26 g/mol
الذوبانية في الماء	25900 mg/l (20°C)
عمر النصف للتحلل المائي	مستقر عند pH=2-7 12 يوم عند pH=9

خطوات التحلل المائي لمبيد Dimethoate [17]:

1	$D + H_2O \rightarrow D\text{-}H_2O^{\dagger}$	k_1	*Formation of activated complex*
2	$D\text{-}H_2O^{\dagger} \rightarrow D + H_2O$	k_{-1}	*Reverse reaction*
3	$(D\text{-}H_2O)^{\dagger} \rightarrow P$	k_h	*Hydrolysis (P = products).*

مشكلة البحث:

تكمن مشكلة البحث في ارتفاع أسعار المواد الكيميائية اللازمة لعملية استخلاص المبيدات وتوافر الأجهزة التحليلية لتحديد المبيدات الفوسفورية العضوية ومن هنا تأتي أهمية البحث.

أهمية البحث وأهدافه:

ترتبط أهمية هذا البحث بالتلوث البيئي الكبير الناجم عن مخلفات المبيدات الفوسفورية العضوية، الذي أظهر الحاجة الكبيرة المتزايدة إلى رصد ومراقبة نسبة بقايا المبيدات الحشرية في المياه والترب الزراعية باستخدام تقانات تحليلية جديدة لذا هدف البحث إلى اختيار المادة الفعالة، واختيار الشروط المثلى التقنية (نسبة المكونات، زمن التجاوب، زمن الثبات)، والتحليلية (الميل النرنستي، درجة الـ pH، درجة الحرارة) لعمل المسرى، ثم إجراء الدراسة الإحصائية على محاليل عيارية (الصحة، الدقة، حد الكشف) وقياس عينات ومقارنة الطريقة المتبعة بطريقة بالطرائق المرجعية.

طرائق البحث ومواده:

الأدوات والأجهزة المستخدمة:

1- جهاز قياس ميلي فولط رقمي

2- مسرى فضة/ كلوريد الفضة

3- مقياس pH/mv مزود بمسرى زجاجي جمعي

4- ميزان تحليلي بدقة 0.0001

5- أدوات زجاجية مختلفة من بياشر ودوارق حجمية بحجوم مختلفة.

المواد الكيميائية المستخدمة:

استخدمت مجموعة من المواد الكيميائية النقية لإنجاز هذا البحث وهي:

1- غرافيت

2- زيت البارافين

3- أوكسيد النحاس (CuO) (كمادة فعالة)

4- Dimethoate عياري

5- دايمثوات تجاري 40% من مصدرين: (منشأ صيني) ومنشأ سوري (شركة Agri Pes)

4- حمض كلور الماء 5- هيدروكسيد الصوديوم 6- فوسفات البوتاسيوم

7- كبريتات الصوديوم 8- كلوريد الصوديوم 9- نترات البوتاسيوم 10- ماء ثنائي التقطير

النتائج والمناقشة:

1- تحضير الكترود عجينة الكربون:

تم تصنيع هذا النوع من الالكترودات من مسحوق الغرافيت مع ملدن، إذ توفر سطحاً قابلاً للتجديد بسهولة لضمان التبادل الأيوني. تتمتع هذه الالكترودات بسهولة التحضير المرتبطة بسهولة الحصول على عجينة الكربون بأقل التكاليف.

تُستخدم هذه الالكترودات كالكترودات انتقائية في حال تعديل عجينة الكربون بمخاليط أنواع لمركبات أخرى وتعرف عندئذٍ بالكترود عجينة الكربون المعدلة كيميائياً [19,18].

تم تحضير الكترود عجينة الكربون المعدلة في طبق بتري، وذلك عن طريق خلط مسحوق الغرافيت بعناية مع المادة الفعالة كيميائيا بنسب متفاوتة ثم إضافة الملدن وتمت عملية الخلط بشكل جيد لتتشكل العجينة، وليتم بعد ذلك حفظ العجائن الناتجة لمدة 24 ساعة بدرجة حرارة البراد.

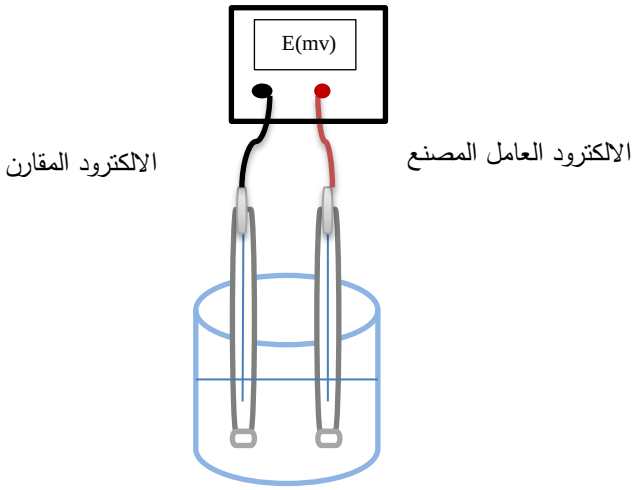
2- تشكيل خلية الالكترود:

تمت تعبئة العجينة ضمن أنبوب إسطواني بلاستيكي مزود بمكبس يُلف عليه سلك من النحاس كناقل كهربائي، ثم كبس العجينة على سطح زجاجي أملس وصقلها بورق الترشيح حتى لمعان سطح عجينة الكربون.

شكلت خلية القياس وفق الشكل(2) والمؤلفة من:

الكترود الفضة/كلوريد الفضة المقارن/ محلول القياس/الكترود عجينة الكربون المعدلة

ومن ثمّ وصلت هذه الخلية إلى جهاز آفومتر.



الشكل (2): مخطط توضيحي للخلية المستخدمة في قياس الكمون

3- طريقة تحضير المحاليل القياسية:

حضّر محلول مبيد Dimethoate الأم بتركيز (10^{-1}M) ثم تمديده لتحضير سلسلة محاليل عيارية من محلول المبيد الأم بتراكيز مختلفة.

حضرت محاليل قياسية لكل من HCl و NaOH بتركيز (0.1M) لكل منهما، كما حضّرت سلسلة محاليل قياسية من كل من فوسفات البوتاسيوم وكبريتات الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم ونترات البوتاسيوم ضمن المجال M (10^{-1} -10^{-8}).

4 – دراسة تأثير مكونات عجينة الكربون:

تتعلق حساسية وانتقائية الالكترود الانتقائي بمكوناته، حيث وجد أن محتوى وطبيعة المادة الفعالة كيميائياً والمادة الملدنة لها تأثير هام على الاستجابة الكمونية للالكترود [20]. تم تحدد تركيز المبيد وفق معادلة نرنست:

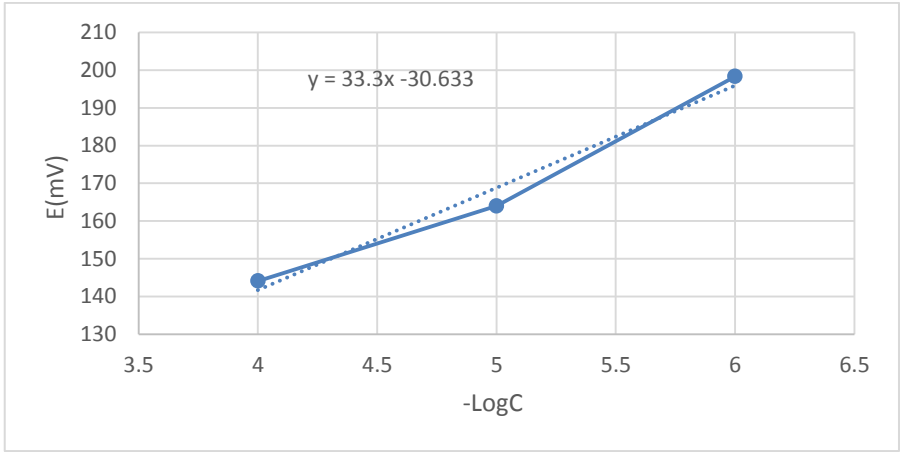
$$E_{cell} = E°_{cell} - \frac{0.059}{n} \text{Log } C_{dimethoate}$$

نجد من هذه المعادلة أنه من شروط الكمونية هو تحقق الميل النرنستي $\text{Slope} = \frac{0.059}{n}$

تمت دراسة تأثير المكونات على استجابة الالكترود المقترح كما هو مبين في الجدول (2)، ورسمت تغيرات الاستجابة الكمونية للالكترودات المدروسة كتابع للتركيز المولاري للمبيد ضمن مجال تراكيز يتراوح بين 1×10^{-3}-1×10^{-7} mol/L) باستخدام دي بوتيل فتالات كمادة ملدنة بدايةً، إذ تم خلط مسحوق الغرافيت مع المادة الفعالة و الملدنة بنسب مختلفة ، ووجد أن النسبة المثلى هي 10% مادة فعالة (1:1) بين الغرافيت والملدن ، حيث أعطى الالكترود أفضل ميل نرنستي 33mv/decade ضمن مجال خطي يتراوح بين mol/L (1×10^{-4}-1×10^{-6}) وهذا مايوضحه الشكل (3).

الجدول (2): تأثير مكونات الالكترود على الاستجابة الكمونية:

الرقم	التركيـــب			الميل النرنستي mv/decade	المجال الخطي mol/L
	نسبة المادة الفعالة %	نسبة مسحوق الغرافيت%	نسبة الملدن%		
1	0	50	50	—	—
2	2	49	49	26	1×10^{-4}-1×10^{-6}
3	4	48	48	38.5	1×10^{-4}-1×10^{-6}
4	6	47	47	21	1×10^{-4}-1×10^{-6}
5	8	46	46	37.5	1×10^{-4}-1×10^{-6}
6	10	45	45	33.3	1×10^{-4}-1×10^{-6}
7	2	65.34	32.66	—	—
8	4	64	32	—	—
9	6	62.66	31.33	—	—
10	8	61.33	30.66	—	—
11	10	60.66	30.33	—	—

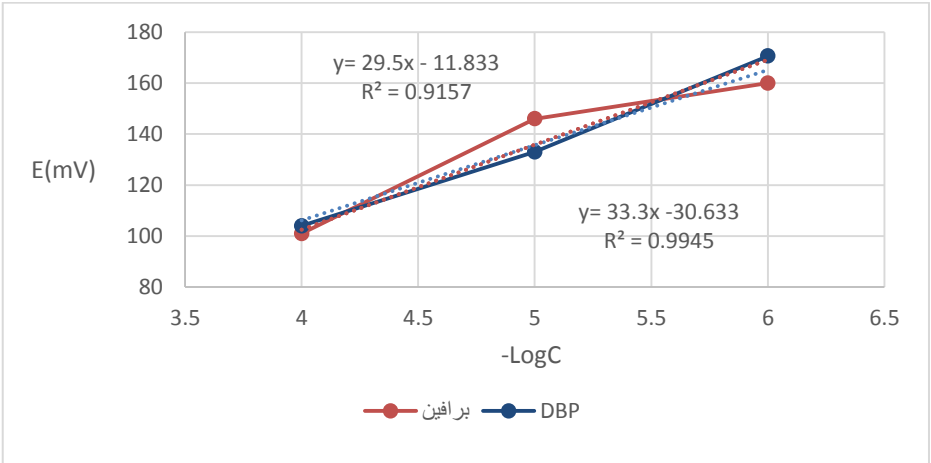


الشكل (3): المنحني العياري لالكترود عجينة الكربون الانتقائي لمبيد دايمثوات ذي التركيب (10% مادة فعالة و 45% مسحوق غرافيت و 45% مادة ملدنة).

5- تأثير نوع الملدن المستخدم:

تلعب طبيعة المادة الملدنة دوراً هاماً في تحسين خصائص الالكترود الانتقائي للأيونات، إذ يُكسب عجينة الكربون المرونة ويساعد في توزيع مكوناتها بشكل متجانس وبالتالي يُحسّن التبادل الأيوني بين محلول العينة (محلول مبيد دايمثوات) وسطح عجينة الكربون المعدلة، ومن أهم الخصائص التي يجب أن يتمتع بها الملدن المستخدم هو تليين عجينة الكربون، غير ذواب في الماء وخامل تجاه عملية التبادل الأيوني [22, 21].

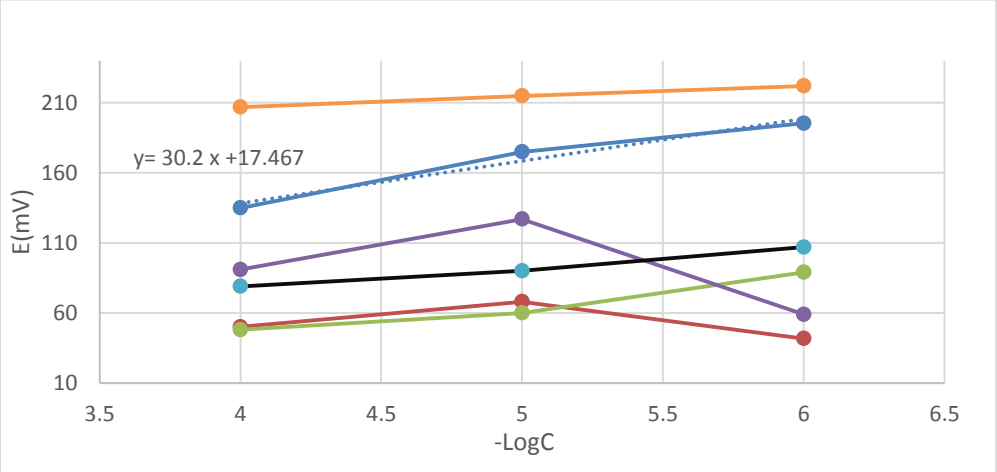
تم في هذا البحث استخدام ثلاثة ملدنات (زيت البارافين، زيت الذرة، دي بوتيل فتالات)، لحظ أن الالكترود أعطى أفضل استجابة عند استخدام زيت البارفين عندما كانت نسبة المادة الفعالة كهروكيميائياً 10%، حيث أعطى أقرب قيمة للميل النرنستي مقارنة مع دي بوتيل فتالات، في حين لم يُبد الالكترود بالنسبة لزيت الذرة أي استجابة كما هو موضح بالشكل (4). نفسر هذه النتيجة بسبب قدرة زيت البرافين على تشتيت أيون Dimethoate على كامل سطح الالكترود بشكل متجانس، وبالتالي زيادة مواقع الارتباط بين المبيد وسطح العجينة.



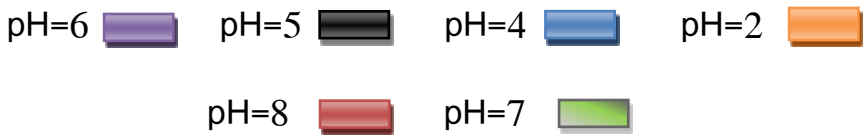
الشكل (4): تأثير نوع الملدن على استجابة الالكترود (10% مادة فعالة الكتروكيميائياً و45% مادة ملدنة و45% مسحوق غرافيت).

6- تأثير pH الوسط:

تمت دراسة تأثير تغير قيمة pH الوسط على الاستجابة الكمونية للالكترود المقترح عن طريق غمر هذا الالكترود بوجود مسرى pH ضمن محاليل بتراكيز مختلفة من مبيد Dimethoate، حيث تم ضبط قيمة pH الوسط باستخدام NaOH و HCL بتركيز (0.1)mol/L لكل منهما، ثم قياس قيمة الكمون الموافق لسلسة المحاليل المحضرة عند قيم pH مختلفة كما هو مبين في الجدول (3) لإنتقاء أفضل وسط لعمل الالكترود المحضر، أظهرت النتائج أن أفضل استجابة نرنستية كانت عند pH = 4 الشكل (5)



الشكل (5): تأثير pH الوسط على الاستجابة الكمونية للالكترود المقترح



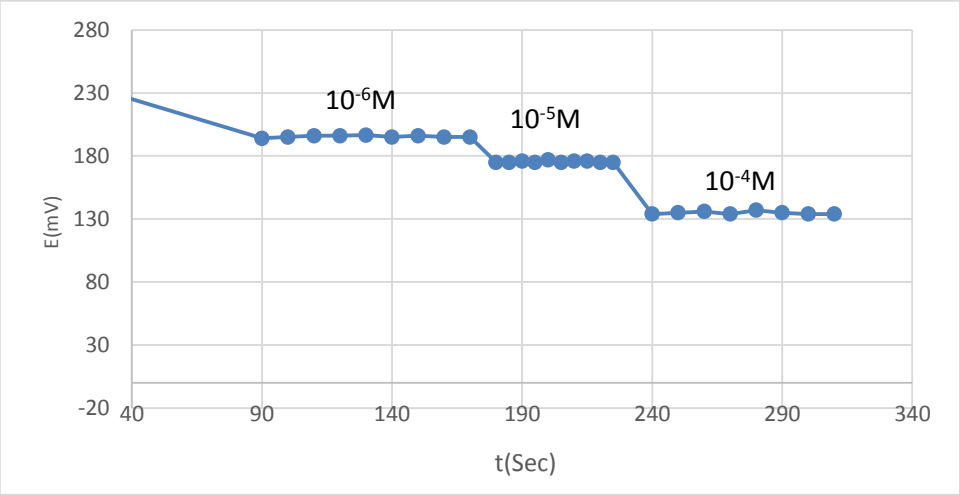
الجدول (3): يوضح الجدول التالي قيم الميل لكل منحني

pH	معامل الارتباط R^2	معادلة المستقيم	الميل النرنستي
2	0.9555	y=9.3x+166.1	9.3 mv/ decade
4	**0.9661**	**y=30.2x+17.467**	**30.2mv/decade**
5	0.9263	y=21.2x+11.6	21.2 mv/ decade
6	0.9308	y=24.45x+0.9	24.45mv/decade
7	0.9458	y=20.5x+36.833	20.5 mv/ decade
8	0.9492	y=12.85x+2.033	12.85mv/decade

7- زمن استجابة وحياة الالكترود:

حُدد زمن استجابة الالكترود المقترح بقياس الزمن اللازم لبلوغ الكمون قيمة ثابتة ضمن محاليل يتراوح تركيز المبيد فيها ضمن المجال mol/L (1×10^{-4}-1×10^{-6})، لُحظ أن الكمون يصل لقيمة ثابتة بزمن يتراوح بين 33 إلى 60 ثانية كما

هو مبين في الشكل (6)، كذلك تمت مراقبة تغيرات الخصائص التحليلية للالكترود المقترح ولُحظ إمكانية استخدامه لأكثر من شهرين من دون أن يحدث تغيير يذكر في خصائصه، حيث بقي زمن استجابته ثابتاً بقيمة ثابتة للميل النرنستي.



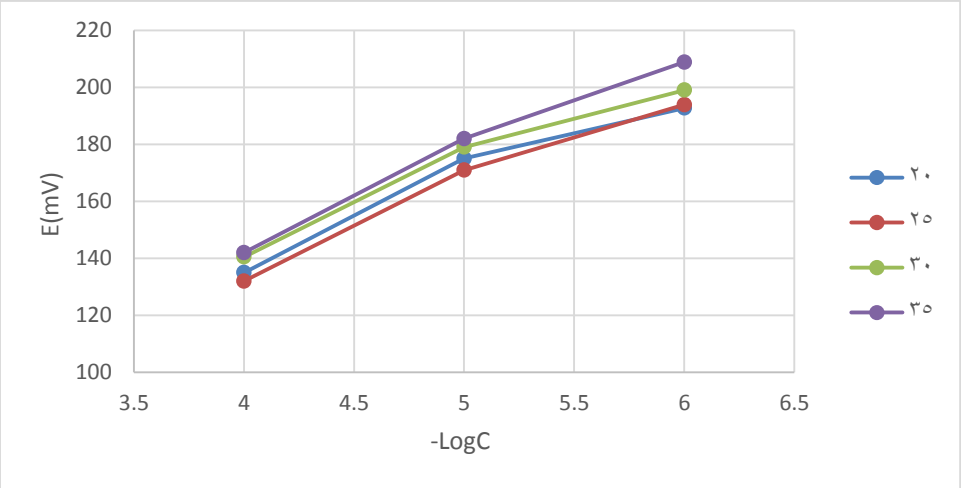
الشكل (6): تأثير الزمن على استجابة الالكترود

8- تأثير درجة الحرارة:

دُرس الثبات الحراري للإلكترود المقترح (ضمن مجال حراري تراوح بين ^0C(20-40) على محاليل بتراكيز مختلفة من مبيد Dimethoate وذلك بعد ضبط قيمة pH المحلول) من خلال رسم المنحنيات العيارية ($E_{electrode}$,-LogC) . يبين الجدول (4) قيم الميل ومجال التراكيز القابل للاستخدام، كما يوضح الشكل (7) تغيرات الاستجابة الكمونية للإلكترود المقترح بتغير درجة حرارة المحلول المُختبر. لُحظ من خلال النتائج أن قيم الميل للمنحنيات العيارية تبقى ضمن المجال النيرنستي حتى بازدياد درجة الحرارة حتى الدرجة ^0C35.

الجدول (4): قيم الميل والمجال الخطي للإلكترود عند درجات حرارة مختلفة للمحلول المُختبر

درجة الحرارة °C	الميل النرنستي mV/decade	المجال الخطي (مول/ليتر)	ملاحظات
20	28.85	1.0×10-4 –1×10-6	استجابة سريعة
25	30.95	1.0×10-4 –1×10-6	استجابة سريعة
30	29.25	1.0×10-4 –1×10-6	استجابة سريعة
35	33.4	1.0×10-4 –1×10-6	استجابة سريعة جداً
40	————	————	تخرب سطح الالكترود



الشكل (7): تأثير درجة الحرارة على استجابة الالكترود المقترح

9- انتقائية الإلكترود:

تُعد الانتقائية من العوامل الرئيسة لإعطاء المعلومات الكافية حول تأثير التداخلات الحاصلة عند التحليل بوساطة الإلكترودات الإنتقائية للأيونات، لذلك تمت دراسة تأثير وجود العديد من الأيونات على أداء الإلكترود المقترح من خلال حساب معاملات الإنتقائية الكمونية بطريقة الكمون الموافق MPM، إذ تتم زيادة الفعالية للأيون المدروس من القيمة $a_A=1.0\times10^{-6}M$ (المحلول القياسي) إلى القيمة $a'_A=1.0\times10^{-4}M$ وقراءة التغيير في الكمون المقاس (ΔE) الموافق للزيادة في فعالية الأيون المدروس، ثم تتم إضافة محلول للأيون المعيق ذو التركيز a_B ضمن مجال تركيز $(1.0\times10^{-1}\text{-}1.0\times10^{-8})M$ إلى محلول قياسي جديد للأيون المدروس بالتركيز السابق نفسه $1.0\times10^{-6}M$، حتى يتم تسجيل التغير الكموني نفسه [23].

يُحسب تركيز الأيون المعيق بعد الإضافة ثم يُحسب معامل الانتقائية من خلال العلاقة التالية:

$$K_{A,B}^{MPM}=\frac{(a'_A-a_A)}{a_B}$$

الجدول (5): قيم معاملات الانتقائية الكمونية للإلكترود المقترح المقاسة بطريقة الكمون الموافق (MPM)

الأيون المعيق	معامل الانتقائية
PO_4^{3-}	9.9
SO_4^{2-}	4.9×10^{-1}
NO_3^-	9.9×10^{-3}
Cl^-	9.9×10^{-4}

يتضح من خلال القيم معاملات الانتقائية الكمونية أن الإلكترود المقترح يبدي انتقائية عالية لمبيد Dimethoate بوجود عدد من الأيونات المعيقة باستثناء أيون الفوسفات فهو يعيق عملية الكشف ويمكن أن يفسر سبب ذلك بأن أيون الفوسفات يقوم بفعل تآزري للمبيد المدروس.

10- التطبيقات العملية:

تم استخدام الالكترود المقترح بنجاح لتحديد تركيز مبيد Dimethoate في العينات العيارية وعينات مبيدات تجارية وذلك بالاعتماد على الجزء الخطي المفيد تحليلياً من المنحني العياري لهذا الالكترود، تم بعد ذلك التأكد من صحة ودقة الطريقة عن طريق القيام بالدراسة الإحصائية للنتائج.

a- تحديد Dimethoate في عينات عيارية:

يُبين الجدول (6) دقة الطريقة العالية المتمثلة بالقيم المنخفضة للانحراف المعياري والمعياري النسبي المئوي، وبقيم الاسترجاعية التي لاتتجاوز الحد المسموح.

الجدول (6): تحديد تركيز مبيد دايمثوات في محاليله المائية النقية بوساطة خلية الالكترود المقترح حيث n=3، p=95%

القيمة المأخوذة mol/L	القيمة المتوسطة المقاسة mol/L	الاسترجاعية %	الانحراف المعياري SD mol/L	الانحراف المعياري المئوي RSD%	حد الكشف التحليلي mol/L	حد الكشف الكمي mol/L
1×10^{-6}	0.988×10^{-6}	98.8	1.20×10^{-8}	1.216	1.19×10^{-9}	3.98×10^{-9}
1×10^{-5}	0.991×10^{-5}	99.13	4.8×10^{-7}	4.843		
1×10^{-4}	1.006×10^{-4}	100.6	2.16×10^{-6}	2.15		

b- تحديد Dimethoate في عينات مبيدات تجارية:

تمت الدراسة على عينتين:

العينة الأولى: محلول مبيد Dimethoate صينية المنشأ تحت الاسم التجاري Dimethoate %40.

العينة الثانية: محلول مبيد Dimethoate، المنشأ: سوريا، تحت الاسم التجاري Agri Thoate إنتاج الشركة الحديثة لوقاية المزروعات (Agri Pes) يحوي Dimethoate %40 .

_ طريقة تحضير العينات للقياس الكموني:

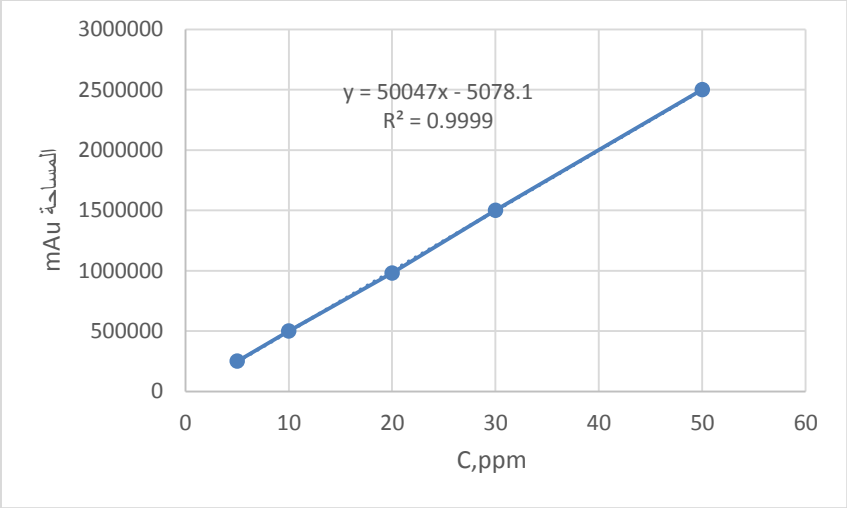
تم تحضير محلول أم من مبيد Dimethoate بتركيز 10^{-1}M من كل من العينتين السابقتين ثم تمديده لتحضير محلول بتركيز 10^{-6}M من كل من المحلولين السابقين.

تم تحديد تركيز مبيد Dimethoate في العينات التجارية المختارة باستخدام الالكترود المقترح والتأكد من صحة ودقة الطريقة، إذ تم الحكم على دقة النتائج من خلال القيم المنخفضة للانحراف المعياري والمعياري النسبي المئوي، وتحديد صحتها من خلال قيم الاسترجاعية التي لا تتجاوز الحد المسموح والموضحة في الجدول (7).

الجدول (7): تحديد تركيز مبيد Dimethoate في العينات الواقعية المختارة بوساطة خلية الالكترود المُقترح.

تركيز المبيد في العينة التجارية mol/l	التركيز المقاس بالطريقة المقترحة mol/l	الاسترجاعية %	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري النسبي المئوي RSD%
العينة الأولى: محلول مبيد Dimethoate تركيزه 1×10^{-6} M	1.020×10^{-6}	102.00	1.732×10^{-8}	1.69
العينة الثانية: محلول مبيد Dimethoate تركيزه 1×10^{-6} M	0.974×10^{-6}	97.4	0.604×10^{-8}	0.620

تم تحديد مبيد Dimethoate باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا السائلة ذات الأداء العالي HPLC، إذ حضرت محاليل عيارية مختلفة من مبيد Dimethoate ضمن مجال تراكيز ppm (0.25-50)، ومن ثم رسمت العلاقة بين هذه التراكيز ومساحة القمة لكل منها. استخدم هذا المنحني في تحديد تركيز العينات المجهولة [24] وذلك باستخدام معادلة الخط المستقيم الناتجة (الشكل8).



الشكل (8) المنحني العياري لمبيد Dimethoate بالطريقة المرجعية

يبين الجدول (8) مقارنة نتائج التحليل بطريقة HPLC مع الطريقة المقترحة من ناحية حد الكشف التحليلي وحد التحديد الكمي.

الجدول (8) نتائج مقارنة حدود الكشف لمبيد Dimethoate في العينات القياسية.

الطريقة	LOD	LOQ
الالكترود الانتقائي	0.272×10^{-3} ppm	0.912×10^{-3} ppm
HPLC	0.020×10^{-3} ppm	0.068×10^{-3} ppm

لُحظ من خلال الجدول (9) توافقاً جيداً بين النتائج التي تم الحصول عليها بالطريقة المقترحة وتقانة HPLC، حيث أن قيمة معامل فيشر لم تتجاوز القيمة النظرية المجدولة في المراجع عند درجتي حرية، مما يدل على عدم وجود فرق يُذكر بين الطرائق المذكورة عند سوية الثقة المذكورة، ويُعد هذا مؤشراً على إمكانية اعتماد الالكترود المصنع واستخدامه في الطريقة التحليلية الكهروكيميائية لتحديد تركيز مبيد Dimethoate.

الجدول (9) نتائج تحديد تركيز Dimethoate في عينات المبيد التجاري وفق الطريقتين المقترحة والمرجعية.

العينة	تركيز Dimethoate قياسي بالطريقة المرجعية ppm	تركيز Dimethoate قياسي بالطريقة المقترحة ppm	معامل فيشر
محلول Dimethoate 20ppm	19.971	18.54	12.10
قيمة معامل فيشر المجدولة عند f=2 عند سوية ثقة 95% وعدد درجات حرية=2			19.00

c- التطبيق على عينات بيئية:

تم تحديد مبيد Dimethoate في عينات بيئية مختلفة باستخدام الالكترود المقترح وسجلت النتائج في الجدول (10):

الجدول (10) نتائج تطبيق الالكترود المقترح على عينات بيئية

العينة البيئية	تركيز مبيد Dimethoate
تربة زراعية (برج إسلام – محافظة اللاذقية)	2.0633 ppm
عينة مائية (برج إسلام – محافظة اللاذقية)	34.38 ppm
عينة من نهر السن (مياه صنبور)	ــــــــ

d-المقارنة مع الدراسات المرجعية:

يبين الجدول (10) مقارنة نتائج الدراسة الحالية مع الدراسات العالمية من حيث المجال الخطي لتحديد مبيد Dimethoate حيث يقدم هذا العمل طريقة مطورة بالإمكانات المتواجدة ومقبولة تحليلياً ضمن مجال خطي $(1\times10^{-6} – 1.9\times10^{-4})$ mol/L.

الجدول (10): مقارنة نتائج المجال الخطي لتحديد مبيد Dimethoate في الدراسة الحالية مع الدراسات العالمية

الرقم	المجال الخطي mol/L	رقم المرجع
1	$1\times10^{-4} - 1\times10^{-3}$	25
2	$3\times10^{-4} - 9\times10^{-4}$	26
3	$4\times10^{-9} - 4\times10^{-6}$	27
4	$1\times10^{-12} - 4\times10^{-8}$	28
5	$1\times10^{-4} - 9\times10^{-4}$	29
6	$9\times10^{-10} - 1\times10^{-5}$	30
7	$1\times10^{-6} - 1.9\times10^{-4}$	في هذه الدراسة

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- تم استخدام الالكترود المصنع المعتمد على أكسيد النحاس كمادة فعالة (بدون الحاجة لتشكيل معقد) لأول مرة وبنجاح لتحديد تركيز مبيد Dimethoate في المحاليل المائية بعد تحديد نسبة المادة الفعالة 10% واختيار زيت البارافين كملدن مناسب، حيث أعطى الالكترود ميل نرنستي 30.2±1mv/decade.
- لُحظ من الدراسة أن أفضل درجة حموضة لعمل الالكترود هي عند pH=4 كما أن استجابة الالكترود تبقى نرنستية ضمن مجال درجة حرارة ^0C(20-35).
- تبين أن الالكترود يعطي قراءة ثابتة بعد 33sec كما أنه يمكن استخدام الالكترود لمدة ثلاثة أشهر بدون أن يحدث تغير في القراءة أكثر من 2mv.
- لُحظ عدم تأثر الالكترود ببعض الأيونات المعيقة.
- طُبقت الدراسة على محاليل عيارية وأبدت دقة وصحة جيدتين ضمن مجال تراكيز $(1\times10^{-4}_ 1\times10^{-6})$ mol/L
- تم الوصول إلى حد كشف تحليلي $1.1\ 9\times10^{-9}$ mol/L وحد كشف كمي 3.98×10^{-9}mol/L.
- طُبقت الدراسة على عينات عيارية وقورنت النتائج بطريقة مرجعية، وبعد حساب معامل فيشر تبين أنه لا يوجد فروق معنوية بين الطريقتين.
- يتميز الالكترود المصنع بأنه طريقة مطورة سهلة الاستخدام وسريعة ويمكن تصنيعه بكلفة منخفضة مع إمكانية تجديده.
- أعطى الالكترود المصنع نتيجة جيدة في تحديد المبيد في عينات بيئية مختلفة.

التوصيات:

- تطوير الطريقة باختيار مواد فعالة جديدة لتحديد مبيد Dimethoate في العينات البيئية.
- العمل على تطبيق الطريقة باعتباره جهاز محمول لتحديد مبيد Dimethoate في العينات البيئية.

References:

[1] Occupational Pesticide Safety and Health. Pesticide Poisoning Handbook - Complete Document. US EPA; 2021. Available from: https://www.epa.gov/pesticide-poisoning-handbook-complete-document.

[2] Darko G, Akoto O. Dietary intake of organophosphorus pesticide residues through vegetables from Kumasi, Ghana. Food Chem Toxicol. 2008;46(12):3703-3706.

[3] Hossain MI, Hasnat MA. Recent advancements in non-enzymatic electrochemical sensor development for the detection of organophosphorus pesticides in food and environment. Heliyon. 2023;9(2023): e19299.

[4] Yadav IC, Devi NL. Pesticides classification and its impact on human and environment. Environ Sci Eng. 2017;20(6):140-158.

[5] FAO, WHO. Pesticide residues in food. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues; 2005.

[6] Li S, Luo J, Yin G, Xu Z, Le Y, Wu X, Wu N, Zhang Q. Selective determination of dimethoate via fluorescence resonance energy transfer between carbon dots and a dye-doped molecularly imprinted polymer. Sensors and Actuators B: Chemical. 2015; 206:14-21.

[7] Amouei J, Bazmandegan-Shamili A, Ranjbar-Karimi R, Rohani Moghadam M. Ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction combined with ion mobility spectrometry for the simultaneous preconcentration and determination of dimethoate and chlorpyrifos in fruit, vegetable, and water samples. *J Chromatogr A*. 2023. 57(1):58-70.
[8] Hussain M, Aftab K, Iqbal M, Ali S, Rizwan M, Alkahtani S, Abdel-Daim MM. Determination of pesticide residue in brinjal sample using HPTLC and developing a cost-effective method alternative to HPLC. J Chem. 2020;2020(1):8180320.
[9] Özdemir N, Karslıoğlu B, Bankoğlu Yola B, Atar N, Yola ML. A novel molecularly imprinted quartz crystal microbalance sensor based on erbium molybdate incorporating sulfur-doped graphitic carbon nitride for dimethoate determination in apple juice samples. Foods.2024;13(5):810. doi:10.3390/foods13050810.
[10] Lazarević-Pašti T, Jocić A, Milanković V, Tasić T, Batalović K, Breitenbach S, Unterweger C, Fürst C, Pašti IA. Investigating the adsorption kinetics of dimethoate, malathion and chlorpyrifos on cellulose-derived activated carbons: understanding the influence of physicochemical properties. C. 2023;9(4):103. doi:10.3390/c9040103.(This article belongs to the Special Issue Adsorption on Carbon-Based Materials).
[11] Wang J, Teng Y, Zhai Y, Yue W, Pan Z. Spatiotemporal distribution and risk assessment of organophosphorus pesticides in surface water and groundwater on the North China Plain, China. Environ Res. 2022; 204:112310. doi:10.1016/j.envres.2021.112310.
[12] Mashuni M, Ritonga H, Jahiding M, Ramadhan LOA, Kurniawati D, Hamid FH. The performance of organophosphate pesticides determination using biosensor based on small device potentiometer as a transducer. Chem Proc. 2021;5(69).
[13] Manisankar P, Viswanathan S, Pusphalatha AM, Rani C. Electrochemical studies and square wave stripping voltammetry of five common pesticides on poly 3, 4-ethylenedioxythiophene modified wall-jet electrode. Anal Chim Acta. 2005;528(2):157-163.
[14] Musameh M, Notivoli MR, Hickey M, Huynh C, Hawkins S, Yousef JM, et al. Carbon nanotube-web modified electrodes for ultrasensitive detection of organophosphate pesticides. Electrochim Acta. 2013; 101:209-215.
[15] Tajik S, Beitollahi H, Nejad FG, Safaei M, Zhang K, Van Le Q, Varma RS, Jang HW, Shokouhimehr M. Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes. RSC Adv. 2020;10(36):21561-21581.
[16] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Specifications and evaluations for agricultural pesticides: Dimethoate, CGA 184927, 2012.
[17] Zaranyika MF, Mlilo J. Speciation and persistence of dimethoate in the aquatic environment: characterization in terms of a rate model that takes into account hydrolysis, photolysis, microbial degradation and adsorption of the pesticide by colloidal and sediment particles. S Afr J Chem. 2014; 67:233-240.
[18] Zayed MA, Mahmoud WH, Abbas AA, Ali AE, Mohamed GG. A highly sensitive, selective and renewable carbon paste electrode based on a unique acyclic diamide ionophore for the potentiometric determination of lead ions in polluted water samples. RSC Adv. 2020;10(30):17552-17560.
[19] Tantawy MA, Wahba IA, Saad SS, Ramadan NK. Two fabricated carbon paste electrodes for novel potentiometric determination of probenecid in dosage form and human plasma. Sci Rep. 2022;12(1):1-7.
[20] Nasser H, Alabid K. Preparation of a selective electrode based on a modified carbon paste for determination of phenol in water solutions and study its by potential method. Tishreen Univ J Res Sci Stud. 2022;44(3). Available

from: https://www.researchgate.net/publication/362532624.
[21] Carey C. Plasticizer effects in the PVC membrane of the dibasic phosphate selective electrode. Chemosensors. 2015;3(4):284-294.
[22] Audic JL, Chaufer B. Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate. Eur Polym J. 2005;41(8):1934-1942.
[23] Umezawa Y, Hlmann P, Umezawa K, Hamada N. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. IUPAC Technical Report. 2002;74(6):995-1099.
[24] Sakr IA, Arraj T, Okdeh DM. Determination of dimethoate pesticide residues in water in the environment surrounding Lake Al-Sin. Tishreen Univ J Bas Sci. 2022;44(6).
[25] Zarrouk S, Al-Hamry A, Ali MB, Kanoun O. Detection of dimethoate pesticide using rGO/PDAC modified silver needle electrodes. IEEE Xplore. 2020; Electronic ISSN: 2474-0446.
[26] Al-Hamry A, Ega TK, Bogdanovic DB. Electrochemical sensor based on reduced graphene oxide/PDAC for dimethoate pesticide detection. IEEE Xplore. 2019; Electronic ISBN: 978-1-7281-7330-6.
[27] Du D, Chen Sh, Cai J, Tao Y, Tu H, Zhang A. Recognition of dimethoate carried by bi-layer electrodeposition of silver nanoparticles and imprinted poly-o-phenylenediamine. Electrochim Acta. 2008;53(22):6589-6595.
[28] Zhang Y, Fa H, He B, Hou C, Hou D, Xia T, Yin W. Electrochemical biomimetic sensor based on oxime group-functionalized gold nanoparticles and nitrogen-doped graphene composites for highly selective and sensitive dimethoate determination. J Solid State Electrochem. 2017;21:2117-2128.
[29] Al-Hamry A, Lu T, Bai J, Adiraju A, Ega TK, Pašti IA, Kanoun O. Layer-by-layer deposited multi-modal PDAC/rGO composite-based sensors. Foods. 2023;12(2):268. doi:10.3390/foods12020268.
[30] Zhang Y, Jin S, Liu R, Liu Z, Gong L, Zhang L, Zhao T, Chen S, Niu L, Fa H, Yin W. A new portable electrochemical detection sensor based on molecularly imprinted polymer-modified MOF-808/AB for the highly sensitive and selective determination of dimethoate. Microchem J. 2024 Nov 1;206:111436.