

تصنيع مسرى انتقائي من الغرافيت المعدل لتحديد أيون الفضة في المحاليل المائية باستخدام الطريقة الفولط أمبيرومترية الحلقية (CV)

د. هاجر نصر ناصر*

إبراهيم منير بسما**

(تاريخ الإيداع 17 / 1 / 2019. قُبل للنشر في 8 / 5 / 2019)

□ ملخص □

تناول هذا البحث تصنيع حساس إلكتروكيميائي (مسرى عامل) جديد لتحديد أيون الفضة في المحاليل المائية باستخدام الطريقة الفولط أمبيرومترية التراكمية الأنودية الحلقية (ASCV)، حيث حضر المسرى بمزج بودة الغرافيت مع المادة الفعالة 1 - 3 ثنائي فينيل - 5 - (p-نترو فينيل) فورمازان (FM) والتي تم تحضيرها ودراسة خصائصها وتم إثبات هوية المعقد مع أيون الفضة باستخدام طريقة التحليل الطيفي الضوئي في المجال المرئي وتحت الأحمر IR، كما درست الشروط التحليلية (نوع الإلكتروليت و pH) والشروط التقنية (كمون وزمن التراكم وكمون وزمن التجريد) المثلى لتحديد أيون الفضة باستخدام هذا الحساس كمسرى عامل، أظهرت النتائج أن الشروط التحليلية المثلى كانت عند استخدام الكتروليت خلات الصوديوم - حمض الخل عند قيمة pH=5.6 والشروط التقنية المثلى عند كمون وزمن تراكم $t_{acc} = 80\text{sec}$ ، $E_{acc} = -400\text{ mV}$ وكمون وزمن تجريد $t_{str} = 100\text{sec}$ ، $E_{str} = +300\text{ mV}$ ، طبقت الشروط السابقة على عينة قياسية وأعطت منحنيات فولط أمبيرومترية مثالية $I_p = 23.86\mu\text{A}$ ، $E_p = +268\text{mV}$ ، وتم الوصول إلى حد كشف عملي قدره $0.100\mu\text{g/l}$ وحد كشف نظري $(L=2S)$ $0.080\mu\text{g/l}$ ، كما بلغت قيمة معامل الاسترجاع 100.5% ، والانحراف المعياري النسبي المئوي 1.97% ، ومجال ثقة 0.1004 ± 0.0497 عند مستوى ثقة (95%) أظهرت النتائج صلاحية المسرى المعدل المصنع للعمل كمسرى عامل جديد ورفعه لحساسية التحليل وعمله بكفاءة عالية بعد مقارنته بمسرى الغرافيت غير المعدل.

الكلمات المفتاحية: مسرى الغرافيت المعدل، الفضة، الطريقة الفولط أمبيرومترية الحلقية.

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

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

Manufacturing of selective electrode using modified graphite to determine silver ion in aqueous solution using Cyclic Voltammetry (CV)

Dr. Hajar Naser Nasser*
Ibrahim Moneer Basma**

(Received 17 / 1 / 2019. Accepted 8 / 5 / 2019)

□ ABSTRACT □

This study investigated the manufacturing of a new electrochemical sensor (working electrode) to determine silver ions in aqueous solutions using Anodic Stripping Cyclic Voltammetry (ASCV), the electrode was prepared by mixing the graphite powder with effective material 1,3-diphenyl-5-P-nitrophenyl formazan, which was prepared and studied. The identity of the complex with the silver ion was proven using spectrophotometry in visible field and infrared IR spectroscopy. The optimal analytical conditions (electrolyte type and pH) and optimal technical conditions (accumulation potential and time, stripping potential and time) to determine silver ion in aqueous solutions using this sensor as working electrode, The results showed that the optimal analytical conditions were when using Sodium acetate - acetic acid as electrolyte where pH=5.6, and the optimal technical conditions were at accumulation potential and time $E_{acc} = -400$ mV, $t_{acc} = 80$ sec, stripping potential and time $E_{str} = +300$ mV, $t_{str} = 100$ sec. The previous conditions were applied on a standard sample and gives ideal voltammetric curves $E_p = +268$ mV, $I_p = 23.86$ μA, the practical limit of detection was 0.100μg/l, the theoretical limit of detection was (L=2S) 0.080μg/l, retrieval coefficient was 100.5%, relative standard deviation 1.97%, Confidence range of 0.1004 ± 0.0497 within confidence level (95%), The results showed the validity of the modified electrode to act as a new working electrode and to increase the sensitivity of the analysis and its operation efficiently after comparing it with the unmodified graphite electrode.

Keywords: Modified graphite electrode, Silver, Cyclic Voltammetry.

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

(hajar.nasser@tishreen.edu.sy)

** Postgraduate Student (Ph.D), Dep. of Chemistry – Faculty of Sciences – Tishreen University.

مقدمة:

من أبرز التحديات الماثلة أمام الكيمياء التحليلية المعاصرة هي تطوير طرائق التحليل ذات الكفاءة العالية لتتمكن من تعيين أكبر عدد من المكونات في العينة الواحدة بأعلى دقة وحساسية ممكنة وبأقصر الأزمنة وأبخر الأسعار دون الحاجة إلى عمليات الفصل والتركيز التقليدية، أو الإقلال من هذه العمليات وجعلها في حدودها الدنيا، والطرائق ذات الكفاءة العالية هي تلك الطرائق التي تلبي كافة أو على الأقل متطلبات ومعايير الجودة المنصوص عليها في المواصفات القياسية العالمية وفي طبيعة هذه المتطلبات: الصحة، والدقة، والخطية بين الإشارات التحليلية والتركيز، والحساسية، وحد الكشف، والاسترجاعية والانتقائية هذه المعايير الإحصائية أصبحت جزءاً لا يتجزأ من نشاط يومي دؤوب تقوم به العديد من المنظمات والهيئات الدولية كالاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC)، ومؤتمرات تحاليل أوروبا (EURO ANALYSIS)، والتوصيات المنبثقة عن مجموعة العمل في الكيمياء التحليلية (WPAC) التابع لاتحاد الجمعيات الكيميائية الأوروبية، حتى تعريف الكيمياء التحليلية أعيد النظر فيه من جديد، ورسمت بعناية حدود التماس، والعلاقة المتبادلة بينه وبين الاختصاصات الكيميائية الأخرى (Mesley, et al., 1991; ISO/IEC guide, 1990; ISO/IEC DIS, 1990).

إضافة إلى تطوير طرائق تحليل ذات كفاءة عالية أهمها مطيافية الامتصاص الذري (AAS Kojuncu et al., 2004)، ومطيافية البلازما المزدوجة ICP-AES ومطيافية الإصدار المرئي لطيف البلازما المزدوج المقرون حثياً بمطيافية الكتلة ICP-MS (Moor et al., 2004)، ومطيافية الامتصاص الذري بالذهب (FAAS Sanayei et al., 2009)، والطريقة الكمونية (Nasser, et al., 2015)، إضافة إلى الطريقة الفولط أمبيرومترية (VA Martínez et al., 2009)، التي تعد من أهم التقانات الإلكترونية كيميائية لما لها من مزايا متعددة وحساسية عالية كما أنها من أكثر الطرائق الإلكترونية كيميائية فعالية لتحديد نزر العناصر الثقيلة مثل الرصاص والكاديوم والنحاس والزنك والبيزموث، ونخص هنا طريقة التحليل الفولط أمبيرومترية التراكمية الأنودية الحلقية (ASCV) التي تعد الأنسب في تحديد نزر هذه العناصر ودراسة المعلومات النوعية حول العملية الإلكترونية كيميائية، كما أنها تستخدم لدراسة حركية التفاعلات على سطح المسرى العامل (Kalvoda et al., 2013; Martiniano et al., 2007). وتتيح هذه الطريقة المراقبة المؤتمتة لكل خطوة أثناء عملية القياس عبر الحاسوب كما يستخدم في هذه الطريقة أنواع عدة من المساري العاملة أهمها مسرى الزئبق متعدد الأغراض (مسرى الزئبق القطار DME، مسرى قطرة الزئبق الساكنة SMDE مسرى قطرة الزئبق المعلقة HMDE)، ومسرى الذهب (AuE)، ومسرى الغرافيت المغطى بفيلم الزئبق (De Souza, et al., 2006, Desimoni et al., 2006)، كما تعتمد هذه الطريقة على قياس التيار المتدفق على المسرى المغموس في المحلول الذي يحتوي على مركبات نشطة إلكترون كيميائياً بينما يتم المسح الكموني الذي يطبق على المسرى العامل (Abollino, et al., 2019).

ولمواكبة هذه التطلعات حرصنا أن يكون بحثنا ضمن هذا المجال بتطوير منظومة تحليلية تجمع بين مسربات جديدة مصنعة مخبرياً ذات انتقائية عالية بتهجينها أو دمجها بالطريقة الفولط أمبيرومترية الأنودية الحلقية لرفع سوية التحليل وتحسين خواصه.

أهمية البحث وأهدافه

تكمن أهمية هذا البحث في تطوير منظومة تحليلية تتمتع بالحساسية والدقة والسهولة والسرعة والكلفة المنخفضة، عن طريق اعتماد التقنيات الهجينة (Hybrid Method) أو المدمجة (Combinative)، التي تنهض بعملية الفصل والكشف في نفس الوقت مما يقلل من الإجراءات الكيميائية المعقدة التي تخضع لها العينة قبل عملية القياس والتي تكون في كثير من الأحيان مصدراً للعديد من الأخطاء، وذلك من خلال تصنيع وتطوير حساسات (مسررات) عاملة جديدة من مزيج من عجينة الكربون ومواد عضوية ذات انتقائية فائقة تجاه نمط معين من الأيونات، ثم اختيار الشروط التحليلية والشروط التقنية المثلى لتحديد نزر عنصر الفضة بالطريقة الفولط أمبيرومترية باستخدام مسرى جديد كمسرى عامل، وتطبيق المنظومة بشروطها الجديدة على عينات مائية.

طرائق البحث ومواده:

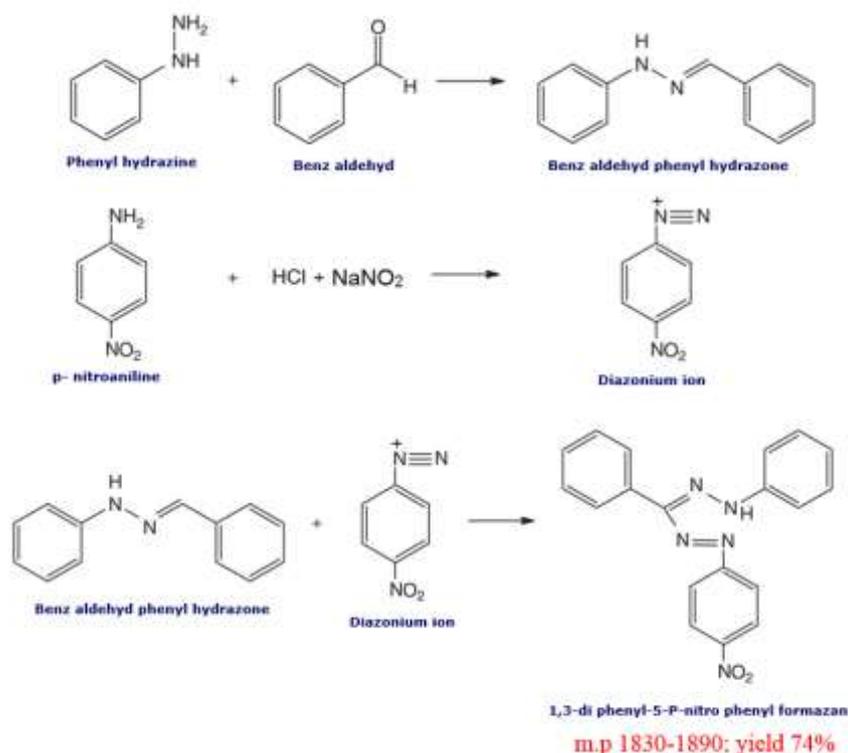
1- الأجهزة والأدوات والمواد المستخدمة:

- جهاز التحليل الفولط أمبيرومتر VA Trace Analyzer من إنتاج شركة Metrohm مرفق بخلية تحليل طراز 797 VA stand ومتصل بالحاسوب.
- جهاز قياس درجة الحموضة pH نوع Sartorius طراز PB-11.
- ميزان تحليلي حساس نوع Sartorius حساسيته 0.0001g.
- ماصات ميكروية ISOLAB Micro Pipets ذات سعات 20-200µl و 100-1000µl.
- أدوات زجاجية مختلفة (دوارق، بياشر، أنابيب زجاجية، ماصات، اسطوانات مدرجة.....).
- محلول عياري للفضة Merck AgNO₃.
- محاليل حمضية: حمض خل ثلجي 99.5% SDFCL، حمض فوسفور 85% Merck، حمض آزوت 65% Merck، حمض كلور الماء 35% Scharlau، حمض كبريت 96% ACROS، حمض البور 99.9% Scharlau.
- نترات الصوديوم (NaNO₂) 99.9% Avonchem.uk.
- خلات الصوديوم المائية (CH₃COONa.3H₂O) 99.0% Avonchem.uk.
- بنز ألدهيد
- فينيل هيدرازين
- غاز نتروجين 99.999%.

2- تحضير الصباغ 1 - 3 ثنائي فينيل - 5 - (4 - نثرو فينيل) فورمازان (FM):

حضر الفورمازان انطلاقاً من تفاعل البنز ألدهيد مع الفينيل هيدرازين لتشكيل مركب الهيدرازون ومن ثم إجراء تفاعل الازدواج بين الهيدرازون الناتج وكاتيونات الديازونيوم التي يتم الحصول عليها من تفاعل الديازة لمركب بارا نثروانيلين. يضاف 0.001 مول من فينيل هيدرازين إلى 0.001 مول من البنز ألدهيد في وسط حمضي ضعيف باستخدام حمض الخل الممدد بنسبة 2:10 بدرجة حرارة المختبر يتشكل راسب أصفر اللون يترك ضمن وعاء التفاعل لنصف ساعة ثم يفصل بالترشيح ويجفف عند درجة حرارة لا تتجاوز 60 درجة مئوية ليتم بعدها تشكيل بلورات للهيدرازون الناتج باستخدام

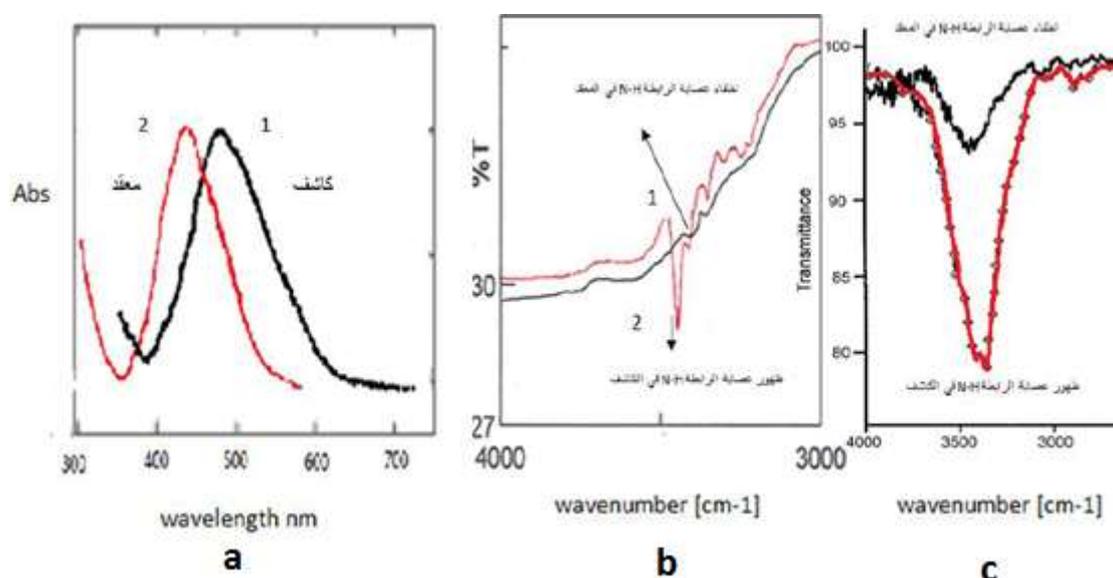
المحل المناسب فنحصل على بلورات ابرية الشكل عديمة اللون تبلغ درجة انصهارها 156 درجة مئوية بمرود يتجاوز 80%. نذيب كمية 0.001 مول من مركب بارا نترو أنيلين في 5 ml من حمض كلور الماء HCl و 5 ml من الماء ثنائي التقطير ضمن وعاء زجاجي مع التحريك والتبريد لدرجة حرارة منخفضة جدا باستخدام الجليد (0-5) درجة مئوية . نذيب 1.6 g من ملح نترت الصوديوم في 7.5 ml ماء ثنائي التقطير ويبرد المحلول باستخدام الجليد تحت الدرجة 5 درجة مئوية ، ثم يضاف المحلول الناتج بالتقطيط إلى محلول بارا نترو أنيلين خلال 30 دقيقة وهي الفترة اللازمة لتفاعل الديأزة مع الحفاظ على درجة حرارة منخفضة مع التحريك المستمر ، يتم بعدها اجراء تفاعل الازدواج بين ملح الديازونيوم الناتج والبنز الدهيد فينيل هيدرازون المذاب في البيريدين (0.001 مول هيدرازون في 20 ml بيريدين) مع التحريك المستمر والمحافظة على درجة حرارة تحت 10 درجة مئوية، يستمر تفاعل الازدواج لمدة اربع ساعات ثم يصب الناتج إلى 250 ml من الماء المثلج مع استمرار التحريك، ثم يفصل الراسب الناتج ذو اللون الأزرق المخضر ويغسل بشكل متعاقب بالماء البارد والساخن على الترتيب وأخيرا بالميثانول، ويتم إعادة بلورة الفورمازان باستخدام المحل المناسب وقد تجاوز المرود بهذه الطريقة 87% .



درس المركب الناتج باستخدام مطيافية IR وتبين من خلال الطيف الناتج عصابات الاهتزاز للروابط كما هو مبين في الجدول (1).

الجدول (1) عصابات اهتزاز الروابط في المركب FM (1 - 3 - ثنائي فينيل - 5 - 4 - نترو فينيل) فورمازان					
N-H	CNNC	C=C	N=N	C=N	الزمرة الوظيفية
3450	686-840	1448	1482-1569	1592	Cm ⁻¹

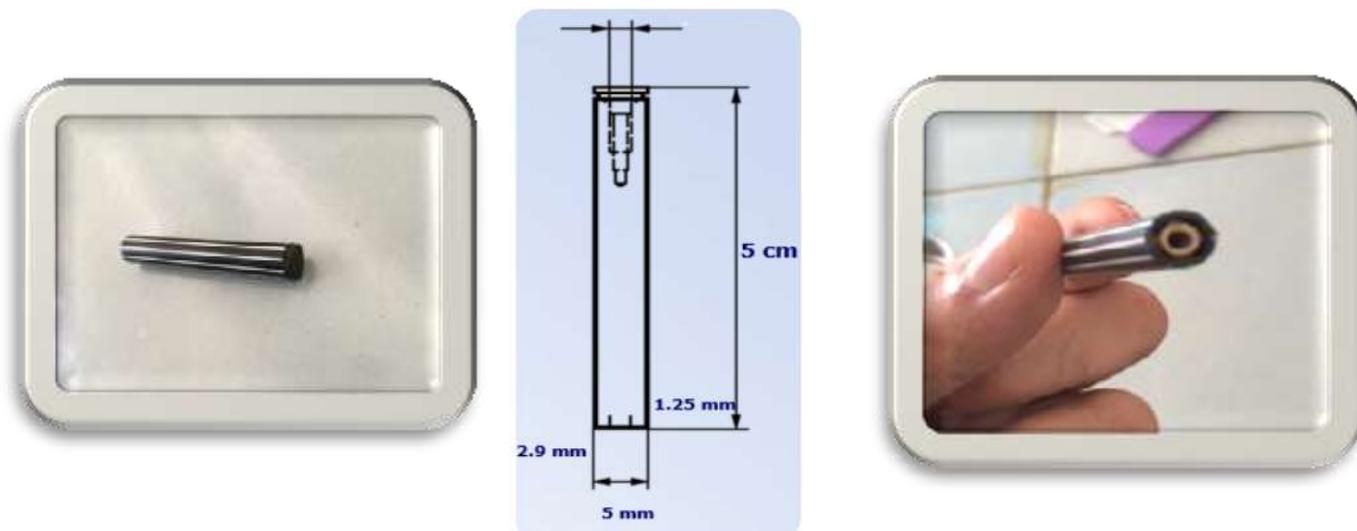
تؤكد هذه النتائج أن المركبات توافق البنية الناتجة عن تفاعل الازدواج بين الهيدرازون وملح الديازونيوم. يعود انزياح عصابات الاهتزاز التكافؤية والتباين في قيمها إلى وجود زمرة النترو في المركب FM المرتبطة بجذر الفينيل الموجود على ذرة الكربون في الموقع (5) من الفورمازان (Tazcan, 2010)، وعند تشكيل معقد من خلال تفاعل FM مع أيونات معدن الفضة، تبين من خلال دراسة طيف IR اختفاء عصابة الاهتزاز التكافؤية للرابطة N-H التي تظهر في المركب الأصلي FM عند القيمة 3450 cm^{-1} كما هو موضح في الشكل (1)، وعند دراسة طيف الامتصاص الالكتروني للمعقد الناتج، فإن طول موجة الامتصاص الأعظمي λ_{max} ، من المفترض أن تلاحظ في المجال فوق 500 nm مقارنة بالمرتبطة الحرة للفورمازان بينما لحظ أن القيمة التجريبية من أجل المعقد الناتج كانت عند طول موجة الامتصاص العظمى 470 nm، كما هو مبين في الشكل (1) ولحظ هذا الانزياح عند تشكل المعقد بين FM وأيون الفضة والذي فسر بانزياح التوضع المستوي للحلقات الفينيلية في بنية المعقد الناتج حيث تزيد زاوية الدوران عن 40 درجة.



الشكل (1): (a) طيف تحت الأحمر IR لـ 1، 3-ثاني فينيل -5-(p-نتروفينيل فورمازان (FM)) (1)، $[\text{Ag}(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2)_2]$ (2). (b) أطياف الامتصاص الالكترونية لـ 1، 3-ثاني فينيل -5-(p-نتروفينيل فورمازان) (1)، $[\text{Ag}(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2)_2]$ (2). (c) مقطع لطيف تحت الأحمر IR

3- تصنيع الشكل الخارجي للمسرى:

تم تصنيع الشكل الخارجي للمسرى باستخدام أسطوانة من البولي إيثيلين بطول 5 cm وقطر داخلي لحجرة التعبئة 2.9 mm بطول 1.8 mm وسلك من الفضة بطول 5 cm وقطعة نحاس للوصل بين الجهاز والمسرى، ثم درست نسب المزج بين المادة الفعالة FM وبودرة الغرافيت عن طريق التجربة على خلية تحليل كهربائية استخدم فيها مسرى فضة - كلوريد الفضة كمسرى مقارن فوجد أن النسبة التي تعطي أنسب استجابة تكون بمزج 0.02 g من المادة الفعالة FM مع 0.08 g من بودرة الغرافيت (99.9%) وتم استخدام 0.04 g من زيت البارافين كمادة ملدنة، بعد المزج الجيد للمكونات الثلاثة والحصول على القوام العجيني تم تعبئة الاسطوانة الداخلية للمسرى (2.9 × 1.8 mm) بالمزج العجيني ومن ثم شحذ السطح الخارجي بشكل جيد كما هو موضح بالشكل (2).



الشكل (2): المسرى المصنع وأبعاده الشكل الخارجي له

4- تحضير الخلية الإلكتروكيميائية:

نُظفت الخلية بمحلول 0.1M HCl، ثم غمست جميع المساري (المسرى العامل MGE، المسرى المقارن فضة كلوريد الفضة Ag/AgCl، المسرى المساعد البلاتين) والمثبتة على الحامل في محلول 0.1M HCl لمدة زمنية تقارب 40 - 60sec لكي يتم تنظيف المساري والخلية، ثم غسلت باستخدام ماء ثنائي التقطير.

5- تحضير الإلكتروليتات:

حضرت الإلكتروليتات المستخدمة في الدراسة وهي محلول بريتون - روبينسون ليمسح مجال pH من 1.3 وحتى 7 والذي حضر بمزج 0.04M من H_3PO_4 مع 0.04M من H_3BO_3 و 0.04M من CH_3COOH وتم ضبط الـ pH باستخدام NaOH بتركيز 0.2M، والإلكتروليت الثاني هو CH_3COOH/CH_3COONa بنسب مولية مختلفة والذي يمسح مجال pH من 3.6 حتى 5.6.

دراسة الشروط التحليلية المثلى:

تشمل الشروط التحليلية دراسة نوع الإلكتروليت وقيمة pH المحلول تبعاً لكل إلكتروليت وتأثيرها على قيمة التيار. استخدم في هذه الدراسة إلكتروليت المزيج البريتوني (المحلول الموقى بريتون - روبينسون) والإلكتروليت خلات الصوديوم - حمض الخل.

يلعب الإلكتروليت المساعد دوراً هاماً وحيوياً في عملية التحليل الفولط أمبيرومترية واختيار الإلكتروليت المساعد المناسب مهم جداً في التحليل حيث يقوم بعدة مهام أهمها إلغاء تأثير تيار الهجرة والتخلص من الهبوط الأومي للكمون كما يؤمن pH مناسبة بالإضافة إلى تعقيد الشوارد مما يؤدي إلى زيادة حساسية التحليل وتدني مستوى التشويش.

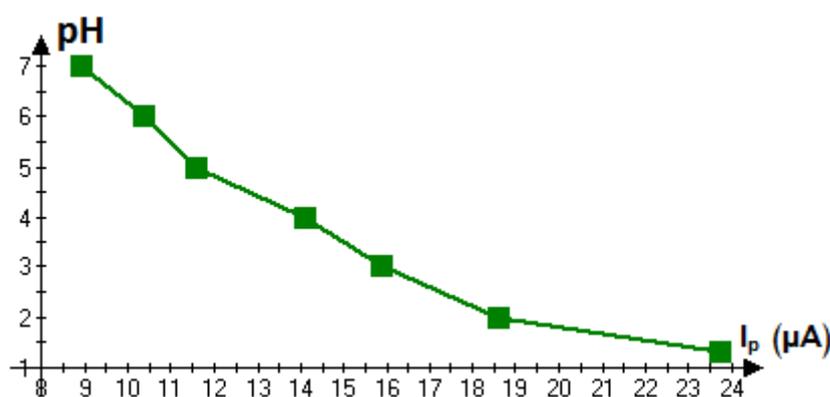
أجريت الدراسة باستخدام عينة قياسية بتركيز (0.1mg/l) لأيون الفضة Ag^+ .

درس تأثير الإلكتروليتات المحضرة على المنحنيات الفولط أمبيرومترية لعنصر الفضة من ناحية تأثيرها على التيار i_p (ارتفاع القمة) والكمون E_p (كمون القمة). وذلك من خلال مقارنة المنحنيات الفولط أمبيرومترية التي تم الحصول عليها بعد إجراء عملية القياس، وجد عند استخدام المزيج البريتوني كإلكتروليت أن قمم عنصر الفضة تكون حادة ولكن

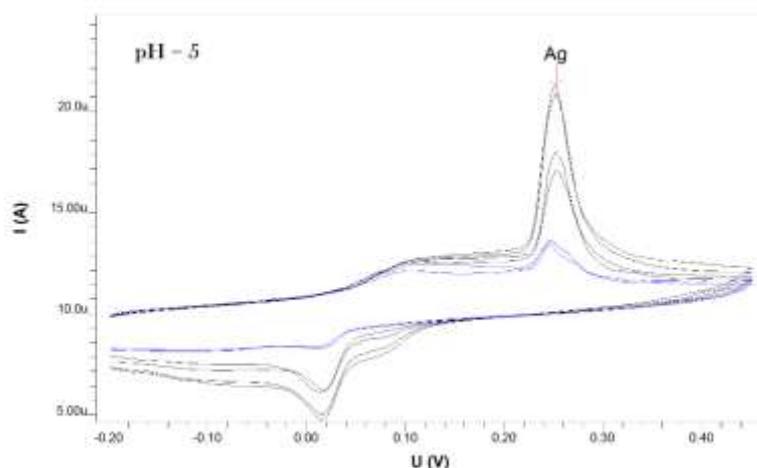
التكرارية تكون ضعيفة عند قيم pH المنخفضة وتزداد بازدياد قيمة الـ pH لتصبح التكرارية جيدة عند pH=5 الشكل (4) وما فوق ولكن تنخفض قيمة التيار I_p أي لحظ انخفاض في ارتفاع القمة مع ازدياد قيمة pH الإلكتروليت، إذ تبين القيم الواردة في الجدول (2) أن أعلى قيمة لتيار القمة $23.73 \mu A$ عند pH=1.3 وهي القيمة التي توافقت الشكل (3).

الجدول (2): قيم تيار القمة وكمون القمة والانحراف المعياري النسبي المئوي الموافقة لقيم pH إلكتروليت برينتون-روبينسون

الالكتروليت	pH	E_p (mV)	I_p (μA)	RSD %
Britton–Robinson buffer	1.3	270	23.73	1.474
	2	266	18.60	2.241
	3	217	15.87	3.040
	4	269	14.1	2.081
	5	252	11.56	1.386
	6	265	10.37	3.175
	7	257	8.93	1.212



الشكل (3): تأثير قيمة pH لإلكتروليت برينتون - روبينسون على قيم تيار القمة لـ Ag^+



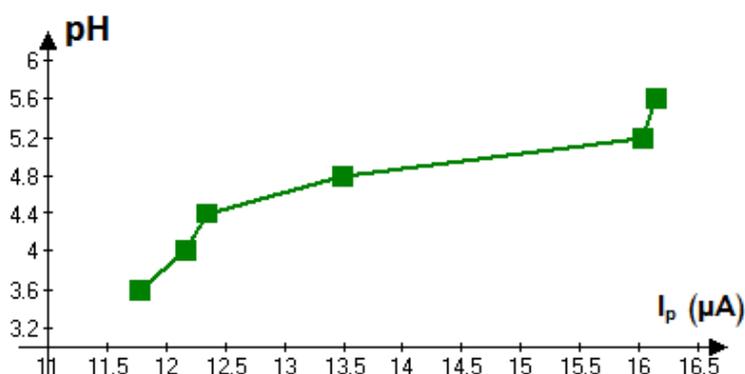
الشكل (4): المنحنيات الفولط أمبيرومترية التي توافقت قيمة pH=5 عند استخدام الكتروليت برينتون - روبينسون

درس أيضاً استخدام خلات الصوديوم - حمض الخل كإلكتروليت الجدول (3)، حيث وجد من المنحنيات الفولط أمبيرومترية الناتجة أن قمم عنصر الفضة عند قيم pH المنخفضة (3.6 - 4 - 4.4) تكون مشوهة بتكرارية ضعيفة وعند القيمة 4.8 تصبح القمم واضحة ذات تكرارية مقبولة، ومع زيادة قيمة pH إلى (5.6 - 5.2) يزيد وضوح القمم

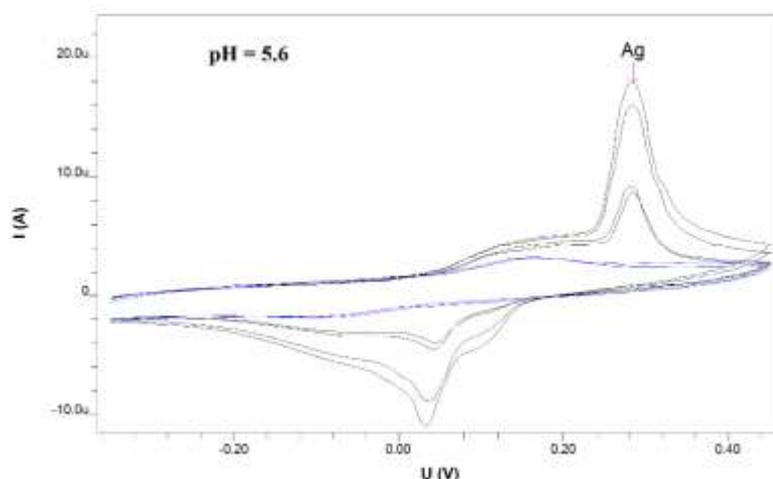
والنكرارية تصبح مثالية الشكل(6)، كما أن قيمة تيار القمة I_p تزداد مع زيادة الـ pH لتبلغ أعلى قيمة $16.14 \mu A$ عند $pH = 5.6$ كما هو موضح بالشكل(5).

الجدول(3): قيم تيار القمة وكمون القمة والانحراف المعياري النسبي المنوي الموافقة لقيم pH إلكتروليت خلات الصوديوم - حمض الخل

الإلكتروليت	pH	E_p (mV)	I_p (μA)	RSD %
CH ₃ COONa/CH ₃ COOH	3.6	325	11.77	1.316
	4	273	12.16	3.002
	4.4	277	12.34	1.512
	4.8	293	13.48	1.364
	5.2	286	16.04	2.101
	5.6	265	16.14	1.166



الشكل(5): تأثير قيمة pH لإلكتروليت خلات الصوديوم - حمض الخل على قيم تيار القمة لـ Ag^+



الشكل(6): المنحنيات الفولط أمبيرومترية التي توافق قيمة $pH=5.6$ عند استخدام الكتروليت خلات الصوديوم - حمض الخل

دراسة الشروط التقنية المثلى:

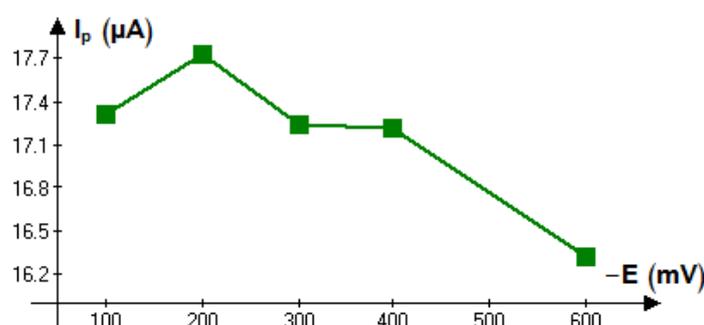
1. كمون التراكم:

درس تأثير تغيير كمون التراكم E_{acc} على قيم تيار القمة لأيون الفضة، من -100 mV حتى -500 mV كما هو مبين في الجدول (4).

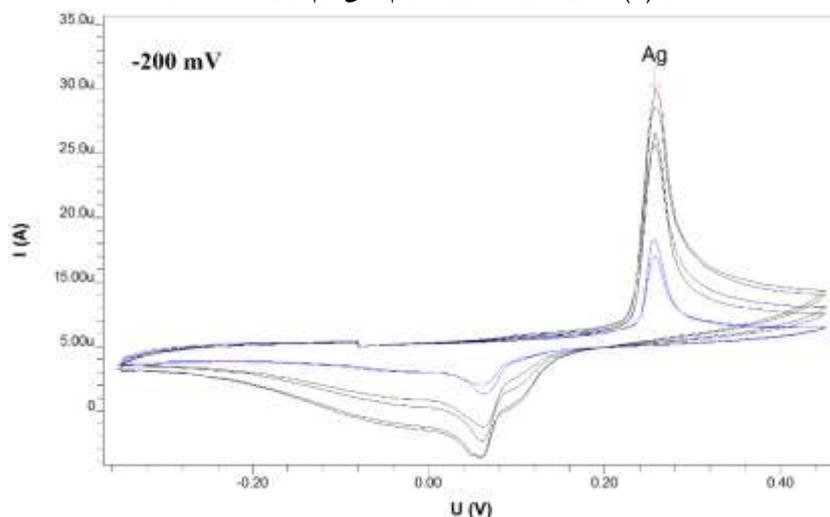
لحظ من الشكل (7) ازدياد قيمة تيار القمة عند الانتقال من -100 mV وبلغ أعلى قيمة عند -200 mV ثم تبعها انخفاض في قيمة تيار القمة مع انخفاض كمون التراكم حتى الوصول إلى -500 mV ، لذلك فإن كمون التراكم الأنسب لتحديد الفضة هو $E_{acc} = -200\text{ mV}$ ضمن مجال مسح كموني ($-400 \rightarrow +410\text{ mV}$) لأنه يعطي أعلى قيمة لتيار القمة مع وجود قمم مثالية واضحة وذات تكرارية جيدة الشكل (8).

الجدول (4): قيم تيار القمة وكمون القمة والانحراف المعياري النسبي المنوي الموافقة لتغيرات كمون التراكم

كمون التراكم (mV)	E_p (mV)	I_p (μA)	RSD %
-100	312	17.31	1.438
-200	324	17.73	2.015
-300	310	17.24	1.006
-400	315	17.22	1.879
-500	318	16.32	1.248



الشكل (7): تأثير تغيرات كمون التراكم على قيم تيار القمة لـ Ag^+



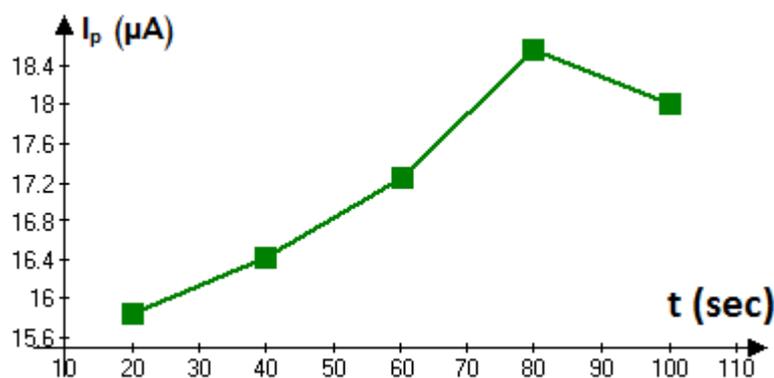
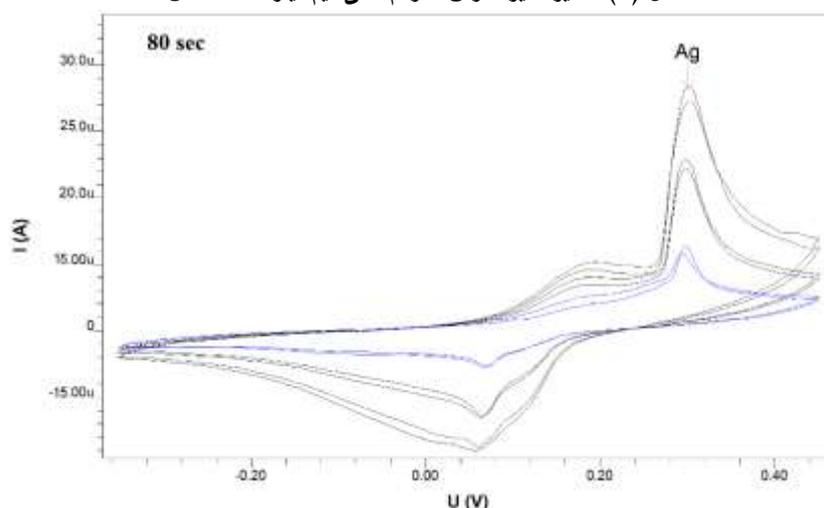
الشكل (8): المنحنيات الفولط أمبيرومترية التي توافقت كمون التراكم $E = -200\text{ mV}$

زمن التراكم:

أجريت عملية التحليل عند أزمنة تراكم مختلفة t_{acc} والموضحة في الجدول (5)، ولحظ ازدياد تيار القمة للفضة حتى الوصول إلى أعلى قيمة له عند الزمن 80 sec ليتناقص بعد ذلك بشكل بسيط كما هو موضح في الشكل (9)، كما كانت المنحنيات الفولط أمبيرومترية الناتجة عند هذا الزمن واضحة وذات تكرارية جيدة الشكل (10) لذا يكون زمن التراكم الأنسب هو 80 sec.

الجدول(5): قيم تيار القمة وكمون القمة والانحراف المعياري النسبي المنوي الموافقة لتغيرات زمن التراكم

زمن التراكم (sec)	E_p (mV)	I_p (μ A)	RSD %
20	321	15.84	1.582
40	305	16.41	1.812
60	313	17.26	1.351
80	293	18.55	0.993
100	306	18.01	1.483

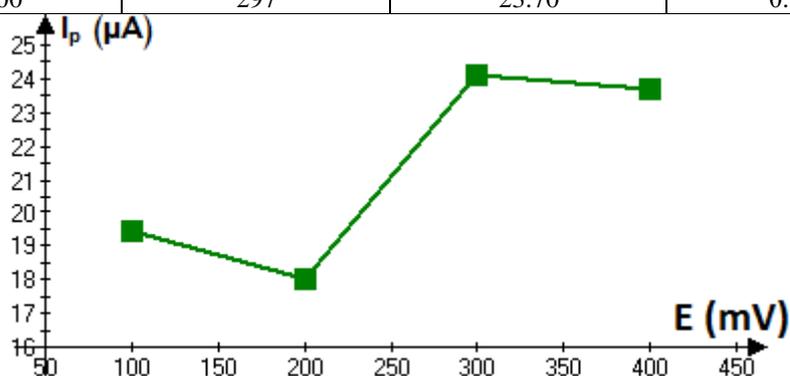
الشكل (9): تأثير تغيرات زمن التراكم على قيم تيار القمة لـ Ag^+ الشكل(10): المنحنيات الفولط أمبيرومترية التي توافقت زمن التراكم $t=80$ sec**كمون التجريد:**

درس تأثير تغير كمون التجريد E_{str} على قيم تيار القمة لأيون الفضة، من +100 mV حتى +500 mV كما هو مبين في الجدول (6).

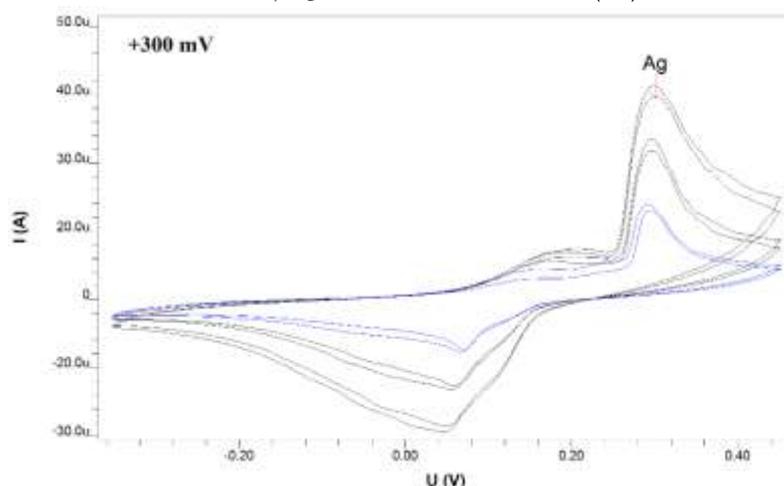
وجد كما هو موضح بالشكل (11) أن كمون التجريد +300 mV يعطي أعلى قيمة لتيار القمة لأيون الفضة كما لاحظ أن المنحنيات الفولط أمبيرومترية تكون مشوهة عند القيم المنخفضة لكمون التجريد وتصبح أقل تشوهاً كلما ازدادت قيمة كمون التجريد لتعطي قمماً مثالية وذات تكرارية جيدة عند القيمة +300 والتي تعد الأنسب لتحديد أيون الفضة الشكل(12).

الجدول(6): قيم تيار القمة وكمون القمة والانحراف المعياري النسبي المنوي الموافقة لتغيرات كمون التجريد

كمون التجريد (mV)	E_p (mV)	I_p (μ A)	RSD %
+100	337	19.42	1.582
+200	333	18.03	1.812
+300	294	24.11	1.351
+400	297	23.70	0.993



الشكل (11): تأثير تغيرات كمون التجريد على قيم تيار القمة لـ Ag^+



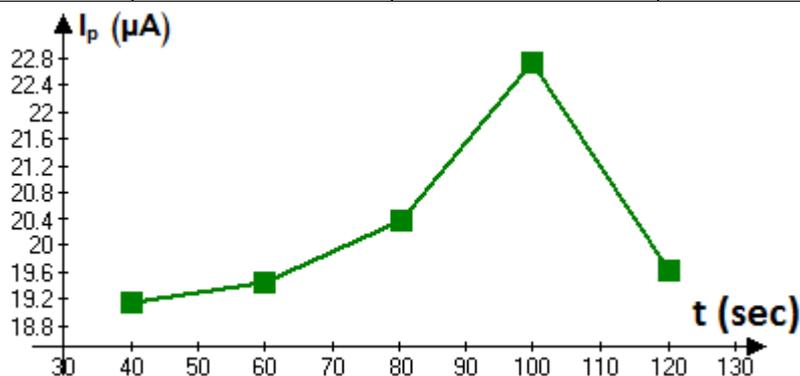
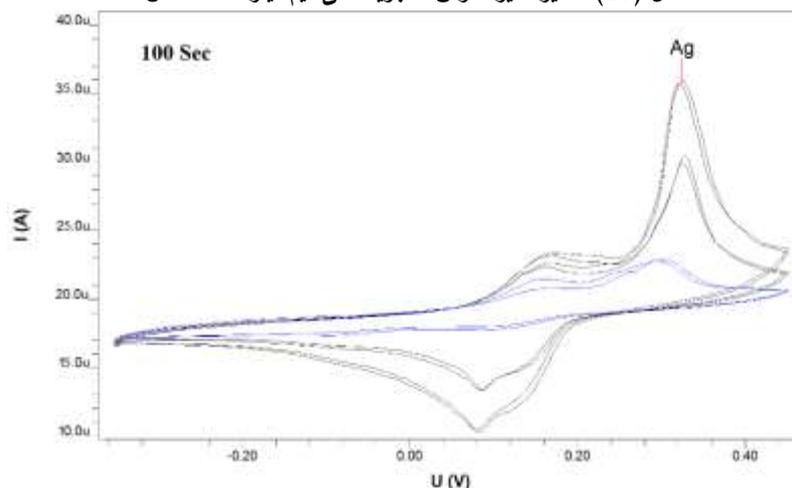
الشكل(12): المنحنيات الفولط أمبيرومترية التي توافقت لكمون التجريد E=+300 mV

زمن التجريد:

أجريت عملية التحليل عند أزمنة تجريد مختلفة ضمن مجال 40 – 120 sec كما هو مبين في الجدول (7)، ووجد من الشكل (13) أن قيم تيار القمة تزداد مع ازدياد الزمن لتبلغ أعلى قيمة عند 100 sec ثم تعود للتناقص عند القيمة 120sec. لاحظ من المنحنيات الفولط أمبيرومترية أن القمة عند الزمن 20 sec تكون عريضة وغير منتظمة، وأصبحت مثالية وذات تكرارية جيدة عند الأزمنة الأعلى الشكل(14).

الجدول (7): قيم تيار القمة وكمون القمة والانحراف المعياري النسبي المنوي الموافقة لتغيرات زمن التجريد

زمن التجريد (sec)	E_p (mV)	I_p (μ A)	RSD %
40	265	19.16	1.582
60	305	19.45	1.812
80	237	20.36	1.351
100	306	22.72	0.993
120	257	19.63	1.483

الشكل (13): تأثير تغيرات زمن التجريد على قيم تيار القمة لـ Ag^+ الشكل (14): المنحنيات الفولط أمبيرومترية التي توافق زمن التجريد $t=100$ sec

الشروط المثلى التي تم التوصل إليها:

يوضح الجدول (8) الشروط التحليلية والتقنية المثلى التي تم التوصل إليها.

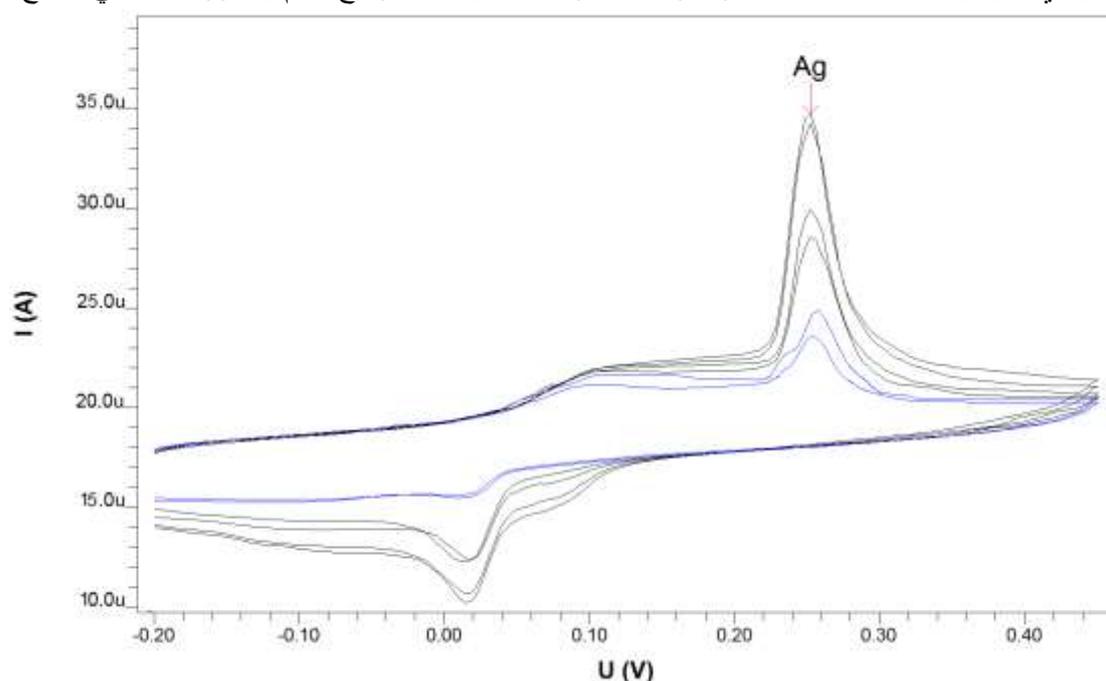
الجدول (8): الشروط التحليلية والتقنية المثلى التي تم التوصل إليها لتحديد أيون الفضة في المحاليل المائية

باستخدام الطريقة الفولط أمبيرومترية الحلقية باستخدام مسرى الغرافيت المعدل كمسرى عامل ($n=2$).

الشرط	القيمة / النوع
المسرى	MGE
طريقة القياس	الفولط أمبيرومترية الحلقية CV
مجال المسح الكموني	-400 \rightarrow +410 mV
كمون التراكم	-400 mV
زمن التراكم	80 sec

كمون التجريد	+300 mV
زمن التجريد	100 sec
الإلكتروليت	CH ₃ COONa/CH ₃ COOH
pH الإلكتروليت	5.6

طبقت الشروط التي تم التوصل إليها على محلول قياسي للفضة بتركيز 0.1mg/l للعنصر في المحلول باعتبارها عينة مجهولة ثم أجري القياس باستخدام طريقة الإضافات العيارية وتم الحصول على المنحني الفولط أمبيرومترى الشكل (15) والذي يبين أن المنحنيات الفولط أمبيرومترية للعنصر مثالية من حيث ارتفاع القمم والتكرارية جيدة في المسح.



الشكل (15): المنحنيات الفولط أمبيرومترية لمحلول قياسي 0.1mg/l للفضة عند تطبيق الشروط المختارة (n=2) تم إجراء الدراسة الإحصائية بحساب معامل الاسترجاع R%, والانحراف المعياري SD، والانحراف المعياري النسبي المئوي RSD%, ومجال الثقة ضمن مستوى ثقة (95%)، بالإضافة إلى حد الكشف العملي والنظري (L=2S) كما هو مبين في الجدول (9).

الجدول (9): قيم معامل الاسترجاع والانحراف المعياري والمعياري النسبي ومجال الثقة وحد الكشف الموافق لتركيز Ag⁺ (n=2)

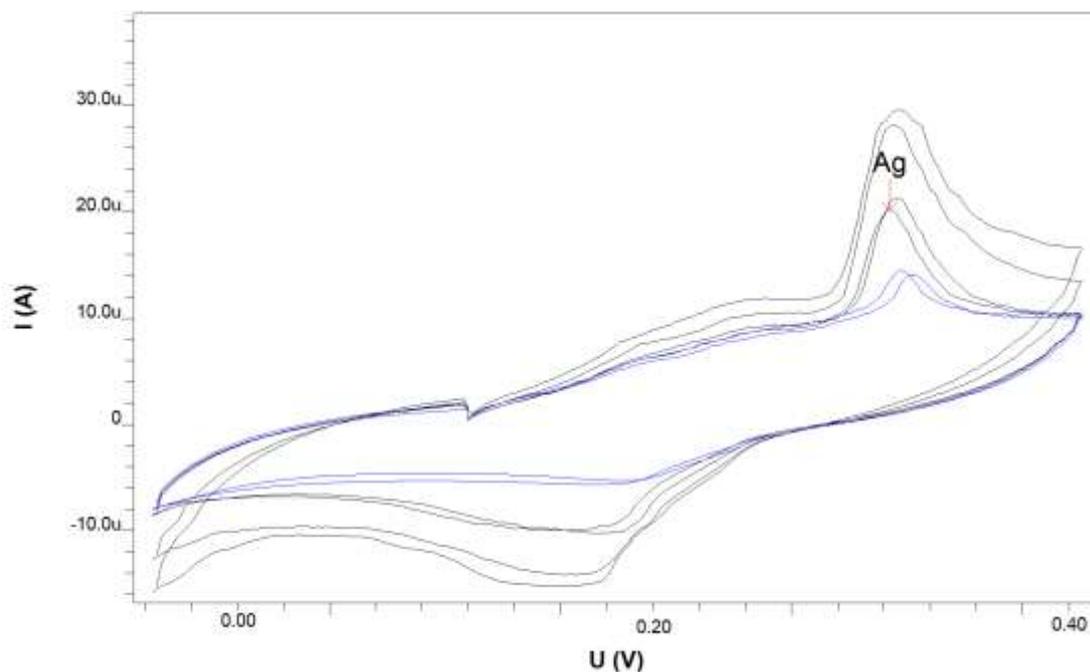
العنصر	التركيز المحضّر mg/l	التركيز المقاس mg/l	SD mg/l	RSD %	R %	مجال الثقة	حد الكشف العملي µg/l	حد الكشف النظري µg/l
Ag	0.1	0.1004	0.040	1.97	100.5	0.1004±0.0497	0.100	0.080

المقارنة مع مسرى الغرافيت:

تم استخدام مسرى الغرافيت كمسرى عامل باستخدام الطريقة الفولط أمبيرومترية الحلقية لتحديد أيون الفضة وتطبيق الشروط التحليلية والتقنية الموضحة في الجدول (10) على محلول قياسي للفضة بتركيز 0.1mg/l للعنصر في المحلول باعتبارها عينة مجهولة ثم أجري القياس باستخدام طريقة الإضافات العيارية وتم الحصول على المنحني الفولط أمبيرومترى الشكل (16).

الجدول (10): الشروط التحليلية والتقنية الأساسية التي تم تطبيقها لتحديد أيون الفضة في المحاليل المائية باستخدام الطريقة الفولط أمبيرومترية الحلقية باستخدام مسرى الغرافيت كمسرى عامل ($n=2$).

الشرط	القيمة / النوع
المسرى	GE
طريقة القياس	الفولط أمبيرومترية الحلقية CV
مجال المسح الكموني	$0 \rightarrow +450\text{ mV}$
كمون التراكم	-400 mV
زمن التراكم	120 sec
كمون التجريد	$+450\text{ mV}$
زمن التجريد	100 sec
الإلكتروليت	$\text{KNO}_3 / \text{EDTA}$
pH الإلكتروليت	6.2



الشكل (16): المنحنيات الفولط أمبيرومترية لمحلول قياسي 0.1mg/l للفضة عند استخدام مسرى الغرافيت كمسرى عامل ($n=2$) لحظ بمقارنة قيم تيار القمة أن قيمة تيار القمة عند استخدام مسرى الغرافيت المعدل باستخدام الشروط المثلى التي تم التوصل إليها $23.86\text{ }\mu\text{A}$ وهي أكبر من قيمة تيار القمة $12.26\text{ }\mu\text{A}$ عند استخدام مسرى الغرافيت وهذا يدل أن

المسرى المعدل يرفع حساسية التحليل بتخفيض حد الكشف، كما لحظ أن التكرارية تكون أفضل عند استخدام المسرى المعدل.

الاستنتاجات والتوصيات:

- 1- تبين بدراسة نوع الإلكتروليت وقيمة الـpH أن الإلكتروليت الأنسب هو خلات الصوديوم- حمض الخل عند قيمة pH=5.6 حيث يعطي القيم الأنسب لتيار القمة I_p وكمن القمة E_p كما يعطي منحنيات ذات قمم متناظرة وتكرارية جيدة.
- 2- لحظ بدراسة كمن التراكم وزمن التراكم أن القيم $E_{acc} = -400 \text{ mV}$, $t_{acc} = 80 \text{ sec}$ تعطي أفضل منحنيات وأنسب قيم لتيار القمة لعنصر الفضة.
- 3- وجد عند دراسة كمن التجريد وزمن التجريد أن القيم $E_{str} = +300 \text{ mV}$, $t_{str} = 100 \text{ sec}$ تعطي أفضل منحنيات وأنسب قيم لتيار القمة لعنصر الفضة.
- 4- تم الوصول إلى حد كشف عملي قدره $0.100 \mu\text{g/l}$ وحد كشف نظري $(L=2S)$ $0.080 \mu\text{g/l}$ ، كما بلغت قيمة معامل الاسترجاع 100.5% ، والانحراف المعياري النسبي المئوي 1.97% ، ومجال ثقة 0.1004 ± 0.0497 عند مستوى ثقة (95%) ؛ بالتالي تتمتع هذه الطريقة بالكفاءة العالية من حيث الصحة والدقة.
- 5- دلت المقارنة بين مسرى الغرافيت المعدل المصنع ومسرى الغرافيت أن المسرى المعدل يرفع حساسية التحليل ودقة القياس بتحسين التكرارية.
- 6- أظهرت النتائج صلاحية المسرى المعدل المصنع للعمل كمسرى عامل جديد بحساسية تحليل جيدة وكفاءة عالية.

المراجع:

- ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M. *Voltammetry / Stripping Voltammetry*. Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition). 2019, Italy, 238-257.
- CHEN, GUO; HAO, XIA; LI, BANG; LUO, HONG; LI, NIAN. *Anodic stripping voltammetric measurement of trace cadmium antimony film modified sodium montmorillonite doped carbon paste electrode*. Sensors and Actuators, 2016. Vol.237, 570–574.
- DE SOUZA, D. MACHADO, S.A.S.; PIRES, R.C. *Multiple square wave voltammetry for analytical determination of paraquat in natural water, food, and beverages using microelectrodes*. 2006, Talanta.69, 1200.
- DESIMONI, E . BRUNETTI, B. COSIO, M.S. *Determination of patent blue V (E131) at a Nafion-modified glassy carbon electrode*. 2006, Electro analysis. 18, 231.
- EL-MAI, HAFIDA; ESPADA-BELLIDO, ESTRELLA; STITOU, MOSTAFA; GARCÍA-VARGAS, MANUEL; GALINDO-RIAÑO, MARIA. *Determination of ultra-trace amounts of silver in water by differential pulse anodic stripping voltammetry using a new modified carbon paste Electrode*. Talanta. 2016. Vol.182, 41-77.
- GELABERT, A; POKROVSKY, O.S; REGUANT, C; SCHOTT, J; BOUDOU, A. *A surface complexation model for cadmium and lead adsorption onto diatom surface*. Journal of Geochemical Exploration. 2006. Vol.88, 110– 113.

- GNANASAMBANDAM, R.; PROCTOR, A., *Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy*. Food Chemistry. (2000). **68**, 327-332.
- HASON, STANISLAV; VETTERL, VLADIMIR.. *Application of thin film mercury electrodes and solid amalgam electrodes in electrochemical analysis of the nucleic acids components: detection of the two-dimensional phase transients of adenosine*. Bioelectrochemistry. 2004. Vol.63, 37-41.
- IBRAHIM, H.S; JAMIL, T.S; HEGAZY, E.Z.. *Application of zeolite prepared from Egyptian Kaolin for the removal of heavy metals: II .Isotherm models*. J.HazardMater. 2010 Vol.182, 842-847.
- IQBAL, M; SAEED, A; ZAFAR, S.I, *FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste*. Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol.164, 161-171.
- KALVODA, R. *Is Polarography Still Attractive?*.Warsaw: Chem Anal, 2007, Vol.3, 451-518.
- KOJUNCU, YKBAL.; BUNDALEVSKA, JOZICA; AY, U MIT; CUNDEVA, KATARINA; STAFILOV, TRAJCE; AKCIN, GO`KSEL. *Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, and Tl Traces in Seawater Following Flotation Separation*. Separation science and technology, 2004. Vol.39, 2751-2765.
- LIN, HONG; LI, MEIXIAN; MIHAILOVIČ, DRAGAN. *Simultaneous Determination of Copper, Lead, and Cadmium Ions at a Mo6S9-xIx Nanowires Modified Glassy Carbon Electrode Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*. Electrochimica Acta. 2014. Vol.88, 20- 39.
- MARTÍNEZ, HUITLE; FERNANDES, N.; CERRO, LOPEZ; QUIROZ, M.A. *Determination of Trace Metals by Differential Pulse Voltammetry at Chitosan Modified Electrodes*. Portugaliae Electrochimica. (2010). Vol.28, 39-49.
- MESLEY, R., J.; POCKLINGTON, W., D.; WALKER, R., F. *Analytical quality assurance. A review*. Analyst, 1991, Vol.116, 975-998.
- MOHAMMEDSAID, SULEAMAN. *Application of wastewater for irrigation in middle east countries, Particularly in Jordan*. Engineering Royal Institute of technology. 2009. Vol.10044, 237-258.
- MOOR, CHRISTOPH; LYMBEROPOULOU, THEOPISTI; DIETRICH, VOLKER.. *Determination of Heavy Metals in Soils, Sediments and Geological Materials by ICP-AES and ICP-MS*. Mikrochim, 2001. Vol.136, 123-128.
- NASSER, HAJAR; KHALIL, MOSSAB. *Preparation of a new selective PVC membrane electrode for Copper(II) ion based on complex of 1,3-diphenyl-5-(P-nitrophenyl) formazan as ionophore with Copper(II)*. Tishreen university journal for Research and Scientific Studies, 2014. Vol. 1142, 110-128.
- PING, JIANFENG; WU, YIXIAN; YING, YIB. *Development of an electrochemically reduced graphene oxide modified disposable bismuth film electrode and its application for stripping analysis of heavy metals in milk*. Food Chemistry. 2014. Vol.151, 65-71.
- ROUSHANI, MAHMOUD; VALIPOUR, AKRAM; SAEDI, ZAHRA. *Electroanalytical sensing of Cd²⁺ based on metal-organic framework modified carbon paste electrode*. Sensors and Actuators. 2016. Vol.233, 419-425.

- SANAYEI, Y.; ISMAIL, N.; TALEBI, S.M. *Determination of Heavy Metals in Zayandeh Rood River, Isfahan-Iran*. World Applied Sciences Journal. 2009. Vol.6, 1209-1214.
- SANAYEI, Y.; ISMAIL, N.; TALEBI, S.M. *Determination of Heavy Metals in Zayandeh Rood River, Isfahan-Iran*. World Applied Sciences Journal. 2009, 6, 1209-1214.
- TAZCAN, H.; EKMEKCI, G. *Electrochemical and spectroscopic behaviors of 1-(o-, m-, p-Cl, or Br) substituted phenyl-3,5-diphenylformazans in dimethyl sulfoxid*. Acta Chim. Slov, 2010. Vol.57, 189-197.