

## 1.1 نبذة تاريخية :

### Historical overview

منذ الحرب العالمية الثانية تحقق العلماء من أن هناك بعض المواد الكيميائية قادرة على أن تكون ملوثات في البيئة (الهواء والمياه والتربة) ويمكن أن تؤدي الكائنات الحية [Morrison et al.,1990; Ekpo and Ibok, 1999 ;Manahan,2001 ; Wong and Poon,2003] وتقسّم الملوثات إلى قسمين رئيسيين هما الملوثات العضوية مثل مبيدات الحشرات والملوثات اللاعضوية مثل المعادن الثقيلة [Zitko,2003] . وبما أن التلوث بالمعادن الثقيلة وبقايا المبيدات الحشرية من أخطر أنواع التلوث البيئي وذلك لتعدد المصادر التي تنتجها للبيئة وخطورتها على الصحة العامة فسوف نتناولهما بالتفصيل والبحث .

## 1.2 التلوث بالمبيدات الحشرية

### Pollution by pesticides

المبيدات الحشرية هي مواد كيميائية أو حيوية تستخدم لقتل الحشرات ، ومن المعروف أن هناك العديد من المبيدات الحشرية مشتقة من النباتات مثل Rotenone المستخلص من جذور نبات معين [Manahan, 2001] . وقد تطور تصنيع المبيدات حتى أصبحت تصنع من مواد كيميائية سامة . وتعتبر المبيدات الحشرية من أخطر مصادر تلوث البيئة ، كما أن استخدامها على نطاق واسع في مكافحة الحشرات والقوارض الزراعية والمنزلية مع مطلع العقد الرابع من القرن الماضي ، شكل خطراً على صحة جميع الأنظمة البيئية [MacDonald and Meyer, 1998] .

يمكن للمبيدات أن تسبب الكثير من الأمراض أخطرها أمراض الكبد والكلية ، كذلك قد تؤثر على الجهاز العصبي . كما يمكن لبعض المبيدات التسبب في كثير من أنواع السرطان . ولقد تأكد أن كميات المبيدات في الأنسجة النباتية تزداد بتجمعها في المحاصيل الزراعية ، ومن ثم

تنتقل إلى الحيوانات . وعند تحليل الحليب واللحوم وكذلك الفواكه والخضروات وجد أنها تحتوي على تراكيز مختلفة من المبيدات حيث يتناول الإنسان معها كميات من المبيدات ومع مرور الوقت يزداد تركيزها في الجسم بسبب تميزها بخاصية التراكم (Bioaccumulation) وببطء التفكك مما يؤدي للأمراض المذكورة .

### 1.3 طرق فصل و تقدير بعض المبيدات الحشرية :

#### Methods of separation and determination of pesticides

حديثاً قام العالم Gilbert-Lopez َ بعرض طرق معالجة بعض العينات و تقدير المتبقي من المبيدات في الخضروات الدهنية (Fatty vegetable) [Gilbert-Lopez et al.,2009] . و قدر Garcí'a-Reyes المتبقي من المبيدات في الزيتون و زيت الزيتون [Garcí'a-Reyes et al.,2007] . وقد أستخدمت تقنية كروماتوجرافيا الغاز لتقدير العديد من المبيدات الحشرية في المنتجات النباتية [Neicheva et al.,2007] . وأستخدمت تقنية (HPLC) لتقدير المبيدات في المياه [Gervais et al., 2008] . وقد طورت طريقة Ultrasonic-assisted matrix solid-phase dispersion (UA-MSPD) لاستخلاص تسعة مبيدات عضوية فسفورية (OPPs) Organophosphorous pesticides من الفواكه ثم تقديرها بطريقة GC-MS [Ramos et al., 2008] . وقد تم الاستفادة من النواتج العضوية لإزالة العديد من المبيدات العضوية الفسفورية من الأوساط المائية [Akhtara et al.,2009] . وحديثاً تم تطوير قطب Gold nanoparticle modified glassy carbon electrode للكشف عن وجود هذا النوع من المبيدات [Xie et al.,2010] .

#### Pollution by heavy metals

#### 1.4 التلوث بالمعادن الثقيلة :

المعادن الثقيلة هي عناصر كيميائية ذات وزن نوعي Specific gravity عالي حوالي خمسة أضعاف الوزن النوعي للماء .

ومصدر التلوث الأساسي المسئول عن إنتاج المعادن الثقيلة (Pb, Cu, Cd, Co, Zn, and Ni) في البيئة هو الكفاءة المنخفضة في طرق الإنتاج الصناعية مثل ( محطات الطاقة الكهربائية ، البتروكيميائية ، والصناعات الكيميائية ... الخ ) و المعالجة غير الصحيحة عند التخلص من النفايات أو المخلفات الصناعية بالإضافة إلى ما تطلقه عوادم السيارات و مداخن المصانع من أكاسيد المعادن في الهواء [Wood, 1974 ; Charlesworth and Lees,1999] . ومن مصادر التلوث بالمعادن الثقيلة وجود الرماد المتبقي من عمليات الاحتراق في محطات الطاقة الكهربائية . كما أن آثار وجود المعادن الثقيلة في التربة مثل Cd, Pb, Zn يمكن أن يكون أصلها من بقايا الاحتراق الذي من شأنه أن ينتقل ويخترق الطبقات الجوفية , [Dawson and Macklin, 1999 ; Charlesworth and Lees, 1998] . و يعد استخدام العناصر الثقيلة في الصناعات المعدنية وصناعة المبيدات مثل أملاح الرصاص والزرنيخ والنحاس وغيرها أحد هذه المصادر . وتدخل المعادن الثقيلة إلى البيئة المائية من خلال المخلفات الصناعية والمنزلية وكذلك عن طريق تحلل التربة الجيولوجية [Dean et al., 1972 ; Forstner and Wittman, 1981] ، وبالتالي يتجمع بعض المعادن في الرواسب السفلية في المحيط المائي كالكاديوم و الزرنيخ و النحاس . وبسبب العديد من عمليات الانتقال فان هذه المعادن تتحرر و تنتقل إلى السلسلة الغذائية لتتركز في الأسماك وباقي الكائنات الحية الصالحة للأكل في المحيطات المائية ، وبذلك تصل إلى الكائن الحي وتسبب الأمراض المزمنة والحادة [Forstner and Wittman, 1981] .

بعض المعادن الثقيلة الموجودة في الطبيعة ليست ضارة ، اذا وجدت بتراكيز صغيرة ، وذلك لأنها تلعب دوراً ضرورياً في عمليات الأيض وفي نمو النباتات والحيوانات [Amundsen et al., 1997] . لكن بعض المعادن تظل بذلك لأنها معادن سامة حيث تؤثر على الصحة وتسبب التسمم الغذائي والعاهات المستديمة مروراً بالسرطانات والطفرات الجينية وانتهاءً بالوفاة الفورية . وقد استحوذت هذه المعادن على الاهتمام الرئيسي في الدراسات البيولوجية الحيوية كما هو مدرج من قبل وكالة الحماية البيئية الأمريكية (U.S. EPA) ومن أمثلتها الألمونيوم ، بريليوم ، زرنينخ ، كادميوم ، كروم ، نحاس ، زئبق ، رصاص ، سيلينيوم [McKinney and Rogers, 1992] .

توجد المعادن الثقيلة بتراكيز ضئيلة في الأنظمة الحيوية الطبيعية ولها تأثيرات مفيدة أو ضارة على النبات و الحياة الحيوانية والإنسانية. ويؤدي التضخم الحيوي Biomagnifications و بمعنى آخر ميل بعض المواد الكيميائية وخصوصاً المعادن الثقيلة لعبور السلسلة الغذائية إلى الزيادة من مستوياتها الداخلة إلى البيئة . وتعتمد السمية والنشاط البيولوجي للمعادن الثقيلة على نسبة وجودها الذي يؤثر على خصائص المياه مثل الرقم الهيدروجيني والتوصيلية و ذائبية المواد [Kumar and Mathur, 1991; Mason and Barak, 1990] .

## 1.5 طرق فصل و تقدير أيونات المعادن الثقيلة :

### Methods of separation and determination of heavy metal ions

عالجت بعض الأبحاث المنشورة مشكلة التلوث بالمعادن الثقيلة بطرق مختلفة مثل الادمصاص على مدمصات مختلفة [Pollard et al.,1992; Orhan and Büyüküngür,1993;Namasivayam and Ranganathan,1995; Babel and Kurniawan,2003] ، وكذلك باستخدام طرق الادمصاص و الترسيب على الرواسب النشطة [Oliver and Cosgrove,1974; Brown and

[Lester,1979]. وقد تم تقدير المعادن الثقيلة ذات التراكيز الضئيلة في التربة والرواسب بطريقة الامتصاص الذري Atomic Absorption spectrometry وذلك بزيادة التركيز باستخدام قواعد شيف Schiff bases [Karaa et al.,2009] . كذلك تم تقديرها في رواسب البحيرات بطريقة الامتصاص الذري اللهب الطيفي Flame atomic absorption spectrometry بعد أربع مراحل من الاستخلاص [Tokalioǧlu et al.,2000] .

و استخدمت [Ebbs et al., 1997; Baker et al.,1994; Dushenkov et al.,1995; Lasat,2002] طرق الاستخلاص Phytoextraction ، و طرق التبادل الأيوني Ion exchange [Ma et al. , 1994] لفصل وتقدير المعادن الثقيلة . وكذلك استخدمت الطرق الكهربائية الحركية Electrokinetic methods [Pamukcu and Wittle,1992] ، وقطب الألماس المغطى بالبزموت والشبيه بقطب الكربون الميكروني لتقديرها [Rehacek et al.,2007] . و قد نشرت طريقة للتقدير المتزامن للمعادن الثقيلة ذات التراكيز الضئيلة باستخدام الطور الصلب الطيفي [Vukovi´c et al., 2007] ، وباستخدام مجس حيوي بصري [Tsai and Doong ,2005] .

وقد تم تقييم إجراء تهضيم حامضي فوق صوتي (Ultrasonic acid digestion) للعينات الحيوية والبيئية المحتوية على المعادن الثقيلة [Kazi et al.,2009] . وتم استخدام تقنية فولتامتري النزع المصعدي لتقديرها في المياه المنزلية Tap water [Yilmaz et al.,2009] ، وكذلك قدر المحتوى من هذه المعادن في التربة والنبات الملوث بها [Antonijević and Marić ,2008] ، وكما قدرت في العسل باستخدام طرق النزع الفولتامتري Stripping voltammetry [Mun˜oz and Palmero,2006] . وقد استخدم الكربون النشط لازالة المعادن الثقيلة من المياه [Guo et al., 2010] .

وبناء على ما سبق فإن التحكم في تركيز هذه الملوثات في المنظومات المختلفة هو المفتاح الرئيسي للتحكم البيئي . مما يتطلب تحليل دوري ودقيق لعينات البيئة بواسطة طرق تقدير ذات حساسية عالية التي تتحقق بها جودة العينات ، لذلك إهتم الباحثون والدارسون باستحداث طرق جديدة لتقدير هذه الملوثات في البيئة . والطرق الشائعة والأكثر تطبيقاً هي طرق الفصل (سائل – صلب) وطرق فولتامترية النزعي المهبطي الادمصاصي (النبضي التفاضلي و ذو الموجة المربعة) ، و سنتناول هذه الطرق بالتفصيل .

## **Voltammetric methods**

## **1.6 الطرق الفولتامترية :**

تعرض الطرق الكهروكيميائية الحديثة أنواع مختلفة من التقنيات لحل المشاكل التحليلية . حيث كانت الطرق التحليلية الكهربية منذ فترة طويلة تستخدم كتقنيات لتحليل التراكيز الضئيلة من المعادن و للتصنيف الكيميائي لها بأجهزة منخفضة التكلفة نسبياً [Wang, 1985 ; Brainina and Neyman, 1993 ; Wang, 2000] . وتعد الطرق الفولتامترية إحدى هذه الطرق التي فيها يقاس التيار بدلالة الجهد المطبق . والبولاروجرافي أحد طرق الفولتامترية التي يستخدم فيها قطب الزئبق المتساقط لتجديد سطح القطب باستمرار .

إكتشفت الطرق البولاروجرافية في عام 1922م بواسطة J.Heyrovský الكيميائي الذي نال جائزة نوبل . وفي الستينات والسبعينات طورت كل الطرق الفولتامترية في النظرية والأجهزة على حد سواء ، وقد حسن هذا التطور حساسية الطرق و أوجد طرق تحليلية جديدة . وقد تم إنتاج أجهزة رخيصة يمكن أن تستخدم في العمل التحليلي الروتيني . وتعد الطرق الفولتامترية انتقائية وذات حساسية عالية ورخيصة التكلفة ويمكن أن تستعمل في التصنيف الكيميائي [Ochsenk`uhn et al., 1992] Chemical speciation .

## 1.6.1 الفولتامتري الدوري :

### Cyclic voltammetry

يعد الفولتامتري الدوري (CV) نوع من القياسات الكهروكيميائية الجهدية الحركية Potentiodynamic . وبداية ظهور هذه التقنية كان في عام 1938 م عندما ذكره ووصفه Randles نظرياً . وفي هذه الطريقة يتم قياس التيار المتدفق بين القطب العامل ( الذي يتم مراقبة جهده بتوصيله بالقطب المرجع ) والقطب المساعد وذلك تحت تحكم مقياس الجهد Potentiostat ، ومن الفولتاموجرام يتم تقدير الجهود التي تحدث عندها العمليات الكهروكيميائية المختلفة [Gileadi et al.,1975; Bard and Faulkner, 1980] .

وتشبه تقنية الفولتامتري الدوري الفولتامتري الخطي إلا أنه في الفولتامتري الدوري يبدأ المسح الجهدي من الجهد الابتدائي وحتى النهائي ثم يعود مرة أخرى ليعكس من الجهد النهائي وحتى الابتدائي ويسمى ذلك دورة واحدة Cyclic ، حيث يتم التسجيل في الاتجاهين وبنفس السرعة ليسمح بعرض شامل للموجات الفولتامترية الاختزالية والتأكسدية أحدهما فوق الآخر في زمن صغير كما هو موضح في الشكل (1.1) . أي أن هذه الطريقة تتيح الفرصة لاختزال الأيونات على سطح القطرة ثم أكسدة النواتج قبل أن تتمكن من الانتشار بعيداً عن سطح القطرة .

ويعد الفولتامتري الدوري التقنية الكهروكيميائية المستعملة على نطاق واسع ، ويستعمل كثيراً لتمثيل نظام الأكسدة والإختزال ، وهو يمكن أن يعطي معلومات حول عدد مراحل هذه التفاعلات بالإضافة إلى المعلومات النوعية حول استقرار حالات الأكسدة وميكانيكية الانتقال الإلكتروني . كما أنها تستخدم كوسيلة سريعة في إجراء بعض التحليلات ودراسة التفاعلات التي تتم على مراحل متعددة . وهذه الطريقة مفيدة في حالة دراسة مدى عكسية التفاعل الحاصل عند القطب العامل Reversibility . وفي العموم يستخدم الفولتامتري الدوري لدراسة الخواص الكهروكيميائية للمادة المراد تحليلها في المحلول .

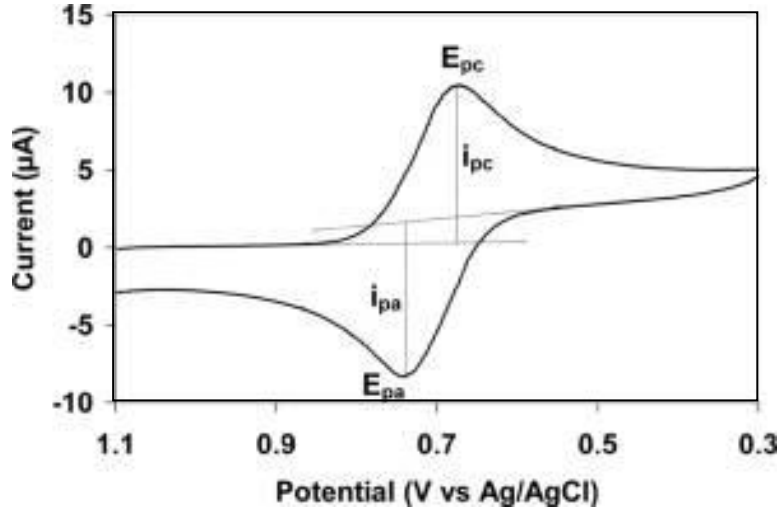
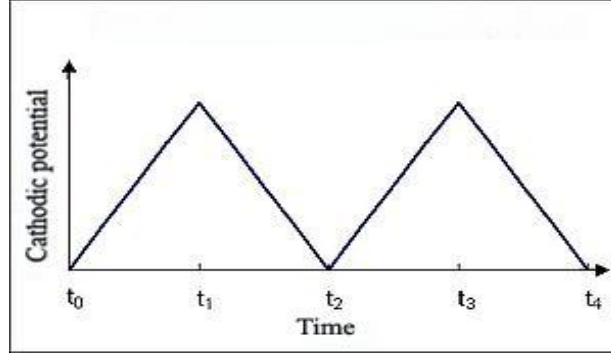


Fig. 1.1. Typical cyclic voltammogram .

ومن الجدير بالذكر أن هذه الطريقة ليست مقصورة على قطب الزئبق المتساقط بل يمكن تطبيقها على الأقطاب الصلبة أيضاً . وفي الفولتاممري الدوري يزداد جهد القطب العامل بشكل خطي مقابل الزمن مثل الفولتاممري الخطي . هذه الزيادة تعرف بمعدل سرعة المسح ( Scan rate (V/s ، ويأخذ معدل المسح في الفولتاممري الدوري شكل مثلثي سريع ، وذلك لأن الجهد في البداية يتزايد الى القمة وبعد ذلك ينقص إلى نقطة البداية وبنفس المعدل و تكتمل الدورة في ثانية أو بضع ثواني كما يوضحه الشكل (1.2) . وفي حالة قطب الزئبق المتساقط يؤقت معدل المسح ليحدث قرب نهاية عمر سقوط القطرة للتقليل من تيار الشحن . ويقاس الجهد بين القطب العامل والقطب المرجع ويقاس التيار الذي يمر بين القطب العامل والقطب المساعد . يرسم بعد ذلك التيار (i) مقابل الجهد (E) للحصول على الفولتاموجرام [Gileadi et al.,1975; Bard and

. Faulkner, 1980]





**Fig. 1.2.** Cyclic voltammetry waveform .

والقمة القابلة للعكس لها فرق جهد مطلق مميز بين جهد الاختزال المهبطي ( $E_{p,c}$ ) وجهد الأكسدة المصعدي ( $E_{p,a}$ ). في النظام المثالي  $|E_{p,c} - E_{p,a}|$  سيكون فرق الجهد 59 mV للعمليات التي يدخل فيها الكترول واحد و 30 mV لعمليات الإلكتروليتين . بالإضافة إلى أن نسبة تيار الاختزال ( $i_{p,c}$ ) إلى تيار الأكسدة ( $i_{p,a}$ ) يقترب من الوحدة ( $i_{p,a}/i_{p,c} = 1$ ) للتفاعلات القابلة للعكس . أي أنه إذا كان التفاعل عكسياً فإن ارتفاع القمة المصعديه و القمة المهبطية متساو تقريباً . أما إذا كان التفاعل غير عكسي فإن ارتفاع القمة المهبطية يكون عالياً ولا يلاحظ قمة مصعديه ، بينما إذا كان التفاعل شبه عكسي فإنه يلاحظ إشارة مهبطيه عالية وإشارة مصعديه منخفضة .

وقد تم تطبيق هذه التقنية CV لدراسة انتقال الاكترون من وإلى متراكبات النيترون و نيترو أكسيدات المعادن ، وكذلك لدراسة السلوك الاختزالي لتلك المركبات [Villamena et al. , 2003] . و تم كذلك تقدير فيتامين B6 (Pyridoxine) في المستحضرات الصيدلانية والعقاقير بطريقة الفولتامترية الدوري باستخدام قطب عجينة الكربون المعدلة Modified carbon paste electrode وفي وجود [Teixeira et al.,2003] Copper(II) hexacyanoferrate (III) وقطب الكربون الزجاجي المعدل باستخدام Chromium(III) hexacyanoferrate (II) [Cottica et al.,

[2009] . وفي عام 2009 م تم استخدام هذه التقنية لتقدير Ascorbic acid في عصير الفواكه التجاري [Pisoschi et al.,2009] .

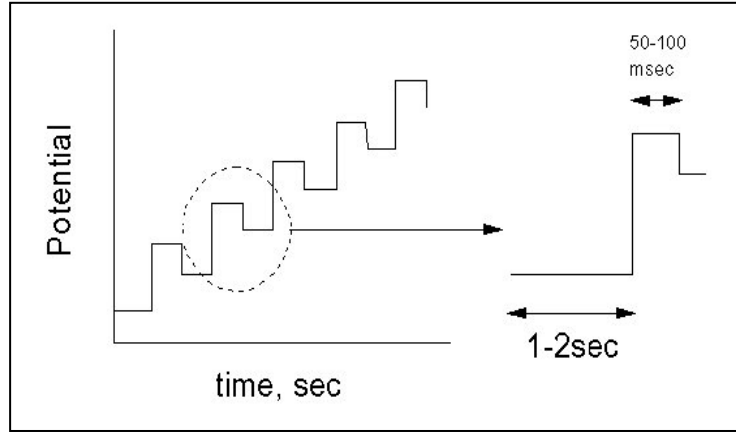
### 1.6.2 الفولتاممري النبضي التفاضلي : Differential pulse voltammetry

يستخدم الفولتاممري النبضي التفاضلي لعمل القياسات الكهروكيميائية . وهو يعتبر كمشتق للفولتاممري الخطي ، مع سلسلة من النبضات الفولتاممترية الجهدية المنتظمة المركبة على الجهد الخطي . وذلك عن طريق جعل الجهد المطبق على هيئة نبضات جهدية مربعة Square wave voltage pulses أي يزداد الجهد ثم يثبت ثم يقل ، وتكون هذه النبضات ضمن جهد مستمر يزداد بشكل خطي مع الزمن شكل (1.3) . ويقاس التيار مباشرة قبل كل تغيير في الجهد ( قبل تطبيق النبضة ومرة أخرى بعد منتصف النبضة ) ، والتغير في التيار يرسم بدلالة الجهد . وفي هذه الطرق تعطى النبضة الجهدية إلى قطب الزئبق خلال الربع الأخير من زمن نمو القطرة ( في اللحظة التي يكون تغير مساحتها مع الزمن صغير جداً ) . وهذا هو الزمن الذي يكون فيه تيار الشحن أقل ما يمكن والتيار الانتشار أعلى ما يمكن ومن هنا أتت زيادة الحساسية .

التباين في الفولتاممري النبضي العادي ذو التيار الناتج من سلسلة من النبضات الجهدية المقترنة مع التيار في جهد ثابت وهذه القياسات يمكن أن يستعمل لدراسة الخواص الإختزالية Redox properties للكيميات الضئيلة من المواد الكيميائية بسبب الميزتين التاليتين :

1 . في هذه القياسات يقل تأثير تيار الشحن ، وبالتالي تصبح الحساسية عالية جداً ، حيث أن شدة التيار المقاسه في هذه الطريقة هي الفرق في قيمة التيار الفارادي قبل تطبيق النبضة وقيمة التيار الناشئ بعد تطبيق النبضة .

2 . استخراج التيار الفارادي من التيار المقاس، كذلك يمكن تحليل تفاعلات القطب بدقة أكبر.



**Fig. 1.3.** Differential pulse voltammetry .

وبشكل عام فإن حدود الكشف لطريقة الفولتامترية النبضية التفاضلية أقل من الفولتامترية النبضية العادية حيث تكون في حدود ( $10^{-6} \text{ } \approx \text{ } 10^{-7}$  Molar) . لذلك استخدمت هذه الطريقة لتقدير بعض العقاقير في السوائل الحيوية [Baranowska et al.,2008; Zayed and Issa,2009] و استخدمت كذلك لتقدير بعض المعادن بدقة مثل النحاس [Khayamian et al.,2006] .

### Stripping voltammetry

### 1.6.3 الفولتامترية النزعي :

تعتبر هذه التقنية من أهم التقنيات التحليلية الكهروكيميائية ذات التطبيقات المتعددة والتي تم تطويرها وتحسينها خلال العقدتين السابقين لتصبح من أكثر الطرق حساسية للمواد المراد تقديرها . ويتضمن الفولتامترية النزعي ثلاث خطوات رئيسية وهي خطوة التجميع Accumulation ، خطوة الاتزان Equilibration و خطوة النزع Stripping . الخطوة الأولى تتضمن تركيز المادة المراد تحليلها من المحلول المخفف على القطب عند جهود الاختزال السالبة أو جهود الأكسدة الموجبة . وفي الخطوة الثانية يترك المحلول للاستقرار . أما في الخطوة الثالثة يتم نزع المادة المراد تحليلها (التي تم تركيزها سابقاً) من القطب إلى المحلول . وأكبر ميزة لهذه الطريقة الحساسية العالية في مدى التراكيز ( $10^{-6} \text{ } \approx \text{ } 10^{-12}$  Molar) ، وذلك

لأن تركيز المادة المراد تحليلها على القطب أكبر بمقدار  $1000 \square 100$  مرة من المحلول الابتدائي [Bard and Faulkner,1980] .

يعد التحليل النزعي تقنية كهروكيميائية كثيرة الاستعمال ، وذلك لأنها تتميز بحدود كشف منخفضة (Detection limits) ، وذات كفاءة عالية ومنخفضة التكلفة كما أنها تعطي نتائج جيدة . وبما أن خطوة التركيز تزيد من حساسية الطريقة لذلك تعتبر هذه الطريقة ذات حساسية عالية إذا ما قورنت بالطرق الفولتامترية الأخرى ، وبذلك يقل (LOD) لأكثر من 104 مرة مقارنة بطرق الفولتامترية المباشرة [Rach and Seiler,1987] .

وأنواع التحليل النزعي الأكثر شيوعاً هي : النزح المصعدي (Anodic stripping) وتستخدم لتقدير الأيونات الفلزية التي تختزل أثناء عملية التحليل الكهربائي . والنوع الثاني يسمى النزح المهبطي (Cathodic stripping) ويستخدم لتقدير الهاليدات أما النوع الثالث فهو النزح الإدمصاصي ويستخدم لتقدير كل من الكاتيونات والأنيونات والمواد العضوية المختلفة بناء على ظاهرة الإدمصاص . وسنتناول النوعين الأخيرين بالتفصيل .

### 1.6.3.1 الفولتامترية النزعي المهبطي : Cathodic stripping voltammetry

تعد هذه التقنية طريقة فولتامترية للتقدير الكمي للأيونات . و الفولتامترية النزعي المهبطي مشابه لطرق الفولتامترية النزعي المصعدي المستخدمة لتحلل الكميات الضئيلة (الأثار) من الأيونات ، ماعدا في خطوة التجميع ، حيث يكون الجهد مساو أو يزيد عن جهد الأكسدة ، ثم تنزع الأنواع المؤكسدة من القطب بتطبيق جهد يزداد بالإتجاه السالب ويقاس التيار المهبطي الناتج عن الخطوة الثانية ولهذا تسمى هذه الطريقة بالنزح المهبطي حيث أن موقع القمة المتحصل عليها جراء عملية النزح وكذلك ارتفاعها يعطي معلومات من خلالها يتم التعرف على نوع الأنيون المحلل ومن ثم كميته بالمحلول . وتستخدم هذه التقنية للمكونات الأيونية التي

تكون أملاح شحيحة الذوبان ترسب على أو قرب المصعد (القطب العامل خلال الترسيب).  
وإستخدام الفولتامترى النزعى المهبطى للتحليل الحساس للتركيز الصغيرة من العناصر  
الضئيلة فى المحاليل [ Zuman and Somer,2000] . وقد تم استخدام الفولتامترى النزعى  
المهبطى لتقدير اليورانيوم [Gholivand et al.,2005] . وكذلك استخدمت الطريقة لتقدير  
Flavonoids فى عصير الفواكه [Reichart and Obendorf,1998] .

### 1.6.3.2 الفولتامترى النزعى الإدمصاصى : Adsorptive stripping voltammetry

تشبه هذه التقنية طريقتى النزاع المهبطى والمصعدى فى أن المادة المراد تحليلها تتجمع على  
سطح القطب العامل ، ولكن تختلف عنهما فى أن خطوة زيادة التركيز (التراكم) ليست تحت  
سيطرة التحلل الكهربائى Electrolysis وإنما تكون بالإدمصاص على سطح القطب العامل او  
التفاعل مع الأقطاب المعدلة كيميائياً . و تكون أيونات المعدن المستهدفة لتكوين المعقد مركزة  
(Accumulated) على سطح القطب العامل قبل التفاعل الكيمائى الكهربائى لكى يحسن من  
قيمة التيار المقاس . وفى الحقيقة إن سبب استجابة التيار المحسن أن متراكب (الأيون المعدنى  
مع المرتبط ذو النشاط السطحى) يدمص على سطح القطب بصورة أفضل بكثير من الأيون  
المعدنى البسيط فى المدى الموجب من الجهد وذلك تبعاً لإدمصاص وتركيز المتراكب على  
القطب تحت ظروف انتقال الكتلة المعزز [Kefala et al.,2006] . وتتميز هذه الطريقة  
بالإنقائية والحساسية العالية مقارنة بالطرق النزعية الأخرى . وتتميز أيضاً بإمكانية تطبيقها  
لتقدير العديد من المعادن البيئية فى تراكيزها الضئيلة [Paneli and Voulgaropoulos,1993  
;Kozelka and Bruland,1998 ; Bobrowski and Zarebski,2000 ; Wang et al., 1997  
;Wang et al.,1994] بالإضافة الى الكثير من المركبات العضوية مثل المستحضرات  
الصيدلانية [Gazy et al.,2006] .

## Square wave voltammetry

## 1.6.4 الفولتامتري ذو الموجة المربعة :

نشأت تقنية البولاروجرافي ذو الموجة المربعة SWV بواسطة Barker في عام 1952م [Barker, 1962;Barker,1958] وهي على درجة عالية من الدقة ، وتعتبر مفيدة في التراكيز الضئيلة تقريباً 40 نانو مول / دسم<sup>3</sup> .

وهي نوع من أنواع الفولتامتري النبضي ولها ميزة أنها سريعة جداً وعالية الحساسية . وتتميز تقنية فولتامتري الموجة المربعة بكونها ذات مجال أوسع بالنسبة لعملية الحصول على موجة مربعة متماثلة أثناء متابعة الجهد المطبق على القطب العامل كما هو موضح في الشكل (1.4) [Osteryoung and Osteryoung ,1985] حيث يقاس التيار للمادة المحللة مرتين أثناء كل دورة موجة مربعة ، فيقاس التيار في المرة الأولى عند نهاية النبضة الأمامية ، وفي المرة الثانية يقاس عند نهاية النبضة المعاكسة .

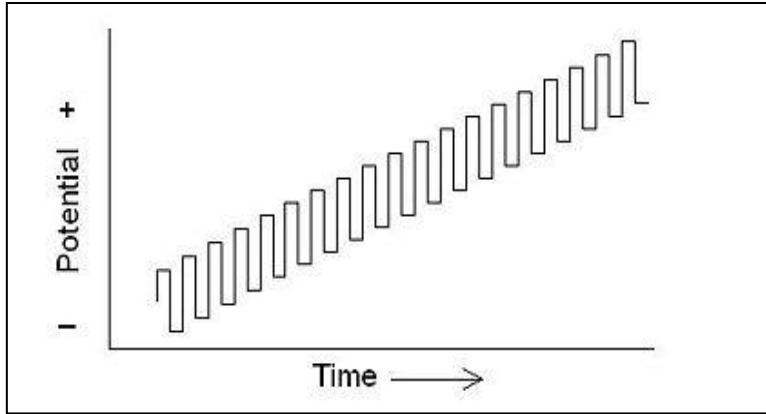
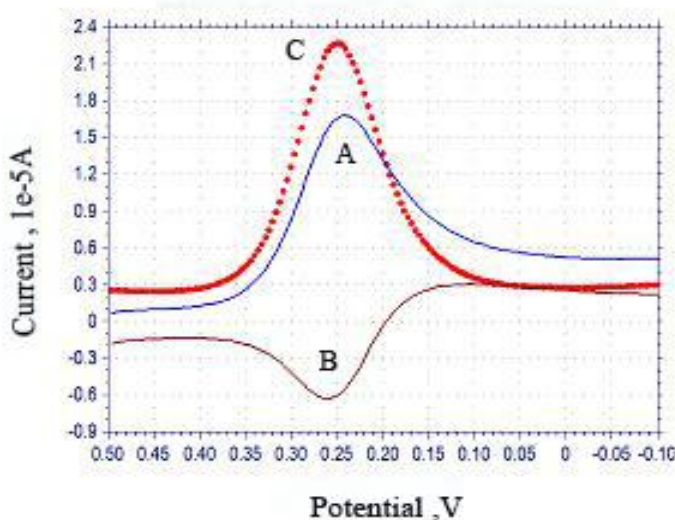


Fig. 1.4. Square wave potential sweep .

ويوضح الشكل (1.5) التيار المهبطي الناتج من النبضة الأمامية و التيار المصعدي الناتج من النبضة العكسية . والفرق في التيار  $\Delta i$  يرسم مقابل الجهد ليعطي الفولتاموجرام . ويتناسب هذا الفرق مباشرة مع التركيز، و يتناسب جهد الموجة مع جهد نصف الموجة الفولتامترية الذي من

خلاله يتم التعرف كميّاً على المادة المحللة ، ويتم التعرف كميّاً على تلك المادة المحللة من قيمة التيار . وفي تفاعل الاختزال العكسي ، فان حجم النبضة العكسية كبير وكافي لدرجة أكسدة الناتج المتكون من النبضة الأمامية . ونظراً لسرعة القياس ، فانه من الممكن زيادة دقة التحليل بحساب متوسط الإشارة لعدة سرعات مسح فولتامتريّة . وحدود الكشف لهذه التقنية أقل من حدود الكشف للطرق النبضية الأخرى .



**Fig. 1.5.** Square wave voltammogram of  $K_3[Fe(CN)_6]$  in  $KNO_3(0.4M)$  (A) difference (B) forward (C) reverse current .

وتستخدم هذه التقنية للتحليل الروتيني للمركبات العضوية وغير العضوية ، كذلك تستخدم في المقدرات Detectors لكروماتوجرافيا السائل .

وتعتمد حساسية هذه الطريقة على التردد Frequency [Mirčeski et al.,2007] ، وخصوصاً في حالة تفاعل الأقطاب المعدلة لادمصاص المواد المتفاعلة [Lovrić,2002] . ويرسم التيار التفاضلي بدلالة الجهد ، ويقاس أكسدة أو اختزال الأصناف كقمة فولتامتريّة .

مميزات الفولتامتري ذو الموجة المربعة (SWV) :

❖ إن النبضات في الفولتامترى النبضي التفاضلي تكون على هيئة درج Staircase وفيه عرض النبضة يختلف عن ارتفاعها بينما في فولتامترى الموجة المربعة يكون شكل الموجة على هيئة موجة مربعة Square waveform أي العرض مساو لارتفاع النبضة .

❖ SWV يدمج شكل نبضة الموجة . لذا فان الحساسية محسنة بالأكسدة المتكررة واختزال نفس المادة المراد تحليلها (Analyte) .

❖ SWV تقنية سريعة . وذلك أن الفولتاموجرام يمكن أن يحصل عليه خلال ثواني ( دون استعمال خطوة لإعادة التركيز) .

ويزودنا SWV بالمعلومات الحركية ، وذلك بسبب القدرة على تحليل التيارات الأمامية والعكسية بالإضافة إلى التيار الصافي وكذلك يعطي معلومات حول مدى عكسية التفاعل وتركيب القطب . وتتميز طريقة SWV بأنها تقنية سريعة ، مباشرة وحساسة لتقدير جهود اختزال الاتزان للمترابطات غير العضوية [Osteryoung and Osteryoung,1985] .

وقد استخدمت تقنية فولتامترى الموجة المربعة لتقدير العديد من المعادن الثقيلة في عينات مختلفة [Achterberg and Braungardt,1999;Hassan et al.,1998; Farghaly and Ghandour, 2005; Shi et al.,2008] ولدارسة ميكانيكية التفاعلات Reaction mechanisms [dos Santos et al.,1999; Garay et al.,1996] . واستخدمت أيضاً لتقدير بعض العقاقير والمواد الصيدلانية سواء في الأقراص أو في الكبسولات [Alghamdi et al.,2006; Berzas et al., 2000; Yılmaz et al.,2001; Gazy et al.,2006] وفي السوائل الحيوية [Skrzypek et al.,2007] وكذلك استخدمت في تقدير بعض مبيدات الأعشاب [dos Santos et al.,2004] ، ولكن هناك عدد قليل من الأبحاث والدراسات كتطبيق لهذه الطريقة لتقدير المبيدات .

## 1.7 طرق الفصل وزيادة التركيز للعناصر الضئيلة :



## Methods of separation and preconcentration of trace elements

لقد أثارت المعادن الثقيلة الاهتمام بسبب وجودها في كل الأنظمة البيئية وخصوصاً في المحيط المائي و بكميات ضئيلة ، لذلك فإن خطوة التركيز مطلوبة عند تقديرها . وتخول طرق الفصل والتركيز في أغلب الحالات لتقدير معدن منفرد في وجود معادن أخرى متداخلة . وهذه الطرق تتضمن طرق الحجب Masking و الترسيب Precipitation و إعادة الترسيب Coprecipitation و التعويم Flotation و التبخير Volatility و طرق فصل (سائل – سائل) و طرق فصل (سائل – صلب) .

التقنيات الخمس الأولى شائعة الاستخدام ، ويوجد وصف شامل لنظرياتها واستخداماتها في المسح المرجعي [Karger et al.,1973; Irving,1973; Dilts,1974 ; Marczenko,1986] أما بالنسبة للتقنيتين الأخيرتين وهما من طرق الفصل التي سيتم مناقشتها بتفصيل أكثر .

### Solvent extraction

#### 1.7.1 الإستخلاص بالمذيبات :

تعد تقنية الإستخلاص بالمذيبات إحدى تقنيات الإستخلاص التي تعتمد على الإختلاف في ذوبانية العناصر ومركباتها في طورين سائلين لا يمتزجان ، و تعتبر طريقة الإستخلاص بالمذيبات عملية تجزئة حيث يوزع المذاب نفسه بين الطورين السائلين . وهي طريقة نموذجية لتنقية المركبات العضوية . ويمكن أن تطبق لعمليات الفصل الكمي للمركبات العضوية وغير العضوية وتتميز هذه الطريقة بسهولة وبساطتها وسرعتها وتعدد إستعمالاتها وإمكانية تكرارها [Stary,1964] .

### Liquid-solid extraction

#### 1.7.2 الإستخلاص بواسطة طور سائل \_ صلب :

في الوقت الحاضر ، يعد إزالة المواد الكيميائية من الوسط المائي موضوع مهم من وجهة النظر الصناعية والبيئية . وقد أظهر تطبيق تقنية الادمصاص أهمية كبيرة لمعالجة المياه الملوثة والسوائل ، خصوصاً إذا كان المدمص المستخدم رخيص الثمن ولا يتطلب أي معالجة قبل الاستخدام [Janos and Smidova,2005] .

وأختبر مؤخراً عدد من المدمصات الصلبة تشمل جل السيلكا Silica gel البلاستيك الرغوي Foamed plastics المعالج وغير المعالج كداعم في كروموتوجرافيا الطور المعكوس [Cassella,2002; El-Shahawi and Nassif,2003; Dmitrienko et al.,2002a; Dmitrienko et al.,2002b; Abbas and Mostafa,2000; Sant'Ana et al.,2002; Cassella et al.,1999a; Nagase et al.,1998; deJesus et al.,1998; Braun and Farag,1974] وفي هذا المجال يمكن أن يكون عديد اليوريثان Polyurethane foam PUFs مدمص مناسب لاستبقاء المواد الكيميائية ، حيث أنه رخيص الثمن ومتوفر في الأسواق ويمكن أن يستخدم بدون أي معالجة مسبقة . إضافة إلى أن لعديد اليوريثان مقاومة كيميائية وحرارية ممتازة و كفاءة عالية [Braun and Farag ,1975; Bowen,1970] .

ويعرف عديد اليوريثان الرغوي كمواد بلاستيكية استبدلت فيها نسبة من الطور الصلب بغاز مشكلاً فقاعات صغيرة متعددة ، و هذا الغاز ربما يسبب خلايا غير متصلة [Braun et al., 1973; Moody and Thomas,1982] ويتم الحصول على عديد اليوريثان من تفاعل بين عديد الهيدروكسيل عديد إيثر أو بين عديد الهيدروكسيل عديد إستر مع عديد أوزيانيت Polyol polyether or polyol polyester and polyisocyanate لينتج روابط اليوريثان . ويستخدم في العديد من التطبيقات كصناعة الأثاث و الطلاء و العزل وفي البناء [Breslin,1993] . وقد تم تحضير غشاء مرن وغيرمرن من عديد اليوريثان لتركيب الخلية المفتوحة والمغلقة في مدى واسع من الخصائص . ويعطي غشاء مدمص عديد اليوريثان خصائص ومميزات مبتكرة

خلال مدمص حبيبي ذو فصل سريع ومتقن ، بالإضافة إلى استخدامه لتركيز مركبات مختلفة من عينات سائلة ذات حجوم كبيرة .

كذلك يعد مدمص عديد اليوريثان (PUF) وسط كفؤ لفصل ولتركيز الأنواع غير العضوية. ولعديد اليوريثان (PUFs) تطبيقات ذات أهمية كبيرة في التغلب على العديد من أخطار التلوث بالملوثات غير العضوية وذلك بتجميعها إلى تركيز مقبول في الماء والأوساط الأخرى [Braun,1985] . والتشكيلة الواسعة من المجموعات الوظيفية السطحية الموجودة في الوحدة الأساسية من عديد اليوريثان هي التي تؤثر على نشاطه وسلوكه الاستقبالي . (PUFs) المحمل وغير المحمل بالكواشف العضوية طبق بنجاح لتركيز الفصل وتقدير المكونات غير العضوية المختلفة في المياه الطبيعية والعينات البيولوجية [Cassella,2002; El-Shahawi and Nassif,2003; Dmitrienko et al.,2002a ; Dmitrienko et al.,2002b; Abbas and Mostafa Nagase et al.,1998] . وهو كذلك قادر على الاحتفاظ بأصناف مختلفة من المواد بسبب وجود المجموعات القطبية وغير القطبية في تركيبه . وتبعاً لبون (Bowen) يمكن تطبيق استخدام PUFs للاحتفاظ بالجزيئات الحرة ذات القطبية العالية كالمركبات الأروماتية ، ومعادن الداى ثيوزونات أو اليود ، أو الأنيونات الكبيرة ذات القطبية العالية .

وقد تناولت بعض الأبحاث استخدام عديد اليوريثان غير المعالج لادمصاص المواد غير الأليفة للماء خلال ميكانيكية مشابهة لاستخلاص سائل - سائل [El-Shahawi,1993; Shahawi,1997; Rathore et al.,1995; Farag,et al.,1986; Cassella et al.,2000a; Cassella et al.,2000b] . وبناءً على الدراسات السابقة للعالم Bowen , 1970 في استخدام عديد اليوريثان في فصل وزيادة تركيز الأيونات قام العديد من العلماء بدراسة ادمصاص المواد العضوية و/ أو غير العضوية على عديد يورثان المحمل و/ أو غير

المحمل . [Hasany et al.,2000; Sant'Ana et al.,2003; Sant'Ana et al. ,2004a;

Sant'Ana et al.,2004b; Almeida et al.,2007]

وقد أستخدم عديد اليوريثان لإدمصاص الميثيلين الأزرق في الوسط المائي [Baldez et al.,2008] وقد درس الشهاوي حركية و ثرموديناميك ادمصاص أيونات الزئبق (II) على عديد اليوريثان في الأوساط المائية [El-Shahawi and Nassif,2003] . واستطاع الشهاوي وآخرون استخدام عديد اليوريثان لإستخلاص و تقدير أيونات اليورانيوم في المخلفات الصناعية كتطبيق لدراسة السلوك الاستقبائي و حركية ادمصاص لتلك الأيونات [El-Shahawi et al.,2005 a&b]

وأستخدم عديد اليوريثان كذلك لفصل الذهب الأحادي والثلاثي من محلول أيونات المعادن القلوية والفضة [Farag et al.,2007] ، كما أستخدم لتقدير وإزالة بعض المعادن القلوية من المياه (Li,K & Na) [El-Shahat et al.,2008] ، ولإزالة أيونات الرصاص الثنائي [Jang et al.,2009; Sone et al., 2009] من الأوساط المختلفة . وفي عام 2005 م تم دراسة السلوك الاستقبائي لأيون السيلينيوم الرباعي والسداسي باستخدام عديد اليوريثان المحمل بالمركب المخليبي 4,4-dichlorodithizone ، وبذلك تم استحداث طريقة بسيطة وقليلة التكلفة لتقدير أيونات السيلينيوم الرباعي والسداسي في الماء [El-Shahawi and El-Sonbti,2005c] .

### **Aim of the current study**

### **1.8 الهدف من البحث :**

إن حماية البيئة والحد من مشكلة التلوث أصبح محل اهتمام الباحثين في القرن الحالي . وقد مثل التلوث بالمبيدات والمعادن الثقيلة تحدياً خطيراً ليس فقط على نظمنا البيئية وما يعيش فيها من مجتمعات حيوانية ونباتية بل تجاوز هذا التحدي ليصيب بطريقة مباشرة الإنسان نفسه . ولقد أثار اهتمام الباحثين وجود بقايا المبيدات الحشرية و المعادن الثقيلة السامة في عينات الماء

الطبيعي بالإضافة إلى وجودهما في النباتات والمحاصيل الزراعية . و قد ترتب على ذلك الكثير من حالات التسمم ، لذلك ظهرت الحاجة للحد من خطر تلوث المياه والتربة بالمبيدات المستخدمة لحماية المحاصيل الزراعية وإبادة الحشرات الضارة . من هذا المنطلق تزايد في السنوات الأخيرة الاهتمام بتطوير طرق رخيصة التكلفة وبسيطة لتقدير المبيدات الحشرية و المعادن الثقيلة في العينات المختلفة . ومن أكثر الطرق استخداماً وحساسية لتقدير تلك المركبات فولتامتري النزع المهبطي الإدمصاصي - النبضي التفاضلي وذو الموجه المربعة ، و استخدام عديد اليوريثان كدمص لإزالة المعادن الثقيلة من الأوساط المختلفة . وبناءً على ذلك استهدفت الأطروحة النقاط التالية :

- (1) استعراض معظم الأبحاث الحديثة وعمل مسح مرجعي للمعلومات الأساسية عن التلوث بالمبيدات الحشرية و المعادن الثقيلة وأهم الطرق التحليلية لتقديرهما في العينات المختلفة .
- (2) استحداث طريقة دقيقة وانتقائية رخيصة التكلفة (SW-CSV) لتحليل مبيد المالمثيون في الصورة النقية وفي بعض العينات المختلفة كعينات التربة والخضار و المبيدات التجارية (في صورة سائلة وصلبة) بالإضافة لعينات الماء وتعتمد الطريقة على تجميع و إدمصاص مترابك المالمثيون – النحاس الثاني على قطب HMDE .
- (3) دراسة السلوك الكهروكيميائي وتأثير العوامل المختلفة المؤثرة على الأداء التحليلي لطرق التحليل المطورة مثل (DP-CASV) و(SW-CSV) وكذلك دراسة السلوك الإدمصاصي لتحليل المالمثيون على قطب قطرة الزئبق المعلقة HMDE .
- (4) دراسة طبيعة وميكانيكية اختزال المالمثيون والسيلينيوم على قطب قطرة الزئبق المعلقه HMDE ، وكذلك قطبي الذهب والبلاتين .

5) استحداث طريقة تعتمد على الفولتامترية النزعي الإدمصاصي - النبضي التفاضلي لتحليل التراكيز الضئيلة من أصناف السيلينيوم وباستخدام الثورون ككاشف ، ثم تطبيق هذه الطريقة لتقدير السيلينيوم في عينات مختلفة كعينات المياه و حليب البقر و عينات الفطر .

6) تطوير واستخدام طريقة رخيصة الثمن لزيادة التركيز و الفصل الكيميائي المتتالي للكادميوم في العينات المختلفة باستخدام عديد اليوريثان . و دراسة السلوك الحركي والحراري والادمصاص الايزوثيرمي لادمصاص أيونات الكادميوم على عديد اليوريثان المحمل و غير المحمل بكاشف Procain HCl . كما تتضمن دراسة السلوك الكروماتوجرافي للعمود المعبأ PUFs المحمل بكاشف Procain HCl لاستبقاء أيونات الكادميوم في عينات المياه المختلفة . وهذا النوع من الدراسة سوف يركز على تطوير طرق رخيصة التكلفة للتحليل الروتيني للكادميوم في عينات المياه . وستتضمن الدراسة أيضاً حساب بعض الدوال المعبرة عن كفاءة أداء العمود المستخدم .

لذلك فان انجاز الأهداف العامة سيساهم بشكل ملحوظ في استحداث طرق جديدة في حقل الفصل الكيميائي والتقدير الكهربائي وتحديد مستوى تراكيز متناهية الصغر من المواد المراد تحليلها في العينات المختلفة .

## References

## 1.9 المراجع :

Abbas, M.N. and Mostafa, G.A. , Anal. Chim. Acta, 410 (2000) 185 – 192 .

Achterberg, E.P. and Braungardt, C., Anal. Chim. Acta ,400 (1999) 381 – 397 .

- Akhtara, M. , Iqbalb, S., Bhangera, M.I. and Moazzam, M., J. Hazardous Mater., 162 (2009) 703 – 707 .
- Alghamdi ,A. H., Belal, F. F. and Al-Omar ,M.A., J. Pharm. Biomed. Anal., 41 (2006) 989 – 993 .
- Almeida, G.N., Sousa, L.M., Pereira Netto, A.D. and Cassella, R.J. , J. Colloid Interface Sci., 315 (2007) 63 – 69 .
- Amundsen, P., Staldivik, F.J., Lukin, A.A., Kashulin, N.A., Popova, O.A. and Reshetnikov, Y.S., Sci. Total Environ. , 201 (1997) 211 - 224 .
- Antonijević , M.M. and Marić , M., Sensors, 8 (2008) 5857 - 5865 .
- Babel, S. and Kurniawan, T.A. , J. Hazardous Mater., 97 (2003) 219 – 243 .
- Baker, A.J.M., McGrath, S.P., Sidoli, C.M.D., and Reeves, R.D. Resources Conserv. Recycling, 11 (1994) 41 – 49 .
- Baldez, E. E., Robaina, N. F. and Ricardo J. Cassella, J. Hazard. Mater., 159 (2008) 580 – 586 .
- Baranowska, I., Markowski, P. and Gerle, A. , J. Baranowski , Bioelectrochem., 73 (2008) 5 – 10 .
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R. , "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons, New York (1980) .
- Barker, G.C., Anal.Chim.Acta,18 (1958) 118 – 131 .
- Barker, G.C. and Gardner, A. W. , Z. Anal. Chem., 173 (1960) 70 ; in: Zuman, p., Kolthoff ,J.M. (edn.)," Progress in polarography" , Ed.,Wiley-Interscience-London , New York, 2 (1962) pp. 411 – 427 .

- Berzas, J.J., Rodriguez, J., Castañeda, G. and Villaseñor, M.J., *Anal. Chim. Acta*, 417 (2000) 143 - 148.
- Bobrowski ,A. and Zarebski , J., *Electroanalysis*, 12 (2000) 1177 - 1186 .
- Bowen, H.J.M. , *J. Chem. Soc.*, 7 (1970) 1082 – 1085 .
- Brainina , K.H. and Neyman, E . , "Electrochemical Stripping Methods" , John Wiley & Sons, Inc., New York , 126 (1993) pp. 71 – 77 .
- Braun, T. and Farag, A.B., *Anal. Chim. Acta* , 71 (1974) 133 – 140 .
- Braun, T., and Farag, A.B., "Use of Cellular Plastics in Extraction Chromatography" in : T.Braun and G.Ghersini , " Extraction Chromatography" (edn.), Elsevier, Amsterdam,Akademiai Kiado, Budapest (1975) pp. 334 - 340 .
- Braun, T., Huszar, E., and Bakos, L., *Anal.Chim.Acta*, 64 (1973) 77 - 84 .
- Braun, T., Navratil, J.D. and Farag, A.B., "Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science" , CRC Press, Boca Raton, FL, USA (1985) .
- Breslin, V.T., *J. Environ. Polym. Deg.*, 2 (1993) 127 – 135 .
- Brown, M.J. and Lester, J.N. ,*Water Res.*, 13 (1979) 817 – 837 .
- Cassella, R.J., *J. Environ. Monit.* , 4 (2002) 522 – 527 .
- Cassella, R.J. , Santelli, R.E. , Branco, A.G. ,Lemos, V.A. , Ferreira, S.L.C. and deCarvalho, M.S. , *Analyst* , 124 (1999)a 805 – 808 .



- Cassella, R.J. , Bitencourt, D.T. , Branco, A.G. , Ferreira, S.L.C. , de Jesus, D.S., deCarvalho, M.S. and Santelli, R.E., *J. Anal. At. Spectrom.*, 14 (1999) b 1749 - 1753 .
- Cassella, R.J. , Garrigues, S. ,Santelli, R.E. and de la Guardia, M., *Analyst*, 125 (2000) a 257 – 261 .
- Cassella, R.J. , Garrigues, S., Santelli, R.E. and de la Guardia, M., *Talanta* , 52 (2000)b 717 – 725 .
- Charlesworth, S.M. and Lees, J.A., *Environ. Geochem. Health*, 21 (1999) 97 – 115 .
- Cottica, S. M., Nozaki, J., Nakatani, H. S., Oliveira, C. C., de Souza, N. E. and Visentainer, J. V., *J. Braz. Chem. Soc.*, 20 (2009) 496 – 501 .
- Dawson ,E.J. and Macklin , M.G., *Environ. Geochem. Health*, 20 (1998) 67 – 76 .
- Dean, J., Bosqui, F. and Lanouette, F., *Environ.Sci.Technol.*, 6 (1972) 518 – 522 .
- deJesus, D.S. , Cassella, R.J. , Ferreira, S.L.C., Costa, A.C.S., de Carvalho, M.S. and Santelli, R.E. , *Anal. Chim. Acta*, 366 (1998) 263 – 269 .
- Dilts,R.V, "Analytical Chemistry; Methods of Separation", Van Nosrand, New York (1974) .
- Dmitrienko, S.G., Pyatkova, L.N. and Zolotov, Y.A. , *J. Anal. Chem.*, 57 (2002)a 875 - 881 .
- Dmitrienko, S.G. , Sviridova, O.A. , Pyatkova, L.N. and Senyavin, V.M. , *Anal. Bioanal. Chem.*, 374 (2002)b 361 - 368 .
- dos Santos ,M.M.C., Simões Gonçalves ,M.L. and Romão, J.C., *J. Electroanal.Chem.* , 413 (1996) 97 – 103 .

- dos Santos, L.B.O., Abate, G. and Masini, J.C., *Talanta*, 62 (2004) 667 – 674 .
- Dushenkov, V., Kumar, P., Motto, H., and Raskin, I., *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 1239 – 1245 .
- Ebbs, S.D., Lasat, M.M., Brady, D.J., Cornish, J., Gordon, R., and Kochian, L.V. , *J. Environ. Qual.*, 26 (1997) 1424 – 1430 .
- Ekpo, B.O. and Ibok, U.J., *Environ. Geochem. Health* , 21 (1999) 51 - 66 .
- El-Shahat, M.F. , Moawed, E.A. and Burham, N. , *J. Hazard. Mater.*, 160 (2008) 629 – 633 .
- El-Shahawi, M.S. , *Chromatographia*, 363 (1993) 318 – 322 .
- El-Shahawi, M.S. , *J.Chromatogr. A*, 760 (1997) 179 – 192 .
- El-Shahawi, M.S. and Nassif, H.A., *Anal. Chim. Acta* , 481 (2003) 29 – 39 .
- El-Shahawi, M.S. , Othman, A.M. and Abdel-Fadeel, M.A., *Anal. Chim. Acta* , 546 (2005)a 221 – 228 .
- El-Shahawi, M.S., Othman, A.M., Nassef, H.M. and Abdel-Fadeel, M.A., *Anal. Chim. Acta* , 536 (2005)b 227 – 235 .
- El-Shahawi, M.S. and El-Sonbati, M.A., *Talanta*, 67 (2005)c 806 - 815 .
- Farag, A.B. , El-Wakil, A.M. and El Shahawi, M.S., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 328 (1986) 59 – 60 .
- Farag, A.B., Soliman, M.H., Abdel-Rasoul, O.S. and El-Shahawi, M.S., *Anal. Chim. Acta*, 601 (2007) 218 – 229 .
- Farghaly, O.A. and Ghandour, M.A., *Environ. Res.*, 97 (2005) 229 – 235 .

- Forstner, U. and Wittman, G.T.W , "Metals Pollution in the Aquatic Environment" ,  
2<sup>nd</sup> edn. , Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany (1981) .
- Garay, F., Solis, V. and Lovric, M., J. Electroanal. Chem., 478 (1999) 17 – 24 .
- García-Reyes, J. F. , Ferrer, C. , Gómez-Ramos, M. J., Molina-Díaz, A. ,  
Fernández-Alba, A. R., TrAC, Trends Anal. Chem.,26 (2007) 239 - 251 .
- Gazy ,A. A., Mahgoub, H., Khamis ,E.F., Youssef, R.M. and El-Sayed M.A.,  
J. Pharm. Biomed. Anal, 41 (2006) 1157 – 1163 .
- Gervais, C. Brosillon, S. Laplanche, A. and Helen, C., J. Chromatogr. A, 1202  
(2008) 163 – 172 .
- Gholivand, M.B., Rashidi Nassab, H. and Fazeli, H. , Talanta , 65 (2005) 62 – 66 .
- Gileadi, E. , Kirowa-Eisner, E. and J. Penciner, "Interfacial Chemistry: An  
Experimental Approach" , Addison-Wesley, USA (1975) .
- Gilbert-Lopez, B., Garcia-Reyes, J. F. and Molina-Diaz, A. ,Talanta, 79 (2009) 109 –  
128 .
- Guo, M., Qiu, G. and Song, W., Waste Manage., 30 (2010) 308 – 315 .
- Hasany, S.M. , Mufazzal, M. and Ahmed, M., Sep. Sci.Technol., 35 (2000) 379 –  
394 .
- Hassan, H.N.A., Hassouna, M.E.M. and Habib, I.H.I., Talanta ,46 (1998) 1195 –  
1203 .
- Irving, H.M, Fresenius Z. Anal.Chem., 263 (1973) 264 – 271 .
- Janos ,P. and Smidova, V., J. Colloid Interface Sci., 291 (2005) 19 – 27 .

- Jang, S.H. , Mina, B. G. , Jeong, Y.G., Lyoo, W. S.and Lee, S. C., J. Hazard. Mater., 152 (2008) 1285 – 1292 .
- Karaa, D., Fisherb, A. and Hill, S., J. Hazard. Mater., 165 (2009) 1165 – 1169 .
- Karger, B.L., Snyder, L.R. and Horvath, C., "An Introduction to Separation Science", Wiley, New York (1973) .
- Kazi , T.G. , Jamali , M. K. , Arain , M. B. and Afridi , H. I., J. Hazard. Mater. , 161 (2009) 1391 – 1398 .
- Kefala, G., Economou, A. and Sofoniou, M., Talanta, 68 (2006) 1013 – 1019
- Khayamian, T., Ensafi, A. and Benvidi, A. ,Talanta , 69 (2006) 1176 – 1181.
- Kozelka, P.B. and Bruland, K.W. , Mar. Chem., 60 (1998) 267 – 282 .
- Kumar, A . and Mathur ,R.P., Environ.Technol. , 12 (1991) 731 – 735 .
- Lasat, M.M. , J. Environ. Qual., 31 (2002) 109 – 120 .
- Lovrić, M., Electroanalysis , 14 (2002) 405 – 414 .
- Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J., and Ryan, J.A. , Environ. Sci. Technol., 28 (1994) 1219 – 1228 .
- MacDonald, L. M. and Meyer , T. R., J. Agric. Food Chem., 46 (1998) 3133 – 3138.
- Manahan, S., "Environmental Chemistry", 7<sup>th</sup> edn., Lewis Puplishers, London, CRC Press (2001) .
- Marczenko , Z. , " Separation and Spectrophotometric Determination of Elements", John Wiley & Sons Inc., New York (1986) .

- Mason, C.F., and Barak ,N., A-E , Chemosphere, 21 (1990) 695 – 699 .
- McKinney, J. and Rogers, R. , Metal bioavailability. Environ. Sci. Technol., 26 (1992) 1298 – 1299 .
- Mirčeski ,V., Komorsky-Lovrić ,Š. and Lovrić , M., "Square-wave Voltammetry, Springer" , Berlin (2007) .
- Moody, G.T., and Thomas, J.D.R., " Chromatographic Separation and Extraction with Foamed Plastics and Rubbers " , Marcel Dekker , Inc (1982) .
- Morrison ,G.M.P., Ravitt ,D.M. and Ellis, J.B.,Water Sci. Technol. , 22 (1990) 53 - 60 .
- Mun˜oz , E. and Palmero , S. , Food Chem., 94 (2006) 478 – 483 .
- Nagase, M.,Toba, M. ,Kondo, M. and Hasebe, K., Analyst, 123 (1998) 1091 – 1091 .
- Namasivayam, C. and Ranganathan, K., Water Res., 29 (1995) 1737 – 1744 .
- Neicheva , A. , Karageorgiev, D. and Hadjiev, D. , J. University of Chem. Tech. Metal., 42 (2007) 307 - 310 .
- Ochsenk˘uhn-Petropoulou ,M., Poulea,G. and Parissakis, G., Mikrochim. Acta ,109 (1992) 93 – 99 .
- Oliver, B.G. and Cosgrove, E.G., Water Res., 8 (1974) 869 – 874 .
- Orhan,Y. and B˘uy˘y˘kg˘ung˘or, H. , Water Sci.Technol., 28 (1993) 247 – 255 .
- Osteryoung, J. and Osteryoung, R.A., Anal.Chem., 57 (1985) 101 - 110 .
- Pamukcu, S. and Wittle, J.K. , Environ. Prog., 11 (1992) 241 – 250 .

- Panelli ,M .and Voulgaropoulos ,A ., *Electroanalysis* , 5 (1993) 355 - 373 .
- Pisoschi, A.M., Danet, A.F. and Kalinowski, S., *J. Autom. Methods Manag. Chem.*, 2008 (2009) 1 - 8 .
- Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J. and Perry, R. , *Sci. Total Environ.*, 116 (1992) 31 – 52 .
- Rach, P. and Seiler, H., "Polarography and Voltammetry in Trace Analysis", Hithig, Heidelberg (1987) .
- Ramos, J. Otero, R. Ramos, L. and Capelo. J., *J. Chromatogr. A* ,1212 (2008) 145 – 149 .
- Rathore, H.S., Ali, I. and Begum, T. , *Microchem. J.*, 51 (1995) 393 – 397 .
- Rehacek , V., Hotovy, I. and Vojs, M., *Sens. Actuators, B*, 127 (2007) 193 – 197 .
- Reichart, E. and Obendorf, D. , *Anal. Chim. Acta* , 360 (1998) 179 – 187 .
- Sant'Ana ,O.D., Oliveira, L.G. , Jesuino, L.S. , deCarvalho, M.S., Domingues, M.L.F., Cassella, R.J. and Santelli, R.E. , *J. Anal. At. Spectrom.* , 17 (2002) 258 – 262 .
- Sant'Ana, O.D., Jesuino, L.S., Cassella, R.J.,Carvalho, M.S. and Santelli, R.E. , *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2003) 728 – 733 .
- Sant'Ana, O.D., Jesuino, L.S., Cassella, R.J., Carvalho, M.S. and Santelli, R.E., *J. Braz. Chem. Soc.*, 15 (2004)a 96 – 102 .
- Sant'Ana, O.D., Jesuino, L.S., Cassella, R.J.,Carvalho, M.S. and Santelli, R.E. , *Sep. Sci. Technol.* , 39 (2004)b 2695 – 2709 .
- Shi, C. , Xie , S. and Jia, J. , *J. Autom. Methods Manag. Chem.* , 2008 (2008) 1 - 5 .

- Strydom, J., " The Solvent Extraction of Metal Chelates", Pergamon Press , Oxford (1964) .
- Skrzypek, S., Mirčeski, V. , Ciesielski, W. , Sokołowska, A. and Zakrzewski , R., J. Pharm. Biomed. Anal, 45 (2007) 275 – 281 .
- Sone, H. , Fugetsu, B. and Tanaka, S. , J. Hazard. Mater. , 162 (2009) 423 – 429 .
- Teixeira, M. F. S., Segnini, A., Moraes, F. C., Marcolino-Júnior, L. H., Fatibello-Filho, O. and Cavaleiro, É. T. G., J. Braz. Chem. Soc., 14 (2003) 316 – 321 .
- Tokalioglu, S. , Kartal, S. and Elçi, L., Anal. Chim. Acta , 413 (2000) 33 – 40 .
- Tsai, H. and Doong , R., Biosens. Bioelectron., 20 (2005) 1796 – 1804 .
- Villamena, F. A., Horak, V. and Crist, D. R., Inorg. Chim. Acta, 342 (2003) 125 - 130.
- Vuković, J., Matsuoka, S. , Yoshimura, K., Grdinić, V. , Jurišić Grubešić, R. and Zupanić, O., Talanta , 71 (2007) 2085 – 2091 .
- Wang , J ., "Stripping Analysis" , VCH , New York (1985) .
- Wang , J., "Analytical Electrochemistry" , 2<sup>nd</sup> edn., John Wiley & Sons, Chichester (2000) .
- Wang , J., Lu, J. and Olsen , K., Anal. Chim. Acta, 292 (1994) 91 – 97 .
- Wang , J., Tian, B. and Jiang, M., Anal. Chem., 69 (1997) 1657 - 1661 .
- Wong, M. and Poon, B., "Sources, Fates and Effects of Persistent Organic Pollutants in China, with Emphasis on the Pearl River Delta" in The Hand Book of Environmental Chemistry Part O: "Persistent Organic Pollutants" edit by Fiedler, H., 3<sup>rd</sup> edn., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2003) p. 355 .

Wood, J.M., Science, 183 (1974) 1049 – 1052 .

Xie, C., Li, H., Li, S., Wu, J. and Zhang, Z., ,Anal. Chem. ,82 (2010) 241 – 249 .

Yilmaz , S. , Yagmur , S. , Saglikoglu , G. and Sadikoglu , M. , Int. J. Electrochem. Sci., 4 (2009) 288 – 294 .

Yılmaz, S., Uslu, B. and Ozkan, S.A., Talanta , 54 (2001) 351 – 360 .

Zayed, S.I.M. and Issa, Y.M., Bioelectrochem., 75 (2009) 9 – 12 .

Zitko, V "Chlorinated Pesticides: Aldrin, DDT, Endrin, Dieldrin, Merix" in The Hand Book of Environmental Chemistry Part O: "Persistent Organic Pollutants" edit by Fiedler, H, 3<sup>rd</sup> edn., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2003) p. 47.

Zuman, P. and Somer, G. ,Talanta, 51 (2000) 645 – 665 .