التحليل الكرونوأمبيرومتري للكادميوم (II) في بعض عينات الخضار باستخدام مسرى الكربون المُعدّل بمادة PEDOT:PSS

أحمد أبو حجر*، أحمد حلبي**

* قسم الكيمياء التحليلية والغذائية، كلية الصيدلة، جامعة إدلب

** طالب دراسات عليا (دكتوراه)

الملخص

تم تحديد شوارد الكادميوم (II) في بعض عينات الخضار بالطرائق الكهركيميائية باستخدام مسرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS حيث تميز هذا المسرى بأنه ذو انتقائية وحساسية عالية لشوارد الكادميوم(II) بالإضافة إلى تكلفتها وسميّتها المنخفضة. أظهرت المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية (CV) باستخدام مسرى الكربون المعدّل وبتطبيق الشروط المثلى قمتين للكادميوم, الأولى قمة مصعدية وذلك عند الكمون (-680±50)mV, والثانية قمة مهبطية وذلك عند الكمون (-880±10)mV، وقد كانت قيم كثافة تيار القمة المصعدية متناسبة طرداً خطياً مع تراكيز من شوارد الكادميوم (II) ضمن مجال يتراوح بين $(5.0–17.5)\times10^{-5}mol.L^{-1}$ تم ترسيب الكادميوم (II) على سطح المسرى بتطبيق كمون إرجاعي (-880)mV لمدة 30sec، ثم أُخذت القياسات الكرونوأمبيرومترية بقياس كثافة تيار أكسدة الكادميوم (II) وذلك عند تطبيق كمون ثابت (-680mV) موافق لإتمام الأكسدة (إزالة الترسيب) لمدة 30sec. كانت قيم كثافة التيار متناسبة طرداً خطياً مع تراكيز شوارد الكادميوم (II) ضمن مجال يتراوح بين $(1.0–90)\times10^{-8}mol.L^{-1}$ (R^2=0.9999) مع انحراف معياري نسبي مئوي (RSD%) لم يتعدّ 4.7%, وحد كشف (LOD) $0.18\times10^{-8}mol.L^{-1}$. أظهرت الطريقة المتبعة انتقائية وحساسية عالية لتحديد شوارد الكادميوم (II) في بعض عينات الخضار, كما أعطت مقارنة النتائج الحاصلة مع نتائج التحليل بطيف الامتصاص الذري توافق جيد

الكلمات المفتاحية: التحليل الكرونوأمبيرومتري، مسرى كربون معدّل، شوارد الكادميوم(**II**) ، التحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي، **PEDOT:PSS**

ورد البحث للمجلة بتاريخ ا//**2018**

قبل للنشر بتاريخ ا//**2018**

1- مقدمة

ازدادت في السنوات الأخيرة أهمية تحديد الكادميوم (**II**) في البيئة حيث يعد من أهم وأكثر المعادن ضرراً على صحة الإنسان والبيئة [**1**]، ومايزال يُستخدم في العديد من التطبيقات الصناعية [**2**], وكتأثير سلبي لهذه الصناعات ينبعث الكادميوم(**II**) بكميات كبيرة في الهواء, كما أنه يتراكم في التربة والمياه وينتقل إلى النباتات ويدخل أجسام الكائنات الحية بطرق عدّة [**3**]. وقد حددت منظمة الصحة العالمية الحد الأقصى للكادميوم(**II**) في مياه الشرب **0.01ppm** [**5**] **.[4]**

2- الأبحاث السابقة

استُخدمت طرائق عديدة لتحديد الكادميوم (**II**) في مختلف المجالات البيئية منها التحليل بمطيافية الكتلة المتزاوجة مع مطيافية البلازما (**ICP-MS**) [**6**] والتحليل بطيف الامتصاص الذري (**ASS**) [**7**], والمساري المنتقية للشوارد (ISE)[**8**] والتحليل الطيفي [**9**] [**10**]. إلا أن الطرائق التحليلية الكهركيميائية تفوقت على جميع الطرائق التحليلية السابقة بسبب تكلفتها المنخفضة وحساسيتها العالية, إضافة إلى أنها تتمتع بسهولة وسرعة في العمل[**11**].

استُخدمت المساري الكاشفة المعدّلة مثل الذهب[**12**] والبلاتين [**13**] ومسرى الزئبق بأنواعه المختلفة [**14**]، عند تحديد شوارد الكادميوم(**II**) بالطرائق الكهركيميائية، إلا أنه وبسبب التكلفة المرتفعة والسّميّة العالية للزئبق, وما يرافقه من مخاطر لدى معالجته [**15**]، فقد توجهت الأبحاث لإيجاد مساري ذات تكلفة وسُميّة منخفضة، لذلك استُخدمت مساري الكربون المعدّلة في السنوات الأخيرة كبدائل جيدة, حيث يمتلك الكربون في حالات

خاصة (**الغرافيت**) توزع إلكتروني فريد ومساحة سطح نوعي كبيرة, وناقلية جيدة ومقاومة ممتازة للعوامل البيئية [**16**]. تم تحديد شوارد الكادميوم(**II**) باستخدام مساري الكربون المعدّلة بمواد كيميائية مختلفة والتي يمكنها أن ترتبط بشوارد الكادميوم(**II**) بشكل كيميائي أو كهركيميائي كالشيتوزان (**Chitosan**)[**17**], الكاولين (**kaolin**)[**13**], أوكسيد الكروم (**Cr-CPE**) [**18**]، بولي سايكلوديكسترين **polycyclodextrin** [**19**] دي أستيل دي أوكسيم (**diacetyldioxime**)[**20**] البيزموث [**21**]، الديتيزون **dithizone** [**22**]. كما استُخدمت مساري الكربون المعدّلة بمواد بوليميرية لتحديد الكادميوم (**II**) بالطرائق الكهركيميائية مثل بولي **2,1** دي أمينو أنثراكوينون **Poly(1,2-diaminoanthraquinone**) [**23**]، بولي حمض الأكريليك (**PAA/ GCE**) [**24**].

حققت المادة البوليميرية بولي (**4,3 إيتلين دي أوكسي ثيوفين**) **PEDOT** نجاحاً تجارياً كمادة ناقلة (ناقليتها حوالي 10^{-2}**S/cm**), وذلك لما تتمتع به من ثبات كيميائي وحراري ممتاز, كما أنها ذات تركيب منتظم وفجوة طاقية منخفضة **(1.5-1.6)eV** [**25**] . ينتج بولي (**4,3 إيتلين دي أوكسي ثيوفين**) عن تفاعل البلمرة الأحادية لجزيئات إيتلين دي أوكسي ثيوفين بوجود مؤكسد قوي من كبريتات الحديد[**26**]، وكون أن انحلاليته ضعيفة جداً بالإضافة لأنه غير مستقر فقد تم إدخال بولي ستايرين حمض السلفونيك أثناء عملية البلمرة بوجود مؤكسد قوي من كبريتات الحديد ليعطي مادة أكثر استقراراً وثباتاً **poly(3,4- ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate** والتي يُرمز لها **PEDOT:PSS** كما أن ناقليته أصبحت أكبر بالإضافة لإمكانية بلمرته حرارياً [**27**][**28**][**29**].

3- أهمية البحث وأهدافه

يهدف هذا البحث إلى تصميم مساري من الكربون ذات ناقلية كهربائية جيدة, وتعديل سطحها الفعال بالمادة البوليميرية **PEDOT:PSS**. ثم دراسة الشروط التحليلية المُثلى لتحديد الكادميوم (**II**) بتقانة التحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي. **PEDOT PSS**
II

وأخيراً تطبيق هذه الشـــروط لإجراء القياســـات الكرونوأمبيرومترية لتحديد تراكيز الكادميوم **(II)** في بعض عينات الخضار.

أظهر المسرى المعدّل بمادة **PEDOT:PSS** مقارنة بالمساري العارية والمساري المعدّلة بمواد كيميائية أخرى, وضـمن الشـروط التجريبية المثلى حسـاسـية وانتقائية عالية لتحديد شـــوارد الكادميوم **(II)** بالطرائق الكهركيميائية المذكورة, وبتداخلات ضـــئيلة من الشـــوارد المعدنية الأخرى, التي قد تتواجد في العينات المحللة. وتميزت هذه المســـاري المصـــممة بتكلفتها الاقتصـــادية القليلة و بإمكانية معالجتها بشـكل سـهل وبسـيط لإعادة استخدامها في تجارب أخرى وكذلك أبدت سرعة وسهولة في العمل, وأعطت نتائج تحليلية ذات صحة وتكرارية عالية.

4- القسم العملي

4-1- الأجهزة

- اسـتُخدم في هذا البحث محطة كمونية صـنع شـركة **RADIOMETER** السـويدية نموذج **PGP-201** يتم التحكم بها حاسوبياً, تتضمن خلية تحليل زجاجية سعة **100mL** مزودة بحمام مائي, تضـم ثلاث مساري؛ هي مسرى الكربون المعدّل كمسرى كاشف, ومسـرى الكربون العاري كمسـرى مسـاعد والمسـرى المقارن **Ag/AgCl** (إنتاج شـركة **Metrohm** السـويدية, نموذج **AG9101**, مملوء بكلوريد البوتاسـيوم **$3mol.L^{-1}$**)، ويتم رســم المنحنيات الفولط أمبيرومترية ومعالجة المعطيات باســتخدام **برنامج VOLTA MASTER**.
- بغرض مقارنـة النتـائج التحليليـة بطريقـة مرجعيـة اســـتخدم جهـاز التحليـل بطيف الامتصـــاص الذري إنتاج شـــركة **Hitachi** نموذج **Z-2000**, مزود بمصـــباح مهبطي مجوف نوعي لشـــوارد الكادميوم **(II)**، ضـــمن الشـــروط التجريبية. كما هو مبين في الجدول رقم **(1)**:

الجدول (1): الشـروط التحليلية المسـتخدمة لتحديد Cd (II)، في جهاز الامتصـاص الذري في اللهب FAAS.

العنصر المدروس	Cd(II)
طول الموجة، نانومتر	228.8
تيار المصباح، ميلي أمبير	2.0
نمط تصحيح الخلفية	Zeman
عرض الشق، نانومتر	0.2
ارتفاع الحراق، ملم	8
تدفق غاز الاسيتيلين، مل/دقيقة	1400
تدفق الهواء، ليتر/دقيقة	6

- ميزان تحليلي حساس نموذج **TE64**, حساسيته **0.1mg** من شركة SARTORIUS الألمانية.
- جهاز قياس حموضة الوسط **Inolap pH level1** من شركة **Wissenschaftlich Techmische Werkstatten** الألمانية.
- ماصات آلية ألمانية الصنع من نوع **ISOLAB** ذات سعات مختلفة ويمكن التحكم بحجمها عن طريق معدلة الحجم.

2-4- المواد الكيميائية

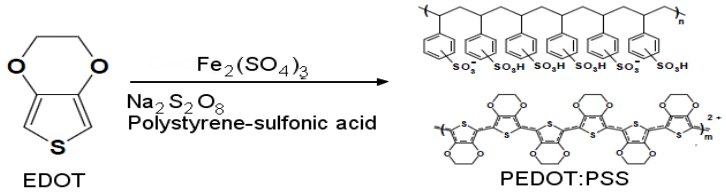
حُضِرت المادة المعدِلة **PEDOT:PSS** في مختبر أبحاث (**San Sebastian,spain**) من تفاعل بلمرة إيتلين دي أوكسي ثيوفين مع بولي ستايرين سلفونيك أسيد، التفاعل رقم (**1**) [**30**]. بوليمير مشترك من حمض الأكريليك مع مقسي سائل صنع شركة **RESPAL** الإيطالية. استُخدمت قضبان من الكربون قطرها **0.945cm** صنع شركة**Thermadyne, Arcair, Tweco Inc.** وذلك لتحضير مساري الكربون.

حُضِر محلول شوارد الكادميوم (**II**) الأساسي تركيزه 1×10^{-2}**mol.L**$^{-1}$ انطلاقاً من ملح نترات الكادميوم (**II**) $Cd(NO_3)_2$ نقاوته **99.5%** إنتاج شركة **Merck**، وذلك

بإذابة **3.084g** منه في **100mL** من الماء ثنائي التقطير ثم تنقل لدورق حجمي سعة **1000 mL** ويتمم الحجم حتى الدائرة العيارية. ثم حُضرت جميع المحاليل العيارية للكادميوم **(II)** بتراكيز أدنى انطلاقاً منه بعد تمديده بالماء ثنائي التقطير وفق ما هو مطلوب.

حُضِرت محاليل الكهرليتات بتركيز ثابت لكل منها **$0.05mol.L^{-1}$** من حمض كلور الماء **(HCl,37%)**، حمض الآزوت **(HNO_3,65%)**، حمض الخل **(CH_3COOH)** حمض الكبريت **(H_2SO_4)**، حمض الفوسفور **(H_3PO_4)** كلوريد الصوديوم **(NaCl)** خلات الصوديوم **(CH_3COONa)**. ولدراسة تأثير التداخلات الحاصلة بفعل وجود الشوارد المعدنية الأخرى استخدمنا أملاح النترات للشوارد المعدنية وجميعها كانت عالية النقاوة.

poly(3,4- ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate) PEDOT:PSS



التفاعل رقم (1): يوضح معادلة اصطناع البوليمير PEDOT:PSS

3-4- تحضير مسرى الكربون

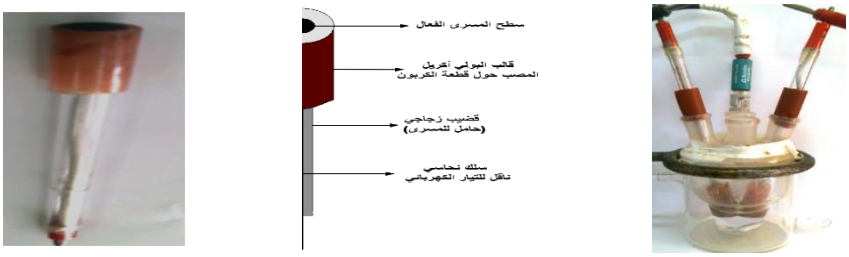
حُضِر مسرى الكربون بأخذ قطعة بطول تقريبي يساوي **1cm** من قضيب الكربون يوصل أحد طرفيه بسلك نحاسي, ثم يوضع بشكل عمودي في مركز قالب اسطواني ذو قطر داخلي **2cm** ويُصب حوله معجونة من بولي حمض الأكريليك المحضرة مباشرة بخلط **1g** من مسحوق حمض الأكريليك مع **5mL** من السائل المقسي. يُترك قالب المسرى المحاط بالمعجونة لمدة نصف ساعة حتى يجف عند درجة حرارة الغرفة, يُلمع سطح المقطع العاري غير المغطى بالشحذ ويُغسل بالماء المقطر ومن ثم يُجفف. بذلك يصبح لدينا مسرى من الكربون ذو مساحة مقطع تماس **$0.708cm^2$** ومحاط بمادة بولي حمض الأكريليك العازلة.

تمت معالجة سـطح مسـرى الكربون العاري بغمره ضـمن خلية كمونية تحوي 25ml من **$HClO_4$,0.1M** و **NaCl,0.1M** موصـولة بالمحطة الكمونية المسـتخدمة في التحليل. وتمت المعالجة أولاً بتمرير تيار كهربائي مسـتمر وذلك من خلال تطبيق فرق كمون بين المسريين الكاشف والمساعد **(-2.5)V** لمدة **60 min**. حيث يساعد ذلك على زيادة الناقلية الكهربائية للسطح الفعّال عن طريق إدخال أيونات الصـوديوم ضـمن طبقات الغرافيت. بعد ذلك نطبق على المسرى كمون موجب قدره **(+10)V** لضـمان التخلص من الرواسب على سطح المسرى والحصول على سطح صقيل قدر الامكان ويُوضـح المسرى المُصـنع بالشـكل رقم **(1)**. وقد اسـتُخدم مسـرى الكربون العاري المحضـر وفقاً للطريقة السابقة كمسرى مساعد, بينما استخدم مسرى الكربون المحضـر وفق الطريقة ذاتها وبعد تعديله بمادة **PEDOT:PSS** كمسرى كاشف لتحديد شوارد الكادميوم**(II)**.

4-4- تعديل مسرى الكربون باستخدام البوليمير PEDOT:PSS

تُحمّل المادة المعدِلة **PEDOT:PSS** بواسطة الماصـة الآلية على سطح مسرى الكربون وتُفرش بشـكل جيد ومن ثم تُجفف عند الدرجة 60°C لمدة 30 دقيقة. ثم يُنشـط المسرى المعدّل بوضـعه في خلية التحليل ويُطبق عليه مسح كموني حلقي ضـمن المجال من **(0.0)V** إلى **(-0.8)V** بوجود كهرليت **HCl** تركيزه **$0.05mol.L^{-1}$** وبوجود مسـرى مقارن **Ag/AgCl**, ومسرى مساعد من الكربون, عدد دورات المسح 25 دورة سرعة المسح الكموني **10mV/sec**, سرعة تحريك المحلول **550** rpm.

A B



الشـكل رقم (1): يبين (A) خلية التحليل المسـتخدمة (B) مسـرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS المصنع في المختبر

4-5- تحضير محلول العينة المقاسة

تم جمع بعض عينات الخضـــار من المنطقة الواقعة جنوب وشــرق مدينة حلب (الزربة – السـفيرة)، والتي تُسـقى بمياه نهر قويق المار من مدينة حلب حيث تصـب فيه مخلفات الصـرف الصـحي والصـناعي. تم غسـل الخضـروات وتجفيفها لمدة **24 h** عند الدرجة **105°C** ثم بعد ذلك رُمدت حوالي **10g** من العينة عند الدرجة **500°C** لمدة **6h**. يُذاب الرماد الناتج في **10ml** من محلول حمض الآزوت **6M** مع التسـخين لضـمان حل جميع الشــوارد المعدنية، يُرشــح المحلول الناتج ومن ثم يُكمل الحجم بالماء المقطر حتى الحجم **25ml**. يُؤخذ من المحلول **المحضــر 10ml** إلى دورق حجمي ســعة **100 ml** ثم يُكمل الحجم بكهرليت حمض كلور الماء **0.05 mol.L^{-1}**.

4-6- طريقة العمل

4-6-1- القياسات الفولط أمبيرومترية الحلقية

يُؤخذ حجم قدره **25mL** من كل محلول من المحاليل العيارية لشـــاردة الكادميوم **(II)** كلاً على حدى, ويوضـــع في خلية التحليل مع التحريك بســرعة **550rpm**. يُرســم المنحني الفولط أمبيرومتري الحلقي ضـــمن المجال من (0.0)V حتى **(-1.0)V** مقابل مســرى مقارن من **Ag/AgCl**, بتطبيق ســرعة مســح كموني **10mv/sec**, وعدد دورات المسـح **3cycle**. يتم ترسـيب شـوارد الكادميوم **(II)** على سـطح المسـرى المعدّل وفقاً لـ **$Cd \leftrightarrow Cd^{2+}+2e^{-}$** عند كمون ثابت، ثم يُزال الترسيب بتطبيق كمون مصعدي وتُقاس كثافة التيار الناتج عن إزالة الترسيب اعتباراً من دورة المسح الثالثة لكل تركيز.

4-6-2- القياسات الكرونوأمبيرومترية

تم إجراء القياسـات الكرونوأمبيرومترية لمحاليل الكادميوم **(II)** والمحضـرة بتراكيز من مرتبة **nmol.L^{-1}**، في محلول كهرليت حمض كلور الماء ذي التركيز 0.05mol.L^{-1} على خطوتين: في الخطوة الأولى تم تطبيق كمون إرجاعي مناسب لإتمام ترسيب شوارد

الكادميوم **(II)** على سطح المسرى **(-880mV)** مقابل مسرى مقارن من **Ag/AgCl** وكان زمن الترسيب 30sec. ثم تأتي الخطوة الثانية وهي بتطبيق كمون أكسدة مناسب لإتمام أكسدة جميع الكادميوم (II) المترسب على سطح المسرى وكانت قيمته **(-680mV)**. حيث كان الزمن المناسب لإتمام أكسدة الكادميوم **(II)** المترسب على سطح المسرى 30sec وذلك يتناسب تركيز شوارد الكادميوم **(II)** في المحلول.

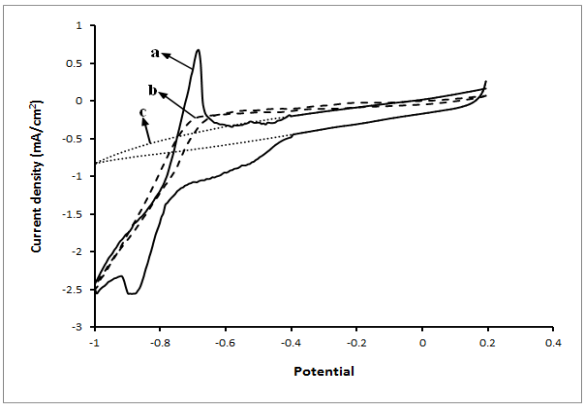
5- النتائج والمناقشة

5-1- المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية للكادميوم (II)

رُسمت المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية **(CV)** لمحلول يحوي شوارد الكادميوم **(II)** بتركيز 1×10^{-4}**mol.L**$^{-1}$, ضمن المجال الكموني من **(0.0)V** إلى **(-1.0)V** مقابل مسرى مقارن من **Ag/AgCl**, باستخدام مسرى الكربون العاري ومسرى الكربون المعدّل بمادة **PEDOT:PSS**, بوجود حمض كلور الماء بتركيز 0.05mol.L^{-1}, مع سرعة تحريك 550rpm, بتطبيق سرعة مسح كموني 10mv/sec.

يوضح الشكل رقم **(2)** المنحني **(a)**، بأن المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية لمحلول الكادميوم**(II)** تركيزه 1×10^{-4}**mol.L**$^{-1}$ تُظهر في حال استخدام مسرى الكربون المعدّل بمادة **PEDOT:PSS**، قمة مصعدية حادة وواضحة موافقة للكمون **(-680±50)mV**, وقمة مهبطية واضحة موافقة للكمون **(-880±10)mV**, مما يدل على عكوسية التفاعل الكهركيميائي ما بين شوارد الكادميوم **(II)** ومادة **PEDOT:PSS** المعدِلة لسطح مسرى الكربون. و نلاحظ في المنحني **(c)**, أنه لم تظُهر المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية لمحلول الكادميوم **(II)** باستخدام مسرى الكربون العاري أية قمة ضمن مجال المسح الكموني، وهذا يدل على عدم حساسية مسرى الكربون العاري تجاه شوارد الكادميوم **(II)**. وكذلك في المنحني **(b)**, حيث لم تُظهر المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية لمحلول كهرليت حمض كلور الماء **0.05mol.L**$^{-1}$ باستخدام مسرى الكربون المعدّل (بغياب أيونات الكادميوم**(II)**) أية قمة مصعدية أو مهبطية ضمن مجال

المســـح الكموني، وبالتالي فإن مســـرى الكربون العاري والكهرليت لا يمتلكان أي قمة مصعدية أو مهبطية.



الشـــكل رقم (2),المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية، (a) لمحلول الكادميوم (II) تركيزه 1×10^{-4} mol.L^{-1} باسـتخدام مسـرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS, (b) محلول الكادميوم (II) تركيزه 1×10^{-4} mol.L^{-1} باسـتخدام مســرى الكربون العاري, (c) محلول كهرليت حمض كلور الماء 0.05mol.L^{-1} باســتخدام مســرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS

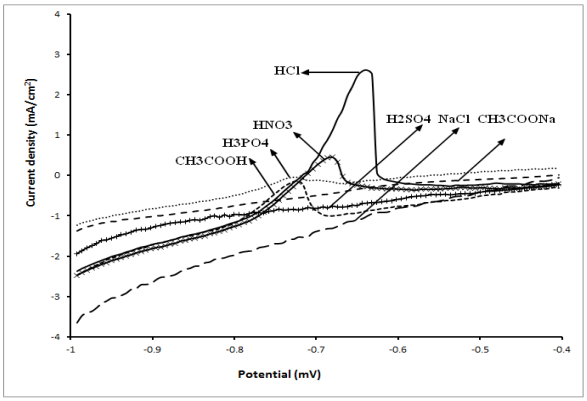
5-2- دراسـة الشـروط التجريبية المثلى لتحديد شـوارد الكادميوم (II) باسـتخدام مسرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS

تمت دراســة تأثير كل من نوع وتركيز الكهرليت المســتخدم وكمية المادة المعدِلة وثبـاتيـة الفيلم، على المنحنيـات الفولط أمبيرومتريـة الحلقيـة والكرونوأمبيرومتريـة بغيـة تطبيقها في تحديد شـــوارد الكادميوم **(II)** باســـتخدام مســـرى الكربون المُعدّل بمادة **PEDOT:PSS** .

5-2-1- دراسة تأثير نوعية الكهرليت في المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية للكادميوم (II)

رُسـمت المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية للكادميوم **(II)** باسـتخدام مسـرى الكربون المعدّل بمادة **PEDOT:PSS**، وذلك بتحضـــير محاليل لكهرليتات مختلفة مثل **(H_2SO_4 ، H_3PO_4، CH_3COONa ،NaCl ،CH_3COOH ،HNO_3 ،HCl)** بتركيز ثابت لكل منها **0.01mol.L^{-1}**، وتحوي جميعها تركيزاً ثابتاً من الكادميوم **(II)**

2×10^{-4}mol.L^{-1}، حيث يوضح الشكل رقم **(3)**، أن شكل القمة المصعدية للكادميوم**(II)** وكمونها وكثافة التيار لها تتأثر بنوع الكهرليت المســـتخدم، ونلاحظ أن القمة كانت أكثر حدة وتناظر وارتفاع لدى استخدام حمض كلور الماء ويُعزى ذلك للناقلية الكهربائية الجيدة لشوارد الكلوريد، يليه حمض الآزوت في حين تتناقص قيمة كثافة تيار هذه القمة وتصبح عريضة وغير متناظرة في حال استخدام حمض الفوسفور أو حمض الخل بينما لا تظهر أية قمة بحال استخدام خلات الصوديوم أو كلوريد الصوديوم أو حمض الكبريت.



الشـــكل رقم (3): يوضـــح المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية للكادميوم (II) تركيزه 2×10^{-4} mol.L^{-1} باســتخدام مســرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS، بتطبيق ســرعة المســح الكموني 10mV/sec ســرعة تحريك للمحلول550rpm في محاليل الكهرليتات التالية تركيز كل منها 0.01 mol.L^{-1}

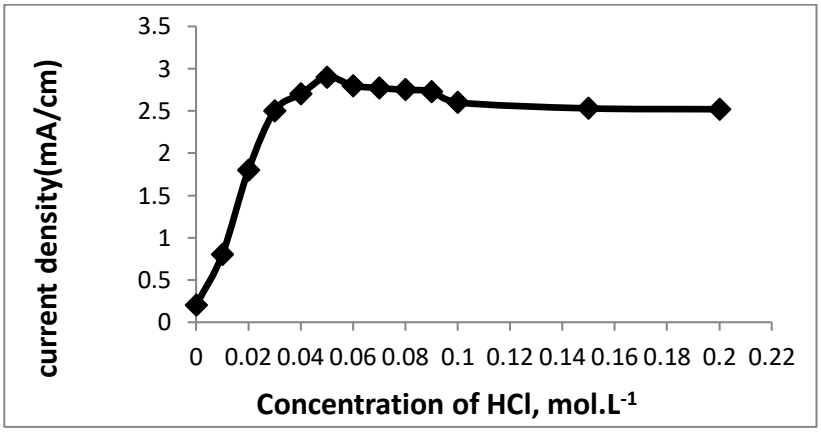
(a) ، **(b)HNO_3 , (c) H_3PO_4 (d) CH_3COOH** ، **(e) H_2SO_4** (f) **NaCl** ، **(g) CH_3COONa**

HCl

5-2-2-دراســـــة تـأثير تركيز الكهرليـت على المنحنيـات الفولط أمبيرومتريـة الحلقية للكادميوم (II)

يوضـــح الشـــكل رقم **(4)**, تأثير تركيز حمض كلور الماء والذي تم اعتماده ككهرليت داعم على تحديد الكادميوم **(II)** تركيزه **2×10^{-4}mol.L^{-1}**, حيث نلاحظ أن كثافة تيار القمة المصـــعدية للكادميوم تزداد بازدياد تركيز حمض كلور الماء حتى التركيز **0.05mol.L^{-1}**, ثم تتناقص عند تراكيز أكبر من ذلك، ومن الممكن أن يُفسر ذلك بزيادة نسبة الشوارد المعيقة لحركة شوارد الكادميوم **(II)** مما يُعيق من وصولها إلى

المسـرى الكاشـف وبالتالي نقصـان قيم كثافة التيار، ومنه فإن التركيز الأفضـل لحمض كلور الماء هو **0.05mol.L^{-1}**, وذلك عند تحديد شـوارد الكادميوم **(II)** بالتحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي والكرونوأمبيرومتري باسـتخدام مسـرى الكربون المعدّل بمادة **PEDOT:PSS**.



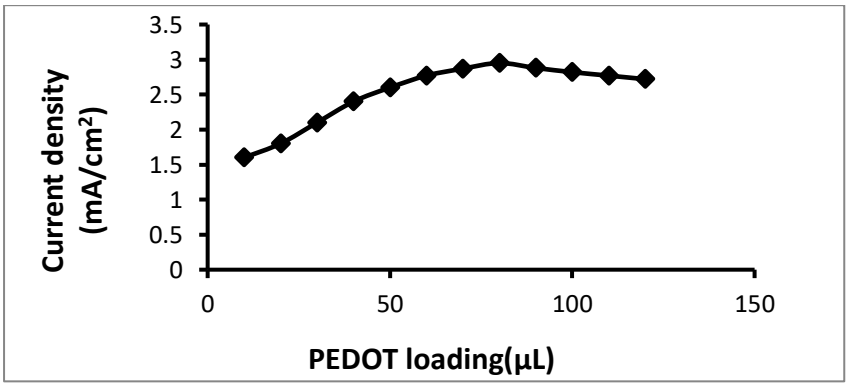
الشـكل رقم (4): تأثير تركيز الكهرليت المسـتخدم في كثافة تيار القمة المصـعدية للكادميوم (II) تركيزه 2×10^{-4}mol.L^{-1} بالتحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي باستخدام مسرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS بتطبيق سرعة المسح الكموني 10mV/sec, سرعة تحريك للمحلول 550rpm.

5-2-3- دراسـة تأثير كمية المادة المُعدِلة PEDOT:PSS في المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية (CV) للكادميوم(II)

تمت دراسة تأثير كمية مادة **PEDOT:PSS** المُحمَّلة على سطح مسرى الكربون في قيم كثافة تيار قمة أكسدة الكادميوم **(II)** وذلك باستخدام كميات من **PEDOT:PSS** تراوحت بين **(20-120)µL**، ومن ثم رُسـمت المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية بالنسبة لمحلول الكادميوم **(II)** **2×10^{-4}mol.L^{-1}** وبنفس الشروط السابقة.

يوضح الشكل رقم **(5)**، أن تغير كمية مادة **PEDOT:PSS** المُحمَّلة على سطح مسرى الكربون تؤثر في كثافة تيار القمة المصعدية للكادميوم **(II)**، حيث أن ازدياد كمية مادة **PEDOT:PSS** يؤدي إلى زيادة عدد المواقع الفعالة كهركيميائياً على سـطح المسرى، وبالتالي زيادة عدد شوارد الكادميوم **(II)** المُترسبة (بفعل تطبيق كمون إرجاعي)

على سطح المسرى، وتصبح كثافة تيار هذه القمة أكبر ما يمكن عندما تكون كمية مادة **PEDOT:PSS** المُحمَّلة على سطح المسرى مساوية للقيمة **75±5µL**. إن ازدياد كمية مادة **PEDOT:PSS** إلى قيم أكبر من ذلك، من الممكن أن تنقص الناقلية الكهربائية على سطح المسرى وهذا ما يُفسر تناقص كثافة تيار القمة المصعدية للكادميوم **(II)** عند كميات من مادة **PEDOT:PSS** أكبر من القيمة **75±5µL**.



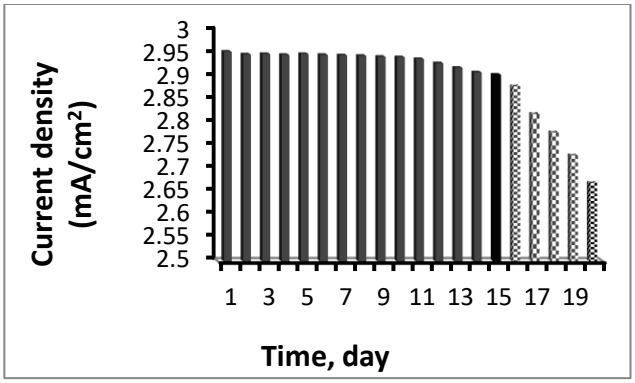
الشكل رقم (5): تأثير كمية المادة المعدّل ة PEDOT:PSS في قيمة كثافة تيار القمة المصعدية للكادميوم (II) تركيزه 2×10^{-4} mol.L^{-1} بالتحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي في وسط من حمض كلور الماء 0.05 mol.L^{-1} ، بتطبيق سرعة المسح الكموني 10mV/sec سرعة تحريك المحلول 550rpm، درجة حرارة المحلول 25°C.

5-2-4-دراسة تأثير ثباتية طبقة PEDOT:PSS في المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية (CV) للكادميوم (II)

تمت دراسة تأثير ثباتية طبقة مادة **PEDOT:PSS** المُحمَّلة على سطح مسرى الكربون في المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية للكادميوم **(II)**، حيث رُسمت المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية لمحلول للكادميوم **(II)** تركيزه **2×10^{-4}mol.L^{-1}** بتطبيق الشروط التجريبية السابقة، وسُجلت كثافة تيار القمة المصعدية. ثم حُفِظ المسرى السابق ضمن محلول حمض كلور الماء تركيزه **0.05mol.L^{-1}**، وفي اليوم التالي تم غسل المسرى المعدّل واستُخدم في رسم المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية لمحلول الكادميوم **(II)** تركيزه **2×10^{-4}mol.L^{-1}** وبنفس الشروط السابقة وأُخذت قيمة كثافة تيار القمة

المصعدية، تم تكرار هذا العمل لعدة أيام وباستخدام نفس مسرى الكربون المعدّل وبتطبيق نفس الشروط التجريبية وأُخذت قيمة كثافة تيار قمة الأكسدة في كل مرة.

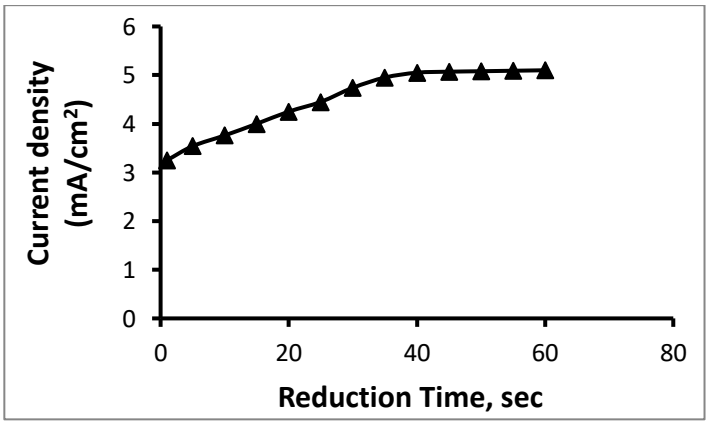
يوضح الشكل رقم **(6)**، أن طبقة **PEDOT:PSS** المُحمَّلة على سطح مسرى الكربون تبدي ثباتية جيدة على سطح المسرى الموجود ضمن خلية التحليل الحاوية على محلول الكادميوم **(II)** بتركيز **2×10^{-4}mol.L^{-1}**، بوسط من حمض كلور الماء **0.05mol.L^{-1}**، وذلك لمدة 15 يوم دون أن يحدث تناقص واضح في قيمة كثافة تيار القمة المصعدية للكادميوم **(II)**، حيث لم يتعدَ الخطأ النسبي المئوي **(RSD%)** في قياس القيمة المُقاسة 4%، لكن وبعد حفظ المسرى المعدّل لأكثر من 15 يوم ضمن محلول حمض كلور الماء تركيزه **0.05mol.L^{-1}**، فإن طبقة **PEDOT:PSS المُحمَّلة** على سطح مسرى الكربون تبدأ بالانتباج ومن ثم تتخرب بتأثير الحمض عليها، وهذا يؤدي إلى تناقص قيمة كثافة تيار القمة المصعدية للكادميوم **(II)**. وبالتالي نستطيع القول أن العمر التجريبي للمسرى حوالي **360** ساعة عمل.



الشكل رقم (6): تأثير ثباتية طبقة PEDOT:PSS المحملة على سطح المسرى في كثافة تيار القمة المصعدية للكادميوم(II) تركيزه 2×10^{-4} mol.L^{-1} بالتحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي في وسط من حمض كلور الماء 0.05 mol.L^{-1}، سرعة تحريك المحلول 550 rpm، سرعة المسح الكموني 10mV/sec عدد دورات المسح 3 cycle، درجة حرارة المحلول 25 °C.

5-2-5-دراسة تأثير زمن الترسيب على القياسات الكرونوأمبيرومترية (CA) للكادميوم (II)

رُسـمت المنحنيات الكرونوأمبيرومترية (**CA**)عند أزمنة ترسـيب مختلفة، بتطبيق كمون مهبطي (ترسيب) موافق لإتمام عملية ترسيب شوارد الكادميوم (**II**). ويُظهر الشكل رقم (7)، تأثير زمن الترسـيب على ارتفاع القمة المهبطية وبالتالي تأثيره على ارتفاع القمة المصـــعدية الناتجة عن إزالة الترســـيب. حيث نلاحظ أن ارتفاع القمة المصـــعدية يزداد بازدياد زمن الترسيب حتى يصـل إلى القيمة **30sec** ثم يثبُت ارتفاعها تقريباً. ويُفسر ذلك أنه بزيادة زمن الترسيب يزداد عدد الشوارد المترسبة على سطح المسرى. وتم اختيار زمن ترسيب مقداره **30sec** لإجراء الدراسة.



الشكل (7): تأثير زمن الترسيب لمحلول الكادميوم (II) $10\times10^{-8}mol.L^{-1}$ على كثافة تيار القمة المصـعدية باستخدام مسرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS .

يُلخص الجدول رقم (2), الشـروط المثلى لتحديد شـوارد الكادميوم (**II**) بالتحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي والتحليل الكرونوأمبيرومتري باســتخدام مســرى الكربون المعدّل بمادة **PEDOT:PSS**.

الجدول رقم (2): الشـــروط المثلى لتحديد شـــوارد الكادميوم (II) بالتحليل الفولط أميبرومتري الحلقي والتحليل الكرونوأمبيرومتري باســـتخدام مســـرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS

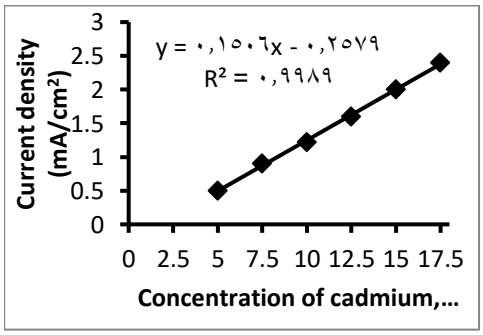
الشاردة المدروسة	Cd^{2+}
المسرى الكاشف	مسرى الكربون المُعدّل بمادة PEDOT:PSS

نوع الكهرليت	HCl
تركيز الكهرليت HCl	$0.05 mol.L^{-1}$
سرعة تحريك المحلول	550 rpm
زمن الترسيب	30sec

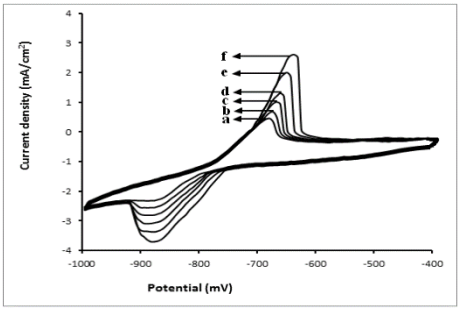
3-5-المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية (CV) العيارية للكادميوم (II) باستخدام مسرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS.

باستخدام الشروط المثلى الموضحة بالجدول رقم (2)، رُسمت المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية (CV) لسلسة من محاليل الكادميوم (II) ، حيث وُجد أن كثافة تيار القمة المصعدية متناسبة طرداً خطياً مع تراكيز شوارد الكادميوم (II) ضمن المجال $10^{-}\times$ $(5.0–17.5)^{5} mol.L^{-1}$ انظر الشـــكل رقم (8). تم تحديد معادلة المنحني العياري وفق الصيغة $Y = 0.1506X - 0.2579$ $(R^2=0.9989)$ حيث Y كثافة تيار القمة المصعدية mA/cm^2, X تركيز شـوارد الكادميوم $(II) mol.L^{-1}$. تميزت النتائج التحليلية الموضـحة بالجدول رقم (3) لتحديد الكادميوم (II) بالتحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي باســـتخدام مســـرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS بدقة جيدة حيث لم تتجاوز قيم الانحراف المعياري النســـبي المئوي (RSD%) القيمة 3.83%. كما أنها تميزت بالصـــحة حيث تراوحت قيم الاسترجاعية بين (99.2-101)%.

A



B



الشكل رقم (8) : (A) المنحني العياري للكادميوم (II) باستخدام التحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي ضمن الشروط التجريبية المثلى

(B) المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية (CV) لسلسلة من محاليل الكادميوم (II) ضمن الشروط التجريبية المثلى بالتراكيز $mol.L^{-1}$ (a)

الجدول رقم (3): تقدير دقة وصحة تحديد شوارد الكادميوم (II) بالتحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة PEDOT:PSS ضمن الشروط التحليلية المثلى

التركيز المأخوذ Cd(II)	التركيز ± SD المحدد	RSD%	الاسترجاعية R%	خطأ القياس التحليلي	حد الثقة*
5.00	4.96 ± 0.19	3.83	99.20	0.08	4.96 ± 0.23
7.50	7.48± 0.21	2.80	99.73	0.09	7.48 ± 0.26
10.0	9.95 ± 0.24	2.41	99.50	0.10	9.95 ± 0.29
12.5	12.12 ± 0.29	2.39	101.0	0.12	12.12± 0.36
15.0	15.08 ± 0.32	2.12	100.5	0.14	15.08± 0.39
17.5	17.37 ± 0.35	2.01	99.25	0.15	17.37± 0.43

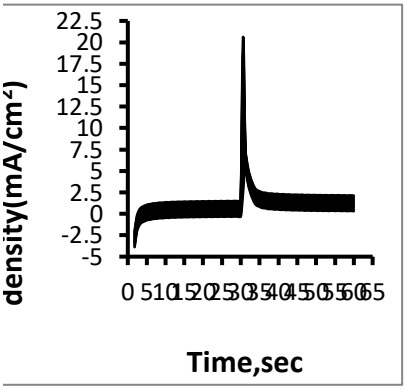
*حدد الثقة عند السوية 95% وعدد درجات الحرية 5

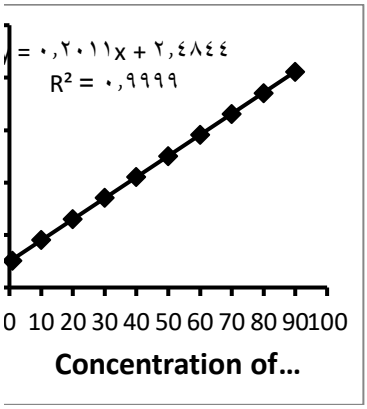
4-5- الكرونوأمبيرومترية (CA) العيارية للكادميوم (II) باستخدام مسرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS.

باستخدام الشروط المثلى الموضحة بالجدول رقم (1)، رُسمت المنحنيات الكرونوأمبيرومترية (CA) لسلسة من محاليل الكادميوم (II) كما في الشكل رقم (9-A) حيث وُجد أن كثافة تيار الأكسدة تكون متناسبة طرداً خطياً مع تراكيز شوارد الكادميوم (II) ضمن المجال $(1.0\text{-}90)\times10^{-8} mol.L^{-1}$ الشكل رقم (9-B). حيث أن معادلة المنحني العياري متوافقة مع الصيغة التالية $Y=0.2011X+2.4844$

(R^2=0.9999). علماً أن **Y** تُمثل قيمة كثافة تيار الأكسدة **mA/cm²**، **X** تُمثل تركيز شوارد الكادميوم **(II)** **nmol.L⁻¹**. بناءً على معطيات المنحني العياري الخطي نعرض في الجدول رقم **(4)**، نتائج تحديد شوارد الكادميوم **(II)** بالتحليل الكرونوأمبيرومتري باستخدام مسرى الكربون المعدّل بمادة **PEDOT:PSS**، لمحاليل عيارية بتراكيز مختلفة ضمن الشروط التجريبية المثلى. تميزت النتائج التحليلية بدقة جيدة حيث لم تتجاوز قيم الانحراف المعياري النسبي المئوي (RSD%) القيمة 4.7%، كما أنها تميزت بالصحة حيث تراوحت قيم الاسترجاعية بين (99.42-102.0)%. وتم حساب حد الكشف الكيفي من العلاقة LOD(k=3)=k×Sa/b، فكانت قيمته تساوي 0.18×10^{-8}mol.L^{-1} من أجل Cd^{2+}. كذلك تم حساب حد الكشف الكمي من العلاقة LOQ(k=10)=k×Sa/b، فكانت قيمته تساوي 0.6×10^{-8}mol.L^{-1} من أجل Cd^{2+} مما يدل على الحساسية العالية لتحديد الكادميوم (II) بالتحليل الكرونوأمبيرومتري باستخدام مسرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS.

A **B**





الشكل رقم (9-A): المنحنيات للكادميوم (II) باستخدام التحليلالكرونوأمبيرومترية (CA) لسلسلة من محاليل الكرونوأمبيرومتري ضمن الشروط التجريبيةالكادميوم (II) ضمن الشروط التجريبية المثلى المثلى, عدد مرات القياس n = 5 للتراكيز $(1\text{-}90)\times10^{-8}$ mol.L^{-1}

الشكل رقم (9-B): المنحني العياري

الجدول رقم (4): تحديد شـــوارد الكادميوم (II) بالتحليل الكرونوأمبيرومتري باســـتخدام مســـرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS ضمن الشروط التحليلية المثلى

التركيز المأخوذ Cd(II) $\times 10^{-8}$ M	الدقة والصحة خلال يوم واحد Intra-day (n=5)			الدقة والصحة خلال عدة أيام (5 أيام) Inter-day (n=5)		
	$[Cd^{2+}] \pm SD$ $\times 10^{-8}$ M	RSD%	الاسترجاعية R%	$[Cd^{2+}] \pm SD$ $\times 10^{-8}$ M	RSD%	الاسترجاعية R%
1.0	1.020 ± 0.048	4.70	102.00	0.985±0.042	4.26	98.50
10	9.957± 0.374	3.75	99.57	9.914±0.395	3.98	99.140
20	19.885±0.712	3.58	99.42	20.215±0.745	3.68	101.07
30	30.120 ±1.00	3.33	100.4	29.871±0.982	3.28	99.570

100.23	3.10	40.095±1.244	100.4	3.01	40.182±1.211	40
100.25	2.71	50.128±1.362	99.84	2.72	49.920±1.358	50
99.836	2.40	59.902±1.442	99.92	2.46	59.953±1.475	60
99.978	2.11	69.985±1.480	100.2	2.11	70.154±1.483	70
100.78	1.85	80.625±1.499	100.5	1.90	80.422±1.522	80
100.66	1.76	90.551±1.601	99.86	1.77	89.877±1.589	90

6- التداخلات الحاصلة بفعل وجود شوارد معدنية أخرى

تم دراسة تأثير وجود الشوارد المعيقة التالية **Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Sn^{2+} Zn^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, As^{3+}, Ca^{2+},Cr^{3+}, Co^{2+}**, على تحديد شوارد الكادميوم **(II)** وذلك بتحضير سلسلة من المحاليل بتراكيز مختلفة لكل شاردة معيقة, بحيث تحوي جميع المحاليل السابقة على تركيز ثابت من شوارد الكادميوم **(II)** $10\times10^{-8}mol.L^{-1}$. أُخذت القياسات الكرونوأمبيرومترية للمحاليل السابقة ضمن الشروط التجريبية المثلى, وحُدد تركيز الشاردة المعيقة الذي يصبح عنده الخطأ النسبي المئوي في تحديد تركيز الكادميوم **(II)** أكبر أو يساوي 5%, تم إدراج نتائج التداخلات الحاصلة في الجدول رقم **(5)**. نلاحظ من النتائج المبينة بالجدول أن وجود شوارد الزنك الثنائي والحديد الثلاثي والزئبق الثنائي والكالسيوم الثنائي والزرنيخ الثلاثي والكروم الثلاثي والنيكل الثنائي لا تسبب تداخل في تحديد شوارد الكادميوم **(II)** إلا بتراكيز أكبر بحوالي **840** ضعف من تركيز شوارد الكادميوم **(II)**, في حين إن وجود شوارد القصدير الثنائي بتراكيز أكبر بحوالي **250** ضعف ووجود شوارد النحاس الثنائي بتراكيز أكبر بحوالي **410** ضعف فهي تسبب إعاقة في تحديد شوارد الكادميوم **(II)** كما نلاحظ أن وجود شوارد الرصاص بتركيز أكبر بحوالي 50 ضعف تسبب إعاقة واضحة في تحديد شوارد الكادميوم **(II)**، ويعلل ذلك بأن كل من شوارد القصدير والنحاس والرصاص تمتلك كمونات أكسدة وإرجاع قريبة من قيم كمونات الأكسدة والإرجاع للكادميوم **(II)** وبالتالي زيادة تركيز هذه الشوارد يؤدي لانزياح الكمون الإرجاعي لها لتصبح بعد التراكيز المبينة في الجدول (5) مؤثرة على تحديد شوارد الكادميوم **(II)**. نستدل من النتائج السابقة على انتقائية الطريقة التحليلية المتبعة باستخدام مساري الكربون المعدّل ة بمادة **PEDOT:PSS** في تحديد شوارد الكادميوم **(II)** في مختلف العينات البيئية.

الجدول رقم (5): التداخلات الحاصلة بفعل وجود بعض الشوارد المعدنية على تحديد شوارد الكادميوم(II) تركيزها 10×10^{-8} $mol.L^{-1}$ بالتحليل الكرونوأمبيرومتري باستخدام مسرى الكربون المعدّل بمادة PEDOT:PSS.

الشاردة المعيقة	التركيز المحدد Cd(II) $\times 10^{-8}$ M	S.D $\times 10^{-8}$ M	RSD%	الخطأ النسبي المئوي Relative Error*	]Cd^{2+}]/[cation[
بدون شاردة معيقة	9.98	0.34	3.40	0.0	0.0
Zn^{2+}	10.48	0.38	3.63	+4.8	840
Fe^{3+}	9.51	0.35	3.68	-4.9	950
Cu^{2+}	10.52	0.40	3.80	+5.2	410
Hg^{2+}	10.50	0.34	3.24	+5.0	1070
Pb^{2+}	10.47	0.41	3.92	+4.7	50
Ca^{2+}	9.54	0.29	3.03	-4.6	900
As^{3+}	9.49	0.26	2.73	-5.1	1000
Ni^{2+}	9.53	0.33	3.46	-4.7	980
Sn^{2+}	10.53	0.38	3.60	+5.3	250
Cr^{3+}	9.50	0.31	3.26	-5.0	960
Co^{2+}	9.52	0.27	2.83	-4.8	880

$$\text{Relative Error\%} = \frac{C_{found} - C_{taken}}{C_{taken}} \times 100\%$$

7- التطبيقات العملية

تم تطبيق طريقة التحليل الكرونوأمبيرومتري باستخدام مسرى الكربون المعدّل بمادة **PEDOT:PSS** لتحديد الكادميوم **(II)** في بعض عينات الخضار (سلق، سبانخ، خس) المزروعة في منطقتي شرق و جنوب حلب والتي غالباً ما تُسقى من مياه الصرف الصحي والصناعي الصادر عن المعامل المحيطة بمدينة حلب. يوضح الجدول رقم **(6)**, نتائج التحديد الكمي بتطبيق طريقة الإضافات العيارية لشوارد الكادميوم **(II)** في كل من محاليل عينات الخضار المحضرة (موضحة مسبقاً)، حيث تراوحت قيم الاسترجاعية بين %(**98.50-100.5**). ويوضح الجدول رقم **(7)**، مقارنة بين نتائج التحديد الكمي للكادميوم **(II)** في عينات الخضار بالطريقة التحليلية التي اتبعناها ونتائج مطيافية الامتصاص الذري كطريقة مرجعية. وبمقارنة النتائج عن كلا الطريقتين تبين أن النتائج الإحصائية متقاربة من خلال حساب قيمة المعامل F وقيمة الاختبار t. وهذا يؤكد إمكانية استخدام مسرى الكربون المعدّل بمادة **PEDOT:PSS** لتحديد شوارد الكادميوم **(II)**. كما تشير نتائج تحديد مستويات الكادميوم **(II)** في عينات الخضار إلى التلوث الواضح لهذه الخضار بهذا المعدن السام نتيجة سقايتها بمياه الصرف الصحي والصناعي والحاوي على تراكيز كبيرة للكادميوم **(II)**.

الجدول رقم(6): نتائج التحديد الكمي لشوارد الكادميوم (II) باستخدام التحليل الكرونوأمبيرومتري في بعض عينات الخضار بطريقة الإضافات العيارية

العينة المحددة	التركيز المأخوذ Cd(II) $\times 10^{-8}$ M (n=5)	التركيز المحدد±SD $\times 10^{-8}$ M (n=5)	الاسترجاعية R (%)
السلق (Chard)	-	4.36 ± 0.120	-
	1.0	0.99* ± 0.031	99.0
	5.0	4.93 ± 0.112	98.6
	10.0	10.05 ± 0.305	100.5
	-	3.93 ± 0.131	-

السبانخ (Spinach)	1.0	1.01* ± 0.042	101.0
	5.0	5.02 ± 0.217	100.4
	10.0	9.90 ± 0.295	99.0
الخس (Lactuca)	-	3.92 ± 0.128	-
	1.0	0.985* ± 0.035	98.5
	5.0	4.95 ± 0.185	99.0
	10.0	9.92 ± 0.302	99.2

*القيمة هنا هي بعد طرح تركيز عينة الكادميوم(II) الموجودة في عينات الخضار

الجدول رقم(7): مقارنة بين تحديد شوارد الكادميوم (II) بالتحليل الكرونوأمبيرومتري والتحليل بمطيافية الامتصاص الذري

العينة Sample	طريقة التحليل الكرونوأمبيرومتري (n=5)	طريقة التحليل بطيف الامتصاص الذري (n=5)
	Cd(II) ± SD (µg/g)	Cd(II) ±SD (µg/g)
السلق (Chard)	0.122±0.0044	0.126±0.0036 F=1.49 t =-2.03
السبانخ (Spinach)	0.110±0.0035	0.107±0.0042 F=1.44 t = +1.91
الخس (Lactuca)	0.110±0.0043	0.112±0.0024 F=3.21 t = -1.04

References

[**1**] G. F. Nordberg, K. Nogawa, and M. Nordberg, "Cadmium," in *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition)*, Elsevier, **2015**, **pp**. **667**–**716**.

[**2**] WHO, "Exposure to Cadmium: A Major Public Health Concern." WHO Geneva, Switzerland, 2010.

[**3**] H. Wu *et al.*, "Environmental exposure to cadmium: health risk assessment and its associations with hypertension and impaired kidney function," *Sci. Rep.*, vol. **6**, **p**. **29989**, **2016**.

[**4**] A. Bernard, "Cadmium & its adverse effects on human health," *Indian J. Med. Res.*, vol. **128**, no. **4, p. 557**, **2008**.

[**5**] L. Järup, M. Berglund, C. G. Elinder, G. Nordberg, and M. Vanter, "Health effects of cadmium exposure--a review of the literature and a risk estimate," *Scand. J. Work. Environ. Health*, **pp**. **1**–51, **1998**.

[**6**] J. Terán-Baamonde, R.-M. Soto-Ferreiro, A. Carlosena, J.-M. Andrade, and D. Prada, "Determination of cadmium in sediments by diluted HCI extraction and isotope dilution ICP-MS," *Talanta*, vol. **186**, **pp**. **272**–**278**, **2018**.

[**7**] E. Rawar and A. Rohman, "Validation of atomic absorption spectrophotometry and mercury analyzer for analysis of cadmium, lead and mercury in red chili pepper," *Asian J Agric Res*, vol. **10**, no. **1, pp**. **65**–**71**, **2016**.

[**8**] C. Göde, M. L. Yola, A. Y\ilmaz, N. Atar, and S. Wang, "A novel electrochemical sensor based on calixarene functionalized reduced graphene oxide: Application to simultaneous determination of Fe (**III**), Cd (**II**) and Pb (**II**) ions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. **508**, **pp**. **525**–**531**, **2017**.

[**9**] T. da Silva Magalhães and B. F. Reis, "A novel multicommuted flow analysis strategy for the spectrophotometric determination of cadmium in water at $µ$g L- **1** levels without using a preconcentration step," *Anal. Methods*, vol. **10**, no. **8, pp**. **900**–**909**, **2018**.

[**10**] B. N. Kumar, S. H. Kumar, and G. G. Redhi, "Spectrophotometric Determination of Cadmium (**II**) in Water and Soil Samples Using Schiff's Bases," **2016**.

[**11**] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy, and C. G. Zoski, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, vol. 2. wiley New York, **1980**.

[**12**] Y. Bonfil, M. Brand, and E. Kirowa-Eisner, "Trace determination of mercury by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. **424**, no. **1**, **pp**. **65**–**76**, **2000**.

[**13**] M. A. El Mhammedi, M. Achak, M. Hbid, M. Bakasse, T. Hbid, and A. Chtaini, "Electrochemical determination of cadmium (**II**) at platinum electrode modified with kaolin by square wave voltammetry," *J. Hazard. Mater.*, vol. **170**, no. **2–3**, **pp**. **590**–**594**, 2009.

[**14**] J. Raj, A. Raina, and T. D. Dogra, "Direct determination of zinc, cadmium, lead, copper metal in tap water of Delhi (India) by anodic stripping voltammetry technique," in *E3S Web of conferences*, **2013**, vol. 1**,** p. **9009**.

[**15**] E. Shams and R. Torabi, "Determination of nanomolar concentrations of cadmium by anodic-stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with zirconium phosphated amorphous silica," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. **117**, no. **1**, **pp**. **86**–**92**, **2006**.

[**16**] J. Wang, *Analytical electrochemistry*. John Wiley & Sons, **2006**.

[**17**] Z. Guo *et al.*, "Simultaneous determination of trace Cd (**II**), Pb (**II**) and Cu (**II**) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-**l**-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. **490**, pp. **11**–**22**, **2017**.

[**18**] Z. Koudelkova *et al.*, "Determination of zinc, cadmium, lead, copper and silver using a carbon paste electrode and a screen printed electrode modified with chromium (**III**) oxide," *Sensors*, vol. **17**, no. **8**, **p. 1832**, **2017**.

[**19**] G. Roa, M. T. Ramirez-Silva, M. A. Romero-Romo, and L. Galicia, "Determination of lead and cadmium using a polycyclodextrin-modified carbon paste electrode with anodic stripping voltammetry," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. **377**, no. **4**, **pp**. **763**–**769**, **2003**.

[**20**] C. Hu, K. Wu, X. Dai, and S. Hu, "Simultaneous determination of lead (**II**) and cadmium (**II**) at a diacetyldioxime modified carbon paste electrode by differential pulse stripping voltammetry," *Talanta*, vol. **60**, no. **1**, **pp**. **17**–**24**, **2003**.

[**21**] S. B. Hočevar, **I**. Švancara, K. Vyt\vras, and B. Ogorevc, "Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder," *Electrochim. Acta*, vol. **51**, no. **4**, **pp**. **706**–**710**, **2005**.

[**22**] M. Karimi, F. Aboufazeli, H. Reza, O. Sadeghi, and E. Najafi, "Determination of cadmium (**II**) ions in environmental samples: a potentiometric sensor," *Curr. World Environ.*, vol. **7**, no. **2**, **2017**.

[**23**] K. M. Hassan, S. E. Gaber, M. F. Altahan, and M. A. Azzem, "Novel Sensor Based on Poly (**1**, **2**-Diaminoanthraquinone) for Individual and Simultaneous Anodic Stripping Voltammetry of **Cd2**+, **Pb2**+, **Cu2**+ and **Hg2**+," *Electroanalysis*.

[**24**] M. O. Oyagi, J. O. Onyatta, G. N. Kamau, and P. M. Guto, "Simultaneous Determination of Trace Lead (**II**), Cadmium (**II**) and Cobalt (**II**) by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry Using Polyacrylic acid/Glassy Carbon Electrode," *Int. J. Sci. Basic Appl. Res.*, vol. **23**, no. **2**, **2015**.

[**25**] B. N. Reddy, A. Pathania, S. Rana, A. K. Srivastava, and M. Deepa, "Plasmonic and conductive Cu fibers in poly (**3**, **4**-ethylenedioxythiophene)/Cu hybrid films: enhanced electroactivity and electrochromism," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. **121**, pp. **69**–**79**, **2014**.

[**26**] Q. Zhao, R. Jamal, L. Zhang, M. Wang, and T. Abdiryim, "The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. **9**, no. **1,** p. **557**, **2014**.

[**27**] A. Nitta and K. Shimono, "Preparation of PDOT: PSS Transparent Conductive Film Using Ink-Jet Printing," *Adv. Mater. Phys. Chem.*, vol. **5**, no. **12**, p. **467**, **2015**.

[**28**] A. Dkhissi, D. Beljonne, and R. Lazzaroni, "Atomic scale modeling of interfacial structure of PEDOT/PSS," *Synth. Met.*, vol. **159**, no. **5**–**6, pp**. **546**–**549**, **2009**.

[**29**] G. March, T. D. Nguyen, and B. Piro, "Modified electrodes used for electrochemical detection of metal ions in environmental analysis," *Biosensors*, vol. **5**, no. **2**, **pp**. **241**–**275**, **2015**.

[**30**] D. P. Kepić *et al.*, "Preparation of PEDOT: PSS thin films doped with graphene and graphene quantum dots," *Synth. Met.*, vol. **198**, **pp**. **150**–**154**, **2014**.