تحديد الرصاص الثنائي في بعض عينات الخضار بالطرائق الكهروكيميائية باستخدام مسرى الكربون المعدل

د. أحمد أبو حجر*، أحمد حلبي**

قسم الكيمياء التحليلية والغذائية، كلية الصيدلة، جامعة إدلب

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة إدلب طالب دراسات عليا (دكتوراه)

*** طالب دراسات عليا (دكتوراه)**

الملخص

تم تحديد شوارد الرصاص في بعض عينات الخضار بالطرائق الكهروكيميائية باستخدام مساري (مجسات) الكربون المعدلة بمادة **PEDOT:PSS** حيث تميزت هذه المساري بأنها ذات انتقائية وحساسية عالية لشوارد الرصاص بالإضافة إلى تكلفتها وسميتها المنخفضة. أظهرت المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة **PEDOT:PSS** وبتطبيق الشروط التجريبية المثلى قمتين للرصاص, الأولى موافقة لقمة الأكسدة وذلك عند الكمون **(−360±10)mV**, والثانية موافقة لقمة الإرجاع وذلك عند الكمون **(−550±10)mV**. كما أُجريت القياسات الكرونوأمبيرومترية بتطبيق كمون إرجاعي موافق لإتمام إرجاع شوارد الرصاص **(−650mV)** لمدة **30sec** ثم عكس قيمة كمون المسرى لتوافق أكسدة كامل الرصاص المترسب على سطح المسرى **(−350mV)** لمدة **30sec**. كانت قيم القفزة في كثافات التيار (الموافقة للفرق بين كثافة تيار الأكسدة وكثافة تيار الإرجاع) متناسبة مع تراكيز شوارد الرصاص ضمن مجال يتراوح بين **1.00×10−9mol.L−1** إلى **100×10−9mol.L−1** **(r=0.999)**, مع انحراف معياري نسبي مئوي لم يتعدى **4.08%**, ووصل حد الكشف **LOD** إلى **0.19×□□□□mol.L−1**. أظهرت هذه الطريقة انتقائية وحساسية عاليتان لتحديد شوارد الرصاص في بعض عينات الخضار, كما أعطت مقارنة النتائج الحاصلة مع نتائج التحليل بطيف الامتصاص الذري توافق جيد.

الكلمات المفتاحية: التحليل الكرونوأمبيرومتري، مســاري كربون معدلة، شــوارد الرصاص،**PEDOT:PSS**

ورد البحث للمجلة بتاريخ ا//**2018**
قبل للنشر بتاريخ ا//**2018**

Determination of Lead (II) in Some Vegetable Samples by Electrochemical Methods Using Modified Carbon Electrode

Ahmad Abo Hajer [*], Ahmad G. Halabi [**]

*** Department of Analytical and Food Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Idlib**

**** Graduate student (PhD)**

Abstract

The lead (**II**) ions were determined in some vegetable samples by electrochemical methods using the modified carbon electrode with PEDOT: PSS. This electrode is characterized by its selectivity and high sensitivity to lead (**II**) ions, in addition to its low cost and toxicity. The cyclic voltammetry curves were show using the modified carbon electrode with PEDOT: PSS and by applying the optimum experimental conditions, two peaks for lead (**II**), the first corresponding to the oxidation peak at the potential (**-360 ± 10**) mV, and the second corresponding to the reduction peak at the potential (**-550 ± 10**). mV. The values of the oxidation peak current density were linearly proportional to the concentrations of lead (**II**) ions within a range of (**1.0-25**) **$\times 10^{-5}$** $mol.L^{-1}$. The lead (**II**) was deposited on the electrode surface by applying a reduce potential **(-650)mV** for 30sec, then chronoamperometric measurements were taken by measuring the current density of the lead (**II**) oxidation when applying a constant potential **(-350mV**) to complete the oxidation (**deposition**) for **30sec**. The current density values were linearly proportional to the concentrations of lead (**II**) ions within a range from (**1.0-100)$\times 10^{-}$**

^{9}**mol.L^{-1}** (**r = 0.999**), with a percentage standard deviation not exceeding **4.08%,** And the LOD was **0.19×10^{-9}mol.L^{-1}**. This method showed high selectivity and sensitivity for determining lead ions in some vegetable samples. The comparison of the results obtained with the results of the analysis with the atomic absorption spectrum gave good accord.

Keywords: Lead(**II**) determination, Cyclic voltammetry, carbon electrode, Chronamperometric, PEDOT:PSS modified electrode

Corresponding author: Department of Analytical and Food Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Idlib.
E-mail address:abohamed8@hotmail.com

1 – مقدمة

ازدادت في السنوات الأخيرة أهمية تحديد الرصاص في البيئة حيث يعد من أهم وأكثر المعادن ضرراً على صحة الإنسان والبيئة [**1**]. والذي مازال يستخدم في العديد من التطبيقات الصناعية [**2**], وكتأثير سلبي لهذه الصناعات ينبعث الرصاص بكميات كبيرة في الهواء, كما أنه يتراكم في التربة والمياه وينتقل إلى النباتات ويدخل أجسام الكائنات الحية بطرائق عديدة [**3**]. وقد حددت منظمة الصحة العالمية مستويات الحدود القصوى من الرصاص في مياه الشرب في حدود **0.05ppm**, حيث يعد مادة ملوثة عندما تزيد كميته عن **1ppm** [**4**].

تحليلياً, استخدمت طرائق عديدة لتحديد الرصاص في مختلف المجالات البيئية, منها التحليل بمطيافية الكتلة المتزاوجة مع مطيافية البلازما (**ICP-MS**) [5] والتحليل بطيف الإمتصاص الذري (**ASS**) [**7,6**], والمساري المنتقية للشوارد (**ISE**) [**8**], والتحليل الطيفي [**9**]. إلا أن الطرائق التحليلية الكهركيميائية تفوقت على جميع الطرائق التحليلية السابقة بسبب تكلفتها المنخفضة وحساسيتها العالية, إضافة إلى أنها تتمتع بسهولة وسرعة في العمل [**10**].

استُخدمت المساري العاملة مثل الذهب والبلاتين ومسرى الزئبق بأنواعه المختلفة عند تحديد شوارد الرصاص بالطرائق الكهروكيميائية [**28,26,11**], إلا أنه وبسبب تكلفتها المرتفعة بالإضافة للسمية العالية للزئبق, وما يرافقه من مخاطر لدى معالجته [**12**], توجهت الأبحاث لإيجاد مساري (مجسات) بديلة تبدي سلوكاً كهركيميائياً مماثلاً للمساري

الأخرى, وذات تكلفة وسمية منخفضة، فظهرت مساري الكربون المعدلة في السنوات الأخيرة كبدائل جيدة, حيث يمتلك الكربون في حالات خاصة (الغرافيت) تركيب إلكتروني فريد ومساحة سطح نوعي كبيرة, وتوصيل كهربائي جيد, ومقاومة ممتازة للعوامل البيئية [13]. فقد تم تحديد شوارد الرصاص باستخدام مساري الكربون المعدلة بمواد كيميائية مختلفة والتي يمكنها أن ترتبط بشوارد الرصاص بشكل كيميائي أو كهركيميائي كالشيتوزان (**Chitosan**) [14], الكاولين (**kaolin**) [15], البزموث (**bismuth**) [16], دي أستيل دي أوكسيم (**adiacetyldioximemodified**) [17], بولي (أحمر الفينول) (**poly(phenol red)**) [18], وبعض الجيلاتينات النباتية (**Phytochelatin**) [19].

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, بالإضافة إلى أنها ذات تركيب منتظم وفجوة طاقية منخفضة **1.6 -1.5 eV**[20]. ينتج بولي (**4,3** إيتلين دي أوكسي ثيوفين) عن تفاعل البلمرة الأحادية لجزيئات إيتلين دي أوكسي ثيوفين بوجود مؤكسد قوي من كبريتات الحديد وكون أن انحلاليته ضعيفة جداً بالإضافة لأنه غير مستقر, لذا تم إدخال بولي ستايرين حمض السلفونيك أثناء عملية البلمرة بوجود مؤكسد قوي من كبريتات الحديد ليعطي مادة **PEDOT:PSS** الأكثر استقراراً وثباتاً كما أن ناقليته أصبحت أكبر بالإضافة لإمكانية بلمرته حرارياً [27,21].

2 – هدف البحث وأهميته

يهدف هذا البحث إلى تصميم مساري (مجسات) بسيطة وذات تكلفة وسمية منخفضة إذا ما قورنت بالمساري الأخرى, مثل الذهب والبلاتين الباهظة الثمن ومسرى الزئبق السام, وما يرافقه من شروط صارمة لدى استعماله ومعالجته.

لهذا الغرض تم تصميم مساري من الكربون, ومن ثم تم تعديل السطح الفعال لها بالمادة البوليميرية **poly(styrene sulfonate)** والتي يرمز لها **PEDOT:PSS**, صيغها مبينة في التفاعل رقم (**1**). تمت **poly(3,4- ethylenedioxythiophene)**

دراسة إمكانية استخدام هذه المساري المعدلة لتحديد تراكيز ضئيلة من الرصاص في بعض عينات الخضار بالطرائق الكهروكيميائية.

أظهرت المساري المعدلة بمادة **PEDOT:PSS** مقارنة بالمساري العارية والمساري المعدلة بمواد كيميائية أخرى, وضمن الشروط التجريبية المثلى حساسية وانتقائية عالية لتحديد شوارد الرصاص بالطرائق الكهركيميائية, وبتداخلات ضئيلة من الشوارد المعدنية الأخرى, التي قد تتواجد في العينات المحللة. وتميزت هذه المساري المصممة بتكلفتها الاقتصادية القليلة إذا ما قورنت مع المساري الأخرى كالذهب والبلاتين، كما أنها تميزت بإمكانية معالجتها بشكل سهل وبسيط لإعادة استخدامها في تجارب أخرى, وكذلك أبدت سرعة وسهولة في العمل, وأعطت نتائج تحليلية ذات صحة وتكرارية عالية.

3 – القسم العملي

3 –1 – الأجهزة

- استُخدم في هذا البحث محطة كمونية مبرمجة صنع شركة **RADIOMETER** السويدية نموذج **PGP-201** يتم التحكم بها حاسوبياً, حيث يتم رسم منحنيات الفولط أمبيرومترية ومعالجة المعطيات باستخدام برنامج **VOLTA MASTER 4**.
- خلية تحليل زجاجية سعة **100mL** مزودة بحمام مائي, تضم ثلاث مساري موصولة بالمحطة الكمونية عبر وصلات من نوع **BNC**, **PL**, هذه المساري هي مسرى الكربون المعدل كمسرى عامل, ومسرى الكربون العاري كمسرى مساعد والمسرى المقارن **Ag/AgCl** (إنتاج شركة **Metrohm** السويدية, نموذج **AG9101**, مملوء بكلوريد البوتاسيوم **($3mol.L^{-1}$)**

بغرض مقارنة النتائج التحليلية بطريقة مرجعية استخدم جهاز التحليل بطيف الامتصاص الذري إنتاج شركة **Hitachi** نموذج **Z-2000**, مزود بمصباح مهبطي مجوف خاص لتحليل الرصاص، ضمن الشروط التجريبية من طول الموجة **283.3 nm** تيار المصباح **6 mA**, وبوجود غاز الأستلين بتدفق **$2.0\ L\ min^{-1}$**.

- 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.

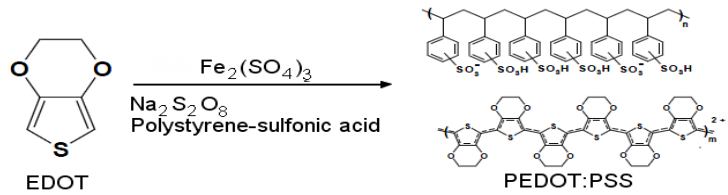
3 -2- المواد الكيميائية

حُضرت المادة المعدلة **PEDOT:PSS** في مختبر أبحاث **(San Sebastian,spain)** من تفاعل بلمرة إيتلين دي أوكسي ثيوفين مع بولي ستايرين سلفونيك أسيد، التفاعل رقم **(1)** **[22]**. 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.

حُضر محلول الرصاص الأساسي تركيزه $\mathbf{1x10^{-2}\ mol\ L^{-1}}$ انطلاقاً من ملح نترات الرصاص $\mathbf{Pb(NO_3)_2}$ نقاوته **99.5%** إنتاج شركة **Merck**. ثم حُضرت جميع أملاح الرصاص بتراكيز أدنى انطلاقاً منه بعد تمديده بالماء المقطر الثنائي وفق ما هو مطلوب.

حُضرت محاليل الكهرليتات بتركيز ثابت لكل منها $\mathbf{0.05\ mol.L^{-1}}$ من حمض كلور الماء **(HCl,37%)**، حمض الآزوت **(HNO_3,65%)**، حمض الخل **(CH_3COOH)**، حمض السيتريك **($C_6H_8O_7$)**، 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 ومن شركات موثوقة.

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



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

3-3- تحضير مسرى الكربون

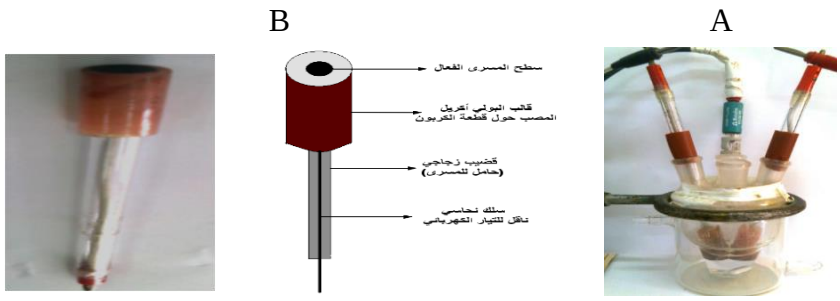
حُضـــر مســـرى الكربون بأخذ قطعة بطول تقريبي يســـاوي **1cm** من قضـــيب الكربون, يوصـــل أحد طرفيه بســـلك نحاســـي, ثم يوضـــع بشـــكل عمودي في مركز قالب اســـــطواني ذو قطر داخلي **2cm** ويُصـــــب حوله معجونة من بولي حمض الأكريليك المحضرة مباشرة بخلط **1g** من مسحوق حمض الأكريليك مع **5mL** من السائل المقسي. يُترك قالب المســـرى المحاط بالمعجونة لمدة نصـــف ســـاعة حتى يجف عند درجة حرارة الغرفة, يُلمع ســـطح المقطع العاري غير المغطى بالشـــحذ ويغســـل 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 ســـطح مســـرى الكربون العاري، عن طريق غمره ضـــمن خلية كمونية تحوي **25ml** من **$HClO_4$, 0.1M** و **NaCl, 0.1M** موصـــولة بمحطة كمونية بالإضافة لكونها موصولة بمسرى مساعد من الكربون ومسرى مقارن من **Ag/AgCl**. تتم المعالجة أولاً بإمرار تيار كهربائي مستمر وذلك من خلال تطبيق فرق كمون كهربائي بين المســـريين العامل والمســـاعد **(-2.5)V** لمدة **60 min**. حيث يســـاعد ذلك على زيادة خواص الناقلية الكهربائية للســـطح العامل عن طريق إدخال أيونات الصـــوديوم ضـــمن طبقات الغرافيت. بعد ذلك نطبق على المســـرى كمون موجب قدره **(+10)V** لضـــمان التخلص من الرواسب على سطح المسرى والحصول على سطح صقيل قدر الامكان. ويُوضح المسرى المصنع بالشكل رقم **(1)**. وقد استُخدم مسرى الكربون العاري المحضر

وفقاً للطريقة السابقة كمسرى مساعد, بينما استخدم مسرى الكربون المحضر وفق الطريقة ذاتها وبعد تعديله بمادة **PEDOT:PSS** كمسرى عامل لتحديد شوارد الرصاص الثنائي.

3 -4- تعديل مسرى الكربون باستخدام المادة البوليميرية PEDOT:PSS

تُحمل المادة المعدلة PEDOT:PSS بواسطة الماصة الآلية على سطح مسرى الكربون وتُفرش بشكل جيد ومن ثم تُجفف عند الدرجة **60°C** لمدة **30** دقيقة. ثم يُنشط المسرى المعدل بوضعه في خلية التحليل ويُطبق عليه مسح كموني حلقي ضمن المجال من **(0.0)V** إلى **(-0.8)V** بوجود كهرليت **HCl** تركيزه **0.05 mol.L^{-1}** وبوجود مسرى مقارن **Ag/AgCl**, ومسرى مساعد من الكربون, عدد دورات المسح **25** دورة, سرعة المسح الكموني **10mV/sec**, سرعة تحريك المحلول **600 rpm**.



الشكل رقم (1): يبين (A) خلية التحليل المستخدمة (B) مسرى الكربون المعدل بمادة PEDOT:PSS المصنع في المختبر

3 -5- تحضير محلول العينة المقاسة

تم جمع بعض عينات الخضار من المنطقة الواقعة جنوب وشرق مدينة حلب (الزربة – السفيرة)، والتي تُسقى بمياه نهر قويق المار من مدينة حلب حيث تصب فيه مخلفات الصرف الصحي والصناعي. تم غسل الخضروات 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 **10 ml** من محلول حمض الآزوت **6M** مع التسخين لضمان حل جميع الأيونات المعدنية، يُرشح المحلول الناتج ومن ثم يُكمل الحجم بالماء المقطر حتى الحجم **25ml**. يُؤخذ من المحلول المحضر **1ml** إلى دورق حجمي **100 ml** ثم يُكمل الحجم بكهرليت حمض كلور الماء **0.05 mol.L^{-1}**.

3 –6– القياسات الفولط أمبيرومترية الحلقية

يُؤخذ حجم قدره **25mL** من كل محلول من المحاليل العيارية لشاردة الرصاص, كلاً على حدى, ويوضع في خلية التحليل مع التحريك بسرعة **600 rpm**. يُرسم المنحني الفولط أمبيرومتري الحلقي ضمن المجال من **(0.0)V** حتى **(-0.8)V** مقابل مسرى مقارن من **Ag/AgCl**, بتطبيق سرعة مسح كموني **10mv/sec**, وعدد دورات المسح **3cycle**. تُسجل قياسات كثافة تيار للقمة المتشكلة أثناء المسح الكموني بالاتجاه الموجب والتي توافق أكسدة شوارد الرصاص وذلك من دورة المسح الثالثة.

3 –7– القياسات الكرونو أمبيرومترية

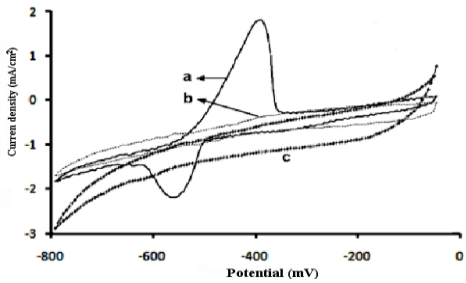
تم إجراء القياسات الكرونوأمبيرومترية لمحاليل الرصاص الثنائي والمحضرة بتراكيز من مرتبة **$nmol.L^{-1}$**، في محلول كهرليت حمض كلور الماء ذي التركيز **0.05 $mol.L^{-1}$**، على خطوتين: في الخطوة الأولى تم تطبيق كمون إرجاعي مناسب لإتمام ترسيب شوارد الرصاص على سطح المسرى **(-650mV)** مقابل مسرى مقارن من **Ag/AgCl** وكان زمن الترسيب **30sec**. ثم تأتي الخطوة الثانية وهي بتطبيق كمون أكسدة مناسب لإتمام أكسدة جميع الرصاص المترسب على سطح المسرى وكانت قيمته **(-350mV)**. حيث تراوح الزمن المناسب لإتمام أكسدة الرصاص المترسب على سطح المسرى بين **3–15sec** وذلك يتناسب تركيز شوارد الرصاص في المحلول.

4 – النتائج والمناقشة:

4–1– المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية للرصاص الثنائي

رُسمت المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية **(CV)** لمحلول يحوي شوارد الرصاص الثنائي بتركيز **$1\times10^{-4}mol.L^{-1}$**, ضمن المجال الكموني من **(0.0)V** إلى **(-0.8)V**, مقابل مسرى مقارن من **Ag/AgCl**, باستخدام مسرى الكربون العاري ومسرى الكربون المعدل بمادة **PEDOT:PSS**, وذلك بوجود حمض كلور الماء بتركيز **0.05 $mol\ L^{-1}$ (pH 2.2)**, مع سرعة تحريك **600 rpm**, بتطبيق سرعة مسح كموني **10mv/sec**.

يوضح الشكل رقم (2) المنحني (a)، بأن المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية لمحلول الرصاص الثنائي تركيزه 1×10^{-4}**mol.L^{-1}** تُظهر في حال استخدام مسرى الكربون المعدل بمادة **PEDOT:PSS**، قمة أكسدة حادة وواضحة موافقة للكمون (**-360±10)mV**, وقمة إرجاع واضحة موافقة للكمون **(-550±10)mV**, مما يدل على عكوسية التبادل الشاردي للرصاص في حال استخدام **PEDOT:PSS** كمادة مُعدلة لسطح مسرى الكربون. و نلاحظ في المنحني (b), أنه لم تظُهر المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية لمحلول الرصاص الثنائي باستخدام مسرى الكربون العاري أية قمة أكسدة أو إرجاع ضمن مجال المسح الكموني، وهذا يدل على عدم حساسية مسرى الكربون العاري تجاه شوارد الرصاص. وكذلك في المنحني (c),حيث لم تّظهر المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية لمسرى الكربون المعدل لمحلول كهرليت حمض كلور الماء **0.05 mol.L^{-1}** (بغياب أيونات الرصاص) أية قمة أكسدة أو إرجاع ضمن مجال المسح الكموني، وبالتالي فإن مسرى الكربون المعدل والكهرليت لا يمتلكان أي قمة أكسدة أو إرجاع.



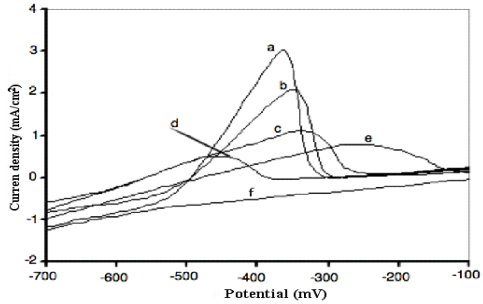
الشكل رقم (2),المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية، (a) لمحلول الرصاص الثنائي تركيزه 1×10^{-4} mol.L^{-1} باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة PEDOT:PSS, (b) محلول الرصاص الثنائي تركيزه 1×10^{-4} mol.L^{-1} باستخدام مسرى الكربون العاري, (c) محلول كهرليت حمض كلور الماء 0.05mol.L^{-1} باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة PEDOT:PSS

4-2- دراسة الشروط التجريبية المثلى لتحديد شوارد الرصاص الثنائي باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة PEDOT:PSS

تمت دراسة تأثير كل من نوع وتركيز الكهرليت المستخدم و **pH** الوسط على المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية والكرونوأمبيرومترية بغية تطبيقها في تحديد شوارد الرصاص الثنائي باستخدام مسرى الكربون معدل بمادة **PEDOT:PSS** .

4-2-1- دراسة تأثير نوعية الكهرليت في المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية

رُسمت المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية للرصاص باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة **PEDOT:PSS**، وذلك بتحضير محاليل لكهرليتات مختلفة مثل(**HCl، HNO_3، CH_3COOH، NaCl، CH_3COONa، $C_6H_7O_8$**) بتركيز ثابت لكل منها **$0.1mol.L^{-1}$**، وتحوي جميعها تركيزاً ثابتاً من الرصاص الثنائي **$10^{-1}×1^{4}mol.L^{-1}$**، حيث يوضح الشكل رقم **(4)**، أن شكل قمة أكسدة الرصاص وكمونها وقيمة كثافة التيار لها تتأثر بنوع الكهرليت المستخدم، ونلاحظ أن كثافة تيار قمة الأكسدة تكون أكبر ما يمكن في حال استخدام حمض كلور الماء ويُعزى ذلك للناقلية الكهربائية الجيدة لشوارد الكلوريد، يليه حمض الآزوت، في حين تتناقص قيمة كثافة تيار هذه القمة وتصبح عريضة في حال استخدام خلات الصوديوم أو كلوريد الصوديوم أو حمض السيتريك، بينما لا تظهر أية قمة في حال استخدام حمض الخل.



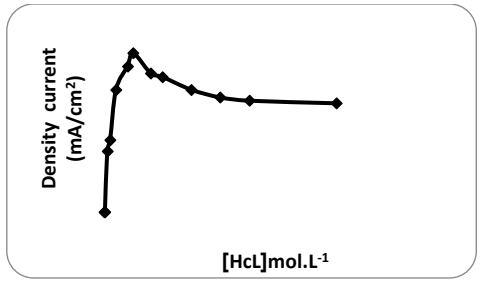
الشكل رقم (4): يوضح المنحنيات الفولط أمبيرومترية للرصاص تركيزه $1×10^{-4}$ mol.L^{-1} باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة PEDOT:PSS، بتطبيق سرعة المسح الكموني 10mV/sec سرعة تحريك للمحلول600rpm في محاليل الكهرليتات التالية تركيز كل منها 0.1 mol.L^{-1}

(a) HCl، (b)HNO_3 , (c) CH_3COONa ،(d) NaCl، (e) $C_6H_7O_8$ (f) CH_3COOH

4-2-2- دراسة تأثير تركيز الكهرليت على المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية

يوضح الشكل رقم **(5)**, تأثير تركيز حمض كلور الماء والذي تم اعتماده ككهرليت مفضل, على تحديد تراكيز ثابتة من الرصاص**$1×10^{-4}mol.L^{-1}$**, حيث نلاحظ

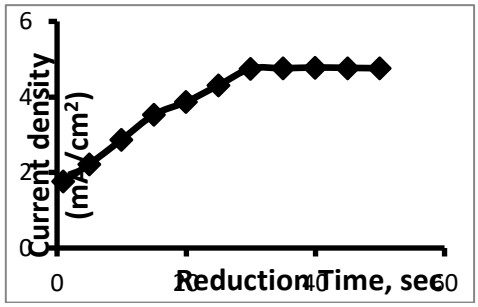
أن قيمة كثافة تيار أكسدة الرصاص تزداد بازدياد تركيز حمض كلور الماء حتى التركيز **$0.05mol.L^{-1}$**, ثم تتناقص عند تراكيز أكبر من ذلك، ومن الممكن أن يُفسر ذلك بزيادة نسبة الشوارد المعيقة لحركة شوارد الرصاص مما يقلل من وصولها إلى المسرى العامل وبالتالي نقصان قيم كثافة التيار، ومنه فإن التركيز الأفضل لحمض كلور الماء هو **$0.05mol.L^{-1}$**, وذلك عند تحديد شوارد الرصاص بالتحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة **PEDOT:PSS**.



الشكل رقم (5): تأثير تركيز الكهرليت المستخدم في كثافة تيار أكسدة الرصاص تركيزه $1\times10^{-4}mol.L^{-1}$ بالتحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة PEDOT:PSS بتطبيق سرعة المسح الكموني 10mV/sec, سرعة تحريك للمحلول 600rpm.

4-2-3- دراسة تأثير زمن الترسيب على القياسات الكرونوأمبيرومترية

رُسمت المنحنيات الكرونوأمبيرومترية عند أزمنة ترسيب مختلفة، بتطبيق كمون ترسيب (إرجاعي) موافق لإتمام ترسيب شوارد الرصاص الثنائي. ويُظهر الشكل رقم **(6)**, تأثير زمن الترسيب على ارتفاع القفزة بين كثافة التيار الموافق لعملية الإرجاع وكثافة التيار الموافق لعملية الأكسدة، حيث نلاحظ أن قفزة كثافة التيار تزداد بازدياد زمن الترسيب حتى تبلغ قيمتها العظمى عند زمن الترسيب **30sec** ثم تثبت عند أزمنة الترسيب الأكبر من ذلك. ويُفسر ذلك أنه بزيادة زمن الترسيب يزداد عدد الشوارد المترسبة على سطح المسرى، لكن عند الزمن من **30sec** يشبع سطح المسرى بشوارد الرصاص المترسبة.



الشكل (6): تأثير زمن الترسيب لمحلول الرصاص الثنائي 10×10^{-9}mol.L^{-1} على الفرق بين كثافة تيار الإرجاع والأكسدة باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة PEDOT:PSS .

يُلخص الجدول رقم (1), الشـــروط المثلى لتحديد شـــوارد الرصـــاص الثنائي بالتحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي والتحليل الكرونوأمبيرومتري باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة **PEDOT:PSS**.

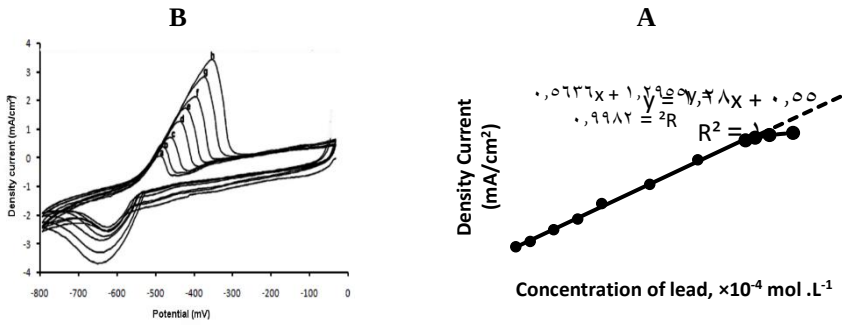
الجدول رقم (1): الشـــروط المثلى لتحديد شـــوارد الرصـــاص الثنائي بالتحليل الفولط أميبرومتري الحلقي والتحليل الكرونوأمبيرومتري باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة PEDOT:PSS

الشاردة المدروسة	Pb^{2+}
المسرى العامل	مسرى من الكربون مساحة سطحه $0.708cm^2$ معدل بمادة PEDOT:PSS
الكهرليت الداعم	HCl
تركيز الكهرليت HCl	$0.05mol.L^{-1}$
pH الوسط	2.2
سرعة تحريك المحلول	600 rpm
زمن الترسيب	30sec

4-3- المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية العيارية للرصـــاص الثنائي باســـتخدام مسرى الكربون المعدل بمادة PEDOT:PSS.

باسـتخدام الشـروط المثلى المذكورة أعلاه رُسـمت المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية لسـلسـة من محاليل الرصـاص الثنائي، حيث وُجد أن اسـتجابة كثافة تيار قمة الأكسدة تكون متناسبة طرداً وبشكل خطي مع تراكيز شوارد الرصاص تقع ضمن المجال **$(1.0 - 25)\times10^{-5}$ mol.L^{-1}**، انظر إلى الشـــكل رقم **(3)**. تم تحديد معادلة المنحني

العياري وفق الصيغة **Y = 1.295X + 0.563 (معامل الارتباط r = 0.998)** حيث **Y** كثافة تيار قمة الأكسدة **mA/cm²**, **X** تركيز شوارد الرصاص **mol.L⁻¹**. تميزت النتائج التحليلية لتحديد الرصاص الثنائي بالتحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة **PEDOT:PSS**, بدقة جيدة حيث لم تتجاوز قيم الانحراف المعياري النسبي المئوي **RSD%** القيمة **3.06**. كما أنها تميزت بالصحة حيث تراوحت قيم الاسترجاعية بين **98%** إلى القيمة **100.2%** .



الشكل رقم (3)

(A) المنحني العياري للرصاص باستخدام التحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي ضمن الشروط التجريبية المثلى, عدد مرات القياس n = 6

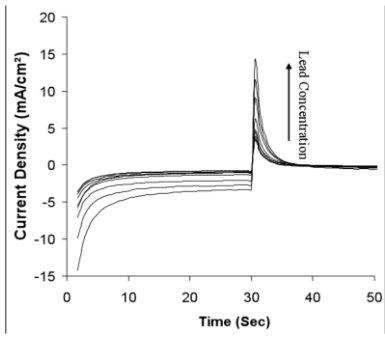
(B المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية لسلسلة من محاليل الرصاص ضمن الشروط التجريبية المثلى بالتراكيز mol.L^{-1} (a) 0.1×10^{-4} , 0.25×10^{-4} (b) , 0.5×10^{-4} (c) , 0.75×10^{-4} (d) , 1.0×10^{-4} (e) , 1.5×10^{-4} (f) , 2.0×10^{-4} (g) , 2.5×10^{-4} (h)

4-4- المنحنيات الكرونوأمبيرومترية العيارية للرصاص الثنائي باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة PEDOT:PSS.

باستخدام الشروط المثلى المذكورة أعلاه رُسمت المنحنيات الكرونوأمبيرومترية لسلسة من محاليل الرصاص الثنائي كما في الشكل رقم **(7-A)**، حيث وُجد أن قيمة كثافة تيار القمة الممثلة للفرق بين كثافة تيار قمة الإرجاع وكثافة تيار قمة الأكسدة تكون متناسبة طرداً وبشكل خطي مع تراكيز شوارد الرصاص تراوحت بين **(1.0 - 100)×10⁻⁹ mol.L⁻¹** الشكل رقم **(7-B)**. حيث أن معادلة المنحني العياري متوافقة مع الصيغة التالية: **Y =0.111X + 3.235 (معامل الارتباط الخطي للنقاط R2 = 0.999)**.

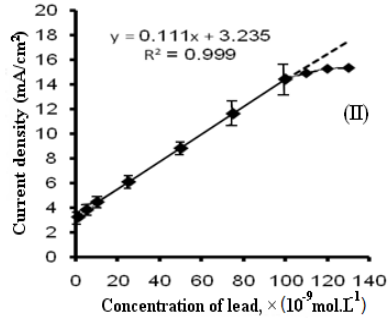
علماً أن Y تُمثل قيمة كثافة تيار قمة الأكسدة **mA/cm^2**، **X** تُمثل تركيز شوارد الرصاص **$nmol.L^{-1}$**. بناءً على معطيات المنحني العياري الخطي نعرض في الجدول رقم (2)، نتائج تحديد شوارد الرصاص بالتحليل الكرونوأمبيرومتري باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة **PEDOT:PSS**، لمحاليل عيارية بتراكيز مختلفة ضمن الشروط التجريبية المثلى. تميزت النتائج التحليلية بدقة جيدة حيث لم تتجاوز قيم الانحراف المعياري النسبي المئوي **RSD%** بين **%(4.12)**. كما أنها تميزت بالصحة حيث تراوحت قيم الاسترجاعية بين **%(97-101.05)**. وتم حساب قيمة حد الكشف الكيفي من العلاقة **LOD(k=3)=k×Sa/b [25]**، فكانت قيمته تساوي **$0.19\times10^{-9}mol.L^{-1}$** من أجل **$Pb^{2+}$**. كذلك حسبنا حد الكشف الكمي من العلاقة **LOQ(k=10)=k×Sa/b [25]** فوجدنا أنه يساوي **$0.63\times10^{-9}mol.L^{-1}$** من أجل **$Pb^{2+}$**, مما يدل على الحساسية الكبيرة لتحديد الرصاص بالتحليل الكرونوأمبيرومتري باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة **.PEDOT:PSS**

A



الشكل رقم (7-A): المنحنيات الكرونو أمبيرومترية لسلسلة من محاليل الرصاص ضمن الشروط التجريبية المثلى للتراكيز $(1\text{-}100)\times10^{-9}$ mol.L^{-1}

B



الشكل رقم (7-B): المنحني العياري للرصاص باستخدام التحليل الفولط أمبيرومتري الحلقي ضمن الشروط التجريبية المثلى, عدد مرات القياس n = 6

الجدول رقم (2): تحديد شوارد الرصاص بالتحليل الكرونوأمبيرومتري باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة **PEDOT:PSS** ضمن الشروط التحليلية المثلى

الدقة والصحة خلال عدة أيام (6 أيام) Inter-day (n=6)			الدقة والصحة خلال يوم واحد Intra-day (n=6)			التركيز المأخوذ (10^{-9} M)
R%	RSD%	SD ±المحدد 10^{-9} M	R%	RSD%	SD ± المحدد 10^{-9} M	
97.00	4.12	0.97 ± 0.04	98.00	4.08	0.98 ±	1.00
98.00	3.67	4.90 ± 0.18	98.62	3.41	4.98 ±	5.00
98.50	3.35	9.85 ± 0.33	99.60	3.11	9.95 ±	10.0
99.15	2.57	19.83 ± 0.51	100.05	2.29	20.01 ±	20.0
99.85	2.12	39.94 ± 0.85	101.05	1.83	40.42 ±	40.0
99.85	1.86	59.91 ± 1.12	100.50	1.57	60.30 ±	60.0
99.09	1.70	79.27 ± 1.35	99.67	1.40	79.74 ±	80.0
99.89	1.54	99.89 ± 1.54	100.28	1.24	100.28 ±	100.0

4-5- التداخلات الحاصلة بفعل وجود شوارد معدنية أخرى

تم دراسة تأثير وجود الشوارد المعيقة التالية **Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Sn^{2+} Zn^{2+},** **Cd^{2+}, Hg^{2+}, As^{3+}, Ca^{2+},Cr^{3+}, Co^{2+}**, وذلك بتحضير سلسلة من المحاليل بتراكيز مختلفة لكل شاردة معيقة, بحيث تحوي جميع المحاليل السابقة على تركيز ثابت من شوارد الرصاص **1×10^{-8} mol.L^{-1}**. أُجريت القياسات الكرونوأمبيرومترية للمحاليل السابقة ضمن الشروط التجريبية المثلى, وحُدد تركيز الشاردة المعيقة الذي يصبح عنده الخطأ النسبي المئوي في تحديد تركيز الرصاص أكبر أو يساوي **5%**, تم إدراج نتائج التداخلات الحاصلة في الجدول رقم **(3)**. نلاحظ من المعطيات المبينة بالجدول أن وجود شوارد الزنك الثنائي والحديد الثلاثي والكادميوم الثنائي والزئبق الثنائي والكالسيوم الثنائي والزرنيخ الثلاثي والكروم الثلاثي والنيكل الثنائي لا تسبب إعاقة في تحديد شوارد الرصاص إلا بتراكيز أكبر بحوالي **740** ضعف من تركيز شوارد الرصاص, في حين إن وجود شوارد القصدير الثنائي بتراكيز أكبر بحوالي **200** ضعف ووجود شوارد النحاس الثنائي بتراكيز أكبر بحوالي **300** ضعف فهي تسبب إعاقة في تحديد شوارد الرصاص، ويعلل ذلك بأن كل من شوارد القصدير والنحاس الثنائي تمتلك كمونات أكسدة وإرجاع قريبة من قيم كمونات الأكسدة والإرجاع للرصاص الثنائي. نستدل من النتائج السابقة

على انتقائية الطريقة التحليلية المتبعة باستخدام مساري الكربون المعدلة بمادة **PEDOT:PSS** في تحديد شوارد الرصاص في مختلف العينات البيئية.

الجدول رقم (3): التداخلات الحاصلة بفعل وجود بعض الشوارد المعدنية على تحديد شوارد الرصاص تركيزها 1×10^{-8} $mol.L^{-1}$ بالتحليل الكرونوأمبيرومتري باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة PEDOT:PSS.

الشاردة المعيقة	التركيز المحدد 10^{-8} M	S.D 10^{-8} M	RSD%	الخطأ النسبي المئوي Variation %*	[cation]/[Pb^{+2}]
بدون شاردة معيقة	1.020	0.020	1.96	0.0	0.00
Zn^{2+}	1.070	0.02	1.86	+4.9	900
Fe^{3+}	0.964	0.030	3.11	-5.4	740
Cu^{2+}	1.085	0.025	2.30	+6.3	300
Cd^{2+}	1.068	0.022	2.05	+4.7	950
Hg^{2+}	0.967	0.018	1.86	-5.1	880
Ca^{2+}	0.970	0.039	4.02	-4.9	750
As^{3+}	0.968	0.028	2.89	-5.0	920
Ni^{2+}	1.073	0.025	2.32	+5.2	1000
Sn^{2+}	1.080	0.035	3.24	+5.9	200
Cr^{3+}	0.965	0.031	3.21	-5.4	870
Co^{2+}	0.972	0.028	2.88	-4.7	960

الخطأ النسبي المئوي% Variation = [(تركيز شوارد الرصاص بدون وجود شوارد معيقة – تركيز شوارد الرصاص بوجود الشاردة المعيقة)/ (تركيز شوارد الرصاص بدون وجود شوارد معيقة)]×100

5- التطبيقات العملية

تم تطبيق طريقة التحليل الكرونوأمبيرومتري باستخدام مسرى الكربون المعدل بمادة **PEDOT:PSS** لتحديد الرصاص في بعض عينات الخضار (سلق، سبانخ، نعناع) 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 **(4)**, نتائج التحديد الكمي بتطبيق طريقة الإضافات العيارية لشوارد الرصاص في كل من محاليل عينات الخضار المحضرة (موضحة مسبقاً)، حيث تراوحت قيم الاسترجاعية بين **(98.40-100.2)%**. ويوضح الجدول رقم **(5)**، مقارنة بين نتائج التحديد الكمي

للرصـــــاص في عينـات الخضـــــار بالطريقـة التحليليـة التي اتبعنـاها ونتـائج مطيـافيـة الامتصــاص الذري كطريقة مرجعية. وبمقارنة القياســات الناتجة عن كلا الطريقتين تبين التقارب المعنوي والإحصــائي للنتائج، من خلال حســاب قيمة المعامل **F** وقيمة الاختبار t. وهذا يؤكد إمكانية اســتخدام مســاري الكربون المعدلة بمادة **PEDOT:PSS** لتحديد شـوارد الرصـاص. كما تشـير نتائج تحديد مسـتويات الرصـاص في عينات الخضـار إلى التلوث الواضـح لهذه الخضـار بهذا المعدن السـام نتيجة سـقايتها بمياه الصـرف الصـحي والصناعي والحاوي على تراكيز كبيرة للرصاص.

الجدول رقم(4): نتائج التحديد الكمي لشوارد الرصاص في بعض عينات الخضار بطريقة الإضافات العيارية

العينة المحددة	التركيز المأخوذ 10^{-8} M (n=6)	التركيز المحدد±SD 10^{-8} M (n=6)	R (%)
السلق (Chard)	–	**4.60* ± 0.04**	–
	2.5	2.46** ± 0.08	98.40
	5.0	5.01 ± 0.09	100.2
	7.5	7.42 ± 0.11	98.93
السبانخ (Spinach)	–	**4.20* ± 0.05**	–
	2.5	2.47** ± 0.07	98.84
	5.0	4.94 ± 0.09	98.97
	7.5	7.43 ± 0.11	99.07
النعناع (Mint)	–	**2.10* ± 0.04**	–
	2.5	2.48** ± 0.07	99.34
	5.0	4.99 ± 0.08	99.97
	7.5	7.503 ± 0.09	100.04

**القيمة هنا هي بعض طرح تركيز عينة الرصاص الموجودة في عينات الخضار

الجدول رقم(5): مقارنة بين تحديد شوارد الرصاص بالتحليل الكرونوأمبيرومتري والتحليل بمطيافية الامتصاص الذري

طريقة التحليل بطيف الامتصاص الذري (n=6)	طريقة التحليل الكرونوأمبيرومتري (n=6)	العينة Sample
Pb^{2+}(µg/g)±SD	Pb^{2+}(µg/g)±SD	
2.36 ± 0.09 F=4.00 *t* = -2.16	2.38±0.05	السلق (Chard)
2.24 ± 0.09 F=3.24 *t* = +1.11	2.18±0.06	السبانخ (Spinach)
1.10 ± 0.07 F=3.53 *t* = +1.72	1.09±0.04	النعناع (Mint)

References

1. Xiao-Dong Pan, Ping-Gu Wu & Xian-Gen Jiang., **2016**- Levels and potential health risk of heavy metals in marketed vegetables in Zhejiang, China, *Scientific Reports*.
2. United StatesEnvironmental ProtectionAgency., **1998**- Lead In Your Home: A Parent.s Reference Guid, **EPA 747-B-98-002** *June.*
3. HARRISON R.M.; LAXEN D.P.H.., Lead Pollution Causes and ontrol.
4. World Health Organization.August 2015- Fact Sheet No. 379
5. Funda Armagan Aydina, Mustafa Soylaka., **2010**- Separation, preconcentration and inductively coupled plasma-mass spectrometric (**ICP-MS**) determination of thorium(**IV**), titanium(**IV**), iron(**III**), lead(**II**) and chromium(**III**) on 2-nitroso-1-naphthol impregnated MCI GELCHP20P resin, *Journal of Hazardous Materials* **173**, **669–674.**
6. RAMADAN A.A.; MANDIL H., **2009**- Wastewater irrigation and soil contamination effect study on some leafy vegetables grown in Syrian Aleppo City using atomic absorption Spectrometry, *Asian Journal of Chemistry,* **21**,**3243-3252**.
7. RAMADAN A.A.; JAGLE A.A., **2007**- Effect of Preparation Treatment of Barley, Lentil and Yellow Corn on Determination of

Some Pollutants (**Cu, Pb, Cd, Ni** and **Zn**) Using Atomic Absorption Spectrophotometry**,** *Research Journal of Aleppo University, Syria*, **53, 97-116**.

8. WILSON D.; MAREA DE LOS NGELES ARAD.; SALVADOR ALEGRETA.; MANEL DEL VALLEA., **2010-** Lead(**II**) ion selective electrodes with PVC membranes based on two bis-thioureas as ionophores: **1,3-bis**(**N-benzoylthioureido**)benzene and **1,3-bis**(**N-furoylthioureido**)benzene**,** *Journal of Hazardous Materials,* **181**, **140–146**.
9. RUENGSITAGOONA **W**.; CHISVERTB **A**.; LIAWRUANGRATHC S.**,** 2010- Flow injection spectrophotometric determination of lead using **1,5**-diphenylthiocarbazone in aqueous micellar*, Talanta* ,**81**, **709–713**.
10. ADAM V.; ZEHNALEK J.; PETRLOVA J.; DPOTESIL B.; SURES L.; TRNKOVA F.; JELEN J.; KIZEK R., **2005-** Phytochelatin Modified Electrode Surface as a Sensitive Heavy- Metal Ion Biosensor, *Sensors*, **5**, **70-84**.
11. HAO ZHENG, ZHENNING YAN, HUIMIN DONG, BAOXIAN Y.E., **2007**- Simultaneous determination of lead and cadmium at a glassy carbon electrode modified with Langmuir–Blodgett film of p-tert-butylthiacalix[**4**]arene*, Sensors and Actuators B* **120**, **603–609**.
12. WASSANA Y.; YUEHE L.; GLEN E.; FRYXELL.; BRAD J.; BUSCHE., **2004-** Simultaneous detection ofcadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonicacid self-assembled monolayer on mesoporous silica (**SAMMS**), *AnalyticaChimicaActa* **502**,**207–212**.
13. JOSEPH W., **2000**– Analytical Electrochemistry**,** *Second edition.*
14. RABEAY Y.A.; HASSAN IBRAHIM H.I.; HABIB.; HASSAN N.AH**., 2008**- Voltammetric Determination of Lead (**II**) in Medical Lotion and Biological Samples Using Chitosan-Carbon Paste Electrode,*Int. J. Electrochem. Sci*, **3**, **935 – 945**.
15. EL MHAMMEDI M.A..; ACHAK M.; BAKASSE C., 2009- Electroanalytical method for determination of lead(**II**) in orange and apple using kaolin modified platinum electrode**,** *Chemosphere* **76**, **1130–1134**.
16. GIL HO HW.; WON KYU H.; JOON SHIK P.; SUNG GOON K**., 2008**- Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode**,** *Talanta* ,**76**, **301–308**.

17. CHENGGUO HU, KANGBING WU, XUAN DAI, SHENGSHUI H.U., **2003**- Simultaneous determination of lead(**II**) and cadmium (**II**) a t adiacetyldioximemodified carbon paste electrode differential pulse stripping voltammetry**,** *Talanta* ,**60**, **17-24**.
18. GONGJUN Y., XILONG Q.; MING S.;CHENGYIN W.; QISHU Q.; XIAOYA H., **2008**- Electrochemical behavior of lead(**II**) at poly(**phenol red**) modified glassy carbon electrode, and its trace determination by differential pulse anodic stripping voltammetry**,** *Microchim Acta* ,**160**, **275–281**.
19. VOJTECH A.; JOSEF Z.; JITKA P**., 2005**- Phytochelatin Modified Electrode Surface as a Sensitive Heavy Metal Ion Biosensor, *sensors ISSN* **1424-8220 by *MDPI***.
20. WANG Y., **2009**- Research progress on a novel conductive polymer—poly(**3,4-ethylenedioxythiophene**)(**PEDOT**), *Journal of Physics: Conference Series,* **152** ,**012023**
21. GARY P.; WIEDERRECHT., **2010**- Hand Book of Nanoscale Options and Electronics, *First edition*.
22. GEORGES I.; TOMASZSIKORAB.; ELENAJUBETEB.; ESTIBALITZOCHOTECOB.; JEAN-LOUIS MARTYA.; THIERRYNOGUERA., **2010**- Screen-printed poly (**3,4-ethylenedioxythiophene**) (**PEDOT**): A new electrochemical mediator for acetylcholinesterase-based biosensors, *Talanta* **82 (2010) 957–961**
23. ELMER-RICO E. MOJICA, JOSE RENE L. MICOR AND CUSTER C.; DEOCARIS., **2005**- KaCCFEHM-trode, an Example of a Radiation Synthesized Metal Sensor with a Multi Composite Modifier**,** *Journal of Applied Sciences Research* **1(1), 99-102**.
24. M.F. MOUSAVI A.; A RAHMANI.; GOLABI S.M.B, SHAMSIPUR M.; SHARGHI H., **2001**- Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of lead(**II**) with a **1,4-bis**(**prop-2-enyloxy)-9,10**-anthraquinone modified carbon paste electrode, *Talanta* **55**, **305–312**.
25. LONG G.L.; WINEFORDNER J.D., **1983**- Limit of Detection. A Closer Look at the IUPAC Definition, *Analytical Chemistry,* **55(7), 712A–721A**.

26. Gregory March **1**, Tuan Dung Nguyen , and Benoit Piro,. **2015**- Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis, *biosensors ISSN **2079-6374***.

27. Atsushi Nitta, Kazuki Shimono,. **2015**- Preparation of PDOT:PSS Transparent Conductive Film Using Ink-Jet Printing, *Advances in Materials Physics and Chemistry, **2015, 5, 467-476**.*

28. Shirley Palisoc, Michelle Natividad, **2016**- Trace Determination of Lead and Cadmium using Graphene/**[Ru(NH3)6]3+**/Nafion Modi-fied Glassy Carbon Electrodes**,** *Journal of New Materials for Electrochemical Systems **19, 223-228 (2016)***