تطوير حساس عجينة كربون انتقائي لتحديد أيونات النيكل Ni^{2+} في محاليله المائية باستخدام الطريقة الفولط أمبيرومترية النبضية التفاضلية التراكمية (DP –Adsv)

Development of a selective Carbon Paste Sensor for Determination of Nickel(II) Ions in Aqueous Solutions Using Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry(DP–Adsv)

علي حسن: امعة اللاذقية – اللاذقية – سورية
هاجر ناصر مصعب خليل – فادي متوج: جامعة اللاذقية – اللاذقية – سورية
عنوان التواصل: ali.K.hasan@latakia-univ.edu.sy _hajarnasrnasser@latakia-univ.edu.sy_ mosaab.khalel@latakia-univ. .edu.sy._ fadimotawej@latakia-univ.edu.sy
تاريخ التسليم: ٢١ أيار ٢٠٢٦ – **تاريخ القبول:** ٢٠ تموز ٢٠٢٦

ABSTRACT

A selective electrochemical sensor for the determination of nickel (II) ions was developed using differential pulse voltammetry. The sensor was fabricated as a modified carbon paste electrode, with a composition consisting of the following percentages: (graphite powder 39.5%, dibutyl phthalate (DBP) 46.50%, sodium tetraphenylborate (NaTBPH) 7%, and Lo-Complex 7% as the active material. This formulation features (DBP) as a plasticizer to form the appropriate paste consistency, and (NaTBPH) to enhance ionic properties. To optimize the response and achieve the best analytical performance, the factors affecting the sensor's operation were studied and evaluated. The results showed that the optimal peak current response was achieved at (pH 9.5). The use of (0.03 M) Ammounia Buffer as a supporting electrolyte proved effective in achieving the best electrical conductivity and eliminating migration current, ensuring that the analyte reaches the electrode surface controlled only by diffusion. Furthermore, the optimal accumulation conditions were determined to be a potential of (-550 mv) and an accumulation time of (300 Sec), allowing maximum deposition of nickel ions onto the modified electrode surface. Under these conditions, the sensor exhibited a high and linear current response, confirming its potential for successful application in the accurate and selective determination of nickel ions in various samples.
Keywords: Graphite, Sensor , Selective, Nickel (II), Voltammetry ,Differential Pulse.

الملخص

تم تطوير حساس كهروكيميائي انتقائي لتقدير أيون النيكل(II) باستخدام تقنية الفولط أمبيرومترية النبضية التفاضلية، يعتمد على عجينة الكربون المعدلة، حيث تألفت تركيبته من النسب المئوية التالية: (بودرة غرافيت 39.5%، ثنائي بوتيل فتالات (DBP) 46.50%، رباعي فينيل بورات الصوديوم (NaTBPH) 7%، ومعقد Lo-Ni بنسبة 7% كمادة فعالة)، استخدام (DBP) كعامل ملدن لتشكيل القوام العجيني المناسب، و (NaTBPH)لتحسين الخصائص الأيونية، بهدف تحسين الاستجابة وتحقيق أفضل أداء تحليلي، تم دراسة وتقييم العوامل المؤثرة في عمل الحساس إذ أظهرت النتائج أن الاستجابة المثلى للتيار الأعظمي تحققت عند قرينة حموضة (pH=9.5)، كما أثبت استخدام منظم نشادري (NH4OH/NH4CL) بتركيز (0.03 M) بصفته كهرليتاً داعماً في تحقيق أفضل ناقلية كهربائية وإلغاء تيار الهجرة، مما ضمن وصول المادة إلى سطح الحساس محكومة بكمون الانتشار فقط ، تم تحديد الشروط المثلى للتراكم عند كمون قيمته (550 mv) وزمن تراكم مقداره (300 Sec)، ، مما أتاح أقصى ترسيب ممكن لأيونات النيكل على سطح الحساس المعدل، أبدى الحساس مع هذه الشروط استجابة تيار عالية وخطية، مما يؤكد إمكانية استخدامه بنجاح في التقدير الدقيق والانتقائي لأيون النيكل في محاليله المائية.
الكلمات المفتاحية: غرافيت، حساس، انتقائي ، أيون النيكل الثنائي ، فولط أمبيرومتري، نبضي، تفاضلي.

المقدمة

يعد النيكل من المعادن المهمة التي اكتشفها العالم السويدي كرونستيدت عام 1751، تعددت تطبيقاته في الصناعة والهندسة [1] (كالفولاذ ، التوربينات، المحركات النفاثة)، الطلاء الكهربائي والبطاريات القابلة للشحن [2]كما دخل في صناعة الأدوات المنزلية والعملات والمجوهرات والأجهزة الطبية نظراً لتوافقه الحيوي لكن رغم فوائده [3–4]، فإن انتشار الناتج عن المخلفات الصناعية يشكل خطراً صحياً كبيراً على البيئة كونه مادة مسرطنة ويخلف أضراراً في الجهاز التنفسي، مما يستدعي تطوير طرائق تحليلية دقيقة لتقديره. تعتمد الطرائق التقليدية لتحديد النيكل على تقنيات مطيافية متطورة كالامتصاص الذري (AAS) ومطيافية الانبعاث الحثي البلازمي

المقرونة بمطياف الكتلة (ICP–MS)، والتي تتميز بدقتها العالية لكنها مكلفة وتتطلب خبرة فنية وتجهيزات معقدة، مما يحد من انتشارها [5].

في المقابل تبرز الطرائق الكهروكيميائية كبديل فعال يجمع بين الحساسية العالية، والبساطة، وانخفاض الكلفة وإمكانية التحليل الحقلي [6]، إذ تتميز طريقة تحضير حساس عجينة الكربون بأنها قابلة للتطبيق بسهولة في كل من الظروف المخبرية والحقلية، كما يمكن توظيفها بنفس الفعالية في مجموعة واسعة من التقنيات الكهروكيميائية، إذ تصلح للاستخدام في القياسات الكمونية (Po–tentiometry) كحساس أيوني انتقائي، وكذلك في تقنيات الفولط أمبيرومترية المختلفة مثل: المسح الحلقي (CV)، والنبضية التفاضلية (DPV)، والموجة المربعة (SWV)، وتجريد الأكسدة (ASV). وإذا ما قورن هذا الحساس بنظيره حساس الغشاء البوليميري (PVC)، تبرز عدة مزايا نوعية لطريقة تحضير عجينة الكربون، أبرزها: السرعة والسهولة في التحضير إذ لا يحتاج إلى مذيبات أو خطوات تبخير أو لصق، وانخفاض كلفته لاعتماده على بودرة الغرافيت الرخيصة، وإمكانية تجديد سطحه بسهولة عبر قص جزء من العجينة وصقلها، مساحته السطحية الكبيرة التي تزيد من كفاءة تراكم الأيونات، وغياب الحاجة إلى محلول داخلي، فضلاً عن ملاءمته للتطبيقات الحقلية نظراً لبساطته ومتانته[7–8].

ومن الجدير بالذكر أن الإضافة النوعية والتحسين الرئيسي الذي تحقق في هذا العمل يتمثل في إمكانية استخدام هذا الحساس منخفض الكلفة كبديل عملي وفعال عن الأقطاب التقليدية المستخدمة في تطبيقات الفولط أمبيرومترية ، سواء الأقطاب الصلبة الباهظة الثمن كأقطاب الذهب (Au) والبلاتين (Pt)، أو الأقطاب السامة والمرتفعة الكلفة كـ حساس الزئبق القطّار (DME)، والذي يثير مخاوف بيئية وصحية كبيرة وبالتالي، فإن هذا الحساس يخفض بشكل كبير من تكاليف التحليل ويحقق متطلبات الكيمياء الخضراء (Green Chemistry) عبر تجنب استخدام الزئبق السام، وذلك دون المساس بموثوقية النتائج[9].

لقد أظهر هذا الحساس نجاحاً مميزاً كحساس عامل في تقدير أيونات النيكل (II) باستخدام تقنية الفولط أمبيرومترية النبضية التفاضلية التراكمية (DP–AdSV)، وذلك بعد دمجه في خلية التحليل الفولط أمبيرومترية وهذا النجاح يضاهي من حيث الموثوقية النتائج المحققة في تقدير أيونات الفضة واليود باستخدام تقنية المسح الحلقي (CV)[10]، مما يؤكد كفاءة الحساس واستقرار أدائه بغض النظر عن التقنية المستخدمة أو الأيون المستهدف.

أهمية البحث وأهدافه

تكمن أهمية البحث في تطوير منظومة تحليلية هجينة تجمع بين معايير الصحة (Trueness) والدقة (Precision) ، الحساسية العالية (High Sensitivity)، السرعة والكلفة المنخفضة. يعتمد على تصنيع حساسات عاملة جديدة (Working Electrodes) من مزيج عجينة الكربون (Carbon Paste) مع مواد عضوية تتمتع بقدرة انتقائية عالية تجاه أيونات معينة من المعادن الانتقالية Trace (النيكل)، كما يهدف البحث إلى ضبط شروط عمل التقنية والتحليلية بهدف تحديد نزر من عنصر النيكل في المحاليل المائية باستخدام تقنية الفولط أمبيرومترية التراكمية (Stripping Voltammetry) هذا الضبط للشروط يمكن المنظومة المطورة حديثاً من تفعيل دورها والعمل بكفاءة مثلى على محاليل مائية، مما يجعلها أداة تحليلية موثوقة وفعالة.

المواد والطرائق

– بودرة كربون (غرافيت) عالية النقاوة (Graphite Powder) من شركة MERCK .

– محلول قياسي النيكل محضر مخبريا باستخدام نترات النيكل $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ من شركة MERCK بوسط حمضي من حمض الآزوت لمنع عملية التميؤ.

– ثنائي أوكتيل فتالات Dioctyl Phthalate، ثنائي بوتيل فتالات Dibutyle Phthalate، زيت البارافين Paraffin Oil، زيت السيليكون Silicon Oil.

–الصباغ العضوي–pen- (2–Nitrophenylazo)–3)–[(tane–2,4–dione)] :(LO)

– نتريت الصوديوم $NaNO_2$ عالية النقاوة (99.5% من شركة MERCK.

–كحول إيتيلي C_2H_5OH : (ET–OH) عالية النقاوة (99.9%).

–محلول منظم بريتوني

Britoni Buffer, H_3BO_3/ CH_3COOH/H_3PO_4

–محلول منظم خلاتي (Acetate Buffer, CH_3COOH/CH– $_3COONa$)

–محلول منظم نشادري Ammounia Buffer, NH_4OH/) NH_4Cl).

الأجهزة والأدوات اللازمة

•جهاز التحليل الفولط أمبيرومتري من شركة Metrhom الألمانية من طراز VA797.

•جهاز قياس درجة الحموضة pH مترية من إنتاج شركة Sartorius.

•ماصات ميكروية (Micropipettes): استُخدمت ماصات آلية متغيرة الحجم ألمانية الصنع من إنتاج شركة ISOLAB ذات السعات (10–100 µL) , (20–200 µL).

•مجففة من طراز Carbolite–Euro herm لتجفيف الأدوات الزجاجية التي استُخدمت في التحليل بعد غسلها بالماء المقطر منزوع الأيونات.

•جهاز تقطير الماء aqumatic من إنتاج شركة Ham–ilton ويتم من خلاله الحصول على ماء ثنائي التقطير.

•أدوات زجاجية: (دوارق – بياشر–أنابيب اختبار–أسطوانات مدرجة –أرلنماير–سحاحة–جفنات بورسلان)

•ميزان حرارة

•ورق ترشيح

•أنابيب بولي ايتيلن Syringe.

تحضير حساس عجينة الكربون كحساس عامل

تم تحضير العجينة الكربونية بمزج نسب محددة من بودرة الغرافيت (كمادة موصلة) مع المادة الفعالة والمواد المحسنة في قارورات زجاجية أُضيف الملدن (ثنائي بوتيل فتالات) تدريجياً إلى المزيج الجاف مع الاستمرار في المزج حتى الحصول على عجينة متجانسة القوام[11] ، إذ وضعت العجينة المتجانسة داخل جسم حقنة (سيرنغ) ليكون قالباً للحساس مع الضغط الخفيف لإزالة الفراغات الهوائية وغُرس سلك نحاسي داخل العجينة من الجهة الخلفية لتأمين التوصيل الكهربائي.

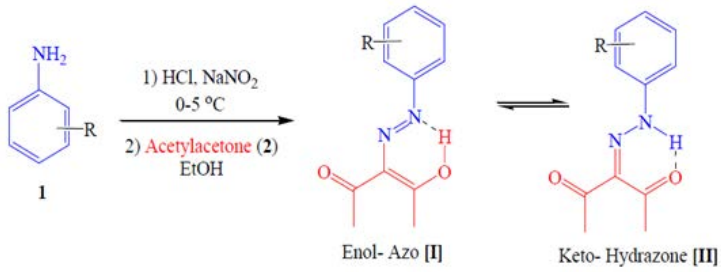
النتائج

تصنيع المرتبطات العضوية (LO):(3–(2–Nitrophenylazo) –pentane–2,4–dione))]

يُذاب 2–Nitroaniline (1.38gr ,10 mmol) في كمية من مزيج للماء المقطر مع حمض كلور الماء المركز بنسبة 1:1 (5 mL HCL+20 mL H_2O) مع المحافظة على درجة الحرارة ضمن المجال (0–5) ° C باستخدام حمام ثلجي يضاف محلول من نتريت الصوديوم المحضر من خلال إذابة (0.41 gr , 6mmoL) في (2 mL ماء مقطر) إلى المحلول السابق لإجراء عملية الديأزة مع مراعاة إضافة نتريت الصوديوم على دفعات وبحذر شديد خلال 30 (min) لنحصل على محلول ملح الديازونيوم الذي يتم إضافته إلى محلول أسيتيل أسيتون (1.02 mL , 10mmoL) في (10 ml) من الإيتانول فينتج راسب بلون أحمر برتقالي يمثل الصباغ المنشود[12].

CC BY

شكل(١) مراحل تحضير حساس عجينة الكربون (معقد Lo-Ni بنسبة 7% مادة فعالة، بودرة غرافيت 39.5%، ثنائي بوتيل فتالات (DBP) 46.50%، رباعي فينيل بورات الصوديوم (NaTBP) 7%)

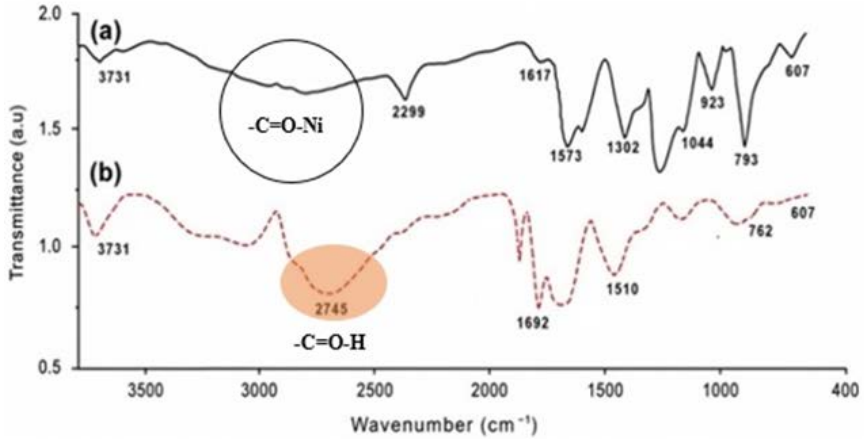


شكل (2) صباغ (3-(2-Nitrophenylazo) -pentane-2,4-dione LO):

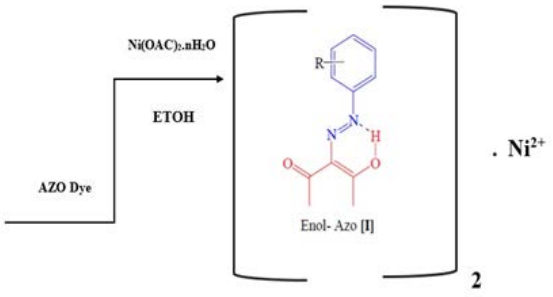
وعند تشكيل معقد Lo مع أيون النيكل Ni^{2+} تبين عند دراسة طيف امتصاص FTIR اختفاء حزمة الإينول[Cm^{-1} (=C–OH)] التي تظهر في طيف LO 2700 (Cm^{-1}) دليلًا على تحول الكيتو إلى إينول [Cm^{-1} (=C–OH)] في الصباغ، واختفاءها عند التعقيد مع أيون النيكل Ni^{2+}. كما هو موضح في الشكل (3).

جدول(١): قيم امتصاص المجموعات الوظيفية للصباغ (3-(2-Nitrophenylazo) -pentane-2,4-dione) في طيفFTIR

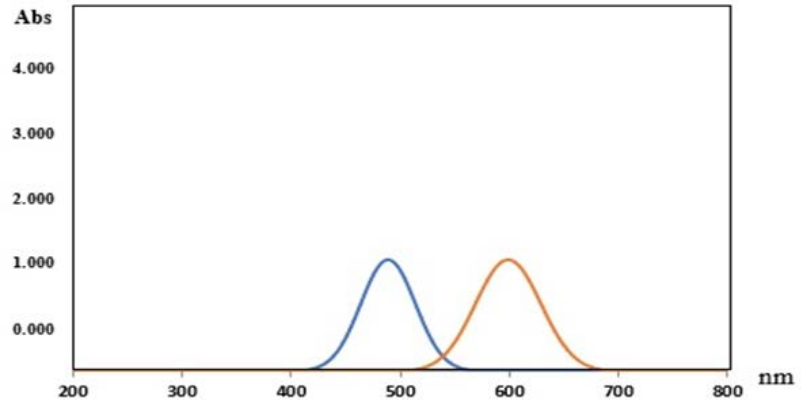
المجموعة الوظيفية	C- OH)(=	(-C=C-) (- N=N+)	(- NO_2)	(C = O)	(C – O)
رقم الموجه cm^{-1}	2700	1580-1600	1350-1520	1680-1710	1250
الأهمية	تثبت وجود زمرة الإينول	تثبت وجود الآزو والبنزن	تثبت وجود(-NO_2) على الحلقة	تثبت وجود كربونيل في الشكل الكيتوني	C-Oاهتزاز المرتبطة الإينول



شكل(٣): طيف FTIRلصباغ LOقبل وبعد التعقيد مع أيون النيكل



شكل (٤) صيغة معقد Lo-Ni



شكل (٥): انزياح قمة طيف الأشعة المرئية للمركب الصباغي [3-(2-Nitrophenylazo) -pentane-2,4- dione)] عند تشكيله للمعقد مع أيون النيكل

تبين دراسة الطيف المرئي للمعقد الناتج والصباغ حدوث انزياح واضح في قمة الامتصاص كما هو مبين في الشكل(5) حيث ظهرت قيمة امتصاص عظمى للمركب الصباغي عند القيمة489 (nm بينما انزاحت هذه القمة لتصبح عند القيمة 599 nm) وهذا الانزياح يؤكد تشكل المعقد للصباغ Lo مع أيون Ni^{2+} .

المناقشة

تأثير نسب مكونات حساس عجينة الكربون على استجابة خلية القياس

حضر(1.0 gr) من عجينة الكربون للكشف عن أيون النيكل الثنائي، يمثل كل مكون دعامة أساسية لا غنى عنها لتحقيق الأداء الأمثل للحساس يوضح جدول (2) تأثير المكونات، إذ تشكل بودر الغرافيت الهيكل الرئيسي والقلب الموصل للعجينة وتوفر مساحة سطح كبيرة وناقلية كهربائية عالية، أما المادة الفعالة Lo–Com–plex تحتوي على مواقع ارتباط انتقائية تتفاعل كيميائياً مع أيون النيكل الثنائي Ni^{2+}، ويأتي دور رباعي فنيل بورات الصوديوم كمبادل أيوني سالب يجذب الأيونات الموجبة، إذ تم اعتماد النسب المثلى (غرافيت 39.5%، DBP 46.50%، NaTBP 7%، Lo–Ni 7%) لأنها حققت أفضل خطية (R^2=0.999)، استجابة نرنستية مثالية (ميل29.54 mV/decade قريب من النظرية 29.50)، وعمر طويل (18 week) وأي زيادة في النسب تؤدي إلى: صلابة/سيولة زائدة، تشبع سطحي، تداخلات أيونية، وأي نقصان يسبب: ضعف توصيل، جفاف وتشقق، حساسية منخفضة، وانحراف عن الاستجابة النرنستية [13] .

الجدول(٢) تأثير المكونات على الاستجابة الكمونية والميل النرنستي لخلية الحساس

رقم النسبة	مادة فعالة ٪	بودرة غرافيت ٪	ملدن ٪	NaTBPH %	الميل mv/decade	مجال الخطية $mol.l^{-1}$	معامل الارتباط الخطي (R^2)
1	3%	48.50%	48.50%	0.0%	19.17	1.0×10^{-5}-1.0×10^{-3}	0.896
2	5%	47.50%	47.50%	0.0%	21.40	1.0×10^{-5}-1.0×10^{-2}	0.999
3	7%	46.50%	46.50%	0.0%	23.37	1.0×10^{-4}-1.0×10^{-2}	0.998
4	7%	46.50%	6.50%	0.0%	21.00	1.0×10^{-5}-1.0×10^{-1}	0.998
5	7%	46.50%	46.50%	0.0%	23.29	1.0×10^{-6}-1.0×10^{-1}	0.789
6	7%	46.50%	46.50%	0.0%	24.18	1.0×10^{-5}-1.0×10^{-1}	0.897
7	7%	45.50%	46.50%	1.0%	20.22	1.0×10^{-7}-1.0×10^{-1}	0.988
8	7%	43.50%	46.50%	3.0%	25.02	1.0×10^{-7}-1.0×10^{-1}	0.999
9	7%	41.50%	46.50%	5.0%	25.28	1.0×10^{-5}-1.0×10^{-1}	0.988
10	7%	39.50%	46.50%	7.0%	26.01	1.0×10^{-4}-1.0×10^{-1}	0.898
11	7%	39.50%	46.50%	7.0%	29.54	1.0×10^{-7}-1.0×10^{-1}	0.999

تحضير الكهرليتات

حضرت الكهرليتات المستخدمة في الدراسة وهي محلول (بريتون–روبينسون) ليمسح درجة الحموضة pH في المحاليل المدروسة في المجال (2.0–10.0) والمحضر بمزج حجوم متساوية من محاليل(0.1 M) حمض الفوسفور H_3PO_4 مع (0.1 M) حمض الخل CH_3COOH و(0.1M) من حمض البور H_3BO_3، ضبطت

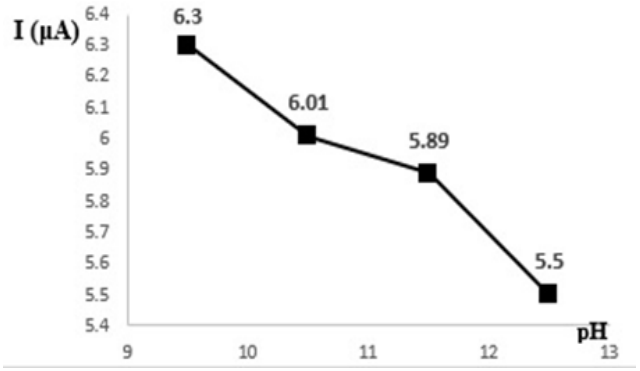
pH باستخدام هيدروكسيد الصوديوم NaOH (0.05 M)، وكهرليت ثنائي محلول منظم نشادري (0.03 M) NH_4OH/NH_4CL.

دراسة الشروط التحليلية المثلى

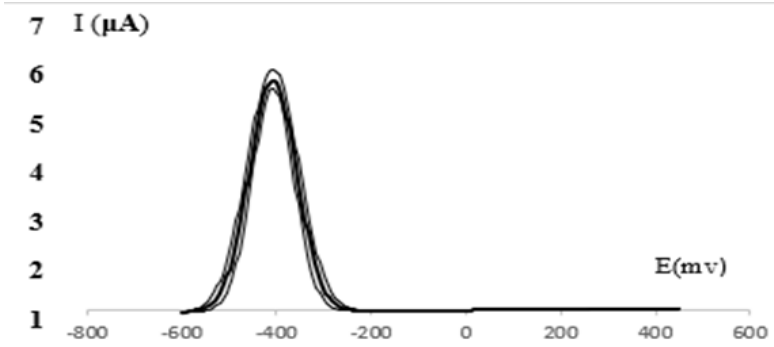
يلعب الكهرليت دور هام وفعال في عملية التحليل الفولط أمبيرومترية يتمثل دوره في إلغاء تيار الهجرة، تقليل المقاومة الأومية (يقلل انخفاض الجهد داخل المحلول)، وضبط درجة الحموضة (Buffer) إذ يحافظ على قيمة pH مناسبة إضافة عن دوره كموصل كهربائي يؤمن أيونات موجبة وسالبة تتحرك نحو الحساسات الكهربائية تحت تأثير الجهد مما يكمل الدارة، بدراسة تأثير الكهرليتات المحضرة على المنحنيات الفولط أمبيرومترية لأيون النيكل تركيزه (5.0 mg/L) من ناحية تأثيرها على تيار القمة I_p وكمون القمة E_p ،إذ وجد عند استخدام المحلول النشادري أن قمم عنصر النيكل تكون عادة حادة وواضحة ولكن التكرارية تكون ضعيفة عند قيم (pH ‹10.5)، إذ تبين أن أعلى قيمة لتيار القمة 6.30 (µA) عند (pH =9.5) وهي القيمة التي توافق الشكل (7).

الجدول (٣) قيم تيار وكمون القمة الموافقة لقيم pH عند استخدام محلول منظم نشادري

الالكتروليت	pH	E_p(mv)	I_p(µA)
NH_4OH/NH_4CL	9.5	410-	6.30
	10.5	409-	6.01
	11.5	407-	5.89
	12.5	409-	5.50



شكل(٦):تأثير حموضة الوسط pH على قيم تيار القمة I_p لأيون النيكل Ni^{2+} بوجود منظم نشادري NH_4OH/NH_4CL

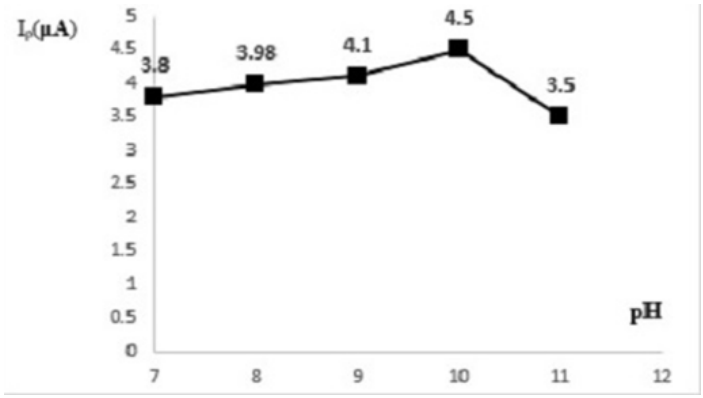


شكل (٧): منحنيات الفولط أمبيرومترية للمسح النبضي التفاضلي لأيونات النيكل بوجود منظم نشادري NH_4OH/NH_4CL التي توافق قيم pH=9.5

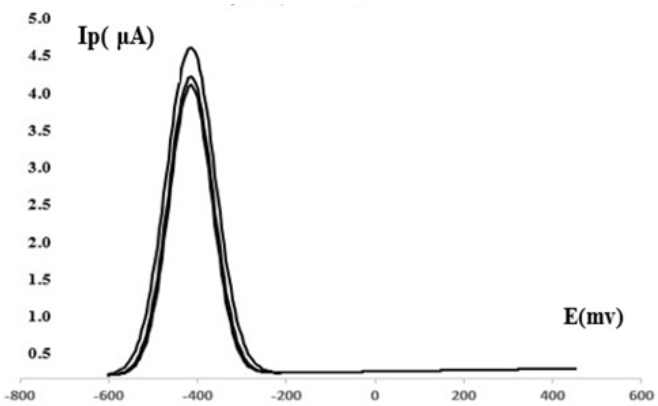
درس أيضا استخدام محلول منظم بريتون–روبنسون (مزيج بريتوني) على محلول أيونات نيكل (5.0 mg/L) كما هو موضح في الجدول (4) ، إذ وجد من المنحنيات أن القمم تكون مشوهة عند قيم (7.0 – 8.0) pH ، وعند قيمة (pH=9.0) تصبح القمة واضحة ذات تكرارية مقبولة وعند زيادة قيمة pH يزيد وضوح القمم والتكرارية، إذ سجلت أعلى قيمة تيار عندها(µA I_p=4.50) عند قيمة (pH=10.0) كما هو موضح بالشكل (9).

الجدول(٤) قيم تيار وكمون القمة الموافقة لقيم pH عند استخدام محلول منظم بريتوني

الالكتروليت	pH	E_p(mv)	I_p(µA)
Britton–Robinson buffer	7.0	415-	3.80
	8.0	417-	3.98
	9.0	410-	4.10
	10.0	413-	4.50
	11.0	408-	3.50



شكل(٨):تأثير حموضة الوسط pH على قيم تيار القمة I_p لأيون النيكل Ni^{2+} بوجود Britton–Robinson buffer

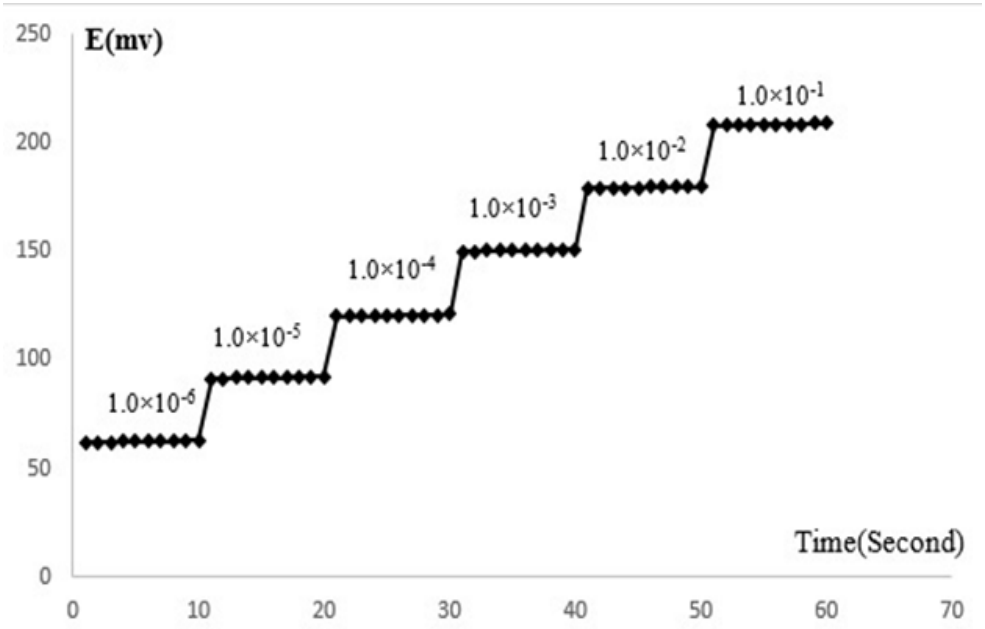


شكل (٩): منحنيات الفولط أمبيرومترية للمسح النبضي التفاضلي لأيونات النيكل بوجود منظم Britton–Robinson buffer التي توافق قيم pH=4.5

دراسة الشروط التقنية

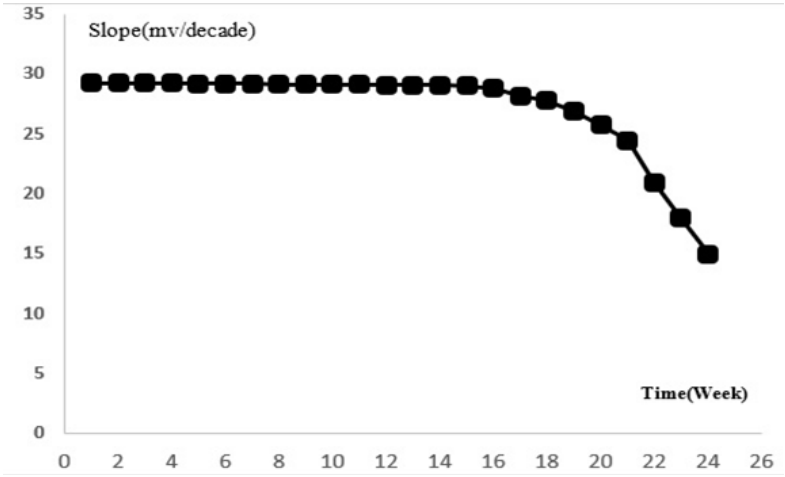
زمن استجابة الحساس

قِيسَ الزَمن اللازم حتى يبلغ كمون خلية الحساس في المحلول المُقاس قيمةً ثابتة، وذلك بغمر الحساس ضمن محاليل قياسية لأيون النيكل مجال تراكيزها (1.0×10^{-6}–1.0×10^{-1} mol. l^{-1})، إذ تؤثر طبيعة الملدن المُستخدم وتراكيز المحاليل المُقاسة بشكل مباشر على زمن استجابة الحساس[14]، حيث لُحظ أن الزمن اللازم لبلوغ الكمون قيمة ثابتة يزداد بازدياد التركيز من أدنى التراكيز إلى أعلاها وهذا يعود إلى سرعة التعقيد مع أيون النيكل كما هو موضح بالشكل(10)، إذ استغرقت الاستجابة من أدنى التركيزات (1.0×10^{-6} mol.L^{-1}) زمن قدره (10 Sec) بينما عند التراكيز الأعلى لزم زمن أطول (T > 10 Sec) ليصل الكمون إلى قيمة ثابتة.



شكل (١٠): تغير كمون وزمن استجابة الحساس ذي التركيب (معقد Lo-Ni بنسبة 7% مادة فعالة، بودرة غرافيت 39.5%، ثنائي بوتيل فتالات 46.50% (DBP)، رباعي فينيل بورات الصوديوم (NaTBPH) 7%) بتغير تركيز أيون النيكل

CC BY



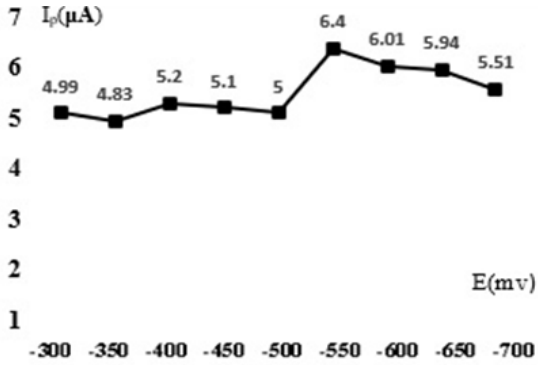
الشكل (١١) تأثير تقدم عمر الحساس على استقرارية الميل النرنستي

عمر الحساس

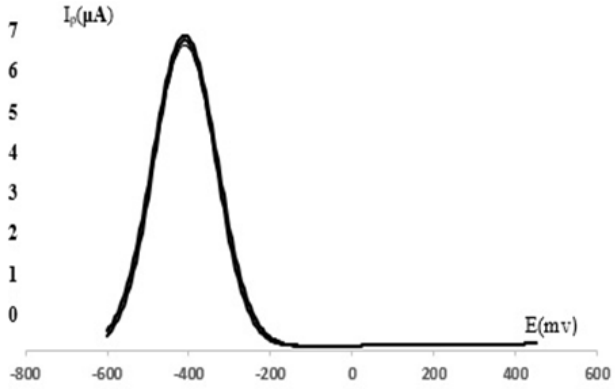
أظهرت دراسة تغيرات قيمة الميل النرنستي للحساس المقترح على المجال الخطي(1.0×10^{-6}-1.0×10^{-1} mol. l^{-1}) أنه حافظ على كفاءة عالية جداً، حيث بلغت قيمة الميل(mv/decade 29.54) ، وهي قريبة جداً من القيمة النظرية البالغة (mv/ decade 29.50) لأيون ثنائي التكافؤ إذ يعني أن الانخفاض الكلي في الميل لم يتجاوز(0.04 mv) فقط ، لكن يعود حيود قيمة الميل عن القيمة المثالية بعد مضي (18 Week) إلى تخرب قوام عجينة الكربون نتيجة تبخر العامل الملدن مما يجعل العجينة تجف وتتشقق متأثرة بطبيعة وسط المحلول

الجدول (٥) قيم تيار وكمون القمة الموافقة لقيم pH محلول منظم بريتوني

E(mv)	E_p(mv)	I_p(µA)
-300	-398	4.99
-350	-400	4.83
-400	-403	5.2
-450	-399	5.1
-500	-396	5.0
-550	-400	6.4
-600	-400	6.01
-650	-401	5.94
-700	-401	5.51



الشكل (١٢): تأثير كمون التراكم على تيار القمة لأيونات النيكل باستخدام الطريقة الفولط أمبيرومترية النبضية التفاضلية



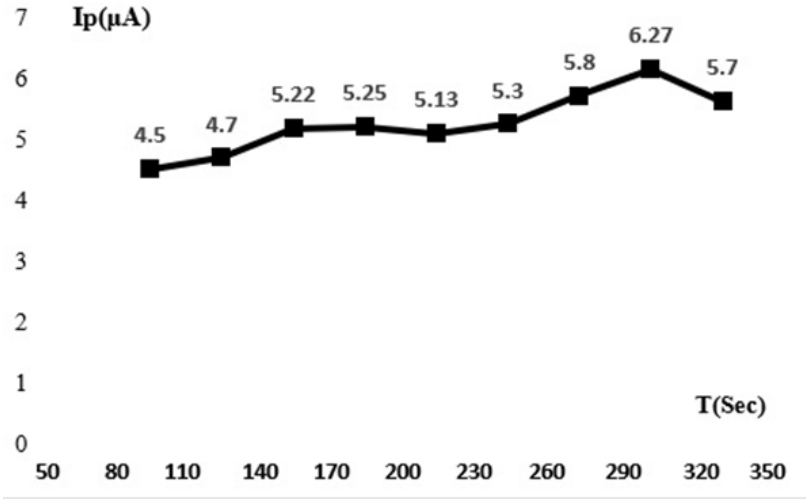
الشكل(١٣):المنحنيات الفولط أمبيرومترية للمسح النبضي التفاضلي التي توافق كمون تراكم -٥٥٠ mv))

تأثير زمن التراكم على الاستجابة الفولط أمبيرومترية للحساس

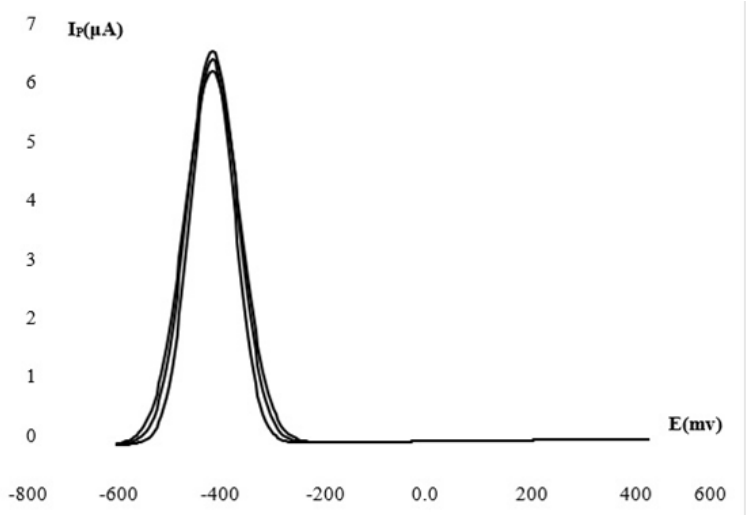
لدراسة تأثير زمن التراكم على كفاءة الحساس، طُبقت أزمنة تراكم مختلفة متدرجة (Sec 90، 120، 150، 180، 210، 240، 270، 300، و330) على محاليل لأيون النيكل (5.0 mg/L)، مع تثبيت بقية العوامل عند قيمها المثلى كمون تراكم (−550 mv) ، كهرليت NH_4OH/NH_4OH بتركيز (0.03 M) ، وقرينة حموضة(pH = 9.5) أظهرت النتائج زيادة طردية في تيار القمة للنيكل بزيادة زمن التراكم وصولاً إلى أعلى قيمة له عند (300 Sec) ، حيث لوحظ أعلى استجابة تيار ويُعزى ذلك إلى زيادة كمية أيونات النيكل المتراكمة على سطح القطب المعدل بازدياد الزمن [17] كما هو موضح في شكل(14)، أما عند زمن (330 Sec)، فقد لوحظ ثبات في استجابة التيار أو انخفاض طفيف، مما يشير إلى وصول سطح القطب إلى حالة التشبع (Saturation)، حيث امتلأت جميع المواقع الفعالة على سطح القطب بأيونات النيكل، هذه النتيجة تؤكد أن عملية التراكم سطحية وليست ترسيب عشوائي في العمق وزمن تراكم(300 sec) يحقق حساسية دون الدخول في الهدر الزمني أو عدم الاستقرار.

الجدول(٦) قيم تيار القمة I_p وكمون القمة E_p الموافقة لتغيرات زمن التراكم

Ip(µA)	Ep(mv)	زمن التراكم (Sec)
4.5	-389	90
4.7	-412	120
5.22	-411	150
5.25	-399	180
5.13	-387	210
5.3	-402	240
5.8	-397	270
6.27	-407	300
5.7	-403	330



الشكل (١٤) تأثير زمن التراكم على تيار القمة لأيونات النيكل باستخدام الطريقة الفولط أمبيرومترية النبضية التفاضلية



الشكل(١٥) المنحنيات الفولط أمبيرومترية للمسح النبضي التفاضليالتي توافق زمن تراكم 300 sec))

الشروط المثلى التي تم التوصل إليها بالدراسة

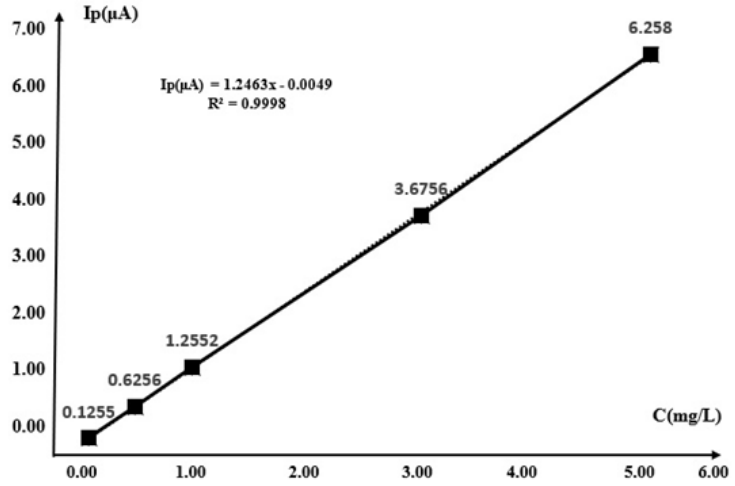
يبين الجدول الآتي (7) الشروط التقنية والتحليلية التي تم التوصل إليها:

الجدول(٧) الشروط التحليلية والتقنية التي تم التوصل لها لتحديد أيون النيكل في المحاليل المائية باستخدام الطريقة الفولط أمبيرومترية التفاضلية التراكمية	
البارامتر	الشرط
الحساس	CPE_{Nikel}
مجال المسح الكموني (mv)	(- 800 ,+ 600)
كمون التراكم (mv)	550-
زمن التراكم (Sec)	300
درجة الحموضة pH	9.5
الكهرليت	NH_4OH/NH_4CL
عمر الحساس (Week)	18
الملدن	DBP

الدراسة الاحصائية

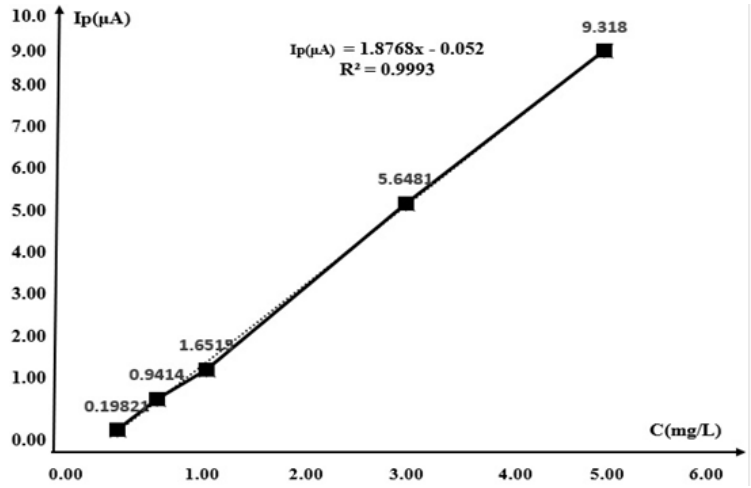
تقييم أداء الحساس المقترح بالمقارنة مع حساس الكربون الزجاجي

دُرس منحني عياري باستخدام تراكيز محددة من أيونات النيكل [0.1 – 0.5 – 1.0 – 3.0 – 5.0) mg/L)]المحضرة مخبرياً، وذلك لتقييم دقة الحساس المقترح ومدى تكرارية نتائجه إذ بلغ معامل الارتباط الخطي (R^2= 0.9998) للمنحني، واعتبرت الخطية المثالية دليلاً على أداء الحساس الجيد.



شكل (١٦): منحني المعايرة الخطي لتيار القمة بدلالة تركيز أيون النيكل Ni(II) عند تطبيق الحساس المقترح باستخدام الطريقة الفولط أمبيرومترية النبضية التفاضلية

بالإضافة إلى ذلك، دُرس منحني عياري لأيونات النيكل) [mg/L (0.1 – 0.5 – 1.0 – 3.0 – 5.0]المحضرة مخبرياً باستخدام مسرى الكربون الزجاجي (Glassy Carbon Electrode, GCE) الخاص بجهاز Voltammetry للمقارنة في الظروف نفسها إذ بلغ معامل الارتباط الخطي (R^2= 0.9993) للمنحني .



شكل (١٧): منحني المعايرة الخطي لتيار القمة بدلالة تركيز أيون النيكل Ni(II) عند تطبيق حساس الكربون الزجاجي باستخدام الطريقة الفولط أمبيرومترية النبضية التفاضلية

بالمقارنة بين معاملي الارتباط الخطي R^2 لكلا المنحنيين، نجد أن قيمة معامل الارتباط للحساس المقترح ($R^2 = 0.9998$) بينما تبلغ قيمته لحساس الكربون الزجاجي GCE ($R^2 = 0.9993$) مما يشير إلى أن الحساس المقترح يتمتع بخطية أفضل وأداء تحليلي أكثر دقة مقارنة بالحساس المرجعي مع الإشارة أن كليهما يتمتع بخطية ممتازة (قريبة من ١).

مقارنة الأداء الكهروكيميائي للحساس مع حساسات مرجعية أخرى

تم تقويم أداء الحساس المقترح من خلال مقارنة شروط العمل التقنية والتحليلية مع حساسات مرجعية، إذ قورنت العوامل المؤثرة من حيث: نوع المادة الفعالة، مجال المسح الكموني، (pH) للوسط، المحلول المنظم المستخدم كالكتروليت داعم، لزمن التراكم ، وكمون التراكم، يوضح الجدول (8) أدناه تلخيصاً لهذه المقارنة، تشير نتائج المقارنة إلى إمكانية تطبيق الحساس المقترح بنجاح في تحديد أيون النيكل، وذلك بأداء تحليلي يضاهي الحساسات المرجعية.

الجدول(٨): مقارنة نتائج دراسة الأداء الكهروكيميائي للحساس مع حساسات مرجعية

الحساس	المادة الفعالة	مجال المسح الكموني (mv)	الإلكتروليت $mol\text{-}l^{-1}$	درجة الحموضة	المنظم	زمن التراكم (Sec)	كمون التراكم (mv)	المرجع
١	boron-doped diamond (BDD)	0 -1200)(	PBS)(	3.0	(PBS) H_3PO_4/PO_4^{3-}	300	100	[18]
٢	N-2-pyridyl-benzamidine	(700-1100)	NBPA	9.6	NH_4Cl/NH_4OH	180	400	[19]
٣	DMG-Ni	-700,-1300		9.2	NH_4Cl/NH_4OH	120	700	[20]
الحساس	Lo-Niمعقد	(-800, +600)	KCl	9.5	NH_4Cl/NH_4OH	300	-550	-

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات

تم تحضير حساس لعجينة الكربون المعدلة ناجح باستخدام مادة Lo–Complex–Ni كمادة فعالة (7%)، و(NaTBPH) (7%) في وسط الجرافيت (39.5%)، و(DBP) (46.5%). تم تحقيق أفضل أداء تحليلي للحساس تحت الشروط التشغيلية الآتية: (إلكتروليت داعم بفر من NH4OH/NH4CL بتركيز $mol.l^{-1}$ (0.03)، زمن تراكم (300 Sec)، وكمون تراكم قدره– (550 mv)، ودرجة حموضة ٩,٥ هي الوسط الأمثل للقياس. الحساس المقترح يتمتع بخطيةأفضل (R^2= 0.9998) وأداء تحليلي أكثر دقة من حساس حساس (GCE) R^2= (0.9993) ، مما يجعل الحساس المقترح يضاهي الحساسات المرجعية ويتفوق عليها في بعض الخصائص.

التوصيات

نقل وتوطين تقنية تصنيع المساري محلياً، وتحسين ثباتية الحساس للانتقال من التطبيق المخبري إلى الحقلي. توسيع نطاق الأبحاث لتصنيع مساري جديدة لكشف عناصر أخرى (أيونات معادن ثقيلة، مركبات عضوية)، تفعيل استخدام الحساسات في مراقبة التلوث البيئي.

المراجع

[1] - Balitskii, A I., Kvasnytska, Y H., Ivakevych, L M., Kvasnytska, Ka H., at al. Hydrogen and Corrosion Resistance of Nickel Superalloys for Gas turbines, Engines Cooled Blades. Energies. 2023; 16.(1154): 1-15.

[2] - Sanchez, R M., Garcia, A M., Aroca, A M., P.Ramallo-Gonzalez, A. Evaluating a Nickel-Metal Hydride(NiMH) Battery Regeneration patent Based on a Non-Intrusive and unsupervised prototype. Batteries.2024; 10.(402):1-18.

[3] - Du, T., Liu, J., Dong, J., Xie, H., Wang, X., Yang, X., Yang, Y. Multifunctional Coating of nickel-titanium implant to ward promote Osseointegration after operation on bone tumor and clinical application: areview .Frontiers in Bioengineering and Biotechnology.10.3389/fbioe.2024.1325707. 2024; 1-19.

[4] - Alfano, M., Cavazza, C., Structure, Function, and biosynthesis of nickel-dependent enzymes.the protein society.2020; 1071-1089.

[5] - Akther, S., Nasinuddin, M. Determination of some Metal Ions in Blood by AAS and Assessment of their Toxicity in Exudative. lung Disorder Patients.2025; 12(2):125-136.

[6] - Padilla, V., Serrano, N., Diaz-cruz, Jose M. Determination of trace levels of Nickel(II) by Adsorptive stripping voltammetry using a disposable and low-cost carbon Screen-Printed Electrode. Chemosensors.2021; 9(14):1-12.`

[7] - Hasan, A., Naser, H. a new selective electrode for analysis cerium (IV) ions by using carbon paste electrode (CPE) cerium modified. Journal of Global Trends in Pharmaceutical Sciences. 2022;13(1):9719-9727.

[8] - Basma, I., Nasser, H. Manufacturing of selective electrode using modified graphite to determine silver ion in aqueous solution using Cyclic Voltammetry (CV). Tishreen University Journal. Bas. Sciences Series. 2019;41(3):75-92.

[9] - Lai-Hao, W., Hsia, Hung-Chang., Z, Yuan. Design of a Flow-through Polarographic Sensor Based on Metal Films for Determining N-nitroso diethanolamine Levels in Rabbit Biological Fluids. Sensors. 2006;(6):1555-1567.

[10] - Al-Hamad, Z., Nasser, H., Alaa El-Din, F. Determination of Bromide Ion by Cyclic Voltammetry Using Silver Sulfide–Silver Iodide Modified Carbon Paste Electrode (Ag_2S–AgI– MCPE). JOURNAL OF APPLIED BIOANALYSIS.2025;11(7):569-576.

[11] - Walid, B., Farid, N., Hamza B., Nora, H., Larbi Zerroual, K., Bouzarafa brahim, M F G., Daniel. Arabian Journal of Chemistry. Elaboration of carbon paste electrode containing pentadentate Nickel-(II) Schiff base complex: Application to electrochemical oxidation of thiosulfate in alkaline medium.2020; 13:6072-6083

[12] - Hasan, A., Nasser, H., Khalil, M., Motawej, F. Fabrication of an Enhanced carbon paste Electrochemical Sensor for the Determination of Cobalt(II) Ion. Latakia University Journal. Bas. Sciences Series. 2026;48(2).

[13] - Ammar abdulwahab, A. BNIHS. Optimization and modification of composition carbon paste electrode (CPE) to a creative obtain ideality of contents paste electrode.2023; 141(9):3537- 3545.

[14] - Lai, B., Ahmed, SA., Mudasir, I.S. Zn(II) Ion Selective Coated Graphite Electrode Fabricated to a Schiff-Base Phenol pro-Ligand Ionophore. SENSOR LETTERS.2015;13:1-6.

[15] - Saefurohman, A., Buchari, N., I, Syoni. Potentio-

metric Measurement of Polymer–Membrane Electrodes Based on Lanthanum. 4th International Conference on Mathematics and Natural Sciences.2014;1589:159–163.
[16] - Hanafi, I., Daud, Abdul R., Radiman, S. Portugaliae Electrochimica Acta. Potentiostat Electrodeposition of Co-Ni-Fe Alloy Particles Thin Film in a Sulfate Medium. 2017; 35(1):1-12.
[17] - V,V., Kovalenko, L., Solovov. A., Kovalenko. P V., B, A A . ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. EFFECT OF DEPOSITION TIME ON PROPERTIES OF ELECTROCHROMIC NICKEL HYDROXIDE FILMS PREPARED BY CATHODIC TEMPLATE SYNTHESIS.2018; 13(9): 3076- 3086.
[18] - Musyarofah, NR., Gunlazuadi, J., Einaga, Y., Ivandini, TA. Anodic Stripping Voltammetry of nickel ions and nickel hydroxide nanoparticles at boron-doped diamond electrodes. International Symposium on current progress in functional Materials.2017:1-4.
[19] - Mahajan, RK., Dhawan. Adsorptive Stripping Voltametric determination of Nickel(II) using N-2-pyridyl-benzamidine as complexing reagent. Indian Journal of Chemistry.2002; (41): 981-984.
[20] - Padilla, V., Serrano, N., Diaz-Graz, J. Determination of Trace Levels of Nickel(II) by Adsorptive Stripping Voltammetry Using Disposal and Low-Cost carbon Screen printed Electrode. Chemosensors.2021; 9(94):1-12.

التمويل: جامعة اللاذقية.

مساهمات المؤلفين:

هاجر ناصر: الإشراف:(إدارة المشروع) المنهجية– الكتابة –المسودة الأصلية– الكتابة –المراجعة والتحرير.

مصعب بركات، فادي متوج: الكتابة –المسودة الأصلية، التحقيقات – الكتابة، المراجعة والتحرير.

تضارب المصالح: «يعلن المؤلفون أنه ليس لديهم أي مصالح متضاربة».

توافر البيانات والمواد: : «جميع البيانات متوفرة في النص الرئيس أو في المواد التكميلية».