

تركيب مواد متناهية الصغر وتطبيقاتها في التحليل الكيميائي الكهربائي للكشف عن
المعادن والأيونات غير العضوية

إيمان أحمد عثمان الزهراني

رسالة مقدمة لنيل درجة الماجستير في العلوم
(كيمياء - كيمياء تحليلية)

تحت إشراف

د. إكرام يوسف دانش

د. محمد ظاهر سومورو

كلية العلوم

جامعة الملك عبد العزيز

جدة- المملكة العربية السعودية

شعبان هـ ١٤٣٨ - مايو ٢٠١٧ م

تركيب مواد متناهية الصغر وتطبيقاتها في التحليل الكيميائي الكهربائي للكشف عن المعادن والأيونات غير العضوية

إيمان أحمد عثمان الزهراني

المستخلص

معظم المنتجات الثانوية لعملية تنقية ماء الشرب تعتبر مواد مُسرطنة. ولذلك، فإن الكشف عن هذه المواد له أهمية رئيسية من أجل ضمان سلامة وجودة مياه الشرب. الهدف الرئيسي لهذا البحث هو تحسين أداء الطريقة الكهروكيميائية، والتي تتميز بالسرعة وسهولة الاستخدام، بحيث تكون انتقائية وأكثر حساسية لتحديد دقيق لأيونات الكلوريت (ClO_2^-) وثنائي برومو حمض الخليك (DBA) وايضاً الكشف عن معدن النحاس الذي يعتبر من الملوثات الخطرة للماء. وقد تم استخدام تقنية الفولتامترية لاكتشاف أيونات الكلوريت (ClO_2^-)، ثنائي برومو حمض الخليك (DBA) ومعدن النحاس (Cu) في مياه الشرب. للكشف عن أيونات الكلوريت، تم استخدام جزيئات النانو لرابع أكسيد الحديد (Fe_3O_4) والتي تم تصنيعها لمعالجة قطب الكربون (CPE) ليصبح على النحو ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CPE}$). تم تطبيق القياس الطيفي الكهربائي للمقاومة للتحقق من أداء القطب ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CPE}$)، وقد أظهر نتائج جيدة. يُظهر القياس الفولتامترية الدوري (CV) أعلى قمة لأكسدة ايون الكلوريت عند +0,73 فولت وذلك بمعدل المسح الضوئي 50 ملي فولت/ثانية. كما تم ضبط قيم الفولتامترية الموجية (SWV) و تطبيق منحنى المعايرة لمجموعة واسعة من التركيزات 1-10 مايكرو مولار. وقد تم حساب أقل تركيز للكلوريت (LOD) يمكن الكشف عنه ويساوي 8,6 x 10⁻¹ مولار. وللكشف عن ثنائي برومو حمض الخليك (DBA)، تم إعداد قطب الكربون الزجاجي (GCE) عن طريق معالجة سطح القطب بجزيئات النانو لأكسيد النحاس (CuO). تمت دراسة الخصائص الكهروكيميائية للقطب الكربوني المعالج بأكسيد النحاس (CuO/GCE) بواسطة الفولتامترية الدوري بمعدل المسح الضوئي 50 ملي فولت/ثانية. وقد ظهرت قمة الاختزال لثنائي برومو حمض الخليك عند -0,787 فولت. كما أظهرت دراسة القياس الطيفي الكهربائي لمقاومة القطب المعالج (CuO/GCE) نتائج جيدة مقارنةً بالقطب الغير معالج (GCE). بالإضافة إلى ذلك تم اختبار تأثير معدل المسح والقياسات الزمنية على اختزال

المركب. كما لوحظ وجود علاقة خطية ممتازة للتيار مقابل التركيز مع عامل الانحدار (R^2)
٠,٩٩٧.

تحديد المعادن الثقيلة في المياه الطبيعية هي ذات أهمية في الدراسات البيئية من المعادن النادرة. وهناك طريقة بسيطة للكشف عن النحاس هو الفولتاميتري الدوري. الفولتاميتري الدوري هي واحدة من الطرق ذات حساسية وانتقائية ولديها القدرة على الكشف عن العديد من الأيونات بسبب انخفاض التكلفة بشكل ملحوظ والقدرة على تحديد عناصر عديدة في وقت واحد. تم الكشف عن النحاس بواسطة فولتاميتري دوري باستخدام القطب الكربون الزجاجي المعدل. لشرح سلوك معدن النحاس نستخدم القطب المعدل في محلول ثنائي برومو حمض الخليك، وتطبيق تراكيز مختلفة لدراسة تأثيرها على التيار.

**Nanoparticles synthesis and their application to
electrochemical detection of various analytes including
metals and inorganic ions**

Eman Ahmed Al Zahrani

Abstract

Most of disinfection by-products (DBPs) of the drinking water disinfection are carcinogenic. Therefore, the detection of DBPs is of a primary importance in order to ensure the safety and quality of drinking water. Most of copper contamination in drinking water happens in the water delivery system, as a result of corrosion of the copper pipes or fittings. Factors causing corrosion include acidity (low pH), high temperature, low total dissolved solids content and high amounts of dissolved oxygen or carbon dioxide. Therefore, there is a need for a simple, inexpensive method to determine Cu content in water. Improvement of a simple, sensitive and rapid electrochemical method for accurate determination of chlorite ion (ClO_2^-), dibromoacetic acid (DBA) and Cu metal were the main goal of this research. A simple, inexpensive and quickly set up voltammetric procedure has been employed for the detection of chlorite ion (ClO_2^-), dibromo acetic acid (DBA) and copper (Cu) in drinking water. The magnetite nanoparticles (Fe_3O_4), synthesized to fabricate magnetite modified carbon paste electrode ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CPE}$), was used for ClO_2^- determination. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was applied to investigate the performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CPE}$. An oxidation peak of ClO_2^- exhibited on CV voltammogram at +0.73 V in 0.1 M pH 7 phosphate buffers, at a

scan rate of 50 mV/s. SWV parameters were adjusted, and the calibration curve for a wide range of concentrations of 1-100 μM was performed. The limit of detection (LOD) was calculated to be $8.6 \times 10^{-9}\text{M}$. Glassy carbon electrode (GCE) was prepared for the detection of DBA by modifying the surface of electrode with CuO nanoparticles. Electrochemical properties of the modified electrode (CuO/GCE) were studied by cyclic voltammetry at scan rate of 50 mV/s. The reduction peak of DBA was observed at - 0.787 V. Also, EIS was performed and exhibited good results for CuO/GCE comparing to bare GCE. In addition, chronoamperometry and scan rate effects were examined. An excellent linearity of current versus concentration was observed with regression factor (R^2) of 0.997.

The determination of heavy metals in natural waters is of interest in the studies of the environmental cycles of trace metals. A simple and sensitive method for detection of copper is cyclic voltammetry (CV). The detection of Cu by cyclic voltammetry using a modified glassy carbon electrode was described. For explanation of voltammetric behavior of modified electrode in copper solution, cyclic voltammograms were recorded. An oxidation peak of Cu to Cu^{+1} was found in the positive region of potential at 0.047 V. Two reduction peaks for Cu^{+1} and Cu^{+2} were exhibited at - 0.114 and - 0.234 V respectively. The peak current for copper oxidation was found to increase with increasing concentration from 0.1 to 2 mM for seven average data points ($n = 7$). As it is indicated using the numerical value of coefficient of variation for this experiment, the data sets showed a good linear fit because the value of R is approaching positive one (0.9968).

