



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الوادي
كلية العلوم و التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة ليسانس

مجال: علوم وتقنيات
تخصص: هندسة طرائق
من إعداد الطالبتين:
بديدة خولة - بن عمر إيمان

تحت إشراف:

تقنيات التحليل الكهروكيميائي

دراسة تطبيقية باستعمال جهاز "PGZ 301"

سلمت يوم: 2013/05/28

تحت إشراف:

جامعة الوادي

أستاذ مساعد قسم (أ)

أ. محمد الأخضر بالفار

2013/2012

كلمة شكر

في البداية نحمد الله عز وجل الذي وفقنا في إنجاز مهامه
المذكورة وإحاطته لنا بالصبر الذي هو مفتاح كل الأعمال.
في مثل هذه اللحظات يتوقف اليراع ليفكر قبل أن يخط الحروف
ليجمعها في كلمات... تتبعثر الأ حرفه وبعثاً أن يحاول تجميعها في
سطور، سطوراً كثيرة تمر في الخيال ولا يبقى لنا في نهاية المطاف إلا
قليلاً من الذكريات وصور تجمعا برفاق كانوا إلى جانبنا... فواجب
علينا شكرهم ووداعهم ونحن نخطو خطواتنا الأولى في تمار الحياة
ونخص بجزيل الشكر والعرفان إلى كل من أشعل شمعة في دروب
عملنا وإلى من وقف على المنابر وأعطى من حصيلة فكره لينير
دربنا.....

إلى الأساتذة الكرام في معهد العلوم والتكنولوجيا ونتوجه
بالشكر الجزيل ونخص بالتقدير إلى الأستاذ محمد الأخضر بالفار
الذي تفضل بالإشراف على هذه المذكرة، وتشجيعه المستمر طيلة
مدة إنجاز هذا العمل حتى خرج في صورته النهائية، فجزاه الله عنا
كل خير فله منا كل التقدير والاحترام.....

كما نشكر كل من الأستاذ بدوح عصام والأستاذ شعيب بن
ناصر والأستاذ بن مية عمار وكل أستاذ وضع بصمة بين سطور هذه
المذكرة.....

وكما نتقدم بالشكر الجزيل إلى طالبتنا الماستر بوضيغ رباب
وفرحات سامية على ما تفضلتا به علينا من مساعدة.....
وفي الأخير فإننا نشكر كل من قدموا لنا يد العون والمساعدة
ووقفوا بجانبنا وإن فاتنا ذكرهم جزاهم الله منا خير الجزاء.....

الملخص:

تطرقنا في مذكرتنا هذه إلى تقنيات التحليل الكهروكيميائي وذلك في دراسة تطبيقية باستعمال جهاز "PGZ 301" حيث وقع اختيارنا على حمض الأسكوربيك كمركب مرجعي وعينة البروبوليس قيد الدراسة، و قد قمنا باستخلاص العينة الجافة (عينة البروبوليس) في حوض الأمواج فوق الصوتية [ULTRASONS-H](#) كما تطرقنا إلى الخطوات العملية للطريقة الكهروكيميائية لدراسة وتقدير البولي فينول في عينة البروبوليس وقد كان التركيز على تقنيتي (CV) و (SWV) كجانب من الدراسة الكهروكيميائية ، وقد أظهرت النتائج المتحصل عليها قيمة تركيز البولي فينول في العينة المدروسة، و هذا العمل أنجز في مخبر

(VTRS) "Valorisation Technilogie Resource Saharienne"

الكلمات الدالة:

التقنيات الكهروكيميائية، البروبوليس ، البولي فينول ، CV , SWV .

Abstract:

We dealt in our note of these techniques to the analysis electrochemical and in the applied study using the device "PGZ 301" where you choose to ascorbic acid reference compound and sample propolis under study, and may have to draw the sample dry (sample propolis) in the basin of ultrasound [ULTRASONS-H](#) as We dealt to the practical steps for the way electrochemical to study and assess the urinary phenol in a sample of propolis has been focusing on CV and SWV as part of the study electrochemical, has shown the results obtained valuable focus poly phenol in the sample studied, and this work was completed at the Laboratory "Valorisation Technilogie Resource Saharienne" (VTRS).

Key words :

Electrochemical technic ، Propolys ، poly phenol ، CV ، SWV.

I- قائمة المنحنيات

الصفحة	العنوان	المنحنى
30	منحنى الإضافة وقمة الذروة ($E_p \cong 600mv$)	منحنى (1-II)
45	المنحنى الفولط أمبيرومتري الحلقي للكهروليت (12.5 ml الايثانول + 12.5 المحلول الموقى) لـ (AAC) .	منحنى (1-3-II)
46	منحنيات c_v لمجموعة تراكيز متدرجة لـ (AAC) .	منحنى (2-3-II)
47	منحنيات swv لمجموعة تراكيز متدرجة لـ (AAC) .	منحنى (3-3-II)
48	المنحنى القياسي لحمض الاسكوريك و يمثل كثافة التيار المصعدي بدلالة التركيز $I=F(C)$.	منحنى (4-3-II)
48	المنحنى القياسي لحمض الاسكوريك و يمثل كثافة التيار المصعدي بدلالة التركيز $I=F(C)$.	منحنى (5-3-II)
50	منحنى التركيز بدلالة التيار الخاص بـ c_v .	منحنى (1-III)
50	منحنى التركيز بدلالة التيار الخاص بـ swv .	منحنى (2-III)

II- قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
29	يمثل الإضافة وقمة الذروة ($Ep \cong 600mv$).	الجدول (1-II):
38	يمثل تاريخ جني و منطقة إنتاج عينة البروبوليس.	الجدول (1-1-II):
46	كثافة التيار الموافقة لمجموعة من التراكيز للمنحنيات الفولتامترية (AAC).	الجدول (1-3-II):
47	قيم كثافة التيار الموافقة لمجموعة من التراكيز لمنحنيات الموجة المربعة لـ (AAC).	الجدول (2-3-II):
51	يمثل تركيز العينة في CV و SWV.	الجدول (1-III):
51	يبين نتائج مردود الاستخلاص لعينة البروبوليس.	الجدول (2-III):

III- قائمة الصور

الصفحة	العنوان	الصور
38	توضح صورة لعينة البروبوليس.	الصورة (1-1- II):
40	توضح جهاز (PGZ 301)(voltalab40).	الصورة (1-4- II):
40	توضح خلية كهروكيميائية مصنوعة من الزجاج.	الصورة (2-4- II):
41	توضح قطب العمل.	الصورة (3-4- II):
41	توضح قطب مساعد.	الصورة (4-4- II):
41	توضح قطب مرجعي.	الصورة (5-4- II):
42	توضح المكونات الأساسية لجهاز (PGZ 301، VOLTALAB 40).	الصورة (6-4- II):
43	يوضح عملية الاستخلاص في حوض الامواج فوق الصوتية.	الصورة (1-2- II):
43	عملية التبخير بواسطة حمام مائي.	الصورة (2-2- II):
43	المستخلص الميثانولي.	الصورة (3-2- II):

VI- قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
05	الجهد مقابل لوغار يتم التركيز في الطرق الجهدية المباشرة.	الشكل (a-1-I):
06	إيجاد تركيز مجهول باستخدام المعايير الجهدية .	شكل (b-1-I):
08	إشارة الإثارة الناتجة بواسطة تقنية (NPV).	الشكل (1-2-I):
09	إشارة الإثارة الناتجة بواسطة تقنية (DPV).	الشكل (2-2-I):
10	موجات النبض المربعة المتحصل عليها بواسطة تقنية (SWV).	الشكل (3-2-I):
11	فولتاموجرام الموجة المربعة.	الشكل (4-2-I):
12	الفولتاموجرام الحلقي المتحصل عليه بواسطة تقنية (CV).	الشكل (5-2-I):
15	عملية مسح الجهد مع الزمن باستعمال التقنية (ASV) مصحوبا بشكل الفولتاموجرام الناتج.	الشكل (1-3-I):
16	علاقة جهد الموجة بالزمن باستخدام (ASV).	الشكل (1-4-I):

V- قائمة الملاحق

الصفحة	العنوان	الملحق
57	بيانات عن حمض الاسكوريك	الملحق (1):
57	تمثيل الصيغة الكيميائية و تسمية اليوباك للمركبة المستخدمة في الدراسة.	الملحق (2):
58	التركيب الكيميائي لمركب البروبوليس.	الملحق (3):
58	بيانات عن جهاز (VOLTALAP 40, 230 V) (PGZ 301).	الملحق (4):
58	المنحنيات الفولطأمبيرومتريّة الحلقية لمجموعة تراكيز متدرجة لـ (AAC).	الملحق (5):
59	المنحنيات الموجة المربعة لمجموعة تراكيز متدرجة لـ (AAC).	الملحق (6):

IV- قائمة الرموز

الرمز	العنوان
<i>DME</i>	قطب قطرة الزيت المتساقط.
<i>NPV</i>	الفولتامتري النبضي العادي.
<i>DPV</i>	الفولتامتري النبضي التفاضلي.
<i>SWV</i>	فولتامتري الموجة المربعة.
<i>CV</i>	الفولتامتري الحلقي.
<i>SV</i>	الفولتامتري النزعي.
<i>SVA</i>	التحليل النزعي الفولتامتري.
<i>ASV</i>	الفولتامتري النزعي المصعدي.
<i>CSV</i>	الفولتامتري النزعي المهبطي.
<i>AdSV</i>	الفولتامتري النزعي الادمصاصي.
<i>DNA</i>	الأحماض النووية.
<i>CPE</i>	قطب عجينة الكربون.
<i>CMEs</i>	الأقطاب المعدلة كيميائياً.
t_d	زمن التجميع.
<i>LSV</i>	معادلة راندلس سفسيك.
k''/k'	ثوابت.
<i>C</i>	التركيز الحركي.
<i>N</i>	عدد إلكترون في تفاعل رودكس.
<i>F</i>	ثابت فاراداي.
<i>R</i>	ثابت غازات ترموديناميكي.
<i>T</i>	درجة الحرارة (K).
<i>A</i>	منطقة سطح القطب الكهربائي.
<i>D</i>	معامل إنتشار الحركة.

مسح السرعة.	v
السرعة المثارة للمحلول.	v
السرعة الزاوية للقرص.	ω
السرعة المثارة للمحلول.	U
إرتفاع نبض الموجة المربعة.	ΔE
إيداع وقت.	t_d
الوقت المنخفض.	t_g
نصف قطر هبوط الزئبق.	R
سمك طبقة نيرنست.	δ

الفهرس

مقدمة عامة 1

الجزء النظري

الفصل الأول - مقدمة عن التقنيات الفولتامترية الكهروكيميائية

- I- مقدمة عن التقنيات الفولتامترية الكهروكيميائية 05
- I-1-a- التحليل المباشر 05
- I-1-b- التحليل غير المباشر 06
- I-2- تقنيات الفولتامترية النبضي 07
- I-2-1- أنواع الفولتامترية النبضي 08
- I-2-1-1- الفولتامترية النبضي العادي 08
- I-2-1-2- الفولتامترية النبضي التفاضلي 09
- I-2-1-3- فولتامترية الموجة المربعة 10
- I-2-1-4- الفولتامترية الحلقي 12
- I-3- التقنيات الفولتامترية النزعية 13
- I-3-1- الخطوات العملية لتقنية التحليل النزعي الفولتامترية 13
- I-3-1-1- خطوة التجميع أو التراكم 13
- I-3-1-2- خطوة الاتزان أو الراحة 14
- I-3-1-3- خطوة النزاع أو الاذابة 14
- I-4- أنواع الفولتامترية النزعي 15

- 16.....1-4-I الفولتامتري النزعي المصعدي
- 17.....2-4-I الفولتامتري النزعي المهبطي
- 17.....3-4-I الفولتامتري النزعي الادمصاصي
- 18.....5-I المبادئ العملية الادمصاصية
- 19.....1-5-I طرق التجميع الادمصاصية
- 20.....1-1-5-I المواد عالية الادمصاص
- 20.....2-1-5-I المواد ضعيفة الادمصاص
- 20.....3-1-5-I المواد عديمة الادمصاص
- 21.....4-1-5-I الادمصاص بواسطة الأقطاب المعدلة كهربائياً
- 22.....6- I مميزات تقنية الفولتامتري النزعي الادمصاصي
- 22.....1-6-I التنوع والتعدد
- 22.....2-6-I الحساسية
- 23.....3-6-I الإنتقائية
- 23.....4-6-I الدقة والمصادقية
- 23.....7-I التطبيقات العملية لتقنيات الفولتامتري
- 24.....1-7-I تحليل أيونات المعادن
- 24.....2-7-I تحليل المركبات الحيوية ذات الأهمية الطبية
- 24.....3-7-I تحليل العناصر في سوائل وأنسجة الجسم
- 25.....4-7-I تحليل الصبغات والملونات الغذائية
- 25.....5-7-I تحليل المبيدات الحشرية
- 26.....6-7-I تحليل المياه
- 26.....7-7-I تحليل الأدوية الصيدلانية

- 27.....**II-** الإضافات القياسية المتعددة بطريقة الفولتامترية
- 30**III-** طريقة الإضافة القياسية الواحدة
- 33.....**VI-** معادلات تتعلق بالذروة الفولتامترية أو(موجة) ارتفاع التركيز

الجزء العملي

الفصل الثاني- الدراسة الكروماتوغرافية لبعض مركبات البوليفينول

- 38.....**II-1-1-** الأجهزة والمواد المستعملة
- 38.....**II-1-1-1-** العينة المستعملة
- 39.....**II-1-2-** المواد الكيميائية المستعملة
- 39.....**II-1-3-** الزجاجيات والأدوات المستعملة
- 40.....**II-1-4-** الأجهزة المستعملة
- 42.....**II-2-** تحضير العينة
- 44.....**II-3-** تقدير البوليفينول في عينة حمض الأسكوربيك
- 44.....**II-3-1-** تحضير المواد وطريقة العمل
- 48.....**II-3-2-** رسم المنحنى القياسي

الفصل الثالث- تحليل النتائج و المناقشة

- 50.....**III-** تحليل النتائج ومناقشتها

53..... **المراجع**

57..... **الملحق**

مقدمة عامة

General Introduction

مقدمة عامة

General Introduction

الكيمياء التحليلية هي فرع من علم الكيمياء، وتهدف إلى الوصول لوصف كيميائي متكامل لعينة ما عن طريق تحليل موادها بقصد التعرف على مكوناتها، وفصلها، وتقدير كمياتها^[01].

وتقوم الكيمياء التحليلية بدور مهم في كثير من العلوم، إذ يستفاد من التقنية التحليلية في دراسة المواد الحية، وعمليات التمثيل الغذائي وغيرها، كما تصنف الكيمياء التحليلية حسب الغرض من التحليل إلى "التحليل الكيفي أو الوصفي" وهو مجموعة العمليات التي يتم فيها الكشف عن هوية المركبات، و"التحليل الكمي" الذي يتم فيه الكشف عن تقدير كميات المركبات، أو العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي، أو الخليط، وينقسم إلى التحليل الكمي بالطرق التقليدية، والتحليل الكمي بالطرق الحديثة^[01] (التحليل الآلي).

وتعتبر طرق التحليل الطيفي الجزيئي، و الذري من أهم وأشمل طرق التحليل الآلي نظرا لسهولة ودقتها وحساسيتها العالية وتطبيقاتها المتعددة، وتعتمد هذه الطرق على انبعاث أو امتصاص جزء من الأشعة الكهرومغناطيسية من قبل جزيئات أو ذرات المادة^[02].

وتنقسم طرق التحليل الطيفي إلى قسمين هما طرق الامتصاص الطيفي التي تعتمد على امتصاص المادة في الحالة الذرية أو الجزيئية لجزء من الأشعة الكهرومغناطيسية، وطرق الانبعاث الطيفي، التي تعتمد على إثارة ذات أو جزيئات المادة^[03].

أما بالنسبة لطرق التحليل الكهروكيميائي فهي تتمتع بمكانة مميزة بين طرق التحليل الآلي المختلفة لأسباب عديدة منها الدقة والحساسية والانتقائية

العالية^[04] ، ويطلق على هذه الطرق عامة إسم الطرق الفولتامترية , ويستند مبدئها عامة على قياس تيار الانتشار المار في خلية التحليل.

فخلال القرن 19م ، تم تأسيس الكيمياء الكهربائية كفرع خاص من العلوم والتكنولوجيا بفضل أعمال العالم همفري ديفي [Humphry Davy](#) ومايكل فاراداي [Michael Faraday](#) ، أين أصبحت الأسس النظرية والعملية للتحليل الكهربائي مفهومة^[05] .

وقد طور هذه التقنية الفولتامترية العالم جاروسلاف هيروفسكي [Jaroslav Heyrovsky](#) في عام 1920م والذي تحصل من أجلها على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1959م من قبل ملك السويد^[06] .

ومنذ ذلك الحين ظهرت أشكال متعددة لجهاز الفولتامترية ، والتي تأخذ بعين الاعتبار مخطط التجربة والعوامل المؤثرة على النتائج^[06] .

وفي هذا الصدد قمنا باستعمال هذه التقنية الفولتامبيرومترية لدراسة وتقدير بعض مركبات البولي فينول في عينة البروبوليس وذلك بمساعدة جهاز [voltalab40](#) .

وقد تطرقنا في دراستنا لهذا الموضوع إلى جزأين :

✓ **الجزء النظري:** ضم هذا الجزء الفصل الأول ، تحت عنوان " مقدمة عن التقنيات الفولتامترية الكهروكيميائية " ، وفيها أهم الطرق الفولتامترية وأنواعها وكذلك مزاياها، سلبياتها و ايجابيتها وخصائصها وجانب إستعمالها في شتى الميادين .

✓ **الجزء العملي:** ضم هذا الجزء الفصل الثاني والثالث:

- الفصل الثاني : في هذا الفصل سوف نتطرق الى الطريقة الفولطامبيرومترية لتحديد تركيز البولي فينول في حمض الاسكوريك وهذا بمساعدة التجهيز المرفق وفق الخطوات والأدوات المستعملة في هذا الجانب وهذا بعد تحضير العينة المراد إجراء عليها الدراسة ألا وهي عينة البروبوليس.

- الفصل الثالث : يتم في هذا الفصل مناقشة وتحليل النتائج المتحصل عليها.

الجزء النظري

الفصل الأول

Chapter One

مقدمة عن التقنيات الفولتامترية الكهروكيميائية

I- مقدمة عن التقنيات الفولتامترية الكهروكيميائية

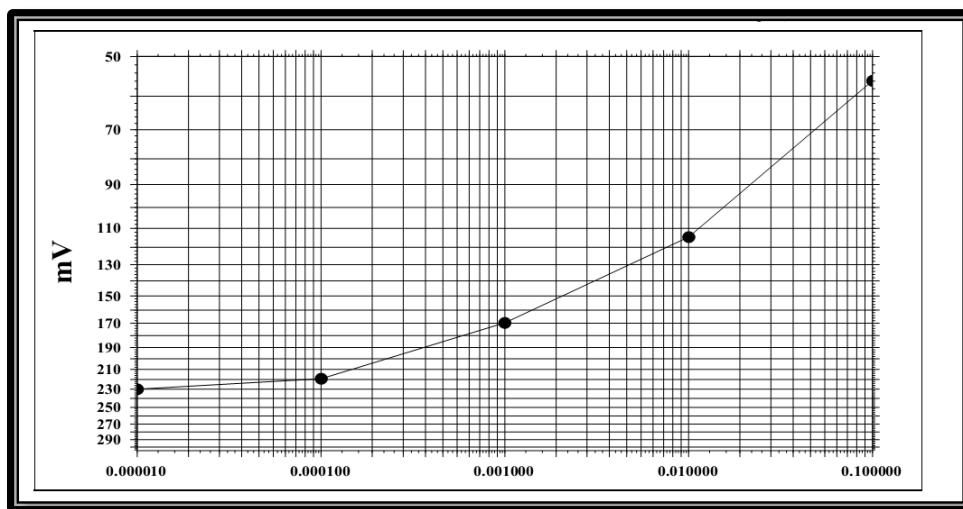
An Introduction on the Electrochemical Voltammetric Technics

بشكل خاص طرق التحليل الكهروكيميائي تعتبر من الطرق التحليلية الآلية الأكثر انتشاراً في مجال التقدير الكمي، وتعتمد هذه الطرق على القياسات الكهروكيميائية التي تضم التيار، والمقاومة، والجهد، وذلك لوجود علاقة بينها وبين مكونات المحلول الموجود في الخلية الكهروكيميائية، في التحليل الكمي والنوعي [04].
وتنقسم طرق التحليل الكهروكيميائي إلى قسمين أساسيين هما:

I-1-a- التحليل المباشر

Direct analysis

تقاس الخاصية الكهربائية كما بالشكل (a-1-I) للمحاليل القياسية والتركيز المجهول و برسم العلاقة بين الجهد ولو غار يتم التركيز يمكن التعرف على التركيز المجهول [04].

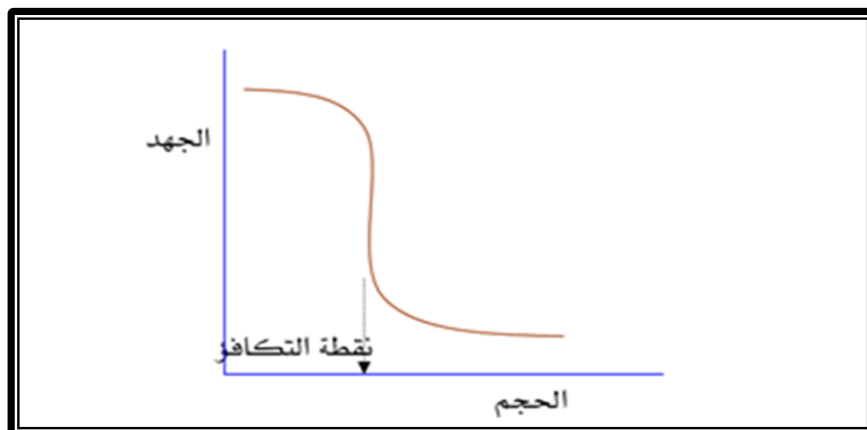


الشكل (a-1-I): الجهد مقابل لو غار يتم التركيز في الطرق الجهدية

I-1-b- التحليل غير المباشر (المعايرات)

Analysis indirectly (Calibrations)

تقاس الخاصية الكهربائية أثناء المعايرة باستخدام أقطاب مناسبة و برسم العلاقة بين الجهد والحجم المضاف الشكل رقم (b-1-I)، يمكن إيجاد نقطة التكافؤ ثم يتم حساب التركيز المجهول بالطرق الحسابية الخاصة بالمعايرات [04].



شكل (b-1-I): إيجاد تركيز مجهول باستخدام المعايرات الجهدية.

والطرق الكهروكيميائية بشكل عام ذات حساسية وانتقائية ومصدقية عالية [07].
عموما يرتكز مبدأ الطرق الفولتامترية على قياس تيار الانتشار المار في خلية التحليل التي تحتوي على قطب دليل صغير جدا ذو مساحة لا تتجاوز بضعة مليمترات مربعة وهذا حتى يستقطب بسهولة، كما يمكن استعمال إحدى الأقطاب الصلبة (مثل البلاتين Pt)، أما قطب الفضة أو كلوريد الفضة (Ag/Ag Cl) أو قطب الكالوميل المشبع فتمثل القطب المرجعي.

تقنية الفولتامترية النزعي الادمصاصي (AdSV) عموما تعد من بين التقنيات الفولتامترية الحاصلة على قدر كبير بين التقنيات الكهروكيميائية حيث تظهر استخداماتها في العديد من المجالات، وفي مجال تحليل المواد الطبية الحيوية *Biomedical substances* والأدوية الصيدلانية تبرز تطبيقاتها العملية الملموسة في عينات حيوية كثيرة، و بتراكيز منخفضة [08].

I-2- تقنيات الفولتامترية النبضية

Pulse voltammetric technics (PVT)

التقنيات النبضية تهدف عن طريق زيادة النسبة إلى تخفيض حدود الكشف للقياسات الفولتامترية وبشكل أساسي بين التيارات الفارادائية *Faradaic currents* وكمثال عن ذلك تيار الانتشار الذي يحدث حسب قانون فاراداي وذلك لارتباطه بانتقال الإلكترونات بين المحلول والقطب عن طريق الأكسدة والإرجاع، على غرار ذلك في التيارات غير الفارادائية *Non-faradaic currents* مثل تيار الشحن.

وهذا الأخير يقل بكل أنواع التقنيات النبضية عن طريق جعل الجهد المطبق على هيئة نبضات مربعة أي يزداد الجهد ثم يثبت لمدة معينة و يقل بشكل مستمر [09].

تعطى النبضة الجهدية في هذه الطرق التحليلية إلى القطب العامل خلال الربع الأخير من زمن نمو القطرة، بحيث يكون تيار الانتشار أعلى ما يمكن على عكس ذلك في تيار الشحن أي في تلك اللحظة تقريبا ينعدم تيار الشحن، وبهذا زادت حساسية التقنيات للحصول على إنخفاض حدود الكشف للمواد المحللة.

وتختلف التقنيات النبضية الفولتامترية بعضها عن بعض في نوع التيار المطبق عليها، وكذا في شكل موجة الإثارة.

وفي حال استعمال قطب قطرة الزئبق المتساقط (*DME*) كقطب دليل يكون هناك جهد نبضة واحدة لكل قطرة، وهذا في كل من تقنية (*NPV*) و (*DPV*)، كما يمكن استخدام كأقطاب عاملة في هاتين التقنيتين الأخيرتين بعض الأقطاب الصلبة مثل *Pt* و *Au* و *CV* [09].

I-2-1- أنواع الفولتامتري النبضي

Types of pulse voltammetry

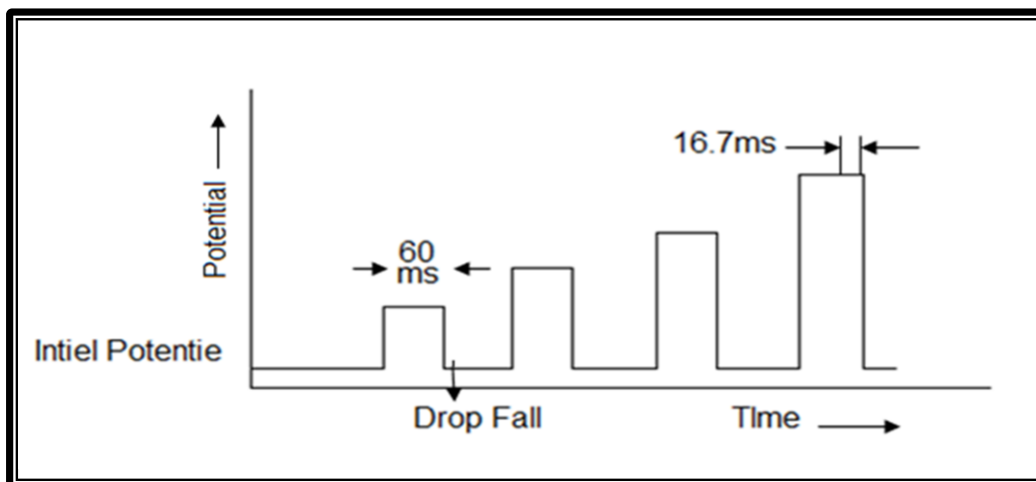
I-1-2-1- الفولتامتري النبضي العادي

Normal-puls(NPV) voltammetry

وهو عبارة عن سلسلة من النبضات المتزايدة، والمطبقة في قطرات متعاقبة من الزئبق في الزمن القريب من نهاية كل عمر زمني للقطرة [10].

والشكل (1-2-I) يوضح كيفية تقنية (NPV)، أي لا يكون هناك مؤشر لوجود أي تفاعل يحصل للمادة المحللة، ويكون جهد القطب ثابت بين هذه النبضات، بينما يزداد المدى النبضي خطياً مع الزمن لكل قطرة، وبعد حوالي 40ms من زمن تطبيق النبضة يمكن قياس التيار، وبدلاً من كون تيار الشحن أعلى ما يمكن في بداية التحليل، في حال أنه يؤول للقيمة صفر.

وفي حال التيار المباشر *current Direct* الناتج عن ما يسمى بالبولاروجرافي، فإن طبقة الانتشار الناتجة أكبر سمكا من الطبقة المتحصل عليها، وهذا راجع لقصر مدة النبضة [11].



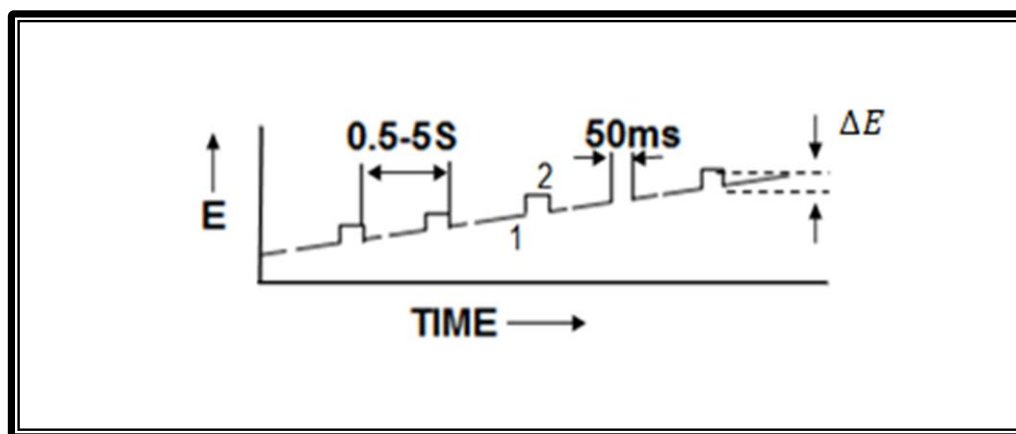
شكل (1-2-I): إشارة الإثارة الناتجة بواسطة NPV .

I-2-1-2-الفولتامترية النبضية التفاضلية

Differential- pulsevoltammetry (DPV)

وهو مماثل تقنية (NPV)، أي أن النبضة الجهدية تطبق في الربع الأخير من زمن نمو القطرة وتستغرق تقريبا مدة زمنية قدرها 50ms ، ولا يشبهه في طريقة شدة التيار المقاسة التي تمثل الفرق بين قيمة تيار فاراداي قبل تطبيق النبضة الجهدية، وقيمة التيار الناشئ عن تطبيق النبضة الجهدية، كما هو موضح في الشكل (I-2-2) .

ويكون قياس التيار مرتين بهذه التقنية، فيقاس في المرة الأولى قبل بداية النبضة، وفي المرة الثانية قبل نهاية تطبيق النبضة.



الشكل (I-2-2): إشارة الإثارة الناتجة بواسطة تقنية (DPV) .

ويعد (DPV) من أكثر التقنيات الفولتامترية النبضية شيوعا في تقدير الجزيئات العضوية وغير العضوية بمستويات ضئيلة من التراكم.

وإضافة إلى تحسين الحساسية المتحصل عليها بهذه التقنية وخواص أخرى كالانتقائية وذلك عن (NPV)، فإنه يمكن من خلال هذه التقنية (DPV) أيضا الحصول على معلومات من خلالها يمكن التنبؤ عن الصيغة الكيميائية للمادة المحللة [12].

وفي حال استعمال (DPV) تجدر الإشارة إلى أن عملية الفصل والتمييز Resolution بين القمم الفولتامترية المتحصل عليها تكون أكبر وأوضح وذلك عن

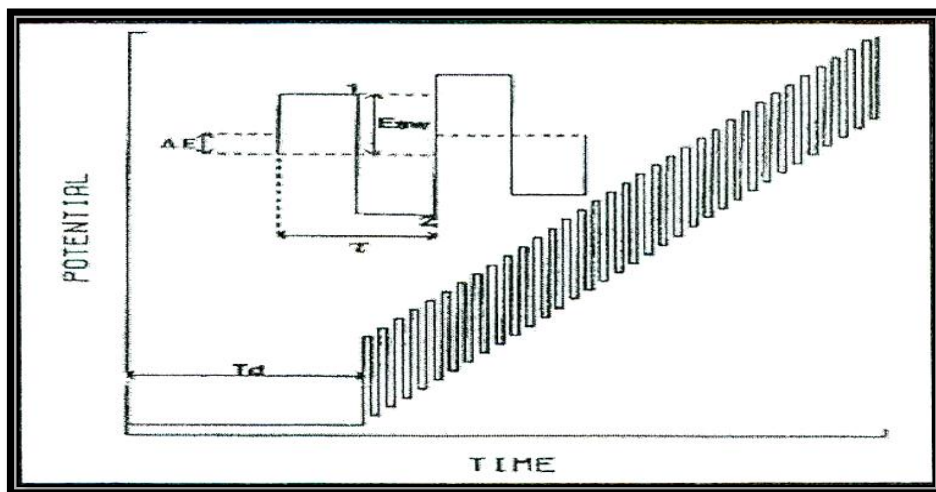
تلك المتحصل عليها بتقنية (DPV)، والسبب راجع إلى أن تقنية (DPV) تعطي أشكال فولتاموجرافية على هيئة قمم *Peaks*، تقنية (NPV) تعطيها على شكل موجة *wave*.

I-2-1-3- فولتامتري الموجة المربعة

Square-wave voltammetry (SWV)

ما يميز (SWV) عن تقنية (DPV) كونها ذات مجال أوسع بالنسبة لعملية الحصول على موجة مربعة متماثلة أثناء متابعة الجهد المطبق على قطب العمل [13] الشكل (3-2-I).

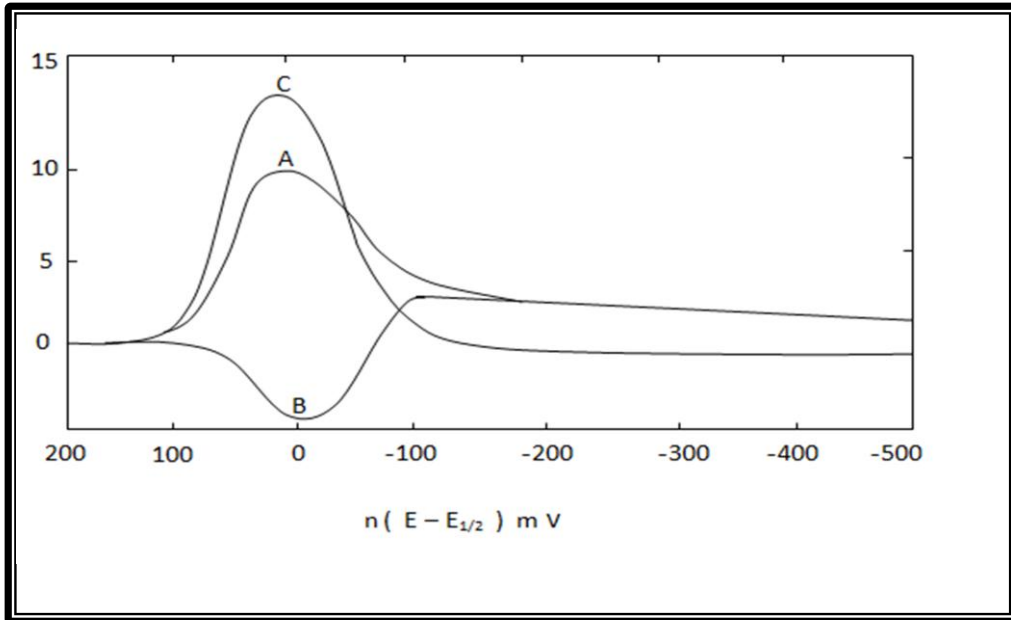
حيث يقاس التيار للمادة المحللة مرتين أثناء كل دورة موجة مربعة فيقاس التيار في المرة الأولى عند نهاية النبضة الأمامية، وفي المرة الثانية يقاس عند نهاية النبضة المعاكسة.



الشكل (3-2-I): موجات النبض المربعة المتحصل عليها بواسطة تقنية

(SWV) [14].

والشكل (4-2-I) يمثل فولتاموجرام ذو قمة حادة منها يمكن التوصل إلى جهد نصف الموجة الذي من خلاله يتم التعرف كيفيا على المادة المحللة، والتيار الذي من خلاله يكون التعرف كميًا على تلك المادة المحللة^[14].



الشكل (4-2-I): فولتاموجرام الموجة المربعة (A) يمثل التيار الأمامي، (B) يمثل التيار العكسي، (C) يمثل التيار الصافي Net Current^[14].

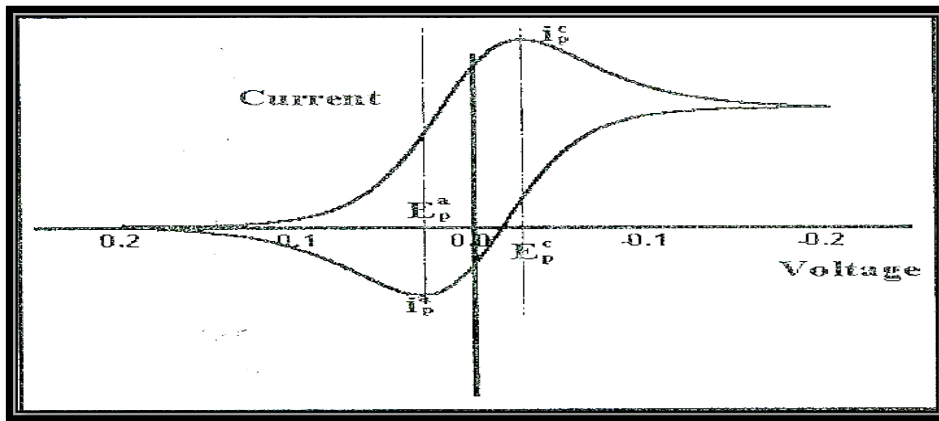
عموماً من ميزات (SWV) ارتفاع مقدار الحساسية بما يقارب خمس مرات وانخفاض حدود الكشف عن التقنية (NPV) السابقة^[15] كما أنها تتصف بسرعة التحليل وتستعمل هذه التقنية بصفة أكثر من سابقتها في مجال التطبيقات الطبية^[16].

I-2-1-4-الفولتامتري الحلقي

Cyclic voltammetry (CV)

في هذه الطريقة الجهد يتغير دوريا بشكل مثلي بحيث يتم تطبيق الجهد بسرعة فائقة وهنا يكمن سبب إختلاف هذه الطريقة عن الطرق البولاروجرافية التقليدية.

ومثالا على ذلك يتغير الجهد من $0.0V$ إلى $-2.0V$ ثم يعود من $-2.0V$ إلى $0.0V$ ويسمى ذلك بحلقة واحدة *One Cycle*، ويحدث كل هذا خلال الربع الأخير من زمن نمو القطرة.



الشكل (I-2-5): الفولتاموجرام الحلقي المتحصل عليه بواسطة تقنية (CV).

عند دراسة المادة المحللة كفيما، وكذلك دراسة عكسية التفاعل *Reversibility* الحاصل عند قطب العمل يظهر مدى الاستفادة من هذه الطريقة التحليلية، ومن ناحية أخرى التقنية الفولتامترية تستخدم لإجراء التحليلات ودراسة آلية التفاعل التي تتم على عدة مراحل إضافة إلى تحديد سرعات عمليات الأكسدة والارجاع [17].

I-3- التكنيات الفولتامترية النزعية

Stripping voltammetric technics (SVT)

هذه التقنيات تعتبر من أهم التقنيات التحليلية الكهروكيميائية ذات التطبيقات المتعددة، أصبحت هذه التقنيات من أكثر الطرق التحليلية حساسية للمواد المراد تقديرها بعد تطويرها وتحسينها خلال العقدين السابقين، فقد تم الحصول على تراكيز منخفضة قد تصل إلى 10^{-11} - 10^{-10} مولار أو أقل بواسطة هذه التقنيات [18]، وكذلك فإن هذه التقنيات قد خفضت حدود الكشف Detection limits أقل بمائة إلى ألف مرة مقارنة بالطرق الفولتامترية التقليدية.

تقنية (SV) تستخدم ثلاثة أنواع من الأقطاب، وهي أقطاب عامة، أقطاب مرجعية، وأقطاب مساعدة في نظام متكامل ومبسط [19].

I-3-1- الخطوات العملية لتقنية التحليل النزعي الفولتامتري (SVA)

عموما تمر عملية التحليل بهذه التقنية الكهروكيميائية بالخطوات العملية التالية:-

I-3-1-1- خطوة التجميع أو التراكم (الترسيب)

The deposition step

عند التحليل عن طريق تقنيات (SV) يكون هناك انخفاض لحدود الكشف للمواد المتحصل عليها ويحدث ذلك خلال خطوة التجميع من تركيز المادة المحاللة Preconcentration وتجميعها على سطح قطب العمل.

ولمحلول مادة قيد الدراسة غالبا ما تتم خطوة التجميع بالتحلل الكهربائي Electrolysis وذلك عند جهد معلوم وفي فترة زمنية محددة وعند ظروف مناسبة، إن جهد التجميع المطبق على قطب عمل يتم إختياره بناء على المادة المراد تقديرها والتي تركزها يعكس لنا تركيزها مقدار التجميع الحاصل على سطح القطب، والذي يحدث بطرق كهروكيميائية كالأكسدة والإرجاع للمواد التي تتميز بهذا النوع من التفاعلات وبطرق

أخرى كظاهرة الادمصاص فإنه يمكن تجميع المواد التي لا تتفاعل كهروكيميائياً على سطح القطب.

أما بالنسبة للمواد غير النشطة سطحياً يمكن تقديرها عن طريق تفاعلها مع مواد أخرى كاللواقط *Ligands*، والكواشف *Reagents*.

عموماً يفضل التأكد تجريبياً من تأثير جهد التجميع على قمة التيار الناتج ومن الضروري الأخذ بالقيم التي تعطي أفضل قمة وذات التفاعلات الجانبية الأقل.

وبالنسبة لزمن التجميع (t_d) فيجب اختياره بما يتناسب مع القياس [08]، ومن العوامل الهامة في خطوة التجميع مساحة سطح القطب العامل فكلما كبر السطح كلما زادت عملية التجميع.

I-3-1-2- خطوة الاتزان أو الراحة

The rest step

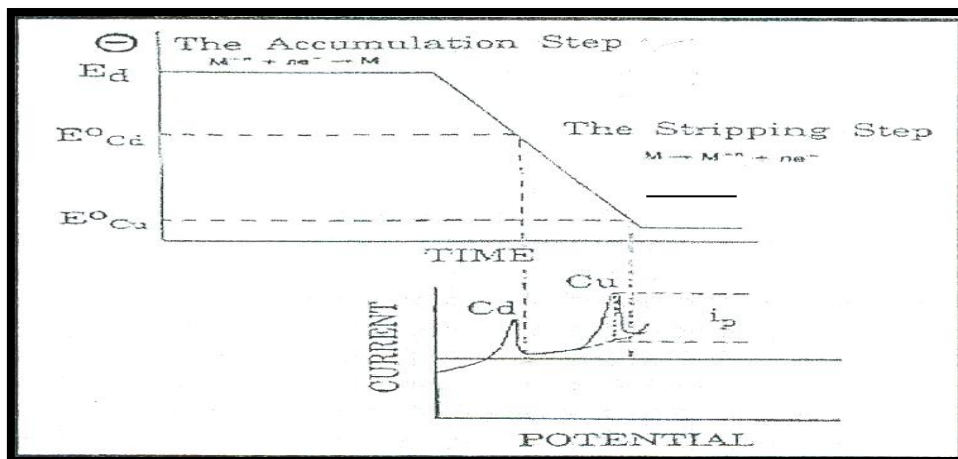
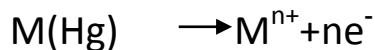
هذه الخطوة تتوسط خطوتي التجميع والنزع، وغالبا ما يكون المراد من هذه الخطوة أن تحدث عملية التحليل الكهروكيميائي في وسط من المحلول، وهو ساكن كليا بعد ما كان يتم تحريكه في خطوة التجميع لضمان وصول أكبر كمية ممكنة من المادة المراد تحليلها إلى سطح قطب العمل، ومن جهة أخرى يفضل أن يتم انتشار وتوزيع المادة المتجمعة بشكل متجانس ومتماثل داخل وعلى سطح قطرة الزئبق المعلقة قبل عملية التحليل كما هو معمول به في هذه الخطوة [08].

I-3-1-3- خطوة النزع أو الإذابة

The stripping step

وكمثال عن ذلك عند استعمال تقنية (ASV) فإن خطوة النزع تشتمل على مسح مصعدي للجهد (اتجاه الجهود الأكثر إيجابية) بشكل خطي، فعند وصول الجهد إلى الجهد القياسي المميز الذي تحدث عنده إعادة أكسدة الأيونات المعدنية المترسبة مما قد يؤدي إلى إعادة

إذابتها في المحلول، حيث يصاحب ذلك انطلاق التيار الكهربائي كما يتضح ذلك من الشكل (1-3-I) ونتيجة ذلك يمكن وصف التفاعل الكهروكيميائي كما يلي:



الشكل (1-3-I): عملية مسح الجهد مع الزمن باستعمال تقنية

(ASV) مصحوبا بشكل

ومن الفولتاموجرام الناتج نستنتج جميع المعلومات التحليلية للمادة المدروسة حيث أن التيار النزعي المنطلق نتيجة أكسدة المعدن يتناسب مع تركيز ذلك المعدن في المحلول، أي من خلال ذلك التيار يمكن تقدير العنصر كميًا [08].

وبشكل عام في التحليل النزعي تجدر الإشارة إلى أنه لا بد من التخلص من غاز الأوكسجين الذي قد يوجد وبشكل تلقائي ذائبا في محلول العينة المراد تحليلها [08].

4-I- أنواع الفولتامتري النزعي

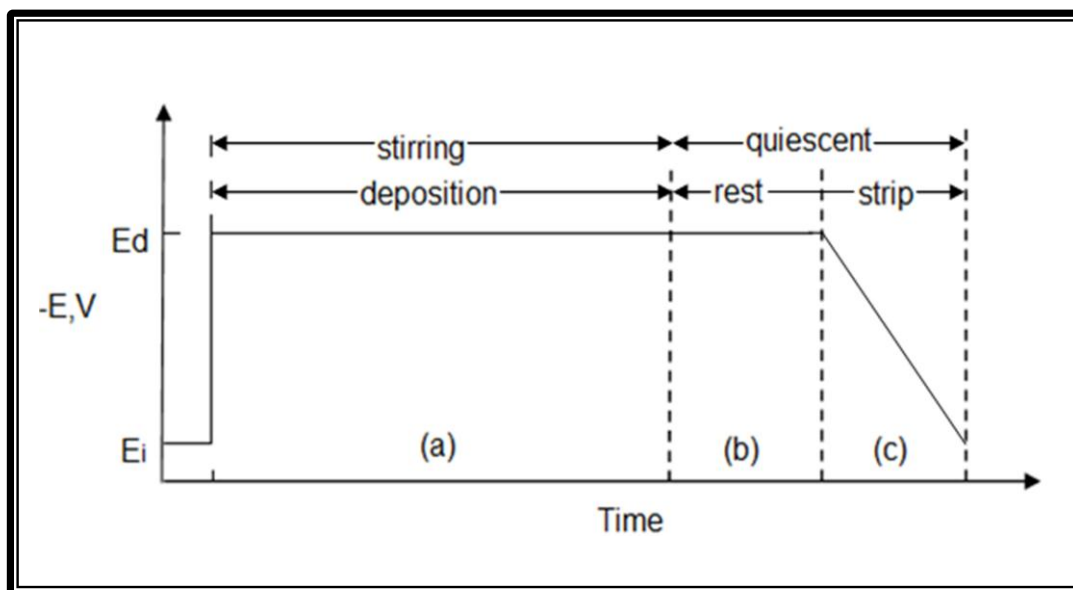
Types of stripping voltammetry

بناء على طبيعة خطوتي التجميع والنزع يمكن تقسيم وتصنيف الطرق المختلفة لتقنية الفولتامتري النزعي :

I-4-1-الفولتامترية النزعي المصعدي

Anodic stripping voltammetry(ASV)

إن من أكثر التقنيات النزعية إستعمالا في مجال تقدير العناصر المعدنية الموجودة بكميات ضئيلة (ASV) [20]، [21] حيث يتم تجميع الأيونات المعدنية من الوسط المحلول على سطح قطب العمل (قطب الزئبق) بواسطة عملية الاختزال الكهروكيميائي.



الشكل (I-4-1) علاقة جهد الموجة بالزمن باستخدام (ASV) (a) تمثل خطوة التجميع الناتجة عن تحريك المحلول، (b) تمثل خطوة الاتزان والراحة، (c) خطوة النزاع بمسح الجهد بالاتجاه الموجب.

وتجدر الإشارة إلى أن ارتفاع القمة الفولتامترية يعتمد على مجموعة من المتغيرات ومن أبرزها:

جهد التجميع ومدته، بالإضافة لطبيعة المادة المحاللة والظروف الكيميائية للتفاعل الكهروكيميائي .

كما أنه يحدث بعض التداخلات خلال هذا النوع من التحليل نتيجة تداخل لقمم النزاع الفولتامترية وتراكبها *Overlap* وذلك لتقارب جهود الأكسدة لبعض العناصر كعنصر *Pb* و *Sn* و *cd* وغيرها.....

عموما يلاحظ شيوع هذه التقنية (*ASV*) لتقدير الكاتيونات بشكل خاص كأيونات *Pb* و *cd*... الخ، وتحليلها في عينات مختلفة كالعينات الطبية (كتحليل *pb* في الدم^[22])، والعينات البيئية (كتحليل الماء المتحصل عليه من عدة مصادر^[21]).

I-4-2- الفولتامترية النزعي المهبطي

cathodic stripping voltammetry (SVA)

وهو عبارة عن صورة عكسية لتقنية (*ASV*) التحليلية، حيث أشتهر هذا النوع من الفولتامترية في تقدير الأيونات (الأنيونات) العضوية وغير العضوية أي بترسيبها على سطح قطب عامل كهروكيميائيا لتتحول إلى أملاح شحيحة الذوبان^[23]،^[24].

إن من أشهر التطبيقات لهذه التقنية التحليلية الفولتامترية (*CSV*) تقدير بعض المركبات الكبريتية *Thiols* الأدوية كالبينسيلين، والمبيدات الحشرية، وبعض الأحماض الأمينية، والأحماض النووية (*DNA*) والفيتامينات وتقدير العديد من الأنيونات السالبة كالهاليدات، والكروماتو الأكرالات، والكبريتات، والثيوسيانات، وغيرها^[16].

I-4-3- الفولتامترية النزعي الإدمصاصي

Adsorptive stripping voltammetry (AdSV)

على الرغم من أن ظاهرة الإدمصاص تعد مشكلة بحد ذاتها لوجود الكثير من المواد التي تدمص على سطح العمل ومن ثم تتداخل في عملية القياس للمادة المراد تحليلها، إلا أن هذه الظاهرة الفيزيائية أمكن توظيفها في تطوير طريقة التحليل أي من خلالها يمكن تقدير العديد من المواد وبحساسية تفوق حساسية التقنيات السابقة، وبهذا وعن طريق

هذه التقنية (*AdSV*) تتم معرفة كمية المادة المراد تحليلها جراً إدمصاص هذه المادة على سطح قطب العمل [25]، [26].

وبالرغم من حداثة هذه التقنية نسبياً إلا أنها فرضت وجودها كتقنية فعالة جداً لما تتميز به من خواص هامة من جهة الحساسية والانتقائية مقارنة بالطرق النزعية التقليدية. وتعتبر هذه الطريقة التحليلية الكهروكيميائية متنوعة جداً من ناحية التطبيقات لعدد كبير من المواد تحليلها سواء كانت مركبات عضوية أو أيونات معدنية لا يمكن أو يصعب تقديرها بالطرق الفولتامترية التقليدية.

إن تقنية (*CSV*) في الغالب تقدر الأنيونات، وتقنية (*ASV*) تقدر الكاتيونات، بينما تقدر تقنية (*AdSV*) كلا النوعين من المواد إضافة إلى العديد من المركبات الأخرى، وبهذه الطريقة التحليلية النزعية يتم تجميع المادة المحللة على سطح القطب بواسطة ظاهرة الإدمصاص الفيزيائية بدلاً من التجميع الكهروكيميائي.

ومن استعمالات هذه التقنية (*AdSV*) تقدير الكثير من كاتيونات العناصر المعدنية، أي بعد تكوين المعقدات الكاتيونية التي تتميز بنشاط سطحي يجعلها تدمص على سطح قطب العمل، ومن ثم يمكن تقديرها، ويمكن تقدير العديد من الأنيونات سواء الكاتيونية أو الأنيونية وفي مجالات مختلفة، بواسطة تقنية (*AdSV*) [27].

I-5- المبادئ العملية للإدمصاصية

process Principles of adsorptive

تتم عملية التجميع في طرق التحليل الفولتامترية النزعية التقليدية (*ASV* و *CSV*) بواسطة ترسيب كهروكيميائي للمادة المحللة على هيئة ملح شحيح الذوبان، والتي تتكون بعد أكسدة أو اختزال تلك المادة المحللة *Analyte*.

إلا أن وبهذه الطريقة هناك عدد من المواد لا يمكن ترسيبها على سطح القطب، إذ أنها لا تحتوي على مجاميع يمكن أكسدها أو اختزالها مكونة بعد ذلك ملح شحيح الذوبان

أو رواسب، مما أدى إلى التفكير في تحويل التقنيات الفولتامترية النزعية لتناسب مع تلك النوعية من المواد المراد تحليلها.

من هنا بدأت تقنية (Adsv)، وفي كون المادة المحللة تتجمع على سطح قطب العمل قبل البدء في خطوة الفولتامترية فإن هذه التقنية (Adsv) تتشابه مع التقنيات النزعية المذكورة في ما سبق، وتختلف مع هذه التقنيات اختلافا جوهريا ويعود ذلك إلى أن عملية التراكم تتم عن طريق ظاهرة الإدمصاص Adsorption على سطح قطب العمل.

لا تتم بواسطة التفاعل والذي تنتقل بموجبه الشحنات الكهربائية من وإلى ذلك القطب، وهذا أوجد توسعا كبيرا في مدى تطبيقات التحاليل الإدمصاصية النزعية للمواد العضوية وغير العضوية ذات النشاط السطحي Surface-active [28].

I-5-1- طرق التجميع الإدمصاصية

methods Adsorptive

هناك عدة مواد عضوية كالمركبات الحيوية والأدوية والتي لها ميول متفاوتة للإدمصاص على سطح قطب العمل، ولذا فإن الاستعمال المثالي لخاصية الإدمصاص لتلك المواد سيؤدي إلى رفع فعالية خطوة التجميع وبالتالي يزيد من كفاءة وحساسية التحليل الكهروكيميائي.

فعندما تضاف هذه المواد لمحلول مائي هناك مواد محب للماء Hydrophilic أي ذات ذوبانية عالية في الماء وأخرى كارهة للماء Hydrophobic وهذه الأخيرة يسهل تجميعها لأنها تدمص على سطح قطب العمل هروبا من الماء، أما المركبات المتعادلة تدمص بسهولة على السطح ويصبح الإدمصاص أضعف عندما يكون سطح القطب مشحونا كهربائيا، وفي واقع الأمر توجد أكثر من طريقة للتجميع الإدمصاصي وتختلف عن بعضها البعض حسب قابلية المادة المحللة للإدمصاص ومنها :

I-1-1-5- المواد عالية الامصاص***High adsorption materials***

وتمثل غالبية المواد العضوية التي تدمص على سطح قطب العمل وذلك لخواصها غير المحبة للماء ويلاحظ أنه من حيث الشحنة أن تلك المواد تدمص في الغالب، وبشكل عالي على الأقطاب غير المشحونة ذات جهد التجميع المساوي للصفر.

في حين وجدت شحنة على القطب فسوف تقلل من إدمصاصها على السطح، وعندما تكون المواد المراد تحليلها مشحونة كهربائياً فإن عملية شحن قطب العمل بشحنة ذات إشارة مخالفة سيحسن من عملية التجميع.

I-2-1-5- المواد ضعيفة الإدمصاص***Weak adsorption materials***

وفي هذه الحالة يتكون مشتق [Derivative](#) ذو خواص ادمصاصية تفوق خواص المركب الأصلي، وذلك لإضافة كاشف [Reagent](#) كيميائي يتفاعل مع المادة المحللة، ومثال عن ذلك المركبات العطرية متعددة الحلقات وجد فيها أن الإدمصاص على سطح قطب الكربون أفضل منه في المركبات الخطية أو المركبات ذات الحلقة العطرية الواحدة.

وانطلاقاً من هذا تم تحويل [Conversion](#) المركب الأصلي من خلال تفاعل خاص من خلاله يتم إضافة مجاميع عضوية بديلة للمركب الأصلي حيث تزيد من فعالية نشاطه السطحي.

I-3-1-5- المواد عديمة الامصاص***adsorption materials rendered***

ومثال عن ذلك كاتيونات المعادن التي تميزها الذوبانية العالية في الماء حيث ليس لها الرغبة للإدمصاص وقد وجد أنه عند إضافة بعض المواد الكيميائية لمحلول العينة، فإنه

سوف يتكون مع غير المدمصة معقدا ذو نشاط سطحي يمكن ادمصاصه على سطح قطب العمل.

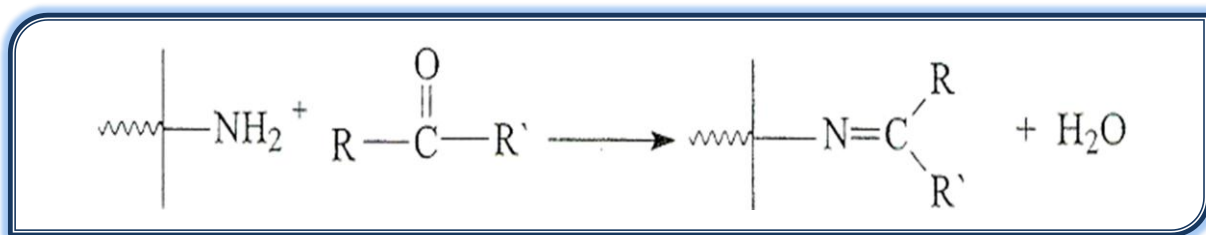
I-5-1-4- الادمصاص بواسطة الأقطاب المعدلة كهربائيا

Adsorption by modified electrodes electrically

ويتم ذلك بتثبيت كاشف (عامل تعقيد) على نفس قطب العمل مثل قطب الكربون الزجاجي *Glassy/carbon paste electrode*، وينتج عنه ما يعرف بالأقطاب المعدلة كيميائيا *Chemically modified electrodes [CMEs]*، وعليها تتم إحدى ثلاث حالات:

- عملية تثبيت كاشف كيميائي (لاقط أو عامل تعقيد مخلبي) على سطح القطب.
- يثبت مبادل أيوني على سطح القطب.
- حدوث تفاعل كيميائي تتكون من خلاله روابط تساهمية.

وعادة ما يحتوي الكاشف الكيميائي على مجموعة فعالة تتفاعل مع المادة المراد تقديرها وتتكون رابطة كيميائية كتفاعل الأمين على سطح القطب مع الكيتون لينتج الأמיד على السطح.



وكل ما أشير إليه سابقا يمثل خطوة التجميع، وبعد ذلك يتم تقدير المادة المجمعة على السطح بواسطة قياسها كهربائيا بعد أكسدتها أو إرجاعها، وبعد تقدير هذه المادة المحللة باستعمال تقنية (DPV) أو تقنية (SWV).

هناك بعض الظروف التي ممكن أن تؤثر على كمية المادة المدمصة منها: تركيز المادة المحللة في محلول العينة، وقوة المحاليل الأيونية، وسرعة المسح الجهدي، وزمن التجميع وجهد التجميع، وتحريك المحلول، والمحلل المنظم، والرقم الهيدروجيني، وطبيعة مادة القطب ومساحته^[28].

I-6 - مميزات تقنية الفولتامetri النزعي الادمصاصي

Advantages of AdSV

وتتميز هذه التقنية بمميزات عديدة من أهمها :

I-6-1-التنوع والتعدد

Versatility

إن من أبرز محاسن هذه التقنيات أنها وسعت ونوعت بشكل كبير مدى التطبيق في التحليل الفولتامetri لمواد هامة وعديدة يصعب تقديرها بالطرق الكلاسيكية، كـ بعض المواد العضوية الهامة مثل المواد الحيوية، والمواد الصيدلانية، والبيئية، والصناعية، وغيرها^[29].

I-6-2- الحساسية

Sensitivity

وتميزت أيضا هذه التقنية بحساسية عالية ملفتة للنظر، حيث أن لها قدرة بارزة على خفض حدود الكشف [Detection limits](#) لمستويات قد تصل إلى جزء من التريليون (ppt) .
وكمثال تم تقدير المركب العضوي ريبوفلافين [Riboflavin](#) بتقنية (AdSV) بحد كشف قدره $2.5 \times 10^{-11} \text{ mol}$ ^[30].

I-6-3- الإنتقائية**Selectivity**

نظرا لانتقائية هذه الطريقة الجيدة يمكن أن تجرى بهذا النوع التحليلي عمليات تحليل مباشرة لعينات حيوية معقدة جدا مثل الدم والبول وسوائل الجسم الحيوية الأخرى، وذلك دون الحاجة إلى استعمال الطرق التحليلية الشائعة الأخرى كطرق الفصل الكروماتوجرافي والاستخلاص بالمذيبات أو غيرها، والتي تستغرق الجهد والوقت، وظهور الانتقائية كخاصية لهذه التقنيات يقلل من احتمال وجود تداخلات أثناء القياس.

I-6-4- الدقة والمصدقية**Accuracy and credibility**

تتميز هذه الطرق التحليلية بعملها المعروف بالدقة والمصدقية كما تتميز بأجهزته العملية سهلة التركيب والصيانة، ورخيصة الثمن، وتطبيقاتها وكيفية عملها سهلة وميسرة.

I-7- التطبيقات العملية للتقنيات الكهروكيميائية الفولتامترية**Practical applications of voltammetric Electrochemical**

تقنية الفولتامترية توجد في مدى واسع من التطبيقات تجميعها التحليلية ويمكن استعمال هذه التقنية لتقدير عدد كبير ومتنوع من المواد التي لا يمكن عبر طرق التجميع الكهربائي، ولا يمكن تقديرها بالطرق النزعية التقليدية ومثالا عن هذه المواد بعض المركبات العضوية الهامة مثلا المركبات الصيدلانية، والطبية، وبعض المركبات غير العضوية مثل الأيونات المعدنية *Al, Fe...* ، و عدة مواد أخرى [32]، [31]، [28].

وهذا استعراض مبسط لأبرز هذه التطبيقات في مجالات التحاليل المتنوعة:-

I-7-1- تحليل أيونات المعادن***Analysis of metalions***

عن طريق التقنيات وبواسطة تكوين معقدات *Complexes*، تنتج من تفاعل الأيونات المعدنية مع عوامل مخرية نشطة سطحيا تم تقدير العديد من الكاتيونات المعدنية بتركيز منخفضة جدا.

تشمل هذه التطبيقات تحليل بعض العناصر الأساسية للأنشطة الحيوية في جسم الإنسان كعنصر النحاس، وذلك في بعض المنتجات الزراعية كالثاي، وكذلك تحليل بعض العناصر السامة كالسيوم *Cd*، وذلك في الأسماك وبعض المواد الغذائية [34]، [33].

I-7-2- تحليل المركبات الحيوية ذات الأهمية الطبية***Analysis of biological compounds of medical performance***

هذه التقنية التحليلية (*AdSV*) أصبحت في السنوات الأخيرة تلعب دورا هاما وبشكل رئيسي في عملية تقدير العديد من المركبات الحيوية ذات الأهمية الطبية الطبيعية، ولقياس وتقدير بعض المواد الحيوية في سوائل الجسم الناتجة من مختلف أعضائه بتركيز منخفضة جدا طبقت هذه الطريقة والتي حازت على النجاح.

لهذه التقنية القدرة على تحليل بعض الأحماض الأمينية، والبروتينات، وبعض المركبات الحيوية، وقد ظهر نجاح هذه التقنية بشكل كبير في مجال تقدير الوحدات البنائية الجينية مثل دي إن أي (*DNA*) [35]، [31].

I-7-3- تحليل العناصر في سوائل وأنسجة الجسم***Analysis of elements in body fluids and tissues***

في العمليات الحيوية الطبيعية عدد تساهم فيه العديد من العناصر ذات التراكيز المنخفضة والتي قد يكون لبعضها آثار سلبية على صحة الإنسان يصعب تقدير العناصر منخفضة

التركيز للغاية *Ultratrace elements* بتقنيات التحليل الاعتيادية، لكن تقنية (AdSV) ذات الحساسية العالية وسيلة مؤثرة لتقدير عدد من تلك العناصر.

العديد من العناصر المعدنية الأساسية لجسم الإنسان مثل *Co* و *Fe* تم تحليلها باستعمال تقنية (AdSV)، والكثير من العناصر السامة مثل *Pb* و *Fg* وعناصر يعتقد أنها أساسية لجسم الإنسان، ولهذه التقنية كذلك نجاح في تقدير العديد من العناصر ذات التراكيز المنخفضة، والسوائل الحيوية^[36].

I-7-4- تحليل الصبغات والملونات الغذائية

Analysis of food dyes and colorants

من المواد التي تؤثر مباشرة على صحة المستهلك الصبغات والملونات المضافة على الأغذية وهذا يتطلب تقنية عالية الحساسية لقياس تراكيز هذه المواد والتقنية الأنسب لهذا الغرض التحليلي هي تقنية (AdSV)، والتي بواسطتها تقدر أهم هذه الملونات والصبغات المضافة للمواد الغذائية أو تلك التي تستخدم لصبغة الملابس، مثل صبغات السولوكروم *Solochrome*، وأصفر الكينولين *Quinoline*، وغيرها^[37]، كما يمكن بواسطتها مراقبة وتقدير الأصباغ الهامة والمؤثرة على البيئة^[38].

I-7-5- تحليل المبيدات الحشرية

Analysis of pesticides

لكي يتم تقدير بعض المركبات الهامة كالمبيدات الحشرية والتي لها تأثير ضار على البيئة طوّرت هذه الطريقة التحليلية (AdSV)، والتي بواسطتها تم تقدير تلك المواد الضارة في الأغذية *Foodstuffs*، وفي التربة...، كما حللت بعض هذه المبيدات الحشرية^[39].

I-7-6- تحليل المياه**Analysis of water**

لتقنية (ADSV) مدى واسع من التطبيقات في مجال تقدير المواد المختلفة سواءً كانت مركبات كيميائية عضوية، أو غير عضوية، وذلك في جميع عينات المياه هذه المواد المراد تحليلها تتميز بقدرتها على الإدمصاص على سطح قطب العمل، وباستخدام هذه التقنية التحليلية تم رصد وتقدير بعض الملوثات النشطة سطحياً كالنفت وغيرها [28].

I-7-7- تحليل الأدوية الصيدلانية**Analysis of pharmaceutical drugs**

تبرز ملائمة تقنية (AdSV) ذات الحساسية العالية، والدقة المتناهية كطريقة تحليل مناسبة للأدوية المستخدمة نظراً للتقدم في الأبحاث الصيدلانية لإنتاج أجيال جديدة من الأدوية التي تتميز بنشاطها الوظيفي رغم أن تراكيزها المستخدمة منخفضة، ولدور هذه التقنية في تقدير ومراقبة مدى واسع من الأدوية والعقاقير الطبية سبب في زيادة الاهتمام بها في السنوات الأخيرة .

ولتقنية (DPV) إمكانية تقدير وقياس طيف واسع من الأدوية الطبية، وهناك عدد كبير من الأدوية المشهورة الفياجرا [Viagra](#) وغيرها الكثير حلت بهذه التقنية، وهذه التقنية فعالة جداً لرصد وتقدير جميع أنواع وأشكال المجاميع والطوائف العلاجية مثل مخفضات الحرارة، والأدوية النفسية،... وحتى الأدوية الشعبية بتشعباتها.

كما أجريت هذه التحاليل في بعض سوائل الجسم، وفي بعض المستحضرات الصيدلانية التجارية وفي بعض الأنسجة الحية، ومن المركبات الصيدلانية التي تم تقديرها بهذه التقنية كذلك الموجة المربعة (SW-AdSV) على سبيل المثال : مركب الدنازول [Danazol](#) الذي تم تحليله في الكبسولات بحد كشف $5.7 \times 10^{-9} \text{ mol}$ [40]، ومركب

السيتالوبرام *Citalopram* الذي قدر في المستحضرات الصيدلانية بحد كشف 10^{-5} mol ^[41] ، ومركب الفاموتيدين *Famotidine* الذي تم تقديره في البول بحد كشف $1.6 \times 10^{-10} \text{ mol}$ ^[42] والمركب ايماتينيب *Imatinib* الذي تم تقديره في عينات من أوبال المرضى بحد كشف قدره $5.55 \times 10^{-9} \text{ mol}$ ^[43] ، والمركب الصيدلاني السيفالوثين *Cephalothin* والذي قدر بحد كشف

$3.3 \times 10^{-9} \text{ mol}$ وذلك في المستحضرات الصيدلانية وفي بعض سوائل الجسم كالمصل والبول ^[44] .

II- الإضافات القياسية المتعددة بطريقة الفولتامترية

Multiple standard addition method in voltammetry

يحضر جزء من العينة الذي يضاف إلى الجزء الآخر للإلكتروليت الحامل، نسجل الفولتاموغرام الناتج عند كل الإضافات المتتالية للعينة بعد تمرير وتسجيل فولتاموغرام الإلكترونيت الحامل قبل أي إضافة، يأخذ على سبيل المثال تحليل عينة من مشروب للكشف عن شوارد النحاس ^[45] .

مثال:

- تحليل قطعة نحاسية في المحلول بإضافة 10 mL من المشروب و 1 mL من الإلكترونيت المدعم.

✓ حساب التركيز الجديد بعد كل إضافة :

$$C_a = \frac{V_{st} \cdot C_{st}}{V_X} \quad (1)$$

✓ حساب العمل المخفف d بعد كل إضافة:

$$d = \frac{V_{tot}}{V_x} = \frac{V_x + V_{st} + V_r}{V_x} \quad (2)$$

- كل بلوغ للذروة في هذه الحالة له علاقة العامل المخفف معطيا في هذه الحالة ذروة صحيحة.
- يسمح هذا الإجراء بتعويض العامل المخفف لعينة المحلول بعد كل إضافة للمحلول القياسي .

لنعتبر أن العلاقة الخطية بين التركيز وبلوغ الذروة هي:

$$h = k \cdot c \quad (3)$$

حيث أن h هي الذروة ، c هي محلل التركيز، k ثابت يعد كل إضافة يزيد علو الذروة نتيجة في زيادة محلل التركيز الإجمالي c ، هذا الأخير يتغير كآلاتي:

$$C = \frac{V_x \cdot C_x}{V_{tot}} + \frac{V_{st} \cdot C_{st}}{V_{tot}}$$

حيث أن V_{tot} هو الحجم الإجمالي بعد كل إضافة، معادلة ل : $C_x \cdot V_x + V_{st} + V_r$ هو التركيز المجهول.

العلاقة بين بلوغ الذروة والتركيز (3) يصبح إذا :

$$h = k \cdot \left(\frac{C_x \cdot V_x}{V_{tot}} + \frac{C_{st} \cdot V_{st}}{V_{tot}} \right)$$

وتضاعف العناصر ل $\frac{V_{tot}}{V_x}$:

$$h \cdot \frac{V_{tot}}{V_x} = k \cdot \left(C_x + C_{st} \cdot \frac{V_{st}}{V_x} \right)$$

من (1) و(2) نجد:

$$h \cdot d = k \cdot C_x + k \cdot C_a$$

وبوضع $h = 0$ المعادلة تصبح :

$$0 = C_x + C'_a$$

$$C_x = -C'_a$$

أو

حيث أن $-C'_a$ الإحداثي النسبي السالب ويتوافق مع التركيز المجهول C_x

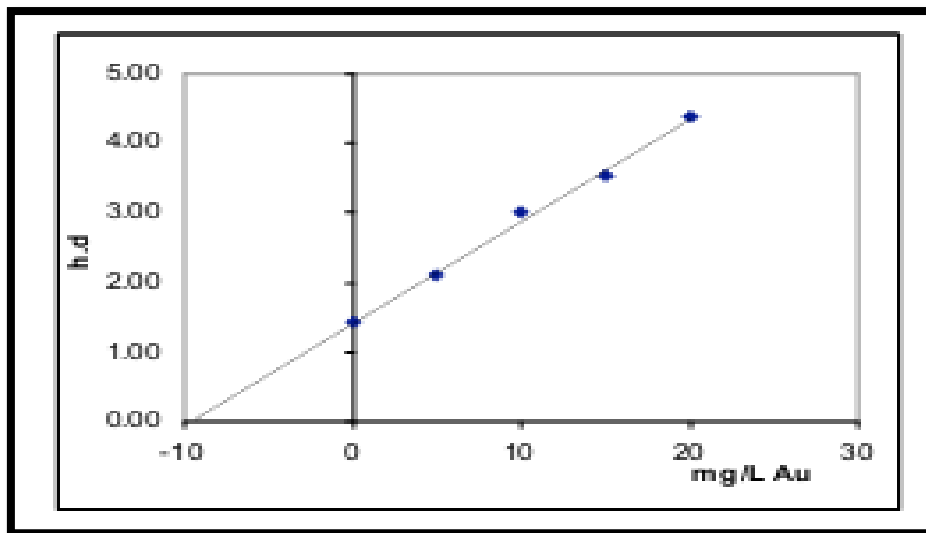
مثال:

- تحليل Au في طلاء ذهبي بواسطة (DPV).
- حجم العينة $10 \text{ mL} : (V_x)$.
- حجم الإلكتروليت المدعم $2 \text{ mL} : (V_r)$.
- تركيز Au المحلول القياسي $1000 \text{ mg/L} : (V_{st})$.

Add. Vol. μL	Add. Conc. mg / l	p.height. μA	Dilution f.	Correct ht.
0	0	1.18	1.200	1.42
50	5	1.74	1.205	2.10
100	10	2.48	1.210	3.00

150	15	3.01	1.215	3.55
200	20	3.59	1.22	4.38

جدول (1-II) الإضافة وقمة الذروة ($E_p \cong 600mv$)



منحنى (1-II) يبين الإضافة وقمة الذروة ($E_p \cong 600mv$)

✓ معادلة الخط المستقيم:

$$y = 1,416 + 0,150x$$

حيث :

$$x = C_a \left(\frac{mg}{l} \right) \text{ و } y = h.d$$

✓ الإحداثي النسبي يوافق : $-9,4 \left(\frac{mg}{l} \right)$

ومنه تحليل التركيز هو : $C_x = 9,4 \left(\frac{mg}{l} \right)$

III- طريقة الإضافة القياسية الواحدة

Single standard addition method

تستعمل هذه الطريقة كفحص أو نظرة عامة لأنها أقل دقة لسابقتها لإيجاد قاسم تام لعينة (V_x) وإضافة قاسم تام آخر إلى الإلكتروليت المدعم (V_r) نسجل كمية الفولط ونقيس علو الذروة (h_x) ، بعد ذلك نضيف قاسم تام مفرد (V_a) لمقياس المحلول ثم نسجل كمية الفولط الجديدة بعدها نقيس علو الذروة (V_a) [45].
التركيز C المحلل في المحلول قبل الإضافة هو:

$$C = \frac{C_x \cdot V_x}{V_x + V_r}$$

حيث C_x هي تركيز المحلل في العينة.

بينما بعد إضافة المحلول القياسي أصبح التركيز (C_a) كالاتي:

$$C_a = \frac{C_x \cdot V_x}{V_x + V_a + V_r} + \frac{C_{st} \cdot V_a}{V_x + V_a + V_r}$$

حيث (C_{st}) هو تركيز المحلول القياسي.

إذن العلاقة بين التركيز و علو الذروة نسبي:

$$\frac{C}{h_x} = \frac{C_a}{h_a}$$

ثم نضع التبديلات المناسبة فتصبح المعادلة السابقة :

$$\frac{C_x \cdot V_x}{h_x \cdot (V_x + V_r)} = \frac{C_x \cdot V_x + C_{st} \cdot V_a}{(V_x + V_a + V_r) \cdot h_a}$$

ومنه لدينا:

$$C_x = \frac{C_{st} \cdot h_x}{h_a + (h_a - h_x) \cdot \frac{V_x + V_r}{V_a}} \cdot \left(1 + \frac{V_r}{V_x}\right)$$

✓ إذا كان حجم الاضافة القياسية مهملا فيما يتعلق بمجموع الحجم، والمعادلة تصبح أبسط:

$$C_x = \frac{C_{st} \cdot h_x}{(h_a - h_x)} \cdot \frac{V_a}{V_x}$$

مثال: تحليل Au في عملية طلي الذهب باستعمال (DPV)

- حجم العينة V_x : 10ml
- حجم الإلكتروليت المساعد V_r : 2 ml
- تركيز Au المحلول القياسي (C_{st}) : $1000 \frac{mg}{l}$
- الحجم المضاف (V_a) : 50 μL
- عينة علو الذروة (h_x) : 1,18 μA
- علو الذروة بعد الإضافة (h_a) : 1,74 Au

✓ تركيز في العينة:

$$Au \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{1000 \left(\frac{mg}{l} \right) - 1,18}{1,74 + (1,74 - 1,18) \cdot \frac{10 + 2}{0,05}} \cdot \left(1 + \frac{2}{10}\right) = 10,4 \left(\frac{mg}{l} \right)$$

✓ إستعمال المعادلة الأبسط:

$$Au \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{1000 \left(\frac{mg}{l} \right) \cdot 1,18,0,05}{(1,74 - 1,18) \cdot 10} = 10,5 \left(\frac{mg}{l} \right)$$

VI- معادلات تتعلق بالذروة الفولتامترية أو (موجة) ارتفاع التركيز في كلا من التقنيات الفولتامترية [45]:

Equations relating the voltammetric peak (or wave) height to the concentration, in the main voltammetric techniques:

➤ LSV - معادلة راندلس سيفسيك

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{\frac{2}{3}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot C$$

➤ SWV

$$i_p = k' \cdot \frac{n^2 \cdot F^2}{R \cdot T} \cdot \Delta E \cdot C$$

➤ DPP

$$i_p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot A}{4 \cdot R \cdot T} \cdot \left(\frac{D}{\pi \cdot t_d} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \Delta E \cdot C$$

الفولتامترية الهيدروديناميكية

$$i_l = \frac{n \cdot F \cdot Q \cdot D}{\delta} \cdot C$$

➤ الفولتامترية الهيدروديناميكية - قطب قرص كهربائي دائري - معادلة سيفسيك

$$i_l = 0,620 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot v^{-\frac{1}{6}} \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot c$$

LSSV ➤

$$i_p = 2,72 \cdot 10^5 \cdot n^{\frac{2}{3}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot t_d \cdot c$$

DPSV ➤

$$i_p = k'' \cdot n^2 \cdot r \cdot \Delta E \cdot U^{\frac{1}{2}} \cdot t_d \cdot c$$

حيث :

ثوابت.	: k' و k'' ✓
التركيز الحركي.	: C ✓
عدد إلكترون في تفاعل الأكسدة والإرجاع.	: n ✓
ثابت فاراداي 96500 كولون.	: F ✓
ثابت غازات ترموديناميكي.	: R ✓
درجة الحرارة (K).	: T ✓
منطقة سطح القطب الكهربائي.	: A ✓
معامل الانتشار .	: D ✓
مسح السرعة.	: V ✓
السرعة المثارة للمحلول.	: v ✓
السرعة الزاوية للقرص.	: ω ✓

السرعة المثارة للمحلول.	:	U ✓
ارتفاع نبض الموجة المربعة.	:	ΔE ✓
إيداع وقت.	:	t_d ✓
الوقت المنخفض.	:	t_g ✓
نصف قطر هبوط الزئبق عند استعمال قطب (ME).	:	r ✓
سمك طبقة نيرنست.	:	δ ✓

الجزء العمل

الفصل الثاني

Chapter two

دراسة كهروكيميائية لحمض الأسكوربيك

Electrochemical study of ascorbic acid

II - الدراسة الكهروكيميائية لبعض مركبات البولي فينول:

في هذا العمل نقوم بإجراء فحص لاختبار وجود مركبات البولي فينول باستعمال حامض الاسكوربيك كمركب قياسي في عينة البروبوليس والذي مصدره من (منحلة يسر) في بومرداس، و بما أن حمض الأسكوربيك يعتبر مركب مرجعي للبولي فينول، فقد اعتمدنا عليه كمركب قياسي لمعرفة تركيز البولي فينول في عينة البروبوليس، عندها نكون قد تطرقنا إلى الطريقة الفولتامبيريترية، في تقنيتي (CV) و (SWV) وذلك باستعمال جهاز [Voltalab 40](#) والتجهيز المرفق به ووفق الخطوات المتبعة.

II-1- الأجهزة والمواد المستعملة :

II-1-1- العينة المستعملة : (عينة البروبوليس)

مايلي يوضح تاريخ جني عينة البروبوليس من منطقة إنتاجها:

العينة	منطقة الإنتاج	تاريخ جني العينة
عينة البروبوليس	الوسط - بومرداس (منحلة يسر)	افريل 2012

الجدول (II-1-1): تاريخ جني ومنطقة انتاج عينة البروبوليس

و الشكل التالي يبين صورة لعينة البروبوليس عند جنيها:



الصورة (II-1-1): صورة لعينة البروبوليس

II-1-2- المواد الكيميائية المستعملة :

- حمض الأسكوربيك ($C_6H_8O_6$)(acid ascorbic)، (99%) إنتاج [ALFA AESAR](#).
- الميثانول (CH_3-OH)، (99%) إنتاج [BIOCHEM CHEMOPHARMA](#).
- الايثانول (C_2H_5-OH)، (95%) إنتاج [BIOCHEM CHEMOPHARMA](#).
- ماء مكرر التقطير (مخبر VTRS).

II-1-3- الزجاجيات والأدوات المستعملة :

- بيشر (100-10,25ml).
- بيشر (100-10 ml).
- ماصة مدرجة (10-5ml).
- أنبوب مدرج (25-250ml).
- دورق (50-250ml).
- إجابة ماصة.
- قمع.
- ورق ترشيح.
- زجاجة ساعة.

II-1-4- الأجهزة المستعملة :

➤ جهاز (voltalab40):

➤ وهو عبارة عن نظام فعال يجمع بين الجودة وسهولة الاستعمال كما يستخدم في غالب القياسات الدقيقة ويعطي قيم تعويضية (المقاومة النوعية)، وهو اختيار جيد من أجل الأبحاث كما أنه الأسهل للإستعمال وكما يجمع العديد من الاختيارات في جهاز واحد بأنه مثالي بالنسبة للكهروكيمياء.



الصورة (II-4-1) : توضح جهاز (voltalab40)(PGZ 301)

➤ وقد صنع من طرف [Radiometer Analytical SAS](#).

➤ مرفق ببرنامج تشغيل [VoltaMaster 4](#) مبرمج في جهاز كمبيوتر متصل بالجهاز.

➤ مرفق بخلية كهروكيميائية مصنوعة من الزجاج .



الصورة (II-4-2) : توضح خلية كهروكيميائية مصنوعة من الزجاج

مرفق بثلاث أقطاب .

- **قطب العمل** : وهو عبارة عن اسطوانة من cv قطرها $2mm$ يتم تنظيف هذا الأخير بعد كل عملية باستعمال ورق خاص «*ECSCILG,P54*» يحتوي على مادة كاشطة بعدها ينظف بالماء المقطر ثم بالأسيتون ويجفف، صنع *Radiometer Analytical SAS* وهو القطب الذي تتم عليه تفاعلات الأكسدة والإرجاع.



الصورة (II-4-3) : توضح قطب العمل

- **قطب مساعد** : وهو عبارة عن سلك من Pt قطره $3 mm$ ، وظيفته إغلاق الدارة، صنع *Radiometer Analytical SAS*.



الصورة (II-4-4) : توضح قطب مساعد

- **قطب مرجعي** : هو قطب الكالومال المشبع بكلوريد البوتاسيوم صنع *Analytical SAS Radiometer*.



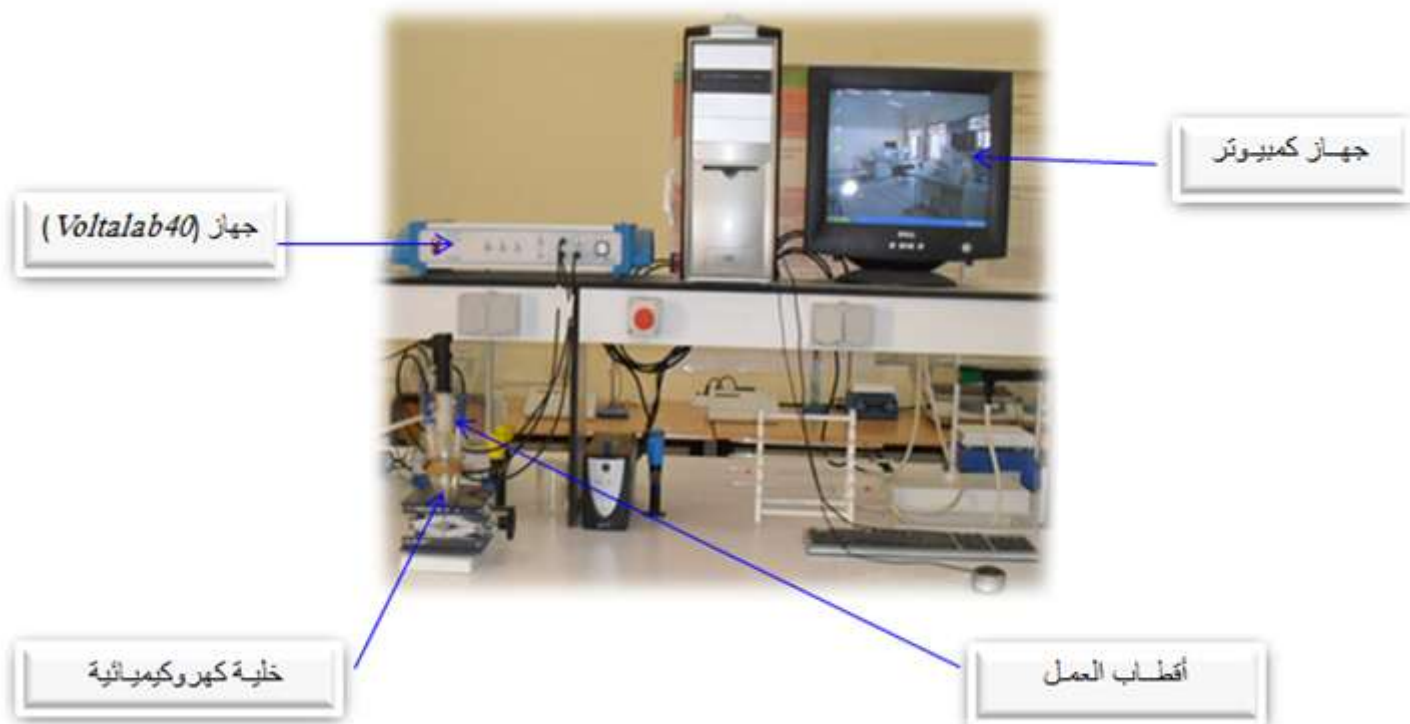
الصورة (II-4-5) : توضح قطب مرجعي

➤ الميزان التحليلي نوع (FA2004) بدقة (0.1mg) صنع *Shanghai Sunrise Instrument*.

➤ جهاز مكروبيبات *FORTUNA* انتاج *TRANFERPETT*.

➤ حوض الأمواج فوق الصوتية *ULTRASONS-H* انتاج *SELECTR*.

➤ حمام مائي.



الصورة (6-4-II) : توضح المكونات الأساسية لجهاز (VOLTALAB 40 ، PGZ 301).

2-II- تحضير العينة :

✓ إستخلاص العينة الجافة في (حوض الأمواج فوق الصوتية-ULTRASONS)

H:

وزنا كمية قدرها 1g من عينة البروبوليس المدروسة وقمنا بتقطيعها لقطع صغيرة ثم بنقعها في 20ml من الميثانول، وتوضع هذه الأخيرة في حوض الأمواج فوق الصوتية ULTRASONS-H لمدة 30 min عند الدرجة $25^{\circ}C$ وبعدها نتركها تستقر لمدة ساعة، ثم نقوم بعملية الترشيح للحصول على مستخلص الميثانول و من ثم تبخير هذا الأخير عند درجة حرارة $40^{\circ}C$ باستعمال بواسطة جهاز التبخير الدوار فتحصلنا على الناتج الجاف ووزنها (0,02055 g/ml) ومن ثم قمنا بحساب مردود الاستخلاص، وبعدها نقوم بإذابة

هذا الناتج في 5ml من الميثانول ثم يحفظ وهنا نكون قد حصلنا على عينة جاهزة للتقدير الكمي.



الصورة (1-2-II) : يوضح عملية الاستخلاص في حوض الامواج فوق الصوتية.



الصورة (2-2-II) : عملية التبخير بواسطة حمام مائي



الصورة (3-2-II) : المستخلص الميثانولي

II-3- تقدير البولي فينول في عينة حمض الأسكوربيك:

II-3-1- تحضير المواد وطريقة العمل:

نقوم بتحضير (40 mM) من حمض الأسكوربيك، محلول موقى ($pH = 2$) والايثانول، نحضر الخلية الكهروكيميائية التي تحتوي في البداية على المحلول الموقى ($pH = 2$) و الكهروليت المساعد.

➤ **الكهروليت المساعد:** من أجل الحصول على وسط ناقل للكهرباء، نضيف أملاح خاصة يصعب أكسدة شواردتها السالبة وإرجاع شواردتها الموجبة، حيث استعملنا (KCl) ذات تركيز 0.1M كمادة كهروليتيّة، وتمّ الاختيار على أساس الخصائص التالية:

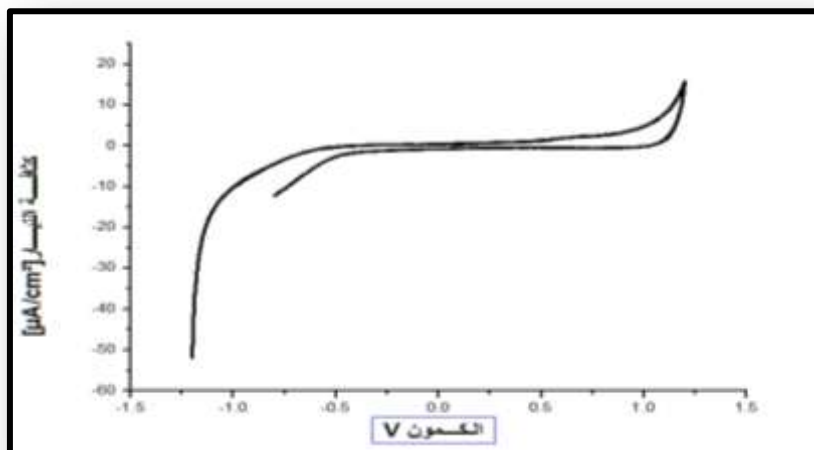
❖ ذوبانيته كبيرة في المذيبات المدروسة لضمان ناقلية كهربائية جيدة.

❖ يجب أن يكون تركيزه أكبر بـ 50 إلى 100 مرة من تركيز المواد الكهروفعالة المدروسة.

❖ يجب أن يكون محايدا كيميائيا عند درجة حرارة ثابتة.

❖ مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد يجب أن يكون واسعا قدر الإمكان.

الدراسة أنجزت في المخبر، حيث تطرقنا فيها إلى دراسة حمض الأسكوربيك بواسطة الفولتأمتريوم تري الحلقي، و ذلك فوق مسرى من الكربون الزجاجي (CV) ذا قطر 0.1cm (مسرى العمل) أما المسرى المرجعي فهو عبارة عن مسرى الكالومال (ECS) المشبع بـ KCl ، وقمنا بتحديد مجال الكهروفعالية للكهروليت المساعد مع المذيب على مسرى الكربون الزجاجي، حيث حدد المجال من (-1200 إلى 1200 mV/ECS) في الجهة المصعدية، سرعة مسح تساوي 100 mV/S كما هو موضح في المنحنى (II-3-1):



المنحنى (II-3-1): المنحنى الفولطأمبيرومتري الحلقي للكهروليت
(2.5 ml الايثانول + 12.5 المحلول الموقى) لـ (AAC) .

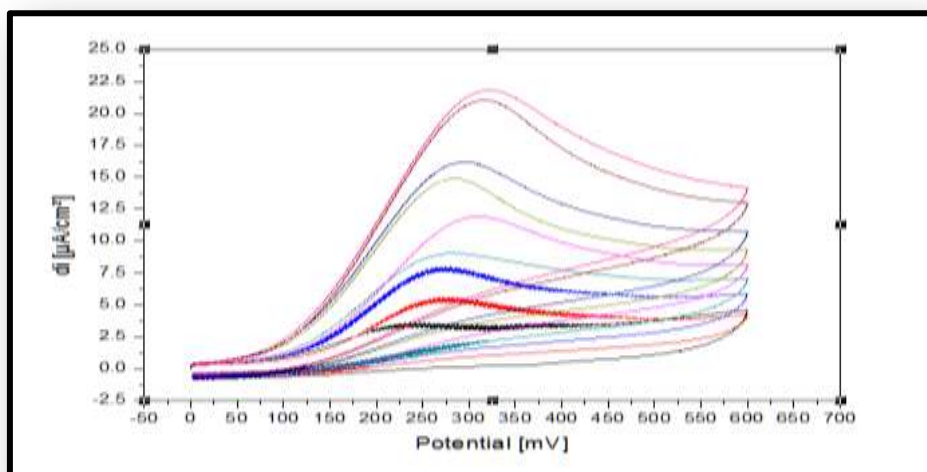
- يتم رسم المنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية الخاصة بحمض الأسكروبيك، حيث يتم الرسم وفق تراكيز متدرجة و بالشروط التالية:

✓ سرعة المسح 100 mV/S .

✓ الكمون (E) من (0 إلى 800 mV).

- في نفس الشروط الخاصة بحمض الأسكروبيك في الخلية الكهروكيميائية تم وضع عينة البروبوليس وأعطت المنحنيات التالية:

❖ منحنى الفولتامتري الحلقي (CV):

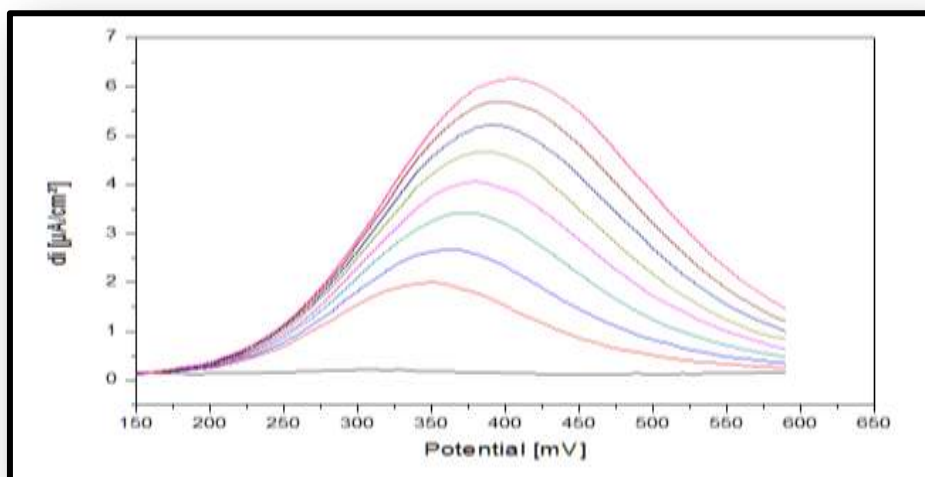


المنحنى (II-3-2): منحنيات CV لمجموعة تراكيز متدرجة لـ (AAC).

رقم الاضافة	0	1	2	3	4	5	6
C (g/ml)	0	0,159363	0,31746	0,474308	0,629921	0,784314	0,9375
I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0	2.335	4.109	7.091	9.737	12.44	15.48

الجدول (II-3-1): كثافة التيار الموافقة لمجموعة من التراكيز للمنحنيات الفولتامترية (AAC).

❖ منحنى الموجة المربعة (SW):



المنحنى (II-3-3): منحنيات swv لمجموعة تراكيز متدرجة لـ (AAC).

نوضح النتائج المستخرجة من المنحنى في الجدول التالي:

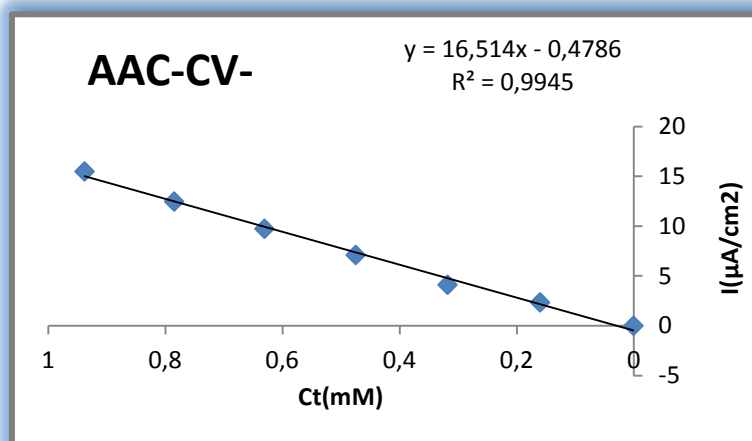
رقم الاضافة	1	2	3	4	5
C (g/ml)	0,159363	0,31746	0,474308	0,629921	0,784314
I ($\mu A/cm^2$)	0.216	1.991	2.343	3.426	4.051

رقم الاضافة	6	7	8	9
C (g/ml)	0,9375	1,089494	1,24031	1,389961
I ($\mu A/cm^2$)	4.664	5.21	5.687	6.151

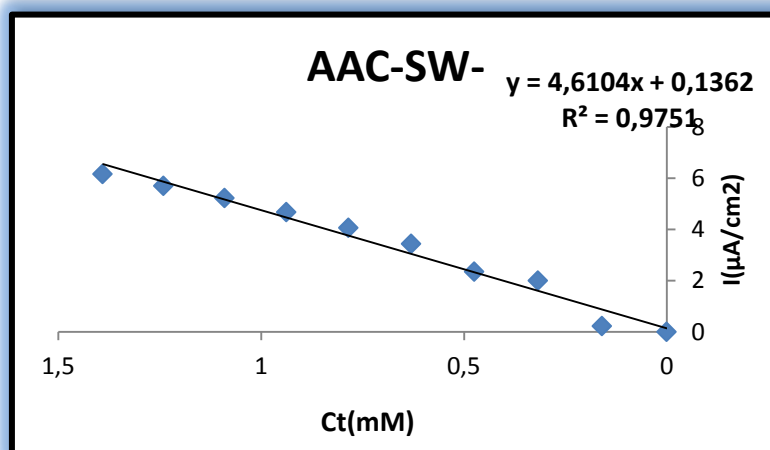
الجدول (II-3-2): قيم كثافة التيار الموافقة لمجموعة من التراكيز لمنحنيات الموجة المربعة لـ (AAC).

II-3-2- رسم المنحنى القياسي :

بعد رسم منحنيات CV و SWV للتراكيز، وانطلاقاً من قيم كثافة التيار لمحلول حمض الأسكوربيك نرسم المنحنى القياسي الذي يمثل تغير كثافة التيار المصعدي (I) بدلالة التركيز (g/ml)، المنحنى (II-3-4) :



المنحنى (II-3-4): المنحنى القياسي لحمض الاسكوربيك و يمثل كثافة التيار المصعدي بدلالة التركيز $I=F(C)$



المنحنى (II-3-5): المنحنى القياسي لحمض الاسكوربيك و يمثل كثافة التيار المصعدي بدلالة التركيز $I=F(C)$

الفصل الثالث

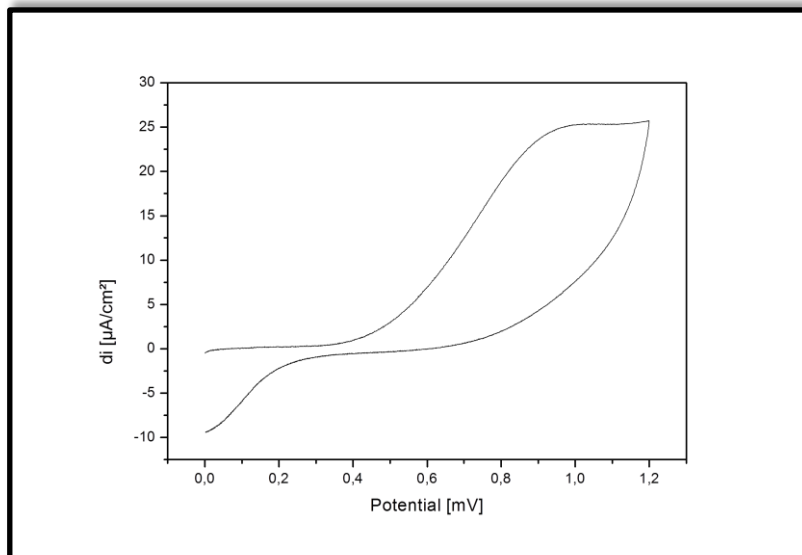
Chapterthre

النائج و المناقشة

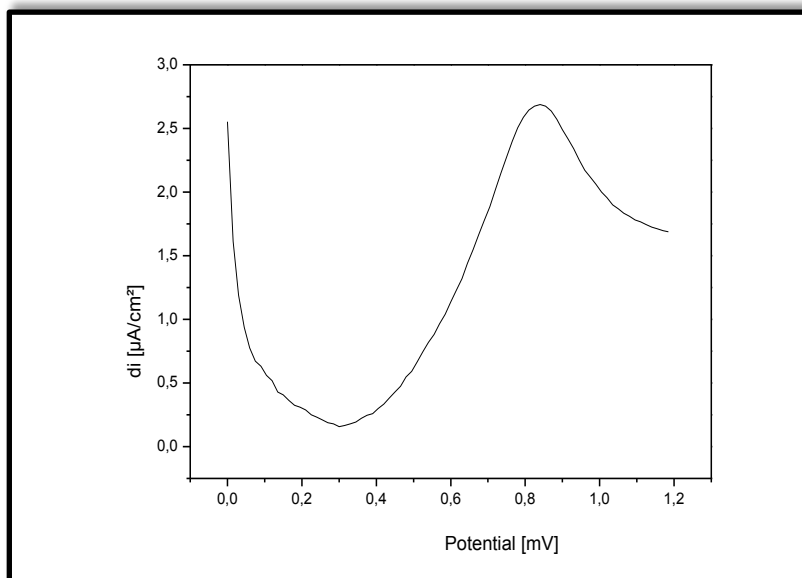
Results and Discussion

III- تحليل النتائج والمناقشة :

من الدراسة التي أجريناها على عينة البروبوليس بتقنيتي CV و SWV تحصلنا على المنحنيين التاليين:



منحنى (1-III): منحنى التركيز بدلالة التيار الخاص بCV



منحنى (2-III): منحنى التركيز بدلالة التيار الخاص بSWV

- وبإسقاط قيمتي التيار الخاصة بعينة البروبوليس في كل من المنحنيات CV و SWV نحصل على التراكيز التالية:

SWV	CV	
2,6875	25,7094	$(\mu A/cm^2) I$
0,84	1,197	$(g/ml) C$

الجدول (1-III): يمثل تركيز العينة في CV و SWV

- حساب المردود:

$$\text{المردود} = 100 \cdot \frac{\text{الكتلة التجريبية}}{\text{الكتلة النظرية}}$$

حيث:

$$\diamond \text{ الكتلة التجريبية} = 0.411 \text{ (g)}$$

$$\diamond \text{ الكتلة الابتدائية (النظرية)} = 1 \text{ (g)}$$

ومنه مردود عينة البروبوليس يساوي : 41.1% .

- بعد تحقيق التجربة السابقة مع عينة البروبوليس تحت الدراسة وباستخدام الخطوات السالفة الذكر في العينة وبعد حساب المردود نبين في الجدول التالي نتائج مردود الاستخلاص للعينة :

التركيز الكتلتي g/ml	حجم المذيب ml	المردود %	الكتلة التجريبية (g)	الكتلة الإبتدائية (g)	
0,02055	20	41,1	0,411	1	عينة البروبوليس

الجدول (2-III): يبين نتائج مردود الاستخلاص لعينة البروبوليس

يتضح من خلال الجدول أن مردود الاستخلاص (صلب- سائل) في حوض الأمواج فوق الصوتية *ULTRASONS-H* لعينة البروبوليس قد بلغ %41,1 أي أن مردود الاستخلاص عند هذه العينة كان جيد , وهذا يعني أن هذه الطريقة مثالية في عملية الاستخلاص .

ملخص الدراسة الكهروكيميائية



الشكل(1.V): يوضح لنا ملخص الدراسة لعينة البروبوليس .

قائمة المراجع العربية

Arabic references ' bill

- [01] المملكة العربية السعودية، جامعة الملك عبد العزيز، كلية التربية للبنات بجدة. الأقسام العلمية. قسم الكيمياء. الكيمياء التحليلية الكمية (التحليل الحجمي و الوزني).
- [02] المملكة العربية السعودية، المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني، الإدارة العامة لتصميم و تطوير المناهج، تقنية مختبرات كيميائية، طرق التحليل الطيفي (عملي).
- [04] المملكة العربية السعودية، المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني، الإدارة العامة لتصميم و تطوير المناهج، تقنية مختبرات كيميائية، طرق التحليل الكهروكيميائي.

قائمة المراجع الأجنبية

Strang references ' bill

- [03] www.hassanheha.forumn.org ;Date:09/05/2013.,times:15:00.
- [5] www.Electrochem.cwru.edu/encycl/art-p03-polarography.htm _
Date:09/05/2013.,times:14:07.
- [6] Chapter11. *Electrochemical Methods*.
- [07] R.A. Meyers, "Encyclopedia of Analytical Chemistry", Vol.2, John Wiley ,Sons, LTD,New York,1292(2000) .
- [08] J. Wang "Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Application" ,VCH Publisher, Deerfield Beach, Florida(1985).
- [09] G.C. Barker and I.L.Jenkin,Analyst,77,685(1952).

- [10] *G.C.Barker and A.W.Gardner,Anal .Chem.,173(1960).*
- [11] *J. Osteryoung , and E.Kirowa-Eisner,Anal.Chem.,52,62(1980).*[12] *E.P .Parry and R.A.Osteryoung,Anal.Chem.,37,1634(1964).*
- [13] *J. Osteryoung, and R. A. Osteryoung , Anal.Chem.,57,101A (1985).*
- [14] *J. J. O'Dea ,J. Osteryoung and R. A. Osteryoung ,Anal. Chem.,53,695(1981).*
- [15] *S. Borman , Anal. Chem.,54,698A(1982).*
- [16] *H. D. Dewald , "Modern Techniques in Electroanalysis",Vol. 139, , John Wiley, Sons, Athens,177(1996).*
- [17] *J. Barek, A. G. Fogg, A.Muck and J. Zima, Crit.Rev. Anal. Chem.,31,291(2001).*
- [18] *P. T. Kissinge and W. R.Heineman, "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry",719(1996).*
- [19] *A. M. Bond, "Modem Polarographic Methode in Analytical Chemistry" ,Marcel Dekker, New York, 439(1980)..*
- [20] *W. D. Ellis, J. Chem. Edu., 50, A131(1973)*
- [21] *J. Wang, Environ. Sci. Technol.,16,104A (1982).*
- [22] *J. Wang, J. Electroanal. Chem., 139,225(1982).*
- [23] *W. R. Heineman, Poll. Eng. Technol., 18, 125 (1981).*
- [24] *W. M. Peterson and R. V. Wong,Am. Lab., 13,116(1981).*
- [25] *J. Wang,Am. Lab., 17, (1985).*

[26] M. A. Al-Shadokhy, "Adsorptive Stripping Voltammetric Analysis of Some Pharmaceutical Compounds", M.Sc. Thesis, Riyadh, Saudi Arabia (2004).

[27] M. G. Paneli and A. Voulgaropoulos, *Electroanalysis*, 5, 355 (1993).

[28] A. H. AL-Ghamdy, "Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Reactive Dyes ", ph. D. Thesis, Loughborough University, UK(2000).

[29] K. H. Brainina and E. Neyman, *Electroanalytical Stripping Methods*, Jhon Wiley & Sons, New York(1993).

[30] M. R. Smyth and G. V. Johannes, *Anal. Voltam.*, 161(1992)
J. Anal. Chem.,

[31] A.Z. AbuZuhri and W. Voelter, *Fresenius* 360, 1 (1998).

[32] J.C. Vire , J.M. Kauffmann and G.J.P atriarche , *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 7, 1323 (1989).

[33] C. M. G. Van den Berg, *Analyst*, 114, 1527 (1989).

[34] P.M. Zaitsev, R. M. F. Salikhdzhanova and N. K. Zaitsev, *Indus. Lab.*, 65, 1(1999)

[35] K.H. Brainina, N.A. Malakhova and N. Yu. Stojko, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 368, 370(2000)

[36] A. H. AL-Ghamdi, *J. Saudi Chem. Soc.*, 6, 185(2002).

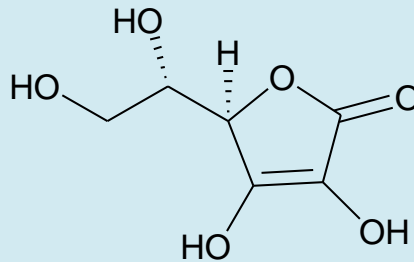
- [37] A. G. Fogg , *Portugaliae Electrochem. Acta.*,16,5(1998).
- [38] J. Zima, J. Barek,J.C. Moreira, V. Meejstic and A. G. Fogg, *Crit. Rev. Anal.Chem.*,29,125(1999).
- [39]M.Pedrero, B. Casado,F. J. M. Devillena and J. M. Pingarron,*Fresenius J. Anal. Chem.*,349, 546(1994).
- [40] A. H. Alghamdi, F. F. Belal and M. A. Al-Omar, *J. Pharm. Biomed. Anal.*,41, 989(2006).
- [41] P. A. Heniri, D. M. Cristina and A. A. Barros, *Anal. Lett.*, 39, 1907(2006).
- [42]S. Skrzypek, W. Ciesielski, A. Sokolowski,S. Yilmaz and D. Kazmierczak,*Talanta*, 66, 1146(2005).
- [43] J. Rodriguez, J. J. Berzas, G. Castaneda and N. Rodriguez, *Talanta*, 66,202(2005).
- [44] A. H. Alghamdi, M. A. Al-Shadokhy and A. A. Al-Warthan, *J. Pharm. Biomed. Anal.*,35, 1001(2004).
- [45] AMEL .*Electrochemistry, Introduction to Modern Voltammetric and Polarographic Analisis Techniques.*

الملحق(1) : بيانات عن حمض الاسكوريك:

المعينات	
CAS رقم	50-81-7
ATC كود	11GA
PubChem	5785
بيانات كيميائية	
الصيغة	C ₆ O ₈ H ₆
كتلة جزيئية	176.14 g / mole
مرادفات	حمض الأسكوريك
بيانات طبيعية	
الكثافة	1.694 ³ غم/سم
نقطة الانصهار	190–192 °C <i>decomposes</i>
نقطة الغليان	553 °C
بيانات الحركية الدوائية	
التوافر الحيوي	rapid & complete
رابط بروتيني	Negligible
الأيض	?
عمر النصف	30 minutes
إخراج	Renal
اعتبارات علاجية	
فئة السلامة أثناء الحمل	A
الوضع القانوني	general public availability
المسارات	Oral

الملحق(2): تمثيل الصيغة الكيميائية و تسمية اليوباك للمركبة المستخدمة في الدراسة.

حمض الأسكوريك (AAC)



2-(1,2-dihydroxyethyl)-4,5-dihydroxyfuran-3-one.

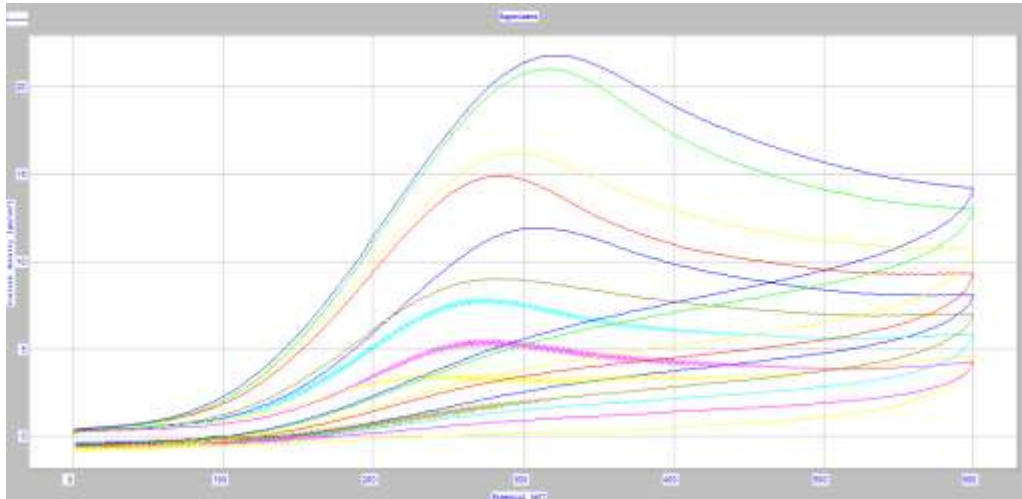
الملحق (3): التركيب الكيميائي لمركب البروبوليس.

55% مواد راتنجية.
30% من الشمع.
10% من زيوت عطرية.
5% من حبوب اللقاح

الملحق (4) : بيانات عن جهاز (PGZ 301) (VOLTALAP 40, 230 V).

Model	VOLTALAP 40
Scan rate	20 V/s
Best current resolution	30 Pa
EIS Maximum frequency	100 kHz/40 kHz
EIS Modes	Potentiostatic Galvanostatic
Recommended for	Development
Maximum compliance voltage	±30 V
Maximum current output	±1 A
Maximum polarisation voltage	±15 V
Power Supply	(230 V)

الملحق (5) : المنحنيات الفولط أمبيرومترية الحلقية لمجموعة تراكيز متدرجة لـ (AAC).



الملحق (6): المنحنيات الموجة المربعة لمجموعة تراكيز متدرجة لـ (AAC)

