وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
University of Kusdi Merbah Ouargla
كلية الرياضيات وعلوم المادة
Faculty of Mathematics and Sciences of matter

قسم الكيمياء

Department of chemistry

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر اكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد الطالبتين : طواهير سكينة -بلعباس نورالهدى

بعنوان:

ضبط الشروط التجريبية لاستخدام المعادن الثقيلة كمركبات مرجعية في القياس الكهروكيميائي

نوقشت علنا يوم:2022/05/19

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

د. زنخري لويزة	أستاذ محاضر	رئيس
د. زروقي حياة	أستاذ محاضر	مناقشا
د.بلفار محمد الاخضر	أستاذ محاضر-أ-جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مشرف ومقررا
د .هادف الدراجي	أستاذ محاضر -أ-جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مساعد مشرف

الموسم الجامعي: 2022/2021م

الإهـــــــداء

(قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون)

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك.. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك .. ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك .. ولا تطيب الجنة إلا برؤيتك الله ﷻ
إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة .. و نصح الأمة.. إلى نبي الرحمة ونور العالمين..
سيدنا محمد ﷺ

إلي كل من أضاء بعلمه عقل غيرهأ و هدى بالجواب الصحيح حيرة سائليه
فأظهر بسماحته تواضع العلماء وبرحابته سماحة العارفين.

الي من بذل جهده وعرقه في سبيلي،و سعى في تربيتي وتعليمي،
إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم.
(والدي العزيز) و (والدتي ا لحبيبة)

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة إلى من ساعدني وساندني خلال مدة دراستي.
(عائلتي الكريمة)

الى من جعلهم الله اخوتي بالله و من احببتهم في الله. (زميلاتي)

والى كل من يضع لبنة على الطريق لبناء التقدم العلمي،
أهدي ثمرة جهدي المتواضع هذا

نور الهدى بلعباس

إلى الوالدين العزيزين حفظهما الله و رعاهم أطال الله في عمرهم و أحسن عملهم

الى شموع حياتي اخوتي

الى من علمونا حروفا و عبارات من أسمى و أجلى العبارات أساتذتنا الكرام

الى من نسيهم القلم و لم ينساهم القلب.

طواهير سكينة

الشكر

الحمد والشكر لله الذي وفقنا في انجاز هذا العمل المتواضع وقبل ان نمضي يجب أن نتقدم بأسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة الى أساتذتنا الكرام الذين قدموا لنا الكثير، باذلين بذلك جهودا كثيرة في بناء جيل الغد لتبعث الأمة من جديد...

إلى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة...

إلى الذين مهدو لنا طريق العلم و المعرفة...

ونخص بالشكر أساتذتنا في قسم الكيماء:

- د. بالفار محمد الأخضر رئيس قسم الكيمياء.
- د. زروقي حياة أستاذة الكيمياء التحليلية.

على دعمهم و صبرهم وتوجيهاتهم القيمة وملاحظاتهم التي ساعدتنا على إعداد هذا العمل.

كما نشكر كل من زرعوا التفاؤل في دربنا وقدمو لنا المساعدات والأفكار والمعلومات، ربما دون ان يشعروا بدورهم بذلك فلهم منا كل الشكر.

الفهرس

العنـــوان	رقم الصفحة
الإهداء	I
الشكر	III
الفهرس	IV
قائمة الجداول و الأشكال	VII
المقدمة العامة	01
I. الفصـــــــــــل الاول	
1-تعريف المعادن الثقيلة	04
2- الرصاص	05
2_1 التاريخ و الاكتشاف	05
2_2 مصدره	06
2_3 الخصائص الفزيائية	06
2_4 الخصائص الكيميائية	06
2_5 الاهمية و الاستخدامات	06
2_6 المخاطر الصحية	07
2_7 المخاطر البيئية	07
3-الزئبق	08
3_1 تاريخه والاكتشاف	08
3_2 مصدره	09
3_3 الخصائص الفيزيائية	09
3_4 الخصائص الفيزيائية	09
3_5 الاهمية و الاستخدامات	09
3_6 المخاطر الصحية	10
3_7 المخاطر البيئية	10
4-النحاس	11
4_1 الاكتشاف والتاريخ	11
4_2 مصدره	12
4_3 الخصائص الفيزيائية	12
4_4 الخصائص الكيميائية	12
4_5 الاهمية والاستخدامات	12
4_6 المخاطر الصحية	13
4_7 المخاطر البيئية	13

5–الزنك 14
5_1 التاريخ و الاكتشاف 14
5_2 مصدره 15
5_3 الخصائص الفزيائية 15
5_4 الخصائص الكيميائية 15
5_5 الاهمية والاستخدامات 15
5_6 المخاطر الصحية 16
5_7 المخاطر البيئية 16
6–الكادميوم 17
6_1 تاريخه و الاكتشاف 17
6_2 مصدره 18
6_3 الخصائص الفيزيائية 18
6_4 الخصائص الكيميائية 18
6_5 الاهمية والاستخدامات 18
6_6 المخاطر الصحية 19
6_7 المخاطر البيئية 19
7–القصدير 20
7_1 تاريخه و الاكتشاف 20
7_2 مصدره 21
7_3الخصائص الفيزيائية 21
7_4 الخصائص الكيميائية 21
7_5 الاهمية والاستخدامات 21
7_6 المخاطر الصحية 22
7_7 المخاطر البيئية 22
8–الزرنيخ 23
8_1 تاريخه و الاكتشاف 23
8_2 مصدره 24
8_3 الخصائص الفيزيائية 24
8_4 الخصائص الكيميائية 24
8_5 الاهمية و الاستخدامات 24
8_6 المخاطر الصحية 25
8_7 المخاطر البيئية 25
9–النيكل 26
9_1 تاريخه و الاكتشاف 26
9_2 مصدره 27
9_3 الخصائص الفيزيائية 27

9_4 الخصائص الكيميائية 27
9_5 الاهمية و الاستخدامات 27
9_6 المخاطر الصحية 28
9_7 المخاطر البيئية 28
II. الفصـــــــــل الثـانـــي
1 – مفهوم التلوث 30
2 –التلوث بالمعادن الثقيلة..... 31
2_1 تلوث التربة..... 31
2_2 تلوث المياه 32
2_3 تلوث الهواء 33
2_4 القيم و الإرشادية للمعادن الثقيلة 34
2_5 نصف العمر البيولوجي لأهم المعادن الثقيلة 34
3– طرق تقدير المعادن الثقيلة 35
3_1 الطرق الكيميائية الكلاسيكية 35
3_2 الطرف الطيفية 35
3_2_1 مطيافية الامتصاص الذري AAS 35
3 _3 طرق التحليل الكهروكيميائي 36
3_ 4 الطرق الحديثة 36
4–طرق ازالة المعادن الثقيلة 37
III. الفصـــــــــل الثـالـــث
1 – تحليل بعض المعادن الثقيلة بواسطة الفولتامتري الانودي العكسي 39
1_1 المزايا و العيوب 40
1_2 الادوات و المواد 40
1_3 تحضير الخلية الفولتميتر 41
1_4 طريقة التحليل 41
2– دراسة السلوك الكهروكيميائي Cu و Zn و Cd و Pb 42
2_1 شروط تقدير النحاس 42
2_2 شروط تقدير Zn و Cd و Pb 43
2_3 إمكانية ظهور الذروة 44
الملخص 45
الملاحـق..... 51
المراجـع..... 47

قائمة الأشكال و الجداول

العنـــــوان.....رقـــم الصفحة
الجدول (01) : القيم الإرشادية لتراكيز بعض المعادن الثقيلة في الماء و الهواء و التربة..... 34
الجدول (02) : نصف العمر البيولوجي لأهم المعادن الثقيلة 34
الشكل (1.I): الجدول الدوري للعناصر مع تحديد المعادن الثقيلة بناء على المجلة الدولية لبحوث البيئية والصحة العامة.....4
الشكل (2.I) :الرصاص الخام..... 5
الشكل (3.I):الزئبق الخام 8
الشكل (4.I):دورة الزئبق في البيئة 10
الشكل (5.I) :النحاس الخام..... 11
الشكل (6.I):الزنك الخام 14
الشكل (7.I):كادميوم 17
الشكل (8.I) :القصدير الخام 20
الشكل (9.I): الزرنيخ 23
الشكل (10.I):سبيكة نيكل 26
الشكل(1.II): أشكال التلوث البيئي 30
الشكل(2.II):تربة ملوثة بالمعادن الثقيلة 31
الشكل(3.II):دورة المعادن الثقيلة في البيئة المائية 32
الشكل(4.II):أشكال التلوث البيئي بالمعادن الثقيلة وعلاقتها مع بعضها البعض 33
الشكل(5.II):سلم يوضح دقة بعض الطرق الكيميائية 37
الشكل(1.III):منحنى I = f (E) أيونات Zn^{+2}و Cd+2 و Pb^{+2} و Cu^{+2} بواسطة ASV.....39
الشكل (2.III):الخلية الكهروكيميائية 41
الشكل (3.III):منحنى معايرة الكادميوم 42
الشكل (4.III):منحنى معايرة النحاس 42
الشكل (5.III):منحنى معايرة الزنك 42
الشكل (6.III):منحنى معايرة الرصاص 42
الشكل (7.III):كمون الزئبق 43
الشكل (8.III):كمون النحاس 43

الشكل (III.9):كمون الزنك 44
الشكل (III.10):كمون الرصاص 44

مقدمة عامة:

توجد المعادن الثقيلة بصورة طبيعية في النظام البيئي كمركبات أولية أو رواسب معدنية، يتم استخراجها ومعالجتها لأغراض مختلفة في الصناعة والتجارة. مع تقدم العلم وتطور التكنولوجيا الحديثة ازداد الطلب عليها مما أدى إلى زيادة المخلفات الصناعية التي تصرف في البيئة والتي وصلت إلى الماء والتربة والهواء والكائنات الحية[1][2] .

تعتبر المعادن الثقيلة من أكثر الملوثات صعوبة بسبب طبيعتها السامة وغير قابليتها للتحلل وقدرتها على التراكم في البيئة ، مما يؤدي من خلال السلسلة الغذائية إلى تضخم هذه العناصر في نهاية المطاف داخل جسم الإنسان من خلال استهلاك النباتات و الحيوانات المتراكمة والمياه والهواء الملوث [3].

إن التعرض المستمر للمعادن الثقيلة وإن كانت بجرعات صغيرة وتراكيز منخفضة يشكل خطرا على صحة الإنسان و البيئة ويمكن أن يتسبب في أمراض واضطرابات مختلفة للجهاز العصبي والمناعة والجهاز التناسلي [4][5]. كمثال على ذلك ما حدث في ميناماتا في اليابان حيث صرفت مياه الصرف الصحي في ميناء ميناماتا والتي كانت تحتوي على نسب عالية من الزئبق مما نجم عنه التراكم الحيوي للزئبق في الكائنات البحرية، وظهور حالات من التسمم في عام 1952 عرفت باسم متلازمة ميناماتا [6]. لذلك من ضروري مراقبة نسب وجود المعادن الثقيلة في البيئة.

تعد طرق القياس الكهروكيميائية في هدا المجال من أدق التقنيات الفعالة للكشف عن المعادن الثقيلة التي تفتح أفاق علمية في تحسين النمط البيئي والصحي للإنسان. بسبب خصائصها الممتازة ، مثل الحساسية العالية وتكاليف الطاقة المنخفضة وأوقات التحليل القصيرة وقدرته على الكشف عن العديد من المعادن في نفس الوقت. وهي بدائل عن الطرق الطيفية التي غالبا ما تكون

باهظة الثمن ومملة ولا يمكن إجرائها إلا من قبل موظفين مدربين و تستغرق وقتا طويلا وجهدا ويمكنها تحليل نوع واحد فقط من المعادن في وقت واحد[8][7].

حيث تطرقنا في هذا الدراسة الى ضبط الشروط التجريبية لاستخدام المعادن الثقيلة كمركبات مرجعية في القياس الكهروكيميائي.

قسمنا هذا العمل إلى فصول كتالي

الفصل الأول: عموميات حول المعادن الثقيلة

الفصل الثاني: التلوث بالمعادن الثقيلة

الفصل الثالث: دراسة السلوك كهروكميائية للمعادن ثقيلة كمركبات مرجعية

الخلاصة

الفصل الاول :

عموميات حول المعادن الثقيلة

1.I.تعريف المعادن الثقيلة:

لا يوجد تعريف علمي دقيق موحد للمعادن الثقيلة فتختلف حسب سياق وموضوع الدراسة لكن يمكن تعريف المعادن الثقيلة بشكل عام كما يلي[9]:

- أي معدن له كثافة أكبر من (5 g/cm3)
- أي معدن له عدد ذري مرتفع بين (63.5 و200.6) .
- أي معدن قد يكون ساما حتى عند تراكيز منخفضة.

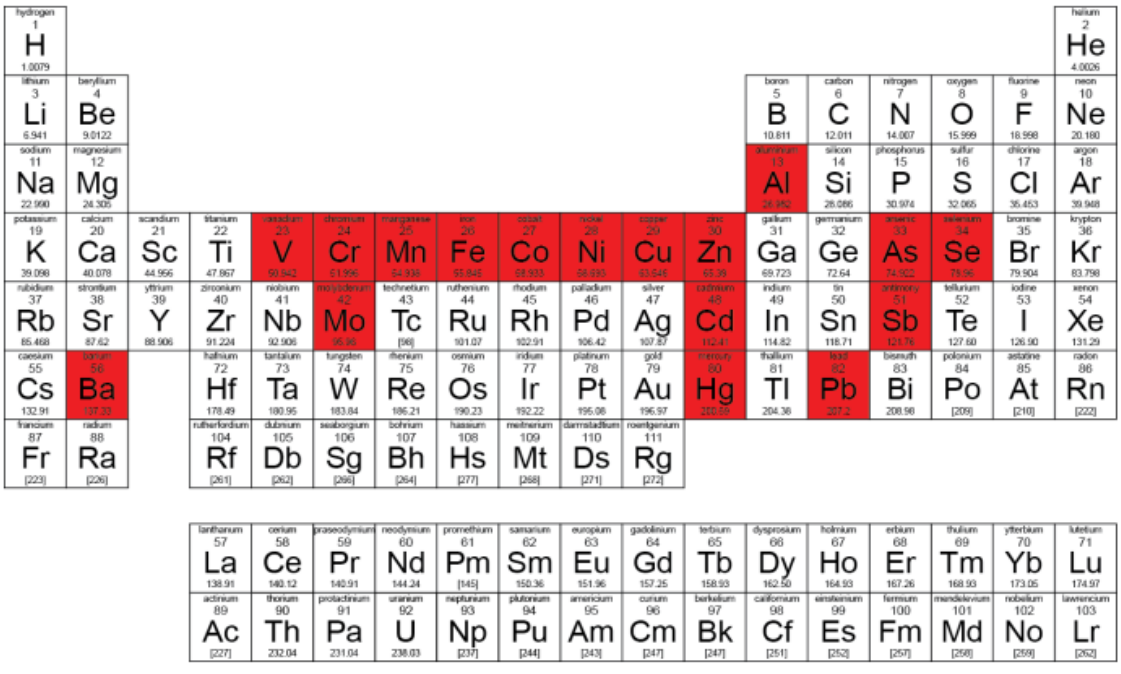
ستخدم بعض الباحثين تعاريف أكثر تحديدا[10].

الجيولوجي على سبيل المثال يعتبر المعادن الثقيلة أي معدن يتفاعل مع البيريميدين.

في معالجة النفايات السائلة، المعادن الثقيلة ذات الأهمية هي: Zn، Se، Pb، Ni، Hg، Cr، Cd

في العلوم البيئية عادة ما تكون المعادن الثقيلة المرتبطة بالتلوث والسميةوهي:

Cu, Zn, Mn, Hg, Cr Ni, Pb, Sn



الشكل (1.I): الجدول الدوري للعناصر مع تحديد المعادن الثقيلة بناء على المجلة الدولية لبحوث البيئية والصحة العامة[9]

2.I.الرصاص: *Plumbum*

الاسم الانجليزي	Lead
رمز العنصر	Pb
الحالة الفيزيائية	صلب
الوزن	207.2 (g/mol)
التوزيع الإلكتروني	[Xe] 4f14 5d10 6s2 6p2
عدد التأكسد	+2,+4,-2
الكهروسالبية	2.33
الكثافة	11.34 (g/cm^3)

1.2.I.التاريخ والاكتشاف:

الشكل (2.I) : رصاص خام

الرصاص معدن من عصور ما قبل التاريخ استخدمه سكان روما القديمة وغرب آسيا من حوالي 7000 سنة قبل الميلاد. كان يستخدم على نطاق واسع في صناعة أنابيب المياه من قبل الرومان وأطلقوا عليها اسم *Plumbum Nigrum* (الرصاص الأسود).وتم استخدامه كعملة في المحاكم الصينية القديمة و استخدمته حضارات وادي السند واليونان القديمة الرصاص في صنع التمائم والنظارات والحلي والزجاج و في شباك الصيد [11].

2.2.I. مصدره:

هو معدن وفير يتواجد في القشرة الأرضية منذ أقدم العصور الجيولوجية بشكل طبيعي بحوالي 14ppm في القشرة الأرضية.

يتحرر إلى سطح الأرض من خلال حوادث طبيعية متعددة تتضمن الحث والتعرية والنشاطات البركانية وتشقق الصخور الفحمية السوداء. ويوجد بشكل أساسي في صورة مجمعة مع الكبريت ونادرًا ما يوجد في شكل عنصري أو معدني. أكثر معادن الرصاص شيوعًا هي (PbS).وتم العثور على أكبر رواسب الرصاص في أستراليا وروسيا والصين والولايات المتحدة وأيرلندا [11].يتحرر الرصاص إلى البيئة من خلال :

- عمليات الصهر المعدني والتعدين.
- إنتاج أو استعمال أو تكرير المركبات الحاوية على الرصاص.
- طرح النفايات الحاوية على الرصاص واحتراق الوقود والخشب.
- إضافة رابع إيثيل الرصاص ($C_8H_{20}Pb$) إلى الوقود المستخدم للسيارات يؤدي إلى زيادة تحرره.
- بعض الصناعات والحرف.

3.2.I.الخصائص الفيزيائية:[11]

هو معدن فضي اللون مع مسحة من اللون الأزرق. يتحول إلى اللون الرمادي الغامق عند تعرضه للهواء. لين ولكنه أكثر كثافة من المعادن الأخرى. وله درجة انصهار منخفضة 600.61K (327.46°C, 621.43 °F)

4.2.I. الخصائص الكيميائية:

Pb ليس شديد التفاعل غالبًا ما يشكل روابط تساهمية مستقرة مقارنة بالروابط الأيونية. و يتفاعل مع الأحماض والقواعد. حالة الأكسدة الشائعة له في المركبات هي +2. يمكن أن يشكل أيضًا روابط مع جزيء رصاص آخر ويمكن أن يكتسب ترتيبًا فريدًا مثل الحلقات وسلاسل والهياكل متعددة السطوح.[11]

5.2.I. الأهمية والاستخدامات[11]:

أدت سميته إلى انخفاض كبير في استخداماته منذ منتصف الثمانينيات. إلا انه لايزال يستخدم في العديد من الصناعات حيث تكون آثاره السامة ضئيلة على البيئة والبشر منها:

- يستخدم في أحزمة الوزن التي يستخدمها الغواصون لمقاومة طفوهم.
- يستخدم لتغطية الكابلات تحت الماء حيث أنه مقاوم للتآكل.
- يستخدم على نطاق واسع في صناعة البناء
- يستخدم الرصاص في صنع المنحوتات والتماثيل.
- تستخدم سبائك الرصاص مع النحاس بما في ذلك البرونز والنحاس الأصفر في صناعة مكونات الآلات.
- يستخدم في بطاريات الرصاص.

I.6.2. المخاطر الصحية:[12]

Pbعنصر شديد السمية تم التعرف على سميته في أواخر التاسع عشر يمكن أن يتراكم في العظام والأنسجة الرخوة ويتلف الخلايا العصبية والجهاز العصبي. له القدرة على عبور الحاجز الدموي الدماغي والتسبب في تلف الدماغ والأعضاء الأخرى. تعتبر سميته مقلقة بشكل خاص للأطفال لأنها يمكن أن تؤدي إلى اضطرابات عصبية وسلوكية مدى الحياة. قد يؤدي التعرض له أثناء الحمل إلى الإجهاض ويمكن أن يؤدي إلى تأخير سن البلوغ عند الفتيات. من المعروف أنه يتداخل مع العديد من الإنزيمات المهمة بيولوجيًا تحدث سميته في المقام الأول عن طريق الدهانات التي تحتوي على الرصاص أو في اللعب أو في المنزل. يمكن أن يدخل غبار الرصاص من الأثاث أو عتبة النافذة المطلية بالرصاص إلى الجسم عن طريق ملامسة اليد للفم. يعد استنشاقPb ثاني أكثر الطرق شيوعًا لسمية الرصاص ، تراكيز الرصاص المحمول جواً يعتبر خطراً على الصحة والحياة. ويمكن أن يستمر في بيئتنا وخاصة التربة العضوية لمئات السنين. .

I.7.2.المخاطر البيئية:[12]

- يتراكم الرصاص في أجسام الكائنات المائية كائنات الموجودة في التربة.
- يمكن أن يحدث تأثيرا صحيا على المحار حتى في وجوده بتراكيز صغيرة جدا.
- يمكن أن يعطل وظائف العوالق النباتية.
- يمكن تعاني كائنات التربة من تسمم بسببه.

3.I.الزئبق:*Hydragyrum*

الاسم الانجليزي	Mercury
رمز العنصر	Hg
الحالة الفيزيائية	سائل
الوزن	200.59(g/mol)
التوزيع الإلكتروني	[Xe] 4f14 5d10 6s2
عدد التأكسد	+2,+4,+1
الكهروسالبية	2
الكثافة	13.55(g/cm^3)

1.3.I. تاريخه و الاكتشاف :

الشكل (3.I): زئبق خام

يمكن اعتبار الزئبق من أقدم العناصر ويعود تاريخ اكتشافه إلى حوالي 1500سنة ق م .في البداية ، تمت الإشارة إليه على أنه الفضة المائية أو الفضة السائلة (نشأت من المصطلح اليوناني hydro-argyros) ثم غير الرومان اسمها لاحقًا إلى Hydragyrum، كان الزئبق شائعًا بشكل كبير خاصة في الطب الصيني التقليدي ، نظرًا لطبيعته الفريدة الصلبة والسائلة . تم اكتشاف الخصائص المعدنية للزئبق من قبل *Adam Braun*و *Mikhail Lomonosov* (1759) ، الذين نجحوا في تجميد مقياس حرارة الزئبق[13].

2.3.I. مصدره:

Hg ليس شائعًا جدًا يوجد في قشرة الأرض بمتوسط 0.08 g ، أي 0.003 أونصة لكل طن من الصخور. نادرًا ما يوجد Hg في صورة حرة ونقية وموجود بشكل أساسي في شكل كبريتيد أحمر (HgS) ويوجد بالقرب من الينابيع الحارة والبراكين في قطرات منعزلة أو في كتل سائلة. يمكن أن يؤدي ثوران البراكين إلى زيادة Hgفي الوجود الجوي للبراكين من 4 إلى 6 مرات .تأتي إمدادات Hg في العالم من الصين و الباقي من شيلي. وغالبًا ما يتم الحصول على Hg كمنتج ثانوي أثناء عملية تعدين الذهب[13].

3.3.I.الخصائص الفيزيائية:

Hg معدن كثيف فضي له مظهر يشبه المرآة. وله خاصية فريدة تتمثل في كونه سائلة في درجة حرارة الغرفة. له نقاط غليانC°356.9 وانصهار تبلغ° 38.87 C له عدد ذري 80 وينتمي إلى المجموعة 12من الجدول الدوري [13].

4.3.I. الخصائص الكيميائية:

Hg شديد السمية. مستقر بشكل عام في البيئة الجافة ولكن تعرضه للماء يؤدي إلى إنتاج أكسيد رمادي على سطحه. لديه قابلية منخفضة للذوبان في الغازات مقارنة بالماء. ويمكن أن يتبخر ويبقى في الغلاف الجوي لعدة أشهر[13].

5.3.I. الأهمية والاستخدامات[13] :

بالرغم من سميته فقد وجد Hg استخدامًا واسعًا في مجموعة متنوعة من الصناعات. فيما يلي وصف لبعض الاستخدامات الرئيسية له:

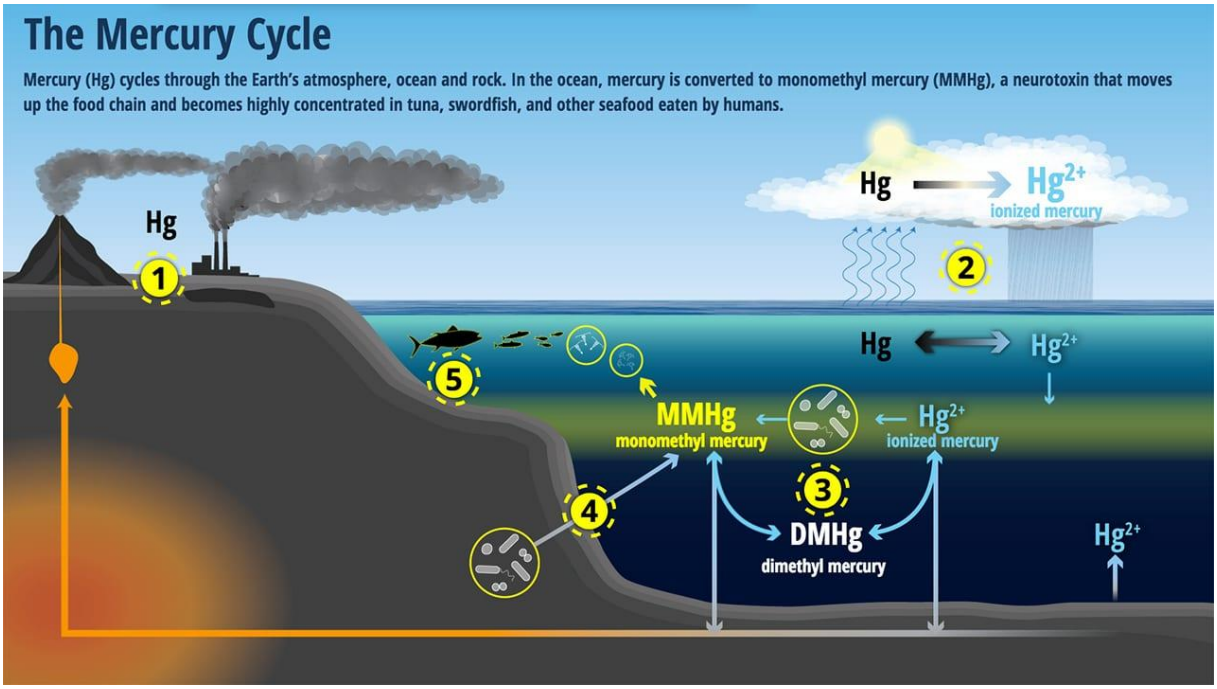
- الموصلة الكهربائية الجيدة تستخدم في صنع المفاتيح الكهربائية.
- الموصلة الحرارية المنخفضة مع الالتقاط الحراري العالي تستخدم كدرع ومبرد في المفاعلات النووية.
- الرعاية الصحية وطب الأسنان والاستخدام الرئيسي في جهاز(ضغط الدم)، ومقياس الحرارة.
- الصناعات الزراعية تستخدم في صنع مبيدات الفطريات.
- توليد الكهرباء نظرًا لارتفاع نقطة الغليان مقارنةً بالمياه ، يتم استخدام أبخرة الزئبق بدلاً من البخار في محطات توليد الكهرباء .

6.3.I. المخاطر الصحية [14]:

- يتسبب في تلف الجهاز العصبي.
- تلف الحمض النووي والكروموسومات.
- ردود فعل تحسسية وطفح جلدي ناتج عن امتصاص الجلد للزئبق.
- صداع وتعب.

7.3.I. المخاطر البيئية:

يتشتت Hg على نطاق واسع في الهواء ويظل متراكمًا في البيئة في النهاية ويجد طريقه إلى قاع المسطحات المائية ، ويتحول إلى ميثيل الزئبق(CH_3Hg) وهو الشكل العضوي الأكثر سمية له. وتم الإبلاغ عن آثار لتلوث ميثيل الزئبق في أنسجة الأسماك منها تلف في الأمعاء وفشل في الجهاز التناسلي وتغير في الحمض النووي[14].



الشكل (4.I):دورة الزئبق في البيئة

4.I. النحاس: Cuprum

الاسم الانجليزي	Copper
رمز العنصر	Cu
الحالة الفيزيائية	صلب
الوزن	63.546(g/mol)
التوزيع الإلكتروني	[Ar] 3d10 4s1
عدد التأكسد	+2 ,+1
الكهروسالبية	1.9
الكثافة	8.92(g/cm^3)

1.4.I. الاكتشاف والتاريخ :

شكل (5.I): نحاس خام

عرف النحاس منذ عصور ما قبل التاريخ واستخدمه البشر في صناعة أدوات المائدة والعملات المعدنية و في الصين كان يستخدم للأجراس منذ 8000 ق م. كان النحاس هو أول معدن صهر من الخامات عام 5000 قم ، تم إدخال البرونز وهو سبيكة من النحاس والقصدير بين 3500 إلى 2500 قم، في غرب آسيا وأوروبا ،وتم استخدام الأنابيب النحاسية لنقل المياه عام 2750 ق م[15].

I.2.4. مصدره:

يوجد Cuعلى نطاق واسع في أجزاء كثيرة من العالم في حالة مركبات وحالة حرة. في شكل مركب مثل الكالكوسايت (معدن الكبريتيد) ، كالكوبايرايت (النحاس + كبريتيد الحديد) ، البورنيت (النحاس + خام الحديد) ، الكوبريت (أكسيد المعادن) ،الأزوريت (كربونات النحاس) . كما أنه موجود في رماد الأعشاب البحرية والشعاب المرجانية. Cu موجود أيضًا في الكبد البشري ويوجد في اللافقاريات والعديد من الرخويات. جبال الأنديز في تشيلي هي أكبر مخزون معروف من معدن Cuالمنتجون الرئيسيون الآخرون هم بيرو والصين والولايات المتحدة.[15]

I.3.4. الخصائص الفيزيائية:

Cu الأساسي له لون وردي ولكن سرعان ما يتحول إلى اللون البرتقالي المحمر بسبب التعرض المباشر للأكسجين. يتأكسد Cu في الهواء ويعتبرCu مرنًا ولينًا مما يجعله سهل التمدد إلى أسلاك. يذوب في خليط من بيروكسيد الهيدروجين وحمض الهيدروكلوريك ليشكل كلوريد النحاس. العدد الذري للنحاس هو 29 ونقطة انصهاره هيC° 1083ونقطة الغليانC°2595، يعتبر ثابتًا حيويًا بطبيعته مما يعني أنه لا يمكن أن تنمو عليه بكتيريا أو أشكال أخرى من الحياة. تحتوي سبائك Cu المختلفة أيضًا على خصائص مضادة للميكروبات.[15]

I.4.4. الخصائص الكيميائية:

للنحاس نشاط كيميائي منخفض، يتفاعل ببطء مع الأكسجين ويشكل طبقة من أكسيد النحاس الأسود البني الذي يحمي المعدن الأساسي من المزيد من التآكل. مركبات النحاس موجود في حالتي أكسدة+2 هي مركبات زرقاء اللون و+1 هي مركبات بيضاء اللون .يشكل Cu العديد من السبائك عن طريق الاختلاط مع معادن أخرى، وأكثر السبائك شيوعًا هي النحاس الأصفر والبرونز.[15]

I.5.4. الاستخدامات والأهمية[15]:

- كثيرا ما يستخدم النحاس في الأسلاك لأنه موصل ممتاز للكهرباء
- يستخدم النحاس في صناعة النحت ، كما استخدم في بناء تمثال الحرية.
- يستخدم النحاس أيضًا في تقنيات التصوير الفوتوغرافي.
- يستخدم النحاس كمبيد للفطريات في الزراعة.
- النحاس مهم جدا في أنواع لا حصر لها من المعدات الكهربائية.

- تعتمد الأجهزة الكهربائية على الأسلاك النحاسية لما لها من خصائص متأصلة.
- Cu مقاوم للتآكل وموجود في المواد المعمارية المقاومة للعوامل الجوية.
- تستخدم سبائك مختلفة من Cu على نطاق واسع في صنع المجوهرات.
- يستخدم في صناعة النسيج لصنع الأقمشة الواقية من الميكروبات.
- في الماضي ، استخدم كلوريد النحاس في علاج الحمى والتهاب المفاصل.

I.6.4. المخاطر الصحية:

Cu مفيد في تسهيل امتصاص الحديد وهذا هو السبب في أن نقصه يمكن أن يؤدي إلى فقر الدم. الكثير من Cu في النظام الغذائي يسبب أيضًا مشاكل مختلفة منها تهيجًا في الأنف والفم والعينين ويسبب الصداع وآلام المعدة والدوخة والقيء والإسهال .قد يؤدي تناول كميات كبيرة من Cu عمدًا إلى تلف الكبد والكلى وحتى الموت لم يتم تحديد ما إذا كان النحاس مادة مسرطنة أم لا.
هناك مقالات علمية تشير إلى وجود صلة بين التعرض طويل الأمد لتركيزات عالية من Cu وتدهور الذكاء لدى المراهقين الصغار[16] .

I.7.4. المخاطر البيئية:

لا يتحلل Cu في البيئة ولهذا يمكن أن يتراكم في النباتات والحيوانات هناك عدد محدود فقط من النباتات لديها فرصة للبقاء على قيد الحياة .وهذا هو السبب في عدم وجود تنوع نباتي كبير بالقرب من مصانع التخلص من النحاس، ويعتبر تهديدًا خطيرًا لإنتاج الأراضي الزراعي يمكن أن يؤثر بشكل خطير على إجراءات بعض الأراضي الزراعية وعلى الرغم من ذلك لا يزال يتم استخدام الأسمدة المحتوية على النحاس.

يمكن أن يقطع Cu النشاط في التربة حيث يؤثر سلبًا على نشاط الكائنات الحية الدقيقة وديدان الأرض وقد يتباطأ تحلل المواد العضوية بشكل خطير بسبب هذا.[16]

I.5. الزنك: *zincum*

الاسم الانجليزي	Zinc
رمز العنصر	Zn
الحالة الفيزيائية	صلب
الوزن	65.38(g/mol)
التوزيع الإلكتروني	[Ar] 3d10 4s2
عدد التأكسد	+2
الكهروسالبية	1.65
الكثافة	7.133(g/cm^3)

I.5.1. التاريخ والاكتشاف:

الشكل (I.6):زنك خام

يعود تاريخ الزنك إلى حوالي الألفية الثالثة ق م عندما تم استخدامه في شكل سبيكة مع النحاس (النحاس الأصفر) .في القرنالتاسع الميلادي ، وتم تطوير عملية التقطير في ولاية راجاستان للحصول على Zn النقي .بدأ الإنتاج التجاري للزنك في القرنالثاني عشر واكتشف Zn في شكل نقي عام 1746 بواسطة الكيميائي الألماني *Andreas Sigismund .Marggraf* وقد قدم *Luigi Galvani* و*Alessandro Volta* في عام 1800 نظرة ثاقبة في الخواص الكهروكيميائية له حيث أطلق الكيميائيون على Zn اسم الثلج الأبيض لأنه يحترق في الهواء ليشكل مركبًا أبيض[17].

2.5.I. مصدره:

Zn عنصرًا وفيرًا جدًا ويصنف على أنه العنصر الرابع والعشرون الأكثر وفرة في قشرة الأرض (حوالي 75ppm). يوجد في التربة ومياه البحر وفي الغالب يوجد في شكل خامات ومعادن من النحاس والرصاص. أكثر خامات Zn شيوعًا هو سفاليريت (كبريتيد الزنك) ويحتوي على حوالي 60٪ من Zn . يوجد أيضًا في معادن أخرى مثل هيميمورفيت (سيليكات الزنك) وسميثسونايت (كربونات الزنك) وورتزيت (كبريتيد الزنك). تعد أستراليا والولايات المتحدة الأمريكية وإيران وكندا من أكبر منتجي Zn في العالم[17].

3.5.I. الخصائص الفيزيائية:

Zn معدن لامع أزرق مائل للصفرة. صلب وهش في درجة الحرارة القياسية. ويعطي صوتا محددا عند الانحناء مثل القصدير. يصبح مرنًا عندما ترتفع درجة الحرارة من100°Cإلى150°C تكون نقاط غليان وانصهار الزنك أقل مقارنة بالأعضاء الأخرى للعناصر المعدنيةوهي907°C و419.5°C ،Znموصل كهربائي جيد وله خصائص مغناطيسية.[17]

4.5.I. الخصائص الكيميائية:

Zn معدن متفاعل. يتلوث سطحه بسرعة لأنه يتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون الموجود في الهواء ويشكل طبقة من كربونات الزنك. وهو عامل إرجاع قوي يتفاعل بسهولة مع اللافلزات والأحماض والقلويات. وفي وجود حمض الكبريتيك المركز يتم إذابة الطبقة العليا من كربونات الزنك وتؤدي إلى إطلاق غاز الهيدروجين. حالة أكسدة Zn الأكثر شيوعًا هي +2. يحترق بلهب أزرق مخضر ويشكل أكسيد الزنك.[17]

5.5.I. الأهمية والاستخدامات[17] :

- يستخدم Zn على نطاق واسع للطلاء الذي يضفي طبقة علوية مقاومة للتآكل إلى معادن مختلفة.
- يستخدم في صناعة سبائك مختلفة ، مثل النحاس الأصفر.
- يستخدم Zn في تصنيع البطاريات.
- تستخدم مركبات الزنك ، مثل غلوكونات الزنك وكربونات الزنك كمكملات غذائية.
- يستخدم Zn كمركب فعال في أنواع الشامبو المختلفة المضادة للقشرة.
- يستخدم كبريتيد الزنك في صناعة الأصباغ والدهانات المضيئة .

I.6.5. المخاطر الصحية:

يعتبر Zn عنصرًا مهمًا بيولوجيًا. مطلوب للنمو السليم وتطور الجنين البشري. يؤدي نقص Zn لدى الأطفال إلى تأخر النمو أو إعاقة.إلا أن الكثير من Zn يمكن أن يسبب مشاكل صحية بارزة ، مثل تقلصات المعدة ، وتهيج الجلد ، والقيء ، والغثيان ، وفقر الدم .يمكن أن تتسبب المستويات العالية جدًا منه في إتلاف البنكرياس وتعطيل التمثيل الغذائي للبروتين ، وتسبب تصلب الشرايين.[18]

I.7.5. المخاطر البيئية:

لا يزال إنتاج العالم من الزنك في ارتفاع .هذا يعني في الأساس أن المزيد والمزيد منZn ينتهي به المطاف في البيئة فيزيد Znمن حموضة المياه .ويمكن لبعض الأسماك أن تراكم الزنك في أجسامها عندما تعيش في مجاري مائية ملوثة به .يمكن العثور على كميات كبيرة من الزنك في التربةعندما تتلوث تربة الأراضي الزراعية بالزنك تمتص الحيوانات التركيزات التي تضر بصحتها،

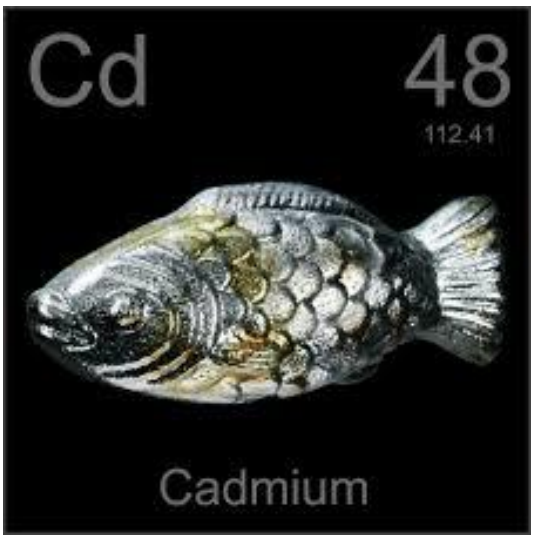
لا يشكل Zn تهديدًا للماشية فحسب، بل يهدد أنواعًا نباتية أيضًا .غالبًا ما تمتص النباتات كميات من Zn لا تستطيع أنظمته معالجته [18].

I.6. كادميوم:kadmeia

الاسم الانجليزي	Cadmium
رمز العنصر	Cd
الحالة الفيزيائية	صلب
الوزن	112.411(g/mol)
التوزيع الإلكتروني	[Kr] 4d10 5s2
عدد التأكسد	+1 ،+2
الكهروسالبية	1.69
الكثافة	8.64(g/cm^3)

I.6.1.التاريخ والاكتشاف :

تم اكتشاف الكاديوم كشوائب خام بواسطة *Friedrich Strohmeyer* في عام 1817 (ألمانيا)يعود الفضل في اكتشاف الكاديوم أيضًا إلى . *Karl Smuel*ظلت ألمانيا لعقود عديدة المنتج الرئيسي للكاديوم.في الخمسينيات من القرن الماضي كان Cd يستخدم على نطاق واسع في صناعة الأصباغ الصفراء والبرتقالية والحمراء ولاحقًا كعامل طلاء على البوليمر البلاستيكي المشهور عالميًا ولكن في الثمانينيات ، انخفض استخدام Cdبشكل كبير بسبب المخاوف المتعلقة بسميته ومخاطره على البيئية والصحية.[19]



الشكل (I.7): كادميوم

2.6.I.مصدره:

Cd معدن نادر.يبلغ تركيزه على الأرض حوالي 0.5ppm في الغالب يوجد في شكل خامات الزنك والكبريتيد .يُطلق على خام كبريتيد الكادميوم اسم Greenockite (CdS) حاليًا يتم الحصول على Cd من تعدين وصهر وتنقية خامات كبريتيد الزنك وكبريتيد النحاس .تم العثور على شكل عنصري من Cd في سيبيريا .المنتجون الرئيسيون له في العالم هم اليابان والصين وكوريا الجنوبية وأمريكا الشمالية[19].

3.6.I. الخصائص الفيزيائية :

Cd معدن انتقالي أزرق مائل للبياض, ناعم وقابل للطرق ويمكن قطعه بسكين, Cdمعدن ثنائي التكافؤ وغير قابل للذوبان في الماء، قابل للاشتعال ولكنه قابل للاشتعال في شكل مسحوق،Cdموصل ممتاز للكهرباء كماأنه مقاوم للتآكل .[19]

4.6.I. الخصائص الكيميائية[19] :

Cd ليس شديد التفاعل ومع ذلك يتعرض *للاحتراق* في وجود الهواء، إذا يتشكل أكسيد الكادميوم (CdO)،Cdغير قابل للذوبان في القلويات (مثل هيدروكسيد الصوديوم) ولكنه يذوب في الأحماض (مثل حامض الكبريتيك) ،مع الهالوجينات يشكل Cd مركبات تحتوي على الفلور واليود والبروم CdF_2 ، CdI_2، $CdBr_2$.

5.6.I. الأهمية والاستخدامات:[19]

- يستخدمCdعلى نطاق واسع في إنتاج البطاريات ، مثل بطاريات نيكل الكادميوم القابلة لإعادة الشحن.
- يستخدم كعامل طلاء كهربائي لحماية الطائرات وما إلى ذلك من التآكل.
- يتم استخدامه في المفاعلات النووية كقضبان تحكم.
- يستخدم في صناعة الليزر ومصابيح الأشعة فوق البنفسجية.
- يستخدم في صنع المحامل وفي السبائك المستخدمة في صنع المحمل بسبب مقاومته للإجهاد العالي وانخفاض معامل الاحتكاك.
- تستخدم أملاح مختلفة من الكادميوم في صنع الأصباغ ، مثل سيلينيد الكادميوم الذي يُطلق عليه اسم أحمر الكادميوم لأنه يستخدم في صنع الصباغ الأحمر ويستخدم كبريتيد الكادميوم في صنع الصباغ الأصفر.

I.6.6. المخاطر الصحية :

Cd مركب شديد السمية يعتبر عنصرا مسرطن (مسبب للسرطان) في حالة استنشاقه أو تناوله. يتسبب في حدوث تسمم في أعضاء مختلفة من الجسم بما في ذلك الجهاز التناسلي والجهاز الهضمي والكلى والجهاز القلبي الوعائي .تعتبر سمية Cd من المخاطر المهنية ووفقًا لتقدير فإن حوالي 300000 فرد يعملون في صناعات مختلفة يتعرضون لسمية الكادميوم .على سبيل المثال، الأشخاص العاملون في مصانع صهر المعادن وتكريرها وتصنيع البلاستيك والألواح الشمسية والبطاريات. [20]

I.7.6. المخاطر البيئية:

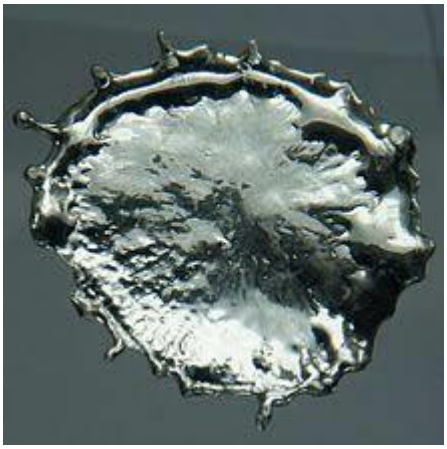
تعتبر ديدان الأرض وكائنات التربة الأساسية الأخرى شديدة التأثر بالتسمم بالكادميوم. يمكن أن يموتوا بتركيزات منخفضة للغاية وهذا له عواقب على بنية التربة. عندما تكون تركيزات الكادميوم في التربة عالية فإنها يمكن أن تؤثر على عمليات التربة للكائنات الدقيقة وتهدد النظام البيئي للتربة بأكمله.
في النظم البيئية المائية ، يمكن أن يتراكم Cd بيولوجيًا في بلح البحر والمحار والجمبري والكركند والأسماك. يمكن أن تختلف القابلية للكادميوم اختلافًا كبيرًا بين الكائنات المائية. من المعروف أن كائنات المياه المالحة أكثر مقاومة للتسمم به من كائنات المياه العذبة.[20]

I.7. القصدير: Stannum

الاسم الانجليزي	Tin
رمز العنصر	Sn
الحالة الفيزيائية	صلب
الوزن	118.710(g/mol)
التوزيع الإلكتروني	[Kr] 4d5 5s1
عدد التأكسد	-1,+4 ،+2
الكهروسالبية	1.96
الكثافة	7.29(g/cm^3)

I.7.1. الاكتشاف والتاريخ :

تم استخدام القصدير منذ الحضارات القديمة ، ومعظمها في شكل سبيكة منذ 3000 ق م ،بعد 600 قم تم تنقية سبائك القصدير المعدني التي تحتوي على 85-90 ٪ من القصدير وتتكون من النحاس والأنتيمون والرصاص .تم استخدامه لصنع أطباق المائدة .نشر العالم البريطاني *Robert Boyle* وصفه التجريبي حول أكسدة Sn عام 1673. وتم استخدامه في صنع الألعاب في أوائل القرن التاسع عشر.[21]



الشكل (I.8) :قصدير خام

I.2.7. مصدره:

يوجد Snفي الصخور النارية لقشرة الأرض وهو العنصر رقم 49الأكثر وفرة على الأرض Snليس عنصرًا أصليًا ، ويتم استخراجه في الغالب من خامه من كاسيتيرايت (SnO_2) ، ويتم اختزاله بالفحم في الفرن يوجد Sn في "حزام القصدير" الذي يمتد من جنوب الصين وتايلاند وبورما إلى ماليزيا ثم إندونيسيا.[21]

I.3.7. الخصائص الفيزيائية:

Sn ناعم ومرن وقابل للدهن بطبيعته .يحتفظ بلونه بسبب تكوين طبقة واقية من أكسيد على السطح عن طريق التفاعل مع أكسجين الهواء .يستخدم كمادة طلاء مقاومة للأكسدة بسبب نقطة انصهاره المنخفضة. رقم ذري 50. يذوب Sn عند درجة حرارة منخفضة حوالي 231°C ، وله درجة غليانه عالية جدًا حوالي 2260 °C ، ينتج صوتا مميزًا ، يُعرف باسم" *صرخة القصدير* "عند ثنيه خلال فصل الشتاء ، يتغير من شكل متآصل إلى آخر. [21]

I.4.7. الخصائص الكيميائية :

Snمقاوم للتآكل لا يتأثر بالماء والأكسجين ولكن مع زيادة درجة الحرارة ، يتفاعل مع الأكسجين ويشكل أكاسيدًا .لا يتفاعل Sn مع الأحماض المخففة ولكن يسهل إذابته في الأحماض المركزة .يتفاعل مع الهالوجينات لتكوين مركبات مثل كلوريد القصدير وبروميد القصدير .عند وجود الأكسجين في محلول يعملSnكمحفز في التفاعل الكيميائي .تحدث مركبات Sn عادة في الحالة ثنائية التكافؤ (Sn^{2+}) والحالة الرباعية التكافؤ(Sn^{4+}) ، هاليدات أشكال القصدير تشمل هاليدات Sn (IV) ، SnF_4، $SnCl_4$ ، $SnBr_4$، SnI_4 ، وهاليدات Sn (II) هي SnF_2 ، $SnCl_2$ و $SnBr_2$ و SnI_2و هذه كلها مواد صلبة بوليمرية[21] .

I.5.7. الاستخدامات والأهمية [21]:

- يستخدم في السبائك مع الرصاص كجنود لربط الأسلاك المعدنية بالأجهزة الكهربائية.
- يستخدم أيضًا في تصنيع السبائك المختلفة مثل البرونز والقصدير والبرونز الفوسفوري.
- يستخدم أكسيد القصدير لصنع أجسام خزفية غير شفافة.
- تستخدم مركبات القصدير العضوية كمبيدات حيوية ومبيدات فطريات.
- Sn مفيد في طلاء المعادن الأخرى لمنعها من التآكل.

- في السفن والقوارب ، تستخدم مركبات Sn كمضاد للقاذورات (مركب يؤخر نمو الطحالب والكائنات البحرية)
- يستخدم كلوريد القصدير كعامل ارجاع قوي.
- تستخدم الحاوية الفولاذية المطلية بالقصدير لحفظ الطعام.
- يستخدم مسحوق Sn أيضًا في صناعة الورق والأحبار.
- تستخدم رقائق Sn أيضًا لتغليف الحلوى والتبغ وما إلى ذلك.
- كرومات القصدير يستخدم كعامل تلوين .
- صمام Sn والأنابيب مفيدان في الحفاظ على نقاء الماء.
- تُستخدم رشاشات ملح القصدير لإنتاج طلاء موصل كهربائي على الزجاج.
- يستخدم في صنع معجون أسنان مختلف.
- يتم استخدامه في صناعات المنسوجات المختلفة.

I.6.7. المخاطر الصحية:

Sn عنصر غير سام ولكن بعض مركباته سامة بطبيعتها .في الغالب يمكن أن يكون لاستخدام أواني Sn آثار ضارة على الصحة .يمكن أن يسبب استنشاقه مشاكل مثل الغثيان والإسهال والقيء والتشنجات .[22]

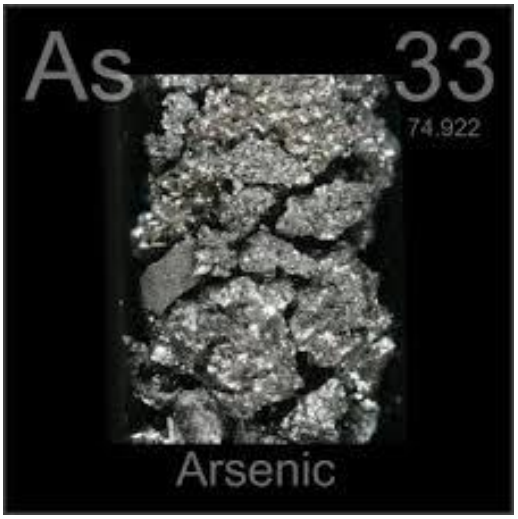
I.7.7. المخاطر البيئية:

هناك العديد من الأنواع المختلفة من Sn العضوي التي يمكن أن تختلف اختلافًا كبيرًا في السمية .ثلاثي بوتيل القصدير هو أكثر مكونات Sn سمية للأسماك والفطريات في حين أن ثلاثي فينيل القصدير أكثر سمية للعوالق النباتية.من المعروف أن Sn يعطل النمو والتكاثر والأنظمة الأنزيمية وأنماط التغذية للكائنات المائية .ويحدث يتعرض بشكل أساسي في الطبقة العليا من الماء حيث تتراكم مركبات القصدير العضوي.[22]

8.I. الزرنيخ: *arsenikon*

الاسم الانجليزي	Arsenic
رمز العنصر	As
الحالة الفيزيائية	صلب
الوزن	74.9216(g/mol)
التوزيع الإلكتروني	[Ar] 3d10 4s2 4p3
عدد التأكسد	-3,+5 ،+2
الكهروسالبية	2.18
الكثافة	5.72(g/cm^3)

1.8.I. التاريخ والاكتشاف:



الشكل (I.9): الزرنيخ

يُعرفAs منذ عصور ما قبل التاريخ وفي العصر البرونزي كان يستخدم في صناعة السبائك من البرونز .تم عزلAs كمركب مميز بواسطة *Albertus Magnus* في عام 1250. كلمة الزرنيخ تعني اللون *الأصفر* أو *الذهبي* في اللغة الفارسية ومن الكلمة اليونانية *arsenikon* المستخدمة للإشارة إلى الذكور .للزرنيخ تاريخ سيء السمعة فيما يتعلق باستخدامه كسم قاتل وكان يطلق عليه عادةسم *الملوك* وملك *السموم*.[23]

2.8.I. مصدره :

عنصر وفير ويوجد في حوالي 1.5ppm من التركيز في قشرة الأرض .تم تصنيفه على أنه العنصر 53 الأكثر وفرة على وجه الأرض يمكن أن يوجد في الطبيعة في شكله الحر والمركب ويوجد بشكل أساسي في معادن الكبريت .هناك العديد من أشكال التأصل منAsالأسود والأصفر والرمادي .التأصل الرمادي للزرنيخ هو الأكثر شيوعًا ويستخدم على نطاق واسع في جميع أنحاء العالم في تطبيقات مختلفة. أكبر منتجي As هم الصين وروسيا وبلجيكا والولايات المتحدة والمغرب.[23]

3.8.I. الخصائص الفيزيائية :

As معدن أصفر شمعي وناعم .كل من As الأصفر والرمادي متقلب للغاية وغير مستقر ، As الأسود هش وله مظهر زجاجيكما انه موصل ضعيف للكهرباء**[23].**

4.8.I. الخصائص الكيميائية :

عند تعرضAs للهواء يتلطخ لونه ويشكل طبقة ذهبية برونزية على سطحه تتحول إلى اللون الأسود مع مرور الوقت وعندما يتم تسخين As في الهواء، فإنه يعطي رائحة نفاذة مثل الثوم حيث يتأكسد لتكوين ثالث أكسيد الزرنيخ .تخضع بعض مركباتAsللتسامي عند تعرضها لدرجة حرارة عالية، حوالي 614°C،يتفاعل مع معادن مختلفة وحالة الأكسدة الأكثر شيوعًا له في المركبات هي +3 و -3 .هناك العديد من المركبات غير العضوية للزرنيخ، بما في ذلك ثالث أكسيد الزرنيخ الذي يتكون من أكسدة الزرنيخ في وجود الهواء والماء .يتفاعل أيضًا بسهولة مع الهالوجينات لتكوين ثلاثي الهاليدات وخماسي الهاليدات ، على سبيل المثال خماسي فلوريد الزرنيخ .هناك أيضًا العديد من المركبات العضوية للزرنيخ [23].

5.8.I. الأهمية والاستخدامات[23] :

- كان استخدام As في العديد من المنتجات محدودًا إلى حد كبير بسبب زيادة المعرفة بسميته .في عام 2004 ، تم تطبيق حظر رسمي على استخدام زرنيخات النحاس الكروماتية (CCA) في الولايات المتحدة وأوروبا .تم استخدام زرنيخات النحاس الكروماتية على نطاق واسع كمادة حافظة للأخشاب في هذه البلدان ومع ذلك لا يزال As يستخدم في بلدان أخرى من العالم لحفظ الأخشاب والعديد من التطبيقات الأخرى.
- يستخدم As كمادة مضافة للأعلاف الخنازير والدواجن لتحسين نمو الحيوانات.

- يستخدم As في أغراض طبية مختلفة، مثل أدوية علاج العدوى والسرطان.
- يستخدم As في صناعة السبائك مع الرصاص لتوفير القوة لبطاريات الرصاص

I.6.8. المخاطر الصحية :

As مركب سام بشكل كبير بسبب قابليته للذوبان في الماء .يمكن أن يتسبب التعرض للزرنيخ غير العضوي في آثار صحية مختلفة، مثل تهيج المعدة والأمعاء، وانخفاض إنتاج خلايا الدم الحمراء والبيضاء، وتغيرات الجلد، وتهيج الرئة. إن امتصاص كميات كبيرة من As غير العضوي يمكن أن يزيد من فرص الإصابة بالسرطان، وخاصة فرص الإصابة بسرطان الجلد وسرطان الرئة وسرطان الكبد وسرطان الجهاز اللمفاوي.

يمكن أن يؤدي التعرض الشديد للزرنيخ غير العضوي إلى العقم والإجهاض لدى النساء ، ويمكن أن يتسبب في اضطرابات الجلد ، وانخفاض مقاومة الالتهابات ، واضطرابات القلب وتلف الدماغ لدى كل من الرجال والنساء.

أخيرًا، يمكن أن يتسببAsغير العضوي في إتلاف الحمض النووي.

لا يمكن أن يسبب As العضوي السرطان أو تلف الحمض النووي. لكن التعرض لجرعات عالية قد يسبب تأثيرات معينة على صحة الإنسان مثل إصابة الأعصاب وآلام المعدة. [24]

I.7.8. المخاطر البيئية :

تمتص النباتات As بسهولة إلى حد ما ، لذلك قد توجد تركيزات عالية المستوى في الطعام. تعزز تركيزاتAsغير العضوي الخطير الموجود حاليًا في المياه السطحية من فرص تغيير الجينات الوراثية للأسماك. يحدث هذا بشكل رئيسي بسبب تراكمAs في أجسام كائنات المياه العذبة الآكلة للنبات. تأكل الطيور الأسماك التي تحتوي بالفعل على كميات كبيرة من الزرنيخ وتموت نتيجة التسمم حيث تتحلل الأسماك في أجسامها.[24]

I.9. نيكل: Niccolum

الاسم الانجليزي	Nickel
رمز العنصر	Ni
الحالة الفيزيائية	صلب
الوزن	58.6934(g/mol)
التوزيع الإلكتروني	[Ar] 3d8 4s2
عدد التأكسد	+2، +4,+1,+3
الكهروسالبية	1.91
الكثافة	8.902(g/cm^3)

I.9.1. التاريخ والاكتشاف:

استخرج *Axel Fredrik Cronstedt* النيكل النقي لأول مرة عام 1751، ولكن كان معروفًا أنه موجود قبل ذلك بكثير. فتشير الوثائق الصينية من حوالي 1500 قم إلى "النحاس الأبيض"، والذي كان على الأرجح سبيكة من النيكل والفضة. وأشار عمال المناجم الألمان في القرن الخامس عشر أنهم يستطيعون استخراج النحاس من خامات النيكل في ساكسونيا إلى المعدن باسم كوبفيرنيكل " نحاس الشيطان ". في عام 1889 ، قدم *James Riley* عرضًا تقديميًا إلى معهد الحديد والصلب في بريطانيا حول كيف يمكن لإدخال النيكل أن يعزز الفولاذ التقليدي.

الشكل (I.10): سبيكة نيكل

أدى عرض*Riley* إلى زيادة الوعي بخصائص Niالمفيدة في صناعة السبائك وتزامن مع اكتشاف رواسب Ni الكبيرة في كاليدونيا الجديدة وكندا.

بحلول أوائل القرن العشرين جعل اكتشاف رواسب الخام في روسيا وجنوب إفريقيا إنتاج Ni على نطاق واسع ممكنًا وبعد فترة وجيزة أدت الحرب العالمية الأولى والحرب العالمية الثانية إلى زيادة كبيرة في الفولاذ وبالتالي الطلب على النيكل [25].

I.2.9. مصدره :

يوجد Ni في قشرة الأرض ويعتبر خامس أكثر العناصر وفرة في قشرة الأرضية .وهو المكون الرئيسي للنيازك ويوجد بشكل شائع في شكل خامات مع الكبريت والحديد في البنتلانديت (كبريتيد نيكل الحديد)تم العثور على رواسبNiخام في روسيا وجنوب إفريقيا وكاليدونيا وأستراليا وكوبا وإندونيسيا وتعتبر الصين هي أكبر منتج Ni في العالم[25].

I.3.9. ا لخصائص الفيزيائية :

Ni معدن صلب أبيض فضي لين وطبيعته مغناطيسية وموصل للكهرباء .عدده الذري 28وزنه الذري 58.69 ودرجة انصهاره 1455°C. ينتمي إلى معادن الانتقالية في الجدول الدوري[25].

I.4.9. الخصائص الكيميائية :

في تركيبة مع الحديد يكون Ni مستقرًا يتفاعل بشدة مع الأكسجين ، خاصة في شكل مسحوق بسبب زيادة مساحة السطح .وفي القطع الكبيرة منNiيكون التفاعل مع الأكسجين بطيئًا بسبب تكوين طبقة أكاسد تمنع التآكلNi .مقاوم لتأثيرات القلويات ، ويتفاعل ببطء مع الأحماض القوية ويحرر الهيدروجين ويشكل أيونات Ni^{2+} .يعرض حالات الأكسدة -1 ، 0 ، +2 ، +3 و +4 ، و +2 هو الأكثر شيوعًا .[25]

I.5.9. الأهمية والاستخدامات[25] :

- يستخدم Ni في صناعة الفولاذ المقاوم للصدأ والسبائك المقاومة للتآكل.
- سبائك النحاس والنيكل تستخدم في محطات التحلية لتحويل مياه البحر إلى مياه عذبة.
- يستخدم Ni في صناعة الزجاج ذي الصبغة الخضراء.
- يستخدم على نطاق واسع كمحفز لهدرجة الزيوت النباتية لصنع السمن النباتي.
- يستخدم في صناعة السيراميك.
- يستخدم كرغوة في أقطاب انتشار الغاز.

- يستخدم في بطاريات النيكل والكادميوم وبطاريات هيدريد .
- نيتشروم (نيكل كروم) يقاوم التآكل ويستخدم في صناعة المحمصة والأفران الكهربائية.
- يستخدم في صنع خزائن ضد السرقة.
- يمكن للنيكل أن يتحمل درجة حرارة تصل إلى 1000°C لذا فهو مفيد في المحركات النفاثة عالية الأداء.
- يتم استخدامه كمادة مضافة في تصنيع الحديد.
- يستخدم في القضبان وآلات الوزن وأجهزة القياس.
- يستخدم في صناعة البترول و كعامل مساعد ووسيط في صناعة المعادن.

I.6.9. المخاطر الصحية [26]:

يترتب على امتصاص كميات كبيرة جدًا من العواقب التالية:

-فرص أكبر للإصابة بسرطان الرئة والأنف والحنجرة وسرطان البروستاتا.

-المرض والدوخة بعد التعرض لغاز النيكل.

-انسداد الرئة.

-فشل الجهاز التنفسي.

-العيوب الخلقية.

-الربو والتهاب الشعب الهوائية المزمن.

-ردود الفعل التحسسية مثل الطفح الجلدي ، بشكل رئيسي من المجوهرات.

-اضطرابات القلب.

I.7.9. المخاطر البيئية:

لا يتوفر الكثير من المعلومات حول تأثيرات Ni على الكائنات الحية بخلاف البشر .نحن نعلم أن تركيزات Ni المرتفعة في التربة الرملية يمكن أن تلحق أضرارًا واضحة بالنباتات كما أن التركيزات العالية من Niفي المياه السطحية يمكن أن تقلل من معدلات نمو الطحالبويمكن أن تعاني الكائنات الحية الدقيقة أيضًا من انخفاض في النمو بسبب وجود Niلكنها عادة ما تطور مقاومة للنيكل بعد فترة. [26]

الفصل الثاني:

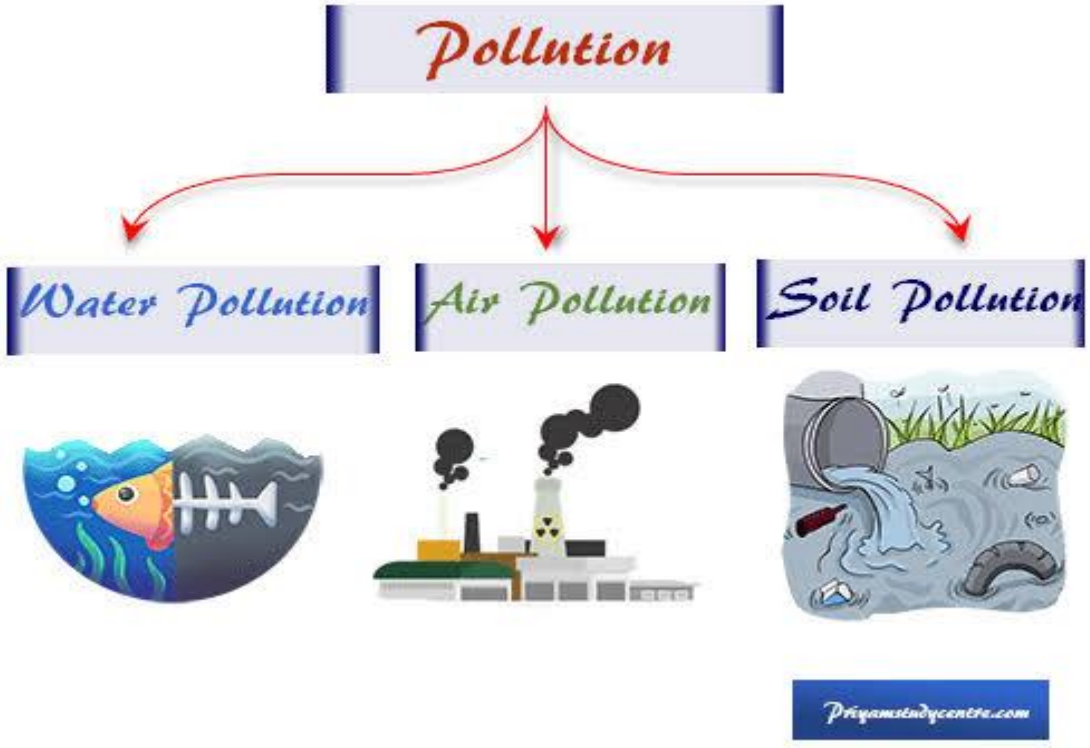
التلوث بالمعادن الثقيلة

1.II.مفهوم التلوث:

يمكن تعريف التلوث على أنه أي تغير يمكن غير مرغوب فيه في الخصائص الفيزيائية والكيميائية و البيولوجية لأي مكون من مكونات البيئة (الهواء ،الماء ،التربة..)والذي يمكن أن يتسبب في أثار ضارة على مختلف أشكال الحياة المتواجدة بها.

كما يمكن أن يعرف على أنه إدخال أي نوع من أنواع الملوثات إلى البيئة مما يتسبب في اضطراب الواضح في النظام البيئي و قد تكون الملوثات مواد صناعية دخيلة على البيئة وقد تكون مواد طبيعية زادت عن حدها المقبول أو قلت عن حدها المطلوب.[27]

للتلوث البيئي ثلاثة أشكال تتمثل كالتالي:



الشكل(1.II): أشكال التلوث البيئي

2.II. التلوث بالمعادن الثقيلة:

1.2.II. تلوث التربة:

تمثل التربة دعامة للعديد من الأنشطة البشرية (التصنيع، التحضر، والزراعة)، وقد تم الاعتراف بدورها الرئيسي في المسائل البيئية: فهي تعمل كمفاعل مستقبل ومرشح للتلوث. التربة مقارنة بالهواء والماء هو الوسط الذي يتلقى أكبر قدر من المعان الثقيل الذي تنتجها الأنشطة الصناعية.

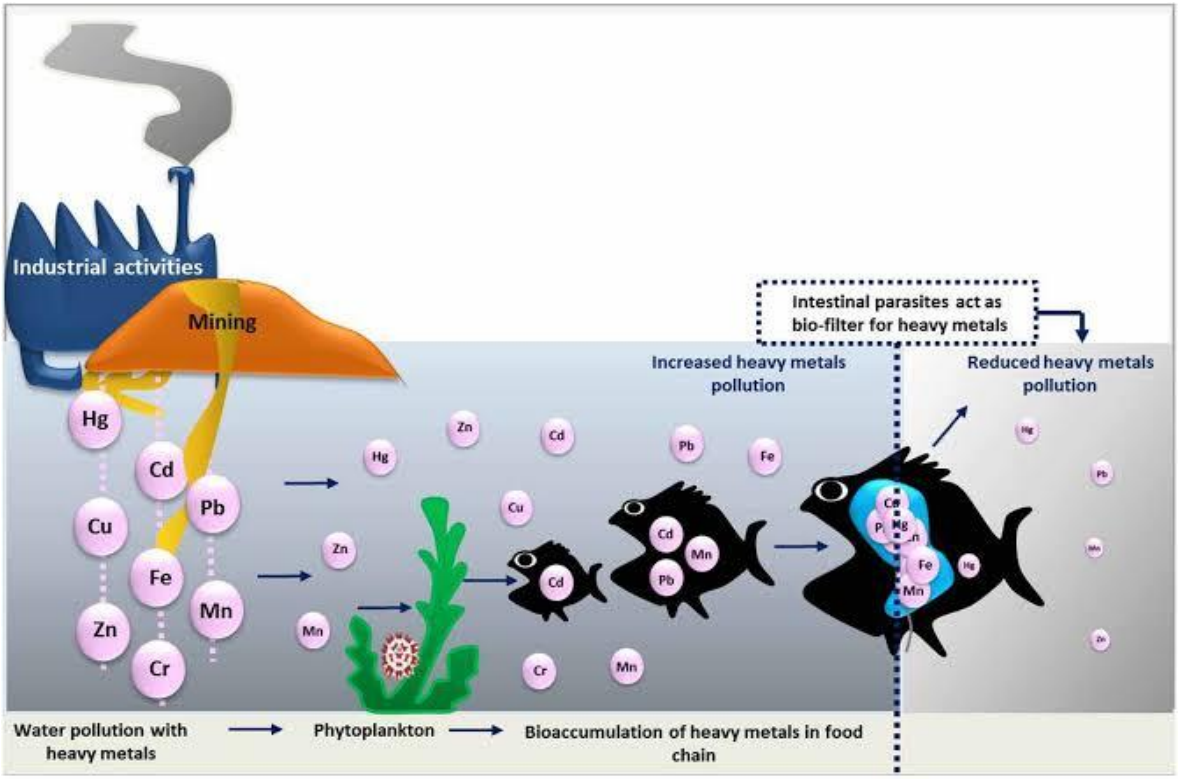
تؤدي الظروف الفيزيائية الكيميائية لمعظم الترب المزروعة (بيئة مؤكسدة، درجة حموضة عالية، ثراء الطين) إلى تثبيت المعادن الثقيلة في الأجزاء العليا من التربة ،كما أن زيادة الرقم الهيدروجيني **pH** يقلل من حركية المعادن الثقيلة [28] .

الشكل(2.II): تربة ملوثة بالمعادن الثقيلة

2.2.II. تلوث المياه:

توجد المعادن الثقيلة بصورة طبيعية في النظام المائي، ويرجع ازدياد نسبها مؤخراً إلى المصادر الصناعية والنفايات الصناعية السائلة وانتقال أيونات المعادن من التربة إلى البحيرات والأنهار وكذلك الأمطار الحمضية ،والتلوث الحادث من النفايات الصادرة من الوقود بشكل خاص ، حيث من الصعب للغاية التنبؤ بتطور هذه المعادن في البيئة، لأنها يمكن أن تخضع لعدد كبير من التفاعلات (الأكسدة، الإرجاع، والتعقيد وما إلى ذلك) . في الواقع تعتمد هجرة المعادن الثقيلة إلى منسوب المياه الجوفية على العديد من المعايير منها [29]:

- الشكل الكيميائي الأولي للمعدن.
- نفاذية التربة و باطن التربة .
- مسامية التربة.
- الأس الهيدروجيني : في بيئة حمضية، قد تذوب المعادن ،بينما في وسط قلوي، يمكن أن تشكل هيدروكسيدات معدنية .
- النشاط البيولوجي : بعض الكائنات الحية الدقيقة لديها القدرة على ابتلاع المعادن، بينما يذوبها الآخرون عن طريق التولد الحمضي.



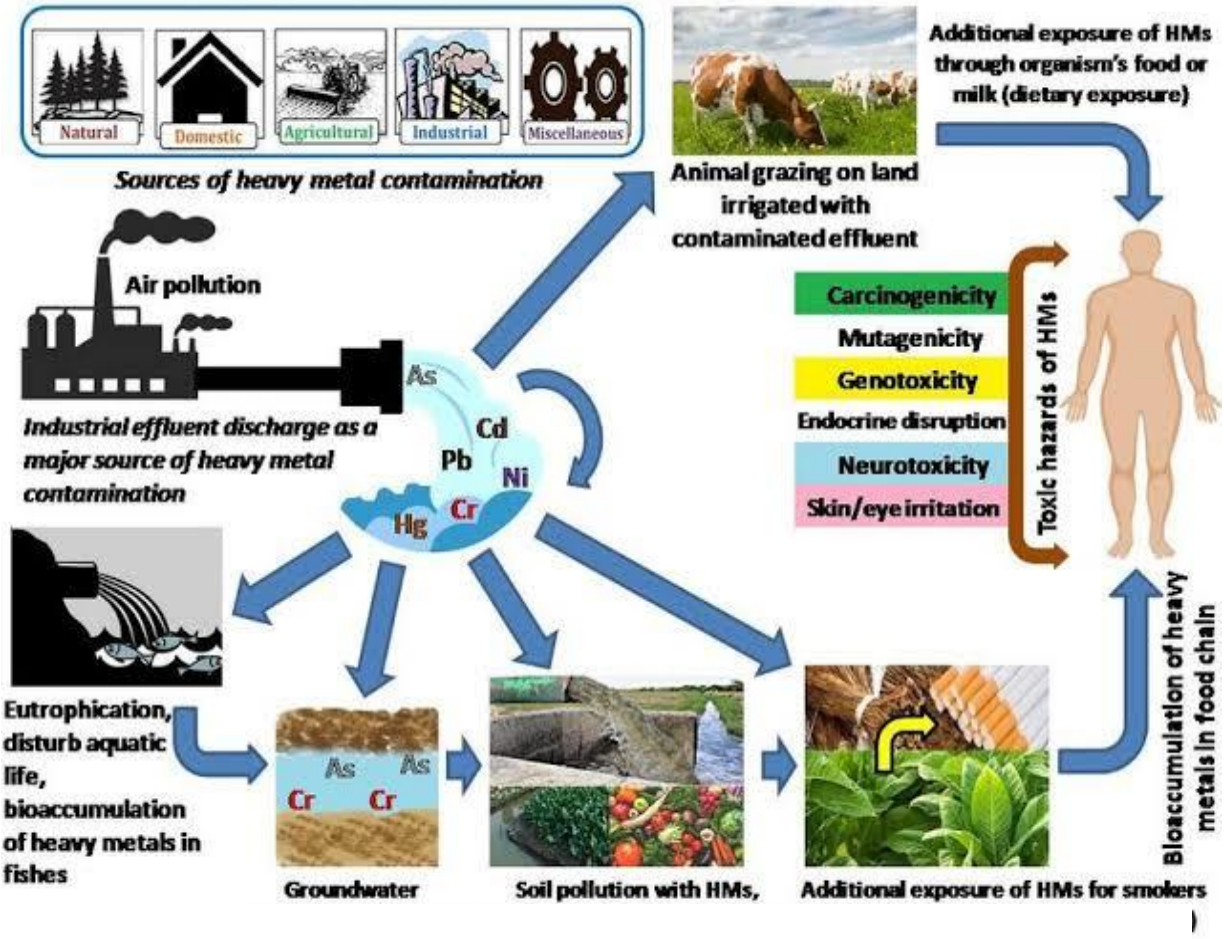
الشكل(3.II): دورة المعادنالثقيلة في البيئة المائية

II.3.2.تلوث الهواء :

يعتبر الهواء عنصر أساسي من عناصر الحياة ويتألف الهواء النقي من N بنسبة 78% وO_2بنسبة 21% وغازات خاملة أخرى ك Ar و He و Ne بنسبة 0.97% و CO_2 بنسبة 0.03% وكمية صغيرة من بخار الماء.

تتشتت المعادن الثقيلة في الطبقات العليا من الغلاف الجوي يمكن العثور عليها في الهواء بشكل أساسي في شكلين: إما في شكل غازي لبعض المركبات المعدنية المتطايرة أو التي يكون ضغط بخار تشبعها مرتفعًا ؛إما في شكل مركبات فلزية صلبة تترسب على جزيئات دقيقة جدًا أو غبار يتشكل أثناء ظاهرة الاحتراق .

يتلوث الهواء بالمعادن الثقيلة من خلال انتقالها له عن طريق عوادم السيارات و الدهان المنازل وغيرها . يعد الرصاص و الكادميوم و الزئبق عند تحوله الى CH_3Hg من أهم ملوثات الهواء فهي تسبب في اختلال النظام البيئي وتكوين الأمطار الحمضية والضباب [28].



الشكل(II.4): أشكال التلوث البيئي بالمعادن الثقيلة وعلاقتها مع بعضها البعض

II.4.2.القيم الإرشادية للمعادن الثقيلة:

الجدول (1): القيم الارشادية لتراكيز بعض المعادن الثقيلة فى الماء والهواء والتربة

Heavy metal	Max conc. in air (mg/m^3)	Max. conc. in sludge (soil) (mg/ Kg or ppm)	Max. conc. in drinking water (mg/l)	Max conc. in H_20 supporting aquatic life (mg/l or ppm)
Cd	0.1-0.2	85	0.005	0.008[δ]
Pb	- -	420	0.01[π] (0.0)	0.0058[δ]
Zn^2	1, 5*	7500	5.00	0.0766[δ]
Hg	- -	<1	0.002	0.05
Ca	5	Tolerable	50	Tolerable >50
Ag	0.01	- -	0.0	0.1
As	- -	- -	0.01	- -

(Value in bracket is the desirable limit; [π] WHO ; [1]adapted from U.S. – OSHA; [2] EPA, July 1992; [δ]USEPA, 1987; Georgia Code, 1993; Florida Code, 1993; Washington Code, 1992; Texas Code, 1991; North Carolina, 1991; *1 for chloride fume, 5 for oxide fume; - - no guideline available).

II.5.2. نصف العمر البيولوجي لأهم المعادن الثقيلة :

الجدول (2) :نصف العمر البيولوجي لأهم المعادن الثقيلة

العنصر	نصف العمر البيولوجي
Mo	5 أيام
Cu	33-13 يوم
Mn	20-15 يوم
Pb	30-20 يوم في الدم 60-40 يوما في الكلى و النخاع و الكبد و الدماغ (2-10 سنوات في العظام)
Hg	60-30 يوم (سنة واحدة في المخ)
Cr	2-1 سنوات
Co	15-2 سنة
Zn	3-2 سنوات
Cd	30 يوم في الدم من 20-30 سنة في الكلى

II.3. طرق تقدير المعادن الثقيلة:

هناك طرق عديدة لتحليل المعادن في البيئة منها[9]

II.3.1. الطرق الكيميائية الكلاسيكية:

تعد الطرق الأكثر شيوعا و استخداما في الكشف عن المعادن الثقيلة (المعايرة، القياس اللوني)

II.3.2.الطرف الطيفية[9]:

ومنها مطيافية البلازما والطيف الذري ICP/AES ،مطيافية البلازما المقترنة مع التحليل الطيفي الكتلي ICP/MS ،فلورة الأشعة السينية X - ray fluorescence XRFو مطيافية الامتصاص الذري .ASS

II.3.2.1. مطيافية الامتصاص الذري (AAS) :

طريقة اللهب في الامتصاص الذري واحدة من الطرق الأكثر شيوعا في تحديد تركيز المعادن في العينات البيئية، في هذه التقنية تكون الطاقة الحرارية كافية لعزل المركبات الكيميائية إلى ذرات حرة تبقى أغلب الذرات ضمن شروط اللهب الصحيحة في أدني حالة و هي قادرة على امتصاص الضوء ضمن طول موجة التحليل . يقوم هذا الجهاز بتحليل المعادن مثل الزنك و الرصاص والنحاس والزئبق في العينات السائلة حيث يتعرف على وجودها من عدمه بالإضافة إلى كميتها . كمثال على ذلك تحديد بعض المعادن الثقيلة في الغبار بطريقة ASS

لتحديد تركيز بعض المعادن الثقيلة في الغبار بواسطة جهاز نقوم بالخطوات التالية[28]:

1. جمع العينات .
2. تحضير العينات في المخبر (استخلاص وتحليل العينات): بعد جمع العينات نقوم بتمرير عينة " الغبار " عبر منجل (غربال) ذو قطر 1mn من أجل التخلص من الشوائب غير المرغوب فيها. ثم تقوم بتجفيف العينات في درجة حرارة 105 C° لمدة ساعة 24 بواسطة مجفف بعدها نقوم بوزن 3g لكل عينة بواسطة ميزان الإلكتروني ثم نحضر محلول مكون من حمض الكلوريد HCL حمض النتريك (1 : 3) HNO_3 على الترتيب ، نضيف 28ml من الحلول المحضر الكل عينة ثم نتركها لمدة 16 ساعة ثم نقوم بعملية الهضم لمدة ساعتين (ساعة باردة°25C وساعة ساخنة °70C) بواسطة جهاز حمام ما فوق التردد الموجي بعدها نقوم بترشح تحت الفراغ وتم تمديدها إلى 50ml.

3. في الأخير تدخل العينة في جهاز مطيافية الامتصاص الذري (AAS) لتحليل العينات و تحديد نسبة المعادن الثقيلة فيها.

II.3.3. طرق التحليل الكهروكيميائية:

تعتبر الطرق الكهروكيميائية من أفضل التقنيات لتحديد أيونات المعادن بسبب تكلفتها المنخفضة وحساسيتها العالية و لا تتطلب كمية كبيرة من العينات. لقد شهدت هذه الأساليب نموًا كبيرًا بفضل تطوير أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية فهي تعتمد على تفاعلات الأكسدة والارجاع.[31]

المزايا :

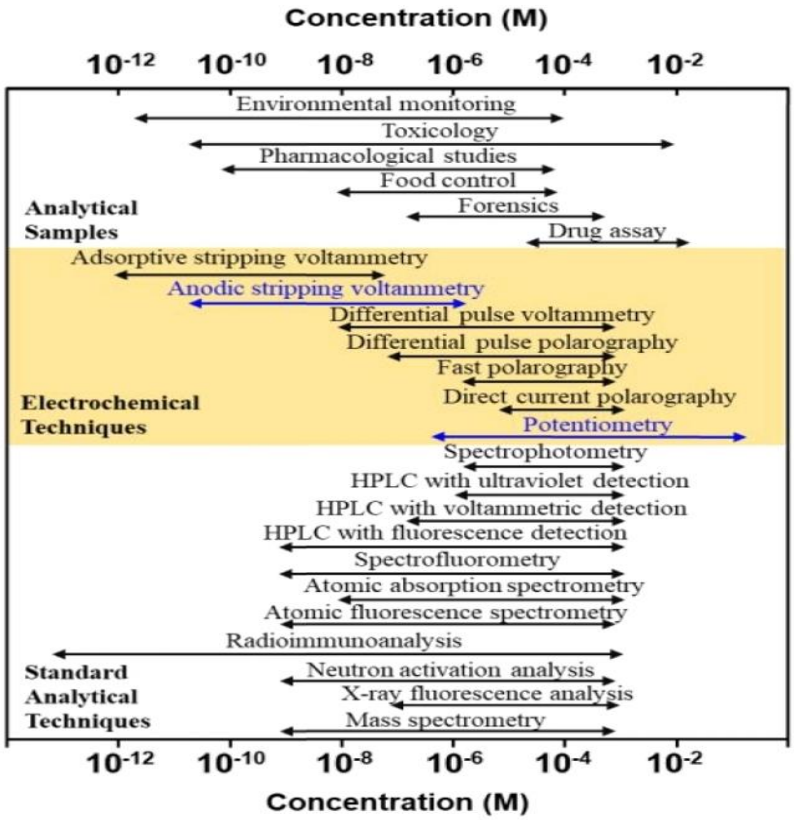
- ✓ تتطلب هذه الطرق كمية صغيرة فقط من العينة.
- ✓ سهلة و بسيطة وغير مكلفة.
- ✓ يمكن إجراء تحليل لعدة عناصر في نفس الوقت في ممر واحد.
- ✓ لديها انتقائية عالية وحساسية عالية.
- ✓ إمكانية إجراء التحليل في الموقع (الأنهار والسدود وما إلى ذلك) سهلة.

العيوب:

- ✓ تتطلب هذه الأساليب تحضير عينة دقيقة.
- ✓ الأقطاب الكهربائية الدقيقة هشة للغاية وتتطلب صيانة مستمرة

II.3.4. الطرق الحديثة :

حاليا هناك تقنيات جديد لتحديد المعان الثقيلة كتقنية النانو وتقنية SO-Called lab.-on-paper الخلية الورقية للكشف عن المعادن حيث تم تطويها للكشف خصيصا عن الزئبق والفضة والنحاس الكادميوم والرصاص والكروم والنيكل.[9]



الشكل (5.II) :سلم يوضح دقة بعض الطرق الكيميائية [30]

4.II. طرق إزالة المعادن الثقيلة :

تم تطوير تقنيات للحد من الخطر المتزايد لتلوث بالمعادن الثقيلة حيث تمثل الطرق السابقة

(الفيزيائية، الحرارية....) لكن لها عيوب خطيرة كالتكلفة الباهظة والتغير الكبير في الخصائص البيئة. كمعالجة التربة الملوثة بالحفر وتخلص منها في مدافن النفايات.

وفي حالة المياه الملوثة يستخدم الترسيب الكيميائي و الامتزاز و الامتصاص الحيوي و الترشيح والطلاء الكهربائي والتبادل الأيوني والتبخر وغيرها. [30]

الفصل الثالث:

دراسة السلوك الكهروكيميائي للمعادن الثقيلة

في هدا الفصل قمنا بمراجعة أطروحة الدكتورا كدراسة حالة المعنونة ب

Analyse et traitement des métaux lourds des rejetsindustriels : développement de méthodes chimiquesélectrochimiques et membranaires.

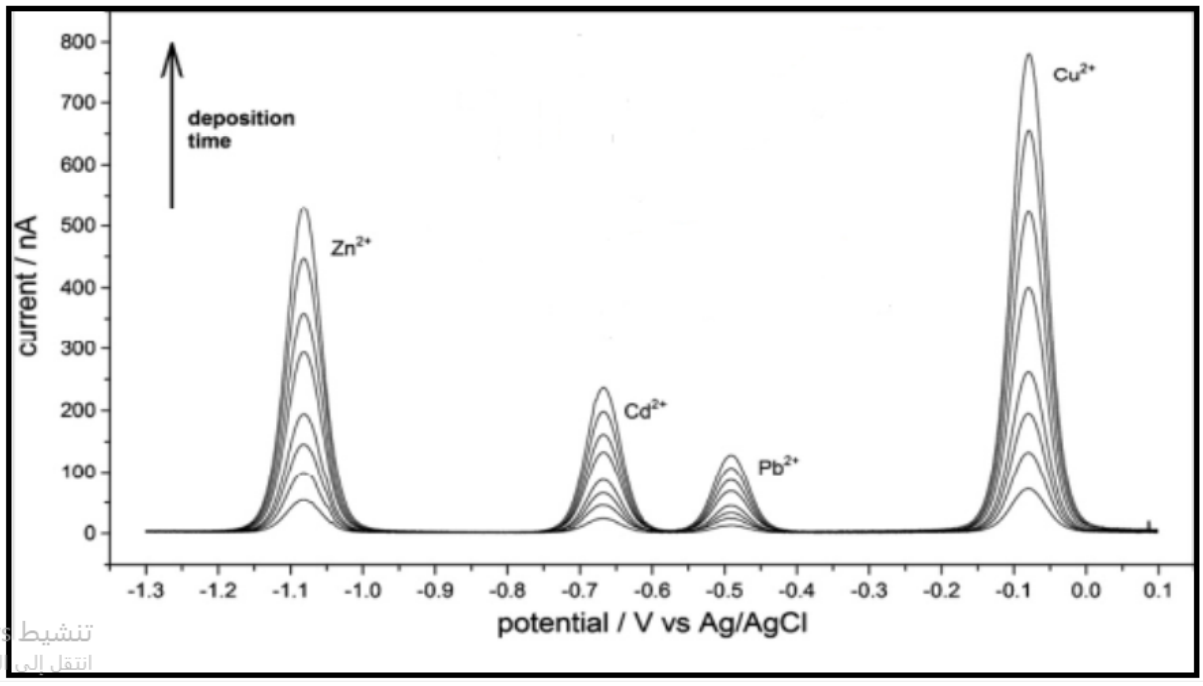
1.III.تحليل بعض المعادن الثقيلة بواسطة الفولتامتري الانودي العكسي :

التحليل الانودي العكسي ASV (voltamétrie anodique inverse) هو من أكثر الطرق الكهروكميائيةذات الحساسية العالية للكشف عن المعادن الثقيلة تتجاوز جزء في البليون وحتى أكثر من دلك باستخدام جهاز غير مكلف نسيبا . يمكن تلخيصه فثلاث خطوات كتالي:

1. مرحلة تحضير أقطاب الأغشية المعدنية: الترسيب الكهربائي للأيونات(Hg^{+2} و Au^{+2}و Bi^{+2}) على سطح الكترود العمل (الكربون الزجاجي).
2. مرحلة التركيز المسبق للمعدن المراد تحليله (الترسيب): ترسب الأيونات للمعدني M^{+n} على سطح قطب كهربائي يعمل عن طريق تقليل المعادن وتشكيل الملغم.
3. خطوة إعادة الذوبان: إعادة تحلل المعدن المترسب على القطب العامل.

يمكننا أيضًا القيام بخطوتين فقط إذا قمنا بترسيب الزئبق وإرجاع أيونات المعادن في نفس الخطوة.

لنتحصل على المنحنى I = f (E) يحتوي على قمم اعادة الذوبان حيث كل قمة للمعدن محدد وتتناسب هاته القمم مع التركيز .



الشكل (1.III):منحنى I = f (E)أيونات Zn^{+2}و Cd+2 و Pb^{+2} و Cu^{+2} بواسطةASV

1.1.III. المزيا والعيوب:

المزايا:

- الحساسية العالية ($10^{-12}M$)
- التكلفة المنخفضة
- الانتقائية و الكفاءة والسرعة
- امكانية اجراء عدة قياسات في نفس الوقت في نفس المحلول
- تقلل من مخاطر التلوث المباشر بالزئبق في التحليل

العيوب:

- تكوين مركب معدني غير كهربي (مثال: الزنك والنحاس)
- تشبع سطح الكترود العمل
- عند تحليل محلول غني بالمواد العضوية فمن الضروري حماية سطح الاكترود من الامتزاز.

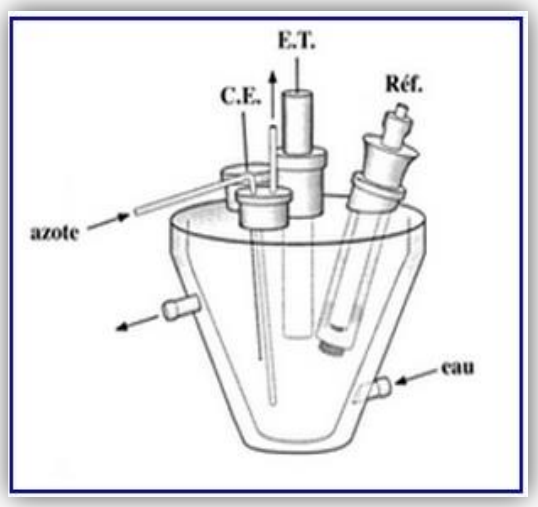
2.1.III. الادوات و المواد:

المواد :

- محلول نترات الزئبق $Hg(NO_3)_2$ل 1 g/l من Hg.
- محلول كلوريد البوتاسيوم /أسيتات الصوديوم[KCl] = 1.5 mol/l، [CH3COONa] = 0.5 mol/lو pH = 4.6.
- حمض الكبريتيك المركز.
- حمض الهيدروكلوريك [HCl] = 0.1 mol/l.
- محاليل المعايرة Cd^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2}, Cu^{+2}.
- عينات مياه السد .

الاجهزة :

- جهاز(Autolab (PGZSTAT 30.
- رفق بخلية كهروكيميائية مصنوعة من الزجاج (انظر الشكل (2.III)) .
- مرفق بثلاث أقطاب : القطب المرجعي من كالومال المشبع ECS. وقطبين من الكربون الزجاجي.
- محرض مغناطيسي.



الشكل (2.III): الخلية الكهروكيميائية.

III .3.1. تحضير الخلية الفولتميتر:

- لإزالة جميع آثار المعادن يتم شطف الخلية عدة مرات بكميات قليلة من الماء و 0.5 إلى 1 مل من حامض الكبريتيك المركز.
- قبل كل تحليل يجب ملء الخلية بحمض الهيدروكلوريك (HCl = 0.1mol/l) لمدة 40 إلى 60 ثانية.
- أخيرًا يتم إزالة محلول وشطف وتجفيف واستبداله بالعينة المراد تحليلها.
- شطف وتلميع وتجفيف الإلكترود بقطعة قماش ورقية ناعمة بعد كل تحليل.

III .4.1. طريقة التحليل:

- يتم أخذ 20ml من عينة المراد تحليلها وإدخالها في وعاء الاستقطاب ثم خلط هده العينة مع 0.25ml من محلول Hg^{+2} و2ml من محلول KCl / CH3COONa .
- نقوم بإضافة الماء المقطر حتى ملأ 25ml. يجب أن يكون pH= 4,6 ± 0,5.
- يتم رسم المنحنى I = f (E) باتباع الخطوات التالية:

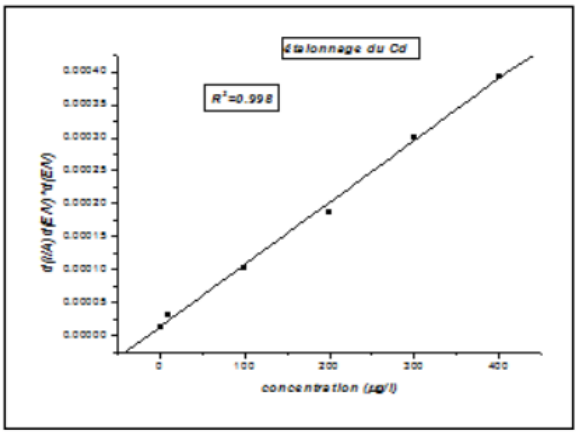
- ضع الأقطاب الثلاثة في الخلية.

- قم بتوصيل الأقطاب الكهربائية بالجهاز

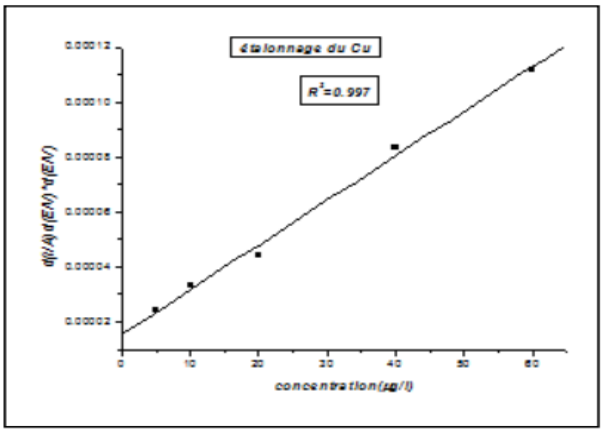
- قم بتشغيل برنامج و اختبار طريقة الموجة المربعة لتحليل الفولتميتر.

2.III. دراسة السلوك الكهروكيميائي ل Cuو Zn و CdوPb :

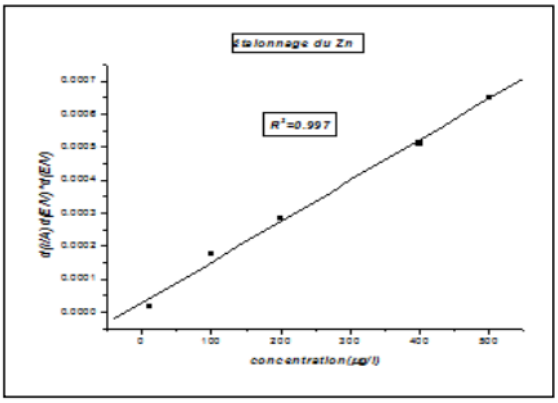
لدراسة السلوك الكهروكيميائي للهده المعادن بواسطة ASV نقوم اولا بإجراء معايرة كلاسيكية لسلسلة من محاليل بتراكيز مختلفة ورسم المنحنيات التالية :



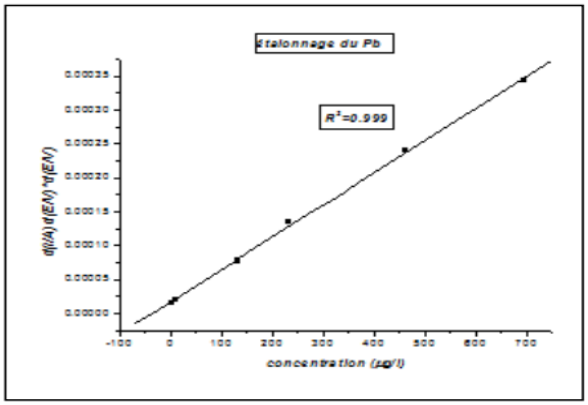
الشكل (3.III):منحنى معايرة الكادميوم



الشكل (4.III):منحنى معايرة النحاس



الشكل (5.III):منحنى معايرة الزنك



الشكل (6.III):منحنى معايرة الرصاص

ثم نقوم باخذ العينة وضبط الشروط التجريبية التالية:

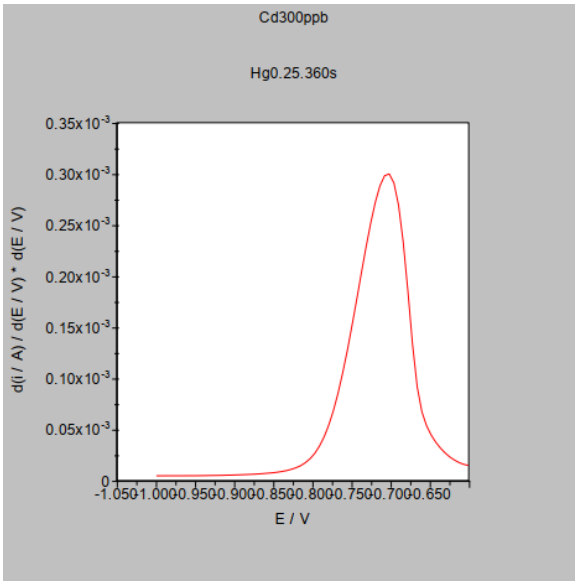
1.2.III. شروط تقدير النحاس:

- مجال المسح: من(500- إلى 50 mV-)
- السرعة: 60 mV/sec
- وقت الترسيب:300 s
- مجال الخطوة :من 6الى 50mV

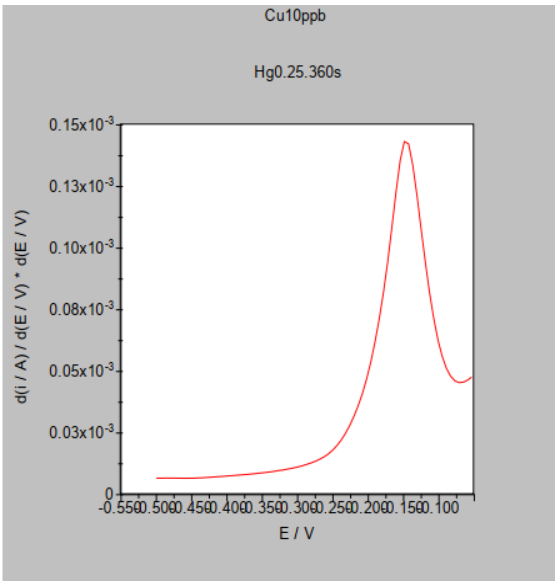
III.2.2. شروط تقدير Pb, Zn, Cu, Cd:

- مجال المسح: من(1300- إلى 350 mV-)
- السرعة: 60 mV/sec
- وقت الترسيب:300 s
- مجال الخطوة :من 6الى 50mV

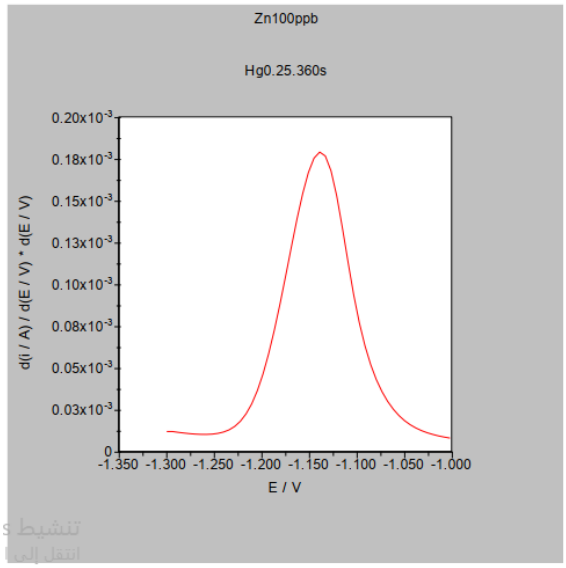
بعد اجراء التحليل مع اختيار الموجة المربعة فنتحل على المنحنيات التالية :



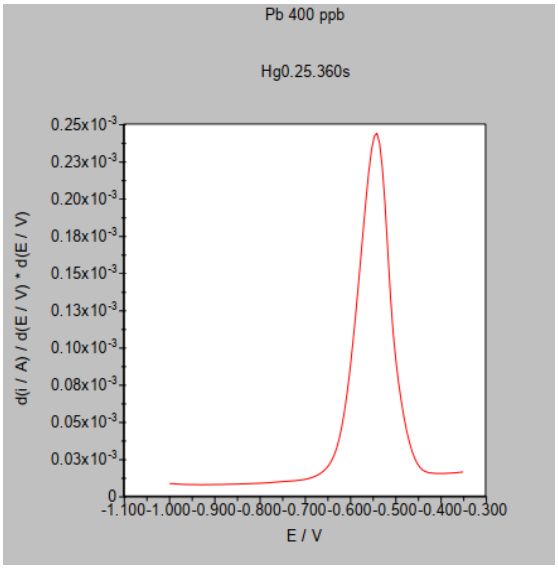
الشكل (7.III):كمون الزنبق



الشكل (8.III):كمون النحاس



الشكل (9.III):كمون الزنك



الشكل (10.III):كمون الرصاص

3.III. إمكانية ظهور الذروة :(Ep)

يلاحظ أن احتمال ظهور ذروة لكل معدن تختلف عن الآخر، مما يعطي دقة جيدة. تظهر القمم من اليسار إلى اليمين حسب رتبة نبل كل معدن على نحو التالي:

- Ep (Zn) = - 1.15 ± 0.05 V.
- Ep (Cd) = - 0.72 ± 0.05 V.
- Ep (Pb) = - 0.55 ± 0.05 V.
- Ep(Cu)= - 0.17 ± 0.05 V.

ملخص:

تهدف هذه الدراسة الى تحديد الشروط التجريبية لاستخدام بعض المعادن الثقيلة كمركبات مرجعية في القياس الكهروكيميائي بإستخدام طريقة (voltamétrie anodique inverse) ASV .

والتي نستخدمها أساسا لقياس بقايا التلوث بالمعادن الثقيلة في كثير من الملوثات الموجودة في الوسط البيئي ،حيث تعتبر الدقة والحساسية العالية وسرعة التحليل الميزة لهذا النوع من التحاليل وكذلك التكلفة المنخفضة .

ومن أهم هذه الشروط تحديد سرعة المسح و الكمون E ومجال المسح.

كلمات المفتاحية: المعادن الثقيلة ،الطرق الكهروكيميائي، رصاص، النحاس، الزنك، الكادميوم .

Abstract:

This study aims to determine the experimental conditions for the use of some heavy metals as reference compounds in electrochemical measurement using the ASV (voltamétrie anodique inverse) method.

Which we mainly use to measure the residues of heavy metal pollution in many pollutants in the environment, where accuracy, high sensitivity and speed of analysis are the advantage for this type of analysis as well as the low cost.

The most important of these conditions is to determine the scanning .speed, E, and the scanning field

Keywords: heavy metals, electrochemical methods, lead, copper, zinc, cadmium.

المراجع

المراجع

[1] Lars Jarup. Hazards of heavy metal contamination. British Medical Bulletin, 68 (2003), pp. 167-182

[2] Jerone O. Nriagu. A silent epidemic of environmental metal poisoning. Environmental Pollution, 50 (1988), pp. 139-161

[3] Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. J. Environ. Manage., 92 (2011), pp. 407-418,

[4] Simone Morais, F Garcia Costa, M de L Pereira. Heavy metals and human health. Environmental health–emerging issues and practice 10 (1), 227-245, 2012

[5] Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B., Beeregowda K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. Interdiscip.Toxicol, 7 (2014), pp. 60-72

[6] K. Murata, M. Sakamoto. MinamataDisease. Encyclopedia of Environmental Health, 2011, Pages 774-780

[7] Zhao, G.; Wang, H.; Liu, G. Int. J. Electrochem. Recent Advances in Chemically Modified Electrodes, Microfabricated Devices and Injection Systems for the Electrochemical Detection of Heavy Metals: A review. Sci. 2017, 12 (9), 8622– 8641.

[8] BabanKumarBansoda, TejinderKumarb, RitulaThakurc, ShakshiRanac, Inderbir Singh. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. Biosensors and Bioelectronics 94 (2017) 443-455 .

[9] Hosam el din M. saleh ;aglan R. Heavy metals.

[10] بابا سيدي فاطمة الزهراء، جريدي عبير. ماستر في الكيمياء التحليلية تحديد بعض المعادن الثقيلة في الغبار بطريقة مطيافية الامتصاص الدري ASS لولاية ورقلة.2019/2018

[11] https://periodic-table.com/lead/,17/05/2022, 22:36.

[12] https://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm,17/05/2022, 22:35.

[13] https://periodic-table.com/mercury/,17/05/2022, 22:22.

[14] https://www.lenntech.com/periodic/elements/hg.htm,17/05/2022, 22:36.

[15] https://periodic-table.com/copper/,17/05/2022, 22:24.

[16] https://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm,17/05/2022, 22:37

[17] https://periodic-table.com/zinc/,17/05/2022, 22:23.

[18] https://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm 17/05/2022 22:38

[19] https://periodic-table.com/cadmium/,17/05/2022,22:44.

[20] https://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm,17/05/2022,22:34.

[21] https://periodic-table.com/tin/,17/05/2022, 22:54.

[22] https://www.lenntech.com/periodic/elements/sn.htm, 17/05/2022, 22:3O.

[23] https://periodic-table.com/arsenic/, 17/05/2022, 22:43.

[24] https://www.lenntech.com/periodic/elements/as.htm,17/05/2022,22:39.

[25] https://periodic-table.com/Nickel/,17/05/2022,22:25.

[26] https://www.lenntech.com/periodic/elements/ni.htm,17/05/2022,22:40.

[27] د.خليف مصطفى غرايبة،التلوث البيئي مفهومه وأشكاله وكيفية التقليل من خطورته،مجلة علوم البيئة،قسم العلوم الاساسية الاردن،2010.

[28] سلمى تلاوماتن، ميادة سماحي،مذكرة ماستر في كيمياء المحيط بعنوان دراسة تحليلية حول تلوث التربة بالمعادن الثقيلة،2020/2021.

[29] هناء بن الزاوي، كوثر بن طبة.مذكرة ماستر في الكيمياء التحليلية دراسة استقصائية حول إزالة المعادن الثقيلة من الاوساط المائية ،2021/2020 .

[30] Ruiyu Ding, Yi Heng, Ashiq Ahamed, Heavy Metals Detection with Paper-Based Electrochemical Sensors,2021,1880-1888.

[31] AMRANE Chahrazad , THÈSE du Diplôme de Doctorat, Analyse et traitement des métaux lourds des rejets industriels : développement de méthodes chimiques électrochimiques et membranaires.2018.

الملاحق

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie

THÈSE

En vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat

Présenté par :

AMRANE Chahrazad

Thème :

Analyse et traitement des métaux lourds des rejets industriels : développement de méthodes chimiques électrochimiques et membranaires.

Spécialité : *chimie de l'eau et l'environnement : dessalement et environnement.*

Soutenue le 03 /05/ 2018

Devant le jury :

Président :	BENFARHI Said	Pr.	Université de Batna 1
Rapporteur :	BOUHIDEL Kamel Eddine	Pr.	Université de Batna 1
Examinateurs :	FARHATI Azzedine	Pr.	Université de Batna 1
	SAIDANI Boualem	Pr.	Université de Bejaia
	MAKHLOUFI Laid	Pr.	Université de Bejaia
	BOUHELASSA Mohamed	Pr.	Université de Constantine