مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية المجلد 19 (3) 2006

التعيين الجهدي لايون السماريوم باستخدام القطب الانتقائي المعتمد على معقدات بعض الايثرات التاجية في غشاء بولي فنيل كلورايد

نضال حميد كريم ، صلاح الدين عبد الله النعيمي * ، نبيل شوكت نصوري
وزارة العلوم والتكنولوجيا
***جامعة التكنولوجيا**

الخلاصة

تضمن هذا البحث تحضير اقطاب سائلة تعتمد على اغشية انتقائية لايون السماريوم لغرض تعيين السماريوم في نماذج مختلفة . صنعت اغشية حساسة لاقطاب السماريوم والمتكونة من معقدات الايثرين التاجيين 15-Crown-5 , 18-Crown -6 من ملح بكرات السماريوم واستخدام ثلاثة مواد ملدنة مختلفة هي :ثنائي اوكتيل فنيل فوسفونيت (DOPP) وثنائي بيوتيل فوسفيت (DBP) وثنائي بيوتيل فثاليت (DBPH).

درست خواص ومواصفات هذه الاقطاب المصنعة من خلال دراسة الميل النرنستي ، المدى الخطي للتراكيز، حد التحسس، الاستقرارية ، قياس زمن الاستجابة والعمر الزمني للقطب.

اظهرت النتائج ان مدى التراكيز الخطية بصورة عامة لجميع الاقطاب المصنعة يتراوح من
$10^{-1} M - 10^{-4}$ لايون السماريوم والانحدار تراوح من 18mv/decade الى 20mv/decade ،

كما وان مدى ال pH الذي تعطي فيه الاقطاب استجابة ثابتة تراوحت بين 3 الى

كما درست التداخلات لبعض الايونات الاحادية والثنائية والثلاثية $Na^{+}, Ca^{+2}, La^{+3}, Nd^{+3}$, وتبين التأثير الملحوظ على التداخل عند قياس ايون السماريوم وبوجود عناصر ثلاثية التكافؤ.

تم تعيين تركيز السماريوم في محاليل قياسية محضرة من السماريوم بواسطة الاقطاب المحضرة باستخدام طريقة الاضافات القياسية .

المقدمة

اصبحت تقنية الاقطاب الانتقائية الايونية من الطرق البسيطة والسريعة والفعالة لتعيين ايونات العناصر في نماذج مختلفة.

لقد كانت بداية تحضير الاقطاب السائلة من قبل العالم (Ross)(1) حيث تم تصنيع اقطاب الكالسيوم المعتمدة على استرات حامض الفوسفوريك والاميدات ذات السلاسل الطويلة لكون ايون الكالسيوم يلعب دورا مهما في التوصيل العصبي وتكوين العظام . بعدها تطورت طرق تصنيع الاقطاب السائلة والتي تحتوي على المركبات التاجية منها اقطاب البوتاسيوم، الصوديوم والليثيوم (2 – 4) والمستخدمة للاغراض الطبية كقياس هذه الايونات في مصل الدم، حيث اعطت هذه الاقطاب

استجابة جيدة مقاربة لانحدار نيرنست .

كما وتم تحضير اقطاب سائلة حديثا حاوية على المركبات التاجية لاستخدامها في التلوث منها اقطاب الرصاص (6-5)حيث استخدموا المركبات التاجية نوع Dicyclo Hexano 18-Crown-6 وكذلك Bis-Crown-Ether ومواد ملدنة متنوعة حيث اعطت حد تحسس عالي بحدود $10^{-6}M$ وانتقائية عالية بوجود ايونات $Na^{+}, K^{+}, Al^{+3}, Ca^{+2}, Hg^{+2}$.

اما بالنسبة للعناصر الانتقالية فهناك عدة بحوث في هذا المجال منها تصنيع اقطاب

الكادلينيوم واليورانيل (8-7) باستخدام ايثرات تاجية مختلفة وملدنات متنوعة واعطت انتقائية عالية لهذه الايونات وكذلك لايونات اللانثانوم والنيوديميوم باستخدام المادة الفعالة كربتانـد [2-2-2] Caryptand(9) .

في هذا البحث فقد تم تصنيع قطب السماريوم المعتمد على غشاء يحتوي على المادة الفعالة 15-Crown-5,18-Crown-6ومواد ملدنة مثل ثنائي اوكتيـل فنيـل فوسـفونيت (DOPP) ، ثنائي بيوتيل فوسفيت (DBP) ، ثنائي بيوتيل فثاليت(DBPH)

حيث اعطت استجابة نرنستية (18-20mV/decade) وحد تحسس $(3\times10^{-5}-5\times10^{-5})$ واظهرت انتقائية عالية بوجود المتداخلات الاحادية الشحنة والثنائية والثلاثية والتي اعطت اعلى تداخلا . لقد استخدمت طريقة التسحيح الجهدي وطريقة الاضافات القياسية في تعيين تراكيز السماريوم في محاليلها المائية المختلفة.

الاجهزة المستخدمة

1- Microprocessor Ion Analysis, Orion Research model (901).(USA)

جهاز قياس الجهد:

2- جهاز قياس الدالة الحامضية للمحاليل:

Expandable Ion Analysis, Orion Research model (EA940) (USA) equipped with printer.

3- قطب الكالوميل القياسي المرجعي :

Calomel Reference Electrode, GALLENKAMP (England)

المواد الكيمياوية المستخدمة

1- المركبات التاجية 15- Crown -5, 18-Crown-6 مزودة من شركة Merck بنقاوة 99%.

2- الملدنات التالية :

Di Octyl Phenyl Phosphonate (DOPP) , Di Butyl Phosphate (DBP), Di Butyl Phthalate (DBPH).

مزودة من قبل شركة Fluka , Aldrich, Ferak وبنقاوة 98% .

3- اوكسيد السماريوم مزود من شركة BDH بنقاوة 99.9% .

4- الاملاح الاخرى المستخدمة ذات نقاوة عالية جدا من جهات مختلفة(اذيبت هذه الاملاح بالماء المقطر اللاايوني).

الجانب العملي

1- تحضير ملح بكرات السماريوم :

تم تحضير بكرات السماريوم $Sm(pic)_3$ وحسب الطريقة المذكورة في المصدر(10) من حامض البكريك واوكسيد السماريوم (Sm2O3) وذلك بتسخينها في محلول مائي لحين الحصول على محلول رائق، ثم يتم تبخير المحلول بتعريضه الى الجو للحصول على بلورات صفراء هي بكرات السماريوم.

2 - تحضير معقد الايثر التاجي :

تمت اذابة ملح بكرات السماريوم والايثر التاجي 6- crown-18 في (ايثانول + ثنائي كلورو ايثان) (1:1) وسخن المزيج لحين الحصول علىمحلول رائق ثم بخر ببطئ للحصول على بلورات المعقد اما بالنسبة للايثر التاجي 5 - 15-Crown باذابة ملح البكرات والايثر التاجي 15 C5 في حجم معين من الاسيتون ويترك ليتبخر في الجو للحصول على المعقد بشكل بلورات صفراء نقية

3- تحضير وصب الغشاء:

حضر الغشاء القطب بطريقة Gragg وجماعته حسب المصدر(11) باستخدام (0.04gm) من معقد اللنثانايد مع الايثر التاجي مع (0.36gm) من المادة الملدنة مع (0.17gmمن مسحوق PVC النقي المذاب في (6-7ml) THF لحين الحصول على محلول رائق . ثم يصب في القالب الزجاجي ويترك ليتبخر المذيب ببطئ للحصول على الغشاء

السائل Liquid membrane بسمك(0.1-0.5mm) يتم لصق جزء منه على انبوبة من ال PVC التي تربط بدورها على انبوبة القطب الزجاجي ويربط الطرف الاخر لانبوبة القطب بسلك من Ag/AgCl المغمور في المحلول المائي الداخلي ويوصل السلك الى الدائرة الكهربائية كما في الشكل (1) .

النتائج والمناقشة

تم تعيين مواصفات اقطاب السماريوم المصنعة والمعتمدة على اغشية حاوية على -15 Crown-5,18-Crown-6 كمواد فعالة ، وثلاثة مواد ملدنة في مادة PVC والنتائج موضحة في الجدول رقم (1).

نلاحظ من الجدول (1) ان معظم الاقطاب المحضرة والمعتمدة على الايثرات التاجية كانت مطابقة للمواصفات حيث الانحدار تراوح

18-20 mV/decade وهي مقاربة الى انحدار نيرنست . وتراوح مدى التركيز التي تعمل بها الاقطاب بين 10^{14} M 10^{-1} ومعامل ارتباط بحدود الواحد ، مما يؤكد على الاستجابة العالية لهذه الاقطاب .

وكما توضح النتائج في نفس الجدول اعلاه من ان حساسية اغشية الاقطاب المعقدة المعتمدة على المركب التاجي 15C5 حيث مقدارها $(3.2\times10^{-5}M - 4.0\times10^{-5}M)$ افضل من حساسية الاقطاب المعقدة المعتمدة على المركب التاجي 18C6 والتي مقدارها , $(5.0\times10^{-5}M - 5.6\times10^{-5}M)$ و ان زمن استجابة المعقد للمركب التاجي 15 C5 كان من (20-120sec) وللمعقد المركب التاجي 18C6 كان (30 – 120 sec) .

اما من حيث استجابة الاقطاب والتي تدخل المادة الملدنة (DOPP) في تركيبها هي اسرع من المواد الملدنة المستخدمة الاخرى بسبب استجابتها السريعة والمواصفات العالية من

حيث اللزوجة والامتزاج الكلي مع المادة الفعالة التي تحول دون نضوحها الى خارج الغشاء واتلافه والاضرار في كفاءته وكذلك الالفة العالية لهذه المادة الملدنة مع المركب التاجي .

من جهة استقرارية الاقطاب المعتمدة على المادة الملدنة (DOPP) فقد كان تغير في الجهد لايزيد عن ±1Mv من بدء تماس الاغشية للمحلول الخارجي والذي كان زمن التماس (30sec) .

في حالة الاقطاب الحاوية على اغشية 18C6 والمادة الملدنة (DBP) فقد حصلت استقرارية للقطب بعد زمن تماس (120sec) بسبب اللزوجة العالية للمادة الملدنة (DBP) .

ان القطب المعتمد على18C6 والمادة الملدنة (DBPH) قد اعطى المزيج محلول رائق متجانس مع ال PVC وعند تركه للتبخر ببطء نتج بعد التبخر غشاءا معتما (غير شفاف) حيث تبين ان مكونات الغشاء قد ترسبت رغم انه قد حافظ على لدونته و كانت استجابه هذه الاغشيه ثابته لمختلف التراكيز لأيون السماريوم .

كما يبين الشكل رقم (2) منحنى المعايرة لقطب السماريوم الانتقائي و المعتمد على اغشية حاوية على المادة الملدنة (DOPP) والأيثرات التاجية المستخدمة18C6 ، 15C5 .

بناءا على نتائج التجارب يمكن ترتيب المواد الملدنة والمستخدمة في اقطاب السماريوم الانتقائية وحسب المواصفات والمعطيات الجيدة للقطب على النحو التالي :

DBPH < DBP < DOPP

تمت دراسة تأثير المحلول الداخلي للقطب (IFS) باستخدام ثلاثة محاليل قياسية من أيون السماريوم و التي تراكيزها (1×10^{-1}M , 1×10^{-2} M , 1×10^{-3} M) على التوالي. وجد بان السلوك العام لمنحني المعايرة لم يختلف من حيث المدى الخطي للقياسات و الميل النيرنستي الا ان قيم الجهد الكهربائي للخلية اختلفت بدرجة كبيرة ، لقد كان منحني المعايرة في حالة استخدام المحلول الداخلي الذي تركيزه 1×10^{-1}M متطابق بالنسبة للمادتين الفعالتين 15C5, 18C6 .

كذلك تبين من التجارب المختبرية ان القطب الذي يحتوي على المحلول الداخلي الذي تركيزه 1×10^{-2} M اكثر استقرارا واسرع استجابة ولهذا السبب تم اعتماد هذا التركيز في تعيين منحني المعايرة واستخراج ثوابته وخصائصه .

الشكل رقم (3) يبين تأثير المحلول الداخلي على استجابة القطب.

تم دراسة تأثير pH المحلول على استجابة الاقطاب المحضرة كما في الجدول رقم (2) يبين قيم لمدى محدد من pH الذي تثبت فيه قيم الجهد الكهربائي للاقطاب والتي يمكن اجراء القياسات الجهدية ضمن هذا المدى وذلك باستخدام محلول قياسي من السماريوم بتركيز M 10^{-3} نلاحظ من هذا الجدول عند قيم pH الواطئة حدوث تأثير لايون الهيدروجين على المعقد داخل الغشاء وربما يؤدي الى تفكك المعقد وكذلك في الوسط القاعدي كان لتأثير ايون الهيدروكسيل (OH^-) واضح على الجهد الخلية نتيجة لتداخل ايونات الهيدروكسيل ذات التأثير السلبي حيث تسحب الايونات الموجبة من المحلول مكونة رواسب هي هيدروكسيدات عناصر اللانثانات .

شكل (4) يبين تأثير pH على استجابة القطب 18C6 / DOPP و 15C5 / DOPP. تم في هذا البحث دراسة تداخل بعض الايونات الموجبة الاحادية والثنائية والثلاثية مثل الصوديوم Na^+ ، الكالسيوم Ca^{2+} ، اللانثانوم La^{3+} والنيوديميوم Nd^{3+} على جهد واستجابة الاقطاب حيث استخدمت لغرض قياسات الانتقائية لكل قطب في طريقة مزج المحاليل Mixed Solution method حيث تؤخذ محاليل قياسية مختلفة من La^{3+} مع M 10^{-3} من احد الايونات المتداخلة وتقاس استجابة كل قطب بوجود الايون المتداخل وتدرس معامل انتقائيته الذي يمثل اعلى نسبة ممكنة لايستجيب عندها القطب للايون المتداخل وعند تجاوزها يبدأ القطب بالاستجابة والتأثر ويؤدي الى خطأ في قراءة جهد الخلية كما موضح في جدول رقم (3) .

لقد وجد ان الايونات الموجبة الاحادية الشحنة الممثلة بايون الصوديوم اقل تداخلا في حين كانت الايونات الموجبة الثلاثية اعلى تداخلا والممثلة في Na^{+3}, La^{+3}.

يلاحظ ترتيب تداخل هذه الايونات على استجابة القطب وتأثيرها على تعيين ايون السماريوم في النماذج كالاتي:

$$Nd^{3+} > La^{3+} > Ca^{2+} > Na^{+}$$

ويمكن تفسير التداخل العالي للعناصر الثلاثية الشحنة هو التشابه في الخواص الكيميائية للسماريوم وكذلك لتقارب القطر لايونات الثلاثية التكافؤ مع سعة الفجوة للمركب التاجي بخلاف العناصر الاحادية والثنائية التكافؤ والتي يكون قطرها الايوني غير ملائم لسعة فجوة المركبات التاجية .

كما استخدمت طريقة الاضافات القياسية والتسحيح الجهدي في تعيين ايون السماريوم لمحاليل محضرة قياسية لغرض دقة التعيين، حيث استخدم في التسحيح الجهدي مسحح مناسب titrant وهومحلول قياسي من فلوريد الصوديوم حيث تم تعيين نقطة التعادل ، ولاجل زيادة دقة تعيين نقطة نهاية التسحيح تم رسم منحني التسحيح التفاضلي او منحني المشتقة الاولى first derivative curve ، وكان تركيز ايون السماريوم 10^{-2} M مع تركيزين مختلفين من فلوريد الصوديوم NaF وهما 3×10^{-2} M ، 1×10^{-1} M على التوالي .

الشكل(5 ، 6) يبين منحني التسحيح الجهدي الاعتيادي الذي ياخذ شكل حرف S ومنحني المشتقة الاولى ، حيث كانت النتائج متقاربة مع القيم النظرية المحسوبة حيث ان نسبة الخطأ كانت لا تزيد عن 3% عند التركيز 10^{-1} M

و 2% عند التركيز 3×10^{-2} M من فلوريد الصوديوم .

كما تمت مقارنة نتائج التسحيح الجهدي بطريقة الاضافات القياسية والتي اعتمدت على اضافة حجم معين من الكاشف الى النموذج ثم يقاس التغير الحاصل في جهد الخلية وتكون هذه الكواشف عادة محاليل قياسية عالية التركيز . ولزيادة الدقة تستخدم طريقة الاضافات القياسية المتعددة .

الشكل رقم (7) يوضح طريقة تعيين ايون السماريوم بطريقة الاضافات القياسية المتعددة

المصادر

1. Ross, J. W and Frant ,M.S. (1970). Science,167,987.
2. Keichi,K. (1987).Anal. Chem. 309,343
3. Gajowski,J., Rieckemann, B. and Umland, F. (1987)., Fers.Z. Anal. Chem., 309,343
4. Sylvia, D.and Leonidas, G.B(1990). Anal.Chem.,62,1428
5. Kazuhisa, H. (1997). Anal . Chem., 69,3002
6. Kum,Chal, O. (1999). Bull . Korean.Chem. Soc.20,556
7. Nassory , N.S. (1989).Talanta,36,672
8. Nassory, N.S. and Karim, N.H. (1994).Tr.J.Chem. 18,126

٩. العزاوي ,نهى عبد الجليل (2001),اطروحة ماجستير, جامعة بغداد , كلية التربية للبنات قسم الكيمياء المشرف : د. نبيل شوكت نصوري .

10. Seminara, A. and Musumeci., A.(1980) .Inorg.Chem. Acta., 39,9
11. Graggs, A., Moody, G.J. and Thomas, J.D.R. (1971). J.Chem.Educ., 51,541

جدول (1) يبين نوع الايثر التاجي والمادة الملدنة مع الانحدار وحد التحسس وزمن الاستجابة

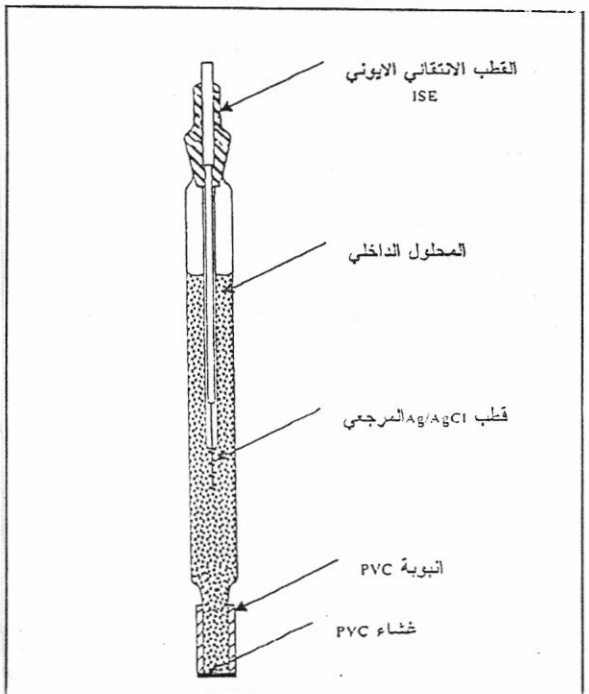
رقم الغشاء	نوع الايثر التاجي	المادة الملدنة	الانحدار mV/ decade	حد التحسس M	مدى التركيز M /	زمن الاستجابة Sec	عمر القطب Week
I	5-Crown-5	DOPP	18.0	3.6×10^{-5}	$10^{-1} - 10^{-4}$	20-30	4
II		DBP	18.0	3.2×10^{-5}	$10^{-1} - 10^{-4}$	60-120	7
III		DBPH	18.0	4.0×10^{-5}	$10^{-1} - 10^{-4}$	30	4
IV	8-Crown-6	DOPP	18.0	5.0×10^{-5}	$10^{-1} - 10^{-4}$	30-60	4
V		DBP	20.0	5.6×10^{-5}	$10^{-1} - 10^{-4}$	60-120	7
VI		DBPH	Turbid	------	-------	---------	------

جدول (2) يبين قيم pH لاقطاب السماريوم المحضرة باستخدام تركيز السماريوم M 10^{-3}.

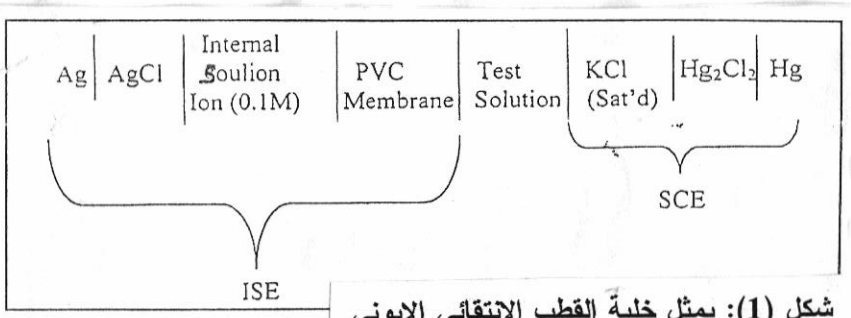
القطب	PH
DOPP+18C6	3-8
DOPP+15C5	3-7
DBP+18C6	3-7.8
DBP+15C5	3-9
DBPH+18C6	Turbid
DBPH+15C5	3-7.5

جدول (3) يبين اعلى نسبة تداخل مع نوع الايثر الحلقي

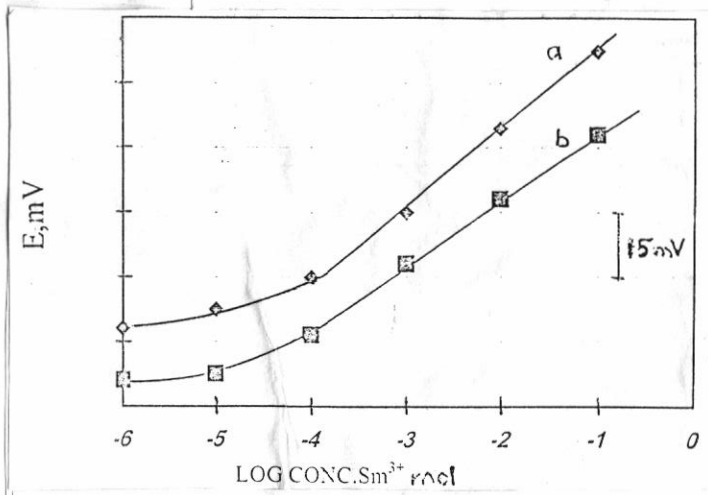
الايثر الحلقي	Maximum Interference ratio			
	Na+	Ca^{2+}	La^{3+}	Nd^{3+}
8C6	82	60	4	2.3
15C5	80	65	21	17



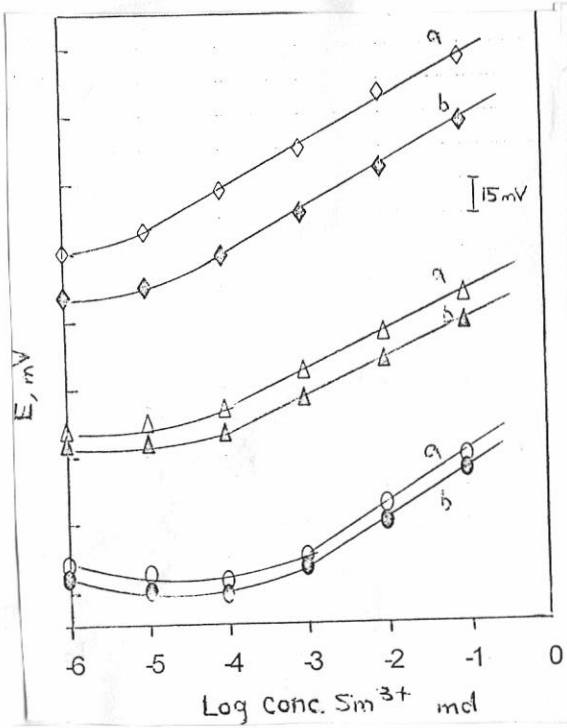
تركيب القطب الانتقائي الايوني



شكل (1): يمثل خلية القطب الانتقائي الايوني

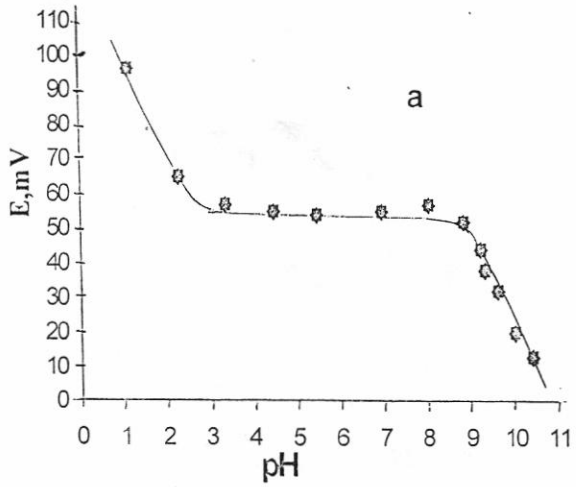


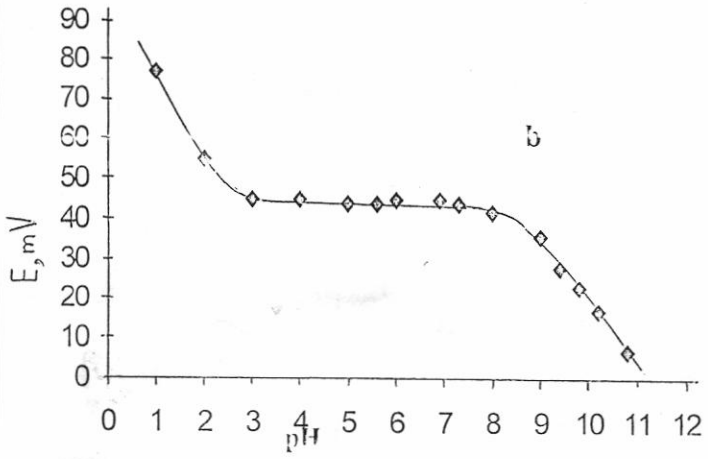
شكل (2): منحنى المعايرة لقطب السماريوم الانتقائي باستخدام المادة الملدنة DOPP والمادة الفعالة (a)18 –Crown-6, (b) 15-Crown -5



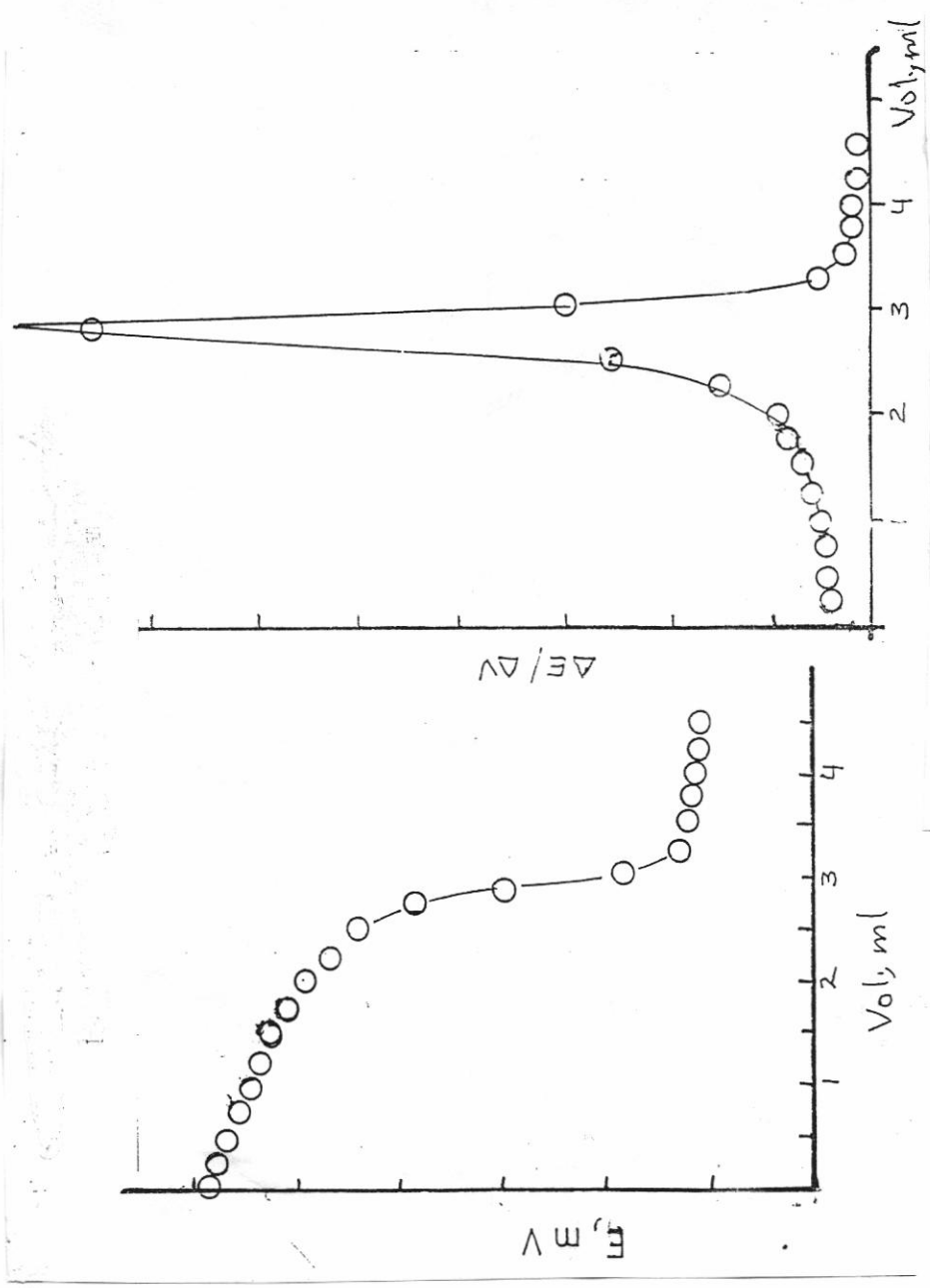
شكل (3): تأثير تركيز محلول الملء الداخلي (IFS) على منحنى المعايرة لقطب السماريوم الانتقائي باستخدام المادة الملدنة (DOPP) والمادتين الفعالتين (a)18 – Crown-6 ،(b) 15-Crown -5لثلاثة تراكيز من (IFS)

$\circ 1 \times 10^{-1} M$, $\Delta 1 \times 10^{-2} M$, $\Diamond 1 \times 10^{-3} M$

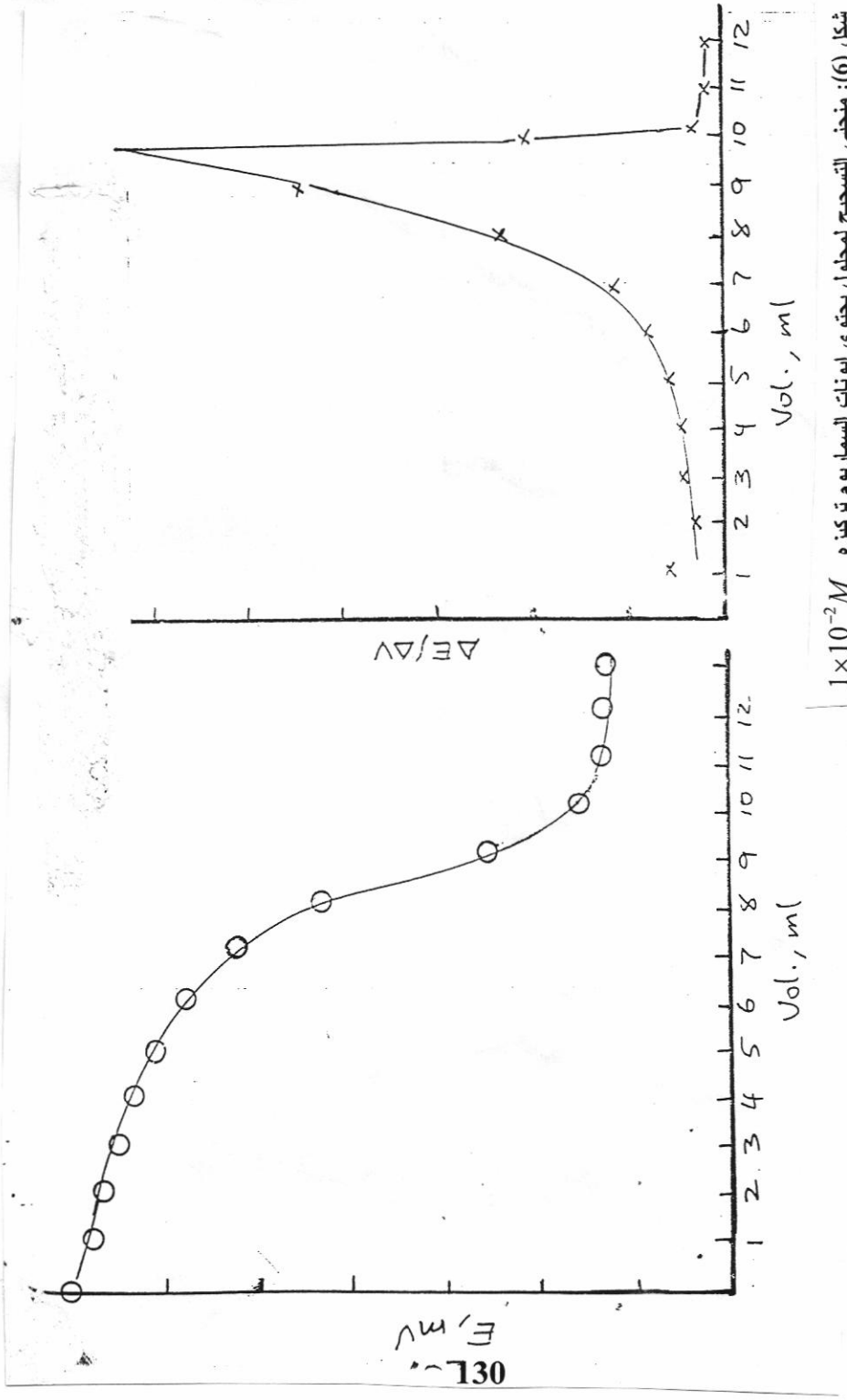




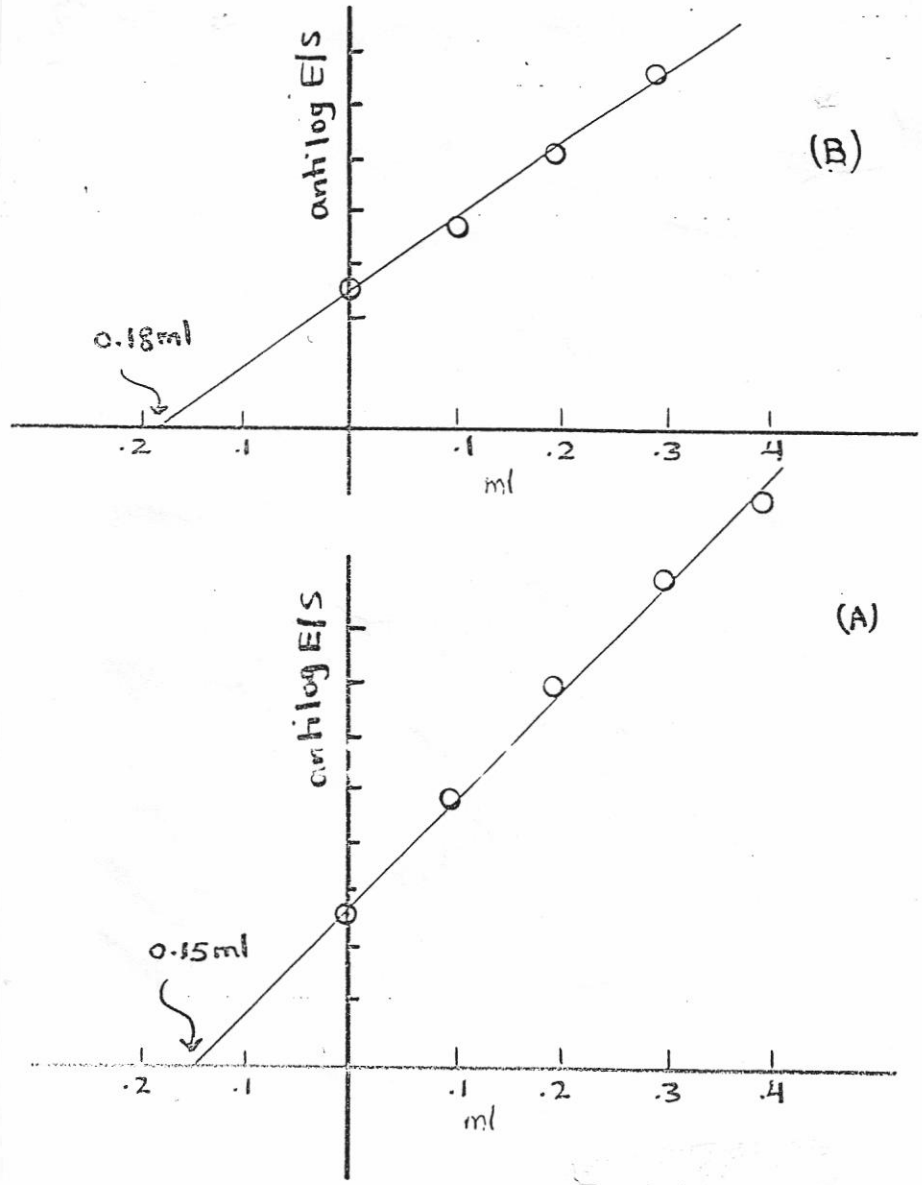
شكل (4): تأثير الاس الهيدروجيني pH على استجابة قطب السماريوم الانتقائي باستخدام المادة الملدنة (DOPP) والمادة الفعالتين المعتمدتين على الايثر التاجي (b) 15-Crown -5, (a) 18 –Crown-6



شكل (5): منحنى التسحيح الجهدي لمحلول يحتوي ايونات السماريوم تركيزه $1\times10^{-2}M$ مع المحلول القياسي $1\times10^{-1}M-NaF$ باستخدام قطب 15C5/DOPP



شكل (6): منحنى التسحيح لمحلول يحتوي ايونات السماريوم تركيزه $1\times10^{-2}M$ مع المحلول القياسي $3\times10^{-2}M-NaF$ باستخدام قطب 15C5/DOPP



شكل (7): يوضح طريقة تعيين ايون السماريوم بطريقة الاضافات القياسية المتعددة

Potentiometric Analysis of Samarium Ion in Aqueous Solution Employing Selective Electrode Based on Crown Ethers - Samarium Picrate Complexes in a PVC Membrane

N. H.Karim , S.A.Al – Nuaimi * , N. S.Nassory
Ministry of Science and Technology
*** University of Technology**

Abstract

Samarium ion selective electrodes were constructed and prepared then tested as probes for Samarium ion detection and determination in different aqueous solutions.

The sensitive membrane is made of PVC which contains Samarium picrate complexed with either 18-crown-6 or 15-crown-5 ethers as active species.

Different plasticizers: phthalates (DBPH), phosphates (DBP) and phosphonates (DOPP) were incorporated into the membranes as solvent mediators.

Every membrane was evaluated practically following standard procedures to find out its reliability and durability as a probe suitable for analytical application.

Linear working range, Nernestain slope, detection limit, measurement stability, response time and electrode life time were calculated for each electrode.

The linear concentration range for most of the electrodes were from 10^{-4} *to* 10^{-1} molar Sm (III), the slope was 18 mv/decade to 20 mv/decade while the working pH range was from 3 to 8.

Cations interference and anion radicals Na^{+}, Ca^{2+}, La^{3+}, Nd^{3+} have no effect on the measurement selectivity except in the presence M (III) ions.

The concentration of Samarium in different prepared standard solutions was determined potentiometrically employing standard solution of Sodium Fluoride as a titrant.