بناء أغشية انتقائية سائلة جديدة للتقدير المجهادي لأيوني السترونشيوم (II) والباريوم (II)

عباس نور محمد و مهند حازم ناجي
جامعة بابل/ كلية العلوم/قسم الكيمياء

(NJC)
(تاريخ الاستلام 2006/1/15) (تاريخ القبول 2007/2/18)

الخلاصة

حضرت أقطاب انتقائية لأيوني السترونشيوم الثنائي (Sr^{+2}) والباريوم الثنائي (Ba^{+2}) بالاعتماد على المادة الفعالة Dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) مع المادة الملدنة Di-n-Octyl phenyl phthalate (DOPP) واستخدمت المادتين البوليمريتين لتحضير الغشاء الحساس وهما Poly (vinyl chloride) (PVC), Polyurethane (PU) . حققت الأقطاب المعتمدة على المادة الملدنة DOPP مواصـفات جيدة يمكن الاعتماد عليها في تعييـن تراكيز أيونـات Sr^{+2} وBa^{+2} بصورة جيدة ودقيقة ، إذ أعطى قطب السترونشيوم في قالب الـ PU مدى استجابة خطية ما بين (1.00×10^{-2}-5.11×10^{-7}) مول/لتر وبميل نيرنستي مقداره (28.76 mV/decade) وبحد تحسس مقداره (3.31×10^{-7}) مول/لتر وبمعامل تصحيح مقداره (0.9993) وقد تراوحت قيمة الدالة الحامضية المناسبة لعمل القطب ما بين (3.0-9.0) والعمر زمني للغشاء المحضر (21) يوم ، أما بالنسبة إلى قطب السترونشيوم في قالب الـ PVC فقد أعطى مدى استجابة ما بيـن (1.00×10^{-2}-6.30×10^{-7}) مول/لتر وبميل نيرنستي مقداره (28.45 mV/decade) وبحد تحسس مقداره (4.67×10^{-7}) مول/لتر وبمعامل تصحيح مقداره (0.9985) وقد تراوحت قيمة الدالة الحامضية المناسبة لعمـل القطب ما بين (3.0-9.0) والعمر زمني للغشاء المحضر (28) يوم . في حين أعطى قطب الباريوم في قالب الـ PU مدى استجابة ما بيـن (1.00×10^{-2}-3.10×10^{-7}) مول/لتر وبميـل نيرنستي مقداره (28.55 mV/decade) وبحد تحسس مقداره (2.39×10^{-7}) مول/لتر وبمعامل تصحيح مقداره (0.9972) وقد تراوحت قيمة الدالة الحامضية المناسبة لعمل القطب ما بين (3.0-7.0) والعمر زمني للغشاء المحضر (21) يوم ، أما بالنسبة إلى قطب الباريوم في قالب الـ PVC فقد أعطى مدى استجابة ما بين (1.00×10^{-2}-3.02×10^{-7}) مول/لتر وبميل نيرنستي مقداره (28.26 mV/decade) وبحد تحسس مقداره (2.51×10^{-7}) مول/لتر وبمعامل تصحيح مقداره (0.9981) وقد تراوحت قيمة الدالة الحامضية المناسبة لعمل القطب ما بين (3.0-7.0) والعمـر زمني للغشاء المحضر (29) يوم . تم حساب معامل الانتقائية $K_{i,j}^{Pot}$ بوجود أيونات موجبة مختلفة ، كما ودرست تأثير استعمال مواد ملدنة مختلفة على استجابة الأقطاب الانتقائية.

Abstract

A Strontium (II) and Barium (II) ion-selective electrode was prepared ; depend on the active material Dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) with plasticizer substances Di-n-Octyl phenyl phthalate (DOPP) and Polyurethane (PU) & Poly (vinyl chloride) (PVC) used as matrix carrier. The electrodes which depended on the plasticizer substance DOPP were given a good characteristic to determine the concentration of Sr^{+2} and Ba^{+2} ion as a good and specific method, where Strontium electrode in PU matrix were given a linear responsive range at a concentration range ($1.00x10^{-2}$-$5.11x10^{-7}$) mol/L , the slope value equal (28.76 mV/decade) the detection limit value are ($3.31x10^{-7}$) at r = 0.9993 , the pH values equal (3.0-9.0) and the life time (21) days. Where Strontium electrode in PVC matrix were given a linear responsive range at a concentration range ($1.00x10^{-2}$-$6.30x10^{-7}$) mol/L , the slope value equal (28.45 mV/decade) , the detection limit value are ($4.67x10^{-7}$) at r = 0.9985 , the pH values equal (3.0-9.0) and the life time (28) days. Where Barium electrode in PU matrix were given a linear responsive range at a concentration range ($1.00x10^{-2}$-$3.10x10^{-7}$) mol/L , the slope value equal (28.55 mV/decade) , the detection limit value are ($2.39x10^{-7}$) at r = 0.9972 , the pH values equal (3.0-7.0) and the life time (21) days. Where Barium electrode in PVC matrix were given a linear responsive range at a concentration range ($1.00x10^{-2}$-$3.02x10^{-7}$) mol/L , the slope value equal (28.26 mV/decade) , the detection limit value are ($2.51x10^{-7}$) at r = 0.9981 , the pH values equal (3.0-7.0) and the life time (29) days. The selectivity coefficient of the electrode was calculated, in the presence of some interference cations , the effect of using different plasticizers substances was also studied.

المقدمة

تعرف أقطاب الانتقاء الأيوني بأنها مجسات كهروكيميائية تولد جهدا كهربائيا في محاليل أيوناتها نسبة إلى قطب مرجع مناسب ويتناسب هذا الجهد طرديا مع تركيز الأيون المراد تقديره في المحلول [1] . اكتشف هذه الأقطاب [2] Ostwald في عام 1890 وان أساس عملها يعتمد على فكرة الغشاء النصف ناضح حيث يتم قياس الجهد الكهربائي عبر الغشاء الذي يفصل بين محلولين بتركيزين مختلفين بالنسبة إلى الأيون المراد قياسه [3] . ويشترط أن يكون التيار المار خلالها مساويا للصفر[4] . استطاع Gupta وجماعته [5] من تحضير قطب السترونشيوم الانتقائي بالاعتماد على Calix[6]arene حيث كان مدى الاستجابة ما بين ($1.9x10^{-2}$-$1.0x10^{-5}$) مول/لتر وبميل نيرنستي مقداره 30mV/decade ومدى الدالة الحامضية التي كان يعمل بها القطب تتراوح ما بين (10.0-3.0) وقد كان عمر القطب أربعة أشهر واستعمل في التسحيحات الجهدية لأيون Sr^{+2} مع Na_2CO_3 . كما حضر Jain وجماعته [6] قطب السترونشيوم الانتقائي بالاعتماد على المركب 4-tert-butylcalix[8]arene حيث كان مدى الاستجابة ما بين ($3.2x10^{-2}$-$1.0x10^{-5}$) مول/لتر وبميل نيرنستي مقداره 30mV/decade ومدى الدالة الحامضية التي يعمل بها القطب تتراوح ما بين (10.0-3.0) وقد كان عمر القطب حوالي أربعة أشهر واستعمل في التسحيحات الجهدية لأيون Sr^{+2} مع الـ EDTA . حضر Al-Auni [7] غشاء حساس لأيون الباريوم بالاعتماد على معقده مع المحلول المائي للـ Antarox والذي أعطى مدى الاستجابة ما بين ($1.0x10^{-1}$-$1.0x10^{-5}$) مول/لتر وبميل نيرنستي 24.3mV/decade وقد كان عمر القطب حوالي ثلاثة أسابيع . استطاع Feng

وجماعته (8) قطب الباريوم الانتقائي بالاعتماد على أحد مشتقات Calix[8]arene والمادة الملدنة *o*-nitrophenyl octyl ether حيث كان الميل النيرنستي للقطب 29mV/decade ومدى الاستجابة ما بين ($2.6x10^{-2}$-$4.3x10^{-3}$) مول/لتر .

تم في هذه الدراسة تحضير اقطاب انتقائية تحوي على غشاء حساس لغرض تقدير أيون Sr^{+2} و Ba^{+2} مجهاديا بالاعتماد على المادة الفعالة DB18C6 في قالب الـ PU والـ PVC وباستعمال المادة الملدنة DOPP ، ودراسة تأثير كل من محلول الملأ الداخلي والدالة الحامضية ودرجة الحرارة وزمن الاستجابة وتأثير المذيب وتأثير المواد الملدنة .

الجزء العملي

الأجهزة :

1- جهاز قياس الدالة الحامضية (pH) وقياس جهد الخلية(mV) .

pH-meter-Knick-Digital.

2- قطب الكالوميل القياسي .

Calomel References Electrode, Gallinkamp, U.S.A.

3- قطب الزجاج .

pH Electrode, Orion Research, U.S.A.

4- قطب الفضة-كلوريد الفضة .

Silver-Silver Chloride Electrode.

5- محرك مغناطيسي .

Magnetic stirrer Gallinkamp- England.

6- ميزان كهربائي حساس ذو أربعة مراتب عشرية .

Sensitive balance, Sortoris, W.Germany.

7- حمام مائي .

Water Bath-90, Hamburg, England.

8- مطياف الامتصاص الذري اللهبي .

Atomic Absorption Spectrophotometer-5000, Perkin-Elmer, U.S.A.

المواد الكيميائية :

إن جميع المواد الكيميائية المستخدمة كانت بدرجة عالية من النقاوة ومجهزة من شركة (Merch) و (Aldrich) . وتم تحضير المحاليل التالية بتركيز (0.1) مول/لتر في حجم (100) مل والموضحة في الجدول رقم (1) .

الجدول (1) تحضير المحاليل القياسية

الأيون	المادة المستعملة	الوزن غم/ 100 مل
السترونشيوم (II)	$SrCl_2.6H_2O$	2.6662
الباريوم (II)	$BaCl_2$	2.0825
الأمونيوم (I)	NH_4NO_3	0.8004
البزموث (III)	$Bi(NO_3)_3.5H_2O$	4.8507
البوتاسيوم (I)	KNO_3	1.0111
الحديد (II)	$FeSO_4.7H_2O$	2.7802
الحديد (III)	$FeCl_3$	1.6221
الرصاص (II)	$Pb(NO_3)_2$	3.3120
الزئبق (II)	$HgCl_2$	2.7150
الزنك (II)	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	2.9747
السيزيوم (I)	$CsCl$	1.6836
الصوديوم (I)	$NaNO_3$	0.8499
الفضة (I)	$AgNO_3$	1.6988
القصدير (II)	$SnCl_2.2H_2O$	2.2563
الكادميوم (II)	$Cd(NO_3)_2.4H_2O$	3.0847
الكالسيوم (II)	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	2.3815
الكوبلت (II)	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	2.9103
المغنيسيوم (II)	$MgSO_4.7H_2O$	2.4648
المنغنيز(II)	$MnCl_2.4H_2O$	1.9791
النحاس (II)	$CuSO_4.5H_2O$	2.4968
النيكل (II)	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	2.9081

تحضير وصب الغشاء الانتقائي [9] :

تم تحضير الغشاء الانتقائي باستعمال طريقة المزج التي تتم من خلال مزج مكونات الغشاء المختلفة مع بعضها وبنسبة وزنية معينة ، إذ مزج (0.0050) غم من ملح الفلز الثنائي مع (0.0030) غم من المادة الفعالة DB18C6 ، ويتم إضافة (0.2500) غم من المادة الملدنة ثم أضيف إلى المزيج (0.1700) غم من المادة البوليمرية (PU) أو(PVC) ثم يذاب المزيج في (7) مل من THF ويحرك المزيج بوساطة المحرك المغناطيسي للحصول على محلول متجانس لزج ولمدة 7-8 ساعة .

بعدها يسكب المزيج الناتج في قالب الصب الخاص والذي يكون بقطر (30-35) ملم ومثبت على صفيحة زجاجية مع مراعاة أن يكون الصب في الوسط لمنع سكبه على الأطراف ويوضع فوق القالب الزجاجي عدد من أوراق الترشيح مع ثقل مناسب لمنع التبخر السريع لمكونات الغشاء . يترك المزيج في القالب لمدة يومين لكي يتبخر المذيب ويحصل على الغشاء السائل ، بعدها

يرفع القالب بحذر عن الغشاء وفي هذه الحالة يتم الحصول على الغشاء الرئيسي Master membrane إذ يكون سمك الغشاء الناتج (0.5-0.1) ملم .

تركيب قطب الانتقاء الأيوني [10] :

يمكن وصف قطب الانتقاء الأيوني وفقاً للخطوات الآتية :

1- يربط قطب الفضة-كلوريد الفضة إلى نهاية سلك مغطى بمادة عازلة ويربط إلى جهاز قياس فرق الجهد ، إذ تم ربط سلك الفضة ذي طول 25 ملم تقريباً مع الموصل الداخلي الذي ينتهي بسلك موصل بجهاز الفولتية ، إما النهاية الأخرى للسلك فتضغط على شكل حلزوني ثم يغمر هذا السلك بمحلول الملأ الداخلي المتكون من تركيز 0.01 مول/لتر للأيون الثنائي.

2- تغمر إحدى نهايتي أنبوب الـ PVC في المذيب THF ويمسك الأنبوب بوضع عمودي على صفيحة زجاجية ، وتكرر العملية عدة مرات للحصول على نهاية مسطحة .

3- يقطع قرص Disc من الغشاء المحضر بحسب الفقرة السابقة ويكون قطره مساوياً إلى القطر الخارجي لأنبوبة الـ PVC باستعمال قاطع الفلين Cork borer ويلصق هذا القرص باستعمال ملقط على نهاية أنبوب الـ PVC المصقول .

4- إيصال النهاية الأخرى لأنبوب الـ PVC إلى الأنبوب الزجاجي موضوع فيه القطب المرجعي الداخلي ومحلول الملأ الداخلي الذي يملأ الأنبوب إلى حوالي ثلاثة أرباعه .

5- يكيف الغشاء وذلك بغمره في محلول بتركيز 0.01 مول/لتر من الملح الثنائي للأيون المراد تقديره ولمدة يوم واحد قبل أجراء القياسات المختلفة . وتعد هذه العملية هي مجانسة لغشاء القطب وتشبيعه بمحلول درجة تركيزه متساوية خارج الغشاء وداخله ومن ثم تكون هناك عملية التبادل الأيوني Ion-exchange منتظمة من المحلول الخارجي إلى الغشاء ثم إلى المحلول الداخلي وبالعكس [11] .

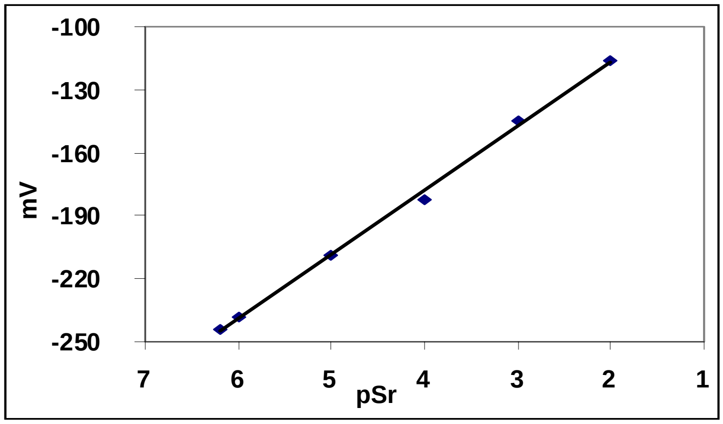
النتائج والمناقشة

1- أقطاب السترونشيوم

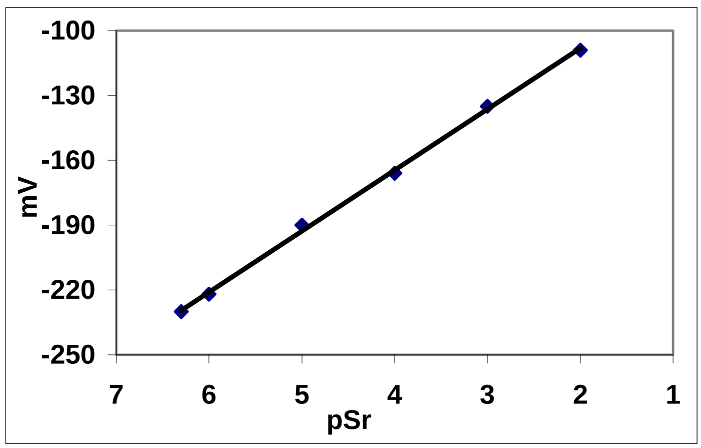
استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة :

اظهر قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU استجابة خطية بين (1.00×10^{-2}-5.11×10^{-7}) مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملأ الداخلي (1×10^{-2}) مول/لتر من $SrCl_2.6H_2O$. وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى (28.76 mV/decade) ومعامل التصحيح r مساوية إلى (0.9993) وحد التحسس مساويا إلى (3.31×10^{-7}) مول/لتر . والشكل (1) يبين منحني المعايرة لهذا القطب .

أما بالنسبة إلى قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC فقد اظهر استجابة خطية بين (1.00×10^{-2}-6.30×10^{-7}) مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملأ الداخلي (1×10^{-2}) مول/لتر من $SrCl_2.6H_2O$. وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى (28.45 mV/decade) ومعامل التصحيح r مساوية إلى (0.9985) وحد التحسس مساويا إلى (4.67×10^{-7}) مول/لتر . والشكل (2) يبين منحني المعايرة لهذا القطب .



الشكل (1) منحني المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملأ الداخلي ($1x10^{-2}$ مول/لتر المتكون من المادة المادنة DOPP في قالب الـ PU



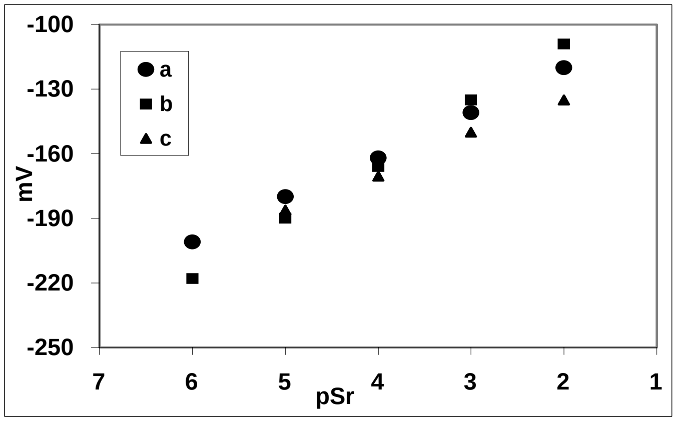
الشكل (2) منحني المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملأ الداخلي ($1x10^{-2}$ مول/لتر المتكون من المادة المادنة DOPP في قالب الـ PVC

تأثير تركيز محلول الملأ الداخلي :

تم دراسة تأثير تركيز محلول الملأ الداخلي على استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة المادنة DOPP في قالب الـ PU أوالـ PVC باستخدام تراكيز ملأ داخلية بين $1x10^{-1}$-$1x10^{-3}$ مول/لتر ورسم منحني المعايرة لكل تركيز ، حيث اظهر تركيز محلول الملأ الداخلي ($1x10^{-2}$) مول/لتر افضل استجابة نيرنستية لكلا القطبين ، إما محلول الملأ الداخلي ($1x10^{-1}$) مول/لتر فقد اظهر انحرافا واضحا عن الاستجابة الخطية النيرنستية ، في حين لم يظهر محلول الملأ الداخلي ($1x10^{-3}$) مول/لتر أي استجابة نيرنستية وكما موضح في الشكلين (3) و (4) .

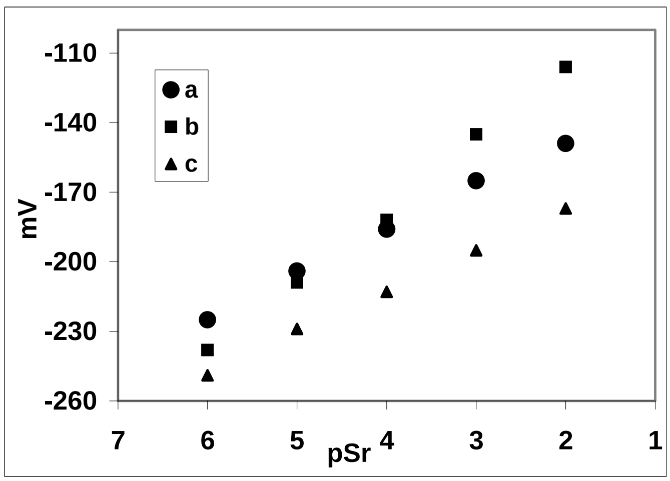
الجدولان (2) و(3) يبينان قيم ميل الخطوط المستقيمة المشار لها في الشكل (3) و(4) ومن خلال قيم الميل وجد أن أفضل قيمة له عندما يكون تركيز محلول الملأ الداخلي مساويا إلى ($1x10^{-2}$) مول/لتر من مادة $SrCl_2.6H_2O$ عند استخدام قالب PU و PVC على حد سواء ، ويعتقد إن هذا التركيز هو ناتج عن توازن أيون محلول الملأ الداخلي مع الأيون الموجود في غشاء القطب ونتيجة لتغير في تركيز المحلول الخارجي (a_1) يؤدي إلى تغير في جهد القطب

الحـدودي ولـذلك يتحـسس القطـب للتراكيـز المدروسة [3] .



الشكل (3) تأثير تركيز محلول الملأ الداخلي على استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المادنة DOPP في قالب الـ PU عندما

$[Sr^{+2}] = 1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c).



الشكل (4) تأثير تركيز محلول الملأ الداخلي على استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المادنة DOPP في قالب الـ PVC عندما

$[Sr^{+2}] = 1x10^{-1}M$ (a), $1x10^{-2}M$ (b), $1x10^{-3}M$ (c).

الجدول (2) تأثير تركيز محلول الملأ الداخلي على استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المادنة DOPP في قالب الـ PU

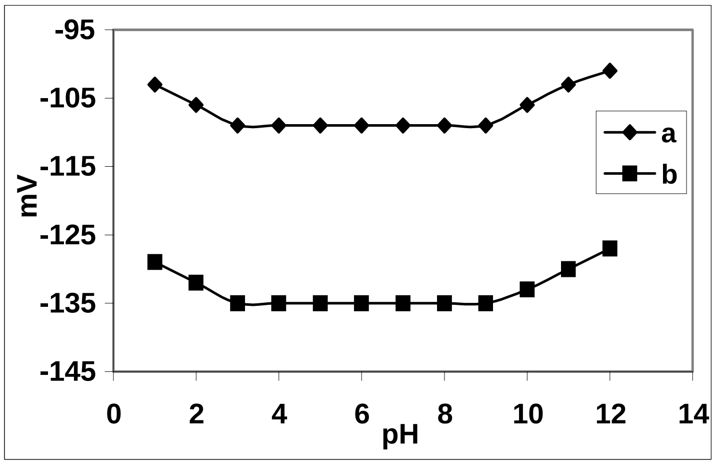
Slope mV/decade	تركيز محلول الملأ الداخلي مول/لتر
25.51	$1x10^{-1}$
28.76	$1x10^{-2}$
18.92	$1x10^{-3}$

الجدول (3) تأثير تركيز محلول الملأ الداخلي على استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المادنة DOPP في قالب الـ PVC

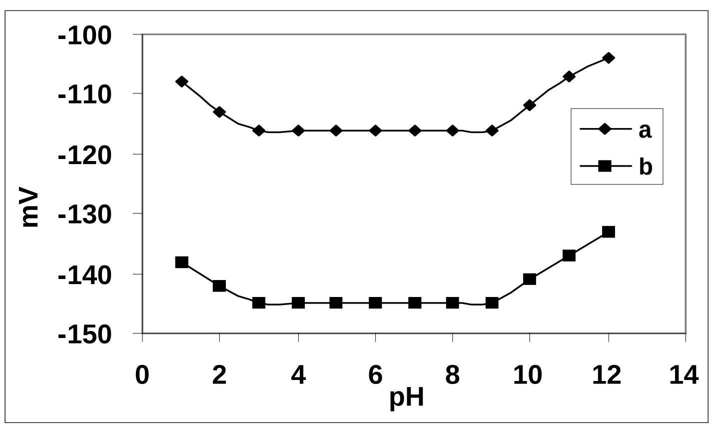
Slope mV/decade	تركيز محلول الملأ الداخلي مول/لتر
25.43	$1x10^{-1}$
28.45	$1x10^{-2}$
21.11	$1x10^{-3}$

تأثير الدالة الحامضية :

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية على استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنـة DOPP فـي قالب الـ PU أو الـ PVC وباستعمال محلـول الملأ الداخلي ($1x10^{-2}$) مـول/لتـر ، إذ كانـت تـراكيز المحاليـل الخارجيـة ($1x10^{-2}$) و($1x10^{-3}$) مول/لتر وتـم ضبط الدالـة الحامـضية باستعمال محلول HCl المخفف ومحلول NaOH المخفف ووجد إن أفضل دالة حامضية يمكـن أن تعمـل بها أقطـاب السترونشيـوم كـانت بمدى (3.0-9.0) كما موضح في الشكليـن (5) و (6) . إن سـبب تغيـر جهـد الأقطـاب بتغيـر الـدالة الحـامضية يعزى إلـى تـداخل أيـون الهيدروجين في الدالة الحامضية الواطئة وتكـون أيون $SrOH^{+}$ في الدالة الحامضية العالية [6,5] .



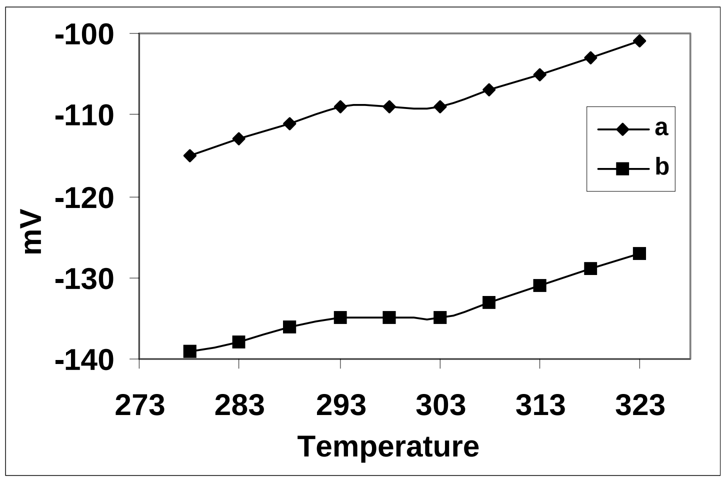
الشكل (5) تأثير الدالة الحامضية على استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU عندما
$[Sr^{+2}] = 1x10^{-2}M$ (a), $1x10^{-3}M$ (b).



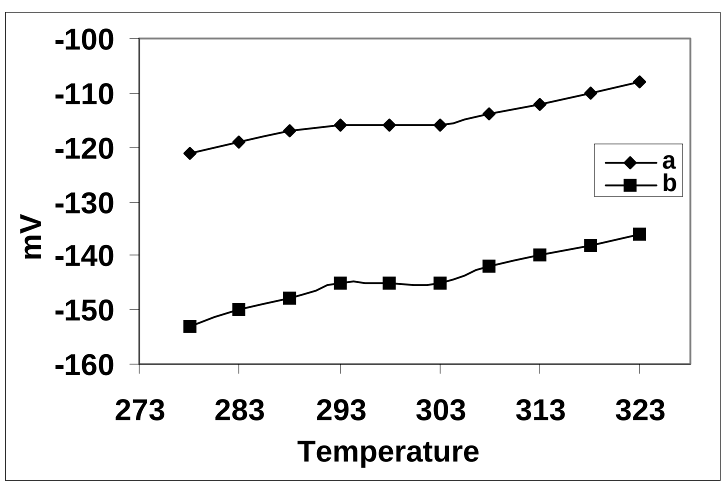
الشكل (6) تأثير الدالة الحامضية على استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC عندما
$[Sr^{+2}] = 1x10^{-2}M$ (a), $1x10^{-3}M$ (b).

تأثير درجة الحرارة :

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU أو الـ PVC وباستعمال محلول الملأ الداخلي ($1x10^{-2}$) مول/لتر ، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية ($1x10^{-2}$) و($1x10^{-3}$) مول/لتر على التوالي ووجد إن أفضل درجة حرارة يمكن أن تعمل بها أقطاب السترونشيوم كانت بمدى K(293-303) إذ كانت الاستجابة ضمن هذه المديات هي الأفضل للأقطاب الانتقائية المحضرة ويعود ذلك إلى استقرارية المعقد ضمن هذا المدى من درجات الحرارة مما يؤدي إلى إعطاء استجابة نيرنستية افضل خلال الغشاء الانتقائي [12] وكما موضح في الشكلين (7) و (8) .



الشكل (7) تأثير درجة الحرارة على استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU عندما
$[Sr^{+2}] = 1x10^{-2}M$ (a), $1x10^{-3}M$ (b).



الشكل (8) تأثير درجة الحرارة على استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC عندما
$[Sr^{+2}] = 1x10^{-2}M$ (a), $1x10^{-3}M$ (b).

زمن الاستجابة :

إن زمن الاستجابة لقطب السترونشيوم الانتقائي في قالب الـ PU تراوح بين (60-10) ثانية ولقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC تراوح زمن الاستجابة بين (8-30) ثانية ، حيث أن زمن الاستجابة يعتمد على تركيز الأيونات في المحلول الخارجي ، إذ كلما يزداد تركيز الأيون في محلول الاختبار الخارجي ينخفض زمن الاستجابة وذلك لسهولة وصول الأيون إلى الغشاء الخارجي للقطب وبالعكس كلما ينخفض تركيز الأيون سوف يقل عدد الأيونات في المحلول لذلك يحتاج إلى زمن أطول للوصول إلى حالة اتزان في جهد القطب [13] .

تأثير المذيب :

تم دراسة تأثير المذيب باستعمال الميثانول والايثانول كمذيبات يتم مزجها مع محلول الأيون الفلزي وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب الانتقائية المحضرة ، إذ تؤثر هذه المذيبات على استجابة القطب . والجدولان (4) و(5) يوضحان تأثير المذيب على استجابة القطب والميل النيرنستي إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الأقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك بسبب انخفاض ذوبانية ملح السترونشيوم بزيادة نسبة الكحول في الماء وتأثيره على الناقل الأيوني ، إذ قد يذيب قسما منه مما يؤثر على استجابة الأقطاب الانتقائية [6] .

الجدول (4) تأثير النسبة الحجمية للمذيب على استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	1.00×10^{-2}-5.11×10^{-7}	28.76
ميثانول – ماء		
5%	1.00×10^{-2}-5.11×10^{-7}	28.76
10%	1.00×10^{-2}-7.49×10^{-7}	28.23
15%	1.00×10^{-2}-1.43×10^{-6}	27.92
20%	1.00×10^{-2}-3.00×10^{-5}	26.32
25%	1.00×10^{-2}-6.51×10^{-4}	22.04
ايثانول – ماء		
5%	1.00×10^{-2}-5.11×10^{-7}	28.76
10%	1.00×10^{-2}-6.66×10^{-7}	28.25
15%	1.00×10^{-2}-8.54×10^{-6}	27.36
20%	1.00×10^{-2}-2.59×10^{-5}	26.21
25%	1.00×10^{-2}-4.78×10^{-4}	24.74

الجدول (5) تأثير النسبة الحجمية للمـذيب على استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$1.00\times10^{-2}-6.30\times10^{-7}$	28.45
ميثانول – ماء		
5%	$1.00\times10^{-2}-8.66\times10^{-7}$	28.27
10%	$1.00\times10^{-2}-3.25\times10^{-6}$	27.44
15%	$1.00\times10^{-2}-9.75\times10^{-6}$	26.82
20%	$1.00\times10^{-2}-4.30\times10^{-5}$	25.54
25%	$1.00\times10^{-2}-1.00\times10^{-4}$	24.33
ايثانول – ماء		
5%	$1.00\times10^{-2}-6.30\times10^{-7}$	28.45
10%	$1.00\times10^{-2}-4.00\times10^{-6}$	27.91
15%	$1.00\times10^{-2}-1.24\times10^{-5}$	25.25
20%	$1.00\times10^{-2}-5.34\times10^{-5}$	23.56
25%	$1.00\times10^{-2}-9.36\times10^{-4}$	22.80

العمر الزمني للقطب :

تشير الدراسات السابقة [14] إلى إن سطح الغـشاء يفقد حساسيته بسبب تأثير الأيونات المتداخلـة أو بعض تأثيرات الاستهلاك للغشاء مثل الاحتكـاك الميكانيكي . يتم قياس عمر القطب مـن خـلال معايرته بين فتـرة زمنيـة وأخـرى وملاحظـة الاستجابة النيرنـستية لـه ، إذ وجـد إن قطـب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة المـلدنة DOPP فـي قالب الـ PU يعمل لمدة (21) يوم ، وقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC يعمل لمـدة (28) يوم . وبعد هذه الفترة الزمنية تبدأ حساسية الأقطاب بالانخفاض ويتغير الميل النيرنستي لها .

تأثير المواد الملدنة :

تـم دراسة تأثير المادة الملدنة المـستخدمة وذلك باستبدال مادة الـ DOPP بمـواد ملدنـة أخرى وهـي Tributyl phosphate (TBP), Dibutyl phthalate (DBP), 1-Chloronaphthalane (CN) حيـث أظهـرت الأقطاب المحضرة باستخدام هذه المواد اسـتجابة مختلفة للأيون الفلزي ، ويبين الجـدولان (6) و (7) ملخص النتائج التي تم الحصول عليها مـن عمل أقطاب الستـرونشيوم الانتقـائية من حيـث مدى الاستجابة ، الميـل النيرنـستي ، معامـل التصحيح ، حد التحسس ، مدى الدالة الحامضية ، مدى درجة الحرارة ، زمـن الاسـتجابة وعمـر القطب . ومن هذين الجدولين يتبـين إن أفـضل الأقطاب الانتقائية المحضرة لأيون السترونـشيوم كانت المحضرة من المـادة الفعالـة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU والـ PVC باستعمال محلول الملأ الـداخلي(1×10^{-2}) مول/لتر ، حيث أعطت ميل نيرنـستي مقـارب للميل النيرنستي النظري مقارنة ببقيـة الأقطـاب الانتقائية المحضرة باسـتعمال المـواد الملدنـة الأخرى بسبب كون مـادة DOPP الملدنـة ذات تجانسية عالية وتعمل على سهولة حركة الأيونات عبر الغشاء الانتقائي المحضر [15] .

الجدول (6) ملخص أقطاب السترونشيوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PU

عمر القطب أيام	زمن الاستجابة ثانية	مدى درجة الحرارة K	مدى الدالة الحامضية	حد التحسس مول/لتر	معامل التصحيح	Slope mV/decade	مدى الاستجابة مول/لتر	المادة الملدنة
21	60-10	303-293	9.0-3.0	$^{7-}$10x3.31	0.9993	28.76	$^{7-}$10x5.11-$^{2-}$10x1.00	DOPP
19	45-15	303-293	9.0-3.0	$^{7-}$10x3.71	0.9979	28.23	$^{7-}$10x4.89-$^{2-}$10x1.00	TBP
16	120-33	303-293	8.0-4.0	$^{7-}$10x1.41	0.9986	27.12	$^{7-}$10x1.99-$^{2-}$10x1.00	DBP
6	180-60	303-293	9.0-3.0	$^{7-}$10x2.18	0.9990	26.14	$^{7-}$10x3.16-$^{2-}$10x1.00	CN

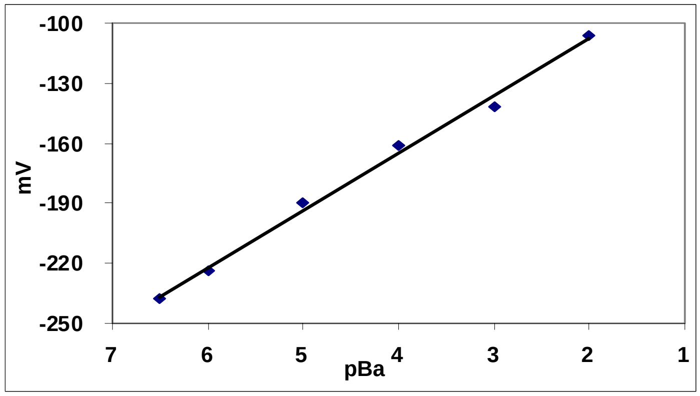
الجدول (7) ملخص أقطاب السترونشيوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PVC

عمر القطب أيام	زمن الاستجابة ثانية	مدى درجة الحرارة K	مدى الدالة الحامضية	حد التحسس مول/لتر	معامل التصحيح	Slope mV/decade	مدى الاستجابة مول/لتر	المادة الملدنة
28	30-8	303-293	9.0-3.0	$^{7-}$10x4.67	0.9985	28.45	$^{7-}$10x6.30-$^{2-}$10x1.00	DOPP
29	35-10	303-293	9.0-3.0	$^{7-}$10x2.81	0.9994	28.08	$^{7-}$10x3.54-$^{2-}$10x1.00	TBP
25	85-20	303-293	8.0-4.0	$^{7-}$10x6.02	0.9968	26.33	$^{7-}$10x7.91-$^{2-}$10x1.00	DBP
8	120-40	303-293	9.0-3.0	$^{7-}$10x1.58	0.9981	24.25	$^{7-}$10x1.99-$^{2-}$10x1.00	CN

2- اقطاب الباريوم

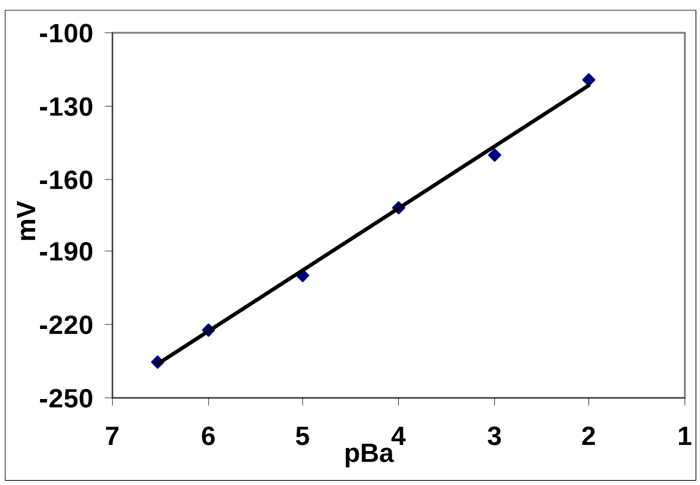
استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة :

اظهر قطب الباريوم الانتقائي المتكـون مـن المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU اسـتجابة خطيـة بـين ($^{7-}$10x3.10-$^{2-}$10x1.00) مول/لتر عندما يكـون تركيز محلـول المـلأ الداخـلي ($^{2-}$10x1) مول/لتر من $BaCl_2$. وقد كانـت قيمـة الميـل مساوية إلـى (28.55 mV/decade) ومعامـل التصحيح r مساوية إلـى (0.9972) وحـد التحسس مساويا إلى ($^{7-}$10x2.39) مول/لتـر . والشكل (1) يبين منحني المعايرة لهذا القطب .



الشكل (9) منحـني المعايرة لقطـب الباريوم (II) الانتقائـي باستعمال محـلول الملأ الداخلي ($1x10^{-2}$) مول/لتر المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

أما بالنسبة إلى قطـب البـاريوم الانتقـائي المتكون من المادة الفعالـة DB18C6 والمـادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC فقد اظهـر استجابة خطية بـين ($1.00x10^{-2}$-$3.02x10^{-7}$) مول/لتر عندمـا يكون تركيز محلـول المـلأ الداخـلي ($1x10^{-2}$) مول/لتر من $BaCl_2$. وقد كانــت قيمـــة الميـــل مــساوية إلـى (28.26mV/decade) ومعامــل التــصحيح r مساوية إلى (0.9981) وحد التحسس مساويا إلى ($2.51x10^{-7}$) مول/لتـر . والـشكل (2) يبـين منحني المعايرة لهذا القطب .

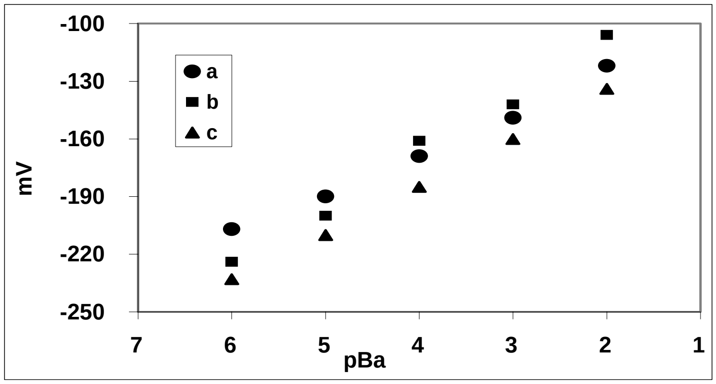


الشكل (10) منحني المعايرة لقطـب الباريوم (II) الانتقائي باستعـمال محلول المـــلأ الداخلي ($1x10^{-2}$) مول/لتر المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

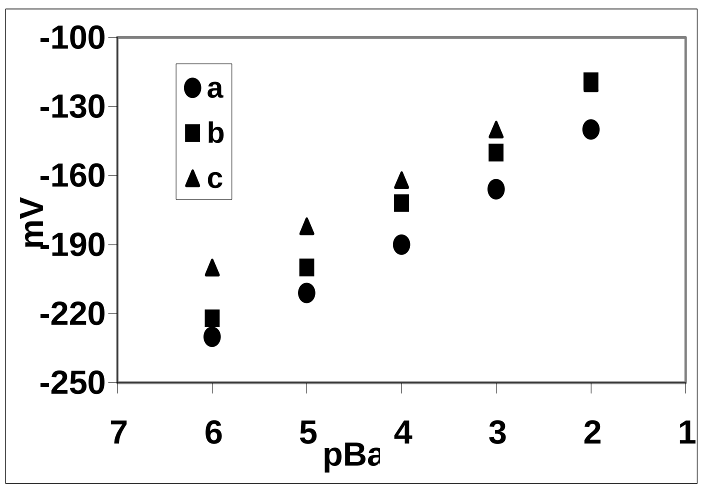
تأثير تركيز محاول الملأ الداخلي :

تم دراسة تأثير تركيز محاول الملأ الـداخلي على استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالـة DB18C6 والمـادة الملدنـة DOPP فـي قالـب الـ PU أو الـ PVC وباستخدام تراكيز محاليل ملأ داخلية تتراوح بين ($1x10^{-1}$-$1x10^{-3}$) مـول/لتـر ورسم منحنـي المعايرة لكل تركيز ، حيث اظهر تركيز محلـول

الملأ الداخلي ($1x10^{-2}$) مـول/لتـر أفـضـل استجابـة نيرنستية لكلا القطبين ، إمـا محاليـل الملأ الداخليـة الأخـرى ($1x10^{-1}$) و($1x10^{-3}$) النيرنستية وكما موضح في الأشكال (3) و (4) . مول/لتر فقد اظهـروا انحرافـا واضـحا عـن الاسـتجابة الخطيـة



الشكل (11) تأثير تركيز محلول الملأ الداخلي على استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU عندما



$[Ba^{+2}]$ = $1x10^{-1}$M (a), $1x10^{-2}$M (b), $1x10^{-3}$M (c).

الشكل (12) تأثير تركيز محلول الملأ الداخلي على استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC عندما

$[Ba^{+2}]$ = $1x10^{-1}$M (a), $1x10^{-2}$M (b), $1x10^{-3}$M (c).

الجدولان (2) و (3) يبينان قيم ميل الخطوط المستقيمة المشار لها في الشكل (3) و(4) ومـن خـلال قيم الميل وجد أن افضل قيمة له عنـدما يكون تركيز محلول الملأ الداخلي مساويا إلى ($1x10^{-2}$) مول/لتر من مادة $BaCl_2$ عند اسـتخدام قالب PU و PVC على حد سواء ، ويعتقـد إن هذا التركيز هو ناتج عن توازن أيون محلول الملأ الداخلي مع الأيون الموجود في غـشاء القطـب ونتيجة لتغير في تركيز المحلول الخارجـي (a_1)

يؤدي إلى تغير في جهد القطب الحدودي ولـ ذلك يتحسس القطب للتراكيز المدروسة [3] .

الجدول (8) تأثير تركيز محلول الملأ الداخلي على استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

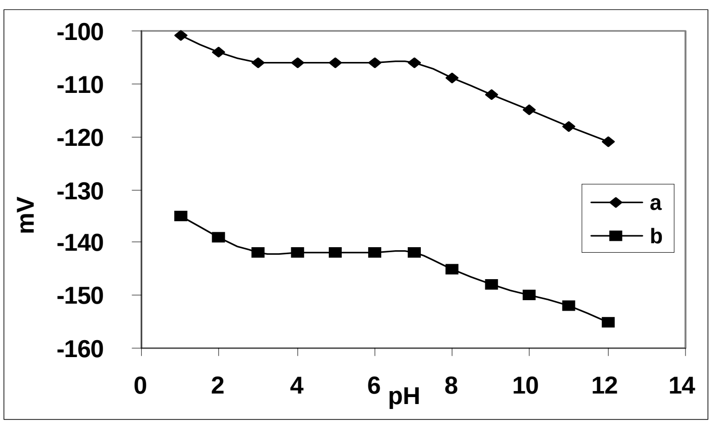
تركيز محلول الملأ الداخلي مول/لتر	Slope mV/decade
1×10^{-1}	24.85
1×10^{-2}	28.55
1×10^{-3}	23.92

الجدول (9) تأثير تركيز محلول الملأ الداخلي على استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

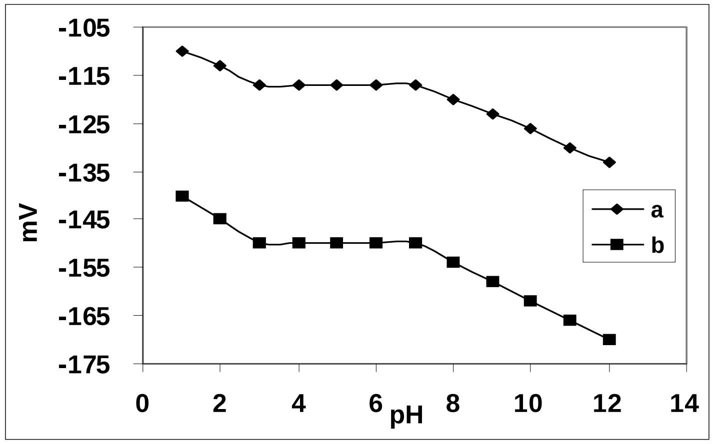
تركيز محلول الملأ الداخلي مول/لتر	Slope mV/decade
1×10^{-1}	25.28
1×10^{-2}	28.26
1×10^{-3}	23.78

تأثير الدالة الحامضية :

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية على استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة مـن المـادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنـة DOPP فـي قالب الـ PU أو الـ PVC باسـتعمال محلـول المـلأ الداخلي (1×10^{-2}) مول/لتـر ، إذ كانـت تراكيز المـحاليل الخارجيـة (1×10^{-2}) و (1×10^{-3}) مول/لتر وتم ضـبط الدالـة الحامـضية باستعمال محلول HCl المخفف ومحلول NaOH المخفف ووجد إن افضل دالة حامضية يمكـن أن تعمل بها أقطاب الباريوم كانت بمدى (3.0-7.0) وكما موضح في الأشكال (5) و (6) .



الشكل (13) تأثير الدالة الحامضية على استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU عندما
$[Ba^{+2}] = 1x10^{-2}M$ (a), $1x10^{-3}M$ (b).

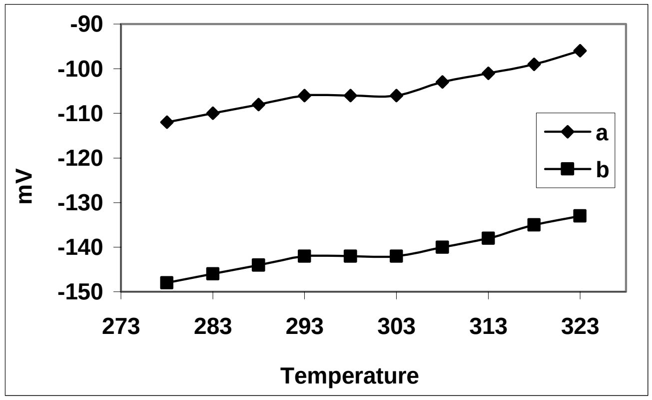


الشكل(14) تأثير الدالة الحامضية على استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC عندما
$[Ba^{+2}] = 1x10^{-2}M$ (a), $1x10^{-3}M$ (b).

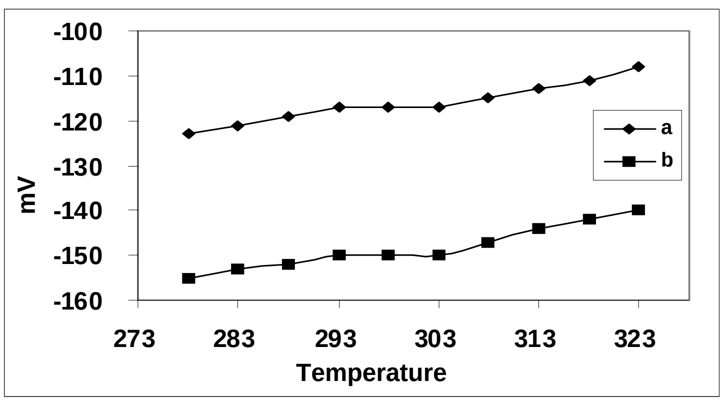
إن سبب تغير جهد الأقطـاب بتغيـر الدالـة الحامضية يعزى إلى تداخل أيون الهيدروجين في الدالة الحامضية الواطئة وترسب أيون البـاريوم على شكل $Ba(OH)_2$ في الوسط القاعدي [8,7] .

تأثير درجة الحرارة :

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على اسـتجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة مـن المـادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنـة DOPP فـي قالب الـ PU أو الـ PVC باسـتعمال محلـول الملأ الداخلي ($1x10^{-2}$) مـول/لتـر ، إذ كانـت تراكيـز المحاليـل الخارجيـة ($1x10^{-2}$) و ($1x10^{-3}$) مول/لتر ووجـــد إن افـضـل درجـة حرارة يمكـن أن تعمـل بـها أقطاب البـاريوم كانت بمدى K(303-293) إذ كانـت الاسـتجابة ضمن هذه المديات هـــي الأفـضل للأقطـاب الانتقائية المحضرة ويعود ذلك إلـى اسـتقرارية المعقد ضمن هذا المدى من درجات الحرارة مما يؤدي إلى إعطاء استجابة نيرنستية افضل خـلال الغشاء الانتقائي [13] وكما موضح فـي الأشـكال (7) و (8) .



الشكل (15) تأثير درجة الحرارة على استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU عندما
$[Ba^{+2}] = 1x10^{-2}M$ (a), $1x10^{-3}M$ (b).



الشكل (16) تأثير درجة الحرارة على استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC عندما
$[Ba^{+2}] = 1x10^{-2}M$ (a), $1x10^{-3}M$ (b).

زمن الاستجابة :

إن زمـن الاستجابة لقطب الباريوم الانتقائي في قالب الـ PU تراوح بين (50-15) ثانية ولقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC تراوح زمن الاستجابة بين (10-45) ثانيـة ، حيث أن زمن الاستجابة يعتمد على تركيز الأيونات في المحلول الخارجي ، إذ كلما يزداد تركيز الأيـون ينخفض زمن الاستجابة وذلك لسهولة وصول الأيون إلى الغشاء الخارجي للقطب وبالعكس كلما ينخفض تركيز الأيون سوف يقل عدد الأيونات في المحلول لذلك يحتاج إلى زمن أطول للوصول إلى حالة اتزان في جهد القطب [13] .

تأثير المذيب :

تم دراسة تأثير المذيب باستعمال الميثانول والايثانول كمذيبات يتم مزجها مع محلول

الأيـون الفلزي وقياس مدى الاسـتجابة والميـل النيرنستي للأقطاب ، إذ تؤثر هـذه المـذيبات علـى استجابة القطـب . والجدولان (4) و (5) يوضحان تأثير المذيب علـى اسـتجابة القطـب والميل النيرنستي إذ يقل مدى الاستجابة والميـل النيرنستي لهذه الأقطاب بزيادة النـسبة الحجميـة للمـذيب المستعمـل وذلك بسبب انخفاض ذوبانية ملح الباريوم بزيادة نسبة الكحـول فـي المـاء وتأثيره على الناقل الأيوني ، إذ قد يذيب قسما منه مما يؤثر على استجابة الأقطاب الانتقائية [7] .

الجدول (10) تأثير النسبة الحجمية للمـذيب على استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$1.00\times10^{-2}-3.10\times10^{-7}$	28.55
ميثانول – ماء		
5%	$1.00\times10^{-2}-3.10\times10^{-7}$	28.55
10%	$1.00\times10^{-2}-6.23\times10^{-7}$	28.11
15%	$1.00\times10^{-2}-1.29\times10^{-6}$	27.31
20%	$1.00\times10^{-2}-8.61\times10^{-5}$	26.43
25%	$1.00\times10^{-2}-6.52\times10^{-4}$	25.17
ايثانول – ماء		
5%	$1.00\times10^{-2}-3.10\times10^{-7}$	28.55
10%	$1.00\times10^{-2}-7.53\times10^{-7}$	28.07
15%	$1.00\times10^{-2}-3.59\times10^{-6}$	27.16
20%	$1.00\times10^{-2}-6.93\times10^{-5}$	26.63
25%	$1.00\times10^{-2}-1.38\times10^{-4}$	24.56

الجدول (11) تأثير النسبة الحجمية للمـذيب على استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$1.00\times10^{-2}-3.02\times10^{-7}$	28.26
ميثانول – ماء		
5%	$1.00\times10^{-2}-3.02\times10^{-7}$	28.26
10%	$1.00\times10^{-2}-7.53\times10^{-7}$	27.87
15%	$1.00\times10^{-2}-1.39\times10^{-6}$	26.45
20%	$1.00\times10^{-2}-7.42\times10^{-5}$	24.98
25%	$1.00\times10^{-2}-6.73\times10^{-4}$	23.85
ايثانول – ماء		
5%	$1.00\times10^{-2}-3.02\times10^{-7}$	28.26
10%	$1.00\times10^{-2}-6.32\times10^{-7}$	27.96
15%	$1.00\times10^{-2}-3.21\times10^{-6}$	26.11
20%	$1.00\times10^{-2}-4.68\times10^{-5}$	24.82
25%	$1.00\times10^{-2}-9.53\times10^{-4}$	23.16

العمر الزمني للقطب :

تم قياس عمر القطب مـن خـلال معايرتـه بين فترة زمنية وأخـرى وملاحظـة الاسـتجابة النيرنستية له ، إذ وجد إن قطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة المـلدنة DOPP فـي قالـب الـ PU يعمل لمدة (21) يوم ، وقطب البـاريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP فـي قالب الـ PVC يعمل لمدة (29) يوم . وبعد هذه الفترة الزمنية تبدأ حساسية الأقطاب بالانخفـاض ويتغير الميل النيرنستي لها ويعود ذلـك إلـى إن سطح الغشاء يفقد حساسيته بسبب تأثير الأيونـات المتداخلة أو بعض تأثيرات الاستـهلاك للغـشاء مـثل الاحـتكاك الميكـانيكي أو التغيـرات الكيميائية التي تطرأ على الغشاء [14] .

تأثير المواد الملدنة :

تـم دراسة تأثير المادة الملدنة المـستخدمة وذلك باستبدال مادة الـ DOPP بمـواد ملدنـة أخرى وهـي Tributyl phosphate (TBP), Dibutyl phthalate (DBP), 1-Chloronaphthalane (CN) حيـث أظهـرت الأقطاب المحضرة باستخدام هذه المواد اسـتجابة مختلفة للأيون الفلزي ، ويبين الجـدولان (6) و (7) ملخص النتائج التي تم الحصول عليها مـن عمل أقطاب الباريوم الانتقـائية من حيث مـدى الاستجابة ، الميل النيرنستي ، معامل التصحيح ، حد التحسس ، مدى الدالة الحامضية ، مدى درجة الحرارة ، زمن الاستجابة وعمر القطب . ومـن هذين الجدولين يتبين إن أفضل الأقطاب الانتقائية المحضرة لأيون الباريوم كانت المحـضرة مـن المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU والـ PVC باستعمال محلـول الملأ الداخلي(1×10^{-2}) مول/لتر ، حيث أعطـت ميل نيرنستي مقارب للميل النيرنـستي النظـري مقارنة ببقية الأقطاب الانتقائية المحضرة باستعمال المواد الملدنة الأخرى بسبب كون مـادة DOPP الملدنة ذات تجانسية عالية وتعمل علـى سـهولة حركة الأيونات عبر الغشاء الانتقـائي المحـضر [15] .

الجدول (12) ملخص أقطاب الباريوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PU

المادة الملدنة	مدى الاستجابة مول/لتر	Slope mV/decade	معامل التصحيح	حد التحسس مول/لتر	مدى الدالة الحامضية	مدى درجة الحرارة K	زمن الاستجابة ثانية	عمر القطب /أيام
DOPP	$1.00\times10^{-2}-3.10\times10^{-7}$	28.55	0.9972	2.39×10^{-7}	7.0-3.0	303-293	50-15	21
TBP	$1.00\times10^{-2}-3.31\times10^{-7}$	27.53	0.9986	2.75×10^{-7}	8.0-3.0	303-293	60-20	20
DBP	$1.00\times10^{-2}-6.02\times10^{-7}$	27.08	0.9966	4.89×10^{-7}	7.0-3.0	303-293	100-30	18
CN	$1.00\times10^{-2}-6.60\times10^{-7}$	26.55	0.9958	5.12×10^{-7}	8.0-3.0	303-293	180-45	6

الجدول (13) ملخص أقطاب الباريوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PVC

المادة الملدنة	مدى الاستجابة مول/لتر	Slope mV/decade	معامل التصحيح	حد التحسس مول/لتر	مدى الدالة الحامضية	مدى درجة الحرارة K	زمن الاستجابة ثانية	عمر القطب أيام
DOPP	$1.00x10^{-2}$-$3.02x10^{-7}$	28.26	0.9981	$2.51x10^{-7}$	7.0-3.0	303-293	45-10	29
TBP	$1.00x10^{-2}$-$5.62x10^{-7}$	27.17	0.9989	$4.78x10^{-7}$	8.0-3.0	303-293	50-15	27
DBP	$1.00x10^{-2}$-$7.85x10^{-7}$	26.15	0.9988	$5.88x10^{-7}$	7.0-3.0	303-293	90-25	26
CN	$1.00x10^{-2}$-$4.67x10^{-7}$	25.47	0.9984	$3.89x10^{-7}$	8.0-3.0	303-293	120-30	9

معامل الانتقائية وقياس التداخلات :

تم قياس معامل الانتقائية لبيان تأثير الأيونات المتداخلة في استجابة القطب ، حيث تم استعمال الأيونات الموجبة الأحادية والثنائية والثلاثية الآتية :

NH_4^+, K^+, Na^+, Cs^+, Ag^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}, Zn^{+2}, Sn^{+2}, Cd^{+2}, Co^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Bi^{+3}, Fe^{+3}.

ويلاحظ من الجداول(8),(9) قيم $K_{i,j}^{Pot}$ لكل أيون متداخل في كل قطب محضر ، حيث تم استعمال طريقة مزج المحاليل (طريقة المتداخل المتغير) لقياس مدى التداخل الأيونات الأخرى ، إذ تحضر محاليل الأقطاب القياسية بفعالية ثابتة لأيون السترونشيوم والباريوم ($1x10^{-5}$) مول/لتر وفعالية مختلفة للأيون المتداخل 10^{-1}-$1x10^{-4}$ مول/لتر ويقاس الجهد لهذه المحاليل وبعدها تحسب قيمة معامل الانتقائية حسب المعادلة العامة الآتية [16] :

$$a_j^{Zi/Zj} K_{i,j}^{Pot} = a_i \{anti\ log\ (E_i-E_j)/S\} - a_i \qquad ......(1)$$

بصورة عامة تتأثر قيمة $K_{i,j}^{Pot}$ بالحركة النسبية للأيونات (i) و (j) خلال الغشاء الانتقائي عند حالة الاتزان التي تحصل بين الأيونات في الغشاء والأيونات في المحلول حسب المعادلة الآتية [17] :

$$B_{i\,(sol.)} + A_{i\,(mem.)} \rightleftharpoons B_{i\,(mem.)} + A_{i\,(sol.)} \qquad ......(2)$$

حيث إن :

$B_{j\,(sol.)}$ يمثل تركيز الأيون المتداخل المحلول .

$A_{i\,(mem.)}$ يمثل تركيز الأيون الأساس في الغشاء .

فعندما يكون الغشاء انتقائي جدا تجاه الأيون (i) مقارنة بالأيون المتداخل (j) تكون قيمة $K_{i,j}^{Pot}$ >1 ، حيث تؤدي الزيادة في تركيز الأيون المتداخل الى زيادة قيمة $K_{i,j}^{Pot}$ وذلك بسبب زيادة نسبة (a_{Bj}/a_{Ai}) في المحلول . كما تم حساب قيمة error % من المعادلة الآتية :

$$\%\ error = \{(K_{i,j}^{Pot}\ a_j^{Zj/Zi})/\ a_i\}\ x\ 100 \qquad ......(3)$$

فعندما تكون قيمة error % بالنسبة إلى الأيونات الأحادية 4% والأيونات الثنائية 8% والأيونات الثلاثية 12% ، يعتبر الخطأ مسموح به والأيون المتداخل عند هذا التركيز لا يؤثر على استجابة القطب ، أما إذا كانت نسبة الخطأ اكبر من النسب المئوية أعلاه فأن الأيون المتداخل عند هذا التركيز يؤثر على استجابة القطب لذا يتم إضافة عوامل الحجب لتقليل من فعالية الأيون المتداخل

في المحلول ولتكون استجابة القطـب الانتقـائي المحضر لأيون المعني فقط .

الجدول (14) يوضح المتداخلات مع قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

نوع الأيون	الأيون المتداخل ، B	$K_{Sr,B}^{Pot}$
الأيونات أحادية الشحنة	NH_4^+	4.5×10^{-6}
	K^+	4.6×10^{-6}
	Na^+	5.3×10^{-7}
	Cs^+	9.7×10^{-7}
	Ag^+	6.2×10^{-7}
الأيونات ثنائية الشحنة	Mg^{+2}	9.5×10^{-6}
	Ca^{+2}	8.2×10^{-6}
	Ba^{+2}	5.5×10^{-5}
	Fe^{+2}	3.9×10^{-6}
	Zn^{+2}	5.4×10^{-6}
	Sn^{+2}	6.7×10^{-6}
	Hg^{+2}	7.7×10^{-6}
	Pb^{+2}	1.4×10^{-6}
	Mn^{+2}	2.5×10^{-6}
	Co^{+2}	6.4×10^{-6}
	Cu^{+2}	5.7×10^{-6}
	Ni^{+2}	1.5×10^{-6}
	Cd^{+2}	2.4×10^{-6}
الأيونات ثلاثية الشحنة	Fe^{+3}	4.7×10^{-7}
	Bi^{+3}	3.6×10^{-7}

فبالنسبة إلى الأيونات أحادية الـشحنة وهـي $NH_4^+, K^+, Na^+, Cs^+, Ag^+$ فيكـون تـداخلها قليل على الرغم من كون الايثرات التاجية بصورة عامة تكون معقدات أكثر استقرار مـع أيونـات العناصر القلوية ويتم معرفة ذلك من خـلال قـيم معامل الانتقائية القليلة نوعاً ما مع هذه الأيونـات والتابعة لأقطاب السترونشيوم والبـاريوم حيـث تمتلك أيونات NH_4^+ وK^+ اكبر قيمة من $K_{i,j}^{Pot}$ وذلك بسبب تقارب قطرها الأيوني مع قطر فجوة DB18C6 حيث يبلغ القطـر الأيـوني لأيـون NH_4^+ حـوالي 2.84Å ولأيـون K^+ حـوالي 2.66Å [18]. أما بالنسبة إلـى الأيونـات ثنائيـة الـشحنة وهـي $Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Fe^{+2}, Pb^{+2}, Hg^{+2}, Zn^{+2}, Sn^{+2}, Cd^{+2}, Co^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}$ فقـد كانـت قـيم معامـل الانتقائية لهذه المجموعة مـن الأيونات قليلة نوعا ما بسبب تبـاعد الأقطـار الأيونية لهذه الأيونات عن سعة فجوة الأيثر التاجي ، باسـتثناء أيـون Ba^{+2} الذي يكون اكثر الأيونات تداخلاً في أقطاب السترونشيوم ، وذلك لتقارب الأقطـار الأيونيـة لأيون Sr^{+2} والذي يبلغ 2.26Å ولأيـون Ba^{+2} والذي يبلغ 2.70Å مع سعة فجوة الأيثر التـاجي DB18C6 [19] . أما بالنسبة إلى الأيونات ثلاثية الشحنة وهي Fe^{+3}, Bi^{+3} فقد كان تداخلها قليـل جداً ،إذ كانت قيم معامل الانتقائية صـغيرة جـداً ومن ثم لا يكون لهذه الأيونات تأثيرا كبيرا علـى استجابة الأقطاب .

فبالنسبة إلى قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالـة DB18C6 والمـادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU ، يلاحظ عنـد تطبيق المعادلة (3) إن تركيز الأيونات المتداخلة الأحادية المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطـأ

إلى 4 % هو (0.1) مول/لتر باسـتثناء أيـوني NH_4^+, K^+ حيث يكون التركيز المسموح لهمـا حتى لا يحدث خطأ هو ($1x10^{-3}$) مول/لتر . أما بالنسبة إلى الأيونات المتـداخلة ثنـائية الشحنـة فيكـون التركيز المسمـوح به حتـى لا تـصل نسبة الخطأ إلـى 8 % هـو (0.1) مـول/لتـر باستثنــاء الأيــونات Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2} حيـث يكـون التـركيز المسموح لهم حتـى لا يحدث خطأ هو ($1x10^{-2}$) مول/لتر . أما بالنسبة إلى الأيونات المتـداخلة ثلاثية الشحنـة فيكـون التركيز المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطأ إلى 12% هو (0.1) مول/لتر .

الجدول (15) يوضح المتداخلات مع قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

نوع الأيون	الأيون المتداخل ، B	
الأيونات أحادية الشحنة	NH_4^+	$6.2x10^{-6}$
	K^+	$5.3x10^{-6}$
	Na^+	$7.4x10^{-7}$
	Cs^+	$5.2x10^{-7}$
	Ag^+	$7.2x10^{-7}$
الأيونات ثنائية الشحنة	Mg^{+2}	$8.5x10^{-6}$
	Ca^{+2}	$9.4x10^{-6}$
	Sr^{+2}	$1.2x10^{-5}$
	Fe^{+2}	$7.4x10^{-6}$
	Zn^{+2}	$1.5x10^{-6}$
	Sn^{+2}	$5.5x10^{-6}$
	Hg^{+2}	$3.5x10^{-6}$
	Pb^{+2}	$1.4x10^{-6}$
	Mn^{+2}	$2.7x10^{-6}$
	Co^{+2}	$5.4x10^{-6}$
	Cu^{+2}	$1.0x10^{-7}$
	Ni^{+2}	$2.4x10^{-6}$
	Cd^{+2}	$2.8x10^{-6}$
الأيونات ثلاثية الشحنة	Fe^{+3}	$6.1x10^{-7}$
	Bi^{+3}	$3.9x10^{-7}$

وبالنسبة إلى قطب البـاريوم (II) الانتقـائي المتكون من المادة الفعالـة DB18C6 والمـادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC ، يلاحظ عند تطبيق المعادلة (3) إن تركيز الأيونات المتداخلة الأحادية المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطـأ إلى 4 % هو (0.1) مول/لتر باسـتثناء أيـوني NH_4^+, K^+ حيث يكون التركيز المسموح لهمـا حتى لا يحدث خطأ هو ($1x10^{-3}$) مول/لتر . أما بالنسبة إلى الأيونات المتـداخلة ثنـائية الشحنـة فيكـون التركيز المسمـوح به حتـى لا تـصل نسبة الخطأ إلـى 8 % هـو (0.1) مـول/لتـر باستثنــاء الأيــونات Ca^{+2}, Mg^{+2}, Sr^{+2} حيـث يكـون التـركيز المسموح لهم حتـى لا يحدث خطأ هو ($1x10^{-2}$) مول/لتر . أما بالنسبة إلى الأيونات المتــداخلة ثــلاثية الـشحنـة فيكـون التركيز المسمـوح به حتـى لا تـصل نسبة الخطأ إلى 12% هو (0.1) مول/لتر .

أهم التقنيات باستعمال أقطاب الانتقاء الأيوني :

مختبرياً ؛ تم تحـضير تــراكيز مــختلفة مـن المحاليل القياسـية لأيـون السترونـشيوم والباريوم (II) ، وتم تعيين تراكيز هذه المحاليـل بالطريقة الامتصاص الذري اللهبي ومقارنة نتائج

هذه الطريقة مع نتائج الطرائق المجهادية والتـي القياسية وطريقة التسحيح الجهدي .
تشمل الطريقة المباشـرة وطريقـة الإضـافات

الجدول (16) مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

التراكيز نظريا مول/لتر	طريقة الامتصاص الذري مول/لتر	الطريقة المباشرة			طريقة الإضافات القياسية			طريقة التسحيح الجهدي		
		عمليا مول/لتر	*RSD%*	**RE%**	عمليا مول/لتر	*RSD%*	**RE%**	عمليا مول/لتر	*RSD%*	**RE%**
1.12×10^{-5}	1.10×10^{-5}	1.09×10^{-5}	2.13	-2.67	1.05×10^{-5}	3.12	-6.25	9.98×10^{-6}	4.57	-10.89
1.50×10^{-5}	1.47×10^{-5}	1.44×10^{-5}	3.77	-4.00	1.38×10^{-5}	3.91	-8.00	1.25×10^{-5}	4.71	-16.00
4.50×10^{-6}	4.46×10^{-6}	4.41×10^{-6}	2.98	-2.00	4.32×10^{-6}	4.16	-4.00	2.60×10^{-6}	4.91	-42.22

الجدول (17) مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

التراكيز نظريا مول/لتر	طريقة الامتصاص الذري مول/لتر	الطريقة المباشرة			طريقة الإضافات القياسية			طريقة التسحيح الجهدي		
		عمليا مول/لتر	*RSD%*	**RE%**	عمليا مول/لتر	*RSD%*	**RE%**	عمليا مول/لتر	*RSD%*	**RE%**
1.12×10^{-5}	1.10×10^{-5}	1.05×10^{-5}	2.68	-6.25	1.02×10^{-5}	3.48	-8.92	9.88×10^{-6}	5.53	-11.69
1.50×10^{-5}	1.47×10^{-5}	1.42×10^{-5}	2.11	-5.33	1.37×10^{-5}	3.39	-8.66	1.19×10^{-5}	6.02	-20.66
4.50×10^{-6}	4.46×10^{-6}	4.43×10^{-6}	3.01	-1.55	4.30×10^{-6}	3.82	-4.44	3.08×10^{-6}	5.23	-31.55

الجدول (18) مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

التراكيز نظريا مول/لتر	طريقة الامتصاص الذري مول/لتر	الطريقة المباشرة			طريقة الإضافات القياسية			طريقة التسحيح الجهدي		
		عمليا مول/لتر	*RSD%*	**RE%**	عمليا مول/لتر	*RSD%*	**RE%**	عمليا مول/لتر	*RSD%*	**RE%**
$1.44x10^{-5}$	$1.42x10^{-5}$	$1.40x10^{-5}$	1.17	-2.77	$1.31x10^{-5}$	3.82	-9.02	$1.29x10^{-5}$	7.61	-10.41
$2.10x10^{-5}$	$2.09x10^{-5}$	$2.06x10^{-5}$	1.27	-1.90	$2.01x10^{-5}$	4.39	-4.28	$1.75x10^{-5}$	6.36	-16.66
$7.20x10^{-6}$	$7.17x10^{-6}$	$7.15x10^{-6}$	2.08	-0.69	$7.03x10^{-6}$	4.23	-2.36	$6.59x10^{-6}$	6.31	-8.47

الجدول (19) مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

التراكيز نظريا مول/لتر	طريقة الامتصاص الذري مول/لتر	الطريقة المباشرة			طريقة الإضافات القياسية			طريقة التسحيح الجهدي		
		عمليا مول/لتر	*RSD%*	**RE%**	عمليا مول/لتر	*RSD%*	**RE%**	عمليا مول/لتر	*RSD%*	**RE%**
$1.44x10^{-5}$	$1.42x10^{-5}$	$1.39x10^{-5}$	1.65	-3.47	$1.25x10^{-5}$	4.53	-13.19	$1.18x10^{-5}$	6.31	-18.05
$2.10x10^{-5}$	$2.09x10^{-5}$	$2.05x10^{-5}$	1.73	-2.38	$1.98x10^{-5}$	4.31	-5.71	$1.75x10^{-5}$	4.37	-16.66
$7.20x10^{-6}$	$7.17x10^{-6}$	$7.10x10^{-6}$	3.01	-1.38	$6.95x10^{-6}$	3.89	-3.47	$6.50x10^{-6}$	3.82	-9.72

المصادر :

1- I. K. Al-Hitte, G.J. Moody & J. D. R. Thomas, ***Analyst,*** 1983, **108**, 1209.

2- J. Koryta, ***Ion-selective Electrode,*** Cambridge University Press, London, (1975),
48, 2.

3- D. A. Skooge & D. M. West, ***Fundamentals of Analytical Chemistry,*** 4^{th} Edition, Saunders College Publishing, Japan, (1982), P. 398, 401, 399- 400, 418.

4- K. Othmer, ***Encyclopedia of Chemical Technology,***1981, **13**, 233.

5- V. K. Gupta, R. Ludwig & S. Agarwal, ***Analytical Sciences***, 2005, **21**, 293.

6- A. K. Jain, V. K. Gupta & J. R. Raisoni, ***Sensors,*** 2004, 115.

7- W. Y. Al-Auni, ***Nat. J. Chem.,*** 2001, **4**, 738.

8- Y. P. Feng, G. Goodlet, N. K. Harris, M. M. Islam, G.J. Moody & J. D. R. Thomas, ***Analyst,*** 1991, **116**, 469.

9- Z. M. Al-Mosawy, **M. Sc. Thesis**, Babylon University (2002).

10- N. A. O. Al-Azzawi, **M. Sc. Thesis,** Baghdad University (2000).

11- A. Graggs, G.J. Moody & J. D. R. Thomas, ***J. Chem. Educ.,*** 1974, **5**, 541.

12- M. M. Al-Rufaie, **M. Sc. Thesis,** Babylon University (2004).

13- M. R. Ganjanli, M. Yousefi, M. Javanbakht, T. Poursaberi, M. S. Niasary, L. H. Babei, E. Latifi & M. Shamsipur, ***Analytical Sciences***, 2002, **18**, 887.

14- A. Evans, ***Analytical Chemistry by Open Learning,*** John Wiley and Sons, INC., London, (1987), P. 148, 198.

15- W. H. Mahmoud, ***Analytical Sciences***, 2003, **19**, 361.

16- E. Bakker, P. Buhlmann & E. Pretsch, ***Chem. Rev.,*** 1997, **97**, 3083.

17- P. Buhlmann & Y. Umezawz, ***Electroanalysis,*** 1999, **11**, 687.

18-M. Hiraoka, **Crown Compounds, Their Characteristics and Applications,** Elserier Scientific publishing Co., Amsterdam, (1982), P. 67-69, 75.