

تحضير أقطاب إنتقائية سائلة باستخدام المركب  
Dibenzo-18-crown-6  
وتطبيقها في تقدير أيوني الكوبلت (II) والنيكل (II)

رسالة مقدمة  
إلى مجلس كلية العلوم – جامعة بابل  
و هي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في  
علوم الكيمياء

من قبل  
مهيمن محمد مجيد الرفيعي  
بكالوريوس علوم كيمياء – جامعة الكوفة  
٢٠٠١

# إقرار المشرفين

نشهد أن إعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافنا في قسم الكيمياء/ كلية العلوم / جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء .

التوقيع:

الإسم: د. قاسم حسن كاظم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: كلية العلوم – جامعة بابل

التاريخ: / / ٢٠٠٤

التوقيع:

الإسم: د. عباس نور الشريفي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: كلية العلوم - جامعة بابل

التاريخ: / / ٢٠٠٤

## توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة الى التوصية أعلاه المقدمة من قبل الأساتذة المشرفين أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الراي فيها.

التوقيع:

الإسم: د. قاسم حسن كاظم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: كلية العلوم – جامعة بابل

التاريخ: / / ٢٠٠٤

## قرار لجنة المناقشة

نشهد باننا أعضاء لجنة التقويم و المناقشة إطلعنا على هذه الرسالة و قد ناقشنا الطالب في محتوياتها و فيما له علاقة بها و ذلك بتاريخ ٤ / ٨ / ٢٠٠٤ و وجدنا أنها جديرة بالقبول بتقدير ( **إمتياز** ) لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع:

رئيس اللجنة: د. معين اسكندر الجبوري  
المرتبة العلمية: استاذ  
العنوان: كلية التربية - ابن الهيثم/ جامعة بغداد  
التاريخ: / / ٢٠٠٤

التوقيع:

عضو اللجنة: د. حسين جاسم محمد  
المرتبة العلمية: مدرس  
العنوان: كلية العلوم/ جامعة بغداد  
التاريخ: / / ٢٠٠٤

التوقيع:

عضو اللجنة: د. علاء كريم الغزالي  
المرتبة العلمية: استاذ مساعد  
العنوان: كلية التربية - ابن الهيثم/ جامعة بغداد  
التاريخ: / / ٢٠٠٤

التوقيع:

عضو اللجنة(المشرف): د. عباس نور الشريفي  
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد  
العنوان: كلية العلوم / جامعة بابل  
التاريخ: / / ٢٠٠٤

التوقيع:

عضو اللجنة(المشرف): د. قاسم حسن كاظم  
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد  
العنوان: كلية العلوم / جامعة بابل  
التاريخ: / / ٢٠٠٤

مصادقة عمادة كلية العلوم – جامعة بابل  
أصادق على ما جاء في قرار اللجنة أعلاه

التوقيع:

الأسم: د. عودة مزعل الياسري  
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد  
العنوان : كلية العلوم / جامعة بابل  
التاريخ: / / ٢٠٠٤

*Prepare of liquid selective electrodes by  
employing  
Dibenzo-18-crown-6  
and application of them to determine  
Cobalt (II) and Nickel (II) ions*

A thesis

*Submitted to the the College of Science  
University of Babylon  
In Partial Fulfillment of the Requirements  
For the Degree of Master of Science in  
Chemistry*

By

**Mohauman Mohammad Al-Rufaie**

B. SC. Qufa University

٢٠٠١

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَأَنْ لَيْسَ لِلإِنْسَانِ الأَمَّا

سَعَى

وَأَنْ سَعِيهِ سَوْفَ يُرَى ثُمَّ

يُجْزَاهُ الْجِزَاءَ الأَوْفَى

صدق الله العلي العظيم

النجم / ٣٩-٤١

# الإهداء



إلى روحٍ بات مكانها في القلب دوماً  
إلى روح أمي التي ملأت لي الرحب حباً  
إلى روحٍ صاغت لي من العلم درياً

إلى من صاغت لي من المستحيل أملاً  
وجعلت لي من جروحها عزاً وفخراً  
إلى التي لا أزال لا أملك في وصفها وصفاً  
إلى السكينة والأمان  
..... أمي

## شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد المرسلين والخلق أجمعين محمد (ص) وعلى  
آله وصحبه الخيرين.

أتقدم بالشكر الجزيل وعظيم الامتنان لاساتذتي الأفاضل الأستاذ المساعد الدكتور عباس نور  
الشريفي والأستاذ المساعد الدكتور قاسم حسن لاقتراحهما موضوع البحث ولما ابدياه لي من  
مساعدة وملحوظات قيمة إضافة إلى الدعم والتشجيع خلال مدة البحث.

كما اتقدم بالشكر والامتنان الى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم وقسم الكيمياء اساتذة  
ومنتسبين.

واتقدم بالشكر والاحترام للمدرس المساعد ظاهر محسن كاظم لتقويم الرسالة لغوياً.  
واخيراً، اقدم الشكر الجزيل للمدرس المساعد نمي مجيد أحمد لتعاونها في طباعة الرسالة.

# المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع	التسلسل
٣٢-١	الفصل الاول	-١
١	مقدمة عامة	١-١
٢	تصنيف الأقطاب الانتقائية للأيونات	٢-١
٢	الأقطاب ذات الأغشية السائلة	١-٢-١
٣	الأقطاب ذات الأغشية الصلبة	٢-٢-١
٤	الأقطاب الحساسة للغاز	٣-٢-١
٤	الأقطاب الأنزيمية	٤-٢-١
٥	الأقطاب المايكروية	٥-٢-١
٥	حساب جهد الأقطاب الإنتقائية للأيون	٢-١
٧	الانتقائية ومعامل الانتقائية	٤-١
٧	طرائق تقدير معامل الانتقائية	٥-١
٧	الطريقة الكلاسيكية	١-٥-١
٨	طريقة مزج المحاليل	٢-٥-١
٨	الطريقة التوافقية	٣-٥-١
٩	طرائق حديثة لوصف الانتقائية	٦-١
٩	خواص الأقطاب	٧-١
١٠	العوامل المؤثرة على استجابة القطب	٨-١
١١	الطرائق التحليلية المستعملة في الأقطاب الانتقائية	٩-١
١٣	أنواع الناقلات الأيونية	١٠-١
١٤	المركبات التاجية	١١-١
١٥	صفات ومميزات المركبات التاجية	١٢-١
١٦	العوامل المؤثرة على استقرارية المعقدات	١٣-١
١٧	المركب ٦-crown-١٨-dibenzo ومعقداته مع الأيونات الثنائية	١٤-١
١٧	ميكانيكة الانتقال الأيوني خلال الأغشية السائلة	١٥-١
١٨	غشاء القطب المعتمد على بولي فنيل كلورايد PVC	١٦-١
١٩	المواد الملدنة تأثيرها وأنواعها	١٧-١
٢٠	الكوبلت ومعقداته الثنائية	١٨-١
٢٠	النيكل ومعقداته الثنائية	١٩-١
٢١	الأقطاب الانتقائية المحضرة لايونات الكوبلت والنيكل	٢٠-١
٢٣	بعض الطرائق المستعملة في تقدير الكوبلت والنيكل	٢١-١
٢٤	الدراسات الحديثة حول أقطاب الانتقاء الأيوني	٢٢-١
٣١	تطبيقات الأقطاب الانتقائية الأيونية	٢٣-١
٣٢	الهدف من البحث	٢٤-١

٤٤-٣٣	الفصل الثاني الجزء العملي	-٢
٣٣	الاجهزة	١-٢
٣٤	المواد الكيمياوية	٢-٢
٣٥	تحضير المحاليل القياسية	٣-٢
٣٥	محلول الكوبلت (II) القياسي ( ٠.١ مول/ لتر)	١-٣-٢
٣٥	محلول النيكل (II) القياسي ( ٠.١ مول/ لتر)	٢-٣-٢
٣٥	محلول الايونات المتداخلة الخزينة	٣-٣-٢
٣٧	المحاليل المستعملة في القياسات الطيفية	٤-٢
٣٧	تحضير الأغشية الانتقائية	٥-٢
٣٧	تحضير وصب الغشاء	١-٥-٢
٣٨	تركيب قطب الانتقاء الايوني	٦-٢
٤١	القياسات الجهدية	٧-٢
٤١	تعيين منحني المعايرة	١-٧-٢
٤١	تعيين مدى الدالة الحامضية للأيون	٢-٧-٢
٤٢	دراسات التداخل	٣-٧-٢
٤٢	منحني المعايرة للكوبلت (II) بالطريقة الطيفية	٨-٢
٤٣	ايجاد منحني المعايرة للنیکل (II) بالطريقة الطيفية	٩-٢
٤٣	تقدير النيكل أو الكوبلت مجهادياً	١٠-٢
٤٣	الطرائق المجهادية المباشرة	١-١٠-٢
٤٣	طريقة الاضافات القياسية المتعددة	٢-١٠-٢
٤٤	التسحيحات الجهدية	٣-١٠-٢
٤٤	دراسة تأثير درجة الحرارة	٤-١٠-٢
٤٤	تأثير المذيب على استجابة القطب	٥-١٠-٢
١٠١-٤٥	الفصل الثالث النتائج والمناقشة	-٣
٤٦	أقطاب الكوبلت والنيكل الانتقائية باستعمال المادة الملدنة DBPH	١-٣
٤٦	استجابة الاقطاب ومنحني المعايرة	١-١-٣
٤٧	تأثير تركيز محلول الملئ الداخلي	٢-١-٣
٤٩	تأثير تغير مدى الدالة الحامضية	٣-١-٣
٥٠	زمن استجابة القطب	٤-١-٣
٥١	عمر القطب الزمني	٥-١-٣
٥١	دراسة تأثير درجة الحرارة	٦-١-٣
٥١	تأثير المذيب	٧-١-٣
٥٣	٢-٣ أقطاب الكوبلت والنيكل الانتقائية باستعمال المادة الملدنة DOPP	
٥٣	استجابة الاقطاب ومنحني المعايرة	١-٢-٣
٥٤	تأثير محلول الملئ الداخلي	٢-٢-٣
٥٦	تأثير تغير الدالة الحامضية	٣-٢-٣
٥٧	زمن الاستجابة	٤-٢-٣
٥٨	العمر الزمني للقطب	٥-٢-٣

٥٨	تأثير درجة الحرارة	٦-٢-٣
٥٨	تأثير المذيب	٧-٢-٣
٦٠	أقطاب الكوبلت والنيكل الانتقائية باستعمال المادة الملدنة TBP	٣-٣
٦٠	استجاب القطب ومنحني المعايرة	١-٣-٣
٦١	تأثير محلول الملئ الداخلي	٢-٣-٣
٦٣	تأثير تغير مدى الدالة الحامضية	٣-٣-٣
٦٥	زمن استجابة القطب	٤-٣-٣
٦٥	عمر القطب	٥-٣-٣
٦٦	تأثير درجة الحرارة	٦-٣-٣
٦٦	تأثير المذيب	٧-٣-٣
٦٨	أقطاب الكوبلت والنيكل الانتقائية باستعمال المادة الملدنة NOPE	٤-٣
٦٨	استجاب القطب ومنحني المعايرة	١-٤-٣
٦٩	تأثير محلول الملئ الداخلي	٢-٤-٣
٧١	تأثير تغير مدى الدالة الحامضية	٣-٤-٣
٧٣	زمن الاستجابة	٤-٤-٣
٧٣	عمر القطب الزمني	٥-٤-٣
٧٣	تأثير درجة الحرارة	٦-٤-٣
٧٣	تأثير المذيب	٧-٤-٣
٧٥	أقطاب الكوبلت والنيكل الانتقائية باستعمال المادة الملدنة C.N	٥-٣
٧٥	استجاب القطب ومنحني المعايرة	١-٥-٣
٧٦	تأثير محلول الملئ الداخلي	٢-٥-٣
٧٨	تأثير تغير مدى الدالة الحامضية	٣-٥-٣
٨٠	زمن الاستجابة	٤-٥-٣
٨٠	عمر القطب الزمني	٥-٥-٣
٨٠	تأثير درجة الحرارة	٦-٥-٣
٨٠	تأثير المذيب	٧-٥-٣
٨٢	أقطاب الكوبلت والنيكل الانتقائية باستعمال المادة الملدنة OA	٦-٣
٨٢	استجاب القطب ومنحني المعايرة	١-٦-٣
٨٣	تأثير محلول الملئ الداخلي	٢-٦-٣
٨٥	تأثير تغير مدى الدالة الحامضية	٣-٦-٣
٨٧	زمن الاستجابة	٤-٦-٣
٨٧	عمر القطب لزمني	٥-٦-٣
٨٧	تأثير درجة الحرارة	٦-٦-٣
٨٧	تأثير المذيب	٧-٦-٣
٨٨	ملخص أقطاب الكوبلت (II) والنيكل (II) الانتقائية باستعمال المواد الملدنة المختلفة	٧-٣
٩٠	معامل الانتقائية وقياس التداخلات	٨-٣
٩٣	أهم التقنيات باستعمال اقطاب الانتقاء الايوني	٩-٣
٩٧	مناقشة تأكيد تكوين المعقدات	١٠-٣

و

١٠١	الاستنتاجات	١١-٣
١٠١	العمل المستقبلي	١٢-٣
١١٣-١٠٢	المصادر	
A-B	الخلاصة باللغة الانكليزية	

## الخلاصة

إن العمل المنجز في هذه الرسالة تم في جامعة بابل للمدة من اكتوبر ٢٠٠٢ ولغاية اكتوبر ٢٠٠٣ وبإشراف الاستاذ المساعد الدكتور عباس نور الشريفي والاستاذ المساعد الدكتور قاسم حسن كاظم. وباستثناء ما مشار اليه بمصدر معين فان المعلومات الموجودة هي من نتاج الباحث وانها لم تقدم لنيل درجة علمية اخرى سابقاً.

حضرت أقطاب انتقائية سائلة عة لأيوني الكوبلت (II) والنيكل (II) المعتمدة على أغشية تحتوي على المادة الفعالة ٦-crown-١٨-Dibenzo مع مواد ملدنة عة وهي:

**Di-n-butyl phthalate. (DBPH), Di-n-Octyl phenyl phthalate. (DOPP),**

**Tri-n-butyl phosphate. (TBP), Oleic acid (OA)**

**Ortho-Nitro phenyl ethyl ether. (NOPE), ١-Chloro naphthalene (CN).**

درست خواص الاقطاب الانتقائية المحضرة ومواصفاتها من خلال تعيين مدى التراكيز، و حد التحسس، والميل النيرنستي، والعمر الزمني، وزمن الاستجابة، وتأثير الدالة الحامضية، وتأثير درجة الحرارة، وتأثير المذيب. وتضمنت الدراسة ايضاً قياس انتقائية هذه الاقطاب بوجود ايونات اخرى واطهرت النتائج ان قيم الميل لهذه الاقطاب تراوحت بين  $\frac{mV}{decade}$  (٣١-٢٣.٥) وكان مدى الاستجابة  $^{-10}$  (١٠-١٠) مول/لتر ولمدى pH = ٣-١٠ ولكلا الايونين  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ .

حققت الاقطاب المعتمدة على المادة الملدنة DBPH مواصفات جيدة يمكن الاعتماد عليها في تعيين تراكيز ايونات  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  بصورة جيدة ودقيقة، إذ أعطى مدى استجابة خطية لمدى التراكيز الذي تراوح بين  $^{-10}$  (١٠-١٠) مول/لتر ولكلا الايونين  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  وبمعامل تصحيح مقداره (  $r = 0.9962$  للكوبلت و  $r = 0.9976$  ) للنيكل. اما قيم الميل فكانت مساوية الى  $\frac{mV}{decade}$  ٣٠ و  $\frac{mV}{decade}$  ٢٩ لقطبي الكوبلت والنيكل الانتقائيين على التوالي.

اما قيم حد التحسس فقد وصلت الى  $(9.3 \times 10^{-7})$  مول/لتر لقطب الكوبلت ولقطب النيكل x  $(5 \times 10^{-8})$  مول/لتر، وقد تراوحت قيمة الدالة الحامضية للأقطاب بين (٢-١٠) و (٢-٨) لكلا الايونين على التوالي وبعمر زمني مقداره (٢٢) يوم بالنسبة لقطب الكوبلت الانتقائي، و (٢٤) يوم لقطب النيكل الانتقائي.

ب

وشملت الدراسة دراسة تأثير المذيب ودرجة الحرارة باستعمال مذيبات مختلفة مثل الاسيتون والايثانول والميثانول، وقد تم قياس نسب التداخل للأيونات الاحادية والثنائية والثلاثية الشحنة المختلفة (٢٨ أيون) مع القطب المعتمد على المركب التاجي ٦-crown-١٨-dibenzo وباستعمال المادة المدنة DBPH بوساطة طريقة مزج المحاليل وبينت النتائج ان الايونات الاحادية والثلاثية تتداخل بنسب أقل من الايونات الثنائية وطبقت طريقة تعيين ايونات  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  بوجود هذه الايونات المتداخلة. وباستعمال القطبين الانتقائيين المذكورين أعلاه على نماذج لمحاليل قياسية من  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  المحضرة في المختبر وتم قياس التراكيز بالطرائق الجهدية، وباستعمال الاقطاب المذكورة آنفاً، حيث تم اجراء تطبيقات مختلفة لها، وطبقت تقنيات التعيين المباشر وطريقة الاضافات القياسية المتعددة وطريقة التسحيح الجهدية .

تمت مقارنة النتائج المحسوبة مع النتائج المحصلة من الطريقة الطيفية (Uv.- Vis) من خلال حسابات الخطأ النسبي المئوي (RE%).

# *Abstract*

This work described in this thesis was undertaken at the university of Babylon between October 2002 & October 2003 under the supervision of Dr. Abass Noor Al-Sharify & Dr. Kasim Hassan . Expet where indicated by references, it is the original work of the author & has not submitted for any other degree.

In this study, Co(II) & Ni(II) selective membrane electrodes were prepared which based on membranes containing sensor Dibenzo-18-crown-6 with plasticizer substances such DBPH, DOPP, TBP, OA, NOPE& C. N.

The Characteristic & properties of selective electrodes were studied by determining the concentration rang, detection limit, slope, response time, life time, effect of pH, effect of temperature & effect of solvent. The selectivity of electrodes with other ions were also studied, the results occur the values of slope are 31 mv/decade , 23.0 mv/decade at (10<sup>-1</sup> - 10<sup>-6</sup>) mol/L at pH=2.1 to Ni(II), Co(II) respectively.

The electrodes which depended on the plasticizer substance DBPH were given a good characteristic to determine the low concentration of limit Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ions as a good and specific method., where these electrodes were given a linear responsive range at a concentration range (10<sup>-1</sup> - 10<sup>-6</sup>) M at r= 0.9962 for Co(II) & r= 0.9976 for Ni(II) . But the slope value equal 30  $\frac{mv}{decade}$  & 29  $\frac{mv}{decade}$  for Co & Ni selective electrodes respectively.

The detection limit value are 9.3x10<sup>-7</sup> M for Cobalt electrode & 10<sup>-6</sup> Mol/L for Nickel electrode, the pH values range equal (2.1 - 2.8) for Co & Ni at life time 22 day for selective electrode membrane of Co(II) & 24 day for selective electrode membrane of Ni(II).

This study was consist such as of these electrodes of effect of solvent & temperature by using different solvents as acetone, ethanol and methanol on the reposes.

The interference ratio was determined in the presence of mono, di & tri charge of different ions ( $\text{Y}^{\wedge}$  ions) with the electrode which depended on crown ether dibenzo- $\text{18-crown-6}$  by using plasticizer substance DBPH by mix solution method, the results obtained, the interference of mono & tri ions is less than di ions & using this method to determine  $\text{Co}^{+2}$  &  $\text{Ni}^{+2}$  ions.

The potential methods & the prepared electrodes were applied to determine the concentration of the series of standard solution of Co(II) & Ni(II) which prepared in the laboratory

The direct, standard addition methods & potentiomartic method were applied to determine the concentration of  $\text{Ni}^{+2}$  &  $\text{Co}^{+2}$ . The results were compared with measured results from spectrophotometer method (U.v- Vis) by percentage of relative error RE% and relative standard deraition.

## الفصل الأول المقدمة

### ١-١ مقدمة عامة:

تعد أقطاب الإنتقاع الأيوني ( $ISE_s$ ) (Ion-selective electrodes) من أهم التقنيات الكهروتحليلية الحديثة والسريعة التي يشترط أن يكون التيار المار خلالها يساوي (صفرًا) <sup>(١)</sup>. أكتشفت هذه الأقطاب ذات الأغشية الانتقائية للأيونات من قبل (Wilmost-Ostwald) <sup>(٢)</sup> في عام ١٨٩٠ إذ إنها تعتمد على اساس عملية انتقال الأيونات في المحلول الألكتروليتي، حيث تستعمل فكرة الغشاء النصف ناضح وقياس الجهد للغشاء الذي يفصل بين محلولين مختلفين في التركيز بالنسبة للأيون المقاس ويتم قياس التغير في جهد القطب الإنتقائي المتصل مع أحد الأقطاب المرجعية Reference electrodes ذات الجهد الثابت <sup>(٣)</sup>.

في سنة ١٩٠٠ أكتشف قطب الزجاج الذي استعمل لقياس الدالة الحامضية للمحاليل pH من خلال القياس الجهدي لأيونات الهيدروجين عبر الغشاء الحساس <sup>(٤)</sup>، وبعد ذلك تطورت هذه الأقطاب لكي تصبح حساسة لأيونات مثل  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$  <sup>(٥)</sup>. وفي الستينيات من هذا القرن استطاع Rokosing و Pungor <sup>(٦)</sup> من تحضير نوعاً جديداً من المتحسسات الصلبة؛ إذ تستعمل البلورات الأحادية كما في قطب الفلورايد الانتقائي وحيث يعد من الأغشية الصلبة المتجانسة <sup>(٧)</sup>. بعدها برزت أهمية الأقطاب الانتقائية في التقدير المباشر للأيونات في مجالات شتى منها الطبية والكيمائية والفيزيائية والبيئية؛ في عام ١٩٦٦ تم استعمال المركبات العيانية كناقلات أيونية حساسة في الأغشية الانتقائية <sup>(٨)</sup>. إذ استعمل هذا الغشاء من قبل Eisenmen <sup>(٩)</sup> كناقلات أيونية حساسة لدراسة انتقال ايونات البوتاسيوم في مانتوكونديريا قلب البقر اعتماداً على المادة الحساسة  $CH_18C_6$ ، ففي عام ١٩٦٧ تم ايجاد تركيز أيونات الكالسيوم في مصل الدم باستعمال سائل المادة الفعالة Phosphateester <sup>(١٠)</sup>. وبعد ذلك تم صناعة الأقطاب الأنزيمية إذ استعملت لتقدير الأنزيمات المختلفة في الجسم وكانت لها أهمية كبيرة في المجالات الطبية <sup>(١١)</sup>.

بعد عام ١٩٧٠ طورت الناقلات الأيونية بشكل كبير، حيث مزج السائل العضوي الملدن Plasticizer مع مادة متعدد بولي كلوريد الفينيل PVC، إذ اعتمد كاساس للقاعدة الحاملة Matrix carrier في الأقطاب الأيونية <sup>(١٢)</sup>. وقد طورت هذه الأغشية البوليمرية في تحضير أغشية انتقائية حساسة للأيونات واستعملت في تقدير العديد من العناصر والمركبات العضوية والمركبات الدوائية المختلفة <sup>(١٣)</sup>. حيث استعمل  $ISE_s$  بكثرة في الوقت الحاضر ويعزا سبب ذلك لسرعتها وكفاءتها وانتقائيتها العالية <sup>(١٤)</sup>.

### ٢-١ تصنيف الأقطاب الانتقائية للأيونات:

بصورة عامة، تكون الأقطاب الانتقائية للأيونات ملائمة إما لقياس الأيونات وإما لقياس الجزيئات <sup>(١٥)</sup>. إذ إن التفاعلات الحاصلة في هذه الأقطاب تستند على تفاعلات الأكسدة والاختزال <sup>(١٥)</sup>. وإن هذه الأقطاب تطابق علاقة نيرنست ولكن بمرور الزمن تبتعد هذه العلاقة وتقل استجابتها وبذلك تصنف الأقطاب الانتقائية للأيونات بشكل عام الى ما يأتي <sup>(١٦)</sup>:

#### ١-٢-١ الأقطاب ذات الأغشية السائلة:

يتكون غشاء هذا النوع من قرص صغير بشكل مادة كارهة للماء Hydrophobic filters إذ يحتوي بداخله على مادة مبادل أيوني سالبة أو موجبة أو متعادلة؛ والمبادل يمتاز بانه سائل بلزوجة وسعة تبادل عالية ويكون مذاب في مذيب عضوي ملائم لا يمزج مع الماء <sup>(١٧)</sup> مثل استعمال قطب الكالسيوم الانتقائي المعتمد على الفينومايسين كمبادل أيوني موجب لهذا الأيون <sup>(١٧)</sup>. وكذلك استعمل قطب الموليبيدات الانتقائي ذو مبادل سالب المعتمد في عمله على غشاء يحتوي معقد الكوبلت مع البوروفين، إذ يعمل هذا المعقد كمبادل انيوني مع ايون الموليبيدات <sup>(١٨)</sup>  $MoO_4^{2-}$ . أما المبادل المتعادل فيكون عند استعمال قطب المغنسيوم الحاوي على

Oligopadol, Monopedol كناقل متعادل للمغنيسيوم<sup>(١٩)</sup>. إن من أهم الأقطاب السائلة هو قطب البوناسيوم الحاوي على مادة Volinomycin المضاد الحيوي المعروف، والشكل (١-١) يبين تخطيطاً لعمل مثل هذه الأقطاب<sup>(٢٠)</sup>.

### ١-٢-٢-١ الأقطاب ذات الأغشية الصلبة:

تكون على نوعين الأول الأقطاب ذات الأغشية الصلبة المتجانسة والآخر الأقطاب ذات الأغشية الصلبة غير المتجانسة.

أ- الأقطاب ذات الأغشية الصلبة المتجانسة: وتكون على نوعين:-

#### ١- الأقطاب ذات الأغشية الزجاجية:

إذ تستعمل هذه الأقطاب لتقدير ايونات عديدة ومن أهم الأقطاب هو قطب الزجاج الذي يستعمل لقياس تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول حيث يحتوي على بصيلة من غشاء زجاجي حساس لأيونات الهيدروجين وقطب مرجع داخلي من الفضة-كلوريد الفضة أو الكالوميل<sup>(٢١)</sup>. إذ يتم الزجاج جزئياً مكوناً طبقة من سليكات الألمنيوم الحاوية على أيونات الصوديوم أو الكالسيوم، وإن سمك هذه الطبقة المتميئة يتراوح من (٥-١٠٠) نانومتر لكي يتم التبادل ويكون طبقة ناضحة لأيون الهيدروجين<sup>(٢٢)</sup> وعند تغير تركيب مكونات الغشاء الزجاجي سوف يؤثر ذلك على مدى استجابته لأيونات الهيدروجين، فمثلاً يمكن أن تصبح حساسة لأيونات موجبة أخرى مثل  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ <sup>(٢٣)</sup>.

#### ٢- الأقطاب ذات الأغشية غير الزجاجية:

إذ يكون لها غشاء مكون من ملح أحادي البلورة مثل قطب الفلورايد الأحادي الذي يحتوي على بلورة احادية من فلوريد اللانثونيوم  $\text{LaF}_3$  مغمور في فلوريد اليوربيوم  $\text{EuF}_3$  ذات التوصيلية الكهربائية؛ حيث تظهر مدى استجابة تصل الى  $10^{-6}$  مول \ لتر أو قد يستعمل قطب متعدد البلورات مثل قطب الفضة الإنتقائي الذي يكون حساس لأيونات الفضة ويتكون الغشاء من ملح الكبريتيد الذي يكون إما لوحده وإما يصنع من مزج هاليد أو كبريتيد لأيون ثنائي مثل النحاس أو قد يكون القطب مكون من الهاليد لوحده<sup>(٢٤)</sup>. كما ان هناك نوع يتكون من مزج أكثر من ملح لأيونات مختلفة مع كبريتيد الفضة. كما أن هناك أنواع من الأقطاب لبلورات ثلاثية ورباعية التكافؤ<sup>(٢٥)</sup>. وتكون حساسة لكلا الأيونين الموجب والسالب في البلورة وهي إما بلورة واحدة وإما متعدد البلورات<sup>(٢٥)</sup>.

ب- الأقطاب ذات الأغشية الصلبة غير المتجانسة:



غشاء حساس لعدد من الأيونات ومنها أيونات البوتاسيوم والكالسيوم والصوديوم والمغنيسيوم كما في استعمال قطب مايكروني لتقدير الكالسيوم في الكلية<sup>(٣٩)</sup>.

### ٣-١ حساب جهد الأقطاب الانتقائية للأيون:

يمكن حساب جهد القطب الانتقائي للأيونات بالإعتماد على حساب جهد الغشاء الحدودي الذي يفصل بين المحاليل المختلفة التراكيز لنفس الأيون الفلزي<sup>(٤٠)</sup>. إذ تكون استجابة هذه الأغشية بالإعتماد على المبادلات الأيونية الموجودة فيها التي تكون لها انتقائية للأيون من دون الأيونات الأخرى بالإعتماد على عاملين أساسيين هما: حجم الأيون وشحنته<sup>(٤١)</sup>، مع مراعاة كون التيار المار في هذه الأقطاب مساوياً للصفر. ويمكن توضيح الخلية الملائمة لقياسات الجهد لهذه الأقطاب بحسب الشكل (٢-١).

إذ وجد بأن جهد الخلية يعتمد على فعالية الأيون المقاس ( $a_1$ ) في المحلول الخارجي وفعالية الأيون ( $a_2$ ) في محلول الملى الداخلي التي تكون دائماً ذات فعالية ثابتة للأيون المعني على طرفي الغشاء

قطب مرجعي خارجي SCE	محلول خارجي يحتوي على الأيون المراد فحصه $a_1 = M^{+n}$	الغشاء	محلول ملى داخلي $a_2 = M^{+n+}$	قطب مرجعي داخلي Ag, E <sub>AgCl</sub>
------------------------	--	--------	------------------------------------	--

الشكل (٢-١) الخلية المستعملة لقياسات

ويمكن حساب الجهد وبحسب معادلة نيرنست وكما يأتي:

$$E = Q + 0.591 \log \frac{a_1}{a_2} \quad (1-1)$$

إذ إن الثابت Q يمثل ثابت محصلة الجهود في الخلية وكما يأتي:

$$Q = E_{Ag/AgCl}^{\circ} - E_{SCE}^{\circ} + E_a + E_j \quad (1-2)$$

إذ إن:  $E_{Ag, AgCl}$  و  $E_{SCE}$  يمثلان جهدي القطبين المرجعيين.  
 $E_j$  يمثل جهد ملتقى السائل عبر طرفي الجسر الملحي.  
 $E_a$  هو جهد عدم التناسق (Assymetric potential).

إذ الاختلاف بين جهد السطح الخارجي والداخلي للغشاء يدعى الجهد الحدودي ( $E_b$ ) وكما يأتي:

$$E_b = V_2 - V_1 \quad (1-3)$$

إذ يمثل  $V_2$ ,  $V_1$  الجهد الخارجي للغشاء المتصل بالغشاء الخارجي و الجهد الداخلي للغشاء على

التوالي.

الجهد الكلي للأقطاب الذي يكون مساوياً لمجموع الجهود الحاصلة على الغشاء مضافاً لجهد الانتشار وكما يأتي:

$$E_{mF} = E_{Const} + E_I + E_m \quad (1-٤)$$

$E_m$  = الجهد الكلي للغشاء ،  $E_I$  = جهد الانتشار وهو ثابت عندما يكون حساس للأيون  $i$  فقط فإنه يعتمد على تركيز الأيون في المحلول الخارجي ومن ثم تصبح معادلة نيرنست للغشاء وكما يأتي:

$$E_m = E^o \pm \frac{2.303RT}{nF} \log a_i \quad (1-٥)$$

$E^o$  = الجهد القياسي للأيون ،  $a_i$  = فعالية الأيون ،  $T$  = درجة الحرارة المطلقة  
 $n$  = عدد الألكترونات المفقودة من الأيون  $i$  ،  $F$  = عدد الفرادي.

وبعد التعويض عن قيمة  $RT, F$  يتم الحصول على المعادلة

$$E_m = E^o \pm \frac{0.0591}{n} \log a_i \quad (1-٦)$$

تكون إشارة المعادلة موجبة ، عندما يكون الأيون المقاس موجب الشحنة. وتكون سالبة عندما يكون الأيون المراد قياسه سالباً. وعند بقاء معامل الفعالية ثابتاً فإن الجهد يتناسب طردياً مع تركيز الأيون ومن خلال المعادلة تكون القيمة النظرية لميل المنحني يجب ان تساوي  $59.16 \frac{mv}{decade} \pm$  في درجة حرارة ٢٥ م° ، فعندما يكون الأيون أحادي الشحنة أو ذكر ( $\frac{59.6}{n}$ ) حيث إن  $n$  هو الشحنة الايون المقاس عندما يكون الأيون المقاس متعدد الشحنة<sup>(٤٢)</sup>. إن الأغشية الإنتقائية تمتاز بخاصية التبادل الأيوني الانتقائية بين المحلول الخارجي والداخلي للمادة الفعالة المصنوعة منها الغشاء التي تكون اما ناقلات شحنة أو مبادلات أيونية<sup>(٤٣)</sup>.

## ١-٤ الانتقائية ومعامل الانتقائية: Selectivity and selectivity ratio

تعرف الانتقائية لأيون معين بأنها قدرة القطب على الاستجابة لأيون بوجود ايونات أخرى في المحلول؛ والقطب المثالي تكون استجابته الجهدية لأيون معين غير متأثرة بوجود الأصناف الأيونية الأخرى في المحلول، إذ تعطي الانتقائية معلومات مهمة عن المتداخلات مع الأيون الأصلي<sup>(٤٤)</sup>.  
 إن درجة استجابة القطب لأيون الأساس ( $i$ ) بوجود الأيون المتداخل ( $j$ ) في المحلول تعرف بمعامل الانتقائية Selectivity Coefficient ويرمز له  $K_{i,j}^{Pot}$  وبحسب معادلة<sup>(٤٥)</sup> (Nicolskii- Eisenman).

$$E = Const \pm \frac{2.303RT}{nF} \log \left[ a_i + \sum K_{i,j}^{Pot} a_j^{n/x} \right] \quad (1-٧)$$

إذ إن:

$Const$  = يمثل ثابت الجهد القياسي ،  $a_j$  = فعالية الأيون المتداخل وله شحنة  $x$

$a_i$  = فعالية الأيون الأصلي (المقاس) وله شحنة هي  $n$

إن الإشارة تكون موجبة إذ كان الأيون الأصلي موجب وتكون سالبة إذا كان الأيون سالباً<sup>(٤٦)</sup>.

إن قيمة  $K_{i,j}^{Pot}$  تكون أقل من واحد؛ إذا كانت الاستجابة لأيون الأساس ( $I$ ) لوحده، ولكن تكون القيمة أكبر من الواحد عندما تكون استجابة القطب لأيون المتداخل أكثر مما للأساسي.

## ١-٥ طرائق تقدير معامل الانتقائية:

### Classical method

### ١-٥-١ الطريقة الكلاسيكية

توجد طريقتان لحساب قيمة  $K_{i,j}^{Pot}$  بالاعتماد على تصنيف منظمة IUPAC وهما<sup>(٤٧)</sup>:

### أ- طريقة المحاليل المنفصلة:

يتم قياس جهد الأيون المعني (i) في هذه الطريقة من خلال وجود محلولين الأول للأيون (i) المقاس من دون وجود الأيون المتداخل (j) وبعدها يتم قياس جهد الأيون المتداخل لوحده وباستعمال تراكيز مختلفة من دون الأيون الأصلي<sup>(٤٨)</sup>. ويمكن حساب  $K_{i,j}^{Pot}$  من المعادلة الآتية<sup>(٤٩)</sup>:

$$\text{Log } K_{I,J}^{Pot} = \frac{-ZF[E_{(J)}-E_{(I)}]}{2.303RT} + \text{Log} \left( \frac{a_i}{a_j^{Z_i/Z_j}} \right) \quad (1-8)$$

إذ إن:

$a_i$  = فعالية الأيون الأصلي،  $Z_i$  = شحنة الأيون الأصلي،  $Z_j$  = شحنة الأيون المتداخل  
 $a_j$  = فعالية الأيون المتداخل،  $E_{(I)}$  = جهد الأيون الأصلي،  $E_{(J)}$  = جهد الأيون المتداخل  
 $F$  = عدد الفردي،  $T$  = درجة الحرارة المطلقة،  $R$  = ثابت الغازات

### ب- طريقة المتداخلات الثابتة:

إن منحنى المعايرة في هذه الحالة يكون للأيون المقاس مع تركيز ثابت للأيون المتداخل وبحسب المعادلة الآتية<sup>(٥٠)</sup>:

$$\text{Log } K_{I,J}^{Pot} = \text{Log} \left( \frac{a_i(DL)}{a_j(BG)^{Z_i/Z_j}} \right) \quad (1-9)$$

إذ إن:

$a_i(DL)$  = فعالية الأيون الأصلي عند التحسس الواطئ  
 $a_j(BG)$  = فعالية ثابتة للأيون المتداخل

لذا تطبق هذه الطريقة في حالة عدم الاستجابة النيرنستية<sup>(٥٢)</sup>.

### ٢-٥-١ طريقة مزج المحاليل: وتتضمن طريقتين هما:

- أ- **طريقة المتداخل الثابت:** إذ إن استجابة القطب في محاليل ذات تراكيز مختلفة للأيون المقاس يضاف إليها تركيز ثابت من الأيون المتداخل.
- ب- **طريقة المتداخل المتغير:** إذ يتم استعمال تراكيز مختلفة من الأيون المتداخل مع تركيز ثابت من الأيون الأصلي<sup>(٥١)</sup>.

### ٣-٥-١ الطريقة التوافقية:

إذ يحسب معامل الانتقائية الذي يرمز له  $K_{i,j}^{MAM}$  بوساطة قياس التغير بجهد القطب للأيون الأصلي بزيادة فعالية الأيون، ثم يضاف الأيون المتداخل حتى يغير الجهد بالقيمة نفسها من خلال النسبة بين تغير فعالية الأيون المقاس والمتداخل والذي يعرف  $K_{i,j}^{MAM}$  حيث أنه لا يخضع لمعادلة Nicolskii- Eisenman، لذا تطبق هذه الطريقة في حالة عدم الاستجابة النيرنستية<sup>(٥٢)</sup>.

### ٦-١ طرائق حديثة لوصف الانتقائية: ثم تطوير طريقة المحاليل المنفصلة باستعمال:

- أ- استعمال محاليل منظمة في النموذج:

إذ يتم حجب الأيون الأصلي من خلال استعمال مخلب (Chelate) الذي يتفاعل مع الأيون الأصلي ويحجبه ومن ثم قياس الجهد والاستجابة للأيون المتداخل<sup>(٥٤,٥٣)</sup>.

### ب- استعمال أغشية مكيفة مع الأيون المتداخل:

إن الأغشية هنا تكون مصنوعة مع الأيون المتداخل ومعامل الانتقائية يحسب على أساس زيادة التفضيل للأيونات وتستعمل هذه الطريقة لتفادي مشاكل إنحلال الأيونات الأصلية؛ لكن لها مساوئ وأهمها كون إن المحاليل يجب أن تكون محاليل نقية وأن الغشاء المستعمل يعمل لمرة واحدة فقط<sup>(٥٤)</sup>.

### ج- استعمال أغشية معتمدة على تدفق الأيون المحلل باتجاه الألكتروليت الداخلي:

وهي طريقة حساسة وحديثة للأيون الأصلي الذي يكون في الجانب الخارجي للغشاء الملئس للمحلل الخارجي للأيون الأصلي، ويوجد معه أيونات متداخلة وليكافئ بنسبه نوعيه مختلفة؛ حيث يتدفق الأيون الأصلي باستمرار من النموذج الى الألكتروليت الداخلي عبر الغشاء ويكون معه تدفق عكسي للأيونات المتداخلة ومن فوائد الطريقة هي أنه بالإمكان تكرارها<sup>(٥٥)</sup>.

## ٧-١ خواص الأقطاب:

### (١) زمن الاستجابة:

هذه الطريقة هي تقنية تحليلية سريعة التحسس؛ إن زمن استجابته تكون قصيره<sup>(٥٦)</sup>. إن زمن استجابة القطب يختلف باختلاف تراكيز الأيونات المقاسة؛ حيث يكون عالياً في التراكيز الواطئة وقليلًا عند التراكيز العالية، ولكن يكون زمن الاستجابة للأقطاب السائل أطول مما في الأقطاب الصلبة<sup>(٥٧)</sup>.

كما ان نوع الغشاء، وتركيز المحاليل القياسية، وحجم المحلول المقاس، وسرعة التحريك للمحلل، ووجود أيونات متداخلة، ودرجة الحرارة جميعها عوامل تؤثر على زمن الاستجابة<sup>(٥٨)</sup>.

ويقاس زمن الاستجابة بطريقتين الأولى هي **طريقة الغمر** وتعني قياس الزمن المعتمد على جهد القطب  $E_t$  بعد غمر القطب بالمحلل الحاوي على التركيز المعني للأيون ويسجل زمن الاستجابة عند جهد ثابت المتأثر به، والأخرى تكون هي **طريق الحقن** وتتم باستعمال محلول عالي التركيز وحقنه الى النموذج، ويؤدي ذلك الى تغير في تركيز الأيون<sup>(٤)</sup>. وهناك نقطة مهمة وهي عملية التحريك المستمر للمحلل تسرع الوصول الى حالة التوازن مما يؤدي الى جعل زمن الاستجابة قصير في المحاليل التي يتم تحريكها<sup>(٥٩)</sup>.

### (٢) العمر الزمني للقطب الانتقائي:

من المعروف ان العمر الزمني للأقطاب السائلة يكون بين الأيام والأشهر، حيث يتناقص الميل النيرنستي بمرور الزمن عن المعايير الأولى، إذ يدل ذلك على انتهاء عمر القطب. المدة التي يتغير فيها قيمة الميل تعرف بـ (عمر القطب)<sup>(٦٠)</sup>، ويعتمد على نوع القطب حيث يكون عمر القطب أطول للأقطاب الصلبة من الأقطاب السائلة. وكما يتأثر بتغير غشاء الأيون المقاس<sup>(٦١)</sup>. فيحدث انحراف موجب أو سالب عن الميل النيرنستي ومن الأمثلة على الانحراف الموجب للأقطاب هو مبادل النترات حيث يحدث انحرافاً عن الميل النيرنستي بعد أحد عشر اسبوعاً<sup>(٦٢)</sup> والانحراف السالب يحدث لأقطاب اليورانيل بعد شهر واحد.

### (٢) مدى الاستجابة وحد التحسس:

يعرف بأنه أعلى وأقل تركيز خطي يمكن أن يعمل بها القطب، التي تعد مقياساً لحساسيته وتعرف بمدى التركيز. كما ان أقل تركيز يتحسسه القطب يعرف بحد التحسس Detection Limit<sup>(٦٤)</sup>.

من خلال منحنى المعايرة يتم حساب حد التحسس ومدى التركيز حيث يكون حد التحسس من خلال ايجاد التقاطع الحاصل بين امتداد الجهد الخطي وجهد القطب غير الخطي<sup>(٦٥)</sup>.

### ٨-١ العوامل المؤثرة على استجابة القطب:

توجد عدة عوامل تؤثر على استجابة القطب ومن أهمها درجة الحرارة ، حيث تؤثر بشكل مباشر على زمن الاستجابة للقطب ومن ثم تؤثر على العمر الزمني للقطب، وان لدرجة الحرارة تأثير مباشر على استقرارية المعقدات المتكونة بين الفلز والناقل الأيوني<sup>(٦٥)</sup>. كما أن المذيب المستعمل يعد من العوامل المهمة أيضاً على استجابة القطب، إذ قد يؤثر على مكونات الغشاء الحساس ويؤدي الى اذابتها. وإن للأيون المرافق تأثيراً أيضاً على استجابة القطب للأيون المعني؛ إذ باختلاف نوع الأيون المرافق تأثير مباشر على استجابة القطب<sup>(٦٦)</sup>.

### ٩-١ الطرائق التحليلية المستعملة في الأقطاب الانتقائية:

#### (١) الطريقة المباشرة:

وهي الطريقة الأبسط والأسرع وتطبق على مدى واسع من التراكيز وذلك من خلال رسم منحنى المعايرة بعد تعيين الجهد ( $E_{mv}$ ) المقاس بالنسبة لتغير تركيز المحاليل القياسية لكل تركيز ومن ثم يعيّن التركيز للمحلل المجهول من خلال قيمة الجهد المقاس له تحت نفس الظروف. وتستعمل في المحاليل التي تحوي ايونات حرة، ولكن تتأثر بوجود المتداخلات حيث تقل بزيادة شحنة النموذج إذ إن دقة التحليل تختلف باختلاف شحنة الأيون المراد قياسه<sup>(٦٧)</sup>.

#### (٢) طريقة الاضافات القياسية:

وتتضمن اضافة محاليل قياسية ذات تراكيز عالية لزيادة تركيز الأيون المراد قياسه وهي الطريقة الأكثر استعمالاً<sup>(٦٨)</sup>. ويتم حساب الجهد المتغير بحسب المعادلة الآتية:

$$E_i = E^\circ \pm S \log C \quad (1-10)$$

إذ أن:  $S$  = انحدار المنحني،  $C$  = تركيز الأيون المقاس،  $E_i$  = الجهد قبل الاضافة.

بعد اضافة المحلول القياسي وبعد الطرح وإعادة الترتيب يمكن الحصول على:

$$C = X / \text{anti log} [\Delta E / \pm S] - 1 \quad (1-11)$$

إن اضافة حجم أكثر من ١٠٪ من حجم النموذج سوف يؤثر على المعادلة اعلاه بحيث تصبح المعادلة النهائية بعد الطرح والترتيب كما يأتي<sup>(٦٩)</sup>

$$C = xV_2 / [(V_1 + V_2) \text{anti log} [(E_2 - E_1) \pm S] - V_1] \quad (1-12)$$

إذ إن:  $V_1$  = الحجم الأصلي،  $V_2$  = الحجم المضاف (مللتر)،  $X$  = التركيز المضاف

وعندما يهمل تأثير التخفيف بعد اضافة المحلول القياسي الذي تركيزه  $X$  وحجمه  $V_1$  مللتر على الانموذج الذي تركيزه  $C$  وحجمه  $V$ ، فإن المعادلة لحساب الجهد تصبح:

$$E_{cell} = E^\circ \pm S \log (C + V_S X / V) \quad (1-13)$$

وبعد قسمة المعادلة على S وأخذ مضااد اللوغاريتم ينتج:

$$[anti \log E_{cell}] = Cons \tan t(C + V_s X / V) \quad (1-14)$$

وبرسم (anti log(E/S) مقابل  $V_s$  (حجم المحلول القياسي)، فينتج خط مستقيم وبإكمال الخط الى المحور السيني فإن التقاطع يعطي تركيز الانموذج المجهول<sup>(٦٩)</sup>، وهناك ورق خاص نوع Gran's Plot Paper يستعمل لهذا الغرض في رسم  $E_{cell}$  بدلاً من  $anti \log [E/S]$ <sup>(٧٠)</sup>. وهذه التقنية تستعمل عندما يحتوي النموذج على مستوى عالٍ من الأيونات المتداخلة وتكون أكبر من الطريقة المباشرة؛ مما يجعل هذه الطريقة أكثر دقة من الطريقة المباشرة.

وقد تتضمن احياناً اضافة كاشف يزيل جزءاً من كمية الأيون المراد قياسه وهي مفيدة من الناحية العملية للأيونات التي لا يمكن تحضير محاليل قياسية منها وتستعمل معادلة الاضافة القياسية ولكن تتغير الاشارة من الموجبة الى السالبة<sup>(٧٦)</sup>.  
أي تصبح:

$$C = X / [1 - Anti \log(E_2 - E_1) \pm S] \quad (1-15)$$

وهذه الطريقة لا تستعمل بكثرة كما في بقية الطرائق الأخرى.

### ٣) طريقة التسحيح الجهدى:

يتم تسحيح النموذج مع مسح مناسب ويستعمل قطب انتقائي لتعيين نقطة التكافؤ في المعايرة المجهادية ويكون مغمور معه القطب المرجعي وتتضمن قياس الجهد للخلية بعد كل اضافة من الكاشف وعند حصول تغيرات كبيرة في الجهد دليل الوصول الى نقطة النهاية<sup>(٧٧)</sup>. ومن خلال ذلك يمكن معرفة كمية المحلول المسح عند تلك النقطة التي يكون التغيير في الجهد فيها يصل الى نهايته العظمى، أما نقطة التكافؤ فتعين من خلال تصنيف الجزء المستقيم من المنحني، وكون انحدار المنحني تدريجياً، وكذلك فان تعيين نقطة النهاية يكون برسم المشتقة الأولى أو الثانية؛ وللحصول على دقة أكبر وزمن اقل يتم استعمال Gran's Plot Pape<sup>(٧١)</sup>.

### ١٠-١ أنواع الناقلات الأيونية:

تكون الناقلات الأيونية التي تدخل في تركيب الأقطاب الانتقائية السائلة بانواع مختلفة، إذ تختلف على مواقع مختلفة للتبادل حتى يمكن لها تقدير الأيونات المختلفة وتكون هذه الناقلات إما أنيونية أو كاتيونية أو متعادلة<sup>(٧٢)</sup>، وهي عبارة عن مركبات مختلفة في تركيبها لكنها تحتوي غالباً على فجوة مركزية يتم من خلالها التآصر وتكوين معقد مع الأيون الفلزّي الذي يقارب قطره سعة الفجوة<sup>(٧٣)</sup>؛ أي إنها تعتمد على حجم الفجوة. تذاب هذه الناقلات الأيونية في المذيب الملائم (الملدن) كما أن هناك بعض الناقلات الأيونية التي تقوم بتبادل المواد العضوية، وتكون أقطاب حساسة للمواد العضوية لاسيما المواد الصيدلانية والطبيعية<sup>(٧٤)</sup>. وهناك ثلاث مجاميع رئيسية من الناقلات الأيونية يمكن استعمالها كمبادلات أيونية سالبة أو موجبة أو متعادلة أو لتقدير المواد العضوية<sup>(٧٥)</sup> وهي:

### أ- Macro cyclic anti biotics

مثل مركبات اليوفورفين المندمجة مع الغشاء السائل لتقدير تراكيز ايونات ومركبات مختلفة ومن أشهر هذه الناقلات هو فينومايسين وغيره من المركبات.

ب- **Macro cyclic Polyether** <sup>(٧٥)</sup> أو **المركبات الحلقية العيانية:**  
ومن أهمها ١٨-crown-٦ و dibenzo-١٨-crown-٦ وغيرها <sup>(٧٦)</sup>.

ج- **Cyclic Polyether:**

وتستعمل كعوامل تعقيدية لبعض الكاتيونات مثل الباريوم والستروشيوم <sup>(٧٧-٧٨)</sup>. من هذه المركبات هي مركبات رئيسية تعمل كناقلات أيونية في الأغشية الحساسة، إذ يمكن تحضير مركبات مختلفة منها. إن هذه المركبات تكون مع الأيون الموجب بشكل منفرد أو قد تكون بشكل دايمر داخل الأغشية الانتقائية <sup>(٧٩)</sup>. وإن بعض هذه الناقلات يعرف بـ **Chromoionophore** التي يمكن استعمالها في عملية تقدير الأيون طيفياً وكهربائياً <sup>(٨٠)</sup>.

ومن الدراسات الحديثة التي استعملت أنواع جديدة من الناقلات الأيونية ومنها مركبات حلقية غير متجانسة تكون اواصر كليتيه (مخلبية) مع الأيون الفلزّي ومنها مركبات **Thiadiazole** التي استعملت في الغشاء الانتقائي الذي استعمل لتقدير الزنك <sup>(٨١)</sup>. ومن مركباته الأخرى هي استعمال قواعد شيف في الأغشية الانتقائية ومن الأمثلة على ذلك استعمالها في غشاء حساس للنحاس المعتمد على **PVC** كمادة رابطة <sup>(٨٢)</sup>.

ومن المركبات الأخرى هي مركبات داي فنيل داي سلفايد التي استعملت مثلاً كمادة ناقلة في تحضير قطب انتقائي للرصاص <sup>(٨٣)</sup>.

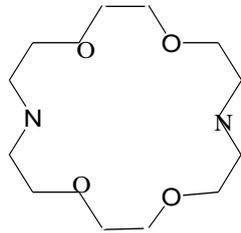
كما ظهرت بعض الناقلات الأيونية مثل ٦-crown- [٤] arene- Calix ومركبات <sup>(٨٤)</sup> **Thiacrown** التي يمكن بواسطتها تقدير المركبات العضوية الوسطية اثناء عملية تكوين المواد الصيدلانية <sup>(٧٦)</sup>.

### ١-١١ المركبات التاجية:

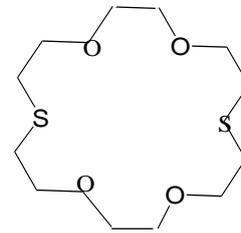
هي مركبات تمتاز بشكل شبيه بالتاج وحجم دقيق، أكتشفت من قبل الباحث **Perderson**، إذ كان له الأثر في تطور البحث والاهتمام في هذه المركبات <sup>(٨٥)</sup>.

إن مركبات الايثرات التاجية تكون حاوية على ذرات غير متجانسة مثل الاوكسجين كذرات مانحة أو قد يحوي على ذرات النتروجين (**RN, NH**) بدل ذرات الاوكسجين وتسمى هذه المركبات **aza crown ether** ومنها الكربانند. أما الايثرات الحاوية على ذرات الكبريت بدل الاوكسجين فتدعى **thia crown ether**، وإذا احتوت هذه المركبات على ذرات مانحة **S, N, O** فتعرف حينئذ بـ **azathia crown ether** <sup>(٨٦)</sup>. ومن امثلتها <sup>(٨٤,٨٦)</sup>:

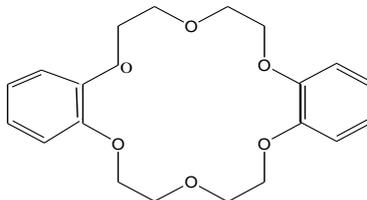
ونظراً لأن تسمية هذه المركبات صعبه بحسب قواعد **IUPAC** لذا تم استعمال طريقة خاصة ومختصرة وضعها **Pederson** عام ١٩٧١ وتسميتها تتم على اساس عدد ونوع المجاميع



١٨-diaza-crown-٦

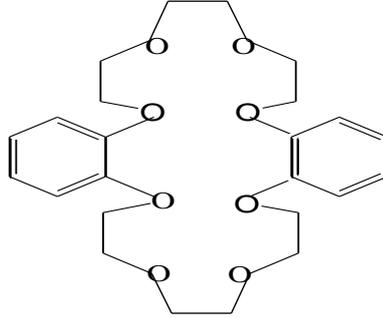


١٨-dithia-crown-٦



Di-benzo-١٨-crown-

المعوضة في حلقة الايثر وعلى العدد الكلي لذرات الحلقة التاجية ثم كلمة Crown ويليهما عدد ذرات الاوكسجين وتسبقها همزة الوصل، وإذا استبدلت بالنتروجين سوف تسبق بكلمة aza وإذا كانت الجسور كبريتية فتستعمل كلمة thia كما في<sup>(٨٧)</sup>:

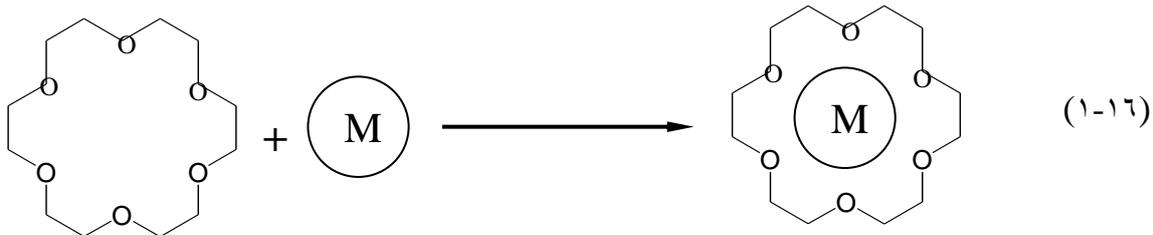


Di-benzo-٢٤-crown-٨

## ١٢-١ صفات ومميزات المركبات التاجية:

من أهم الخصائص التي تمتاز بها مركبات الايثر التاجي هو القابلية على تكوين مركبات مستقرة مع الايونات الموجبة أو مع بعض المركبات العضوية بوصفه ضعيفاً؛ إذ يحصل تائراً الكترولستاتيكياً ثنائي القطب- أيون ion-dipole بين الايونات الموجبة والذرات المانحة في حلقة الايثر. إن الايونات التي لها قطر قريب من سعة التجويف للمركب التاجي تكون لها القدرة على احتلاله عند التنافس مع الايونات الاخرى لتكوين المعقد<sup>(٨٨)</sup>. وتمتلك المعقدات الناتجة ثابت استقراراً أعلى، وإن قيمة الدالة الحامضية (pH) المحلول لها اثر كبير في استقرار المعقدات<sup>(٨٩)</sup>. ولضمان ذلك يتم احياناً استعمال Ion association الرابطة الأيوني مثل حامض البكريك أو صوديوم رباعي فنييل بوريت (NaTPB) الذي يطابق سعة تجويف الايثر التاجي مع الحجم الايوني، حيث يضاف الى المحلول المائي لتكوين الملح الايوني ثم يرج مع محلول الايثر التاجي لتكوين المعقد<sup>(٩٠,٩١)</sup>.

إن المعقدات المتكونة تكون إما بنسبة (١:١) (الايثر التاجي: ايون فلزي) عندما يكون قطر الأيون مطابق تماماً لفجوة الايثر التاجي<sup>(٩٢)</sup>، أو بنسبة (١:٢) ويطلق عليه Sandwiches ويكون (ايثر: ايون موجب: ايثر)، أو بنسبة (٢:٣) يطلق عليه Culb Sandwiches وتتخذ المعقدات اشكالها بحيث تكون اكثر استقراراً اعتماداً على نسبة حجم الايون الى سعة التجويف<sup>(٩٣)</sup>. ويمكن توضيح ذلك من خلال المعادلة الآتية<sup>(٩٤)</sup>:



### ١٣-١ العوامل المؤثرة في استقرارية المعقدات<sup>(٩٥)</sup>:

وضع Pederson ملخص عن العوامل التي تؤثر في استقرارية المعقدات ومن ثم سوف يكون لها اثر كبير في استقرار الارتباط بين الايونات الفلزية والناقلات الايونية وفي الاغشية الانتقائية ومنها:

- ١- قطر الايون الفلزي وسعة تجويف الايثر التاجي.
- ٢- عدد الذرات المانحة، حيث تزداد استقرارية المعقد بزيادة الذرات المانحة، إذ تزداد مواقع الارتباط مع الايون الفلزي.
- ٣- تناظر ترتيب الذرات المانحة، فكلما كان الترتيب متناظراً كان المعقد أكثر استقراراً.
- ٤- قاعدية الذرات المانحة، فكلما زادت القاعدية كلما إزدادت الاستقرارية كما إن الارتباط للذرات المانحة مع كاربون اليفاتي يجعلها أكثر قاعدية من التي ترتبط بكاربون أروماتي كما إن المجاميع المعوضة على الحلقات المرتبطة على الايثر التاجي تؤثر على الاستقرارية، إذ إن المجاميع الدافعة للألكترونات تكون أفضل من المجاميع الساحبة في استقرارية المعقد.
- ٥- التأثير الفراغي (الاعاقة)، فكلما قلت الاعاقة إزدادت الاستقرارية.
- ٦- ذوبانية الايون، فكلما قلت الذوبانية إزدادت الاستقرارية للمعقد وإن طاقة الذوبان تقل بزيادة القطر الايوني للأيونات الموجبة.
- ٧- كلما قلت الشحنة الكهربائية على الايون إزدادت الاستقرارية.

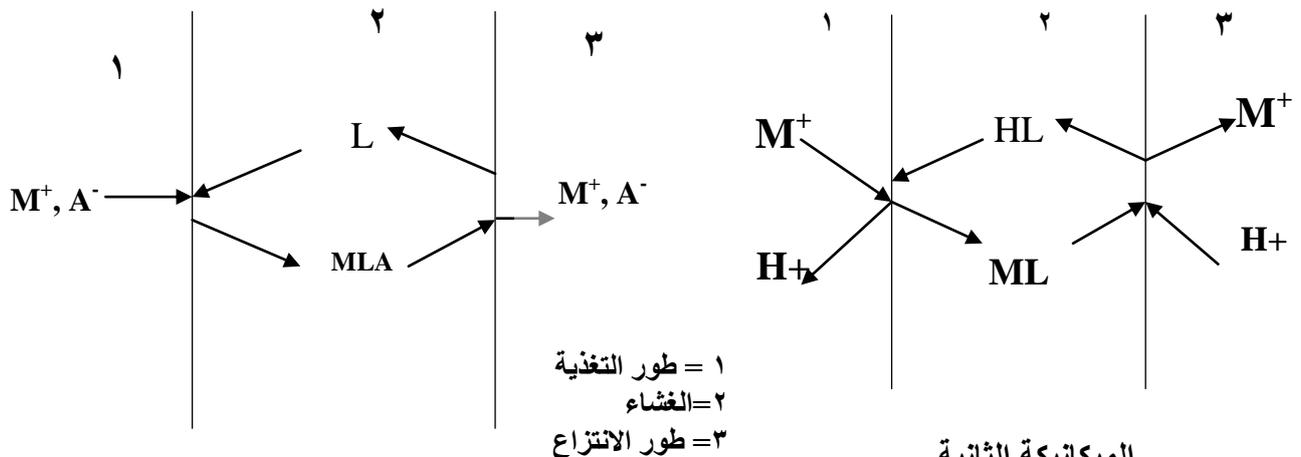
### ١٤-١ المركب ٦-crown-١٨-dibenzo ومعقداته مع الايونات الثنائية:

إن المركب  $DB18C6$  يحوي على ست ذرات اوكسجين مانحة، تكون له فجوه قطرها حوالي  $(3.2-2.6) \text{ \AA}$  له القابلية على الاتحاد مع الايونات الموجبة التي لها قطر مقارب لهذه الفجوه لتعطي معقدات مستقرة<sup>(٨٨)</sup>. وتتأثر هذه المركبات بالمذيبات العضوية حيث تختلف ذوبانيته باختلاف المذيب. إن هذا المركب ومعقداته لها سُميه إذ وجد داخل الجسم<sup>(٩٦)</sup>.

كما انه يستعمل في مجالات وتقنيات تحليلية مختلفة حيث تكون معقداته عالية الاستقرارية مع الايونات القلوية وكما يكون معقدات مستقره مع بعض الايونات الانتقائية مثل الكوبلت والمنغنيز والفضة وغيرها<sup>(٩)</sup>. ويكون شكل المعقد الناتج مع المركب التاجي والايون الفلزي بشكل متعرج<sup>(٩٥)</sup>

### ١٥-١ ميكانيكة الانتقال الايوني خلال الاغشية السائلة:

يمكن وصف عملية الانتقال الايوني مع المركبات العيانية بطريقتين الاولى بشكل زوج أيوني MLA والأخرى بهيأة عضيدة أو ملح ناتج عن التعويض بالبروتونات  $H^+$  مع الفلز كما موضح في الاشكال الآتية<sup>(٩٨,٩٧)</sup>.





إن طور التغذية يكون حاوي على الايونات المرافقة التي تسهل عملية الانتقال خلال الغشاء الذي يحوي على الليكاند الذي يساهم في نقل الايونات الى طور الانتزاع وتحديث الميكانيكة الاولى<sup>(٩٧)</sup>. أما الثانية فتحدث في المحاليل الحامضية حيث يسهل دخول الفلز الى الغشاء ولا يتضمن هذه العملية انتقال  $H^+$  الى طور التغذية<sup>(٩٨)</sup>. ومن الامثلة على النوع الاول من الميكانيكية هو انتقال ايونات الفضة خلال غشاء ساند سائل باستعمال الايثرات التاجية، إذ لا يسمح للانتقال الايوني عبر الغشاء الا بوجود الايون المرافق Counter anion وهو أيون البكرات مثلاً ومن الامثلة على النوع الثاني هو انتقال الفضة عبر الغشاء الساند الحاوي على مركبات حلقيه من (بولي ثايوأمينو ازو الكين هيدرازين) في محاليل حامضية<sup>(٩٩)</sup>.

## ١٦-١ غشاء القطب المعتمد على بولي فنيل كلورايد PVC:

اتسع استعمال اقطاب الاغشية السائلة باستعمال المواد البوليمرية التي من اهمها استعمال مادة (Poly vinyl chloride (PVC)، إذ يدخل الناقل الايوني كمادة فعالة في الغشاء السائل حيث ان PVC يذاب عادة في المادة الملدنة Plasticizer. كما يجعل الطور العضوي لا يمتزج مع المحلول المراد قياسه<sup>(١٠٠)</sup>. ولكي يكون للغشاء مواصفات انتقائية ويجب ان يتصف بما يأتي:

- ١- يمتلك الغشاء خاصية الاستبدال الايوني<sup>(١٠١)</sup>.
- ٢- ان يكون الغشاء من نوع الكارهة للماء، لكي يمنع استخلاص المواد الموجودة ضمن تركيبه من قبل المحلول الخارجي<sup>(١٠٢)</sup>.
- ٣- يعطي استجابة نيرنستية، إذ يتناسب الجهد مع التركيز وتتناقص الاستجابة النيرنستية عند وجود تداخل من الايونات الاخرى<sup>(١٠٣)</sup>.
- ٤- ان يكون ربط الليكاند للايون غير مقيد بشده، لكي يسمح بالانتقال عبر الغشاء ومن ثم تزداد النفاذية Permselectivity للغشاء<sup>(١٠٢)</sup>.
- ٥- ان التحسس الكلي للايون المراد تقديره هي التي تكون الاستجابة للقطب، أي تكون خالية من أي مجموعة مؤثرة جهدياً في القطب<sup>(١٠٤)</sup>.

إن هذه الصفات عندما تتوافر فانها تعطي انتقائية عالية للغشاء، وان مادة PVC تمتلك خواص فيزيائية وكيميائية ممتازة، إذ أن لدرجة الانتقال الزجاجي  $T_g$  اثراً كبيراً في خصائص البوليمر، حيث تبلغ قيمتها لمادة الـ PVC حوالي ٨١ م<sup>١٠٥</sup>.

كما انه يمتاز بالامكانية العالية لاستعماله في الاغشية الانتقائية للمركبات العضوية<sup>(١٠٣)</sup>، وقد وجد بان بعض البوليمرات مثل بولي يوريثان والمطاط السليكوني يمتلكان صفات ملائمة لصناعة الاغشية<sup>(١٠٦،١٠٠)</sup>. أما البولي ستايرين و Polymethylmethacrylate فهي غير مناسبة لاملاكها درجة انتقال زجاجي عالية. أما الاغشية مثل خلات السيليلوز، وسيليلوز الاثيل، وبولي كحول الفيناييل فتكون محبة للماء، وغير مريحة اقتصادياً.

وفي البحوث الحديثة يتم استعمال مادة الـ PVC مع بوليمرات اخرى، وذلك باختلاف النسبة الوزنية التي تكون الغشاء، إذ تكون أغشية تحسن من صفات الاقطاب الانتقائية كما في استعمال البولي يوريثان مع PVC لتحسين العمر الزمني للقطب الانتقائي للثيوم<sup>(١٠٧)</sup>. فضلاً عن ذلك فقد ظهرت اغشية انتقائية جديدة بالاعتماد على المواد البوليمرية الاخرى مثل المطاط السليكوني وغيرها<sup>(١٠٥)</sup>.

## ١٧-١ المواد الملدنة تأثيرها وأنواعها:

الملدنات هي مركبات صلبة أو سائلة تضاف الى البوليمر لتحسين مطاطيته وتسهيل عملية تصنيعه، إذ تستعمل للربط مع المتحسس<sup>(١٠٨)</sup>. إن عملية التلدين تؤثر على صفات البوليمر الفيزيائية والكيميائية، إذ إنها تخفض درجة الانتقال الزجاجي  $T_g$  للبوليمر<sup>(١٠٩)</sup>. كما أنها تؤثر على الصفات الميكانيكية للبوليمر مما يزيد المرونة للبوليمر، وإن إضافة الملدن قد تؤثر على المواد البوليمرية من خلال تقليل صفات العزل الكهربائي كما أنها تقلل من  $T_m$  (درجة الانصهار) وتزيد السعة الحرارية<sup>(١١٠)</sup>. تكون الملدنات المستعملة في الاقطاب الانتقائية بصورة عامة مواد سائلة غالباً ما تكون ذات درجات غليان عالية وتطاير قليل عندما معاملته مع البوليمر<sup>(١١١)</sup>. ويتأثر البوليمر بكمياتها كما وتلعب لزوجة هذه المواد دوراً في تأثيرها على البوليمرات<sup>(١٠٨)</sup>. إن لاختيار المادة الملدنة تأثير كبير على زمن الاستجابة، وميل المنحني الخطي، الانتقائية للاقطاب العشوائية المعتمدة على PVC<sup>(١١١)</sup>. وإنها تلعب دوراً فعالاً في النفاذية للطور العضوي، إذ أنها تعتمد على لزوجة تلك المادة كما ويمكن لها ان ترتبط مع الغشاء باواصر هيدروجينية<sup>(١١٢)</sup>. إن المواد الملدنة تكون على عدة أنواع التي منها ذات منشأ طبيعي مثل قار الفحم وزيت الوقود والنفط الاسفلتي<sup>(١٠٩)</sup>، ومنه ما هو كيميائي مثل استرات مثل حامض الفثاليك والفسفوريك والسياسيك<sup>(١١٣)</sup>، حامض Oleic acid وبعض المذيبات العضوية مثل نايتروبنزين وبنزاييل استيت و اسيتوفينون وبعض الايثرات<sup>(١١٤)</sup>. وبعض مركبات الزايلين<sup>(١١٥)</sup>.

وتم حديثاً تلدين البوليمرات باستعمال بوليمرات اخرى عالية المرونة التي تضاف اليها ومن ثم تحسن الصفات اللدائية للمادة الناتجة، حيث إنه يقلل من قوة المزيج فيما لو استعمل ملدنات قليلة الوزن أحادية<sup>(١١٦)</sup>.

## ١٨-١ الكوبلت ومعقداته الثنائية:

الكوبلت فلز ابيض مائل للزرقة ويمتلك صفات فيرومغناطيسية<sup>(١١٧)</sup>، كما ان له حالات تأكسد عديدة منها (V,IV,III,II)<sup>(١١٨)</sup>. أكثر هذه الحالات شيوعاً هي الثنائية. كما انه يترسب على هيئة هيدروكسيده  $Co(OH)_2$  عند  $pH = ٧.٥$  حيث يكون غير ذائب عند زيادة NaOH وتكون معقداته ذائبة مع الامين والسيانيد والهاليدات والترترات و EDTA<sup>(١١٩)</sup>. الكوبلت من الفلزات الثقيلة التي توجد بنسبه قليلة في ماء البحر وماء الشرب وفي النباتات وفي الحيوانات، حيث يؤثر على تقديرها ونقصه يؤدي الى اضطراب النمو. كما انه يمكن الاستفادة منه في العديد من الصناعات.

إن من أهم خاماته هو Smaltie ( $CoAs_2$ ) , Cobalite ( $CoAsS$ ) ويكون الشكل السائد لمعقدات الكوبلت (II) إما رباعي السطوح أو سداسي، على حين تكون معقدات الكوبلت (III) ذات شكل ثماني السطوح<sup>(١٢٠)</sup>.

يستعمل في صناعة الزجاج الملون ويدخل في صناعة أنواع من الفولاذ ذات الخصائص المغناطيسية المعينة كما إنه يدخل في تركيب فيتامين  $B_{12}$ <sup>(١٢١)</sup>.

أما بالنسبة لمعقدات الكوبلت الثنائية الذي يصنف ضمن عناصر السلوك الوسطي بين سلوك الحوامض الصلبة<sup>(٩٥)</sup> والحوامض اللينة (b)، ولكنها أقرب الى سلوك الصنف (a) في مركباتها المعقدة من الصنف (b)، ولذلك لوحظ إن له ألفة عالية نحو ذرات النتروجين الواهبة وتكون معقدات مستقرة معها وقد تكون معقدات مستقرة مع ليكاندات لذرات اخرى وقد توجد مع ذرات النتروجين الواهبة، كما ويمكن أن يكون معقدات مع ليكاندات بذرات اخرى ولكن بدرجة استقرارية أقل مثل الاوكسجين والهاليد وغيرها<sup>(١٢٢)</sup>.

## ١٩-١ النيكل ومعقداته الثنائية:

يشق اسم عنصر النيكل من خامه يسمى Kapfernickel وهو غير شائع في القشرة الارضية ولكن يوجد بكثرة على شكل ترسبات لخاماته، إذ يستخلص الفلز بطريقة التحلل الكهربائي أو بطرائق أخرى<sup>(١٢١)</sup>.

يمتلك النيكل وزن ذري ٥٨.٧، يوجد عادة في حالة اكسدة ثنائية. لكن في بعض المعقدات قد تكون في حالات تأكسد عالية مثل (IV, III). يترسب عند  $pH = ٧$  على شكل  $Ni(OH)_2$  ويترسب كبريتيد النيكل عند  $pH \cong 4$ ، إن هيدروكسيد النيكل يذوب في الامونيا مكوناً معقدات أمينية ولكن لا يذوب في زيادة من NaOH<sup>(١٢٢)</sup>.

يكون النيكل (II) معقدات مستقرة رباعية السطوح وثمانية ومربع مستوي مع السيانيد والاوكلات و EDTA على التوالي<sup>(١٢٣, ١١٩)</sup>.

ويؤثر على العديد من النباتات والمنتجات الحيوانية، كما ويؤثر على جسم الانسان من خلال سميته العالية وتأثيره على الدم (زيادة كريات الدم الحمراء). ويؤثر على الكلية من خلال زيادة البروتين واليوريا<sup>(١٢٤)</sup>.

أما بالنسبة لمعقداته الثنائية فيكون النيكل مشابه للكوبلت، إذ إنه أقرب الى الصنف (a) وتكون له ألفة عالية نحو الليكاندات الواهبة الحاوية على ذرات الاوكسجين، إذ يكون معقدات أكثر استقراراً معه، كما ويمكن أن يكون معقدات مع ليكاندات حاوية على ذرات أخرى مثل النيتروجين والكبريت والهاليد وغيرها ولكن بدرجة استقرار أقل<sup>(١٢٥)</sup>.

## ٢٠-١ الأقطاب الانتقائية المحضرة لايونات الكوبلت والنيكل:

تشير الادبيات الى وجود اغشية بوليمرية تحتوي على ناقلات أيونية متعادلة في الأقطاب الحديثة لاستجابة لكل من أيوني الكوبلت والنيكل.

وقد يتم تحسين خواص الاستجابة لهذه الايونات بواسطة الاقطاب الحديثة. بالنسبة لعنصر الكوبلت؛ فقد حضر العديد من الاقطاب ومنها القطب المحضر باستعمال الزوج الايوني benzalkoniormtetracycant coblitare، إذ يعطي ميل نرنستي  $\frac{mv}{P_{Co}} 28.3$ ، ومدى استجابة  $(10^{-1} - 10^{-6})$  مول/لتر، وتم استعماله كقطب حساس للكوبلت في التسحيح المجاهدي مع EDTA<sup>(١٢٥)</sup>.

كما حضر قطب الكوبلت بالاعتماد على المعقد Cupnate Coblitare الذي أعطى زمن استجابة ٤٠ ثانية وحد تحسس  $(10^{-1})$  مول/لتر ولكن تتداخل معه ايونات مثل  $Fe^{+2}$ ,  $Sn^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ . كذلك تم تحضير قطب معتمد على Crafied Copolymer الذي يعطي حد تحسس  $(10^{-2})$  مول/لتر وزمن استجابة ٤٥ ثانية ولكن يتداخل معه ايونات مثل  $K^{+}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ .

واستعملت معقدات Cobalt Phenanthroline كأغشية حساسة للأيون الذي يعطي حد تحسس  $(10^{-1})$  مول/لتر ويتداخل معه الايونات  $Cd^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  وبزمن استجابة ٢٠ ثانية ومن الاقطاب الاخرى هو المعتمد على غشاء PVC المكون من مركبات عيانية من نوع الداى أمايد المعوض

بمجاميع البنزين الذي يعطي زمن استجابة ١٠ ثانية وحد تحسس ( $10^{-7}$ ) مول/لتر ويتداخل معه أيون النيكل<sup>(١٢٦)</sup>.

قام Jain<sup>(١٢٧)</sup> بتحضير أقطاب انتقائية للكوبلت بالاعتماد على PVC والناقلات الايونية المشتق من مادة diene diper chlorate والمعوض بمجاميع المثل، إذ كان زمن الاستجابة لأيون  $Co^{+2}$  ٣٠ ثانية ومدى استجابة ( $10^{-10}$  -  $10^{-1}$ ) مول/لتر، وتعد أيونات  $K^+$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Na^+$  من أهم الايونات الأكثر تداخلاً مع أيون الكوبلت عند قياسه بوساطة الغشاء المحضر. كما قام أيضاً بتحضير مشتق ثاني لنفس المركب باختلاف عدد ومجاميع المثل الذي أعطى زمن استجابة ٢٥ ثانية ومدى استجابة ( $10^{-3}$  -  $10^{-1}$ ) مول/لتر لأيون  $Co^{+2}$ ، ويتداخل معه أيونات  $Ni^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Ti^{+4}$ ,  $Mg^{+2}$  وأيضاً استعمل مشتق من مشتقات البوروفين في تحضير قطب انتقائي وبزمن استجابة ثانية ومدى استجابة ( $10^{-10}$  -  $10^{-1}$ ) مول/لتر، إن هذه الأقطاب استعملت لتقدير الكوبلت بوساطة تسحيحة جهدياً مع EDTA.

إما بالنسبة للنيكل فقد تم تحضير العديد من الاقطاب منها قطب النيكل المعتمد على الزوج الايوني  $Ni^{+2}$  [Ni(dien)<sub>2</sub>] المكون من (DIEN=Iminobis(2 ethylamino) مع  $Bph_4^-$  (tetraphenylborate) الذي حضر من قبل Telxeira بالاعتماد على PVC وبوجود مواد ملدنة مختلفة وقد أعطى مدى استجابة ( $10^{-5}$  -  $10^{-1}$ ) مول/لتر وحد تحسس  $10^{-3.7}$  مول/لتر وبزمن استجابة ٢٥ ثانية وقد تم استعماله في تطبيقات مختلفة<sup>(١٢٧)</sup>.

كما استطاع Moshhodiazadeh<sup>(١٢٨)</sup> تحضير قطب انتقائي لتقدير ايونات  $Ni^{+2}$  بالاعتماد على مادة ٣-mercapto-٤-methylphenyl-٢-benzoaniamide-٢ (٢-mercapto-٤-methylphenyl-٢-benzoaniamide-٢) الذي أعطى مدى استجابة ( $10^{-2}$  -  $10^{-7}$ ) مول/لتر وبزمن استجابة ١٥ ثانية وتتداخل قليل من الايونات الاخرى مثل  $Hg^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ .

وقام Gupta<sup>(١٢٩)</sup> بتحضير قطب حساس لأيون النيكل بالاعتماد على مادة Dibenzo cycluumnickel المعتمد على الـ PVC الذي أعطى مدى ( $10^{-1}$  -  $10^{-7}$ ) مول/لتر وأعطى زمن استجابة ١٥ ثانية وتم استعماله كدليل لعملية تسحيحة ضد EDTA.

## ١-٢١ بعض الطرائق التحليلية المستعملة في تقدير الكوبلت والنيكل:

تم قياس التراكيز القليلة من أيوني الكوبلت والنيكل وبتراكيز الاجزاء بالمليون أو بالاجزاء بالمليون في نماذج بيئية وحياتية عديدة ومن هذه الطرائق ما قام به Hung<sup>(١٢٩)</sup> وجماعته باستعمال طريقة الامتصاص الذري الكهروحراري لتقدير الكوبلت والنيكل، إذ كان حد الكشف للكوبلت هو (٠.١٣-١.٣١) جزء بالمليون والنيكل كان حد التحسس له (٠.٢٦-٢.٦٥) جزء بالمليون.

قام Stafilar وجماعته<sup>(١٣٠)</sup> بتقدير الكوبلت بطريقة الادمصاص على سطوح الاملاح ومن ثم تقديره بوساطة الامتصاص الذري اللهبى، إذ تكون معقدات لملاح الايون من نوع R-Nitroso مع Cetyltri methyl amonium Bromide في Benzophenone، إذ كان حد التحسس يصل الى ٢.٩ جزء بالمليون وبمدى خطي (٠.٠٥-٠.٦) جزء بالمليون.

استعمل Chio وجماعته<sup>(١٣١)</sup> طريق استخلاص الكوبلت ومن ثم تقديره طيفياً إذ استعمل اللجنة  $\alpha$ -Benzilmonoxime لتقدير الكوبلت طيفياً وبمدى تركيز (٠.٠٨-٢.٢) جزء بالمليون وحد تحسس ٠.٠١ جزء بالمليون.

كما استعمل Eskandari وجماعته<sup>(١٣٢)</sup> طرائق كروموتوغرافية لتقدير الكوبلت وبمدى تركيز (٧.٥-٠.٠١) جزء بالمليون، وقد تم تقديره بواسطة طريقة الانبعاث الذري اللهبى.

استطاع Lu وجماعته<sup>(١٣٣)</sup> و Cannizzaro وجماعته<sup>(١٣٤)</sup> تقدير الكوبلت بواسطة طريقة الحقن الجرياني المزدوج مع الامتصاص الذري اللهبى. ومن الطرائق الاخرى استعمال الكاشف Pyndoxal -٤-phenyl thiosemicarbozon الذي يكون معقداً ملوناً مع الكوبلت ويقيس له الامتصاص عند الطول الموجي ٥٣٥ نانومتر ويكون حد التحسس ٠.٠٣ جزء بالمليون .

قام Giokas وجماعته<sup>(١٣٥)</sup> باستعمال بعض الطرائق الالكتروتحليلية مثل الفولتامترى والبولاروغرافي، إذ وجد أن المدى الخطي (٠.٠١-٤٠)  $\frac{mg}{ml}$  وبعد تحسس ٨٠  $\frac{pg}{ml}$ .

أما بالنسبة للنكل فهناك طرائق عديدة لقياسه بمفرده، حيث تستعمل طرائق الاستخلاص المختلفة<sup>(١٣٦, ٣)</sup>، وطريقة الحقن الجرياني المزدوج مع الامتصاص الذري<sup>(١٣٤)</sup>، وأهم الطرائق لتقدير النكل هي طريقة التقدير الوزني بواسطة ثنائي مثل كلايوكسيم DMG<sup>(١٣٧)</sup>. إن هذه الطرائق تستعمل كواشف عضوية مختلفة لكونها مكلفة وتتطلب محاليل قياسية. إن البحث في هذه الرسالة سوف يركز على الطرائق الكهربية ومن أهمها طريقة (ISE<sub>s</sub>) التي تمتاز بكونها طريقة سريعة وبسيطة قياساً بالطرائق الاخرى<sup>(١٣٨)</sup>.

## ٢٢-١ الدراسات الحديثة حول أقطاب الانتقاء الايوني:

استعملت الاقطاب الايونية لتقدير العديد من الايونات الفلزي ذات الشحنات المختلفة وبكفاءة عالية، إذ تستعمل مبادلات أيونية عضوية حاوية على مركبات عيانية مختلفة أو ناقلات متعادلة ذات استعمالات متعددة في الوقت الحاضر<sup>(١٣٩)</sup>.

قام Kuruaglu وجماعته<sup>(٢١)</sup> بتحضير قطب حساس لأيون الهيدروجين باستعمال ناقل متعادل في غشاء الـ PVC المعتمد على Calix(٤) arene الذي أعطى حد خطي بين (١٠<sup>-١</sup> - ١٠<sup>-١٠</sup>) مول/لتر واستعمل كقطب جديد لقياس الدالة الحامضية pH المحلول وبميل نيرنستي ٥٤  $\frac{mv}{pH}$  حيث يستخدم كقطب دليل جهدي في تسحيحات(حامض- قاعدة).

وقد استطاع Keiohi وجماعته<sup>(٤٠)</sup> بتحضير اقطاب انتقائية غشائية معتمدة على المركب التاجي ٤-crown-٤-dibenzyl والمركب ٤-crown-١٤-dodecylmethyl والمركب ٤-crown-١٤-dedecyl وباستعمال مواد ملدنة مختلفة وتكون حساسة لأيون الليثيوم ويستعمل لتقدير Li في مصل الدم، كما واستعمل أيضاً المركب ٤-crown-١٦ كمواد ناقلة في الغشاء الانتقائي، وكذلك مشتقاته لتقدير ايونات Li<sup>+</sup> في الاقطاب الانتقائية وحيث استعمل أيضاً مادة اساس هي متعدد الانلين الموصل الذائب في قطب Li الانتقائي<sup>(٤١)</sup>.

كما حضرت اقطاب Lindfors وجماعته<sup>(٤٢)</sup> حساسة لأيون الصوديوم وبمدى تراكيز (١٠<sup>-٤</sup> - ١٠<sup>-١</sup> مول/لتر، حيث اعتمدت على المادة الفعالة ٥-crown-١٦ أو إحدى مشتقاته المعوضة، إذ تمتلك سعة فجوه (١.٨-٢.٤) Å التي تكون قريبة من القطر الايوني لأيون الصوديوم ١.٩٤ Å.

وقد حضر Hisamoto وجماعته<sup>(١٤٣)</sup> أقطاب انتقائية للبتواسيوم معتمدة على المادة الفعالة Cryptand [٢B.٢B.٢] في غشاء PVC ومدى استجابة لتراكيز (١٠<sup>-١</sup> - ١٠<sup>-٦</sup>) مول/لتر. وقد قام Gajowski وجماعته<sup>(١٤٤)</sup> باستعمال المادة الفعالة Benzo-١٥-crown-٥ في غشاء PVC الانتقائي لايون البوتاسيوم، إذ كان الميل  $\frac{mv}{decade}$  ٥٦ وحد تحسس ٩.٦ x ١٠<sup>-٦</sup> مول/لتر.

وحضر Kimara وجماعته<sup>(٥٧)</sup> و Oh وجماعته<sup>(١٤٥)</sup> اقطاب انتقائية لأيوني الصوديوم والبوتاسيوم باستعمال المواد الفعالة Cis,trans-Bis(crownether), Valinomycin في غشاء PVC ويتم تحسين خواص القطب واستجابته من خلال اضافة الاملاح الكارهة للماء، إذ تعتمد على نوعيتها وتركيزها.

وكذلك قام Sun وجماعته<sup>(١٤٦)</sup> باستعمال المادة الفعالة ١,١٠-phenanethioline أو مشتقاته في غشاء PVC بوجود بوتاسيوم رباعي فنيل بوريت KTCBP كمادة كارهة للماء في قطب انتقائي لايون الصوديوم.

قام Cario وجماعته<sup>(١٤٧)</sup> باستعمال مشتقات ٦-arene crown-Calix[٤] لتقدير السيزيوم في قطب انتقائي وباستعمال مواد ملدنة مختلفة واعطى ميل نيرنستي  $\frac{mv}{decade}$  ٥٨.٥ وحد تحسس عالٍ لايون السيزيوم ١٠ x ١٠<sup>-٧</sup> مول/لتر.

حضر Moriuchi وجماعته<sup>(١٤٨)</sup> اقطاب انتقائية لايون الامونيوم باستعمال الناقلات الايونية المعتمدة على ٦-crown-١٨-Pyrozle الذي اعطى بميل نيرنستي مقداره  $\frac{mv}{decade}$  ٥٨.٧ وقد درست التداخلات معه لبعض الايونات وكانت الاستجابة الافضل للامونيوم. وقد حضرت اقطاب انتقائية أخرى للمثيل أمين وأيونات الامونيوم العضوية الاخرى باستعمال مواد فعالة معتمدة على اصناف Calix[٤] ٦-arene crown وباستعمال مواد ملدنة مختلفة<sup>(١٤٩,٨٤)</sup>.

ومن الايونات الاخرى التي قيست بهذه التقنية هو أيون الفضة، إذ استطاع Shinohora وجماعته<sup>(٦٦)</sup> بتحضير اقطاب انتقائية للفضة معتمدة على مشتقات Calix[٤] arene methyl Ketanic الذي اعطى استجابة للفضة بميل  $\frac{mv}{decade}$  ٥٦ وبمدى (١٠<sup>-٢</sup> - ١٠<sup>-٦</sup>) مول/لتر ومن المواد الاخرى. استعمل Bryce وجماعته<sup>(٧٣)</sup> مادة ١,٥-dithiole-thione-١,٣-DMIT (dithiolate) الذي يرتبط مع ٤-crown-١٤ باستعمال مواد ملدنة مختلفة والذي اعطى مدى استجابة (١٠<sup>-٢</sup> - ١٠<sup>-٦</sup> مولاري).

كما قام Gupta وجماعته<sup>(٧٢)</sup> بتحضير اقطاب انتقائية للفضة بالاعتماد على المادة الاساس Polystyrene باستعمال مركبات عيانية Calix Compound، إذ اعطت ميل نيرنستي  $\frac{mv}{decade}$  ٥٣ وبزمن استجابة ١٥ ثانية ومدى استجابة لتراكيز تراوحت (١٠<sup>-١</sup> - ١٠<sup>-٦</sup>) مول/لتر، حيث استخدم هذا القطب في ايجاد نقطة النهاية لتسحيح الفضة مع NaCl، ومن المواد الفعالة الاخرى في اقطاب انتقاء الفضة هي مركبات Podanak (مركبات تاجية تحوي على S,N في آن واحد، إذ اعطت استجابة (١٠<sup>-٢</sup> - ١٠<sup>-٦</sup>) مول/لتر وحد تحسس (١ x ١٠<sup>-٦</sup>) مول/لتر وبميل نيرنستي مقداره<sup>(١٥١,١٥٠)</sup>  $\frac{mv}{decade}$  ٥٨.

كذلك حضر Midgleg اقطاب انتقائية لتقدير أيون  $Tl^+$  الاحادي باستعمال المبادل الحاوي O,O<sup>-</sup> Decyl dithiophosphoric acid كغشاء ناقل ، حيث اعطى استجابة مقدارها  $(-10^{-10})$  مول/لتر وبميل نيرنستي  $57.6 \frac{mv}{decade}$  <sup>(٢٣)</sup>.

توجد بعض الاقطاب الانتقائية لأيوني الفضة والزنبق تعتمد على مركبات Dithiacrown كاساس في الغشاء الذي أعطى استجابة  $(-10^{-10} - -10^{-6})$  مول/لتر وبميل  $30 \frac{mv}{decade}$  و  $40 \frac{mv}{decade}$  للأيونين على التوالي <sup>(١٥٢)</sup>.

أما بالنسبة للأيونات الثنائية فهناك أقطاب عديدة لمختلف الايونات الثنائية ومنها الكالسيوم، إذ قام Mohmmoud <sup>(١١٣)</sup> بتحضير اقطاب غشائية لأيون الكالسيوم بالإعتماد على Bilirubin في غشاء PVC وباستعمال مواد مختلفة، حيث اعطى استجابة بميل  $29 \frac{mv}{decade}$  وبمدى استجابته  $10^{-7} - 10^{-10}$  مول/لتر وحد تحسس  $(3 \times 10^{-7})$  مول/لتر، حيث استخدم كقطب دليل في الجهدية لـ  $Ca^{+2}$  مع EDTA.

حضر العاني <sup>(١٥٣)</sup> غشاء حساس للباريوم بالإعتماد على معقده مع المحلول المائي للأنتاروكس Antarox في غشاء PVC الذي أعطى استجابة بميل نيرنستي  $24.3 \frac{mv}{decade}$  وزمن استجابة مقداره ٣٦ ثانية ومدى استجابة  $(-10^{-10} - 10^{-6})$  مول/لتر من الاغشية الاخرى للباريوم هو الغشاء المعتمد على المعقد Barium-Polyethoxylate <sup>(١٥٤)</sup>.

كما تم تحضير قطب حساس لأيون المغنيسيوم المعتمد على Oligopodal, monopodal كناقلات ايونية في غشاء PVC <sup>(١٩)</sup>.

صمم Su وجماعته <sup>(٩١)</sup> غشاء حساس لأيون النحاس  $Cu^{+2}$  باستعمال الناقلات الايونية -١٦ crown-٥ في غشاء PVC والناقل الايوني Calix azacrownethers.

كما استعمل Arida وجماعته <sup>(٨٢)</sup> بعض مشتقات قواعد شيف الجديدة كناقلات ايونية في غشاء حساس لايون النحاس الثنائي ، إذ كان الميل النيرنستي مقداره  $29 \frac{mv}{decade}$  ومدى استجابته  $10^{-10} - 10^{-6}$  (١٠ مول/لتر. ومن المركبات الاخرى المستعملة هي مشتقات المركب Anthroquinone-٩,١٠ المعوضة والذي أعطى استجابة بميل نيرنستي  $27.3 \frac{mv}{decade}$  <sup>(٢٩)</sup>، وهذه الاقطاب تستعمل لقياس نسبة النحاس في ماء البحر.

حضر Mahajan وجماعته <sup>(١٥٥)</sup> قطب انتقائي لتقدير الزنبق باستعمال المادة الفعالة Salicylaldehydethiosemi carbazone ، إذ أعطى استجابة  $(-10^{-10} - -10^{-6})$  مول/لتر وبميل نيرنستي  $29 \frac{mv}{decade}$  وبحد تحسس  $(1 \times 10^{-6})$  مول/لتر. وتم استعمال عملية التسحيح الجهدية للزنبق بواسطة ايون اليود.

قدر Dumkiewicz وجماعته<sup>(٨١)</sup> أيون الزنك (II) باستعمال مركبات حلقيه غير متجانسة مثل

مركبات الداى أزو في غشاء حساس حيث أعطى ميل  $\frac{mv}{Pa_{Zn}}$  ٢٤.٣ وبزمن استجابة ١٠ ثانية وحد تحسس ( $١٠ \times ٦.٥^{-١}$ ) مول/لتر. كما حضر Surch وجماعته<sup>(١٥٦)</sup> قطب الزنك بالاعتماد على مادة Cryptand (٢,٢,٢) في غشاء PVC ليعطي مدى استجابة ( $١٠^{-١} - ١٠^{-٤}$ ) مول/لتر وبميل نيرنستي  $\frac{mv}{decade}$  ٢٢ وبحد تحسس ( $٣ \times ١٠^{-٦}$ ) مول/لتر لأيون الزنك.

حضرت اغشية حساسة لايون الرصاص ومن اهمها ٦-crown-١٨ كناقلات ايونية في الاغشية الانتقائية للرصاص بوجود مادة PVC<sup>(١٥٧)</sup>. كما واستعملت مركبات الامايد العيانية في الاغشية الانتقائية للرصاص وقد درس تأثير المجاميع المعوضة على وحدات ٦-crown-١٨-diaza في استجابة هذه الاغشية وصفاتها<sup>(١٥٨)</sup>.

كما استعمل Canjali وجماعته<sup>(١٥٩)</sup> المركب ١٥-crown-١٥-Vinyl-benzo (٤-٥) كمادة فعالة في الغشاء الذي اعطى استجابته على مدى ( $١٠^{-٢} - ١٠^{-٦}$ ) مول/لتر وحد تحسس ( $٧ \times ١٠^{-١}$ ) مول/لتر. ويوجد نوع آخر من الاقطاب المعتمده على المادة الفعالة ١٠-methra-٩,١٠-quinone وفي غشاء PVC<sup>(١٦٠)</sup>.

وفي دراسات حديثة استعمل Arida وجماعته<sup>(٨٢)</sup> بعض قواعد شيف في أقطاب انتقائية سائلة لتقدير الرصاص فكان مدى الاستجابة ( $١٠^{-١} - ١٠^{-٥}$ ) مول/لتر وبميل نيرنستي  $\frac{mv}{decade}$  ٣٠.

كما استعمل Abbaspour وجماعته<sup>(٨٣)</sup> المركب Phenyl Disulfid في صناعة قطب انتقائي للرصاص. كما ان هناك بعض الاقطاب قد صممت لتقدير مركبات الرصاص العضوية وبالإضافة الى الايون  $Pb^{+٢}$  مثل  $R_2Pb^+$  (حيث R تمثل مجموعة الكيل)<sup>(١٦١)</sup>.

كما قام Nassary<sup>(١٦٢)</sup> بصناعة اغشية انتقائية لأيون اليورانيوم بالاعتماد على المركبات العيانية ومنها مركبات ٦-crown-١٨ المعوضة باستعمال مواد ملدنة مختلفة في غشاء PVC، حيث اعطى استجابة من ( $١٠^{-٢} - ١٠^{-٤}$ ) مول/لتر وميل نيرنستي  $\frac{mv}{decade}$  ٣٠ وبحد تحسس ( $٢ \times ١٠^{-٤}$ ) مول/لتر.

قدر Kiinara وجماعته<sup>(٥٩)</sup> نسبة أيون الحديد الثلاثي في الفيتامين بوساطة قطب انتقائي معتمد على مشتقات Formylsalicylic acid في غشاء PVC بمدى استجابة من ( $١٠^{-١} - ١٠^{-٥}$ ) مول/لتر وبميل  $\frac{mv}{decade}$  ٢٠.

كما استعمل Garajali وجماعته<sup>(١٦٣)</sup> قطب حساس لايون الكروم الثلاثي المعتمد على ١,٣,٧,٩-Tetranene (TTCT)-١,٣,٧,٩-Tetraazaclo do deca-١,٤,٧,١٠-Tetraphenyl-٢,٣,٨,٩ كناقيل ايوني، حيث اعطى استجابة من ( $١٠^{-١} - ١٠^{-٦}$ ) مول/لتر وبميل نيرنستي  $\frac{mv}{decade}$  ١٩.٥. واستعمل في التسحيح الجهدى لايون  $Cr^{+٣}$  مع EDTA.

حضر Al-Araji<sup>(١٦٤)</sup> اقطاب انتقائية لأيوني اللانثانيوم والنيوديميوم معتمدة مركبات تاجية منها ١٥-crown-٥, Benzo-٦, crown-١٨-١ وباستعمال مواد ملدنة اخرى وبمدى استجابة<sup>(٦)</sup>  $\frac{mv}{decade}$  (١٥.٨-٣٥.٥) لكلا الايونين.

كما حضرت رفاه سميسم<sup>(١٦٤)</sup> اقطاب انتقائية لأيوني الكالينيوم والديسيريوزيوم باستعمال B١٥C٥ و ١٨C٦ وباستعمال مواد ملدنة مختلفة ، إذ كان الميل بين  $\frac{mv}{decade}$  (٣٤.٨٥- ١٧.٣) وبحد تحسس يتراوح بين (١٠<sup>-١</sup> - ١٠<sup>-٥</sup>) مول/لتر.

إن تقنية الاقطاب الانتقائية استعملها Ganjali وجماعته<sup>(١٦٥)</sup> مع الايونات السالبة منها أيون الايوديد I<sup>-</sup> الذي يكون في غشاء معتمد على معقد Cerium Salen ، إذ اعطى مدى استجابة<sup>(٦)</sup>  $\frac{mv}{decade}$  (١٠<sup>-٢</sup> x ٨ - ١٠<sup>-٦</sup> x ٦) مول/لتر وبميل ٥٧.٥ الذي استعملت فيه مواد ملدنة مختلفة واستعماله كدليل في تسحيحات الفضة الجهدية.

وكذلك صمم Farhodi<sup>(٤٤)</sup> قطب لأيون الأيوديد I<sub>٣</sub><sup>-</sup> في المحاليل المائية بالاعتماد على الزوج الايوني (I<sub>٣</sub>-Clotmozole) بمدى استجابة (١٠<sup>-٢</sup> x ٨ - ١٠<sup>-٦</sup> x ٨) مول/لتر، وبحد استجابة (١٠<sup>-٦</sup> x ٥) مول/لتر. واستعمل لتقدير Clotmozole في التحاضير الدوائية.

كما حضر Kawakami وجماعته<sup>(١٦٦)</sup> اقطاب انتقائية لأيون ثايوسيانيد بالاعتماد Di-butyltin dihalides Bu<sub>٢</sub>SN<sub>x</sub> و حضرت بعض الاقطاب المعتمدة على معقدات البوروفين مع الثاليوم والكالسيوم والاندنيوم التي تعطي استجابة انتقائية انيونية كهاليدات مختلفة مثل F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> من خلال تبادل الايون المرافق<sup>(١٦٦)</sup>.

وقد صمم Yilmaz وجماعته<sup>(١٦٧)</sup> اقطاب انتقائية لأيون النترات المعتمدة على المركب (Saliylidene imino triethylaminol-٢, ٢<sup>-</sup>, ٢) الذي يكون معقد مع الحديد، إذ يستعمل في غشاء انتقائي عن طريق التبادل الايوني للأيون المرافق فأعطى مدى استجابة (١٠<sup>-٤</sup> - ١٠<sup>-١٠</sup>) مول/لتر، وبميل  $\frac{mv}{decade}$  ٥٤.٣. و قدرت النترات في الاغشية البايولوجية بوساطة الاغشية الحساسة للنترات باستعمال معقدات المركبات العيانية مع الكوبلت، إذ يحصل التبادل الايوني عن طريق الايون المرافق في غشاء PVC gel<sup>(١٦٨)</sup>. كما تم تطوير قطب النترات بالاعتماد على المطاط السليكوني كمادة اساس، إذ اعطى استجابة (١٠<sup>-٣</sup> x ١ - ١٠<sup>-٦</sup> x ٣) مول/لتر وبميل  $\frac{mv}{decade}$  ٥٨.١ كما حضرت اقطاب انتقائية لتقدير النترات في النفط الخام وقياس مستوى التلوث فيها<sup>(٦١)</sup>.

أيضاً حضر Lee وجماعته<sup>(١٦٩)</sup> اقطاب انتقائية أنيونية لقياس الحوامض الكربوكسيلية بالاعتماد على المادة (Calix-arenehexaster) وأعطى استجابة بميل نيرنستي  $\frac{mv}{decade}$  ٥٨.٥ وبحد تحسس (١٠<sup>-١</sup> x ٢.٨) مول/لتر.

وتم تقدير أيون السالسليت في الدم بوساطة القطب المعتمد على المادة الفعالة (Heptyl-٤- tri fluoro acetyl benzates) ، كما تم استعمال الاقطاب المعتمدة على معقدات الفلز الاحادي مع البوروفين كناقلات ايونية لتقدير ايون السالسليت، إذ استعمل في قياس محاليل مختلفة تراوحت تراكيزها (١٠<sup>-١</sup> - ١٠<sup>-٧</sup>) مول/لتر، وبزمن استجابة ٥٠ ثانية<sup>(١٧٠)</sup>.



يهدف البحث الى تحضير بعض الاقطاب الانتقائية السائلة ودراسة خواصها ومن ثم استعمالها لغرض التعيين الجهدي لايونات الكوبلت (II) والنيكل (II) بالاعتماد على المعقد المتكون من الايون مع المركب التاجي (DB18C6) Di-benzo-18-crown-6 كمادة فعالة باستعمال البوليمر PVC في صنع الاغشية البوليمرية وباستعمال مواد ملدنة مختلفة Plasticizer وهي:

- ١) Di-n-butyl phthalate. (DBPH)
- ٢) Di-n-Octyl phenyl phthalate. (DOPP)
- ٣) Tri-n-butyl phosphate. (TBP)
- ٤) Oleic acid (OA)
- ٥) Ortho-Nitro phenyl ethyl ether. (NOPE)
- ٦) 1-Chloro naphthalene (CN)

تناول هذا البحث دراسة عدد من خصائص الأقطاب الانتقائية شملت على مدى التركيز، و حد التحسس، والانحدار، وزمن الاستجابة، وعمر القطب، وتأثير الدالة الحامضية، وتأثير محلول الملام الداخلي . قياس الانتقائية للأقطاب تجاه الأيونات الأخرى ( المتداخلات)، حيث يتم اختيار أفضل استجابة اعتماداً على المادة الملدنة لكل أيون في غشاء بوليمري انتقائي PVC ومن ثم دراسة الانتقائية لهذه الاقطاب تجاه الايونات المقاسة بالاعتماد على المادة الملدنة الأفضل.

## الفصل الثاني الجزء العملي:

١-٢ الاجهزة:

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

pH-meter-Knick-Digital (pH-meter).

٢- مطياف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية-ثنائي الشعاع

Double-beam-Uv-Vis- Spectrophotometer, SPB-١٠٠, PYE Unicam.

٣- جهاز الرّج الميكانيكي

Shaker, Wrist action, Burell Composition, Model ٧٥, PA., U.S.A.

٤- محرك مغناطيسي

Magnetic stirrer Gallinkamp- England.

٥- قطب الكالوميل القياسي

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

٦- قطب الزجاج

El-pHectrode, Orion Research-U.S.A.

٧- قطب فضة-كلوريد الفضة

Silver-Silver Chloride Electrode.

٨- ميزان كهربائي حساس

Sensitive balance, Sortoris, W.Germany.

٩- فرن كهربائي

Oven-Hearson-England.

٢-٢ المواد الكيميائية:

إن جميع المواد الكيميائية المستعملة في البحث كانت بدرجة عالية من النقاوة والمجهزة من الشركات المبينة أسماؤها ومواصفاتها.

التسلسل	اسم المادة	الصيغة	النقاوة	الشركة المجهزة
٢	Barium nitrate	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	٩٩%	Merch
٣	Cobalt nitrite hex hydrate	Co(NO <sub>2</sub> ).٦H <sub>2</sub> O	٩٩.٩%	Merch
٤	Nitric acid	HNO <sub>3</sub>	٧٠%	Merch
٥	Nickel nitrate hex hydrate.	NiNO <sub>3</sub> .٦H <sub>2</sub> O	٩٩.٩%	Merch
٦	Di-methyl Glycemto	C <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	٩٩.٥%	Merch
٧	Nickel chloride hexa hydrate	NiCl <sub>2</sub> .٦H <sub>2</sub> O	٩٩.٩%	Merch
٨	α- Nitro- β- Naphthol	ONC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH	٩٨%	Merch
٩	Poly Vinyl chloride	((CH <sub>2</sub> - CHCl) <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	٩٩.٥%	Fluka
١٠	Potassium chloride	KCl	٩٩.٥%	Fluka
١١	Tetrahydrate fuorn	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	٩٩.٥%	Fluka
١٢	Tri-n-butyl phosphate	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	٩٩%	Fluka
١٣	Calicum chloride	CaCl <sub>2</sub>	٩٩%	Fluka
١٤	Strantium chloride	SrCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	٩٩.٩%	Alderich
١٥	Silver nitrate	AgNO <sub>3</sub>	٩٩.٩%	Alderich
١٦	Di-n-Octyl phenyl Phosphonate	C <sub>22</sub> H <sub>39</sub> O <sub>2</sub> P	٩٨%	Alderich
١٧	Acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	٩٨%	Alderich
١٨	Hydrochloric acide	HCl	٣٦%	British Drug Houses
١٩	Ammonium hydroxide	NH <sub>4</sub> OH	٩٨%	British Drug Houses
٢٠	Carbon tetrachloride	CCl <sub>4</sub>	٩٩%	British Drug Houses
٢١	١-Chloro-naphthlene	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl	٩٨.٥%	British Drug Houses
٢٢	Sodium hydroxide	NaOH	٩٨%	British Drug Houses
٢٣	Ethylene diamine tetra acetic acid	EDTA	٩٩%	British Drug Houses
١	Di-benzo-١٨-crown-٦	DB١٨C٦	٩٨%	Merch

### ٣-٢ تحضير المحاليل القياسية:

يتم تحضير جميع المواد القياسية في ماء مقطر لا أيوني  
٣-٢-١ محلول الكوبلت (II) القياسي (٠.١ مول/لتر):

حضر من اذابة ٢.٩١٠٠ غم من نترات الكوبلت المائية  $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  في الماء المقطر اللأأيوني وأضيف ٠.٥ ملتر من حامض النتريك المركز لمنع التحلل المائي، ثم أكمل الحجم الى العلامة في قنينة حجمية سعة (١٠٠) ملتر.

### ٢-٣-٢ محلول النيكل (II) القياسي (٠.١ مول/لتر):

حضر من اذابة ٢.٣٧٠٠ غم من كلوريد النيكل المائية  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  في الماء المقطر اللأأيوني وأضيف ٠.٥ ملتر من حامض النتريك المركز لمنع التحلل المائي، ثم أكمل الحجم الى العلامة في قنينة حجمية سعة (١٠٠) ملتر.

### ٣-٣-٢ محاليل الايونات المتداخلة الخزينة:

تم تحضير محاليل للايونات المتداخلة القياسية الخزينة في حجم ١٠٠ ملتر من الماء المقطر اللأأيوني وفق الجدول الآتي:

الوزن/غم	التركيز	المادة المستعملة	الأيون	التسلسل
٢.٥٤٠٠	٠.١ مول/لتر	$\text{Al(NO}_3)_3$	الالمنيوم(III)	٢٢
٠.٥٣٠٠	٠.١ مول/لتر	$\text{NH}_4\text{Cl}$	الامونيوم(I)	٢٣
٢.٦١٠٠	٠.١ مول/لتر	$\text{Ba(NO}_3)_2$	الباريوم(II)	٥
١.٠١٠٠	٠.١ مول/لتر	$\text{KNO}_3$	البوتاسيوم(I)	٢٦
٢.٩٣٠٠	٠.١ مول/لتر	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	التنكستن(VI)	١٦
١.١٢٠٠	٠.١ مول/لتر	$\text{TiO}_2$	التيتانيوم(VII)	١٧
٢.٧٧٠٠	٠.١ مول/لتر	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	الحديد(II)	٤
١.٦٢٥٠	٠.١ مول/لتر	$\text{FeCl}_3$	الحديد(III)	١١
٣.٣١٠٠	٠.١ مول/لتر	$\text{Pb(NO}_3)_2$	الرصاص(II)	١٢
٣.٤٢٠٠	٠.١ مول/لتر	$\text{Hg(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	الزئبق(II)	١
١.٩٦٠٠	٠.١ مول/لتر	$\text{As}_2\text{O}_3$	الزرنيخ(III)	١٨
٢.٦١٠٠	٠.١ مول/لتر	$\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	الزنك(II)	١٤
١.٥٨٦٠	٠.١ مول/لتر	$\text{SrCl}_2$	السترونشيوم(II)	٦
١.٦٧٠٠	٠.١ مول/لتر	$\text{CsCl}$	السيوم(I)	٢٤
٠.٨٥٠٠	٠.١ مول/لتر	$\text{NaNO}_3$	الصوديوم(I)	٢٥
١.٦٩٨٠	٠.١ مول/لتر	$\text{AgNO}_3$	الفضة(I)	١٣
٢.١٨٠٠	٠.١ مول/لتر	$(\text{NH}_4)_2\text{V}_2\text{O}_7$	الفناديوم(IV)	١٥

٢.٩٧٧٠	٠.١ مول/لتر	SnCl <sub>٢</sub> .٦H <sub>٢</sub> O	القصدير (II)	٩
٣.٠٨٠٠	٠.١ مول/لتر	Cd(NO <sub>٣</sub> ) <sub>٢</sub> .٤H <sub>٢</sub> O	الكاديوم (II)	٣
٢.٣٦٠٠	٠.١ مول/لتر	Ca(NO <sub>٣</sub> ) <sub>٢</sub> .٤H <sub>٢</sub> O	الكالسيوم (II)	٨
٢.٥٥٠٠	٠.١ مول/لتر	KCr <sub>٢</sub> O <sub>٧</sub>	الكروم (IV)	١٩
٣.١٦٠٠	٠.١ مول/لتر	Cr(SO <sub>٤</sub> ) <sub>٢</sub> .٤H <sub>٢</sub> O	الكروم (V)	٢٠
٢.٥٦٣٠	٠.١ مول/لتر	Mg(NO <sub>٣</sub> ) <sub>٢</sub> .٦H <sub>٢</sub> O	المغنيسيوم (II)	١٠
١.٩٧٠٠	٠.١ مول/لتر	MnCl <sub>٢</sub> .٤H <sub>٢</sub> O	المنغنيز (II)	٧
١.٩٥٠٠	٠.١ مول/لتر	(NH <sub>٤</sub> ) <sub>٢</sub> .MoO <sub>٤</sub>	الموليبدنيوم (VI)	٢١
٢.٤١٠٠	٠.١ مول/لتر	Cu(NO <sub>٣</sub> ) <sub>٢</sub> .٣H <sub>٢</sub> O	النحاس (II)	٢

## ٢-٤ المحاليل المستعملة في القياسات الطيفية:

١- محلول  $\alpha$ - Nitro-  $\beta$ - Naphthol : حضر محلول بتركيز ١٠٪ (إذ يذاب ١٠ غرام في ١٠٠ ملتر من حامض الخليك الثلجي) كمحلول خزين.

٢- محلول ثنائي مثيل كلايسيم DMG: حضر من إذابة ١ غم من مادة DMG في ١٠٠ ملتر من الماء المقطر.

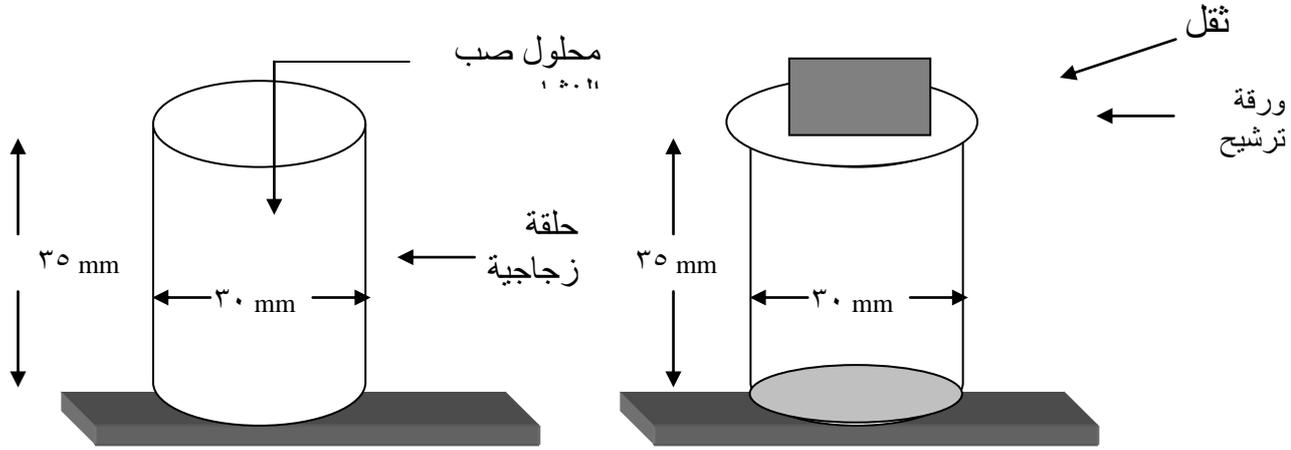
## ٢-٥ تحضير الأغشية الانتقائية:

### ٢-٥-١ تحضير وصب الغشاء :

تم تحضير الغشاء الانتقائي باستعمال طريقة المزج Mixed Method التي تتم من خلال مزج مكونات الغشاء المختلفة مع بعضها ونسبة وزنية معينة ، إذ مزج ٠.٠٠٥ غم من ملح الفلز الثنائي (نترات الكوبلت أو النيكل) مع ٠.٠٠٣٠ غم من المادة الفعالة المستعملة الايثر التاجي (٦-crown-١٨-dibenzo) ، ويتم اضافة ٠.٢٥٠٠ غم من المادة الملدنة Plasticizers ، ثم أضيف الى المزيج ٠.١٧٠٠ غم من مادة متعدد كلوريد الفينيل PVC ، ثم اذيب المزيج في كمية من رباعي هيدروفيوران THF اللازمة للاذابة وحرك المزيج بوساطة المحرك المغناطيسي للحصول على محلول متجانس لزج، ولمدة ٧-٨ ساعة<sup>(٢٠)</sup>.

ثم سكب المزيج الناتج في قالب الصب الخاص والموضح في الشكل (٢-١) الذي يكون بقطر (٣٠-٣٥) ملليمتر والمثبت على صفيحة زجاجية مع مراعاة ان يكون الصب في الوسط لمنع سكبه على الاطراف، من ثم خسارة كمية من الغشاء وتشوه شكله ويوضع فوق القالب الزجاجي عدد من اوراق الترشيح مع ثقل مناسب لمنع التبخر السريع للغشاء.

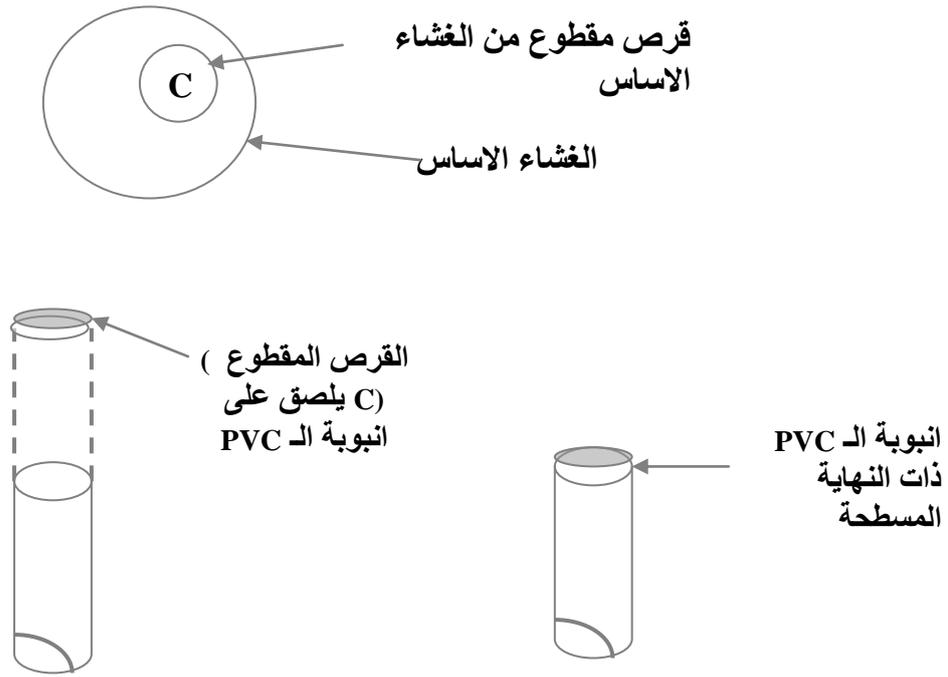
ثم ترك المزيج في القالب لمدة يومين لكي يتبخر المذيب ويحصل على الغشاء السائل، ثم رفع القالب بحذر عن حافات القالب، وفي هذه الحالة يتم الحصول على الغشاء الرئيسي Master membrane ، إذ يكون سمك الغشاء الناتج (٠.١-٠.٥) مللتر تقريباً والشكل الآتي يوضح عملية تحضير الغشاء<sup>(٢٨)</sup>:



شكل (١-٢) مخطط يبين كيفية تحضير الغشاء

## ٦-٢ تركيب قطب الانتقاء الايوني (٢٠):

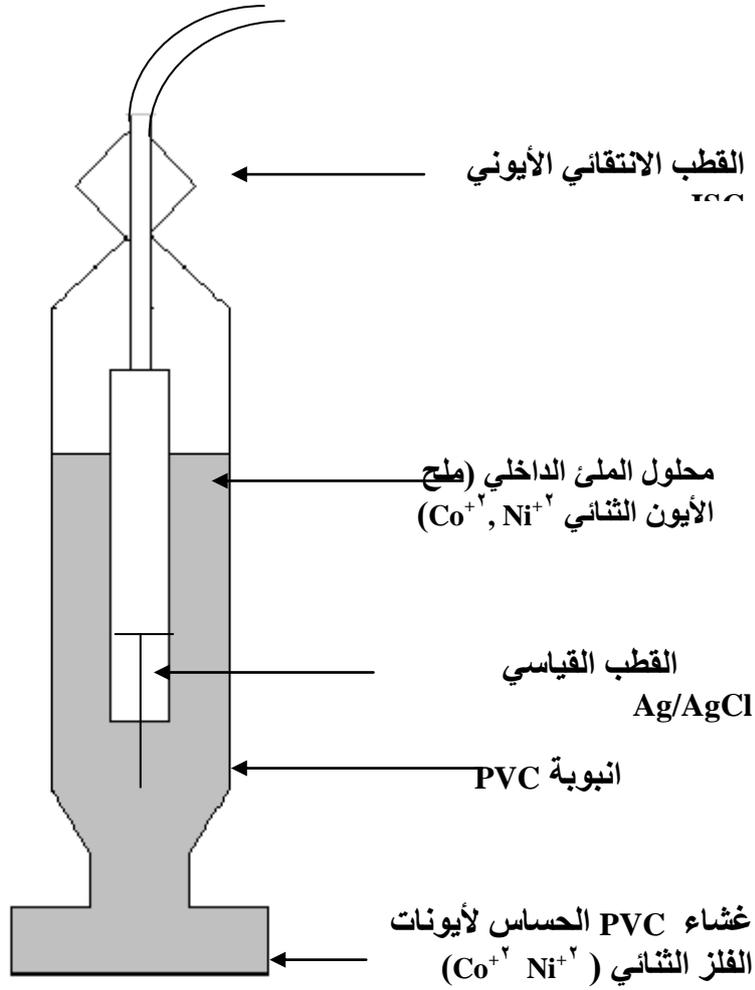
- يمكن وصف قطب الانتقاء الايوني وفقاً للخطوات الآتية:
- ١- يربط قطب الفضة-كلوريد الفضة الى نهاية سلك مغطى بمادة عازلة ويربط الى جهاز قياس فرق الجهد الذي يعمل هنا كإنود، إذ يتم ربط سلك الفضة ذي طول ٢٥ سم تقريباً مع الموصل الداخلي الذي ينتهي بسلك موصل بجهاز الفولتية، أما النهاية الأخرى لسلك فيضغط على شكل حلزوني، ثم يغمر هذا السلك بمحلول المملأ الداخلي المتكون من تركيز ٠.١ مول/لتر للأيون الثنائي.
  - ٢- تغمر إحدى نهايتي أنبوب PVC في المذيب THF ويمسك الأنبوب بوضع عمودي على صفيحة زجاجية، وتكرر العملية عدة مرات للحصول على نهاية مسطحة.
  - ٣- يقطع قرص Disc من الغشاء المحضر بحسب الفقرات السابقة، ويكون قطره مساوياً إلى القطر الخارجي لأنبوبة PVC باستعمال القاطع الفليني Cork borer. وباستعمال ملقط يُلصق هذا القرص على نهاية أنبوب الـ PVC المصقول بلاصق والشكل (٢-٢) يبين عملية قطع هذا القرص.



شكل (٢-٢) طريقة تركيب الغشاء على انبوبة الـ PVC

- ٤- توصيل النهاية الاخرى لانبوب الـ PVC الى الانبوب الزجاجي الموضوع فيه القطب المرجعي الداخلي ومحلول المأ الداخلي الذي يملأ الانبوب الى حوالي ثلاثة ارباعه.
- ٥- كيف الغشاء وذلك بغمره في محلول بتركيز ٠.١ مول/لتر من الملح الثنائي المراد تقديره ولمدة يوم واحد قبل اجراء القياسات المختلفة.

وتعد هذه العملية مجانية لغشاء القطب وتشيعه بمحلول ذي تركيز عالٍ من الايون الثنائي التي سوف تساهم في عملية التبادل الايوني Ion exchange المنتظمة من المحلول الخارجي الى الغشاء الداخلي وبالعكس<sup>(١٨)</sup> ويكون القطب الانتقائي كما في الشكل ادناه:

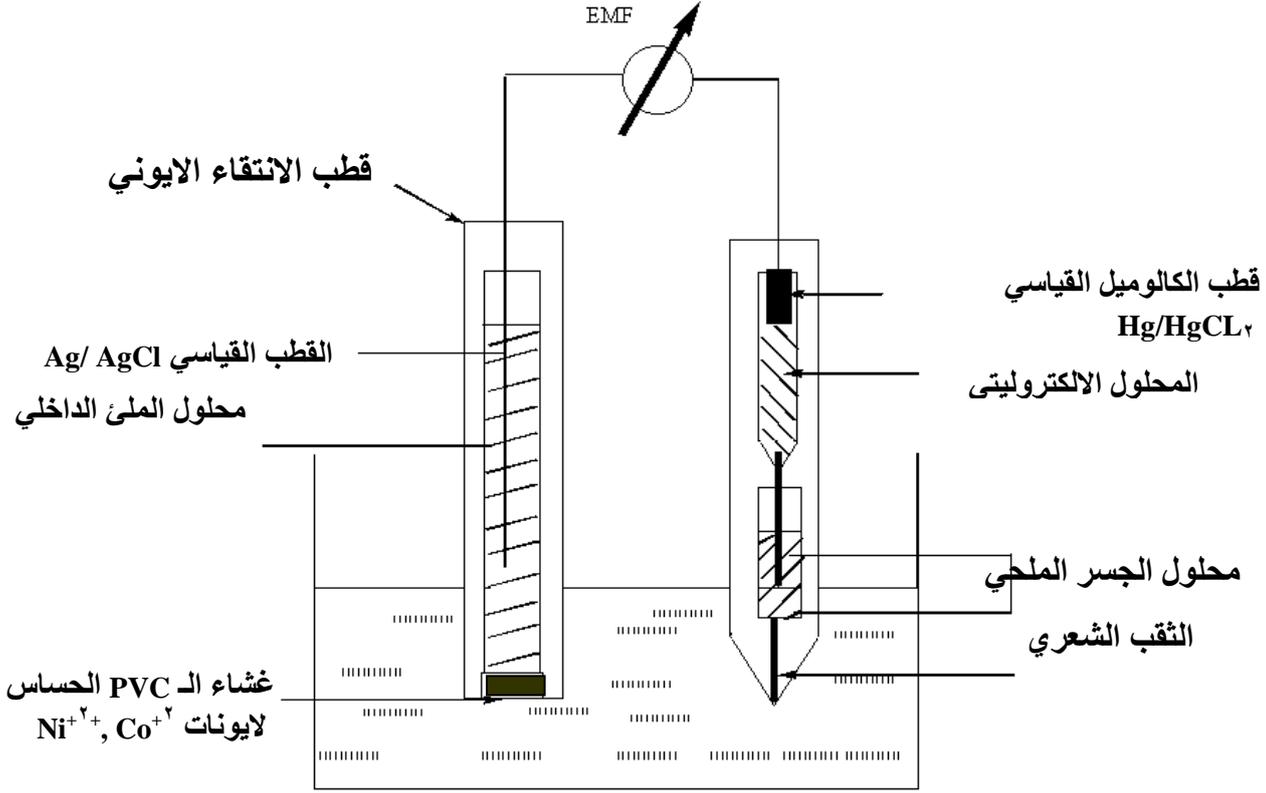


شكل (٢-٣) تركيب قطب الانتقاء الايوني لايونات الكوبلت (II) أو النيكل (II)

٦- يكون ترتيب خلية الايون الانتقائي بالترتيب الآتي:

Ag	AgCl	Ion (٠.١)M محلول المئ الداخلي	PVC	Test Solution	KCl Salt	HgCl <sub>٢</sub>	Hg
قطب مرجعي			Membran	قطب مرجعي خارجي SCE داخلي			

شكل (٢-٤) مخطط يبين ترتيب خلية الايون الانتقائي



شكل (٢-٥) تركيب الدائرة الكهربائية

## ٧-٢ القياسات الجهدية:

## ١-٧-٢ تعيين منحنى المعايرة:

تم تحضير سلسلة من محاليل الايون المعني بتركيز تتراوح من  $(10^{-1} - 10^{-8})$  مولاري ثم قياس الجهد بواسطة القطب الانتقائي المحضر. ثم يتم رسم العلاقة بين جهد القطب لكل تركيز مع  $\log [M]$  (لو غار يتم التركيز المولاري للايون). مع ملاحظة اجراء قياسات لمحاليل الايونات من التراكيز المخففة الى التراكيز العالية وذلك لمنع تسمم الغشاء <sup>(١٨٣,١٨٢)</sup>.

## ٢-٧-٢ تعيين مدى الدالة الحامضية للأيون:

حضر محلولان قياسيان بتركيز  $0.1$  مول/لتر و  $0.01$  مول/لتر على التوالي الأيون المراد قياس الجهد لهذا المحلول باستعمال القطب الانتقائي المحضر في الفقرة السابقة. في مديات مختلفة من الـ pH يتراوح بين  $(1-14)$  وحدة pH وتعديل الـ pH باستعمال محلول هيدروكسيد الصوديوم أو حامض الهيدروكلوريك المخفف لضبط pH المحلول <sup>(١٨٤)</sup>.

## ٣-٧-٢ دراسات التداخل:

تم حساب معامل الانتقائية للغشاء المحضر باستعمال طريقة مزج المحاليل، إذ تم حساب جهد القطب لأيون المقاس عند تركيز مقداره  $(1 \times 10^{-6})$  مول/لتر، وبعدها يتم قياس جهد القطب لنفس المحلول عند تراكيز مختلفة لأيون المتداخل وتراوح قيمة التراكيز له بين  $(10^{-1} - 10^{-4})$  مول/لتر، ثم حسبت قيمة معامل الانتقائية بحسب المعادلة الآتية <sup>(٥٢,٥١)</sup>:

$$K_{I,J}^{Pot} a_j^{Z_i/Z_j} = a_i \left( \text{Anti Log} \left[ \frac{E_1 - E_2}{S} \right] \right) - a_i \quad (2-1)$$

$E_1$  = الجهد القياسي بوجود الايون الاصلي فقط،  $E_2$  = الجهد المقاس بوجود الايون المقاس والايون المتداخل.  
 $a_i$  = فعالية الايون الاصلي،  $a_j$  = فعالية الايون المتداخل.  
 $F = S$ ،  $T = 2.303 R$ ،  $Z_i$  = شحنة الايون الاصلي،  $Z_j$  = شحنة الايون المتداخل.

$K_{I,J}^{Pot}$  = معامل الانتقاء للقطب،  $Z_i$  = شحنة الايون الاصلي،  $Z_j$  = شحنة الايون المتداخل  
ولحساب معامل الانتقاء، يتم رسم  $a_j^{Z_i/Z_j}$  ضد الجانب الايمن للمعادلة (2-1) وسيكون الانحدار مساوياً الى معامل الانتقائية.

## ٢-٨ منحنى المعايرة للكوبلت (II) بالطريقة الطيفية<sup>(١١٩)</sup>:

تم ايجاد منحنى المعايرة لأيون الكوبلت (II) باستعمال الطريقة الطيفية وذلك من خلال تحضير عدة محاليل قياسية للكوبلت بتراكيز مختلفة تراوحت من  $\frac{\mu g}{ml}$  (١٠-٦٠) في حجم ١٠٠ مللتر، ويضاف ١ مللتر لكل قنينة حجمية من الكاشف الفا-نترو-بيتا-نفثول في قنينة حجمية سعة ٢٥ مللتر ويكمل الحجم بواسطة المحلول القياسي لأيون الكوبلت وبضبط الـ pH بواسطة الامونيا الى ان يصل الى ٤ ويترك ليستقر لمدة نصف ساعة يرشح المحلول ويأخذ منه ٥ مللتر ويوضع في قمع فصل ثم يضاف اليه ٥ مللتر من الكلوروفورم وترج جيداً.  
وبعدها يتم فصل الطبقة العضوية عن المائية، ثم ترج الطبقة العضوية مع ٥ مللتر من حامض HCl بتركيز ٢ مول/لتر ولمدة دقيقتين. ويرج بعد ذلك مع هيدروكسيد الصوديوم بتركيز ٠.٢ مول/لتر على التوالي. وبعدها يتم قياس الامتصاص للطبقة العضوية عند الطول الموجي الاعظم  $\lambda_{max} = 365$  نانومتر، ثم ترسم الامتصاصية مقابل تركيز الكوبلت للحصول على منحنى المعايرة، محلول البلاנק الذي يعاير به الجهاز مكون من المكونات ذاتها ولكن يضاف الماء بدلاً من الكوبلت.

## ٢-٩ إيجاد منحنى المعايرة للنيكل (II) بالطريقة الطيفية<sup>(١١٩)</sup>:

تم تحضير محاليل مختلفة التراكيز لأيون النيكل تراوحت من  $\frac{\mu g}{ml}$  (١٠٠-١٠)، أخذ ١٠ مللتر من المحلول القياسي للنيكل واطيف إليها ٢٠٪ تترترات الصوديوم البوتاسيوم بحجم (١-٥) مللتر حسب كمية الايون المستخدم واطيف اليه ٢.٠ مللتر من محلول (W/V) ١٠٪ من هيدروكسيد أمين هيدروكلوريد، ويضاف اليه ايضاً ٢.٠ مللتر من محلول الكاشف DMG بتراكيز (W/V) ٩٪ ومن ثم يتم ضبط الدالة الحامضية للمحلول بواسطة اضافة محلول الامونيا عند  $pH = 9-10$  ويرج لمدة نصف دقيقة في قمع فصل مع الكلوروفورم وبعدها تنقل محتويات المزيج الى قنينة حجمية سعة ٥٠ مللتر ويرج ايضاً لمدة دقيقة مع محلول ٠.٥ مولاري من HCl، وتضاف اليه ١ مللتر من محلول DMG و ٢ مللتر من ماء البروم (يحضر من مزج البروم مع محلول ٤٪ من بيرسلفات البوتاسيوم) ثم أضيف للمزيج ٥.٠ مللتر من الامونيا المركزة ثم كمل الحجم الى ٥٠ مللتر بالماء المقطر اللايوني وتركت بعدها محتويات القنينة لمدة عشر دقائق، وبعدها سجلت قيمة امتصاصية المحلول عند الطول الموجي ٤٤٥ نانومتر، أما محلول البلاנק المحضر فيتكون من نفس المكونات اعلاه عدا اضافة محلول النيكل القياسي، وبعدها ترسم العلاقة بين الامتصاصية Abs مقابل التركيز للحصول على منحنى المعايرة.

## ٢-١٠ تقدير النيكل أو الكوبلت مجهدياً:

### ٢-١٠-١ الطرائق المجهدية المباشرة<sup>(١٨٧)</sup>:

حضرت عدة محاليل قياسية للأيون المراد ايجاد جهده التي تراوحت  $(10^{-1} \times 10^{-1})$  مول/لتر، بعدها يغمر كل تركيز في القطب الانتقائي لايون  $Ni^{+2}$  أو  $Co^{+2}$  بوجود قطب خارجي مرجعي SCE وتحسب قيمة الـ mV عند كل تركيز. ثم ترسم العلاقة بين التغير بالجهد mV مقابل لوغاريتم تركيز الايون المقاس  $\text{Log } [a_I]$ ، إذ يتم ايجاد تركيز الايون المعني المجهول من خلال حساب جهد القطب له مباشرةً على المنحني من خلال معرفة قيمة الـ mV عندها سوف يحسب تركيز المحلول المجهول.

## ٢-١٠-٢ طريقة الاضافات القياسية المتعددة:

تؤخذ حجوم متساوية من محلول المادة المجهولة التركيز في عدد من القناني الحجمية سعة ٥٠ مللتر، ثم يضاف لها تراكيز متزايدة من محلول المادة القياسية للأيون المعني من  $10^{-1}$  الى  $10^{-١٠}$  (مول/لتر)، تم رسم العلاقة بين جهد المحلول المقاس مع تركيز المحلول القياسي الحصول. وعند استكمال الخط الى المحور السيني فان تقاطعه يعطي التركيز للمحلول المجهول<sup>(١٨٤)</sup>.

## ٢-١٠-٣ التسحيحات الجهدية (١٢٧،١٢٤):

تم تسحيح ٢٥ مللتر من محلول ايونات الكوبلت الثنائي المجهول التركيز مع ٠.٢ مول/لتر من EDTA. واما بالنسبة للنكل فيكون تركيز الـ EDTA المستعمل ٠.٠١ مول/لتر مع وجود الامونيا. وباستعمال القطب الانتقائي للأيونات الثنائية الذي يعتبر هنا كاشفاً، وقطب الكالوميل بوصفه مرجعاً، يتم متابعة التغير في الجهد الحاصل للمحلول بعد اضافة حجم معلوم من المادة المسححة ومن ثم رسم العلاقة بين التغير في الجهد مقابل حجم المحلول أمكن حساب نقطة التكافؤ التي فيها يحسب تركيز المجهول وفقاً للمعادلة الآتية:



## ٢-١٠-٤ دراسة تأثير درجة الحرارة<sup>(١٢١)</sup>:

يتم دراسة تأثير درجة الحرارة من خلال أخذ محلولين قياسييين للأيون الثنائي وليكن ٠.٠١، ٠.٠١ مول/لتر ويتم تبريده بوساطة الثلج الى درجة الحرارة ٥°م ويقاس الجهد في تلك الدرجة ثم يسخن المحلول القياسي بوساطة المسخن الحراري مع التحريك وبزيادة ٥ درجات في كل مرة وصولاً الى ٥٠°م، إذ يقاس الجهد لهذا المحلول في كل مرة وعند كل درجة حرارية وذلك باستعمال القطب الانتقائي ككاشف؛ والكالوميل كمرجع حيث يتم معرفة تأثير درجة الحرارة على استجابة القطب.

## ٢-١٠-٥ تأثير المذيب في استجابة القطب (١٢٤،١٨):

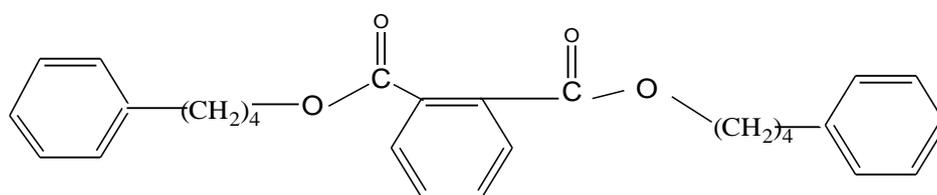
تم دراسة تأثير المذيب مثل (الايثانول والميثانول والاسيتون) في منحني المعايرة لكل من  $Co^{+2}$ ،  $Ni^{+2}$ ، حيث حسب جهد القطب لكل أيون على حد عند تراكيز متزايدة من ايون  $Ni^{+2}$  أو  $Co^{+2}$  بوجود ٥% V/V أو اكثر من احد المذيبات المذكورة آنفاً، ثم رسم منحني المعايرة للقطب لمعرفة مدى استجابة وحساب الميل النيرنستي عند كل مذيب ومن ثم قياسه بمنحني المعايرة عند وجود الماء كمذيب، إذ انها تؤثر بشكل قليل في الليكاند المستعمل كما وان لها ثابت عزل كهربائي قريب من الماء ومن ثم يمكن مزجها معه.

### الفصل الثالث

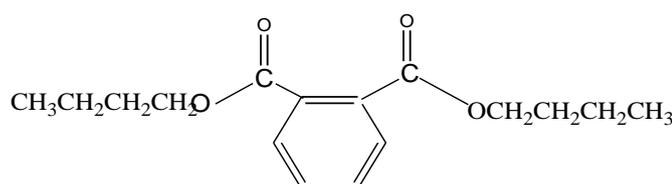
#### Resulst & Discussion النتائج والمناقشة

تم تحضير اقطاب انتقائية سائلة لأيوني الكوبلت (II) والنيكل (II) معتمد على المعقد المتكون من المركب التاجي dibenzo-18-crown-6 مع الايون الفلزي في غشاء القطب وباستعمال مواد ملدنة مختلفة، إذ درست خواص هذه الاقطاب تجاه هذه الايونات، حيث قيس الجهد للقطب باستعمال تراكيز قياسية لأيوني  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  بين  $(10^{-10} - 10^{-8})$  مول/لتر للحصول على منحنى المعايرة، إذ غمرت اغشية الاقطاب المحضرة ٢٤ ساعة في تراكيز عالية من الايونات بمقدار ٠.١ مول/لتر لغرض اشباع الغشاء للأيون ومن ثم يكون الغشاء جاهز لاجراء القياس.

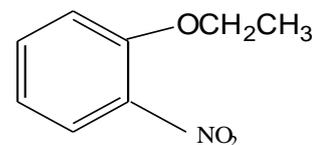
لقد كان من الضروري عرض اشكال المواد الملدنة المختلفة وماهية تركيبها ومن ثم سوف يمكن التعرف على مدى تأثيرها في استجابة وخواص الاقطاب الانتقائية المحضرة<sup>(١٨)</sup>.



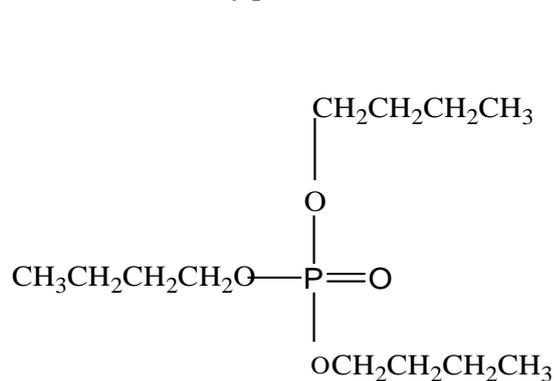
**Di-Octyl-phenylphthalate (DOPP)**



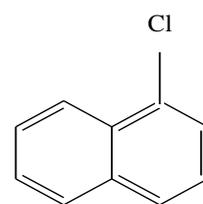
**Di-butylphthalate (DBPH)**



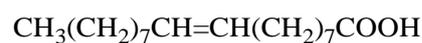
**O-Nitrophenylethylether (NOPE)**



**Tri-n-butylphosphate (TB)**



**1-Chloro-naphthalene**



**Oleic acid (OA)**

شكل (٣-١) تركيب المواد الملدنة تحت الدراسة

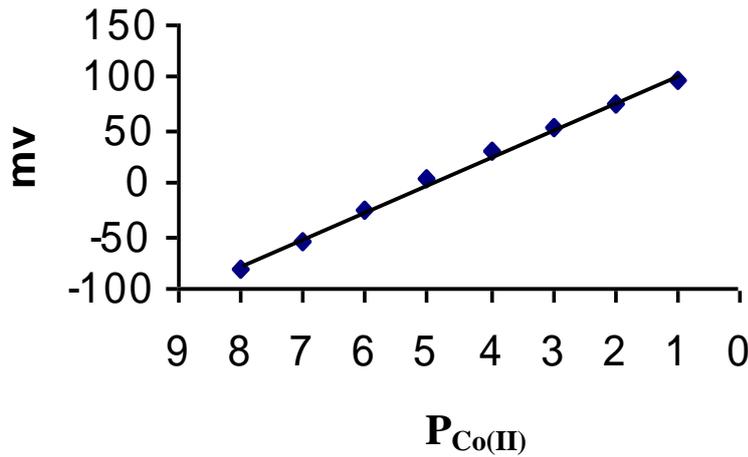
٣-١ أقطاب الكوبلت والنيكل الانتقائية باستعمال المادة الملدنة DBPH:

### ١-١-٣ استجابة الاقطاب ومنحني المعايرة:

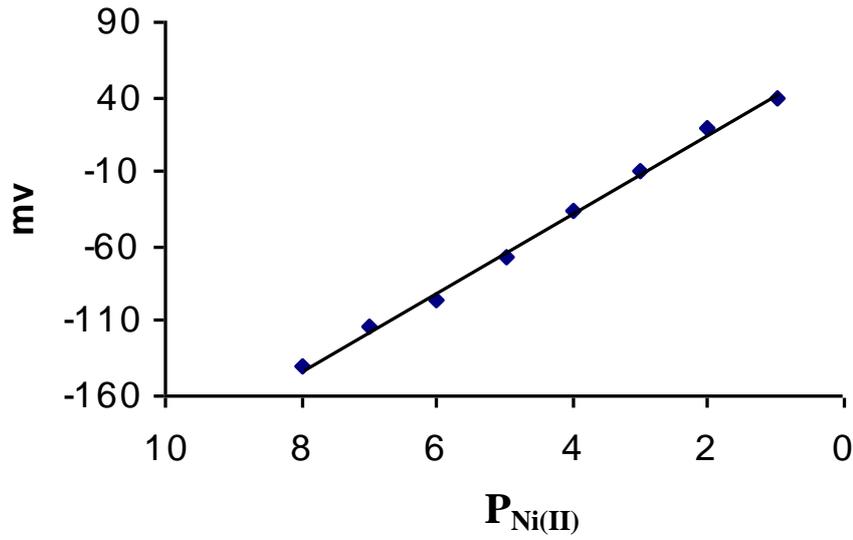
أظهر قطب الكوبلت المحضر باستعمال المادة المدنة DBPH استجابة خطية لمدى التراكيز المحضر التي استعملت في منحني المعايرة التي تكون من  $(10^{-10} - 10^{-8})$  مول/لتر، إذ اعطت استجابة لمعادلة نيرنست وكانت قيمة  $r = 0.9962$  بحسب الشكل (٢-٣).  
اما بالنسبة لقطب النيكل فقد كانت الاستجابة الخطية النيرنستية تتراوح بين  $(10^{-11} - 10^{-8})$  مول/لتر وبقيمة  $r = 0.9976$  بحسب الشكل (٣-٣).

إن هذه الاقطاب اعطت ميلاً نيرنستياً قدره  $30 \frac{mV}{decade}$  بالنسبة لـ  $Co^{+2}$  و  $29 \frac{mV}{decade}$  بالنسبة لايون  $Ni^{+2}$  وهي قيمة مقبولة قياساً بالقيمة النظرية للميل النيرنستي للاقطاب الثنائية التكافؤ، كما ان حد التحسس الذي تم الكشف عنه بواسطة هذه الاقطاب وصل الى  $10^{-10}$  مول/لتر بالنسبة لايون  $Ni^{+2}$  و  $10^{-9}$  مول/لتر بالنسبة لايون  $Co^{+2}$ .

إن صفات الاستجابة التي اظهرتها هذه الاقطاب تعد الافضل بين الاقطاب قيد الدراسة؛ إذ انها تعتمد على المادة المدنة DBPH التي تتخلل بسهولة بين سلاسل الـ PVC الذي يمتاز بتجانسية أكبر مع البوليمر، إذ إنه يحوي على سلاسل اليفاتية طويلة من (C) من ثم يعمل على تقليل الاواصر الجزيئية بين البوليمر ومن ثم سوف يسهل حركة الايونات في الغشاء<sup>(٦٨)</sup>.



شكل (٢-٣) منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول نترات الكوبلت



شكل (٣-٣) منحنى معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول كلوريد النيكل

### ٣-١-٢ تأثير تركيز محلول الملئ الداخلي:

تم دراسة تأثير تغير محلول الملئ الداخلي في استجابة الاقطاب بالنسبة للأيونات الثنائية المستعملة، إذ استعملت محاليل ملئ مساوي من  $10^{-1}$  الى  $10^{-3}$  مول/لتر ومن خلالها رسم منحنى المعايرة في كل حالة، إذ اظهر التركيز ٠.١ مول/لتر استجابة مطابقة للاستجابة النيرنستية بميل  $\frac{mV}{decade} 30$ ،  $\frac{mV}{decade} 29$  للأيونين  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  على التوالي كما في الاشكال (٣-٣) و (٢-٣) ذلك لان التركيز العالي يساهم بسهولة الحركة خلال الغشاء ومن ثم تعطي الاستجابة الافضل لايون الكوبلت (II).

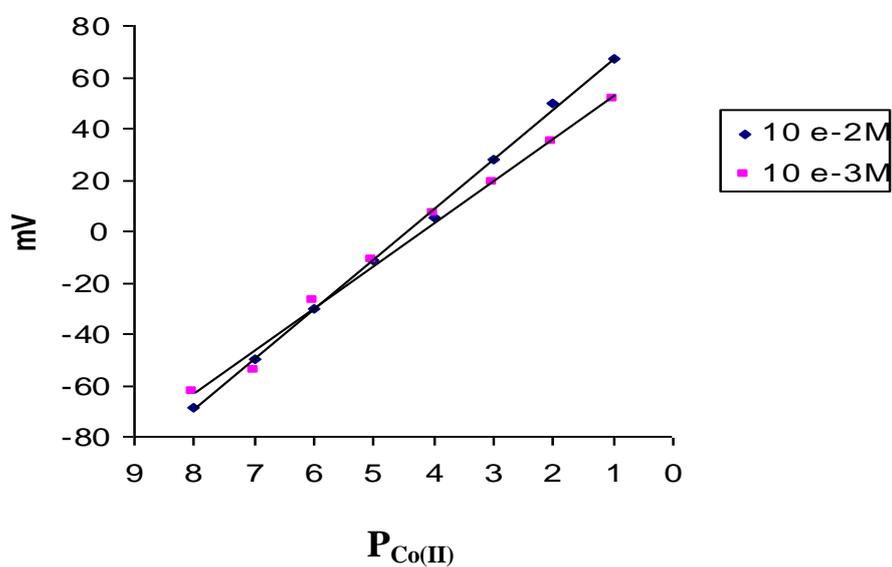
إما بالنسبة للتركيزين الآخرين  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  مول/لتر، فكانت الاستجابة قليلة؛ إذ يكون الميل في حالة أيون  $Co^{+2}$  مساوياً الى  $\frac{mV}{decade} 22$  أما بالنسبة لايون  $Ni^{+2}$  فكانت الاستجابة  $\frac{mV}{decade} 25.4$ . أي حصول انحراف عن معادلة نيرنست، أما في حالة تركيز محلول الملئ  $10^{-3}$  مول/لتر فكانت الاستجابة قليلة ايضاً، أي حصول انخفاض أكبر بالميل النيرنستي، إذ يساوي  $\frac{mV}{decade} 18$ ،  $\frac{mV}{decade} 20$  بالنسبة لأيوني  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  على التوالي، كما في الشكل (٣-٤) و (٣-٥) ومن ثم يكون محلول الملئ ٠.١ مول/لتر هو الافضل في الاستعمال، إذ يمتاز بانه عالي التركيز ومن ثم يساهم في حركة الايونات خلال الغشاء<sup>(٢٢)</sup>.

جدول (١-٣) يبين تأثير تغير تراكيز محلول الملئ الداخلية في استجابة كل من قطب الكوبلت (II) والنيكل (II) المعتمد على DBPH وكذلك تأثيرها على الميل النيرنستي لكل قطب

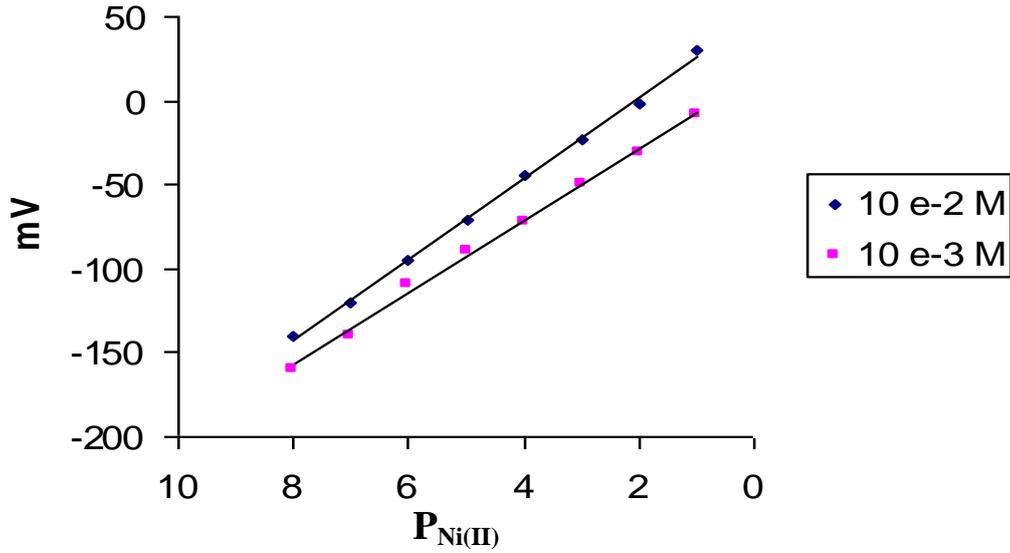
محلول الملئ الداخلي  $10^{-3}$  مول/لتر

محلول الملئ الداخلي  $10^{-2}$  مول/لتر

C/M	الاستجابة النير نسبية	mV <sub>Ni</sub>	الاستجابة النير نسبية	mV <sub>Co</sub>	C/M	الاستجابة النير نسبية	mV <sub>Ni</sub>	الاستجابة النير نسبية	mV <sub>Co</sub>
١٠ <sup>-٨</sup>	٢٠	-١٦٠	١٠	-٦٣	١٠ <sup>-٨</sup>	٢٥٤	-١٤٠	٢٠	-٦٩
١٠ <sup>-٧</sup>		-١٤٠		-٥٤	١٠ <sup>-٧</sup>		-١٢٠		-٤٤
١٠ <sup>-٦</sup>		-١١٠		-٢٧	١٠ <sup>-٦</sup>		-٩٩		-٣٠
١٠ <sup>-٥</sup>		-٩٠		-١١	١٠ <sup>-٥</sup>		-٧١		-١١
١٠ <sup>-٤</sup>		-٧٢		-٧	١٠ <sup>-٤</sup>		-٥٠		٥
١٠ <sup>-٣</sup>		-٥٠		١٩	١٠ <sup>-٣</sup>		-٣٠		٢٨
١٠ <sup>-٢</sup>		-٣١		٣٥	١٠ <sup>-٢</sup>		-٢		٥٠
١٠ <sup>-١</sup>		-٨		٥١	١٠ <sup>-١</sup>		٣٠		٦٧



شكل (٤-٣) منحنى معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠٠١) مول/لتر



شكل (٥-٣) منحنى معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠٠١) مول/لتر

### ٣-١-٣ تأثير تغير مدى الدالة الحامضية:

تبين من الاشكال (٦-٣) و (٧-٣) تأثير تغير الدالة الحامضية في جهد القطب الانتقائي E mv لكل من ايون  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  وباستعمال محلول ملئ ٠.١ مول/لتر من ملح الايون الثنائي، إذ استعمل ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر لكل ايون تأثير الـ pH على استجابة القطب وباستعمال محلول HCl المخفف و NaOH المخفف لضبط pH المحلول الخارجي، إذ أظهرت النتائج ان الاقطاب تعمل في مدى pH من (١٠-٢) و (٨-٢) لأيون  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  على التوالي.

إذ هناك تغير في الـ pH عند قيمته العالية والواطئة ويعزى ذلك الى تداخل أيون الهيدروكسيد في قيم الـ pH العالية وتداخل ايون الهيدروجين في pH واطئة، وفي pH عالية قد يترسب الايون الثنائي على شكل هيدروكسيد هو  $Co(OH)_2$  و  $Ni(OH)_2$ ، ومن ثم يؤثر على صحة الجهد كما ان الاصناف البروتونية تتناقص في pH عالية، وتزداد القطع البروتونية عند pH واطئة ومن ثم يغير قيمة الجهد<sup>(٦٨)</sup>.

### ٣-١-٤ زمن استجابة القطب:

إن زمن الاستجابة لأقطاب الـ  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  باستعمال المادة المدنة

DBPH

تتراوح بين

(١٠-٤٦)

ثانية لقطب

$Ni^{+2}$  و

(١٠-٤٠)

ثانية لقطب

$Co^{+2}$

بإختلاف

التراكيز من

(١٠<sup>-١</sup>، ١٠<sup>-٨</sup>)

مول/لتر،

حيث يتناسب

زمن

الاستجابة

عكسياً مع

تركيز

المحلول. أي

يزداد عندما

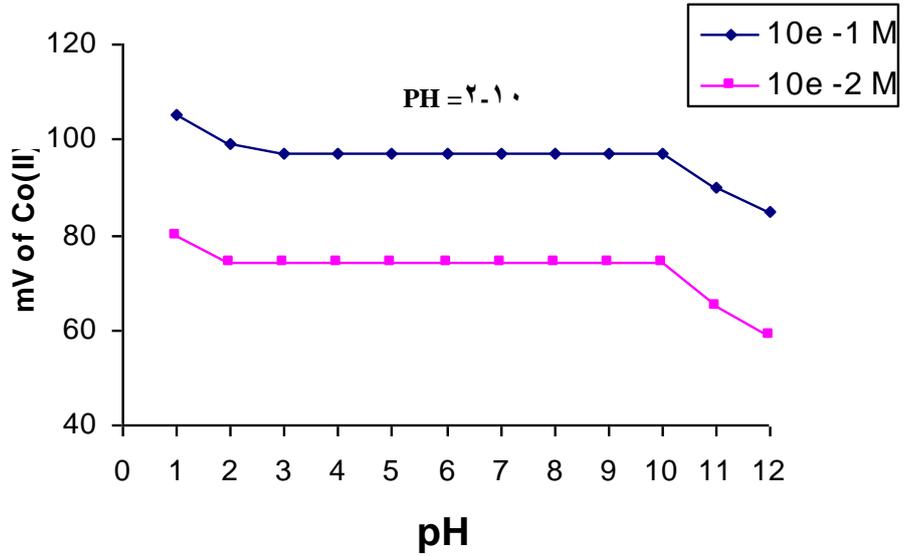
يكون تركيز

المحلول

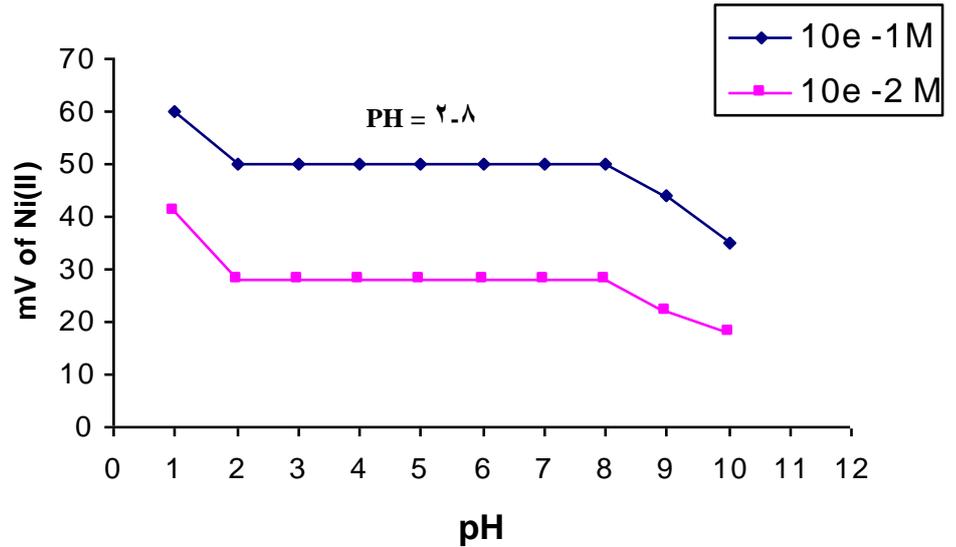
الخارجي قليل

حيث تقل

الايونات



شكل (٦-٣) تأثير الـ pH على استجابة قطب الكوبلت الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.



شكل (٧-٣) تأثير الـ pH على استجابة قطب النيكل الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي

٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.

الواصللة الى الغشاء الخارجي للقطب ومن ثم يحتاج الى زمن أطول للوصول الى حالة الاتزان في الجهد المقاس بواسطة الغشاء الانتقائي<sup>(٢٠)</sup>.

### ٣-١-٥ عمر القطب الزمني:

يتم قياس عمر القطب من خلال معايرته بين مدة وأخرى وملاحظة الاستجابة النيرنستية له، إذ لوحظ إن مدى هذه الاستجابة يكون ضمن حدود الميل النظري لنيرنست، إذ لوحظ حصول انحراف عن الاستجابة النيرنستية بعد مرور ٢٢ يوم بالنسبة لقطب الـ  $Co^{+2}$  و ٢٤ يوم بالنسبة لقطب الـ  $Ni^{+2}$ ، حيث إن الحساسية تنخفض ويتغير ميله النيرنستي والسبب قد يعود لتفكك المعقد المتكون بعد تلك الفترة والذي

يؤدي الى عدم امتزاج المادة الملدنة امتزاجاً كلياً مع المادة الفعالة في الغشاء، إذ لوحظ ظهور البلورات على الغشاء بعد المدة المعينة نتيجة نضوح المادة الفعالة خارج الغشاء<sup>(٦٨)</sup>.

### ٦-١-٣ دراسة تأثير درجة الحرارة:

تم دراسة تأثير درجة الحرارة في استجابة القطب، إذ تم أخذ محلولين ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر من كل ايون ودراسة تأثير درجة الحرارة على استجابة القطب لهذه التراكيز، إذ كان مدى الحرارة هو (١٥-٣٠) م° بالنسبة للكوبلت و(٢٠-٢٥) م° بالنسبة للنكل على التوالي، إذ كانت الاستجابة ضمن هذه المديات هي الافضل للأقطاب الانتقائية ويعود ذلك الى استقرارية المعقد ضمن هذا المدى من درجات الحرارة مما يؤدي الى اعطاء استجابة نيرنستية أفضل خلال الغشاء الانتقائي للأيون<sup>(١٢١)</sup>.

### ٧-١-٣ تأثير المذيب<sup>(١٨)</sup>:

درس تأثير المذيب المستخدم باستعمال بعض المذيبات كالإيثانول والميثانول والاسيتون كمذيبات ويتم مزجها مع محاليل الايونات الفلزية وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب، إذ تؤثر هذه المذيبات على استجابة القطب.

والجدول (٢-٣) يوضح تأثير المذيب على استجابة القطب والميل النيرنستي، إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الاقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك لتأثيرها على الليكاند الناقل الايوني، إذ قد يذيب قسماً منه مما يؤثر على استجابة الاقطاب الانتقائية.

جدول(٢-٣) تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي لكل من قطب الكوبلت (II) والنكل (II)

المذيب	النسبة الحجمية	قطب الكوبلت (II)		النسبة الحجمية	قطب النكل (II)	
		مدى التركيز	الميل		مدى التركيز	الميل
الميثانول	٥ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{28}{decade} mV$	٥ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{28.5}{decade} mV$
	١٠ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{25}{decade} mV$	١٠ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{28}{decade} mV$
	١٥ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{22}{decade} mV$	١٥ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{27.5}{decade} mV$
	٢٠ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{20}{decade} mV$	٢٠ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{26.5}{decade} mV$
	٢٥ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{16}{decade} mV$	٢٥ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{25}{decade} mV$
	٣٠ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{24}{decade} mV$	أكثر لا يعطي استجابة		أكثر لا يعطي استجابة
الإيثانول	٥ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{28.5}{decade} mV$	٥ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{28.7}{decade} mV$
	١٠ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{26}{decade} mV$	١٠ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{28}{decade} mV$
	١٥ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{22}{decade} mV$	١٥ %	(١٠-١٠) م <sup>-٧</sup> مول/لتر	$\frac{27.4}{decade} mV$

$26.5 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10. - ^{-1}10.$ )	% ٢٠	$18 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-2}10. - ^{-1}10.$ )	% ٢٠	أكثر لا يعطي استجابة	
$25.3 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-3}10. - ^{-1}10.$ )	% ٢٥					
$24 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10. - ^{-1}10.$ )	% ٣٠					
أكثر لا يعطي استجابة							
$28 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-7}10. - ^{-1}10.$ )	% ٥	$26 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-٥}10. - ^{-1}10.$ )	% ٥	الاستيون	
$27 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-٦}10. - ^{-1}10.$ )	% ١٠	$22 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-٤}10. - ^{-1}10.$ )	% ١٠		
$24 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-٤}10. - ^{-1}10.$ )	% ١٥	$17 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-٢}10. - ^{-1}10.$ )	% ١٥		
$21 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-٢}10. - ^{-1}10.$ )	% ٢٠	أكثر لا يعطي استجابة				
أكثر لا يعطي استجابة							

### ٢-٣ أقطاب الكوبلت والنيكل الانتقائية باستعمال المادة الملدنة DOPP:

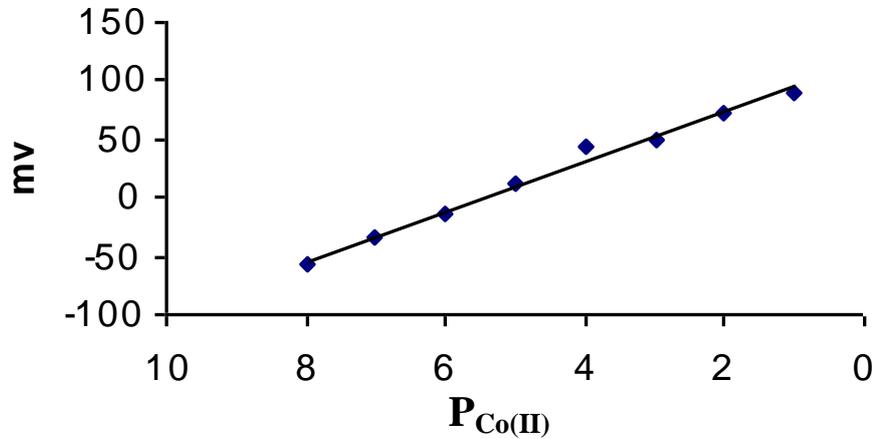
#### ١-٢-٣ استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة:

أظهر قطب الكوبلت استجابة خطية لمدى التراكيز المحضر التي استعملت في منحني المعايرة التي تكون من  $(10^{-10} - 10^{-8})$  مول/لتر، إذ اعطت استجابة لمعادلة نيرنست وكانت قيمة  $r = 0.9870$  بحسب الشكل (٨-٣).  
أما بالنسبة لقطب النيكل فقد كانت الاستجابة الخطية النيرنستية تتراوح بين  $(10^{-10} - 10^{-7})$  مول/لتر وبقية  $r = 0.9949$  بحسب الشكل (٩-٣).

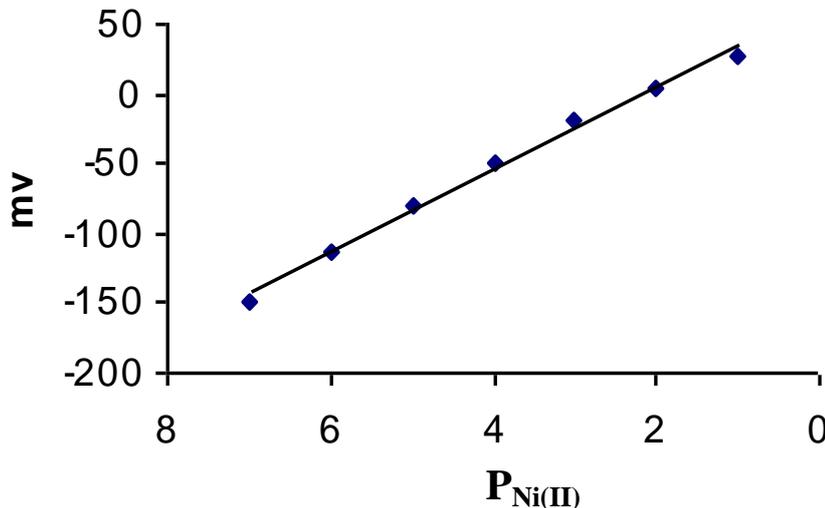
إن هذه الأقطاب اعطت ميلاً نيرنستياً قدره  $27 \frac{mV}{decade}$  بالنسبة لـ  $Co^{+2}$  و  $27.2 \frac{mV}{decade}$  بالنسبة لايون  $Ni^{+2}$ ، إذ من خلال ذلك لوحظ إن قيمة الميل هنا ليست بحدود قيم الميل في اقطاب DBPH، أما حد التحسس فكان  $(4.8 \times 10^{-8})$  مول/لتر و  $(2 \times 10^{-7})$  مول/لتر بالنسبة لايون  $Co^{+2}$  و  $Ni^{+2}$  على التوالي.

إن الاستجابة لهذه الأقطاب تتغير بتغير المادة الملدنة، إذ إن لها تأثيراً فعالاً على الاستجابة من لزوجتها وقابليتها على الامتزاج مع المادة الفعالة في الغشاء<sup>(١٢)</sup>.

إن مادة الـ DOPP تعد من أهم المواد الملدنة، إذ تكون جيدة في التقليل من الأواصر الجزيئية للبوليمر ولكنها قد تقلل من التجانسية معه وذلك للإعاقة الفراغية العالية والناجمة عن مجاميع الفينيل الموجودة في تركيب الـ DOPP<sup>(٢٠)</sup>.



شكل (٨-٣) د



شكل (٩-٣) منحني معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر

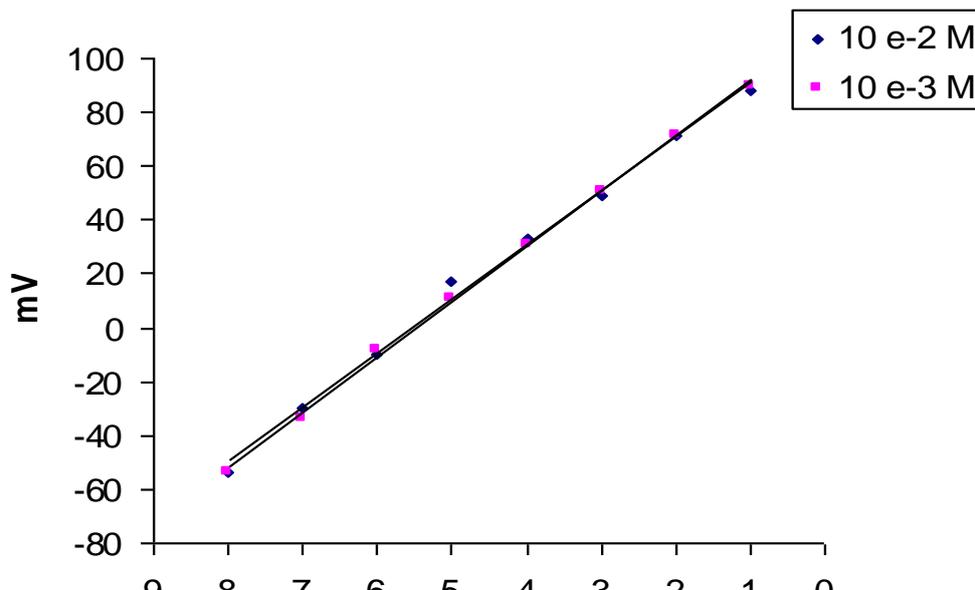
### ٢-٢-٣ تأثير محلول الملئ الداخلي:

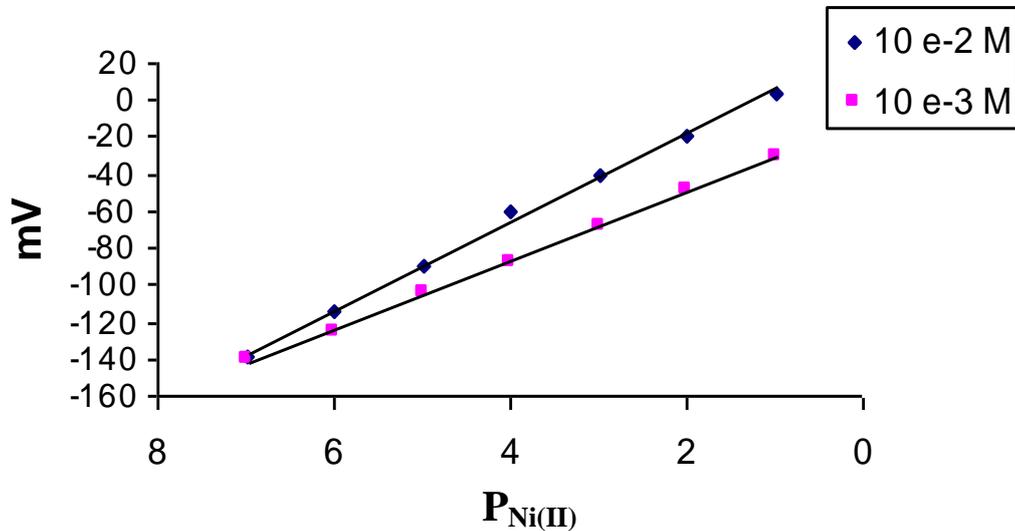
الجدول (٣-٣) والاشكال (١٠-٣) و (١١-٣) توضح تأثير تغير تركيز محلول الملئ الداخلي من ٠.١ مول/لتر، ٠.٠١ مول/لتر و ٠.٠٠١ مول/لتر لكل من قطب Ni(II) و Co(II) في مدى استجابة هذه الاقطاب وميلها النيرنستي، حيث وجد أن الميل النيرنستي لقطب Co(II) يساوي  $\frac{mV}{decade}$  ٢٧ والميل النيرنستي لقطب Ni(II) يساوي  $\frac{mV}{decade}$  ٢٧.٢ عند استعمال المحلول ٠.١ مولاري العالي التركيز والذي يساهم في سهولة الحركة في الغشاء.

وعند محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر لكلا القطبين (الكوبلت والنيكل) فإنه لا يعطي ميل نيرنستي مطابق للميل النيرنستي الحقيقي لذلك ينحرف عن هذا الميل الذي يؤدي الى انخفاض في الحساسية بالنسبة للأقطاب<sup>(٢٢)</sup> وذلك لنفس الاسباب السابقة وكما موضح في الجدول (٢-٣).

جدول (٢-٣) يبين تأثير تغير تراكيز محلول الملئ الداخلية في استجابة كل من قطب الكوبلت (II) والنيكل (II) المعتمد على DOPP وكذلك تأثيرها على الميل النيرنستي لكل قطب

محلول الملئ الداخلي ١٠ <sup>-٣</sup> مول/لتر				محلول الملئ الداخلي ١٠ <sup>-٢</sup> مول/لتر					
C/M	الميل النيرنستي	mV <sub>Ni</sub>	الميل النيرنستي	mV <sub>Co</sub>	C/M	الميل النيرنستي	mV <sub>Ni</sub>	الميل النيرنستي	mV <sub>Co</sub>
١٠ <sup>-٨</sup>	١٥	-١٦٠	٢٠	-٦٣	١٠ <sup>-٨</sup>	٢٥	-١٤٠	٢٠	-٥٤
١٠ <sup>-٧</sup>		-١٤٠		-٥٤	١٠ <sup>-٧</sup>		-١٢٠		-٣٠
١٠ <sup>-٦</sup>		-١١٠		-٢٧	١٠ <sup>-٦</sup>		-٩٩		-١٠
١٠ <sup>-٥</sup>		-٩٠		-١١	١٠ <sup>-٥</sup>		-٧١		١٧
١٠ <sup>-٤</sup>		-٧٢		-٧	١٠ <sup>-٤</sup>		-٥٠		٣٣
١٠ <sup>-٣</sup>		-٥٠		١٩	١٠ <sup>-٣</sup>		-٣٠		٤٩
١٠ <sup>-٢</sup>		-٣١		٣٥	١٠ <sup>-٢</sup>		-٢		٧١
١٠ <sup>-١</sup>		-٨		٥١	١٠ <sup>-١</sup>		٣٠		٨٨



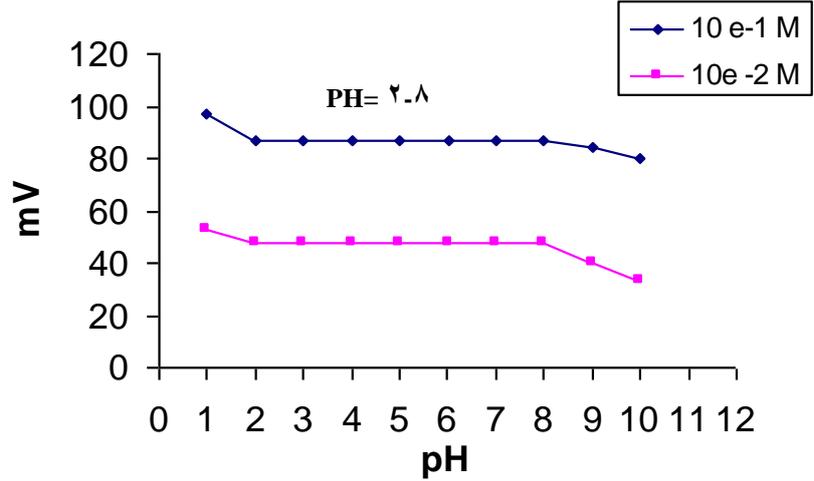


شكل (١١-٣) منحنى معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر

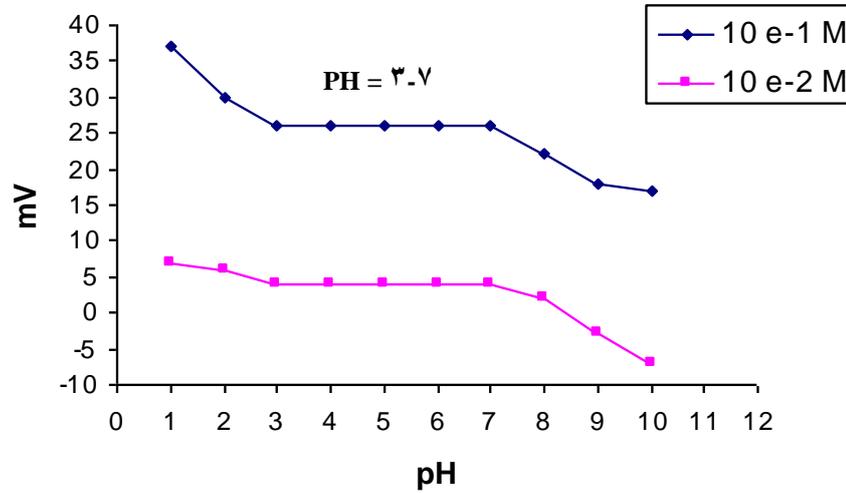
### ٣-٢-٣ تأثير تغير الدالة الحامضية:

تبين من الاشكال (١٢-٣) و (١٣-٣) تأثير تغير الدالة الحامضية في جهد القطب الانتقائي mv لكل من ايون  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  وباستعمال محلول ملئ ٠.١ مول/لتر من ملح الايون الثنائي، إذ استعمل ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر لكل ايون تأثير الـ pH على استجابة القطب وباستعمال محلول HCl المخفف و NaOH المخفف لضبط pH المحلول الخارجي، إذ أظهرت النتائج ان الاقطاب تعمل في مدى pH من (٧-٣) لأيون  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  على التوالي.

إذ هناك تغير في الـ pH عند قيمته العالية والواطئة ويعزى ذلك الى تداخل أيون الهيدروكسيد في قيم الـ pH العالية وتداخل ايون الهيدروجين في pH واطئة، وفي pH عالية قد يترسب الايون الثنائي على شكل هيدروكسيد هو  $Ni(OH)_2$  و  $Co(OH)_2$ ، ومن ثم يؤثر على صحة الجهد كما ان الاصناف البروتونية تتناقص في pH عالية، وتزداد القطع البروتونية عند pH واطئة ومن ثم يغير قيمة الجهد (٦٨).



شكل (٣-١٢) تأثير الـ pH على استجابة قطب الكوبلت الثانى باستعمال محلول ملئ داخلي



شكل (٣-١٣) تأثير الـ pH على استجابة قطب النيكل الثانى باستعمال محلول ملئ داخلي  
٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.

المحلول الخارجي.

ولوحظ هنا حدوث فرق في زمن الاستجابة بين أقطاب النيكل والكوبلت إذ كانت أعلى في أقطاب النيكل منه في أقطاب الكوبلت ويعزى سبب ذلك لكون معقد النيكل يكون أكثر استقراراً مع الليكاند لتطابق سعة فجوة الليكاند مع قطر الايون قياساً بمعقد الكوبلت والليكاند.

### ٥-٢-٣ العمر الزمني للقطب:

تم معرفة العمر الزمني للأقطاب بنفس الطريقة السابقة المستعملة في اقطاب DBPH فكانت أعمار الاقطاب هي ٢٧ يوم و ٢٥ يوم لأقطاب الكوبلت والنيكل على التوالي، إذ لوحظ أن أعمار الاقطاب هنا جيدة قياساً ببقية الاقطاب وذلك قد يعود الى قابلية المادة المدنة DOPP على الامتزاج مع المادة الفعالة في الغشاء فضلاً عن مجموعة الالكيل الطويلة السلسلة المرتبطة مع مجموعة الفينيل في DOPP التي تنقل من نضوح المعقد الى المحلول الخارجي الذي ينهي عمر القطب، مما يجعل هذه الاقطاب تمتلك أعمار أطول من الاعمار المسجلة للأقطاب باستعمال المواد المدنة الاخرى<sup>(٦٨)</sup>.

## ٦-٢-٣ تأثير درجة الحرارة:

تُوس تأثير درجة الحرارة بنفس الطريقة السابقة وباستعمال (٠.١, ٠.٠١) مول/لتر لكل أيون، إذ كان مدى درجة الحرارة بالنسبة لقطب النيكل هو (٢٥-٢٠) م، أما بالنسبة لقطب الكوبلت فكان (٣٠-٢٠) م، إذ أعطت الاقطاب الاستجابة الافضل ضمن هذه المديات من درجة الحرارة ويعود سبب ذلك الى الاستقرار العالية للمعدن المتكون وتأثير درجة الحرارة في المادة المدنة وفي استجابة القطب.

## ٧-٢-٣ تأثير المذيب:

تم دراسة تأثير المذيب بنفس الطريقة السابقة والجدول (٣-٤) يوضح تأثير المذيب في استجابة القطب وفي الميل النيرنستي، إذ لوحظ انخفاض مدى الاستجابة والميل النيرنستي بزيادة النسبة الحجمية من المذيب، إذ تؤثر هذه الزيادة على اذابة الليكاند الموجود في الغشاء مما يؤثر في استجابة القطب بالنسبة لايونات  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ .

جدول (٣-٤) تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي لقطب الكوبلت (II) والنيكل (II)

المذيب	النسبة الحجمية	قطب الكوبلت (II)		النسبة الحجمية	قطب النيكل (II)	
		مدى التركيز	الميل		مدى التركيز	الميل
الميثانول	٥ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$25.5 \frac{mV}{decade}$	٥ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$28 \frac{mV}{decade}$
	١٠ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$24.4 \frac{mV}{decade}$	١٠ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$27 \frac{mV}{decade}$
	١٥ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$21.5 \frac{mV}{decade}$	١٥ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$24 \frac{mV}{decade}$
	٢٠ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$19.6 \frac{mV}{decade}$	٢٠ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$22 \frac{mV}{decade}$
	أكثر لا يعطي استجابة		٢٥ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$18 \frac{mV}{decade}$	أكثر لا يعطي استجابة
الايثانول	٥ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$25 \frac{mV}{decade}$	٥ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$27.5 \frac{mV}{decade}$
	١٠ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$23 \frac{mV}{decade}$	١٠ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$26 \frac{mV}{decade}$
	١٥ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$20 \frac{mV}{decade}$	١٥ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$24.5 \frac{mV}{decade}$
	٢٠ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$17.5 \frac{mV}{decade}$	٢٠ %	( $10^{-1}$ - $10^{-1}$ ) مول/لتر	$22 \frac{mV}{decade}$

$18 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10.-^{-1}10$ )	% ٢٥	أكثر لا يعطي استجابة		
أكثر لا يعطي استجابة					
$26 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10.-^{-1}10$ )	% ٥	$22 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10.-^{-1}10$ )	% ٥
$24 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10.-^{-1}10$ )	% ١٠	$18 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10.-^{-1}10$ )	% ١٠
$21 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10.-^{-1}10$ )	% ١٥	أكثر لا يعطي استجابة		
أكثر لا يعطي استجابة					

الاستيون

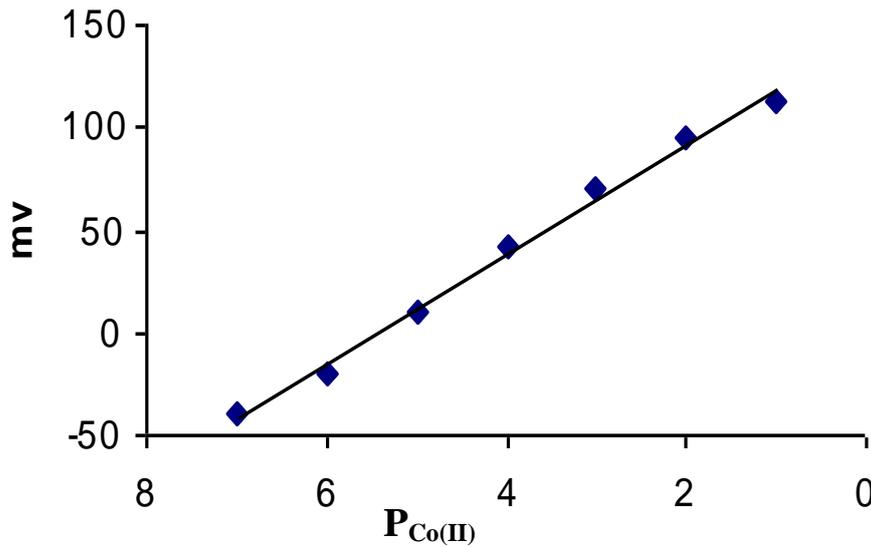
### ٣-٣ أقطاب الكوبلت والنيكل الانتقائية باستعمال المادة الملدنة TBP:

#### ١-٣-٣ استجاب القطب ومنحني المعايرة:

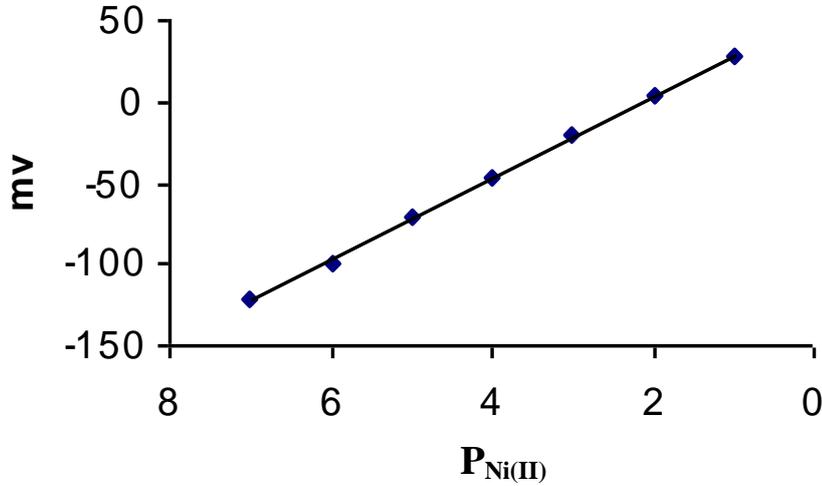
أعطى قطب الكوبلت المحضر والمعتمد على المادة الملدنة TBP استجابة نيرنستية بين  $(-10^{-1} \text{ مول/لتر لايونات الكوبلت الثنائية عند حد تحسس } (9 \times 10^{-7} \text{ مول/لتر وكان الميل النيرنستي } 31 \frac{mV}{decade} \text{ . والشكل (٣-١٤) يوضح منحني المعايرة للكوبلت حيث كانت قيمة } r = 0.9936$  .

إما بالنسبة لقطب النيكل المحضر والمعتمد على المادة الملدنة TBP فقد أعطى استجابة نيرنستية تراوحت بين  $(-10^{-1} \text{ مول/لتر، عند حد تحسس } (1 \times 10^{-7} \text{ مول/لتر كما ان الميل النيرنستي كان } 28.5 \frac{mV}{decade}$  .

و الشكل (٣-١٥) يوضح منحني المعايرة للنيكل حيث كانت قيمة  $r = 0.9996$  . إن مادة الـ TBP هي من الملدنات الحاوية على مجموعة الفوسفيت، إذ إنه يمتاز بامتلاكه تجانسية وتلدين عالياً ولكن لزوجته واطئة، كما يعد من المواد العالية السمية<sup>(٢٠)</sup> .



شكل (٣-١٤) منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول نترات الكوبلت



شكل (١٥-٣) منحنى معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول كلوريد النيكل

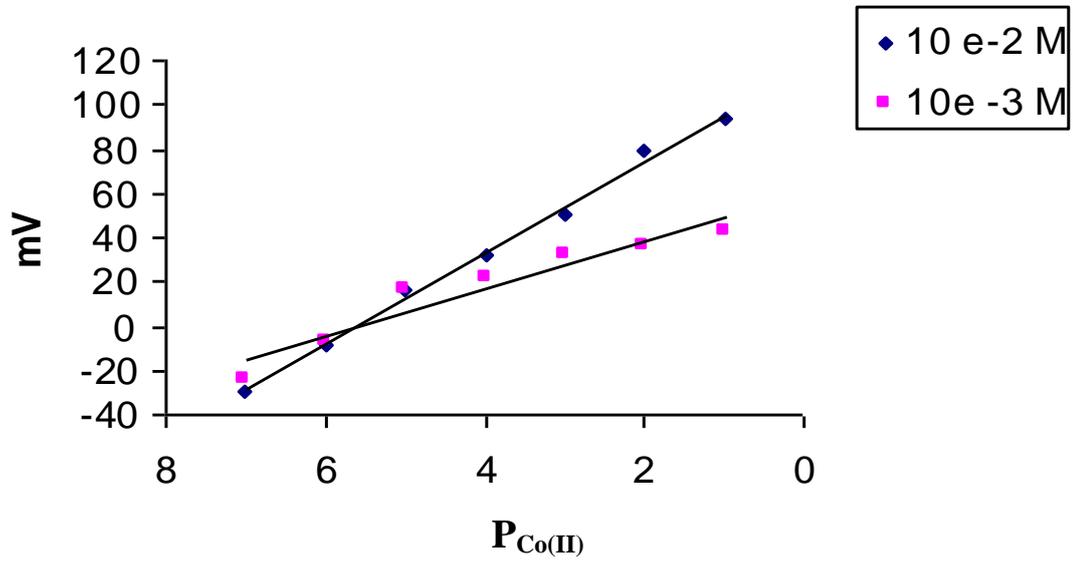
### ٣-٢-٢ تأثير محلول الملئ الداخلي :

تم دراسة تأثير تغير محلول الملئ الداخلي في استجابة الاقطاب بالنسبة للأيونات الثنائية المستعملة، إذ استعملت محاليل ملئ مساوي من  $10^{-1}$  الى  $10^{-3}$  مول/لتر ومن خلالها رسم منحنى المعايرة في كل حالة، إذ اظهر التركيز  $0.1$  مول/لتر استجابة مطابقة للاستجابة النيرنستية بميل  $\frac{mV}{decade}$  ٣١،  $\frac{mV}{decade}$  ٢٨.٥ للأيونين  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  على التوالي كما في الاشكال (١٤-٣) و (١٥-٣).

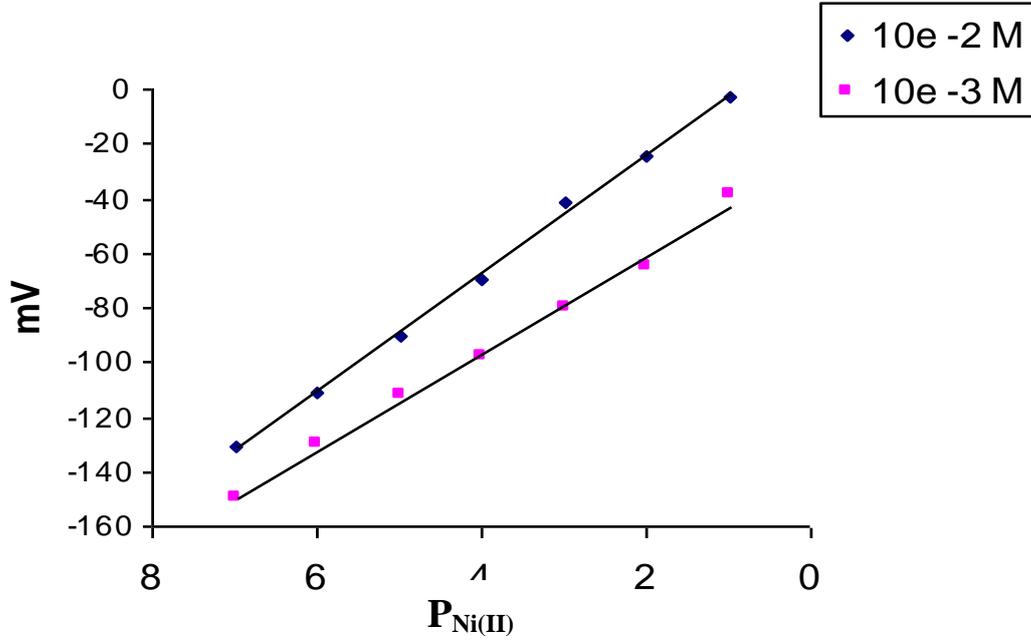
إما بالنسبة للتركيزين الآخرين  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  مول/لتر، فكانت الاستجابة قليلة ؛ إذ يكون الميل في حالة أيون  $Co^{+2}$  مساوٍ الى  $\frac{mV}{decade}$  ٢٣ أما بالنسبة لايون  $Ni^{+2}$  فكانت الاستجابة  $\frac{mV}{decade}$  ٢٤ . أي حصول انحراف عن معادلة نيرنست ، أما في حالة تركيز محلول الملئ  $10^{-1}$  مول/لتر فكانت الاستجابة قليلة ايضاً، أي حصول انخفاض أكبر بالميل النيرنستي، إذ يساوي  $\frac{mV}{decade}$  ١٦ ،  $\frac{mV}{decade}$  ١٩ بالنسبة لأيوني  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  على التوالي، إذ لوحظ الابتعاد عن الاستجابة النيرنستية، حيث إن التركيز القليل سوف يبطئ حركة الايونات خلال الغشاء. كما في الشكل (١٦-٣) و (١٧-٣) ومن ثم يكون محلول الملئ  $0.1$  مول/لتر هو الافضل في الاستخدام، إذ يمتاز بانه عالي التركيز ومن ثم يساهم في حركة الايونات خلال الغشاء<sup>(٢٢)</sup>.

جدول (٥-٣) يبين تأثير تغير تراكيز محلول الملئ الداخلية في استجابة كل من قطب الكوبلت (II) والنيكل (II) المعتمد على TBP وكذلك تأثيره في الميل النيرنستي لكل قطب

محلول الملى الداخلي ١٠ <sup>-٣</sup> مول/لتر					محلول الملى الداخلي ١٠ <sup>-٢</sup> مول/لتر				
C/M	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Ni</sub>	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Co</sub>	C/M	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Ni</sub>	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Co</sub>
١٠ <sup>-٧</sup>	١٤	-١٥٠	٥	-٢٤	١٠ <sup>-٧</sup>	٣	-١٣١	٣	-٢٩
١٠ <sup>-٦</sup>		-١٣٠		-٧	١٠ <sup>-٦</sup>		-١١١		-٨
١٠ <sup>-٥</sup>		-١١٢		١٦	١٠ <sup>-٥</sup>		-٩٠		١٦
١٠ <sup>-٤</sup>		-٩٨		٢٢	١٠ <sup>-٤</sup>		-٧		٣٢
١٠ <sup>-٣</sup>		-٨٠		٣٢	١٠ <sup>-٣</sup>		-٤١		٥١
١٠ <sup>-٢</sup>		-٦٥		٣٦	١٠ <sup>-٢</sup>		-٢٤		٧٩
١٠ <sup>-١</sup>		-٣٩		٤٢	١٠ <sup>-١</sup>		-٣		٩٤



شكل (٣-١٦) منحنى معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملى داخلى (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر

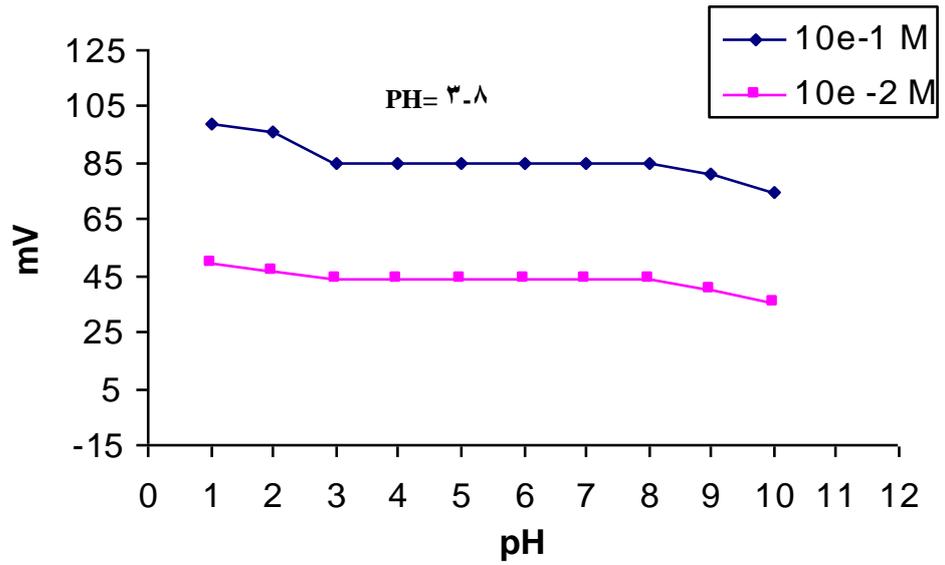


شكل (١٧-٣) منحنى معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠٠١) مول/لتر

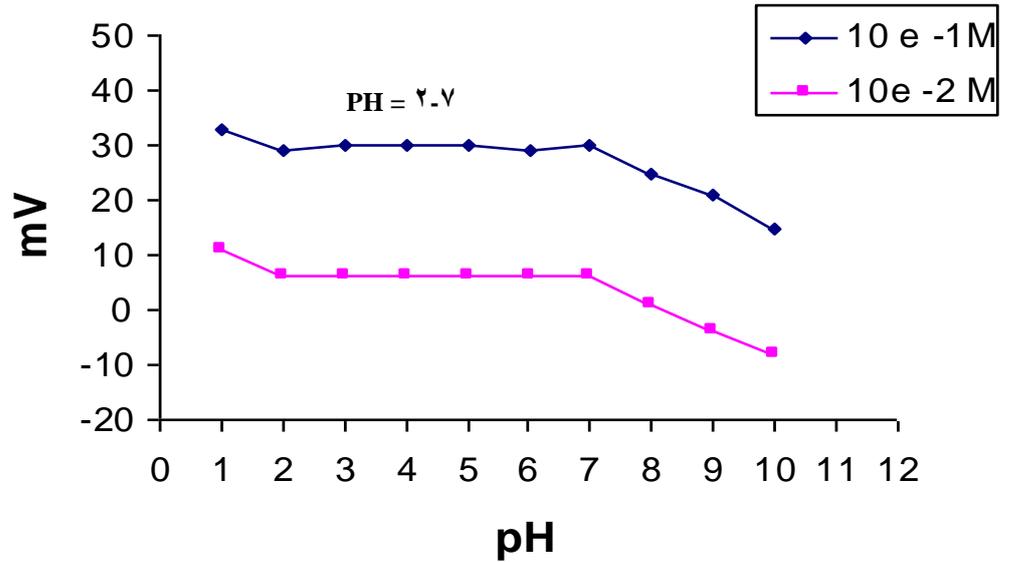
### ٣-٣-٣ تأثير تغير مدى الدالة الحامضية:

تبيين من الاشكال (١٨-٣) و (١٩-٣) تأثير تغير الدالة الحامضية في جهد القطب الانتقائي mv لكل من ايون  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  وباستعمال محلول ملئ ٠.١ مول/لتر من ملح الايون الثنائي، إذ استخدم ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر لكل ايون تأثير الـ pH على استجابة القطب وباستعمال محلول HCl المخفف و NaOH المخفف لضبط pH المحلول الخارجي، إذ أظهرت النتائج ان الاقطاب تعمل في مدى pH من (٨-٣) و (٧-٢) لأيون  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  على التوالي.

إذ هناك تغير في الـ pH عند قيمته العالية والواطئة ويعزى سبب ذلك الى تداخل أيون الهيدروكسيد في قيم الـ pH العالية وتداخل ايون الهيدروجين في pH واطئة، وفي pH عالية قد يتسبب الايون الثنائي على شكل هيدروكسيد هو  $Co(OH)_2$  و  $Ni(OH)_2$ ، ومن ثم يؤثر على صحة الجهد كما ان الاصناف البروتونية تتناقص في pH عالية، وتزداد القطع البروتونية عند pH واطئة ومن ثم يغير قيمة الجهد (٦٨).



شكل (٣-١٨) تأثير الـ pH في استجابة قطب الكوبلت الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.



شكل (٣-١٩) تأثير الـ pH في استجابة قطب النيكل الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.

٣-٣-٤ زمن استجابة القطب:

إن زمن الاستجابة لكل من قطب الكوبلت والنيكل الثنائية يمتاز بأنه قصير في حالة استخدام المادة الملدنة TBP، إذ تكون الاستجابة سريعة نسبياً قياساً باستجابة الاقطاب باستعمال المواد الملدنة الاخرى قيد البحث، إذ كانت (٩-٢٧) ثانية و (١٦-٦٠) ثانية لقطب الـ  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  على التوالي ولمختلف التراكيز، إذ يتناسب زمن استجابة القطب عكسياً مع التراكيز ويعزى سبب ذلك الى السرعة النسبية العالية لتبادل الايون من قبل الليكاند في الغشاء مع الايون الخارجي وذلك لكون مادة الـ TBP مادة ملدنة واطئة للزوجة نسبياً (٣.١١ CSt.) مقارنة مع لزوجات المواد الملدنة الاخرى<sup>(١١)</sup>.

### ٣-٣-٥ عمر القطب:

لوحظ إن ميل كل من قطب الكوبلت والنيكل المحضرة باستعمال مادة الـ TBP يتناقص تدريجياً بعد مدة ١٣ يوم و ١٤ يوم بالنسبة لقطبي  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  على التوالي؛ دليل على نهاية عمر القطب بعد هذه المدة؛ أي يكون عمر القطب قليل مقارنة بالاقطاب الاخرى والسبب يعود الى اللزوجة الواطئة للمادة الملدنة التي تؤدي الى النضوح الى المحلول الخارجي من الغشاء، إذ يتسبب في تناقص عدد مواقع التبادل الايوني على سطح الغشاء الذي ينهي عمر القطب<sup>(٢٠)</sup>.

### ٣-٣-٦ تأثير درجة الحرارة:

تم دراسة تأثير درجة الحرارة بالاعتماد على الطريقة السابقة عند التراكيز (٠.١, ٠.٠١) مول/لتر للأيون الفلزي الثنائي، حيث كانت مديات درجات الحرارة الافضل لقطب الكوبلت تراوحت بين (١٥-٢٠) م° وبالنسبة لقطب النيكل كانت (٢٥) م°، حيث اعطت الاقطاب افضل استجابة للايونات المقاسة ضمن هذه المديات من درجات الحرارة.

إذ يمكن أن تؤثر درجة الحرارة العالية في مادة الـ TBP ومن ثم يفقد الغشاء تركيبه ويؤدي الى نضوح المعقد الى خارج الغشاء فضلاً عن ذلك فان الاستقرار للمعقد داخل الغشاء يتأثر بوجود المادة الملدنة ضمن هذه المديات من درجات الحرارة.

### ٣-٣-٧ تأثير المذيب<sup>(١٨)</sup>:

درس تأثير المذيب المستخدم باستعمال بعض المذيبات كالايثانول والميثانول والاسيتون كمذيبات ويتم مزجها مع محاليل الايونات الفلزية وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب، إذ تؤثر هذه المذيبات على استجابة القطب.

والجدول (٦-٣) يوضح تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي، إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الاقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك لتأثيرها على الليكاند الناقل الايوني، إذ قد يذوب قسماً منه مما يؤثر على استجابة الاقطاب الانتقائية.

جدول (٦-٣) تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي لقطب الكوبلت (II) والنيكل (II)

المذيب	النسبة الحجمية	قطب الكوبلت (II)		النسبة الحجمية	قطب النيكل (II)	
		مدى التركيز	الميل		مدى التركيز	الميل
الميثانول	٥ %	$10^{-1} - 10^{-2}$ مول/لتر	$26.5 \frac{mV}{decade}$	٥ %	$10^{-1} - 10^{-2}$ مول/لتر	$27.5 \frac{mV}{decade}$
	١٠ %	$10^{-1} - 10^{-3}$ مول/لتر	$21 \frac{mV}{decade}$	١٠ %	$10^{-1} - 10^{-3}$ مول/لتر	$26.8 \frac{mV}{decade}$
	١٥ %	$10^{-1} - 10^{-4}$ مول/لتر	$19 \frac{mV}{decade}$	١٥ %	$10^{-1} - 10^{-4}$ مول/لتر	$25 \frac{mV}{decade}$
	٢٠ %	$10^{-1} - 10^{-2}$ مول/لتر	$17 \frac{mV}{decade}$	٢٠ %	$10^{-1} - 10^{-2}$ مول/لتر	$22 \frac{mV}{decade}$
	٢٥ %	$10^{-1} - 10^{-1}$ مول/لتر	أكثر لا يعطي استجابة	٢٥ %	$10^{-1} - 10^{-1}$ مول/لتر	$17 \frac{mV}{decade}$
	أكثر لا يعطي استجابة					
الايثانول	٥ %	$10^{-1} - 10^{-1}$ مول/لتر	$26 \frac{mV}{decade}$	٥ %	$10^{-1} - 10^{-1}$ مول/لتر	$27 \frac{mV}{decade}$
	١٠ %	$10^{-1} - 10^{-1}$ مول/لتر	$23.5 \frac{mV}{decade}$	١٠ %	$10^{-1} - 10^{-1}$ مول/لتر	$24 \frac{mV}{decade}$
	١٥ %	$10^{-1} - 10^{-1}$ مول/لتر	$20 \frac{mV}{decade}$	١٥ %	$10^{-1} - 10^{-1}$ مول/لتر	$22 \frac{mV}{decade}$
	٢٠ %	$10^{-1} - 10^{-1}$ مول/لتر	$18 \frac{mV}{decade}$	٢٠ %	$10^{-1} - 10^{-1}$ مول/لتر	$19 \frac{mV}{decade}$
	٢٥ %	$10^{-1} - 10^{-1}$ مول/لتر	أكثر لا يعطي استجابة	٢٥ %	$10^{-1} - 10^{-1}$ مول/لتر	$16 \frac{mV}{decade}$

أكثر لا يعطي استجابة			أكثر لا يعطي استجابة			الاسيتون
$26.5 \frac{mV}{decade}$	$(^{-1}10^{-1}0)$ مول/لتر	٥ %	$25 \frac{mV}{decade}$	$(^{-1}10^{-1}0)$ مول/لتر	٥ %	
$24.5 \frac{mV}{decade}$	$(^{-1}10^{-1}0)$ مول/لتر	١٠ %	$21 \frac{mV}{decade}$	$(^{-1}10^{-1}0)$ مول/لتر	١٠ %	
$21 \frac{mV}{decade}$	$(^{-1}10^{-1}0)$ مول/لتر	١٥ %	$17 \frac{mV}{decade}$	$(^{-1}10^{-1}0)$ مول/لتر	١٥ %	
أكثر لا يعطي استجابة			أكثر لا يعطي استجابة			

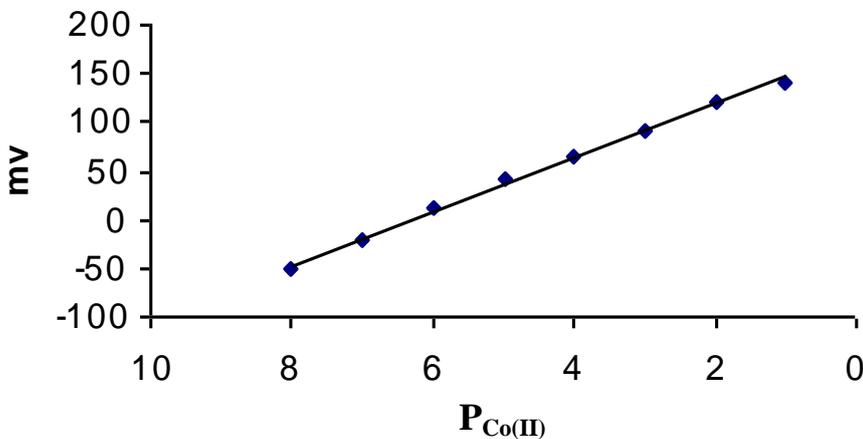
### ٣-٤ أقطاب الكوبلت والنيكل الانتقائية باستعمال المادة المدنة NOPE:

#### ٣-٤-١ استجاب القطب ومنحني المعايرة:

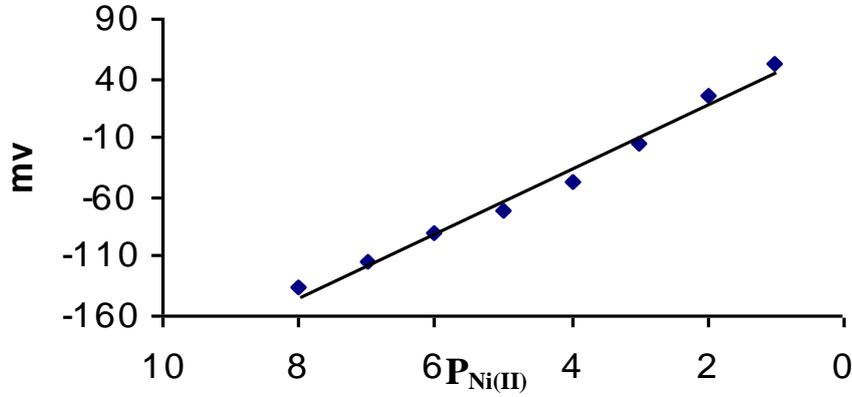
أعطى قطب الكوبلت المحضر والمعتمد على المادة المدنة NOPE استجابة نيرنستية بين  $(^{-1}10^{-1}0)$  مول/لتر لايونات الكوبلت الثنائية عند حد تحسس  $(3 \times 10^{-8})$  مول/لتر وكان الميل النيرنستي  $28.3 \frac{mV}{decade}$ . والشكل (٣-٢٠) يوضح منحني المعايرة للكوبلت حيث كانت قيمة  $r = 0.9964$ .

إما بالنسبة لقطب النيكل المحضر والمعتمد على المادة المدنة NOPE فقد اعطى استجابة نيرنستية تراوحت بين  $(^{-1}10^{-1}0)$  مول/لتر، عند حد تحسس  $(1.1 \times 10^{-8})$  مول/لتر كما ان الميل النيرنستي كان  $30.9 \frac{mV}{decade}$ . والشكل (٣-٢١) يوضح منحني المعايرة للنيكل حيث كانت قيمة  $r = 0.9881$ .

ان المادة NOPE هي مادة قريبة في صفاتها من صفات المادة DOPP, TBP من حيث اللزوجة وصفات الارتباط، إذ أعطت صفات جيدة مقارنة لتلك المواد ولكن هذه المادة ليست بكفاءة الـ DBPH؛ إن هذه المادة تعد من المدنات الاثرية التي تكون أقل استقطاباً من بقية الانواع لتقليل القوى الجزيئية<sup>(١١٣)</sup>.



شكل (٣-٢٠) منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول نترات الكوبلت



شكل (٣-٢) منحنى معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول كلوريد النيكل

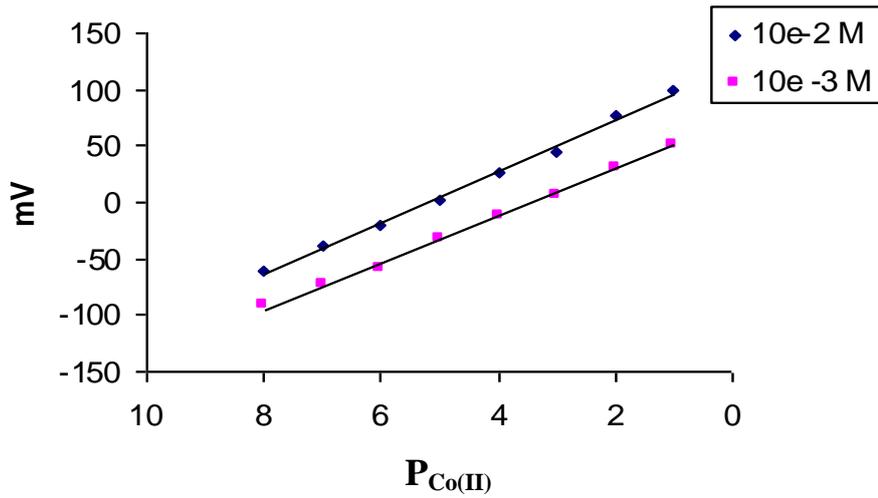
### ٣-٤-٢ تأثير محلول الملئ الداخلي:

تم دراسة تأثير تغير محلول الملئ الداخلي في استجابة الاقطاب بالنسبة للأيونات الثنائية المستعملة، إذ استخدمت محاليل ملئ مساوي من  $10^{-1}$  الى  $10^{-3}$  مول/لتر ومن خلالها رسم منحنى المعايرة في كل حالة، إذ اظهر التركيز  $0.1$  مول/لتر استجابة مطابقة للاستجابة النيرنستية بميل  $\frac{mV}{decade} 28.3$ ،  $\frac{mV}{decade} 30.9$  للأيونين  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  على التوالي كما في الاشكال (٣-٢٠) و (٣-٢١).

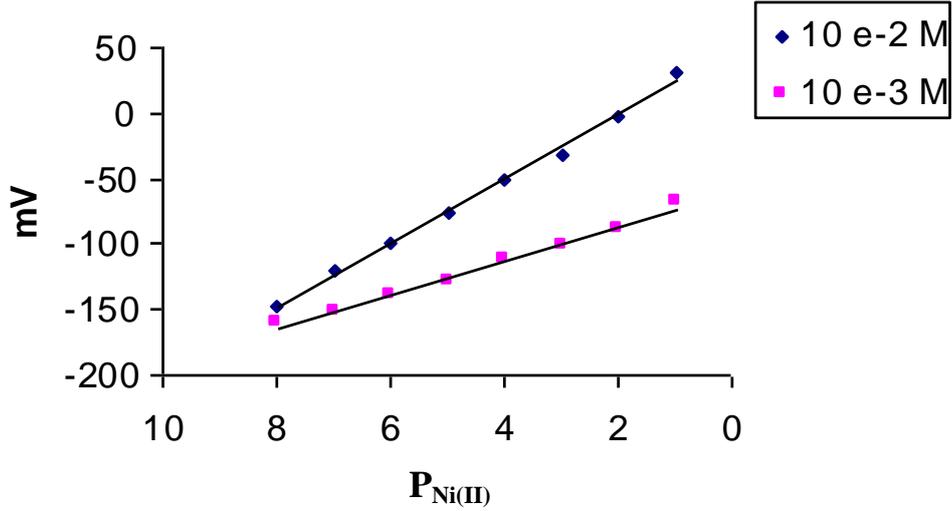
إما بالنسبة للتركيزين الآخرين  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  مول/لتر، فكانت الاستجابة قليلة؛ إذ يكون الميل في حالة أيون  $Co^{+2}$  مساوياً الى  $\frac{mV}{decade} 24$  أما بالنسبة لأيون  $Ni^{+2}$  فكانت الاستجابة  $\frac{mV}{decade} 23.6$ . أي حصول انحراف عن معادلة نيرنست عند استخدام محلول  $0.01$  مولاري، أما في حالة تركيز محلول الملئ  $10^{-3}$  مول/لتر فلو حظ الابتعاد عن الاستجابة النيرنستية، حيث إن التركيز القليل سوف يبطل حركة الايونات خلال الغشاء، أي حصول انخفاض أكبر بالميل النيرنستي، إذ يساوي  $\frac{mV}{decade} 20$ ،  $\frac{mV}{decade} 19$  بالنسبة لأيوني  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  على التوالي، كما في الشكل (٣-٢٢) و (٣-٢٣) ومن ثم يكون محلول الملئ  $0.1$  مول/لتر هو الأفضل في الاستعمال، إذ يمتاز بأنه عالٍ التركيز ومن ثم يساهم في حركة الايونات خلال الغشاء<sup>(٢٢)</sup>.

جدول (٣-٧) يبين تأثير تغير تراكيز محلول الملئ الداخلية في استجابة كل من قطب الكوبلت (II) والنيكل (II) المعتمد على NOPE وكذلك تأثيرها في الميل النيرنستي لكل قطب

محلول الملىء الداخلى ١٠ <sup>-٣</sup> مول/لتر					محلول الملىء الداخلى ١٠ <sup>-٢</sup> مول/لتر				
C/M	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Ni</sub>	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Co</sub>	C/M	الاستجابة النيرنستية	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Co</sub>	
١٠ <sup>-٨</sup>	١٩	-١٦٠	٢٠	-٩١	١٠ <sup>-٨</sup>	٢٠	٢٠	-٦١	
١٠ <sup>-٧</sup>		-١٥١		-٧٣	١٠ <sup>-٧</sup>			-١٢٠	-٣٩
١٠ <sup>-٦</sup>		-١٤٠		-٥٨	١٠ <sup>-٦</sup>			-١٠٠	-٢٠
١٠ <sup>-٥</sup>		-١٢٨		-٣٣	١٠ <sup>-٥</sup>			-٧٦	٣
١٠ <sup>-٤</sup>		-١١٢		-١٣	١٠ <sup>-٤</sup>			-٥٠	٢٧
١٠ <sup>-٣</sup>		-١٠١		٧	١٠ <sup>-٣</sup>			-٣١	٤٤
١٠ <sup>-٢</sup>		-٨٨		٣١	١٠ <sup>-٢</sup>			-٣	٧٧
١٠ <sup>-١</sup>		-٦٨		٥١	١٠ <sup>-١</sup>			٣١	٩٩



شكل (٢٢-٣) منحنى معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملىء داخلى (٠.٠٠١, ٠.٠٠١) مول/لتر



شكل (٣-٢٣) منحنى معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠٠١) مول/لتر

### ٣-٤-٣ تأثير تغير مدى الدالة الحامضية:

يبين الشكل (٣-٢٤) تأثير تغير الدالة الحامضية pH المحلول في قيمة جهد قطب الكوبلت المحضر باستعمال المادة الملدنة NOPE، حيث وجد أن جهد القطب لا يتغير عند مدى دالة حامضية (٨-٢) وعند pH أكبر من ٨ وأقل من ٢ فإن الجهد سوف يتغير.

أما الشكل (٣-٢٥) تأثير تغير الدالة الحامضية pH المحلول على قيمة جهد قطب النيكل المحضر باستعمال المادة الملدنة NOPE، حيث وجد أن جهد القطب لا يتغير عند مدى دالة حامضية (٦-٢) وعند pH أكبر من ٦ وأقل من ٢ فإن الجهد سوف يتغير.

إذ هناك تغير في الـ pH عند قيمته العالية والواطئة ويعزى سبب ذلك إلى تداخل أيون الهيدروكسيد في قيم الـ pH العالية وتداخل أيون الهيدروجين في pH واطئة، وفي pH عالية قد يترسب الأيون الثنائي على شكل هيدروكسيد هو  $Co(OH)_2$  و  $Ni(OH)_2$ ، ومن ثم يؤثر على صحة الجهد كما أن الأصناف البروتونية تتناقص في pH عالية، وتزداد القطع البروتونية عند pH واطئة ومن ثم يغير قيمة الجهد<sup>(٦٨)</sup>.

### ٣-٤-٤ زمن الاستجابة:

إن زمن الاستجابة لقطب الكوبلت والنيكل المدروسة بالاعتماد على مادة NOPE تراوح بين (١٠-٤٣) ثانية و (١٤.٦٠) ثانية بالنسبة لقطب  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  على التوالي. إذ يتناسب زمن استجابة القطب عكسياً مع التراكيز حيث لوحظ ارتفاع زمن استجابة في هذا القطب والسبب يعود الى اللزوجة العالية لمادة NOPE التي تقلل من سهولة حركة الايونات<sup>(١١٥)</sup>.

### ٣-٤-٥ عمر القطب الزمني:

تم ايجاد العمر الزمني للأقطاب المدروسة هنا فكانت ١٩ يوم و ٢٠ يوم لكل من قطب  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  على التوالي. إذ لوحظ إن اللزوجة العالية لهذه المادة تقلل من نضوح المعقد الى خارج الغشاء ومن ثم يعطي عمر جيد نسبياً<sup>(١١٥)</sup>.

### ٣-٤-٦ تأثير درجة الحرارة:

درّس تأثير درجة الحرارة باستعمال تركيز ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر لكل أيون، إذ كان أفضل مدى لدرجة الحرارة هو و(٢٥-٢٠) م لكل من قطب  $Co^{+2}$  وقطب  $Ni^{+2}$ . إذ أعطت الأقطاب هنا أعلى وأفضل استجابة ويعزا سبب ذلك الى استقرارية المعقد العالية في الاغشية الانتقائية المستعملة وتأثير درجة الحرارة على المادة المدنة وعلى استجابة القطب ضمن مديات الحرارة المدروسة.

### ٣-٤-٧ تأثير المذيب (١٨):

درس تأثير المذيب المستخدم باستعمال بعض المذيبات كالايثانول والميثانول والاسيتون كمذيبات ويتم مزجها مع محاليل الايونات الفلزية وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب، إذ تؤثر هذه المذيبات على استجابة القطب.

والجدول (٣-٨) يوضح تأثير المذيب على استجابة القطب والميل النيرنستي، إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الأقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك لتأثيرها على الليكاند الناقل الايوني، إذ قد يذيب قسماً منه مما يؤثر على استجابة الأقطاب الانتقائية.

جدول(٣-٨) تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي لقطب الكوبلت (II) والنيكل (II)

المذيب	النسبة الحجمية		قطب الكوبلت (II)		قطب النيكل (II)	
	النسبة الحجمية	التركيز	النسبة الحجمية	التركيز	النسبة الحجمية	التركيز
الميثانول	٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر
	١٠ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	١٠ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	١٠ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر
	١٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	١٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	١٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر
	٢٠ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	٢٠ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	٢٠ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر
	٢٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	٢٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	٢٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر
الايثانول	٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر
	١٠ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	١٠ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	١٠ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر
	١٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	١٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	١٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر
	٢٠ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	٢٠ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	٢٠ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر
	٢٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	٢٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر	٢٥ %	(١٠ <sup>-</sup> -١٠ <sup>-</sup> ) مول/لتر

$26 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10$ - $^{0}10$ )	٥ %	$27 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10$ - $^{0}10$ )	٥ %	الاستيون
$22 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10$ - $^{0}10$ )	١٠ %	$24 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10$ - $^{0}10$ )	١٠ %	
$17 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10$ - $^{0}10$ )	١٥ %	$21 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10$ - $^{0}10$ )	١٥ %	
أكثر لا يعطي استجابة			$17 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10$ - $^{0}10$ )	٢٠ %	
			أكثر لا يعطي استجابة			

### ٥-٣ أقطاب الكوبلت والنيكل الانتقائية باستعمال المادة الملدنة C.N:

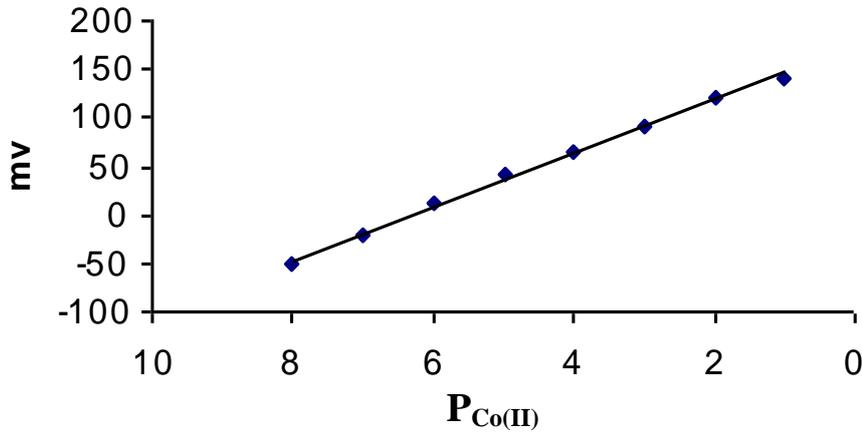
#### ١-٥-٣ استجاب القطب ومنحني المعايرة:

أعطى قطب الكوبلت المحضر والمعتمد على المادة الملدنة C.N استجابة نيرنستية بين  $(-١٠^{-٧})$   $(١٠^{-١})$  مول/لتر لا يونات الكوبلت الثنائية عند حد تحسس  $(١٠^{-٧} \times ٤)$  مول/لتر وكان الميل النيرنستي  $٢٣.٥ \frac{mV}{decade}$ . والشكل (٢٦-٣) يوضح منحني المعايرة للكوبلت حيث كانت قيمة  $٠.٩٩٣٤ = r$ .

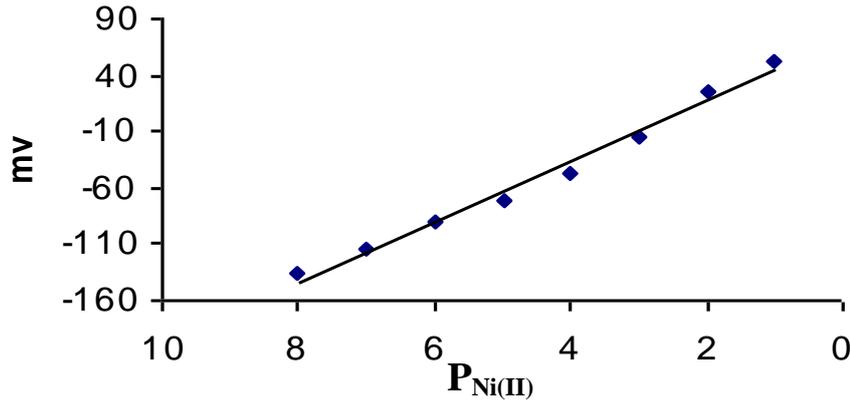
إما بالنسبة لقطب النيكل المحضر والمعتمد على المادة الملدنة C.N فقد أعطى استجابة نيرنستية تراوحت بين  $(-١٠^{-٧})$   $(١٠^{-١})$  مول/لتر، عند حد تحسس  $(١٠^{-٧} \times ١.٢)$  مول/لتر كما ان الميل النيرنستي كان  $٢٤.٤ \frac{mV}{decade}$ .

و الشكل (٢٧-٣) يوضح منحني المعايرة للنيكل حيث كانت قيمة  $٠.٩٩٤٤ = r$ .

إن مادة الـ C.N هي مادة ذات لزوجة وكثافة عالية مما يجعل هذه المادة صلبة القوام وتتلف بسرعة وتمتاز بكونها تسبب سرعة تلف الغشاء المكون منها بعد مدة قصيرة من تكوين الغشاء واستعماله كقطب لتقدير الايون الفلزي، إذ توجد صعوبة في حركة الايون خلال الغشاء الانتقائي وذلك للزوجتها العالية، ولكون مادة الـ C.N حاوية على حلقة النفثالين لذلك سوف يكون الغشاء ذا تجانسية قليلة مع البوليمر المستعمل<sup>(١٢٦)</sup>.



شكل (٢٦-٣) منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١ مول/لتر من محلول نترات الكوبلت



شكل (٢٧-٣) منحنى معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملاً داخلي (٠.١) مول/لتر

### ٣-٥-٢ تأثير محلول الملى الداخلي:

تم دراسة تأثير تغير محلول الملى الداخلي على استجابة الاقطاب بالنسبة للأيونات الثنائية المستعملة، إذ استعملت محاليل ملى مساوي من  $10^{-1}$  الى  $10^{-3}$  مول/لتر ومن خلالها رسم منحنى المعايرة في كل حالة، إذ اظهر التركيز  $0.1$  مول/لتر استجابة مطابقة للاستجابة النيرنستية بميل  $23.5 \frac{mV}{decade}$ ،  $24.4 \frac{mV}{decade}$  للأيونين  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  على التوالي كما في الاشكال (٢٦-٣) و (٢٧-٣).

إما بالنسبة للتركيزين الآخرين  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  مول/لتر، فكانت الاستجابة قليلة؛ إذ يكون الميل في حالة أيون  $Co^{+2}$  مساوياً الى  $20 \frac{mV}{decade}$  أما بالنسبة لايون  $Ni^{+2}$  فكانت الاستجابة  $21 \frac{mV}{decade}$ . أي حصول انحراف عن معادلة نيرنست، أما في حالة تركيز محلول الملى  $10^{-3}$  مول/لتر فكانت الاستجابة قليلة ايضاً، أي حصول انخفاض أكبر بالميل النيرنستي، إذ يساوي  $16 \frac{mV}{decade}$ ،  $16 \frac{mV}{decade}$  بالنسبة لأيوني  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  على التوالي إذ لوحظ الابتعاد عن الاستجابة النيرنستية، حيث إن التركيز القليل سوف يبطئ حركة الأيونات خلال الغشاء، كما في الشكل (٢٨-٣) و (٢٩-٣) ومن ثم يكون محلول الملى  $0.1$  مول/لتر هو الافضل في الاستعمال، إذ يمتاز بانه عالي التركيز ومن ثم يساهم في حركة الأيونات خلال الغشاء<sup>(٢٢)</sup>.

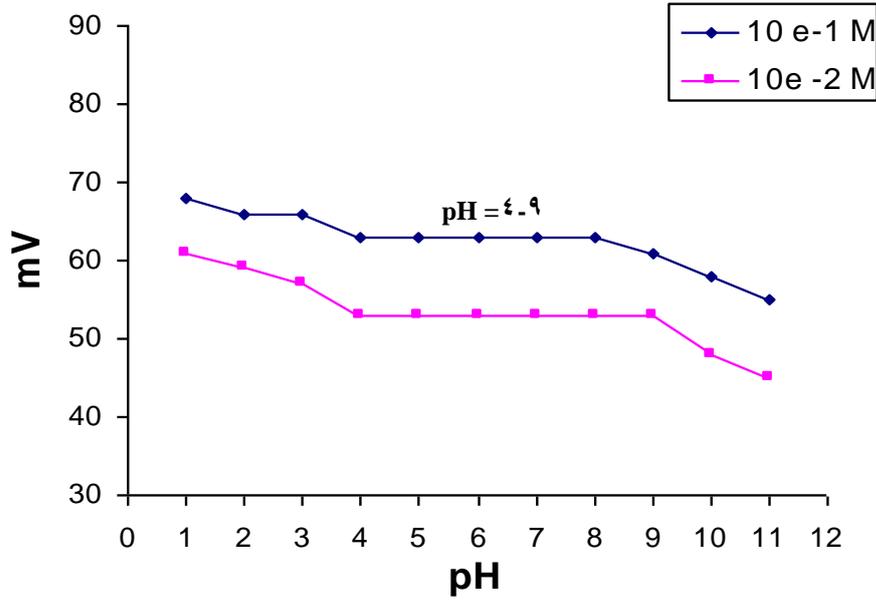
جدول (٩-٣) يبين تأثير تغير تراكيز محلول الملى الداخلية في استجابة كل من قطب الكوبلت (II) والنيكل (II) المعتمد على C.N وكذلك تأثيرها في الميل النيرنستي لكل قطب

محلول الملى الداخلي $10^{-3}$ مول/لتر				محلول الملى الداخلي $10^{-2}$ مول/لتر					
C/M	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Ni</sub>	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Co</sub>	C/M	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Ni</sub>	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Co</sub>
$10^{-7}$	-	-140	-	-63	$10^{-7}$	-	-117	-	-52
$10^{-6}$		-121		-53	$10^{-6}$		-97		-30
$10^{-5}$		-111		-41	$10^{-5}$		-79		-9
$10^{-4}$		-100		-28	$10^{-4}$		-59		16

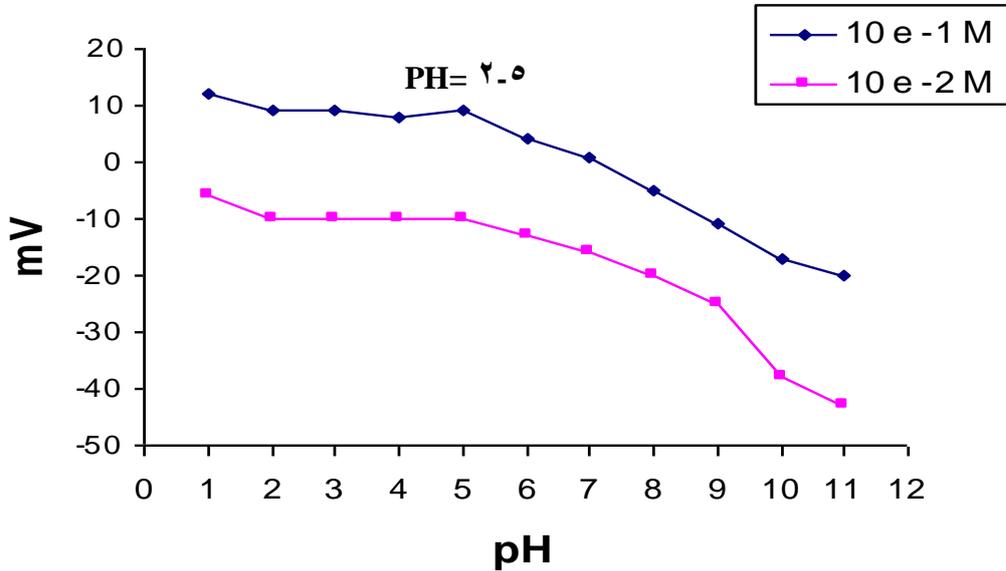


يبين الشكل (٣-٣١) تأثير تغير الدالة الحامضية pH المحلول في قيمة جهد قطب النيكل المحضر باستعمال المادة الملدنة C.N ، حيث وجد ان جهد القطب لا يتغير عند مدى دالة حامضية -٥ (٢) وعند pH اكبر من ٥ و اقل من ٢ فان الجهد سوف يتغير.

إذ هناك تغير في الـ pH عند قيمته العالية والواطئة ويعزى سبب ذلك الى تداخل أيون الهيدروكسيد في قيم الـ pH العالية وتداخل ايون الهيدروجين في pH واطئة، وفي pH عالية قد يترسب الايون الثنائي على شكل هيدروكسيد هو  $\text{Co(OH)}_2$  و  $\text{Ni(OH)}_2$ ، ومن ثم يؤثر على صحة الجهد كما ان الاصناف البروتونية تتناقص في pH عالية، وتزداد القطع البروتونية عند pH واطئة ومن ثم يغير قيمة الجهد<sup>(٦٨)</sup>.



شكل (٣٠-٣) تأثير الـ pH على استجابة قطب الكوبلت الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي  
١ مول/لتر و ٠.١ مول/لتر.



شكل (٣١-٣) تأثير الـ pH على استجابة قطب النيكل الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي  
٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.

توس زمن الاستجابة بالاعتماد على المادة المدنة C.N ووجد انه تراوح بين (١٣-٤٢) ثانية و (٦٥-١٩٥) ثانية لكل من اقطاب  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  على التوالي.

من خلال الدراسة لوحظ ان زمن الاستجابة لهذه الاقطاب يكون عالياً قياساً ببقية الاقطاب وذلك للزوجة العالية للمادة المدنة C.N قياساً بالمواد المدنة الاخرى نتيجة للسرع البطيئة للأيونات<sup>(١٢٦)</sup>.

### ٣-٥-٥ عمر القطب الزمني:

تم تعيين العمر الزمني للأقطاب المدروسة وكانت ٤ أيام و ٣ أيام بالنسبة للأقطاب  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  على التوالي، إذ لوحظ أن هذا الغشاء يتلف بسرعة نتيجة تأثير المادة المدنة<sup>(١٢٦)</sup>.

### ٣-٥-٦ تأثير درجة الحرارة:

توس تأثير درجة الحرارة باستعمال تركيز ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر لكل ايون، إذ كانت أفضل درجة حرارة هي ٢٠م بالنسبة لأيون الكوبلت والنيكل أيضاً؛ إذ أعطت عندها الاقطاب أفضل استجابة. حيث تعتمد على استقرارية المعقد في الاغشية، كما أن لدرجة الحرارة تأثير في المادة المدنة وقد تسبب زيادتها تلف الغشاء الانتقائي للأيون.

### ٣-٥-٧ تأثير المذيب<sup>(١٨)</sup>:

درس تأثير المذيب المستخدم باستعمال بعض المذيبات كالايثانول والميثانول والاسيتون كمذيبات ويتم مزجها مع محاليل الايونات الفلزية وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب، إذ تؤثر هذه المذيبات في استجابة القطب.

والجدول (٣-١٠) يوضح تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي، إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الاقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك لاذابة مادة C.N ومن ثم سوف تؤثر في استجابة القطب ومن ثم يخفض قيمة الميل النيرنستي.

### جدول (٣-١٠) تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي لقطب الكوبلت (II) والنيكل (II)

النسبة الحجمية	قطب الكوبلت (II)		النسبة الحجمية	قطب النيكل (II)	
	مدى التركيز	الميل		مدى التركيز	الميل
٥ %	١٠-١٠ <sup>-١</sup> مول/لتر	$21 \frac{mV}{decade}$	٥ %	١٠-١٠ <sup>-١</sup> مول/لتر	$24 \frac{mV}{decade}$
١٠ %	١٠-١٠ <sup>-٤</sup> مول/لتر	$17 \frac{mV}{decade}$	١٠ %	١٠-١٠ <sup>-٤</sup> مول/لتر	$21 \frac{mV}{decade}$
١٥ %	١٠-١٠ <sup>-٢</sup> مول/لتر	$15 \frac{mV}{decade}$	١٥ %	١٠-١٠ <sup>-٢</sup> مول/لتر	$18 \frac{mV}{decade}$

أكثر لا يعطي استجابة			أكثر لا يعطي استجابة			
$20 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10^{-1}10$ )	% ٥	$24 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10^{-1}10$ )	% ٥	الايثانول
$18 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-2}10^{-1}10$ )	% ١٠	$20 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10^{-1}10$ )	% ١٠	
$15 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-2}10^{-1}10$ )	% ١٥	$17 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-2}10^{-1}10$ )	% ١٥	
أكثر لا يعطي استجابة			أكثر لا يعطي استجابة			الاسيتون
$23.8 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10^{-1}10$ )	% ٥	$20 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10^{-1}10$ )	% ٥	
$20 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-1}10^{-1}10$ )	% ١٠	$17 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-2}10^{-1}10$ )	% ١٠	
$17 \frac{mV}{decade}$	مول/لتر ( $^{-2}10^{-1}10$ )	% ١٥	أكثر لا يعطي استجابة			
أكثر لا يعطي استجابة			أكثر لا يعطي استجابة			

### ٦-٣ أقطاب الكوبلت والنيكل الانتقائية باستعمال المادة الملدنة OA:

#### ١-٦-٣ استجاب القطب ومنحني المعايرة:

أعطى قطب الكوبلت المحضر والمعتمد على المادة الملدنة OA استجابة نيرنستية بين  $(-10^{-1})$  مول/لتر لايونات الكوبلت الثنائية عند حد تحسس  $(1 \times 10^{-8})$  مول/لتر وكان الميل النيرنستي ٢٥.

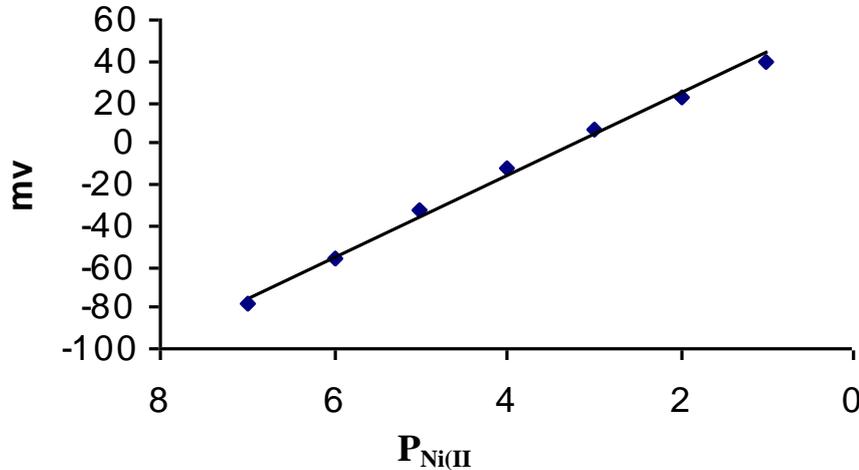
والشكل (٣-٣٢) يوضح منحني المعايرة للكوبلت حيث كانت قيمة  $r = 0.9961$ .

إما بالنسبة لقطب النيكل المحضر والمعتمد على المادة الملدنة OA فقد أعطى استجابة نيرنستية تراوحت بين  $(-10^{-1}10^{-7})$  مول/لتر، عند حد تحسس  $(5 \times 10^{-7})$  مول/لتر كما ان الميل النيرنستي كان

$$.24.5 \frac{mV}{decade}$$

و الشكل (٣-٢٧) يوضح منحني المعايرة للنيكل حيث كانت قيمة  $r = 0.9948$ .

إن المادة المدنة OA هي إحدى الحوامض الكربوكسيلية المعروفة التي تحتوي على آصرة مزدوجة تعمل على الارتباط مع البوليمر عن طريقها، إذ تتدخل بسهولة بين البوليمر ولكن لا يقلل من القوى الجزيئية في البوليمر، إذ تكون التجانسية أكبر كما وتؤثر لزوجة المادة أيضاً في استجابة القطب



شكل (٣-٣) منحنى معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من كلوريد النيكل  
P<sub>Co(II)</sub>

شكل (٣-٣) منحنى معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول نترات الكوبلت

(١٢٤)

### ٣-٦-٢ تأثير محلول الملئ الداخلي:

تم دراسة تأثير تغير محلول الملئ الداخلي في استجابة الاقطاب بالنسبة للأيونات الثنائية المستعملة، إذ استخدمت محاليل ملئ مساوي من  $10^{-1}$  الى  $10^{-3}$  مول/لتر ومن خلالها رسم منحنى المعايرة في كل حالة، إذ اظهر التركيز ٠.١ مول/لتر استجابة مطابقة للاستجابة النيرنستية بميل  $\frac{mV}{decade} 25$ ،  $\frac{mV}{decade} 24.5$  للأيونين  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  على التوالي كما في الاشكال (٣-٣) و (٣-٣).

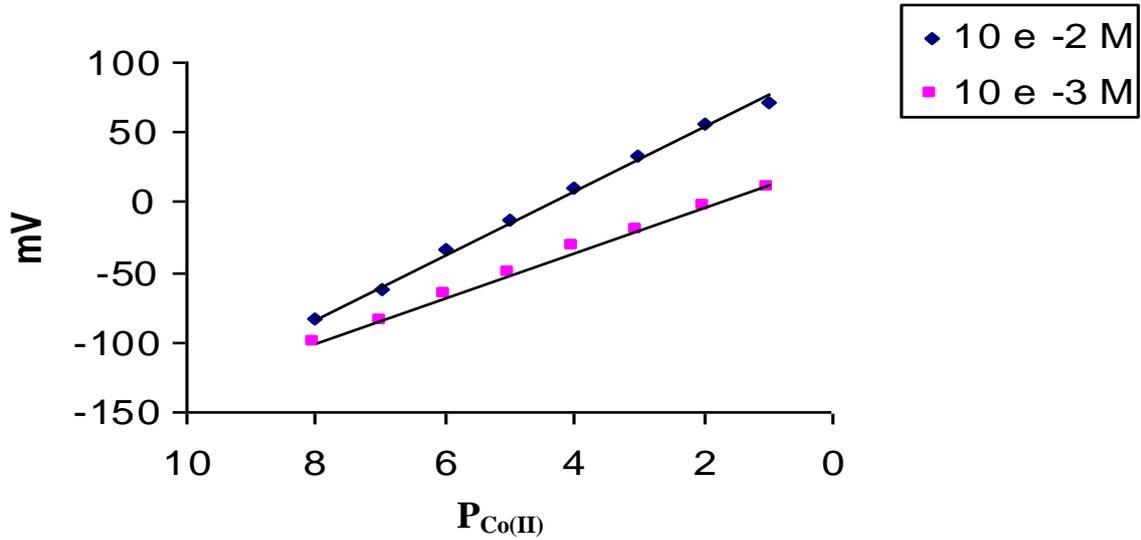
إما بالنسبة للتركيزين الآخرين  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  مول/لتر، فكانت الاستجابة قليلة؛ إذ يكون الميل في حالة أيون  $Co^{+2}$  مساوياً الى  $\frac{mV}{decade} 20$  أما بالنسبة لأيون  $Ni^{+2}$  فكانت الاستجابة  $\frac{mV}{decade} 21.8$ . أي حصول انحراف عن معادلة نيرنست.

أما في حالة تركيز محلول الملئ  $10^{-3}$  مول/لتر فكانت الاستجابة قليلة أيضاً، أي حصول انخفاض أكبر بالميل النيرنستي، إذ يساوي  $\frac{mV}{decade} 18$ ،  $\frac{mV}{decade} 18.1$  بالنسبة لأيوني  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  على التوالي إذ لوحظ الابتعاد عن الاستجابة النيرنستية، حيث إن التركيز القليل سوف يبطئ حركة الأيونات

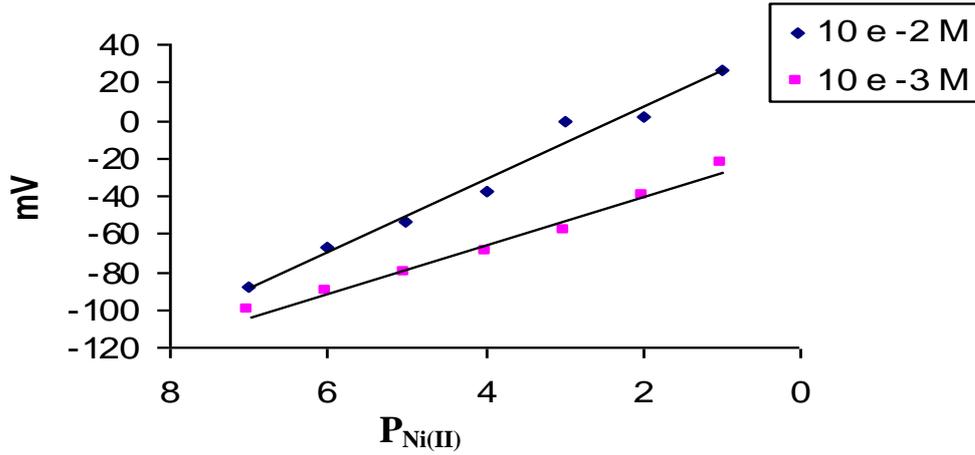
خلال الغشاء، كما في الشكل (٣-٣٤) و(٣-٣٥) ومن ثم يكون محلول الملى ٠.١ مول/لتر هو الافضل في الاستعمال، إذ يمتاز بانه عالي التركيز ومن ثم يساهم في حركة الايونات خلال الغشاء<sup>(٣٢)</sup>.

جدول (٣-١١) يبين تأثير تغير تراكيز محلول الملى الداخلي في استجابة كل من قطب الكوبلت (II) والنيكل (II) المعتمد على OA وكذلك تأثيرها في الميل النيرنستي لكل قطب

محلول الملى الداخلي ١٠ <sup>-٣</sup> مول/لتر				محلول الملى الداخلي ١٠ <sup>-٢</sup> مول/لتر					
C/M	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Ni</sub>	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Co</sub>	C/M	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Ni</sub>	الاستجابة النيرنستية	mV <sub>Co</sub>
١٠ <sup>-٨</sup>	١٠		١٠	-١٠١	١٠ <sup>-٨</sup>	٢		٢	-٨٤
١٠ <sup>-٧</sup>		-١٠٠		-٨٦	١٠ <sup>-٧</sup>		-٨٨		-٦٣
١٠ <sup>-٦</sup>		-٩٠		-٦٦	١٠ <sup>-٦</sup>		-٦٧		-٣٤
١٠ <sup>-٥</sup>		-٨٠		-٥٠	١٠ <sup>-٥</sup>		-٥٣		-١٣
١٠ <sup>-٤</sup>		-٦٩		-٣٢	١٠ <sup>-٤</sup>		-٣٧		١١
١٠ <sup>-٣</sup>		-٥٨		-٢٠	١٠ <sup>-٣</sup>		-١		٣٤
١٠ <sup>-٢</sup>		-٤٠		-٤	١٠ <sup>-٢</sup>		٢		٥٦
١٠ <sup>-١</sup>		-٢٣		١١	١٠ <sup>-١</sup>		٢٧		٧٢



شكل (٣-٣٤) منحنى معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملى داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠٠١) مول/لتر

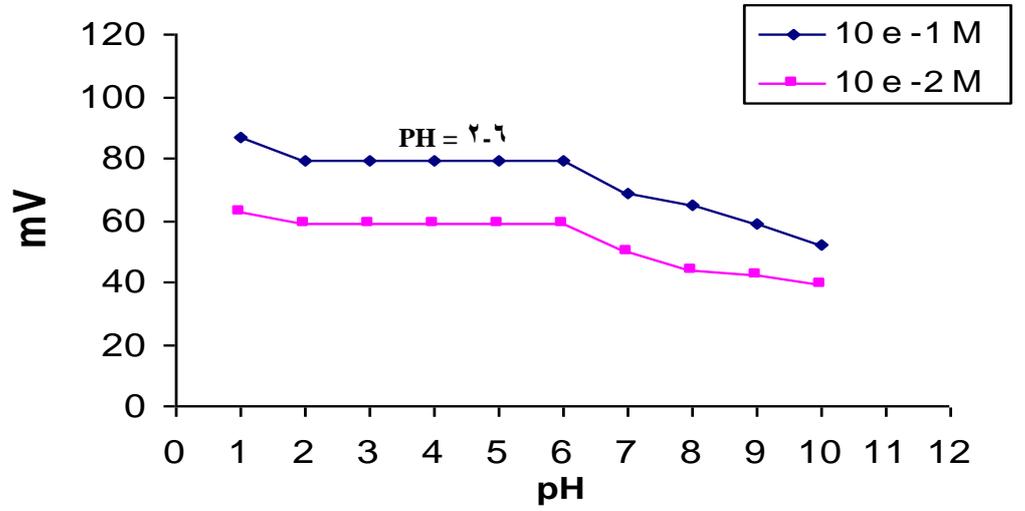


شكل (٣-٣٥) منحنى معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠٠١) مول/لتر

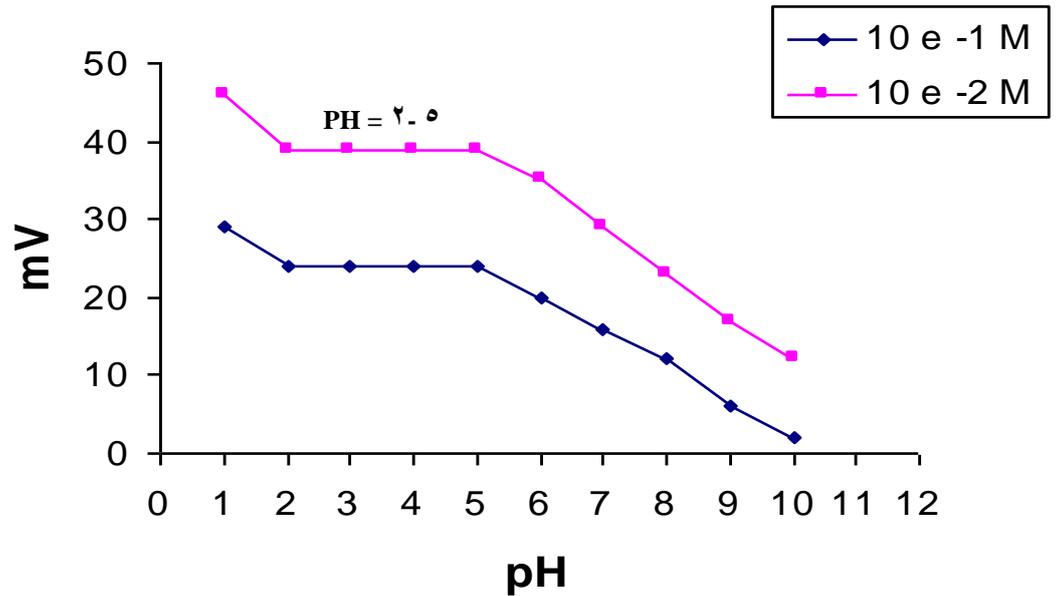
### ٣-٦-٣ تأثير تغير مدى الدالة الحامضية:

يبين الشكل (٣-٣٦) تأثير تغير الدالة الحامضية pH المحلول في قيمة جهد قطب الكوبلت المحضر باستعمال المادة الملدنة OA، حيث وجد ان جهد القطب لا يتغير عند مدى دالة حامضية (٦-٢) وعند pH اكبر من ٦ و اقل من ٢ فان الجهد سوف يتغير وهذا بالنسبة لقطب  $Co^{+2}$ ، اما قطب  $Ni^{+2}$  فان جهد القطب لا يتغير عند مدى pH (٥-٢).

إذ هناك تغير في الـ pH عند قيمته العالية والواطئة ويعزا سبب ذلك الى تداخل أيون الهيدروكسيد في قيم الـ pH العالية وتداخل ايون الهيدروجين في الـ pH واطئة، وفي pH عالية قد يترسب الايون الثنائي على شكل هيدروكسيد هو  $Co(OH)_2$  و  $Ni(OH)_2$ ، ومن ثم يؤثر على صحة الجهد كما ان الاصناف البروتونية تتناقص في الـ pH عالية، وتزداد القطع البروتونية عند الـ pH واطئة ومن ثم يغير قيمة الجهد<sup>(٦٨)</sup>.



شكل (٣٦-٣) تأثير الـ pH في استجابة قطب الكوبلت الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.



شكل (٣٧-٣) تأثير الـ pH في استجابة قطب النيكل الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.

٣-٦-٤ زمن الاستجابة:

توس زمن الاستجابة بالا اعتماد على المادة المدنة OA ووجد انه يتراوح بين (٢٠-٥٥) ثانية و (١٠٥-٢٢٧) ثانية لكل من اقطاب  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  على التوالي.  
من خلال الدراسة لوحظ أن زمن الاستجابة يتناسب عكسياً مع التركيز ويعزا سبب ذلك الى السرعة النسبية العالية لتبادل الايون من قبل الليكاند في الغشاء مع الايون الداخلي<sup>(١١١)</sup>.

### ٣-٦-٥ عمر القطب لزمني:

تم تعيين العمر الزمني للأقطاب المدروسة وكانت ٥ أيام و ٤ أيام بالنسبة للأقطاب  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  على التوالي، ويعزا سبب ذلك للزوجة العالية للمادة المدنة؛ إذ تؤدي الى بطئ الحركة الايونية وتلف الغشاء ومن ثم نقصان العمر الزمني للقطب<sup>(١٢٤)</sup>.

### ٣-٦-٦ تأثير درجة الحرارة:

توس تأثير درجة الحرارة باستعمال تركيز ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر لكل ايون، إذ كانت أفضل درجة حرارة هي ١٥ م بالنسبة لأيون الكوبلت والنيكل أيضاً؛ إذ أعطت عندها الاقطاب أفضل استجابة؛ ويعزا سبب ذلك الى استقرارية المعقد في الاغشية وتأثير درجة الحرارة في المادة المدنة واستجابة القطب.

### ٣-٦-٧ تأثير المذيب<sup>(١٨)</sup>:

درس تأثير المذيب المستخدم باستعمال بعض المذيبات كالايثانول والميثانول والاسيتون كمذيبات ويتم مزجها مع محاليل الايونات الفلزية وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب، إذ تؤثر هذه المذيبات في استجابة القطب.

والجدول (٣-١٢) يوضح تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي، إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الاقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك لاذابة مادة C.N ومن ثم سوف تؤثر على استجابة القطب ومن ثم يخفض قيمة الميل النيرنستي.

جدول (٣-١٢) تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي لقطب الكوبلت (II) والنيكل (II)

المذيب	النسبة الحجمية	قطب الكوبلت (II)		النسبة الحجمية	قطب النيكل (II)	
		مدى التركيز	الميل		مدى التركيز	الميل
الميثانول	٥ %	٢٢ $\frac{mV}{decade}$	( $^{-1}10$ - $^{-1}10$ ) مول/لتر	٢٣.٥ $\frac{mV}{decade}$	( $^{-1}10$ - $^{-1}10$ ) مول/لتر	
	١٠ %	٢٠ $\frac{mV}{decade}$	( $^{-1}10$ - $^{-1}10$ ) مول/لتر	٢١ $\frac{mV}{decade}$	( $^{-1}10$ - $^{-1}10$ ) مول/لتر	
	١٥ %	١٧ $\frac{mV}{decade}$	( $^{-1}10$ - $^{-1}10$ ) مول/لتر	١٨ $\frac{mV}{decade}$	( $^{-1}10$ - $^{-1}10$ ) مول/لتر	
		أكثر لا يعطي استجابة		أكثر لا يعطي استجابة		
الايثانول	٥ %	٢٣ $\frac{mV}{decade}$	( $^{-1}10$ - $^{-1}10$ ) مول/لتر	٢٣ $\frac{mV}{decade}$	( $^{-1}10$ - $^{-1}10$ ) مول/لتر	

$20 \frac{mV}{decade}$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ ) مول/لتر	١٠ %	$21 \frac{mV}{decade}$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ ) مول/لتر	١٠ %	الاستيرون
$17 \frac{mV}{decade}$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ ) مول/لتر	١٥ %	$18 \frac{mV}{decade}$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ ) مول/لتر	١٥ %	
أكثر لا يعطي استجابة			أكثر لا يعطي استجابة			
$23 \frac{mV}{decade}$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ ) مول/لتر	٥ %	$21 \frac{mV}{decade}$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ ) مول/لتر	٥ %	
$19 \frac{mV}{decade}$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ ) مول/لتر	١٠ %	$17 \frac{mV}{decade}$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ ) مول/لتر	١٠ %	
$16 \frac{mV}{decade}$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ ) مول/لتر	١٥ %	أكثر لا يعطي استجابة			
أكثر لا يعطي استجابة						

### ٣-٧ ملخص أقطاب الكوبلت (II) والنيكل (II) الانتقائية باستعمال المواد المدنة المختلفة

يبيّن الجدول (٣-١٣) و(٣-١٤) ملخص النتائج التي تم الحصول لكل من استجابة قطب الكوبلت والنيكل وحدد التحسس لكلا القطبين والعمر الزمني للقطبين. معدل انحراف القطبين Slope عند استعمال المواد المدنة DBPH و DOPP و TBP و NOPE و C.N و OA. حيث تبين من النتائج ان افضل مادة مدنة كانت DBPH، حيث اعطى افضل انحدار Slope ومدى pH وافضل درجة حرارة وأطول عمر زمني لعمل القطب.

### جدول (٣-١٣) ملخص أقطاب الكوبلت (II) الانتقائية باستعمال المواد المدنة قيد البحث

التسلسل	المادة المدنة	الانحدار Slope	حد التحسس مول/لتر	مدى الفعالية مول/لتر	معامل التصحيح	مدى pH	عمر القطب / يوم	مدى زمن الاستجابة / ثانية	درجة الحرارة الفضلى / م
١	DBPH	$30 \frac{mV}{decade}$	$10^{-7} \times 9.3$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ )	٢ ٠.٩٩٦	(١٠ - ٢)	٢٢	(٤٠ - ١٠)	(٣٠ - ١٥)
٢	DOPP	$27 \frac{mV}{decade}$	$10^{-8} \times 4.8$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ )	٠ ٠.٩٨٧	(٨ - ٢)	٢٧	(٣٠ - ١٠)	(٣٠ - ٢٠)
٣	TBP	$31 \frac{mV}{decade}$	$10^{-7} \times 9$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ )	٦ ٠.٩٩٣	(٨ - ٣)	١٤	(٢٧ - ٩)	(٢٠ - ١٥)
٤	NOPE	$\frac{mV}{decade}$ ٢٨.٣	$10^{-8} \times 3$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ )	٤ ٠.٩٩٦	(٨ - ٢)	١٩	(٤٣ - ١٠)	(٢٥ - ٢٠)
٥	C.N	$\frac{mV}{decade}$ ٢٣.٥	$10^{-7} \times 4$	( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ )	٤ ٠.٩٩٣	(٩ - ٤)	٤	(٤٢ - ١٣)	(٢٠)

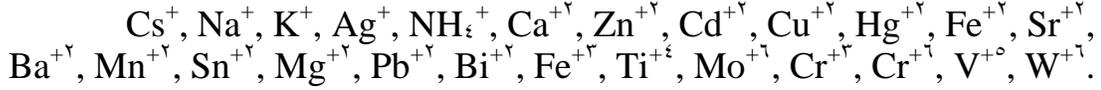
(١٥)	(٥٥-٢٠)	٥	(٦-٢)	٠.٩٩٦ ١	( <sup>٨</sup> -١٠- <sup>١</sup> - ١٠)	<sup>-٨</sup> ١٠x ١	$٢٥ \frac{mV}{decade}$	OA	٦
------	---------	---	-------	------------	---	---------------------	------------------------	----	---

جدول (٣-١٤) ملخص أقطاب النيكل (II) الانتقائية باستعمال المواد المدونة قيد البحث

التسلسل	المادة المدونة	الانحدار Slope	حد التحسس مول/لتر	مدى الفعالية مول/لتر	معامل التصحيح	مدى الـ pH	عمر القطب / يوم	مدى زمن الاستجابة / ثانية	درجة الحرارة الفضلى / م
١	DBPH	$٢٩ \frac{mV}{decade}$	<sup>-٨</sup> ١٠x ٥	( <sup>٨</sup> -١٠- <sup>١</sup> - ١٠)	٠.٩٩٧ ٦	(٨-٢)	٢٤	(٤٦-١٠)	(٢٥-٢٠)
٢	DOPP	$\frac{mV}{decade}$ ٢٧.٢	<sup>-٧</sup> ١٠x ٢	( <sup>٧</sup> -١٠- <sup>١</sup> - ١٠)	٠.٩٩٤ ٩	(٧-٣)	٢٥	(٦٦-٢٢)	(٢٥-٢٠)
٣	TBP	$\frac{mV}{decade}$ ٢٨.٥	<sup>-٧</sup> ١٠x ٢.١	( <sup>٧</sup> -١٠- <sup>١</sup> - ١٠)	٠.٩٩٩ ٦	(٧-٢)	١٣	(٦٠-١٦)	(٢٥)
٤	NOPE	$\frac{mV}{decade}$ ٣٠.٩	<sup>-٨</sup> ١٠x ١.١	( <sup>٨</sup> -١٠- <sup>١</sup> - ١٠)	٠.٩٨٨ ١	(٦-٢)	٢٠	(٦٠-١٤)	(٢٥-٢٠)
٥	C.N	$\frac{mV}{decade}$ ٢٤.٤	<sup>-٧</sup> ١٠x ١.٢	( <sup>٧</sup> -١٠- <sup>١</sup> - ١٠)	٠.٩٩٤ ٤	(٥-٢)	٣	(١٩٥-٦٥)	(٢٠)
٦	OA	$\frac{mV}{decade}$ ٢٤.٥	<sup>-٧</sup> ١٠x ٥	( <sup>٧</sup> -١٠- <sup>١</sup> - ١٠)	٠.٩٩٤ ٨	(٥-٢)	٤	(٢٢٧- ١٠٥)	(١٥)

### ٨-٣ معامل الانتقائية وقياس التداخلات:

تم قياس معامل الانتقائية لبيان تأثير الايونات المتداخلة في استجابة القطب، إذ تم اختيار القطب الافضل من بين الاقطاب الاخرى المحضرة لايوني  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ . وهذه الاقطاب تعتمد في تحضيرها على المركب  $\text{dibenzo-18-crown-6}$  والمادة البوليمرية PVC وباستعمال المادة المدنة DBPH، إذ استعملت الايونات الموجبة الاحادية والثنائية والثلاثية وشحنات أكبر وهي:



من خلال ايجاد معامل الانتقائية؛ تم دراسة تأثير التداخل الحاصل لهذه الايونات مع هذه الاقطاب، إذ تمثل معامل الانتقائية نسبة تركيز ايون القطب المقاس الى تركيز الايون المتداخل وتمثل هذه النسبة أعلى نسبة ممكنة التي لا تستجيب عندها للأيون المتداخل وعند تجاوز هذه النسبة يبدأ القطب بالاستجابة للأيون المتداخل وتكون هناك نسبة خطأ في قراءة الجهد.

وبعد ذلك تم استعمال طريقة مزج المحاليل لقياس مدى التداخل للأيونات الاخرى، إذ تحضر محاليل الاقطاب القياسية بفعالية ثابتة للأيون المعني وفعالية مختلفة للأيون المتداخل، فيقاس الجهد لمجموعة من المحاليل القياسية المتدرجة للأيونات المتداخلة ثم يضاف اليه تركيز من أيون القطب المعني وعندئذ يقاس الجهد؛ إذ يكون التغير بالجهد قبل وبعد الاضافة للأيون المعني هو الاساس في قياس معامل الانتقائية لدراسة التداخل الايوني بحسب المعادلة الآتية<sup>(٤٩)</sup>:

$$K_{I,J}^{Pot} a_j^{a_i/a_j} = a_i \left[ \text{anti log} \left[ \frac{E_1 - E_2}{S} \right] - a_i \right] \quad (٣-١)$$

إذ إن قيمة  $K^{Pot}$  مهمة في معرفة تداخل الايون مع الايون المقاس، إذ تعد الايونات التي تمتلك  $K^{Pot}$  مقاربة الى ٠.٠٠١ فأكثر فيكون هناك تداخل مع الايونات المقاسة اما الايونات التي تمتلك  $K_{I,J}^{Pot}$  اقل من ٠.٠٠١ فتكون الاستجابة لايون المقاس، لكن إذا كانت  $K_{I,J}^{Pot}$  مساوية الى الصفر فيكون الايون ذا تأثير قليل وتداخله قليل مع الايون المقاس<sup>(٤٥)</sup>.

فبالنسبة للأيونات الاحادية الشحنة فتداخلها قليل على الرغم من كون الايثرات التاجية وبصورة عامة تكون معقدات اكثر استقرار مع ايونات العناصر القلوية والقلوية الترابية<sup>(٨٥)</sup>؛ ويتم معرفة ذلك من خلال قيم معامل الانتقائية القليلة نوعاً ما مع هذه الايونات والتابعة لأقطاب النيكل والكوبلت. بالنسبة لأيون الـ  $\text{Ag}^+$  يكون تداخله أقل من بقية الايونات الاحادية الاخرى ويعزى سبب ذلك الى كون الفضة لا تتأثر بسهولة مع ذرات الاوكسجين الموجودة في الايثر التاجي؛ إذ تكون قيمته بالنسبة لقطب الكوبلت  $K_{Co,Ag}^{Pot} = 1 \times 10^{-7}$  ولقطب النيكل  $K_{Ni,Ag}^{Pot} = 5 \times 10^{-7}$ .

أما بالنسبة للأيونات الثنائية، فقد تم دراسة العديد من الايونات الثنائية من الايونات الثنائية مع قطب الكوبلت التي تعد من الملوثات البيئية ومن العناصر الثقيلة؛ إذ درست ايونات عديدة ثنائية يكون تداخلها مع القطب قليلاً  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  وكانت قيم

معامل الانتقائية قليلة لهذه الايونات ويمكن أن يعزى ذلك الى تباعد قطر الكراون مع اقطار الايونات الفلزية المستعملة. أي عدم حصول تطابق بين الايون وقطر الكراون، إذ يكون التداخل قليلاً جداً مع الاستجابة الخطية لايون الكوبلت أما بالنسبة لأقطاب النيكل فقد كان التداخل قليلاً أيضاً مع الايونات الثنائية المتداخلة المذكورة اعلاه.

أما بالنسبة للمجموعة الثانية من الايونات وهي ( $Hg^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ )؛ فقد درس تأثيرها في قطب الكوبلت فقد كانت قيم معامل الانتقائية أكبر من القيم السابقة. أي أكبر من  $10^{-6}$  ويعزى سبب ذلك لكون هذه الايونات تمتلك قطر مقارب لقطر الكوبلت ومن ثم تكون هذه الايونات أكثر تأثيراً من الايونات السابقة.

أما بالنسبة لقطب النيكل فقد كانت ايونات  $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  هي المؤثرة عليه؛ إذ كانت قيم معامل الانتقائية لها أكبر من الايونات السابقة ومن ثم فإن لها تأثيراً أكثر. أي قيم  $K_{I,J}^{Pot}$  هنا أكبر من  $10^{-6}$  وذلك لتقارب أقطار هذه الايونات مع قطر ايون النيكل.

وأما بالنسبة لبقية الايونات الثلاثية والرابعة وغيرها فكان تداخلها مع ايونات الكوبلت والنيكل قليل جداً، إذ كانت قيم معامل الانتقائية صغيرة جداً ومن ثم لا يكون لهذه الايونات تأثير كبير على استجابة الاقطاب المدروسة.

بصورة عامة إن التداخل الحاصل على الاقطاب يعتمد على اساس العلاقة بين سعة فجوة المركب التاجي 6-crown-18-dibenzo وقطر الايون المتداخل على فرض اهمال العوامل المؤثرة الاخرى مثل قطبية الغشاء التي تؤثر على استقرارية المعقد في الغشاء فكلما كانت سعة الفجوة قريبة من قطر الايون المتداخل أصبح الايون أكثر تداخلاً؛ إذ لوحظ أن أكبر قيم معامل الانتقائية لايون النيكل بالنسبة لقطب الكوبلت وأكبر قيمة لمعامل الانتقائية لايون الكوبلت بالنسبة لقطب النيكل.

أما بقية الايونات فتكون بالتدرج وقيم  $K_{I,J}^{Pot}$  لأیوني الكوبلت والنيكل المحسوبة بوساطة اقطاب DBPH تكون موضحة في الجدول (٣-١٥) و(٣-١٦) الذي يوضح المتداخلات في أقطاب الكوبلت والنيكل.

جدول (٣-١٥) يوضح المتداخلات مع قطب الكوبلت (II)

نوع الايون	الايون المتداخل	$K_{Co,M}^{Pot}$
الايونات الاحادية الشحنة	$Cs^{+}$	$2.5 \times 10^{-6}$
	$Na^{+}$	$4 \times 10^{-6}$
	$Ag^{+}$	$1 \times 10^{-7}$
	$NH_4^{+}$	$16 \times 10^{-6}$
	$K^{+}$	$8.1 \times 10^{-6}$
الايونات الثنائية الشحنة	$Fe^{+2}$	$6.6 \times 10^{-6}$
	$Ni^{+2}$	$2 \times 10^{-4}$
	$Cu^{+2}$	$1 \times 10^{-6}$
	$Sr^{+2}$	$1.5 \times 10^{-6}$
	$Ca^{+2}$	$1 \times 10^{-6}$
	$Mg^{+2}$	$6 \times 10^{-6}$

$8 \times 10^{-10}$	$Zn^{+2}$	
$1.2 \times 10^{-10}$	$Hg^{+2}$	
$3 \times 10^{-10}$	$Cd^{+2}$	
$8.4 \times 10^{-6}$	$Ba^{+2}$	
$2 \times 10^{-6}$	$Mn^{+2}$	
$2 \times 10^{-8}$	$Sn^{+2}$	
$6.8 \times 10^{-10}$	$Pb^{+2}$	
$3 \times 10^{-11}$	$Bi^{+2}$	
$6.6 \times 10^{-9}$	$Cr^{+3}$	الايونات المختلفة الشحنة
$1.1 \times 10^{-8}$	$Cr^{+6}$	
$2.4 \times 10^{-9}$	$MoO_4^{-2}$	
$9.6 \times 10^{-11}$	$V^{+5}$	
$2.3 \times 10^{-12}$	$WO_4^{-2}$	
$9 \times 10^{-11}$	$Ti^{+4}$	
$9 \times 10^{-8}$	$Al^{+3}$	

جدول (٣-١٦) يوضح المتداخلات مع قطب النيكل (II)

$K_{Ni,M}^{Pot}$	الايون المتداخل	نوع الايون
$8 \times 10^{-6}$	$Cs^{+}$	الايونات الاحادية الشحنة
$4.1 \times 10^{-6}$	$Na^{+}$	
$5 \times 10^{-7}$	$Ag^{+}$	
$6.6 \times 10^{-6}$	$NH_4^{+}$	
$4.1 \times 10^{-6}$	$K^{+}$	
$5.5 \times 10^{-10}$	$Fe^{+2}$	الايونات الثنائية الشحنة
$7.5 \times 10^{-4}$	$Co^{+2}$	
$5 \times 10^{-6}$	$Sr^{+2}$	
$5.8 \times 10^{-10}$	$Ca^{+2}$	
$1.1 \times 10^{-6}$	$Mg^{+2}$	
$1 \times 10^{-12}$	$Zn^{+2}$	
$7.2 \times 10^{-10}$	$Hg^{+2}$	
$1.2 \times 10^{-10}$	$Cd^{+2}$	
$8 \times 10^{-10}$	$Ba^{+2}$	
$2.2 \times 10^{-7}$	$Mn^{+2}$	
$7.7 \times 10^{-7}$	$Sn^{+2}$	
$5.1 \times 10^{-6}$	$Pb^{+2}$	
$1.1 \times 10^{-10}$	$Bi^{+2}$	
$5.1 \times 10^{-10}$	$Cr^{+3}$	الايونات المختلفة الشحنة
$3.3 \times 10^{-8}$	$Cr^{+6}$	
$1.3 \times 10^{-10}$	$MoO_4^{-2}$	
$8 \times 10^{-3}$	$V^{+5}$	

$1.8 \times 10^{-10}$	$WO_4^{2-}$	
$3.7 \times 10^{-10}$	$Ti^{+4}$	
$5 \times 10^{-9}$	$Al^{+3}$	

### ٩-٣ أهم التقنيات باستعمال اقطاب الانتقاء الايوني:

مختبرياً؛ تم تحضير تراكيز من المحاليل القياسية لايوني الكوبلت (II) والنيكل (II)، إذ تم تعيين تراكيز هذه المحاليل بالطريقة الطيفية Spectrophotometric methods ومقارنة نتائج هذه الطريقة مع نتائج الطرائق الجهدية Potentiometric methods التي تشمل الطريقة المباشرة وطريقة الاضافات القياسية وطريقة التسحيح الجهدية، إذ تمت هذه القياسات المجهدية بالاستعانة باقطاب الكوبلت والنيكل المعتمدة على المادة الفعالة ٦-dibenzo-18-crown في غشاء PVC.

والجداول (١٧-٣) و(١٨-٣) يبينان النتائج التي تم الحصول عليها مع النتائج المحسوبة من خلال قياس الخطأ النسبي المئوي RE % والانحراف القياسي النسبي المئوي RSD % وكانت النتائج هي معدل لخمس قياسات لكل تركيز في كل طريقة؛ إذ استعملت ثلاثة محاليل قياسية وهي  $3 \times 10^{-3}$  مول/لتر و  $2 \times 10^{-6}$  مول/لتر و  $1.6 \times 10^{-5}$  مول/لتر.

#### جدول (١٧-٣) مقارنة النتائج باستعمال الطريقة الطيفية والمجهدية لقطب الكوبلت (II)

الطرائق المجهدية			الطريقة الطيفية مول/لتر	التراكيز المحضرة مول/لتر
طريقة التسحيح الجهدية مول/لتر	طريقة الاضافات القياسية مول/لتر	الطريقة المباشرة مول/لتر		
$4 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$
$1 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-7}$	$9 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-1}$
$3 \times 10^{-1}$	$7 \times 10^{-1}$	$5 \times 10^{-1}$	$9.4 \times 10^{-1}$	$1.6 \times 10^{-5}$
٤.٢١٣	٢.٠١١	٣.٥٠١	١.٨١١	RSD %
٤.٠٢٢	١.٤١١	٤.٣٢١	٠.٩٨٩	RE %

#### جدول (١٨-٣) مقارنة النتائج باستعمال الطريقة الطيفية والمجهدية لقطب النيكل (II)

الطرائق المجهدية			الطريقة الطيفية مول/لتر	التراكيز المحضرة مول/لتر
طريقة التسحيح الجهدية مول/لتر	طريقة الاضافات القياسية مول/لتر	الطريقة المباشرة مول/لتر		
$6 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$
$5 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-1}$	$7 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-1}$	$4 \times 10^{-1}$
$4.5 \times 10^{-1}$	$9 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-1}$	$9.6 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^{-5}$
٤.٠٠١	١.٨٩٩	٣.٣١٠	١.٩٠٢	RSD %

٣.٩٩٢	١.٢٢١	٤.١٦٦	٠.٩٧٧	RE %
-------	-------	-------	-------	------

من خلال النتائج الموضحة في الجداول (٣-١٧) و (٣-١٨) أعلاه يتبين إن نتائج الطريقة المباشرة والتسحيح الجهدى هي متقاربة نسبياً وتكون نسبة الخطأ عالية نسبياً؛ في حين كانت النتائج في طريقة الاضافات القياسية هي الافضل ويعزى سبب ذلك الى عملية تلف الغشاء أو ما يسمى بتسمم الغشاء وذلك بوجود المادة المسححة وهي مادة الـ EDTA على سطح الاقطاب التي تسبب غلق مساماتها ومن ثم إبطال عمل الغشاء في عملية التبادل الايوني Ion-exchange . هذا في حالة التسحيح الجهدى لكلا الايونين وبحسب الاشكال (٣-٣٨) و (٣-٣٩) (٢٠).

أما في حالة الطريقة المباشرة فان أخطاء هذه الطريقة تعود الى كون دقة هذه الطريقة تقل بزيادة شحنة الايون المقاس وبما أن الايونات هنا ثنائية الشحنة لذا ستقل الدقة لهذه الطريقة الى النصف، لذا تعد طريقة الاضافات القياسية المتعددة والموضحة في الاشكال (٣-٤٠) و (٣-٤١) لايوني الكوبلت والنيكل هي الافضل؛ إذ تكون نسبة الخطأ بوساطة هذه الطريقة لايون الكوبلت هي الاعلى مما في قطب النيكل وذلك لكون معقد النيكل يمتاز بانه أكثر استقراراً مع الكراون قياساً بمعقد الكوبلت مع الكراون، الذي أكدته قيمة  $\Delta G$  لتكوين هذه المعقدات والمحسوبة من خلال معادلة بورن<sup>(٩٥)</sup> :

$$\Delta G = \frac{(-Z)^2}{2r} \left[ \frac{1}{\epsilon_w} - \frac{1}{\epsilon_0} \right] \quad (٣-٢)$$

إذ إن :  
 $r =$  يمثل نصف القطر الأيوني،  $Z_I =$  شحنة الأيون الموجب  
 $E_w$  و  $E_o =$  ثابت العزل للماء والمذيب العضوي على التوالي.  
 إذ كانت قيمة  $\Delta G$  لمعقد النيكل أقل سالبية من قيمتها لمعقد الكوبلت ومن ثم يكون معقد النيكل أكثر استقراراً من معقد الكوبلت.

### ٣-١٠ مناقشة تأكيد تكوين المعقدات (٢٠، ٩٥) :

إن عملية تأكيد تكوين المعقدات يمكن التحري منها من خلال حدوث مجموعة من المتغيرات منها:

١- دراسة حدوث تغيرات في ذوبانية المركبات التاجية بوجود املاح لاعضوية ذوبانيتها وبوجود الايثرات التاجية في مذيبات مختلفة. ويعزا ذوبان الاملاح اللاعضوية حتى في المذيبات العضوية بوجود الايثرات التاجية التي تكون معقدات مع الايثرات التي لها الخواص غير محبة للماء.

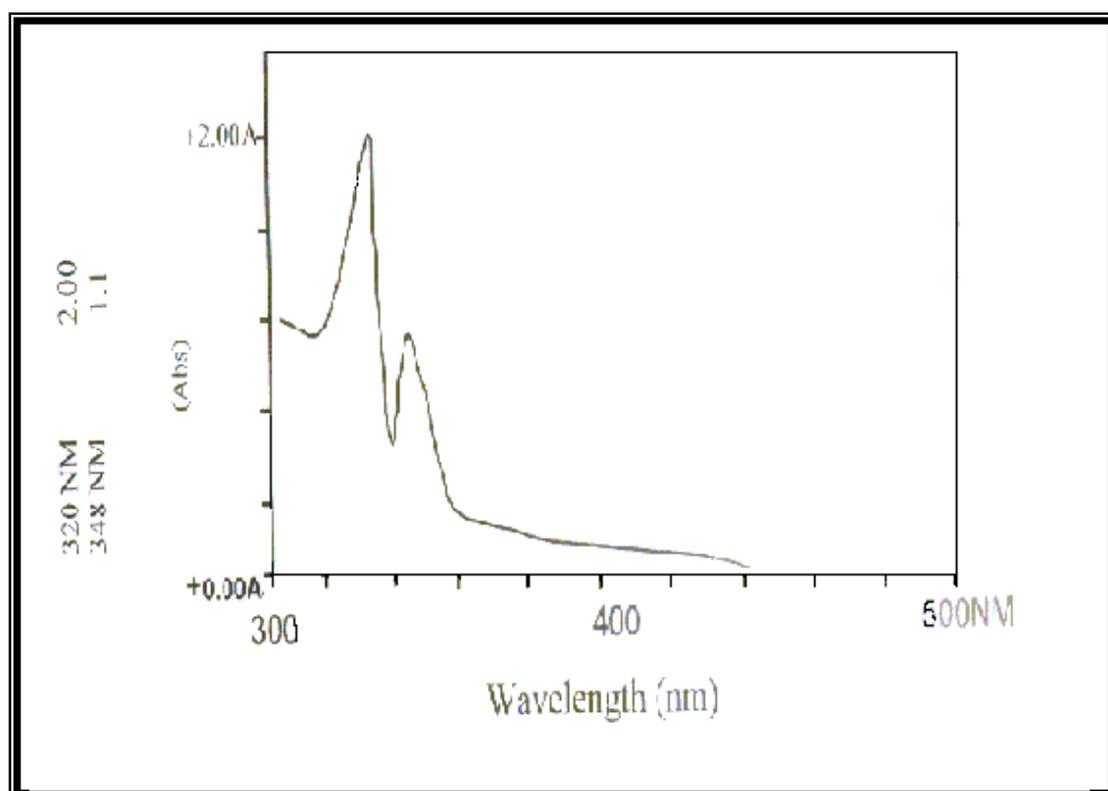
٢- إختلاف خواص طيف (Uv. Vis) للايثرات التاجية.

إذ تم أخذ أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرئيسي المتكون من الـ PVC + THF + كراون بحسب الشكل (٤٢-٣)؛ وبوجود الكراون المذاب في الـ THF مع وجود DBPH + PVC بحسب الشكل (٤٣-٣).  
ومقارنة هذه الاطياف مع طيف الامتصاص للكراون المذاب في الـ THF مع وجود DBPH + PVC وملح النترات لأيون الكوبلت (II) وكلوريد النيكل (II) كلاً على حده بحسب الأشكال (٤٤-٣) و (٤٥-٣) على التوالي.

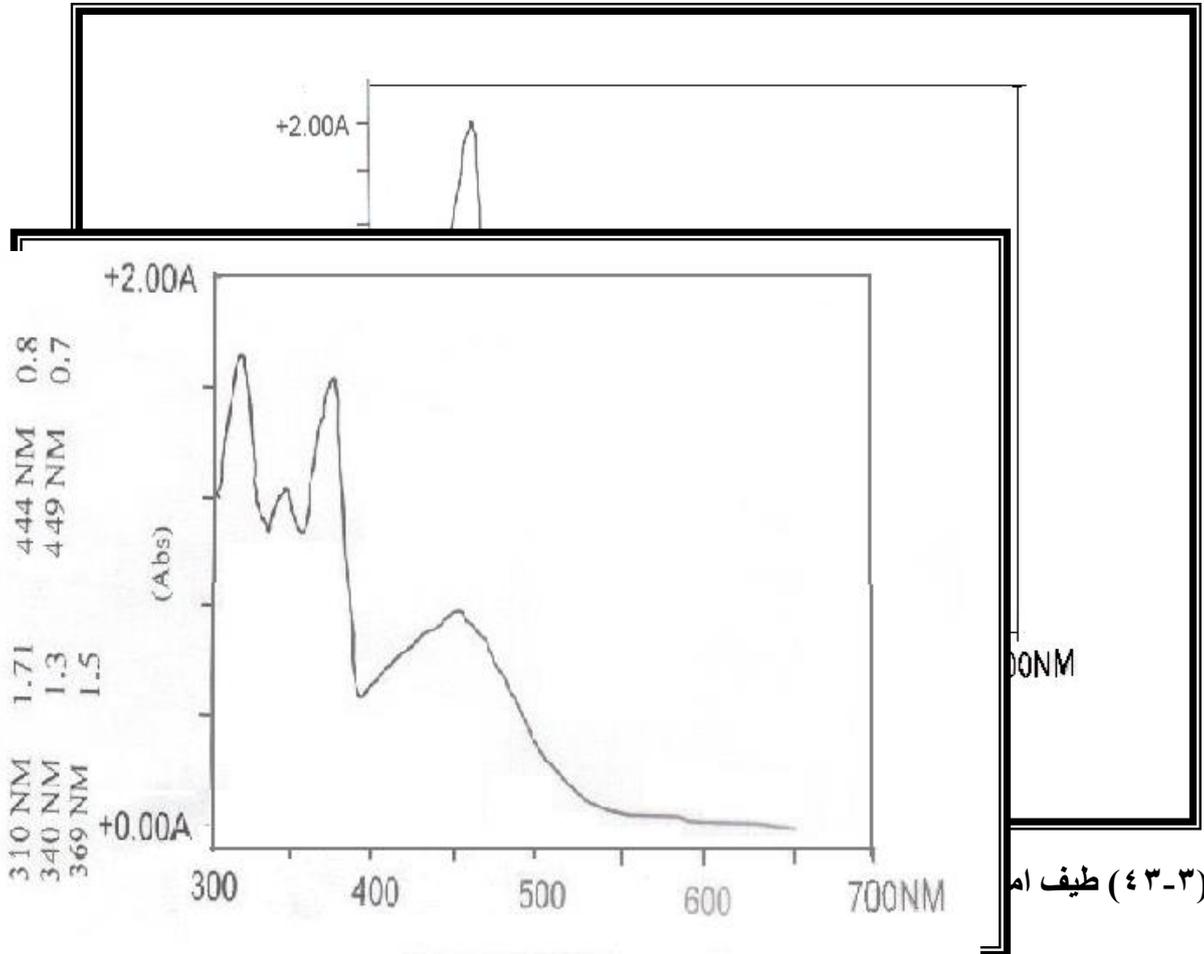
ومن خلال الجدول (١٩-٣) يتضح الأطوال الموجية لامتصاص الايثر التاجي ( الكراون ايثر) ومعداته أملاح الايونات الثنائية لـ  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  التي تكون على شكل معقدات الاملاح المذابة في الـ THF مع المادة الملدنة DBPH .

جدول (٣-١٩) يبين الاطوال الموجية العظمى  $\lambda_{max}$  لمادة الكراون المذابة في الـ THF في غشاء الـ PVC وللكرائون مع الـ DBPH ومع ملح الايون الثنائي  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ .

الكراون ومعدناته في الـ THF	$\lambda_{max} / nm$
الكراون في غشاء الـ PVC	٣٤٨, ٣٢٠
الكراون في غشاء الـ PVC مع DBPH	٣٢٠, ٣٤٠, ٣٦٠
الكراون في غشاء الـ PVC مع DBPH مع ملح الكوبلت (II)	٣١٠, ٣٤٠, ٣٧٠, ٤٠٠, ٤٠٥
الكراون في غشاء الـ PVC مع DBPH مع ملح النيكل (II)	٣١٠, ٣٤٠, ٣٦٩, ٤٤٤, ٤٤٩

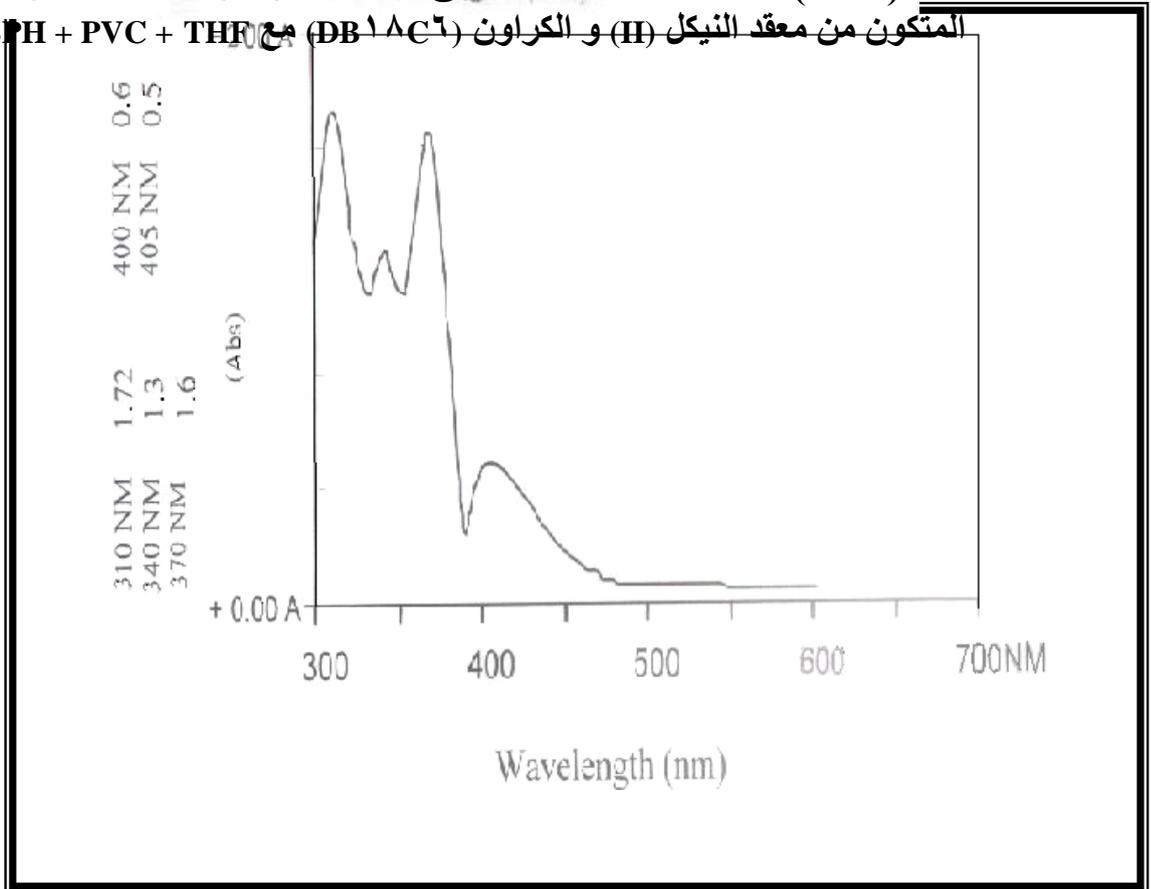


شكل (٣-٤) طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرئيسي المتكون من الـ PVC + THF + الكراون



شكل (٤٣-٣) طيف امتصاص

شكل (٤٥-٣) طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرئيسي المتكون من معقد النيكل (II) و الكراون (٦C٨١ DB) مع DBPH + PVC + THF



من خلال  
الجدول (٣-٣)  
(١٩)  
والاشكال  
(٣-٤٢) و  
(٣-٤٣) و  
(٣-٤٤)  
و(٣-٤٥)  
يتبين:

١- إن حزمة  
امتصاص  
الكراون في  
غشاء الـ  
PVC

شكل (٤٤-٣) طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرئيسي المتكون من معقد الكوبلت (II) و الكراون (٦C٨١ DB) مع DBPH + PVC + THF

المذاب في ال-THF تظهر عند الاطوال الموجية (٣٤٨, ٣٢٠) نانومتر.

٢- حدوث انزياح أحمر (Batho chromic) وذلك لتكوينها معقدات مع المادة الملدنة DBPH ومع املاح الايونات الثنائية لأيونات ال- $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ، إذ كانت الاطوال الموجية بحسب الجدول (٣-١٩) والاشكال (٣-٤٤) و(٣-٤٥).

### ٣-١١ الاستنتاجات:

- من خلال النتائج التي تم الحصول عليها في هذا البحث يمكن أن نستنتج ما يأتي:
- ١- أن أفضل مادة ملدنة من المواد المستعملة (DBPH, DOPP, NOPE, OA, C.N, TBP) هي DBPH إذ أظهرت أفضل استجابة نيرنستية.
  - ٢- دور المادة الملدنة في بناء الهيكل العام للغشاء والقطب المحضر وعملية ضم محتوياته، إذ إن أفضل مادة هي DBPH على حين أظهرت بقية المواد الملدنة استجابة نيرنستية بكفاءة اقل مما في حالة المادة الملدنة DBPH.
  - ٣- تأثير تغير الدالة الحامضية: إذ أظهر القطب الحاوي على المادة الملدنة DBPH أفضل استجابة عند دالة حامضية تراوحت ما بين (٢-١٠) و (٢-٨) لقطب الكوبلت والنيكل الثنائيين على التوالي.
  - ٤- زمن الاستجابة للغشاء يتناسب عكسياً مع تراكيز الايونين المدروسين، إذ كلما كان التركيز كبيراً كلما كان زمن الاستجابة قليلاً.
  - ٥- مدى الفعالية الخطية لمادة الكراون ايثر تراوحت بين (١٠-١٠<sup>-١</sup>) مول /لتر لكلا الايونين.
  - ٦- تأثير المتداخلات : في قطب الكوبلت والنيكل المحضرين باستعمال المادة الملدنة DBPH إذ كان اكثر عنصر متداخل مع الكوبلت هو النيكل وبالعكس، ثم تليهما الايونات الثنائية ثم الاحادية فبقية الايونات الاخرى.

### ٣-١٢ العمل المستقبلي:

- ١- دراسة امكانية تحضير نواقل متعادلة أخرى (فعالة) واختبارها في صناعة اقطاب الانتقاء الايوني.
- ٢- استخدام مذيبات ملدنة مختلفة وجديدة واختبار كفاءة كل منها.
- ٣- استخدام اغشية مصنوعة من مواد بوليميرية جديدة مثل المطاط السليكوني وغيرها بدلاً من مادة ال-PVC.
- ٤- التوسع في امكانية اجراء تطبيقات اقطاب الانتقاء الايوني المحضرة على نماذج غير مختبرية مثل (نماذج صناعية أو سريرية) ومعرفة مدى انتقائية هذه الاقطاب وكذلك مقارنتها مع الطرائق التقدير الاخرى.

## قائمة الاشكال

الاشكال	الشكل	رقم الصفحة
شكل (١-١)	شكل تخطيطي لعمل قطب البوتاسيوم الحاوي الفينومايسين في غشاء سائل	٢
شكل (٢-١)	الخلية المستخدمة لقياسات الجهد	٥
شكل (٣-١)	الميكانيكة الأولى والثانية للانتقال الايوني خلال الاغشية السائلة	١٧
شكل (١-٢)	مخطط يبين كيفية تحضير الغشاء السائل	٣٨
شكل (٢-٢)	طريقة تركيب الغشاء على انبوبة الـ PVC	٣٩
شكل (٣-٢)	تركيب قطب الانتقاء الايوني لايونات الكوبلت (II) أو النيكل (II)	٤٠
شكل (٤-٢)	مخطط يبين ترتيب خلية الايون الانتقائي	٤٠
شكل (٥-٢)	تركيب الدائرة الكهربية لقطب انتقائي	٤١
شكل (١-٣)	تركيب المواد الملدنة تحت الدراسة	٤٥
شكل (٢-٣)	منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول نترات الكوبلت	٤٦
شكل (٣-٣)	منحني معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول كلوريد النيكل	٤٧
شكل (٤-٣)	منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر	٤٨
شكل (٥-٣)	منحني معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر	٤٩
شكل (٦-٣)	تأثير الـ pH على استجابة قطب الكوبلت الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.	٥٠
شكل (٧-٣)	تأثير الـ pH على استجابة قطب النيكل الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.	٥٠
شكل (٨-٣)	منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول نترات الكوبلت	٥٣
شكل (٩-٣)	منحني معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلو كلوريد النيكل	٥٤
شكل (١٠-٣)	منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر	٥٥
شكل (١١-٣)	منحني معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر	٥٦
شكل (١٢-٣)	تأثير الـ pH على استجابة قطب الكوبلت الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.	٥٧
شكل (١٣-٣)	تأثير الـ pH على استجابة قطب النيكل الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.	٥٧
شكل (١٤-٣)	منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول نترات الكوبلت	٦٠

٦١	منحني معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول كلوريد النيكل	شكل (١٥-٣)
٦٢	منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر	شكل (١٦-٣)
٦٣	منحني معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر	شكل (١٧-٣)
٦٤	تأثير الـ pH على استجابة قطب النيكل الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.	شكل (١٨-٣)
٦٤	تأثير الـ pH على استجابة قطب النيكل الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.	شكل (١٩-٣)
٦٨	منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول نترات الكوبلت	شكل (٢٠-٣)
٦٩	منحني معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول كلوريد النيكل	شكل (٢١-٣)
٧٠	منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر	شكل (٢٢-٣)
٧١	منحني معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر	شكل (٢٣-٣)
٧٢	تأثير الـ pH على استجابة قطب الكوبلت الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.	شكل (٢٤-٣)
٧٢	تأثير الـ pH على استجابة قطب النيكل الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.	شكل (٢٥-٣)
٧٥	منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول نترات الكوبلت	شكل (٢٦-٣)
٧٦	منحني معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر	شكل (٢٧-٣)
٧٧	منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر	شكل (٢٨-٣)
٧٨	منحني معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر	شكل (٢٩-٣)
٧٩	تأثير الـ pH على استجابة قطب الكوبلت الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.	شكل (٣٠-٣)
٧٩	تأثير الـ pH على استجابة قطب النيكل الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.	شكل (٣١-٣)
٨٢	منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول نترات الكوبلت	شكل (٣٢-٣)
٨٣	منحني معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.١) مول/لتر من محلول كلوريد النيكل	شكل (٣٣-٣)
٨٤	منحني معايرة الكوبلت (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر	شكل (٣٤-٣)
٨٥	منحني معايرة النيكل (II) باستعمال محلول ملئ داخلي (٠.٠٠١, ٠.٠١) مول/لتر	شكل (٣٥-٣)

٨٦	تأثير الـ pH على استجابة قطب الكوبلت الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.	شكل (٣٦-٣)
٨٦	تأثير الـ pH على استجابة قطب النيكل الثنائي باستعمال محلول ملئ داخلي ٠.١ مول/لتر و ٠.٠١ مول/لتر.	شكل (٣٧-٣)
٩٥	منحني التسحيح لمحلول يحتوي على أيونات $Co^{2+}$ مع ٠.٢ مول/لتر من الـ EDTA.	شكل (٣٨-٣)
٩٥	منحني التسحيح لمحلول يحتوي على أيونات $Ni^{2+}$ مع ٠.٠١ مول/لتر من الـ EDTA.	شكل (٣٩-٣)
٩٦	تعيين أيونات $Co^{2+}$ باستعمال طريقة الاضافات القياسية المتعددة MSM	شكل (٤٠-٣)
٩٧	تعيين أيونات $Ni^{2+}$ باستعمال طريقة الاضافات القياسية المتعددة MSM	شكل (٤١-٣)
٩٨	طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرئيسي المتكون من THF + PVC + DBPH + الكراون	شكل (٤٢-٣)
٩٩	طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرئيسي المتكون من الكراون (DB $18C6$ ) مع THF DBPH + PVC +	شكل (٤٣-٣)
٩٩	طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرئيسي المتكون من معقد الكوبلت (II) و الكراون (DB $18C6$ ) مع DBPH + PVC + THF	شكل (٤٤-٣)
١٠٠	طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرئيسي المتكون من معقد النيكل (II) و الكراون (DB $18C6$ ) مع THF DBPH + PVC +	شكل (٤٥-٣)

## قائمة الجداول

رقم الصفحة	اسم الجدول	الجدول
٤٨	يبين تأثير تغير تراكيز محلول الملئ الداخلية في استجابة كل من قطب الكوبلت (II) والنيكل(II) المعتمد على DBPH وكذلك تأثيرها على الميل النيرنستي لكل قطب	جدول(١-٣)
٥٢	تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي لكل من قطب الكوبلت (II)والنيكل (II)	جدول(٢-٣)
٥٥	يبين تأثير تغير تراكيز محلول الملئ الداخلية في استجابة كل من قطب الكوبلت (II) والنيكل(II) المعتمد على Dopp وكذلك تأثيرها على الميل النيرنستي لكل قطب	جدول(٣-٣)
٥٩	تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي لقطب الكوبلت (II)والنيكل (II)	جدول(٤-٣)
٦٢	يبين تأثير تغير تراكيز محلول الملئ الداخلية في استجابة كل من قطب الكوبلت (II) والنيكل(II) المعتمد على TBP وكذلك تأثيرها على الميل النيرنستي لكل قطب	جدول(٥-٣)
٦٧	تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي لقطب الكوبلت (II)والنيكل (II)	جدول(٦-٣)
٧٠	يبين تأثير تغير تراكيز محلول الملئ الداخلية في استجابة كل من قطب الكوبلت (II) والنيكل(II) المعتمد على NOPE وكذلك تأثيرها على الميل النيرنستي لكل قطب	جدول(٧-٣)
٧٤	تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي لقطب الكوبلت (II)والنيكل (II)	جدول(٨-٣)
٧٧	يبين تأثير تغير تراكيز محلول الملئ الداخلية في استجابة كل من قطب الكوبلت (II) والنيكل(II) المعتمد على C.N وكذلك تأثيرها على الميل النيرنستي لكل قطب	جدول(٩-٣)
٨١	تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي لقطب الكوبلت (II)والنيكل (II)	جدول(١٠-٣)
٨٤	يبين تأثير تغير تراكيز محلول الملئ الداخلية في استجابة كل من قطب الكوبلت (II) والنيكل(II) المعتمد على OA وكذلك تأثيرها على الميل النيرنستي لكل قطب	جدول(١١-٣)
٨٨	تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي لقطب الكوبلت (II) والنيكل (II)	جدول(١٢-٣)
٨٩	ملخص أقطاب الكوبلت (II) الانتقائية باستعمال المواد الملدنة قيد البحث	جدول(١٣-٣)
٨٩	ملخص أقطاب النيكل (II) الانتقائية باستعمال المواد الملدنة قيد البحث	جدول(١٤-٣)
٩٢	يوضح المتداخلات مع قطب الكوبلت(II)	جدول (١٥-٣)
٩٣	يوضح المتداخلات مع قطب النيكل(II)	جدول (١٦-٣)

٩٤	مقارنة النتائج باستعمال الطريقة الطيفية والمجهادية لقطب الكوبلت (II)	جدول (٣-١٧)
٩٤	مقارنة النتائج باستعمال الطريقة الطيفية والمجهادية لقطب النيكل (II)	جدول (٣-١٨)
٩٨	يبين الاطوال الموجية العظمى $\lambda_{max}$ لمادة الكراون المذابة في الـ THF في غشاء الـ PVC وللكراون مع الـ DBPH ومع ملح الايون الثنائي $Ni^{+2}, Co^{+2}$ .	جدول (٣-١٩)

## قائمة المختصرات

التسلسل	الرمز	معناه
١	B <sub>15</sub> C <sub>5</sub>	Benzo-15-crown-5
٢	18C6	18-crown-6
٣	C.N	1-Chloronaphthalaene
٤	DB18C6	Dibenzo-18-crown-6
٥	DBPH	Di-butylphthalate
٦	DCH18C6	Dicyclohexyl-18-crown-6
٧	DOPP	Di-n-Octyl phenyl phthalate
٨	IUPAC	International Union of Pure & Applied Chemistry
٩	ISE <sub>s</sub>	Ion Selective electrodes
١٠	M or [ ]	Molar Concentration
١١	OA	Oleic acid
١٢	NOPE	Ortho-Nitro phenyl ethylether
١٣	Pic	Picric acid
١٤	PVC	Poly Vinyl Chloride
١٥	RE	Relative Error
١٦	SCE	Saturated calomel electrode
١٧	THF	Tetrahydro Furane
١٨	TBP	Tri-n-butyl phosphate

## *References*

- ١- K. Othmer, **Encyclopedia of Chemical Technology**, ١٣, (١٩٨١) P. ٢٣٣.
- ٢- J. Korgto, **Ion Selective electrode**, Cambridge University Press, (١٩٧٥) P. ٢, ٤٨.
- ٣- D. A. Skooge & D. W. West; **Fundamentals of Analytical Chemistry**, ٤<sup>th</sup> edition, Saunders College Publishing, Japan. (١٩٨٢) P. ٣٩٨, ٤٠٠, ٤١٠.
- ٤- E. Pungor, **Sensors**, ١, (٢٠٠١), P. ١.
- ٥- E. Pungor, **Analytical Sciences**, ١٤, (١٩٩٨), P. ٢٤٩.
- ٦- W. Robet, **Chemical Sensors**, Oxford Science Publications, Series Sponser Zeneca, (١٩٩٧), P. ٣٢, ٧٩.
- ٧- J. W. Ross & M. S. Frant, **Science**, ١٥٤, (١٩٦٦). P. ١٥٥٣.
- ٨- Y. Z. Zolotove, **Macrocyclic Compounds in analytical Chemistry**, John Wiley and Sons. INC, New York, (١٩٧٧). P. ٢٨٥, ٢٩٩, ١٨٠.
- ٩- M. Hiraoka, **crown Compounds- Their Characteristics and Applications V**. ١٢, Elsevier Scientifica publishing Co., Amsterdam (١٩٨٢). P. ٣٠٣, ١١٩.
- ١٠- J. W. Ross, **Science**, ١٥٦, (١٩٦٩), P. ٣٧٨٠.
- ١١- G. J. Moody & J. D. R. Thomas, **Analyst**, ١٠٠, (١٩٧٥). P. ٦٠٩.
- ١٢- M. Shamsipar & F. Jalali, **Analytical Sciences**, ١٦, (٢٠٠٠). P. ٥٤٩.
- ١٣- P. Buhlmann; E. Pretsch & E. Bakker, **Chem. Rev.**, ٩٨, (١٩٩٨). P. ١٥٩٣.
- ١٤- R. L. Soky, **Analytical Chemistry Acta**, ٦٢, (١٩٩٠). P. ٢١.
- ١٥- G. Ekmekel & G. Somer, **Analytical Sciences**, ١٦, (٢٠٠٠). P. ٣٠٧.
- ١٦- T. A. Zadan, **Ph. D. Thesis**, Baghdad University (١٩٩٦).

- ١٧- H. A. Strohel, **Chemical Instrumentation- A systemic Approach to Instrumental Analysis**, ٢<sup>nd</sup> edition, (١٩٧٣). P. ٦٥٨.
- ١٨- V. K. Gupta; S. Chandra; D. K. Chanhm & R. Mengle, **Sensors**, ٢, (٢٠٠٢). P. ١٦٤.
- ١٩- W. Zhonc; L. Jenny & U. Espichiger, **Analytical Sciences**, ١٦, (٢٠٠٠). P. ١١.
- ٢٠- Z. M. Al-Mosawy, **M. SC. Thesis**, Babylon University (٢٠٠٢).
- ٢١- D. Kuruoglu; E. Canel; S. Memon; M. Yilomoz and E. Kilic, **Analytical Sciences**, ١٩, (٢٠٠٣). P. ٢١٧.
- ٢٢- P. L. Bailey, **Analysis With Ion Selective Electrodes**, Heydon & Bons Ltd, (١٩٧٦). P. ٣٦, ٤٨.
- ٢٣- D. Midgleg, **Analytical Chimica Acta**, ٨٧, (١٩٧٦). P. ١٩.
- ٢٤- C. Liteam; I. C. Popesco & V. Ciorivavche, **Talanta**, ١٩, (١٩٧٢). P. ٩٨٥.
- ٢٥- J. Vesely; D. J. Tehsen & B. Nicholassen, **Anal. Chem. Acta**, ٦٢, (١٩٧٢). P. ١.
- ٢٦- A. Evans, **Analytical Chemistry by open Learning**, John Wiley & INC., London, (١٩٨٧). P. ١٤٨, ١٩٨.
- ٢٧- G. A. Rechnitz & R. Aindurst, **Ion Selective Electrode**, National Bureau of Standard Special Publication No. ٣١٤, Washoington D. C., (١٩٦٩).
- ٢٨- J. Sah; J. W. Brawn; E. M. Buckley & A. J. Bandara, **J. Matter Chem.**, ١٠, (٢٠٠٠). P. ٢٦٢٧.
- ٢٩- S. BAO & Nomara, **Analytical Sciences**, ١٨, (٢٠٠٢). P. ٨٨١.
- ٣٠- R. Katakya, m. R. Bryce & B. Johnston, **Analyst**, ١٢٥, (٢٠٠٠). P. ١٤٧.
- ٣١- J. Ruzicka & E. H. Hansam, **Anal. Chemica. Acta**, ٦٩, (١٩٧٥). P. ١٢٩.
- ٣٢- S. Bacha; A. Beyel & M. Comto, **Anal. Chem.**, ٦٧, (١٩٩٥). P. ١٦٦٩.

- ٣٣- G. D. Christian, **Analytical Chemistry**, ٥<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons, INC., New York, (١٩٩٤). P. ٣٢٧, ٣٣٣.
- ٣٤- J. Wang, **Anal. Chem.**, ٦٧, (١٩٩٥). P. ٤٨٧.
- ٣٥- S. S. Al-Ani, **Iraq. J. Chem.**, ٢٦, (٢٠٠٠). P. ٣.
- ٣٦- W. Cham; Y. Wangleng; T. Lia & R. Yuan, **Anal. Lett.**, ٣٠, (١٩٩٧). P. ٤٥.
- ٣٧- T. Katsu, **Anal. Chem.**, ٦٥, (١٩٩٣). P. ١٧٦.
- ٣٨- C. M. Carey & G. L. Vogel, **J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.**, ١٠٥, (٢٠٠٠). P. ٢٦٧.
- ٣٩- S. Gearg, **The Essential Guide to Analytical Chemistry**, John Wiley & Sons, England, (١٩٩٧). P. ٣٣.
- ٤٠- K. Bergner, **Analytical Chimica. Acta**, ٨٧, (١٩٧٦). P. ١.
- ٤١- A. Vineze, G. Horral & F. A. M. Leermakers, **Analytical Sciences**, ١٤, (١٩٩٨). P. ١٣٧.
- ٤٢- E. Alun, **Potentiometry and Ion Selective Electrode**, John and Sons, England, (١٩٨٧). P. ١٥٠.
- ٤٣- E. B. Philipp & B. Emo, **Chem. Rev.**, ٩٧(٨), (١٩٩٧). P. ٣٠٨٣.
- ٤٤- K. Farhadi & R. Maleki, **Analytical Sciences**, ١٨, (٢٠٠٢). P. ١٣٣.
- ٤٥- K. Sriniv Sun & G. A. Rechnitz, **Anal. Chem.**, ٤١ (١٠), (١٩٦٩). P. ١٢٠٣.
- ٤٦- T. M. Kawakami; H. Aoto; N. Takeda, K. Fujimori & Y. Shibutani, **Analytical Sciences**, ١٦, (٢٠٠٠). P. ٣٠٣.
- ٤٧- A. S. Franki, **Hand book of Instrumental Techniques For analytical Chemistry**, Asimon and Sehuster, (١٩٩٧). P. ٦٦.
- ٤٨- K. Tohd; D. Drago; M. Shibata & Y. Umezawa, **Analytical Sciences**, ١٧, (٢٠٠١). P. ٧٣٣.
- ٤٩- G. J. Moody & J. D. R. Thami, **Talanta**, ١٩, (١٩٧٢). P. ٦٢٣.

- ۵۰- L. M. Tain & S. J. Shong, **Analyst**, ۱۱۱, (۱۹۸۶), P. ۸۹۱.
- ۵۱- E. Bakker; P. Buhmann & E. Pretsch, **Chem. Rev**, ۹۷, (۱۹۹۷). P. ۳۰۸۳.
- ۵۲- Y. Umezawa; P. Buhlmann; K. Umezawa; K. Tohad & S. Amemiya, **Pure Appl. Chem.**, ۷۲(۱۰), (۲۰۰۰). P. ۱۸۵۱.
- ۵۳- V. Desch; D. Aminann & W. Simon, **Clin. Chem.**, ۳۲(۸), (۱۹۸۶). P. ۱۴۴۸.
- ۵۴- E. Bakker, **Anal. Chem.**, ۶۹, (۱۹۹۷). P. ۱۰۶۱.
- ۵۵- E. Bakker; P. Buhlmann & E. Pretsch, **Electro analysis Rev.**, ۱۱, (۱۹۹۹). P. ۹۱۰.
- ۵۶- T. Sokalski; A. Ceresa; M. Eibbioli, T. Zwicky; E. Bakker & E. Pretsch, **Anal. Chem.**, ۷۱, (۱۹۹۹). P. ۱۲۱۰.
- ۵۷- K. Kimura; S. Yajmo; K. Okamoto & M. Yakoyanai, **J. Matter Chem.**, ۱۰, (۲۰۰۰). P. ۱۸۱۹.
- ۵۸- W. S. Aiak & K. Ren, **Analytical Chem. Acta.**, ۸۲, (۱۹۷۶). P. ۳۷.
- ۵۹- S. S. Potteron & W. D. Shulz., **Anal. Lett.**, ۱, (۱۹۶۷). P. ۱۱.
- ۶۰- M. R. Saleh, **Analyst**, ۱۲۰, (۲۰۰۰). P. ۱۷۹.
- ۶۱- R. W. Burnett; A. K. Corington; N. F. Andersen; W. R. Kalpmann; A. Lewenstany; A. H. J. Mass; O. M. Plate; A. L. Vankessel & W. G. Z. Zhjlstra, **Clin. Chem. Leb.**, ۳۸(۴), (۲۰۰۰). P. ۳۶۳.
- ۶۲- Y. Isujimura; M. Yamane & S. I. Wakida, ۱۷, (۲۰۰۱). P. ۴۸۰.
- ۶۳- M. F. Mousari; M. Shamipur; S. Riahi & M. S. Rahnfar, **Analytical Sciences**, ۱۸, (۲۰۰۲). P. ۱۳۷.
- ۶۴- J. E. Davies; G. J. Moody & J. D. R. Thomas, **Analyst**, ۷۹, (۱-۷۲). P. ۸۷.
- ۶۵- J. Ruizicka; E. H. Hansen & J. Cijell, **Anal. Chem. Acta.**, ۶۷, (۱۹۷۳). P. ۱۰۰.

- ٦٦- T. Shinohara; H. Higuchi; Y. Senba; K. Ohto; K. Yosizuka & K. Inene, **Analytical Sciences**, ١٧, (٢٠٠١). P.٨٨٩.
- ٦٧- S. J. Park; O. J. Shon; J. A. Rn; J. K. Lee; J. S. Kim; H. Nan & H. Khm, **Talanta**, ٥٥, (٢٠٠١). P.٢٩٧.
- ٦٨- N. A. O. Al-Azzawi, **M. SC. Thesis**, Baghdad University (٢٠٠٠).
- ٦٩- M. Fernando; S. Teixeira, C. Aniceto & O. F. Filho, **J. Bra. Chem. Soc.**, ٩(٥), (١٩٩٨). P.٥٠٦.
- ٧٠- F. Ingman & E. Still, **Talanta**, ١٣, (١٩٦٦). P.١٤٣١.
- ٧١- G. Gran, **Analyst**, ٧٧, (١٩٥٢). P.٦٦١.
- ٧٢- V. K. Gupta; M. M. Antonijerie; S. Chandra & S. Agarwal, **Sensors**, ٢, (٢٠٠٢). P. ٢٣٣.
- ٧٣- M. R. Bryce; B. Gohnsofton; R. K.ataly & K. Toth, **Analyst**, ١٢٥, (٢٠٠٠). P.٨٦١.
- ٧٤- X. M. Lin; K. Umezawo; K. Tohada; H. Furata; J. L. Sesslev & Y. Umezowo, **Analytical Sciences**, ١٤, (١٩٩٨). P.٩٩.
- ٧٥- H. Y. A. Enien; X. X. Sun & C. J. Sun, **Sonsers**, ٢, (٢٠٠٢). P.٤٢٤.
- ٧٦- E. Malinowska; W. Wrablewski; R. Ostazewski & J. Jurczaki, **Polish. Phycal. Chem.**, ٧٤, (٢٠٠٠). P.٧٠١.
- ٧٧- A. M. Y. Jobber; G. J. Moody & J. D. R. Thamas, **Analyst**, ١٠١, (١٩٧٦). P.١٧٩.
- ٧٨- E. Baumann, **Anal. Chem.**, ٤٧, (١٩٧٦). P.٩٥٩.
- ٧٩- X. B. Zhang; C. C. Guo; L. X. Jion; G. L. Shen & R. Q. Yu., **Analytical Sciences**, ١٦, (٢٠٠٠). P.١٢٨٥.
- ٨٠- T. Zwichl.; B. Schneider; E. Lindner; T. Sokalski, U. Schaller & E. Pretsch, **Analytical Sciences**, ١٤, (١٩٩٨). P.٥٧.

- ٨١- R. Dumkiewicz; C. Wardak & S. Zareba, **Analyst**, ١٢٥, (٢٠٠٠). P.٥٢٧.
- ٨٢- H. A. Arida; S. A. El-Reefy & A. M. El-Saied, **Analytical Sciences**, ١٩, (٢٠٠٣). P.٦٨٧.
- ٨٣- H. Sakamoto; J. Ishikawa; S. Nakao; H. Woda, **Chem. Commouny**, (٢٠٠٠). P.٢٣٩٥.
- ٨٤- A. Abbaspour & B. Khajeh, **Analytical Sciences**, ١٨, (٢٠٠٢). P.٩٨٧.
- ٨٥- C. J. Pederson, **J. Am. Chem. Soc.**, ٨٩, (١٩٧٦). P.٢٤٩٦.
- ٨٦- R. F. Mohamed, **M. SC. Thesis**, Kufa University (٢٠٠٠).
- ٨٧- C. J. Pederson, **J. Am. Chem. Soc.**, ٨٩, (١٩٧٦). P.٧٠١٧.
- ٨٨- C. J. Pederson, **J. Am. Chem. Soc.**, ٩٣, (١٩٧١). P.٤٦٨٤.
- ٨٩- E. Karkhancei; M. H. Zebrajadian & M. Shemsipur, **J. Chin. Chem. Soc.**, ٤٨(٤), (٢٠٠١). P.٧٢٧.
- ٩٠- T. Shigekazu; U. Shing & K. Yu, **Anal. Chem. Acta.**, ٣٩٤, (١٩٩٩). P.٣١٧.
- ٩١- c. C. Su, C. H. Ueng & L. K. Liw, **J. Chin. Chem. Soc.**, ٤٨(٤), (٢٠٠١). P.٧٣٣.
- ٩٢- S. I. Wakida, T. Masadome; T. Imato; Y. Shibutani; K. Yakabe; T. Shano & Y. Asamo, **Analytical Sciences**, ١٥, (١٩٩٩). P.٤٧.
- ٩٣- M. S. Mashcor, **M. SC. Thesis**, Babylon University (١٩٩٨).
- ٩٤- T. H. Al- Nour, **Ph. D. Thesis**, Baghdad University (١٩٩٩).
- ٩٥- L. M. Ahmed, **M. Sc. Thesis**, Babylon University (٢٠٠٢).
- ٩٦- S. W. Al- Hasawi, **Ph. D. Thesis**, Baghdad University (١٩٩٩).
- ٩٧- H. Radecka; T. Tohda & Y. Umezwa, **Analytical Sciences**, ١٧, (٢٠٠١). P.١٢٢١.
- ٩٨- M. Shansipur; G. Azimi; M. H. Mashhadizadeh & S. S. Madaeni, **Analytical Sciences**, ١٧, (٢٠٠١). P.٤٩١.

- ٩٩- H. Kanda; M. Nishida & I. Yoshida, **Analytical Sciences**, ١٨, (٢٠٠٢). P.١١٣.
- ١٠٠- J. Ishikawa, H. Sakamoto & M. Otomo, **Analyst**, ١٢٢, (١٩٩٧). P.١٣٨٣.
- ١٠١- S. Yajima; K. Suzuki & K. Kimuva, **Analytical Sciences**, ١٦, (٢٠٠٠). P.٨٩٩.
- ١٠٢- N. R. Ganjal; M. G. Yousefi & M. J. Aranbakhty, **Analytical Sciences**, ١٩, (٢٠٠٣). P.٨٨.
- ١٠٣- T. M. Sadome; T. Imato; S. I. Wakido; K. Higahi & Y. Asano, **Analytical Sciences**, ١٦, (٢٠٠٠). P.٣٨٣.
- ١٠٤- A. E. Mostafa, **Analytical Sciences**, ١٧, (٢٠٠١). P.١٠٤٣.
- ١٠٥- T. Katsa; K. Ido & K. Kataoko, **Analytical Sciences**, ١٧, (٢٠٠١). P.٧٤٥.
- ١٠٦- ك. ع. ال آدم، جامعة البصرة ( ٣١٩٨). **كيمياء وتكنولوجيا البوليمرات**، ص ٤٠-٤١٠.
- ١٠٧- J. H. Sim; Kim. Lee; J. S. Lee; O. H. Cho; H. Nom & G. S. Cha, **Bull. Korean. Chem. Soc.**, ٢٢(٧), (٢٠٠١). P.
- ١٠٨- V. Fiedler & J. Ruzicka; **Anal. Chem. Acta**, ٦٧, (١٩٧٣). P. ١٧٩.
- ١٠٩- G. H. Griffiths; G. J. Moody & J. D. R. Thamas, **analyst**, ٩٧, (١٩٧٢). P.٤٢٠.
- ١١٠- K. Soeki; K. Funatsu & Kanabe, **Analytical Sciences**, ١٩, (٢٠٠٣). P.٣٠٩.
- ١١١- آ.أ. تاكر، **الكيمياء الفيزيائية للبوليمرات**، ترجمة م. ع. محمد، جامعة الموصل (١٩٨٤). ص. ٢٣٩.
- ١١٢- ذ. م. بيرياوي و ك. ع. ال آدم، جامعة بغداد (١٩٨٠). ص. ٥٧٢-٥٧٦.
- ١١٣- W. H. Mahmmoud, **Analytical Sciences**, ١٩, (٢٠٠٣). P. ٣٦١.
- ١١٤- T. Katsu & H. Hiroda, **Analytical Sciences**, ١٦, (٢٠٠٠). P.٧٨٩.

١١٥- Y. D. Kim; H. Jeang; S, O. Kang; K. C. Nam & S. Senngw, **Bull. Korean Chem. Soc.**, ٢٢(٤), (٢٠٠١). P.٤٠٦.

١١٦- L. P.Marin; E. O. Samchez; G. M. Miranda; P. A. Perez; J. A. Chanaro; & H. L. Valdiria, **Analyst**, ١٢٥,(٢٠٠٠) .P.١٧٨٧.

١١٧- Marray & Davson, **Structure and comparative Inorganic** , Translated by M. N. Al-Zagoom, (١٩٨٢). P.٣٧٨, ٣٩٢.

١١٨- م. ن. الزكوم، **كيمياء العناصر الانتقالية**، جامعة البصرة (١٩٨٦). ص: (٣٨٩-٣٨)

١١٩- Z. Marczenko, **Spectrophotometric determination of elements**, Halsted Press, A Divtson of John Wiley and Sonc., Inc., New York, (١٩٧٨). PP: ٢٢٤-٢٢٧, ٣٦٩-٣٧٣.

١٢٠- A. .: Jain; V. K. Gupta, L. P. Singh & U. Khuranai, **Analyst**, ١٢٢, (١٩٩٧). P.٥٨٣.

١٢١- W. H. Nebergall; F. C. Schmidt & H. F. Holtzclaw, **College Chemistry With Qualitative analysis**, John C. Bailar, University of Ilinors ,(١٩٦٣). PP: ٦٠٣-٦٠٨.

١٢٢- F. A. Catton, **Basic Inorganic Chemistry**, John Wiley and Sonc., Inc, (١٩٧٦). Pp: ٣٩٦-٣٩٩, ٤٠٣-٤٠٧, ٤١٧.

١٢٣- D. Nicholls, **Complexes and First- Row transition Elements**, The Macm Press Ltd, New York, Pp: ٢٥٧-٢٦٤, ٢٦٩-٢٧٣, ١٩٧٤

١٢٤- V. K. Gupta, R. Prased and A. Kumar, **Sonsors**, ٢, (٢٠٠٢). P. ٣٨٤.

١٢٥- K. Burger & G. Petho, **Analytical Chim. Acta.**,١٠٧, (١٩٧٩). P.١١٣.

١٢٦- M. Shamsiur; T. Poursaber; S. Rahani, K. Niknam; H. Sharghz & M. R. Ganjali, **Analytical Sciences**, ١٧, (٢٠٠١). P.١٠٤٩.

١٢٧- M. F. S. Telxeira & O. F. Filho, **J. Broz. Chem. Soc.**, ٧(٤), (١٩٩٦). P.٢٣٣.

١٢٨- M. H. Mashhadiazadeh & A. Moneni, **Talanta**,٥٩, (٢٠٠٣). P.٤٧.

- 129- Y. L. Hung; Y. F. Tsai & T. S. Lin, **Analytical Sciences**, 10, (1999). P.79.
- 130- T. Stafilar & D. Zendelorska, **Acta. Chim. Slov.**,47, (2000). P.381.
- 131- H. O. H. H. Choi, **Analytical Sciences**, 16, (2000). P.183.
- 132- H. Eskandari; H. S. Ghaziaskar & A. A. Ensafi, **Analytical Sciences**,17, (2001). P.327.
- 133- C. Lu; J. M. Lin; C. W. Huie & M. Yanada, **Analytical Sciences**, 19, (2003). P.007.
- 134- V. Cannizzaro; A. R. Bowie; A. Sax; E. P. Achterberg & P. J. Wasfold, **Analyst**, 120, (2000). P.01.
- 135- D. L. Giokas, E. Kipalealges; S. M. T. Karayann & M. I. Karayarnis, **J. Anal. At. Spectrum**, 16(0), (2000). P.021.
- 136- E. Vereda; A. Rios & M. Valcarrcal, **Analyst**, 122, (1997). P.80.
- 137- T. Pennuswang & O. Chyan, **Analytical Sciences**,181, (2002). P.449.
- 138- R. F. Overmam, **Anal. Chem.**,43, (1971).P.716.
- 139- T. Ito, H. Radecka; K. Kimura; J. L. Sessler; T. Kmura; A. Yashiro; E. Kimura & Y. Umezawa, **Analytical Sciences**,114, (1998).P. 89.
- 140- K. Keiohi; O. Hidek; M. Tsutama & S. Tashyu, **Anal. Chem.**, 09(19), (1987). P.2331.
- 141- Y. Kang; K. Lee; H. Ham; G. Cha; S. Jung & T. Kim, **Analyst**, 122, (1997). P.1440.
- 142- T. Lindfors; P. Sjoberg; J. Bobacha; A. Lewenstam & a. Ivaska, **Anal. Chim. Acta**, 163, (1999). P. 380.

- 143- H. Hisamoto; S. Sota; K. Sota; D. Siswanta & Kisuzki, **Analytical Sciences**, 14, (1998). P. 127.
- 144- J. Gajouski; B. Rieckememmn; F. Umland, **Anal. Chem.**, 309, (1981). P.343.
- 145- K. C. Oh; E. C. Kong; Y. L. Cho; K. S. Jeovg; E. A. Yoo & K. J. Paenger, **Analytical Sciences**, 14, (1998). P.109.
- 146- L. X. Sun; T. Okada; J. Collig & H. Sugihura, **Anal. Chem. Acta.**, 329, (1996). P. 57.
- 147- B. Cario; C. Maria; C. Alessanderop & M. Giorann, **Anal. Chem.**, 77, (1995). P.4234.
- 148- T. Moviuchi; S. Nukazawa; M. Oto, M. Nishihira; H. Hagashi; Y. Shibutani & T. Shore, **Analytical Sciences**, 14, (1998). P.165.
- 149- T. Katsu & M. Matsumoto, **Analytical Sciences**, 17, (2001). P.721.
- 150- T. Katsu & N. Nishimura, **Analytical Sciences**, 16, (2000). P.523.
- 151- S. L. Shim; C. Sarah; K. Wantae; B. P. Sung; Y. Il & D. S.Dae, **Chem. Comm.**, (1997). P. 965.
- 152- S. P. Kyeong; O. J. Sung; Y. Il; P. K. Min; S. L. Shim & S. K. Jae, **J. Incla. Pheno. Marrco Chem.**, 39, (2001). P.409.
- 153- W. Y. Al- Auni, **Nati . J. of Chem.**, 4, (2001). P.738.
- 154- D. L. J. Nes; G. J. Moody & D. R. Thomas, **Analyst**, 106, (1981). P. 974.
- 155- R. K. Mahajan, I. Kaur, T. S. Lobana, **Talanta**, 59, (2003), P. 101.
- 156- K. S. Surch; K. G. Vind & J. Suresh, **Anal. Chem.**, 78(7), (1996). P. 1272.
- 157- H. Radecka; J. Radecki & w. Dehaen, **Analytical Sciences**, 15, (1999). P.119.

- ۱۵۸- M. Shomisipur; M. R. Ganajali & A. Rouhollahi, **Analytical Sciences**, ۱۷, (۲۰۰۱). P.۹۳۰.
- ۱۵۹- M. Ganjali; a. Rouhollahi; A. Marolar; M. Hanzeloo; A. Mogimi & M. Showsipure, **Micro chemi J.**, ۶, (۱۹۹۸). P.۱۲۲.
- ۱۶۰- N. Tarakli; Z. Khojastch; H. Shamghi; M. Shawnsipur, **Anal. Chem. Acta.**, ۳۶۰, (۱۹۹۸). P.۲۰۳.
- ۱۶۱- D. Zielinska; H. Radecka & J. Radecki, **Analytical Sciences**, ۱۴, (۱۹۹۸). P.۱۵۱.
- ۱۶۲- N. S. Nassary, **Talanta**, ۳۶(۶), (۱۹۸۹). P.۶۷۲.
- ۱۶۳- M. R. Gavajali; F. Mizani; M. S. Niasari & M. J.aranbakhi, **Analytical Sciences**, ۱۹, (۲۰۰۳). P.۲۳۰.
- ۱۶۴- A. Al- Araji, **Iraqi. J. Chem.**, ۶۲, (۲۰۰۰). P.۲.
- ۱۶۵- M. R. Ganjanli; T. Poursoberi; M. Hosseini; M. S. Niasary; M. Yousefi & M. Shamsipur, **Analytical Sciences**, ۱۸, (۲۰۰۲). P.۲۸۹.
- ۱۶۶- E. D. Steninle; U. Schaller & M. E. Meyerhoff, **Analytical Sciences**, ۱۴, (۱۹۹۸). P.۷۹.
- ۱۶۷- N. A. Yilmaz; A. Kenear; O. Atakai & E. Kilic, **Analytical Sciences**, ۱۷, (۲۰۰۱). P.۱۲۶۹.
- ۱۶۸- D. D. Beer; A. Schramm; C. M. Sontegoeds & M. Kuhl, **Applied and Environmental Mirco**, ۶۳ (۳), (۱۹۹۷). P.۹۷۳
- ۱۶۹- A. Lee; W. Chan & Y. Lamn, **Analyst**, ۱۲۰, (۱۹۹۵). P.۲۸۴۱.
- ۱۷۰- T. Kaisu & Y. Mari, **Talanta**, ۴۳, (۱۹۹۶). P.۷۵۰.
- ۱۷۱- H. Y. A. Enein; X. X. Sun & C. J. Sun, **Sensors**, ۲, (۲۰۰۲). P.۴۲۴.
- ۱۷۲- N. T. A. Ghani; M. S. Rizk & R. M. Nashar, **Analyst**, ۱۲۰, (۲۰۰۰). P.۱۱۲۹.

- ١٧٣- L. Markus, O. Froncois, C. Zyiezdama & Erno, **Anal. Chem.**, ٦٨(١٨١), (١٠٩٦). P.٣٢١٠.
- ١٧٤- R. S. Hotchins & L. G. Bachas, **Anal. Chem.**,٦٧ (١٩٩٥). P.١٦٥٤.
- ١٧٥- A. N. Al-Sharify, **M. SC. Thesis**, Baghdad University (١٩٩٢).
- ١٧٦- B. R. Chapman & I. R. Goldsmith, **Analyst**, ١٠٧, (١٩٨٢). P.١٠١٤.
- ١٧٧- Z. H. Liu; M. L. Wen & J. Xiong, **Analytical Sciences**, ١٦, (٢٠٠٠). P.٨٨٥.
- ١٧٨- G. P. Morie; g. J. Ledford & C. A. Glover, **Anal. Chin. Acta**, ٦٠, (١٩٧٢). P.٣٩٧.
- ١٧٩- S. S. M. Hassan & M. M. Habib, **Analyst**,١٠٦,(١٩٨١). P.١٢٨١.
- ١٨٠- E. Lindave & K. Toth, **Mcro. Chem. Acta.**, ١, (١٩٩٠). P.١٥٧.
- ١٨١- R. Dmkiewicz; C. Wordak; J. Lenik & S. Zareba, **Chem. Anal.**, ٤٧, (٢٠٠٢). P.٢٥٧.
- ١٨٢- S, Yan; J. shiao & Niegl; **Talanta**, ٣٤(١٢), (١٩٨٧). P.٩٧٧.
- ١٨٣- B. Philipp; P. erine & B. Eric, **Chem. Rev.**, ٩٨(٤), (١٩٩٨). P.١٦١٦, ١٦٥٤, ١٦٦١.
- ١٨٤- R. K. Mohajan; I. Kour; V. Sharme & M. Kumar, **Sensors**,٣, (٢٠٠٢). P.٤١٧.
- ١٨٥- D. K. Skoog, **Principle of Instrumental Analysis**, ٣<sup>nd</sup> edition, Standers Golden, Stanford, (١٩٨٨). P.٦٣١.
- ١٨٦- W. S. Han; M. Y. Park; D. H. Cho; T. K. Houg; D. H. Lee; J. M. Park & K. C. Chung, **Analytical Sciences**,١٧, (٢٠٠١). P. ٧٢٧.
- ١٨٧- **Benginners Guibe to ISE measurment**, Chapter ٧, ١٠, (٢٠٠٢), from internet (WWW. Nice ٢٠٠١. Net).

