

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

رسالة مقدمة الى  
مجلس كلية العلوم – جامعة بابل  
وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم  
في علوم الكيمياء

من  
مهند حازم ناجي جواد



بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ ۝

وَ اَنْ لِّیْسَ لِلْاِنْسٰنِ اِلَّا مَا سَعٰی ۝ وَ اَنْ

سَعِیْهِ سَوْفَ یُرٰی ۝ ثُمَّ یَجْزِئُهُ الْجَزَاءَ

الْاَوْفٰی ۝

صَدَقَ اللّٰهُ الْعَلِیُّ الْعَظِیْمُ

﴿النجم 39-41﴾

## شكر وتقدير

الحمد لله الأول قبل الإنشاء والإحياء والآخر بعد فناء الأشياء العليم الذي لا ينسى من ذكره ولا ينقص من شكره ولا يخيب من دعاه ولا يقطع رجاء من رجاه . وأنا اختم رسالتي بعون الله ، احمد الله على فضله علي في إتمام دراستي وتوفيقي في تقديم هذا الجهد المتواضع ، يطيب لي باعتزاز بالغ وشعور كبير إن أتقدم بجزيل الشكر ووافر الامتنان لأستاذي القدير ، الأستاذ المساعد الدكتور عباس نور محمد الشريفي لتفضله مشكورا باقتراح موضوع الرسالة وما تحمله من عناء في متابعة العمل والكتابة التي كان لها الأثر البالغ في إخراج الرسالة بشكلها الحالي . وأتقدم بالشكر الجزيل إلى أساتذة قسم الكيمياء لتعاونهم معي واخص بالذكر الدكتور صادق جعفر باقر والدكتور داخل ناصر طه والدكتور قاسم حسن كاظم . وأتقدم بوافر الشكر والتقدير والاعتزاز إلى رئاسة جامعة بابل وعمادة كلية العلوم وقسم الكيمياء لتعاونهم معي في أكمال دراستي . وأقدم شكري إلى جميع زملائي طلبة الدراسات العليا لاسيما زوجتي العزيزة أعياد عمار صيهود لجهدهما المتواصل والمتتابع لمراحل العمل النهائية . وأخيرا أقدم شكري واعتزازي وتقديري إلى عائلتي لدعمها وصبرها طيلة فترة الدراسة .

## إقرار المشرف

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

التوقيع :

الاسم : د. عباس نور محمد الشريفي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم

التاريخ : / / 2006

## توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة إلى التوصية أعلاه المقدمة من الأستاذ المشرف أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها .

التوقيع :

الاسم : د. حسين عبد محمد

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم

التاريخ : / / 2006

## قرار لجنة المناقشة

نشهد أننا أعضاء لجنة المناقشة والتقييم قد اطلعنا على هذه الرسالة وناقشنا الطالب (مهند حازم ناجي) في محتوياتها وفيما له علاقة بها وذلك بتاريخ / / 2006 ووجدنا أنها جديرة بالقبول بتقدير ( ) لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء .

التوقيع :

رئيس اللجنة : د. داخل ناصر طه

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم

التاريخ : / / 2006

التوقيع :

عضو اللجنة : د. حسين جاسم محمد

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

التوقيع :

عضو اللجنة : د. كامل حسين علوان

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة البصرة / كلية التربية  
التاريخ : 2006/ /

العنوان : جامعة الكوفة / كلية التربية للبنات  
التاريخ : 2006/ /

التوقيع :

عضو اللجنة (المشرف) : د. عباس نور محمد الشريفي  
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد  
العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم  
التاريخ : 2006/ /

## مصادقة عمادة كلية العلوم / جامعة بابل

أصادق على ما جاء في قرار اللجنة أعلاه .

التوقيع :

الاسم : د. عودة مزعل ياسر الزامل  
المرتبة العلمية : أستاذ  
العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم  
التاريخ : 2006/ /

## الخلاصة

تم في هذه الدراسة تحضير أقطاب انتقائية سائلة عدّة لأيوني السترونشيوم (II) والباريوم (II) المعتمدة على أغشية تحتوي على المادة الفعالة Dibenzo-18-crown-6 باستعمال الماد الملدنة الآتية Di-n-Octyl phenyl phthalate (DOPP), Tributyl phosphate (TBP), Dibutyl phthalate (DBP), 1-Chloronaphthalene (CN). وكذلك استخدمت المواد Polyurethane (PU), Poly(vinyl chloride) (PVC) لتحضير الغشاء الحساس .

درست خواص الأقطاب الانتقائية المحضرة ومواصفاتها من خلال تعيين الميل النيرنستي ، مدى الاستجابة ، حد التحسس ، تأثير محلول الملء الداخلي ، تأثير الدالة الحامضية ، تأثير درجة الحرارة ، زمن الاستجابة ، تأثير المذيب والعمر الزمني للغشاء المحضر . وأظهرت النتائج إن قيم الميل لأقطاب السترونشيوم تراوحت بين (24.25 – 28.76 mV/decade) ولأقطاب الباريوم تراوحت بين (28.55 – 25.47 mV/decade) .

حققت الأقطاب المعتمدة على المادة الملدنة DOPP مواصفات جيدة يمكن الاعتماد عليها في تعيين تراكيز أيونات  $Ba^{+2}$  و  $Sr^{+2}$  بصورة جيدة ودقيقة ، إذ أعطى قطب السترونشيوم في قالب الـ PU مدى استجابة خطية تراوح ما بين  $(10^{-7} \times 5.11 - 10^{-2} \times 1.00)$  مول/لتر وبميل نيرنستي مقداره (28.76 mV/decade) وبحد تحسس مقداره  $(10^{-7} \times 3.31)$  مول/لتر وبمعامل تصحيح مقداره (0.9993) وقد تراوحت قيمة الدالة الحامضية المناسبة لعمل القطب ما بين (3.0-9.0) والعمر الزمني للغشاء المحضر (21) يوماً ، أما بالنسبة إلى قطب السترونشيوم في قالب الـ PVC فقد أعطى مدى استجابة خطية تراوح ما بين  $(10^{-7} \times 6.30 - 10^{-2} \times 1.00)$  مول/لتر وبميل نيرنستي مقداره (28.45 mV/decade) وبحد تحسس مقداره  $(10^{-7} \times 4.67)$  مول/لتر وبمعامل تصحيح مقداره (0.9985) وقد تراوحت قيمة الدالة الحامضية المناسبة لعمل القطب ما بين (3.0-9.0) والعمر الزمني للغشاء المحضر (28) يوماً . بينما أعطى قطب الباريوم في قالب الـ PU مدى استجابة خطية تراوح ما بين  $(10^{-7} \times 3.10 - 10^{-2} \times 1.00)$  مول/لتر وبميل نيرنستي مقداره (28.55 mV/decade) وبحد تحسس مقداره  $(10^{-7} \times 2.39)$  مول/لتر وبمعامل تصحيح مقداره (0.9972) وقد تراوحت قيمة الدالة الحامضية المناسبة لعمل القطب ما بين (3.0-7.0) والعمر الزمني للغشاء المحضر (21) يوماً ، أما بالنسبة إلى قطب الباريوم في قالب الـ PVC فقد أعطى مدى استجابة خطية تراوح ما بين  $(10^{-7} \times 3.02 - 10^{-2} \times 1.00)$  مول/لتر وبميل نيرنستي مقداره (28.26 mV/decade) وبحد تحسس مقداره  $(10^{-7} \times 2.51)$  مول/لتر وبمعامل تصحيح مقداره (0.9981) وقد تراوحت قيمة الدالة الحامضية المناسبة لعمل القطب ما بين (3.0-7.0) والعمر الزمني للغشاء المحضر (29) يوماً .

واستعملت هذه الأقطاب أعلاه لقياس الانتقائية حيث شملت هذه الدراسة قياس مدى التداخل للأيونات الموجبة الأحادية والثنائية والثلاثية الشحنة المختلفة (20 أيونا) لكل قطب من هذه الأقطاب بواسطة طريقة مزج المحاليل (طريقة المتداخل المتغير) تم تعيين معامل الانتقائية  $K_{i,j}^{Pot}$  لكل أيون متداخل .

واستعملت هذه الأقطاب لتعيين تراكيز أيونات  $Ba^{+2}$  و  $Sr^{+2}$  على نماذج لمحاليل قياسية محضرة في المختبر وتم قياس التراكيز باستعمال الطرائق المجهدية والتي تشمل الطريقة المباشرة وطريقة الإضافات القياسية وطريقة التسحيح الجهدية ، ومقارنة النتائج مع طريقة الامتصاص الذري اللهبية وتم حساب الخطأ النسبي RE% والانحراف القياسي النسبي RSD% .

## فهرست المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
أ - ب	الخلاصة	
ج - ز	فهرست المحتويات	
ح - ل	فهرست الأشكال	
م - ع	فهرست الجداول	
ف	قائمة المختصرات	
17-1	الفصل الأول : المقدمة	-1
1	مقدمة عامة	-1-1
1	تصنيف أقطاب الانتقاء الأيوني	-2-1
1	الأقطاب ذات الأغشية الزجاجية	-1-2-1
2	الأقطاب ذات الأغشية السائلة	-2-2-1
2	أقطاب الحالة الصلبة	-3-2-1
2	الأقطاب الصلبة المتجانسة	-1-3-2-1
2	الأقطاب الصلبة غير المتجانسة	-2-3-2-1
3	الأقطاب الحساسة للغاز	-4-2-1
3	الأقطاب الأنزيمية	-5-2-1
3	الأقطاب المايكروية	-6-2-1
4	حساب جهد أقطاب الانتقاء الأيوني	-3-1
5	الانتقائية ومعامل الانتقائية	-4-1
6	طرائق تقدير معامل الانتقائية	-1-4-1
6	الطريقة التقليدية	-1-1-4-1
6	طريقة مزج المحاليل	-2-1-4-1
6	طريقة المتداخل الثابت	-1-2-1-4-1
6	طريقة المتداخل المتغير	-2-2-1-4-1
6	الطريقة التوافقية	-3-1-4-1
7	خواص الأقطاب الانتقائية	-5-1
7	مدى الاستجابة وحد التحسس	-1-5-1
7	زمن الاستجابة	-2-5-1
7	العمر الزمني للقطب الانتقائي	-3-2-1
7	أنواع الناقلات الأيونية	-6-1
8	المركبات التاجية	-7-1
8	اكتشاف المركبات التاجية	-1-7-1
9	تصنيف المركبات التاجية وتسميتها	-2-7-1
10	ميكانيكية الانتقال الأيوني خلال الأغشية السائلة	-8-1
10	صفات القطب المعتمد على المواد البوليمرية	-9-1
11	المواد الملدنة ؛ تأثيرها وأنواعها	-10-1
11	الطرائق التحليلية المستعملة في الأقطاب الانتقائية	-11-1
11	الطريقة المباشرة	-1-11-1
12	طريقة الإضافات القياسية المتعددة	-2-11-1
13	التسحيحات الجهدية	-3-11-1

13	السترونشيوم	-12-1
14	الباريوم	-13-1
14	الأقطاب الانتقائية المحضرة لأيونات السترونشيوم والباريوم	-14-1
15	الدراسات الحديثة حول أقطاب الانتقاء الأيوني	-15-1
17	الهدف من البحث	-16-1
26-18	الفصل الثاني : الجزء العملي	-2
18	الأجهزة	-1-2
18	المواد الكيماوية	-2-2
19	تحضير المحاليل القياسية	-3-2
20	محلول أيون السترونشيوم (II) القياسي ( 0.1 مول/ لتر)	-1-3-2
20	محلول أيون الباريوم (II) القياسي ( 0.1 مول/ لتر)	-2-3-2
20	المحاليل المستعملة في طريقة الامتصاص الذري	-4-2
20	محلول KCl القياسي (3.7 جزء بالمليون)	-1-4-2
20	محلول KCl القياسي (16.8 جزء بالمليون)	-2-4-2
20	محاليل الأيونات المتداخلة القياسية	-5-2
21	تحضير الغشاء الانتقائي وصبه	-6-2
22	تركيب قطب الانتقاء الأيوني	-7-2
23	القياسات الجهدية	-8-2
23	تعيين منحنى المعايرة	-1-8-2
23	تعيين مدى الدالة الحامضية للأيون	-2-8-2
23	دراسة تأثير درجة الحرارة	-3-8-2
24	تأثير المذيب في استجابة القطب	-4-8-2
24	دراسات التداخل	-5-8-2
24	تقدير السترونشيوم والباريوم مجهدياً	-9-2
24	الطرائق المجهدية المباشرة	-1-9-2
25	طريقة الإضافات القياسية	-2-9-2
25	التسحيحات الجهدية	-3-9-2
25	منحنى معايرة السترونشيوم بطريقة الامتصاص الذري اللهبى	-10-2
25	منحنى معايرة الباريوم بطريقة الامتصاص الذري اللهبى	-11-2
26	حساب % error	-12-2
95-27	الفصل الثالث : النتائج والمناقشة	-3
27	أقطاب السترونشيوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة DOPP	-1-3
27	استجابة الأقطاب ومنحنى المعايرة	-1-1-3
31	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي	-2-1-3
28	تأثير الدالة الحامضية	-3-1-3
31	تأثير درجة الحرارة	-4-1-3
31	زمن الاستجابة	-5-1-3
32	تأثير المذيب	-6-1-3
34	العمر الزمني للقطب	-7-1-3
33	أقطاب السترونشيوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة TBP	-2-3
33	استجابة الأقطاب ومنحنى المعايرة	-1-2-3
35	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي	-2-2-3
36	تأثير الدالة الحامضية	-3-2-3

فهرست المحتويات

37	تأثير درجة الحرارة	-4-2-3
38	زمن الاستجابة	-5-2-3
38	تأثير المذيب	-6-2-3
40	العمر الزمني للقطب	-7-2-3
40	أقطاب السترونشيوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة DBP	-3-3
40	استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة	-1-3-3
41	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي	-2-3-3
42	تأثير الدالة الحامضية	-3-3-3
43	تأثير درجة الحرارة	-4-3-3
44	زمن الاستجابة	-5-3-3
44	تأثير المذيب	-6-3-3
46	العمر الزمني للقطب	-7-3-3
46	أقطاب السترونشيوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة CN	-4-3
46	استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة	-1-4-3
47	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي	-2-4-3
48	تأثير الدالة الحامضية	-3-4-3
49	تأثير درجة الحرارة	-4-4-3
50	زمن الاستجابة	-5-4-3
51	تأثير المذيب	-6-4-3
51	العمر الزمني للقطب	-7-4-3
54	أقطاب الباريوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة DOPP	-5-3
54	استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة	-1-5-3
55	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي	-2-5-3
57	تأثير الدالة الحامضية	-3-5-3
58	تأثير درجة الحرارة	-4-5-3
58	زمن الاستجابة	-5-5-3
59	تأثير المذيب	-6-5-3
60	العمر الزمني للقطب	-7-5-3
60	أقطاب الباريوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة TBP	-6-3
60	استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة	-1-6-3
61	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي	-2-6-3
63	تأثير الدالة الحامضية	-3-6-3
64	تأثير درجة الحرارة	-4-6-3
65	زمن الاستجابة	-5-6-3
65	تأثير المذيب	-6-6-3
67	العمر الزمني للقطب	-7-6-3
67	أقطاب الباريوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة DBP	-7-3
67	استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة	-1-7-3
68	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي	-2-7-3
70	تأثير الدالة الحامضية	-3-7-3
71	تأثير درجة الحرارة	-4-7-3
71	زمن الاستجابة	-5-7-3
72	تأثير المذيب	-6-7-3

73	العمر الزمني للقطب	-7-7-3
74	أقطاب الباريوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة CN	-8-3
74	استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة	-1-8-3
75	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي	-2-8-3
76	تأثير الدالة الحامضية	-3-8-3
78	تأثير درجة الحرارة	-4-8-3
78	زمن الاستجابة	-5-8-3
78	تأثير المذيب	-6-8-3
80	العمر الزمني للقطب	-7-8-3
82	معامل الانتقائية وقياس التداخلات	-9-3
87	منحني معايرة السترونشيوم بطريقة الامتصاص الذري	-10-3
88	منحني معايرة الباريوم بطريقة الامتصاص الذري	-11-3
89	أهم التقنيات باستعمال أقطاب الانتقاء الأيوني	-12-3
92	مناقشة تأكيد تكوين المعقدات	-13-3
95	الاستنتاجات	-14-3
95	العمل المستقبلي	-15-3
96	المصادر	
A-B	الخلاصة باللغة الإنكليزية	

فهرست الجداول  
فهرست الجداول

رقم الصفحة	الموضوع	رقم الجدول
16	الايونات المقدره باستعمال الأقطاب الانتقائية	1-1
29	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU	1-3
29	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC	2-3
32	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU	3-3
33	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC	4-3
36	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PU	5-3
36	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC	6-3
39	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PU	7-3
39	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC	8-3
42	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU	9-3
42	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PVC	10-3
45	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU	11-3
45	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PVC	12-3
48	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU	13-3
48	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC	14-3
51	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU	15-3
52	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC	16-3
53	ملخص أقطاب السترونشيوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PU	17-3
53	ملخص أقطاب السترونشيوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PVC	18-3
56	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU	19-3

56	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DOPP في قالب الـ PVC	20-3
59	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DOPP في قالب الـ PU	21-3
60	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DOPP في قالب الـ PVC	22-3
63	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PU	23-3
63	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PVC	24-3
66	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PU	25-3
66	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PVC	26-3
69	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU	27-3
69	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC	28-3
72	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU	29-3
73	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC	30-3
76	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PU	31-3
76	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PVC	32-3
79	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PU	33-3
79	تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PVC	34-3
81	ملخص أقطاب الباريوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PU	35-3
81	ملخص أقطاب الباريوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PVC	36-3
84	المتداخلات مع قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة المدنة DOPP في قالب الـ PU	37-3
85	المتداخلات مع قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة المدنة DOPP في قالب الـ PVC	38-3
86	المتداخلات مع قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة المدنة DOPP في قالب الـ PU	39-3
87	المتداخلات مع قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة المدنة DOPP في قالب الـ PVC	40-3

90	مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU	41-3
90	مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC	42-3
91	مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU	43-3
91	مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC	44-3
92	الأطوال الموجية العظمى $\lambda_{max}$ لمادة DB18C6 المذاب في الـ THF في غشاء الـ PU و DB18C6 مع الـ DOPP ومع ملح $Sr^{+2}$ و $Ba^{+2}$	45-3

## فهرست الأشكال

رقم الصفحة	الموضوع	رقم الشكل
4	الخلية المستخدمة للقياسات الجهدية	1-1
10	الميكانيكية الأولى والثانية للانتقال الأيونى خلال الأغشية السائلة	2-1
22	مخطط يبين كيفية تحضير الغشاء	1-2
23	طريقة قطع الغشاء وتركيبه على أنبوبة الـ PVC	2-2
27	منحنى المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلى <sup>(2)</sup> (10x1 مول/لتر المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU	1-3
28	منحنى المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلى <sup>(2)</sup> (10x1 مول/لتر المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC	2-3
29	تأثير تركيز محلول الملء الداخلى في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU	3-3
29	تأثير تركيز محلول الملء الداخلى في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC	4-3
30	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU	5-3
30	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC	6-3
31	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU	7-3
31	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC	8-3
34	منحنى المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلى <sup>(2)</sup> (10x1 مول/لتر المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PU	9-3
34	منحنى المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلى <sup>(2)</sup> (10x1 مول/لتر المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC	10-3
35	تأثير تركيز محلول الملء الداخلى في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PU	11-3
35	تأثير تركيز محلول الملء الداخلى في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC	12-3
36	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PU	13-3
37	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC	14-3
37	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PU	15-3
38	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC	16-3
40	منحنى المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلى <sup>(2)</sup> (10x1 مول/لتر المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU	17-3
41	منحنى المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلى <sup>(2)</sup>	18-3

	10x1 مول/لتر المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC	
41	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU	19-3
42	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC	20-3
43	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU	21-3
43	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC	22-3
44	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU	23-3
44	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC	24-3
46	منحني المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي <sup>(2)</sup> (10x1 مول/لتر المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PU)	25-3
47	منحني المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي <sup>(2)</sup> (10x1 مول/لتر المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PVC)	26-3
47	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PU	27-3
48	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PVC	28-3
48	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PU	29-3
48	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PVC	30-3
50	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PU	31-3
50	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PVC	32-3
54	منحني المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي <sup>(2)</sup> (10x1 مول/لتر المتكون من المادة المدنة DOPP في قالب الـ PU)	33-3
55	منحني المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي <sup>(2)</sup> (10x1 مول/لتر المتكون من المادة المدنة DOPP في قالب الـ PVC)	34-3
55	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DOPP في قالب الـ PU	35-3
56	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DOPP في قالب الـ PVC	36-3
57	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DOPP في قالب الـ PU	37-3
57	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DOPP في قالب الـ PVC	38-3
58	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DOPP في قالب الـ PU	39-3

58	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DOPP في قالب الـ PVC	40-3
61	منحني المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي <sup>(2-</sup> ) (10x1 مول/لتر المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PU	41-3
61	منحني المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي <sup>(2-</sup> ) (10x1 مول/لتر المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PVC	42-3
62	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PU	43-3
62	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PVC	44-3
63	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PU	45-3
64	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PVC	46-3
64	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PU	47-3
65	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PVC	48-3
67	منحني المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي <sup>(2-</sup> ) (10x1 مول/لتر المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU	49-3
68	منحني المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي <sup>(2-</sup> ) (10x1 مول/لتر المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC	50-3
68	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU	51-3
69	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC	52-3
70	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU	53-3
70	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC	54-3
71	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU	55-3
71	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC	56-3
74	منحني المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي <sup>(2-</sup> ) (10x1 مول/لتر المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PU	57-3
74	منحني المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي <sup>(2-</sup> ) (10x1 مول/لتر المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PVC	58-3
75	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PU	59-3
75	تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PVC	60-3
77	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PU	61-3

77	تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC	62-3
78	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU	63-3
78	تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC	64-3
88	منحني معايرة السترونشيوم بطريقة الامتصاص الذري	65-3
89	منحني معايرة الباريوم بطريقة الامتصاص الذري	66-3
93	طيف امتصاص الأشعة والمرئية للغشاء الرئيس المتكون من الـ (DB18C6 + PU + THF)	67-3
93	طيف امتصاص الأشعة والمرئية للغشاء الرئيس المتكون من الـ (DOPP + DB18C6 + PU + THF)	68-3
94	طيف امتصاص الأشعة والمرئية للغشاء الرئيس المتكون من الـ (SrCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + DOPP + DB18C6 + PU + THF)	69-3
94	طيف امتصاص الأشعة والمرئية للغشاء الرئيس المتكون من الـ (BaCl <sub>2</sub> + DOPP + DB18C6 + PU + THF)	70-3

## قائمة المختصرات

الرمز	المعنى
CN	1-Chloronaphthalaene
DB18C6	Dibenzo-18-crown-6
DBP	Dibutyl phthalate
DOPP	Di-n-Octyl phenyl phthalate
IUPAC	International Union of Pure & Applied Chemistry
M or [ ]	Molar Concentration
p	<i>-log</i>
ppm	Part per million
PVC	Poly (vinyl chloride)
PU	Polyurethane
RE	Relative Error
SCE	Saturated calomel electrode
THF	Tetrahydro Furane
TBP	Tri-n- butyl phosphate

## الفصل الأول المقدمة

### 1-1- مقدمة عامة :

تعرف الأقطاب الانتقائية الأيونية بأنها مجسات كهروكيميائية تولد جهداً كهربائياً في محاليل أيوناتها نسبة إلى قطب مرجع مناسب ويتناسب هذا الجهد طردياً مع تركيز الأيون المراد تقديره في المحلول , اكتشف هذه الأقطاب Ostwald في عام 1890 ، وان أساس عملها يعتمد على فكرة الغشاء النصف ناضح حيث يتم قياس الجهد الكهربائي عبر الغشاء الذي يفصل بين محلولين بتركيزين مختلفين بالنسبة إلى الأيون المراد قياسه , ويشترط أن يكون التيار المار خلالها مساوياً للصفر<sup>(1)</sup> .

في بداية القرن التاسع عشر تم اكتشاف قطب الزجاج الذي استعمل لقياس الدالة الحامضية للمحاليل من خلال القياس الجهدي لأيونات الهيدروجين عبر الغشاء الحساس<sup>(2)</sup> ، وبعد ذلك طورت هذه الأقطاب لكي تصبح حساسة لأيونات مثل  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ <sup>(3)</sup> . وفي ستينيات القرن الماضي استطاع Rokosing<sup>(4)</sup> من تحضير نوع جديد من المتحسسات الصلبة حيث تستعمل البلورات الأحادية كما في قطب الفلورايد الانتقائي .

في عام 1967 تم استعمال المركبات العيانية كناقلات أيونية في الأغشية السائلة<sup>(5)</sup> . وأول من حضر غشاءً آيوني سائلاً معتمداً على الايثر التاجي كان Eisenman<sup>(6)</sup> الذي درس انتقال أيون البوتاسيوم في مائتوكونديريا قلب البقرة . بعد عام 1970 طورت الناقلات الأيونية بشكل كبير ، حيث مزج السائل العضوي الملدن Plasticizer مع مادة الـ PVC حيث اعتمدت كأساس للقاعدة الحاملة Matrix carrier في الأقطاب الأيونية<sup>(4)</sup> . وقد طورت هذه الأغشية البوليمرية في تحضير الأغشية الانتقائية الحساسة لأيونات واستعملت في تقدير أكثر من 60 أيوناً مختلفاً<sup>(7)</sup> . وقد ازداد استعمال أقطاب الانتقاء الأيوني في الوقت الحاضر لما تمتاز به عن الكثير من الطرائق الطيفية في عمليات التحليل كونها لا تتأثر بلون النموذج أو لزوجته أو العوالق الصلبة كما أنها سريعة الاستجابة وذات مدى خطي واسع وتتميز ببساطتها وكونها غير مكلفة وسهلة الأعداد والتشغيل<sup>(8)</sup> .

### 1-2-1 تصنيف أقطاب الانتقاء الأيوني :

#### 1-2-1-1 الأقطاب ذات الأغشية الزجاجية :

تستعمل هذه الأقطاب لتقدير أيونات عديدة ومن أهم أنواعها هو قطب الزجاج الذي يستعمل لقياس تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول حيث يحتوي على بصيلة من غشاء زجاجي حساس لأيونات الهيدروجين وقطب مرجع داخلي من الفضة-كلوريد الفضة أو الكالوميل<sup>(2)</sup> . حيث يتميأ الزجاج جزئياً مكوناً طبقة من السيليكات الحاوية على أيونات الصوديوم ، إذ يبلغ سمك هذه الطبقة المتميئة ما بين  $10 \times 10^{-4}$  إلى  $10 \times 10^{-1}$  ملم وتكون هذه الطبقة ناضحة لأيونات الهيدروجين<sup>(1)</sup> . ولقد وجد أن أي تغيير في مكونات الغشاء سوف يؤثر في حساسيته اتجاه أيونات موجبة أخرى مثل  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ <sup>(9)</sup> .  $K^+$ ,  $Ag^+$

#### 1-2-2-1 الأقطاب ذات الأغشية السائلة :

يتكون غشاء هذا النوع من قرص صغير بشكل مادة كارهة للماء إذ يحتوي بداخله على مادة المبادل الأيوني وتكون إما سالبة أو متعادلة أو موجبة , بحيث يمتاز المبادل الأيوني بسعة تبادل عالية ويكون مذاباً في مذيب عضوي ملائم لا يمتزج مع الماء<sup>(10)</sup> مثل استعمال قطب المولبيدات الانتقائي ذي المبادل الأيوني السالب المعتمد في عمله على غشاء يحتوي معقد الكوبلت مع الـ Porphyrin حيث يعمل هذا المعقد كمبادل أيوني مع أيون المولبيدات  $MoO_4^{2-}$ <sup>(11)</sup> . أما المبادل الأيوني المتعادل فيكون عند استعمال قطب الكادميوم الحاوي على 3,4,11,12-Dibenzo-1,6,9,14- tetraazacyclohexadecane كناقل متعادل للكادميوم<sup>(12)</sup> . أما المبادل الأيوني الموجب فيكون عند استعمال قطب الفضة الانتقائي المعتمد على 3-(2-Pyridylethylimino)-2-butanoneoxime كمبادل أيوني موجب لأيون الفضة<sup>(13)</sup> .



### 3-1- حساب جهد أقطاب الانتقاء الأيوني :

تكون استجابة أغشية أقطاب الانتقاء الأيوني اعتماداً على المبادلات الأيونية الموجودة في الغشاء حيث تكون مواقع التبادل لهذه الأغشية صفة انتقائية إذ تفضل أيوناً معيناً من دون الأيونات الأخرى الموجودة في المحلول معتمدة بذلك على عاملين أساسيين هما حجم الأيون وشحنته ، ويمكن تمثيل الخلية الملائمة للقياسات الجهدية باستخدام أقطاب الانتقاء الأيوني كما في الشكل (1-1) (23) .

قطب مرجع خارجي SCE	محلول خارجي يحتوي على الأيون المراد قياسه $a_1$	الغشاء	محلول الملء الداخلي $a_2$	قطب مرجع داخلي $E_{Ag,AgCl}$
--------------------------	---	--------	---------------------------------	------------------------------------

الشكل (1-1) الخلية المستعملة للقياسات الجهدية

حيث وجد أن جهد الخلية يعتمد على فعالية الأيون المقاس ( $a_1$ ) في المحلول الخارجي وفعالية الأيون ( $a_2$ ) في محلول الملء الداخلي التي تكون دائماً ذات فعالية ثابتة للأيون المعني على طرفي الغشاء ويمكن حساب الجهد عند درجة 298 K وكما يأتي (1) :

$$E_{cell} = E_{Ag,AgCl} - E_{SCE} + E_j + E_a + E_b \quad \dots\dots(3-1)$$

حيث أن :

$E_{SCE}$  ,  $E_{Ag,AgCl}$  يمثلان جهدي القطبين المرجعيين الداخلي والخارجي على التوالي .  
 $E_j$  يمثل جهد ملتي السائل عبر الجسر الملحي .  
 $E_a$  يمثل جهد عدم التناسق .  
 $E_b$  يمثل الجهد الحدودي .

ولما كانت جميع الجهود ثابتة والاختلاف في الجهد على سطحي الغشاء يعود إلى الجهد الحدودي  $E_b$  ، لذا تصبح المعادلة (3-1) بالشكل الآتي :

$$E_{cell} = Q + E_b \quad \dots\dots(4-1)$$

حيث أن :

$Q$  يمثل ثابت محصلة الجهود في الخلية وكما يأتي :

$$Q = E_{Ag,AgCl} - E_{SCE} + E_j + E_a \quad \dots\dots(5-1)$$

إما بالنسبة إلى الجهد الحدودي  $E_b$  فيكون مساوياً إلى :

$$E_b = V_1 - V_2 \quad \dots\dots(6-1)$$

حيث أن :

$V_1$  يمثل الجهد الناتج عن السطح البيني للمحلول الخارجي ، ويمثل :

$$V_1 = \frac{0.0591}{n} \log a_1 \quad \dots\dots(7-1)$$

حيث أن  $n$  تمثل عدد الإلكترونات المفقودة من الأيون .

$V_2$  يمثل الجهد العائد له على السطح الداخلي ، ويمثل :

$$V_2 = \frac{0.0591}{n} \log a_2 \quad \dots\dots(8-1)$$

لذا تصبح المعادلة (6-1) بالشكل الآتي :

$$E_b = \frac{0.0591}{n} \log a_1 - \frac{0.0591}{n} \log a_2 \quad \dots\dots(9-1)$$

وبتعويض المعادلة (9-1) في المعادلة (4-1) يكون :

$$E_{cell} = Q + \frac{0.0591}{n} \log a_1 - \frac{0.0591}{n} \log a_2 \quad \dots\dots(10-1)$$

ولما كانت فعالية الأيون في محلول الملء الداخلي ( $a_2$ ) ثابتة ، لذا تصبح المعادلة (10-1) بالشكل الآتي :

$$E_{\text{cell}} = L + \frac{0.0591}{n} \log a_1 \quad \dots\dots(11-1)$$

حيث أن  $L$  ثابت يكون مساويا إلى :

$$L = Q - \frac{0.0591}{n} \log a_2 \quad \dots\dots(12-1)$$

#### 4-1- الانتقائية ومعامل الانتقائية :

تعرف الانتقائية بأنها قدرة القطب الانتقائي الأيوني على الاستجابة للأيون المعني بوجود أيونات أخرى في المحلول والقطب المثالي تكون استجابته الجهدية لهذا الأيون غير متأثرة بوجود الأصناف الأيونية الأخرى حيث تعطي الانتقائية معلومات مهمة عن المتداخلات مع الأيون الأصلي<sup>(1)</sup>. إن درجة استجابة القطب للأيون الأساس (i) بوجود الأيون المتداخل (j) في المحلول تعرف بمعامل الانتقائية Selectivity Coefficient ويرمز له  $K_{i,j}^{Pot}$  وتحسب من المعادلة العامة الآتية<sup>(9)</sup> :

$$E_{\text{cell}} = L \pm \frac{2.303RT}{nF} \log a_i + \sum K_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j} \quad \dots\dots(13-1)$$

حيث أن :

- .  $a_i$  يمثل فعالية الأيون الأساس الذي شحنته  $z_i$ .
- .  $a_j$  يمثل فعالية الأيون المتداخل الذي شحنته  $z_j$ .
- .  $T$  يمثل درجة الحرارة المطلقة.
- .  $R$  يمثل الثابت العام للغازات.
- .  $n$  يمثل عدد الإلكترونات المفقودة من الأيون.
- .  $F$  يمثل عدد فرداي.

وتكون إشارة المعادلة موجبة عندما يكون الأيون المقاس موجب الشحنة وتكون سالبة عندما يكون الأيون المراد قياسه سالب الشحنة. عندما تكون قيمة  $K_{i,j}^{Pot}$  اقل من واحد يكون القطب الانتقائي ذا استجابة عالية للأيون الأساس (i) , وعندما تكون قيمة  $K_{i,j}^{Pot}$  اكبر من واحد تكون استجابة القطب الانتقائي للأيون المتداخل (j) اكبر مما للأيون الأساس .

#### 1-4-1-1- طرق تقدير معامل الانتقائية :

توجد عدة طرق لحساب معامل الانتقائية وهي :

##### 1-1-4-1- الطريقة التقليدية :

في هذه الطريقة يقاس جهد القطب للمحلول الحاوي على الأيون الأساس (i) لوحده , ثم يقاس جهد القطب للمحلول الحاوي على الأيون المتداخل (j) لوحده من دون الأيون الأساس وتسمى هذه الطريقة بطريقة المحاليل المنفصلة . ويمكن حساب  $K_{i,j}^{Pot}$  بهذه الطريقة من المعادلة الآتية<sup>(16)</sup> :

$$\dots\dots(14-1) \log K_{i,j}^{pot} = \frac{z_i F (E_j - E_i)}{2.303RT} + \log \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}}$$

#### 2-1-4-1- طريقة مزج المحاليل :

وهناك نوعان منها وتشمل :

##### 1-2-1-4-1- طريقة المتداخل الثابت :

في هذه الطريقة يقاس جهد القطب لمجموعة من المحاليل ذات تراكيز مختلفة من الأيون الأساس التي يضاف لها تركيز ثابت من الأيون المتداخل<sup>(14)</sup> .

##### 2-2-1-4-1- طريقة المتداخل المتغير :

في هذه الطريقة يقاس جهد القطب لمجموعة من المحاليل ذات تركيز ثابت من الأيون الأساس التي يضاف لها تراكيز مختلفة من الأيون المتداخل (9).

$$K_{i,j}^{pot} a_j^{Z_i/Z_j} = a_i (\text{anti log } \frac{E_i - E_j}{S}) - a_i \quad \dots\dots(15-1)$$

حيث أن S يمثل الميل .

### 3-1-4-1- الطريقة التوافقية :

في هذه الطريقة يحسب معامل الانتقائية الذي يرمز له  $K_{i,j}^{MPM}$  بواسطة قياس التغير في الجهد لأيون الأساس بزيادة فعالية الأيون ، ثم يضاف الأيون المتداخل إلى محلول الأيون الأساس حتى يتغير الجهد بالقيمة نفسها حسب المعادلة الآتية (9) :

$$K_{i,j}^{MPM} = \frac{\Delta a_i}{\Delta a_j} \quad \dots\dots(16-1)$$

حيث أن :

$\Delta a_i$  يمثل مقدار التغير في فعالية الأيون الأساس .  
 $\Delta a_j$  يمثل مقدار التغير في فعالية الأيون المتداخل .

### 5-1- خواص الأقطاب الانتقائية :

#### 1-5-1- مدى الاستجابة وحد التحسس (24) :

تعرف مدى الاستجابة بأنها أعلى وأوطأ تركيز خطي يمكن الحصول عليه عندما يعمل القطب في محلول أيوناته حيث تعد مقياساً لحساسيته . أما حد التحسس فيعرف بأنه أقل تركيز لأيونات التي يمكن أن يتحسسها القطب ويحسب من خلال منحنى المعايرة في نظام IUPAC وذلك باستخراج نقطة التقاطع الحاصلة بين امتداد جهد القطب الخطي وجهد القطب غير الخطي ولمعرفة حد التحسس بصورة دقيقة لا بد من معرفة نسبة الأيونات المتداخلة (تراكيزها) إلى المقاسة ومعرفة نقاوة المحاليل القياسية المستعملة في تعيين منحنى المعايرة وكذلك معرفة نقاوة المذيب .

#### 2-5-1- زمن الاستجابة :

يعرف زمن الاستجابة لأقطاب الانتقاء الأيوني حسب منظمة IUPAC بأنه الزمن اللازم لثبوت قراءة الجهد للتركيز المعني بحيث لا يزيد مقدار التغير في الجهد عن  $(\pm 1\text{mV})$  (9) . وهناك عدة عوامل تؤثر في زمن الاستجابة منها نوع الغشاء ، تركيز المحاليل المقاسة ، حجم المحلول المقاس ، سرعة تحريك المحلول ، وجود الأيونات المتداخلة ودرجة الحرارة (25) . يقاس زمن الاستجابة بطريقتين وتشمل الطريقة الأولى (طريقة الغمر) والتي تتضمن قياس الزمن اللازم للوصول بالقطب إلى جهد ثابت بعد غمره في محلول أيوناته (26) ، إما الطريقة الثانية (طريقة الحقن) وتتضمن التغير السريع بتركيز الأيون المقاس وذلك بحقن النموذج بمحلول عالي التركيز مع التحريك المستمر حتى ثبات الجهد (10) .

#### 3-5-1- العمر الزمني للقطب الانتقائي :

العمر الزمني للقطب الانتقائي هو تلك الفترة الزمنية التي يحدث فيها انحراف واضح عن قيمة الميل النيرنستي بعد المعايرة الأولى (27) ، حيث من المعروف إن العمر الزمني للأقطاب السائلة يكون بين الأيام والأشهر بحيث يتغير الميل النيرنستي بمرور الزمن إذ يدل ذلك على انتهاء عمر القطب ويكون الانحراف عن الميل النيرنستي إما موجبا أو سالبا ومن الأمثلة على الانحراف الموجب هو مبادل النترات حيث يتغير الميل وينتهي عمر القطب بعد مرور أحد عشر أسبوعا (28) ، أما بالنسبة إلى الانحراف السالب فيحدث لقطب النترات المعتمد على معقد الرصاص حيث يتغير الميل بعد مرور ثمانية أسابيع (29) .

#### 6-1- أنواع الناقلات الأيونية :

الناقل الأيوني هو مركب كيميائي يحتوي على فجوة مركزية يتم من خلالها التآصر مع الأيون الفلزّي وتكوين المعقد الذي يقارب قطره الأيوني سعة الفجوة (30). تذاب هذه الناقلات الأيونية في مذيب عضوي ملائم وتوجد ثلاث مجاميع رئيسة من الناقلات الأيونية وهي (31) :

- 1- Macrocyclic antibiotics : ومن أشهرها Valinomycin .
- 2- Macrocyclic polyether : ومن أشهرها Dibenzo-18-crown-6 .
- 3- Cyclic polyether : وتستعمل كعوامل تعقيدية لبعض الأيونات الموجبة مثل الباريوم والسترونشيوم .

وفي الدراسات الحديثة تم استعمال أنواع جديدة من الناقلات الأيونية ومنها مركبات حلقيّة غير متجانسة تكون أواصر مخلبية مع الأيون الفلزّي ومنها مركبات Thiadiazole التي استعملت في غشاء الزنك الانتقائي (32). ومن المركبات الأخرى التي استعملت كناقلات أيونية هي Schiff Bases حيث استعملت في غشاء النحاس الانتقائي (33). وتوجد مركبات الأخرى مثل Phenyl disulfide الذي يستعمل كناقل أيوني في قطب الرصاص الانتقائي (34).

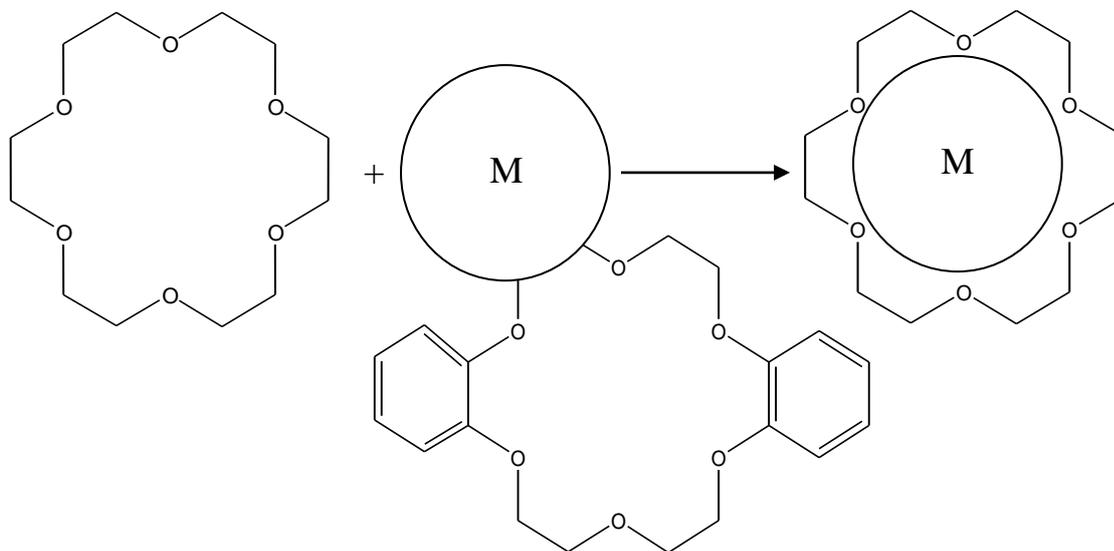
## 7-1- المركبات التاجية :

### 1-7-1- اكتشاف المركبات التاجية :

ترجع أصول الإسهام الأول في اكتشاف المركبات التاجية إلى الباحث Pedersen في عام 1967 (35)، والايثرات التاجية مركبات حلقيّة عيانية تحتوي على ذرات غير متجانسة مثل الأوكسجين، النيتروجين، الكبريت بوصفها ذرات مانحة للإلكترونات في تركيبها الحلقي ولها القابلية على احتواء الأيونات الموجبة في داخل تجويف الايثر وأطلق مصطلح التاجية Crown على هذه المركبات بسبب شكلها الهندسي وتركيبها الكيميائي ومعقدتها الذي يشبه التاج. لاحظ Pedersen إن هذه المركبات تكون معقدات مستقرة مع أملاح العناصر القلوية والقلوية الترابية وبعض الأيونات الموجبة الأخرى مثل ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ) بسبب التآثرات من نوع ion-dipole interaction بين الأيونات الموجبة وذرات الأوكسجين الموجودة في الايثر التاجي اعتمادا على سعة تجويف الايثر وحجم وشحنة الأيون الفلزّي ويمكن توضيح ذلك من خلال المعادلة العامة الآتية (36) :

### 1-7-2- تصنيف المركبات التاجية وتسميتها (37) :

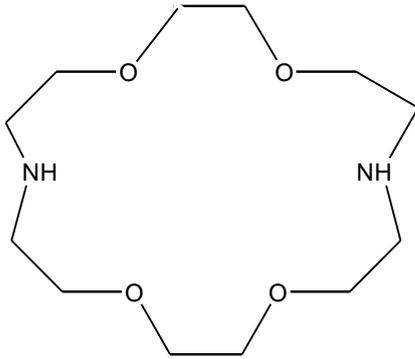
تصنف المركبات التاجية إلى مركبات حاوية على ذرات الأوكسجين فقط بوصفها ذرات مانحة حيث تدعى Crown ethers والى مركبات الايثرات التاجية الأمينية الحاوية على ذرات النيتروجين المعوضة ببعض ذرات الأوكسجين المانحة وتدعى Aza crown ethers أما الايثرات الحلقيّة الحاوية على ذرات



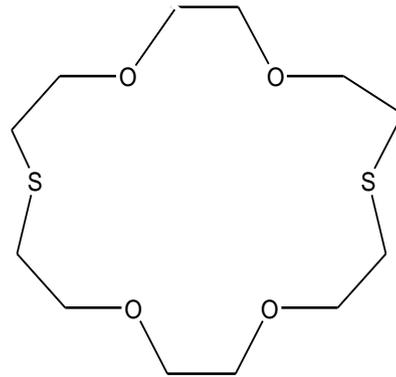
الكبريت المعوضة بدلا عن بعض ذرات الأوكسجين فتدعى Thia crown ether، أما المركبات

الحاوية على الأنواع الثلاثة من الذرات المانحة (الأوكسجين , النتروجين , الكبريت) فتدعى Azathia crown ethers ومن أنواعها :

### Dibenzo-18-crown-6



18-diaza-crown-6

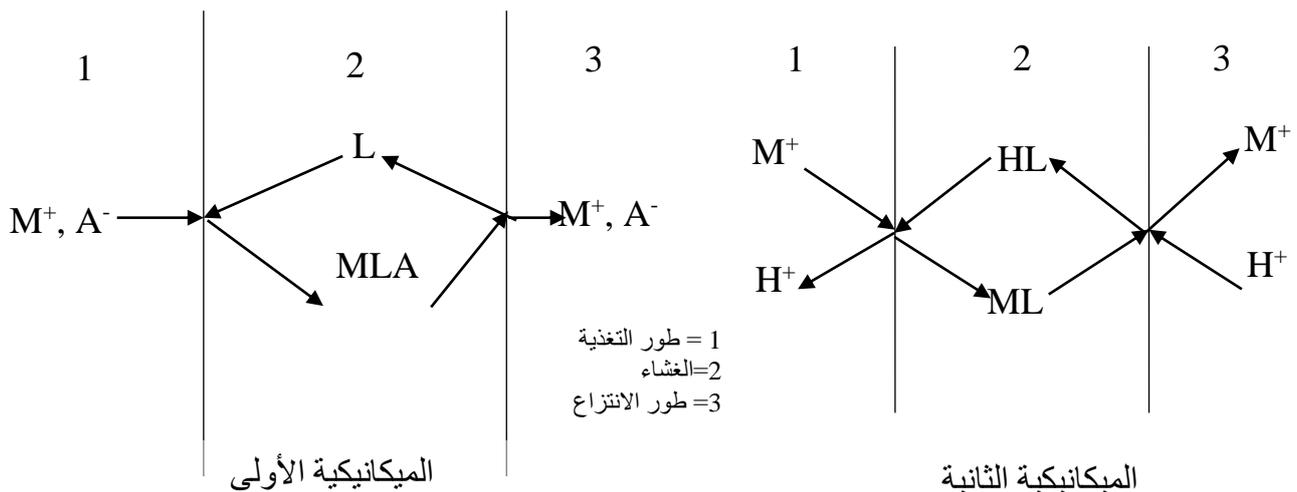


18-dithia-crown-6

ونظرا لكون تسمية هذه المركبات باتباع قواعد منظمة IUPAC طويلة وصعبة فقد استبدلت التسمية بطريقة خاصة اقصر واسهل حيث قام Pedersen عام 1971 بوضع قواعد جديدة لتسمية هذه المركبات وتتضمن هذه الطريقة ذكر عدد ونوع المجاميع المعوضة في حلقة الايثر التاجي ثم العدد الكلي للذرات المكونة للحلقة التاجية ويذكر بعدها اسم crown وأخيرا يذكر عدد ذرات الأوكسجين المانحة , أما إذا كان هناك ذرات نتروجين فتضاف كلمة Aza للاسم قبل crown وإذا كان هناك ذرات كبريت مع الأوكسجين فتضاف كلمة Thia للاسم قبل crown .

### 8-1- ميكانيكية الانتقال الأيوني خلال الأغشية السائلة :

يمكن وصف عملية الانتقال الأيوني خلال الأغشية السائلة على شكل ميكانيكيتين (23) أما أن ينتقل



الأيون الفلزي على شكل زوج أيوني , أو أن ينتقل الأيون الفلزي على هيئة ملح أو مخلب (عضيدة) ناتج عن التعويض بأيون الهيدروجين مع الأيون الفلزي وكما موضح في الشكل الأتي :

الشكل (1-2) الميكانيكية الأولى والثانية للانتقال الأيوني خلال الأغشية السائلة

أن طور التغذية يكون حاوياً على الأيونات المرافقة التي تسهل عملية الانتقال خلال الغشاء الذي يحوي على الناقل الأيوني حيث يقوم بنقل الأيونات إلى طور الانتزاع وتحدث الميكانيكية الأولى ، ومن الأمثلة على هذا النوع من الميكانيكية هو انتقال أيونات الفضة خلال الغشاء السائل الحاوي على الناقل الأيوني Hexathia-18-crown-6 حيث لا يسمح للانتقال الأيوني أن يحدث عبر الغشاء إلا بوجود الأيون المرافق وهو أيون البكرات (38) . أما بالنسبة إلى الميكانيكية الثانية فتحدث في المحاليل الحامضية حيث يسهل دخول الأيون الفلزي إلى الغشاء ولا تتضمن هذه العملية انتقال أيون الهيدروجين إلى طور التغذية , ومن أمثلتها هو انتقال أيون اليورانيل  $UO_2^{+2}$  عبر الغشاء السائل الحاوي على Hydroxycalix[6]arene في المحاليل الحامضية (39) .

### 9-1- صفات القطب المعتمد على المواد البوليمرية :

أوسع استعمال أقطاب الأغشية السائلة باستعمال المواد البوليمرية التي من أهمها استعمال مادة Polyurethane (PU) ومادة Poly(vinyl chloride) (PVC) حيث يدخل الناقل الأيوني كمادة فعالة في الغشاء السائل وتكون المادة البوليمرية مذابة عادة في المادة الملدنة Plasticizer (40) . ولكي يكون للقطب مواصفات انتقائية يجب أن يتصف بما يأتي (41) :

- 1- أن يمتلك غشاء القطب خاصية الاستبدال الأيوني .
- 2- إن يكون غشاء القطب من النوع الكاره للماء حتى يمنع استخلاص المواد الموجودة ضمن تركيبه من قبل المحلول الخارجي .
- 3- إن يعطي القطب استجابة نيرنستية حيث يتناسب الجهد طردياً مع التركيز .
- 4- إن تكون التأثيرات بين الأيون الفلزي والناقل الأيوني في غشاء القطب من نوع أيون- ثنائي القطب ion-dipole interaction .
- 5- إن تكون استجابة القطب فقط لأيون المراد تقديره .

في البحوث الحديثة يتم استعمال مادة الـ PU مع مادة الـ PVC لغرض تحسين بعض خواص الأقطاب كمدى الاستجابة والعمر الزمني وزمن الاستجابة (42) . فضلاً عن ذلك فقد ظهرت أغشية انتقائية جديدة بالاعتماد على المواد البوليمرية الأخرى مثل Silicon rubber (43) , Polystyrene (44) , Poly(vinyl acetate) (45) وغيرها .

### 10-1- المواد الملدنة ؛ تأثيرها وأنواعها :

المدنات هي مركبات صلبة أو سائلة تضاف إلى الغشاء لتحسين مطابته وتسهيل عملية تصنيعه (46) . أن المواد الملدنة تؤثر في المواد البوليمرية المستعملة في تحضير الغشاء من حيث زيادة مرونة البوليمر إذ تقلل من قوة الأواصر الجزيئية للبوليمر وكما أنها تقلل من صفات العزل الكهربائي ودرجة انصهار البوليمر وتزيد من السعة الحرارية (47) .

تكون المواد الملدنة بصورة عامة ذات درجة غليان عالية وتطاير قليل وتؤثر النسبة الوزنية المضافة منها إلى غشاء القطب ولزوجتها في خواص الأقطاب الانتقائية (48) .

أن المواد الملدنة تكون على عدة أنواع فمنها ذات منشأ طبيعي مثل قار الفحم وزيت الوقود والإسفلت النفطي (49) ومنها ما هو كيميائي مثل استرات حامض الفثاليك والفوسفوريك (50) وبعض المذيبات العضوية مثل benzyl acetate (51) , acetophenon (52) , nitrobenzene (53) وبعض مركبات الزايلين (54) .

### 11-1- الطرائق التحليلية المستعملة في الأقطاب الانتقائية :

1-11-1- الطريقة المباشرة (55) :

تمتاز هذه الطريقة بالبساطة والسرعة وإمكانية تطبيقها على مدى واسع من التراكيز لمحلول النموذج وذلك من خلال رسم منحنى المعايرة Calibration curve للمحاليل القياسية مع الجهد المقاس للقطب عند لوغاريتم تركيز الأيون وعده الأساس في العمل ومن ثم يعين النموذج المجهول تحت الظروف نفسها

### 1-11-2- طريقة الإضافات القياسية (1) :

وهي الطريقة الأكثر شيوعاً وتتضمن إضافة كمية صغيرة من محلول قياسي معلوم التركيز إلى النموذج , ثم يقاس التغير الحاصل في الجهد قبل وبعد الإضافة وحسب المعادلات الآتية :

$$-\log a_1 = -\log C_x f = \frac{E_1 - Q}{S} \quad \dots\dots(17-1)$$

حيث أن :

- $a_1$  يمثل فعالية الأيون المراد قياسه في النموذج .
- $C_x$  يمثل التركيز المولاري لأيون المراد قياسه .
- $f$  يمثل معامل الفعالية .
- $E_1$  يمثل الجهد قبل الإضافة .
- $S$  يمثل انحدار المنحني .

وبعد إضافة كمية صغيرة من محلول معلوم التركيز إلى النموذج المراد قياسه نحصل على :

$$-\log \left( \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} f \right) = \frac{E_2 - Q}{S} \quad \dots\dots(18-1)$$

حيث أن :

- $V_x$  يمثل حجم محلول الأيون المراد قياسه .
- $V_s$  يمثل حجم المحلول القياسي المضاف .
- $C_s$  يمثل تركيز المحلول القياسي المضاف .
- $E_2$  يمثل الجهد بعد الإضافة .

وبعد طرح المعادلات أعلاه وإعادة الترتيب نحصل على :

$$\log \left( \frac{C_x (V_x + V_s)}{C_x V_x + C_s V_s} \right) = \frac{E_2 - E_1}{S} \quad \dots\dots(19-1)$$

وبإعادة ترتيب هذه المعادلة نحصل على :

$$C_x = \frac{C_s V_s}{(V_x + V_s) 10^{(E_2 - E_1)/S} - V_x} \quad \dots\dots(20-1)$$

لذا فإن معادلة حساب الجهد المتغير تكون كآلاتي :

$$E_{\text{cell}} = L + S \log \left( C_x + \frac{C_s V_s}{V_x} \right) \quad \dots\dots(21-1)$$

وبقسمة المعادلة على الانحدار  $S$  وأخذ مضاد اللوغاريتم تنتج المعادلة الآتية :

$$\text{anti log } \frac{E_{\text{cell}}}{S} = \text{Constant} + \left( C_x + \frac{C_s V_s}{V_x} \right) \quad \dots\dots(22-1)$$

وبرسم  $\text{anti log } (E_{\text{cell}}/S)$  مقابل  $V_s$  نحصل على خط مستقيم وبإكمال الخط على المحور السيني فإن تقاطعه يعطي تركيز النموذج المراد قياسه (56) .

### 1-11-3- التسحيحات الجهدية (57) :

تعد هذه الطريقة مفيدة وخاصة في معايرة المحاليل الملونة أو المحاليل الضبابية , ويستعمل قطب انتقائي لتعيين نقطة التكافؤ في المعايرة المجهادية وتتضمن قياس الجهد بعد كل إضافة من الكاشف ويستدل على نقطة النهاية من تغيرات الجهد الكبيرة ويمكن تعيين نقطة النهاية بإيجاد كمية المحلول

المسحح المضاف عند تلك النقطة التي يكون فيها معدل التغير في الجهد قد بلغ نهايته العظمى ويمكن تعيين نقطة التكافؤ وذلك بتنصيف الجزء المستقيم من المنحني وإذا كان انحدار المنحني تدريجياً فأن تعيين نقطة التكافؤ يكون برسم المشتقة الأولى أو الثانية .

### 12-1- السترونشيوم (60,59,58) :

يبين الجدول الآتي أهم الصفات الفيزيائية لعنصر السترونشيوم :

الرمز الكيميائي	Sr
العدد الذري	38
الوزن الذري	87.62
درجة الانصهار	1042.15 K
درجة الغليان	1657.15 K
عدد النظائر	14
الاكتشاف	اكتشفه A. Crawford عام 1790 .
التواجد	يوجد على شكل كبريتات و كاربونات السترونشيوم وأهم خاماته Celestite و Strontianite .
الاستعمالات	يدخل في صناعة الألعاب النارية والمشاعل الضوئية وفي صناعة شاشات التلفاز الحديثة ويدخل في صناعة البطاريات النووية في الغواصات .
التأثير على الصحة	يسبب وجوده في الجسم بكميات عالية السرطان وفقر الدم والطفح الجلدي ومشاكل في النمو عند الأطفال .

### 13-1- الباريوم (61,59,58) :

يبين الجدول الآتي أهم الصفات الفيزيائية لعنصر الباريوم :

الرمز الكيميائي	Ba
العدد الذري	56
الوزن الذري	137.34
درجة الانصهار	998.15 K
درجة الغليان	1913.15 K
عدد النظائر	16
الاكتشاف	اكتشفه Humphrey Davy عام 1808 .
التواجد	يوجد في الصخور النارية والرسوبية على شكل كبريتات أو كاربونات الباريوم وأهم خاماته Barite و Witherite .
الاستعمالات	يدخل في صناعة النفط والمطاط والطلاء والطابوق والزجاج .
التأثير على الصحة	يسبب وجوده في الجسم بكميات عالية إلى تغير في نسق دقات القلب وصعوبة في التنفس وارتفاع ضغط الدم وتغير في ردود الأفعال العصبية .

### 14-1- الأقطاب الانتقائية المحضرة لأيونات السترونشيوم والباريوم :

حضر Gupta وجماعته<sup>(60)</sup> قطب السترونشيوم الانتقائي بالاعتماد على Calix[6]arene حيث كان مدى الاستجابة ما بين  $(1.0 \times 10^{-1} - 1.9 \times 10^{-5})$  مول/لتر وبميل نيرنستي مقداره 30mV/decade ومدى

الدالة الحامضية التي كان يعمل بها القطب تتراوح ما بين (3.0-10.0) وقد كان عمر القطب أربعة أشهر واستعمل في التسحيحات الجهدية لأيون  $Sr^{+2}$  مع  $Na_2CO_3$ .

كما حضر Jain وجماعته (62) قطب السترونشيوم الانتقائي بالاعتماد على المركب 4-Tert-butylcalix[8]arene حيث كان مدى الاستجابة ما بين (1.0-10x1.0-<sup>5</sup> مول/لتر وبميل نيرنستي مقداره 30mV/decade ومدى الدالة الحامضية التي يعمل بها القطب تتراوح ما بين (10.0-3.0) وقد كان عمر القطب حوالي أربعة أشهر واستعمل في التسحيحات الجهدية لأيون  $Sr^{+2}$  مع الـ EDTA.

كما حضر Mohapatra وجماعته (63) قطب السترونشيوم الانتقائي بالاعتماد على المادة الفعالة Di-tert-butylcyclohexano-18-crown-6 والمادة البوليمرية Cellulose triacetate حيث كان مدى الاستجابة ما بين (1.0-10x1.0-<sup>5</sup> مول/لتر وبميل نيرنستي مقداره 28mV/decade واستعمل هذا القطب في تقدير أيون  $Sr^{+2}$  في مياه الفضلات النووية.

كما حضر Akmel وجماعته (64) قطب السترونشيوم الانتقائي بالاعتماد على أحد مشتقات Calix[6]arene حيث كان الميل النيرنستي للقطب 29mV/decade ومدى الاستجابة ما بين (1.0-10x1.0-<sup>5</sup> مول/لتر وحد التحسس كان (2.9-10x<sup>5</sup>) مول/لتر ومدى الدالة الحامضية التي كان يعمل بها القطب تتراوح ما بين (3.0-7.0) وقد كان عمر القطب حوالي شهرين تقريبا.

كما حضر Qian وجماعته (65) قطب السترونشيوم الانتقائي بالاعتماد على المادة الفعالة N,N,N',N'-tetracyclohexyl-2,6-pyridine-bis (methylenoxy acetamide) حيث كان الميل النيرنستي للقطب 29mV/decade ومدى الاستجابة ما بين (1.0-10x2.0-<sup>5</sup> مول/لتر وقد كان عمر القطب حوالي ثلاثة أشهر.

حضر Feng وجماعته (66) قطب الباريوم الانتقائي بالاعتماد على أحد مشتقات Calix[8]arene والمادة المدنة o-nitrophenyl octyl ether حيث كان الميل النيرنستي للقطب 29mV/decade ومدى الاستجابة ما بين (2.6-10x4.3-<sup>3</sup> مول/لتر وقد كان عمر القطب حوالي شهرين تقريبا.

كما حضر Bouklouze وجماعته (67) قطب الباريوم الانتقائي بالاعتماد على أحد مشتقات Calix[5]arene والمادة البوليمرية Poly (vinyl acetate) حيث كان الميل النيرنستي للقطب 30mV/decade ومدى الاستجابة ما بين (1.0-10x3.0-<sup>5</sup> مول/لتر ومدى الدالة الحامضية التي يعمل بها القطب تتراوح ما بين (1.6-8.1) وقد كان عمر القطب حوالي خمسة أشهر.

كما حضر Al-Auni (68) غشاء حساس لأيون الباريوم بالاعتماد على معقده مع المحلول المائي للـ Antarox والذي أعطى مدى الاستجابة ما بين (1.0-10x1.0-<sup>5</sup> مول/لتر وبميل نيرنستي 24.3mV/decade وقد كان عمر القطب حوالي ثلاثة أسابيع.

كما حضر Levins (69) قطب الباريوم الانتقائي بالاعتماد على مشتقات Polyethylene glycol والذي أعطى مدى الاستجابة ما بين (1.0-10x1.0-<sup>5</sup> مول/لتر وبميل نيرنستي 27.6mV/decade وقد كان عمر القطب حوالي خمسة أسابيع.

### 1-15- الدراسات الحديثة حول أقطاب الانتقاء الأيوني :

تم استعمال الأقطاب الانتقائية لتقدير العديد من الأيونات ذات الشحنات المختلفة وبكفاءة عالية ، إذ تستعمل مبادلات أيونية حاوية على مركبات عيانية مختلفة أو ناقلات متعادلة ذات استعمالات متعددة في الوقت الحاضر (71,70) . ويبين الجدول (1-1) بعض الأيونات القدرة باستعمال الأقطاب الانتقائية الأيونية

الجدول (1-1) يبين الأيونات المقدره باستعمال الأقطاب الانتقائية الأيونية

رقم المصدر	الأيون المقدر	مدى الاستجابة مول/لتر	الميل النيرنستي mV/decade	حد التحسس مول/لتر
72	H <sup>+</sup>	<sup>11</sup> -10x5.0- <sup>2</sup> -10x1.0	54	<sup>12</sup> -10x1.0

$6-10 \times 9.0$	55.2	$5-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Li}^+$	73
$5-10 \times 1.0$	57.6	$5-10 \times 3.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Li}^+$	74
$5-10 \times 5.0$	57.2	$4-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Na}^+$	75
$6-10 \times 8.0$	55.7	$5-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Na}^+$	76
$6-10 \times 9.6$	56	$5-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{K}^+$	77
$7-10 \times 5.0$	58.5	$6-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Cs}^+$	78
$5-10 \times 8.0$	59	$4-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Rb}^+$	79
$5-10 \times 8.0$	58.7	$5-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{NH}_4^+$	80
$7-10 \times 8.5$	56	$6-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{NH}_4^+$	81
$8-10 \times 5.0$	59.3	$7-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Ag}^+$	82
$6-10 \times 7.0$	52	$5-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Ag}^+$	83
$6-10 \times 5.6$	56.9	$5-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Tl}^+$	84
$6-10 \times 1.0$	29.5	$6-10 \times 8.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Be}^{+2}$	53
$7-10 \times 3.0$	29.5	$7-10 \times 5.0-2-10 \times 1.0$	$\text{Ca}^{+2}$	85
$7-10 \times 5.0$	29	$6-10 \times 8.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Cu}^{+2}$	51
$7-10 \times 3.0$	30	$7-10 \times 7.0-2-10 \times 5.0$	$\text{Cu}^{+2}$	86
$8-10 \times 5.0$	29	$8-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Ni}^{+2}$	87
$7-10 \times 1.5$	26.7	$6-10 \times 1.0-3-10 \times 1.0$	$\text{Pd}^{+2}$	88
$6-10 \times 1.0$	29	$6-10 \times 4.0-3-10 \times 1.0$	$\text{Hg}^{+2}$	89
$5-10 \times 2.2$	27.3	$5-10 \times 5.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Hg}^{+2}$	90
$6-10 \times 2.0$	30	$5-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Pb}^{+2}$	91
$8-10 \times 6.0$	28.4	$7-10 \times 1.0-2-10 \times 1.0$	$\text{Pb}^{+2}$	92
$6-10 \times 9.0$	27.8	$5-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Cd}^{+2}$	93
$10-10 \times 1.0$	29	$9-10 \times 1.0-4-10 \times 1.0$	$\text{Cd}^{+2}$	94
$4-10 \times 7.5$	19.3	$3-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Fe}^{+3}$	56
$7-10 \times 8.2$	19.5	$6-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Cr}^{+3}$	95
$6-10 \times 1.0$	20	$6-10 \times 2.0-2-10 \times 2.0$	$\text{Al}^{+3}$	96
$11-10 \times 8.0$	15.1	$10-10 \times 1.0-5-10 \times 1.0$	$\text{Sm}^{+3}$	97
$5-10 \times 5.0$	19.8	$5-10 \times 7.5-1-10 \times 1.0$	$\text{Eu}^{+3}$	98
$6-10 \times 1.6$	15.5	$6-10 \times 5.0-1-10 \times 1.0$	$\text{Th}^{+4}$	99
$6-10 \times 1.0$	-59.4	$6-10 \times 7.5-2-10 \times 1.0$	$\text{I}^-$	100
$6-10 \times 6.0$	-57.5	$6-10 \times 8.0-2-10 \times 5.0$	$\text{I}^-$	101
$8-10 \times 4.8$	-57.8	$7-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{SCN}^-$	102
$6-10 \times 9.0$	-58.8	$5-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{NO}_3^-$	103
$7-10 \times 5.0$	-56.1	$6-10 \times 1.0-1-10 \times 1.0$	$\text{NO}_2^-$	104
$7-10 \times 8.3$	-29.2	$6-10 \times 1.0-2-10 \times 1.0$	$\text{SO}_4^{-2}$	105

### 16-1- الهدف من البحث :

يهدف البحث إلى إمكانية استعمال المركب DB18C6 لتحضير أقطاب انتقائية حساسة لأيونات السترونشيوم والباريوم بالاعتماد على مادة Polyurethane ومادة Poly(vinyl chloride) ومواد ملدنة مختلفة وهي :

- 1) Di-n-Octyl phenyl phthalate (DOPP) .
- 2) Tributyl phosphate (TBP) .

3) Dibutyl phthalate (DBP) .

4) 1-Chloronaphthalene (CN) .

وقد تناول هذا البحث قياس الانتقائية للأقطاب اتجاه الأيونات الأخرى (المتداخلات) .

## الفصل الثاني الجزء العملي

### 1-2- الأجهزة :

- 1- جهاز قياس الدالة الحامضية (pH) وقياس جهد الخلية (mV) .  
pH-meter-Knick-Digital.
- 2- قطب الكالوميل القياسي .  
Calomel References Electrode, Gallinkamp, U.S.A.
- 3- قطب الزجاج .  
pH Electrode, Orion Research, U.S.A.
- 4- قطب الفضة-كلوريد الفضة .  
Silver-Silver Chloride Electrode.
- 5- محرك مغناطيسي .  
Magnetic stirrer, Jlassco, India.
- 6- ميزان كهربائي حساس ذو أربع مراتب عشرية .  
Sensitive balance, Sartorius, W. Germany.
- 7- حمام مائي .  
Water Bath-90, GFL, Germwny.
- 8- مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ثنائي الحزمة .  
Cintra 5 GBC Scientific Equipment, Australia.
- 9- مطياف الامتصاص الذري أللهبي .  
Atomic Absorption Spectrophotometer-5000, Perkin-Elmer, U.S.A.

### 2-2- المواد الكيميائية :

- 1- تم استعمال المواد الآتية والمجهزة من الشركات المبينة إزاء كل منها :  
المواد المجهزة من شركة Alderich :

اسم المادة	الصيغة	النقاوة
1-Chloronaphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl	98.0 %
Cesium chloride	CsCl	99.9 %
Dibutyl phthalate	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	99.0 %
Ferric chloride	FeCl <sub>3</sub>	98.0 %
Iron sulfate heptahydrate	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	98.0 %
Manganese chloride tetrahydrate	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	99.0 %
Mercury chloride	HgCl <sub>2</sub>	99.5 %
Silver nitrate	AgNO <sub>3</sub>	99.9 %

- 2- المواد المجهزة من شركة (BDH) British Drug Houses :

اسم المادة	الصيغة	النقاوة
Ammonium hydroxide	NH <sub>4</sub> OH	Analar
Di-n-Octyl phenyl phthalate	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	98.0 %
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99.9 %
Ethylenediaminetetraacetic acid	EDTA	99.0 %
Hydrochloric acid	HCl	Analar
Lead nitrate	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	98.0 %

Magnesium sulfate heptahydrate	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	98.0 %
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	99.0 %
Nickel nitrate hexahydrate	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	99.0 %
Sodium hydroxide	NaOH	97.0 %
Sodium nitrate	NaNO <sub>3</sub>	97.0 %
Strontium chloride hexahydrate	SrCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	99.0 %
Tin chloride dihydrate	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	98.0 %
Tributyl phosphate	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	99.0 %

3- المواد المجهزة من شركة Fluka :

اسم المادة	الصيغة	النقاوة
Polyurethane	-(-COONH-(-CH <sub>2</sub> -) <sub>x</sub> -NHCOO-(-CH <sub>2</sub> -) <sub>y</sub> -O-) <sub>n</sub> -	98.0 %
Poly (vinyl chloride)	-(-CH <sub>2</sub> CHCl-) <sub>n</sub> -	98.0 %
Potassium nitrate	KNO <sub>3</sub>	99.9 %
Tetrahydrofurane	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	99.5 %

4- المواد المجهزة من شركة Merch :

اسم المادة	الصيغة	النقاوة
Ammonium nitrate	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	99.9 %
Barium chloride	BaCl <sub>2</sub>	99.9 %
Bismuth nitrate pentahydrate	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	98.0 %
Cadmium nitrate tetrahydrate	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	99.0 %
Calcium nitrate tetrahydrate	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	98.0 %
Cobalt nitrate hexahydrate	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	98.0 %
Copper sulfate pentahydrate	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	99.0 %
Dibenzo-18-crown-6	DB18C6	98.0 %
Potassium chloride	KCl	99.5 %
Zinc nitrate hexahydrate	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	98.0 %

### 2-3-3- تحضير المحاليل القياسية :

تم تحضير جميع المحاليل القياسية في الماء المقطر .

#### 2-3-3-1- محلول أيون السترونشيوم (II) القياسي ( 0.1 مول/لتر ) :

حضر من إذابة (2.6626) غم من SrCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O في كمية قليلة من الماء المقطر الأيوني وإضافة 0.5 مل من حامض HCl المركز لمنع التحلل المائي ، ثم أكمل الحجم إلى العلامة في قنينة حجمية سعة 100 مل ومنه حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب .

#### 2-3-3-2- محلول أيون الباريوم (II) القياسي ( 0.1 مول/لتر ) :

حضر من إذابة (2.0825) غم من BaCl<sub>2</sub> في كمية قليلة من الماء المقطر الأيوني وإضافة 0.5 مل من حامض HCl المركز لمنع التحلل المائي ، ثم أكمل الحجم إلى العلامة في قنينة حجمية سعة 100 مل ومنه حضرت المحاليل القياسية الأخرى بالتخفيف المتعاقب .

#### 2-4-2- المحاليل المستعملة في طريقة الامتصاص الذري :

تم تحضير هذه المحاليل في الماء المقطر .

**2-4-1-1- محلول KCl القياسي ( 3.7 جزء بالمليون) :**

حضر من إذابة (0.3700) غم من KCl في كمية قليلة من الماء المقطر اللأوني ثم أكمل الحجم إلى العلامة في قنينة حجمية سعة 100 مل , حيث يستعمل هذا المحلول كدارئ تأين لعنصر السترونشيوم عند قياسه بطريقة الامتصاص الذري أللهبي .

**2-4-2- محلول KCl القياسي ( 16.8 جزء بالمليون):**

حضر من إذابة (1.6800) غم من KCl في كمية قليلة من الماء المقطر اللأوني ثم أكمل الحجم إلى العلامة في قنينة حجمية سعة 100 مل , حيث يستعمل هذا المحلول كدارئ تأين لعنصر الباريوم عند قياسه بطريقة الامتصاص الذري أللهبي .

**2-5- محاليل الأيونات المتداخلة القياسية :**

تم تحضير محاليل الأيونات المتداخلة القياسية بتركيز (0.1 مول/لتر) في حجم 100 مل من الماء المقطر اللأوني لكل منها وفق الجدول الآتي :

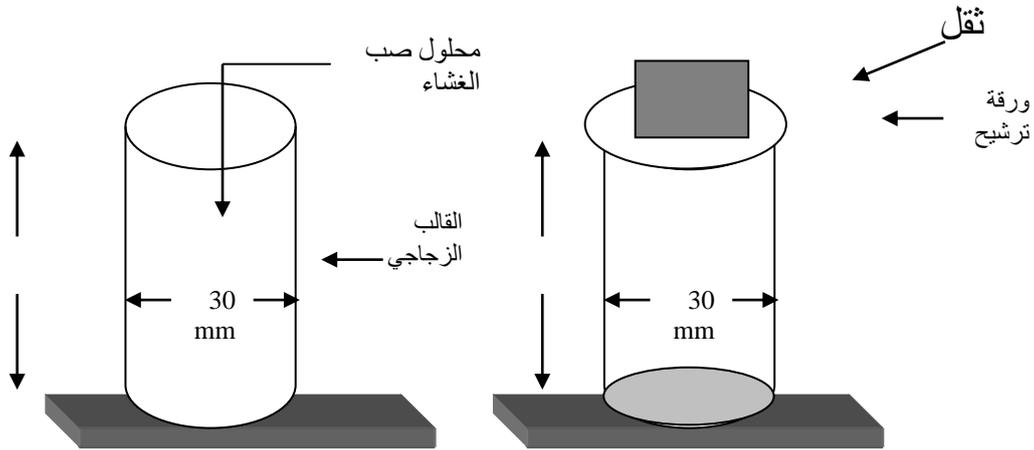
الأيون	المادة المستعملة	الوزن غم/ 100 مل
الأمونيوم (I)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.8004
البوتاسيوم (I)	KNO <sub>3</sub>	1.0111
السيوميوم (I)	CsCl	1.6836
الصوديوم (I)	NaNO <sub>3</sub>	0.8499
الفضة (I)	AgNO <sub>3</sub>	1.6988
الحديد (II)	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2.7802
الرصااص (II)	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.3120
الزئبق (II)	HgCl <sub>2</sub>	2.7150
الزنك (II)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2.9747
القصدير (II)	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2.2563
الكاديوم (II)	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	3.0847
الكالسيوم (II)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	2.3815
الكوبلت (II)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2.9103
المغنيسيوم (II)	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	2.4848
المنغنيز (II)	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1.9791
النحاس (II)	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	2.4968
النيكل (II)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2.9081
البزموت (III)	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	4.8507
الحديد (III)	FeCl <sub>3</sub>	1.6221

**2-6- تحضير الغشاء الانتقائي وصبه (106) :**

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

بعدها يسكب المزيج الناتج في قالب الصب الخاص والموضح في الشكل (1-2) الذي يكون بقطر (30-35) ملم ومثبتاً على صفيحة زجاجية مع مراعاة أن يكون الصب في الوسط لمنع سكبته على الأطراف ويوضع فوق القالب الزجاجي عدد من أوراق الترشيح مع ثقل مناسب لمنع التبخر السريع لمكونات الغشاء . يترك المزيج في القالب لمدة يومين لكي يتبخر المذيب ويحصل على الغشاء السائل ، بعدها يرفع القالب بحذر عن الغشاء وفي هذه الحالة يتم الحصول على الغشاء الرئيس Master membrane إذ يكون سمك الغشاء الناتج (0.1-0.5) ملم .

## 7-2- تركيب قطب الانتقاء الأيوني (106) :

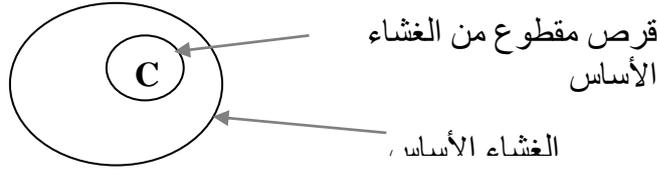


الشكل (1-2) مخطط يبين كيفية تحضير الغشاء

يمكن وصف قطب الانتقاء الأيوني وفقاً للخطوات الآتية :

- 1- يربط قطب الفضة-كلوريد الفضة إلى نهاية سلك مغطى بمادة عازلة ويربط إلى جهاز قياس فرق الجهد , إذ تم ربط سلك الفضة ذي طول 25 ملم تقريباً مع الموصل الداخلي الذي ينتهي بسلك موصل بجهاز الفولتية ، إما النهاية الأخرى للسلك فتضغط على شكل حلزوني ثم يغمر هذا السلك بمحلول الماء الداخلي المتكون من تركيز 0.01 مول/لتر للأيون الثنائي.
- 2- تغمر إحدى نهايتي أنبوب الـ PVC في المذيب THF ويمسك الأنبوب بوضع عمودي على صفيحة زجاجية ، وتكرر العملية عدة مرات للحصول على نهاية مسطحة .
- 3- يقطع قرص Disc من الغشاء المحضر بحسب الفقرة السابقة ويكون قطره مساوياً إلى القطر الخارجي لأنبوبة الـ PVC باستعمال قاطع الفلين Cork borer ويكبس هذا القرص باستعمال ملقط على نهاية أنبوب الـ PVC المصقول والشكل (2-2) يبين عملية قطع هذا القرص .
- 4- إيصال النهاية الأخرى لأنبوب الـ PVC إلى الأنبوب الزجاجي موضوع فيه القطب المرجعي الداخلي ومحلول الماء الداخلي الذي يملأ الأنبوب إلى حوالي ثلاثة أرباعه .

5- كيف الغشاء وذلك بغمره في محلول بتركيز 0.01 مول/لتر من الملح الثنائي للأيون المراد تقديره ولمدة يوم واحد قبل إجراء القياسات المختلفة . وتعد هذه العملية هي مجانسة لغشاء القطب وتشبيعه بمحلول درجة تركيزه متساوية خارج الغشاء وداخله ومن ثم تكون هناك عملية التبادل الأيوني Ion-



الشكل (2-2) طريقة قطع الغشاء وتركيبه على أنبوبة الـ PVC

exchange منتظمة من المحلول الخارجي إلى الغشاء ثم إلى المحلول الداخلي وبالعكس .

## 8-2- القياسات الجهدية :

### 1-8-2- تعيين منحنى المعايرة :

تم تحضير سلسلة من المحاليل للأيون المعني بتركيز تتراوح بين  $(10 \times 10^{-1} - 10^{-8})$  مول/لتر ، ثم قيس الجهد بواسطة القطب الانتقائي المحضر وبعدها يتم رسم العلاقة بين جهد القطب مقابل  $-\log[M^{+2}]$  ، مع ملاحظة تحريك النموذج ليؤثر في حالة التوازن .

### 1-8-2-2- تعيين مدى الدالة الحامضية للأيون :

تم تحضير محلولان بتركيز  $(10 \times 10^{-2})$  و  $(10 \times 10^{-3})$  مول/لتر للأيون المراد قياسه ، ثم قيس الجهد لهذه المحاليل عند دالة حامضية (pH) مختلفة تتراوح بين (1.0-12.0) وتعديل الـ pH باستعمال محلول HCl المخفف أو محلول NaOH المخفف للحصول على الدالة الحامضية المطلوبة للدراسة .

### 2-8-2-3- دراسة تأثير درجة الحرارة :

تم دراسة تأثير درجة الحرارة من خلال أخذ محلولين قياسيين للأيون الثنائي (السترونشيوم أو الباريوم) بتركيز  $(10 \times 10^{-2})$  و  $(10 \times 10^{-3})$  مول/لتر وتم تبريد المحاليل بواسطة الثلج إلى درجة الحرارة 278K ويقاس الجهد عند تلك الدرجة ثم يسخن المحلول بواسطة حمام مائي بزيادة 5 درجات في كل مرة وصولاً إلى 323K ، إذ يقاس الجهد لهذا المحلول في كل مرة وعند كل درجة حرارية وذلك باستعمال القطب الانتقائي المحضر للأيون المعني بوصفه القطب الدليل وقطب الكالوميل بوصفه القطب المرجع حيث يتم معرفة تأثير درجة الحرارة في استجابة القطب .

### 2-8-2-4- تأثير المذيب في استجابة القطب :

تم دراسة تأثير المذيب (الايثانول والميثانول) في استجابة القطب الانتقائي المحضر للأيون المعني من خلال مزج نسبة حجمية معينة من المذيب في المحاليل القياسية للأيون الثنائي (السترونشيوم أو الباريوم) وتم رسم منحنى المعايرة بوجود المذيب لمعرفة مدى استجابة وحساب الميل النيرنستي عند كل نسبة حجمية من المذيب ومقارنته مع منحنى المعايرة بوجود الماء فقط .

### 2-8-2-5- دراسات التداخل :

تم حساب معامل الانتقائية للغشاء المحضر باستعمال طريقة مزج المحاليل (طريقة المتداخل المتغير) ، إذ تم حساب جهد القطب لأيون المقاس عند تركيز مقداره  $(10 \times 10^{-5})$  مول/لتر وبعدها يتم قياس جهد القطب لنفس المحلول بعد إضافة تراكيز مختلفة من الأيون المتداخل والتي تتراوح بين  $(10 \times 10^{-4})$  مول/لتر ، ثم حسب قيمة معامل الانتقائية بحسب المعادلة الآتية (9) :

$$K_{i,j}^{pot} a_j^{Z_i/Z_j} = a_i \left( \text{anti log} \frac{E_i - E_j}{S} \right) - a_i \quad \dots\dots(1-2)$$

حيث أن :

$a_i$  يمثل فعالية الأيون الأساس .

$a_j$  يمثل فعالية الأيون المتداخل .

$E_i$  يمثل الجهد المقاس بوجود الأيون الأساس فقط .

$E_j$  يمثل الجهد المقاس بوجود الأيون الأساس والأيون المتداخل .

$S$  يمثل الانحدار .

$Z_i$  يمثل شحنة الأيون الأساس .

$Z_j$  يمثل شحنة الأيون المتداخل .

ولحساب معامل الانتقائية يتم رسم  $a_j^{Z_i/Z_j}$  ضد الجانب الأيمن من المعادلة (1-2) وسيكون الانحدار مساوياً إلى معامل الانتقائية .

## 2-9-2- تقدير السترونشيوم والباريوم مجهادياً :

### 2-9-2-1- الطرائق المجهادية المباشرة :

تم تحضير عدة محاليل قياسية مختلفة التركيز لأيون المراد قياسه وتم قياس الجهد لكل محلول قياسي محضر باستعمال القطب الانتقائي المحضر لأيون المعني ومن خلال النتائج تم رسم منحنى المعايرة بين الجهد المسجل و  $-\log[M^{+2}]$  حيث يتراوح التركيز بين  $(10 \times 10^{-1})$  -  $(10 \times 10^{-8})$  مول/لتر لكل أيون . ثم حضر محلول مجهول التركيز ويتم قياس الجهد له وبعدها يقرأ التركيز مباشرة من نقطة تقاطع الخط البياني لمنحنى المعايرة مع الجهد المسجل له وهذا هو أساس الطريقة المباشرة .

### 2-9-2-2- طريقة الإضافات القياسية :

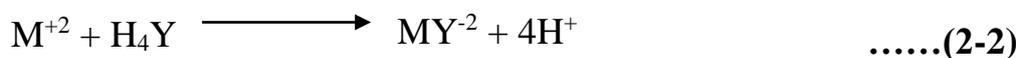
تم تحضير محلول ذي تركيز مجهول وحجم معلوم وأضيف له حجوم متزايدة من محلول تركيزه  $(10 \times 10^{-2})$  مول/لتر من المادة القياسية نفسها على شكل دفعات مع قياس الجهد في كل دفعة وبرسم  $\text{anti log} (E_{\text{cell}}/S)$  مقابل  $V_s$  نحصل على خط مستقيم وبإكمال الخط على المحور السيني فإن تقاطعه يعطي تركيز النموذج المراد قياسه .

### 2-9-2-3- التسحيحات الجهدية :

تم تسحيح 25 مل من محلول أيونات السترونشيوم أو الباريوم الثنائي مجهول التركيز كلاً على حدة مع محلول EDTA تركيزه  $(10 \times 10^{-2})$  مول/لتر والمعدل بواسطة الأمونيا المركزة إلى دالة حامضية مساوية إلى (10.0) . وباستعمال القطب الانتقائي للأيونات الثنائية بوصفه القطب الدليل وقطب الكالوميل بوصفه القطب المرجع حيث يتم متابعة التغير في الجهد للمحلول بعد إضافة حجم معلوم من المادة المسححة ومن ثم ترسم العلاقة بين التغير في الجهد مقابل حجم المحلول المضاف ، إذ يتم حساب نقطة التكافؤ التي فيها يحسب تركيز المجهول ويحدث التفاعل التعقيدي الآتي :

## 2-10-2- منحنى معايرة السترونشيوم بطريقة الامتصاص الذري أللهبي :

تم إيجاد منحنى معايرة السترونشيوم بطريقة الامتصاص الذري أللهبي وذلك من خلال تحضير



عدة محاليل قياسية لأيون السترونشيوم بتركيز مختلفة تراوحت بين (0.5 – 5.0) جزء بالمليون في

حجم (10) مل حيث يضاف (1) مل من محلول KCl تركيزه (3.7) جزء بالمليون الذي يستعمل كدارئ تأين لعنصر السترونشيوم حسب معادلة Saha<sup>(107)</sup> .  
مع ملاحظة استعمال مصباح الكاثود المجوف لعنصر السترونشيوم ذي الطول الموجي 460.7 nm والتيار المار خلاله مساوٍ إلى 10 mA .

### 11-2- منحني معايرة الباريوم بطريقة الامتصاص الذري اللهبى :

تم أيجاد منحني معايرة الباريوم بطريقة الامتصاص الذري اللهبى وذلك من خلال تحضير عدة محاليل قياسية لأيون الباريوم بتركيزات مختلفة تراوحت بين (0.5 – 5.0) جزء بالمليون في حجم (10) مل حيث يضاف (1) مل من محلول KCl تركيزه (16.8) جزء بالمليون الذي يستعمل كدارئ تأين لعنصر الباريوم حسب معادلة Saha<sup>(107)</sup> .  
مع ملاحظة استعمال مصباح الكاثود المجوف لعنصر الباريوم ذي الطول الموجي 553.6 nm والتيار المار خلاله مساوٍ إلى 12 mA .

### 12-2- حساب الخطأ المئوي % error<sup>(108)</sup> :

تم حساب قيمة % error من المعادلة الآتية :

$$\% \text{ error} = \frac{K_{i,j}^{pot} a_j^{Z_j / Z_i}}{a_i} \times 100 \quad \dots\dots(3-2)$$

فعندما تكون قيمة % error بالنسبة إلى الأيونات الأحادية 4% والأيونات الثنائية 8% والأيونات الثلاثية 12% أو اقل ، يعتبر الخطأ مسموح به والأيون المتداخل عند هذا التركيز لا يؤثر في استجابة القطب ، أما إذا كانت نسبة الخطأ أكبر من النسب المئوية أعلاه فإن الأيون المتداخل عند هذا التركيز يؤثر في استجابة القطب لذا يتم إضافة عوامل الحجب للتقليل من فعالية الأيون المتداخل في المحلول ولكي تكون استجابة القطب الانتقائي المحضر لأيون المعني فقط .

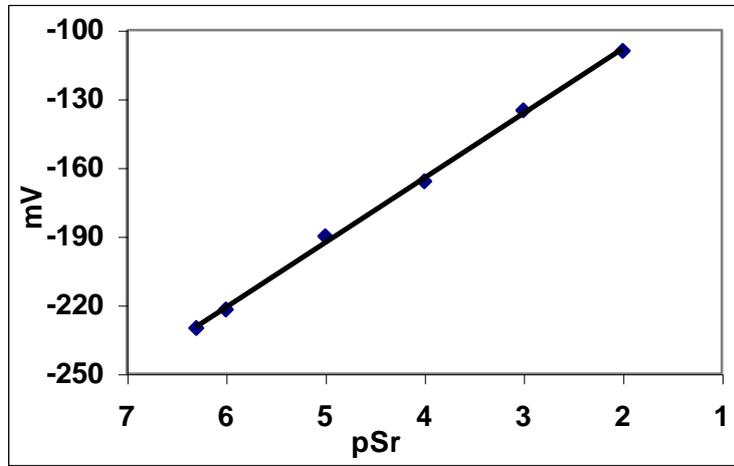
## الفصل الثالث النتائج والمناقشة

### 1-3- أقطاب السترونشيوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة DOPP :

#### 1-1-3- استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة :

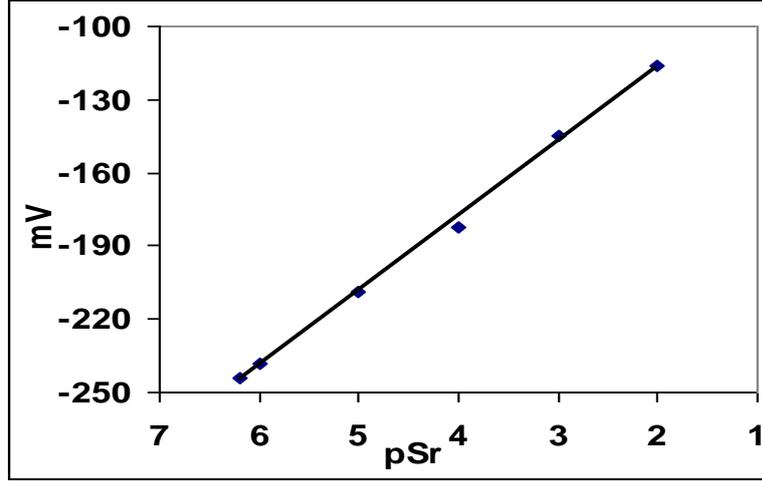
أظهر قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU استجابة خطية بين  $(10 \times 1.00 \times 10^{-2})$  مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي  $(10 \times 1 \times 10^{-2})$  مول/لتر من  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى (28.76 mV/decade) ومعامل التصحيح r مساوية إلى (0.9993) وحد التحسس مساويا إلى  $(3.31 \times 10^{-7})$  مول/لتر. والشكل (1-3) يبين منحني المعايرة لهذا القطب.

الشكل (1-3) منحني المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي  $(10 \times 1 \times 10^{-2})$  مول/لتر المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU



أما بالنسبة إلى قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC فقد أظهر استجابة خطية بين  $(10 \times 1.00 \times 10^{-2})$  مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي  $(10 \times 1 \times 10^{-2})$  مول/لتر من  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى (28.45 mV/decade) ومعامل التصحيح r مساوية إلى (0.9985) وحد التحسس مساويا إلى  $(4.67 \times 10^{-7})$  مول/لتر. والشكل (2-3) يبين منحني المعايرة لهذا القطب.

إن صفات الاستجابة التي أظهرتها هذه الأقطاب تعد الأفضل بين الأقطاب المحضرة للسترونشيوم في هذه الدراسة من حيث الميل النيرنستي , إذ أنها تعتمد على المادة الملدنة DOPP التي تعد من أهم المواد الملدنة حيث أنها تعمل على تقليل الأواصر الجزيئية بين وحدات البوليمر لكل من الـ PU والـ PVC ومن ثم سوف تعمل على سهولة حركة الأيونات في الغشاء (50).



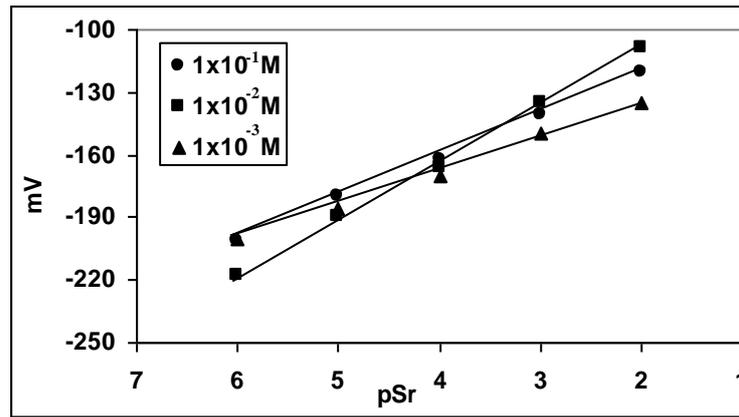
الشكل (2-3) منحنى المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي<sup>(2)</sup> (10x1 مول/لتر المتكون من المادة المدنة DOPP في قالب الـ PVC

إن الاستجابة لهذه الأقطاب تتغير بتغير المادة البوليمرية , إذ أن لها تأثيرا فعالا في الاستجابة من حيث قابليتها على الامتزاج مع المادة الفعالة والمادة المدنة في الغشاء<sup>(42)</sup> .

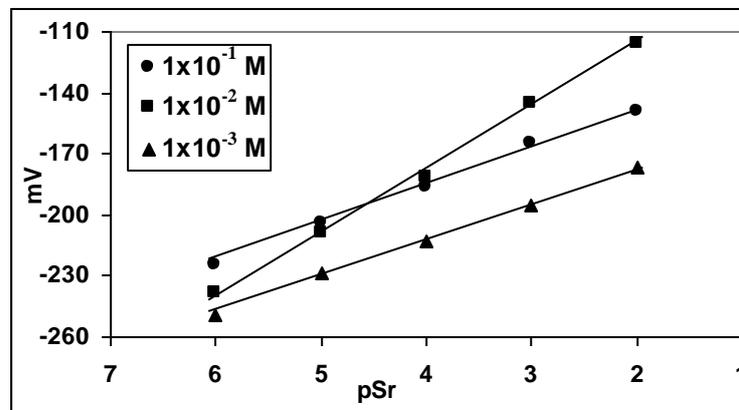
### 3-1-2- تأثير تركيز محلول الملء الداخلي :

تم دراسة تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة المدنة DOPP في قالب الـ PU أو الـ PVC باستخدام تراكيز محاليل ملاً داخلية تتراوح بين (10x1<sup>-1</sup>-10x1<sup>-3</sup>) مول/لتر ورسم منحنى المعايرة لكل تركيز , حيث أظهر تركيز محلول الملء الداخلي (10x1<sup>-2</sup>) مول/لتر أفضل استجابة نيرنستية لكلا القطبين , إما محلول الملء الداخلي (10x1<sup>-1</sup>) مول/لتر فقد أظهر انحرافا واضحا عن الاستجابة الخطية النيرنستية , في حين لم يظهر محلول الملء الداخلي (10x1<sup>-3</sup>) مول/لتر أي استجابة نيرنستية وكما موضح في الشكلين (3-3) و (3-4) .

الجدولان (1-3) و(2-3) يبينان قيم ميل الخطوط المستقيمة المشار لها في الشكل (3-3) و(3-4) ومن خلال قيم الميل وجد أن أفضل قيمة له عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي مساويا إلى<sup>(2)</sup> (10x1 مول/لتر من مادة SrCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O عند استخدام قالب الـ PU و PVC على حد سواء , ويعتقد إن هذا التركيز هو ناتج عن توازن أيون محلول الملء الداخلي مع الأيون الموجود في غشاء القطب ونتيجة لتغير في تركيز المحلول الخارجي (a<sub>1</sub>) يؤدي إلى تغير في جهد القطب الحدودي ولذلك يتحسس القطب للتركييزات المدروسة<sup>(1)</sup> .



الشكل (3-3) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU



الشكل (4-3) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

الجدول (1-3) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
25.51	<sup>1</sup> -10x1
28.76	<sup>2</sup> -10x1
22.92	<sup>3</sup> -10x1

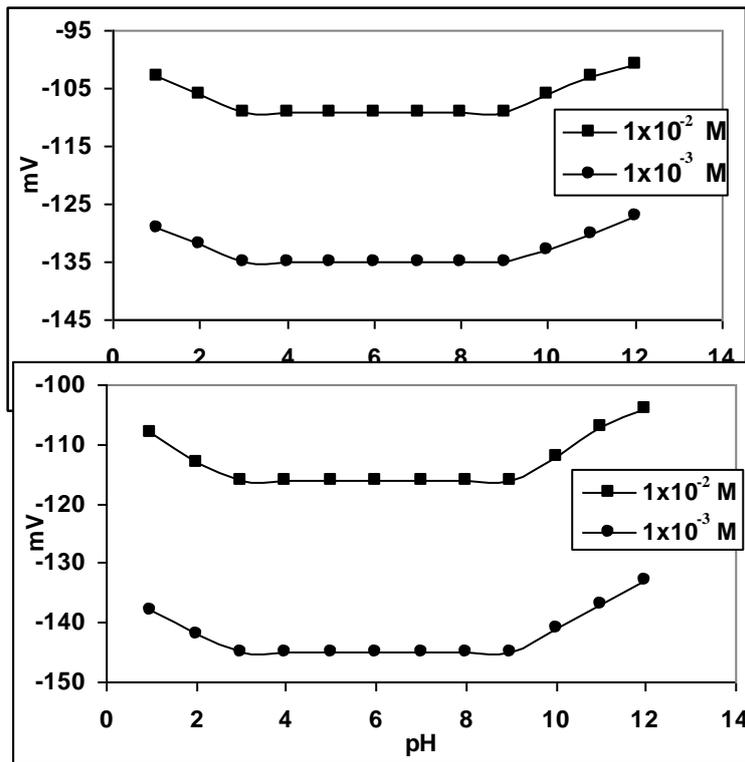
الجدول (2-3) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
23.43	<sup>1</sup> -10x1
28.45	<sup>2</sup> -10x1
18.11	<sup>3</sup> -10x1

3-1-3- تأثير الدالة الحامضية :

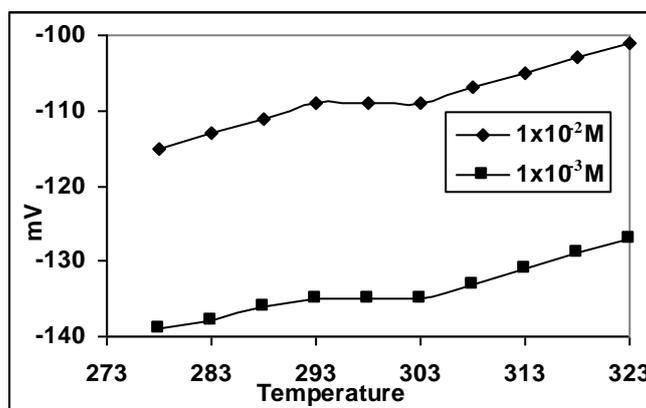
تم دراسة تأثير الدالة الحامضية في استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU أو الـ PVC وباستعمال محلول الملء الداخلي  $10^{-2}$  (مول/لتر ، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية  $10^{-2}$  و  $10^{-3}$  مول/لتر وتم ضبط الدالة الحامضية باستعمال محلول HCl المخفف ومحلول NaOH المخفف ووجد إن أفضل دالة حامضية يمكن أن تعمل بها أقطاب السترونشيوم كانت بمدى (9.0-3.0) كما موضح في الشكلين (5-3) و (6-3). إن سبب تغير جهد الأقطاب بتغير الدالة الحامضية يعزى إلى تداخل أيون الهيدروجين في الدالة الحامضية الواطئة وتكون أيون  $SrOH^+$  في الدالة الحامضية العالية (62,60).

الشكل (5-3) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU  
الشكل (6-3) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC



#### 4-1-3- تأثير درجة الحرارة :

تم دراسة تأثير درجة الحرارة في استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU أو الـ PVC وباستعمال محلول الملء الداخلي  $10^{-2}$  (مول/لتر ، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية  $10^{-2}$  و  $10^{-3}$  مول/لتر على التوالي) ووجد إن أفضل درجة حرارة يمكن أن تعمل بها أقطاب السترونشيوم كانت بمدى (303-293)K إذ



كانت الاستجابة ضمن هذه المديات هي الأفضل للأقطاب الانتقائية المحضرة ويعود ذلك إلى استقرارية المعقد ضمن هذا المدى من درجات الحرارة مما يؤدي إلى إعطاء استجابة نيرنستية أفضل خلال الغشاء الانتقائي<sup>(41)</sup> وكما موضح في الشكلين (7-3) و (8-3) .

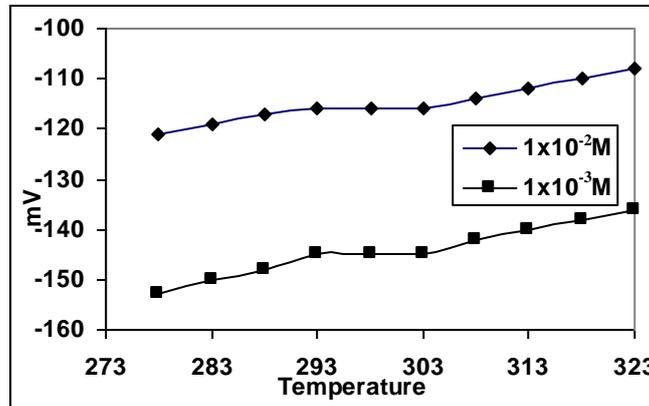
الشكل (7-3) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

الشكل (8-3) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

### 3-1-5- زمن الاستجابة :

إن زمن الاستجابة لقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU تراوح بين (10-60) ثانية ولقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC تراوح زمن الاستجابة بين (8-30) ثانية ، وكما مبين في الجدول ادناه حيث أن زمن الاستجابة يعتمد على تركيز الأيونات في المحلول الخارجي<sup>(102)</sup> .

القطب الأول	زمن الاستجابة / ثانية	القطب الثاني	زمن الاستجابة / ثانية
$2 \cdot 10 \times 1.00$	10	$2 \cdot 10 \times 1.00$	8
$3 \cdot 10 \times 1.00$	19	$3 \cdot 10 \times 1.00$	14



القطب الأول	زمن الاستجابة / ثانية	القطب الثاني	زمن الاستجابة / ثانية
$4 \cdot 10 \times 1.00$	33	$4 \cdot 10 \times 1.00$	20
$5 \cdot 10 \times 1.00$	46	$5 \cdot 10 \times 1.00$	24
$6 \cdot 10 \times 1.00$	60	$6 \cdot 10 \times 1.00$	30

### 3-1-6- تأثير المذيب :

تم دراسة تأثير المذيب باستعمال الميثانول والايثانول كمذيبات يتم مزجها مع محلول الأيون الفلزي وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب الانتقائية المحضرة ، إذ تؤثر هذه المذيبات في استجابة القطب . والجدولان (3-3) و (4-3) يوضحان تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الأقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك بسبب انخفاض ذوبانية ملح السترونشيوم بزيادة نسبة الكحول في الماء وتأثيره في الناقل الأيوني ، إذ قد يذيب قسما منه مما يؤثر في استجابة الأقطاب الانتقائية<sup>(60)</sup> .

الجدول (3-3) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$7 \cdot 10 \times 5.11 - 2 \cdot 10 \times 1.00$	28.76
ميثانول - ماء		
5%	$7 \cdot 10 \times 5.11 - 2 \cdot 10 \times 1.00$	28.76

10%	$7-10 \times 7.49-2-10 \times 1.00$	28.23
15%	$6-10 \times 1.43-2-10 \times 1.00$	27.92
20%	$5-10 \times 3.00-2-10 \times 1.00$	26.32
25%	$4-10 \times 6.51-2-10 \times 1.00$	22.04
ايتانول – ماء		
5%	$7-10 \times 5.11-2-10 \times 1.00$	28.76
10%	$7-10 \times 6.66-2-10 \times 1.00$	28.25
15%	$6-10 \times 8.54-2-10 \times 1.00$	27.36
20%	$5-10 \times 2.59-2-10 \times 1.00$	26.21
25%	$4-10 \times 4.78-2-10 \times 1.00$	24.74

الجدول (3-4) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

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

### 3-1-7- العمر الزمني للقطب :

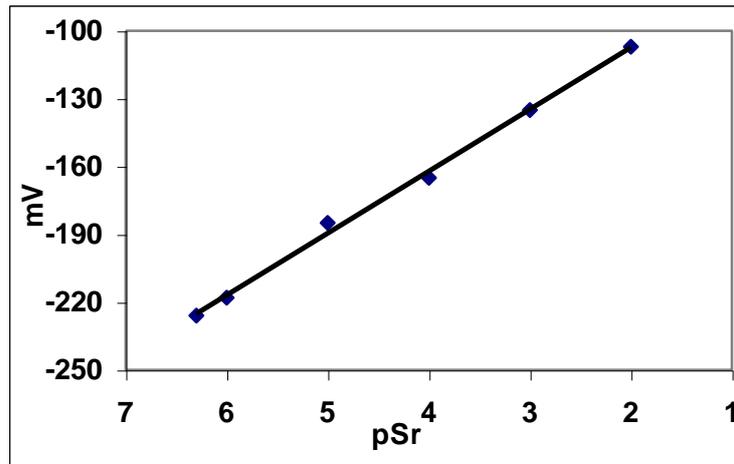
تشير الدراسات السابقة (16) إلى إن سطح الغشاء يفقد حساسيته بسبب تأثير الأيونات المتداخلة أو بعض تأثيرات الاستهلاك للغشاء مثل الاحتكاك الميكانيكي . يتم قياس عمر القطب من خلال معايرته بين فترة زمنية وأخرى وملاحظة الاستجابة النيرنستية له ، إذ وجد إن قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU يعمل لمدة (21) يوماً ، وقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC يعمل لمدة (28) يوماً . وبعد هذه الفترة الزمنية تبدأ حساسية الأقطاب بالانخفاض ويتغير الميل النيرنستي لها .

### 3-2-2- أقطاب السترونشيوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة TBP :

#### 3-2-1- استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة :

أظهر قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة TBP في قالب الـ PU استجابة خطية بين ( $7-10 \times 4.89-2-10 \times 1.00$ ) مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الماء الداخلي ( $2-10 \times 1$ ) مول/لتر من  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى (28.23

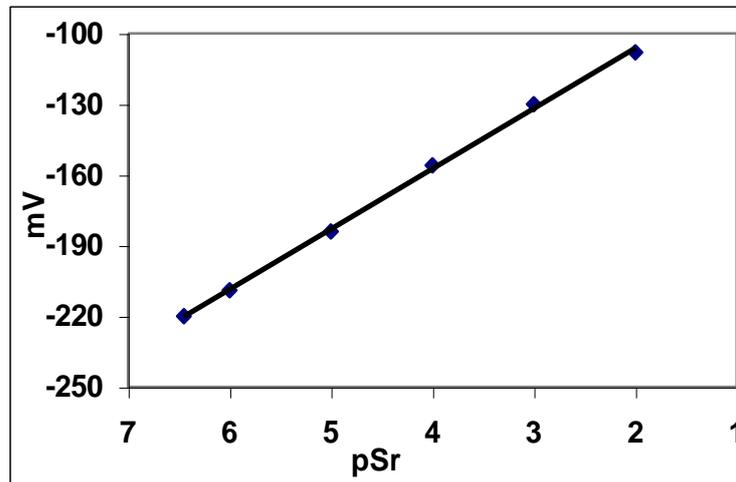
(mV/decade) ومعامل التصحيح  $r$  مساوية إلى (0.9979) وحد التحسس مساويا إلى  $(10 \times 3.71)^{-7}$  مول/لتر . والشكل (9-3) يبين منحنى المعايرة لهذا القطب .



الشكل (9-3) منحنى المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الماء الداخلي  $(2^{-})$   $10 \times 1$  مول/لتر المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PU

أما بالنسبة إلى قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة المدنة TBP في قالب الـ PVC فقد اظهر استجابة خطية بين  $(10 \times 1.00)^{-2}$  و  $(10 \times 3.54)^{-7}$  مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الماء الداخلي  $(10 \times 1)^{-2}$  مول/لتر من  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى  $(28.08 \text{ mV/decade})$  ومعامل التصحيح  $r$  مساوية إلى (0.9994) وحد التحسس مساويا إلى  $(7^{-})$   $10 \times 2.81$  مول/لتر . والشكل (10-3) يبين منحنى المعايرة لهذا القطب .

الشكل (10-3) منحنى المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الماء الداخلي  $(2^{-})$   $10 \times 1$  مول/لتر المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PVC

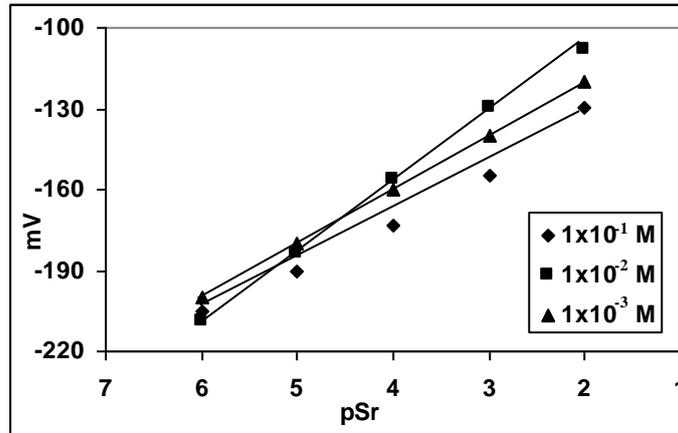
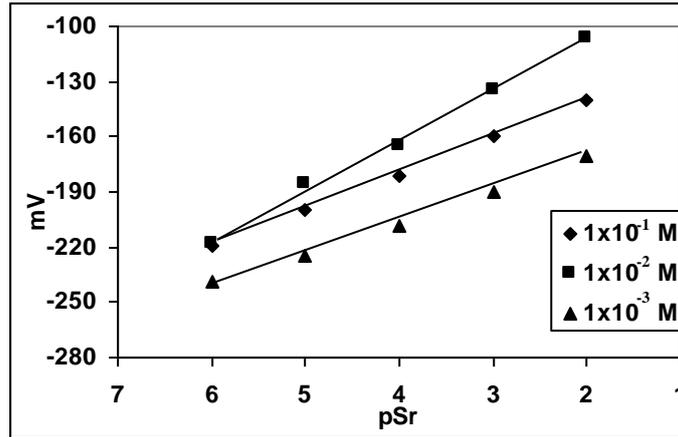


إن مادة الـ TBP هي من المدنات الحاوية على مجموعة الفوسفيت ، إذ أنها تمتاز بامتلاكها تجانسية عالية ولكن لزوجتها واطئة ، كما تعد من المواد عالية السمية <sup>(109)</sup> . وتعد هذه الأقطاب هي الأفضل من حيث عمر القطب .

## 3-2-2- تأثير تركيز محلول الملء الداخلي :

تم دراسة تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة TBP في قالب الـ PU أو الـ PVC وباستخدام تراكيز محاليل ملاً داخلية تتراوح بين ( $10 \times 10^{-1}$  -  $10 \times 10^{-3}$ ) مول/لتر ورسم منحنى المعايرة لكل تركيز , حيث اظهر تركيز محلول الملء الداخلي ( $10 \times 10^{-2}$ ) مول/لتر افضل استجابة نيرنستية لكلا القطبين , إما محاليل الملء الداخلية الأخرى ( $10 \times 10^{-1}$ ) و ( $10 \times 10^{-3}$ ) مول/لتر فقد اظهرت انحرافاً واضحاً عن الاستجابة الخطية النيرنستية وكما موضح في الشكلين (3-11) و (3-12) .

الشكل (3-11) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PU



الشكل (3-12) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC

الجدولان (3-5) و (3-6) يبينان قيم ميل الخطوط المستقيمة المشار لها في الشكل (3-11) و (3-12) ومن خلال قيم الميل وجد أن افضل قيمة له مقارنة للقيمة النيرنستية النظرية عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي مساوياً إلى ( $10 \times 10^{-2}$ ) مول/لتر من محلول  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ويعتقد إن هذا التركيز هو ناتج عن توازن أيون محلول الملء الداخلي مع الأيون الموجود في غشاء القطب ونتيجة لتغير في تركيز المحلول الخارجي ( $a_1$ ) يؤدي إلى تغير في جهد القطب الحدودي ولذلك يتحسس القطب للتركييز المدروسة (1) .

الجدول (3-5) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PU

تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر	Slope mV/decade
-----------------------------------	-----------------

23.25	$10^{-1}$
28.23	$10^{-2}$
21.00	$10^{-3}$

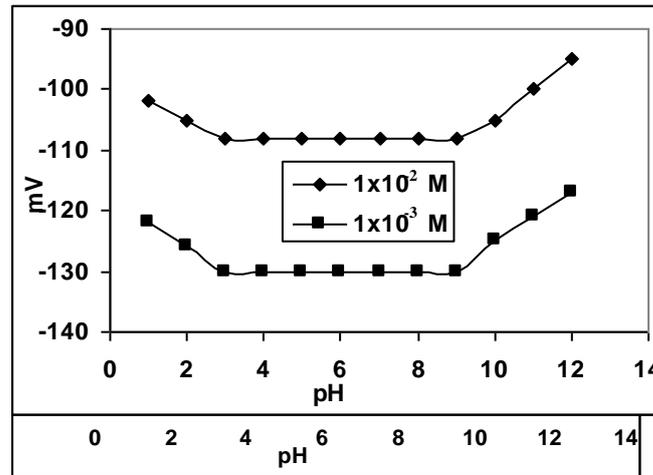
الجدول (6-3) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PVC

Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
22.50	$10^{-1}$
28.08	$10^{-2}$
21.98	$10^{-3}$

### 3-2-3- تأثير الدالة الحامضية :

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية في استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة المدنة TBP في قالب الـ PU أو الـ PVC باستعمال محلول الملء الداخلي ( $10^{-2}$ ) الحامضية باستعمال محلول HCl المخفف ومحلول NaOH المخفف ووجد إن أفضل دالة حامضية يمكن أن تعمل بها أقطاب السترونشيوم كانت بمدى (9.0-3.0) وكما موضح في الشكلين (3-13) و(3-14). إن سبب تغير جهد الأقطاب بتغير الدالة الحامضية يعزى إلى تداخل أيون الهيدروجين في الدالة الحامضية الواطئة وتكون أيون  $SrOH^+$  في الدالة الحامضية العالية (60,62).

الشكل (3-13) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة

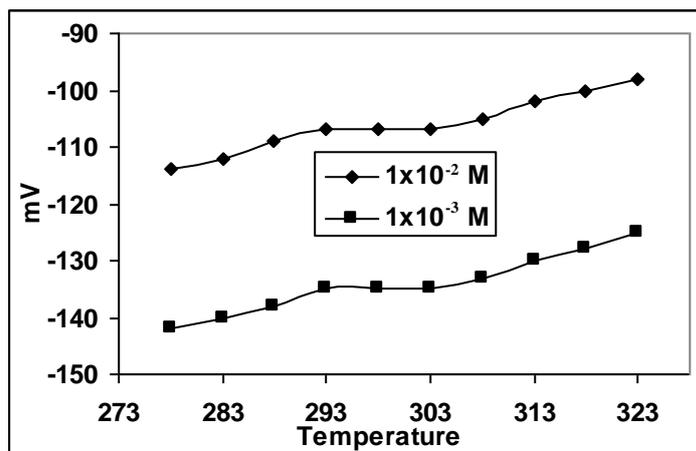


المدنة TBP في قالب الـ PU

الشكل (3-14) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PVC

### 3-2-4- تأثير درجة الحرارة :

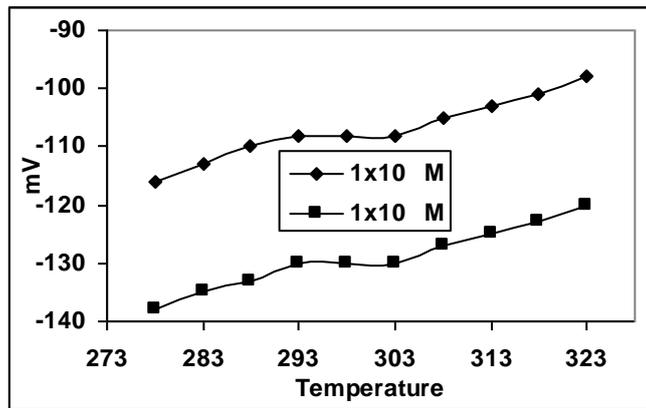
تم دراسة تأثير درجة الحرارة في استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة



DB18C6 والمادة المدنة TBP في قالب الـ PU أو الـ PVC باستعمال محلول الملء الداخلي<sup>(2)</sup> ( $10 \times 1$  مول/لتر ، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية ( $10 \times 1$ )<sup>(2)</sup> و ( $10 \times 1$ )<sup>(3)</sup> مول/لتر ووجد إن أفضل درجة حرارة يمكن أن تعمل بها أقطاب السترونشيوم كانت بمدى K(293-303) إذ كانت الاستجابة ضمن هذه المديات هي الأفضل للأقطاب الانتقائية المحضرة ويعود ذلك إلى استقرارية المعقد ضمن هذا المدى من درجات الحرارة مما يؤدي إلى إعطاء استجابة نيرنستية أفضل خلال الغشاء الانتقائي<sup>(41)</sup> وكما موضح في الأشكال (3-15) و (3-16) .

الشكل (3-15) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PU

الشكل (3-16) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة



المدنة TBP في قالب الـ PVC

### 3-2-5- زمن الاستجابة :

إن زمن الاستجابة لقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PU تراوح بين (15-45) ثانية ولقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PVC تراوح زمن الاستجابة بين (10-35) ثانية ، وكما مبين في الجدول ادناه حيث أن زمن الاستجابة يعتمد على تركيز الأيونات في المحلول الخارجي<sup>(102)</sup> .

القطب الأول	زمن الاستجابة / ثانية	القطب الثاني	زمن الاستجابة / ثانية
$2-10 \times 1.00$	15	$2-10 \times 1.00$	10
$3-10 \times 1.00$	22	$3-10 \times 1.00$	17
$4-10 \times 1.00$	30	$4-10 \times 1.00$	20
$5-10 \times 1.00$	39	$5-10 \times 1.00$	26
$6-10 \times 1.00$	45	$6-10 \times 1.00$	35

### 3-2-6- تأثير المذيب :

تمت دراسة تأثير المذيب باستعمال الميثانول والايثانول كمذيبات يتم مزجها مع محلول الأيون الفلزي وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب ، إذ تؤثر هذه المذيبات في استجابة القطب . والجدولان (3-7) و (3-8) يوضحان تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الأقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك بسبب انخفاض ذوبانية ملح السترونشيوم بزيادة نسبة الكحول في الماء وتأثيره في الناقل الأيوني ، إذ قد يذوب قسماً منه مما يؤثر في استجابة الأقطاب الانتقائية<sup>(60)</sup> .

الجدول (7-3) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PU

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$7-10 \times 4.89 - 2-10 \times 1.00$	28.23
ميثانول - ماء		
5%	$7-10 \times 4.89 - 2-10 \times 1.00$	28.23
10%	$7-10 \times 9.20 - 2-10 \times 1.00$	27.82
15%	$6-10 \times 3.74 - 2-10 \times 1.00$	26.43
20%	$5-10 \times 2.42 - 2-10 \times 1.00$	23.28
25%	$4-10 \times 6.35 - 2-10 \times 1.00$	21.53
إيثانول - ماء		
5%	$7-10 \times 4.89 - 2-10 \times 1.00$	28.23
10%	$7-10 \times 6.82 - 2-10 \times 1.00$	27.61
15%	$6-10 \times 3.57 - 2-10 \times 1.00$	26.54
20%	$5-10 \times 5.04 - 2-10 \times 1.00$	25.33
25%	$4-10 \times 8.33 - 2-10 \times 1.00$	22.87

الجدول (8-3) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$7-10 \times 3.54 - 2-10 \times 1.00$	28.08
ميثانول - ماء		
5%	$7-10 \times 3.54 - 2-10 \times 1.00$	28.08
10%	$7-10 \times 8.70 - 2-10 \times 1.00$	27.56
15%	$6-10 \times 3.28 - 2-10 \times 1.00$	26.14
20%	$5-10 \times 5.33 - 2-10 \times 1.00$	25.49
25%	$4-10 \times 9.21 - 2-10 \times 1.00$	22.67
إيثانول - ماء		
5%	$7-10 \times 3.54 - 2-10 \times 1.00$	28.08
10%	$7-10 \times 7.74 - 2-10 \times 1.00$	27.25
15%	$6-10 \times 4.25 - 2-10 \times 1.00$	25.82
20%	$5-10 \times 6.65 - 2-10 \times 1.00$	24.94
25%	$4-10 \times 9.27 - 2-10 \times 1.00$	22.60

### 7-2-3- العمر الزمني للقطب :

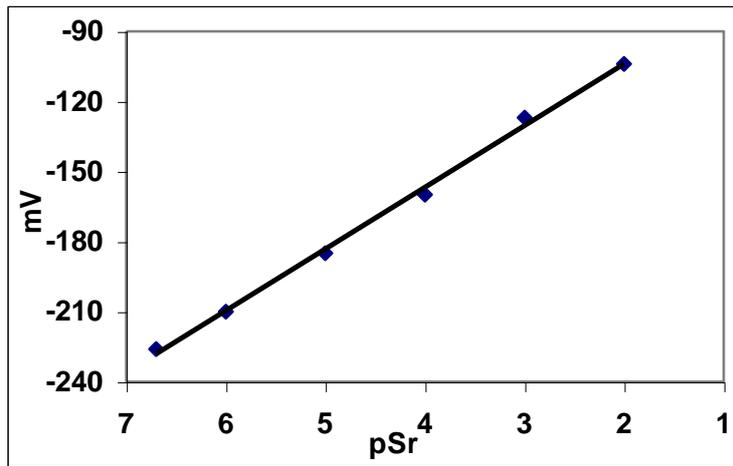
تم قياس عمر القطب من خلال معايرته بين فترة زمنية وأخرى وملاحظة الاستجابة النيرنستية له ، إذ وجد إن قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PU يعمل لمدة (19) يوماً , وقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC يعمل لمدة (29) يوماً . وبعد هذه الفترة الزمنية تبدأ حساسية الأقطاب بالانخفاض ويتغير الميل النيرنستي لها .

### 3-3- أقطاب السترونشيوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة DBP :

#### 3-3-1- استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة :

اظهر قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DBP في قالب الـ PU استجابة خطية بين  $(10 \times 1.00 \times 10^{-2})$  مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي  $(10 \times 10^{-2})$  مول/لتر من  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى 27.12 (mV/decade) ومعامل التصحيح r مساوية إلى (0.9986) وحد التحسس مساويا إلى  $(10 \times 1.41 \times 10^{-7})$  مول/لتر. والشكل (3-17) يبين منحني المعايرة لهذا القطب.

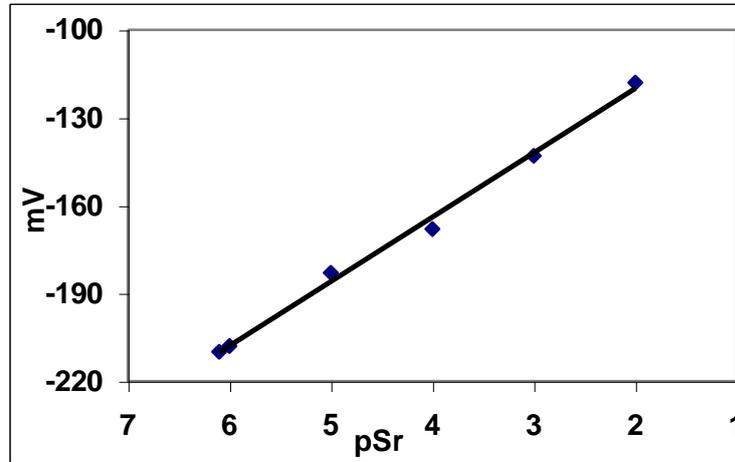
الشكل (3-17) منحني المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي  $(10 \times 10^{-2})$  مول/لتر المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU



أما بالنسبة إلى قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DBP في قالب الـ PVC فقد اظهر استجابة خطية بين  $(10 \times 1.00 \times 10^{-2})$  مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي  $(10 \times 10^{-2})$  مول/لتر من  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى 26.33 mV/decade) ومعامل التصحيح r مساوية إلى (0.9968) وحد التحسس مساويا إلى  $(10 \times 6.02 \times 10^{-7})$  مول/لتر. والشكل (3-18) يبين منحني المعايرة لهذا القطب.

إن مادة الـ DBP هي من الملدنات التي تمتاز بامتلاكها سلاسل اليفاتية من  $(-CH_2-)$  التي تعمل على إعطاء تجانسية عالية لغشاء القطب المحضر (87). وتعد هذه الأقطاب هي الأفضل من حيث مدى الاستجابة وحد التحسس.

الشكل (3-18) منحني المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي  $(2^-)$

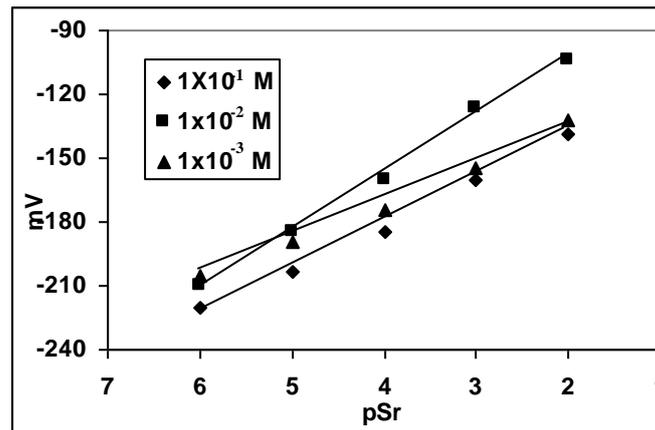


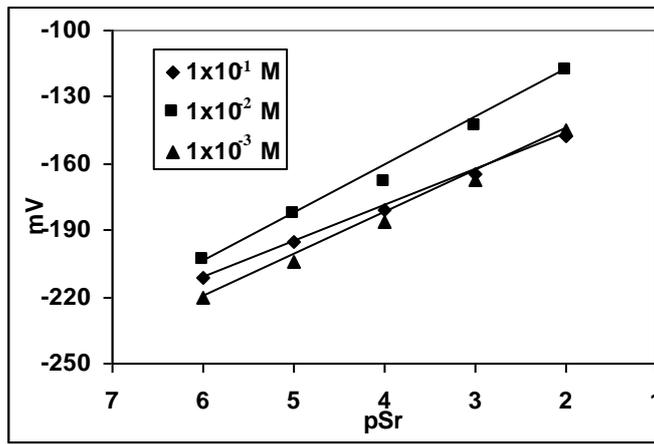
الشكل (3-18) منحني المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي  $(2^-)$

### 3-3-2- تأثير تركيز محلول الملء الداخلي :

تم دراسة تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DBP في قالب الـ PU أو الـ PVC واستخدمت تراكيز محاليل ملاء داخلية تتراوح بين  $(10x10^{-1})$  -  $(10x10^{-3})$  مول/لتر ورسم منحني المعايرة لكل تركيز , حيث أظهر تركيز محلول الملء الداخلي  $(10x10^{-2})$  مول/لتر أفضل استجابة لكلا القطبين ، إما محاليل الملء الداخلية الأخرى  $(10x10^{-1})$  و  $(10x10^{-3})$  مول/لتر فقد أظهرت انحرافا واضحا عن الاستجابة النيرنستية وكما موضح في الشكلين (3-19) و (3-20).

الشكل (3-19) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU





الشكل (20-3) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PVC

يبين الجدولان (9-3) و (10-3) قيم ميل الخطوط المستقيمة المشار لها في الشكل (19-3) و (20-3) مع ملاحظة إن قيم الميل لأقطاب السترونشيوم في قالب الـ PU والـ PVC أعطت ميلاً نيرنستياً بعيداً نوعاً ما عن الميل النيرنستي النظري وهذا يدل على إن المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU وفي قالب الـ PVC تسبب في تقيد حركة الأيونات داخل غشاء القطب بسبب امتلاك مادة DBP سلاسل اليفاتية (-CH<sub>2</sub>) التي تؤدي إلى تجانسية قليلة وبالتالي إلى نفاذية واطئة لأيونات السترونشيوم من المحلول الخارجي إلى المحلول الداخلي وبالعكس لتعطي الاستجابة لذلك أعطت ميل واطيء نسبياً (50).  
الجدول (9-3) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU

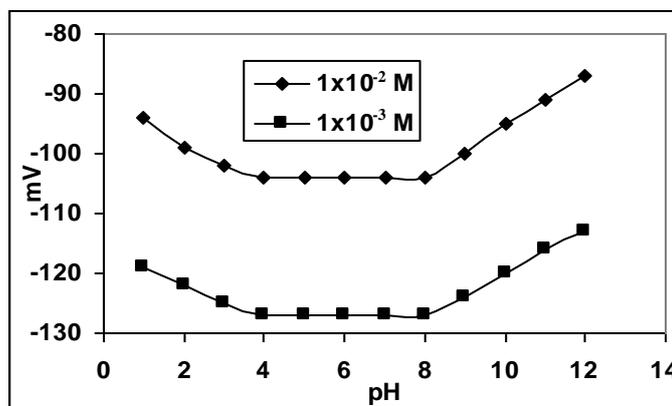
Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
25.10	1 <sup>-10</sup> x1
27.12	2 <sup>-10</sup> x1
22.51	3 <sup>-10</sup> x1

الجدول (10-3) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PVC

Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
24.57	1 <sup>-10</sup> x1
26.33	2 <sup>-10</sup> x1
21.18	3 <sup>-10</sup> x1

### 3-3-3- تأثير الدالة الحامضية :

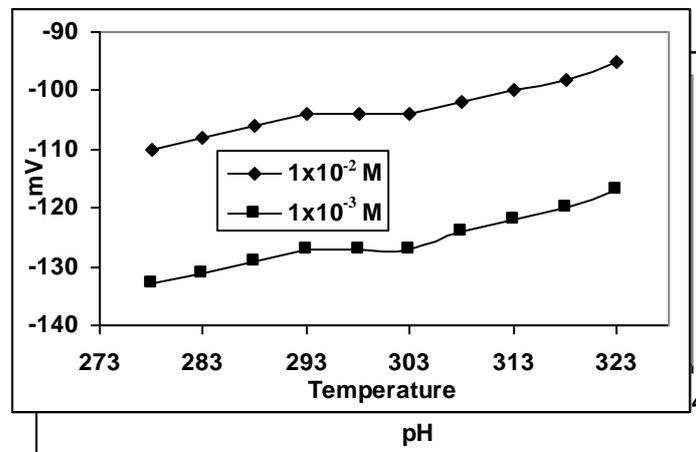
تم دراسة تأثير الدالة الحامضية في استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DBP في قالب الـ PU أو الـ PVC وباستعمال محلول الملء الداخلي (10<sup>-2</sup> مول/لتر ، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية (10<sup>-2</sup>) و (10<sup>-3</sup>) مول/لتر وتم ضبط الدالة الحامضية باستعمال محلول HCl المخفف ومحلول NaOH المخفف ووجد إن أفضل دالة حامضية يمكن أن تعمل بها أقطاب السترونشيوم كانت بمدى (4.0-8.0) وكما موضح في الشكلين (21-3) و (22-3). إن سبب تغير جهد الأقطاب بتغير الدالة الحامضية يعزى إلى تداخل أيون الهيدروجين في



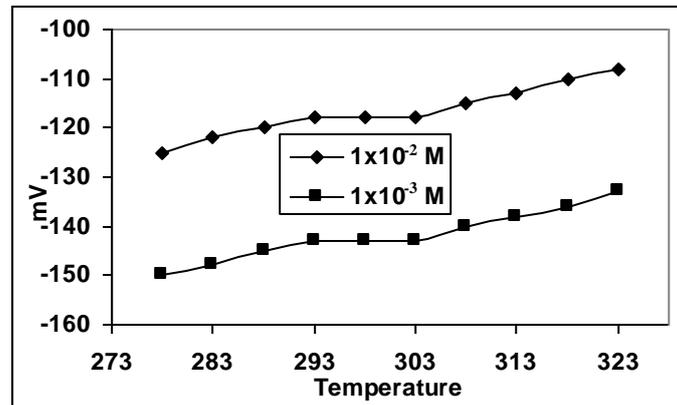
الدالة الحامضية الواطئة وتكون أيون  $SrOH^+$  في الدالة الحامضية العالية (62.60).  
 الشكل (21-3) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة  
 المدنة DBP في قالب الـ PU  
 الشكل (22-3) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة  
 المدنة DBP في قالب الـ PVC

### 4-3-3- تأثير درجة الحرارة :

تم دراسة تأثير درجة الحرارة في استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة المدنة DBP في قالب الـ PU أو الـ PVC وباستعمال محلول الملء الداخلي ( $10 \times 10^{-2}$  مول/لتر ، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية ( $10 \times 10^{-2}$ ) و ( $10 \times 10^{-3}$ ) مول/لتر ووجد إن أفضل درجة حرارة يمكن أن تعمل بها أقطاب السترونشيوم كانت بمدى K(293-303) إذ كانت الاستجابة ضمن هذه المديات هي الأفضل للأقطاب الانتقائية المحضرة ويعود ذلك إلى استقرارية المعقد ضمن هذا المدى من درجات الحرارة مما يؤدي إلى إعطاء استجابة نيرنستية أفضل



خلال الغشاء الانتقائي (41) وكما موضح في الشكلين (23-3) و (24-3).



الشكل (23-3) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU  
 الشكل (24-3) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC

### 5-3-3- زمن الاستجابة :

إن زمن الاستجابة لقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU تراوح بين (120-33) ثانية ولقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC تراوح زمن الاستجابة بين (85-20) ثانية ، وكما مبين في الجدول ادناه حيث أن زمن الاستجابة يعتمد على تركيز الأيونات في المحلول الخارجي (102).

القطب الأول	زمن الاستجابة / ثانية	القطب الثاني	زمن الاستجابة / ثانية
$2^{-10} \times 1.00$	20	$2^{-10} \times 1.00$	33
$3^{-10} \times 1.00$	34	$3^{-10} \times 1.00$	50
$4^{-10} \times 1.00$	48	$4^{-10} \times 1.00$	67
$5^{-10} \times 1.00$	65	$5^{-10} \times 1.00$	88
$6^{-10} \times 1.00$	85	$6^{-10} \times 1.00$	120

### 6-3-3- تأثير المذيب :

تمت دراسة تأثير المذيب باستعمال الميثانول والايثانول كمذيبات يتم مزجها مع محلول الأيون الفلزي وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب الانتقائية المحضرة ، إذ تؤثر هذه المذيبات في استجابة القطب . والجدولان (3-11) و(3-12) يوضحان تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الأقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك بسبب انخفاض ذوبانية ملح السترونشيوم بزيادة نسبة الكحول في الماء وتأثيره في الناقل الأيوني ، إذ قد يذوب قسما منه مما يؤثر في استجابة الأقطاب الانتقائية (70) .

الجدول (3-11) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$7^{-10} \times 1.99 - 2^{-10} \times 1.00$	27.12
ميثانول - ماء		
5%	$7^{-10} \times 1.99 - 2^{-10} \times 1.00$	27.12
10%	$7^{-10} \times 5.31 - 2^{-10} \times 1.00$	26.94
15%	$6^{-10} \times 3.42 - 2^{-10} \times 1.00$	25.72
20%	$5^{-10} \times 2.95 - 2^{-10} \times 1.00$	24.93
25%	$4^{-10} \times 8.53 - 2^{-10} \times 1.00$	24.38
ايثانول - ماء		
5%	$7^{-10} \times 1.99 - 2^{-10} \times 1.00$	27.12
10%	$6^{-10} \times 3.51 - 2^{-10} \times 1.00$	26.33
15%	$6^{-10} \times 7.81 - 2^{-10} \times 1.00$	26.06
20%	$5^{-10} \times 3.21 - 2^{-10} \times 1.00$	25.47
25%	$4^{-10} \times 1.92 - 2^{-10} \times 1.00$	24.63

الجدول (3-12) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$7^{-10} \times 7.94 - 2^{-10} \times 1.00$	26.33
ميثانول - ماء		
5%	$7^{-10} \times 7.94 - 2^{-10} \times 1.00$	26.33
10%	$6^{-10} \times 3.22 - 2^{-10} \times 1.00$	25.51
15%	$6^{-10} \times 8.20 - 2^{-10} \times 1.00$	24.81
20%	$5^{-10} \times 2.15 - 2^{-10} \times 1.00$	23.81
25%	$4^{-10} \times 1.61 - 2^{-10} \times 1.00$	21.87
ايثانول - ماء		
5%	$7^{-10} \times 7.94 - 2^{-10} \times 1.00$	26.33
10%	$6^{-10} \times 1.11 - 2^{-10} \times 1.00$	25.96
15%	$6^{-10} \times 9.38 - 2^{-10} \times 1.00$	24.62

20%	${}^5-10 \times 3.51 - {}^2-10 \times 1.00$	23.91
25%	${}^4-10 \times 1.65 - {}^2-10 \times 1.00$	22.92

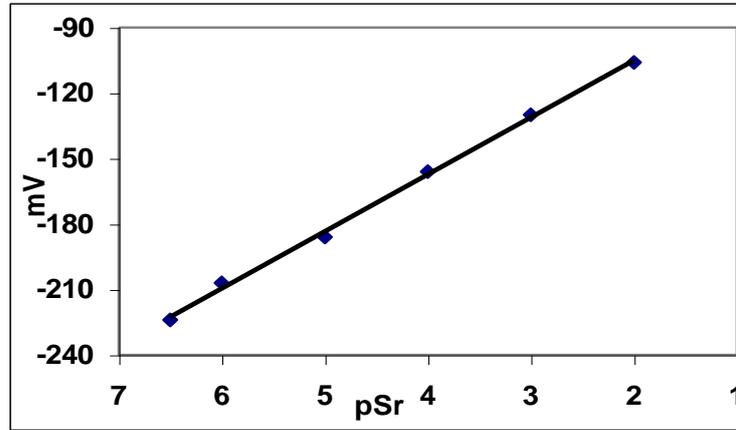
**7-3-3- العمر الزمني للقطب :**

تم قياس عمر القطب من خلال معايرته بين فترة زمنية وأخرى وملاحظة الاستجابة النيرنستية له ، إذ وجد إن قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU يعمل لمدة (16) يوماً , وقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PVC يعمل لمدة (25) يوماً . وبعد هذه الفترة الزمنية تبدأ حساسية الأقطاب بالانخفاض ويتغير الميل النيرنستي لها .

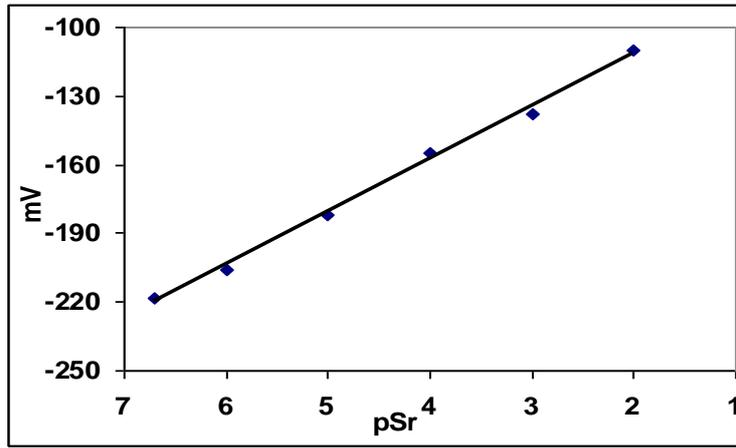
**4-3- أقطاب السترونشيوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة CN :****1-4-3- استجابة الأقطاب ومنحنى المعايرة :**

أظهر قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة CN في قالب الـ PU استجابة خطية بين ( $10 \times 1.00 - 10 \times 3.16^{-7}$ ) مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي ( $10 \times 1^{-2}$ ) مول/لتر من  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى (26.14 mV/decade) ومعامل التصحيح r مساوية إلى (0.9990) وحد التحسس مساويا إلى ( $10 \times 2.18^{-7}$ ) مول/لتر . والشكل (3-25) يبين منحنى المعايرة لهذا القطب .

الشكل (3-25) منحنى المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي ( $10 \times 1^{-2}$ ) مول/لتر المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU



أما بالنسبة إلى قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة CN في قالب الـ PVC فقد أظهر استجابة خطية بين ( $10 \times 1.00 - 10 \times 1.99^{-7}$ ) مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي ( $10 \times 1^{-2}$ ) مول/لتر من  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى (24.25 mV/decade) ومعامل التصحيح r مساوية إلى (0.9981) وحد التحسس مساويا إلى ( $10 \times 1.58^{-7}$ ) مول/لتر . والشكل (3-26) يبين منحنى المعايرة لهذا القطب .



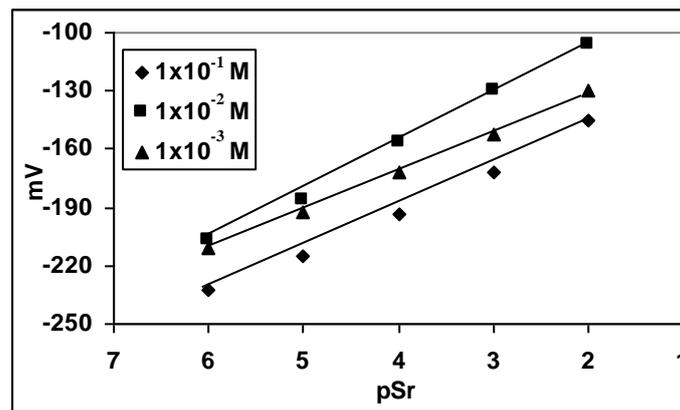
الشكل (3-26) منحنى المعايرة لقطب السترونشيوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملاء الداخلي  $10 \times 10^{-1}$  مول/لتر المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC

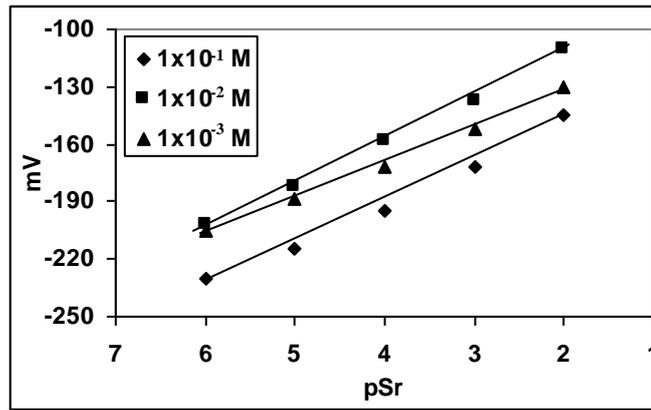
إن مادة الـ CN هي من الملدنات الحاوية على حلقة نفتالين ، حيث تكون ذات تجانسية قليلة مع البوليمر المستعمل وبالتالي تؤدي إلى تلف غشاء القطب المحضر بعد عدة أيام <sup>(41)</sup> .

### 3-4-2- تأثير تركيز محلول الملاء الداخلي :

تم دراسة تأثير تركيز محلول الملاء الداخلي في استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة CN في قالب الـ PU أو الـ PVC باستعمال تراكيز محاليل ملاء داخلية تتراوح بين  $(10 \times 10^{-1} - 10 \times 10^{-3})$  مول/لتر ورسم منحنى المعايرة لكل تركيز ، حيث أظهر تركيز محلول الملاء الداخلي  $(10 \times 10^{-2})$  مول/لتر أفضل استجابة نوعاً ما لكلا القطبين ، إما محاليل الملاء الداخلية الأخرى  $(10 \times 10^{-1})$  و  $(10 \times 10^{-3})$  مول/لتر فقد أظهرت انحرافاً واضحاً عن الاستجابة الخطية النيرنستية وكما موضح في الأشكال (3-27) و (3-28) .

الشكل (3-27) تأثير تركيز محلول الملاء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU





الشكل (3-28) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC

يبين الجدولان (3-13) و (3-14) قيم ميل الخطوط المستقيمة المشار لها في الشكل (3-27) و (3-28) مع ملاحظة إن قيم الميل لأقطاب السترونشيوم في قالب الـ PU والـ PVC أعطت ميلاً نيرنستياً بعيداً كثيراً عن الميل النيرنستي النظري وهذا يؤكد عدم إمكانية استعمال هذه الأقطاب في القياسات التحليلية حيث يعتقد إن مادة الـ CN الموجودة في الغشاء تفيد حركة الأيونات بين المحلولين الخارجي والداخلي وبالعكس لتعطي الاستجابة لذلك لم تعط ميلاً مقارباً للميل النظري<sup>(88)</sup>.

الجدول (3-13) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU

Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
22.10	$1 \cdot 10^{-1}$
26.14	$2 \cdot 10^{-1}$
21.16	$3 \cdot 10^{-1}$

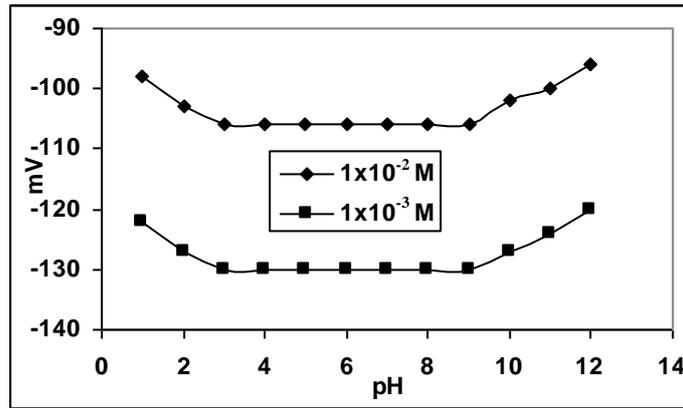
الجدول (3-14) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC

Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
22.50	$1 \cdot 10^{-1}$
24.25	$2 \cdot 10^{-1}$
23.20	$3 \cdot 10^{-1}$

### 3-4-3- تأثير الدالة الحامضية :

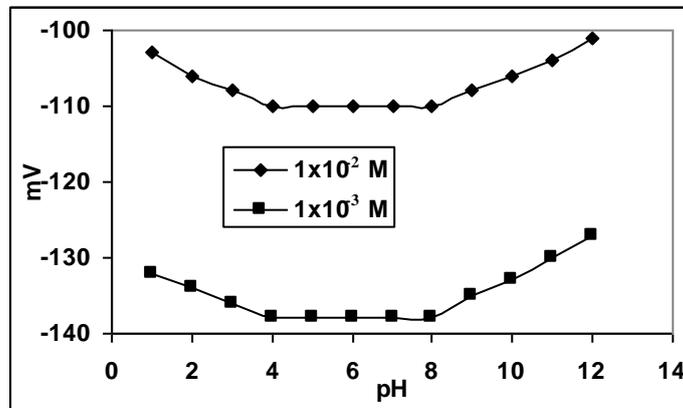
تم دراسة تأثير الدالة الحامضية في استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة CN في قالب الـ PU أو الـ PVC باستعمال محلول الملء الداخلي ( $2 \cdot 10^{-1}$ ) مول/لتر، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية ( $2 \cdot 10^{-1}$ ) و ( $3 \cdot 10^{-1}$ ) مول/لتر وتم ضبط الدالة الحامضية باستعمال محلول HCl المخفف ومحلول NaOH المخفف ووجد إن أفضل دالة حامضية يمكن أن تعمل بها أقطاب السترونشيوم كانت بمدى (3.0-9.0) وكما موضح في الأشكال (3-29) و (3-30).

إن سبب تغير جهد الأقطاب بتغير الدالة الحامضية يعزى إلى تداخل أيون الهيدروجين في الدالة الحامضية الواطئة وتكون أيون  $\text{SrOH}^+$  في الدالة الحامضية العالية (62,60) .  
الشكل (29-3) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة



المعدنة CN في قالب الـ PU

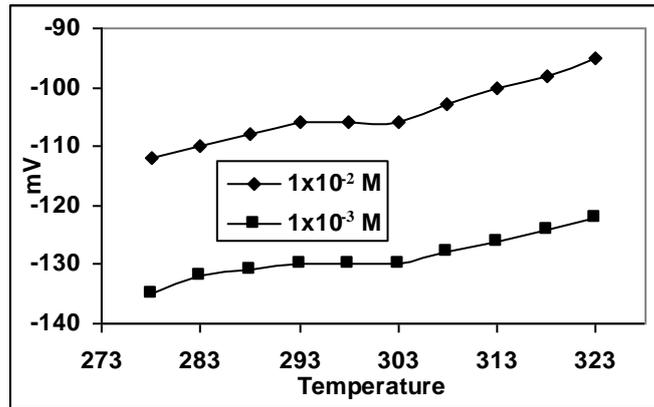
الشكل (30-3) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة



المعدنة CN في قالب الـ PVC

#### 4-4-3- تأثير درجة الحرارة :

تم دراسة تأثير درجة الحرارة في استجابة أقطاب السترونشيوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة CN في قالب الـ PU أو الـ PVC باستعمال محلول الملء الداخلي ( $10^{-2}$ )



مول/لتر ، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية ( $10^{-2}$ ) و ( $10^{-3}$ ) مول/لتر ووجد إن أفضل درجة حرارة يمكن أن تعمل بها أقطاب السترونشيوم كانت بمدى (293-303)K إذ كانت الاستجابة ضمن هذه المديات هي الأفضل للأقطاب الانتقائية المحضرة ويعود ذلك إلى استقرارية المعقد ضمن هذا المدى من درجات الحرارة مما يؤدي إلى إعطاء أفضل استجابة من خلال الغشاء الانتقائي<sup>(41)</sup> وكما موضح في الأشكال (31-3) و (32-3) .

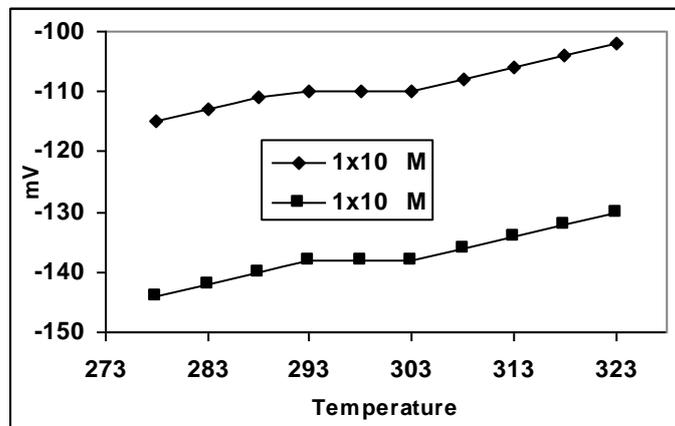
الشكل (31-3) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU

الشكل (32-3) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC

### 3-4-5- زمن الاستجابة :

إن زمن الاستجابة لقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU تراوح بين (60-180) ثانية ولقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC تراوح زمن الاستجابة بين (40-120) ثانية ، وكما مبين في الجدول أدناه حيث أن زمن الاستجابة يعتمد على تركيز الأيونات في المحلول الخارجي<sup>(102)</sup> .

القرب الأول	زمن الاستجابة / ثانية	القرب الثاني	زمن الاستجابة / ثانية
$10^{-2}$	60	$10^{-1}$	40



67	$10^{-3}$	85	$10^{-3}$
80	$10^{-4}$	110	$10^{-4}$
96	$10^{-5}$	145	$10^{-5}$
120	$10^{-6}$	180	$10^{-6}$

إن زمن الاستجابة الطويل يؤكد على إن حركة الأيونات عبر الغشاء بطيئة بسبب طبيعة مادة الـ CN الملدنة ذات التجانسية القليلة التي تؤدي إلى انخفاض قيم الميل النيرنستي لأقطاب عن القيمة النظرية .

### 3-4-6- تأثير المذيب :

تمت دراسة تأثير المذيب باستعمال الميثانول والايثانول كمذيبات يتم مزجها مع محلول الأيون الفلزي وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب ، إذ تؤثر هذه المذيبات في استجابة القطب . والجدولان (3-15) و (3-16) يوضحان تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الأقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك بسبب انخفاض ذوبانية ملح السترونشيوم بزيادة نسبة الكحول في الماء وتأثيره في الناقل الأيوني ، إذ قد يذوب قسما منه مما يؤثر في استجابة الأقطاب الانتقائية (60) .

الجدول (3-15) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$7-10 \times 3.16 - 2-10 \times 1.00$	26.14
ميثانول - ماء		
5%	$7-10 \times 3.16 - 2-10 \times 1.00$	26.14
10%	$7-10 \times 9.24 - 2-10 \times 1.00$	26.03
15%	$6-10 \times 8.54 - 2-10 \times 1.00$	25.81
20%	$5-10 \times 5.17 - 2-10 \times 1.00$	22.36
25%	$4-10 \times 7.12 - 2-10 \times 1.00$	21.38
ايثانول - ماء		
5%	$7-10 \times 3.16 - 2-10 \times 1.00$	26.14
10%	$6-10 \times 1.21 - 2-10 \times 1.00$	26.00
15%	$6-10 \times 9.30 - 2-10 \times 1.00$	25.53
20%	$5-10 \times 7.82 - 2-10 \times 1.00$	25.13
25%	$4-10 \times 9.20 - 2-10 \times 1.00$	23.33

### 3-4-7- العمر الزمني للقطب :

تم قياس عمر القطب من خلال معايرته بين فترة زمنية وأخرى وملاحظة الاستجابة النيرنستية له ، إذ وجد إن قطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU يعمل لمدة (6) أيام ، وقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC يعمل لمدة (8) أيام . وبعد هذه الفترة الزمنية تبدأ حساسية الأقطاب بالانخفاض ويتغير الميل النيرنستي لها .

الجدول (3-16) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$7-10 \times 1.99 - 2-10 \times 1.00$	24.25
ميثانول - ماء		
5%	$7-10 \times 1.99 - 2-10 \times 1.00$	24.24
10%	$7-10 \times 3.82 - 2-10 \times 1.00$	24.16
15%	$6-10 \times 8.87 - 2-10 \times 1.00$	23.85
20%	$5-10 \times 6.30 - 2-10 \times 1.00$	23.21
25%	$4-10 \times 5.52 - 2-10 \times 1.00$	20.90

ايتانول - ماء		
5%	$7-10 \times 1.99-2-10 \times 1.00$	24.25
10%	$7-10 \times 3.52-2-10 \times 1.00$	24.20
15%	$6-10 \times 7.85-2-10 \times 1.00$	23.93
20%	$5-10 \times 5.63-2-10 \times 1.00$	23.34
25%	$4-10 \times 8.94-2-10 \times 1.00$	22.17

ويبين الجدولان (17-3) و (18-3) ملخص النتائج التي تم الحصول عليها من عمل أقطاب السترونشيوم الانتقائية من حيث مدى الاستجابة ، الميل النيرنستي ، معامل التصحيح ، حد التحسس ، مدى الدالة الحامضية ، مدى درجة الحرارة ، زمن الاستجابة وعمر القطب . ومن هذين الجدولين يتبين إن أفضل الأقطاب الانتقائية المحضرة لأيون السترونشيوم كانت المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU والـ PVC باستعمال محلول الملء الداخلي ( $10 \times 1-2$ ) مول/لتر ، حيث أعطت ميلاً نيرنستياً مقارب للميل النيرنستي النظري مقارنة ببقية الأقطاب الانتقائية المحضرة باستعمال المواد الملدنة الأخرى بسبب كون مادة DOPP الملدنة ذات تجانسية عالية وتعمل على سهولة حركة الأيونات عبر الغشاء الانتقائي المحضر (50) .

الجدول (17-3) ملخص أقطاب السترونشيوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PU

عمر القطب يوم	زمن الاستجابة ثانية	مدى درجة الحرارة K	مدى الدالة الحامضية	حد التحسس مول/لتر	معامل التصحيح	Slope Mv/decade	مدى الاستجابة مول/لتر	المادة الملدنة
21	60-10	303-293	9.0-3.0	$7^{-10} \times 3.31$	0.9993	28.76	$7^{-10} \times 5.11 - 2^{-10} \times 1.00$	DOPP
19	45-15	303-293	9.0-3.0	$7^{-10} \times 3.71$	0.9979	28.23	$7^{-10} \times 4.89 - 2^{-10} \times 1.00$	TBP
16	120-33	303-293	8.0-4.0	$7^{-10} \times 1.41$	0.9986	27.12	$7^{-10} \times 1.99 - 2^{-10} \times 1.00$	DBP
6	180-60	303-293	9.0-3.0	$7^{-10} \times 2.18$	0.9990	26.14	$7^{-10} \times 3.16 - 2^{-10} \times 1.00$	CN

الجدول (18-3) ملخص أقطاب السترونشيوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PVC

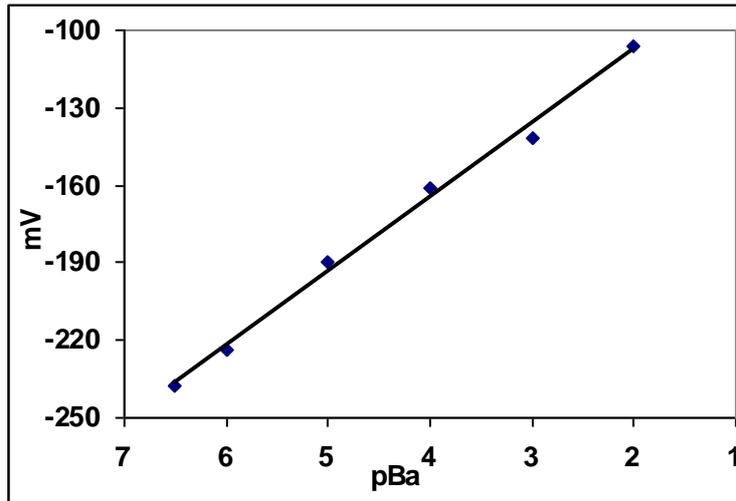
عمر القطب يوم	زمن الاستجابة ثانية	مدى درجة الحرارة K	مدى الدالة الحامضية	حد التحسس مول/لتر	معامل التصحيح	Slope mV/decade	مدى الاستجابة مول/لتر	المادة الملدنة
28	30-8	303-293	9.0-3.0	$7^{-10} \times 4.67$	0.9985	28.45	$7^{-10} \times 6.30 - 2^{-10} \times 1.00$	DOPP
29	35-10	303-293	9.0-3.0	$7^{-10} \times 2.81$	0.9994	28.08	$7^{-10} \times 3.54 - 2^{-10} \times 1.00$	TBP
25	85-20	303-293	8.0-4.0	$7^{-10} \times 6.02$	0.9968	26.33	$7^{-10} \times 7.91 - 2^{-10} \times 1.00$	DBP
8	120-40	303-293	9.0-3.0	$7^{-10} \times 1.58$	0.9981	24.25	$7^{-10} \times 1.99 - 2^{-10} \times 1.00$	CN

### 3-5- أقطاب الباريوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة DOPP :

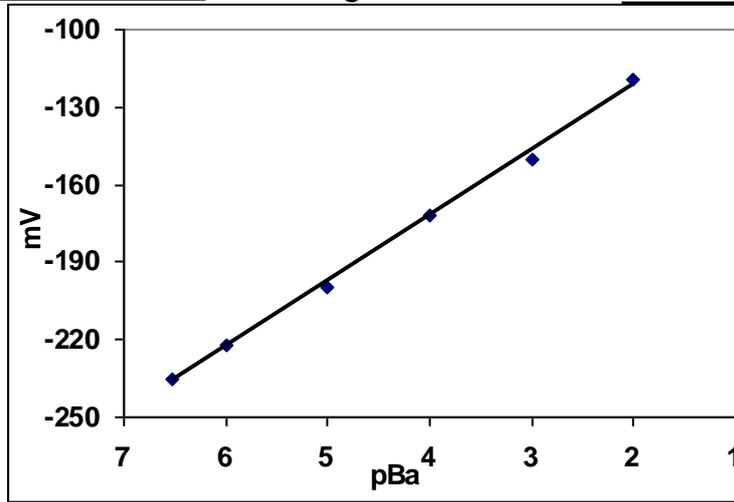
#### 3-5-1- استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة :

أظهر قطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU استجابة خطية بين ( $10 \times 1.00 - 10^{-2} \times 3.10$ ) مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي ( $10 \times 1$ ) مول/لتر من  $BaCl_2$ . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى ( $28.55 \text{ mV/decade}$ ) ومعامل التصحيح  $r$  مساوية إلى ( $0.9972$ ) وحد التحسس مساويا إلى ( $10^{-7} \times 2.39$ ) مول/لتر. والشكل (3-33) يبين منحني المعايرة لهذا القطب.

الشكل (3-33) منحني المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي ( $10 \times 1$ ) مول/لتر المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU



أما بالنسبة إلى قطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC فقد أظهر استجابة خطية بين ( $10 \times 1.00 - 10^{-2} \times 3.02$ ) مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي ( $10 \times 1$ ) مول/لتر من  $BaCl_2$ . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى ( $28.26 \text{ mV/decade}$ ) ومعامل التصحيح  $r$  مساوية إلى ( $0.9981$ ) وحد التحسس مساويا إلى ( $10^{-7} \times 2.51$ ) مول/لتر. والشكل (3-34) يبين منحني المعايرة لهذا القطب. إن صفات الاستجابة التي أظهرتها هذه الأقطاب تعد الأفضل بين الأقطاب المحضرة لأيون الباريوم في هذه الدراسة من حيث الميل النيرنستي.

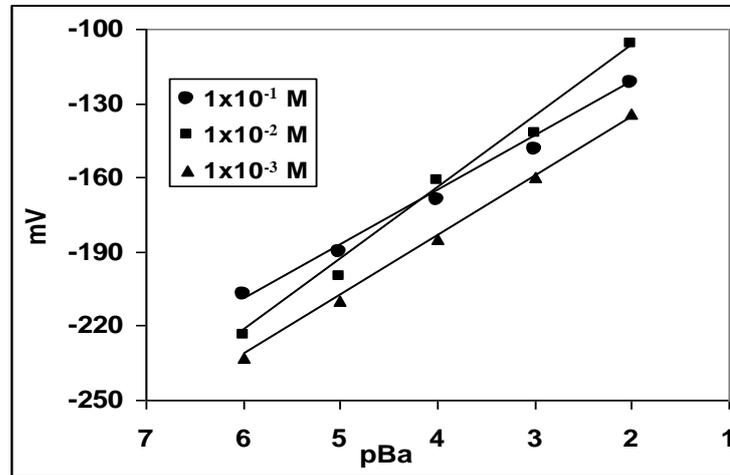


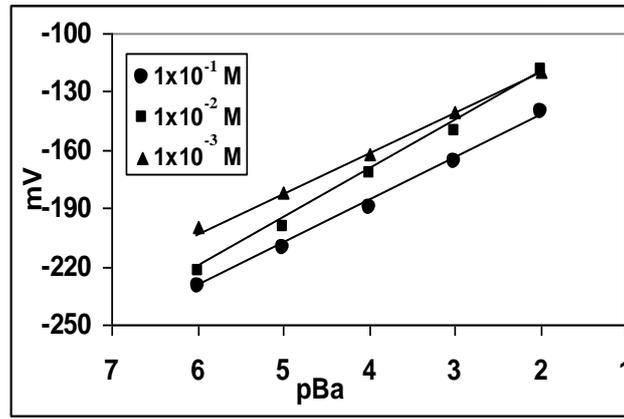
الشكل (34-3) منحنى المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الماء الداخلي  $10 \times 10^{-1}$  مول/لتر المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

### 3-5-2- تأثير تركيز محلول الماء الداخلي :

تم دراسة تأثير تركيز محلول الماء الداخلي في استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU أو الـ PVC وباستخدام تراكيز محاليل ملاء داخلية تتراوح بين  $(10 \times 10^{-1} - 10 \times 10^{-3})$  مول/لتر ورسم منحنى المعايرة لكل تركيز ، حيث اظهر تركيز محلول الماء الداخلي  $(10 \times 10^{-2})$  مول/لتر افضل استجابة نيرنستية لكلا القطبين ، إما محاليل الماء الداخلية الأخرى  $(10 \times 10^{-1})$  و  $(10 \times 10^{-3})$  مول/لتر فقد اظهرت انحرافا واضحا عن الاستجابة الخطية النيرنستية وكما موضح في الأشكال (35-3) و (36-3) .

الشكل (35-3) تأثير تركيز محلول الماء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU





الشكل (3-36) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

الجدولان (3-19) و (3-20) يبينان قيم ميل الخطوط المستقيمة المشار لها في الشكل (3-35) و (3-36) ومن خلال قيم الميل وجد أن أفضل قيمة له عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي مساويا إلى  $10 \times 10^{-1}$  مول/لتر من مادة  $BaCl_2$  عند استخدام قالب PU و PVC على حد سواء ، ويعتقد إن هذا التركيز هو ناتج عن توازن أيون محلول الملء الداخلي مع الأيون الموجود في غشاء القطب ونتيجة لتغير في تركيز المحلول الخارجي ( $a_1$ ) يؤدي إلى تغير في جهد القطب الحدودي ولذلك يتحسس القطب للتركيز المدروسة <sup>(1)</sup>.

الجدول (3-19) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
24.85	$10 \times 10^{-1}$
28.55	$10 \times 10^{-2}$
23.92	$10 \times 10^{-3}$

الجدول (3-20) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

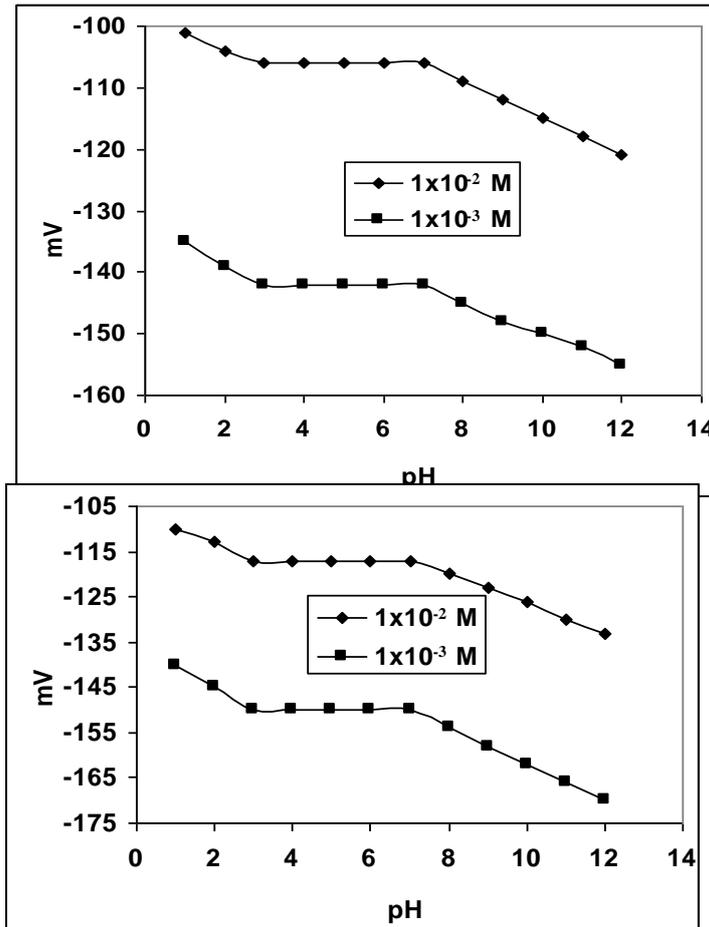
Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
25.28	$10 \times 10^{-1}$
28.26	$10 \times 10^{-2}$
23.78	$10 \times 10^{-3}$

### 3-5-3- تأثير الدالة الحامضية :

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية في استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU أو الـ PVC باستعمال محلول الملء الداخلي ( $2^{-}$ ) ( $10 \times 1$  مول/لتر ، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية ( $10 \times 10^2$ ) و ( $10 \times 10^3$ ) مول/لتر وتم ضبط الدالة الحامضية باستعمال محلول HCl المخفف ومحلول NaOH المخفف ووجد إن افضل دالة حامضية يمكن أن تعمل بها أقطاب الباريوم كانت بمدى (3.0-7.0) وكما موضح في الأشكال (37-3) و (38-3) .

الشكل (37-3) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

الشكل (38-3) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة

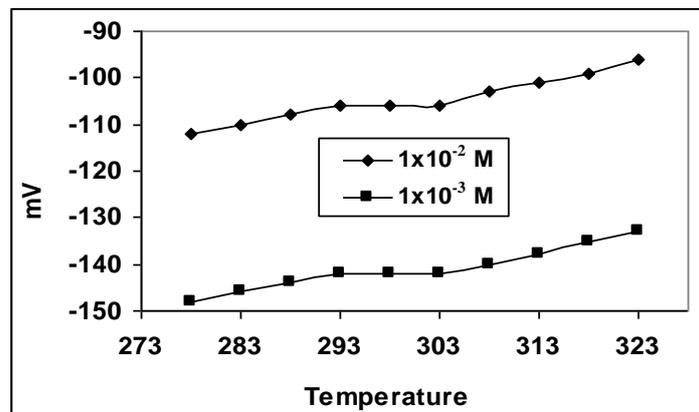


DOPP في قالب الـ PVC

إن سبب تغير جهد الأقطاب بتغير الدالة الحامضية يعزى إلى تداخل أيون الهيدروجين في الدالة الحامضية الواطئة وترسب أيون الباريوم على شكل  $Ba(OH)_2$  في الوسط القاعدي (67,66) .

### 4-5-3- تأثير درجة الحرارة :

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة في استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU أو الـ PVC باستعمال محلول الملء الداخلي ( $2^{-}$ )



(10x1 مول/لتر ، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية (10x1<sup>-2</sup>) و (10x1<sup>-3</sup>) مول/لتر ووجد إن أفضل درجة حرارة يمكن أن تعمل بها أقطاب الباريوم كانت بمدى K(293-303) إذ كانت الاستجابة ضمن هذه المديات هي الأفضل للأقطاب الانتقائية المحضرة ويعود ذلك إلى استقرارية المعقد ضمن هذا المدى من درجات الحرارة مما يؤدي إلى إعطاء استجابة نيرنستية أفضل خلال الغشاء الانتقائي<sup>(41)</sup> وكما موضح في الأشكال (39-3) و (40-3) .

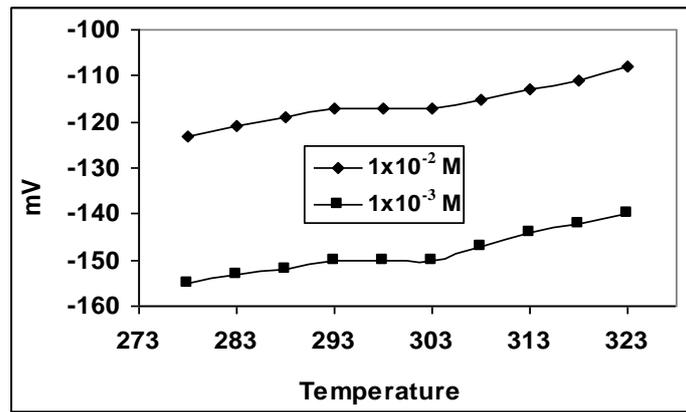
الشكل (39-3) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

الشكل (40-3) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

### 3-5-5-5- زمن الاستجابة :

إن زمن الاستجابة لقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU تراوح بين (15-50) ثانية ولقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC تراوح زمن الاستجابة بين (10-45) ثانية ، وكما مبين في الجدول ادناه حيث أن زمن الاستجابة يعتمد على تركيز الأيونات في المحلول الخارجي<sup>(102)</sup> .

القطب الأول	زمن الاستجابة / ثانية	القطب الثاني	زمن الاستجابة / ثانية
2 <sup>-</sup> 10x1.00	15	2 <sup>-</sup> 10x1.00	10
3 <sup>-</sup> 10x1.00	22	3 <sup>-</sup> 10x1.00	17



20	4 <sup>-</sup> 10x1.00	30	4 <sup>-</sup> 10x1.00
26	5 <sup>-</sup> 10x1.00	39	5 <sup>-</sup> 10x1.00
35	6 <sup>-</sup> 10x1.00	45	6 <sup>-</sup> 10x1.00

### 3-5-6- تأثير المذيب :

تمت دراسة تأثير المذيب باستعمال الميثانول والايثانول كمذيبات يتم مزجها مع محلول الأيون الفلزي وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب ، إذ تؤثر هذه المذيبات في استجابة القطب . والجدولان (3-21) و (3-22) يوضحان تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الأقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك بسبب انخفاض ذوبانية ملح الباريوم بزيادة نسبة الكحول في الماء وتأثيره في الناقل الأيوني ، إذ قد يذيب قسماً منه مما يؤثر في استجابة الأقطاب الانتقائية<sup>(66)</sup> . وهذا يتفق مع سلوك قطب السترونشيوم الانتقائي المحضر عند زيادة النسبة الحجمية للكحول في المحلول الخارجي .

الجدول (3-21) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	7 <sup>-</sup> 10x3.10-2 <sup>-</sup> 10x1.00	28.55

ميثانول - ماء		
5%	$7-10 \times 3.10^{-2} - 10 \times 1.00$	28.55
10%	$7-10 \times 6.23^{-2} - 10 \times 1.00$	28.11
15%	$6-10 \times 1.29^{-2} - 10 \times 1.00$	27.31
20%	$5-10 \times 8.61^{-2} - 10 \times 1.00$	26.43
25%	$4-10 \times 6.52^{-2} - 10 \times 1.00$	25.17
ايثانول - ماء		
5%	$7-10 \times 3.10^{-2} - 10 \times 1.00$	28.55
10%	$7-10 \times 7.53^{-2} - 10 \times 1.00$	28.07
15%	$6-10 \times 3.59^{-2} - 10 \times 1.00$	27.16
20%	$5-10 \times 6.93^{-2} - 10 \times 1.00$	26.63
25%	$4-10 \times 1.38^{-2} - 10 \times 1.00$	24.56

الجدول (3-22) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

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

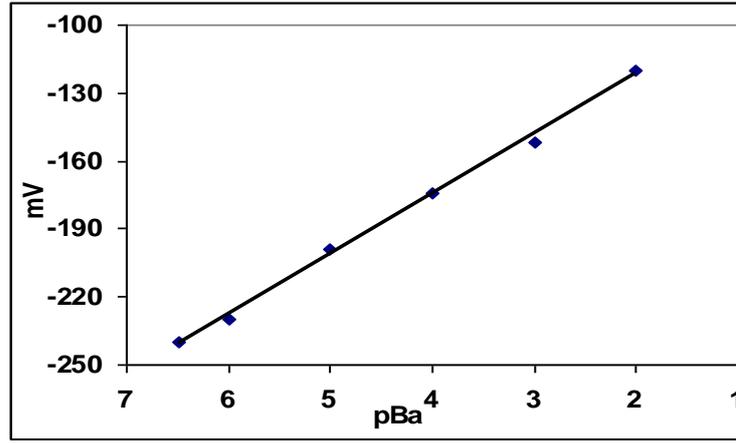
### 3-5-7- العمر الزمني للقطب :

تم قياس عمر القطب من خلال معايرته بين فترة زمنية وأخرى وملاحظة الاستجابة النيرنستية له ، إذ وجد إن قطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU يعمل لمدة (21) يوماً ، وقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC يعمل لمدة (29) يوماً . وبعد هذه الفترة الزمنية تبدأ حساسية الأقطاب بالانخفاض ويتغير الميل النيرنستي لها ويعود ذلك إلى إن سطح الغشاء يفقد حساسيته بسبب تأثير الأيونات المتداخلة أو بعض تأثيرات الاستهلاك للغشاء مثل الاحتكاك الميكانيكي أو التغيرات الكيميائية التي تطرأ على الغشاء (16) .

### 3-6- أقطاب الباريوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة TBP :

#### 3-6-1- استجابة الأقطاب ومنحنى المعايرة :

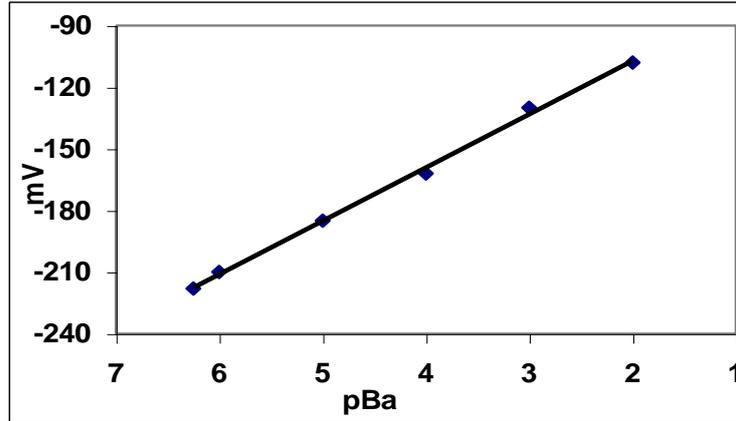
اظهر قطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة TBP في قالب الـ PU استجابة خطية بين ( $10 \times 1.00 \times 10^{-2}$  -  $10 \times 3.31 \times 10^{-7}$ ) مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي ( $10 \times 10^{-2}$ ) مول/لتر من  $BaCl_2$  . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى (27.53 mV/decade) ومعامل التصحيح r مساوية إلى (0.9986) وحد التحسس مساويا إلى ( $10 \times 2.75 \times 10^{-7}$ ) مول/لتر . والشكل (3-41) يبين منحنى المعايرة لهذا القطب .



الشكل (3-41) منحنى المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الماء الداخلي  $10 \times 10^{-2}$  مول/لتر المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PU

أما بالنسبة إلى قطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC فقد أظهر استجابة خطية بين  $(10 \times 10^{-2} - 5.62 \times 10^{-7})$  مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الماء الداخلي  $(10 \times 10^{-2})$  مول/لتر من  $BaCl_2$ . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى 27.17 (mV/decade) ومعامل التصحيح r مساوية إلى (0.9989) وحدث التحسس مساويا إلى  $(4.78 \times 10^{-7})$  مول/لتر. والشكل (3-42) يبين منحنى المعايرة لهذا القطب.

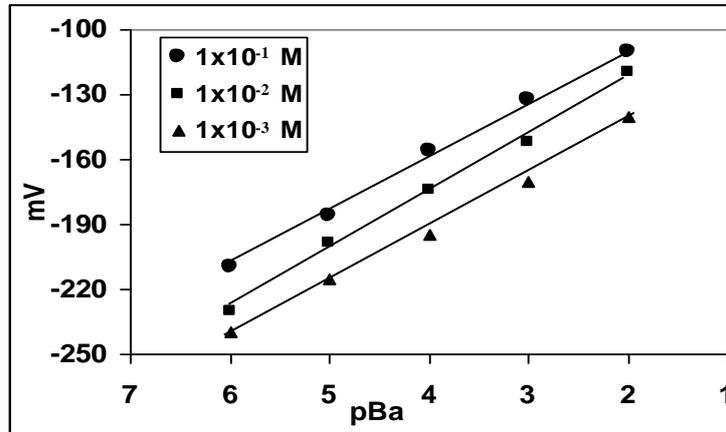
الشكل (3-42) منحنى المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الماء الداخلي  $10 \times 10^{-2}$  مول/لتر المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC



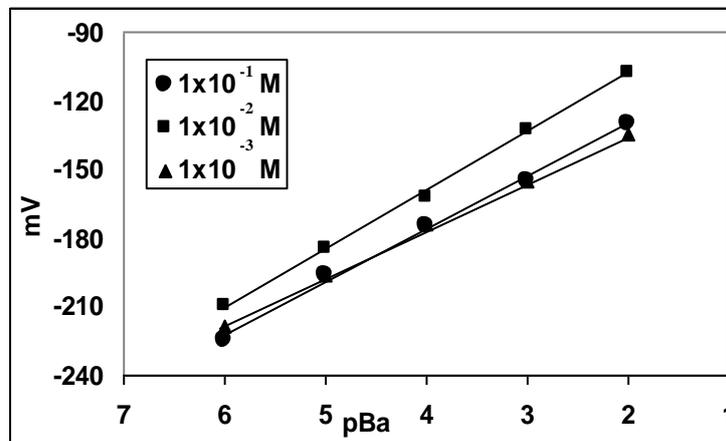
### 3-6-2- تأثير تركيز محلول الماء الداخلي :

تم دراسة تأثير تركيز محلول الماء الداخلي في استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة TBP في قالب الـ PU أو الـ PVC وباستخدام تراكيز محاليل ملاء داخلية تتراوح بين  $(10 \times 10^{-1} - 10 \times 10^{-3})$  مول/لتر ورسم منحنى المعايرة لكل تركيز، حيث أظهر تركيز محلول الماء الداخلي  $(10 \times 10^{-2})$  مول/لتر أفضل استجابة نيرنستية لكلا القطبين، أما

محاليل الملء الداخلية الأخرى ( $10^{-1}$ ) و ( $10^{-2}$ ) مول/لتر فقد أظهرت انحرافا واضحا عن الاستجابة الخطية النيرنستية وكما موضح في الأشكال (3-43) و (3-44).



الشكل (3-43) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PU



الشكل (3-44) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PVC

الجدولان (3-23) و (3-24) يبينان قيم ميل الخطوط المستقيمة المشار لها في الشكل (3-43) و (3-44) ومن خلال قيم الميل وجد أن افضل قيمة له مقارنة للقيمة النيرنستية النظرية عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي مساويا إلى ( $10^{-2}$ ) مول/لتر من محلول  $BaCl_2$  ويعتقد إن هذا التركيز هو ناتج عن توازن أيون محلول الملء الداخلي مع الأيون الموجود في غشاء القطب ونتيجة لتغير في تركيز المحلول الخارجي ( $a_1$ ) يؤدي إلى تغير في جهد القطب الحدودي ولذلك يتحسس القطب للتركيز المدروسة (1).

الجدول (3-23) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PU

Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
24.52	$10^{-1}$
27.53	$10^{-2}$
23.29	$10^{-3}$

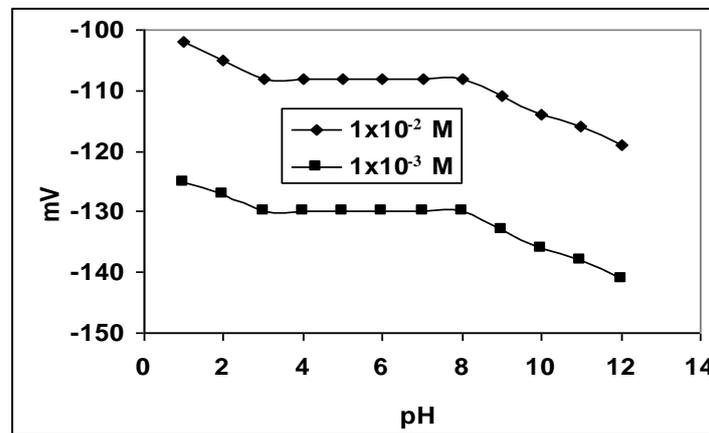
الجدول (24-3) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC

Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
24.40	$1 \cdot 10^{-1}$
27.17	$2 \cdot 10^{-1}$
24.25	$3 \cdot 10^{-1}$

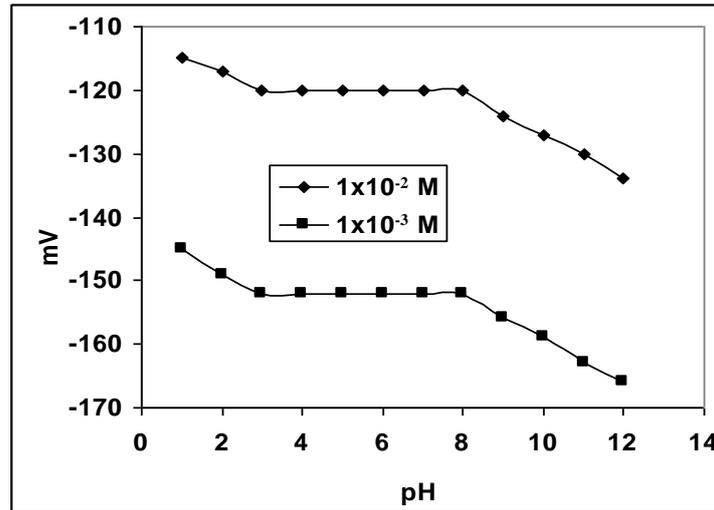
### 3-6-3- تأثير الدالة الحامضية :

تم دراسة تأثير الدالة الحامضية في استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة TBP في قالب الـ PU أو الـ PVC باستعمال محلول الملء الداخلي ( $2 \cdot 10^{-1}$  مول/لتر ، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية ( $2 \cdot 10^{-1}$ ) و ( $3 \cdot 10^{-1}$ ) مول/لتر وتم ضبط الدالة الحامضية باستعمال محلول HCl المخفف ومحلول NaOH المخفف ووجد إن أفضل دالة حامضية يمكن أن تعمل بها أقطاب الباريوم كانت بمدى (3.0-8.0) وكما موضح في الأشكال (3-45) و (3-46).

الشكل (3-45) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة



PU في قالب الـ TBP



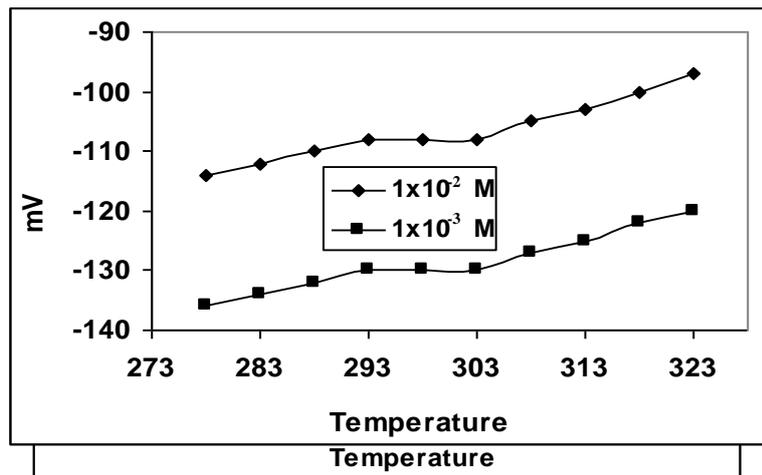
الشكل (3-46) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC

إن سبب تغير جهد الأقطاب بتغير الدالة الحامضية يعزى إلى تداخل أيون الهيدروجين في الدالة الحامضية الواطئة وترسب أيون الباريوم على شكل  $Ba(OH)_2$  في الوسط القاعدي (67,66).

### 4-6-3- تأثير درجة الحرارة :

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة في استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة TBP في قالب الـ PU أو الـ PVC باستعمال محلول الملء الداخلي (2-10x1 مول/لتر ، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية (10x1<sup>-2</sup>) و (10x1<sup>-3</sup>) مول/لتر ووجد إن أفضل درجة حرارة يمكن أن تعمل بها أقطاب الباريوم كانت بمدى K(293-303) إذ كانت الاستجابة ضمن هذه المديات هي الأفضل للأقطاب الانتقائية المحضرة ويعود ذلك إلى استقرارية المعقد ضمن هذا المدى من درجات الحرارة مما يؤدي إلى إعطاء استجابة نيرنستية أفضل خلال الغشاء الانتقائي (41) وكما موضح في الأشكال (3-47) و (3-48).

الشكل (3-47) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة



TBP في قالب الـ PU

الشكل (3-48) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC

### 5-6-3- زمن الاستجابة :

إن زمن الاستجابة لقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PU تراوح بين (20-60) ثانية ولقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PVC تراوح زمن الاستجابة بين (15-50) ثانية ، وكما مبين في الجدول ادناه حيث أن زمن الاستجابة يعتمد على تركيز الأيونات في المحلول الخارجي (102).

القطب الأول	زمن الاستجابة / ثانية	القطب الثاني	زمن الاستجابة / ثانية
$2^{-10} \times 1.00$	20	$2^{-10} \times 1.00$	15
$3^{-10} \times 1.00$	32	$3^{-10} \times 1.00$	24
$4^{-10} \times 1.00$	40	$4^{-10} \times 1.00$	30
$5^{-10} \times 1.00$	55	$5^{-10} \times 1.00$	46
$6^{-10} \times 1.00$	60	$6^{-10} \times 1.00$	50

### 3-6-6- تأثير المذيب :

تم دراسة تأثير المذيب باستعمال الميثانول والايثانول كمذيبات يتم مزجها مع محلول الأيون الفلزي وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب ، إذ تؤثر هذه المذيبات في استجابة القطب . والجدولان (3-23) و (3-24) يوضحان تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الأقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك بسبب انخفاض ذوبانية ملح الباريوم بزيادة نسبة الكحول في الماء وتأثيره في الناقل الأيوني ، إذ قد يذيب قسماً منه مما يؤثر في استجابة الأقطاب الانتقائية (79).

الجدول (3-25) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PU

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$7^{-10} \times 3.31 - 2^{-10} \times 1.00$	27.53
ميثانول - ماء		
5%	$7^{-10} \times 3.31 - 2^{-10} \times 1.00$	27.53
10%	$7^{-10} \times 7.25 - 2^{-10} \times 1.00$	27.11
15%	$6^{-10} \times 8.32 - 2^{-10} \times 1.00$	26.83
20%	$5^{-10} \times 8.24 - 2^{-10} \times 1.00$	24.34
25%	$3^{-10} \times 1.20 - 2^{-10} \times 1.00$	19.82
ايثانول - ماء		
5%	$7^{-10} \times 3.31 - 2^{-10} \times 1.00$	27.53
10%	$7^{-10} \times 6.23 - 2^{-10} \times 1.00$	26.92
15%	$6^{-10} \times 8.32 - 2^{-10} \times 1.00$	26.16
20%	$5^{-10} \times 3.33 - 2^{-10} \times 1.00$	25.22
25%	$4^{-10} \times 7.21 - 2^{-10} \times 1.00$	22.83

الجدول (3-26) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة TBP في قالب الـ PVC

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$7^{-10} \times 5.62 - 2^{-10} \times 1.00$	27.17
ميثانول - ماء		
5%	$7^{-10} \times 5.62 - 2^{-10} \times 1.00$	27.17

10%	${}^7-10 \times 8.73 - {}^2-10 \times 1.00$	26.73
15%	${}^6-10 \times 9.24 - {}^2-10 \times 1.00$	25.18
20%	${}^4-10 \times 2.35 - {}^2-10 \times 1.00$	23.84
25%	${}^3-10 \times 2.28 - {}^2-10 \times 1.00$	21.35
ايتانول – ماء		
5%	${}^7-10 \times 5.62 - {}^2-10 \times 1.00$	27.17
10%	${}^7-10 \times 8.93 - {}^2-10 \times 1.00$	26.24
15%	${}^6-10 \times 4.63 - {}^2-10 \times 1.00$	24.81
20%	${}^5-10 \times 9.21 - {}^2-10 \times 1.00$	23.97
25%	${}^3-10 \times 5.61 - {}^2-10 \times 1.00$	21.84

**7-6-3- العمر الزمني للقطب :**

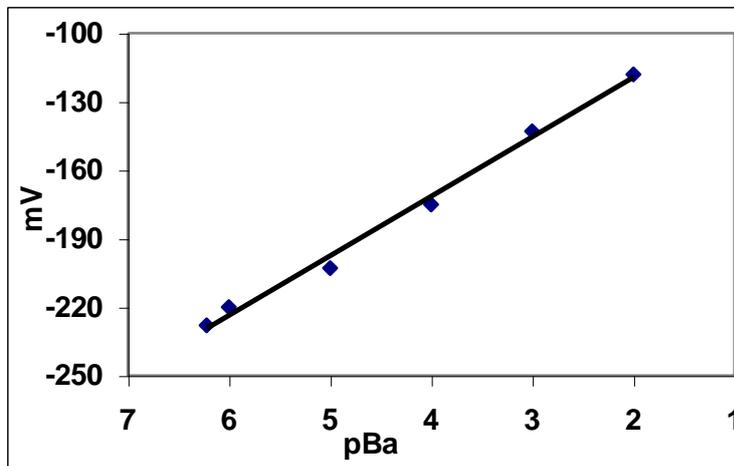
تم قياس عمر القطب من خلال معايرته بين فترة زمنية وأخرى وملاحظة الاستجابة النيرنستية له ، إذ وجد إن قطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PU يعمل لمدة (20) يوماً ، وقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة TBP في قالب الـ PVC يعمل لمدة (27) يوماً . وبعد هذه الفترة الزمنية تبدأ حساسية الأقطاب بالانخفاض ويتغير الميل النيرنستي لها .

**7-3- أقطاب الباريوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة DBP :****1-7-3- استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة :**

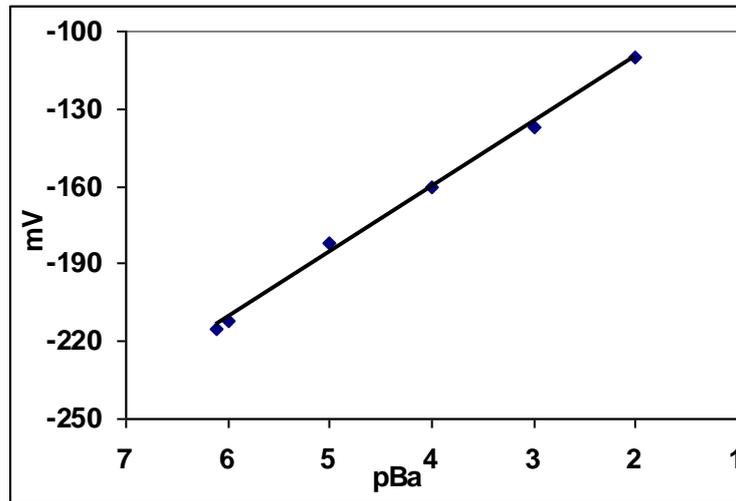
أظهر قطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DBP في قالب الـ PU استجابة خطية بين  $(10 \times 1.00 \times 10^{-2})$  مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي  $(10 \times 1)^{-2}$  مول/لتر من  $BaCl_2$  . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى  $(27.08 \text{ mV/decade})$  ومعامل التصحيح  $r$  مساوية إلى  $(0.9966)$  وحد التحسس مساويا إلى  $(4.89 \times 10^{-7})$  مول/لتر . والشكل (3-49) يبين منحني المعايرة لهذا القطب .

الشكل (3-49) منحني المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي  $(10 \times 1)^{-2}$

$(10 \times 1)$  مول/لتر المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU



أما بالنسبة إلى قطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DBP في قالب الـ PVC فقد أظهر استجابة خطية بين  $(10 \times 1.00 \times 10^{-2})$  مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي  $(10 \times 1)^{-2}$  مول/لتر من  $BaCl_2$  . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى  $(26.15 \text{ mV/decade})$  ومعامل التصحيح  $r$  مساوية إلى  $(0.9988)$  وحد التحسس مساويا إلى  $(5.88 \times 10^{-7})$  مول/لتر . والشكل (3-50) يبين منحني المعايرة لهذا القطب .

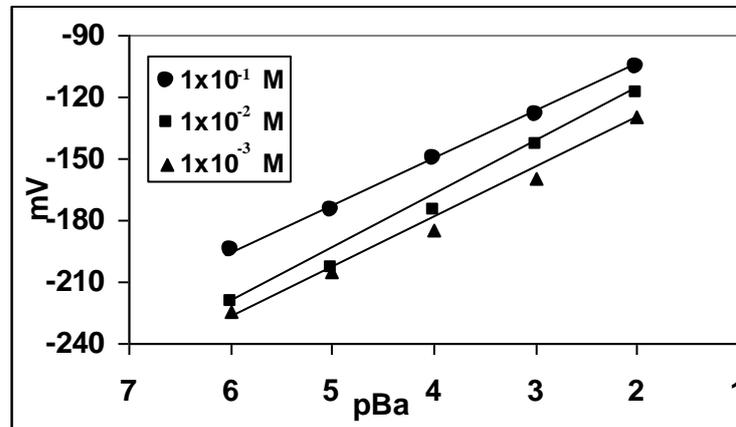


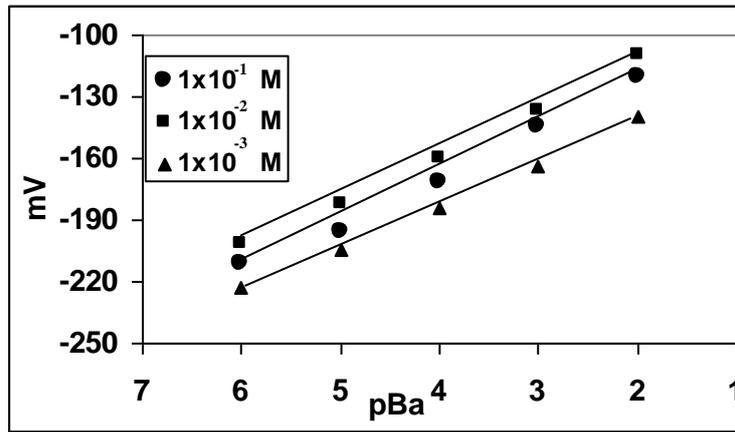
الشكل (3-50) منحنى المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي<sup>(2)</sup> ( $10 \times 1$  مول/لتر المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PVC

### 3-7-2- تأثير تركيز محلول الملء الداخلي :

تم دراسة تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DBP في قالب الـ PU أو الـ PVC وباستخدام تراكيز محاليل ملاء داخلية تتراوح بين ( $10 \times 1$  -  $10^{-1} \times 10^{-3}$ ) مول/لتر ورسم منحنى المعايرة لكل تركيز ، حيث أظهر تركيز محلول الملء الداخلي ( $10 \times 1$ )<sup>(2)</sup> مول/لتر أفضل استجابة نيرنستية لكلا القطبين ، إما محاليل الملء الداخلية الأخرى ( $10 \times 1$ )<sup>(1)</sup> و ( $10 \times 1$ )<sup>(3)</sup> مول/لتر فقد أظهرت انحرافاً واضحاً عن الاستجابة الخطية النيرنستية وكما موضح في الأشكال (3-51) و (3-52) .

الشكل (3-51) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU





الشكل (3-52) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC

يبين الجدولان (3-27) و (3-28) قيم ميل الخطوط المستقيمة المشار لها في الشكل (3-51) و (3-52) مع ملاحظة إن قيم الميل لأقطاب الباريوم في قالب الـ PU والـ PVC أعطت ميلاً نيرنستياً بعيداً نوعاً ما عن الميل النيرنستي النظري وهذا يدل على إن المادة المدنة DBP في قالب الـ PU وفي قالب الـ PVC تسبب في تقييد حركة الأيونات داخل غشاء القطب بسبب امتلاك مادة DBP سلاسل اليفاتية (-CH<sub>2</sub>) التي تؤدي إلى تجانسية قليلة وبالتالي إلى نفاذية واطئة لأيونات الباريوم من المحلول الخارجي إلى المحلول الداخلي وبالعكس لتعطي الاستجابة لذلك أعطت ميل واطئ نسبياً (50).

الجدول (3-27) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU

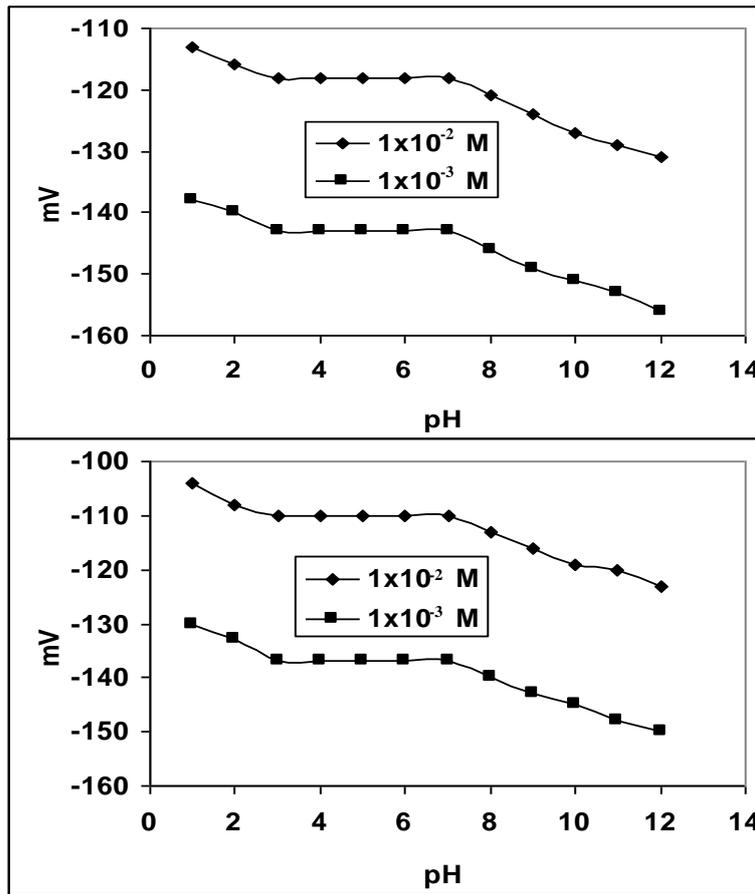
Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
24.89	$1 \cdot 10^{-1}$
27.08	$2 \cdot 10^{-1}$
24.25	$3 \cdot 10^{-1}$

الجدول (3-28) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PVC

Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
24.36	$1 \cdot 10^{-1}$
26.15	$2 \cdot 10^{-1}$
23.14	$3 \cdot 10^{-1}$

### 3-7-3- تأثير الدالة الحامضية :

تمت دراسة تأثير الدالة الحامضية في استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة المدنة DBP في قالب الـ PU أو الـ PVC باستعمال محلول الملاء الداخلي ( $10^{-2}$ ) الحامضية باستعمال محلول HCl المخفف ومحلول NaOH المخفف ووجد إن افضل دالة حامضية يمكن أن تعمل بها أقطاب الباريوم كانت بمدى (3.0-7.0) وكما موضح في الأشكال (3-53) و (3-54). الشكل (3-53) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة DBP في قالب الـ PU الشكل (3-54) تأثير الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة

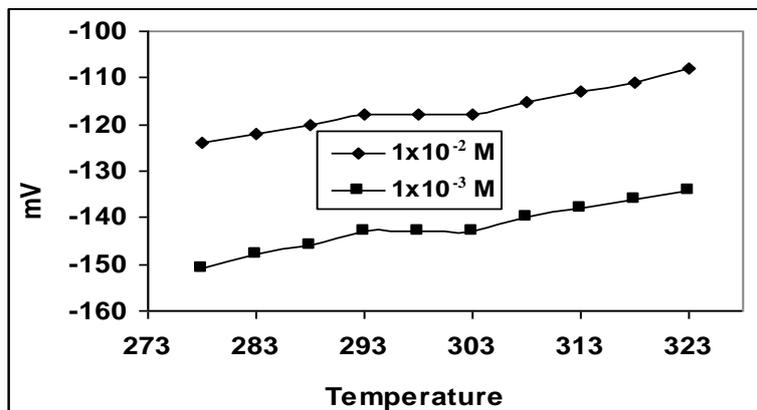


PVC في قالب الـ DBP

إن سبب تغير جهد الأقطاب بتغير الدالة الحامضية يعزى إلى تداخل أيون الهيدروجين في الدالة الحامضية الواطئة وترسب أيون الباريوم على شكل  $Ba(OH)_2$  في الوسط القاعدي (67,66).

### 4-7-3- تأثير درجة الحرارة :

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة في استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة المدنة DBP في قالب الـ PU أو الـ PVC باستعمال محلول الملاء الداخلي ( $10^{-2}$ )



(10x1 مول/لتر ، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية (10x1<sup>2</sup>) و (10x1<sup>3</sup>) مول/لتر ووجد إن أفضل درجة حرارة يمكن أن تعمل بها أقطاب الباريوم كانت بمدى K(293-303) إذ كانت الاستجابة ضمن هذه المديات هي الأفضل للأقطاب الانتقائية المحضرة ويعود ذلك إلى استقرارية المعقد ضمن هذا المدى من درجات الحرارة مما يؤدي إلى إعطاء استجابة نيرنستية أفضل خلال العشاء الانتقائي (41) وكما موضح في الأشكال (3-55) و (3-56) .

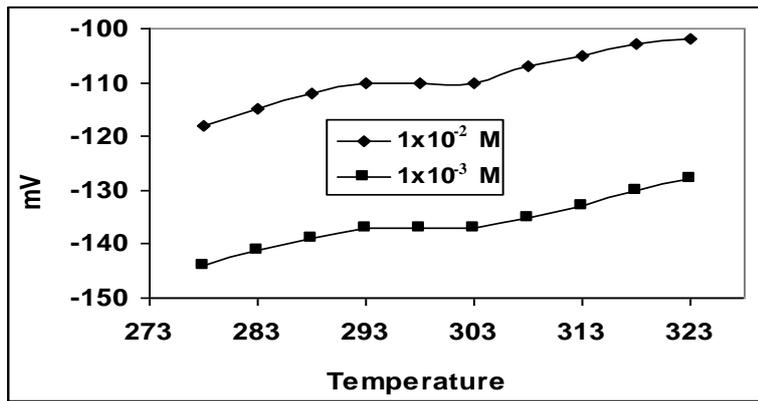
الشكل (3-55) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU

الشكل (3-56) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PVC

### 3-7-5- زمن الاستجابة :

إن زمن الاستجابة لقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU تراوح بين (30-100) ثانية ولقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PVC تراوح زمن الاستجابة بين (25-90) ثانية ، وكما مبين في الجدول أدناه حيث أن زمن الاستجابة يعتمد على تركيز الأيونات في المحلول الخارجي (102) .

القطب الأول	زمن الاستجابة / ثانية	القطب الثاني	زمن الاستجابة / ثانية
<sup>2</sup> -10x1.00	30	<sup>2</sup> -10x1.00	25
<sup>3</sup> -10x1.00	50	<sup>3</sup> -10x1.00	37



50	<sup>4</sup> -10x1.00	60	<sup>4</sup> -10x1.00
76	<sup>5</sup> -10x1.00	82	<sup>5</sup> -10x1.00
90	<sup>6</sup> -10x1.00	100	<sup>6</sup> -10x1.00

### 3-7-6- تأثير المذيب :

تمت دراسة تأثير المذيب باستعمال الميثانول والايثانول كمذيبات يتم مزجها مع محلول الأيون الفلزي وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب ، إذ تؤثر هذه المذيبات في استجابة القطب . والجدولان (3-27) و (3-28) يوضحان تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الأقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك بسبب انخفاض ذوبانية ملح الباريوم بزيادة نسبة الكحول في الماء وتأثيره في الناقل الأيوني ، إذ قد يذيب قسماً منه مما يؤثر في استجابة الأقطاب الانتقائية (79) .

الجدول (3-29) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	<sup>7</sup> -10x6.02- <sup>2</sup> -10x1.00	27.08
ميثانول - ماء		

5%	$7-10 \times 6.02-2-10 \times 1.00$	27.08
10%	$7-10 \times 1.32-2-10 \times 1.00$	26.78
15%	$6-10 \times 3.94-2-10 \times 1.00$	25.07
20%	$5-10 \times 9.24-2-10 \times 1.00$	22.35
25%	$3-10 \times 7.65-2-10 \times 1.00$	20.81
ايتانول – ماء		
5%	$7-10 \times 6.02-2-10 \times 1.00$	27.08
10%	$7-10 \times 9.25-2-10 \times 1.00$	25.91
15%	$6-10 \times 3.82-2-10 \times 1.00$	25.21
20%	$5-10 \times 3.45-2-10 \times 1.00$	24.36
25%	$4-10 \times 9.81-2-10 \times 1.00$	23.88

الجدول (30-3) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PVC

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$7-10 \times 7.85-2-10 \times 1.00$	26.15
ميثانول – ماء		
5%	$7-10 \times 7.85-2-10 \times 1.00$	26.15
10%	$6-10 \times 2.54-2-10 \times 1.00$	25.53
15%	$5-10 \times 5.92-2-10 \times 1.00$	24.41
20%	$4-10 \times 9.84-2-10 \times 1.00$	22.10
25%	$3-10 \times 3.86-2-10 \times 1.00$	19.81
ايتانول – ماء		
5%	$7-10 \times 7.85-2-10 \times 1.00$	26.15
10%	$7-10 \times 9.32-2-10 \times 1.00$	25.96
15%	$6-10 \times 3.62-2-10 \times 1.00$	24.45
20%	$5-10 \times 9.81-2-10 \times 1.00$	23.21
25%	$4-10 \times 3.21-2-10 \times 1.00$	22.61

### 3-7-7- العمر الزمني للقطب :

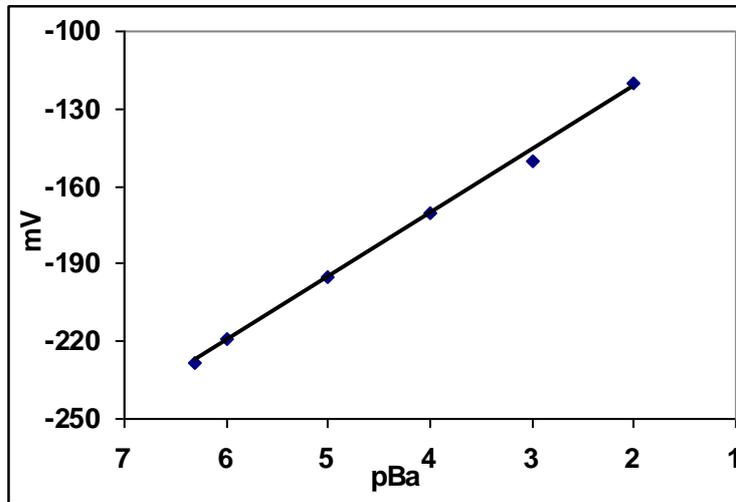
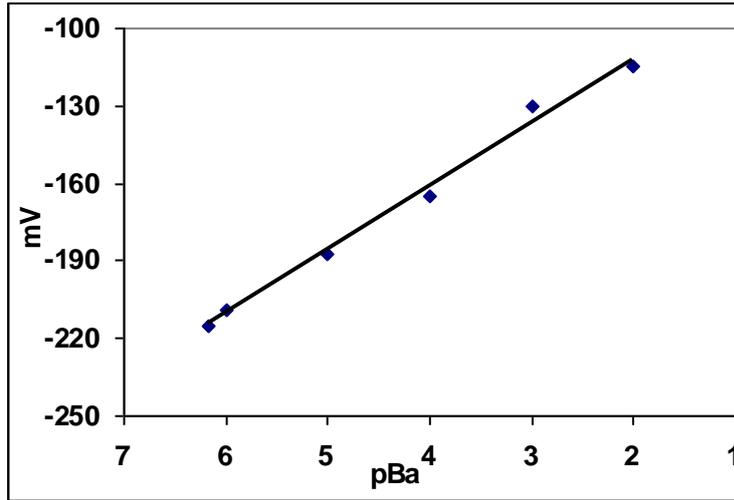
تم قياس عمر القطب من خلال معايرته بين فترة زمنية وأخرى وملاحظة الاستجابة النيرنستية له ، إذ وجد إن قطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PU يعمل لمدة (18) يوماً ، وقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DBP في قالب الـ PVC يعمل لمدة (26) يوماً . وبعد هذه الفترة الزمنية تبدأ حساسية الأقطاب بالانخفاض ويتغير الميل النيرنستي لها .

### 8-3- أقطاب الباريوم الانتقائية باستعمال المادة الملدنة CN :

#### 1-8-3- استجابة الأقطاب ومنحني المعايرة :

اظهر قطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة CN في قالب الـ PU استجابة خطية بين  $(10 \times 1.00 \times 10^{-2})$  مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي  $(10 \times 1)^{-2}$  مول/لتر من  $BaCl_2$ . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى  $(26.55 \text{ mV/decade})$  ومعامل التصحيح  $r$  مساوية إلى  $(0.9958)$  وحد التحسس مساويا إلى  $(10 \times 5.12 \times 10^{-7})$  مول/لتر. والشكل (3-57) يبين منحني المعايرة لهذا القطب.

الشكل (3-57) منحني المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي  $(10 \times 1)^{-2}$  مول/لتر المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU



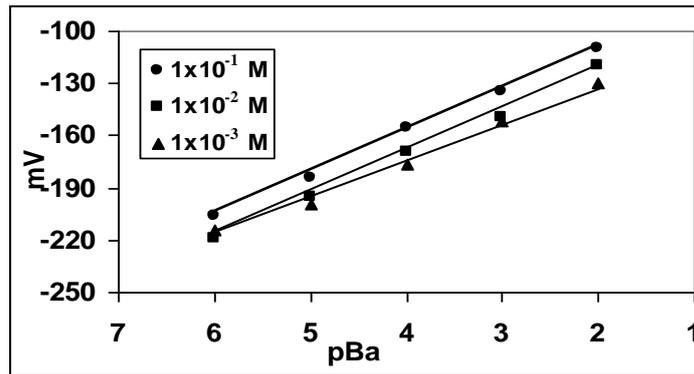
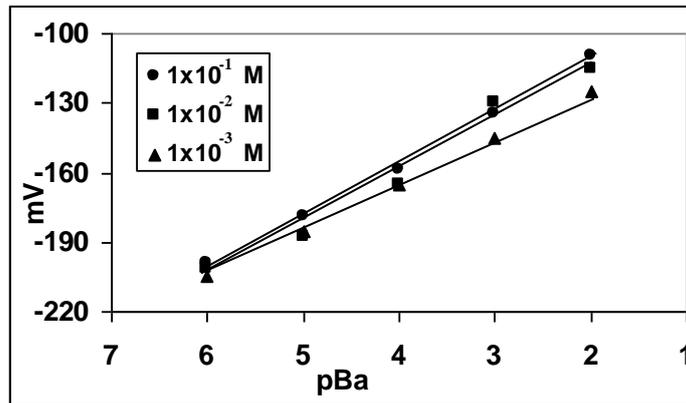
الشكل (3-58) منحني المعايرة لقطب الباريوم (II) الانتقائي باستعمال محلول الملء الداخلي  $(10 \times 1)^{-2}$  مول/لتر المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC

أما بالنسبة إلى قطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة CN في قالب الـ PVC فقد اظهر استجابة خطية بين  $(10 \times 1.00 \times 10^{-2})$  مول/لتر عندما يكون تركيز محلول الملء الداخلي  $(10 \times 1)^{-2}$  مول/لتر من  $BaCl_2$ . وقد كانت قيمة الميل مساوية إلى  $(25.47 \text{ mV/decade})$  ومعامل التصحيح  $r$  مساوية إلى  $(0.9984)$  وحد التحسس مساويا إلى  $(10 \times 3.98 \times 10^{-7})$  مول/لتر. والشكل (3-58) يبين منحني المعايرة لهذا القطب.

#### 2-8-3- تأثير تركيز محلول الملء الداخلي :

تم دراسة تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة المدنة CN في قالب الـ PU أو الـ PVC وباستخدام تراكيز محاليل ملاء داخلية تتراوح بين  $(10^{-1} \times 10^{-3})$  مول/لتر ورسم منحنى المعايرة لكل تركيز , حيث اظهر تركيز محلول الملء الداخلي  $(10^{-1} \times 10^{-2})$  مول/لتر افضل استجابة نيرنستية لكلا القطبين , إما محاليل الملء الداخلية الأخرى  $(10^{-1} \times 10^{-1})$  و  $(10^{-1} \times 10^{-3})$  مول/لتر فقد اظهرت انحرافا واضحا عن الاستجابة الخطية النيرنستية وكما موضح في الأشكال (3-59) و (3-60) .

الشكل (3-59) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PU



الشكل (3-60) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PVC

يبين الجدولان (3-31) و (3-32) قيم ميل الخطوط المستقيمة المشار لها في الشكل (3-59) و (3-60) مع ملاحظة إن قيم الميل لأقطاب الباريوم في قالب الـ PU والـ PVC أعطت ميلاً نيرنستياً بعيداً كثيراً عن الميل النيرنستي النظري وهذا يؤكد عدم إمكانية استعمال هذه الأقطاب في القياسات التحليلية حيث يعتقد إن مادة الـ CN الموجودة في الغشاء تقيد حركة الأيونات بين المحلولين الخارجي والداخلي وبالعكس لتعطي الاستجابة لذلك لم تعط ميلاً مقارباً للميل النظري (88) .

الجدول (3-31) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PU

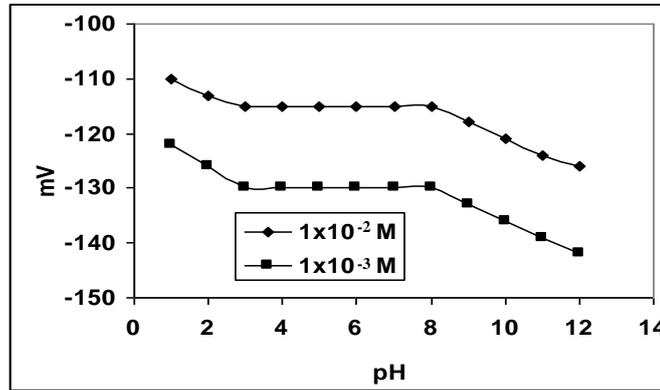
Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
25.15	$10^{-1}$
26.55	$10^{-2}$
24.92	$10^{-3}$

الجدول (3-32) تأثير تركيز محلول الملء الداخلي في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة المدنة CN في قالب الـ PVC

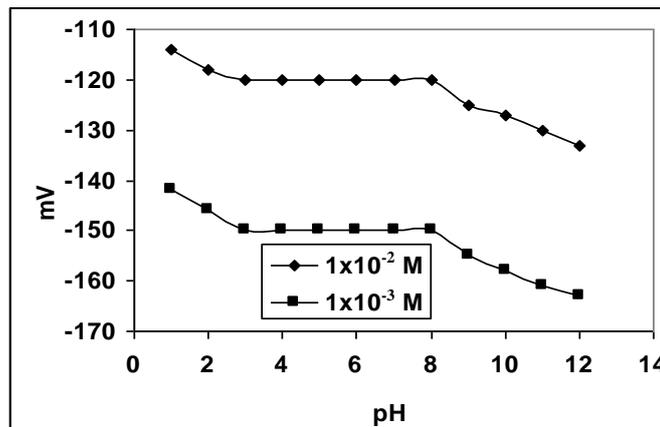
Slope mV/decade	تركيز محلول الملء الداخلي مول/لتر
24.20	$10^{-1}$
25.47	$10^{-2}$
23.91	$10^{-3}$

### 3-8-3- تأثير الدالة الحامضية :

تمت دراسة تأثير الدالة الحامضية في استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة المدنة CN في قالب الـ PU أو الـ PVC باستعمال محلول الملء الداخلي ( $10^{-2}$ ) الحامضية باستعمال محلول HCl المخفف ومحلول NaOH المخفف ووجد إن أفضل دالة حامضية يمكن أن تعمل بها أقطاب الباريوم كانت بمدى (3.0-8.0) وكما موضح في الأشكال (3-61) و (3-62). إن سبب تغير جهد الأقطاب بتغير الدالة الحامضية يعزى إلى تداخل أيون الهيدروجين في الدالة الحامضية الواطئة وترسب أيون الباريوم على شكل  $Ba(OH)_2$  في الوسط القاعدي (66,67).



الشكل (3-61) تأثير تركيز الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة



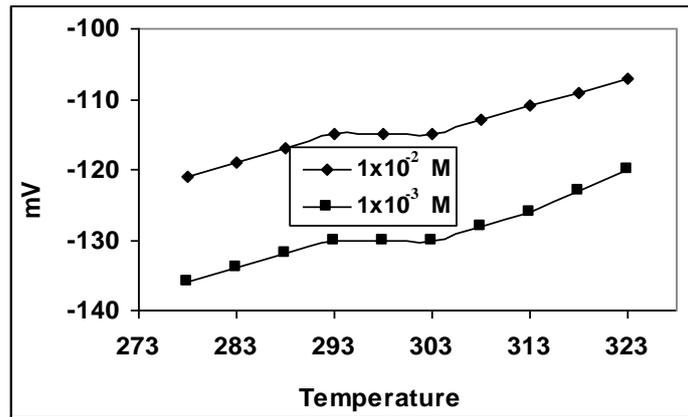
المدنة CN في قالب الـ PU

الشكل (3-62) تأثير تركيز الدالة الحامضية في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة

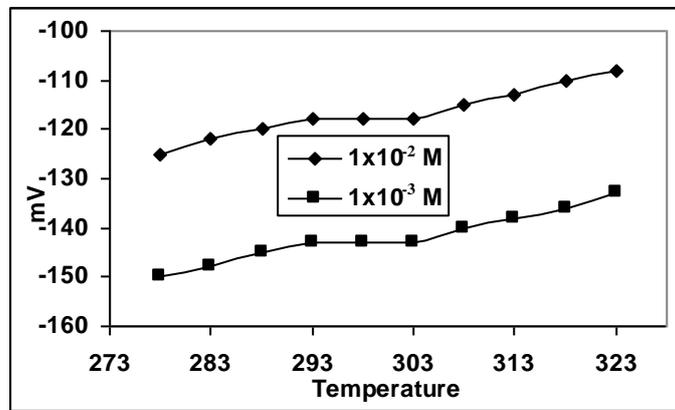
المدنة CN في قالب الـ PVC

### 3-8-4- تأثير درجة الحرارة :

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة في استجابة أقطاب الباريوم الانتقائية المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة CN في قالب الـ PU أو الـ PVC باستعمال محلول الملء الداخلي<sup>(2)</sup> ( $10 \times 10^{-2}$  مول/لتر ، إذ كانت تراكيز المحاليل الخارجية ( $10 \times 10^{-2}$ ) و ( $10 \times 10^{-3}$ ) مول/لتر ووجد إن أفضل درجة حرارة يمكن أن تعمل بها أقطاب الباريوم كانت بمدى K(293-303) إذ كانت الاستجابة ضمن هذه المديات هي الأفضل للأقطاب الانتقائية المحضرة ويعود ذلك إلى استقرارية المعقد ضمن هذا المدى من درجات الحرارة مما يؤدي إلى إعطاء استجابة نيرنستية أفضل خلال الغشاء الانتقائي<sup>(51)</sup> وكما موضح في الأشكال (3-63) و (3-64) .



الشكل (3-63) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة



الملدنة CN في قالب الـ PU

الشكل (3-64) تأثير درجة الحرارة في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC

### 3-8-5- زمن الاستجابة :

إن زمن الاستجابة لقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU تراوح بين (45-180) ثانية ولقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC تراوح زمن الاستجابة بين (30-120) ثانية ، وكما مبين في الجدول ادناه حيث أن زمن الاستجابة يعتمد على تركيز الأيونات في المحلول الخارجي<sup>(102)</sup> .

القرب الأول	زمن الاستجابة / ثانية	القرب الثاني	زمن الاستجابة / ثانية
$2 \times 10^{-2}$	45	$10 \times 10^{-2}$	30
$3 \times 10^{-2}$	60	$10 \times 10^{-3}$	57

80	$4-10 \times 1.00$	80	$4-10 \times 1.00$
106	$5-10 \times 1.00$	129	$5-10 \times 1.00$
120	$6-10 \times 1.00$	180	$6-10 \times 1.00$

### 6-8-3- تأثير المذيب :

تمت دراسة تأثير المذيب باستعمال الميثانول والايثانول كمذيبات يتم مزجها مع محلول الأيون الفلزي وقياس مدى الاستجابة والميل النيرنستي للأقطاب ، إذ تؤثر هذه المذيبات في استجابة القطب . والجدولان (33-3) و (34-3) يوضحان تأثير المذيب في استجابة القطب والميل النيرنستي إذ يقل مدى الاستجابة والميل النيرنستي لهذه الأقطاب بزيادة النسبة الحجمية للمذيب المستعمل وذلك بسبب انخفاض ذوبانية ملح الباريوم بزيادة نسبة الكحول في الماء وتأثيره في الناقل الأيوني ، إذ قد يذيب قسما منه مما يؤثر في استجابة الأقطاب الانتقائية (66) .

الجدول (33-3) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$7-10 \times 6.60-2-10 \times 1.00$	26.55
ميثانول - ماء		
5%	$7-10 \times 6.60-2-10 \times 1.00$	26.55
10%	$6-10 \times 3.62-2-10 \times 1.00$	25.14
15%	$5-10 \times 5.00-2-10 \times 1.00$	24.21
20%	$5-10 \times 9.33-2-10 \times 1.00$	23.97
25%	$4-10 \times 8.23-2-10 \times 1.00$	22.68
ايثانول - ماء		
5%	$7-10 \times 6.60-2-10 \times 1.00$	26.55
10%	$7-10 \times 8.32-2-10 \times 1.00$	26.32
15%	$6-10 \times 1.54-2-10 \times 1.00$	25.67
20%	$5-10 \times 9.38-2-10 \times 1.00$	23.96
25%	$4-10 \times 5.42-2-10 \times 1.00$	21.63

الجدول (34-3) تأثير النسبة الحجمية للمذيب في استجابة قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC

المذيب	مدى التركيز مول/لتر	Slope mV/decade
محلول مائي	$7-10 \times 4.67-2-10 \times 1.00$	25.47
ميثانول - ماء		
5%	$7-10 \times 4.67-2-10 \times 1.00$	25.47
10%	$7-10 \times 9.82-2-10 \times 1.00$	24.83
15%	$6-10 \times 1.61-2-10 \times 1.00$	23.92
20%	$5-10 \times 1.46-2-10 \times 1.00$	22.81
25%	$4-10 \times 9.36-2-10 \times 1.00$	21.95
ايثانول - ماء		
5%	$7-10 \times 4.67-2-10 \times 1.00$	25.47
10%	$7-10 \times 7.85-2-10 \times 1.00$	25.16
15%	$6-10 \times 1.63-2-10 \times 1.00$	24.81
20%	$5-10 \times 7.52-2-10 \times 1.00$	23.92
25%	$4-10 \times 5.41-2-10 \times 1.00$	22.13

### 7-8-3- العمر الزمني للقطب :

تم قياس عمر القطب من خلال معايرته بين فترة زمنية وأخرى وملاحظة الاستجابة النيرنستية له ، إذ وجد إن قطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PU يعمل لمدة (6) أيام ، وقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة CN في قالب الـ PVC يعمل لمدة (9) أيام. وبعد هذه الفترة الزمنية تبدأ حساسية الأقطاب بالانخفاض ويتغير الميل النيرنستي لها .

ويبين الجدولان (35-3) و (36-3) ملخص النتائج التي تم الحصول عليها من عمل أقطاب الباريوم الانتقائية من حيث مدى الاستجابة ، الميل النيرنستي ، معامل التصحيح ، حد التحسس ، مدى الدالة الحامضية ، مدى درجة الحرارة ، زمن الاستجابة وعمر القطب . ومن هذين الجدولين يتبين إن أفضل الأقطاب الانتقائية المحضرة لأيون الباريوم كانت المحضرة من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU والـ PVC باستعمال محلول الملء الداخلي (10x1<sup>-2</sup>) مول/لتر ، حيث أعطت ميلاً نيرنستياً مقارب للميل النيرنستي النظري مقارنة ببقية الأقطاب الانتقائية المحضرة باستعمال المواد الملدنة الأخرى بسبب كون مادة DOPP الملدنة ذات تجانسية عالية وتعمل على سهولة حركة الأيونات عبر الغشاء الانتقائي المحضر (50) .

الجدول (35-3) ملخص أقطاب الباريوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PU

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

الجدول (36-3) ملخص أقطاب الباريوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PVC

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

### 9-3- معامال الانتقائية وقياس التداخلات :

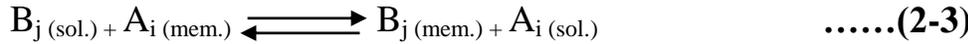
تم قياس معامال الانتقائية لبيان تأثير الأيونات المتداخلة في استجابة القطب ، إذ تم اختيار أفضل الأقطاب من بين الأقطاب المحضرة لأيوني  $Ba^{+2}$  و  $Sr^{+2}$  . وهذه الأقطاب تعتمد في تحضيرها على المركب DB18C6 والمادة المدنة DOPP في كلا القالبين الـ PU و الـ PVC . حيث تم استعمال الأيونات الموجبة الأحادية والثنائية والثلاثية الآتية :

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

ويلاحظ من الجداول (37-3), (38-3), (39-3), (40-3) قيم  $K_{i,j}^{Pot}$  لكل أيون متداخل في كل قطب محضر ، حيث تم استعمال طريقة مزج المحاليل (طريقة المتداخل المتغير) لقياس مدى التداخل الأيونات الأخرى ، إذ تحضر محاليل الأقطاب القياسية بفعالية ثابتة للأيون المعني ( $10 \times 10^{-5}$  مول/لتر وفعالية مختلفة للأيون المتداخل ( $10 \times 10^{-1}$  -  $10 \times 10^{-4}$  مول/لتر ويقاس الجهد لهذه المحاليل وبعدها تحسب قيمة معامال الانتقائية حسب المعادلة العامة الآتية (9) :

$$K_{i,j}^{pot} a_j^{Z_i/Z_j} = a_i (anti \log \frac{E_i - E_j}{S}) - a_i \quad \dots\dots(1-3)$$

بصورة عامة تتأثر قيمة  $K_{i,j}^{Pot}$  بالحركة النسبية للأيونات (i) و (j) خلال الغشاء الانتقائي عند حالة الاتزان التي تحصل بين الأيونات في الغشاء والأيونات في المحلول حسب المعادلة الآتية (108) :



حيث إن :

$B_j (sol.)$  يمثل تركيز الأيون المتداخل في المحلول .

$A_i (mem.)$  يمثل تركيز الأيون الأساس في الغشاء .

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

$$\% error = \frac{K_{i,j}^{pot} a_j^{Z_i/Z_j}}{a_i} \times 100 \quad \dots\dots(3-3)$$

فعندما تكون قيمة error % بالنسبة إلى الأيونات الأحادية 4% والأيونات الثنائية 8% والأيونات الثلاثية 12% أو أقل ، يعتبر الخطأ مسموح به والأيون المتداخل عند هذا التركيز لا يؤثر في استجابة القطب ، أما إذا كانت نسبة الخطأ أكبر من النسب المئوية أعلاه فإن الأيون المتداخل عند هذا التركيز يؤثر في استجابة القطب لذا يتم إضافة عوامل الحجب للتقليل من فعالية الأيون المتداخل في المحلول ولكي تكون استجابة القطب الانتقائي المحضر لأيون المراد تحليله فقط .

فبالنسبة إلى الأيونات أحادية الشحنة وهي  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$  فيكون تداخلها قليلاً على الرغم من كون الايثرات التاجية بصورة عامة تكون معقدات أكثر استقرار مع أيونات العناصر القلوية ويتم معرفة ذلك من خلال قيم معامال الانتقائية القليلة نوعاً ما مع هذه الأيونات والتابعة لأقطاب السترونشيوم والباريوم حيث تمتلك أيونات  $NH_4^+$  و  $K^+$  أكبر قيمة من  $K_{i,j}^{Pot}$  مع كلا الأيونين  $Sr^{+2}$  و  $Ba^{+2}$  وذلك بسبب تقارب

قطرها الأيوني مع قطر فجوة DB18C6 حيث يبلغ القطر الأيوني لأيون  $NH_4^+$  حوالي  $2.84 \text{ \AA}$  ولأيون  $K^+$  حوالي  $2.66 \text{ \AA}$  (6) .

أما بالنسبة إلى الأيونات ثنائية الشحنة وهي  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Sn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  فقد كانت قيم معامل الانتقائية لهذه المجموعة من الأيونات قليلة نوعاً ما بسبب تباعد الأقطار الأيونية لهذه الأيونات عن سعة فجوة الأثير التاجي ، باستثناء أيون  $Ba^{+2}$  الذي يكون أكثر الأيونات تداخلاً في أقطاب السترونشيوم ، وأيون  $Sr^{+2}$  والذي يكون أكثر الأيونات تداخلاً في أقطاب الباريوم وذلك لتقارب الأقطار الأيونية لأيون  $Sr^{+2}$  والذي يبلغ  $2.26\text{\AA}$  ولأيون  $Ba^{+2}$  والذي يبلغ  $2.70\text{\AA}$  مع سعة فجوة الأثير التاجي DB18C6<sup>(6)</sup> .

أما بالنسبة إلى الأيونات ثلاثية الشحنة وهي  $Bi^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$  فقد كان تداخلها قليلاً جداً لكلا الأيونين السترونشيوم والباريوم ، إذ كانت قيم معامل الانتقائية صغيرة جداً ومن ثم لا يكون لهذه الأيونات تأثيراً كبيراً في استجابة الأقطاب المحضرة .

فبالنسبة إلى قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU ، يلاحظ عند تطبيق المعادلة (3-3) إن تركيز الأيونات المتداخلة الأحادية المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطأ إلى % 4 هو (0.1) مول/لتر باستثناء أيوني  $K^+$ ,  $NH_4^+$  حيث يكون التركيز المسموح لهما حتى لا يحدث خطأ هو  $(10^{-3} \times 1)$  مول/لتر . أما بالنسبة إلى الأيونات المتداخلة ثنائية الشحنة فيكون التركيز المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطأ إلى % 8 هو (0.1) مول/لتر باستثناء الأيونات  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$  حيث يكون التركيز المسموح لهم حتى لا يحدث خطأ هو  $(10^{-2} \times 1)$  مول/لتر . أما بالنسبة إلى الأيونات المتداخلة ثلاثية الشحنة فيكون التركيز المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطأ إلى % 12 هو (0.1) مول/لتر .

الجدول (3-37) يوضح المتداخلات مع قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

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

$6^{-10} \times 2.4$	$Cd^{+2}$	الأيونات ثلاثية الشحنة
$7^{-10} \times 4.7$	$Fe^{+3}$	
$7^{-10} \times 3.6$	$Bi^{+3}$	

وبالنسبة إلى قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC ، يلاحظ عند تطبيق المعادلة (3-3) إن تركيز الأيونات المتداخلة الأحادية المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطأ إلى % 4 هو (0.1) مول/لتر باستثناء أيوني  $K^{+}$  ,  $NH_4^{+}$  حيث يكون التركيز المسموح لهما حتى لا يحدث خطأ هو  $(10^{-3} \times 1)$  مول/لتر . أما بالنسبة إلى الأيونات المتداخلة ثنائية الشحنة فيكون التركيز المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطأ إلى % 8 هو (0.1) مول/لتر باستثناء الأيونات  $Ca^{+2}$  ,  $Mg^{+2}$  ,  $Ba^{+2}$  حيث يكون التركيز المسموح لهم حتى لا يحدث خطأ هو  $(10^{-2} \times 1)$  مول/لتر . أما بالنسبة إلى الأيونات المتداخلة ثلاثية الشحنة فيكون التركيز المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطأ إلى % 12 هو (0.1) مول/لتر .

الجدول (3-38) يوضح المتداخلات مع قطب السترونشيوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

$K_{Sr,B}^{Pot}$	الأيون المتداخل ، B	نوع الأيون	
$6^{-10} \times 6.2$	$NH_4^{+}$	الأيونات أحادية الشحنة	
$6^{-10} \times 5.3$	$K^{+}$		
$7^{-10} \times 7.4$	$Na^{+}$		
$7^{-10} \times 5.2$	$Cs^{+}$		
$7^{-10} \times 7.2$	$Ag^{+}$		
$6^{-10} \times 8.5$	$Mg^{+2}$	الأيونات ثنائية الشحنة	
$6^{-10} \times 9.4$	$Ca^{+2}$		
$5^{-10} \times 1.2$	$Ba^{+2}$		
$6^{-10} \times 7.4$	$Fe^{+2}$		
$6^{-10} \times 1.5$	$Zn^{+2}$		
$6^{-10} \times 5.5$	$Sn^{+2}$		
$6^{-10} \times 3.5$	$Hg^{+2}$		
$6^{-10} \times 1.4$	$Pb^{+2}$		
$6^{-10} \times 2.7$	$Mn^{+2}$		
$6^{-10} \times 5.4$	$Co^{+2}$		
$7^{-10} \times 1.0$	$Cu^{+2}$		
$6^{-10} \times 2.4$	$Ni^{+2}$		
$6^{-10} \times 2.8$	$Cd^{+2}$		
$7^{-10} \times 6.1$	$Fe^{+3}$		الأيونات ثلاثية الشحنة
$7^{-10} \times 3.9$	$Bi^{+3}$		

وبالنسبة إلى قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU ، يلاحظ عند تطبيق المعادلة (3-3) إن تركيز الأيونات المتداخلة الأحادية المسموح به حتى

لا تصل نسبة الخطأ إلى % 4 هو (0.1) مول/لتر باستثناء أيوني  $K^+$ ,  $NH_4^+$  حيث يكون التركيز المسموح لهما حتى لا يحدث خطأ هو  $(10 \times 10^{-3})$  مول/لتر . أما بالنسبة إلى الأيونات المتداخلة ثنائية الشحنة فيكون التركيز المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطأ إلى % 8 هو (0.1) مول/لتر باستثناء الأيونات  $Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  حيث يكون التركيز المسموح لهم حتى لا يحدث خطأ هو  $(10 \times 10^{-2})$  مول/لتر . أما بالنسبة إلى الأيونات المتداخلة ثلاثية الشحنة فيكون التركيز المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطأ إلى % 12 هو (0.1) مول/لتر .

الجدول (39-3) يوضح المتداخلات مع قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

نوع الأيون	الأيون المتداخل ، B	$K_{Ba,B}^{Pot}$
الأيونات أحادية الشحنة	$NH_4^+$	$10 \times 8.1 \times 10^{-6}$
	$K^+$	$10 \times 2.4 \times 10^{-6}$
	$Na^+$	$10 \times 6.5 \times 10^{-7}$
	$Cs^+$	$10 \times 9.1 \times 10^{-7}$
	$Ag^+$	$10 \times 5.2 \times 10^{-7}$
الأيونات ثنائية الشحنة	$Mg^{+2}$	$10 \times 8.6 \times 10^{-6}$
	$Ca^{+2}$	$10 \times 9.7 \times 10^{-6}$
	$Sr^{+2}$	$10 \times 1.3 \times 10^{-5}$
	$Fe^{+2}$	$10 \times 3.4 \times 10^{-6}$
	$Zn^{+2}$	$10 \times 4.7 \times 10^{-6}$
	$Sn^{+2}$	$10 \times 2.1 \times 10^{-6}$
	$Hg^{+2}$	$10 \times 1.4 \times 10^{-6}$
	$Pb^{+2}$	$10 \times 1.2 \times 10^{-6}$
	$Mn^{+2}$	$10 \times 4.7 \times 10^{-6}$
	$Co^{+2}$	$10 \times 5.2 \times 10^{-7}$
	$Cu^{+2}$	$10 \times 2.7 \times 10^{-7}$
	$Ni^{+2}$	$10 \times 4.7 \times 10^{-6}$
	$Cd^{+2}$	$10 \times 5.5 \times 10^{-6}$
	الأيونات ثلاثية الشحنة	$Fe^{+3}$
$Bi^{+3}$		$10 \times 6.7 \times 10^{-7}$

وبالنسبة إلى قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC ، يلاحظ عند تطبيق المعادلة (3-3) إن تركيز الأيونات المتداخلة الأحادية المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطأ إلى % 4 هو (0.1) مول/لتر باستثناء أيوني  $K^+$ ,  $NH_4^+$  حيث يكون التركيز المسموح لهما حتى لا يحدث خطأ هو  $(10 \times 10^{-3})$  مول/لتر . أما بالنسبة إلى الأيونات المتداخلة ثنائية الشحنة فيكون التركيز المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطأ إلى % 8 هو (0.1) مول/لتر باستثناء الأيونات  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$  حيث يكون التركيز المسموح لهم حتى لا يحدث خطأ هو  $(10 \times 10^{-2})$  مول/لتر . أما بالنسبة إلى الأيونات المتداخلة ثلاثية الشحنة فيكون التركيز المسموح به حتى لا تصل نسبة الخطأ إلى % 12 هو (0.1) مول/لتر .

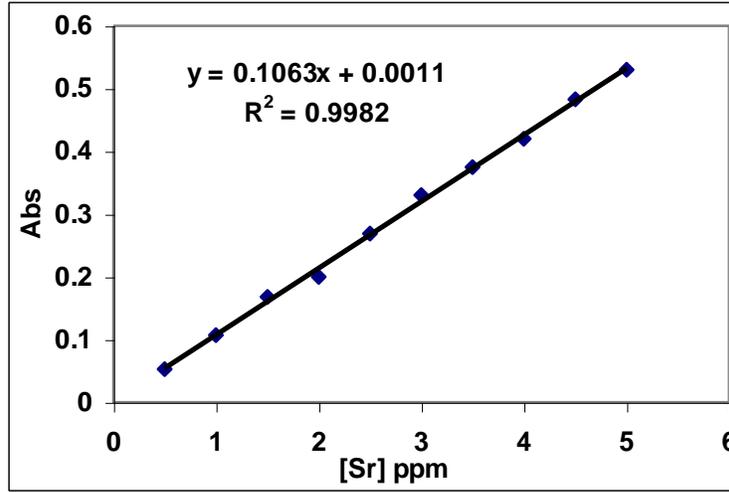
الجدول (3-40) يوضح المتداخلات مع قطب الباريوم (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

$K_{Ba,B}^{Pot}$	الأيون المتداخل ، B	نوع الأيون	
$6^{-10} \times 5.3$	$NH_4^+$	الأيونات أحادية الشحنة	
$6^{-10} \times 4.7$	$K^+$		
$7^{-10} \times 2.1$	$Na^+$		
$7^{-10} \times 4.5$	$Cs^+$		
$7^{-10} \times 3.5$	$Ag^+$		
$6^{-10} \times 8.4$	$Mg^{+2}$	الأيونات ثنائية الشحنة	
$6^{-10} \times 9.1$	$Ca^{+2}$		
$5^{-10} \times 1.6$	$Sr^{+2}$		
$6^{-10} \times 6.8$	$Fe^{+2}$		
$6^{-10} \times 1.1$	$Zn^{+2}$		
$6^{-10} \times 5.2$	$Sn^{+2}$		
$6^{-10} \times 2.7$	$Hg^{+2}$		
$6^{-10} \times 1.7$	$Pb^{+2}$		
$6^{-10} \times 4.2$	$Mn^{+2}$		
$6^{-10} \times 7.3$	$Co^{+2}$		
$7^{-10} \times 8.4$	$Cu^{+2}$		
$6^{-10} \times 1.2$	$Ni^{+2}$		
$6^{-10} \times 4.7$	$Cd^{+2}$		
$7^{-10} \times 4.9$	$Fe^{+3}$		الأيونات ثلاثية الشحنة
$7^{-10} \times 5.1$	$Bi^{+3}$		

### 10-3- منحني معايرة السترونشيوم بطريقة الامتصاص الذري :

تم تعيين منحني معايرة السترونشيوم بطريقة الامتصاص الذري أللهبي وذلك من خلال تحضير سلسلة من المحاليل القياسية لأيون السترونشيوم بتركيز مختلفة تراوحت بين (0.5-5.0) جزء بالمليون في حجم (10) مل حيث يضاف (1) مل من محلول KCl تركيزه (3.7) جزء بالمليون الذي يستعمل كدارئ تأين لعنصر السترونشيوم حسب معادلة Saha<sup>(119)</sup> وبعد ضبط الظروف القياسية لعمل الجهاز حيث استخدم مصباح الكاثود المجوف لعنصر السترونشيوم ذي الطول الموجي (460.7nm) والتيار المار خلاله مساوٍ إلى (10mA) ، إذ يتم رسم العلاقة بين الامتصاصية والتركيز كما مبين في الشكل (3-65) حيث يحسب تركيز السترونشيوم بوحدات الـ ppm (جزء بالمليون) وبعد معالجة النتائج بطريقة المربعات الصغرى Least square method يتم إيجاد العلاقة :

$$[Sr^{+2}]_{ppm} = \frac{Abs - Intercept}{Slope} \quad \dots\dots(4-3)$$



الشكل (3-65) منحنى معايرة السترونشيوم بطريقة الامتصاص الذري

ومن خلال الشكل وجد إن :

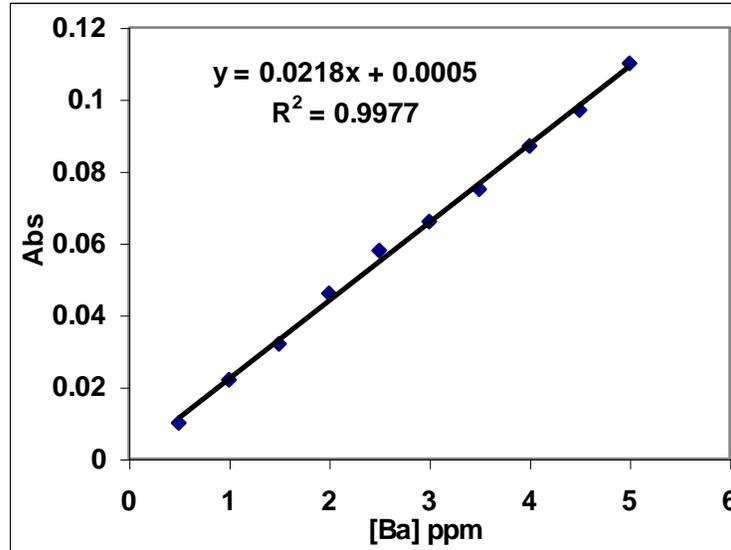
$$Intercept = 0.0011$$

$$Slope = 0.1063$$

### 11-3- منحنى معايرة الباريوم بطريقة الامتصاص الذري :

تم تعيين منحنى معايرة الباريوم بطريقة الامتصاص الذري اللهبى وذلك من خلال تحضير سلسلة من المحاليل القياسية لأيون الباريوم بتركيز مختلفة تراوحت بين (0.5-5.0) جزء بالمليون في حجم (10) مل حيث يضاف (1) مل من محلول KCl تركيزه (16.8) جزء بالمليون الذي يستعمل كدارئ تأين لعنصر الباريوم حسب معادلة Saha<sup>(119)</sup> وبعد ضبط الظروف القياسية لعمل الجهاز حيث استخدم مصباح الكاثود المجوف لعنصر الباريوم ذي الطول الموجي (553.6nm) والتيار المار خلاله مساوٍ إلى (12mA) ، إذ يتم رسم العلاقة بين الامتصاصية والتركيز كما مبين في الشكل (3-66) حيث يحسب تركيز الباريوم بوحدات الـ ppm (جزء بالمليون) وبعد معالجة النتائج بطريقة المربعات الصغرى Least square method يتم إيجاد العلاقة :

$$[Ba^{+2}]_{ppm} = \frac{Abs - Intercept}{Slope} \quad \dots\dots(4-3)$$



الشكل (66-3) منحنى معايرة الباريوم بطريقة الامتصاص الذري

ومن خلال الشكل وجد إن :

Intercept = 0.0005

Slope = 0.0218

### 3-12- أهم التقنيات باستعمال أقطاب الانتقاء الأيوني :

مختبرياً ؛ تم تحضير تراكيز مختلفة من المحاليل القياسية لايوني السترونشيوم (II) والباريوم (II) ، وتم تعيين تراكيز هذه المحاليل بطريقة الامتصاص الذري اللهبى ومقارنة نتائج هذه الطريقة مع نتائج الطرائق المجهدية والتي تشمل الطريقة المباشرة وطريقة الإضافات القياسية وطريقة التسحيح الجهدى ، إذ تمت هذه القياسات المجهدية باستعمال أقطاب السترونشيوم والباريوم المعتمدة على المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU وفي قالب الـ PVC على التوالي .

تم حساب الخطأ النسبي المئوي % RE والانحراف القياسي النسبي المئوي % RSD وكانت النتائج هي معدل لسبعة قياسات في كل تركيز لكل طريقة وكما موضحة في الجداول (42-3), (43-3), (44-3) (41-3) .

الجدول (3-41) مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

طريقة التسحيح الجهدي			طريقة الإضافات القياسية			الطريقة المباشرة			طريقة الامتصاص الذري مول/لتر	التراكيز نظريا مول/لتر
RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر		
-10.89	4.57	<sup>6</sup> -10x9.98	-6.25	2.12	<sup>5</sup> -10x1.05	-2.67	1.13	<sup>5</sup> -10x1.09	<sup>5</sup> -10x1.10	<sup>5</sup> -10x1.12
-16.00	4.71	<sup>5</sup> -10x1.25	-8.00	2.91	<sup>5</sup> -10x1.38	-4.00	1.77	<sup>5</sup> -10x1.44	<sup>5</sup> -10x1.47	<sup>5</sup> -10x1.50
-42.22	4.91	<sup>6</sup> -10x2.60	-4.00	3.16	<sup>6</sup> -10x4.32	-2.00	2.18	<sup>6</sup> -10x4.41	<sup>6</sup> -10x4.46	<sup>6</sup> -10x4.50

الجدول (3-42) مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

طريقة التسحيح الجهدي			طريقة الإضافات القياسية			الطريقة المباشرة			طريقة الامتصاص الذري مول/لتر	التراكيز نظريا مول/لتر
RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر		
-11.69	5.53	<sup>6</sup> -10x9.88	-8.92	3.48	<sup>5</sup> -10x1.02	-6.25	1.68	<sup>5</sup> -10x1.05	<sup>5</sup> -10x1.10	<sup>5</sup> -10x1.12
-20.66	6.02	<sup>5</sup> -10x1.19	-8.66	2.39	<sup>5</sup> -10x1.37	-5.33	1.11	<sup>5</sup> -10x1.42	<sup>5</sup> -10x1.47	<sup>5</sup> -10x1.50
-31.55	5.23	<sup>6</sup> -10x3.08	-4.44	2.82	<sup>6</sup> -10x4.30	-1.55	2.05	<sup>6</sup> -10x4.43	<sup>6</sup> -10x4.46	<sup>6</sup> -10x4.50

الجدول (3-43) مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

طريقة التسحيح الجهدي			طريقة الإضافات القياسية			الطريقة المباشرة			طريقة الامتصاص الذري مول/لتر	التركيبة نظريا مول/لتر
RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر		
-10.41	7.61	<sup>5</sup> -10x1.29	-9.02	31.82	<sup>5</sup> -10x1.31	-2.77	1.17	<sup>5</sup> -10x1.40	<sup>5</sup> -10x1.42	<sup>5</sup> -10x1.44
-16.66	6.36	<sup>5</sup> -10x1.75	-4.28	2.39	<sup>5</sup> -10x2.01	-1.90	1.27	<sup>5</sup> -10x2.06	<sup>5</sup> -10x2.09	<sup>5</sup> -10x2.10
-8.47	6.31	<sup>6</sup> -10x6.59	-2.36	2.23	<sup>6</sup> -10x7.03	-0.69	2.08	<sup>6</sup> -10x7.15	<sup>6</sup> -10x7.17	<sup>6</sup> -10x7.20

الجدول (3-44) مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

طريقة التسحيح الجهدي			طريقة الإضافات القياسية			الطريقة المباشرة			طريقة الامتصاص الذري مول/لتر	التركيبة نظريا مول/لتر
RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر		
-18.05	6.31	<sup>5</sup> -10x1.18	-13.19	4.53	<sup>5</sup> -10x1.25	-3.47	1.65	<sup>5</sup> -10x1.39	<sup>5</sup> -10x1.42	<sup>5</sup> -10x1.44
-16.66	4.37	<sup>5</sup> -10x1.75	-5.71	1.31	<sup>5</sup> -10x1.98	-2.38	1.73	<sup>5</sup> -10x2.05	<sup>5</sup> -10x2.09	<sup>5</sup> -10x2.10
-9.72	3.82	<sup>6</sup> -10x6.50	-3.47	189	<sup>6</sup> -10x6.95	-1.38	2.01	<sup>6</sup> -10x7.10	<sup>6</sup> -10x7.17	<sup>6</sup> -10x7.20

الجدول (3-41) مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

طريقة التسحيح الجهدي			طريقة الإضافات القياسية			الطريقة المباشرة			طريقة الامتصاص الذري مول/لتر	التراكيز نظريا مول/لتر
RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر		
-10.89	4.57	<sup>6</sup> -10x9.98	-6.25	2.12	<sup>5</sup> -10x1.05	-2.67	1.13	<sup>5</sup> -10x1.09	<sup>5</sup> -10x1.10	<sup>5</sup> -10x1.12
-16.00	4.71	<sup>5</sup> -10x1.25	-8.00	2.91	<sup>5</sup> -10x1.38	-4.00	1.77	<sup>5</sup> -10x1.44	<sup>5</sup> -10x1.47	<sup>5</sup> -10x1.50
-42.22	4.91	<sup>6</sup> -10x2.60	-4.00	3.16	<sup>6</sup> -10x4.32	-2.00	2.18	<sup>6</sup> -10x4.41	<sup>6</sup> -10x4.46	<sup>6</sup> -10x4.50

الجدول (3-42) مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب السترونشيوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

طريقة التسحيح الجهدي			طريقة الإضافات القياسية			الطريقة المباشرة			طريقة الامتصاص الذري مول/لتر	التراكيز نظريا مول/لتر
RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر		
-11.69	5.53	<sup>6</sup> -10x9.88	-8.92	3.48	<sup>5</sup> -10x1.02	-6.25	1.68	<sup>5</sup> -10x1.05	<sup>5</sup> -10x1.10	<sup>5</sup> -10x1.12
-20.66	6.02	<sup>5</sup> -10x1.19	-8.66	2.39	<sup>5</sup> -10x1.37	-5.33	1.11	<sup>5</sup> -10x1.42	<sup>5</sup> -10x1.47	<sup>5</sup> -10x1.50
-31.55	5.23	<sup>6</sup> -10x3.08	-4.44	2.82	<sup>6</sup> -10x4.30	-1.55	2.05	<sup>6</sup> -10x4.43	<sup>6</sup> -10x4.46	<sup>6</sup> -10x4.50

الجدول (3-43) مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PU

طريقة التسحيح الجهدي			طريقة الإضافات القياسية			الطريقة المباشرة			طريقة الامتصاص الذري مول/لتر	التراكيز نظريا مول/لتر
RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر		
-10.41	7.61	<sup>5</sup> -10x1.29	-9.02	31.82	<sup>5</sup> -10x1.31	-2.77	1.17	<sup>5</sup> -10x1.40	<sup>5</sup> -10x1.42	<sup>5</sup> -10x1.44
-16.66	6.36	<sup>5</sup> -10x1.75	-4.28	2.39	<sup>5</sup> -10x2.01	-1.90	1.27	<sup>5</sup> -10x2.06	<sup>5</sup> -10x2.09	<sup>5</sup> -10x2.10
-8.47	6.31	<sup>6</sup> -10x6.59	-2.36	2.23	<sup>6</sup> -10x7.03	-0.69	2.08	<sup>6</sup> -10x7.15	<sup>6</sup> -10x7.17	<sup>6</sup> -10x7.20

الجدول (3-44) مقارنة النتائج باستعمال طريقة الامتصاص الذري والطرائق المجهادية لقطب الباريوم الانتقائي المتكون من المادة المدونة DOPP في قالب الـ PVC

طريقة التسحيح الجهدي			طريقة الإضافات القياسية			الطريقة المباشرة			طريقة الامتصاص الذري مول/لتر	التراكيز نظريا مول/لتر
RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر	RE%	RSD%	عمليا مول/لتر		
-18.05	6.31	<sup>5</sup> -10x1.18	-13.19	4.53	<sup>5</sup> -10x1.25	-3.47	1.65	<sup>5</sup> -10x1.39	<sup>5</sup> -10x1.42	<sup>5</sup> -10x1.44
-16.66	4.37	<sup>5</sup> -10x1.75	-5.71	1.31	<sup>5</sup> -10x1.98	-2.38	1.73	<sup>5</sup> -10x2.05	<sup>5</sup> -10x2.09	<sup>5</sup> -10x2.10
-9.72	3.82	<sup>6</sup> -10x6.50	-3.47	189	<sup>6</sup> -10x6.95	-1.38	2.01	<sup>6</sup> -10x7.10	<sup>6</sup> -10x7.17	<sup>6</sup> -10x7.20

الجدول (17-3) ملخص أقطاب السترونشيوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PU

عمر القطب يوم	زمن الاستجابة ثانية	مدى درجة الحرارة K	مدى الدالة الحامضية	حد التحسس مول/لتر	معامل التصحيح	Slope mV/decade	مدى الاستجابة مول/لتر	المادة الملدنة
21	60-10	303-293	9.0-3.0	$7^{-10} \times 3.31$	0.9993	28.76	$7^{-10} \times 5.11 - 2^{-10} \times 1.00$	DOPP
19	45-15	303-293	9.0-3.0	$7^{-10} \times 3.71$	0.9979	28.23	$7^{-10} \times 4.89 - 2^{-10} \times 1.00$	TBP
16	120-33	303-293	8.0-4.0	$7^{-10} \times 1.41$	0.9986	27.12	$7^{-10} \times 1.99 - 2^{-10} \times 1.00$	DBP
6	180-60	303-293	9.0-3.0	$7^{-10} \times 2.18$	0.9990	26.14	$7^{-10} \times 3.16 - 2^{-10} \times 1.00$	CN

الجدول (18-3) ملخص أقطاب السترونشيوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PVC

عمر القطب يوم	زمن الاستجابة ثانية	مدى درجة الحرارة K	مدى الدالة الحامضية	حد التحسس مول/لتر	معامل التصحيح	Slope mV/decade	مدى الاستجابة مول/لتر	المادة الملدنة
28	30-8	303-293	9.0-3.0	$7^{-10} \times 4.67$	0.9985	28.45	$7^{-10} \times 6.30 - 2^{-10} \times 1.00$	DOPP
29	35-10	303-293	9.0-3.0	$7^{-10} \times 2.81$	0.9994	28.08	$7^{-10} \times 3.54 - 2^{-10} \times 1.00$	TBP
25	85-20	303-293	8.0-4.0	$7^{-10} \times 6.02$	0.9968	26.33	$7^{-10} \times 7.91 - 2^{-10} \times 1.00$	DBP
8	120-40	303-293	9.0-3.0	$7^{-10} \times 1.58$	0.9981	24.25	$7^{-10} \times 1.99 - 2^{-10} \times 1.00$	CN

الجدول (35-3) ملخص أقطاب الباريوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PU

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

الجدول (36-3) ملخص أقطاب الباريوم الانتقائية المتكونة من مواد ملدنة مختلفة في قالب الـ PVC

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

# **Construction of a Novel Ion-selective Liquid Membranes for The Potentiometric Determination of Strontium (II) and Barium (II) Ions**

**A Thesis  
Submitted to the Council of College of Science  
University of Babylon  
In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of  
Master of Science in Chemistry**

**By  
Mouhannd Hazem Naji Joad**



## Abstract

In this study, Sr(II) & Ba(II) selective electrodes were prepared which is based on membranes containing sensor Dibenzo-18-crown-6 with plasticizer substances such Di-n-Octyl phenyl phthalate (DOPP), Tributyl phosphate (TBP), Dibutyl phthalate (DBP) & 1-Chloronaphthalene (CN). Polyurethane (PU) & Poly(vinyl chloride) (PVC) used as matrix carrier.

The Characteristic & properties of selective electrodes were studied by determining slope, the concentration rang, detection limit, effect of internal solution, effect of acidic function, effect of temperature, response time, effect of solvent & life time. The results occur the values of slope are (28.76 – 24.25 mV/decade) for Strontium electrode, (28.55 – 25.47 mV/decade) for Barium electrode.

The electrodes which depended on the plastic substance DOPP were given a good characteristic to determine the concentration of  $\text{Sr}^{+2}$  and  $\text{Ba}^{+2}$  ions as a good and specific method, where as Strontium electrode in PU matrix were given a linear responsive range at a concentration range of  $(1.00 \times 10^{-2} - 5.11 \times 10^{-7})$  mol/L , the slope value equal (28.76 mV/decade) , the detection limit value are  $(3.31 \times 10^{-7})$  mol/L at  $(r = 0.9993)$  , the pH values equal (3.0-9.0) and the life time (21) days. Where Strontium electrode in PVC matrix were given a linear responsive range at a concentration range of  $(1.00 \times 10^{-2} - 6.30 \times 10^{-7})$  mol/L , the slope value equal (28.45 mV/decade) , the detection limit value are  $(4.67 \times 10^{-7})$  mol/L at  $(r = 0.9985)$  , the pH values equal (3.0-9.0) and the life time (28) days. Where as Barium electrode in PU matrix were given a linear responsive range at a concentration range of  $(1.00 \times 10^{-2} - 3.10 \times 10^{-7})$  mol/L , the slope value equal (28.55 mV/decade) , the detection limit value are  $(2.39 \times 10^{-7})$  mol/L at  $(r = 0.9972)$  , the pH values equal (3.0-7.0) and the life time (21) days. Where Barium electrode in PVC matrix were given a linear responsive range at a concentration range of  $(1.00 \times 10^{-2} - 3.02 \times 10^{-7})$  mol/L , the slope value equal (28.26 mV/decade) , the detection limit value are  $(2.51 \times 10^{-7})$  mol/L at  $(r = 0.9981)$  , the pH values equal (3.0-7.0) and the life time (29) days.

The prepared electrodes were applied to find the selectivity ratio for mono, di & tri charge of different cations (20 cations) with these electrodes by mix solution method (changing interference method), the selectivity ratio  $K_{i,j}^{\text{Pot}}$  was determined for interference ions.

The prepared electrodes were applied to find the concentration of the series of standard solution of Sr(II) & Ba(II) which prepared in the laboratory, the potentialometric methods (the direct method, standard addition method & potential titration method) were applied to calculate the concentration of Sr<sup>+2</sup> and Ba<sup>+2</sup> in standard prepared solutions. The results were compared with measured results from atomic absorption method by percentage of relative error RE% and percentage of standard deviation RSD%.

## المصادر :

1. D. A. Skooge & D. M. West, **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 4<sup>th</sup> Edition, Saunders College Publishing, Japan, (1982), P. 398-418.
2. F. Haber & Z. Clemensiewicz, **Z. Phys. Chem.**, 67, (1909), P.385.
3. F. G. Donnan, **Z. Electrochem.**, 17, (1911), P. 572.
4. W. Robet, **Chemical Sensors**, Oxford Science Publishing, Series Sponser Zeneca, (1997), P.32,79.
5. B. T. Kilborn, J. D. Dunitz, L. A. R. Pioda & W. Simon, **J. Mol. Biol.**, 30, (1967), P. 559.
6. G. Eisenman, S. Ciani & G. Szabo, **J. Membrane Biol.**, 1, (1969), P. 294.
7. P. Buhlmann, E. Pretsch & E. Bakker, **Chem. Rev.**, 98, (1998), P.1593.
8. E. Pungor, **Anal. Chem.**, 39, (1969), P. 28
9. G. D. Christian, **Analytical Chemistry**, 5<sup>th</sup> Edition, John Wiley and Sons, INC., New York, (1994), P.320- 332.
10. E. Pungor, **Sensors**, 1, (2001), P. 1.
11. V. K. Gupta, S. Chandra, D. K. Chanham & R. Mengle, **Sensors**, 2, (2002), P. 164.
12. A. K. Singh, P. Saxena & R. Singh, **Analytical Sciences**, 21, (2005), P. 179.
13. M. Ueda, T. Saito, K. Fujimori, T. Morinchi & Y. Shibutani, **Analytical Sciences**, 20, (2004), P. 1649.
14. J. Koryta, **Ion-selective Electrode**, Cambridge University Press, London, (1975), P. 2, 48.
15. D. Midgley, **Anal. Chim. Acta**, 87, (1976), P. 19.
16. A. Evans, **Analytical Chemistry by Open Learning**, John Wiley and Sons, INC., London, (1987), P. 148, 198.
17. G. Ekmerci & G. Somer, **Talanta**, 49, (1999), P. 91.
18. J. Chou, S. Liu & S. Chen, **Jpn. J. App. Phys.**, 44, (2005), P. 1403.
19. S. S. Al-Anni, **Iraq J. Chem.**, 26, (2000), P.3.
20. T. Katsu, **Anal. Chem.**, 65, (1993), P. 176.
21. K. Dokko, J. Sngaya, H. Munakata & K. Kanamura, **Chem. Lett.**, 34, (2005), P. 984.
22. S. Geary, **The Essential Guide to Analytical Chemistry**, John Wiley and Sons, England, (1997). P. 33.
23. Y. A. Zolotov, **Macrocyclic Compounds in analytical Chemistry**, John Wiley and Sons. New York, (1997), P. 299, 180.
24. H. R. Zawa, M. S. Niassary, F. Memarzadeh, M. Mazloun & N. Nasirizadeh, **Analytical Sciences**, 20, (2004), P. 815.
25. W. S. Aiak & K. Ren, **Anal. Chem. Acta**, 82, (1976), P. 37.
26. M. R. Ganjali, A. Daftari, M. F. Rastegar & A. Maghimi, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P. 353.
27. M. B. Saleh, **Analyst**, 125, (2000), P.179.
28. Y. Tsujumura, M. Yamane & S. Wakida, **Analytical Sciences**, 17, (2001), P. 485.

- 29.A. Asghari, M. K. Amini, H. R. Mansour, M. S. Niassary & M. Rajabi, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P. 1121.
- 30.M. R. Buyce, B. Gohnsofton, R. K. Ataly & K. Toth, **Analyst**, 125, (2000), P. 861.
- 31.T. A. Zadan, **Ph. D. Thesis**, Baghdad University (1996).
- 32.R. Dumkiewicz, C. Wardak & S. Zareba, **Analyst**, 125, (2000), P. 527.
- 33.M. R. Ganjali, T. Poursaber, L. H. Babaei, S. Rouhani, M. Yousefi, M. K. Razi, A. Maghimi, H. Aghabozory & M. Shamsipur, **Anal. Chem. Acta**, 440, (2001), P. 81.
- 34.A. Abbaspour & B. Khajeh, **Analytical Sciences**, 18, (2002), P. 987.
- 35.C. J. Peterson, **J. Am. Chem. Soc.**, 89, (1967), P. 2495.
- 36.M. Hiraoka, **Crown Compounds, Their Characteristics and Applications**, Elsevier Scientific publishing Co., Amsterdam, (1982), P. 67-69, 75.
- 37.C. J. Peterson, **J. Org. Chem.**, 36, (1971), P. 254.
- 38.M. Shamsipur, G. Azimi, M. H. Mashhadizadeh & S. S. Madaeni, **Analytical Sciences**, 17, (2001). P.491.
- 39.H. Kondo, M. Nishida & I. Yoshida, **Analytical Sciences**, 18, (2002), P.113.
- 40.N. M. H. Rizk & A. M. Othman, **Analytical Sciences**, 21, (2005), P.107.
- 41.M. M. Al-Rufaie, **M. Sc. Thesis**, Babylon University (2004).
- 42.S. S. M. Hassan, W. H. Mahmoud, M. A. F. Elmosallamy & M. H. Almarzooqi, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P.675.
- 43.B. K. Oh, C. Y. Kim, H. J. Lee, K. L. Rho, G. S. Cha & H. Nam, **Anal. Chem.**, 68, (1996), P. 503.
- 44.V. K. Gupta, M. M. Antonijevic, S. Chandra & S. Agarwal, **Sensors**, 2, (2002), P.233.
- 45.P. C. Hobby, G.J. Moody & J. D. R. Thomas, **Analyst**, 108, (1983), P.581.
- 46.V. Fiedler & J. Ruzicka, **Anal. Chim. Acta**, 67, (1973), P. 179.
- 47.M. R. Ganjali, T. Poursaberi, M. S. Niasary, M. Yousefi & M. Shamsipur, **Analytical Sciences**, 18, (2002), P.289.
- 48.L. P. Singh & J. M. Bhatnagar, **Sensors**, 3, (2003), P.393.
- 49.G. H. Griffiths, G.J. Moody & J. D. R. Thomas, **Analyst**, 97, (1972), P.420.
- 50.W. H. Mahmoud, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P.361.
- 51.M. R. Ganjali, M. Golmohammadi, M. Yousefi, P. Norouzi, M. S. Niasary & M. Javanbakht, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P.223.
- 52.M. R. Ganjali, M. Rezapour, M. R. Pourjavid & M. S. Niasary, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P.1127.
- 53.M. R. Ganjali, A. Daftari, M. F. Rastegar & A. Moghimi, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P.353.
- 54.Y. D. Kim, H. Jeang, S. O. Kang, K. C. Nam & S. Senngw, **Bull. Korean Chem. Soc.**, 22, (2001), P.406.
- 55.W. E. Harris & B. Kratochvil, **An Introduction to Chemical Analysis**, Saunders College Publishing, Philadelphia, (1980), P. 280.

- 56.M. F. S. Teixeira, C. Aniceto & O. F. Filho, **J. Braz. Chem. Soc.**, 9, (1998). P.506.
- 57.L. G. Hargis, **Analytical Chemistry Principles and Techniques**, Prentice-Hall, ING., (1988), P. 343, 345.
- 58.A. I. Vogel, **Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis**, 4<sup>th</sup> Edition, Longmans, (1965), P. 302, 299.
- 59.H. A. Schroeder, I. H. Tipton & P. Nason, **J. Chronic Dis.**, 25, (1972), P.491.
- 60.V. K. Gupta, R. Ludwig & S. Agarwal, **Analytical Sciences**, 21, (2005), P.293.
- 61.H. Parham & A. G. Fazeli, **Analytical Sciences**, 16, (2000), P.575
- 62.A. K. Jain, V. K. Gupta & J. R. Raison, **Sensors**, 4, (2004), P.115.
- 63.P. K. Mohapatra, P. N. Pathak, A. Kelkar & V. K. Manchanda, **New J. Chem.**, 8, (2004), P. 1004.
- 64.N. Akmel, H. Zimmer & H. B. Mark, **Anal. Lett.**, 24, (1991), P. 1431.
- 65.G. Qian, M. B. Wu, G. Wu, S. Huang, Y. Yan & B. Tian, **Talanta**, 47, (1998), P. 1149.
- 66.Y. P. Feng, G. Goodlet, N. K. Harris, M. M. Islam, G.J. Moody & J. D. R. Thomas, **Analyst**, 116, (1991), P. 469.
- 67.A. A. Bouklouze, J. C. Vere & V. Cool, **Anal. Chim. Acta**, 273, (1993), P.153.
- 68.W. Y. Al-Auni, **Nat. J. Chem.**, 4, (2001), P. 738.
- 69.R. J. Levins, **Anal. Chem.**, 43, (1971), P.1045.
- 70.T. Ito, H. Radecka, K. Umezawa, T. Kimura, A. Yashiro, X. M. Lin, M. Kataoka, E. Kimura, J. L. Sessler, K. Odashima & Y. Umezawa, **Analytical Sciences**, 14, (1998), P. 89.
- 71.E. Pungor, **Analytical Sciences**, 14, (1998), P. 249.
- 72.D. Kuruoglu, E. Canel, S. Memon, M. Yilmaz & E. Kilic, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P. 217.
- 73.K. Keiohi, O. Hidek, M. Tsutama & S. Tashyu, **Anal. Chem.**, 59, (1987), P.2331.
- 74.Y. Kang, K. Lee, H. Ham, G. Cha, S. Jung & T. Kim, **Analyst**, 122, (1997), P.1445.
- 75.T. Lindfors, P. Sjoberg, J. Bobacha, A. Lewenstam & A. Ivaska, **Anal. Chim. Acta**, 163, (1999), P. 385.
- 76.K. Kimuro, M. Yashinaga, K. Funaki, Y. Shibutuni, K. Yakabe, T. Shono, M. Kasai, H. Mizufune & M. Tanaka, **Analytical Sciences**, 12, (1996), P. 67.
- 77.J. Gajouski, B. Rieckememmn & F. Umland, **Anal. Chem.**, 39, (1981), P.343
- 78.B. Cario, C. Maria, C. Alessanderp & M. Giorann, **Anal. Chem.**, 67, (1995). P.4234.
- 79.M. B. Saleh, **Analyst**, 119, (1994), P.2205.
- 80.T. M. Kawakami, S. Nakazawa, M. Ota, M. Nishihira, H. Hayashi, Y. Shibutani & T. Shore, **Analytical Sciences**, 14, (1998), P.1065.
- 81.T. Katsu & M. Matsumoto, **Analytical Sciences**, 17, (2001), P. 721.

- 82.S. M. Golabi & J. Mohammadi, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P. 877.
- 83.R. K. Mahajan, P. Sood, M. P. Mahajan & P. Singh, **Analytical Sciences**, 20, (2004), P. 1423.
- 84.G. Khayatian, S. Shariati & A. Salimi, **Bull. Korean Chem. Soc.**, 24, (2003), P.421.
- 85.W. H. Mahmoud, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P. 361.
- 86.M. B. Gholivand & N. Nozari, **Talanta**, 54, (2001), P. 597.
- 87.A. N. Al-Sharif, K. H. Kadhim & M. M. Al-Rufaie, **Nat. J. Chem.**, 18, (2005), P. 170.
- 88.A. N. Al-Sharif, **Nat. J. Chem.**, 18, (2005), P. 151.
- 89.A. R. Fakhari, M. R. Ganjali & M. Shamsipur, **Anal. Chem.**, 69, (1997), P.3693.
- 90.R. K. Mahajan, R. Kaur, I. Kaur, V. Shandana & M. Kumar, **Analytical Sciences**, 20, (2004), P. 811.
- 91.H. A. Arida, S. A. El-Reefy & A. M. El-Saied, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P. 678.
- 92.J. Radecki, I. Grzybowska, A. Hameurlaine & W. Dehaen, **Analytical Sciences**, 20, (2004), P. 1599.
- 93.M. Javanbakht, A. S. Kia, M. R. Darvich, M. R. Ganjali & M. Shamsipur, **Anal. Chim. Acta**, 408, (2000), P. 75.
- 94.A. C. Ion, E. Bakker & E. Pretsch, **Anal. Chim. Acta**, 440, (2001), P. 71.
- 95.M. R. Ganjali, F. Mizani, M. S. Niasary & M. Javanbakht, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P. 235.
- 96.M. Shamsipur, S. Ershad, A. Yari, H. Sharghi & A. R. Salimi, **Analytical Sciences**, 20, (2004), P. 301.
- 97.M. R. Ganjali, M. Rezapour, M. R. Pourjavid & S. Haghgoo, **Analytical Sciences**, 20, (2004), P. 1007.
- 98.M. R. Ganjali, M. Rahimi, B. Maddah, A. Moghimi & S. Borhany, **Analytical Sciences**, 20, (2004), P. 1427.
- 99.H. A. Arida, M. A. Ahmed & A. M. El-Saied, **Sensors**, 3, (2003), P.424.
100. K. Farhadi, R. Malaki, R. H. Yamchi, H. Sharghi & M. Shamsipur, **Analytical Sciences**, 20, (2004), P. 805.
101. M. R. Ganjanli, T. Poursaberi, M. Hosseini, M. S. Niasary, M. Yousefi & M. Shamsipur, **Analytical Sciences**, 18, (2002), P. 289.
102. M. R. Ganjanli, M. Yousefi, M. Javanbakht, T. Poursaberi, M. S. Niasary, L. H. Babai, E. Latifi & M. Shamsipur, **Analytical Sciences**, 18, (2002), P. 887.
103. A. Asghari, M. K. Amini, H. R. Mansour, M. S. Niasary & M. Rajabi, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P. 1121.
104. M. R. Ganjanli, M. Rezapour, M. R. Pourjavid & M. S. Niasary, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P. 1127.
105. M. R. Ganjanli, M. R. Pourjavid, M. Shamsipur, T. Poursaberi, M. Rezapour, M. Javanbakht & H. Sharghi, **Analytical Sciences**, 19, (2003), P.995.
106. A. Graggs, G.J. Moody & J. D. R. Thomas, **J. Chem. Educ.**, 5, (1974), P.541.

107. ف. ج. محمد، التحليل الكيميائي بمطيافية الامتصاص الذري، الجزء الأول ، الأساسيات النظرية وتطور الأجهزة وكيفية أدائها ، جامعة بغداد، (1989)، ص. (78-84).
108. P. Buhlmann & Y. Umezawz, **Electroanalysis**, 11, (1999), P. 687.
109. N. S. Nassary, **Talanta**, 36, (1989), P.672