

جامعة بابل
كلية العلوم

تحضير اقطاب انتقائية لتقدير الزئبق الثنائي
بالاعتماد على بعض المركبات الحلقية
العيانية ودراسة خصائصها المختلفة

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم - جامعة بابل

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير

في علوم الكيمياء

من قبل
زيننا محمد كاظم الموسوي
بكالوريوس علوم في الكيمياء ١٩٩٧

ايلول ٢٠٠٢

رجب ١٤٢٣



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَأَنْ لَيْسَ لِلإِنْسَانِ إِلَّا

مَا سَعَى وَأَنْ سَعْيُهُ

سَوْفَ يُرَى ثُمَّ يُجْزَاهُ

الْجَزَاءَ الْوَاقِفِ

بِاللَّهِ
الْعَظِيمِ

إقرار المشرفين على الرسالة

نشهد بان إعداد هذه الرسالة قد جرى بإشرافنا في قسم علوم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة بابل وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء

المشرف	المشرف
الاسم: د. مؤيد كاصد جلهوم	الاسم: د. عباس نور محمد الشريفي
المرتبة العلمية: استاذ	المرتبة العلمية: استاذ مساعد
العنوان: شركة ابن سينا العامة	العنوان: كلية العلوم / جامعة بابل
التوقيع:	التوقيع:
التاريخ: ٢٢ / ٧ / ٢٠٠٢	التاريخ: ٢٢ / ٧ / ٢٠٠٢

توصية رئيس قسم الكيمياء

بناءً على التوصية في أعلاه التي قدمها الأستاذان المشرفان أحييت هذه الرسالة على لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

الاسم: د. علي عبد الصاحب مهدي الفتلاوي
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم / جامعة بابل
التوقيع:
التاريخ: ٢٢ / ٧ / ٢٠٠٢

إقرار لجنة المناقشة

نشهد بأننا أعضاء لجنة التقويم والمناقشة اطلعنا على هذه الرسالة وقد ناقشنا الطالبة في محتوياتها وفيما له علاقة بها وذلك بتاريخ ١٩ / ٩ / ٢٠٠٢ ووجدنا أنها جديرة بالقبول بدرجة (امتياز) لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

التوقيع:	التوقيع:
عضو اللجنة: د. مؤيد قاسم العبايجي	رئيس اللجنة: د. عصام محمد علي شاكر
المرتبة العلمية: استاذ	المرتبة العلمية: استاذ
العنوان: كلية العلوم / جامعة بغداد	العنوان: كلية العلوم / جامعة بغداد
التاريخ: ١٩ / ١٠ / ٢٠٠٢	التاريخ: ١٩ / ١٠ / ٢٠٠٢

التوقيع:	التوقيع:
عضو اللجنة (مشرفاً): د. عباس نور محمد الشريفي	عضو اللجنة: د. قاسم حسن كاظم
المرتبة العلمية: استاذ مساعد	المرتبة العلمية: استاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم / جامعة بابل	العنوان: كلية العلوم / جامعة بابل
التاريخ: ١٩ / ١٠ / ٢٠٠٢	التاريخ: ١٩ / ١٠ / ٢٠٠٢

مصادقة عميد كلية العلوم	التوقيع:
التوقيع:	عضو اللجنة (مشرفاً): د. مؤيد كاصد جلهوم
الاسم: د. فلاح حسن حسين	المرتبة العلمية: استاذ
المرتبة العلمية: استاذ	العنوان: شركة ابن سينا العامة
العنوان: كلية العلوم - جامعة بابل	التاريخ: ١٩ / ١٠ / ٢٠٠٢
التاريخ: / / ٢٠٠٢	

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 اختتم رسالتي بعون الله احمد الله واشكره على فضله علي في إتمام دراستي وتوفيقي في تقديم هذا الجهد المتواضع يطيب لي باعتزاز بالغ وشعور كبير ان أتقدم بجزيل الشكر ووافر الامتنان الى أستاذي القديرين، الأستاذ المساعد الدكتور(عباس نور محمد الشريف)، والأستاذ الدكتور(مؤيد كاصد جلهوم)، لتفضلهما مشكورين باقتراح موضوع الرسالة وما تحمله من عناء في متابعة العمل والكتابة التي كان لها الأثر البالغ في إخراج الرسالة بشكلها الحالي.

وأتقدم بوافر الشكر والتقدير والاعتزاز الى رئاسة جامعة بابل لإتاحة الفرصة لي لإكمال دراستي.

وأتقدم بخالص شكري وتقديري الى عميد كلية العلوم- جامعة بابل الأستاذ الدكتور(فلاح حسن حسين)، وقسم علوم الكيمياء- بعمادة كلية العلوم لما قدماه من رفق علمي ومعنوي لإكمال هذه الرسالة.

واخر دعوانا؛ اسأل الله الذي يرى، ولا يرى، وهو بالمنظر الاعلى، أن يوفّقنا في ديننا، ودنيانا، وآخرتنا.

ان العمل المنجز في هذه الرسالة قد تم في جامعة بابل للفترة من تشرين اول ٢٠٠٠ الى تشرين اول ٢٠٠١، وبإشراف الدكتور عباس نور محمد الشريفي، والدكتور مؤيد كاصد جلهوم، وباستثناء ما مشار اليه بمصدر معين فان المعلومات الموجودة هي من نتاج الباحث، وانها لم تقدم لنيل درجة علمية أخرى سابقاً. في هذه الدراسة خُصرت عدة أقطاب انتقائية سائلة لايون الزئبق(II) المعتمدة على أغشية تحتوي على المواد الفعالة.

Cryptand(k^{222}), Di-benzo-18-crown-6(DB18C6), Dicyclohexyl-18-crown-6(DCH18C6), Benzo-18-crown-6(B18C6), Benzo-15-crown-5(B15C5).

واستخدمت المادتين الملدنتين لتحضير الغشاء الحساس وهما:

Di-n-octyl phenyl phosphonate(Dopp),Tri-n-butyl phosphate(TBP).

دُرست خواص ومواصفات هذه الاقطاب من خلال تعيين مدى الفعالية الخطي، الانحدار، حد التحسس، زمن الاستجابة، العمر الزمني للقطب، تأثير الدالة الحامضية، تأثير تركيز محلول الملاء الداخلي.

تضمنت الدراسة ايضاً قياس انتقائية هذه الاقطاب بوجود ايونات اخرى وحققت الاقطاب المعتمدة على المادة الملدنةDopp مواصفات جيدة يمكن الاعتماد عليها في تعيين ايونات الزئبق (II) بصورة دقيقة، والاقطاب المعتمدة على الكريبتاند بوصفه مادة فعالة والمادة الملدنة Dopp اعطت احسن استجابة لقياس المستويات الضئيلة من الزئبق (II) حيث كان مدى الفعالية يتراوح بين $(9.0 \times 10^{-5} - 2.3 \times 10^{-2})$ وحدة فعالية وبمعامل تصحيح ($r=0.9997$) وبانحدار $(30.61 \frac{mV}{decade})$ ، اما القطب المعتمد على المادة الفعالة DB18C6 أعطى مدى فعالية $(1.0 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-2})$ وحدة

فعالية وبانحدار ($26.00 \frac{mV}{decade}$) والقطب المحضر من المادة الفعالة $DCH18C6$ فقد اعطى مدى

فعالية (9.8×10^{-2} - 2.7×10^{-2}) وحدة فعالية وبانحدار ($31.11 \frac{mV}{decade}$).

لكن لم يُظهر القطب المعتمد على المادة الفعالة $B15C5$ ، أي استجابة نيرنستية بينما القطب

المعتمد على المادة الفعالة $B18C6$ ، اعطى استجابة نيرنستية محدودة ولمدى فعالية (3.0×10^{-4})

(1.7×10^{-2}) وحدة فعالية وبانحدار ($23.00 \frac{mV}{decade}$).

وعند استخدام المادة الملدنة (TBP) لم تكن هناك أي استجابة نيرنستية وشملت هذه الدراسة

ايضاً قياس التداخلات للأيونات الأحادية والثنائية والثلاثية الشحنة التي هي (K^+ , Na^+ , Hg^+ , Ag^+)

(La^{3+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+}) للقطب المحضر من المادة الفعالة ($K222$) والمادة

الملدنة Dopp، باستخدام طريقة مزج المحاليل وتم تعيين معامل الانتقائية ($K_{i,r}^{Pot}$) لكل ايون متداخل

عند تراكيز مختلفة تتراوح بين (10^{-2} - 10^{-6}) M وقد اظهرت جميع الأيونات الأحادية، والثنائية،

والثلاثية استجابة قليلة جداً لأيون الزئبق (II) ما عدا أيون الفضة (I).

وقد وجد من خلال الدراسة بان القطب المحضر من المادة الفعالة $K222$ والمادة الملدنة Dopp

يسلك سلوك نيرنست لذا تم استخدام هذا القطب في تعيين ايونات الزئبق (II) في محاليل قياسية محضرة

مختبرياً وتم مقارنة النتائج المستحصلة من الطرق الجهدية (الطريقة المباشرة، طريقة الاضافات

القياسية المتعددة، طريقة التسحيح الجهدية)، حيث كانت قيم RSD % بالترتيب الاتي

(3.101 , 1.951 , 4.152) وقيم RE % بالترتيب (3.951 , 1.228 , 4.005) وقورنت هذه القيم مع

القيم المستحصلة من تقنية (UV-spectrophotometric) التي كان RSD % لها مساوي

لـ (1.702) و RE % يساوي (1.051).

المحتويات

الصفحة	الموضوع
٤٠ - ١٢	الفصل الأول
١٢	المقدمة
١٢	(١-١) مقدمة عامة
١٣	(١-١-١) عمل الأقطاب الانتقائية للأيونات
١٥	(٢-١-١) تصنيف أقطاب الانتقاء الايوني
١٥	(١-٢-١-١) الأقطاب ذات الأغشية الزجاجية
١٥	(٢-٢-١-١) الأقطاب ذات الأغشية السائلة
١٦	(٣-٢-١-١) أقطاب الحالة الصلبة
١٨	(٤-٢-١-١) الأقطاب الحساسة للغاز
١٩	(٥-٢-١-١) الأقطاب الإنزيمية
١٩	(٦-٢-١-١) الأقطاب المايكروية
٢٠	(٣-١-١) الانتقائية ومعامل الانتقائية
٢٠	(١-٣-١-١) تقدير معامل الانتقائية
٢٢	(٢-٣-١-١) طرق جديدة لوصف الانتقائية
٢٣	(٤-١-١) الطرائق التحليلية المستخدمة للأقطاب الانتقائية الايونية
٢٣	(١-٤-١-١) الطريقة المباشرة
٢٤	(٢-٤-١-١) الطريقة التزايدية
٢٦	(٣-٤-١-١) التسحيحات الجهدية
٢٧	(٥-١-١) زمن الاستجابة

الصفحة	الموضوع
٢٧	(١-٥-١-١) طريقة الغمر
٢٧	(٢-٥-١-١) طريقة الحقن
٢٨	(٦-١-١) حد التحسس
٢٨	(٢-١) المركبات التاجية
٢٨	(١-٢-١) اكتشاف المركبات التاجية
٣٠	(٢-٢-١) تصنيف وتسمية المركبات التاجية
٣١	(٣-٢-١) الكريبتاند
٣٢	(٤-٢-١) كيمياء (المضيف-الضيف)
٣٣	(٥-٢-١) تطبيقات المركبات التاجية
٣٤	(٣-١) ميكانيكية الانتقال الأيوني خلال الأغشية السائلة
٣٥	(٤-١) الزئبق ومعقدات الزئبق الثنائية
٣٦	(٥-١) الدراسات الحديثة حول أقطاب الانتقاء الأيوني
٤١	(٦-١) الهدف من الدراسة
٥٦ - ٤٢	الفصل الثاني
٤٢	الجزء العملي
٤٢	(١-٢) الأجهزة
٤٣	(٢-٢) المواد الكيميائية
٤٥	(٣-٢) تحضير المحاليل القياسية
٤٦	(٤-٢) المحاليل المستخدمة في القياسات الطيفية
٤٧	(٥-٢) طريقة التحضير المستخدمة

الصفحة	الموضوع
٤٩	(٦-٢) تركيب قطب الانتقاء الايوني
٥٢	(٧-٢) القياسات الجهدية
٥٢	(١-٧-٢) تعيين منحني المعايرة
٥٣	(٢-٧-٢) تعيين مدى القوة الهيدروجينية للقطب الانتقائي الايوني
٥٣	(٣-٧-٢) دراسات التداخل
٥٤	(٨-٢) تعيين منحني المعايرة للزئبق الثنائي بالطريقة الطيفية
٥٥	(٩-٢) التقنيات التحليلية باستخدام قطب الزئبق الانتقائي
٥٥	(١-٩-٢) المجهادية المباشرة
٥٦	(٢-٩-٢) الإضافات القياسية المتعددة
٥٦	(٣-٩-٢) التسحيحات الجهدية
١٠١-٥٧	الفصل الثالث
٥٧	النتائج والمناقشة
٥٧	(١-٣) تركيب المركبات التاجية
٥٨	(٢-٣) صفات قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢)
٥٨	(١-٢-٣) منحني المعايرة
٥٩	(٢-٢-٣) تأثير تراكيز المحاليل الداخلية
٦٠	(٣-٢-٣) تأثير الدالة الحامضية
٦١	(٤-٢-٣) زمن استجابة القطب
٦٢	(٥-٢-٣) تأثير المادة الملونة على استجابة القطب الانتقائي
٦٣	(٦-٢-٣) العمر الزمني للقطب

الصفحة	الموضوع
٦٤	(٣-٣) صفات قطب الزنيق(II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة(C٦١٨ DB)
٦٤	(١-٣-٣) منحنى المعايرة
٦٥	(٢-٣-٣) تأثير تراكيز المحاليل الداخلية
٦٦	(٣-٣-٣) تأثير الدالة الحامضية
٦٧	(٤-٣-٣) زمن استجابة القطب
٦٨	(٥-٣-٣) تأثير المادة الملدنة على استجابة القطب الانتقائي
٦٩	(٦-٣-٣) العمر الزمني للقطب
٧٠	(٤-٣) صفات قطب الزنيق(II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة(C٦١٨ DCH)
٧٠	(١-٤-٣) منحنى المعايرة
٧١	(٢-٤-٣) تأثير تراكيز المحاليل الداخلية
٧٣	(٣-٤-٣) تأثير الدالة الحامضية
٧٤	(٤-٤-٣) زمن استجابة القطب
٧٤	(٥-٤-٣) تأثير المادة الملدنة
٧٥	(٦-٤-٣) العمر الزمني للقطب
٧٦	(٥-٣) صفات قطب الزنيق(II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة(C٥١٥ B)
٧٦	(١-٥-٣) منحنى المعايرة
٧٨	(٢-٥-٣) تأثير تراكيز المحاليل الداخلية
٧٨	(٣-٥-٣) تأثير الدالة الحامضية
٧٩	(٤-٥-٣) زمن استجابة القطب
٨٠	(٥-٥-٣) تأثير المادة الملدنة

الصفحة	الموضوع
٨١	(٦-٥-٣) العمر الزمني للقطب
٨١	(٦-٣) صفات قطب الزنبق(II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة (٦B١٨C)
٨١	(١-٦-٣) منحني المعايرة
٨٣	(٢-٦-٣) تأثير تراكيز المحاليل الداخلية
٨٣	(٣-٦-٣) تأثير الدالة الحامضية
٨٤	(٤-٦-٣) زمن استجابة القطب
٨٥	(٥-٦-٣) تأثير المادة الملدنة
٨٦	(٦-٦-٣) العمر الزمني للقطب
٨٧	(٧-٣) معامل الانتقائية وقياس التداخل للقطب
٨٨	(١-٧-٣) تداخل الأيونات الأحادية
٨٩	(٢-٧-٣) تداخل الأيونات الثنائية
٩٠	(٣-٧-٣) تداخل الأيونات الثلاثية الشحنة
٩١	(٨-٣) أهم التقنيات باستخدام اقطاب الانتقاء الايوني
٩٤	(٩-٣) مناقشة تأكيد تكون المعقدات
١٠٢	(١٠-٣) الاستنتاجات
١٠٣	(١١-٣) العمل المستقبلي
١٠٤	المصادر

قائمة الرموز والمختصرات
List of symbols & Abbreviation

الرمز أو المختصر	المعنى
DB18C6	Dibenzo-18-crown-6
DCH18C6	Dicyclohexyl-18-crown-6
B15C5	Benzo-15-crown-5
B18C6	Benzo-18-crown-6
K222	Kripto-fix-222 (cryptand)
Å	Angstrom 10^{-10} m (10^{-1} nm)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
THF	Tetrahydrofurane
M or []	Molar concentration
ISEs	Ion Selective electrodes
18C6	18-crown-6
TBP	Tri-n-butyl phosphosphate
Dopp	Di-n-octyl phenyl phosphonate

BEHP	Bis(2-ethyl hexyl) phosphoate
DBP	Di-n-butyl phosphate
DBPH	Di-n-butyl phosphate
Pic	Picric acide
PVC	Poly vinyl chloride
RE	Relative error
SCE	Saturated calomel elecrode

فهرست الأشكال

الصفحة	الموضوع	رقم الشكل
١٣	خلية قطب الانتقاء الايوني	(١-١)
١٦	يوضح غشاء الناقل المتعادل (Valinomycin) وانتقال ايون البوتاسيوم (K^+) خلاله	(٢-١)
١٧	هجرة ايونات الفلوريد باتجاه الفراغات الايونية في بلورة LaF_3	(٣-١)
٢٩	احد الايثرات التاجية	(٤-١)

الصفحة	الموضوع	رقم الشكل
٣٠	بعض انواع الايثرات التاجية المعوضة بذرات S, N, O	(٥-١)
٣١	بعض أنواع الايثرات التاجية	(٦-١)
٣٢	الوضعيات الفضائية للكربيتاند	(٧-١)
٣٤	يوضح الانتقال الايوني خلال الأغشية القائمة على المركبات العيانية	(٨-١)
٤٨	مخطط يبين كيفية تحضير الغشاء السائل	(١-٢)
٥٠	طريقة تركيب الغشاء على أنبوبة الـ PVC	(٢-٢)
٥١	تركيب قطب الانتقاء الأيوني	(٣-٢)
٥٢	تركيب الدائرة الكهربائية	(٤-٢)
٥٧	تركيب المركبات التاجية تحت الدراسة	(١-٣)
٥٩	منحني المعايرة لقطب الزئبق (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة (K٢٢٢) باستخدام المادة الملدنة Dopp	(٢-٣)
٦٠	تأثير تراكيز المحاليل الداخلية (IFS) على معايرة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة (K٢٢٢) باستخدام المادة الملدنة Dopp	(٣-٣)
٦١	تأثير الـ PH على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢) والمادة الملدنة Dopp	(٤-٣)
٦٢	تأثير المادة الملدنة على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢)	(٥-٣)
٦٣	يبين تأثير الزمن على قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢) والمادة الملدنة Dopp	(٦-٣)
٦٤	منحني المعايرة لقطب الزئبق (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB١٨C٦ باستخدام المادة الملدنة Dopp	(٧-٣)
٦٦	تأثير تراكيز المحاليل الداخلية (IFS) على معايرة قطب الزئبق (II) الانتقائي	(٨-٣)

الصفحة	الموضوع	رقم الشكل
	المحضر من المادة الفعالة DB18C6 باستخدام المادة الملدنة Dopp	
٦٧	تأثير الـ PH على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة Dopp	(٩-٣)
٦٨	تأثير المادة الملدنة على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة DB18C6	(١٠-٣)
٦٩	تأثير الزمن على استجابة القطب المحضر من المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة Dopp	(١١-٣)
٧١	منحني المعايرة لقطب الزئبق (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DCH18C6 باستخدام المادة الملدنة Dopp	(١٢-٣)
٧٢	تأثير تراكيز المحاليل الداخلية (IFS) على معايرة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة DCH18C6 باستخدام المادة الملدنة Dopp	(١٣-٣)
٧٣	تأثير الـ PH على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة DCH18C6 والمادة الملدنة Dopp	(١٤-٣)
٧٥	تأثير المادة الملدنة على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة DCH18C6	(١٥-٣)
٧٦	تأثير الزمن على استجابة القطب المحضر من المادة الفعالة DCH18C6 والمادة الملدنة Dopp	(١٦-٣)
٧٧	منحني المعايرة لقطب الزئبق (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة B15C5 باستخدام المادة الملدنة Dopp	(١٧-٣)
٧٧	التركيب الافتراضي للمعدنات (٢:١) و (٣:٢)	(١٨-٣)
٧٩	تأثير الـ PH على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة B15C5 والمادة الملدنة Dopp	(١٩-٣)
٨٠	تأثير المادة الملدنة على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من	(٢٠-٣)

الصفحة	الموضوع	رقم الشكل
	المادة الفعالة B10C0	
٨٢	منحني المعايرة لقطب الزئبق(II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة B18C6 باستخدام المادة الملدنة Dopp	(٢١-٣)
٨٤	تأثير الـ PH على استجابة قطب الزئبق(II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة B18C6 والمادة الملدنة Dopp	(٢٢-٣)
٨٥	تأثير المادة الملدنة على استجابة قطب الزئبق(II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة B18C6	(٢٣-٣)
٩٣	منحني التسحيح لمحلول يحتوي على أيونات Hg^{2+} مع (٠.١M) محلول قياسي EDTA	(٢٤-٣)
٩٣	تعيين أيونات Hg^{2+} باستخدام طريقة الإضافات القياسية المتعددة MSM	(٢٥-٣)
٩٥	طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للكربيتاند (K٢٢٢) المذاب في THF ضمن غشاء الـ PVC	(٢٦-٣)
٩٦	طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعدد الكربيتاند (K٢٢٢) مع المادة الملدنة (Dopp) المذاب في THF ضمن غشاء الـ PVC	(٢٧-٣)
٩٦	طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعدد الكربيتاند (K٢٢٢) مع المادة الملدنة (Dopp) وملح الزئبق(II) المذاب في THF ضمن غشاء الـ PVC	(٢٨-٣)
٩٨	طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (I.R) لغشاء الـ PVC مذاب في THF	(٢٩-٣)
٩٩	طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (I.R) للكربيتاند (K٢٢٢) المذاب في THF ضمن غشاء الـ PVC	(٣٠-٣)
١٠٠	طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (I.R) لمعدد الكربيتاند (K٢٢٢) مع المادة الملدنة Dopp المذاب في THF ضمن غشاء الـ PVC	(٣١-٣)
١٠١	طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (I.R) لمعدد الكربيتاند (K٢٢٢) مع	(٣٢-٣)

الصفحة	الموضوع	رقم الشكل
	المادة الملدنة Dopp وملح الزئبق (II) المذاب في THF ضمن غشاء الـ PVC	

فهرست الجداول

الصفحة	الموضوع	رقم الجدول
٦٠	يبين تأثير تراكيز المحاليل الداخلية على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة K٢٢٢ والمادة الملدنة Dopp	(١-٣)
٦٥	يبين تأثير تراكيز المحاليل الداخلية على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة DB١٨C٦ والمادة الملدنة Dopp	(٢-٣)
٧٢	يبين تأثير تراكيز المحاليل الداخلية على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة DCH١٨C٦ والمادة الملدنة Dopp	(٣-٣)
٨٣	يوضح تأثير تراكيز المحاليل الداخلية لقطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة B١٨C٦ والمادة الملدنة Dopp	(٤-٣)
٨٦	جدول يبين ملخص مواصفات قطب الزئبق (II) الانتقائي باستخدام المادة الملدنة Dopp	(٥-٣)

٩١	يبين قيم معامل الانتقائية لتداخل الأيونات مع أيون القطب المعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢) والمادة الملدنة Dopp	(٦-٣)
٩٢	مقارنة النتائج باستخدام الطريقة الطيفية والطرق المجهادية	(٧-٣)
٩٥	يبين الأطوال الموجية العظمى λ_{max} لمادة الكريبتاند المذاب في THF في غشاء الـ PVC وللكريبتاند مع Dopp و $HgCl_2$	(٨-٣)

الفصل الأول

المقدمة

Introduction

(١-١) مقدمة عامة

General Introduction

اكتشفت الأقطاب ذات الأغشية الانتقائية للأيونات من قبل "Wilhm Ostwald" ^(١) في سنة (١٨٩٠) واعتمدت على فكرة الغشاء النصف ناضح، وان اساس عمل هذه الأقطاب يعتمد على قياس الجهد الكهربائي عبر الغشاء الذي يفصل بين محلولين بتركيزين مختلفين بالنسبة للأيون المراد قياسه وهذه الطريقة هي واحدة من الطرق المجهادية التي تعد من اهم الطرق الكهروكيميائية السريعة والحديثة، ويتطلب جهاز القياسات المجهادية قطباً مرجعياً وقطباً دليلاً وآلة لقياس الجهد. يوجد نوعان أساسيان من الأقطاب الدليلة (Indicator)؛ وهما المعدنية (الفلزية) والغشائية، ويسمى النوع الأخير بأقطاب الانتقاء الأيوني ^(٢) (Ion-selective electrodes). يشترط في هذه الأقطاب ان يكون التيار المار في الخلية الكهربائية مساوياً للصفر ^(٣).

في سنة (١٩٠٠) تم التوصل الى قياس حساسية وانتقائية الأقطاب الحساسة للأيونات، اعتماداً على عمل قطب الزجاج الانتقائي وبالاعتماد على قياس جهد انتقال الأيون خلال الغشاء الحساس ^(٤)، ^(٥).

وفي سنة (١٩٦٦) أُستخدِمت المركبات العيانية (المضادات المتعادلة) بوصفها مواداً أيونية حساسة في الأغشية السائلة ^(٦).

واستطاع "Scholer" و "Simon" من صنع اول قطب انتقائي ايوني حساس، واول من استخدم مركبات الايثر التاجي بشكل خاص بوصفه ناقلاً لقطب الانتقاء الايوني هو "Eisenman" الذي درس الغشاء السائل المحتوي على الايثر التاجي، ومن ثم درس انتقال ايون البوتاسيوم باغشية مايتوكونديريا كبد الجرذ وقلب البقرة بوجود مادة (DCH_{18C6})^(٧)، واستطاع العالمان "Ross" و "Frant" في عام (١٩٦٦) اكتشاف قطب الفلور الانتقائي وصنّف ضمن الاقطاب الصلبة ذات الاغشية المتجانسة^(٨).

في سنة (١٩٦٧) حُضِرَ أول مبادل أيوني سائل من مادة (phosphate-ester) بوصفها مادة فعالة وقد أُستخدِمَ هذا القطب لتعيين ايونات الكالسيوم في مصل الدم^(٩)، وبعد ذلك اكتشفت الاقطاب الانزيمية^(١٠).

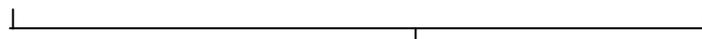
ثم ازداد تطوير الأغشية البوليمرية المعتمدة على (ISEs)، وقد وصفت لأكثر من (٦٠) عنصر مختلف واستخدمت (ISEs) بكثرة في الوقت الحاضر وذلك لتميزها بالسرعة والكفاءة الانتقائية العالية^(١١).

(١-١-١) عمل الأقطاب الانتقائية للأيونات

The Work of the ISEs

تكون استجابة أغشية الأقطاب الانتقائية للأيونات بسبب خواص التبادل الايوني (Ion-exchange) للغشاء، وتكون مواقع التبادل لهذه الاغشية صفة انتقائية بحيث تفضل أيون معين من دون الايونات الاخرى الموجودة في المحلول اعتماداً على عاملين اساسيين (حجم الايونات، شحنتها)، ويمكن تمثيل الخلية الملائمة للقياسات الجهدية باستخدام الاقطاب الانتقائية الايونية كما في الشكل (١-١)^(١).

Reference Electrode (١)	Test aqueous Solution	Membrane	Inner Aqueous Solution	Internal Reference Electrode (٢) Ag $E_{Ag, Ag Cl}$
----------------------------	-----------------------------	----------	------------------------------	---



Ion-Selective Electrode

شکل (۱-۱) جلیه قطب

الانقلاب الایونی

لقد وجد بان الجهد لخلية القطب الزجاجي وبدرجة ٢٥C° يعتمد على فعاليته الايون المراد قياسه a_1 و a_2 على طرفي الغشاء وكما يأتي:

$$E=Q+0.0591 \log \frac{a_1}{a_2} \dots\dots(1-1)$$

ويمثل الثابت Q المكونات الاربعة الآتية:

$$Q=E_{Ag, Ag Cl} - E_{SCE} + E_j + E_a \dots\dots(1-2)$$

إذ يمثل $E_{Ag, Ag Cl}$ و E_{SCE} جهدي القطبين المرجعين، ويمثل E_j جهد ملتقى السائل عبر الجسر الملحي، و E_a يمثل جهد عدم التناسق، وجميع هذه الجهود ثابتة، والاختلاف في الجهد على سطحي الغشاء يعود الى الجهد الحدودي E_b وكما يأتي:

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

إذ ان:

V_1 = الجهد الناتج على السطح البيني للمحلول الخارجي.

V_2 = الجهد العائد له على السطح الداخلي.

وفي حالة اغشية اقطاب الانتقاء الايوني يكون الجهد الكلي للغشاء مساوياً لمجموع الجهد الحاصل بين سطحي السائل الفاصل بينهما الغشاء مضافاً اليه جهد الانتشار^(٢) كما في المعادلة الآتية:

$$E_{mf} = E_{const.} + E_j + E_M \dots\dots(1-4)$$

إذ ان:

E_{mf} = الجهد الكلي للغشاء.

E_M = جهد الانتشار.

وعندما يكون الغشاء ذا استجابة لأيونات (i) فقط في هذه الحالة تتحول معادلة جهد الغشاء إلى معادلة نيرنست^(١٢) وكما يأتي:

$$E_M = E'_{\text{cell}} \mp \frac{2.303RT}{nF} \text{Log} a_i \quad \dots\dots (1-5)$$

وقد وضع "Guggenheim"⁽⁵⁾ التفسير الصحيح للجهد الالكتروكيميائي على جانبي الغشاء للقطب الانتقائي حيث افترض وجود جهود الكتروليمائية على جانبي الغشاء ومن خلالها يمكن حساب جهد القطب.

(٢-١-١) تصنيف اقطاب الانتقاء الايوني

Classification of (ISEs)

(١-٢-١-١) الاقطاب ذات الاغشية الزجاجية

Glass Electrodes

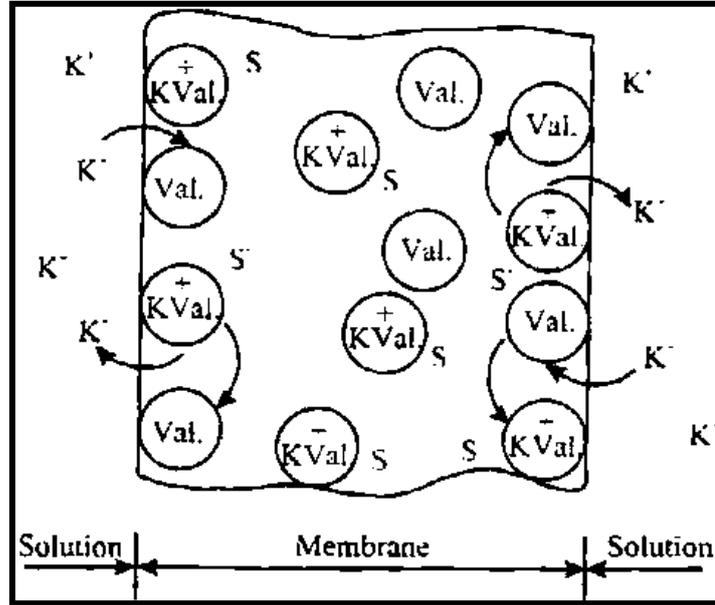
ان سبب انتقائية الاغشية الزجاجية هو وجود مواضع انيونية على سطحها لها الفة نحو كاتيونات معينة ويتكون هذا القطب من بصيلة من غشاء زجاجي حساس لايونات الهيدروجين، وقطب مرجع داخلي من الفضة- كلوريد الفضة او الكالوميل. ان الزجاج يتمياً جزئياً مكوناً طبقة من سليكات الالمنيوم محتوية على ايونات الصوديوم او الكالسيوم، وهذه الطبقة ناضحة لايون الهيدروجين، ولذا يكون القطب انتقائي لهذا الايون، حيث ان قيمة $(K_{H,Na} = 10^{-4})$ ، لقد وجد ان أي تغيير في مكونات الغشاء يؤثر على حساسيته تجاه البروتونات والكاتيونات الاخرى مثل Na^+ , K^+ , Li^+ .^(٦)

(٢-٢-١-١) الاقطاب ذات الاغشية السائلة

Liquid Membrane Electrodes

يتكون غشاء هذا النوع من الاقطاب من قرص صغير من مادة مرشحة نافرة للماء (Hydrophobic filter)، يضم في مساماته طبقة رقيقة من مبادل ايوني في مذيب عضوي ملائم لا يمتزج مع الماء. وبرز مثال على هذه الاقطاب هو القطب ذو الغشاء السائل الحساس لايون الكالسيوم كونه مهم في الدراسات الفسيولوجية حيث يلعب دوراً مهماً في التوصيل العصبي وتكوين العظام وتقلص العضلات^(١٣) ويوجد نوع اخر من الاقطاب ذات الاغشية السائلة هو قطب البوتاسيوم المهم في انتقال

الإشارات العصبية، ويستند هذا القطب على فالينومايسين المضاد الحيوي المعروف (Antibiotic valinomycin) وهذا رسم توضيحي لعمل مثل هذا القطب^(٥).



شكل (٢-١) يوضح غشاء الناقل المتعادل (Valinomycin) وانتقال ايون البوتاسيوم (K^+) خلاله

(٣-٢-١-١) اقطاب الحالة الصلبة

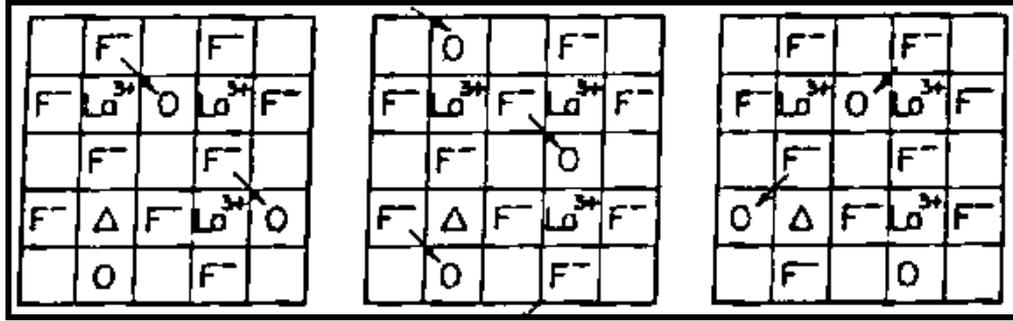
Solid-State Electrodes

هي أقطاب صممت على اساس احتوائها على مراكز كاتيونية ملائمة لبعض الأيونات تصنع منها أغشية لاقطاب انتقائية للانيونات (Anion-selective electrodes) وتقسم على نوعين:-

(أ) **الاقطاب الصلبة المتجانسة:** ويكون الغشاء هنا مصنوع من ملح احادي البلورات، ومن أهم أنواعها هو قطب الفلوريد الانتقائي الذي يتكون غشاءه من بلورات احادية ومعالجه بشكل ملائم بمادة ثلاثي فلوريد اللانثانيوم (Lanthanum trifluoride) المحتوية على كمية ضئيلة من املاح اليوربيوم الثلاثي لزيادة التوصيلية الكهربائية، ويظهر هذا القطب استجابة نظرية للتغيرات في فعالية أيون الفلوريد لحد 10^{-6} مولاري).

ويبين الشكل (٣-١) مخططاً لانتقال أيون الفلوريد خلال الغشاء وفقاً للمعادلة الآتية^(١٤, ١):





شكل (١-٣) يمثل هجرة ايونات الفلوريد باتجاه الفراغات الايونية في بلورات La F₃

إذ ان:

O = يمثل فراغ الايون. ، Δ = يمثل فراغ الكاتيون.

(ب) الاقطاب الصلبة غير المتجانسة: ويتكون هذا النوع من الاقطاب من مادة فعالة على شكل ملح لا عضوي شحيح الذوبان مثل (Ag I) يمزج مع مادة سائدة مقاومة للحرارة مثل المطاط السليكوني (Silicon rubber) ويضاف لها Ag₂S لزيادة التوصيلية. ويجب ان تكون هذه الاقطاب ذات مواصفات تصنيعية مناسبة وتوصيلية جيدة ومقاومة للتآكل والخدش وكذلك يكون تبادلها الايوني بين الغشاء وايونات المحلول سريع^(١٤).

وقد صُنِعَ عدد من هذه الاقطاب ذات الانتقائية اتجاه كل من Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄⁼, PO₄⁼ وقد وجدَ ان الاقطاب الصلبة المحضرة من هاليدات الفضة هي حساسة للهاليدات فضلاً عن هذه الايونات وجد انها تكون ايضاً حساسة لبعض الكاتيونات^(١٥).

(١-١-٢-٤) الاقطاب الحساسة للغاز

Gas Sensing Electrodes

يكون غشاء هذا النوع من الاقطاب مسامياً رقيقاً جداً مصنوع من مادة بلاستيكية كارهة للماء وتحوي المسامات على هواء فقط او غازات اخرى يتعرض لها الغشاء. لذا فان مثل هذه الاقطاب تعطي استجابة للمواد غير الأيونية مثل CO₂, SO₂, NH₃. وابرز مثال هو قطب غاز CO₂. فعندما يكون هذا الغاز بتماس مع الغشاء ينفذ خلال المسامات ومن ثم بتماس مع المحلول الداخلي الذي له PH ثابتة يقاس

بوساطة قطب زجاجي مغمور في الطبقة الرقيقة من المحلول وعند دخول الغاز سوف يتغير الـ PH لمحلول المأ الداخلي، وهذا التغير يشير الى كمية CO₂ الداخلة للمحلول وحسب المعادلة الآتية:



Internal solution

Internal solution

ونظراً لعدم وجود تماس مباشر بين القطبين والمحلول الخارجي ولهذا السبب يفضل تسمية هذا الجهاز بالخلية الحساسة للغاز بدلاً من القطب الحساس للغاز^(٧) ويمكن توضيح ذلك من خلال المعادلة الآتية:



External solution

Memberane pores

Internal solution

ويتوفر تجارياً أقطاب تحسس الغاز لـ SO₂, NO₂, NH₃ وغيرها.

(٥-٢-١-١) الأقطاب الإنزيمية

Enzyme Electrodes

يعد قطب اليوريا أول الأقطاب الانتقائية لقياس تراكيز اليوريا بوجود أنزيم (Urease) كما في المعادلة الآتية^(١٤):



وذلك بغمر القطب في المحلول الحاوي على اليوريا، وبذا ستنتشر اليوريا في طبقة الجل في الغشاء الحساس لليوريا، اما الأنزيم فسوف يعمل على التحلل للامونيا مكوناً أيونات الامونيوم الذي يؤدي الى حدوث تغير في الجهد عند زمن حوالي (٣٠ - ٦٠) ثانية^(١٦) وتعد مثل هذه الأقطاب ذات أهمية كبيرة في التحليلات الطبية^(١٧، ١٨) والكيمياء الحياتية^(١٩، ٢٠).

(٦-٢-١-١) الاقطاب المايكروية

Micro-Electrodes

يتكون القطب المايكروي من بصيلة على شكل منتفخ زجاجي صغير يملأ بنواقل متعادلة ليخلق غشاءً حساساً لأيونات الشائعة واهمها ايونات البوتاسيوم والكالسيوم والمغنيسيوم وسميت هذه

الاقطاب بالمايكروية لقابليتها على قياس التراكيز الضئيلة للأيونات
داخل وخارج الخلايا بسهولة. (٢١-٢٢)

(٣-١-١) الانتقائية ومعامل الانتقائية

Selectivity and Selectivity Coefficient

هي مدى استجابة القطب للأيون الأصلي او المقاس نسبة للأيونات المتداخلة او الغريبة في
المحلول^(٢٣).

تتم عملية حسابها عن طريق عامل اساسي هو $K_{i,j}$ او ما يسمى بمعامل الانتقائية Selectivity
coefficient^(١).

ويمكن حسابه من المعادلة العامة الآتية^(٢٤, ٢٥):

$$E = E^{\circ} \pm \frac{2.303RT}{Z_i F} \log \left(a_i + \sum_j K_{i,j} a_j^{z_i/z_j} \right) \dots\dots(١-١٠)$$

إذ ان:

= الأيون الأصلي (المقاس).

= الأيون المتداخل.

= Z_i شحنة الأيون الأصلي.

= Z_j شحنة الأيون المتداخل.

ان إشارة المعادلة تكون موجبة إذا كان الأيون الأصلي موجب الشحنة وتكون سالبة اذا كان الأيون الأصلي سالب الشحنة.

(١-٣-١-١) تقدير معامل الانتقائية

Determination of Selectivity Coefficient

توجد عدة طرق لحساب معامل الانتقائية وهي:
(أ) الطريقة التقليدية

Classical Methods

حسب منظمة IUPAC توجد طريقتين لحساب $K_{I,J}$ وهما:

١- طريقة المحاليل المنفصلة

Separate Solution Method (SSM)

في هذه الطريقة سيكون جهد القطب مقاساً لمحلول حاوي على الأيون الأصلي (I) من دون الأيون المتداخل (J)، ثم يقاس الجهد لمحلول حاوي على الأيون المتداخل من دون الأيون الأصلي^(٢٦)؛ ويمكن حساب $(K_{I,J}^{pot})$ بالرجوع الى المعادلة الآتية^(٢٧).

$$\log K_{I,J}^{pot} = \frac{ZF[E(J) - E(I)]}{2.303RT} + \log \left[\frac{a(I)}{a(J)^{Z_I/Z_J}} \right] \dots\dots(١-١١)$$

٢- طريقة المتداخلات الثابتة

Fixed Interference Method (FIM)

في هذه الطريقة يقاس منحني المعايرة للأيون الأصلي الذي
يضاف إلى تركيز ثابت من الأيون المتداخل أما قيمة $(K_{I,J}^{pot})$ (٢٨)
ستكون كالآتي:

$$\log K_{I,J}^{pot} = \log \frac{a_I(DL)}{a_J(BG)^{z_I/z_J}} \dots\dots(١-١٢)$$

إذ ان:

$a_I(DL)$ = فعالية الأيون الأصلي عند حد التحسس الواطئ.

$a_J(BG)$ = فعالية ثابتة للأيون المتداخل كخلفية.

(ب) طريقة مزج المحاليل

Mixed Solution Method (MSM)

وتشمل عدة طرق وفيها يتم قياس استجابة القطب في محلول

حاوي على الأيون الأساس (I) والأيون المتداخل (J)، وتكون

تراكيز الأيونات المراد قياسها مختلفة، وتراكيز الأيون المتداخل

ثابتة، او العكس (٢٩).

(ج) الطريقة التوافقية

Matched Potential Method (MPM)

معامل الانتقائية لها يرمز له بالرمز $K_{I,J}^{MPM}$ ويحسب كما في

النقاط الآتية:

١- يقاس التغير بالجهد عند زيادة فعالية الأيون المقاس (الأصلي)

في المحلول القياسي.

٢- تضاف الأيونات المتداخلة إلى المحلول الأصلي المماثل، حتى

نصل إلى تغير بالجهد نفسه.

٣- النسبة بين التغير بالفعالية للأيون المحلل وللايون المتداخل هو

الذي يسمى $K_{I,J}^{MPM}$ ، وتطبق هذه الطريقة في حالة عدم الاستجابة

النيرنستية^(٢٣).

(٢-٣-١-١) طرق جديدة لوصف الانتقائية

New Methods to Characterizing Selectivity

لقد تم تطوير طريقة المحاليل المنفصلة باستخدام الطرق

الآتية:

الطريقة الأولى: استخدام المحاليل المنظمة في النموذج

هذه الطريقة تستخدم مخلب (Achelator) للأيون الأصلي مثل

(EDTA) في النموذج وستكون قياسات الجهد والاستجابة للأيون

المتداخل^(٣١, ٣٠).

الطريقة الثانية: استخدام اغشية مكيفة مع الايون المتداخل
تعد طريقة عامة لتقليل من مشكلة انحلال الأيونات الأصلية.
حيث تصمم الأغشية مع الأيون المتداخل ومعامل الانتقائية يحسب
على أساس زيادة تفضيل الأيونات، أما مساوئ هذه الطريقة فيجب
ان تكون المحاليل نقية وكذلك فان الغشاء المصمم يعمل لمرة
واحدة^(٣٠).

**الطريقة الثالثة: استخدام الأغشية وذلك بتدفق الأيون المحلل
باتجاه الالكتروليت الداخلي**

أما هذه الطريقة فهي طريقة حديثة وحساسة للأيون الأصلي.
حيث ان الأيون الأصلي في الجانب الظهري للغشاء يحوي أيونات
متداخلة والليكاند بنسب نوعية مختلفة، مما يؤدي إلى تدفق الأيون
الأصلي باستمرار من النموذج خلال الغشاء إلى الالكتروليت
الداخلي، مصحوباً بتدفق عكسي للأيونات المتداخلة. وفوائد هذه
الطريقة هي بالإمكان استخدامها تكرارياً، وكذلك تستخدم في حالة
عدم توفر مخلب^(٣٢).

(٤-١-١) الطرائق التحليلية المستخدمة للأقطاب الانتقائية الايونية

Analytical Methods by Using the ISEs

هناك عدة طرق اهمها:

(١-٤-١-١) الطريقة المباشرة

Direct Method

وتتماز هذه الطريقة بالبساطة و السرعة و امكانية تطبيقها على مدى واسع من التراكيز لمحلول الانموذج، وذلك برسم منحني المعايرة (Calibration curve) للمحاليل القياسية و عدّه الأساس في العمل، ومن ثم تعيين النموذج المجهول تحت الظروف نفسها، ولكن يجب الانتباه الى نقطة مهمة وهي ان الدقة للتحليل باستخدام هذه الطريقة تختلف باختلاف شحنة الايون المراد قياسه^(١).

(٢-٤-١-١) الطريقة التزايدية

Incremental Method

تقسم هذه الطريقة على:

(أ) طريقة الاضافات القياسية

Standard Addition Method

وهي الطريقة الاكثر شيوعاً وتتضمن اضافة محاليل قياسية ذات تراكيز عالية تزيد من تركيز الأيون المراد قياسه، ثم يقاس التغير الحاصل في جهد الخلية حسب المعادلة الآتية:

$$E_1 = E^\circ \pm S \log C \quad \dots\dots (١-١٣)$$

إذ ان:

$C =$ تركيز الايون المراد قياسه.

$E_1 =$ يمثل جهد الخلية قبل الاضافة.

$S =$ يمثل انحدار المنحني.

وبعد اضافة المحلول القياسي للأنموذج وبعد الطرح واعادة

الترتيب نحصل على المعادلة (١٤-١):

$$C = X / \text{Antilog}[\Delta E / \pm S] - 1 \quad \dots\dots\dots(١٤-١)$$

اما في حالة الاضافة القياسية وبحجم اكثر من ١٠% من حجم الانموذج فسوف يكون الحجم المضاف ذا تاثير، وستكون المعادلة النهائية بعد الطرح والترتيب وحساب الحجم المضاف وكالاتي^(١٤):

$$C = XV_2 / \{(V_1 + V_2) \text{anti log}[(E_2 - E_1) / \pm S] - V_1\} \quad \dots\dots\dots(١٥-١)$$

إذ ان:

$V_1 =$ يمثل الحجم الاصلي للنموذج.

$V_2 =$ يمثل الحجم المضاف.

$X =$ يمثل التركيز المضاف.

(ب) طريقة الاضافات القياسية المتعددة

Multiple Standard Addition Method

هذه الطريقة هي مكملة لطريقة الاضافة القياسية و باهمال
 تاثير التخفيف نتيجة اضافة المحلول القياسي الذي تركيزه X
 وحجمه V_s بـ (ml) الى الانموذج الذي تركيزه C وحجمه V ، فان
 المعادلة لحساب الجهد المتغير تكون كالاتي:

$$E_{cell} = E^{\circ} \pm S \log(C + V_s X / V) \quad \dots\dots(1-16)$$

وبقسمة المعادلة على الأنحدار (S) واخذ مضاد اللوغاريتم تنتج
 المعادلة (1-17):

$$\text{Antilog}[E_{cell}/S] = \text{Constant}(C + V_s X / V) \quad \dots\dots(1-17)$$

وبرسم $\text{Antilog}[E/S]$ مقابل V_s نحصل على خط مستقيم، وباكمال
 الخط الى المحور السيني فإن تقاطعه يعطي تركيز الانموذج المراد
 قياسه⁽³³⁾.

وهناك ورق بياني خاص يسمى (Gran's plot paper)، يستخدم لهذا

الغرض بحيث ترسم E_{cell} بدلاً من $\text{Antilog}[E/S]$ ⁽³⁴⁾.

وتستخدم تقنية الإضافة القياسية المتعددة عندما يحتوي الأنموذج
 على مستوى عالٍ من الأيونات المتداخلة والتي تكون اكبر من تلك
 الموجودة في الطريقة المباشرة. وكذلك تعد هذه الطريقة اكثر دقة
 من الطريقة المباشرة.

(ج) طريقة الطرح القياسية

Standard Subtraction Method

هذه الطريقة لا تستخدم بكثرة مقارنة بالطرق السابقة، وتتضمن اضافة كاشفٍ يزِيل كميّاً بعض من كمية الأيون تحت الدراسة، وهي مفيدة عملياً عندما لا يمكن تحضير محاليل قياسية للأيون المقاس، ولحسابها تستعمل معادلة الإضافات القياسية؛ ولكن بتغيير الإشارة من الموجب إلى السالب^(١٤) حسب المعادلة (١٨-١):

$$C = X / \{1 - \text{anti log}[(E_2 - E_1) / \pm S]\} \dots\dots (١٨-١)$$

(١-١-٤-٣) التسحيحات الجهدية

Potentiometric Titration

تعد هذه الطريقة مفيدة وخاصة في معايرة المحاليل الملونة او المحاليل الضبابية، ويستخدم في هذه الطريقة قطب الدليل المناسب لتعيين نقطة التكافؤ في المعايرة المجهادية، وتتضمن المعايرة قياس جهد الخلية بعد كل إضافة من الكاشف، ويستدل على نقطة النهاية من تغييرات الجهد الكبيرة^(٣٥). ويمكن تعيين نقطة النهاية بإيجاد كمية المحلول المسحح المضاف عند النقطة التي يكون فيها معدل التغير في الجهد قد بلغ نهايته العظمى. ويمكن تعيين نقطة

التكافؤ وذلك بتصنيف الجزء المستقيم من المنحني، وإذا كان انحدار المنحني تدريجياً فإن تعيين نقطة النهاية يكون برسم المشتقة الأولى، أو المشتقة الثانية، أو باستخدام ورق كران البياني الأكثر دقة^(١٣).

(٥-١-١) زمن الاستجابة

Response Time

ان زمن الاستجابة لأقطاب الانتقاء الايوني عُرِفَ حسب نظام (IUPAC) على انه الزمن اللازم لوصول القطب إلى الحالة المستقرة، وعندها يكون التغير بالجهد بمقدار لا يزيد عن ^(٣٦) $(\pm 1mV)$.

ويمكن حسابه بطريقتين:

(١-٥-١-١) طريقة الغمر

Immersion Method

وتتضمن قياس الزمن المعتمد على الجهد لقطب الانتقاء الايوني $E(t)$ بعد غمر القطب بالمحلول الحاوي على التركيز المعني للأيون المتأثر بذلك الجهد.

(٢-٥-١-١) طريقة الحقن

Injection Method

وتتضمن التغيير السريع بتركيز الأيون المقاس، وذلك بحقن محلول عال التركيز إلى الأنموذج مع التحريك السريع^(١). ويختلف

زمن الاستجابة لأغشية الأقطاب الانتقائية ففي المحاليل النقية للمواد يكون زمن الاستجابة للأقطاب ذات الأغشية الانتقائية الصلبة حوالي (١٠ إلى ١٠٠) ملي ثانية. أما زمن الاستجابة لأقطاب المبادلات الأيونية السائلة فسيكون بضع ثواني إلى بعض الدقائق في التراكيز الواطئة^(١٤). وكذلك ان زمن الاستجابة سيكون أطول عند وجود الأيونات المتداخلة لأيون معين. وهناك نقطة مهمة هو عملية التحريك المستمر للمحلول، فإنها تُسرّع من الوصول إلى حالة التوازن، كذلك ان زمن الاستجابة يكون قصير في المحاليل التي يتم تحريكها بسرعة^(١٢).

(١-١-٦) حد التحسس

Detection Limit

يعرف حد التحسس بأنه اقل تركيز للأيونات التي يمكن ان يتحسسها القطب. ويحسب حد التحسس بنظام IUPAC من خلال منحنى المعايرة، وذلك باستخراج نقطة التقاطع الحاصل بين امتداد الجهد الخطي وجهد القطب غير الخطي، ويحسب باستخدام العلاقة $(18/Z_i)$ ملي فولت في درجة حرارة 25°C ^(١٢).

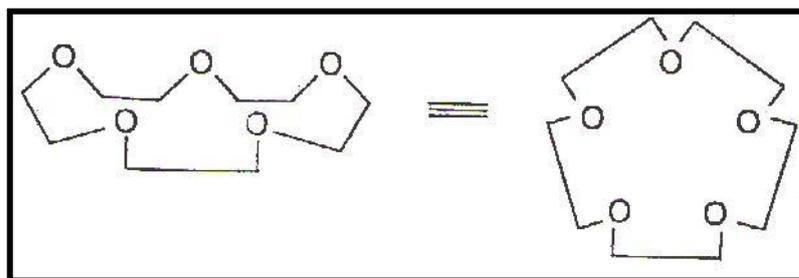
(٢-١) المركبات التاجية

Crown Compounds

(١-٢-١) اكتشاف المركبات التاجية

Discovery of Crown Compounds

الإسهام الأول في اكتشاف المركبات التاجية ترجع اصوله الى العالم بدرسون "Pederson" في الخامس من تموز (١٩٦٢)^(٧). وتعرف الايثرات التاجية بأنها مركبات حلقة عيانية^(٣٧) (Macrocyclic) تحتوي على ذرات غير متجانسة مثل الاوكسجين، والنيتروجين، والكبريت (S, N, O) بوصفها ذرات مانحة للإلكترونات في تركيبها الحلقي، ولها القابلية على احتواء الأيونات الموجبة في داخل تجويف الايثر^(٣٨) وقد اطلق "Pederson" مصطلح التاجية (Crown) على هذه المركبات بسبب شكلها الهندسي وتركيبها الكيميائي ومعقدتها الذي يشبه التاج^(٣٩).



شكل (١-٤) احد الايثرات التاجية

وقد لاحظ "Pederson" ان هذه المركبات تكون معقدات ثابتة مع أملاح القلويات والقلويات الترابية، وتكون هذه المعقدات ذائبة في المذيبات العضوية. أما سبب تكوين هذه المعقدات فهو تأثيرات من نوع أيون-ثنائي القطب (Ion- dipol interaction) بين الايونات الموجبة، وذرات الاوكسجين السالبة الشحنة الموجودة بشكل متماثل في الايثرات المتعددة حيث تكون معقدات مستقرة مع املاح الفلزات لعناصر الجدول الدوري وكما يأتي:

المجموعة IA (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+)

المجموعة IB (Ag^+ , Au^+)

المجموعة IIA (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})

المجموعة IIB (Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+})

المجموعة IIIA (La^{3+} , Ce^{3+})

المجموعة IIIB (Tl^+)

المجموعة IVB (Pb^{2+})

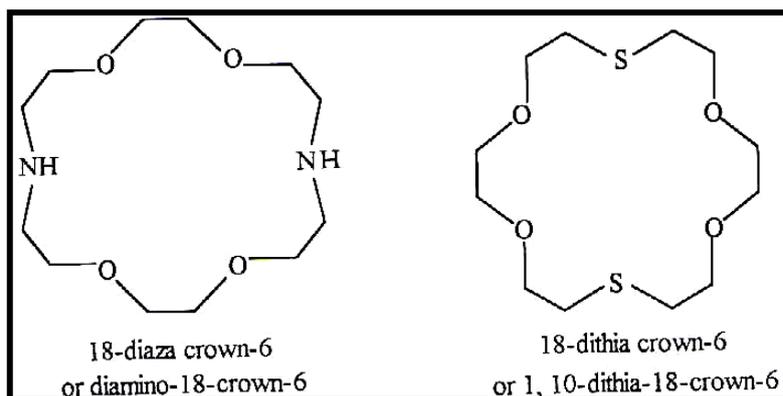
(٢-٢-١) تصنيف و تسمية المركبات التاجية

Classification and Nomenclature of Crown Compounds

تُصنّف المركبات الحلقية الى مركبات حلقية كبيرة حاوية

على ذرات اوكسجين فقط بوصفها ذرات مانحة تدعى (Crown)

(ethers)، والى مركبات الايثرات الامينية الحلقية الحاوية على (N,NH,NR) معوضة ببعض ذرات الاوكسجين المانحة تدعى (Aza crown ethers). أما الايثرات التاجية الحلقية المتعددة الكبريتية الحاوية على ذرات (S) معوضة محل بعض ذرات الاوكسجين فتعرف (Thia crown ethers)، والمركبات الحاوية على الأنواع الثلاثة من الذرات المانحة S, N, O تعرف (Aza thia crown ethers)، وهذه بعض انواعها واسمائها^(٣٧).



شكل (٥-١) بعض انواع الايثرات التاجية المعوضة بذرات S, N, O

ونظراً لكون تسمية هذه المركبات باتباع قواعد (IUPAC) طويلة وصعبة، فقد استبدلت التسمية بطريقة خاصة اقصر واسهل قام بوضع قواعدها "Pederson" عام (١٩٧١)، وتتضمن هذه الطريقة ذكر عدد ونوع المجاميع المعوضة في حلقة الايثر التاجي، ثم العدد الكلي للذرات المكونة للحلقة التاجية، يذكر بعدها اسم

(Crown)، واخيراً يذكر عدد ذرات الاوكسجين المانحة، او الجسور

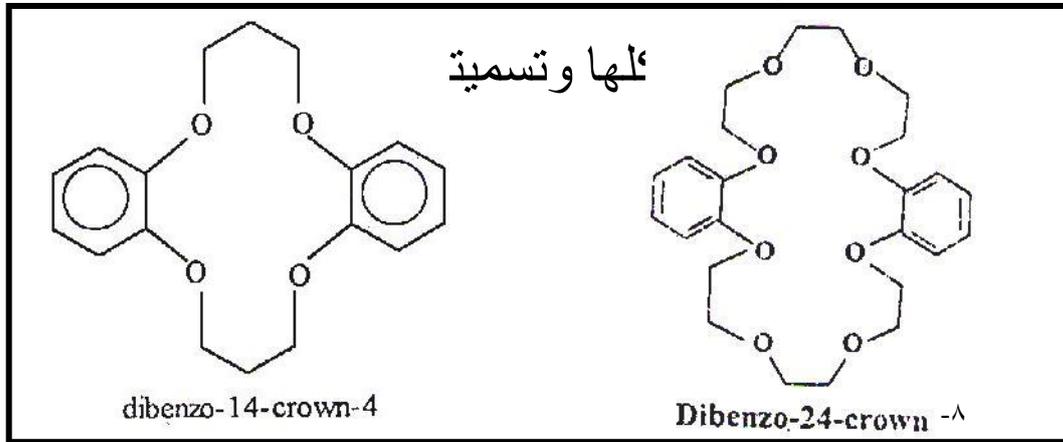
الايثرية تسبق كل منها همزة وصل، واذا كانت الجسور غير

اوكسجينية تضاف كلمة (Aza) للاسم قبل كلمة (Crown) اذا كانت

الذرات جسرية هي نيتروجين (N)، وبالطريقة السابقة نفسها

تضاف كلمة (Thia) اذا كانت الذرات الجسرية كبريتية^(٤٠).

وهذه بعض انواع الايثرات التاجية موضحةً حجم الحلقة فيها



شكل (٦-١) بعض انواع الايثرات التاجية

(٣-٢-١) الكريبتاند

Cryptand

الكريبتاندات مركبات عيانية حلقة ذات تركيب قفصي من

سلاسل ايثرية، ترتبط السلاسل الايثرية مع بعضها عبر ذرة

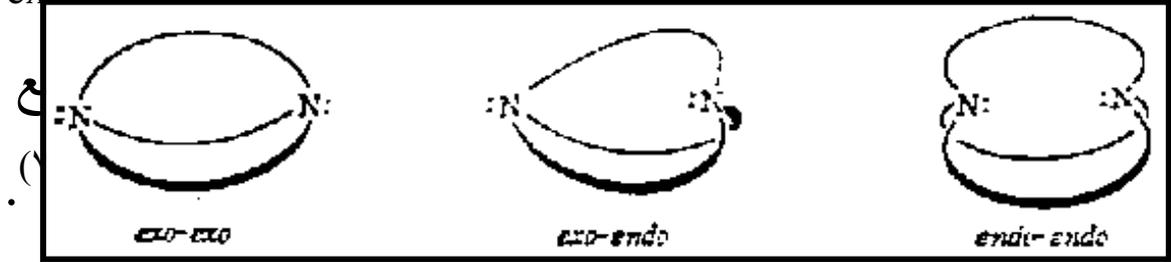
نايتروجين جسرية عن طريق الارتباط المتقاطع ضمن الجزيئة بين

ذرتين من النيتروجين تمثلان رأس الجسر للتركيب.

والكريبتاندات مركبات ايثرية ثنائية أو ثلاثية الحلقة وقد اكتشفها "Lehn" الذي قام بنشر نتائجه حول خواص وتحضير مركبات الكريبتاندات القفصية الشكل، حيث تتفاعل هذه المركبات مع الايونات من خلال التاثيرات القفصية (Cage interaction) الموضحة في تفاعل الكريبتاندات مع ايونات العناصر القلوية والقلوية الترابية^(٤١). من خلال هذه التاثيرات بوصفها ضعيفاً ومضيفاً وهي هنا تشبه الايثرات التاجية ويمكن ملاحظة الفرق بين حجم الايون وحجم الكريبتاند من جهة، وسعة التجويف في الايثر التاجي من جهة اخرى، فقد لوحظ ان استقرارية المعقد مع الكريبتاند اكبر ويرجع السبب في ذلك إلى التأثير الحلقي الكبير (Macrocyclic effect) أو التأثير القفصي (Cryptate effect)^(٤٢) ومقارنة بالايثرات التاجية أحادية الحلقة تعد الكريبتاندات من المركبات ذات القابلية على انتقائية تكوين معقدات مستقرة جداً اكثر بكثير من الايثرات التاجية، كذلك تمتلك الكريبتاندات صفات خاصة بترغيب العناصر القلوية لحثها على الاذابة في المذيبات العضوية، وتكوين معقدات حاوية على انيونات العناصر القلوية، لذا تم التوجه نحو دراسات حول الكريبتاندات وبعض التطبيقات لها^(٣٨، ٤٣).

ويتواجد الكريبتاند ٢٢٢ بثلاث وضعيات فضائية اعتماداً على التوزيع الفضائي لذرة النيتروجين الرأس جسمية من حيث الاتجاه الفضائي للمزدوج الالكتروني غير المشارك، فعندما يكون كلا المزدوجين إلى داخل التجويف يدعى endo-endo، وعندما

يكونان متبادلين يكون endo-exo، وكلاهما إلى الخارج يدعى exo-exo.



شكل (٧-١) الوضعيات الفضائية للكريبتاند

(٤-٢-١) كيمياء (المضيف- الضيف)

Host- Guest Chemistry

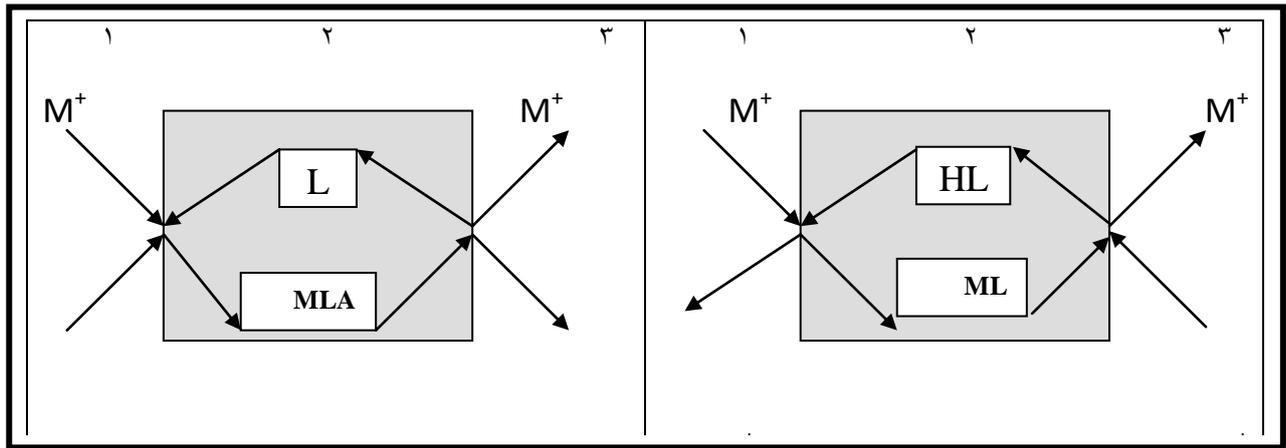
من المميزات المهمة لمركبات الايثرات التاجية هو قابلية هذه المركبات على تكوين معقدات مستقرة من خلال الجزء الايوني الموجب من املاح بعض الفلزات، او ملح الامونيوم او مركب عضوي بوصفه ضيفاً، حيث يكون الارتباط مع المضيف (الايثر التاجي) من خلال الذرات المانحة للالكترونات (S, N, O) ^(٣٩)، لذا فمن هنا يمكن تعريف المضيف (Host) هو أي جزيئة تستطيع

تكوين معقد من خلال تغليف الضيف بشكل كامل (Incapsulate)، أو بصورة أخرى تربط أي مادة خاضعة للتأثير (Bind substrate) أما الضيف (Guest) هو أي أيون أو جزيئة يغلفها المضيف ويتجاذب معها^(٤٤)، ويمكن ملاحظة علاقة (المضيف- الضيف) على عدد كبير من المضادات الحياتية على سبيل المثال (Valinomycin) فوجود هذا المضاد الحياتي سوف تتنافذ الأيونات الموجبة بسرعة خلال الغشاء والنظام الانزيمي يعطي طاقته لارجاعها. و في الايثرات التاجية إنها تلتف حول الأيون الموجب ماسكة به خلال أو اصر الكترولستاسيكية من نوع (أيون- ثنائي القطب)، وبكرها للماء تلعب دوراً لطردھا للخارج وبضمنها إخفاء الأيون الموجب، وبذلك ستتنافذ بسهولة خلال الغشاء^(٧).

(٥-٢-١) تطبيقات المركبات التاجية

Application of Crown Compounds

ان كيمياء المركبات الايثرية تشكل جزءاً مهماً من الادبيات^(٤٥-٤٨). وهناك الكثير من البحوث تتعلق بالتطبيقات لهذه المركبات؛ كأن تكون كواشف باحثة عن الأيونات في أقطاب الانتقاء الايوني^(٤٩، ٥٠)، وفي أغشية التبادل الايوني^(٥١)، وفي تحضير واعادة تركيز الفلزات الموجبة، واسترجاع العناصر



شكل (١-٨) يوضح الانتقال الايوني خلال الاغشية القائمة على

المركبات العيانية

(٢) الغشاء

إذ يمثل (١) الطور المغذي

(٣) طور الانتزاع

حيث اذا كان الطور المغذي (Feed phase) يحتوي على الايونات المرافقة التي تسهل الانتقال بينما الأيونات الموجودة في طور الانتزاع (The Stripping phase) نفسها تلغي هذه العمليات سوف تحدث الميكانيكية الاولى. ووجد ان العمليات التي تتم في وسط حامضي سوف تسهل دخول الفلز الى الغشاء، و مثل هذه العملية لا تتضمن انتقال البروتون (H^+) الى الطور المغذي المائي. مثال على هذه الحالة هي ان الايثرات التاجية المتعادلة الشحنة لا تسمح بانتقال الأيونات الثلاثية الشحنة كاللانثانات خلال غشاء الكلوروفوم بغياب إضافة الأيونات المرافقة^(٦).

٠ (١-٤) الزئبق ومعقدات الزئبق الثنائية

Mercury and Mercuric Complexes

الزئبق هو ناتج للعمليات الصناعية التي يقوم بها الإنسان والطبيعة، وبصورة خاصة عند المستويات الضئيلة من نواتج الزئبق التي تتعلق بالمهتمين بالبيئة لأنه سام على نحو استثنائي في المحيط الحيوي وتتجمع هذه النواتج في الأعضاء البحرية مروراً بأسفل السلسلة الغذائية^(٦١). وبما أن الزئبق ينتمي إلى مجموعة (IIB) من الجدول الدوري كونه سائل بدرجات الحرارة الاعتيادية وذو توصيلية عالية للكهربائية وقابليته على تكوين السبائك (ملاغم) مع عناصر أخرى مما يجعله مفيداً في التوصيل الكهربائي، وانه يملك ضغط بخاري ($10^{-3} \times 1.3$ ملم زئبق في درجة 20°C) وله كثافة مقدارها (13.595) غم/سم^٣ ولا يتأثر عند معاملته بحامض HCl أو H_2SO_4 المخففين، ولكن يتفاعل بسرعة مع حامض النتريك، ومن صفاته المميزة قابليته على الذوبان في المذيبات القطبية وغير القطبية^(٦٢).

اما بالنسبة لمعقدات الزئبق الثنائي وبما انه يُصنّف، ضمن الحوامض اللينة (Soft acids) أي ضمن الصنف (b) فإنه يكون معقدات مستقرة مع القواعد اللينة (Soft bases)؛ مثل ايونات

الثايوسياناتات (SCN⁻)، و اقل استقراراً مع أيونات الكلوريد المصنفة ضمن القواعد القاسية (Hard bases)، أو الصنف (a) (٦٣). اما الادبيات المنشورة حول أقطاب الانتقاء الايوني للـ (Hg²⁺) فهي محدودة وبعض هذه البحوث طُورت بوصفها أقطاباً صلبة (٦٤)، وبوصفها نواقل متعادلة للأغشية البوليمرية (٦٥)، وبوصفها غشاءً حساساً للـ (Hg²⁺). وقد وصفت حديثاً للسلوك المختلف لمعقدات Hg(SCN)₂ و Hg(CN)₂ مع مركبات الايثرات التاجية (Bis-cyclic compounds) المشتقة من مركبات ثنائية الفينيل (٦٦-٦٨).

وقد وصفت (ISEs) لايونات العناصر الثقيلة، إذ وجدت كواشف باحثة عن الايونات، مثل المجاميع (Aza-oxa Macrocyclus)، واستخدمت حديثاً لانتقاء الفلزات الثقيلة للاهمية البيئية مثل (Hg²⁺) (٦٩، ٧٠).

(١-٤-١) بعض الطرق المستخدمة لتقدير الزئبق

Some method for determination Hg(II)

هناك العديد من الطرق المستخدمة لقياس التراكيز

القليلة (trace) من الزئبق على مستوى

(ppb, ppm) في النماذج البيئية تتضمن هذه الطرق مطيافية

الامتصاص الذري باستخدام اللهب، الفرن الكرافيتي او البخار

البارد، الانبعاث الذري مع البلازما المزدوجة الاستقرائية فضلاً

عن الطرق الالكتروتحليلية مثل الانتزاع الأنودي او الكاثودي

الجهدي^(٦٤). وهذه الطرق تُفضّل على الطرق الطيفية التي تكون مُكلفة نسبياً، وتتطلب عمليات ومحاليل قياسية. وسوف يتركز بحثنا في هذه الرسالة على التحليل باحد الطرق الكهروكيميائية؛ ومن اهمها استخدام اقطاب الانتقاء الايوني (ISEs) التي تعرض طريقة جذابة وبسيطة وسريعة مقارنة مع الطرق الاخرى^(٧١).

(٥-١) الدراسات الحديثة حول اقطاب الانتقاء الايوني

Recent Studies on The Ion-Selective Electrodes

أُستخدمت أقطاب الانتقاء الايوني بكثرة في العقود الحديثة،

وذلك للسرعة والكفاءة الانتقائية العالية، وحُضرت هذه الاقطاب

من مبادلات ايونية عضوية حاوية على جزيئات كبيرة الحجم،

مع النواقل المتعادلة، وهذه الاغشية حساسة لعدد كبير من

الايونات^(٧٢)، حيث تم تحضير اقطاب انتقائية لعنصر البوتاسيوم

المعتمد على المادة الفعالة (Bis(١٥-crown-٥ ether)

المشتق من (Xanthene-٤,٥-dicarboxylic acid) حيث اعطى القطب

استجابة نيرنستية،

واعطى مدى خطي واسع للتركيز المستخدمة، وكانت انتقائية

القطب لأيونات K^+ اعلى من Na^+ وكذلك Cs^+ , Rb^+ ^(٧٣). أما فيما

يخص أيون الصوديوم فقد صُمم قطب انتقائي خاص به معتمد

على المادة الفعالة (Bis(١٢-crown-٤-methyl malonate) معوضة

بمعوّضات مختلفة

في موقع الفا وتمتاز هذه المعوضات بانها محبة للمركبات
العضوية كثيراً،

وذات قطبية عالية وحجم كبير^(٧٤). وحُضِرَ قطب الصوديوم
الانتقائي المعتمد على

المادة الفعالة (Crown-٥-١٦) ذا سعة فجوة A^٠(٢.٤-١.٨)، التي
تكون قريبة من الحجم الايوني لايون

الصوديوم (A^٠١.٩٤)^(٧٥). وكذلك قطب آخر لايوني الصوديوم

والبوتاسيوم المعتمد على المادة الفعالة Valinomycin و Bis(crown)

باستخدام غشاء بوليميري لمادة (PVC)، حيث ان خواص هذا

القطب تم تحسينها؛ باضافة الاملاح وبذلك سوف يزداد حد

التحسس الواطئ والانحدار للاستجابة النيرنستية بالاعتماد على

نوعية وتركيز الملح المضاف^(٧٦).

وكذلك تم قياس ايونات الصوديوم من مادة (NASICON) وهي

اختصار للمركب (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) باستخدام قطب انتقائي لأيون

الصوديوم، وكذلك تم قياسها باستخدام قياسات PH وتحاليل اشعة X

(X-ray analysis)^(٧٧).

واستخدام "Sun Lx." وجماعته مشتقات المادة

الفعالة (Oligomethylen bridged bis-١,١٠-phenanthroline derivatives)

ضمن الغشاء البوليمري (PVC) مع الاملاح الكارهة للماء (KTCPB)

Potassium tetra kis(p- chloro- phenyl) borate وقد اعطى القطب

معامل الانتقائية تجاه ايون الصوديوم $\text{Log } K_{(\text{Li}, \text{Na})}^{\text{pot}} = -3.2$ (٧٨).

وقطب آخر لايوني الليثيوم والكالسيوم باستخدام غشاء الـ PVC

المعتمد على المادة الفعالة (Diethylene glycol bis-O-٢- diphenyl

phosphinyl methyl phenyl ether) إذ تم قياس تراكيز مختلفة من

ايونات الليثيوم والكالسيوم ضمن مدى للـ PH (٤.٥-٨.٥) (٧٩).

واستخدام "Kang Yr." وجماعته مشتقات المادة الفعالة

(Tetrahydrofuran- based-١٦- crown-٤-derivatives) بوصفها كواشف

باحثة عن الايونات واعطى المشتق (Cis- THf- I) افضل انتقائية للـ

Li^+ على الايونات الموجبة الاخرى وكانت الاستجابة خطية

واستخدم القطب في المجال الطبي (٨٠).

وفي عام ١٩٩٩ استخدم "Lindfors T." وجماعته المادة

الاساس (poly aniline) بوصفه موصلاً ذاتياً لتصميم قطب انتقائي

ايوني لايون Li^+ (٨١).

وقد استخدم الكاشف الباحث عن أيونات الكالسيوم لقطب

الكالسيوم الانتقائي Calcium bis ٤-(١, ١, ٣, ٣- Tetra butyl phenyle

phosphate) واعطى القطب استجابة نيرنستية عالية وهي (٣١.٠)

($\frac{mV}{decade}$) لوحدات الفعالية ولمدى فعالية $M(1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-5})$ في

نماذج محاليل كلوريد الكالسيوم النقي^(٨٢). واستخدام الناقل

(Dibenzo pyryldini- ١٨C٦) بوصفه أساساً لغشاء قطب انتقائي

ايوني لأيونات الرصاص^(٨٣). وقطب آخر لأيونات الرصاص

اعتمد الناقل (٤-Vinyl- benzo- ١٥- crown- ٥homo) واعطى القطب

استجابة نيرنستية لأيونات الرصاص على مدى واسع من التراكيز

$M(1 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-3})$ و حد تحسس $(7 \times 10^{-7} M)$ ^(٨٤).

ويوجد نوع آخر من القطب الحساس للرصاص معتمد على

المادة الفعالة (anthra quinone- ١٠, ٩) بوصفه ناقلاً في غشاء الـ PVC

إذ أعطى استجابة لمدى تراكيز $M(2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-3})$ ^(٨٥). وقطب آخر

للرصاص اعتمد الناقل (Di thiophene diaza crown ether)^(٨٦)

وحضرت أقطاب انتقائية حساسة لأيونات Cs^+ , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sm^{3+}

Zn^{2+} في غشاء الـ PVC^(٨٧-٩٤). وقد تم تحضير قطب انتقائي

لأيونات النحاس، إذ تم تحميض ماء البحر الى (PH=٢)، وتم حساب

مستويات النحاس الثنائي^(٩٥). وبما ان أقطاب الانتقاء الايوني

استخدمت بكثرة في المجال الطبي والكيميائي، لذا تم استحداث

قطب انتقائي لأيون البريليوم (Beryllium) وذلك لمراقبة الدواء في

مجرى الدم وكانت المادة الفعالة المستخدمة - ٣,٥ Sodium tetra- kis

(bis(2-methoxyfluoro-2-propyl phenyl borat) والمذيب الملدن -2)
(Fluoro-2-nitro phenyl ether) في غشاء الـ PVC^(٩٦). وكان من
ضمن أقطاب الانتقاء الأيوني للأيونات السالبة هو قطب أيون
البنزوات (Benzoate ion) وقد استخدمت الطريقة المجهادية المباشرة
باستخدام المادة الملدنة (2-nitro phenyloctyl ether) وأعطى القطب
استجابة نيرنستية لمدى من التراكيز $M(2 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2})$ عند $\text{PH} = 6.3$
^(٩٧) وحُضِرَ قطب لقياس تراكيز أيونات السالساليت باستخدام
المادة الفعالة المتعادلة (Heptyl-4-trifluoro
(acetyl benzoate) لقياس مستوى السالساليت في مجرى الدم^(٩٨).
وكذلك تمكنت "Jamel"^(٩٩) من تحضير عدة أقطاب أيونية
سائلة مسنودة في غشاء الـ PVC ذات انتقائية لأيونات السالساليت
المتكونة من أملاح الأمونيوم الرباعية الألكيل بوصفها مادة فعالة
مع استخدام عدة مواد ملدنة، وتم استخدام هذا القطب في تقدير
أيونات السالساليت في محاليل قياسية محضرة مختبرياً. وكان من
ضمن الأقطاب الانتقائية الأنيونية هو قطب اليوديد الانتقائي إذ تم
تحضير مثل هذا القطب والافادة من تطبيقاته وكان القطب ملائم
للقياسات الجهدية المباشرة لليوديد في المحاليل المائية^(١٠٠)،
وبتركيز أقل من $M(1 \times 10^{-6})$ وصممت أقطاب انتقائية أنيونية

للحوامض الكاربوكسيلية بالاعتماد على المادة الفعالة ٦-Calix

(earene hexa ester) بوصفه كاشفاً باحثاً عن الأيونات وقد أظهر

القطب استجابة نيرنستية وبانحدار $\left(58.5 \frac{mV}{decade}\right)$ وبعده تحسس

$(2.8 \times 10^{-5} M)$ $(^{101})$ وحُضِرَ أيضاً قطب انتقاء لأيون النترات

(NO_3^-) في الماء الخام وقياس مستوى التلوث البيئي فيه، وقد حضر

العالم "Hiiro" $(^{102})$ وجماعته قالب لغشاء قطب الانتقاء الأيوني، وقد

تم تطوير هذا القطب وجعله ذو قوة ميكانيكية واستجابة سريعة

وعمر طويل. كذلك طبقت أقطاب الانتقاء الأيوني لقياس أيونات

الكلوريد، والنترات، والكالسيوم الموجودة في السكر الصناعي

وتوضيح الدور المهم لها على صناعة السكر $(^{103})$.

وحضر "Nassory" $(^{104},^{105})$ قطب اليورانسيوم الانتقائي معتمداً على الايثرات التاجية

$18C6$, $DB18C6$, $DCH18C6$, $DB24C8$ ، والمواد الملدنة $NPOE$, TBP , $DOPP$ ، حيث أعطى

القطب استجابة نيرنستية لمدى تراكيز يتراوح ما بين $(1.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-2}) M$ لأيونات اليورانسيوم،

وبعد تحسس $(2.0 \times 10^{-4} M)$ وبانحدار مقداره $\left(30 \frac{mV}{decade}\right)$. وتم تحضير قطب انتقائي لأيوني

اللانثانسيوم والنيوديميوم معتمد على المركبات التاجية الآتية بوصفها مواداً فعالةً $B10C5$, $DCH18C6$,

$DB18C6$ وباستخدام المواد الملدنة $Bis(2-ethyl$ Di-n-octyl phenyl phosphonate,

hexyl) phosphate, O-Nitro phenyl octyl ether, Di-n-butyl phosphate وكان انحدار

هذه الأقطاب يتراوح ما بين $\left(10.0 - 30.0 \frac{mV}{decade}\right)$ لكلا الأيونين ولحد تحسس

$(1.2 \times 10^{-5} - 1.4 \times 10^{-3}) M$ $(^{106})$.

اما "Mohammed" (١٠٧) فقد حضرت اقطاباً انتقائية لايوني الكدالينيوم والديسبروزيوم باستخدام المركبات التاجية ١٨C٦, B١٥C٥, وباستخدام المواد الملدنة NPOE, BEHP, TBP, DBP, DBPH, DOPP وكان مدى الـ pH المستخدم ما بين (3-10) وقيم الأنداد تتراوح ما بين

$$\left(17.30 - 34.85 \frac{mV}{decade} \right)$$

وعلى وفق المعلومات المتوفرة لدينا لم تنشر الادبيات بحوث حول تحضير اقطاب الانتقاء لايون الزئبق الثنائي باستخدام B١٨C٦, DB١٨C٦, DCH١٨C٦, B١٥C٥, K٢٢٢٢ بوصفها مواداً فعالة وباستخدام المواد الملدنة TBP, DOPP.

(٦-١) الهدف من الدراسة

The Aim of the Study

ان الهدف من هذه الدراسة هو تحضير ودراسة خواص عدة اقطاب انتقائية سائلة لغرض التعيين الجهدي لايونات الزئبق (II).

وتم استخدام عدة انواع من المركبات الحلقية العيانية بوصفها نواقل للغشاء لما تمتاز به هذه المركبات من انتقائية كبيرة لايونات العناصر واستخدمت المركبات الآتية:

- ١- Cyyptands (K^{٢٢٢})
- ٢- Dibenzo-١٨- crown- ٦ (DB١٨C٦)
- ٣- Di cyclo hexyle- ١٨- crown- ٦ (DCH١٨C٦)
- ٤- Benzo- ١٨- crown-٦ (B١٨C٦)
- ٥- Benzo- ١٥- crown- ٥ (B١٥C٥)

كذلك تم توضيح دور واهمية المادة الملدنة (Plasticizer) وقد استخدم في هذه الدراسة نوعين من المواد الملدنة وهي:

- ١-Di- n- octyl phenyl phosphonate (DOPP)
- ٢-Tri- n- butyl phosphate (TBP)

كذلك دراسة خواص ومواصفات هذه الاقطاب من خلال تعيين بعض المتغيرات وهي:

١-Activity range	مدى الفعالية
٢-Slope	الانحدار
٣-Detection Limit	حد التحسس
٤-Response time	زمن الاستجابة
٥-Life time	العمر الزمني
٦-pH	تأثير الدالة الحامضية
٧-The effect Internal filling solution	تأثير تركيز محلول الملاء الداخلي

الفصل الثاني

الجزء العملي

Experimental Part

(١-٢) الأجهزة

Apparatus

١. جهاز قياس الدالة الحامضية (pH)

❖ pH- meter- Knick- Digital pH- meter.

٢. جهاز قياس جهد الخلية

❖ EmV-meter-Kink- Digital pH- meter.

٣. مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية من نوع

❖ **Double- beam UV. VIS. Spectrophotometer Shimadzu- ١٦٠ (Japan).**

❖ Double- beam- UV. VIS .Spectrophotometer, SP^{٨-١٠٠}, PYE Unicam.

٤. جهاز الرج الميكانيكي

❖ Shaker, Wrist Action, Burell Corporation, Model ٧٥, PA. , U.S.A.

٥. محرك مغناطيسي

❖ Magnatic stirrer Gallinkamp- England.

٦. قطب الكالوميل القياسي

❖ Calomel Reference Electrode, Gallinkamp (USA) .

٧. ميزان كهربائي حساس

- ❖ Sensistive balance, W. Germany. sartorius

٨. قطب الهيدروجين من نوع

- ❖ PH Electrode, Orion Research (USA).

٩. فرن كهربائي

- ❖ Oven–Hearson- England

١٠. مطياف الأشعة تحت الحمراء من نوع

- ❖ **Perken EI-Emer - ٣٩٨-Infared Spectrophotometer.**

١١. قطب فضة – كلوريد الفضة

- ❖ Sliver-Silver Chloride Electrode.

(٢-٢) المواد الكيميائية

Chemicals

تم استعمال المواد الاتية والمجهزة من الشركات المبينة ازاء كل منها:

شركة Merck		
المادة	الصيغة الكيميائية	نقاوتها
١.Dibenzo-١٨-crown-٦	DB١٨C٦	> ٩٨%

<p>γ. Benzo-18-crown-6</p>	<p>B1</p> <p>NC</p> <p>T</p>	<p>> 99%</p>
<p>γ. Dicyclohexyl-18-crown-6</p>	<p>DCH18C6</p>	<p>> 98%</p>

ξ. Cryptand [γ.γ.γ]

C1

ηH

99%

π

OT

NT

9. Barium chloride	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99%
10. Diphenyl thio carbazone (Dithizone)	H_2DZ	98%

الطيف

المادة

نقاؤها

الطيف

بالتة

١. Benzo-١٥-crown-٥	$B_{10}C_{5}$	>٩٩%
٢. Poly (vinyl chloride)	$\{CH_2-CHCl\}_n$	٩٩.٥%
٣. Potasium chloride	KCl	٩٩.٥%
٤. Tetra hydrofuran	C_4H_8O	٩٩.٥%
٥. Tri-n-butyl phosphate	$C_{12}H_{27}O_3P$	~ ٩٩%
٦. Calicum chloride	$CaCl_2$	$\geq ٩٧\%$

Hand W Brand شركة

	<p>المصنعة</p> <p>الكبر</p> <p>بيثية</p>	<p>نقاوتها</p>
<p>المادة</p>	<p>المادة</p>	<p>نقاوتها</p>
<p>١. Glacial acetic acid</p>	<p>CH_3COOH</p>	<p>٩٨٪</p>

٢. Mercuric nitrate	$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	Analar
---------------------	-------------------------	--------

Aldrich شركة		
المادة	الصيغة الكيميائية	
		بقاوتها
١. Zinc chloride	$ZnCl_2$	٩٨%
٢. Strontium chloride	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	٩٩.٩%
٣. Mercuric chloride	$HgCl_2$	٩٩.٩%
٤. Silver nitrate	$AgNO_3$	٩٩.٩%
٥. Di-n-octyl phenyl phosphonate	$C_{22}H_{39}O_3P$	٩٨%

British Drug Houses شركة		
--------------------------	--	--

المادة	الصيغة الكيميائية	نقاوتها
١. Hydrochloric acid	HCl بتركيز (10^{-4}) M	٣٦%
٢. Ammonium hydroxide	NH_4OH	٩٨%
٣. Carbon tetra chloride	CCl_4	٩٩%
٤. Lanthanum chloride	$LaCl_3 \cdot 6H_2O$	٩٨%
٥. Sodium chloride	NaCl	٩٩%
٦. Sodium hydroxide	NaOH بتركيز (10^{-4}) M	٩٨%
٧. Ethelene diamine tetra acetic acid	EDTA	٩٩%

(٣-٢) تحضير المحاليل القياسية

Preparation of Standard Solution

(١-٣-٢) محلول ايون الزئبق (II) القياسي

Standard Solution of Mercury (II)

تم تحضير محلول قياسي لايون الزئبق (II) والذي أُستعمل في عموم التجارب بتركيز (1×10^{-1}) M بإذابة (٢.٧١٥ gm) من كلوريد الزئبق في كمية قليلة من الماء المقطر اللايوني (Deionized water) وازافة (٠.٥ ml) من حامض الهيدروكلوريك المركز (لمنع التحلل المائي) مع مراعاة التسخين

والتحريك المستمر للاذابة التامة ثم اكمال الحجم الى (100 ml) من الماء المقطر اللايوني ومنه حضرت المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب من المحلول الخزين.

(٢-٣-٢) محاليل الأيونات المتداخلة الخزينة

Stock Solution of Interference Ion

تم تحضير المحاليل القياسية للايونات المتداخلة الاتية:



بتركيز $M(1 \times 10^{-1})$ و حضرت المحاليل القياسية الاخرى بالتخفيف المتعاقب من المحلول الاصلي الخزين وجميع هذه المحاليل تم تحضيرها بماء مقطر لا أيوني.

(٤-٢) المحاليل المستخدمة في القياسات الطيفية

Spectrophotometric Measurement Solutions^(١٠٨)

(١-٤-٢) محلول الزئبق القياسي (1 mg/ml)

Mercury Standard Solution (1 mg/ml)

حُضِرَ هذا المحلول باذابة (1.713 gm) من $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ في الماء المقطر مرتين و اضافة (1 ml) من حامض النتريك المركز، ثم يخفف المحلول بالماء المقطر مرتين الى (1) لتر. مع ملاحظة تحضير المحلول أنيا لعدم استقرارية المحاليل المخففة منه.

(٢-٤-٢) محلول الدايتايزون القياسي (0.001%)

Dithizone Standard Solution

حُضِرَ المحلول الخزين (0.005% w/v) وذلك باذابة (0.005 gm) من الدايتايزون في (100 ml) من رابع كلوريد الكربون (CCl₄). وحضر من المحلول الخزين محلول (0.002%) وذلك بأخذ (40 ml) من الاخير وتخفيفها الى (100 ml) برابع كلوريد الكربون.

(3-4-2) محلول حامض الخليك

Acetic Acid Solution

حُضِرَ محلول حامض الخليك (2M) وتم تخليصه من الايونات الفلزية الموجبة وذلك برجه مع محلول الدايتايزون في رابع كلوريد الكربون.

(4-4-2) محلول الامونيا

Ammonia Solution

حُضِرَ محلول الامونيا المخفف بتركيز (0.01M) ويستخدم هذا المحلول لإزالة الدايتايزون الحر (غير المتفاعل) من الطبقة العضوية المستخلصة من خلال رجّها مع محلول الامونيا.⁽¹⁰⁸⁾

(5-2) طريقة تحضير الأغشية الانتقائية السائلة

(1-5-2) تحضير وصب الغشاء السائل

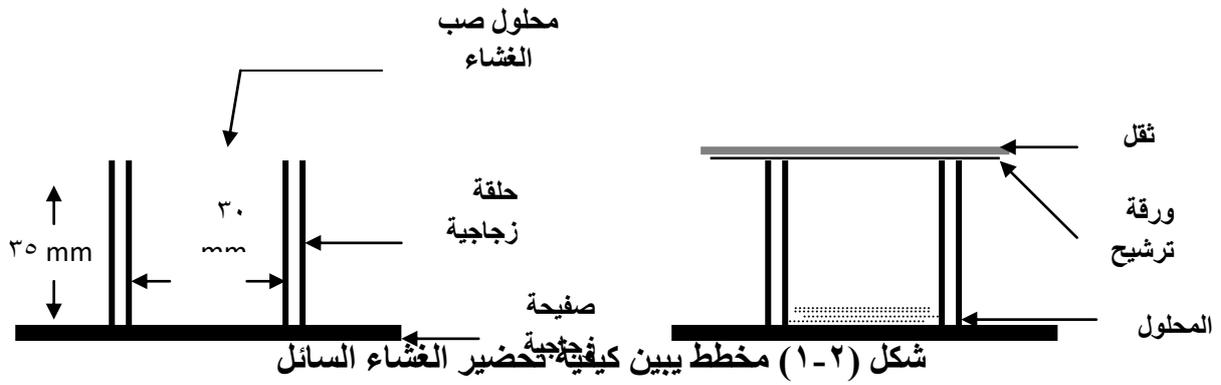
Preparation and Casting of Liquid Membrane

حُضِرَ الغشاء السائل وذلك بمزج (0.005 gm) ملح كلوريد الزئبق (III) المضاف إليه (0.003 gm) من المادة الفعالة المستخدمة (الايثر التاجي) ولِدِنَ المزيج بإضافة (0.250 gm) من المادة الملدنة (Plasticiezer) ويضاف لهذا المزيج (0.17 gm) من مادة متعدد كلوريد الفينيل (PVC) المذاب

في رباعي هيدروفيوران (THF) ويحرك المزيج باستخدام محرك مغناطيسي للحصول على محلول متجانس ويستمر التحريك الجيد ولمدة ليلة كاملة او ما يقارب (٧-٨) ساعة.^(١٠٩)

ثم سُكِبَ المزيج في الحلقة الزجاجية الخاصة (ال قالب) المثبتة على الصفيحة مع مراعاة الصب في الوسط لمنع سكبته على الاطراف ومن ثم خسارة كمية من الغشاء وتشوه شكله. ويوضع فوق الحلقة الزجاجية عدد من اوراق الترشيح مع ثقل مناسب وذلك لمنع التبخر السريع للغشاء.

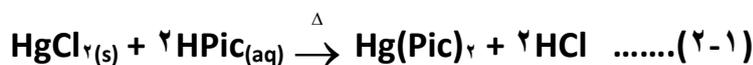
يسمح لتبخر المحلول ببطئ ولمدة يومين ومن ثم نحصل على الغشاء السائل إذ يرفع بحذر من الحلقة الزجاجية وعند العمل على الغشاء يرفع جانباً عن حافات الحلقة، ويمثل هذا الغشاء الرئيسي (Master membrane)^(١١٠)، والشكل (١-٢) يوضح عملية تحضير الغشاء السائل.



(٢-٥-٢) طريقة أخرى لتحضير وصب الغشاء السائل

Other Method for preparation and Casting of Liquid Membrane

حُضِرَت بكرات الزئبقيك من تسخين وتحريك مزيج من المحلول المائي لحامض البكريك وكلوريد الزئبقيك لدرجة حرارة (٦٠ C°) في حمام مائي مع التحريك المستمر لمدة (٢٠ دقيقة) تقريباً وتزال الزيادة من حامض البكريك باستخلاص المحلول لعدة مرات بالبنزين، ثم يترك المحلول ليتبخر بالجو مخلفاً بلورات من $Hg(Pic)_2$ ذات اللون الأصفر وكانت معادلة التفاعل هي:



بعد هذه العملية تحضر معقدات ايونات الزئبق (Hg(II) مع الكريبتاند بنسبة ١:١ (معقد: ايون)، وذلك باضافة (٥m mol) من محلول المركب التاجي [٢.٢.٢] Cryptand في الايثانول، ويسخن المزيج بدرجة (٦٠ C) على حمام مائي ولمدة (٢٠ دقيقة) مع التحريك. تنتج بعدها بلورات صفراء ترشح وتغسل بكمية من الايثانول وتجفف بالهواء^(١١١). بعدها يحضر الغشاء السائل حسب طريقة (Graggs) وجماعته^(١١٢). والمعادلة العامة للتبادل الايوني للغشاء السائل^(١) هي كالآتي:



إذ ان:

$L =$ هو الايثر التاجي ضمن تكوين المعقد.

$A =$ الليكاند في المحلول.

ولكن لم تُعتمد هذه الطريقة في هذه الدراسة، وذلك لحاجتها الى وقت طويل نسبياً إضافة إلى انتقائيتها الواطنة، واعتمدت الطريقة حسب الفقرة (٢-٥-١).

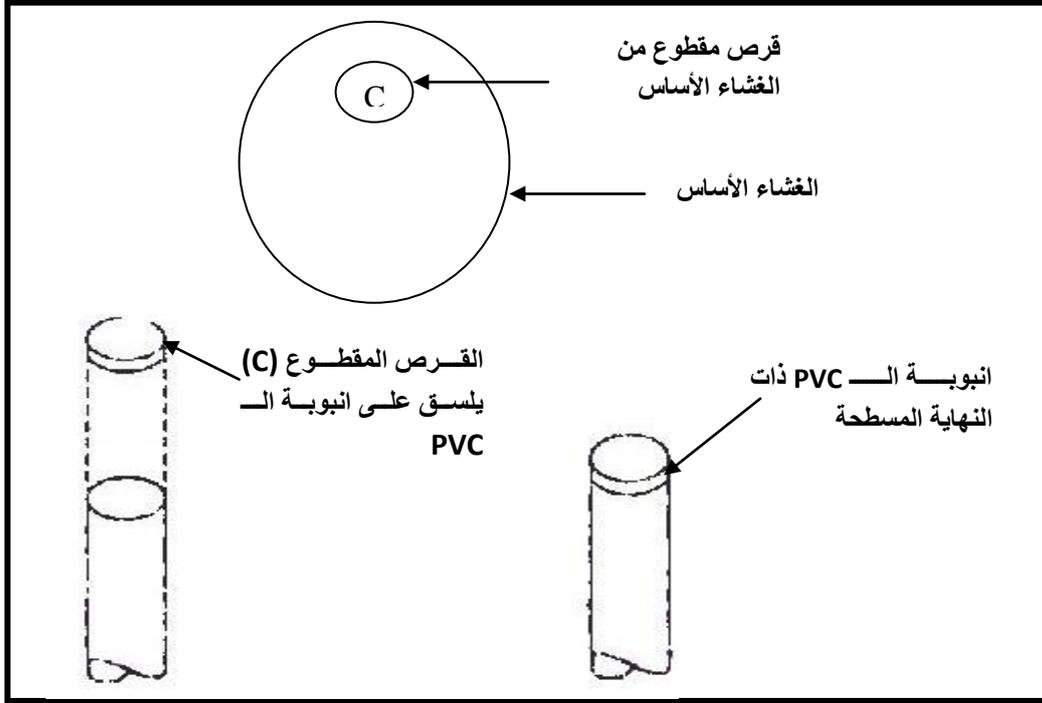
(٢-٦) تركيب قطب الانتقاء الايوني^(١١٢)

Assembly of Ion Selective Electrode

يمكن وصف تركيب قطب الانتقاء الايوني وفقاً للخطوات الآتية:

١. يُربط قطب فضة -كلوريد الفضة الى نهاية سلك مغطى بمادة عازلة، ويُربط إلى جهاز قياس فرق الجهد ويعمل هذا القطب كأنود للخلية، ويُرتب هذا التصميم وذلك بلحم سلك فضة ذو طول (٢٥mm) تقريبا مع الموصل الداخلي الذي ينتهي بسلك موصل بجهاز قياس الفولتية. اما النهاية الاخرى لسلك الفضة فيضغط على شكل حلزوني ثم يُغمّر هذا السلك بمحلول المملأ الداخلي المتكون من تركيز كلوريد الزئبقيك (٠.٠١ M).
٢. تغمّر احدى نهايتي انبوب (PVC) في المذيب THF، ويمسك الانبوب بوضع عمودي على صفيحة زجاجية، وتعاد هذه العملية عدة مرات للحصول على نهاية مسطحة.

٣. يُقطع قرص (Disc) من الغشاء المحضر حسب فقرة (٢-٦) او (٢-٧) ويكون قطره مساوٍ الى القطر الخارجي لأنبوبة PVC بأستخدام القاطع الفليني Cork borer. وباستخدام ملقط يلسق هذا القرص على نهاية انبوبة الـ PVC المصقولة بلاسق، والشكل (٢-٢) يبين عملية قطع هذا القرص.



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

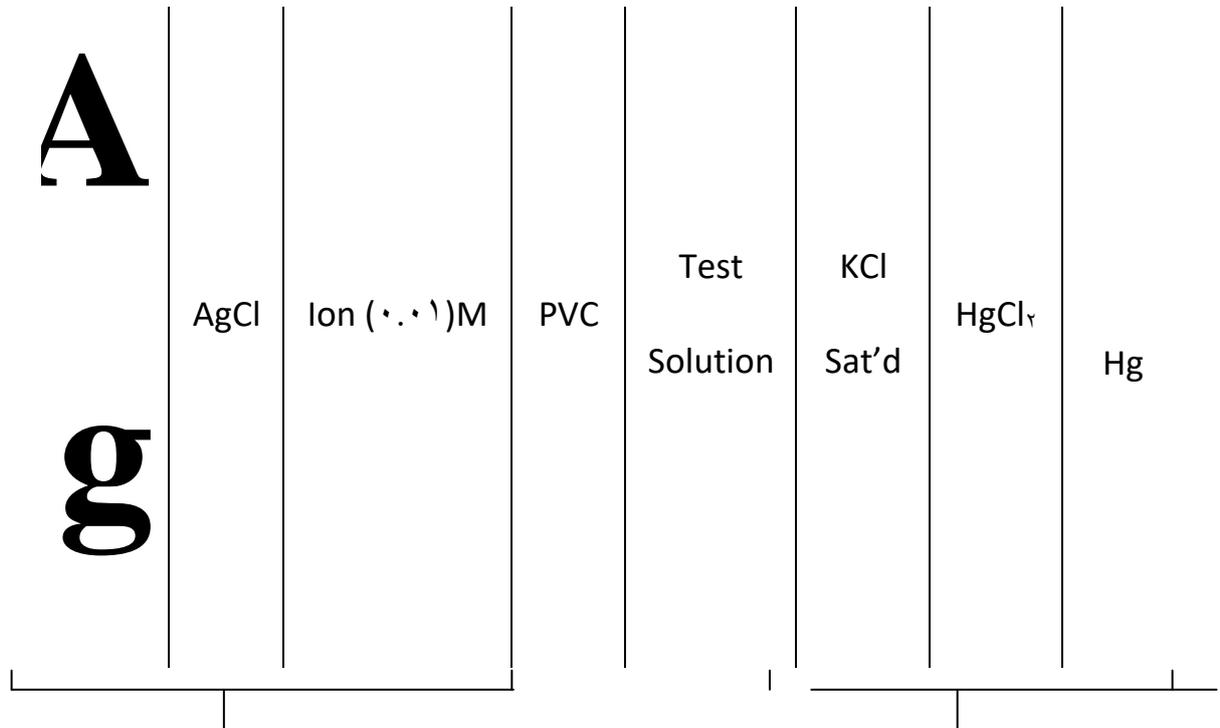
٤. اىصال النهاية الاخرى لانبوب الـ PVC الى الانبوب الزجاجي الموضوع فيه القطب المرجعي الداخلي ومحلول المأ الداخلي الذي يملأ الانبوب الى حوالي ثلاثة ارباعه.

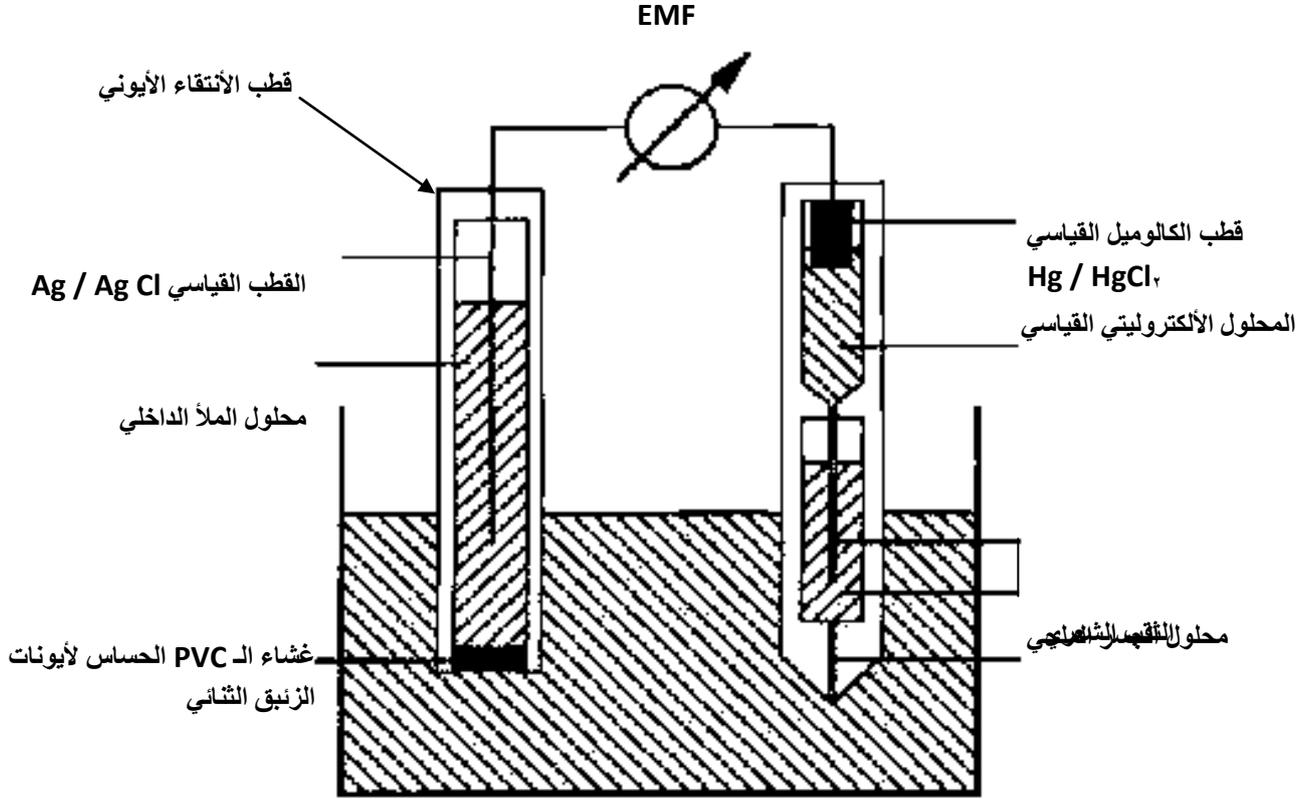
٥. يكيف غشاء القطب وذلك بغمر الغشاء الملصوق على القطب في محلول مساوي بدرجة تركيزه لمحلول المأ الداخلي ($0.01 M HgCl_2$) على الاقل لمدة ساعة قبل البدء بالعمل. وتعد هذه العملية هي مجانسة لغشاء القطب وتشبيعه بمحلول بدرجة تركيزه متساوية خارج الغشاء وداخله ومن ثم تكون هناك عملية تبادل ايوني (Ion-exchange) منتظمة من المحلول الخارجي الى الغشاء، ثم الى المحلول الداخلي وبالعكس^(١٢) وموضح في الشكل (٣-٢).



القطب الانتقائي الأيوني (ISE)

شكل (٣-٢) تركيب قطب الانتقاء الأيوني لأيونات الزنبق الثاني
٦. يكون ترتيب خلية الايون الانتقائي بالترتيب الآتي وحسب شكل (٤-٢):





شكل (٢-٤) تركيب الدائرة الكهربائية

(٧-٢) القياسات الجهدية

The Potential Measurement

(١-٧-٢) تعيين منحنى المعايرة

Determination of Calibration Curve

تم تعيين منحنى المعايرة للقطب، وذلك بتحضير سلسلة من محاليل قياسية ذات تراكيز متدرجة التخفيف تتراوح من ($10^{-6}M$) الى ($10^{-1}M$) لأيونات الزئبق الثنائي، ثم رسم منحنى المعايرة على ورقة من نوع (Orion γ cycle semilogarithm paper) مع ملاحظة تحريك النموذج ليؤثر على حالة التوازن، وتصبح اقل زمناً وملاحظة قراءات الجهد والوقت اللازم للوصول الى حالة الاتزان المتمثلة بالقراءة الثابتة للجهد، وباستخدام قيم الفعالية المحسوبة من معامل الفعالية (f) المشتق من معادلة ديبي-هيكل وهي $(10^2)(10^3)(10^4)$:

$$-\log f = z^2 \left[\frac{A\sqrt{\mu}}{1+1.5\sqrt{\mu}} - 0.2\mu \right] \dots\dots(2-2)$$

إذ ان:

$$\mu = \text{القوة الايونية للمحلول} (\mu = 0.5 \sum CZ^2)$$

$$Z = \text{الشحنة الايونية}$$

$A =$ ثابت يعتمد على درجة الحرارة ونوع المذيب المستخدم ويساوي ($A=0.5091$) للماء في درجة $25^\circ C$.

(2-7-2) تعيين مدى القوة الهيدروجينية للقطب الايوني الانتقائي

Determination of Working pH Range

حُضِرَ محلول قياسي تركيزه (10^{-3}) للايون المراد قياسه، وتم قياس الجهد لهذا المحلول في مدىات مختلفة من الـ pH ويتراوح تقريبا من (2.0 الى 10.0) وتعديل الـ pH باستخدام NaOH أو HCl المخففين.

(3-7-2) دراسات التداخل

Interference studies

تم قياس معامل الانتقائية للقطب المُصنَّع باستخدام طريقة مزج المحاليل وهي تُفضَّل على طريقة المحاليل المنفصلة، وتم تحضير المحاليل بفعالية ثابتة لايون الزئبق الثنائي وفعالية مختلفة لايون المتداخل، وكانت الأيونات المتداخلة هي Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+ , La^{3+} ثم أُضيف تركيز مختلف للأيون المتداخل الى ($10^{-6}M$) للأيون المعني، والتغيير في الجهد يقاس في كل إضافة وقياس معامل الانتقائية Selectivity Coefficient بوجود تركيز ($10^{-6}M$) لايون الزئبق المقاس والمعادلة المستخدمة لهذا الغرض ممكن ان تعطى وفق المعادلة الآتية^(١١٥):

$$k_{I,J}^{pol} a_J^{Z_I/Z_J} = a_I \left\{ \text{Antilog} \left[\frac{E_1 - E_2}{S} \right] \right\} - a_I \quad \dots\dots(٢-٣)$$

إذ ان:

$$S = \frac{RT}{ZF} \text{ ويساوي } 2.303 \text{ .}$$

$$a_I = \text{فعالية الأيون الأصلي.}$$

$$a_J = \text{فعالية الأيون المتداخل.}$$

$$E_1 = \text{الجهد القياسي بوجود الأيون الأصلي فقط.}$$

$$E_2 = \text{الجهد المقاس بوجود الأيون الأصلي والأيون المتداخل.}$$

$$K_{I,J} = \text{معامل الانتقائية.}$$

$$Z_I = \text{شحنة الأيون الأصلي.}$$

$$Z_J = \text{شحنة الأيون المتداخل.}$$

ولحساب معامل الانتقائية يتم رسم $a_J^{Z_I/Z_J}$ ضد الجانب الأيمن للمعادلة أعلاه وسيكون

الأنحدار مساوياً الى معامل الانتقائية.

(٨-٢) تعيين منحنى المعايرة للزئبق (II) بالطريقة الطيفية

Mercury (II) Calibration Curve Determination by Spectrophotometric Method

تم بناء منحنى المعايرة لتقدير الزئبق طيفياً، وذلك بأخذ نماذج من محلول الزئبق حجم كل منها (10 ml) حيث لا يتجاوز تركيز الزئبق في كل منها على (10 µg/ml) عند PH=2.5، وذلك بإضافة حامض الهيدروكلوريك المخفف، ثم يوضع المحلول الحاوي على الزئبق في قمع فصل، ويرج مع محلول الدايتايزون المحضر في الفقرة (2-4-2) وعلى شكل دفعات. وتغسل الطبقة العضوية التي تم جمعها بمحلول الامونيا المحضر في الفقرة (2-4-4)، وترج الطبقة العضوية بعد فصلها مع محلول حامض الخليك، ثم في قنينة حجمية سعة (25 ml) يوضع المحلول (الاصفر-البرتقالي) العضوي ويكمل الحجم بالمذيب نفسه (CCl₄). ثم تقاس الامتصاصية عند الطول الموجي (λ max. = 485nm).

بعدها ترسم قيم الامتصاصية مقابل تركيز الزئبق المعبر عنه بالتركيز المولاري.

(2-9) التقنيات التحليلية باستخدام قطب الزئبق (II) الانتقائي

Analytical Methods By Using Mercury (II) Selective Electrode

(2-9-1) المجهادية المباشرة

Direct Potentiometry

حُضِرَت محاليل قياسية مختلفة التراكيز من الزئبق الثنائي، وتم قياس الجهد لكل محلول قياسي محضر ومن خلال منحنى المعايرة المرسوم بين الجهود المسجلة والتراكيز المتدرجة من (10⁻⁷ الى 10⁻¹ مولاري). تم رسم منحنى المعايرة، ثم حُضِرَ محلول مجهول التركيز، وتم قياس الجهد له. وبعدها يقرأ التركيز مباشرة من نقطة تقاطع الخط البياني لمنحنى المعايرة مع الجهد المسجل له. وهذا هو أساس الطريقة المباشرة.

(٢-٩-٢) الإضافات القياسية المتعددة

Multi ple Standard Addition

خُصِرَ محلول ذو تركيز مجهول وحجم معلوم، وأضيف له محلول مركز من المادة القياسية نفسها، وبتركيز اعلى من تركيز المحلول المجهول بمائة مرة على شكل دفعات مع قياس الجهد في كل دفعة. ويرسم $Antilog[E/s]$ مقابل V_s نحصل على خط مستقيم، وعند استكمال الخط الى المحور السيني فإن تقاطعه يعطي تركيز الأنموذج المراد قياسه.

(٣-٩-٢) التسحيحات الجهدية

Potentiometric Titration

تم تسحيح (٢٥ ml) من المحلول الحاوي على أيونات الزئبق المجهولة التركيز مع (٠.١ M) من EDTA المحضر قياسياً، وباستخدام قطب الزئبق الانتقائي بوصفه قطباً كاشفاً، وقطب الكالوميل بوصفه قطباً مرجعياً، تم متابعة التغيير في الجهد للمحلول بعد إضافة حجم معلوم من المادة المسححة، ومن ثم رسم العلاقة بين التغيير في الجهد وحجم المحلول أمكن حساب نقطة التكافؤ التي فيها يحسب تركيز المجهول وفقاً للمعادلة الآتية



الفصل الثالث

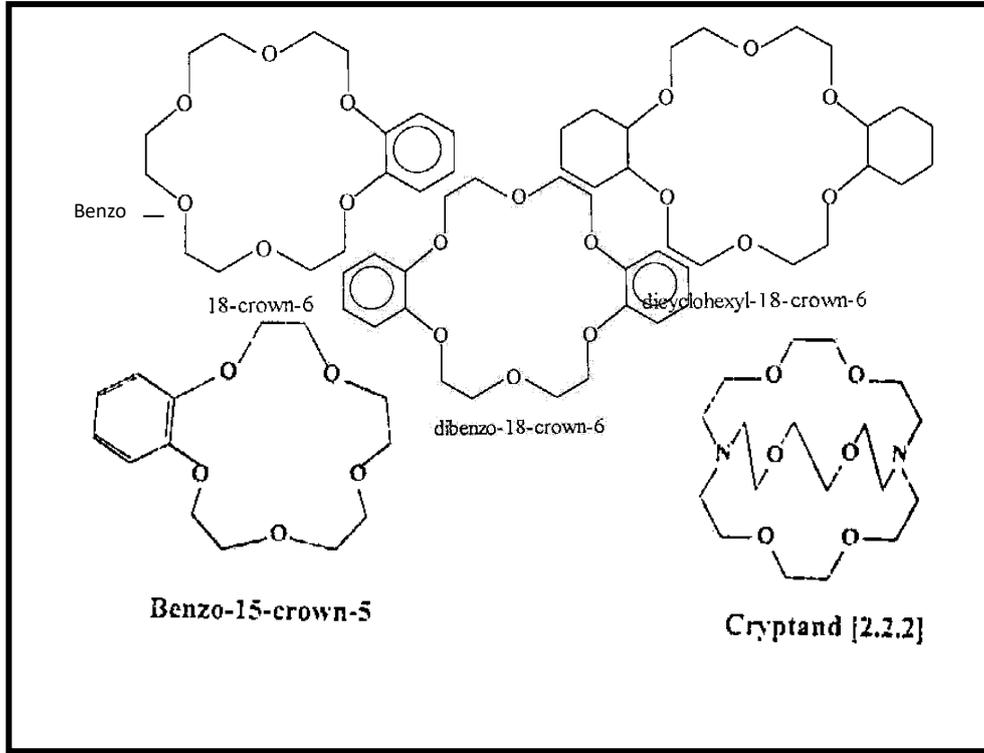
النتائج والمناقشة

Results and Discussion

(١-٣) تركيب المركبات التاجية

Structure of Crown Compounds

ونظراً لأهمية المركبات التاجية في اسر وفصل أيونات العناصر الترابية القلوية، وتطبيقاتها الواسعة في اغلب المجالات^(٧)، كان من الضروري عرض الأشكال التركيبية لهذه المركبات المستخدمة في هذه الدراسة ومعرفة معقداتها وما يتعلق بها من حجم الفجوة، وكذلك عدد الذرات المانحة للإلكترونات وكذلك طبيعة المجاميع المعوضة على الفجوة والمتغيرات الفراغية.



شکل (۳-۱) برکت

المزجیات الناجية تحت

الكارثة

(٢-٣) صفات قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢)

Characteristics of Mercury (II) Ion Selective Electrode Based on Active Material

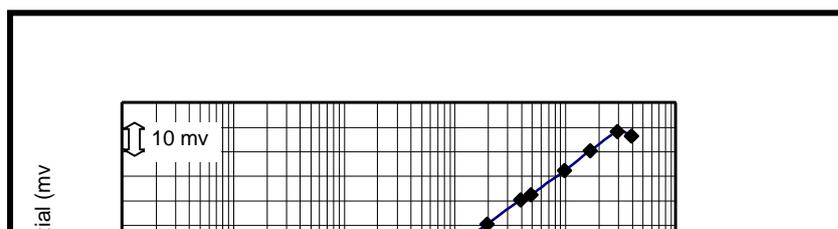
(١-٢-٣) منحنى المعايرة

Calibration Curve

ان استجابة الأقطاب الانتقائية لأيونات تعتمد على التوازن بين نوع منفرد من الأيونات تحت الدراسة خلال حد الطور الفاصل بين النموذج وغشاء القطب، ويجب ان تكون الاستجابات الجهدية تابعة لمعادلة نيرنست^(٥). من المعروف ان الانحدارات لهذه الاستجابات تعرف بـ (Nernstian) تتناسب مباشرة مع شحنة الأيون تحت الدراسة، لذا تم دراسة التغير في جهد القطب الانتقائي المُحضّر والمعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢) حسب طريقة العمل في الفقرة (١-٥-٢) إذ كانت استجابة القطب خطية ضمن مدى الفعالية الخطي (Linear Activity Range) ما بين $(3.2 \times 10^{-2} - 9.0 \times 10^{-5})$ وحدة فعالية في درجة حرارة 25°C . عندما يكون تركيز محلول الملاء الداخلي (٠.٠١) مولاري من كلوريد الزئبقيك، وعند رسم التغير في الجهد مقابل تغير تركيز ايونات الزئبق الثنائي في المحلول الخارجي على ورق من نوع (Orion γ cycle-semilogarithm paper) وجد ان الانحدار لجزء نيرنست الخطي يساوي $\left(30.61 \frac{\text{mV}}{\text{decade}}\right)$ وهو مقارب لانحدار نيرنست النظري في حالة احتواء التجويف للكربيتاند المساوي الى (2.8 A°) الى ايون الزئبق (II) المساوي الى (2.2 A°) ، ووجود تأثير بين ايونات الزئبق (II) الذي يصنف ضمن الحوامض اللينة (Soft acids) مع القواعد اللينة (Soft bases) والمتمثلة بذرتي النيتروجين الرأس جسرية في الكربيتاند، فضلاً عن تأثيره مع ذرات الاوكسجين الاخرى يؤدي الى تكوين المعقد الناتج بين ايون الزئبق (II) والكربيتاند الأكثر استقراراً وتُظهر الأواصر بين الزئبق واللجنة صفة ممنوحة ملحوظة خاصة في المركبات ثنائية التناسق.

وكان معامل التصحيح (Correlation Coefficient) لهذا القطب $(r = 0.9997)$ اما حد

التحسس له (4.5×10^{-4}) وحدة فعالية والشكل (٢-٣) يوضح منحنى المعايرة لهذا القطب.

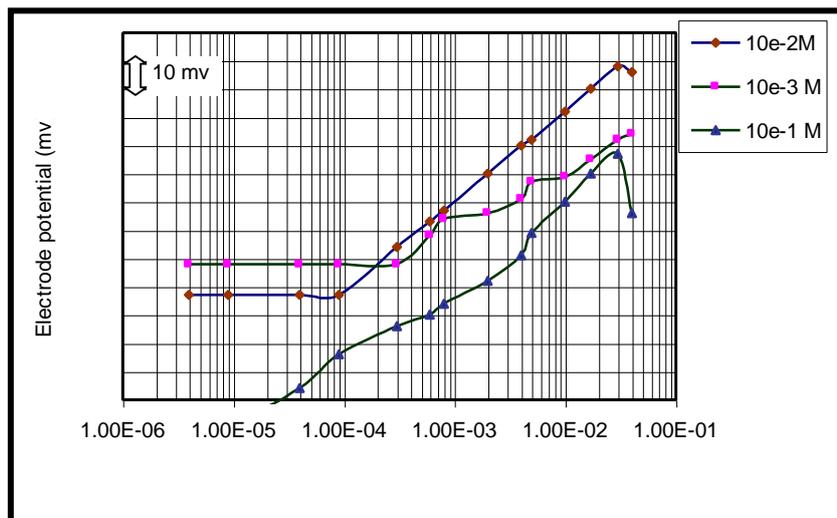


شكل (٢-٣) منحنى المعايرة لقطب الزئبق (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة K٢٢٢ والمادة الملدنة Dopp في قالب الـ PVC

(٢-٢-٣) تأثير تراكيز محاليل الملاء الداخلية

The Effect of Internal Filling Solution

تم دراسة تأثير تراكيز المحاليل الداخلية على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة (K٢٢٢) والمادة الملدنة (Dopp)، واستخدمت تراكيز محاليل داخلية تتراوح بين $M(1.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-1})$ ورسم منحنى المعايرة لكل تركيز من محلول الملاء الداخلي واطهر التركيز للمحلول الداخلي $M(1.0 \times 10^{-2})$ استجابة مطابقة للاستجابة النيرنستية، اما تركيز المحلول الداخلي $M(1.0 \times 10^{-3})$ أوضح عدم الاستجابة النيرنستية، وتركيز المحلول الداخلي $M(1.0 \times 10^{-1})$ اظهر انحرافاً واضحاً عن الاستجابة الخطية النيرنستية كما في الشكل (٣-٣) والجدول (١-٣) يبين تأثير تراكيز محاليل الملاء الداخلية.



شكل (٣-٣) تأثير تراكيز محاليل الملاً الداخلية (IFS) على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة K٢٢٢ والمادة الملدنة Dopp في غشاء الـ PVC

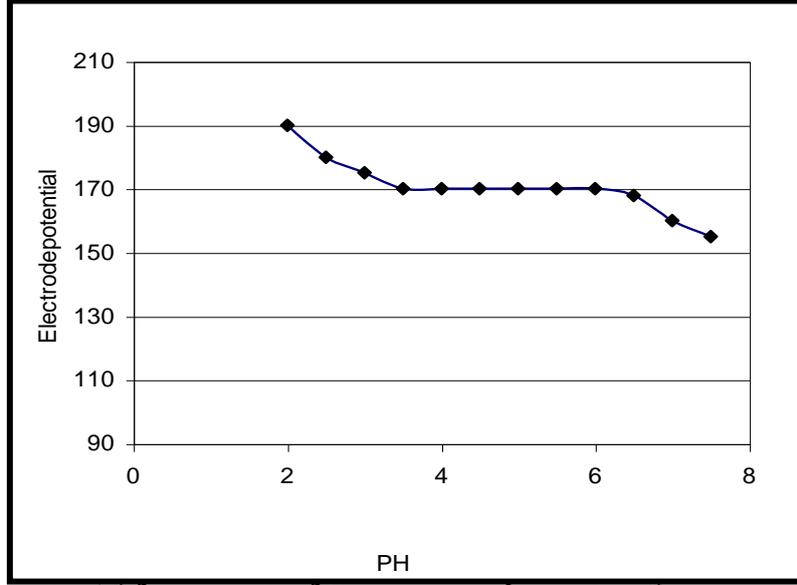
جدول (١-٣) يبين تأثير تراكيز المحاليل الداخلية على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة K٢٢٢ والمادة الملدنة Dopp

تركيز محلول الملاً الداخلي M/	انحدار الخط المستقيم mV/decade
10^{-1}	٢١.٠٠
10^{-2}	٣٠.٦١
10^{-3}	١٧.٥٠

(٣-٢-٣) تأثير الدالة الحامضية

The PH Effect

يبين الشكل (٤-٣) تأثير PH المحلول الخارجي على جهد القطب المعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢)، والمادة الملدنة (Dopp)، عند تركيز محلول ملاً داخلي (٠.٠١) مولاري من كلوريد الزئبق، إذ تم ضبط PH المحلول الخارجي باستخدام محلول حامض HCl المخفف او محلول NaOH المخفف ووجد ان افضل PH يمكن ان يعمل بها القطب كانت بمدى من الـ PH حوالي (٦.١-٣.٦)، وهناك تغير بالجهد عند قيم الـ pH العالية والواطئة وسبب هذا التغيير ربما يعود الى برتنة أيونات النيتروجين، وذلك بزيادة تركيز أيون الهيدروجين، وبهذا تعمل كأminات رباعية، اما بزيادة أيونات الهيدروكسيل في المحلول فسوف يؤدي ترسب (Hg^{2+}) على سطح الغشاء او قد يعطي بعض الاصناف في ذلك الوسط مثل HgO و $Hg(OH)_2$ و $Hg(OH)_3^-$ مما يؤدي الى تسمم الغشاء.



شكل (٤-٣): تأثير ال pH في مديات مختلفة على استجابة قطب الزئبق الانتقائي

المحضر من المادة الفعالة (K٢٢٢) والمادة الملدنة DOPP

(٤-٢-٣) زمن استجابة القطب

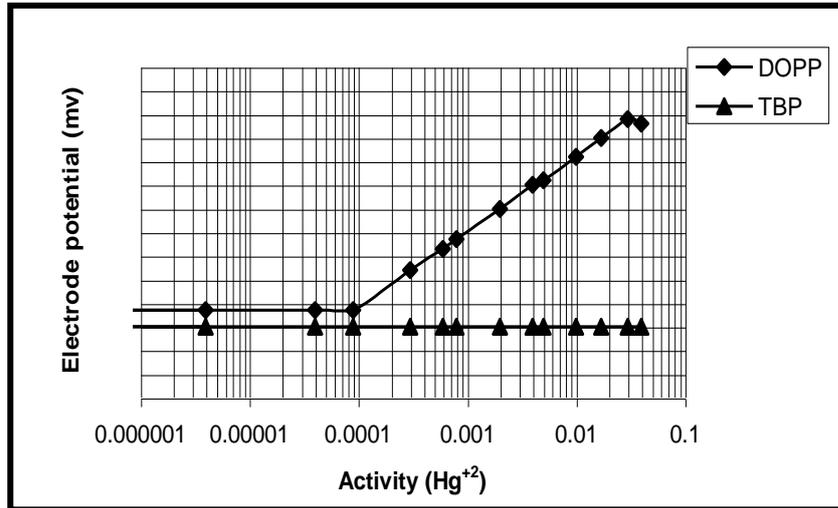
Response time of Electrode

كان زمن استجابة قطب الزئبق (II) المعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢) والمادة الملدنة (Dopp) يتراوح ما بين (١٠-٦٠) ثانية، ويعتمد ذلك على تغيير التراكيز فعند تغيير التركيز لأيون الزئبق الثنائي من ($10^{-4}M$) الى ($10^{-3}M$) كان زمن الاستجابة من (٣٠-٦٠) ثانية، وعند تغيير التركيز من ($10^{-3}M$) الى ($10^{-2}M$) كان زمن الاستجابة حوالي من (١٥-٣٠) ثانية، وهذا متوقع فان زمن الاستجابة يعتمد على تركيز الايونات في المحلول الخارجي، إذ انه كلما يزداد تركيز الأيون ينخفض زمن الاستجابة وذلك لسهولة وصوله الى الغشاء الخارجي للقطب وبالعكس كلما ينخفض التركيز سوف يقل عدد الأيونات في المحلول لذلك يحتاج الى زمن اطول للوصول الى حالة اتزان في الجهد ونلاحظ من خلال زمن الاستجابة ملائمة سعة فجوة الكريبتاند التي تساوي ($٢.٨ A^\circ$) مع القطر الايوني للزئبق (II) المساوي الى ($٢.٢ A^\circ$).

(٥-٢-٣) تأثير المادة الملدنة على استجابة القطب الانتقائي

The Effect of Plasticizer of Response of Selective Electrode

للمادة الملدنة وظيفة مهمة تنطوي على عملية ضم او دمج الناقل (Carrier) في داخل الغشاء وتسلك جانب سالب للغشاء^(١١٦)، و يبين الشكل (٣-٥) تأثير ودور المادة الملدنة على استجابة قطب الزئبق (II) المعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢)، واستخدام (Dopp) و (TBP) بوصفها مواد ملدنة للغشاء وقد وجد ان المادة الملدنة (Dopp) أعطت افضل النتائج إذ نلاحظ ان مدى الفعالية الخطي لهذا الغشاء يتراوح ما بين $(3.2 \times 10^{-2} - 9.0 \times 10^{-5})$ وحدة فعالية، بينما باستخدام المادة الملدنة (TBP) كانت استجابة القطب غير نيرنستية، ويعود سبب ذلك ربما الى تفاعل هذه المادة الملدنة مع ملح الزئبق (II) المستخدم وعدم تفاعل هذا الملح مع الاثير التاجي المستخدم، مما يؤدي الى عدم الاستجابة النيرنستية.



شكل (٣-٥): منحنى المعايرة لقطب الزئبق الانتقائي المتكون من المادة الفعالة K٢٢٢

باستخدام المادة الملدنة DOPP ومقارنتها مع المادة الملدنة TBP

(٦-٢-٣) العمر الزمني للقطب

Electrode Life Time

تشير الدراسات السابقة^(١٥) الى أن سطح الغشاء يفقد حساسيته بسبب تأثير الأيونات المتداخلة، أو بعض تأثيرات الاستهلاك للغشاء مثل الاحتكاك الميكانيكي، وخروج الأيون المقاس للمحلول الخارجي.

ومن خلال الشكل (٦-٣) تم قياس عمر القطب، وذلك بمعايرته بين فترة وأخرى وملاحظة الاستجابة النيرنستية له، إذ تم عمل منحنى معايرة للقطب المعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢) و (Dopp) بوصفها مادة ملدنة خلال فترات زمنية مختلفة، ووجد ان القطب يعطي استجابة نيرنستية (ميل) ضمن حدود الميل النظري لنيرنست، وكان القطب يعمل لخمس وعشرين يوماً، وبعدها تبدأ حساسية القطب تنخفض ويتغير ميله النيرنستي.

شكل (٦-٣): تأثير الزمن على منحنى المعايرة لقطب الزئبق الانتقائي التكون من المادة الفعالة

K٢٢٢ باستخدام المادة الملدنة DOPP

(٣-٣) صفات قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة DB١٨C٦

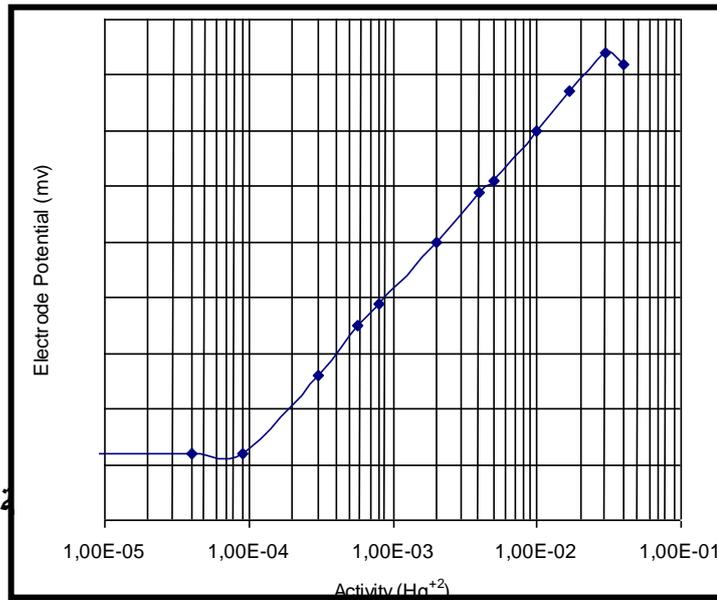
**Characteristic of Mercury (II) Ion Selective Electrode
Based on Active Metaril DB ١٨C٦**

(١-٣-٣) منحنى المعايرة

Calibration Curve

يبين الشكل (٧-٣) منحنى المعايرة لقطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة DB18C6 والمادة الملدنة Dopp وأنه يمكن قياس تراكيز الزئبق الثنائي بمدى من الفعالية يتراوح $(1.0 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-2})$ وحدة فعالية، وبانحدار نيرنستي يساوي $\left(26.00 \frac{mV}{decade}\right)$ في درجة حرارة $25^\circ C$ ، وهذا الانخفاض في الانحدار النيرنستي ربما يكون بسبب جمود حركة الجزئية لوجود أواصر (π) في مجاميع الفينيل المرتبطة بالأثير التاجي DB18C6 مما يقيد حركة الأثير التاجي في عملية استيعابه لأيون الزئبق (II) ومن ثم انخفاض استقرارية المعقد المتكون. فضلاً عن قلة الكثافة الإلكترونية داخل الفجوة بسبب سحب الإلكترونات من قبل مجاميع الفينيل الساحبة. أما معامل التصحيح لجزء نيرنست الخطي فكان يساوي $(r=0.9989)$ وحد التحسس لهذا القطب مساوي إلى (4.8×10^{-5}) وحدة فعالية.

DB18C6 باستخدام



شكل (٧-٣): من

(٢-٣-٣) تأثير تراكيز المحاليل الداخلية

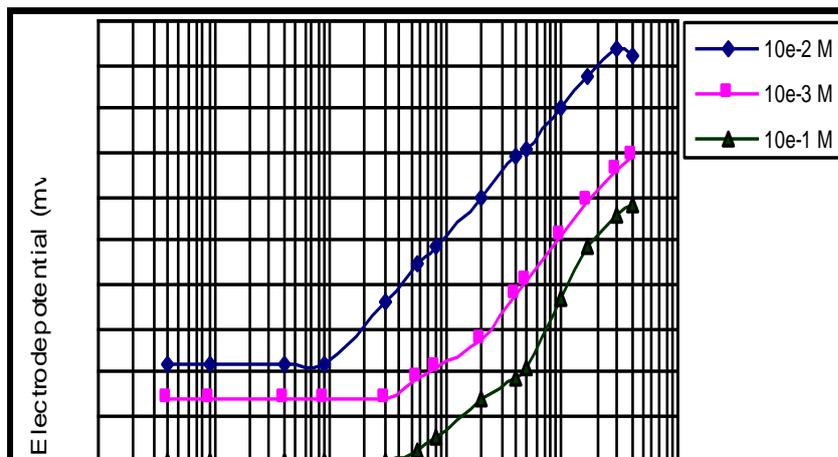
The Effect of Internal Filling Solution

يبين الشكل (٨-٣) تأثير تغير تراكيز المحاليل الداخلية على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة (DB١٨C٦)، والمادة الملدنة (Dopp)، والتراكيز المستخدمة تتراوح ما بين $(1.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-1})M$ ، واطهر تركيز محلول الملاء الداخلي $(1.0 \times 10^{-2})M$ استجابة نيرنستية كما في القطب المعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢)، وعدم استجابة تركيز $(1.0 \times 10^{-1})M$ وذلك بسبب جهد التقاء السائل القليل للغشاء بسبب التبادل بين المحلول الخارجي والداخلي، وبذلك لم تظهر الاستجابة النيرنستية له، بينما تركيز المحلول الداخلي $(1.0 \times 10^{-3})M$ اظهر استجابة نيرنستية لكن بمدى من الفعالية اقل مما هو عند استخدام تركيز محلول الملاء الداخلي $(1.0 \times 10^{-2})M$ كما في الجدول (٢-٣).

جدول (٢-٣) يبين تأثير تراكيز المحاليل الداخلية على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من

المادة الفعالة DB١٨C٦ والمادة الملدنة Dopp

تركيز محلول الملاء الداخلي M/	انحدار الخط المستقيم mV/decade
10^{-1}	٣٦.٨٠
10^{-2}	٢٦.٠٠
10^{-3}	٣٤.٥٠

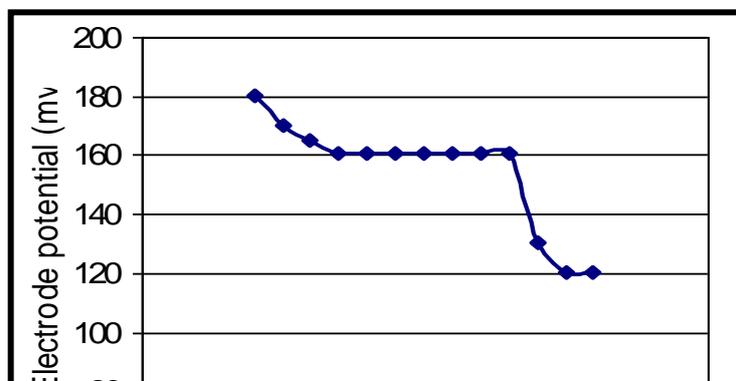


شكل (٨-٣) تأثير تراكيز مختلفة للمحاليل الداخلية (IFS) على استجابة قطب الزئبق الانتقائي المحضر من المادة الفعالة (DB١٨C٦) والمادة الملدنة (DOPP)

(٣-٣-٣) تأثير الدالة الحامضية

The pH Effect

يبين الشكل (٩-٣) تأثير الدالة الحامضية على القطب المعتمد على المادة الفعالة DB١٨C٦ والمادة الملدنة Dopp، ووجد ان افضل PH يمكن ان يعمل بها القطب كانت بمدى من (٣.٩-٦.٤) وهو مقارب للمدى الذي يعمل به القطب المعتمد على المادة الفعالة K٢٢٢ والمادة الملدنة Dopp، ومن خلال هذا المدى نلاحظ ان قطب الزئبق (II) الانتقائي يعمل ضمن المديات الحامضية القريبة للتعادل، ولا يعمل القطب عند الـ PH الواطئة والعالية، ويعتقد ان ذلك يعود الى تداخل ايوني الهيدروجين H^+ مع ايون القطب في الـ PH الواطي والهيدروكسيد (OH^-) في الوسط القاعدي او المتعادل.



شكل (٣-٩): تأثير ال pH في مديات مختلفة على استجابة قطب الزئبق الانتقائي المحضر من المادة الفعالة (DB١٨C٦) والمادة الملدنة DOPP .

(٣-٣-٤) زمن استجابة القطب

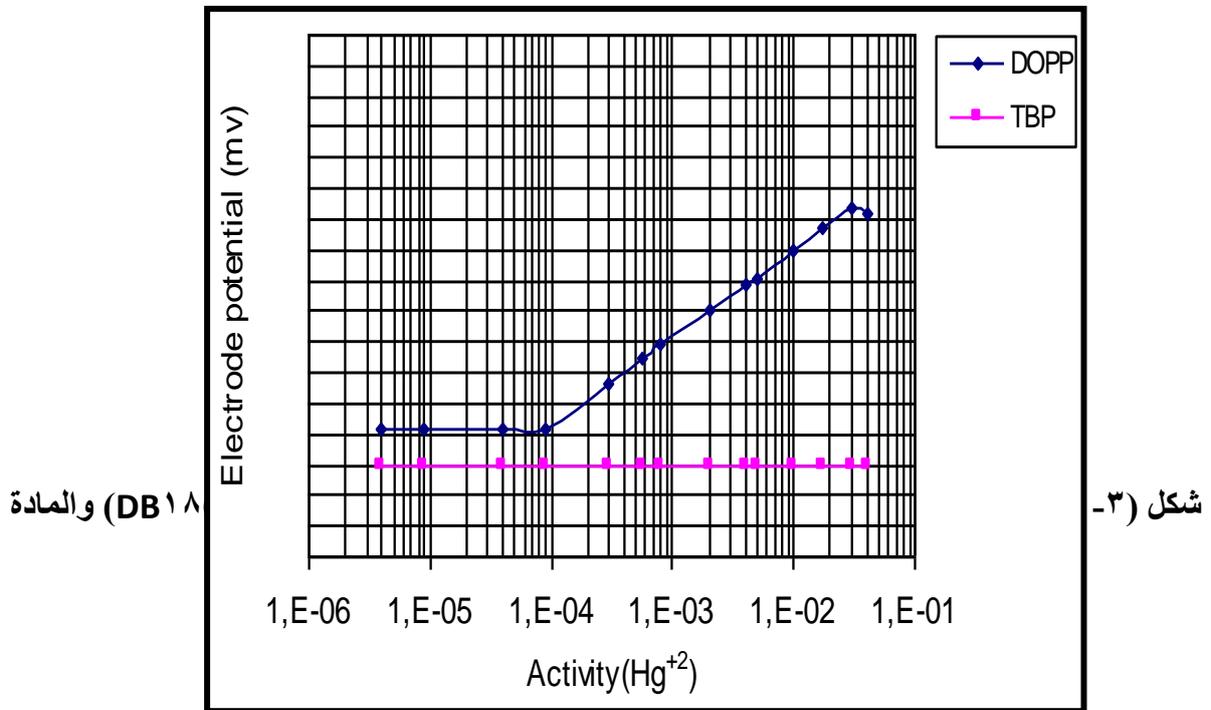
Response Time Electrode

اعتمادا على قراءة جهد القطب المعتمد على المادة الفعالة DB١٨C٦، والمادة الملدنة Dopp وعند تغيير تراكيز ايونات الزئبق في المحلول الخارجي، وجد ان زمن استجابة القطب ووصوله الى حالة الاستقرار في قراءة الجهد يتراوح ما بين (٤٥ ثانية) الى (٣٠ ثانية)، وهو زمن اقصر من زمن استجابة القطب المحضر من المادة الفعالة (K٢٢٢) والمادة الملدنة (Dopp)، ويعتقد ان سبب ذلك يعود الى سهولة تفاعل ايون الزئبق (II) مع DB١٨C٦ بتأثيرات من نوع ايون ثنائي القطب (الكتروستاتيكي) عن طريق ذرات الأوكسجين التابعة للمركب التاجي، بينما يتأثر ايون الزئبق (II) مع الكريبتاند تأثيرين الأول مخلبي عن طريق ذرات النيتروجين الرأس جسرية، والثاني تأثر ايون-ثنائي القطب لذا فإنه يحتاج الى زمن اطول للتأثر مما لـ DB١٨C٦ فضلاً عن التأثيرات الأخرى.

(٣-٣-٥) تأثير المادة الملدنة على استجابة القطب الانتقائي

The Effect of Plasticizer on The Response of The Ion-Selective Electrode

يتبين من الشكل (٣-١٠) ان استعمال المادة الملدنة Dopp مع قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة DB١٨C٦ اعطى استجابة نيرنستية واضحة إذ كان الانحدار لهذا القطب مساوياً الى $\left(26.00 \frac{mV}{decade}\right)$ ، وهي ضمن مدى نيرنست النظري المقبول، لكن بكفاءة اقل من كفاءة قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على (K٢٢٢) بوصفه مادةً فعالةً، اما عند استخدام المادة الملدنة (TBP) فنلاحظ عدم الاستجابة النيرنستية لهذا القطب، مما يدل على الدور المهم الذي تقوم به المادة الملدنة واثرها على الاختيارية الايونية لغشاء الـ PVC لقطب الانتقاء الايوني وخاصة في النواقل المتعادلة^(١١).



شكل (٣-٦) العمر الزمني للقطب

Electrode Life Time

يبين الشكل (٣-١١) ان عمر قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة DB١٨C٦ والمادة الملدنة (Dopp) يتراوح ما بين (١٠ الى ١٥) يوم، وكان الانحدار لهذا القطب يتراوح ما بين

($26.00 - 27.05 \frac{mV}{decade}$) خلال هذه الفترة، وهذا العمر القصير نسبياً يؤكد عدم استقرارية المعقد المتكون ونضوحه بوقت قصير الى المحلول الخارجي، مما يسبب في تكوين غشاء خالٍ من المعقد الحامل للـ (Hg (II) ، وذلك ربما يعود لضعف التأثير بين الناقل والايون الموجب.

شكل (٣-١١): تأثير الزمن على منحنى المعايرة لقطب الزئبق (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DB١٨C٦ باستخدام المادة المدونة DOPP في قالب الـ PVC .

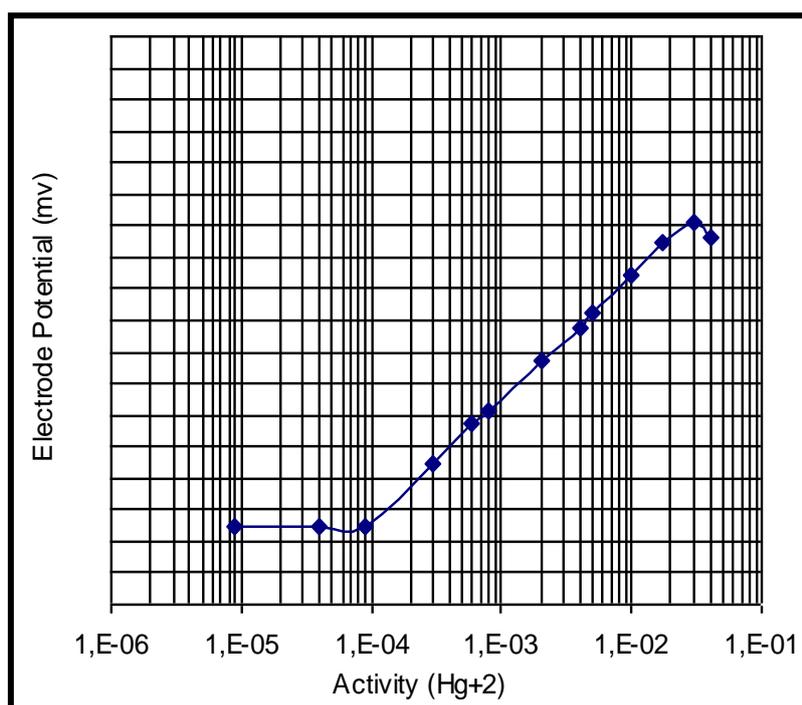
(٣-٤) صفات قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة (DCH١٨C٦)

Characteristics of Mercury (II) Selctive Electrode Based on The Active Meteril DCH١٨C٦

(٣-٤-١) منحنى المعايرة

Calibaration Curve

يوضح الشكل (٣-١٢) استجابة القطب الانتقائي للزئبق (II) باستخدام الايثر التاجي (DCH١٨C٦) بوصفها مادةً فعالةً لغشاء الـ PVC، والمادة المدنة Dop، وكانت الاستجابة خطية عند مدى من الفعالية يتراوح ما بين $(2.7 \times 10^{-2} - 9.8 \times 10^{-5})$ وحدة فعالية في 25°C ومن خلال هذا المدى نلاحظ انه اقل مما في الايثرين السابقين هذا في حالة استخدام تركيز لمحلول الملاً الداخلي $M (0.01)$ من كلوريد الزئبق، ونلاحظ انه في الفعاليات الواطئة جداً والاقل من (9.8×10^{-5}) وحدة فعالية يبدأ منحنى المعايرة باعطاء استجابة غير خطية وسببها بداية نضوح المعقد الى المحلول الخارجي^(١٤). وكان معامل التصحيح لهذا المنحنى $(r=0.9992)$ والانحدار النيرنستي له مساويا الى $\left(31.11 \frac{mV}{decade}\right)$ ، ونلاحظ انه مقارب لقيمة الانحدار للقطب المحضر من المادة الفعالة (K٢٢٢)، اما حد التحسس لهذا القطب فكان مساوياً (5.6×10^{-5}) وحدة فعالية، وتشير الدراسات السابقة^(١) ان معدل انخفاض الانتقال عبر اغشية (ISEs) لقطب الرصاص الانتقائي كانت حسب الآتي $\text{Dithia-18C6} > \text{DCH18C6} > \text{DB18C6} > \text{DB18C6}$ ونظرا لكون القطر الايوني للرصاص (II) يساوي (2.4\AA) وهو مقارب للقطر الايوني للزئبق (II) ومن ثم فان كثافة الشحنة لهما متقاربة، لذا يُعتقد ان يكون ترتيب الايثرات التاجية اعلاه منطبقة على ايون الزئبق (II) وبالتالي يكون الكريبتاند (K٢٢٢) هو اكثر انتقاءً للـ Hg(II) من DCH١٨C٦ لاحتوائه على ذرات النيتروجين الرأس جسرية التي تتأصر مع ايون الزئبق (II) فضلاً عن القوى الاخرى.



شكل (٣-٢): منحنى المعايرة لقطب الزئبق (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة (DCH١٨C٦) والمادة الملدنة DOPP في قالب PVC.

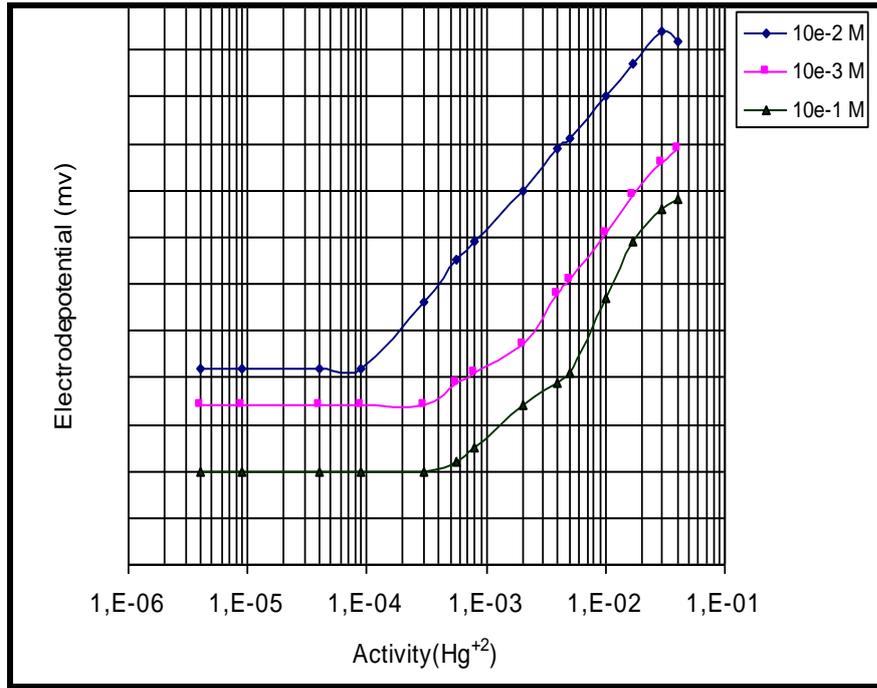
(٣-٤-٢) تأثير تراكيز المحاليل الداخلية

The Effect of Internal Filling Solution

من خلال الجدول (٣-٣) والشكل (٣-٣) نلاحظ ان افضل تركيز لمحلول الملاء الداخلي كان $M(1.0 \times 10^{-2})$ لكلوريد الزئبق، إذ اعطى مدى فعالية خطي يتراوح ما بين $(1.4 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-2})$ وحدة فعالية يليه تركيز $M(1.0 \times 10^{-3})$ ، إذ اعطى مدى فعالية يتراوح ما بين $(3.0 \times 10^{-4} - 3.0 \times 10^{-2})$ وحدة فعالية أي ان هناك استجابة نيرنستية لكن بمدى اقل، بينما اظهر تركيز محلول الملاء الداخلي $M(1.0 \times 10^{-1})$ انحرافاً واضحاً عن الاستجابة النيرنستية، وربما يعود سبب ذلك الى فرق الجهد نتيجة جهد التقاء السائل.

جدول (٣-٣) يبين تأثير تراكيز المحاليل الداخلية على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة DCH١٨C٦ والمادة الملدنة Dopp

تركيز محلول الملاء الداخلي M/	انحدار الخط المستقيم mV/decade
10^{-1}	٣٧.٣٠
10^{-2}	٣١.١١
10^{-3}	٣٢.٨٠



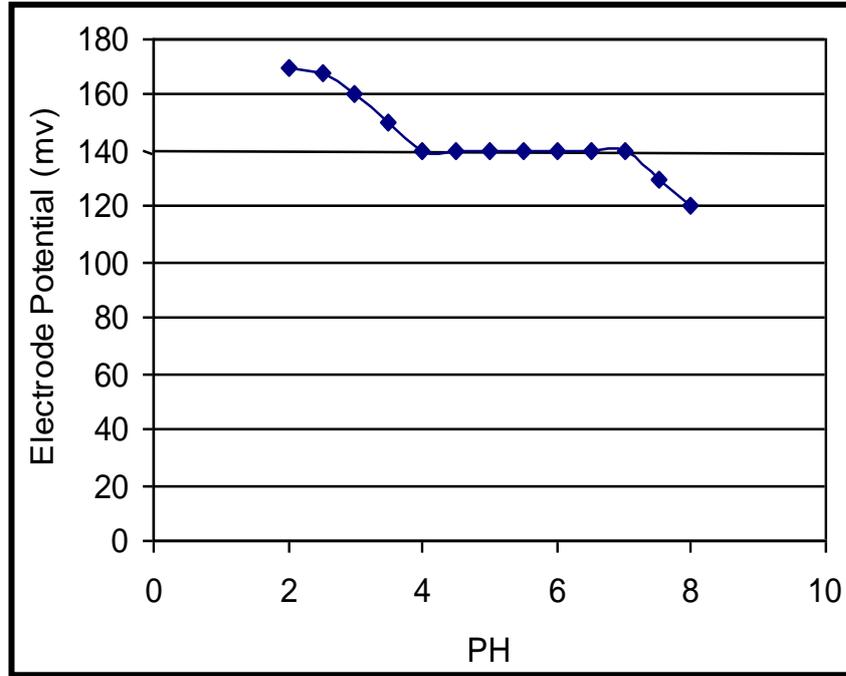
شكل (٣-١٣) تأثير تراكيز مختلفة للمحاليل الداخلية (IFS) على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة (DCH١٨C٦) والمادة الملدنة (DOPP).

(٣-٤-٣) تأثير الدالة الحامضية

The PH Effect

يبين الشكل (٣-١٤) تأثير تغير PH المحلول الخارجي على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة DCH١٨C٦، والمادة الملدنة Dopp، وكان مدى الـ PH لهذا القطب يتراوح ما بين (٤.٩-٦.٩) وهذا المدى مساوي تقريباً لمدى الـ PH للقطب المعتمد على المادة الفعالة DB١٨C٦

وسبب ذلك ربما يعود لتشابه حجم الحلقة التاجية بين هذين المركبين الحلقيين العيانيين لكنه يختلف نوعا ما عن القطب المعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢) لاختلاف التركيب بين المركبين، إذ نلاحظ انه مدى اقل مما هو عند استخدام (K٢٢٢)، وهذا يُظهر استجابة القطب المعتمد على (K٢٢٢) لمدى واسع مما عند استخدام القطب المعتمد على أي من DCH١٨C٦ أو DB١٨C٦.



شكل (٣-٤) : تأثير ال PH في مديات مختلفة على استجابة قطب الزئبق الانتقائي

المحضر من المادة الفعالة (DCH١٨C٦) والمادة الملدنة DOPP.

(٣-٤-٤) زمن استجابة القطب

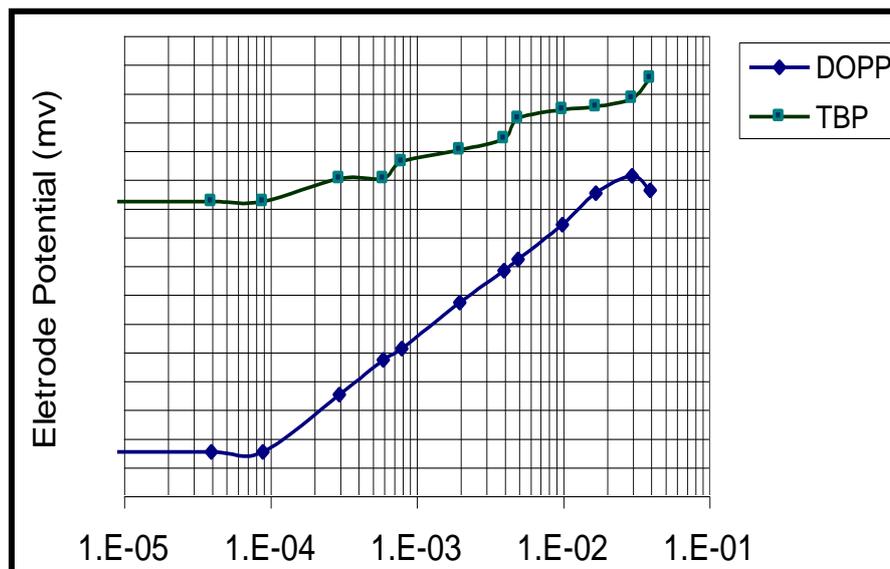
Response Time of Electrode

ان زمن استجابة القطب المعتمد على المادة الفعالة (DCH₁₈C₆)، والمادة الملدنة (Dopp) يتراوح بين (١٥ - ٣٠) ثانية وهو اقصر زمن لوحظ مقارنةً مع المركبات الأخرى، وهذا ربما يعود للتأثر السريع بين ايون الزئبق (II) مع حلقة الايثر التاجي (DCH₁₈C₆)، وحصول عملية التبادل الأيوني (Ion -exchange) بصورة أسرع بين المحلول الخارجي وغشاء القطب، ثم الى المحلول الداخلي وبالعكس ومن ثم يمكن استخدام كلاً من المركبين K₂٢٢ و DCH₁₈C₆ بنجاح لصناعة قطب الزئبق (II) الانتقائي إذ أعطى المركبات استجابة نيرنستية ملائمة وزمن استجابة افضل مما عند استخدام المادة الفعالة DB₁₈C₆ لصناعة القطب.

(٥-٤-٣) تأثير المادة الملدنة

The Effect of Plasticizer

يتبين من الشكل (٣-١٥) استجابة نيرنستية واضحة عند استخدام المادة الملدنة Dopp على الرغم من اللزوجة العالية لهذه المادة التي تقدر بـ (16.7CST) مما يسبب السرعة الحركية المنخفضة للأيونات المقاسة داخل غشاء الـ PVC، لكن أعطت هذه المادة الملدنة نتائج جيدة مقارنة مع استخدام المادة الملدنة (TBP) التي تقدر لزوجتها (3.1124CST)، وهي لزوجة واطنة نسبياً وربما تؤدي الى تأثر أيون الزئبق (II) معها بسهولة وعدم تفاعله مع المادة الفعالة (الايثر التاجي) المستخدم، وبعملها هذا فإنها تُفسد دور المادة الملدنة في عملية دمج المادة الفعالة داخل الغشاء مع الايون المقاس^(١١٧).

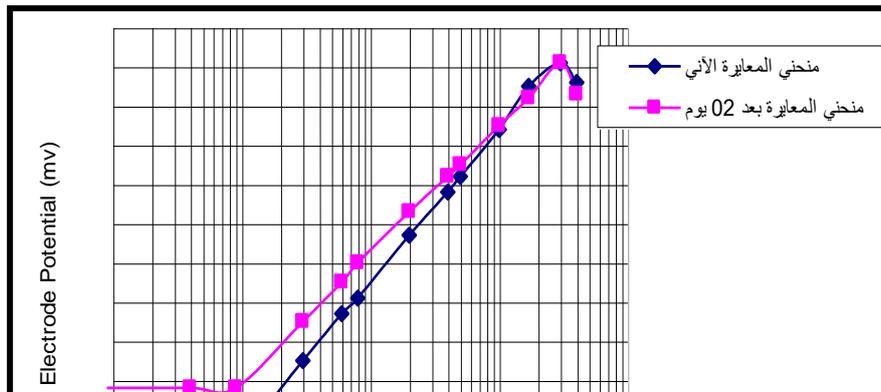


شكل (٣-١٥): منحنى المعايرة لقطب الزئبق (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة (DCH١٨C٦) والمادة المدنة DOPP ومقارنتها مع المادة المدنة TBP.

(٣-٤-٦) العمر الزمني للقطب

Electrode Life Time

يبين الشكل (٣-١٦) ان القطب المحضر من المادة الفعالة (DCH١٨C٦)، والمادة المدنة (Dopp) يمتاز بعمر طويل جيد نوعاً ما يساوي (٢٠ يوم)، وهو مقارب للفترة التي يعمل بها القطب المعتمد على (K٢٢٢) بوصفه مادةً فعالةً، ويُعتَقَد ان سبب هذا يعود الى وجود المجاميع الدافعة المتمثلة بمجاميع السايكلوهكسيل الدافعة للإلكترونات التابعة لمركب DCH١٨C٦، وهذا ربما بدوره يساعد على عملية عدم نضوح المعقد الى المحلول الخارجي، مما يؤدي الى طول عمر القطب.



شكل (١٦-٣): تأثير الزمن على منحنى المعايرة لقطب الزئبق (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة DCH ١٨C٦ باستخدام المادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC

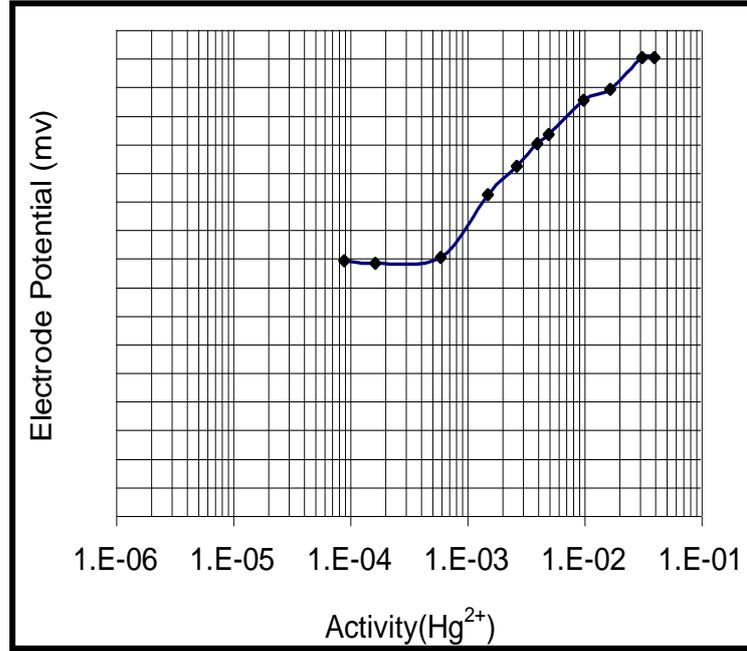
(٥-٣) صفات قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة (B١٥C٥)

Characteristics Mercury (II) Ion Selective Electrode Based on Active Metaril (B١٥C٥)

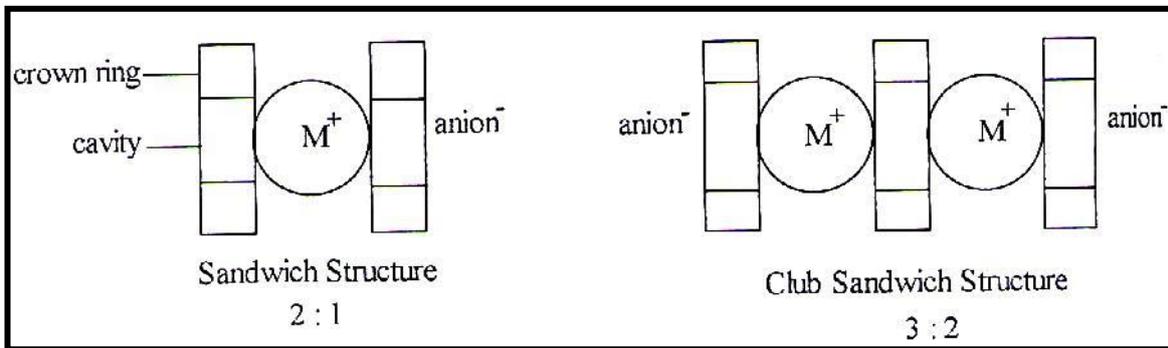
(١-٥-٣) منحنى المعايرة

Calibration Curve

يبين الشكل (١٧-٣) استخدام الايثر التاجي (B١٥C٥) بوصفه مادةً فعالةً لغشاء الـ PVC لقطب الزئبق (II) الانتقائي، وكان المدى الخطي للاستجابة النيرنستية ضمن الحدود $(8.0 \times 10^{-4} - 9.8 \times 10^{-3})$ وحدة فعالية في $٢٥C^\circ$ ونلاحظ ان هذا المدى هو اقل نسبة للايثرات التاجية الاخرى، وسبب ذلك ربما يعود الى سعة فجوة الايثر التاجي B١٥C٥ التي تتراوح ما بين $A^\circ (1.7 \sim 2.2)^{(١١٨)}$ ، وهي اصغر بكثير من القطر الأيون للزئبق (II) وهذا سوف يثبت ظاهرة القطر الايوني الكبير للكاتيون نسبة لسعة فجوة الايثر التاجي الأصغر منه، وفي هذه الحالة سيكون المعقد الناتج اقل استقراراً ومن ثم سيتموقع الكاتيون بوضع مستوي ومناسب ليشغل حجم هذه الفجوة، ويكون قريباً من ذرات الأوكسجين المانحة في فجوة الايثر التاجي ومن ثم ستكون نسبة الايثر التاجي إلى الأيون الموجب بالترتيب (٣:٢) أو (٢:١)، أي ستكون بتركيب ساندويجي (Sandwich) أو فوق الساندويجي (Club sandwich) $(١١٩,٧)$ ويوضحه الشكل (١٨-٣).



شكل (٣-١٧): منحنى المعايرة لقطب الزئبق الانتقائي المتكون من المادة الفعالة C٥ B١٥ المادة المدنة DOPP في قالب الـ PVC



شكل (٣-١٨) التراكيب الافتراضية لمعقدات (٢:١) و (٣:٢)

اما معامل التصحيح لهذا المنحني يساوي $(r=0.9985)$ ، وانحدار هذا المنحني كان مساوياً لـ $\left(37.72 \frac{mV}{decade}\right)$ ، ومن خلال الانحدار نلاحظ انه أعلى من الانحدار النيرنستي النظري، وهذا مما يؤكد على عدم استقرارية المعقد المتكون باستخدام هذا الايثر التاجي للأسباب التي ذكرت أعلاه، أما حد التحسس لهذا القطب فيساوي (3.5×10^{-4}) وحدة فعالية.

(٣-٥-٢) تأثير تراكيز المحاليل الداخلية

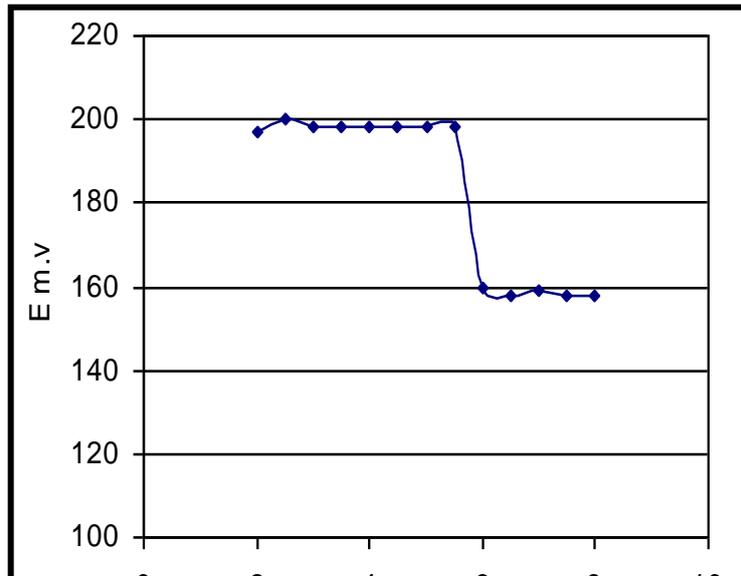
The Effect of Internal Filling Solution

اما تأثير تراكيز المحاليل الداخلية على مدى استجابة هذا القطب لاختبار افضل محلول ملاً داخلي فيعمل به القطب بافضل نتائج استجابة إذ اوضحت الدراسة ان تركيز المحلول الداخلي $M(1.0 \times 10^{-2})$ لكلوريد الزنبيق هو الأفضل على الرغم من ان استجابته الخطية كانت ضمن مدى محدود، وكذلك الانحدار النيرنستي العالي تقريباً لكنه افضل من تراكيز المحاليل الداخلية $M(1.0 \times 10^{-3})$ و $M(1.0 \times 10^{-1})$ إذ عند استخدام التركيزين الاخيرين لم نحصل على منحنى معايرة، وكانت النقاط عشوائية في ترتيبها لذا تم الاستغناء عن التراكيز الداخلية $M(1.0 \times 10^{-3})$ و $M(1.0 \times 10^{-1})$ نهائياً عند استخدام الايثر التاجي (B١٥C٥) بوصفه مادةً فعالةً لقطب الانتقاء الايوني للزنبق (II).

(٣-٥-٣) تأثير الدالة الحامضية

The PH Effect

يبين الشكل (٣-١٩) تأثير الأس الهيدروجيني على استجابة قطب الزنبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة (B١٥C٥) والمادة الملدنة (Dopp)، إذ كان مدى الـPH العامل لهذا القطب ضمن حدود (٣.٢٢-٥.٤٦)، وهو أيضاً ضمن المدى الحامضي، وبذلك فانه يكون ضمن المدى الحامضي لأقطاب الزنبق (II) باستخدام الايثرات السابقة.



شكل (٣-١٩): تأثير الـ PH في مديات مختلفة على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة B١٥C٥ والمادة الملدنة DOPP .

(٣-٥-٤) زمن استجابة القطب

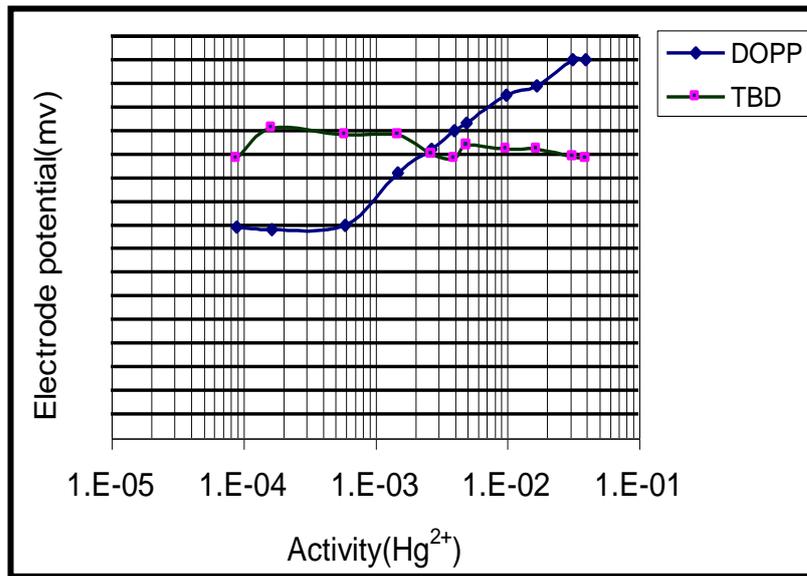
Response Time of Electrode

ان زمن استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة B١٥C٥ والمادة الملدنة Dopp كان طويلا نسبيا وبحدود (٦٠ ثانية) الى (١٢٠ ثانية) ويعتقد تفسير ذلك يعود الى صعوبة تكوين المعقد بين الايون الموجب Hg(II) والايثر التاجي (B١٥C٥) في غشاء الـ PVC الملدن بمادة الـ (Dopp)، ومن ثم عدم استقرارية هذا المعقد نظرا لعدم تكافؤ القطر الايوني للزئبق (II) مع قطر فجوة الايثر التاجي ناهيك عن وجود مجموعة الفينيل الساحبة في حلقة الايثر التاجي؛ التي ربما تزيد من زمن الاستجابة للقطب اذ ان الزمن الطويل ملازم للمركبات الحاوية على مجاميع ساحبة للإلكترونات.

(٣-٥-٥) تأثير المادة الملدنة على استجابة القطب الانتقائي

The Effect of Plasticizer on the Response of the Ion-Selective Electrode

الشكل (٣-٢٠) يوضح تأثير المادة المدنة على استجابة القطب المعتمد على المادة الفعالة B١٥C٥ ووجد ان استخدام المادة المدنة Dopp أظهرت استجابة نيرنستية جيدة نوعاً ما، وتم ملاحظة ذلك من خلال المدى الخطي الذي كان يتراوح ما بين $(8.0 \times 10^{-4} - 9.8 \times 10^{-3})$ وحدة فعالية فضلاً عن الانحدار الذي كان يساوي $\left(37.72 \frac{mV}{decade}\right)$ ، بينما عند استخدام المادة المدنة (TBP) لم نحصل على أي استجابة خطية بل ظهرت النقاط عشوائية، ومن ثم لم تكن هناك استجابة للقطب باستخدام هذه المادة المدنة، ويعود سبب ذلك ربما الى عدم تكون المعقد اصلاً، وذلك لان أيونات الزئبق الثنائية تفاعلت مباشرة مع هذه المادة المدنة، ومن ثم لم تدخل فجوة الايثر التاجي (B١٥C٥) ، لذا من الأصح عدم استخدام المادة المدنة TBP لتحضير غشاء الـ PVC لقطب الزئبق (II) الانتقائي وخصوصاً عند استخدام المادة الفعالة (B١٥C٥).



شكل (٣-٢٠): تأثير المادة المدنة على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر من المادة الفعالة B١٥C٥.

(٣-٥-٦) العمر الزمني للقطب

Electrode Life Time

ونظراً لعدم استقرارية المعقد باستخدام الايثر التاجي $B10C5$ ، والاستجابة النيرنستية ذات المدى القصير نسبياً، ونظراً لانحدار هذا القطب العالي نسبياً لذا كان عمر القطب أيضاً قصيراً وكان حوالي يومان وبعدها يتلف الغشاء الحساس.

(٦-٣) صفات قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة ($B18C6$)

Characteristics of Mercury (II) Ion Selective Electrode Based on Active Metaril ($B18C6$)

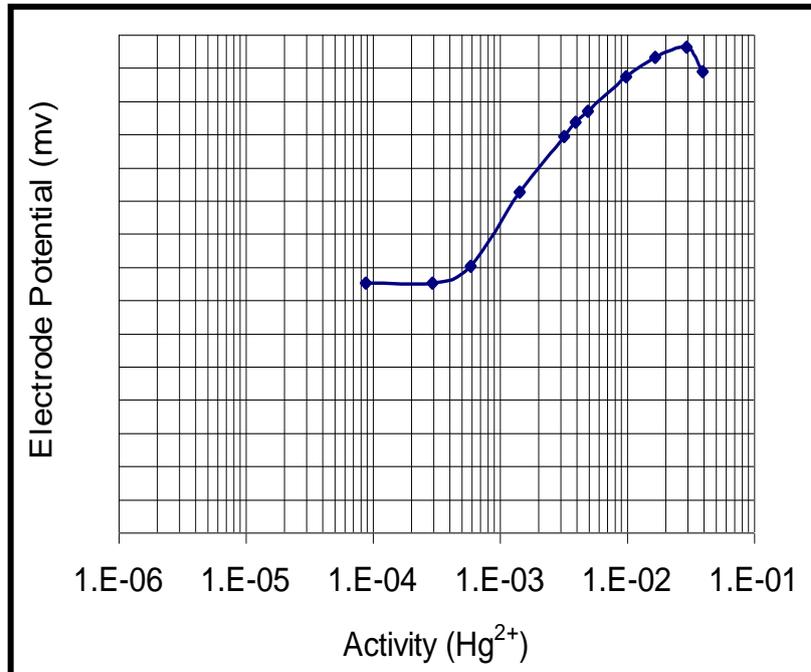
(١-٦-٣) منحنى المعايرة

Calibration Curve

يوضح الشكل (٣-٢١) منحنى المعايرة لقطب الزئبق (II) الانتقائي باستخدام الايثر التاجي ($B18C6$) بوصفه مادة فعالة لغشاء الـ PVC وباستخدام المادة الملدنة (Dopp) وعند تركيز 10^{-2} (M) من كلوريد الزئبق بوصفه محلولاً مائلاً داخلياً، إذ كان المدى الخطي للاستجابة النيرنستية ضمن حدود $(3.0 \times 10^{-4} - 1.7 \times 10^{-2})$ وحدة فعالية في درجة حرارة $25^\circ C$ ومقارنةً بالايثر التاجي ($B10C5$)، نلاحظ ان المدى الخطي باستخدام $B18C6$ اكبر من المدى الخطي باستخدام الايثر التاجي ($B10C5$)، وهذا يؤكد ملائمة فجوة الايثر التاجي ($B18C6$) التي تتراوح ما بين $A^\circ (2.6 \sim 3.2)$ مع القطر الايوني للزئبق (II)، ولكن ضمن معقد ساندويجي ليكون اكثر استقراراً ولكن انتقائية $B18C6$ كانت اقل من انتقائية كلا الايثرين التاجيين $DB18C6$ و $DCH18C6$ ، وعلى الرغم من ان هذه الايثرات التاجية الثلاث لها سعة الفجوة نفسها لكنها اختلفت عن بعضها في استقرارية المعقد، ويعتقد ان سبب ذلك وجود المعوضات على حلقة الايثر التاجي، والمتمثلة بحلقتي البنزين المعوضة في الايثر التاجي ($DB18C6$) اذ تعد من المجاميع الساحبة للإلكترونات، مما يقلل من صلادة (قاعدية) الذرات المانحة (الوكسجين)، ومن ثم تقل استقرارية المعقدات المتكونة، ومن ثم قصر عمر الغشاء المُحضّر، بينما في الايثر التاجي ($DCH18C6$) فان مجاميع الهكسيل الحلقية المعوضة فيه والتي تعد من المجاميع الدافعة للإلكترونات التي تزيد من صلادة (قاعدية) الذرات المانحة (الوكسجين) $(^{120})$ ، وبشكل عام اعطت هذه الايثرات التاجية الثلاث استجابة نيرنستية واضحة، اما انحدار قطب الزئبق

(II) الانتقائي باستخدام الايثر التاجي (B18C6) فكان مساوياً لـ $\left(23.00 \frac{mV}{decade}\right)$ وهو انحدار منخفض

عن انحدار نيرنست النظري، اما معامل التصحيح لهذا القطب فكان مساوياً لـ $(r=0.9990)$ ، وحد التحسس له (1.8×10^{-4}) وحدة فعالية.



شكل (٣-٢١): منحنى المعايرة لقطب الزئبق (II) الانتقائي المتكون من المادة الفعالة B18C6 والمادة الملدنة DOPP في قالب الـ PVC.

(٣-٦-٢) تأثير تراكيز المحاليل الداخلية

The Effect of Internal Filling Solution

اما عند دراسة تأثير تراكيز محاليل المأ الداخلية فوجد ان افضل تركيز لمحلول المأ الداخلي هو $(1.0 \times 10^{-2}) M$ ؛ مما سبق نستنتج ان افضل تركيز للمحاليل الداخلية لقطب الزئبق (II) الانتقائي باستخدام الايثرات التاجية الآتية $B1 \text{ } \text{ } C6$ ، $DCH1 \text{ } \text{ } C6$ ، $DB1 \text{ } \text{ } C6$ ، وكذلك الكريبتاند $(K222)$ هو تركيز $(1.0 \times 10^{-2}) M$ إذ اعطى هذا التركيز افضل النتائج، اما تركيز $(1.0 \times 10^{-3}) M$ فاعطى استجابة محدودة للايثرات التاجية $(B1 \text{ } \text{ } C6$ ، $DCH1 \text{ } \text{ } C6$ ، $DB1 \text{ } \text{ } C6)$ ، ولم يظهر استجابة للايثرات الاخرى، بينما تركيز المحلول الداخلي $(1.0 \times 10^{-1}) M$ لم يظهر أي استجابة ولجميع الاقطاب وكان هناك انحراف واضح عن استجابة نيرنست الخطية كما في الجدول ادناه.

جدول (٣-٤) يوضح تأثير تراكيز المحاليل الداخلية لقطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة

الفعالة $B1 \text{ } \text{ } C6$ والمادة المدنة Dopp

انحدار الخط المستقيم mV/decade	تراكيز المحاليل الداخلية /M
١٨.٠٠	10^{-1}
٢٣.٠٠	10^{-2}
٣٩.٠٠	10^{-3}

(٣-٦-٣) تأثير الدالة الحامضية

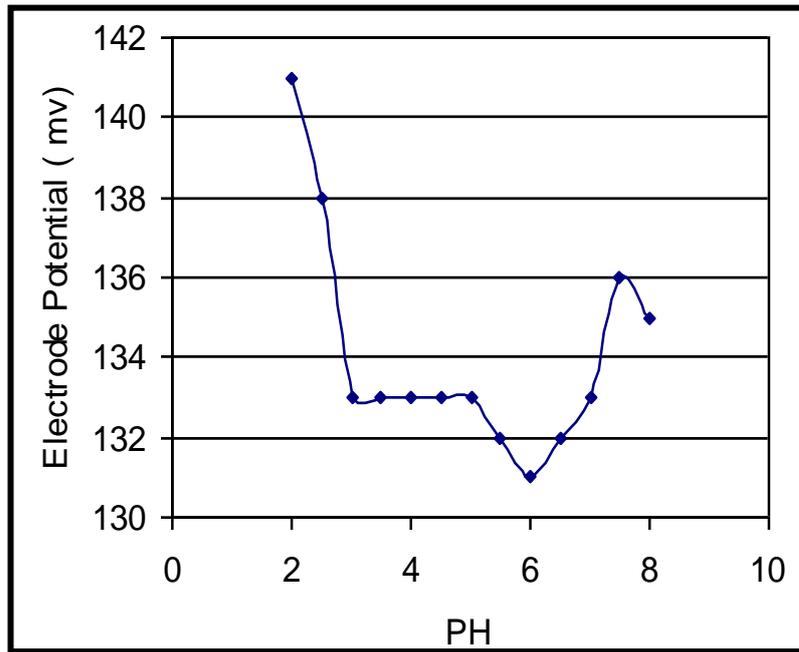
The PH Effect

يوضح الشكل (٣-٢٢) تأثير تغير الدالة الحامضية على قطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على $(B1 \text{ } \text{ } C6)$ ، بوصفه مادة فعالة و $(Dopp)$ بوصفه مادة ملدنة وكان مدى الـ PH يتراوح ما بين $(3.00 - 5.66)$ ، وهو اقل مدى للـ PH من استخدام الايثرات السابقة، وربما يعود سبب ذلك الى وجود مجموعة الفينيل الساحبة وهذه المجموعة المعوضة على حلقة الايثر التاجي تعمل على تقليل الكثافة الالكترونية داخل الحلقة ويزداد مدى الـ PH الذي يعمل به ويصبح قريبا من المدى الهيدروجيني عند استخدام الايثرات التاجية السابقة، اما سبب انحراف جهد القطب عند الـ PH العالية فربما بسبب تكون

ايون الهيدروكسيد (OH^-) الذي ينشأ من الوسط القاعدي، الذي يتفاعل مع ايونات الزئبق مكونا $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ، ومن ثم سيتفكك المعقد الموجود داخل الغشاء.

شكل (٣-٢٢): تأثير الـ PH في مدىات مختلفة على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي

. المحضر من المادة الفعالة $\text{B}1\text{C}6$ والمادة الملدنة DOPP .



(٣-٦-٤) زمن استجابة القطب

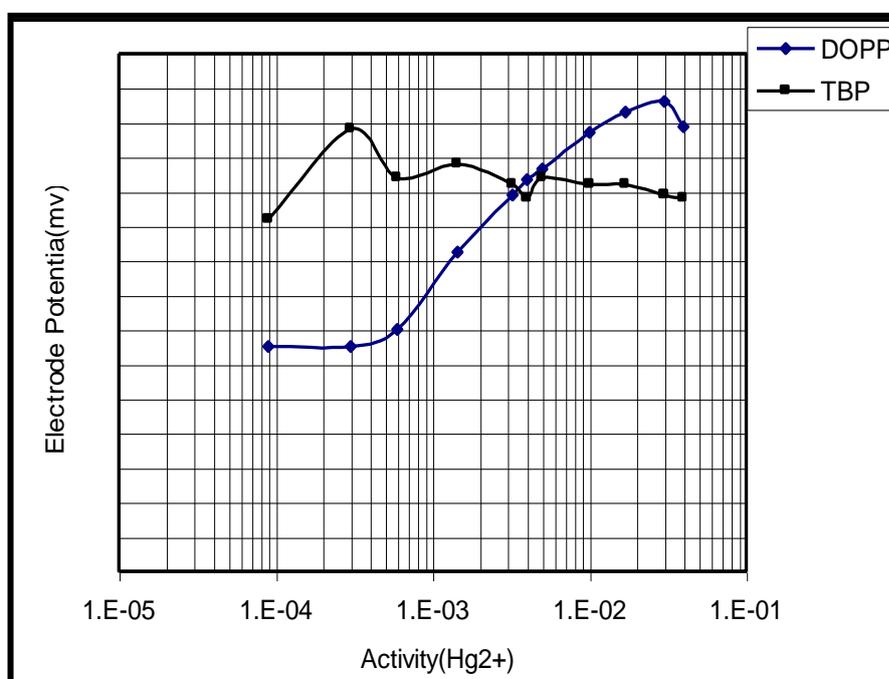
Response Time of Electrode

وجد ان زمن استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي المُحضّر من المادة الفعالة ($\text{B}1\text{C}6$) والمادة الملدنة (Dopp) يتراوح بين (٥٥ ثانية) الى (١٠٠ ثانية) ويعد زمن الأستجابة طويلاً نسبياً، وسبب ذلك ربما يعود لصعوبة المعقد باستخدام هذا الايثر التاجي وعدم استقراره نسبياً؛ ولكن هذا الزمن اقل من زمن استجابة القطب باستخدام الايثر التاجي ($\text{B}1\text{C}5$)، وذلك لملائمة فجوة ($\text{B}1\text{C}6$) مع القطر الايوني للزئبق (II)، وعدم ملائمة للايثر التاجي $\text{B}1\text{C}5$ الذي تكون فجوته اصغر من القطر الايوني للزئبق (II)، وايضا لوجود مجموعة الفينيل الساحبة التي تزيد من زمن استجابة القطب.

(٥-٦-٣) تأثير المادة الملدنة على استجابة القطب الانتقائي

The Effect Plasticizer of Response of Selective Electrode

يبين الشكل (٣-٢٣) تأثير المادة الملدنة على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي، ووجد ان المادة الملدنة (Dopp) هي ذات تأثير ايجابي على استجابة القطب، إذ كان الانحدار النيرنستي باستخدام هذه المادة يساوي $\left(23.00 \frac{mV}{decade}\right)$ ، اما المدى الخطي للاستجابة فكان يتراوح ما بين $(3.0 \times 10^{-4} - 1.7 \times 10^{-2})$ وحدة فعالية، اما المادة الملدنة TBP لم تظهر استجابة نيرنستية.



شكل (٣-٢٣): تأثير المادة الملدنة على استجابة قطب الزئبق (II) الانتقائي

المحضر من المادة الفعالة B١٨C٦

(٦-٦-٣) العمر الزمني للقطب

Electrode Life Time

ان عمر القطب باستخدام المادة الفعالة (B18C6) والمادة الملدنة (Dopp) مساوياً لسبعة ايام وهو عمر اطول من عمر القطب باستخدام المادة الفعالة B15C5، لكنه اقل من عمر القطب باستخدام المادة الفعالة DB18C6 أو DCH18C6 أو K222؛ وسبب ذلك ربما يعود لملائمة سعة فجوة الايثر التاجي مع القطر الايوني للزئبق (II)، وذلك عند استخدام الايثرات التاجية DB18C6 و DCH18C6 و K222 وعدم ملائمة سعة فجوة الايثر التاجي B15C5 معه وبين الجدول (3-5) ملخصاً للنتائج التي تم التوصل اليها عند استخدام القطب الانتقائي الحساس لأيونات الزئبق الثنائي المعتمد على المادة الفعالة K222، DB18C6، DCH18C6، B18C8، B15C5، إذ تبين ان افضل نتائج تم الحصول عليها عند استخدام المادة الملدنة Dopp، والمادة الفعالة للغشاء K222 و DCH18C6، بينما لم تُظهر المادة الملدنة TBP أي استجابة نيرنستية، وكذلك اوضح الجدول مدى الفعالية لجميع الاقطاب المحضرة، وايضاً حد التحسس لها، ومدى الدالة الحامضية العاملة فضلاً عن العمر الزمني لهذه الاقطاب.

جدول(3-5) ملخص مواصفات قطب الزئبق (II) الانتقائي باستخدام المادة الملدنة Dopp

B In C	B15C5	DCH18C6	DB18C6	K222	الايثر التاجي Crown Ether

T					
٢٣.٠٠	٣٧.٧٢	٣١.١١	٢٦.٠٠	٣٠.٦١	Slope الانحدار mV/decade
1.8×10^{-4}	3.5×10^{-4}	5.6×10^{-5}	4.8×10^{-5}	4.5×10^{-5}	حد التحسس Detection Limit
$3.0 \times 10^{-4} - 1.7 \times 10^{-2}$	$8.0 \times 10^{-4} - 9.8 \times 10^{-3}$	$9.8 \times 10^{-5} - 2.7 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-2}$	$9.0 \times 10^{-5} - 2.3 \times 10^{-2}$	مدى الفعالية Activity Range Activity Unit
٠.٩٩٩٠	٠.٩٩٨٥	٠.٩٩٩٢	٠.٩٩٨٩	٠.٩٩٩٧	معامل التصحيح Correlation Coefficient
٣.٠٠-٥.٦٦	٣.٢٢-٥.٤٦	٤.٢-٦.٩	٣.٩-٦.٤	٣.٦-٦.١	مدى الدالة الحامضية The pH Range
٧	٢	٢٠	١٥	٢٥	عمر القطب Life Time/Day

(٧-٣) معامل الانتقائية وقياس التداخل للقطب

Selectivity Coefficient and Electrode Interference Measurement

تم قياس معامل الانتقائية Selectivity Coefficient لبيان مدى تأثير الأيونات المتداخلة على استجابة القطب وقد تبين من خلال الجدول (٦-٣) انه افضل قطب ضمن الاقطاب التي تم تحضيرها كان

القطب المحضر من المادة الفعالة (K²²²)، وهو الكريبتاند مع استخدام المادة الملدنة Dopp، لذا تم دراسة معامل الانتقائية لهذا القطب، وقد تم استخدام طريقة مزج المحاليل Mixed solution method لقياس مدى التداخل الحاصل من قبل الأيونات الأخرى، وذلك بتحضير المحاليل بفعالية ثابتة للأيون المعني وفعالية مختلفة للأيون المتداخل، إذ يقاس الجهد لمجموعة من محاليل قياسية من الأيونات المتداخلة مندرجة التراكيز، ثم يضاف تركيز من أيون القطب المعني، ويقاس الجهد مرة أخرى والتغير في الجهد قبل وبعد إضافة الأيون المعني هو الأساس في قياس معامل الانتقائية.

وقد تم دراسة تأثير تداخل الأيونات الأحادية (Mono-Valent) والثنائية (Di-Valent) والثلاثية (Tri-Valent)، وباستخدام المعادلة:

$$K_{I,J}^{Pot} a_J^{Z_I/Z_J} = a_I \left\{ \text{Antilog} \left[\frac{E_1 - E_2}{S} \right] \right\} - a_I \quad \dots\dots(3-1)$$

تم حساب معامل الانتقائية، وذلك برسم $a_J^{Z_I/Z_J}$ ضد الجانب الأيمن للمعادلة أعلاه ولذا سيكون الأنحدار مساوياً لمعامل الانتقائية.

(٣-٧-١) تداخل الأيونات الأحادية

Mono- valent Interference

إذ اختيرت الأيونات الأحادية الآتية K⁺, Na⁺, Ag⁺, Hg⁺ أما سبب اختيار هذه الأيونات فهو كون أغلب الايثرات التاجية وبصورة عامة تُستخدم كعوامل مخلبية لأيونات العناصر القلوية والقلوية الترابية^(١٠٦).

وعلى هذا الأساس تم اختيار K⁺, Na⁺ رمزاً لهذه المجموعة ولتوضح مدى تأثير مثل هذه الأيونات على استجابة القطب، وقياس مدى هما غشاء القطب مع أيونات الزئبق.

وقد كانت قيمة معامل الانتقائية لهذين الايونين تساوي (-0.1998) هي نفسها لكلا الايونين، وهي قيمة قليلة نوعاً ما، مما يدل على تداخل هذين الأيونين، ولكن بنسبة قليلة جداً وهو بدوره يشير الى الظروف المثلى لهذا القطب واستجابته لأيونات الزئبق بصورة رئيسية. اما بالنسبة لأيون الفضة (Ag^+) فقد كان المتداخل الأعظم بالنسبة لأيون الزئبق (II) ويعود سبب ذلك ربما الى ان ذرات النتروجين الرأس جسمية للكربيتاند تتأثر مع أيونات الفضة بسهولة، فضلاً عن التأثير الحلقي للكربيتاند والتأثر الالكتروستاتيكي لذرات الأوكسجين معها، لذا سيكون هناك تداخل واضح لأيون الزئبق (II) لقطب الزئبق الانتقائي، إذ كان معامل الانتقائية له مساوي الى $K_{Hg^{pot}, Ag} = 9.8 \times 10^{-5}$ وهو يبين مدى تداخل هذا الأيون مع ايون الزئبق (II) في قطب الزئبق (II) الانتقائي وتدل الدراسات السابقة⁽¹⁾، إلى ان اعظم متداخل للزئبق (II) هو ايون الفضة Ag^+ ، وان ايون الزئبق (I) أيضاً يتداخل مع أيون الزئبق (II) عند استخدام قطب الزئبق (II) الانتقائي المحضر، وكانت قيمة معامل الانتقائية له مساوية الى (-6.6×10^{-3}) ، وهي قيمة قليلة نوعاً ما وهذا يرجع الى ان القطر الايوني للزئبق (I) والمساوي الى $(1.52A^\circ)$ هو اقل من القطر الايوني للزئبق (II) ونظراً لانه العنصر نفسه فضلاً عن كون الصفات مرتبطة لكلا الايونين، لذا كان تداخله قليلاً لأيون الزئبق (II).

(٢-٧-٣) تداخل الأيونات الثنائية

D i -valent Interference

تعد اقطاب الانتقاء الايوني هي علاج بيئي للتسمم الحاد^(٦٨) والمحاولات لإبعاد أيونات العناصر الثقيلة مثل Cd^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} من البيئة ومن الانظمة البايولوجية هي كثيرة ومتنوعة، وقد تم اختيار أيونات العناصر الثنائية مثل Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} وذلك مثلاً لأن Zn^{2+} هو ايون عنصر مهم بالانظمة البايولوجية، ولكون القطر الايوني له $(1.48A^\circ)$ ، هو اقل بكثير من القطر الايوني للزئبق (II) لذلك كان معامل الانتقائية له مساويا الى (-9.0) وهي نسبة تداخل واضحة وهذا يرجع الى كون Zn^{2+} من مجموعة Hg^{2+} نفسها لذا سيكون هناك صفات مشتركة بين الايونين من حيث الترتيب الالكتروني ذو غلاف d المشبع. اما ايون Cd^{2+} ، فهو ايون سام، ثنائي الشحنة فضلاً عن كونه عنصراً ثقيلاً، وهو ايضا من مجموعة ايون الزئبق (II) نفسها، وكان معامل الانتقائية له (-0.6) ومن خلال القيمة نلاحظ ان هناك تداخل واضح لهذا الايون مع ايون الزئبق (II) في قطب الزئبق (II) الانتقائي، وذلك لكون القطر الايوني

لهذا الايون يساوي ($1.94A^\circ$)، وهو مقارب الى القطر الايوني للزئبق (II) فضلاً عن تقارب كثافة الشحنة لكليهما حيث كانت للـ Hg^{2+} مساوية الى ٠.٩ وللـ Cd^{2+} هي ١.٠ ومن ثم ستكون هناك منافسة بين هذين الايونين لشغل المواقع الفارغة في غشاء الـ PVC.

اما فيما يخص عناصر الفلزات القلوية الترابية، فقد تم اختيار أيونات العناصر Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} بوصفها متداخلات ثنائية الشحنة لأيون الزئبق (II) لقطب الزئبق (II) الانتقائي، وبسبب تزايد شحنة النواة فذراتها اصغر من ذرات الفلزات القلوية، فمثلا أيون Ba^{2+} ذو القطر الايوني ($2.7A^\circ$) ونظراً لكثافة شحنته المساوية الى ٠.٧٤ التي ربما تكون قريبة من كثافة شحنة ايون الزئبق الثنائي (-٢.٥) مما يشير الى نسبة التداخل لهذا الايون، وذلك لملائمة القطر الايوني^(٧) لهذا الايون ايضاً مع سعة فجوة المركب K_2Zn_2 .

ويتداخل ايون Ca^{2+} ذو القطر الايوني ($1.98A^\circ$) مع ايون الزئبق (II) بنسبة معامل انتقائية (-٤.٥)، وهذا يشير الى نسبة تداخل هذا الايون مع ايون Hg^{2+} . أما ايون عنصر Mg^{2+} فكان معامل الانتقائية لتداخله يساوي (-٢٤.٥)، وهو يُظهر مدى تداخل هذا الايون ذو القطر الايوني ($1.30A^\circ$) مع ايون الزئبق (II).

(٣-٧-٣) تداخل الأيونات ثلاثية الشحنة

Tri-valent Interference Ion

تم قياس ودراسة تأثير الايونات ثلاثية الشحنة على استجابة قطب الزئبق (III) الانتقائي المُحصَر من المادة الفعالة (K_2Zn_2) والمادة الملدنة (Dopp). وقد تم اختيار ايون ثلاثي وهو La^{3+} ، إذ يتداخل هذا الأيون مع القطب، إذ ان القطر الايوني له ($2.28A^\circ$) وهو مقارب جدا للقطر الايوني للزئبق (II) حيث كانت قيمة معامل الانتقائية له (-٠.٦)، وكذلك يمكن تفسير هذا التداخل العالي في ضوء العلاقة بين القطر الايوني للعنصر وسعة الفجوة للمركب الحلقي، وبما ان هاتين القيمتين متقاربتان للايون المتداخل La^{3+} لذا كانت نسبة التداخل واضحة ويمكن توضيح نتائج التداخلات لقطب الزئبق (II) الانتقائي حسب الجدول (٦-٣).

جدول (٣-٦) يبين قيم معامل الانتقائية لتداخل الايونات مع ايون القطب المعتمد على المادة الفعالة (K٢٢٢) والمادة الملدنة (Dopp)

<p>نوع الايون المتداخل Interference Ion</p>	<p>قيمة معامل الانتقائية The Value Of Selectivity Coefficient</p>	<p>شحنة الايونات Ions Charge</p>
---	---	--------------------------------------

Sr ^{۲+}	-۰.۵۷۳	ايونات موجبة ثنائية الشحنة Di-valent cations
Mg ^{۲+}	-۲۴.۵	
Ca ^{۲+}	-۴.۵	
Ba ^{۲+}	-۲.۵	
Zn ^{۲+}	-۹.۰	
Cd ^{۲+}	-۰.۶	
Ag ⁺	9.8×10 ⁻⁵	ايونات موجبة احادية الشحنة Mono-valent cations
K ⁺	-۰.۱۹۹۸	
Na ⁺	-۰.۱۹۹۸	
Hg ⁺	-6.6×10 ⁻³	
La ^{۳+}	-۰.۶	ايونات موجبة ثلاثية الشحنة Tri-valent cations

(۳-۸) أهم التقنيات باستخدام أقطاب الانتقاء الايوني

Important Techinques by Using ISEs

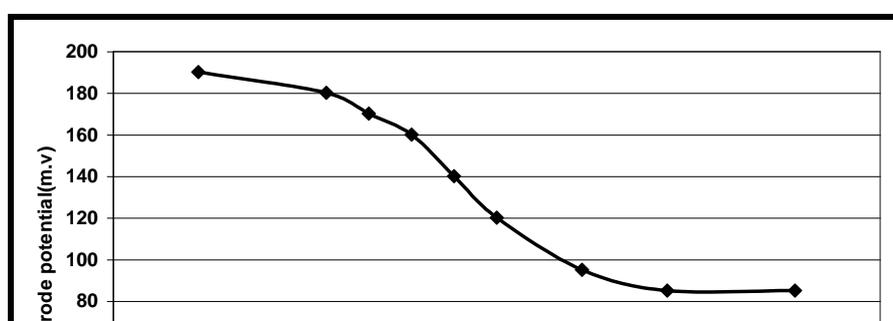
تم تحضير مختبريا تراكيز لمحاليل قياسية لايون الزئبق (II)، وتم تعيين تراكيز هذه المحاليل بالطريقة الطيفية (Spectrophotometric methods)، ومقارنة نتائج هذه الطريقة مع نتائج الطرق الجهدية (Potentiometric methods) التي تشمل الطريقة المباشرة (Direct method)، وطريقة الاضافات القياسية المتعددة (Multi standard addition method)، وطريقة التسحيح الجهدية (Potentiometric titration method). وقد تمت هذه القياسات الجهدية بالاستعانة بقطب الزئبق (II) الانتقائي المعتمد على المادة الفعالة (K₂Cr₂O₇)، والمادة الملدنة (Dopp) في غشاء الـPVC.

والجدول (٧-٣) يبين النتائج التي تم الحصول عليها ومقارنتها مع النتائج المحسوبة من خلال قياس الخطأ النسبي المئوي (Relative Error (%RE) ، والانحراف القياسي النسبي المئوي Relative Standard Deviation (%RSD) ، وكانت هذه النتائج هي معدل لخمس قياسات لكل تركيز في كل طريقة.

جدول (٧-٣) مقارنة النتائج باستخدام الطريقة الطيفية والطرق المجهادية

الطرق المجهادية Potentiometric methods			الطريقة الطيفية Spectrophotometric method (M)	التركيز المحضرة مختبرياً (M)
طريقة التسحيح الجهدى Potentiometric Titration method	طريقة الإضافات القياسية المتعددة MSA	الطريقة المباشرة Direct method		
2.981×10^{-3}	3.590×10^{-3}	3.210×10^{-3}	3.651×10^{-3}	4.1×10^{-3}
6.971×10^{-4}	7.291×10^{-4}	7.132×10^{-4}	7.381×10^{-4}	8.1×10^{-4}
٤.١٥٢	١.٩٥١	٣.١٠١	١.٧٠٢	%RSD
٤.٠٠٥	١.٢٢٨	٣.٩٥١	١.٠٥١	%RE

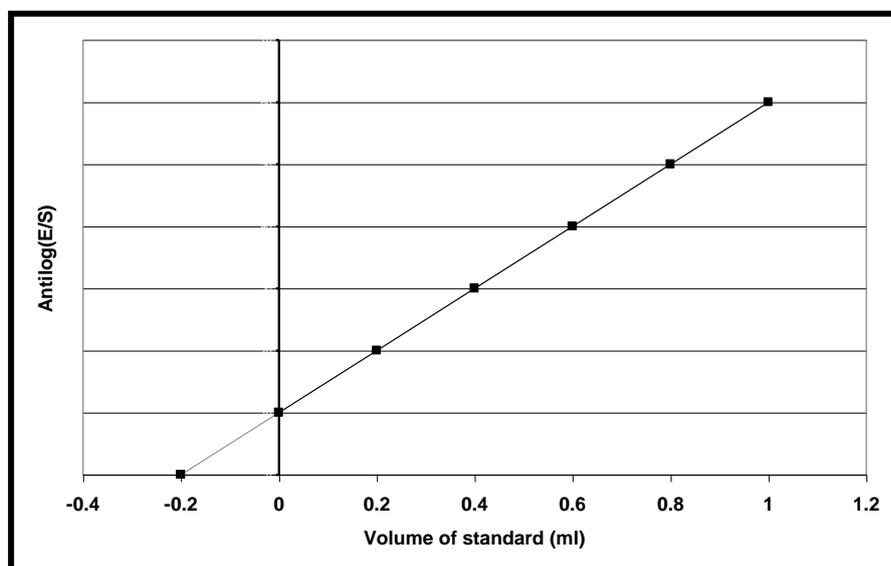
من خلال الجدول (٧-٣) نلاحظ ان نتائج الطريقة المباشرة والتسحيح الجهدى هي متقاربة نوعاً ما، وكانت النتائج عالية نسبياً إذ نلاحظ ان قيم الخطأ النسبي المئوي لكلا الطريقتين (٣.٩٥١, ٤.٠٠٥) على التوالي، وهذه القيم عالية نوعاً ما، والسبب في ذلك يعود إلى عملية تلف الغشاء أو ما يسمى بتسمم الغشاء وذلك بوجود المادة المسححة وهي (EDTA) على سطحه وغلق مساماته، ومن ثم ابطال عمل الغشاء في عملية التبادل الايوني (Ion-exchange)، هذا في حالة التسحيح الجهدى شكل (٣-٢٤).



شكل (٣-٢٤): منحنى التسحيح لمحلول يحتوي على ايونات Hg^{2+} مع (٠.١ M) محلول قياسي EDTA.

أما في حالة الطريقة المباشرة فإن أخطاء هذه الطريقة يعود إلى ان دقة هذه الطريقة تقل بزيادة شحنة الأيون المقاس، وبما ان الايون هنا ثنائي الشحنة لذا ستقل الدقة لهذه الطريقة الى النصف.

بينما قيم الخطأ النسبي المئوي لطريقة الاضافات القياسية المتعددة شكل (٣-٢٥) هي قليلة وتساوي (١.٢٢٨٪) وقيم (%RSD) له يساوي (١.٩٥١)، وهي قيم مقاربة إلى قيم الطريقة الطيفية، وبذلك كانت احسن نتائج باستخدام طريقة الاضافات القياسية المتعددة.



شكل (٣-٢٥): تعيين أيونات Hg^{2+} باستخدام طريقة الإضافات القياسية المتعددة MSM

(٩-٣) مناقشة تأكيد تكون المعقدات (١٢٣), (١٢٢), (١٢١)

Discussion Confirmation of Complexes Formation

ان دراسة تكوين المعقدات من خلال ملاحظة مجموعة من المتغيرات منها:

١. دراسة تغيرات الذوبانية للايثرات التاجية بوجود الأملاح اللاعضوية وذوبانية الأملاح اللاعضوية بوجود الايثرات التاجية في المذيبات العضوية المختلفة.

ويعزى ذوبان الأملاح اللاعضوية حتى في المذيبات العضوية بوجود الايثرات التاجية التي تكون معقدات مع الايثرات التاجية التي لها خواص غير محبة للماء^(٧).

٢. اختلاف خواص طيف (UV.-VIS.) للايثرات التاجية.

حيث تم أخذ أطراف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرئيسي المتكون من الكريبتاند المذاب في THF شكل (٣-٢٦) في قالب الـ (PVC)، وطيف امتصاص معقداته مع المادة الملدنة Dopp شكل (٣-٢٧)، وملح الكلوريد لأيون الزئبق الثنائي شكل (٣-٢٨) كل على حدة والنتائج مبينة في الجدول (٣-٨).

* الأطوال الموجية (λ_{max}) لامتصاص الايثر التاجي؛ هو الكريبتاند ومعقداته مع المادة الملدنة Dopp، ومع الكلوريد للزئبق الثنائي على شكل معقدات مع الكلوريد مذابة في رباعي هايدروفيديران.

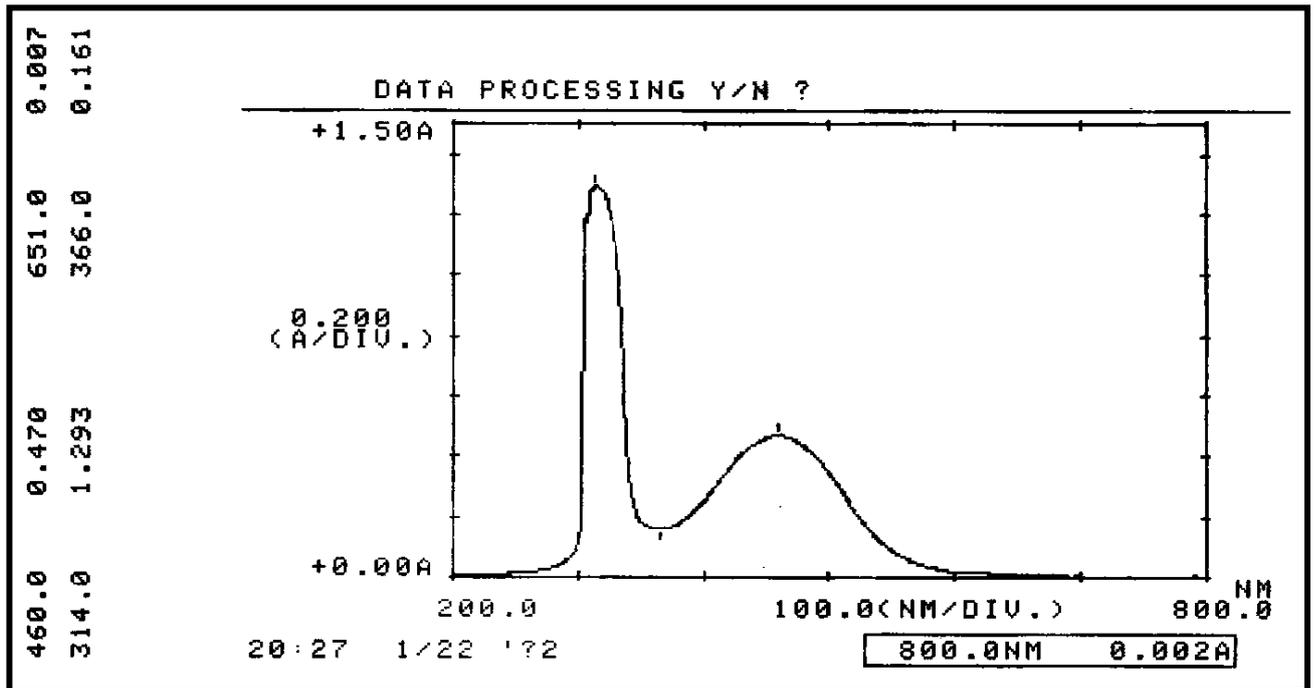
جدول (٣-٨) يبين الاطوال الموجية العظمى (λ_{max}) لمادة الكريبتاند مذاب في THF في غشاء الـ PVC وللكريبتاند مع Dopp ومع $HgCl_2$.

Cryptands and its complexes in THF	(λ_{max})(nm.)
Cryptand in PVC membrane	٣١٤, ٤٦٠
Cryptand in PVC membrane with Dopp	٢٣٤.٥, ٤٧٧
Cryptand in PVC membrane with Dopp and $HgCl_2$	٣٠٩, ٤٧٩, ٥٤٦

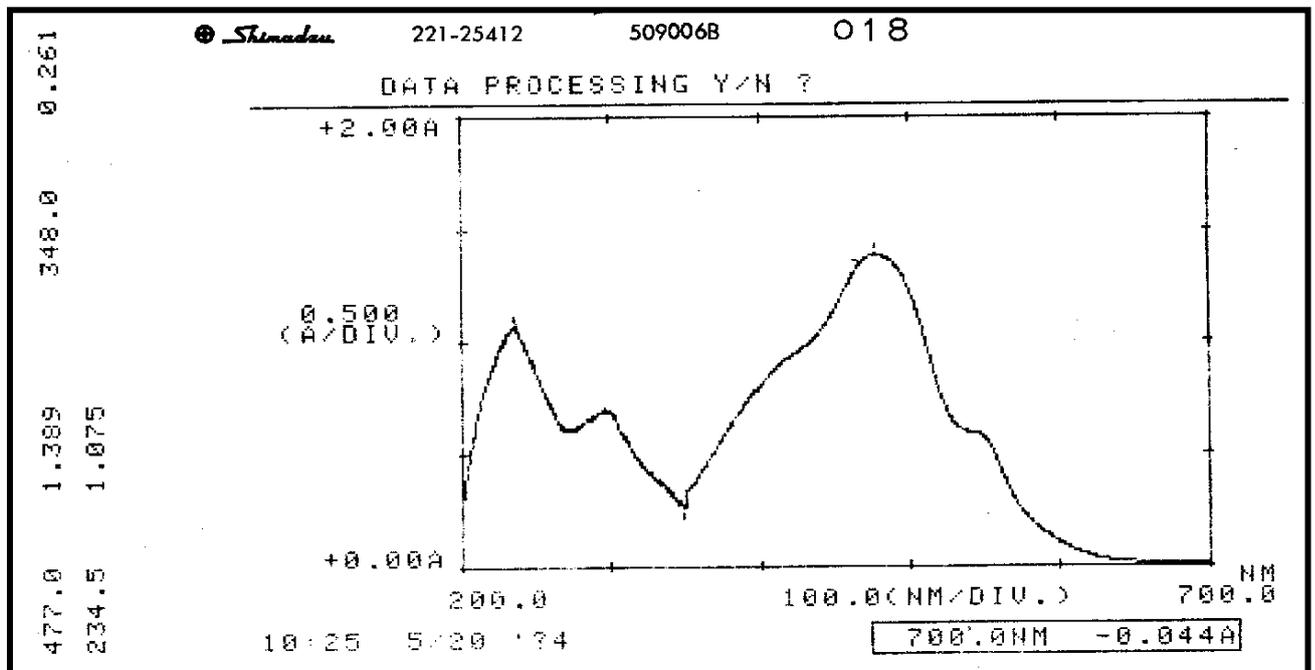
ومن خلال متابعة الجدول والاشكال لطيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV.-VIS.) يتبين ما يأتي:

١- ان حزمة امتصاص الكريبتاند (Cryptand) الحر المذاب في THF تظهر عند الطول الموجي (٣١٤, ٤٦٠ nm).

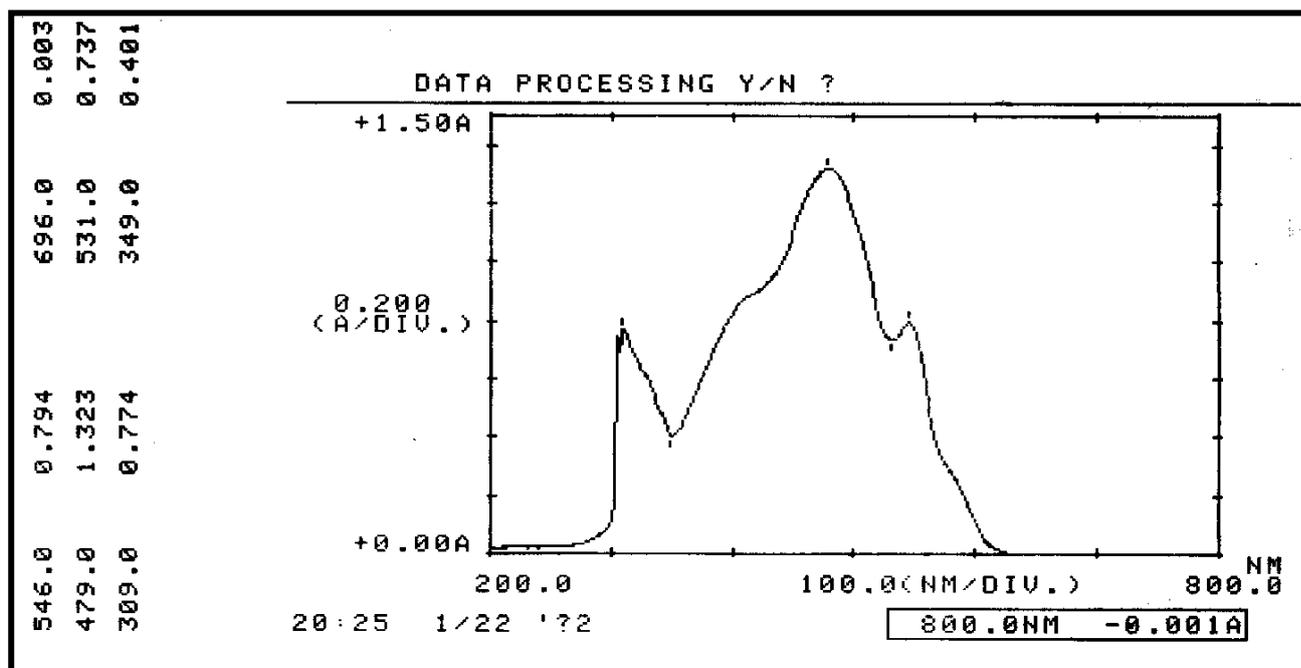
٢- حصل انزياح احمر (Batho chromic) لها لتكوينها معقدات كل من المادة الملدنة (Dopp)، ومع ملح الكلوريد للزئبق الثنائي.



شكل (٣-٢٦): طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للكربونات (K٢٢٢) المذاب في THF ضمن غشاء PVC.



شكل (٢٧-٣): طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد الكريبتاند (K٢٢٢) مع المادة الملدنة Dopp المذاب في THF ضمن غشاء الـ PVC.



شكل (٢٨-٣): طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقد الكريبتاند (K٢٢٢) مع المادة الملدنة Dopp وملح الزئبق (II) المذاب في THF ضمن غشاء الـ PVC.

٣. اطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (I.R):

تم اخذ اطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء وعلى النحو الآتي:

الشكل (٢٩-٣) يمثل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفيناييل (PVC) مذاباً في رباعي هايدروفيوران، إذ ظهرت قمة عند cm^{-1} (٦١٠) وتعود لـ (C-Cl) الموجودة في (PVC)، وكذلك ظهرت القيمتين cm^{-1} (٢٨٦٦, ٣٠٠٠) وتعود لـ (C-H) مط الاليفاتية، بينما القمة عند القيمة (١٤٦٠) cm^{-1} فتعود الى حلقة رباعي هايدروفيوران.

والشكل (٣-٣٠) يمثل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للكربونات (K٢٢٢) في غشاء الـ (PVC)، ونلاحظ ظهور قمة عند القيمة 1072 cm^{-1} وكانت واضحة وقوية وعند القيمة 1280 cm^{-1} التي تعود إلى الأصرة الايثرية (C-O-C) في الايثر التاجي.

والاشكال (٣-٣١) (٣-٣٢) تمثل طيف امتصاص معقد الكربونات (K٢٢٢) مع كل من المادة الملدنة للغشاء (Dopp) ومع كلوريد الزئبقيك على التوالي ومن متابعة الاشكال (٣-٣١) (٣-٣٢) يُلاحظ أختلاف الطيفان الاخيران عن طيف الكربونات لوحده من جهتين:

الجهة الاولى: ظهور حزمة امتصاص جديدة عند 928 cm^{-1} وعند 1475 cm^{-1} وتعود لـ (P=O) الموجودة في المادة الملدنة (Dopp) سواء تلك التي تعود للمادة نفسها قبل تكوين المعقد، أو التي في هيكلية المعقد المتكون من ارتباط المادة الملدنة مع الكربونات، وتسلك جانباً سالباً للغشاء والاختلاف في شدة هذه الحزم؛ يمكن ان يُعزى للأختلاف في تركيب المعقد المقترح.

اما الجهة الثانية: نلاحظ الاختلاف الواضح في منطقة طبع الأصابع (finger print) بين المعقدات المتكونة، وطيف الايثر التاجي لوحده، ويمكن ان يُعزى هذا الاختلاف إلى دخول أيون الزئبقي الثنائي في هيكلية المعقد إذ تظهر قمة واضحة عند 389 cm^{-1} وهذا دليل على تكون المعقد.

Conclusions

يتبين من خلال هذه الدراسة:-

١. ان افضل مادة فعالة من بين المواد المستخدمة هي بالترتيب الآتي K٢٢٢ و DCH١٨C٦ و DB١٨C٦، بينما B١٨C٦ اظهر استجابة نيرنستية محدودة والايثر التاجي B١٥C٥ لم يُظهر أي استجابة نيرنستية.

٢. دور المادة الملدنة في بناء الهيكل العام لغشاء القطب المحضر وعملية ضم محتوياته، ووجد ان افضل مادة ملدنة هي Dopp، بينما المادة الملدنة TBP لم تُظهر أي استجابة.

٣. تأثير تغير الدالة الحامضية، واطهر ان المدى الحامضي الذي يتراوح ما بين (٦-٣) اعطي افضل النتائج والاستجابة الواضحة لنيرنست بينما في الاوساط القاعدية لم تُظهر أي استجابة.

٤. زمن استجابة القطب فقد لوحظ بالنسبة للتركيز العالية كان قصيراً بينما في التراكيز الواطئة فقد كان طويلاً.

٥. مدى الفعالية الخطي باستخدام المادة الفعالة K٢٢٢ فكان يتراوح بين $(2.3 \times 10^{-2} - 9.0 \times 10^{-5})$ وحدة فعالية، بينما عند استخدام DCH١٨C٦ يتراوح ما بين $(2.7 \times 10^{-2} - 9.8 \times 10^{-5})$ وحدة فعالية وباستخدام المادة الفعالة DB١٨C٦ فكان بين $(2.5 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-4})$ وحدة فعالية بينما عند استخدام المادة الفعالة B١٨C٦ ما بين $(1.7 \times 10^{-2} - 3.0 \times 10^{-4})$ وحدة فعالية و B١٥C٥ ما بين $(9.8 \times 10^{-3} - 8.0 \times 10^{-4})$ وحدة فعالية.

٦. تأثير المتداخلات باستخدام قطب الزئبق (II) الانتقائي المُحضّر من المادة الفعالة (K٢٢٢)، وباستخدام المادة الملدنة Dopp، وكان اعظم متداخل للزئبق الثنائي هو ايون الفضة الاحادي. يليه ايون الزئبقوز ثم الأيونات الاحادية والثنائية والثلاثية.

Future Work

١. العمل على تحضير نواقل متعادلة (بوصفها مواد فعالة)

واختبارها في صناعة أقطاب الانتقاء الأيوني.

٢. استخدام مذيبات ملدنة مختلفة واختبار كفاءة كل منها.

٣. استخدام أغشية مسنودة من مواد بوليمرية، مثل المطاط السليكوني أو غيرها بدلا من مادة متعدد كلوريد الفينيل.

٤. التوسع في إجراء تطبيقات الأقطاب الانتقاء الأيوني المحضرة

على نماذج غير مختبرية؛ وإنما على نماذج صناعية بوصفها

مخلفات من الصناعة أو غير ذلك، ومعرفة مدى انتقائية

الأقطاب المحضرة، وذلك بمقارنتها بالطرق الطيفية أو الطرق

الأخرى.

المصادر Reference

- ١) J. Koryta, Ion-selective Electrode, Cambridge University Prss,
London, (١٩٧٥). pp. ٢, ٤٨.
- ٢) D.A. Skoog and D. M. West, Fundamenttals of Analytical
Chemistry, ٤th Edition. Saunders College publishing, Japan,
(١٩٨٢). pp. ٣٩٨, ٤٠٠, ٤١٠.
- ٣) K. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, ١٣, ٢٣٣
(١٩٨١).
- ٤) F.G. Donnan, Electrochem., ١٧, ٥٧٢ (١٩١١).
- ٥) E. Pungor, Anal. Sci. Rev., ١٤, ٢٤٩ (١٩٩٨).
- ٦) Y. A. Zolotov, Macrocyclic Compounds in Analytical
chemistry, V. ١٤٣, John Wiley and Sons. INC. New York
(١٩٩٧). pp. ٢٨٥, ٢٩٩, ١٨٠.
- ٧) M. Hiraoka, Crown Compounds, Their Characteristics and
Applications, V. ١٢, Elsevier Scientific Publishing Co.
Amsterdam (١٩٨٢). pp. ٣٠٣, ١١٩.
- ٨) J. W. Ross and M.S. Frant, Science, ١٥٤, ١٥٥٣ (١٩٦٦).

- ٩) J. W. Ross, *Science*, ١٥٦, ٣٧٨٠ (١٩٦٩).
- ١٠) G. J. Moody and J. D. R. Thomas, *Analyst*, ١٠٠, ٦٩٩ (١٩٧٥).
- ١١) P. Buhlmann, E. Pretsch, and E. Bakker, *Chem. Rev.* ٩٨, ١٥٩٣ (١٩٩٨).
- ١٢) L. P. Bailey, *Analysis with Ion Selective Electrodes*, Heyden and Sons Ltd. (١٩٧٦). pp. ٣٦, ٤٨.
- ١٣) H. A. Strobel, *Chemical Instrumentation, a systematic approach to instrumental analysis*, ٢nd edition, (١٩٧٣). pp. ٦٥٨.
- ١٤) E. Evans, *Analytical chemistry by open Learning*, John Wiley and Sons. INC., London (١٩٨٧). pp. ١٤٨, ١٩٨.
- ١٥) G. Ekmekci, and G. Somer, *Talanta*, ٤٩, ٩١ (١٩٩٩).
- ١٦) G. D. Christian, *Analytical Chemistry*, ٥th ed., John Wiley and Sons, INC., New York, (١٩٩٤). pp. ٣٢٧, ٣٣٣.
- ١٧) S. S. Al- Anni, *Iraq. J. Chem.* ٢٦, ٣(٢٠٠٠).
- ١٨) J. Wang, *Anal. Chem.*, ٦٧, ٤٨٧(١٩٩٥).

- 19) W. Chan, Y. Wangleung, T. Lia, and R. Yuau, *Anal. Lett.*,
30, 45 (1997).
- 20) T. Katsu, *Anal. Chem*, 60, 176 (1993).
- 21) R. L. Solsky, *Anal. Chem.*, 62, 21 (1990).
- 22) Z. Hu, T. Buehrer, M. Mucller, B.Rusterholz, M. Rouilly,
and W. Simon, *Anal. Chem.* 61, 574 (1989).
- 23) V. P.Y. Gadzekpo, and G.D. Christian, Elsevier Science
Publishers, (1984), p. 84.
- 24) H.Sugihara, T.Okada, and K. Hiratani, *Anal. Sci.*, 1,
2391 (1987).
- 25) E. Bakker, R.K. Merura, E. Pretsh, M.E. Meyerhoff, *Anal.*
Chem, 66, 3021 (1994).
- 26) G.J. Moody, R.B. Oke, and J.D.R. Thomas, *Analyst*, 90,
910 (1970).
- 27) K. Srinivasan and G.A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, 41, 1203
(1969).
- 28) E.Bakker, P. Buhlmann, and E. Pretsch, *Chem. Rev.*, 97,
3083 (1997).

- 29) M. F. Wilson, E. Haitala, and P. Kivalo, *Anal. Chim. Acta*,
74, 397. (1970).
- 30) E. Bakker, *Anal. Chem.*, 69, 1061 (1997).
- 31) E. Bakker, P. Buhlmann, and E. Pretsch., *Electro analysis
Rev.*, 11, 910 (1999).
- 32) T. Sokalski, A. Ceresa, M. Eibbioli, T. Zwickl, E. Bakker,
and E. Pretsch, *Anal. Chem.*, 71, 1210 (1999).
- 33) F. Ingman and E. Still, *Talanta*, 13, 1431 (1966).
- 34) G. Gran, *Analyst*, 77, 661 (1952).
- 35) D.A. Skoog, *Principle of instrumental Analysis*, 3rd ed,
Saunders College Publishing, Florida (1980) p. 631.
- 36) R.P. Buck and E. Lindner, *Pure and Applied Chemistry*, 77,
507 (1995).
- 37) M. Yoshio and H. Noguchi, *Anal. Lett.*, 10 (A 10). 1197
(1982).
- 38) R. F. Penging, J. Z. Huang and Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*,
111, 742 (1989).

۳۹) C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., ۸۹, ۲۴۹۵ (۱۹۶۷).

۴۰) C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., ۹۳, ۴۶۸۴ (۱۹۷۱).

۴۱) E. Graf and J.M. Lehn, J. Am. Chem. Soc., ۹۷, ۵۰۲۲
(۱۹۷۵).

۴۲) J. M. Lehn and J.P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc., ۹۷, ۶۷۰۰
(۱۹۷۵).

۴۳) R. Geue, S.H. Jacobson, and R. Pizer, J. Am. Chem. Soc.,
۱۰۸, ۱۱۵۰ (۱۹۸۶).

۴۴) G.W. Gokel, and S.H. Korzeniowski, Macrocyclic poly ether
Syntheses, Springer-verlag Berlin Heidiberg (۱۹۸۲). p. ۷.

۴۵) C. Rounaghi, Z. Eshagi, and E. Ghiamati, Talanla, ۴۳,
۱۰۴۳ (۱۹۹۶).

۴۶) R.M. Izatt, D.J. Eatough, and J.J. Christenses, Structure and
Bonding, ۱۶, ۱۶۱ (۱۹۷۳).

۴۷) M.G. Jalhoom, J. Radio Anal. Nucl. Chem Letters, ۱۰۴,
۱۳۱ (۱۹۸۶).

۴۸) M. G. Jalhoom, Radio Chimica Acta, ۳۹, ۱۹۵ (۱۹۸۶).

- ٤٩) E. Eyal and G.A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, ٤٣, ١٠٩٠
(١٩٧١).
- ٥٠) S. Seng Rong and S. Jengshong, *Analyst*, ١١٧, ١٦٩١
(١٩٩٢).
- ٥١) P. Buhlmann and Y. Umezaawa, *Electroanalysis*, ١١, ٦٨٧
(١٩٩٩).
- ٥٢) W. J. McDowell, G. N. Case, J. A. Medonough and R. A.
Bartsch, *Anal. Chem.*, ٦٤, ٣٠١٣ (١٩٩٢).
- ٥٣) E. Blasius, K. B. Janzen, H. Simon, J. Zender, and Z. Fres,
Anal. Chem., ٣٢٠, ٤٣٥ (١٩٨٥).
- ٥٤) M. G. Jalhoom, I. A. Mani, and J. A. AL. Juburi, *Radio
Chimica Acta*, ٣٨, ٢١٥ (١٩٨٥).
- ٥٥) M. G. Jalhoom, I. A. Mani, and J. A. Hassan, *Radio Chimica
Acta*, ٣٨, ٢١٩ (١٩٨٥).
- ٥٦) M. G. Jalhoom, K. M. Shihab, *Iraqi Atomic Energy
Commission CH-AC-٧-٨٤*.
- ٥٧) A.N.M. AL-Sharify, *Ph.D. Thesis, Baghdad University*,
(١٩٩٦).

- ٥٨) A.N.M. AL-Sharify, J. of Babylon, ٤, ٧٦٩ (١٩٩٩).
- ٥٩) A.N.M. AL-Sharify, S.K. Jawad, Iraqi J. Chem., ٢٦, ٦٢٣
(٢٠٠٠).
- ٦٠) A.N.M. AL-Sharify, A.AL-Rekabi, and M. S. Mshcoor, J. of
Babylon, ٤, ٨٢٨ (١٩٩٩).
- ٦١) K. Hiratanim T. Takahashi, H. Sugihara, K. Kasuga, K.
Fujiwava, T. Hayashita, T. Hayashita, and R.A. Bartsch,
Anal. Chem., ٦٩, ٣٠٠٢ (١٩٩٧).
- ٦٢) Mercury And Environment, Organisation for Economic Co-
Operation and Development (OECD), Paris (١٩٧٤). P. ١٧.
- ٦٣) G. L. Eichorn, Inorganic Biochemistry, Vol. ١, Elsevier
Scientific Publishing Co., New York. (١٩٧٣). p. ٢٠٧.
- ٦٤) R. De Marco, and J. Shockleton, Talanta, ٤٩, ٣٨٥ (١٩٩٩).
- ٦٥) X. Yang, D.B. Hibbert, and P.W. Alexander, Anal. Chem.
Acta., ٣٧٢, ٣٨٧ (١٩٩٨).
- ٦٦) A. M. Costero, C. Anderea, E. Monrabal, A. Tortajada, L. E.
Ochand, and J. M. Amigo, Supra molecular chemistry, ٩,
٢١١ (١٩٩٨).

٦٧) A. M. Costero and C. Andrea, *Tetrahedron*, ٥٢, ١٢٤٩٩
(١٩٩٦).

٦٨) A. M. Costero, M. Pitarch, and C. Andrea, *Tetrahedron*, ٥٢,
٦٦٩ (١٩٩٦).

٦٩) M. Lerchi, E. Bakker, B. Rusterholz and W. Simon, *Anal.
Chem.* ٦٤, ١٥٣٤ (١٩٩٢).

٧٠) A. M. Costero, E. Monrabal, C. Andrea, R. Martinez, J.
Soto, M. P. Tosta, T. Pardo, L. E. Ochanda, and M. Amigo, J.
Chem. Soc., Dalton Trans., ١, ٣٦١ (٢٠٠٠).

٧١) R. F. Overman, *Anal. Chem.* ٤٣, ٦١٦ (١٩٧١).

٧٢) G. Ekmkci and G. Somer, *Anal. Sci.*, ١٦, ٣٠٧ (٢٠٠٠).

٧٣) T. Chang, S. Chang, J. Park, and H. Kim, *Anal. Sci.*, ١٣,
٣٢٥ (١٩٩٧).

٧٤) K. Kimuro, M. Yashinaga, K. Funaki, Y. Shibutani, K.
Yakabe, T. Shono, M. Kasai, H. Mizufune, and M. Tanaka,
Anal. Sci., ١٢, ٦٧ (١٩٩٦).

٧٥) S. Koji, S. Kazunari, H. Hideaki, S. Dwi, H. Kazuo, K. Neriko,
Y. Winnoriko, and S. Hadeshi, *Anal. Chem.*, ٦٨, ٢٠٨
(١٩٩٦).

٧٦) S. Wakida, T. Masadome, T. Imato, Y. Shibutani, K. Yakabe,
T. Shono, Y. Asano, *Anal. Sci.*, ١٥, ٤٧ (١٩٩٩).

٧٧) F. Maury, E. Sibert, P. Fabry, *Talanta*, ٤٨, ٢٩٣ (١٩٩٩).

٧٨) L. X. Sun, T. Okada, J. Collin, and H. Sugihara, *Anal.
Chem. Acta*, ٣٢٩, ٥٧ (١٩٩٦).

٧٩) A. Kharitonov, V. Nad, O. Pertrukhin, B. Spivakov, B.
Myasoedov, O. Otmakhova, R. Tatraze, and N. Plate, *J. Anal.
Chem.*, ٥٢, ٤٦٦ (١٩٩٧).

٨٠) Y. Kang, K. Lee, H. Ham, G. Cha, S. Jung, and T. Kim,
Analyst, ١٢٢, ١٤٤٥ (١٩٩٧).

٨١) T. Lindfors, P. Sjöberg, J. Bobacha, A. Lewenstam, and A.
Ivaska, *Anal. Chim. Acta*, ٣٨٥, ١٦٣ (١٩٩٩).

٨٢) T. Dimitra, J. Farrell, P. Iies, *Electroanalysis*, ٨, ٣٩١
(١٩٩٦).

٨٣) N. Tarakkoli and M. Shamsipure, *Anal. Lettes*, ٢٩, ٢٢٦٩
(١٩٩٦).

٨٤) M. Ganjali, A. Roubollahi, A. Mardan, M. Hamzeloo, A.
Mogimi, and M. Shamsipure, *Microchemical Journal*, ٦٠,
١٢٢ (١٩٩٨).

85) N. Tavakkli, Z. Khojastch, H. Sharghi, M. Shamsipur, Anal.

Chem. Acta, 36, 203 (1998).

86) X. Yang, N. Kumar, D. Hibbert, and P. Alexander,

Electroanalysis, 9, 549 (1997).

87) S. Srivastava, V. Gupta, and S. Jain, Electroanalysis, 8, 938

(1996).

88) S. Ito, Y. Asano, and H. Wada, Talanta, 44, 697 (1997).

89) M. Desonza, A. Pinto, and O. Fatibello, Talanta, 40, 249

(1997).

90) C. Bocchi, M. Careri, A. Casnti, and G. Mori, Anal. Chem.

67, 4234 (1995).

91) V. Gupta, A. Jain, L. Singh, and U. Khurana, Electro chimica

Acta, 43, 1410 (1998).

92) D. Wang and J. Shih, Analyst, 110, 630 (1985).

93) D. A. Chowdhury, T. Ogata, and S. Kamata, Anal. Chem.,

68, 366 (1996).

- ٩٤) T.M. Karadakhi, F.M. Najib, and F.A. Mohammed, *Talanta*, ٣٤, ٩٩٥ (١٩٨٧).
- ٩٥) A. Zirino, D.V. Weele, S. Belli, R.D. Marco, and D. Mackey, *Marin. Chemistry*, ٦١, ١٧٣ (١٩٩٨).
- ٩٦) T. Katsus, Y. Mori, and H. Kataok, *Anal. Lett.*, ٢٩, ١٢٨١ (١٩٩٦).
- ٩٧) J. Lima, M. Montenegro, and M. Sales, *Micro Chimica Acta*, ١٢٤, ٣٥ (١٩٩٦).
- ٩٨) T. Katsu and Y. Mori, *Talanta*, ٤٣, ٧٥٥ (١٩٩٦).
- ٩٩) S.S Jamel, M.Sc. Thesis, Baghdad University (٢٠٠٠).
- ١٠٠) D. Dobcnik, J. Stergulec, S. Gomiscek, *Fresenius J. Anal. Chem.*, ٣٥٤, ٤٩٤ (١٩٩٦).
- ١٠١) A. Lee, W. Chan, and Y. Lam, *Analyst*, ١٢٠, ٢٨٤١ (١٩٩٥).
- ١٠٢) S. Ito, K. Babo, Y. Asano, H. Takesako, and H. Wada, *Talanta*, ٤٣, ١٨٦٩ (١٩٩٦).
- ١٠٣) M.T. Karim, F.M. Najib, and M. S. Mohammed, *Journal of Food Technology*, ٢١, ٥٥٩ (١٩٨٦).
- ١٠٤) N.S. Nassory, *Talanta*, ٣٦, ٦٧٢ (١٩٨٩).
- ١٠٥) N. S. Nassory, and N. H. Karim, *Tr.J. Chem.*, ١٨, ١٢٦ (١٩٩٤).

- ١٠٦) O.A. AL-Ar'aji- Iraqi Journal of Chemistry, ٦٢, (٢٠٠٠).
- ١٠٧) R. F. Mohammed, M.Sc. Thesis, Kufa University (٢٠٠٠).
- ١٠٨) Z. Marzenko, Spectrophotometric Determination of Elements, Ellis Horwood Limited, New York (١٩٧٦). p. ٣٥١.
- ١٠٩) H. Sugihara, T. Okada, and R. Hiratani, Anal. Sci., ٩, ٥٩٣ (١٩٩٣).
- ١١٠) L. Sun, T. Okada, J.P. Collin, and H. Sugihara, Anal. Chim. Acta, ٣٢٩, ٦٤ (١٩٩٦).
- ١١١) B.E. Al-Abdilli, Ph.D. Thesis, Baghdad University (١٩٩٧).
- ١١٢) A. Graggs, G. J. Moody and J.D.R. Thomas, J. Chem. Educ., ٥, ٥٤١ (١٩٧٤).
- ١١٣) G. H. Griffiths, G.J. Moody, and J.D.R. Thomas, Analyst, ٩٧, ٤١٩ (١٩٧٢).
- ١١٤) M. Matshi, and H. Frieser, Anal. Lett., ٣, ١٦١ (١٩٧٠).
- ١١٥) G. Ekmekci and G. Somer, Talanta, ٤٩, ٨٣ (١٩٩٩).
- ١١٦) T. Okada, H. Sugihara, and K. Hirotsu, Analyst, ١٢٠, ٢٣٨١ (١٩٩٥).
- ١١٧) G. J. Moody, and J.D.R. Thomas, Selective Ion Selective Electrodes, Merrow Publishing Co. Ltd., U.K. (١٩٧١). p. ٣٠١.
- ١١٨) J. J. Christensen, J.O. Hill, and R.M. Izatt, Science, ١٧٤, ٤٥٩ (١٩٧١).
- ١١٩) C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., ٩٢, ٣٨٦ (١٩٧٠).
- ١٢٠) S .W. R. AL-Hasnawy, Ph.D. Thesis, Baghdad University (١٩٩٩).
- ١٢١) ف. أ. بارخ، اطياف امتصاص الجزيئات العضوية، ترجمة ع. خ. شربة، ج. م. الراوي، وم. أ. العراقي، جامعة الموصل (١٩٨٥). ص. ١٦٤.

١٢٢) ر. أ. سيلفرشتاين، ج. ك. باسلىر، وت. س. موريل، التشخيص الطيفي للمركبات العضوية، الطبعة الرابعة، الجزء الاول، ترجمة هـ. ك. عوض، ف. ع. حسين، و ص. ص. العزاوي، جامعة بغداد (١٩٨١). ص ص. ٢٦٧، ٣٠٥.

١٢٣) K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, ٥th Ed, John Wiley & Sons, Inc. New York (١٩٩٧). P.٢٦١.

Abstract

This work described in this thesis was undertaken at the University of Bablon between October

٢٠٠٠ and October ٢٠٠١ under the supervision of Dr.Abaas Noor Mohammed Al-Sharify and Dr.

Muayed G. Jalhoom. Expet where indicated by references,it is the original work of the author and had not submitted for any other degree.

In this study several constructed Hg(II) selective electrodes based on membranes containing

sensors such as:

Cryptand(K٢٢٢),Di-benzo-١٨-crown-٦(DB١٨C٦),Dicyclohexyl-١٨-crown-٦(DCH١٨C٦),Benzo-١٨-crown-٦(B١٨C٦),Benzo-١٥-crown-٥(B١٥C٥).

The two solvent mediators used for preparation, the sensitive membrane is Di-n-octyl phenyl phosphonate (Dopp), and Tri-n-butyl phosphate (TBP).

Electrodes parameters including the linear Activity range , slope, Detection Limit,Response time , Life time are calculated for each electrode.The effect of PH on the each electrode response ,the concentration effect of inner filling solution, and selectivity are also investigated .

Electrodes based on Cryptand (٢.٢.٢)using Dopp as solvent mediator have given the best response for the measurement of low levels activity of Hg(II). The linear activity range of this electrode is extended from $(9.0 \times 10^{-5} - 2.3 \times 10^{-2})$ activity unit with correlation Coefficient ($r=0.9997$) and the slope of this electrode is $(30.61 \frac{mV}{decade})$ while Hg(II) electrode based on sensor DB١٨C٦ and the solvent mediator Dopp gives a linear activity range

$(1.0 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-2})$ activity unit with slope $(26.00 \frac{mV}{decade})$,and the electrode based on sensor DCH١٨C٦ gives activity range $(9.8 \times 10^{-5} - 2.7 \times 10^{-2})$ activity unit with slope $(31.11 \frac{mV}{decade})$. But the electrode based on sensor B١٥C٥ did not give any nernstian response while the electrode based on sensor B١٨C٦ gives a

limited nernstian response for activity range ($3.0 \times 10^{-4} - 1.7 \times 10^{-2}$) activity unit with slope ($23.0 \cdot \frac{mV}{decade}$). There is no response when we used a solvent mediator (TBP).

Interference of mono-di, tri-valent cations such as:

$K^+, Na^+, Hg^+, Ag^+, Cd^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, La^{3+}$ on the electrode based on sensor ($K_{Hg^{2+}}$) response has been also investigated by mixed solution method. The selectivity coefficient ($K_{I,J}^{Pot}$) was determined for each interfering ions at different concentration ($10^{-5} - 10^{-7}$) M, all mon-, di-, and tri-valent cations except Ag (I) are found to be lowed interference on the electrode selectivities for Hg(II).

The best electrode based on membrane containing Cryptand and Dopp as solvent mediator are used for determined Hg^{2+} ions in prepared standard solution. The obtained data from potentiometric methods (direct, standard addition method and titration method). The value of RSD% is (3.101, 1.90, 4.102) and the RE% is (3.901, 1.228, 4.000), the results are compared with obtained data from Spectrophotometric technique in which RSD% is (1.702) and RE% (1.001).

Preparation and Characterization of Mercury (II) Ion-Selective Electrodes Based on Some Macrocyclic Compounds

Athesis

Submitted to Council of the College of
Sciences University of Babylon
In Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Sciences
in Chemistry
By
Zeina Mohammed Kadum
Al-Mossawy

١٤٢٣ H

٢٠٠٢ AD