

تحضير قطب إنتقائي لأيون اليورانيل UO_2^{2+} بالاعتماد على المادة الفعالة داي بنزو-18-كراون-6 باستخدام بوليمر متعدد كلوريد الفنايل

عباس نور الشريفي و صادق جعفر باقر و حيدر يحيى أحمد

جامعة بابل / كلية العلوم / قسم الكيمياء

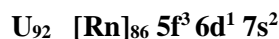
الخلاصة

حضر قطب إنتقائي لأيون اليورانيل UO_2^{2+} بالاعتماد على المادة الفعالة Dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) محمولة على بوليمر بولي فنيل كلورايد (PVC) باستعمال المادة المدونة Di-n-Octyl phenyl phthalate (DOPP) و دراسة خواص القطب من خلال تعيين مدى التراكيز التي يستجيب لها القطب ، حيث وجد بأن القطب يستجيب لتراكيز أيون اليورانيل تتراوح بين $(1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-1})$ مول/ لتر وبمعامل تصحيح قدره 0.9990 وبتحديد قدره 29 mV/decade كما وجد الدالة الحامضية التي يعمل بها القطب تتراوح بين (4-9) وإن زمن إستجابة القطب كان (25) ثانية عند درجة حرارة (25) م° وإن العمر الزمني للقطب كان (28) يوماً.

كلمات مفتاحية: أقطاب مختارة الأيونات ، أيون اليورانيل UO_2^{2+} ، إيثر تاجي .

المقدمة:

اليورانيوم هو عنصر مشع ذو لون ابيض فضي يوجد في الطبيعة بأشكال كيميائية مختلفة وهو احد عناصر مجموعة الأكتينات يأتي بعد البروتاكتينيوم ويمتلك الترتيب الالكتروني التالي⁽¹⁾:



ويوجد اليورانيوم بحالات تأكسد مختلفة (+3،+4،+5،+6) وتكون حالة الأكسدة الرباعية والسداسية هي الأكثر شيوعاً ، يكون اليورانيوم السداسي أمفوتيري ويكون عدة معقدات مع النترات والكاربونات والبيروكسيدات عند pH من (7-12)⁽²⁾ وغالباً ما يكون اليورانيوم متحداً بالأوكسجين مثل $(U_3O_8, U_2O_7, UO_3, UO_2)$ ⁽³⁾.

هذه المعقدات يكون فيها اليورانيوم متحداً بشكل أيون اليورانيل UO_2^{2+} ذو تناسق رباعي وخماسي وسداسي مثل رباعي كلوريد اليورانيل $[UO_2Cl_4]^{2-}$ وثلاثي نترات اليورانيل $[UO_2(NO_3)_3]^{1-}$ وثلاثي اسيتات اليورانيل $[UO_2(CH_3COO)_3]^{1-}$ وغيرها⁽⁴⁾.

بينت الدراسة أن مركبات اليورانيل في محاليلها المائية تكون معقدات تمتلك الصيغة التالية $[UO_2(H_2O)_6]^{2+}$ ⁽⁵⁾ . وقد تم تقدير هذه المركبات باستعمال ليكادات مختلفة مثل قواعد شيف والإثيرات التاجية⁽⁶⁾.

كما أمكن تقدير أيون اليورانيل طيفياً باستخدام كاشف Arsenazo III حيث يتفاعل ايون اليورانيل UO_2^{2+} مع الكاشف في وسط حامضي قوي ليعطي معقد أزرق- مخضر، هذه الطريقة تكون ذات حساسية وانتقائية عالية تجاه ايون اليورانيل وتزداد حساسية هذه الطريقة الطيفية بإضافة EDTA⁽⁷⁾.

كذلك تتفاعل الثاوسيانات SCN^- مع ايون اليورانيل في وسط حامضي لتكون معقدات صفراء اللون مثل $[UO_2(SCN)_2]$ ، $[UO_2(SCN)]^+$ ، بالقرب من المنطقة فوق البنفسجية من الطيف وعند طول موجي 380 nm تقريباً⁽⁸⁾.

كذلك يمكن تقدير ايون اليورانيل بالطريقة التفلورية حيث تشع أملاح اليورانيل بواسطة الأشعة فوق البنفسجية لتعطي شعاع أخضر متفلور، تعتمد شدة هذا الشعاع المتفلور على pH المحلول إذ تكون شدة الفلورة قوية فـفي المحاليل الحامضية وتصبح ضعيفة تدريجيا بارتفاع قيم pH المحلول⁽⁹⁾.

ودرست خلال العقد الأخير العديد من المتحسسات الجهدية الانتقائية لأيون اليورانيل التي تعتمد على مركبات عضوية مختلفة أو الراتنج الحاوي الثايويوريا أو الكالكس أو مشتقات الأرينات أو بعض الإيثرات المتعددة الحلقية وغير الحلقية⁽¹⁰⁾.

تم في هذه الدراسة استخدام مركب الإيثر التاجي DB18C6 كمادة فعالة ناقلة و PVC و DOPP كمادة حاملة ملدنة للغشاء لتقدير ايون اليورانيل UO_2^{2+} مجهاديا من محاليلها المائية.

الجزء العملي:

1- الأجهزة:

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

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

2- جهاز قياس الفلورة

Fluorescence meter,F96 pro. China

3- محرك مغناطيسي

Magnetic stirrer, J.Lassco. India..

4- قطب الكالوميل القياسي

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

5- قطب الزجاج

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

6- قطب فضة - كلوريد الفضة

Silver-Silver Chloride Electrode. England.

7- ميزان كهربائي حساس

Analytical balance, Sartorius, W. Germany.

8- فرن كهربائي

Oven-Heraeus, England.

2-الأوزان المستخدمة في تحضير محاليل الأيونات المتداخلة الخزينة:

تم تحضير محاليل لايونات المتداخلة القياسية الخزينة في حجم 100 مللتر من الماء المقطر وفق الجدول الآتي:

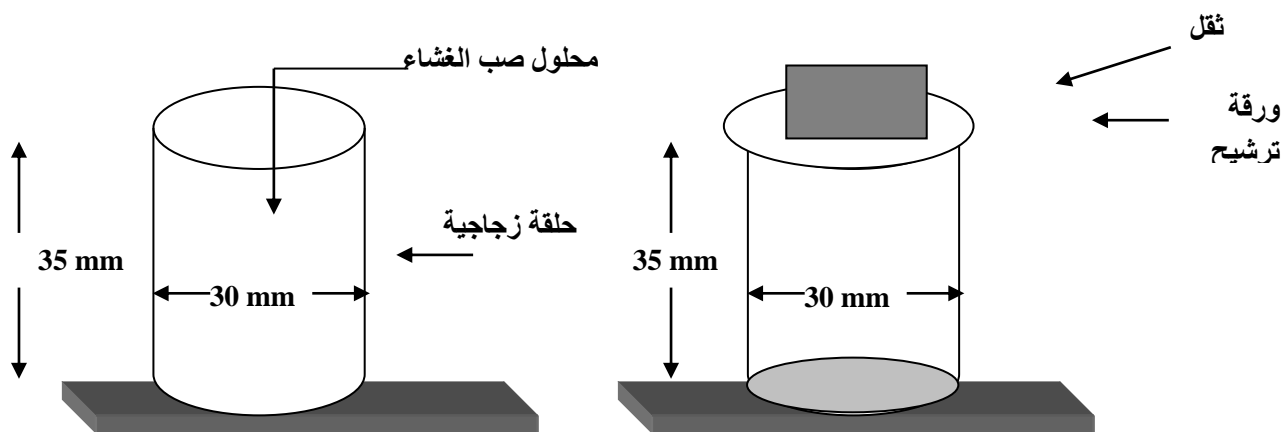
جدول رقم (1) : تحضير المحاليل القياسية (تركيز 0.1M)

الوزن غم/100مل	المادة المستعملة	الأيون
5.300	NH ₄ Cl	الأمونيوم (I)
2.440	BaCl ₂ .2H ₂ O	الباريوم (II)
1.010	KNO ₃	البوتاسيوم (I)
1.700	AgNO ₃	الفضة (I)
4.480	Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	البيزموت (III)
2.510	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	الألومنيوم (III)
2.770	FeSO ₄ .7H ₂ O	الحديد (II)
2.660	FeCl ₃ .6H ₂ O	الحديد (III)
2.410	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	النحاس (II)
3.310	Pb(NO ₃) ₂	الرصاص (II)
3.420	HgCl ₂ .H ₂ O	الزئبق (II)
2.900	Ni(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	النيكل (II)
2.970	Zn(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	الزنك (II)
2.660	SrCl ₂ .6H ₂ O	السترونشيوم (II)
5.850	NaCl	الصوديوم (I)
1.370	Na ₂ SeO ₃	السلينيوم (IV)
2.260	SnCl ₂ .2H ₂ O	القصدير (II)
2.360	Cd(NO ₃) ₂	الكاديوم (II)

1.460	CaCl ₂ .2H ₂ O	الكالسيوم (II)
2.490	K ₂ Cr ₂ O ₇	الكروم (VI)
2.660	CrCl ₃ .6H ₂ O	الكروم (III)
2.560	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	المغنيسيوم (II)
2.450	Mn(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	المنغنيز (II)
1.190	KBr	البروم (I)
1.660	KI	اليود (I)
1.010	KNO ₃	النترات (I)
1.960	(NH ₄) ₂ . MoO ₄	المولبيدات (II)
1.360	KH ₂ PO ₄	الفوسفات (III)

تحضير وصب الغشاء (11) :

تم تحضير الغشاء الانتقائي باستعمال طريقة المزج Mixing Method التي تتم من خلال مزج مكونات الغشاء المختلفة مع بعضها وبنسبة وزنية معينة ، إذ مزج 0.0030 غم من المادة الفعالة المستعملة وهي الايثر التاجي (dibenzo-18-crown-6) مع 0.1700 غم من مادة متعدد كلوريد الفينيل PVC وتم إضافة 0.2500 غم من المادة الملدنة (DOPP)، ثم أذيب المزيج في 5 مل من رباعي هيدروفيوران THF وحرك المزيج بوساطة المحرك الزجاجي للحصول على محلول متجانس لزج، ولمدة (10-20) دقيقة . ثم سكب المزيج الناتج في قالب الصب الخاص والموضح في الشكل رقم (1) الذي يكون بقطر (30-35) ملمتر والمثبت على صفيحة زجاجية مع مراعاة أن يكون الصب في الوسط لمنع سكبه على الأطراف، من ثم خسارة كمية من الغشاء وتشوه شكله ويوضع فوق القالب الزجاجي عدد من أوراق الترشيح مع ثقل مناسب لمنع التبخر السريع للغشاء. ثم ترك المزيج في القالب لمدة يوم لكي يتبخر المذيب ويحصل على الغشاء السائل، ثم رفع القالب بحذر عن حافات القالب، وفي هذه الحالة يتم الحصول على الغشاء الرئيسي Master membrane ، إذ يكون سمك الغشاء الناتج (0.1-0.5) ملمتر تقريباً والشكل رقم (1) يوضح عملية تحضير الغشاء:

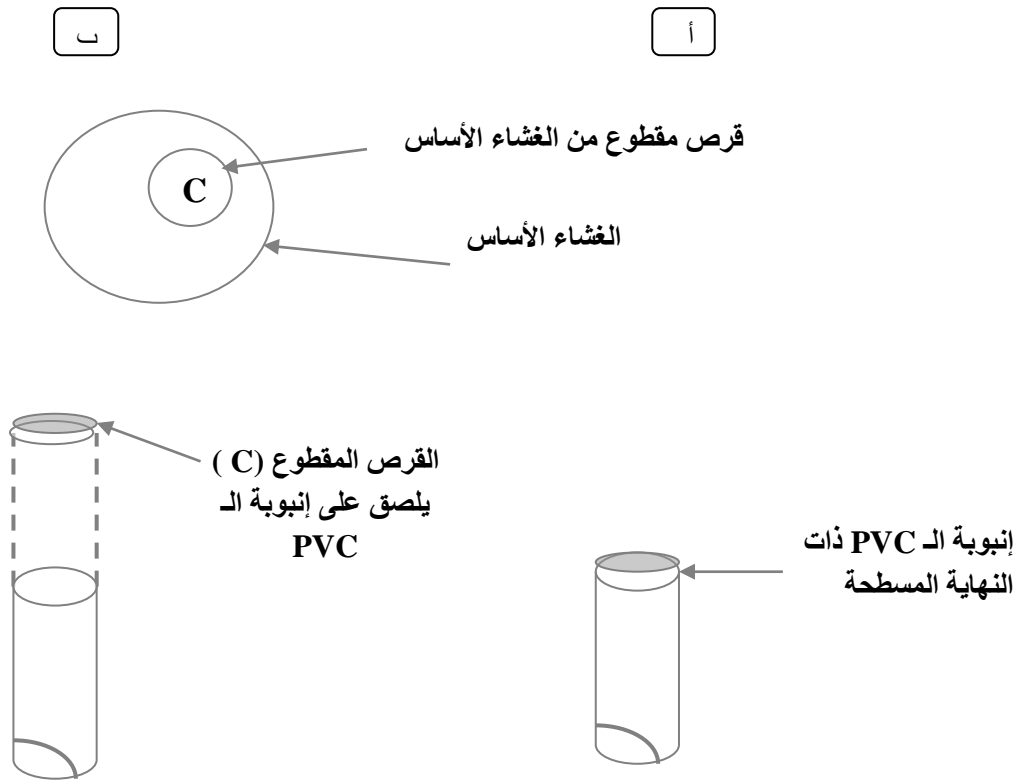


شكل رقم (1): مخطط يبين كيفية تحضير الغشاء السائل

تركيب قطب الانتقاء الأيوني:

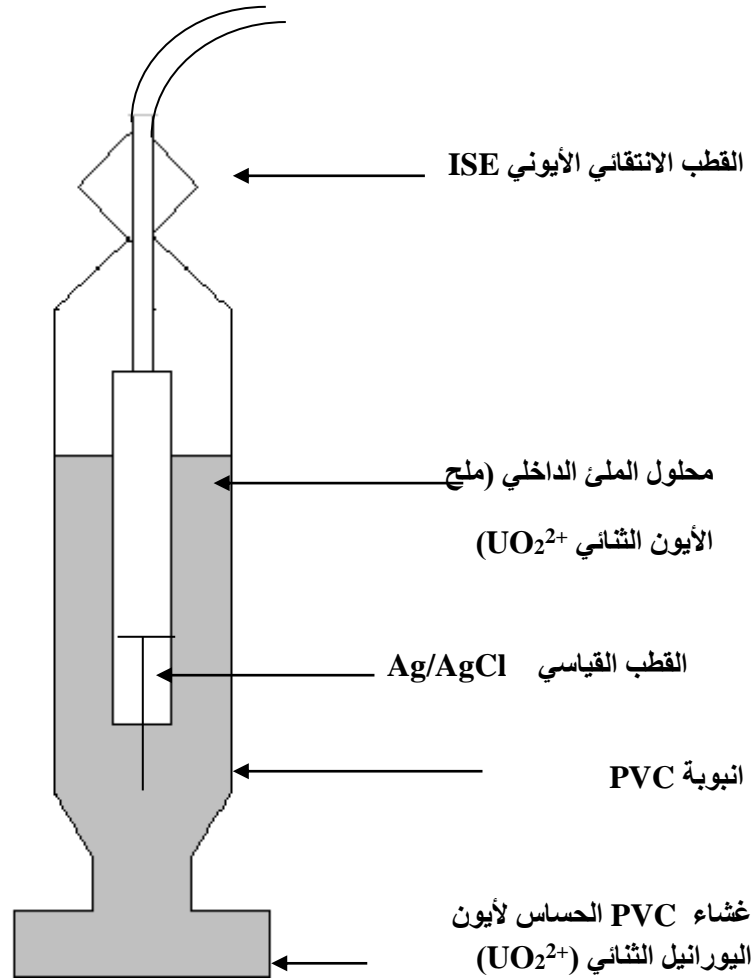
يربط قطب الفضة-كلوريد الفضة إلى نهاية سلك مغطى بمادة عازلة ويربط إلى جهاز قياس فرق الجهد الذي يعمل هنا كقطب مرجع داخلي ، إذ يتم ربط سلك الفضة ذي طول 25 سم تقريباً مع الموصل الداخلي الذي ينتهي بسلك موصل بجهاز قياس الفولتية، أما النهاية الأخرى لسلك فيضغط على شكل حلزوني، ثم يغمر هذا السلك بمحلول الملام الداخلي المتكون من تركيز 0.1 مول/لتر لأيون اليورانيل الثنائي.

يقطع قرص من الغشاء المحضر باستخدام قاطع الفلين Cork borer ويكون قطره مساوياً إلى القطر الخارجي لإنبوبة PVC. وباستعمال ملقط يلصق هذا القرص على نهاية انبوب الـ PVC المصنوع بلاصق والشكل رقم (2) يبين عملية قطع هذا القرص.



شكل رقم (2): طريقة تركيب الغشاء على إنبوبة الـ PVC

تم توصيل النهاية الأخرى لانبوب الـ PVC إلى الأنبوب الزجاجي الموضوع فيه القطب المرجعي الداخلي ومحلول المأ الداخلي الذي يملأ الأنبوب إلى حوالي ثلاثة أرباعه. يكيف الغشاء وذلك بغمره في محلول بتركيز 0.1 مول/لتر من الملح الثنائي للأيون المراد تقديره (كبريتات اليورانييل) ولمدة يوم واحد قبل إجراء القياسات المختلفة. وتعد هذه العملية مجانية لغشاء القطب وتشبعه بمحلول ذي تركيز عالٍ من الأيون الثنائي التي سوف تساهم في عملية التبادل الأيوني Ion exchange المنتظمة من المحلول الخارجي إلى الغشاء الداخلي وبالعكس⁽¹²⁾ ويكون القطب الانتقائي كما في الشكل أدناه:



شكل رقم (3): تركيب قطب الانتقاء الأيوني لأيون اليورانييل (II)

ينتج جهد الغشاء من التداخل الكيميائي ما بين المادة المراد قياسها والمواقع الفعالة على سطح الغشاء أما فرق الجهد فيتولد من اختلاف التركيز على سطحي الغشاء الداخلي والخارجي حيث يكون السطح الداخلي في تماس مع محلول الملى الداخلي ذات التركيز الثابت بينما السطح الخارجي يكون في تماس مع المحلول المراد قياسه

ونتيجة لاختلاف التركيز مابين المحلولين على سطحي الغشاء سيتولد فرق الجهد الذي يعبر عنه حسب معادلة نيرنست بالتالي(13):

$$E_{mem} = E^o - \frac{nRT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

حيث أن a_1 فعالية المحلول المراد قياسه، a_2 فعالية محلول الملى الداخلي، z هي شحنة الايون.

عندما يكون تركيز المحلول المراد قياسه مساوي إلى تركيز محلول الملى الداخلي على سطحي الغشاء فان الجهد يساوي صفر، وعند درجة حرارة 25 م° فان المعادلة ستصبح:

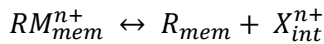
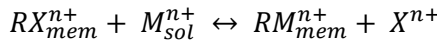
$$E_{mem} = E^o + \frac{0.0591}{z} \log a_1$$

والشكل رقم (4) يوضح تركيب الخلية المستعملة للقياسات الجهدية(14):

قطب مرجعي خارجي SCE	محلول خارجي يحتوي على الأيون المراد فحصه $a_1 = M^{+n}$	الغشاء	محلول ملى داخلي $a_2 = 0.1M$ UO_2^{2+}	قطب مرجعي داخلي Ag,AgCl
------------------------	--	--------	--	-------------------------------

شكل رقم (4): الخلية المستعملة للقياسات الجهدية

والمعادلات التالية توضح طبيعة التفاعل:



يسمى فرق الجهد الناتج على سطحي الغشاء بفرق الجهد الحدودي **Boundary Potential** ويحسب من المعادلة الآتية:

$$E_b = V_1 - V_2$$

حيث أن E_b هو الجهد الحدودي للغشاء.

V_1 هو الجهد الناتج على السطح الخارجي للغشاء:

$$V_1 = \frac{0.0591}{n} \log a_1$$

V_2 هو الجهد الناتج على السطح الداخلي للغشاء:

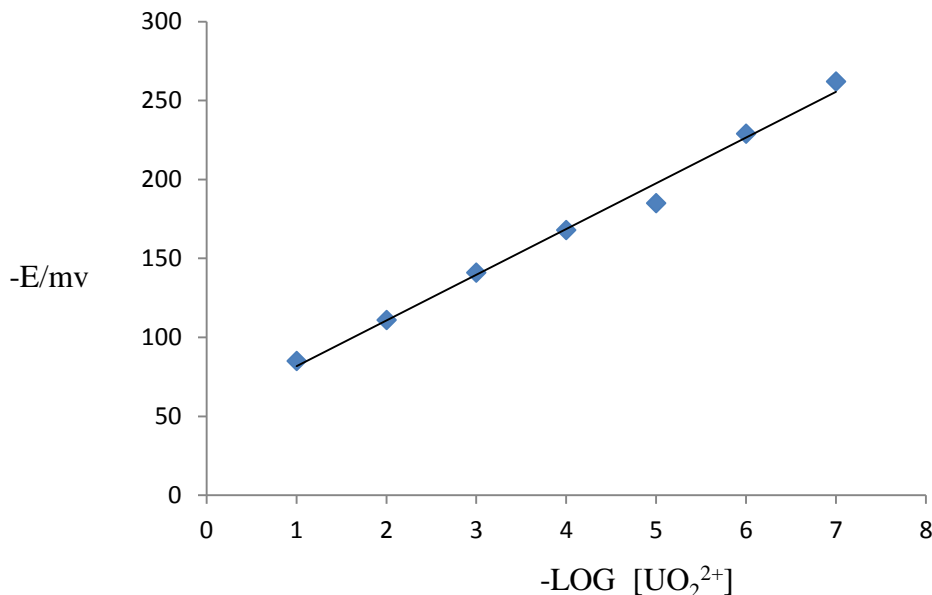
$$V_2 = \frac{0.0591}{n} \log a_2$$

النتائج والمناقشة:

1- منحني معايرة اليورانيل:

تم تحضير سلسلة من محاليل الايون المعني بتركيز تتراوح من (10^{-1} - 10^{-7}) مولاري وتم قياس الجهد بواسطة القطب الانتقائي المحضر. ثم رسمت العلاقة بين جهد القطب لكل تركيز مع $\log[M]$ (لوغاريتم التركيز المولاري للايون) ووجد أن الانحدار لجزء نيرنست الخطي يساوي 29 $\frac{mV}{decade}$ وهو مقارب لانحدار نيرنست

النظري 29.5 $\frac{mV}{decade}$ وبمعامل خطية قدره 0.9990 كما في الشكل (5). وهذا مؤشر على أن أيون اليورانيل يدخل ضمن فجوة الايثر التاجي عند ذرات الاوكسجين الستة في حلقة الايثر التاجي وسمح بتبادلها من خارج المحلول عبر الغشاء الذي يحتوي على المادة الفعالة، مع ملاحظة إجراء قياسات لمحاليل الايونات من التراكيز المخففة إلى التراكيز العالية وذلك لمنع تسمم الغشاء.



شكل رقم (5): منحنى المعايرة لأيون اليورانيل UO_2^{2+}

2- تأثير تركيز محلول الملى الداخلي:

تم دراسة تأثير تغير محلول الملى الداخلي في استجابة القطب بالنسبة لأيون اليورانيل الثنائي المستعمل، إذ استعملت محاليل ملى مختلفة من 10^{-1} إلى 10^{-3} مول/لتر ومن خلالها تم رسم منحنى المعايرة في كل حالة حيث تم معايرة القطب وذلك بغمره في محلول 0.1M من الايون المراد قياسه ولمدة يوم واحد ، إذ اظهر التركيز 0.1 مول/لتر استجابة مطابقة للاستجابة النيرنستية بميل $29 \frac{mV}{decade}$ للأيون كما في الشكل (5) ذلك لان التركيز العالي يساهم في حركة ايون اليورانيل من المحلول الخارجي إلى الغشاء ثم إلى محلول الملى الداخلي فيتولد فرق جهد حدودي E_{th} خلال الغشاء فيقيس الجهاز اعتمادا على فرق الجهد وحسب معادلة نيرنست ومن ثم تعطي الاستجابة الأفضل لأيون اليورانيل الاستعمال. (II)

أما بالنسبة للتركيزين الآخرين 10^{-2} ، 10^{-3} مول/لتر، فكانت الاستجابة قليلة بسبب عدم قدرة ايونات المحلول الداخلي على إعطاء فرق جهد ملائم حدودي بين حد الغشاء الخارجي والحد الداخلي للقطب بحيث يصعب الاستجابة لأيون المحلول الخارجي ذي التركيز الأكبر من محلول الملى الداخلي ومن ثم يكون محلول الملى 0.1 مول/لتر هو الأفضل في الاستعمال، إذ يمتاز بأنه عالي التركيز ومن ثم يساهم في حركة الايونات خلال الغشاء، كما موضح في الجدول رقم (2):

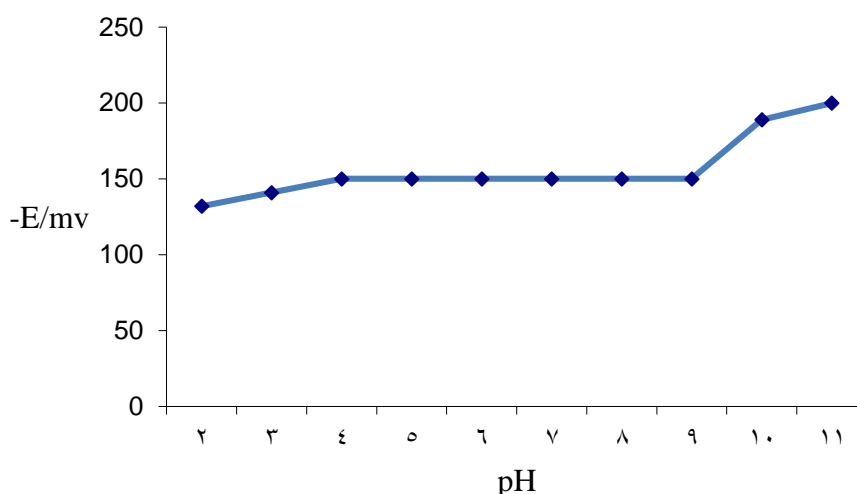
جدول رقم (2): تأثير تركيز محلول الملى الداخلي على قيمة الميل النيرنستي

C mol/L of External Sol.	E mv		
	$10^{-1}_{int.}$	$10^{-2}_{int.}$	$10^{-3}_{int.}$
10^{-1}	-85	-98	-108
10^{-2}	-111	-132	-127
10^{-3}	-141	-145	-145
10^{-4}	-168	-166	-162
10^{-5}	-185	-147	-152

10^{-6}	-229	-148	-153
10^{-7}	-262	-137	-140
Slope	29.0	21.7	17.7

3- تعيين مدى الدالة الحامضية للأيون:

حضر محلول قياسي بتركيز 0.001 مول/لتر من الأيون المراد قياس الجهد له باستعمال القطب الانتقائي المحضر في مديات مختلفة من الـ pH يتراوح بين (2-11) وتعديل الـ pH باستعمال محلول هيدروكسيد الصوديوم أو حامض الهيدروكلوريك المخفف لضبط الـ pH المحلول. يبين الشكل (6) تأثير الدالة الحامضية pH لمحلول الاختبار الخارجي على جهد القطب ووجد بان مدى الـ pH التي يعمل بها القطب دون التأثير على جهد القطب بشكل ملحوظ كانت تتراوح بين (4-9). وهناك تغير بالجهد عند قيم أكبر من (9) أو أقل من (4) ويعود سبب ذلك إلى ترسيب أيون اليورانيل عند دالة حامضية أكبر من (9) أو تبادل أيونات H_3O مع الغشاء بدلا من أيونات اليورانيل UO_2^{2+} عند قيمة دالة حامضية أقل من (4)⁽¹⁰⁾.



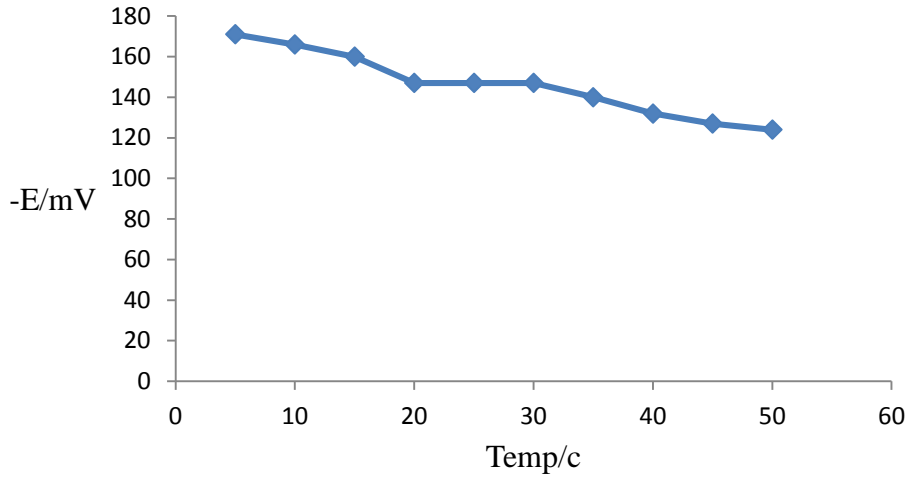
شكل رقم (6): تأثير الدالة الحامضية على الاستجابة

4- عمر القطب الزمني:

يتم قياس عمر القطب من خلال معايرته بين مدة وأخرى وملاحظة الاستجابة النيرنستية له، إذ لوحظ إن مدى هذه الاستجابة يكون ضمن حدود الميل النظري لنيرنست، إذ لوحظ حصول انحراف عن الاستجابة النيرنستية بعد مرور (28) يوما، حيث إن الحساسية تنخفض ويتغير ميله النيرنستي والسبب قد يعود لتفكك المعقد المتكون بعد تلك الفترة والذي يؤدي إلى عدم امتزاج المادة المدنة امتزاجاً كلياً مع المادة الفعالة في الغشاء.

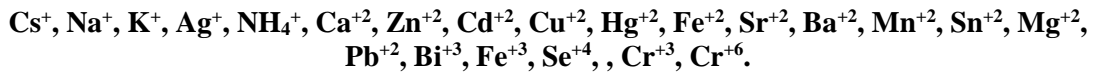
5- دراسة تأثير درجة الحرارة:

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على استجابة القطب وبمدى يتراوح (5-50) م، حيث أخذ محلول قياسي لأيون اليورانيل بتركيز 0.001 مول/لتر ودراسة تأثير درجة الحرارة على استجابة القطب لهذه التركيز، إذ كان مدى الحرارة هو (20-30) م واستجابة القطب ضمن هذه المديات هي الأفضل ويعود ذلك إلى استقرار المعقد ضمن هذا المدى من درجات الحرارة مما يؤدي إلى إعطاء استجابة نيرنستية أفضل خلال الغشاء الانتقائي للأيون⁽¹⁵⁾.



شكل (7): تأثير درجة الحرارة على الاستجابة

6- معامل الانتقائية وقياس التداخلات: تم قياس معامل الانتقائية Selectivity coefficient لبيان تأثير الايونات المتداخلة في استجابة القطب، إذ تم اختيار القطب المحضر لايون اليورانيوم. هذا القطب يعتمد في تحضيره على المادة الفعالة Dibenzo-18-Crown-6 والمادة البوليمرية PVC وباستعمال المادة الملدنة DOPP، إذ استعملت الايونات الموجبة الأحادية والثنائية والثلاثية وبعض الرباعية والسداسية وهي:



ومن خلال إيجاد معامل الانتقائية ($K_{I,J}^{Pot}$)؛ تم دراسة تأثير التداخل الحاصل لهذه الايونات مع القطب، إذ يمثل معامل الانتقائية نسبة تركيز ايون القطب المقاس إلى تركيز الايون المتداخل وتمثل هذه النسبة أعلى نسبة ممكنة التي لا تستجيب عندها الأقطاب للأيون المتداخل وعند تجاوز هذه النسبة يبدأ القطب بالاستجابة للأيون المتداخل وتكون هناك نسبة خطأ في قراءة الجهد. تم قياس $K_{I,J}^{Pot}$ باستخدام طريقة مزج المحاليل لقياس مدى التداخل الحاصل من قبل الايونات المتداخلة بوجود بتركيز ثابت من في المحلول للايون المعني UO_2^{2+} ، إذ يتم قياس جهد القطب لمجموعة محاليل قياسية من الايونات المتداخلة وباستخدام المعادلة التالية يمكن قياس ($K_{I,J}^{Pot}$) (16):

$$K_{i,j}^{pot} = \frac{a_i \cdot 10^{(E_{i,j} - E_i)/s} \cdot a_i}{a_j^{z_i/z_j}}$$

- حيث ($E_{i,j}$) جهد القطب الانتقائي للايون (i) في محلول يحوي على ايونات (j)
 (E_i) جهد القطب الانتقائي للايون (i) دون وجود الايون المتداخل (j)
 (a_i) فعالية الايون (i) عند وجود الايون المتداخل (j)
 (a_j) فعالية الايون المتداخل (j) في المحلول الحاوي على الايون (i)
 (a_i) فعالية الايون (i) دون وجود الايون المتداخل (j)

إذ إن قيمة $K_{I,J}^{Pot}$ مهمة في معرفة تداخل الايون مع الايون المقاس، إذ تعد الايونات التي تمتلك $K_{I,J}^{Pot}$ مقاربة إلى (1) فأكثر فيكون هناك تداخل مع الايونات المقاسة أما الايونات التي تمتلك $K_{I,J}^{Pot}$ اقل من (1) فتكون الاستجابة للايون المقاس، لكن إذا كانت $K_{I,J}^{Pot}$ مساوية إلى الصفر فيكون الايون ذا تأثير قليل وتداخله قليل مع الايون المقاس (13).

ومن خلال الجدول رقم (3) نلاحظ أن قيم $K_{I,J}^{Pot}$ تكون اصغر من (1) بكثير لذلك فإن هذه الايونات لا تتداخل من الايون المراد قياسه وبالتالي فإن قيمة الجهد تبقى ثابتة حتى بوجود تراكيز عالية من هذه الايونات المتداخلة.

جدول رقم (3): تأثير الأيونات المتداخلة

$K_{UO_2,M}^{Pot}$	الايون المتداخل	نوع الايون
-6.5×10^{-4}	Na^+	الأيونات الأحادية الشحنة الموجبة
-8.0×10^{-5}	K^+	
5.4×10^{-4}	Ag^+	
-2.1×10^{-3}	NH_4^+	
1.1×10^{-4}	Fe^{+2}	الايونات الثنائية الشحنة الموجبة
2.4×10^{-4}	Ni^{+2}	
-3.3×10^{-5}	Cu^{+2}	
8.2×10^{-5}	Sr^{+2}	
-9.4×10^{-6}	Ca^{+2}	
4.0×10^{-4}	Mg^{+2}	
1.5×10^{-4}	Zn^{+2}	
5.8×10^{-6}	Hg^{+2}	
9.7×10^{-5}	Cd^{+2}	
2.3×10^{-5}	Ba^{+2}	
1.4×10^{-5}	Mn^{+2}	
1.3×10^{-4}	Sn^{+2}	
2.1×10^{-4}	Pb^{+2}	
1.0×10^{-5}	Cr^{+3}	الايونات الثلاثية الموجبة والايونات السالبة
9.5×10^{-5}	Al^{+3}	
1.4×10^{-5}	Fe^{+3}	
1.0×10^{-4}	Bi^{+3}	
2.4×10^{-5}	Se^{+4}	
-7.6×10^{-9}	Cr^{+6}	
-9.2×10^{-11}	Br^-	
-9.2×10^{-11}	I^-	
-9.6×10^{-11}	NO_3^-	
-4.7×10^{-9}	MoO_2^{-2}	
-1.0×10^{-8}	PO_4^{-3}	

التطبيقات التحليلية:

تقدير ايون اليورانيوم في الصخور الفوسفاتية:

تم تقدير اليورانيوم في الصخور الفوسفاتية حيث تم اخذ (3) نماذج من الصخور الفوسفاتية من الشركة العامة للمسح الجيولوجي والتعدين وتم قياس كمية اليورانيوم الموجودة فيها باستخدام طريقة التفلور كطريقة قياسية وباستخدام طريقة الإسقاط على منحنى المعايرة المرسوم ما بين شدة التفلور والتركيز باستخدام مجموعة محاليل ذات تراكيز قياسية تم إيجاد تركيز اليورانيوم في هذه النماذج ، وكذلك تم تقدير اليورانيوم على هيئة أيون اليورانيوم (UO_2^{2+}) بطريقة الأقطاب المختارة الايونات وباستخدام القطب المحضر حيث تم تحويل جميع اليورانيوم في هذه النماذج إلى أيون اليورانيوم UO_2^{2+} باستخدام وسط حامضي وبمدى pH من (3.5 - 4) والجدول رقم (4) يوضح النتائج المستحصلة:

جدول رقم (4): النتائج باستخدام الطريقة القياسية والطريقة المجهادية

%Recovery	ISE of UO_2^{2+} ppm	الطريقة القياسية ⁽⁹⁾ ppm	اسم النموذج	رقم النموذج
97.01	42.2	43.5	Ollitic	1
97.02	35.9	37	Bone	2
97.20	41.8	43	Phosphorite	3

يلاحظ من الجدول أعلاه النتائج العملية تكاد تكون مقاربة نوعا ما للتراكيز الحقيقية لأيون اليورانيوم القياسية وهذا يدل على دقة وضبط هذه الطريقة التحليلية.

الاستنتاجات:

في هذا العمل تم استخدام المركب **Dibenzo-18-Crown-6 (DB18C6)** كمادة فعالة ناقلة و **PVC** كمادة حاملة و **DOPP** كمادة ملدنة لتقدير ايون اليورانيوم UO_2^{2+} باستخدام تقنية الأقطاب المختارة الايونات، استجابة هذه الأقطاب تكون خاضعة للاستجابة النيرنستية ويميل نيرنستي قدره $29 \frac{mV}{decade}$ لمدى تراكيز يتراوح بين () 1×10^{-7} - 1×10^{-1} وزمن استجابة سريع قدره 25 ثانية وبعمق زمني قدره 28 يوم وبمدى pH يتراوح من (9-4) ، وقد تم استخدام هذه الأقطاب عمليا لتقدير ايون اليورانيوم في بعض أنواع الصخور الفوسفاتية.

المصادر:

- 1- عبد العزيز إبراهيم و معنصم إبراهيم خليل " كيمياء اللانثيدات والاكثينيدات " جامعة الملك ابن سعود ، ص(22-25)، (1998).
- 2- Z. Marezenko , M. Balcerzac, (2000) " **Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis** " 1st Ed., Elsevier science B.V. ; New York , 446 ,
- 3- P. C. Burns. (1999), **Am. Mineral.**, **84** ,1661.
- 4- P. Nockumann , S. Kelly , M. Rikvan and C. G. Walrand , ,(2007), **Inorg. Chem.**, **46** , 1335.
- 5-P. Jeffrey Hay, R.L. Martin, and G. Schreckenbach, (2000) , **J. Phys. Chem.**, **104** (26), 6259.
- 6-G.A. Shamov, and G. Schreckenbach, (2006) , **J. Phys. Chem.**, **110** (30), 9486.
- 7- H. Rohwer, N. Rheeder, and E. Hosten, (1997), **Anal. Chem. Acta**, **341**, 263.
- 8- V.V. Rublev, and K. S. Kiseleva, (1978), **Anal. Chem.**, **33**, 599.
- 9- Vogel's, (1979)," **Text book of Macro and Semi micro Qualitative Inorganic Analysis**" 5th. Ed., longman, New York, 539.
- 10- M. Shamsipur, A. Solemanpour, M. Akhond, H. Sharghi and A.R. Massah, (2002), **Talanta**, **58**, 237-243.

- 11- A. Craggs, G.J. Moody, and J.D.R. Thomas, (1974), **J. Chem. Educ.** **51**, 541.
- 12- V.K. Gupta, R.N. Goyal, S. Agarwal, P. Kumar and N. Bachheti, (2007), **Talanta**, **71**, 798.
- 13- D. Harvey, (2000), "**Modern Analytical Chemistry**" **2nd. Ed.** McGraw-Hill, New York, 475-477.
- 14- D. A. Skooge, D. M. West, F. J. Holler and S. R. Crouch, , (2004) "**Fundamentals of Analytical Chemistry**" **8th Ed.**, Brooks-Cole, United States, 599.
- 15- M. M. Al-Rufaie,(2004), **M. Sc. Thesis**, Babylon University.
- 16-P. Buhlmann, and Y. Umezaawa, (1999), **Electroanalysis**, **11**, 687.

Preparation of UO_2^{2+} as ion selective electrode depend on active substance dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) by using PVC polymer

Abbas noor Al-Sharify/ Sadiq Jaafir Baqir/ Hyder Yahya Ahmed

Babylon University/ College of Science/ Chemistry Department

Abstract

A Uranyl (II) ion- selective electrode was prepared, depend on the active material Dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) as a sensor, deposited on a poly vinyl chloride (PVC) plasticizer substance in the polymer, by using Di-n-Octyl phenyl phthalate (DOPP) as a membrane, the behavior and characteristics properties of this electrode have been studied.

It respond for the concentration range (1×10^{-7} - 1×10^{-1}) mol/L of uranyl ion with nernst linearity slope equal to 29 mV/decade of activity and correlation coefficient was about (0.9990).

The selectivity coefficient K_{ij}^{pot} of this electrode was calculated, in the presence of some interfering cations and anions with certain uranyl (II) ion solutions.

It was found that the range of pH response is (4-9), with response time (25) sec. at (298) K, and the electrode lifetime was found (28) days.

Key words: Ion Selective Electrode, UO_2^{2+} , DB18C6 .