مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (37) العدد (1) 2015
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (37) No. (1) 2015

تصنيع الكترود جديد بغشاء PVC منتقي لأيون اللانثانيوم (III) يعتمد على معقد باراالدهيد فينيل هيدرازون مع اللانثانيوم (III) كمادة فعالة الكتروكيميائيا

الدكتورة هاجر نصر ناصر*

(تاريخ الإيداع 2 / 11 / 2014. قُبِل للنشر في 15 / 1 /2015)

□ ملخّص □

تم تصنيع الكترود جديد بغشاء PVC منتقي لأيون اللانثانيوم الثلاثي يعتمد على معقد باراالدهيد فنيل هيدرازون مع اللانثانيوم كمادة فعالة الكتروكيميائيا. أبدى الالكترود الغشائي المحضر انتقائية جيدة تجاه ايون La^{+3} بوجود العديد من الايونات المعدنية الأخرى ، كما درس تأثير العديد من البارمترات على أداء هذا الالكترود ، مثل: تركيب وطبيعة المادة الملدنة ، وكمية الاضافة المستخدمة ضمن الغشاء ، فكانت استجابة الالكترود نيرنستية أو بقرب النيرنستية تبعا لطبيعة الملدن المستخدم عند ثبات النسب الأخرى من مكونات الغشاء ، بمجال خطي واسع يتراوح بين (1×10^{-7} M – 1×10^{-1} M) بميل 20±1 mv/decade وحد كشف بحدود 7×10^{-8} M ، كما انه يعمل ضمن مجال pH واسع يتراوح بين 3,8–8 وزمن استجابة أقل من 30 ثانية ، واستخدم الالكترود المقترح بنجاح لتحديد ايون اللانثانيوم الثلاثي في عينات مائية قياسية ، كما يمكن استخدامه بصفة الكترود كاشف في المعايرة الكمونية باستخدام EDTA .

الكلمات المفتاحية : الكترود غشاء PVC ، لانثانيوم (III) ، باراالدهيد فنيل هيدرازون .

*أستاذ مساعد– قسم الكيمياء– كلية العلوم – –جامعة تشرين – اللاذقية– سورية.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (37) العدد (1) 2015
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (37) No. (1) 2015

Synthesis of a New PVC membrane selective electrode for the Determination of Lanthanum(III)Based on Paraldyhed phenyl hedrazon as an Electroactive Metarial

Dr. Hajar Naser Nasser*

(Received 2 / 11 / 2014. Accepted 15 / 1 /2015)

□ ABSTRACT □

In this study, a new poly(vinyl chloride) (PVC) membrane electrode for La^{3+} ion based on paraldyhed phenyl hedrazon as an electroactive material was prepared.This electrode revealed good selectivity for La^{3+} over a wide variety of other metal ions. Effects of experimental parameters such as membrane composition, nature and the amount of plasticizer, the amount of additive on the potential response of La^{3+} electrode were investigated. The electrode exhibited a Nernstian slope of 20.0±1.0mV per decade of La^{3+} over a concentration range of 1×10^{-7} to 1×10^{-1}M of La^{3+} in the pH range 3.8–8.0. The response time was about 30 s and the detection limit was 7×10^{-8} M. The electrode couldbe used for at least one month without a considerable divergence in potential. The proposed electrode was used for the determination of lanthanum in a standard solations andwas successfully applied as an indicator electrode for potentiometric titration of La^{3+} with EDTA.

Keywords*:* lanthanum (III), paraldyhed phenyl hedrazon, polymer membrane electrodes, potentiometry .

***Associate Professor, Chemistry Department, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.**

مقدمة:

اكتشف اللانثانيوم من قبل الكيميائي السويدي كارل كوستاف موساندير عام 1839 م، وهو عنصر فلزي أبيض فضي اللون ، ينتمي إلى العناصر الأرضية النادرة ، وينتشر بشكل واسع لكن بتراكيز منخفضة ،حيث يحتل الترتيب الثامن والعشرين من حيث وجوده في القشرة الأرضية [1–3]. و يوجد عادة مع السيريوم ومعادن نادرة أخرى ، ويوجد اللانثانيوم في خامات الأرض المعدنية النادرة مثل المونازيت والباستنازيت، ويمكن إنتاجه أيضاً في المفاعلات النّوويّة بوساطة انشطار اليورانيوم أو الثوريوم أو البلوتونيوم , كما يتفاعل بسرعة وبصورة مباشرة مع الكربون والنيتروجين والبور والسيلينيوم والسيليكون والفوسفور والكبريت والهالوجينات ، ويتأكسد بسرعة عند تعرضه للهواء.

يعد اللانثانيوم من المواد الهامة ، لاستخدامه في العديد من الصناعات ،مثال ، الإضاءة الكربونية، وخصوصاً في صناعة السينما لإضاءة الأستوديوهات . تستهلك هذه الاستخدامات نحو 25% من مركبات اللانثانيوم، وصناعة أنواع خاصة من الزجاج الضوئي، مثل الزجاج الممتص للأشعة تحت الحمراء، وكذلك في عدسات الكاميرات والتلسكوبات، بسبب معامل الانكسار العالي[2–4] ،كما يدخل في صناعة عدد من السبائك المستخدمة في صناعة حجر ولاعات السجائر، وتستخدم العديد من مركبات اللانثانيوم من أكاسيد وكلوريدات كمواد محفزة في بعض الصناعات، مثال ، صناعة البترول وخلايا الوقود ويستعمل بكميات صغيرة لتحسين مطاوعة الحديد الصلب، وزيادة مقاومتها، وفي العديد من المنتجات المستخدمة لإزالة الفوسفاتات التي تغذي بعض أنواع الطحالب في أحواض السباحة , والجدير بالذكر استخدام (لانثانيوم–باريوم) لتقدير عمر الصخور وخامات المعادن [5–7]، لكن استخدامها محدود.

أدى التطور في علوم الكيمياء على اختلاف أنواعها ، إلى دراسة العديد من العناصر مثل اللانثانيوم وغيره واستخداماتها الممكنة ، لكن لابد من الأخذ بالحسبان النتائج السلبية لاستخدام هذه العناصر أو مركباتها ، إذ يستخدم اللانثانيوم في الصناعة، لكن وجود الأثار السامة لمركباته تتطلب المراقبة الدورية والمستمرة لكميته ضمن العينات البيئية المختلفة ، و تعد معظم التقانات على اختلاف أنواعها، الطيفية، الكروماتوغرافية ، وغيرها من التقانات التي تستخدم في تحديد نزر العناصر المعدنية مثل اللانثانيوم والعناصر الموجودة معه تحتاج إلى عملية فصل على عدة مراحل ، وهذا يتطلب زمنا طويلا ، بالتالي دقة منخفضة في القياس ، إضافة إلى الكلفة المرتفعة ، إلا أن هذه الطرائق لاتفي بالغرض المطلوب من حيث الانتقائية ، والحساسية ، والدقة ، لتحديد نزر اللانثانيوم [8] . تعد التقانات المستخدمة في الطرائق الالكتروكيميائية المختلفة فعالة في تحديد العناصر أو نزر هذه العناصر لما تتميز به عن غيرها من التقانات ، بالدقة ، والتكرارية في القياس، والكلفة المنخفضة ، والحفاظ على مواصفات العينة المدروسة لاسيما باستخدام الالكترودات الانتقائية للأيونات، حيث تم تصنيع العديد من الالكترودات الانتقائية للأيون La^{+3} لكنها لم تكن بالحد المطلوب نتيجة لمجالها الخطي الضيق من جهة ، ووجود التداخلات من قبل العديد من الايونات المعدنية الأخرى أثناء اجراء القياس من جهة أخرى [10,9] . تعد المادة الفعالة المستخدمة في الالكترودات الانتقائية ، أهم مكونات الغشاء ، وتلعب الدور الأكبر في الانتقائية تجاه أيون محدد عند استخدامها بنسبة معينة ضمن الغشاء ، وهذا بدوره أدى إلى زيادة الاهتمام بدراسة معقدات مرتبطة عضوية –معدن لاستخدامها كمادة فعالة كهروكيميائيا ضمن تركيبة الغشاء الإنتقائي للايون ، حيث تتميز المرتبطات العضوية التي تحتوي ضمن بنيتها مجموعات كبريتية أو آزوتية أو أي ذرة لديها أزواج الكترونية غير مرتبطة بقدرتها على الارتباط مع أيونات المعادن الانتقالية والمعادن الثقيلة كما تتميز الالكترودات الإنتقائية إضافة لكونها أدوات اساسية لتحديد وقياس العديد من الأيونات [11]

بخصائص فريدة عن الحساسات الالكتروكيميائية الاخرى بقدرتها على إعطاء معلومات مباشرة لنشاط الايون المدروس من خلال قدرتها على القياس الكموني المباشر لفعالية هذا الايون ، حتى ضمن أعقد التركيبات مثل ، الدم ، والبول، والمركبات الدوائية وغيرها [12-14].

أهمية البحث وأهدافه :

تكمن أهمية البحث في كونه إضافة علمية ترفد طرائق التحليل الأخرى بطريقة تحليلية جديدة سهلة ، وقليلة التكاليف تسمح بتعيين أيونات اللانثانيوم في المحاليل المائية ، باستخدام معقدات يشكلها الهيدرازون مع اللانثانيوم كمادة فعالة الكتروكيميائيا ضمن غشاء PVC المنتقي لأيون اللانثانيوم ، مما يسمح بالمراقبة الدقيقة والسريعة لمحتوى هذا العنصر حيثما وجد . يهدف البحث إلى استخدام المعقد الذي يشكله المركب باراالدهيدفنيل هيدرازون مع اللانثانيوم كمادة فعالة الكتروكيميائيا جديدة ضمن غشاء PVC كغشاء منتقي لأيون اللانثانيوم ، ثم دراسة تأثير العديد من العوامل على عمل هذا الالكترود مثال ، مكونات الغشاء ، وطبيعة المادة الملدنة، وتأثير الاضافات ، والخصائص التحليلية الأخرى ، كزمن الإستجابة ، وتأثير pH الوسط على عمل الالكترود، ودراسة مدى تأثير تداخل الأيونات الموجودة في المحلول مع أيون اللانثانيوم وغيرها من العوامل الأخرى التي قد تلعب دورا مؤثراً في عمل الإلكترود ، ومن ثم إجراء بعض التطبيقات العملية لتحديد اللانثانيوم في عينات طبيعية باستخدام الالكترود نفسه .

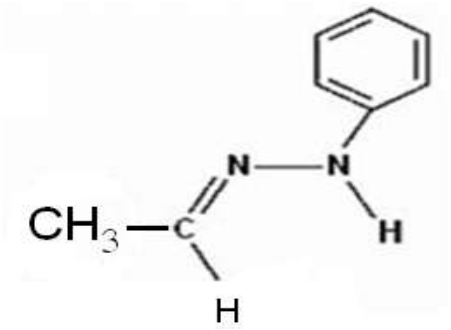
طرائق البحث ومواده:

جميع الكواشف والمواد المستخدمة كانت من الدرجة التحليلية وبنقاوة عالية.

- معقد باراالدهيد فينيل هيدرازون مع اللانثانيوم "مادة فعالة محضرة مخبرياً".
- PVC ذو الوزن الجزيئي المرتفع نسبياً.
- دي بوتيل فتالات $C_{16}H_{22}O_4$ (DBP)، دي اوكتيل فتالات $C_{24}H_{38}O_4$ (DOP)، دي اوكتيل سبيكات DOS من شركة MERCK
- تترا فنيل بورات صوديوم $Na[B(C_6H_5)_4]$ (NaTPB) من شركة MERCK.
- تترا هيدروفوران THF C_4H_8O من شركة MERCK .
- محلول قياسي للانثانيوم محضر مخبريا باستخدام نترات اللانثانيوم من شركة MERCK بوسط من حمض الآزوت لمنع عملية الحلمأة.

تحضير باراالدهيد فنيل هيدرازون [16,15]:

نضيف 0.02 مول من فنيل هيدرازين إلى 0.02 مول من باراالدهيد في وسط حمضي ضعيف باستخدام حمض الخل الممدد بنسبة 2:10 بدرجة حرارة المختبر، و تتم إضافة الفنيل هيدرازين بحذر شديد مع التحريك المستمر لمدة ساعة يتشكل راسب بلون أصفر مخضر يترك ضمن وعاء التفاعل لمدة نصف ساعة ثم يفصل بالترشيح ويجفف عند درجة حرارة لاتتجاوز 60 درجة مئوية ويتم تشكيل بلورات الهيدرازون الناتج باستخدام محل مناسب مثل الإيثانول المطلق حيث نحصل على بلورارات بلون أصفر مخضر.



الشكل (1) بنية باراالدهيد فنيل هيدرازون المستخدم كمادة فعالة الكتروكيميائيا ضمن غشاء PVC .

تحضير معقد الهيدرازون مع اللانثانيوم: [18,17]

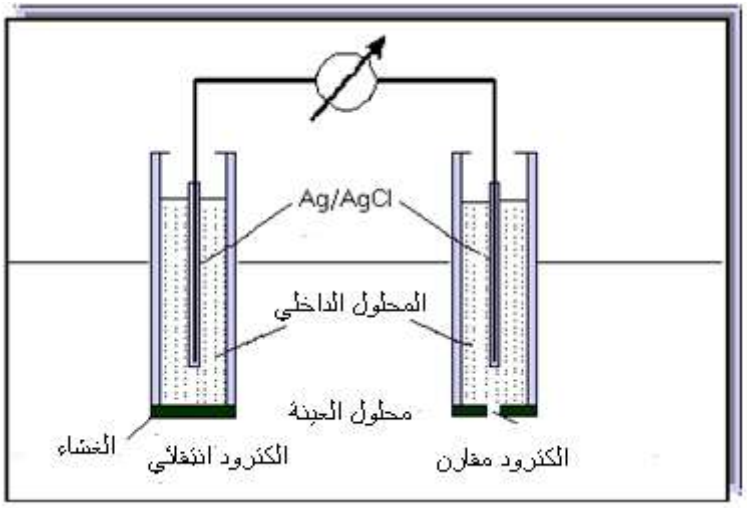
تم الحصول على المعقد من خلال تفاعل الايون المعدني المدروس(La^{3+}) مع مركب باراالدهيد فنيل هيدرازون، وكانت نسبة التفاعل (معدن–مرتبطة عضوية) هي (1:1) أجريت عملية الاصطناع باستخدام محلول 0.01 مول من الايون المدروس في مزيج من الايثانول والماء ثنائي التقطير بنسبة (1:1)، ومحلول 0.01 مول من المركب مركب باراالدهيد فنيل هيدرازون في الأسيتون، بعد إضافة المحلول العضوي على دفعات إلى محلول الأيون المعدني مع التحريك المستمر يتشكل راسب بلوري ناصع البياض، رشحت بعدها البلورات الناتجة وغسلت عدة مرات بمزيج من الايثانول والماء المقطر،وتم بعد ذلك تجفيفها في مجفف فوق خماسي أكسيد الفوسفور ، وحفظت في الثلاجة.

تحضير الكترود غشاء PVC :

حضر الغشاء المنتقي لأيون اللانثانيوم بحل الكمية المناسبة من المعقد (38.5 mg) في أقل كمية من النترا هيدرو فوران THF ، ثم حضر مزيج من مسحوق PVC (105 mg) والمادة الملدنة DOP ، أو DBP ، أو DOS (185.5 mg)، ونترا فنيل بورات الصوديوم كمادة إضافية إلى الغشاء (21 mg)، وتحل في أقل كمية من THF ، نضيف المحلولين السابقين إلى بعضهما البعض مع التحريك لمدة عشرين دقيقة للحصول على مزيج متجانس ثم نسكب المزيج الناتج في طبق بتري زجاجي قطر 7 Cm ويترك بدرجة حرارة المختبر على الأقل 24 ساعة ليتثني للمحل بالتبخر فنحصل على غشاء PVC وزنه 0.35 g [17]. نعزل جزء منه باستخدام اداة حادة وبحذر شديد ثم يلصق إلى نهاية أنبوب بلاستيكي PVC باستخدام محلول PVC في THF كمادة لاصقة ، يملأ الأنبوب بمزيج من محلول نترات اللانثانيوم تركيزه1×10^{-3} مول /لتر المحضر من المحلول الأم وكلوريد البوتاسيوم 1×10^{-1}مول/لتر بنسبة 1:1 كمحلول داخلي . هيئت الالكترودات المحضرة بنقعها ضمن محلول نترات اللانثانيوم بتركيز1×10^{-2}مول/لتر لمدة 24 ساعة ثم غسلت بالماء ثنائي التقطير حتى الحصول على قيمة ثابتة للكمون قبل الاستخدام .

الخلية المستخدمة في قياس الكمون :

أجريت جميع القياسات باستخدام مقياس ميلي فولط رقمي (DT9205A – DIGITAL MULTIMETER) واستخدم سلك فضة مغطى بطبقة من كلوريد الفضة Ag/AgCl كالكترود مقارن داخلي والكترود Ag/AgCl Part , TYPE : REF361 (No : E21M003,) كالكترود مقارن خارجي ويمكن تمثيل الخلية الالكتروكيميائية لقياس الكمون بالشكل (2) التالي:



الشكل (2) يبين نموذج الخلية الكمونية المستخدمة

Ag/AgCl /المحلول الداخلي/الغشاء المنتقي للايون/محلول العينة/ جسر ملحي (KCl 1 M) / Ag/AgCl

تمت دراسة الالكترود المقترح عن طريق قياس EMF_S لمحاليل La^{3+} تغطي مجال تراكيز من 1×10^{-8} مول/لتر حتى التركيز 1×10^{-1} مول/لتر وتم ضبط قيم pH المحلول باستخدام HNO_3 أو NaOH أثناء دراسة مجال الـ pH الذي يعمل ضمنه الإلكترود كما حدد زمن الاستجابة للإلكترود من خلال قياس الزمن اللازم لوصول الكمون إلى قيمة ثابتة ضمن تراكيز مختلفة لمحاليل $La(NO_3)_2$ بحيث يكون كل تركيز يساوي عشر أضعاف التركيز المقاس قبله .

النتائج والمناقشة:

دراسة تأثير مكونات الغشاء:

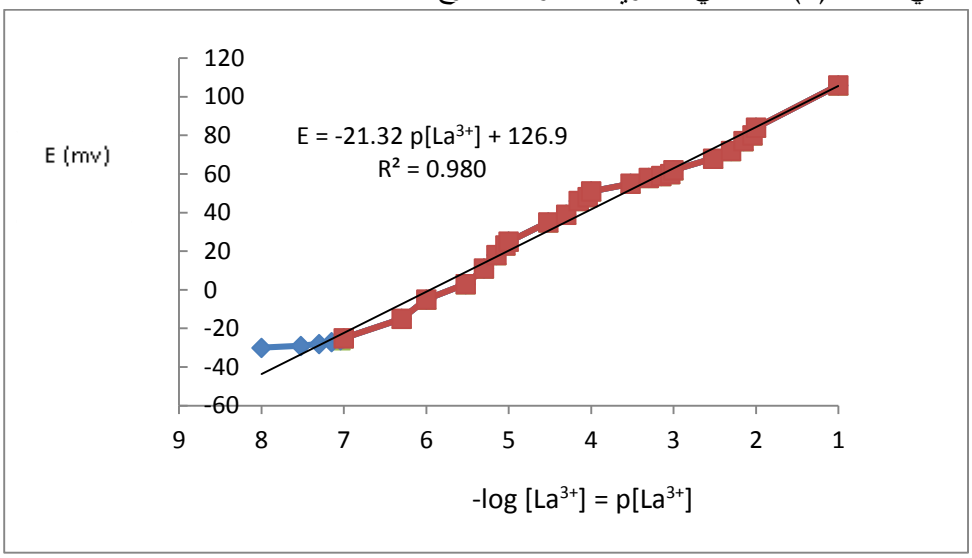
تتعلق حساسية وانتقائية الغشاء المنتقي للأيونات بمكونات الغشاء وطبيعة المادة الملدنة والاضافات المستخدمة [19–20] ، لذا تعد دراسة تأثير مكونات غشاء PVC دراسة هامة كونها تؤثر بشكل مباشر على جميع الخصائص التحليلية للغشاء الحساس مثل المجال الخطي ، وزمن الاستجابة ، وعمر الالكترود ، والانتقائية ، والحساسية ، والثبات الكيميائي ، كما تلعب نسبة مسحوق PVC إلى المادة الملدنة دوراً هاماً ؛ إذ وجد من خلال الكثير من الدراسات بأن أفضل نسبة كانت 1:2 ملدن : PVC على الترتيب [21] ،إذ إن الكمية المرتفعة من مسحوق PVC تجعل الغشاء كثيفاً جدا مما يعيق عملية انتقال الكاتيونات داخل الغشاء ، أما الكمية القليلة فتجعل المقاومة الميكانيكية للغشاء ضعيفة، وهذا بدوره يعطي غشاءاً هشاً يتلف بسهولة ضمن المحاليل المائية [3]. يعد ثابت العزل الكهربائي للطور الغشائي وحركيات حامل الأيون ومعقداته المعدنية من العوامل التي تؤثر بشكل مباشر على استجابة وخصائص الالكترود[22] . لذا قمنا بدراسة تأثير مكونات الغشاء على الإستجابة الكمونية لإلكترود اللانثانيوم المحضر لدينا ولحظنا تحسن استجابة الالكترود بشكل كبير بوجود أملاح انيونات أليفة للدهون (Lipophilic) ؛ إذ تبين أن الالكترود يستجيب بشكل ضعيف لأيون اللانثانيوم بغياب الإضافة المشار إليها فلم يتجاوز الميل 14 mv/d بالنسبة للغشاء الذي يحتوي على 11% من المادة الفعالة الكتروكيميائيا لكن وجود إضافة من ملح تترا فنيل بورات الصوديوم بنسبة 6% من وزن الغشاء أدت إلى زيادة الميل لدرجة حادة حتى بلوغه القيمة 20±1mv/decad. للغشاء المكون من (11% مادة فعالة الكتروكيميائيا و 30% مسحوق PVC و 53% من المادة الملدنة DBP ، أو DOS و 6 %

تترافيل بورات الصوديوم) و مجال واسع لتركيز أيون اللانثانيوم (1×10^{-7} حتى التركيز 1×10^{-1}) مول/لتر وحد كشف بحدود 7×10^{-8} mol/L ونبين في الجدول (1) تأثير مكونات الغشاء على خصائصه التحليلية .

الجدول(1) تركيب الأغشية وقيم الميل والمجال الخطي لمختلف النسب المدروسة الداخلة في تركيب غشاء PVC منتقي لأيون La^{3+}.

الرقم	PVC	DBPH%	IP%	NaTBP%	الميل	المجال الخطيM	R^2
1	33	66	1	–	–	–	–
2	33	65	3	–	–	–	–
3	30	65	5	–	10	1×10^{-4}– 1×10^{-1}	0.991
4	30	63	7	–	12	1×10^{-5}–1×10^{-1}	0.987
5	30	59	11	–	14.6	7×10^{-6}– 1×10^{-2}	0.9765
6	30	56	11	3	14.83	1×10^{-5}–1×10^{-1}	0.998
7	30	53	11	6	21.32	1×10^{-7}–1×10^{-1}	0.980
8	30	53 DOP	11	6	15.88	1×10^{-6}– 1×10^{-1}	0.992
9	30	53 DOS	11	6	21.34	1×10^{-6}– 1×10^{-1}	0.988

ونبين في الشكل (3) المنحني العياري للالكترود المقترح.

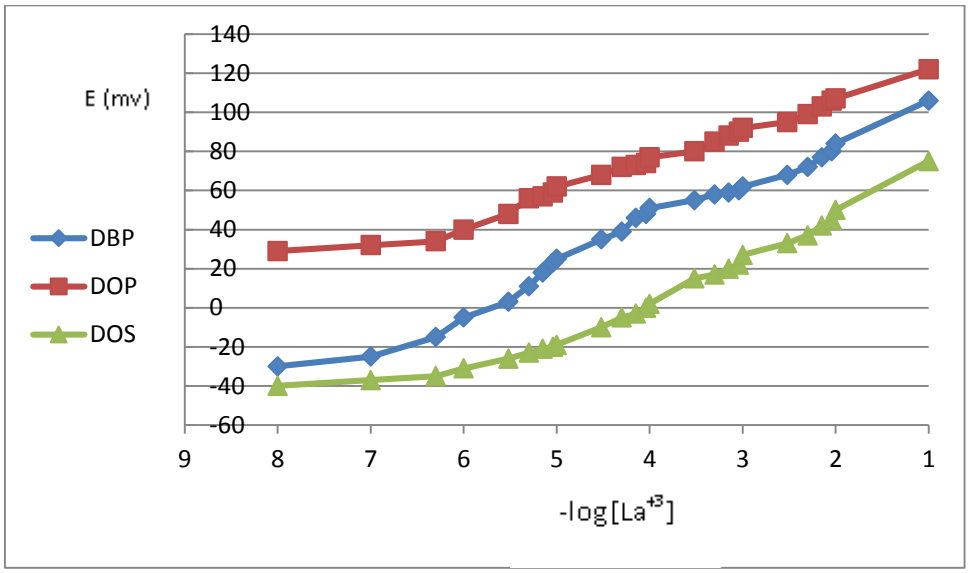


الشكل(3) المنحني المعياري لإلكترود غشاء PVCمنتقي لأيونات اللانثانيوم((11% مادة فعالة الكتروكيميائيا و 30% مسحوق PVC و 53% من المادة الملدنة DBP ، أو DOS و 6 % تترافنيل بورات الصوديوم))

دراسة تأثير طبيعة المادة الملدنة :

تلعب طبيعة المادة الملدنة دوراً هاماً في تحسين خصائص الإلكترود المنتقي للأيونات من خلال تأثيرها المباشر على ثابت العزل الكهربائي لوجه الغشاء [23,22]. تم استخدام ثلاثة ملدنات مختلفة القطبية من أجل التعرف على تأثير طبيعة الملدن المستخدم في استجابة الالكترود المنتقي لأيونات اللانثانيوم وفق النسب المشار إليها سابقا، ثم رسمت العلاقة بين الإستجابة الكمونية لكل الكترود و تركيز أيون اللانثانيوم ضمن المحلول . دلت نتائج الدراسة أن

استخدام DBP أو DOS كمادة ملدنة في الغشاء يبدي إستجابة نيرنستية أفضل من DOP ؛ إذ بلغ الميل 20±1 mv/ decade باستخدام DOS أو باستخدام DBP و 15.8 باستخدام DOP عند النسب نفسها من مكونات الأغشية . يظهر الشكل (4) تغيرات الإستجابة الكمونية لكل الكترود مع تغير تركيز أيون اللانثانيوم في المحلول المدروس ، من أجل مواد ملدنة مختلفة.



الشكل (4) تغيرات كمون الخلية للالكترود ذو التركيب ((11% مادة فعالة الكتروكيميائيا و 30% مسحوق PVC و 53% من المادة الملدنة و 6 % تترافنيل بورات الصوديوم) باستخدام ملدنات مختلفة .

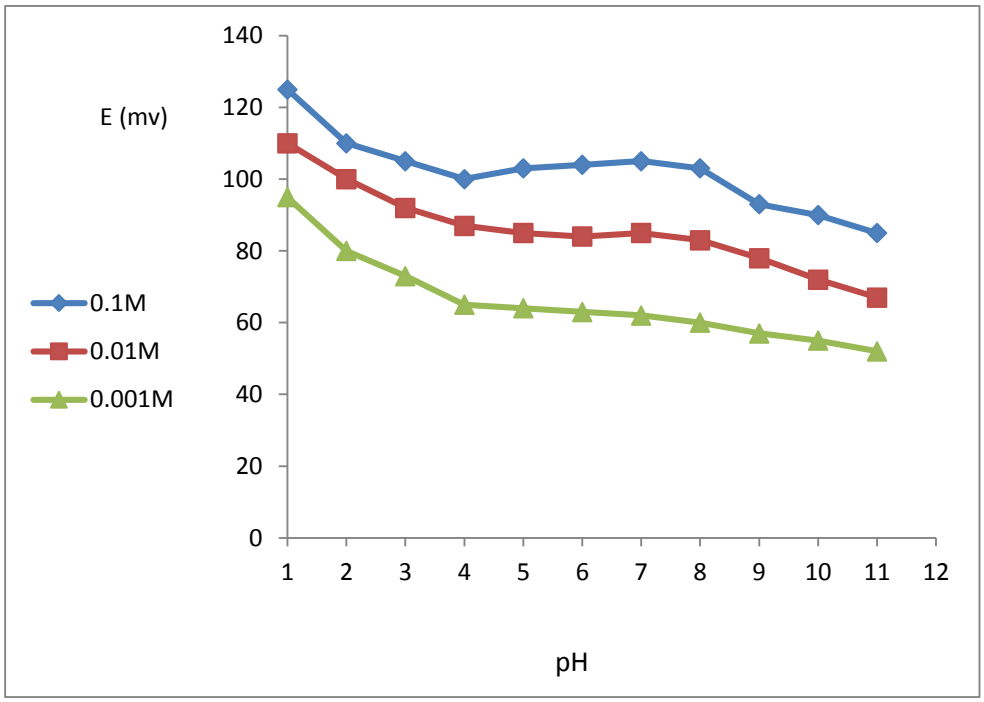
دراسة تأثير الإضافات على استجابة الالكترود :

تبين من خلال الدراسة أن وجود إضافة من تترا فنيل بورات الصوديوم NaTBP بنسبة 6% من وزن الغشاء يحسن إستجابة الالكترود ؛ إذ كان الميل بجوار القيمة 14 mv/d بدون وجود الإضافة وقد وصل هذا الميل بوجود الإضافة إلى القيمة 20±1 mv/d. يعود ذلك إلى أن أنيونات TPB^- من الأنيونات المحبة للدهون ، لذا فإن استخدامها كمادة إضافية في الأغشية المنتقية للكاتيونات ، يخفّض من المقاومة الأومية للغشاء ، وهو بالتالي يحسن من الاستجابة الكمونية والانتقائية ، و يخفض من تأثير التداخلات التي قد تحدث بوجود بعض الأنيونات ضمن العينة المدروسة [24-27].

دراسة تأثير pH الوسط على أداء الالكترود :

غمرنا خلية الالكترود المقترح بوجود الكترود pH زجاجي ضمن محاليل La^{3+} بتراكيز مختلفة (1×10^{-1}, 1×10^{-2}, 1×10^{-3} مول / لتر ثم غيرنا قيمة pH وسط هذه المحاليل ضمن المجال 1-11 بإضافة حجم ضئيل من HNO3 أو NaOH بتركيز يتراوح بين (1 M – 0.1M)[27,1] ، أخذت قيمتا الكمون و pH المحلول بعد كل إضافة عند درجة حرارة المختبر ، رسمت المنحنيات E=f(pH) لكل تركيز مدروس الشكل (5) . يبين المخطط البياني بقاء الكمون ثابتا من القيمة 3.8 وحتى القيمة 8 ، لذا تعدّ هذه النتيجة قاعدة أساسية لعمل الإلكترودات الإنتقائية للمعادن الإنتقالية وأيونات المعادن الثقيلة ، والتي أكدتها دراسات عديدة سابقة [28-30] . يفسر التغير الحاصل عند قيم pH أكبر إلى إمكانية تشكل معقدات مائية لأيون اللانثانيوم مثل $La(OH)^{2+}$ ، $La(OH)_2^+$ ،

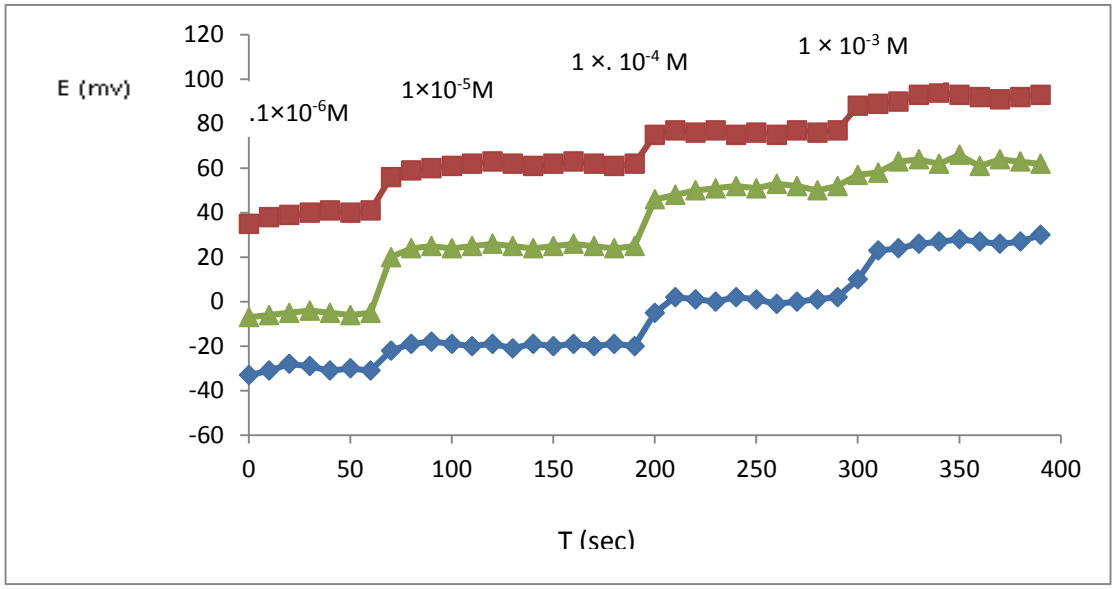
$La(OH)_3$, و إلى الاستجابة الكمونية المتزامنة للالكترود المقترح تجاه ايونات H^+ و La^{3+} عند القيم الصغيرة [33- 31,3,2] .



الشكل (5) تاثير pH المحلول على الإستجابة الكمونية للإلكترود المقترح ((11% مادة فعالة الكتروكيميائيا و 30% مسحوق PVC و 53% من المادة الملدنة DBP و 6 % تترافنيل بورات الصوديوم)) عند تراكيز مختلفة لأيونات La^{3+} .

استجابة وزمن حياة الالكترود :

حدد زمن الاستجابة للالكترود المقترح بقياس الزمن اللازم لبلوغ الكمون قيمة ثابتة ضمن محاليل مختلفة التراكيز أيون La^{3+} (1×10^{-3} – 1×10^{-6}) مول / لتر ؛ إذ وصل الكمون إلى قيمة ثابتة بزمن يتراوح بين 20 وحتى 30 ثانية تبعا لطبيعة الملدن المستخدم ، وكذلك تركيز العينة المدروسة حيث لحظنا أن الزمن اللازم لبلوغ قيمة ثابتة للكمون يزداد بحدود 5 ثانية تقريبا بازدياد تركيز العينة المدروسة من أجل التراكيز الأكبر من 1×10^{-4} الشكل (6). تعود سرعة الإستجابة إلى سرعة عمليات التعقيد بين La^{3+} والمادة الفعالة المستخدمة كحامل للأيون في الالكترود المقترح ، وقد دلت تغيرات الخصائص التحليلية للإلكترود المقترح إلى إمكانية إستخدامه لأكثر من شهر حتى الآن من دون أن يحدث تغير يذكر في خصائصه ؛ إذ بقي زمن استجابته ثابتا ، وكذلك حافظ على قيمة ثابتة تقريبا للميل .



الشكل (6) زمن الإستجابة الكمونية للإلكترود المقترح ((11% مادة فعالة الكتروكيميائيا و 30% مسحوق PVC و 53% من المادة الملدنة DBP ، أو DOS و 6 % تترافنيل بورات الصوديوم)) عند تراكيز مختلفة لأيونات La^{3+}.

انتقائية الالكترود :

تعد معاملات الانتقائية لكل الكترود جديد من أهم الخصائص التحليلية له ، لذا حسبت معاملات الانتقائية الكمونية $K^{MPM}_{La^{+3},M}{}^{+n}$ للالكترود المقترح لدينا باستخدام طريقة الكمون الموافق Matched Potential Method (MPM) التي لا تعتمد إطلاقا على علاقة Nicolsky – Eisenman كما نصحت بها IUPAC عام 1995 كطريقة مناسبة للأغراض التحليلية ، كما يمكن استخدام هذه الطريقة حتى لو لم تكن استجابة الالكترود نيرنستية وفق العلاقة التالية : [35,34]

$$= (á_A - a_A)/ a_B K^{MPM}_{La^{+3},M}{}^{+n}$$

حيث أن $á_A$ يمثل فعالية معلومة للأيون الرئيس A ضمن محلول يضاف إلى محلول قياسي للأيون A فعاليته a_A مسببا زيادة في الكمون المقاس وa_B فعالية الأيون المتداخل في القياس والذي يضاف بدوره إلى المحلول القياسي للأيون A ذي الفعالية a_A حتي يعطي التغير السابق نفسه في الكمون . علما أن التركيز المستخدم في علاقة نرنست هو التركيز المولاري وليس الفعالية ، وفي هذه الحالة سيكون لدينا خطأ بسيط في القياس يمكن اهماله عند استخدام محاليل ممددة ، حيث يعتبر التركيز مساويا للفعالية .

تبين النتائج المدرجة في الجدول (2) ذات القيم الصغيرة لمعاملات الانتقائية الكمونية أن الالكترود المقترح المستند على معقد باراالدهيد فنيل هيدرازون مع اللانثانيوم كمادة فعالة الكتروكيميائيا ، يبدي إنتقائية عالية لأيونات اللانثانيوم بوجود أيونات قلوية وقلوية ترابية وكذلك أيونات معادن إنتقالية ، حيث أن $K^{pot}_{AB}<1$ مما يعني أن مثل هذه الالكترودات المنتقية للايونات تتجاوب وفق علاقة نرنست مع الايون الرئيسي A بانتقائية أعلى من الأيون المعيق B، فكلما صغرت قيمة $K^{pot}_{A,B}$ كان الالكترود أفضل أداء تجاه الأيون الرئيسي A وكان التجاوب محصوراً فيها ، فإذا كانت قيمة $K^{pot}_{AB} = 0{,}1$ فهذا يعني أن الالكترود يتحسس تجاه الايون الرئيس A بعشرة أضعاف من تحسسه للايون

المعيق B، أما عندما يكون الالكترود متحسساً لكلاهما بشكل متكافئ فيكون $K_{AB}^{pot} = K_{BA}^{pot} = 1$ وفي هذه الحالة لا يعد هذا الالكترود انتقائياً .

الجدول (2) قيم معاملات الإنتقائية الكمونية $K_{La^{+3},M}^{MPM}$ للالكترود المقترح ((11% مادة فعالة الكتروكيميائيا و 30% مسحوق PVC و 53% من المادة الملدنة و 6 % تترافنيل بورات الصوديوم)) المقاسة بطريقة الكمون الموافق (MPM)

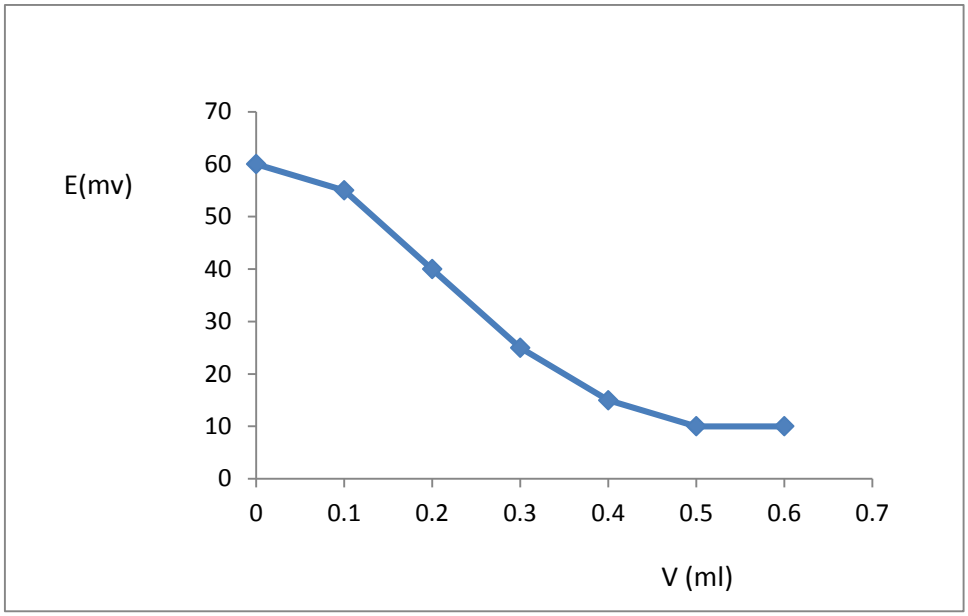
Interfering ion	DOP ، DBP	DOS
Ni^{2+}	5.27×10^{-2}	-----
pb^{2+}	3.28×10^{-2}	7.6×10^{-3}
Co^{2+}	4×10^{-2}	-----
Cu^{2+}	7.75×10^{-2}	3.28×10^{-2}
Zn^{2+}	5.2×10^{-2}	-----
Mg^{2+}	5.9×10^{-2}	7.28×10^{-4}
Ca^{2+}	-------	-------
Ba^{2+}	8.9×10^{-2}	------
Fe^{3+}	-------	9×10^{-2}

التطبيقات العملية :

استخدم الالكترود المقترح بنجاح لتحديد تركيز أيونات اللانثانيوم في عينات عيارية باعتماد الجزء الخطي المفيد تحليليا من المنحني العياري للالكترود المقترح باستخدام طريقة الإضافات المعيارية الجدول (3))، كما استخدم بنجاح كإلكترود كاشف في المعايرة الكمونية لـ 50 مل من محلول أيون اللانثانيوم بتركيز 1×10^{-3} مول/ليتر باستخدام محلول EDTA بتركيز 0.1 مول/ليتر ، الشكل (7).

الجدول (3) تحديد تركيز أيونات اللانثانيوم في محاليله القياسية بوساطة خلية الإلكترود المقترح باستخدام DBP كمادة ملدنة مع المعالجة الإحصائية للنتائج من أجل n=3 و وثوقية p=0.95 .

القيمة المأخوذة مول/لتر	متوسط القيمة التجريبية $\overline{X}$ مول/لتر	الانحراف المعياري SD	الانحراف المعياري النسبي المئوي RSD%	الخطأالقياسي التحليلي عن المتوسط $ASE = \frac{SD}{\sqrt{n}}$	ASE%	الاسترجاعية R%	حد الثقة CL مول/لتر $CL = \pm \frac{t.S}{\sqrt{n}}$
1×10^{-6}	0.98×10^{-6}	0.01×10^{-8}	1.02	5.77×10^{-11}	5.88×10^{-3}	98.0	0.98×10^{-6}
1×10^{-5}	$1.023 \times 10^{-}$	$3.05 \times 10-$	2.98	1.76×10^{-12}	1.72×10^{-5}	102.3	$1.023 \times 10^{-5} \pm 7.577 \times 10^{-}$
1×10^{-4}	$1.043 \times 10^{-}$	1.52×10^{-6}	1.45	0.87×10^{-6}	0.834	104.3	$1.043 \times 10^{-4} \pm 3.776 \times 10^{-}$
1×10^{-3}	1.06×10^{-3}	3.6×10^{-5}	3.39	2.07×10^{-5}	1.96	106.0	$1.06 \times 10^{-3} \pm 8.943 \times 10^{-5}$



الشكل(7) استخدام الالكترود المقترح في المعايرة الكمونية لأيون اللانثانيوم باستخدام محلول EDTA بتركيز 0.1 مول /ليتر

تبين النتائج المدرجة في الجدول السابق أن الطريقة المقترحة من قبلنا مقبولة تحليليا لأن الانحراف المعياري النسبي المئوي بقي اقل من 5% كما أن الاسترجاعية لم تتجاوز 106%مما يدل على دقة عالية للطريقة وعلى صحة تحليل جيدة ، وكذلك يدل الانحراف القياسي التحليلي عن المتوسط ASE على دقة القياس المتوسطة ، وعادة تنسب قيمته إلى القيمة المتوسطة حيث يجب ألا تتجاوز قيمته 2.5% لتدل على دقة العمل التحليلي .

مقارنة الخصائص التحليلية للالكترود المقترح من قبلنا مع الكترودات مقترحة سابقة :

تم إجراء مقارنة لبعض الخصائص التحليلية للإلكترود المقترح من قبلنا مع الخصائص التحليلية لإلكترودات أخرى مقترحة من قبل العديد من الباحثين كما هو موضح في الجدول (4). تشير البيانات المدرجة ضمنه إلى أن الإلكترود المقترح يعمل في مجال واسع من التراكيز 1×10^{-7} M حتى 1×10^{-1} M ضمن مجال pH واسع أيضا (4 –8) إضافة إلى الإستجابة السريعة واستخدامه لمدة تزيد عن شهر حتى الآن دون تغير في خواصه التحليلية ، لذا فإن الكترود غشاء PVC المقترح باستخدام أيا من الملدنات المذكورة سابقا ينافس الإلكترودات المنتقية لأيون اللانثانيوم الأخرى في الكثير من الخواص مثل زمن الاستجابة ، أو عمر الاكترود ، أوحد الكشف ، أو المجال الخطي الواسع ، ومجال درجة الحموضة الواسع أيضا .

الجدول (4) مقارنة الخواص التحليلية للالكترود المقترح (6 % مادة فعالة الكتروكيميائيا و 31% مسحوق PVC و 59% من المادة الملدنة و 4% تترافنيل بورات الصوديوم) من أجل تحديد اللانثانيوم بالخواص التحليلية لالكترودات أخرى .

الرقم	المجال الخطي مول / لتر	الميل mv/decade	زمن الاستجابة Sec	حد الكشف مول / لتر	مجال pH	رقم المرجع
1	1×10^{-6}– 1×10^{-1}	20.1	<15	8×10^{-7}	4–8	5
2	1×10^{-7}– 1×10^{-1}	19.6	10	2×10^{-8}	3.5–9.5	6
3	7.1×10^{-6}– 2.2×10^{-2}	20±1.0	7	3.1×10^{-6}	3.3–8	3
4	1×10^{-7}– 1×10^{-1}	20.3	_	8×10^{-8}	4–9	7
5	1×10^{-7}– 1×10^{-1}	20±1.0	<30	7×10^{-8}	3.8–8	في هذا العمل

الإستنتاجات والتوصيات:

الإستنتاجات :

• امكانية استخادم معقدات الهيدرازون مع اللانثانيوم والتي لاتذوب في الماء كمادة فعالة في أغشية الحساسات المنتقية للأيونات.

• تم التوصل تجريبيا إلى أن التركيب(11% مادة فعالة الكتروكيميائيا و 30% مسحوق PVC و 53% من المادة الملدنة و6% تترافيل بورات الصوديوم) هو الأفضل لتصنيع الكترود انتقائي لتحليل La^{3+} في المحاليل المائية.

• درس تأثير الاضافات لتحسين أداء الغشاء ؛ وإذ لُحظ ان هناك علاقة وثيقة بين الاضافات والميل النيرنستي؛ و وجد أن إضافة ملح تترا فنيل بورات الصوديوم بنسبة 6% من وزن الغشاء حسنت الميل من القيمة 14 mv/d حتى القيمة 20±1 mv/d .

• كانت الخصائص التحليلية لالكترود اللانثانيوم هي

المجال الخطي (مول / لتر)	حد الكشف (مول/لتر)	الميل (mv/decade)	زمن الاستجابة Sec	زمن الحياة	مجال pH
1.0×10^{-7}– 1×10^{-1}	7×10^{-8}	20±1	≤30	شهر حتى الآن	3.8 – 8

اظهرت النتائج أن لا تأثير لأيونات العديد من المعادن المدروسة (Ni^{2+} ، pb^{2+} ، Cu^{2+} ، Zn^{2+} ، Co^{2+} ، Mg^{2+} ، Ba^{2+} ، Fe^{+3} ، Ca^{+2}) على عمل الالكترود الجدول (2).

• استخدم الإلكترود المنتقي لأيونات اللانثانيوم بنجاح على عينات قياسية، وتبين المعالجة الاحصائية للنتائج أن الطريقة المقترحة في هذا البحث مقبولة تحليليا لأن الإنحراف المعياري النسبي المئوي بقي اقل من 5% مما يدل على دقة الطريقة ، وكذلك يدل الخطأ القياسي التحليلي عن المتوسط ASE على دقة القياس المتوسطة ، وعادة تنسب قيمته إلى القيمة المتوسطة حيث يجب ألا تتجاوز قيمته 2.5% لتدل على دقة العمل التحليلي .

• امكانية استخدام الالكترود المقترح في المعايرة الكمونية لأيون اللانثانيوم مع EDTA.

التوصيات:

- متابعة العمل لتصنيع أغشية انتقائية أخرى لعناصر معدنية مختلفة .
- تطبيق واستخدام هذه الحساسات في مجال المراقبة والمتابعة لمستويات التلوث الناجمة عن العناصر المعدنية الثقيلة.
- العمل على تبني هذه الأبحاث من قبل المختصين في هذا المجال بغية تصنيع هذه التقنية محليا .

المراجع:

1- KRIK, R.E.; OTHMER, D.F. *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 19, Wiley, New York,1982, p. 836.

2- YUAN,X.; CHAI ,Y.;YUAN, R.; ZHAO, Q. *Improved potentiometric response of solid-contact lanthanum (III) selective electrode* .Analytica Chimica Acta ,779 ,2013, 35–40.

3- AKHOND ,M.; NAJAFI, M, B.; TASHKHOURIAN, J. *Lanthanum-selective membrane electrode based on 2,2_-dithiodipyridine.* Analytica Chimica Acta ,531, 2005, 179–184.

4- GANJALI, M.R.; AKBAR, V.; GHORBANI, M.; NOROUZI ,P.; AHMADI, A. *Fluoride determination in some mouth wash preparations by a novel La(III) graphite coated membrane sensor based on amitraz*. Anal. Chim. Acta ,531,2005, 185–191.

5- GANJALI,M.R.;DAFTARI, A.;REZAPOUR, M.;REZAPOUR ,T.;HAGHGOO, S.*Gliclaziede as novel carrier in construction of PVC-based La(III)-selective membrane sensor*.Talanta, 59, 2003,613-619.

6- GANJALI,M.R.;QOMI, M.;DAFTARI, A.;NOROUZI, P.;NIASARI, M.S.; RABBANI, M. *Novel lanthanum(III) membrane sensor based on a new N-S Schiff's base and Actuators B*. Chemical, Vol 98, Issue 1,2004,92-96.

7- GANJALI, M.R.;NOROUZI, P.; ALIZADEH,T.; ADIB, M. *Application of 8-amino-N-(2- hydroxybenzylidene)naphthyl amine as a neutral ionophore in the construction of a lanthanum ion-selective sensor*. Analytica Chimica Acta, Vol 576, Issue 2, 2006,275-282.

8- VOLDET, P.;HAERDI, W. *Dosage spectrophotométrique du groupe des terres rares dans divers types de roches*. Anal. Chim. Acta, 72, no. 1 ,1974, 111.

9- SZCZEPANIAK, W.; REN,M. *LIQUID-STATE MEMBRANE-ELECTRODE SENSITIVE TO LN(III.)* .Talanta, 41,8,1994,1393.

10- SHAMSIPUR,M.;YOUSEFI,M.; HOSSEINI, M.;GANJALI,M.R. Lanthanum (III) PVC membrane electrodes based on 1, 3, 5-trithiacyclohexane. Anal. Chem, 74, Issue21, 2002 ,5538-5543.

11- AFSHAR, M.G.; CRESPO, G.A.; BAKKER, E. *Direct Ion Speciation Analysis with Ion-Selective Membranes Operated in a Sequential Potentiometric/Time Resolved Chronopotentiometric Sensing Mode*. Anal. Chem, 84,2012,8813–8821.

12- BAKKER, E.; BUHLMANN, P.; PRETSCH, E. *Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes–What are the Limits?*. Electroanalysis,11,Issue 13,1999,915–933.

13- RASSI,S.; ELIAS,B.;BASSMAJEI,M.S., *Novel PVC membrane selective electrode for the determination of etoricoxib in pharmaceutical preparations*. Jordan Journal of Chemistry, Vol.6 No.4,2011,pp.423-437.

14- RASSI,S.; ELIAS,B.;BASSMAJEI,M.S., *preparation and potentiometric study of valdecoxib selective electrodes and their use in determining some drugs* , ASIAN Journal of Chemistry , 2012 V,24 .

15-MARIAPPAN,G.;KORIM,R.;MADHWA,N.;ALAM,F.; HAZARIKA,R.; KUMAR,D.;URIAH,T.*Synthesis and biological evaluation of formazan derivatives.* Journal of advanced,pharmaceuticalTechnology&Research, Vol.1, No.4,2010,396-400.

16-MANN,F.G.;SAUNDERS,B.C.*Practical Organic Chemistry*. 4thed , New Delhi, Orient. Longmann Ltd Inc, 1998, 229.

17- FARIDBOD, F.; GANJALI, M. R.; LARIJANI, B.; NOROUZI, P.; RIAHI, S.; MIRNAGHI, F .S. *Lanthanide Recognition: an Asymetric Erbium Microsensor Based on a Hydrazone Derivative.*Sensors 2007, 7, 3119-3135

18- GANJALI, M. R.; FARIDBOD, F.; NOROUZI, P.; ADIB, M. *A novel Er(III) sensor based on a new hydrazone for the monitoring of Er(III) ions*. *Sens. Actuators B* 2006, *120*, 119-124.

19- GUPTA,V.K.;KUMAR,P.; MANGLA,R.*PVC Based Monoaza-18-crown-6 Membrane Potentiometric Sensors for Cadmium*. Electroanalysis,12,Issue10,2000, 752-756.

20- JAVANBAKHT, M.; GANJALI, M.R.; ESHGHI,H.; SHARGHI,H.;SHAMSIPUR,

M. *Mercury(II) Ion-Selective Electrode Based on Dibenzo-diazathia-18-crown-6-dione* .Electroanalysis ,11, Issue 2, 1999, 81–84.

21-BOWERS,M.J.; MCBRIDE,J.R.; ROSENTHAL,S.J. *White-light emission from magic-sized cadmium selenide nanocrystals*.J. Am. Chem. Soc,127 ,2005,15378–15379.

22- PARHAM, H.; SHAMSIPUR, M.; MEMBR,J. *Highly selective and efficient transport of mercury as* $Hg(NO^2)^{2-}{}_4$ *ion using* Ba^{2+}*—18-crown-6 as carrier.* Sci,86, 1994, 29.

23- LI, X.G.;MA ,X.L.;HUANG,M.R. *Lead(ıı) ion –selective electrode based on polyamino- anthraquinone particles with intrinsic*.conductivity .Talanta, 78, 2009,498-505.

24- BAKKER,E.; BUHLMANN,P.; PRETSCH,E. *Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics.*Chem. Rev, 97, 8, 1997, 3083–3132.

25- EUGSTER, R.; GEHRIG,P.M.; MORF,W.E.; SPICHIGER,U.E.;SIMON,W. *Selectivity-modifying influence of anionic sites in neutral-carrier-based membrane electrodes.*Anal.Chem, 63,20 ,1991, 2285–2289.

26- ROSATZIN,T.; BAKKER,E.;SUZUKI ,K.; SIMON,W.*chemical sensors and Biosensors for medical and Biological Applications*. Anal.Chim. Acta, 280,

1993,197.

27 - JEONG,T.;JEONG,D.C.;LEE,H.K;JEEN,S. *lead(II)-selective polymeric electrode using a Schiff base complex of N,N'-bas-thiophen-2-ylemethylen-1,2-diamine as ion carrier,Bull.Korean.* Chem.Soc,26, 2005,1219-1223.

28- SHAMSIPUR, M.; KAZEMI,S.Y.; SHARGHI,H. *Design of a selective and sensitive PVC-membrane poteniometric sensor for strontium ion based on 1,10- diaza-5,6-benzo-4,7-dioxacyclohexade cane-2,9-dione as aneutaral ionophore* .sensors7, 2007, 438-447.

29- SHAMSIPUR,M.; MASHHADIZADEH,M.H. *Cadmium ion-selective electrode based on tetrathia-12-crown-4.* Talanta, 53 ,2001,1065–1071.

30- JAVANBAKHT,M.; SHABANI-KIA, A.; DARVICH,M.R.; GANJALI,M.R.; SHAMSIPUR, M. *cadmium (II)-selective membrane electrode based on a synthesized tetrol compound*. Anal.Chim. Acta,408,2000, 75–81.

31- GUPTA,V.K.; SINGH, A.K.; GUPTA, B. *Schiff bases as cadmium(II) selective ionophores in polymeric membrane electrodes.* Anal. Chim. Acta ,583 ,2007, 340–348.

32- Gupta,V.K.; Al Khayat,M.; Singha,A.K.; Pal,M.K. *Nano level detection of Cd(II) using poly(vinyl chloride) based membranes of Schiff bases*. Anal. Chim. Acta, 634 ,2009, 36–43.

33- ENSAFI, A.A.; MEGHDADI,S.; SEDIGHI,S. *Sensitive cadmium potentiometric sensor based on 4-hydroxy salophen as a fast tool for water samples analysis*. Desalination, 242 ,2009, 336–345.

34- UMEZAWA,Y.;UMEZAWA,K.; SATO ,H. *Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: recommended methods for reporting KA,Bpot values*.Pure Appl.Chem,67, 1995,507.

35- IUPAC. *Analytical chemistry division , commission on analytical nomenclature, recommendations for nomenclature of ion – selective electrodes.* Pure Appl. Chem, 48,1976,127.