تحضير و دراسة خصائص اقطاب اليورانيوم الأنتقائية

م . م . ثائر ناصر داؤد الساعور
الجامعة المستنصرية / كلية التربية الأساسية

الخلاصة :

تم تحضر و دراسة خصائص بعض اقطاب اليورانيوم الأنتقائية المكونة من [يورانيوم– ثنائي– 4– (ن– اوكتيل فنيل) حامض الفوسفوريك] و[يورانيوم– ثنائي – 4– (3,3,1,1– رباعي مثيل بيوتيل فنيل) حامض الفوسفوريك] كمادة حساسة،ومزجت بمذيبات فوسفاتية مبلدنة مختلفة، حضرت هذه الموادالحساسة في مختبراتنا وتم التحقق من نتائج التخليق بواسطة الأشعة فوق البنفسجية – UV ، والأشعة تحت الحمراء -IR ، وتحليل العناصر(C,H,N). تم تحديد منحني المعايرة لهذه الأقطاب و(ميل نرنست) وثابت الأنتقائية و بينت النتائج صلاحية هذه الأقطاب للقياسات ، وان افضلها التي استخدم فيها (ثلاثي – توليل فوسفات) كمذيب مبلدن . تم دراسة تداخلات العناصر التالية :

Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , F^-

و كانت نتائج (معامل الأنتقائية)

كما في الترتيب التالي : Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+}

اما تأثير ايون (F^-) كبيرا بسبب تكوين معقد مع ايون اليورانيل

$[UO_2F_n]^{+(2-n)}$

المقدمة :

ان التطور في تطبيقات الأقطاب الأنتقائية اخذت حيزا كبيرا في بحوث الكيمياء التحليلية من خلال قدرة هذه الأقطاب على قياس تراكيز الأيونات في المحاليل الملونة و العكرة . ان ا لعديد من هذه الأقطاب المبنية على اساس المبادلات الأيونية (الأنايونية و الكاتايونية) العضوية للكالسيوم واليورانيوم قد تم استخدامها عمليا . تقسم الأقطاب ذات الأغشية المرنة الى قسمين :

1-) اغشية اساسها جزيئات حاملة متعادلة .

2-) اغشية اساسها مبادلات ايونية عضوية .

ويتم تحميل المادة الحساسة على غشاء بوليمري مرن مثل (بولي فنيل كلوريد – PVC). حضرت أقطاب الكالسيوم الأنتقائية باستخدام مختلف الألكيلات الفوسفاتية مثل (ثنائي – اوكتيل فوسفونيت) محمولة في غشاء بوليمري تتحرك داخل الغشاء بمساعدة مذيبات فوسفاتية مبلدنة ، وهذا يمنح خاصية الأنتقائية للأيونات [1] . ان عمر هذا القطب يعتمد على زمن فقدان خصائص المبادل الأيوني ، والمذيب الفوسفاتي المبلدن . تميل العديد من المبادلات الأيونية الفوسفاتية لتكوين اقطاب انتقائية ، وهذا السبب في اختلاف حساسية القطب المنتج ، حيث تبين ان : (ثلاثي – ن– بنتايل فوسفونيت) هو افضل مذيب مبلدن ، وان (ثنائي – ن– اوكتيل فنيل فوسفونيت)هو افضل مبادل ايوني عضوي . فقد اقترح (روزيكا – وفريقه)[2]. ان الأقطاب الحاوية على (الكالسيوم - ثنائي الكيل - فوسفات) هي اكثر حساسية لايونات الكالسيوم ، وان زيادة خصائص الألفية الألكترونية لهذا الجزء من الحامض يعطي ذرة هيدروجين غير مستقرة . وان استبدال مجموعة الالكيل قد حقق استخدام اوسع لدالة الحامضية للمحاليل قيد الدراسة والفحص (PH = 4 ~ 9.5) .[3]

استخدم (سيريبنيكوفا – وفريقه) في روسيا [4] : (ثنائي – 2 – اثيل هكسيل فوسفيت) كمبادل ايوني مع العديد من المذيبات الفوسفاتية المبلدنة ، بينما استخدم بعض الباحثين في (تايوان) [5] مزيج من المبادل الأيوني الفوسفاتي (ثلاثي – ن – اوكتيل فوسفونيت) مع مذيب فوسفاتي مبلدن مثل (ثلاثي – بيوتيل فوسفونيت) .

ان ثابت الأنتقائية لكلا المادتين الحساستين يتراوح بين (10^{-2} M ~ 10^{-3}) لمعظم الكاتايونات الثنائية و الأحادية قيد الفحص والأختبار . في هذا البحث تم تحضير متحسسات اليورانيوم الحاوية على [ثنائي– 4– (ن– اوكتيل فنيل) حامض الفوسفوريك] و [ثنائي 4– (3,3,1,1– رباعي مثيل بيوتيل فنيل) حامض الفوسفوريك] مختبريا لعدم توفرها تجاريا .

تم تنفيذ منحني المعايرة لاقطاب اليورانيل الأنتقائية ودراسة مواصفاتها : (ميل نرنست، مدى دالة الحامضية، التركيز الأدنى للتحسس، و دراسة التداخلات لبعض العناصر مثل : F^- , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} .

الجزء العملي

1-) تخليق المبادل الأيوني العضوي :

تم تحضير [ثنائي- 4- (ن- اوكتيل فنيل) حامض الفوسفوريك] من تفاعل مزيج (بيريدين) و (اوكسيد حامض الفوسفوروز ثلاثي كلوريد) في الايثر الجاف [6] مع (4 - ن- اوكتيل فينول) ، تتبعها مرحلة الطبخ (Reflux) ، ثم عملية الفصل ، والتحلل القلوي ، والتحميض ، واخيرا مرحلة الأستخلاص باستخدام املاح الكالسيوم لاحادي وثنائي الأستر الناتج من التفاعل . يفصل (الأستر الثنائي) عن (الأسترالأحادي) بتحويل مزيج املاح الكالسيوم لها الى الحامض الحر باضافة حامض الهيدروكلوريك ثم تذاب بالبنزين ويتم استخلاصها عدة مرات باستخدام الكليسيرول ، يغسل طور البنزين بالماء ، ويبخر البنزين للحصول على : [ثنائي- 4- (ن- اوكتيل فنيل) حامض الفوسفوريك] . نفس الطريقة استخدمت لتحضير: [ثنائي - 4- (3,3,1,1- رباعي مثيل بيوتيل فنيل) حامض الفوسفوريك].

2-) تصنيع المادة الحساسة :

تم تصنيع معقد (اليورانيل - حامص الفوسفوريك) بنسبة (2 : 1) ، باضافة محلول كحولي من [ثنائي- 4- اوكتيل فنيل) حامض الفوسفوريك] الى محلول كحولي (نترات اليورانيوم) ، يغسل الراسب الجلاتيني الناتج بالأسيتون للحصول على مسحوق جاف .

3-) تحضير الغشاء المرن :

استخدمت نفس طريقة (كريج - وفريقه) [7] في تحضير الغشاء المرن والقطب، حيث تم مزج (0.036 gm) من المادة الحساسة مع (0.36 gm) من المذيب الفوسفاتي المبلدن و (0.17 gm) من مسحوق (PVC) واذابتها ب (THF) وسكبت في حلقة زجاجية قطرها (33 mm) وتغطيتها بورقة ترشيح للسماح للمذيب بالتبخر خلال (48 hr) للحصول على غشاء جلاتيني مرن يحمل المادة الحساسة . تم اقتطاع قرص بقطر (6-mm) من الغشاء ولصقه على نهاية انبوب بلاستيكي بواسطة نفس المذيب (THF) .

4-) تحضير المحاليل القياسية :

تم تحضير المحاليل باستخدام ماء مقطر وكلوريد اليورانيوم بنقاوة (99.9%) تم تحضير محلول قياسي لليورانيوم بتركيز (0.1M) ، اما التراكيز الأخرى (M 10^{-5} ~ 10^{-2}) فتم تحضيرها بالتخفيف المتسلسل للمحلول القياسي اعلاه .

5-) تحديد استجابة القطب لايون اليورانيل :

تمت القياسات باستخدام خلية كهروكيميائية وجهاز قياس جهد القطب بدقة ، مع قطب مرجعي ثنائي ، وتحديد فعالية ايون اليورانيل باستخدام معادلة (ديباي – هيكل) عند درجة حرارة (25 ° C) [8] .

$$\text{Log } f = - AZ^2[\mu^{1/2} / (1+ \mu^{1/2}) - 0.2 \mu]$$

$$\mu = 1/2 \, CZ^2$$

C : تركيز ايون اليورانيل

Z : تكافؤ العنصر

$$A = 0.5115 \text{ mol}^{-1} \text{ Lit}^{-1} (25^{\circ} C)$$

النتائج :

الجدول رقم (1) يوضح النتائج المستحصلة للعوامل التي تم دراستها والمتضمنة (الحد الأدنى لتركيز ايون اليورانيل ، تأثير دالة الحامضية ، ميل نرنست ، زمن الأستجابة) .

الشكل رقم (1) يبين منحني المعايرة للاقطاب (1 ، 2) .

الجدول رقم (2) يوضح معامل الأنتقائية للأقطاب رقم (1 , 2) باضافة تراكيز تدريجية محسوبة من الأيونات المتداخلة وهي : Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} F^-

الشكل رقم (2) يبين تاثير دالة الحامضية للمحاليل القياسية المستخدمة على درجة استجابة القطب رقم (2) لايون اليورانيل .

الشكل رقم (3) يبين ترتيب شدة تداخلات الأيونات وهي كما يأتي :

$$Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+}$$

الشكل رقم (4) يوضح تأثير تداخل ايون الفلور (F^-) على قطب اليورانيل رقم (2).

المناقشة والأستنتاجات :

نستنتج من هذا البحث ان افضل الأقطاب الحساسة لليورانيوم هي رقم (1 , 2) ان الانحراف عن الأستقامة لمنحني المعايرة عند التراكيز الواطئة و العالية بسبب نضوح معقد اليورانيل من والى غشاء القطب . يعرف زمن الأستجابة بانه الزمن اللازم للحصول على قيمة ثابتة و مستقرة لجهد القطب بعد غمره في المحلول القياسي ، حيث يكون الزمن دقيقتان فقط لتركيز (10^{-1} M) و (15) دقيقة لتركيز (10^{-5} M) . الشكل رقم (2) يبين تأثير تغير دالة الحامصية على استجابة القطب رقم (2) عند تركيز (10^{-2} M) لكلوريد اليورانيوم (UO_2Cl_2) ، وتعزى الزيادة السريعة في قيمة جهد القطب عند دالة الحامضية اقل من (2) بسبب تداخل ايون الهيدروجين مع قطب اليورانيل . وكذلك لوحظ عند دالة

الحامضية (3.5) انخفاض فعالية ايون اليورانيل بسبب ترسب هيدروكسيد اليورانيل ($UO_2(OH)_2$) .

ان قيم معامل الأنتقائية لايون اليورانيل للقطب (١) هي اقل من واحد $K_{pot}\ UO_2 < 1$ [8 , 9] وهذا يعني ان القطب يتحسس لايون اليورانيل اكثر من الأيونات الأخرى كما في الجدول [2] حيث تم استخدام تراكيز مختلفة للايونات المتداخلة وهي :[$5*10^{-2}$ M , $5*10^{-3}$ M , $5*10^{-4}$ M] وبينت النتائج ان شدة تأثير تداخل الأيونات حسب الترتيب التالي :

$$Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+}$$

الشكل رقم (3) يوضح معامل الأنتقائية للقطب رقم (1) من دراسة تأثير أيون [Sr^{2+}] بتراكيز مختلفة . أما تأثير تركيز لأيون الفلور [F^-] على القطب رقم (2) مبينة في الجدول رقم (4) ، فعند استخدام تركيز($5*10^{-2}$ M) من ايون الفلور تكون قيمة جهد القطب ثابتة عند (100 mv) ، وهذا بسبب تكون معقد ايون اليورانيل مع ايون الفلور ، لحين الوصول الى نقطة التكافؤ ، حيث تقفز قيمة جهد القطب الى (170 mv) بسبب توفر المزيد من ايونات اليورانيل الحرة .

المصادر :

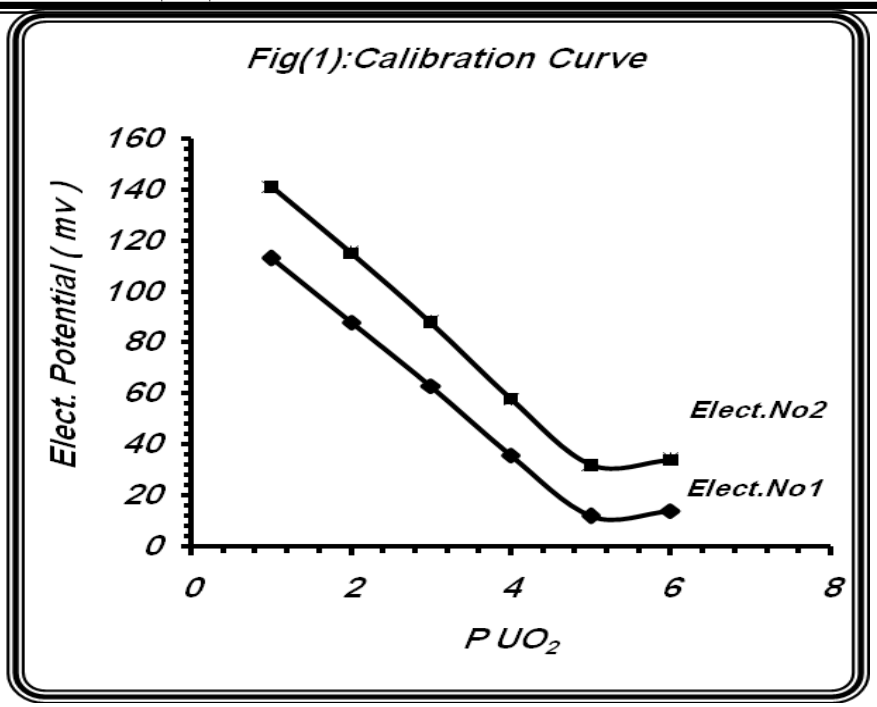
1)- J.W. Ross . Science 1967 , 156 , 1378 .
2)- J. Ruzika . Anal chem. Acta 1973 , 67 , 155 .
3)- G.J. Moody . ibid 1983 , 108 , 1072 . 4)-
N.V.Serebnikova . Analit .Khim 1983 , 37 , 645 .
5)- F.C.Chang .Anal chem. 1982 , 54 , 2333 .
6)- J.D.R.Thomas .J.Inorg.chem. 1978 , 40 , 1943 .
7)- A.Graggs . J.chem .Educ. 1974 , 51 , 541 .
8)- G.J.Moody . Ion-Selective Electrodes
(Merrow , Watford , 1971)
9)- G.J.Moody .Lab-practice . 1971 , 20 , 307 .

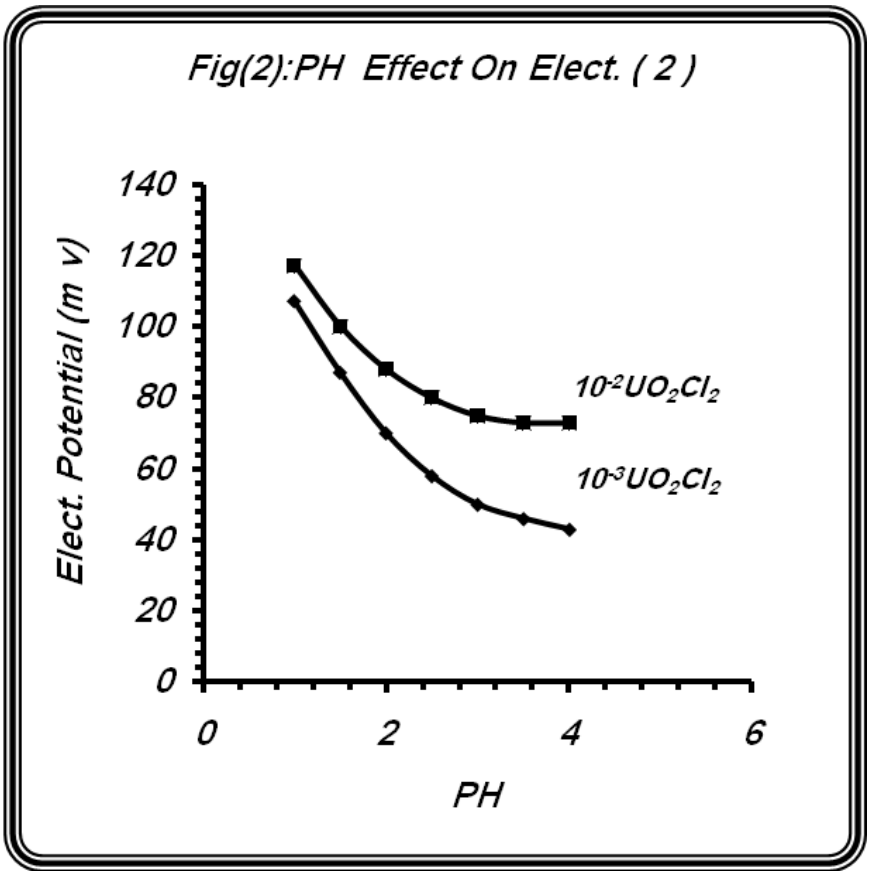
جدول (1) : خصائص اقطاب اليورانيل الأنتقائية .

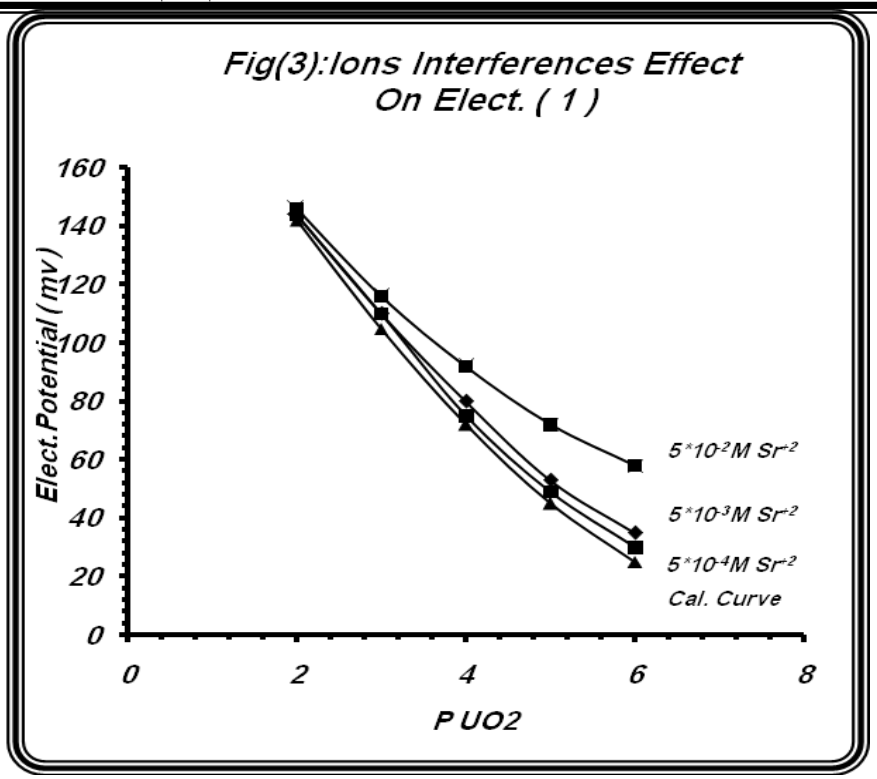
Elect. No.	Uranyl complex	Elect. Slope	Detction Limit M	Effective Conc Range M	Response Time min.	
					10^{-1} M	10^{-5} M
1	Uranyl-bis{di-4-(n-octyl)phenyl]phosphate}	30	$3.0*10^{-6}$	10^{-1}~10^{-5}	2	15
2	Uranyl-bis{di-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]phosphate}	30	$2.9*10^{-6}$	10^{-1}~10^{-5}	2	15

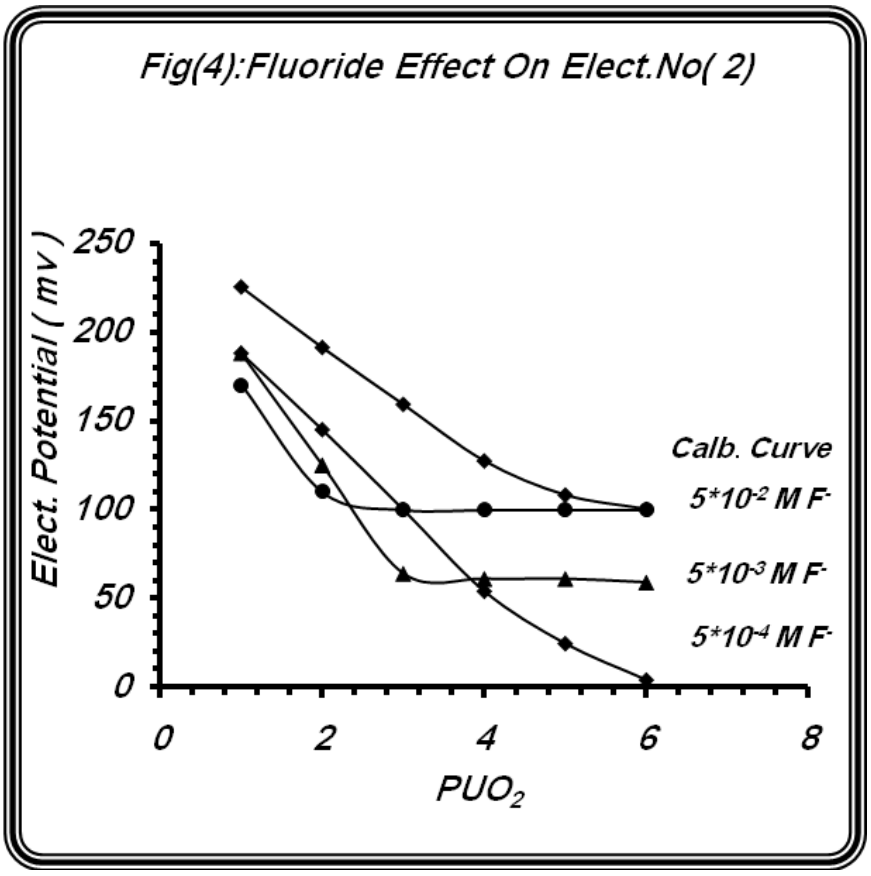
جدول (2) : معامل الأنتقائية لاقطاب اليورانيل .

Elect. No.	Interfering Ion conc [M]	K_{pot} UO_2.B For interfering ions , B^{+2}		
		Ca^{+2}	Sr^{+2}	Ba^{+2}
1	$5*10^{-2}$	$5.3*10^{-2}$	$6.5*10^{-2}$	$2.6*10^{-2}$
	$5*10^{-3}$	$5.3*10^{-2}$	$1.5*10^{-1}$	$1.6*10^{-2}$
	$5*10^{-4}$	$9.0*10^{-2}$	$4.6*10^{-2}$	$8.3*10^{-3}$
2	$5*10^{-2}$	$1.2*10^{-2}$	$1.0*10^{-3}$	$3.9*10^{-3}$
	$5*10^{-3}$	$1.6*10^{-2}$	$2.2*10^{-3}$	$5.0*10^{-3}$
	$5*10^{-4}$	$2.0*10^{-2}$	$1.0*10^{-2}$	$1.6*10^{-2}$


Fig(1):Calibration Curve
Elect. Potential (mv)
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
P UO2
Elect.No2
Elect.No1


Fig(2):PH Effect On Elect. (2)
Elect. Potential (m v)
140
120
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
PH
10-2UO2Cl2
10-3UO2Cl2


Fig(3):Ions Interferences Effect
On Elect. (1)
Elect.Potential (mv)
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
P UO2
5*10-2M Sr+2
5*10-3M Sr+2
5*10-4M Sr+2
Cal. Curve


Fig(4):Fluoride Effect On Elect.No(2)
Elect. Potential (mv)
250
200
150
100
50
0
0
2
4
6
8
PUO2
Calb. Curve
5*10-2 M F-
5*10-3 M F-
5*10-4 M F-