Preparation and Study the nitrate Selective Electrode based on Quaternary ammonium salts in PVC matrix membrane

تحضير ودراسة أقطاب النترات الانتقائية والمعتمدة على أملاح الأمونيوم الرباعية في مادة ال PVC

سلمى سهام جميل ,نبيل شوكت نصوري, سهيلة كاظم صيهود, محمد زيدان غافل,جنان حسين محمد
وزارة العلوم والتكنولوجيا ، مركز البحوث البيئية، ص.ب 765 – بغداد – العراق

الخلاصة:

تناول هذا البحث تحضير عدة أقطاب انتقائية سائلة حساسة لأيونات النترات والمتكونة من أغشية حاوية على أملاح الأمونيوم الرباعية الألكيل كمواد فعالة وهي رباعي اوكتيل كلوريد الأمونيوم (TOA-Cl) ورباعي هبتيل كلوريد الأمونيوم (THA-Cl) مذابة في عدة مذيبات ملدنة منها ثنائي بيوتيل فثاليت (DBPH)، ثلاثي بيوتيل فوسفيت (TBP) واروثو نايترو فنيل اوكتيل ايثر (NPOE).

حيث تم دراسة بعض خواص هذه الأقطاب والتي شملت ,الانحدار النرنستي , مدى التركيز مدى التحسس, عمر القطب , الدالة الحامضية وكذلك تأثير تداخل الايونات الأحادية والثنائية على استجابة الأقطاب.من خلال هذه الدراسة وجد بان هذه الأقطاب تمتلك مواصفات جيدة يمكن الاعتماد عليها لتعيين ايون النترات في المياه وفي نماذج متنوعة أخرى.

الانحدار المقاس لهذه الأقطاب تراوح من 57.5 mV /decade إلى 60.1mV /decade ومدى التركيز من 4×10^{-5} M الى 10^{-1} M بالإضافة إلى مدى تحسس والذي تراوح من 4×10^{-6} M الى 10^{-5} M).

فحصت الأقطاب في محاليل قياسية حيث تم حساب الخطأ النسبي (RE) للتأكد من صلاحية استجابة القطب وتم القياس بالطريقة المباشرة وطريقة الإضافات القياسية.

Abstract:

Several nitrate electrodes were constructed based on PVC matrix membrane consist of alkyl quaternary ammonium cations [Tetra-n- Octyl Ammonium Chloride(TOA-CL),Tetran-n- heptyl ammonium chloride (THA-CL)].They were tested as sensor with various mediators such as [di-n-butyl phthate (DBPH),tri –n-butyl phosphate(TBP) and o-nitro phenyl octyl ether(NPOE).

The parameters for these electrodes (slope, concentration range, detection limit, life time, PH and selectivity) were studied. Through this study, these electrodes have good parameters, which can depend on it for determination of nitrate ion in water and other various samples.

The Nernestian slope for these electrodes were ranged from 57.5 to 60.1mV/decade ,linear concentration ranged from 4×10^{-5}M to 10^{-1}M and detection limit ranged from 4×10^{-6}M to10^{-5}M. Relative error (RE) for these electrode was calculated for synthetic solution and determined the nitrate concentration by direct method and standard addition methods

المقدمـــة

تعرف أقطاب الانتقاء الأيوني بأنها متحسسات كهروتحليلية تولد جهداً كهربائياً في محاليل ايوناتها نسبة إلى قطب مرجع مناسب ويتناسب هذا الجهد طردياً مع تركيز الايون المراد تقديره في المحلول, وتتكون الأغشية الانتقائية الأيونية اما من محاليل سائلة موصلة أو صلبة أو زجاجية, نتيجة للتطور والاتساع في ميدان الأقطاب الانتقائية فأن انواعاً متعددة من الايونات والمواد في الوقت الحاضر يمكن تعيين كميتها بوساطة الأقطاب الانتقائية المصنعة وفي مختلف المجالات[1-3].

توجد النترات عادة بكميات قليلة في المياه العذبة غير الملوثة تقريباً بمقدار 0.3ppm وتزداد كمية النترات تحت ظروف معينة مثل الفيضانات والتلوث العضوي لذلك جاءت الأهمية في إيجاد وسيلة سهلة وسريعة وذات كلفة قليلة لتعيين نسبة النترات في نماذج معينة أو في المياه[4] .

استخدمت عدة طرق لتعيين ايون النترات وتعتبر الطريقة الجهدية هي احد هذه الطرق والتي تعتمد على استخدام أقطاب النترات السائلة في مادة ال PVC.

قام الباحث Coetzee وجماعته[5] بتحضير أقطاب حساسة للأيونات السالبة والتي تعتمد على أملاح الأمونيوم الرباعية الالكيل مثل Aliquats 336S واستخدمت هذه المادة مع النترات لتكوين المادة المعقدة وبوجود 1-decanol كمادة ملدنة في تحضير أغشية حساسة لأيونات النترات حيث كان الانحدار بحدود 57 mV/decade والتحسس بحدود (10^{-4}M) .

حضرت اقطاب النترات من قبل الباحث Adam وجماعته[6] باستخدام Tris(4-7-di phenyl-1-10-phenanthrolin) nickel(II) كمبادل أيوني وبوجود p-nitrocymene كمادة ملدنة في تحضير أغشية حساسة لأيونات النترات وكان مدى الانحدار له مقارب إلى مدى الانحدار النرنستي والتحسس بحدود (10^{-5}M) وبعمر يقارب الستة أسابيع .كما وتم تعيين النترات من قبل الباحث .Tatyana A وجماعته[7] باستخدام فلم من مادة Polypyrrol والمغمورة في ايونات النترات حيث كان الانحدار بحدود 55mV/decade وحد التحسس $(1 \pm 5) \times 10^{-5}$ M.

هنالك دراسة حول تعيين ايون السالسليت والمعتمدة على المادة المعقدة والتي تحتوي على احد أملاح الامونيوم الرباعية الكيل في مادة الPVC[8] .أما في هذا البحث فقد تم تحضير قطب النترات السائل والمتكون من أغشية حاوية على أملاح الامونيوم الرباعية ومواد ملدنة مختلفة مع دراسة مواصفات هذه الأقطاب لاختيار انسب قطب للتعيين.

الجزء العملي

الأجهزة:

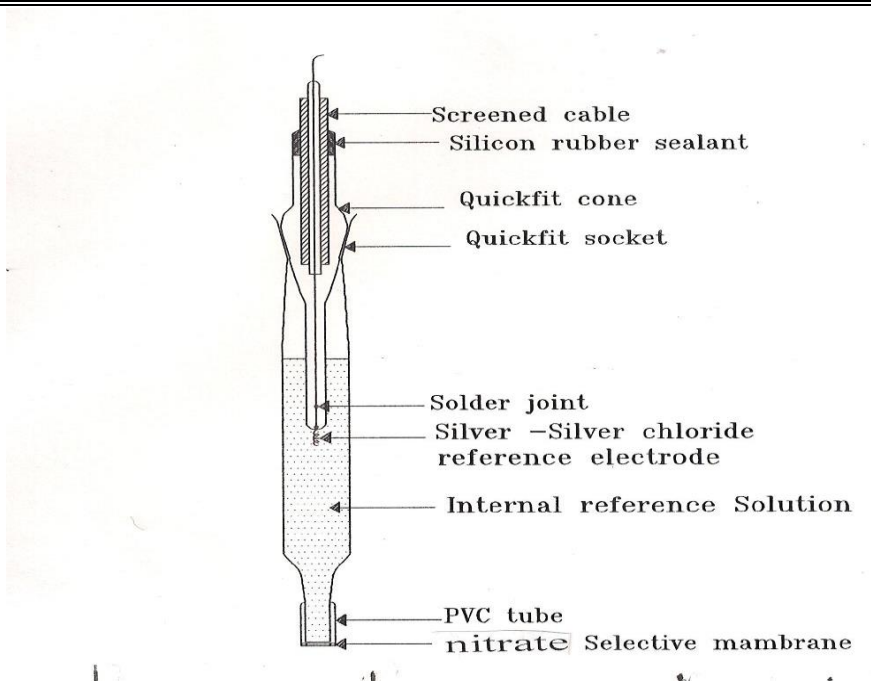
1- جهاز لقياس الجهد وقياس الدالة الحامضية Expandable ion analyzer نوع Orion EA 940 .
2- قطب مرجعي نوع الكالوميل المشبع (SCE) .
3- قطب زجاجي Combined glass electrode نوع Orion .
4- قطب النترات والمصنع مختبرياً.

المواد الكيمياوية المستخدمة:

1- املاح الامونيوم الرباعية : رباعي اوكتيل كلوريد الأمونيوم (TOA-Cl) ورباعي هبتيل كلوريد الأمونيوم (THA-Cl) مجهزة من قبل شركة Fluka وبنقاوة عالية.
2- مواد ملدنة ذات نقاوة عالية مجهزة من قبل شركة Fluka منها ثنائي بيوتيل فثاليت (DBPH)، ثلاثي بيوتيل فوسفيت (TBP) واروثو نايترو فنيل اوكتيل ايثر (NPOE).
3- املاح اخرى ذات نقاوةعالية استخدمت في تحضير المحاليل القياسية وتم التحضير باستخدام الماء اللأيوني.

طريقة العمل :

1- تحضير المادة الفعالة[9]: تحضير ملح الامونيوم الرباعي على شكل نترات وذلك برج 10 مل من 10% من ملح الامونيوم والذي يكون بشكل كلوريد في مذيب الكلورفورم مع محلول يحتوي على10مل من نترات الصوديوم بتركيز 0.1M في قمع فصل (Separating funnel) ولمدة 15 دقيقة تفصل بعدها الطبقة العضوية, تعاد هذه العملية ثلاث مرات متتالية ثم تجفف الطبقة العضوية بواسطة كبريتات الصوديوم للحصول على المعقد(المادة الفعالة).
2- تحضير الغشاء: مزج 0.04g من المادة الفعالة مع 0.36g من المادة الملدنة و 0.17g من مادة ال PVC في 6-7ml من مذيب tetrahydrofuran (THF) , تمزج المواد في اناء زجاجي صغير (Beaker) بصورة جيدة للحصول على المحلول الرائق ويسكب المحلول في حلقة زجاجية والمصنعة بمواصفات ارتفاع 30mm و قطرة يتراوح من (30-35mm) ويترك المحلول مدة يومين لغرض التبخر بدرجة حرارة الغرفة للحصول على الغشاء سمكه (0.5mm) وحسب طريقة Craggs[10].
3- تحضير القطب[11] : تم تصنيع القطب في المختبر والذي يتكون من أنبوب زجاجي يربط في أحدى نهاياته الغشاء الملصق بواسطة مادة (THF) على أنبوب بلاستيكي طولة (3cm) ويوضع داخل القطب الزجاجي سلك الفضة المطلي بمادة كلوريد الفضة ، يملئ الأنبوب بمحلول الداخلي والمتكون من (0.1M NaCl +0.1M $NaNO_3$) كما هو موضح في الشكل رقم (1).



الشكل رقم(1) : القطب الانتقائي لأيون النترات.

4- منحني المعايرة: تم تعيين منحني المعايرة بقياس جهد القطب المحضر في تراكيز مختلفة من ايونات النترات والتي تتراوح من (10^{-6}M) إلى (10^{-1}M) حيث تم رسم منحني المعايرة باستخدام برنامج الاكسل(Excel) بالكمبيوتر .

5- تعيين معامل الانتقائية: استعملت طريقة مزج المحاليل لقياس مدى التداخل الحاصل من قبل الايونات الأخرى وذلك بقياس الجهد لمجموعة من محاليل قياسية وبوجود تراكيز مختلفة من الايون المتداخل [12,13].

6- قياس الدالة الحامضية (pH): تم تعيين الدالة الحامضية للأقطاب بواسطة قياس الجهد للمحاليل ذات التراكيز (10^{-2},10^{-3},10^{-} M) وبمديات مختلفة من الpH.

النتائج والمناقشة:

تم في هذا البحث تحضير ستة أقطاب انتقائية حساسة لأيونات النترات والمتكونة من أغشية حاوية على أملاح الامونيوم الرباعية الالكيل كمادة فعالة لايون النترات منها: رباعي اوكتيل نترات الأمونيوم ($TOA-NO_3$) ورباعي هبتيل نترات الأمونيوم ($THA-NO_3$) هذه المواد تكون مذابة في عدة مذيبات ملدنة منها ثنائي بيوتيل فثاليت (DBPH) ,ثلاثي بيوتيل فوسفيت (TBP) واورثو نايترو فنيل اوكتيل ايثر (NPOE).

قبل اجراء القياسات الجهدية للأقطاب تم غمر هذه الاغشية في محلول ذو تركيز عالي (10^{-1}M) من نترات الصوديوم ولمدة 24 ساعة لإشباع الغشاء بالايون وحصول الاستقرارية العالية للمعقد الموجود داخل الغشاء , بعدها تم قياس استجابة الاقطاب (قياس جهد القطب) في تراكيز مختلفة من محاليل قياسية تتراوح من (10^{-6}M) الى (10^{-1} M) ومنحني المعايرة لبعض الاقطاب موضحة في الشكل رقم (2). من خلال منحني المعايرة تم دراسة خواص الأقطاب الانتقائية لايون النترات ومن أهم الخواص التي تم دراستها هي الانحدار النرنستي ، مدى التركيز، مدى التحسس وعمر الأقطاب والجدول رقم(1) يوضح أهم هذه الخواص.

النتائج بينت بان الأقطاب المتكونة من أغشية حاوية على المادة المعقدة ($THA-NO_3$) بانها تمتلك مواصفات جيدة يمكن الاعتماد عليها في تعيين ايون النترات حيث ان الانحدار النرنستي كان يساوي تقريبا 58 mV /decade ,مدى التحسس مساوي الى (10^{-5}M) ومدى التركيز التي تتحسسه هذه الأقطاب كانت تتراوح من (10^{-4}M) الى (10^{-1}M) . تبين النتائج المدونة في الجدول بان خواص الأقطاب المعتمدة على المادة (THA-NO_3) تختلف من قطب إلى أخر اعتماداً على المادة الملدنة ، أي مدى تألف المادة الملدنة مع المادة الفعالة في الغشاء.

استجابة القطب وحساسيته لايون النترات تحسنت عند ابدال ($THA-NO_3$) بمادة ($TOA-NO_3$) حيث نلاحظ ان مدى الانحدار كان مقارب الى الانحدار النرنستي 59.1mV /decade ومدى التركيز اتسع من 4×10^{-5} M الى 10^{-}M بالاضافة الى ذلك اصبحت هذه الاقطاب تتحسس الى مدى اوطأ من (10^{-5}M)[1].

خواص الأقطاب المعتمدة على الغشاء رقم(IV) في جدول (1) والمعتمد على المادة الملدنة (DBPH) كانت جيدة وملائمة لاستخدام القطب في القياسات لغرض تعيين ايون النترات . مدى التركيز لهذه القطب اتسع من 4×10^{-5} M الى M 10^{-1} ، معامل التصحيح لهذا القطب كان بحدود 0.9996 ومدى تحسس يساوي تقريباً (6×10^{-6} M) والانحدار مساوي الى 59.6mV /decade اما عمر القطب فكان بحدود أربعة أشهر.

يوضح الجدول ايضاً الاختلاف في عمر الاقطاب وقد تم قياس عمر كل قطب من خلال قياس جهده ومعايرته بين فترة واخرى ولتكن كل يوم او يومين وحتى انتهاء عمر القطب ويرجع السبب في انتهاء عمر القطب هو نتيجة اضمحلال أو نضوح المعقد من الغشاء الى المحلول الخارجي.

تم دراسة تأثير pH على استجابة أقطاب النترات المحضرة بحيث كانت قيم ال pHللمادة الملدنة (DBPH) تتراوح من 4 الى 10 والشكل رقم (3) يبين تأثير ال pH على استجابة القطب والمتكون من المعقد ($TOA\text{-}NO_3$) والمادة الملدنة (DBPH).

كما وتم دراسة تداخلات بعض الايونات السالبة مع الاقطاب بواسطة طريقة مزج المحاليل [12] وتم تعيين معامل الأنتقائية K^{pot}_{ij} لهذه الايونات عند تركيزيين مختلفيين للأيونات المتداخلة وهي (10^{-3}M) , (10^{-2}M) والجدول رقم (2) يوضح نتائج معامل الانتقائية, يبين الجدول بأن اعلى تداخل هو تداخل ايونات الكلوريد والخلات بالنسبة الى الاغشية (VI,V) بينما اعلى تداخل بالنسبة للغشاء (IV) هو تداخل ايون النتريت حيث كان بحدود 0.9 عند تركيز(10^{-2}M).

بصورة عامة نلاحظ ان الغشاء رقم (IV) يمتلك معامل انتقائية اقل من واحد لجميع الايونات المتداخلة وهذا يجعله قطب مناسب لغرض القياس.

تم استخدام الطريقة المباشرة وطريقة الإضافات القياسية في تعيين ايونات النترات حيث تم استخدام محاليل محضرة ذات تراكيز معلومة لأيونات النترات وهي (10^{-3}M,10^{-4}M,10^{-5}M).

تركيز ايون النترات للمحاليل القياسية المحضرة في المختبر عينت باستخدام أفضل قطب (IV)والذي أعطى أفضل انحدار وأفضل حساسية والمعتمد على المادة الملدنة (DBPH).

الجدول رقم(3) يوضح نسبة الخطأ النسبي للطرق الجهدية والمستخدمة في تعيين ايون النترات . يلاحظ من الجدول ان أفضل طريقة يمكن ان تستخدم في تعيين ايون النترات هي الطريقة المباشرة حيث ان نسبة الخطأ كانت لاتتجاوز 2.5% .

جـدول رقم (1)
مواصفـات اقطـاب النتـرات المحضـرة مختبرياً

Membrane No.	Solvent mediator	Slope mV/decade	Concentration Range/M	Detection Limit/M	Correlation coefficient	Life time (month)
I	DBPH	58.1	10^{-1}-4×10^{-5}	1.5×10^{-5}	0.9998	3
II	TBP	57.1	10^{-1}-4×10^{-5}	10^{-5}	0.9980	1
III	NPOE	58.5	10^{-1}-10^{-4}	7×10^{-7}	0.9990	2
IV	DBPH	59.6	10^{-1}-4×10^{-5}	6×10^{-6}	0.9996	4
V	NPOE	58.7	10^{-1}-4×10^{-5}	10^{-5}	0.9998	3
VI	TBP	60.1	10^{-1}-4×10^{-5}	10^{-5}	0.9998	1

*غشاء رقم I,II,III يعتمد على المادة الفعالة $THA\text{-}NO_3$
*غشاء رقم IV,V VI يعتمد على المادة الفعالة $TOA\text{-}NO_3$

جدول رقم (2)
معامـل الانتقائية للأيونات المتداخلة مع قطب النترات والمعتمد على المادة الفعالة $TOA\text{-}NO_3$

Interfering ion	Conc.of Interfering	Membrane no.		
		IV	V	VI
Nitrite NO_2^-	10^{-2}	0.9	0.7	0.7
	10^{-3}	O.14	0.2	0.4
Chloride Cl^-	10^{-2}	0.8	1.3	0.9
	10^{-3}	0.7	0.8	0.7
Acetate OAC^-	10^{-2}	0.67	1.1	1.1
	10^{-3}	0.32	0.6	1
Sulfate SO_4^{-2}	10^{-2}	6.3×10^{-3}	5×10^{-3}	3.3×10^{-3}
	10^{-3}	3.3×10^{-3}	3×10^{-3}	2.5×10^{-3}

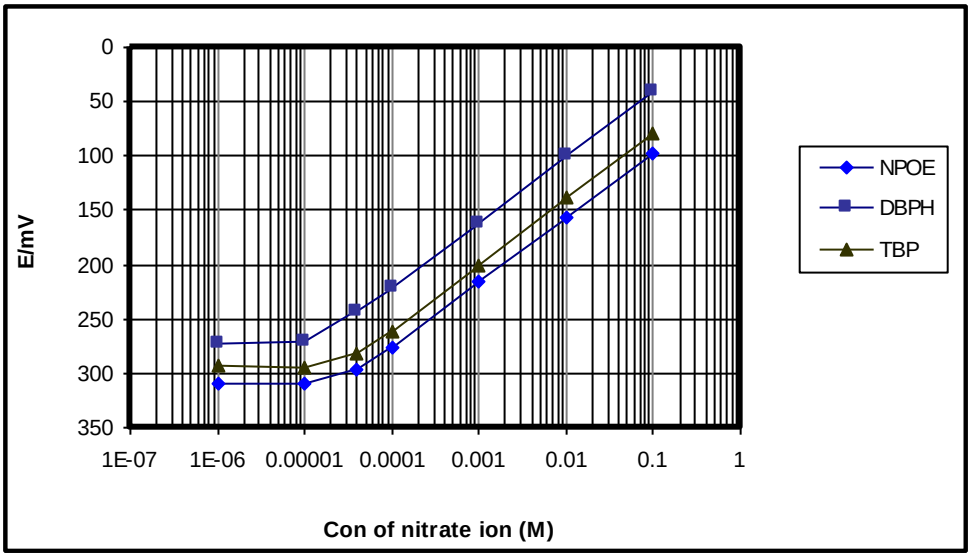
جدول رقم(3)
نسبة الخطأ النسبي للطرق الجهدية والمستخدمة في تعيين ايون النترات

Conc.of nitrate	D.M*	S.A***	M.S.A.***	G.P****
10^{-3}	9.8×10^{-4}	1.03×10^{-3}	1.043×10^{-3}	1.032×10^{-3}
R.E	2%	3%	4.3%	3.2%
10^{-4}	9.82×10^{-5}	9.968×10^{-5}	9.951×10^{-5}	9.95×10^{-5}
R.E	2%	3.3%	5%	5%
4×10^{-5}	4.09×10^{-5}	4.19×10^{-5}	4.16×10^{-5}	4.2×10^{-5}
R.E	2.5%	4.7%	4%	5%

*Direct method
**Standard addition
***Multi standard addition
****Gran plot

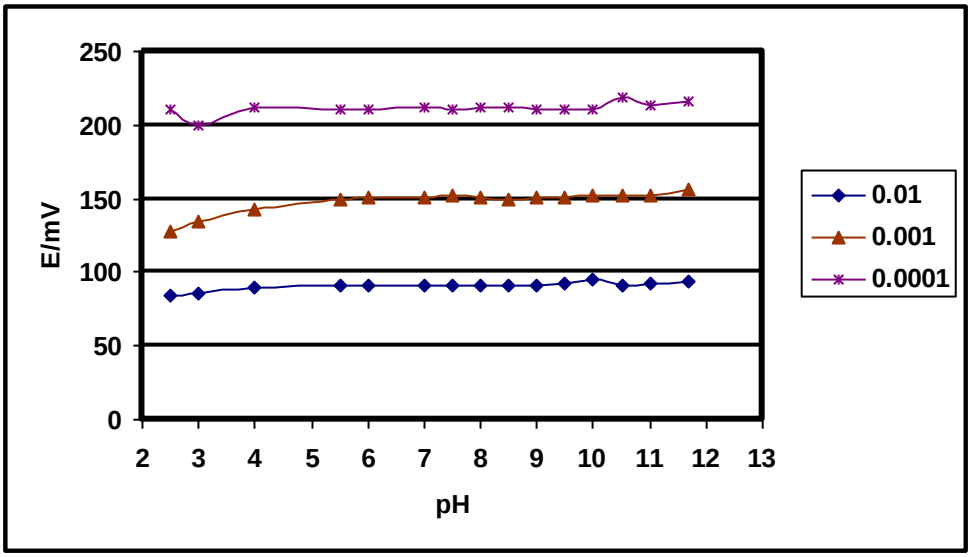
المصـــادر:

1-Nassory N.S., Maki S.A. and Al-Phalahy B. A.,Turk.J.Chem (2008)32,539
2-souhaila.k.sayhood, Nassory N.S ,Al-haidary A.M,Baghdad Science Journal ,(2010) vol 7(1) 687.
3- M. de los A. Arada Pérez, I. Cortés, M.Yazdani-Pedram. J. Chil.Chem. Soc. (2004) 49(1), 31.
4-P. Kong Thoo Lin, A. N. Araujo, M. C. B. S. M. Montenegro, and R. Pérez-Olmos , *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **(2005**) *53* (2), 211.
5- C.J.,Coetzee, and H.Freiser, Anal.Chem. , (1968)40,2071.
6- H. Adam., L. Ryszard, and M., Magdalena,Anal.Chem. Acet.(1974)69,409.
7- Tatyana A. Bendikov and Thomas C. Harmon ,Journal Chemical Education, (2005) Vol. 82 No. 3, 439.
8- S., AL–Anni ,N.S.,Nassauri and M., AL-Jobory, J., of Chemistry, (2000)26,532.
9- T.S.Ma., S.S.M.Hassan,Organic Analysis Using Ion Electrode, (1982) P.35.
10- A.Craggs,G.J.Moody and J.D.R.Thomas, J.Chem.Edu , (1974)51,541.
11- G.J.Moody , R.B.Oke and J.D.R.Thomas,Analyste,(1970) 95,910.
12- G.G.Guilloault,E.Pungore,andW.Simon,Pure Apple Chem. , (1976) 48, 127.
13- B.Eric.,E.Philippe,and P. Erno.,Chem.Rev. , (1997)97, 3090.



شكل رقم (2)

منحنـي المعايرة لأقطاب النترات المتكونـة من $TOA\text{-}NO_3$ كـمادة فعالــة في NPOE, DBPH و TBP كمواد ملدنة.



شكل رقم (3)

تأثير الـ pH على استجابـة قطب النترات المتكونة من $TOA\text{-}NO_3$ كمادة فعالة في DBPH كمادة ملدنة.