جامعة القاهرة

تفاعلات الحالة المثارة لأيون اليورانيوم

رسالة مقدمة من

عمرو عبد النبي إبراهيم عيسوي

بكالوريوس في العلوم (كيمياء) ٢٠٠٠

قسم الكيمياء

كلية العلوم

جامعة القاهرة

فرع الغيوم

للحصول علي درجة الماجستير

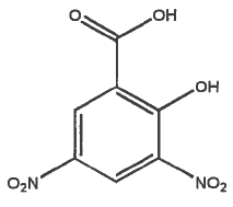
٢٠٠٣

الملخص العربي

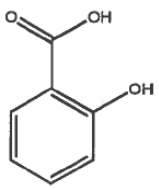
يتزايد الإهتمام في السنوات الأخيرة بدراسة عناصر الأكتينيدات نظرا لطبيعتها المشعة وكذلك إستخدامها لإنتاج الطاقة النووية .تتضمن هذه الرسالة دراسة تفاعلات أيون اليورانيل (أكثر مركبات عنصر اليورانيوم ثباتا واستقرارا) في الحالة المثارة وذلك لما وجد له من قدرة مؤكسدة قوية في أكسدة العديد من المركبات العضوية مما يفيد في التخلص من الكثير من الملوثات الموجودة في الماء والهواء .وكذلك قدرته علي تكوين المتراكبات مع بعض الأيونات العضويةو غير العضوية مما قد يفيد في الكشف عن أو في تعيين عنصر اليورانيوم.

على ضوء ذلك فإن الهدف من هذه الدراسة هو التخلص من٣، ٥- .ثنائي نيتروحمض الساليسيلك (١) وحمض الساليسيلك (٢) كأمثلة لمركبات عضوية أروماتية لها خصائص ضارة ولها درجة عالية نسبيا من الذوبان في الماء ما يؤدى إلى احتمالية تلوث المياه، ويتم ذلك عن طريق التحلل الضوئي بواسطة الأشعةفوق البنفسجية والأشعة المرئية في حالة غياب أو وجود أيون اليورانيل.

ثم نقارن هذه النتائج بتلك الى تم الحصول عليها عند إضافة عوامل حفازة ضوئية متجانسة مثل فوق أكسيد الهيدروجين أو عوامل حفازة ضوئية غير متجانسة مثل إستخدام حبيبات ثانى أكسيد التيتانيوم النانومترية، .وذلك لدراسة مدى فعالية و كفاءة هذه العوامل في التخلص الآمن من هذه المركبات الملوثه للبيئة .



(١)



(٢)

تتكون الرسالة من ثلاثةأبو اب:-

الباب الأول يحتوي علي مقدمة عامة في محال الدراسة بالإضافة إلى نتيجة بحث المراجع الحديثة وتجميع النتائج للدراسات المنشورة في هذا المجال و المراجع المستعان بها.

الباب الثاني يحتوي على التجارب العملية و الأجهزة المستخدمة «وقد تم إستخدام الطرق الطيفية الآنية لتتبع التأثيرات الضوئية الحادثة:-

- طيف الإمتصاص بإستخدام الأشعة فوق البنفسجية و الأشعة المرئية.
- طيف الانبعاث الفلوروسيني.

هذا الي جانب تعيين كمية الكربون العضوى لتأكيد ميكانيكية التكسير المقترحة وقد تم التعرض للطرق المستخدمة في معالجة النتائج مثل تعيين معدلات الحركة ودراسة كينيتيكية التفاعلات الضوءكيميائية و كذلك تعيين ثابت التكوين للمتراكبات خلال التفاعلات الضوء كيميائية الحادثة .

الباب الثالث يشمل تقريرآ عن النتائج الي تم الحصول عليها كالتالي-:

أ -الخواص الطيفية تم دراسة كل من طيف الامتصاص و الانبعاث الفلوروسيني لكل من نترات اليورانيل سداسية ماء التبلر و ٥,٣- ثنائي نيترو حمض الساليسيلك و حمض الساليسيلك وقد تم الحصول على قمم امتصاص مميزة نسبيا لهذه المواد عند ٣٥٨، ٤١٣، ٢٩٥ نانومتر على الترتيب.

وقد وجد أن كل من نترات اليورانيلو حمض الساليسيلك لهما طيف إنبعاث فلوروسيني مميز على العكس من مركب(١) حيث وجد أنه لا يشع الضوء عند محاولة قياس طيف الانبعاث الفلوريسيني وكذلك تمت دراسة تأثير إضافة تركيزات مختلفة من أيون اليورانيل على طيف الامتصاص والانبعاث الفلوروسيني للمركب(٢) وعلى طيف الامتصاص للمركب (١) و كذلك أثر إضافة هذه المركبات كل على حده على أيون اليورانيل، حيث لوحظ أنه تحت هذه القيم من التركيزات لا توجد إمكانية لتكوين متراكب بين أيون اليورانيل و المركب (١)، على العكس يتم تكوين متراكب في الحالة الأرضية بين كل من أيون اليورانيل و المركب (٢)، وقد تم إثبات هذه الملاحظات من خلال تثبيط الفلورسنس الذي وجد أنه نتيجة تصادم ديناميكي في حالة أيون اليورانيل و المركب (١) بينما في حالة تفاعل أيون اليورانيل و المركب(٢) بتركيزات مختلفة وجد أن تثبيط الفلورسنس يتم من خلال عملية تتضمن تصادم ديناميكي عند مدى من التركيزات من ٠.٠١ – ٢٠ $10x^{-4}$ مولر من حمض الساليسيلك وعند زيادة التركيز يتم التثبيط نتيجة لتكوين متراكب بين أيون اليورانيل و التركيزات العالية من حمض الساليسيلك.

ب -الثبات الضوئي للمركبين (١)، (٢): وجد أن المركبين (١)، (٢) لهما درجة ثبات ضوئي عالية حيث وجد أن التحلل الضوئي المباشر غير فعال في تكسيرهما.

ج - من ناحية أخرى و جدنا أن تشعيع مخلوط يحتوى على تركيزات ثابتة من أيون اليورانيل والمركب(١) في أوساط مختلفة (الوسط المائي، في وجود حمض البيركلوريك وفي وجود هيدروكسيد الصوديوم يؤدى إلي اختفاء ملحوظ لقمة الامتصاص الخاصة بالمركب(١) وقد وجد أن هذا التكسير يتبع من الناحية الكيناتيكيه تفاعلات الرتبة الأولي . كذلك تم إستنتاج أن أسرع معدل لتكسير المركب (١) يتم في وجود هيدر وكسيد الصوديوم وذلك نتيجة لتكوين الملح الصوديومي لشق الفينوكسيد للمركب(١) الأقل ثباتا و الشقوق الطليقة لسوبر أكسيد الصوديوم بالإضافة إلي الشق الأنيوني لجزيئ الأكسجين الطليق ما يؤدى الي تكسير سريع للمركب (١).

وقد لوحظ أن إضافة فوق أكسيد الهيدروجين لخليط يحتوى علي أيون اليورانيل و المركب(١) بنفس التركيزات السابقة في وجود حمض البيركلوريك يؤدى إلي تكسير المركب(١) بمعدل أسرع من جميع العوامل السابقة.

على العكس من المركب(١) فقد وجد أن تشعيع مخلوط يحتوي على أيون اليورانيل و المركب(٢) بتركيزات ثابتة وفي نفس الأوساط السابقة يؤدى الي زيادة قيمة قمة الامتصاص لهذا المتراكب المتكون عند ٣٦٣ نانومتر مشيرا إلى عملية ضوئية مستحثة تهدف الي زيادة نسبة المتراكب المتكون .وقد وجد أن ثابت التكوين لهذا المتراكب المستحث ضوئيا يتبع معادلة " بينيزى هيلد براند "حيث أن فترة التشعيع هي العامل المؤثر في زيادة تكوين المتراكب .كذلك تم إستنتاج أن أكبر قيمة لثابت معدل التكوين توجد في وجود حمض البيركلوريك (بمعني في وجود زيادة من تركيز أيون الهيدروجين) وأن أقلها في وجود فوق أ كسيد الهيدروجين نظرا لإمكانية تحرر شقوق الهيدر وكسيل الطليقة الي تعتبر عامل مؤكسد قوى والذي بدورة يؤدى إلى تكسير ملحوظ للمتراكب المتكون.

وعند مقارنة النتائج السابقة مع خليط يحتوى فوق أكسيد الهيدروجين و المركب(١) وآخر يحتوى على فوق أكسيد الهيدروجين و المركب(٢) تم تشعيعهما تحت نفس الظروف السابقة وف وجود أيون اليورانيل، تم استنتاج ما يلي-:

١ - يعتبر أيون اليورانيل أكثر تاثيرا في عملية تكسير المركب (١) ضوئيا إذا ما قورن بإستخدام فوق أكسيد الهيدروجين.

٢- تأثير أيون اليورانيل علي المركب (٢) يتمثل في عملية تحول مستحثة ضوئيا تؤدى إلي إنتقال حمض الساليسيلك من الصورة الحرة إلي صورة متراكب أقل ضررا وأكثر تطبيقا في عمليات استخلاص اليورانيل أو تنقيته، وذلك دون التعرض إلي عملية تكسير ضوئية لحمض الساليسيلك بإستخدام الحالة المثارة لأيون اليورانيل.

٣ - عملية تحلل حمض الساليسيلك ضوئيا تتم بشكل ملحوظ في وجود فوق أكسيد الهيدروجين كعامل حفز متجانس.

٤- إستخدام الميسيلات كوسط للتفاعل يؤدى إلي تقليل كفاءة التحلل الضوئي للمركب(١)، (٢) نظرا لتثبيط العامل الحفاز المستخدم سواء أكان أيون اليورانيل المثار في الحالة الأولي أو فوق أكسيد الهيدروجين في الحالة الثانية.

د- التكسير بالحفز الضوئي الغير متجانس : لوحظ أن حساسية المركبين(١) ، (٢) تتزايد بدرجة عالية في وجود ثاني أكسيد التيتانيوم حيث أن التحلل الضوئي لحمض الساليسيلك يحدث بمعدل أسرع إذا ما قورن بالتحلل الضوئي للمركب(١) مشيرا إلي تأثير مجموعتين النيترو الساحبتين للإليكترونات والذى يؤدى بدورة الي إستقرار أكبر للجزيء ونتيجة لزيادة الرنين الإليكتروي لهذا الجزيئ.

هـ - تحليل كمية الكربون العضوي : عند قياس كمية الكربون العضوي لخليط من المركب (١) وأيون اليورانيل قبل وبعد عملية التشعيع؛ لوحظ أنة يوجد نقصان ملحوظ في كمية الكربون العضوي المقاس عمليا بعد التشعيع.

هذه النتائج تقترح أنة ثمة تكسير كلي للمركب(١) بفعل أيون اليورانيل المثار مما يؤدى الي التحلل التام . هذه النتائج تأي متفقة تماما مع مشاهدات نشرت من قبل على مركبات مماثلة هي مشتقات الفينولات حيث أن نواتج التحلل الضوئي للمركب(١) هي ثاني أكسيد الكربون ، حمض النيتريك والماء .