السلوك الإستبقائي واستحداث طرق جديدة لتقدير بعض الملوثات غير العضوية والعضوية في الأوساط المائية

رسالة مقدمة من

أ \ إيمان بنت علي بن حمادي الحربي

ماجستير في العلوم – الكيمياء (تحليلية)

تحت إشـــــراف

أ. د. عبد الغني حمزة سليمان

أ. د. محمد ســـرور الشهاوي

جمادى الآخرة 1431 هـــ – مايو2010 م

Retention profile and Novel methods for the determination of some inorganic and organic Pollutants in aqueous media

By

Eman Ali Hamadi Al- Harbi

(M.Sc.)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the ph.D degree of Analytical Chemistry

Supervised By

Prof. A. Hamza

Prof. M. S. El-Shahawi

Jumada'II 1431H – May 2010 G

قائمة المحتويات

TABLE OF CONTENTS

نموذج إجازة الرسالة
الإهداء
شكر وتقدير أ
المستخلص ب
قائمة المحتويات ج
قائمة الأشكال ح
قائمة الجداول س
قائمة الرموز والمصطلحات ف

الفصـــل الأول

المقدمـــة العامـــة

General Introduction

الرقم	العنوان	الصفحة
1.1	نبذة تاريخية	1
1.2	التلوث بالمبيدات الحشرية	1
1.3	طرق فصل و تقدير بعض المبيدات الحشرية	2
1.4	التلوث بالمعادن الثقيلة	3

1.5	طرق فصل و تقدير أيونات المعادن الثقيلة	4
1.6	الطرق الفولتامترية	6

1.6.1	الفولتامتري الدوري	7
1.6.2	الفولتامتري النبضي التفاضلي	10
1.6.3	الفولتامتري النزعي	11
1.6.4	الفولتامتري ذو الموجة المربعة	14
1.7	طرق الفصل وزيادة التركيز للعناصر الضئيلة	17
1.7.1	الإستحلاص بالمذيبات	17
1.7.2	الإستحلاص بواسطة طور سائل _ صلب	18
1.8	الهدف من البحث	21
1.9	المراجع	23

الفصل الثاني

تقدير مبيد المالثيون بطريقتي الفولتامتري النزعي المهبطي الإدمصاصي – النبضي التفاضلي و ذو الموجة المربعة في الأوساط المختلفة

Square Wave and Differential Pulse - Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Malathion Pesticide in Different Matrices

الرقم	العنوان	الصفحة
2.1	المقدمـــــــــــة	33
2.1.1	طرق فصل وتقدير مبيد المالثيون	34
2.2	التجارب العملية	36
2.2.1	الأجهزة	36
2.2.2	الكيماويات	37

2.2.3	الطريقة المثلى	38
2.2.4	التطبيقات التحليلية	39
2.3	النتائج والمناقشة	41
2.3.1	السلوك الكهروكيميائي للمالثيون	41
2.3.2	العوامل التحليلية	50
2.3.3	الآداء التحليلي للطريقة المطورة	58
2.3.4	مقارنة بين طريقتي DP-CASV و SW-CASV	63
2.3.5	دراسة التداخلات	63
2.3.6	التطبيقات التحليلية	64
2.4	المراجع	71

الفصل الثالث

التصنيف الكيميائي لأيونات السيلنيوم الرباعي والسداسي في الأوساط المختلفة باستخدام طريقة الفولتامتري النزعي المهبطي الإدمصاصي – النبضي التفاضلي وفي وجود كاشف الثورون

Chemical Speciation of Selenium (IV & VI) species in different matrixes Employing Differential Pulse - Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry and Thoron –I Reagent

الرقم	العنوان	الصفحة
3.1	المقدمـــــــــــة	75
3.1.1	طرق تقدير السيلنيوم	76
3.2	التجارب العملية	78
3.2.1	الأجهزة	78

3.2.2	الكيماويات	79
3.2.3	الطرق المقترحة	80
3.2.4	التطبيقات التحليلية	82
3.3	النتائج والمناقشة	86
3.3.1	السلوك الكهروكيميائي للثورون ومتراكبه مع السيلنيوم (IV)	86
3.3.2	دراسة العوامل التحليلية	94
3.3.3	الآداء التحليلي للطريقة المطورة	98
3.3.4	الطريقة المقترحة لتقدير السيلنيوم الرباعي و السداسي غير العضوي	102
3.3.5	دراسة التداخلات	103
3.3.6	التطبيقات التحليلية	104
3.4	المراجع	111

الفصل الرابع

السلوك الإستبقائي و الكروماتوجرافي لإدمصاص الكادميوم من المحلول المائي على عديد اليوريثان

Retention Profile and Chromatograph Behavior of Cadmium (II) from Aqueous Solution onto Polyurethane Foams

الرقم	العنوان	الصفحة
4.1	المقدمة	117
4.1.1	طرق تقدير وفصل الكادميوم	119
4.2	التجارب العملية	121
4.2.1	الأجهزة	121

4.2.2	الكيماويات	121
4.2.3	تحضير عديد اليوريثان المحمل بالكاشف	122
4.2.4	تحضير عمود عديد اليوريثان	123
4.2.5	الطريقة المستخدمة	124
4.2.6	التطبيقات التحليلية	125
4.3	النتائج والمناقشة	127
4.3.1	السلوك الاستبقائي لأيونات الكادميوم الثنائي على PUFs	127
4.3.2	السلوك الحركي للكادميوم الثنائي المستبقى على عديد اليوريثان	139
4.3.3	السلوك الإدمصاصي الأيزوثيرمي لأيونات الكادميوم	145
4.3.4	السلوك الدينامكى الحراري	151
4.3.5	السلوك الكروماتوجرافي للكادميوم الثنائي المدمص على عديد اليوريثان المحمل بكاشف $PQ^{+}.Cl^{-}$ والمعبأ بالأعمدة	156
4.3.6	الآداء التحليلي للأعمدة المعبأة بعديد اليوريثان	158
4.3.7	التطبيقات التحليلية للأعمدة المعبأة بعديد اليوريثان المحمل بكاشف $PQ^{+}.Cl^{-}$	162
4.4	المراجع	164

مستخلص

عنوان الرسالة : السلوك الإستبقائي واستحداث طرق جديدة لتقدير بعض الملوثات غير العضوية و العضوية في الأوساط المائية

تناولت الرسالة استخدام طريقتي فولتامتري النزعي الادمصاصي المهبطي – النبضي التفاضلي و ذو الموجة المربعة المقترحة لتقدير مبيد المالثيون ، وقد اتسمت الطريقة بالدقة والانتقائية وذلك باستخدام أيونات النحاس الثنائي. وقد تم اختزال المركب عند رقم هيدروجيني مناسب (pH 2) بتجميع المتراكب على على قطب قطرة الزئبق المعلقة ثم قياس القمة المهبطية الناتجه عند 0.42 V- و مقابل Ag/AgCl كقطب مرجعي ، ثم تم بعد ذلك تحديد الظروف المثالية للطريقة المقترحة . أيضاً تم دراسة السلوك الاختزالي للمبيد باستخدام الفولتامتري الدوري (CV) . وقد أظهرت هذه الطريقة استجابة خطية سريعة لمدى واسع من التراكيز. وقد طبقت الطريقة بنجاح في تقدير مبيد المالثيون في عينات المبيدات التجارية والمياه والتربة والخضروات ، وقد قورنت النتائج بطريقة كروماتوجرافيا الغاز وكانت النتائج متقاربة جداً .

كما تم استحداث طريقة فولتامترية انتقائية وبسيطة للتصنيف الكيميائي للأصناف غير العضوية للسيلنيوم حيث استخدم الكاشف المخلبي ثورون-I بعد اختزال المتراكب المتكون بينهما عند (pH =2) علي قطب قطرة الزئبق المعلقة وقد تم تحديد الظروف المثالية للطريقة المقترحة . كما أمكن دراسة السلوك الاختزالي لمتراكب السيلنيوم الرباعي مع الكاشف المخلبي ثورون–I باستخدام (DP-CASV) و CV . كما طبقت تقنية الفولتامتري الدائري (CV) عند معدلات مختلفة من (Scan rate) والتي أعطت فكرة عن ميكانيكية وطبيعة التفاعل الاختزالي في الوسط الحمضي . كما تم دراسة تأثير الأيونات المختلفة علي كفاءة هذه الطريقة .وقد قدر السيلنيوم السداسي بتطبيق الطريقة المقترحة وذلك بعد اختزاله باستخدام HCl الى الرباعي. وقد أستخدمت الطريقة المقترحة في تقدير أيونات السيلنيوم الرباعي والسداسي (بعد اختزاله) في عينات مختلفة ، وقد قورنت نتائج هذه الطريقة مع نتائج طريقة ICP-MS كطريقة قياسية ، و كانت النتائج مرضية جدا .

كما استهدفت الرسالة دراسة السلوك الإستبقائي ومكيانيكة ادمصاص أيونات الكادميوم الثنائي من المحلول المائي المحتوي على اليوديد على مدمص البولي يورثان المحمل بالكاشف العضوي Procain HCl وغير المحمل . وقد أستخدمت الأعمدة المعبأة بالبولي يورثان المعالج بكاشف $PQ^{+}.Cl^{-}$ للإستبقاء الكامل واسترجاع الكادميوم في صورة $[CdI_4]^{-2}_{aq}$ عند معدل سريان مناسب . وأمكن حساب بعض الدوال المعبرة عن كفاءة عمود الفصل مثل عدد الطبقات النظرية (N) وسمك الطبقات (HETP) وحساب سعة عديد اليوريثان المحمل بالكاشف للعمود قيد الدراسة في فصل أيونات الكادميوم .

Abstract

The work carried out in this thesis can be summarized as follows :

i. Developing of two simple, sensitive and selective methods for the determination of malathion pesticide in soil and water samples. The two methods were based upon the SW-CASV and DP-CASV of malathion in aqueous media of pH 2 after accumulation of its copper (II) complex at HMDE and measuring the corresponding reduction peak current at -0.42 V versus Ag/AgCl reference electrode. The developed methods were applied successfully for the analysis of trace and ultra trace concentration of malathion in water, pesticidal formulations, vegetables and soil sample. The developed methods were compared successfully with the standard GC-MS. The most probable reduction mechanism was safely assigned with the aid of cyclic voltammetry (CV) .

ii. Studying the redox behavior of selenium (IV) – Thoron-I chelate in aqueous media of various pH at HMDE by DP-CASV and CV in an attempt to develop a highly sensitive and selective stripping voltammetric method for the chemical speciation of selenium (IV &VI) species. The method was based upon accumulation of selenium (IV)- Thoron –I complex at HMDE and measuring the current of the cathodic peak using DP-CASV. Selenium (VI) species were determined by the method after reduction to selenium (IV) with HCl to teravalent. The method was applied for the chemical speciation of selenium (IV &VI) species. The method was also applied satisfactorily for the analysis of total inorganic selenium (IV& VI) species in pharmaceutical preparation, certified reference material, water , milk and vegetables. The developed method was validated by comparison with the data obtained by ICP-MS .

iii. Investigating the retention profile and kinetic characteristics of cadmium (II) uptake from the aqueous iodide media onto $PQ^{+}.Cl^{-}$ immobilized PUFs solid sorbent. The reagent $PQ^{+}.Cl^{-}$ treated PUFs was successfully packed in column for complete retention and recovery of cadmium as $[CdI_4]^{-2}_{aq}$ at reasonable flow rate. The performance of the $PQ^{+}.Cl^{-}$-PUFs packed columns in terms of HETP, N, critical capacity and the breakthrough capacity towards cadmium (II) was evaluated .

SUMMARY

Recent years have seen an upsurge of interest in improving the sensitivity and selectivity of pesticide residues and trace metal analysis .The direct determination of trace or ultra trace metal ions usually requires an efficient pre concentration step in order to bring the concentration of the analyte within the dynamic measuring range of the detection and / or determination. Therefore, the overall work carried out in this thesis can be summarized as follows:

1. Chapter one includes a literature survey on the source, occurrence, toxicity and analysis of some organic and inorganic pollutants e.g. pesticides and heavy metal ions. The survey covers the different methods of pre-concentration of trace metals ions such as liquid – solid separation. Special attention has been focused on the application of the solid PUFs sorbent as universal matrix for trace metal collection. Moreover, the survey includes the electrochemical methods in particular differential pulse adsorptive cathodic (DP-CASV), square wave (SW-CASV) and cyclic voltammetry (CV) .

2.Chapter two covers the redox behavior of malathion pesticide in aqueous solutions at wide range of pH using SW-CSV , DP-CSV and CV at HMDE, Pt and Au working electrodes. The dependence of the CV response of the developed cathodic peak potential (Ep,c), peak current (ip,c) and the current function (ip, c / $\nu^{1/2}$) on the scan rate (ν) at the HMDE vs. Ag/AgCl electrode suggested the occurrence of electrode coupled chemical reaction of the type EC mechanism. The values of the electron transfer coefficient (α) calculated from the linear plots of Ep,c vs. log ν at confirmed the irreversible nature of the observed cathodic peaks. The plots (ip,c) versus malathion pesticide concentration employing DP-CSV and SW-CSV were linear over a wide range of concentrations. The lower limits of detection (LOD), quantification (LOQ) and the standard deviation of the developed linear dynamic range of the developed methods were determined. The methods were validated by the analysis of the pesticide in water, pesticidal formulations, vegetables and soil and the data were compared successfully with the standard GC-MS technique.

3. Chapter three includes:

i. The redox, behavior of thoron -I and its selenium (IV) chelates in aqueous solution at different pH was critically investigated. The nature and mechanism of the electrode reactions were assigned at the HMDE. The dependence of the CV response of the cathodic peaks on ν was typical of an irreversible electrode coupled chemical reaction of EC type. The value of α calculated from the linear plots of Ep,c vs. ln ν at pH 2 indicated that, the observed electrode is irreversible.

ii.The plot of the $i_{p,\,c}$ of the DP-CASV vs. selenium (IV) concentrations was linear over a wide range of concentrations. The LOD, LOQ , and the linear dynamic range of the developed methods were determined. Selenium (VI) species were also determined after reduction to selenium (IV) with HCl (5.0-6.0 mol L^{-1}). The method was applied for the chemical speciation of Se (IV &VI) species and for analysis of total inorganic selenium species in pharmaceutical preparation, certified reference material, water, milk and vegetables. The method was validated by comparison with the ICP-MS data.

4- Chapter four covers :

i- The retention profile of cadmium (II) from the aqueous iodide media onto procaine hydrochloride ($PQ^{+}.Cl^{-}$) treated PUFs solid sorbent was critically investigated. The cadmium uptake onto the unloaded- and $PQ^{+}.Cl^{-}$ impregnated PUFs was fast and followed first-order rate equation The values of ΔH, ΔS and ΔG of the retention step indicated the exothermic and spontaneous nature of the chemisorption process of the cadmium species $[CdI_4]^{2-}_{aq}$ onto the active sites of the PUFs cubes. The sorption data followed Langmuir, Freundlich and D-R type sorption isotherms and dual–retention mechanism of cadmium (II) by the PUFs involving "weak-base anion exchange" and an added component for "surface adsorption" seems a more likely sorption model.

ii. The retained cadmium species $[CdI_4]^{-2}_{aq}$ on the protonated untreated PUFs or as $[PQ]^{+}_{2}.[CdI_4]^{-2}_{aq}$ ternary complex associate on the immobilized PUFs was quantitatively recovered using nitric acid (1.0 mol L^{-1}) and subsequently determined by ICP-OES and / or ICP-MS.

iii- The performance of the $PQ^{+}.Cl^{-}$ -PUFs packed columns was evaluated.

(لاتوجد خاتمه-لايوجد ملخص عربي)