

استحداث طرق جديدة للفصل الكروماتوجرافي والتقدير الفولتامتري
لبعض الملوثات غير العضوية المختارة وملونات الأطعمة في مياه
الصرف الصناعي

إعداد

إيناس حسين الجهني

بحث مقدم لنيل درجة الدكتوراه في العلوم (الكيمياء التحليلية)

إشراف

د. عبد العزيز إبراهيم السباعي

أستاذ الكيمياء التحليلية المشارك

جامعة الملك عبد العزيز

أ.د. صالح عمر باحفي

أستاذ الكيمياء التحليلية

جامعة الملك عبد العزيز

كلية العلوم للبنات

جامعة الملك عبد العزيز

جدة- المملكة العربية السعودية

1431هـ - 2010م

*Novel Methods for the Chromatographic Separation and
Voltammetric Determination of Some Selected Inorganic
Pollutants and Food Colors in Industrial Wastewater*

**By
Enas Hussain Al-Gohani**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for
the degree of Doctor of Philosophy (Analytical Chemistry)**

**Supervised by
Prof. S.O. Bahaffi
Dr. A. A. Al-Sibai**

**Chemistry Department, Girls College of Education
King Abdulaziz University
Jeddah, KSA**

1431 - 2010

محتويات الرسالة

<u>الصفحة</u>	<u>الموضوع</u>
أ	شكر
	وتقدير
ج	المستخ
	لص

الفصل الأول: مقدمة عامة

1	المقدمة	1.1
2	الملوثات غير العضوية	1.1.
	الثابتة	1
4	طرق زيادة تركيز وفصل الملوثات غير	1.1.
	العضوية	1.1
7	التطبيقات التحليلية لمركب عديد	1.1.
	اليوريثان	1.2
1	الملوثات	1.1.
0	العضوية	2
1	الملونات الصناعية المضافة	1.1.
3		2.1

	للأغذية.....	
	
1	سمية الملونات الصناعية المضافة	1.1.
6	للأغذية.....	2.1.
	1
	
1	طرق التحليل الكيميائي للملونات	1.1.
9	الصناعية.....	2.1.
	2
	
2	طرق التحليل الكهروكيميائي للملونات الصناعية	1.1.
0	2.1.
	3
2	الهدف من	1.2
2	الدراسة.....	
	
2	مراجع الفصل	
5	الأول.....	
	

الفصل الثاني: السلوك الأستبقائي والفصل الكروماتوجرافي لأيونات الأنتيمون الثلاثي والخماسي في الأوساط المائية باستخدام عديد اليوريثان المحمل بالرودامين (6G)

	مقدمة.....	2.1
	
29	
	أهمية عنصر الأنتيمون	2.1.
	واستخداماته.....	1
	
29	
30	سُمية عنصر	2.1.

.....	2	الأنتيمون.....
.....	
.....	2.1.	طرق زيادة التركيز والتصنيف الكيميائي لعنصر
32	3	الأنتيمون.....
	2.2	الجزء
.....		العملي.....
36	
	2.2.	المواد الكيميائية
.....	1	المستخدمة.....
36	
	2.2.	تحضير الطور الثابت من المادة الأسفنجية عديد
36	2	اليوريثان والمحملة بصبغة الرودامين.....
	2.2.	تحضير عمود الفصل المعبأ بمادة عديد اليوريثان
37	3	المحملة بصبغة الرودامين.....
	2.2.	الأجهزة
.....	4	المستخدمة.....
38	
	2.2.	طريقة
.....	5	العمل.....
42	
	2.2.	التجارب
.....	5.1	الاستاتيكية.....
42	
	2.2.	الطرق
43	5.2	الديناميكية.....

.....	
1.	الفصل الكروماتوجرافي لأيونات الأنتيمون الثلثي.....
43	.
2.	الفصل الكروماتوجرافي لأيونات الأنتيمون الخماسي.....
44	.
2.2.	التطبيقات
6	التحليلية.....
44
2.2.	تقدير أيونات الأنتيمون الثلاثي في مياه الصرف الصناعي.....
44	6.1
2.2.	تقدير أيونات الأنتيمون الثلاثي والخماسي في مياه الصرف الصناعي.....
45	6.2
2.3	النتائج
.....	والمناقشة.....
46

محتويات الرسالة

<u>المو</u>	
<u>ضو</u>	
<u>ع</u>	
2.3.	زيادة تركيز وفصل أيونات الأنتيمون الثلاثي على الطور الصلب عديد اليوريثان المحمل بصبغة
1	
46	
<u>ال</u>	
<u>ص</u>	
<u>فحة</u>	

.....	الرودامين.....	
.....	
47	السلوك الأستبقائي لأيونات الأنتيمون الثلاثي على الطور الثابت عديد اليوريثان المحمل بصبغة الرودامين.....	2.3. 1.1
.....	
55	دراسة حركية استخلاص أيونات الأنتيمون الثلاثي بواسطة عديد اليوريثان المحمل بصبغة الرودامين.....	2.3. 1.2
.....	
61	السلوك الأيزوثيرمي لأيونات الأنتيمون الثلاثي على الطور الثابت عديد اليوريثان المحمل بصبغة الرودامين.....	2.3. 1.3
.....	
69	تأثير درجة الحرارة في عملية فصل واسترجاع أيونات الأنتيمون الثلاثي على عديد اليوريثان المحمل بصبغة الرودامين.....	2.3. 1.4
.....	
73	فصل واسترجاع أيونات الأنتيمون الثلاثي والخماسي باستخدام كروماتوجرافي العمود.....	2.3. 2
.....	
75	التطبيقات التحليلية.....	2.3. 3
.....	
75	تقدير أيونات الأنتيمون الثلاثي في مياه الصرف الصناعي.....	2.3. 3.1
75	

76	2.3. تقدير أيونات الأنتيمون الثلاثي والخماسي في مياه الصرف الصناعي.....	3.2
77	2.4 الاستنتاج.....	
	مراجع الثاني.....	
79	

الفصل الثالث: تحليل وتصنيف تركيزات متناهية الصغر من أيونات الأنتيمون الثلاثي والخماسي في الماء باستخدام التحليل الفولتامetri النزعي المهبطي في وجود كاشف التعقيد-2)

Thiazolylazo)- resorcino

82	3.1 مقدمة.....	
86	3.2 الجزء العملي.....	
86	3.2. الأجهزة المستخدمة.....	1
87	3.2. المواد الكيميائية المستخدمة.....	2
88	3.2. طريقة العمل.....	3

	
	التحليل الفولتامetri النزعي الادمصاصي المهبطي	3.2.
	النبضي التفاضلي (DP-CSV) لأيونات الأنتيمون الثلاثي	3.1
	في الأوساط المائية.....	
88	
	تحليل أيونات الأنتيمون الخماسي بطريقة التحليل (DP-)	3.2.
	(CSV) المقترحة.....	3.2
89	
	تصنيف وتقدير أيونات الأنتيمون الثلاثي والخماسي	3.2.
	بطريقة التحليل المتبعة.....	3.3
90	
	التحليل الفولتامetri الدوري (CV) لأيونات الأنتيمون	3.2.
	الثلاثي في الأوساط المائية باستخدام قطب (HMDE)	3.4
	العامل.....	
90	
	التحليل الفولتامetri الدوري (CV) لأيونات الأنتيمون	3.2.
	الثلاثي في الأوساط المائية باستخدام قطب البلاتين (Pt)	3.5
	كقطب	
	عامل.....	
91	
	التطبيقات	3.2.
	التحليلية.....	4
92	
	التقدير المباشر لأيونات الأنتيمون الثلاثي والخماسي	3.2.
	في مياه الشرب و مياه الصرف الصناعي	4.1
92	
	تقدير أيونات الأنتيمون في العينات المائية بطريقة	3.2.
92	4.2

93	الإضافات القياسية	3.3
	النتائج	
	والمناقشة.....	
	

محتويات الرسالة

<u>الصفحة</u>	<u>الموضوع</u>	<u>ع</u>
95	السلوك الكهروكيميائي لأيونات الأنتيمون الثلاثي ..	3.3.1
111	العوامل المؤثرة على عملية التجميع لأيونات الأنتيمون الثلاثي عند التحليل الفولتامترى على قطب (DP-CSV) بالطريقة المقترحة (HMDE).....	3.3.2
119	الأداء التحليلي	3.3.3
123	تحليل أيونات الأنتيمون الخماسي بطريقة (DP-CSV) المطورة.....	3.3.4
125	تصنيف وتقدير أيونات الأنتيمون الثلاثي والخماسي بطريقة التحليل المتبعة.....	3.3.5
126	دراسة التداخلات.....	3.3.6

	
	التطبيقات	3.3.
	التحليلية.....	7
127	
	تقدير أيونات الأنتيمون الثلاثي والخماسي في مياه	3.3.
	الشرب ومياه الصرف الصناعي.....	7.1
127	
	الاستنتاج.....	3.4
130	
	مراجع الفصل	
	الثالث.....	
131	

المستخلص

تتضمن هذه الدراسة المواضيع التالية:

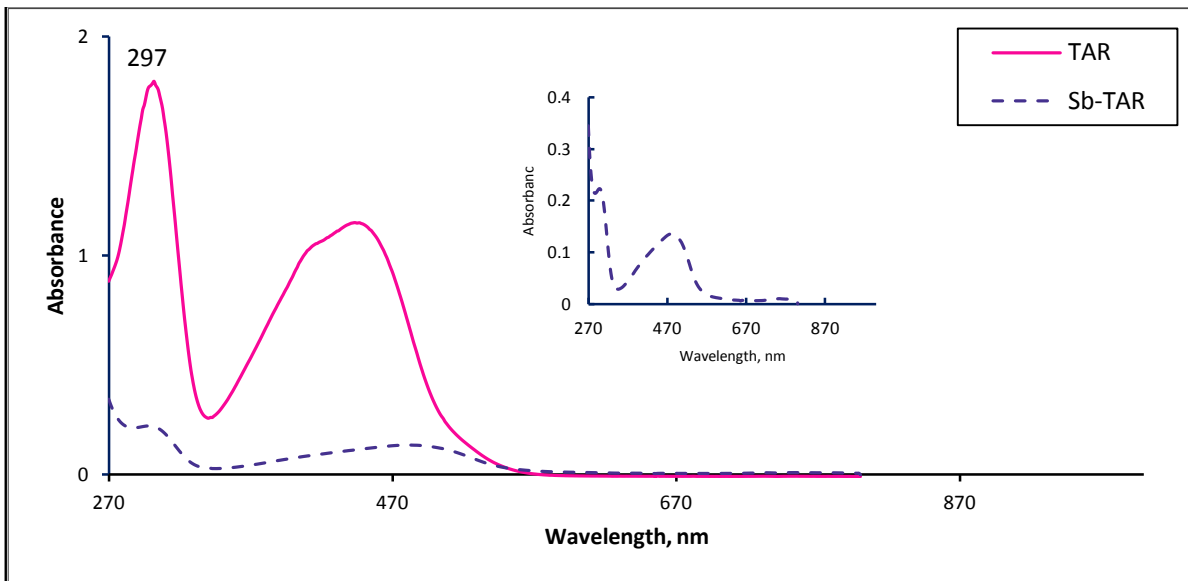
- دراسة السلوك الاستبقائي لأيونات الأنثيمون الثلاثي في الأوساط المائية وإمكانية استخدام مادة عديد اليورثيان المحملة بصبغة الرودامين 6G كطور ثابت في فصل وتقدير وتصنيف أيونات الأنثيمون الثلاثي والخماسي الموجودة في مخلفات مياه الصرف الصناعي كنواتج للعديد من العمليات الصناعية من الأوساط المائية بالإضافة إلى اقتراح ميكانيكية الفصل المتوقعة باستخدام النمط الاستاتيكي وكرماتوجرافي العمود، كما تم دراسة حركية عملية الفصل والخواص الديناميكية الحرارية لعملية الاستخلاص بالإضافة إلى فصل أيونات الأنثيمون الثلاثي والخماسي باستخدام كروماتوجرافي العمود المعبأ بالطور الثابت المختار. تم كذلك استرجاع أيونات الأنثيمون الثلاثي كميًا باستخدام محلول الأسيتون.

- تشمل الدراسة أيضا استحداث وتطوير طريقة تحليل كهروكيميائية ذات دقة وحساسية فائقة وغير مكلفة اقتصادياً مثل طريقة التحليل الفولتامترية النزعي الادمصاصي المهبطي النبضي التفاضلي (DP-CSV)، وذلك لتقدير وتصنيف تركيزات متناهية في الصغر من بعض الملوثات غير العضوية الثابتة كأيونات الأنثيمون الثلاثي والخماسي عن طريق تكوين معقد فلزي مع الكاشف المخليبي (TAR) ثم اختزاله على قطب قطرة الزئبق المعلقة وقطب البلاتين في محلول بريتون - روبنسون المنظم عند الرقم الهيدروجيني (pH 5.2). كما تم تقدير حد الكشف وحد التقدير لتحليل هذه الأيونات باستخدام طريقة التقدير المقترحة، وتم أيضاً تطبيق طريقة التحليل المقترحة لتقدير أيونات الأنثيمون الثلاثي والخماسي في العينات المائية.

- تم أيضا دراسة السلوك الكهروكيميائي لصبغة Erythrosine b الصناعية الملونة للأطعمة والمشروبات وتقديرها في بعض العينات المائية والغذائية بطريقة (DP-CSV) على قطب قطرة الزئبق المعلقة. وقد تم تطبيق طريقة التحليل المقترحة لتقدير الصبغة في بعض العينات الغذائية.

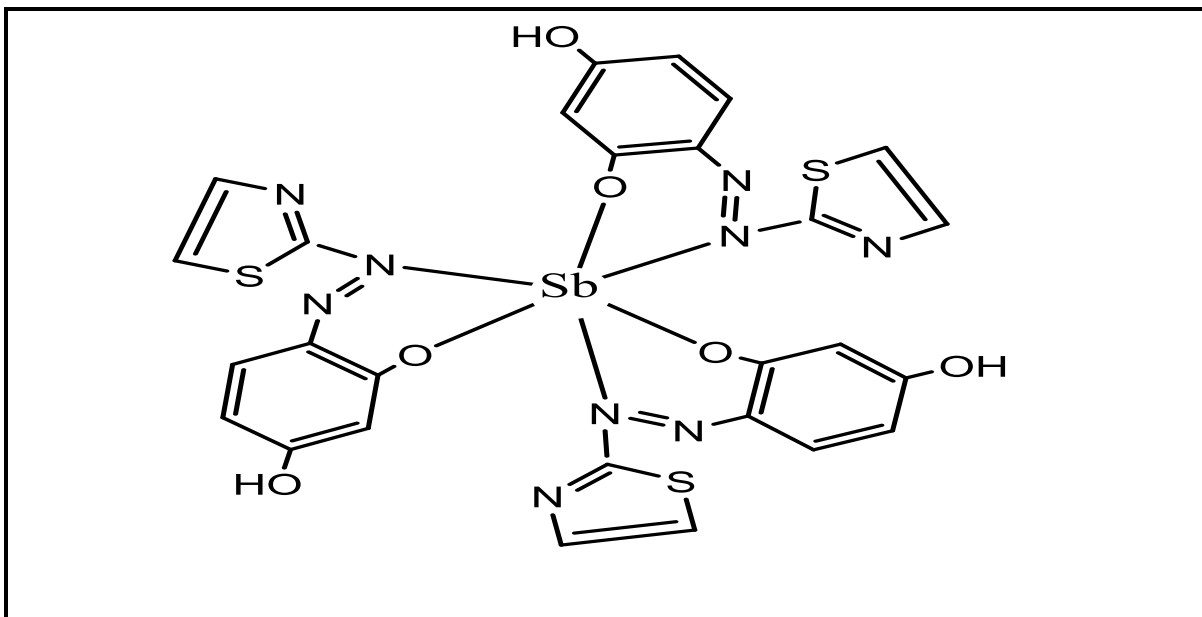
3.3 النتائج والمناقشة (Results and discussion)

تتضمن الدراسات الأولية للسلوك الكهروكيميائي لأيونات الأنتيمون الثلاثي في وجود كاشف التعقيد (TAR) استخدام منحنى الطيف الإلكتروني Electronic spectra المعروف في شكل (3.2) لكل من الكاشف (TAR) والمعدن الفلزي (Sb (III) -TAR) في المحلول المائي المحتوي على المحلول المنظم (B-R) عند (pH 5.2)، والذي يوضح ظهور قمم امتصاص عند الطول الموجي (λ_{\max} 302 nm) و (λ_{\max} 443 nm) لكاشف التعقيد (TAR)، بينما تظهر قمم امتصاص عند (λ_{\max} = 299 nm) وعند (λ_{\max} = 481 nm) في منحنى الطيف الإلكتروني الخاص بالمعدن الفلزي (Sb (III) -TAR). وقد تم تعيين تركيب المعدن المخلبي المتكون بطريقتي Continuous variation وطريقة [40] Molar ratio. وأثبتت الطريقتين أن نسبة عدد أيونات الأنتيمون إلى عدد جزيئات عامل التعقيد في المعدن المخلبي المتكون هي [3 : 1]، وبالتالي فإن التركيب الكيميائي الأكثر احتمالاً للمعدن المتكون موضح في الشكل (3.3)، واعتماداً على ذلك تم استخدام (TAR) كعامل تعقيد عند التقدير الفولتاممري بطريقة (DP-SCV) المقترحة لأيونات الأنتيمون الثلاثي وأيونات الأنتيمون الخماسي بعد اختزالها في الأوساط المائية.



شكل (3.2): منحنى الطيف الكهرومغناطيسي لكاشف التعقيد (TAR) والمعقد المخليبي-(Sb(III))

TAR



شكل (3.3): التركيب الكيميائي المقترح للمعقد المتكون (Sb(III)- TAR)

Novel Methods for the Chromatographic Separation and Voltammetric Determination of Some Selected Inorganic Pollutants and Food Colors in Industrial Wastewater

By

Enas Hussain AL-Gohani

Abstract

The work presented in this thesis includes:

- i. The retention profile antimony (III) from aqueous media onto rhodamine 6G treated PUFs was critically investigated. A dual-mode sorption mechanism involving absorption related to "solvent extraction" and an added component for "surface adsorption" is proposed for antimony (III) uptake. The kinetics, thermodynamic characteristics and the chromatographic separation of antimony (III) and (V) species by Rhodamine 6G treated PUFs were critically studied and properly assigned. Complete sorption of antimony (III) from industrial wastewater by the loaded PUFs packed columns was achieved. The sorbed antimony (III) species were quantitatively recovered with Aceton.
- ii. Developing of a low cost and sensitive differential pulse adsorptive cathodic stripping voltammetry (DP-CSV) method for ultra traces determination of antimony (III, V) using the reagent 4-(2-thiazolylazo) - resorcinol reagent (TAR). The method was based upon the adsorptive deposition of antimony (III) –TAR complex at hanging mercury drop electrode (HMDE), followed by the reduction of the adsorbed complex at -0.40 V versus Ag/AgCl reference electrode in B-R buffer of pH5.2. The dynamic range and the values of LOD and LOQ of the developed method were determined. The method was applied successfully for the analysis of antimony (III,V) in water samples.
- iii. The electrochemical behavior of the food color Erythrosin b in aqueous media in an attempt to develop a low cost (DP-CSV) method of the food colorant. The developed (DP-CSV) method was applied successfully for the analysis of the food colorant in commercial soft drinks and food samples with excellent recoveries.

Summary

Recent years have seen an upsurge of interest in developing low cost and precise methods for the determination of trace and ultra trace concentrations of organic and inorganic pollutants of high toxicity and carcinogenic effects to human health. On the other hand, efficient enrichment steps are required usually to bring the concentration of the analyte within the dynamic measuring range to improve the sensitivity and selectivity of the developed methods for direct determination of the analyte at trace or ultra trace concentrations. In this account, the work presented in this thesis can be summarized as follows:

Chapter one includes:

- i. A brief literature surveys on the source, occurrence, mode of action, toxicity and analysis of inorganic and organic pollutants in different environmental matrices various methods for the preconcentration, separation and determination of inorganic and organic pollutants. Special attention has been oriented to liquid-solid extraction employing polyurethane foam as a low cost and effective solid sorbent for trace and ultra trace metal ions.**
- ii. The literature survey also covers the different analytical methods for the preconcentration,**

determination and / or chemical speciation of trace and ultra trace toxic metals ions. Great attention has been directed to the electroanalytical techniques including stripping voltammetry for the analysis of toxic metals.

Chapter two includes:

i. The kinetic data of antimony (III) sorption by the proposed the polyurethane foams (PUFs) impregnated with the ion pairing reagent Rhodamine 6G sorbents. The retention steps were found fast, reached equilibrium in twenty minutes and followed a first-order rate equation with an overall rate constant k of $0.0829 \mu \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$.

ii. The influence of different parameters that control the retention profile antimony (III) onto the Rhodamine 6G treated PUFs. The sorption data followed Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) type sorption isotherms. Thus, a dual-mode sorption mechanism involves both absorption related to "solvent extraction" and an added component for "surface adsorption" seems a more likely model mechanism. The thermodynamic characteristics of antimony (III) retention

by Rhodamine 6G treated PUFs were critically studied and properly assigned.

iii. The chromatographic behavior of Rhodamine 6G - PUFs packed columns towards antimony (III) & (V) after reduction of the latter to tri valence with sodium sulfite in HCl media was investigated. Complete sorption of antimony (III) from industrial wastewater by the loaded PUFs packed columns was achieved. The sorbed antimony (III) species were quantitatively recovered with Aceton.

iv. The developed loaded PUFs packed columns was successfully employed for complete extraction and recovery of antimony (V) after reduction to antimony (III).

- Chapter three covers the following:

i. Includes developing of a simple, low cost and sensitive differential pulse adsorptive cathodic stripping voltammetry (DP-CSV) method for trace determination of antimony (III) using the reagent 4-(2-Thiazolylazo) - resorcinol (TAR). The method was based upon the adsorptive deposition of antimony (III) -TAR complex at hanging mercury drop electrode (HMDE), followed by the reduction of the adsorbed complex at -0.40 V versus

Ag/AgCl reference electrode in Britton- Robinson (B-R) buffer of pH5.2. The mechanism of the electrode reaction was discussed using cyclic voltammetry on HMDE and Pt working electrode. The optimum conditions for the analysis of Sb(III) include 2.3×10^{-3} mol L⁻¹ (TAR), accumulation potential of -0.5 V (versus Ag:AgCl), accumulation time of 150 s, scan rate of 60 mV/s and pulse amplitude of 70 mV.

ii. The calibration plot for antimony (III) was linear in the range of 1-12 $\mu\text{g L}^{-1}$. The values of the lower limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of the developed method were calculated from calibration curve as 0.148 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 0.515 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. A relative standard deviation (RSD) of 1.054% was achieved for antimony (III) at specific concentration. The method was applied successfully for the analysis of antimony (III,V) in water samples and the recovery was in the range of 96% - 103.2%. The method was validated by comparison with reported methods.

- Chapter four covers:

i. The electrochemical behavior of the food color Erythrosin b in aqueous media containing Britton-Robinson (B-R) buffer of pH 2.2-11.8 using DP-CSV and cyclic voltammetry (CV) at HMDE working electrode. The DP-CSV revealed three well defined reduction peaks at - 0.71 V, - 0.88 V and 1.2 V versus Ag/AgCl reference electrode.

ii. The plot of Erythrosin b concentration versus the cathodic peak current was found linear in the concentration range 1.74×10^{-8} - 8.72×10^{-8} mol L⁻¹. The values of LOD and LOQ were found equal 0.38 and 1.27 μgL^{-1} , respectively. The developed DP-CSV method was applied successfully for the analysis of the food colorant in commercial soft drinks and food samples with excellent recoveries (96.5 % - 101.2 %).

(لا يوجد ملخص عربي)

