المملكة العربية السعـــــــوديـــة
وزارة التعلـــــيم العـــالـــــي
جامعة المـــــلك عبدالـعـــزيـــز
وكالة الجامعة للفروع (كليات البنات)
كلية التـــــــربية للبـــنات بجـدة

دراسات على المبادلات الأيونية للكروماتوجرافيا الأيونية وتطبيقاتها

رسالة مقدمة من المحاضرة
إيمان بنت عبدالرحمن بن محمد آل منير عسيري
ماجستير في العلوم- الكيمياء (لا عضوية-تحليلية)

إشـــــــراف

أ.د. صالح عمر باحفي
(مشرف رئيسي)
أستاذ الكيمياء التحليلية بجامعة
الملك عبدالعزيز بجدة

أ. د. مجدي يوسف عبدالعال
(مشرف مشارك)
أستاذ كيمياء البوليمرات بجامعة
الملك عبدالعزيز بجدة

جدة
صفر 1430 هـ-يناير 2009 م

Studies on Ion Exchangers for Ion Chromatography and its Applications

A Thesis
Submitted in Partial Fulfillment
of the Requirements for the Doctor of Philosophy
Degree of Analytical Chemistry

By

Eman Abdul-Rahman Al-Munir Assirey
(M. Sc.)

Girls College of Education

King AbdulAziz University

Jeddah

1430 Safar H
2009 January G

جدول المحتويات

الموضوع		رقم الصفحة
نموذج إجازة الرسالة		أ
الإهداء		ب
شكر وتقدير		ج
المستخلص		د
جدول المحتويات		و
المصطلحات والرموز		ي
قائمة الجداول		ك
قائمة الأشكال		م
الفصل الأول : المقدمة		
1. مقدمة		1
1.1 أنواع الفصل الكروماتوجرافي		2
1.1.1	كروماتوجرافيا الامتزاز	2
1.1.2	كروماتوجرافيا التوزيع	2
1.1.3	كروماتوجرافيا الاستبعاد الحجمي	2
1.1.4	كروماتوجرافيا الألفة الإلكترونية	3
1.1.5	كروماتوجرافيا التبادل الأيوني	3
1.1.5.1	التبادل الأيوني في البوليمرات	4
1.1.5.2	راتنجات التبادل الأيوني الحديثة	6
1.1.5.3	تحضير المبادلات الأيونية	7
1.1.5.4	تحضير مبادلات راتنجية مخلبية	10
1.1.5.5	سعة التبادل الأيوني	13
1.2 الكروماتوجرافيا الأيونية		13
1.2.1	أنظمة الكروماتوجرافيا الأيونية	14
1.2.1.1	نظام الإخماد	14
1.2.1.2	نظام العمود الواحد	16

الموضوع		رقم الصفحة
1.2.1.3	دور الإخماد الكيميائي	17
1.2.2	السوائل المزيحة في أنظمة الكروماتوجرافيا الأيونية	18
1.2.3	الوسط الساكن في الكروماتوجرافيا الأيونية	19
1.2.3.1	راتنجات الكروماتوجرافيا الأيونية الاخمادية	19
1.2.3.2	راتنجات كروماتوجرافيا العمود الواحد	21
1.2.4	الكشافات	21
1.2.5	تطبيقات الكروماتوجرافيا الأيونية	22
1.3	**الدراسات السابقة**	23
1.3.1	نبذة عن مبلمر كلوريد الفينيل واستخداماته	23
1.3.2	الدراسات السابقة على التبادل الأيوني والطور الساكن.	23
1.3.3	الدراسات السابقة على الكروماتوجرافيا الأيونية وتطبيقاتها.	27
1.4	**الهدف من الدراسة**	31
الفصل الثاني: التجارب العملية		
2.1	المواد الكيميائية والكواشف	33
2.2	الأدوات والأجهزة المستخدمة في البحث	36
2.3	طرق تحضير توليفات مبلمر كلوريد الفينيل	38
2.3.1	تفاعل PVC (P1) مع ثلاثي إيثيل الأمين	38
2.3.2	تفاعل PVC (P1) مع جلايكول الإيثيلين	39
2.3.3	تفاعل PVC (P1) مع إيثانول الأمين	41
2.3.4	تفاعل PVC (P1) مع إيثيلين ثنائي الأمين	42
2.4	تقدير السعة التبادلية الأيونية	43
2.5	التجارب الاستاتيكية	45
2.5.1	تأثير زمن الرج	45
2.5.2	الادمصاص الأيزوثيرمي	46
2.5.3	تأثير درجة الحرارة	46
2.6	الطرق الديناميكية	47
2.6.1	فصل أيونات البزموث والكادميوم من الأوساط المائية المختلفة	47
2.6.2	فصل أيونات الزئبق من الأوساط المائية المختلفة	47

الموضوع		رقم الصفحة
2.7	التطبيقات التحليلية	49
2.7.1	فصل بعض الكاتيونات والأنيونات باستخدام تقنية الكروماتوجرافيا الأيونية	49
2.7.2	فصل واسترجاع أيونات البزموث والكادميوم والزئبق من المياه العذبة ومياه الصرف الصناعي	49
2.7.3	تقدير بعض الأنيونات في مياه الشرب المعبأه محلياً والمستوردة.	50
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة		
3.1	**توصيف توليفات PVC المحضرة**	54
3.1.1	توصيف توليفات PVC مع ثلاثي إيثيل الأمين	54
3.1.2	توصيف توليفات PVC مع جلايكول الايثيلين	56
3.1.3	توصيف توليفات PVC مع إيثانول الأمين	62
3.1.4	توصيف توليفات PVC مع إيثيلين ثنائي الأمين	65
3.2	حساب السعة التبادلية للتوليفات قيد الدراسة	75
3.3	السلوك الاستبقائي لبعض أيونات العناصر الثقيلة بواسطة توليفات مختارة	78
3.3.1	السلوك الإستبقائي لأيونات البزموث الثلاثي على التوليفات المختارة	78
3.3.1.1	تأثير الزمن على ديناميكية الاستخلاص	79
3.3.1.2	السلوك الإدمصاصي الأيزوثيرمي	90
3.3.1.3	دراسة تأثير درجة الحرارة	98
3.3.2	السلوك الإستبقائي لأيونات الكادميوم على التوليفات المختارة	103
3.3.2.1	تأثير الزمن على ديناميكية الاستخلاص	103
3.3.2.2	السلوك الإدمصاصي الأيزوثيرمي	111
3.3.2.3	دراسة تأثير درجة الحرارة	119
3.3.3	السلوك الإستبقائي لأيونات الزئبق على التوليفات المختارة	122
3.3.3.1	سلوك الإدمصاص الأيزوثيرمي	123
3.3.3.2	دراسة تأثير درجة الحرارة	129
3.4	فصل واسترجاع أيونات العناصر الثقيلة Bi^{3+} ، Cd^{2+} ، Hg^{2+} باستخدام كروماتوجرافيا العمود	134
3.5	التطبيقات التحليلية.	136

الموضوع		رقم الصفحة
3.5.1	فصل العديد من الكاتيونات والأنيونات غير العضوية في الأوساط المائية باستخدام تقنية الكروماتوجرافيا الأيونية والأعمدة المعبأه بالتوليفة P4	136
3.5.2	فصل واسترجاع أيونات البزموث والكادميوم والزئبق من المياه العذبة ومياه الصرف الصناعي على التوليفة P10 A	143
3.5.3	تقدير بعض الأنيونات في مياه الشرب المعبأه محلياً والمستوردة	145
3.5.3.1	توزيع أيونات الفلوريدات	157
3.5.3.2	توزيع أيونات الكلوريدات	158
3.5.3.3	توزيع أيونات البروميد	159
3.5.3.4	توزيع أيونات النترات والنتريت	159
3.5.3.5	توزيع أيونات الفوسفات	160
3.5.3.6	توزيع أيونات الكبريتات	160
3.6	التقييم التحليلي لطريقة الكروماتوجرافيا الأيونية والعمود قيد الدراسة	162
4	الخلاصة والتوصيات	170
المراجع		171
الملخص		183
الملاحق		186
الملحق الأول	كروماتوجرامات مياه الشرب المحلية المعبأة	186
الملحق الثاني	كروماتوجرامات مياه الشرب المستوردة للمملكة العربية السعودية	197
الملحق الثالث	بحث منشور لجزء من الرسالة	201
السيرة الذاتية لمعد الرسالة		210

المستخلص

في السنوات الأخيرة تركز اهتمام الباحثين على جودة المياه الصالحة للشرب و معالجة مياه الصرف الصناعي لذا تضمنت الدراسة الفعاليات الآتية:

1. إمكانية تحضير وتوصيف العديد من المبادلات الأيونية بدعامة من PVC مع كلٍّ من: ثلاثي إيثيل الأمين وجلايكول الايثيلين وإيثانول الأمين وإيثيلين ثنائي الأمين .
2. تراوحت السعة التبادلية الأيونية للتوليفات قيد الدراسة بالنسبة لفصل أيون الكلوريـــــد بين 0.016±0.242 SD - 0.355±0.190 $meq\ g^{-1}$
3. توصلت الدراسة إلى إمكانية استخدام النمط الاستاتيكي لتوليفات المختارة P10 A و P10 B قيد الدراسة في فصل وتقدير أيونات البزموث والكادميوم والزئبق من الأوساط المائية المختلفة. ومن ثم أمكن دراسة حركية وميكانيكية عملية الفصل باستخدام P10 A و P10 B ولقد أوضحت النتائج إمكانية تطبيق التوليفات قيد الدراسة في استخلاص تركيزات متناهية الصغر من أيونات البزموث الثلاثي والكادميوم والزئبق الثنائي وأن عملية الفصل ليست سريعة وتتم في عدة خطوات متمثلة فى تكوين متراكبات أنيونية لكل أيون فلزى . كما أوضحت الدراسة أن كفاءة التوليفة P10 A أعلى من P10 B.
4. تم تطبيق العديد من النماذج المعبرة عن حركية عملية الفصل (Kinetics of Separation Process) المختلفة باستخدام نموذج ويبر مورس ولاجرجرين ونموذج B-V وريشنبيرج على التوليفات قيد الدراسة. ومن ثم أمكن تحديد حركية الأيون المفصول قيد الدراسة من الوسط المائى بواسطة الصنف الثابت.
5. تم تطبيق عدة نماذج لدراسة تأثير تركيز الأيونات قيد الدراسة مثل نموذج لانجماير و فرندلش ونموذج D-R. وأوضحت النتائج وجود ادمصاص وتكوين طبقة أحادية الفصل على سطح التوليفات قيد الدراسة مع وجود مواقع غير مشبعة على سطح الصنف الثابت وطبقات متعددة من المادة الممتزة على سطح الصلب ولقد أوضحت النتائج أن الفصل يتم بميكانيكية مزدوجة تتضمن التبادل الأيوني و الادمصاص معا فى آن واحد.
6. أوضحت النتائج أن كفاءة استخلاص البزموث بواسطة التوليفة P10 A تقل بزيادة درجة الحرارة ومن ثم فإن عملية الفصل تمثل تفاعل طارد للحرارة (Exothermic Process) ، في حين أنها تزداد بواسطة التوليفة P10 B مع زيادة درجة الحرارة ومن ثم فإن عملية الفصل تمثل تفاعل ماص للحرارة (Endothermic Process)،أيضاً أوضحت النتائج أن كفاءة استخلاص الكادميوم والزئبق بواسطة كلا التوليفتين كل على حدة تقل مع زيادة درجة الحرارة ومن ثم فإن عملية الاستخلاص تمثل تفاعل طارد للحرارة وأمكن حساب بعض دوال الديناميكا الحرارية ($\Delta G, \Delta S, \Delta H$) بناءً على النتائج والتى تشير إلى أن التوليفة P10 A لها كفاءة أفضل من P10 B فقد تم تعبئة التوليفة P10 A فى عمود كروماتوجرافى في فصل واسترجاع و تقدير أيونات البزموث والكادميوم والزئبق بنسبة استرجاع تراوحت بين 105%-90 و 110%-102 فى مياه الصنبور والصرف الصناعي على التوالي.
7. توصلت الدراسة إلى إمكانية فصل العديد من الكاتيونات والأنيونات غير العضوية في الأوساط المائية باستخدام تقنية الكروماتوجرافيا الأيونية والأعمدة المعبأه بالتوليفة P4 وتحديد زمن استبقاء كل أنيون وكاتيون قيد الدراسة.
8. تم تطبيق تقنية الكروماتوجرافيا الأيونية في تقدير بعض الأنيونات الموجودة في مياه الشرب المعبأه محلياً والمستوردة للمملكة العربية السعودية وأوضحت الدراسة عدم صلاحية بعض العينات للشرب إذ تجاوزت الحد الأقصى والأدنى لتواجد الأنيونات في مياه الشرب وفقاً للمنظمات والهيئات القياسية المعروفة، وأشارت النتائج كذلك إلى تباين واضح في نسبة حيود تركيزات الأنيونات المقاسة مع ما هو مكتوب على الملصق الخارجي لكل عبوة وقد تم تقدير تركيز الأنيونات بالكروماتوجرافيا الأيونية.
9. أشارت نتائج التقييم التحليلي إلى كفاءة عالية للطريقة والعمود المستخدم في الدراسة.

الملخص

عنوان الرسالة:

دراسات على المبادلات الأيونية للكروماتوجرافيا الأيونية وتطبيقاتها.

هدف الدراسة:

في السنوات الأخيرة استحوذ موضوع جودة المياه الصالحة للشرب اهتماماً كبيراً وبناء على ذلك زاد الاهتمام والطلب على المياه الصالحة للشرب. لذا تركز اهتمام الباحثين فى إيجاد أصناف صلبة عديمة الذوبان فى الماء مقاومة للذائبية لاستخدامها كأصناف ثابتة ***(Solid Stationary phase)*** وبناءً على ذلك استهدفت الرسالة تحضير العديد من المبادلات الأيونية منخفضة السعة التبادلية للكروماتوجرافيا الأيونية باستخدام عديد كلوريد الفينيل (PVC) كدعامة أساسية تتشابك عرضياً مع مواد مختلفة. ودراسة إمكانية استخدام الطرق الأستاتكية والديناميكية فى تقدير العديد من الأنيونات المختلفة فى مياة الشرب المعبأه محلياً وكذلك المستوردة وفصل واستخلاص بقايا العديد من أيونات العناصر السامة المتواجدة في مياه الشرب المحلاة وفي مياه الصرف الصناعي؛ آملين في الوصول إلى درجة نقاوة مقبولة وفى المدى المسموح لمياه الصرف وبناء علي ذلك ستتضمن الدراسة الفعاليات التالية:

إجراءات الدراسة:

1. تم عمل مسح أدبي شامل لأنواع المبادلات الأيونية والتي تستخدم كصنف ثابت في الكروماتوجرافيا الأيونية لمحاولة تحضير مبادلات أيونية جديدة بتكلفة اقتصادية أقل.
2. تم تحضير العديد من المبادلات الأيونية من PVC كدعامة أساسية وتوصيفها ودراسة إمكانية تعيين السعة التبادلية الأيونية لها.
3. تم استخدام الطرق الاستاتيكية فى دراسة السلوك الاستبقائي لفصل العديد من أيونات العناصر الفلزية السامة الموجودة في الأوساط المائية بواسطة بعض التوليفات المختارة. وتطبيق بعض الأنظمة لتحديد ميكانيكية عملية الفصل.
4. أمكن تطبيق الطرق الديناميكية (كروماتوجرافيا العمود) في فصل العديد من الأيونات الثقيلة باستخدام بعض التوليفات المختارة.
5. تم أيضاً تركيز واسترجاع الأيونات قيد الدراسة المتواجدة بتركيزات متناهية الصغر من أحجام كبيرة جداً من المحاليل المائية بواسطة عمود كروماتوجرافي يحتوي على P10 A وP10 B.
6. تم دراسة السلوك الاستبقائي لفصل وتقدير العديد من الأنيونات والكاتيونات على توليفة مختارة بواسطة تقنية الكروماتوجرافيا الأيونية.

7. تم إجراء بعض التطبيقات العملية لاختبار الطور الثابت قيد الدراسة المناسب فى فصل بعض الأيونات الفلزية السامة، بواسطة كروماتوجرافيا العمود.

8. تم تطبيق الطريقة المستخدمة في تحليل أنيونات مياه الشرب المعبأه محلياً والمستوردة للمملكة العربية السعودية .

9. تم إجراء التقييم التحليلي لطريقة الكروماتوجرافيا الأيونية المستخدمة وكذلك العمود المستخدم.

<u>نتائج الدراسة:</u>

<u>توصلت الدراسة إلى النتائج التالية:</u>

10. إمكانية تحضير وتوصيف العديد من المبادلات الأيونية بدعامة من PVC مع كلٍّ من: ثلاثي إيثيل الأمين وجلايكول الايثيلين وإيثانول الأمين وإيثيلين ثنائي الأمين .

11. تراوحت السعة التبادلية الأيونية للتوليفات قيد الدراسة بالنسبة لفصل أيون الكلوريد بين 0.190 ± 0.355 *meq* g^{-1} 0.242 ± 0.016 ويمكن ترتيبها طبقاً للترتيب التالي:

P10 A > P11 B > P10 B > P9 > P12 A > P12 B > P11 A

12. توصلت الدراسة إلى إمكانية استخدام النمط الاستاتيكي للتوليفات المختارة P10 A و P10 B قيد الدراسة في فصل وتقدير أيونات البزموث والكادميوم والزئبق من الأوساط المائية المختلفة. ومن ثم أمكنً دراسة كيناتيكية وميكانيكية عملية الفصل باستخدام P10 A و P10 B. ولقد أوضحت النتائج إمكانية تطبيق التوليفات قيد الدراسة في استخلاص تركيزات متناهية الصغر من أيونات البزموث الثلاثي والكادميوم والزئبق الثنائي وأن عملية الفصل ليست سريعة وتتم في عدة خطوات متمثلة فى تكوين متراكبات أنيونية لكل أيون فلزى . كما أوضحت الدراسة أن كفاءة التوليفة P10 A أعلى من P10 B.

13. تم تطبيق العديد من النماذج المعبرة عن حركية عملية الفصل (Kinetics of Separation Process) المختلفة لدراسة حركية التفاعلات باستخدام نموذج ويبر مورس ولاجرجرين ونموذج B-V وريشنبيرج على التوليفات قيد الدراسة. ومن ثم أمكن تحديد حركية الأيون المفصول قيد الدراسة من الوسط المائى بواسطة الصنف الثابت.

14. تم تطبيق عدة نماذج لدراسة تأثير تركيز الأيونات قيد الدراسة مثل نموذج لانجماير و فرندلش ونموذج D-R. وأوضحت النتائج وجود ادمصاص وتكوين طبقة أحادية الفصل على سطح التوليفات قيد الدراسة مع وجود مواقع غير مشبعة على سطح الصنف الثابت وطبقات متعددة من المادة الممتزة على سطح الصلب المحضرة، ولقد أوضحت النتائج أن عملية الفصل تتم بواسطة ميكانيكية مزدوجة تتضمن التبادل الأيوني و الادمصاص معاً في آن واحد.

15. أوضحت النتائج أن كفاءة استخلاص البزموث بواسطة التوليفة P10 A تقل بزيادة درجة الحرارة ومن ثم فإن عملية الفصل تمثل تفاعل طارد للحرارة (Exothermic Process) ، في حين أنها تزداد بواسطة التوليفة P10 B مع زيادة درجة الحرارة ومن ثم فإن عملية الفصل تمثل تفاعل ماص للحرارة (Endothermic Process)،أيضاً أوضحت النتائج أن كفاءة استخلاص الكادميوم والزئبق بواسطة كلا التوليفتين كل على حدة تقل مع زيادة درجة

الحرارة ومن ثم فإن عملية الاستخلاص تمثل تفاعل طارد للحرارة وأمكن حساب بعض دوال الديناميكا الحرارية ($\Delta G, \Delta S, \Delta H$) وبالتالي مناقشة النتائج في ضوء حركة الأيونات قيد الفصل في المحلول.

16. أوضحت نتائج الدراسة إمكانية فصل وتقدير كاتيونات Li^{+} و Mg^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} وأنيونات Cl^{-} و NO_3^{-} و SO_4^{2-} على التوليفة P4 ذو نسبة تشابك 25% بواسطة تقنية الكروماتوجرافيا الأيونية وقد تم تحديد زمن الاستبقاء لكل أيون مع تحديد أفضل الظروف من الرقم الهيدروجيني.

17. بناء على النتائج والتى تشير الى أن التوليفة P10 A لها كفاءة أفضل من P10 B تم تعبئة التوليفة P10 A فى عمود كروماتوجرافى في فصل واسترجاع و تقدير أيونات البزموث والكادميوم والزئبق بنسبة استرجاع تراوحت بين 90-105% و 102-110% فى مياه الصنبور والصرف الصناعي على التوالي.

18. تم تطبيق تقنية الكروماتوجرافيا الأيونية في تقدير بعض الأنيونات الموجودة في مياه الشرب المعبأه محلياً والمستوردة للملكة العربية السعودية وأوضحت الدراسة عدم صلاحية بعض العينات للشرب إذ تجاوزت الحد الأقصى والأدنى لتواجد الأنيونات في مياه الشرب وفقاً للمنظمات والهيئات القياسية المعروفة، وأشارت النتائج كذلك إلى تباين واضح في نسبة حيود تركيزات الأنيونات المقاسة مع ما هو مكتوب على الملصق الخارجي لكل عبوة وقد تم تقدير تركيز الأنيونات بالكروماتوجرافيا الأيونية وأوضحت النتائج أن تقدير تركيزات الأنيونات تتبع الترتيب التالى:

$$\mathbf{F^{-} > Cl^{-} > NO_2^{-} > Br^{-} > NO_3^{-} > PO_4^{3-} > SO_4^{2-}}$$

19. أشارت نتائج التقييم التحليلي إلى كفاءة عالية للطريقة والعمود المستخدم في الدراسة.

Abstract

Heavy metals represent a class of chemicals that occurs in a minute concentration in natural biological systems and exerts beneficial or harmful effects on plant, animal and human life. Thus, the overall work of the present thesis can be summarized as follows:

i. Various PVC blends were fully characterized. The exchange capacity of PVC blends towards Cl^- ions in aqueous media was in the range 0.242±0.016-0.355±0.190 meq/g solid sorbent.

ii. Two selected PVC blends were applied for complete retention of traces of Bi^{3+}, Cd^{2+} and Hg^{2+} ions from aqueous iodide media. The kinetics of retention of Bi^{3+} and Cd^{2+} ions by the selected PVC blends revealed that the uptake of Bi^{3+}, Cd^{2+} and Hg^{2+} ions followed the first–order rate equation with an overall rate constant k in the range 0.032 – 0.022 h^{-1}. The uptake of the tested metal ions by PVC—$NHCH_2CH_2(CH_3)_3N^+.I^-$ blend was better and faster than that of PVC—$NHCH_2CH_2(CH_3)_3N^+.OH^-$ blend. Moreover, the dependence of extraction on the counter ion can be explained via an "ion exchange extraction" mechanism. The sorption data of Bi^{3+}, Cd^{2+} and Hg^{2+} ions by the used PVC blends fit well with Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R)- type sorption isotherm models.

iii. The thermodynamic parameters (ΔH, ΔS and ΔG) of Bi^{3+}, Cd^{2+} and Hg^{2+} retention by PVC blends were determined from the plots of ln Kc versus 1/T for the investigated ions.

iv. Quantitative sorption and recovery percentages of Bi^{3+}, Cd^{2+} and Hg^{2+} ions from fresh and industrial wastewater by PVC—$NHCH_2CH_2(CH_3)_3N^+.I^-$ blend packed column were determined.

v. The ion chromatography employing polyvinyl alcohol with quaternary ammonium groups (6.1006.520 Mtrosep A Supp 5) as stationary phase packed column was applied for the analysis of the selected anions F^-, Cl^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{-3} and SO_4^{-2} in local (31 samples) and imported (10 samples) drinking water marketed in Saudi Arabia. The results revealed disagreement between the values obtained and the claimed values for the halide content.

vi. Finally, the performance of the employed ion chromatography method for analysis of F^-, Cl^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{-3} and SO_4^{-2} ions was critically determined. Moreover, the analytical performance of the column used was also determined from the calculated values of the number (N) and the height equivalent of the theoretical plates (HETP), the separation factor (R_s) and the asymmetry (As) factors for the tested anions.

Summary

Heavy metals are introduced into aquatic environment through, dumping wastes, effluents leading to heavy metal runoff of terrestrial system (industrial and domestic effluents) and geological weathering. Bismuth, cadmium, mercury and other trace toxic metal ions have the ability to accumulate in bottom sediments. Due to various processes of remobilization, these metal ions may be released and moved into the biological or food chain and concentrate in fish and other edible Organisms, thereby reaching humans and causing chronic or acute diseases. This class of chemicals occurs in a minute concentration in natural biological systems and exerts a beneficial or harmful effects on plant, animal and human life. Thus, the overall work of the present thesis can be summarized as follows.

1- In Chapter One, we present a detailed survey on the essential background information's and analytical methodology on the preparation of different solid sorbents including organic ion exchangers, blend organic ion exchangers involving polyvinyl chloride. The solid sorbent was applied for the pre-concentration, speciation and determination of trace and ultra-trace concentrations of complex or labile species of toxic metal ions in natural water. Special attention is given to the possible use of PVC blend as inexpensive solid sorbents. The reported literature survey revealed that few studies on the use of PVC blends for trace metal ion separation are known. Hence, there is a need for the preparation of new PVC blends for reliable and rapid solid sorbent for the detection, determination, minimizing, and / or removal of trace metal ions in various local and imported drinking water samples.

2- Chapter Two includes:

i. The general methods and apparatus used for the preparation and characterization of various PVC blends.

ii. The effect of various parameters that control the sorption profile of Bi^{3+}, Cd^{2+} and Hg^{2+} from water samples containing iodide ions employing two selected PVC blends as low cost sorbents.

iii. Chromatographic separation of Bi^{3+}, Cd^{2+} and Hg^{2+} ions employing PVC blend packed column.

iv. Application of selected PVC blend packed column in Ion chromatography for separation of some selected anions e.g. Cl^-, NO_3^-, and SO_4^{-2} and some selected cations e.g. Li^+, Ca^{2+} and Sr^{2+} also Mg^{2+} ions in various pH and aqueous media.

v. Application of ion chromatography for analysis of some selected anions such as Cl^- , Br^-, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{-3} and SO_4^{-2} in local (31 samples) and imported (10 samples) bottled water marketed in Saudi Arabia.

3- Chapter Three includes the results and discussion. This chapter covers the following:

i. Full characterization of various PVC blends employing IR, elemental analysis and mole fraction calculations;

ii. Calculation of ion exchange capacity of the prepared PVC blends. Total ion exchange capacity of the prepared PVC blends towards chloride ions in aqueous media were found in the range 0.242±0.016 - 0.355±0.190 meq/g solid sorbent followed the sequence:

P10 A > P11 B > P10 B > P9 > P12 A > P12 B > P11 A

iii. Application of two selected PVC blends for complete retention of traces of Bi^{3+}, Cd^{2+} and Hg^{2+} ions from aqueous media contains iodide ions. The kinetics of retention of Bi^{3+} and Cd^{2+} ions by the selected PVC blends were subjected to Weeber-Morris, Lagergren and Reichenburg kinetic models. The results revealed that the uptake of Bi^{3+} and Cd^{2+} ions by the used PVC blends followed the first-order rate equation with an overall rate constant k in the range 0.032 - 0.022 h^{-1} Results also revealed that the uptake of the tested metal ions by PVC—$NHCH_2CH_2$ $(CH_3)_3N^+.I^-$ blend is better and

faster than the blend PVC—$NHCH_2CH_2$ $(CH_3)_3$ $N^+.OH^-$. This behavior is most likely attributed to the ability of iodide ions in the blend to be replaced by $[BiI_4]^-_{(aq.)}$, $[CdI_4]^{2-}_{(aq.)}$ or $[HgI_4]^{2-}_{(aq.)}$ more than the hydroxyl groups. The dependence of extraction on the counter ion can be explained *via* an "ion exchange extraction" mechanism. The sorption data have also subjected to Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R)- type sorption isotherms and the results revealed that the uptake of the tested trace metal ions by$[BiI_4]^-_{(aq.)}$, $[CdI_4]^{2-}_{(aq.)}$ or $[HgI_4]^{2-}_{(aq.)}$ fit well with the employed sorption models. Thus, "a dual-mode of sorption mechanism" involving both absorptions related to "ion exchange" and an added component for "surface adsorption" may be simultaneously present;

iv. Thermodynamic characteristics of Bi^{3+}, Cd^{2+} and Hg^{2+} ions retention by the selected PVC blends have been investigated and the corresponding ΔH, ΔS and ΔG parameters for each extraction step were determined;

v. The sorption and recovery percentages of $[BiI_4]^-_{(aq.)}$, $[CdI_4]^{2-}_{(aq.)}$ or $[HgI_4]^{2-}_{(aq.)}$ ions from fresh and industrial wastewater by PVC—$NHCH_2CH_2$ $(CH_3)_3N^+.I^-$ blend packed column were quantitatively achieved.

vi. The application of ion chromatography employing polyvinyl alcohol with quaternary ammonium groups (6.1006.520 Mtrosep A Supp 5) as stationary phase packed column for the analysis of the selected anions Cl^- , Br^-, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{-3} and SO_4^{-2} in local (31 samples) and imported (10 samples) drinking water marketed in Saudi Arabia was achieved. The results revealed disagreement between the values obtained and the claimed values for the halide content and finally

vii. The performance of the employed ion chromatography method for the analysis of F^-, Cl^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{-3} and SO_4^{-2} anions was critically determined. Moreover, the analytical performance of the column used was also determined from the calculated values of number (N) and height equivalent of the theoretical plates (HETP), the separation factor (R_s) and the asymmetry (As) factors for the tested anions.

(لاتوجد خاتمه)