

المملكة العربية السعودية
وزارة المعارف
وكالة كليات البنات
عمادة الدراسات العليا و البحث العلمي
كلية التربية للبنات بجدة
قسم الكيمياء

دراسات تحليلية على استخلاص معقدات الفلزات المخلبية من المحاليل

المائية

رسالة مقدمة إلى قسم الكيمياء
ضمن متطلبات الحصول على درجة الماجستير في العلوم / كيمياء تخصص /
كيمياء تحليلية

إعداد الطالبة

زهبة على محمد شويل آل أحمد

بكالوريوس في العلوم و التربية

إشراف

الدكتورة/فاطمة السيد النادي

أستاذ الكيمياء التحليلية بقسم الكيمياء
كلية التربية للبنات بجدة – الأقسام العلمية

*Kingdom of Saudi Arabia
Ministry of Education
Girl's Colleges Agency
Scientific research and high studies deanery
Girl's College of Education, Jeddah
Scientific Departments
Chemistry Department*

*Analytical Studies on The Extraction of Metal-
Chelate Complexes From Aqueous Solutions*

A Thesis

*Submitted to the Chemistry Department In Partial
Fulfillment of the Requirements of the Master Degree of
Science / Chemistry Analytical Chemistry*

By

*Zehbah Ali Mohammed Shwail Al-Ahmad
BA.in Sc.& Ed.*

Supervised by

*Dr. Fatma El-Sayed El-Nady
Professor of Analytical Chemistry
Department of Chemistry
Girl's College of Education - Jeddah*

1423H / 2002G

المحتويات

CONTENTS

رقم الصفحة

الموضوع

الهدف من البحث

الفصل الأول : المقدمة

- أولا : معقدات الفلزات المخليبية 5
- ثانيا : متراكبات إنتقال الشحنة 5
- أهمية دراسة العناصر الثقيلة 9

الفصل الثاني : الدراسات السابقة

- 1-2- الدراسات السابقة على بعض المتصلات بصفة عامة 12
- 2-2- الدراسات السابقة على ثنائي ثيزون (ثنائي فينيل ثيوكاربازون) 17
- 3-2- الدراسات السابقة على 8- هيدروكسي كينولين (الأوكسين) 24
- 4-2- الدراسات السابقة على ثنائي ايثيل ثيوكاربامات الصوديوم 30
- 5-2- الدراسات السابقة على العناصر الثقيلة في مياه البحر الأحمر 35

الفصل الثالث : التجارب العملية

- 1-3- الكيماويات والكواشف 37
- 1-1-3- تحضير المحاليل القياسية للعناصر المختلفة 37
- 2-1-3- تحضير محاليل المتصلات 38
- 3-1-3- تحضير المحاليل المنظمة 39
- 2-3- المذيبات العضوية المستخدمة 40
- 3-3- الأجهزة 41
- 4-3- الطرق العملية المتبعة 41
- 1-4-3- دراسة تأثير بعض المتغيرات على تكوين المعقد الفلزي 41
- التغير في الرقم الهيدروجيني وإختيار الطول الموجي المناسب 41
- نوع المذيب 42
- ترتيب الإضافة 42
- التغير في تركيز الفلز والمتصلة 42
- 2-4-3- تعيين التركيب الجزيئي للمعقد المتكون 43

43	أولا ... الطرق الطيفية
43	طريقة النسبة الجزيئية
43	طريقة التغيرات المستمرة
44	طريقة نسبة الميل
44	ثانيا ... القياسات التوصيلية
-5-3	45
	45 تقدير بعض العناصر الثقيلة (عناصر الدراسة) في مياه البحر

الفصل الرابع : النتائج والمناقشة

.....(74)ثنائي فينيل ثيوكاربازون(1-4-1 - ثنائي ثيزون

48	Pb-dithizionate 1-1-4-1- الدراسات الطيفية لمعقد
48	ظروف تكوين المعقد
49	إختيار الطول الموجي المناسب
50	Pb-dithizionate تعيين الصيغة الجزيئية لمعقد
50	تحقيق قانون بير
50	Cd-dithizionate 2-1-4-2- الدراسات الطيفية لمعقد
50	ظروف تكوين المعقد
51	إختيار الطول الموجي المناسب
51	Cd-dithizionate تعيين الصيغة الجزيئية لمعقد
52	تحقيق قانون بير
52	Hg-dithizionate 3-1-4-3- الدراسات الطيفية لمعقد
52	ظروف تكوين المعقد
52	إختيار الطول الموجي المناسب
52	Hg-dithizionate تعيين الصيغة الجزيئية لمعقد
52	تحقيق قانون بير
54	8-2-4-8-هيدروكسي كينولين (الأوكسين)
55	Pb - 8-hydroxyquinoline 1-2-4-1- الدراسات الطيفية لمعقد
55	ظروف تكوين المعقد
56	إختيار الطول الموجي المناسب
56	Pb - 8-hydroxyquinoline تعيين الصيغة الجزيئية لمعقد
57	تحقيق قانون بير
57	Cd-8-hydroxyquinoline 2-2-4-2- الدراسات الطيفية لمعقد
57	ظروف تكوين المعقد

- إختيار الطول الموجي المناسب 59
- 59.....Cd - 8-hydroxyquinoline تعيين الصيغة الجزيئية لمعقد
- تحقيق قانون بير 59
- 60 3-2-4Hg - 8-hydroxyquinoline الدراسات الطيفية لمعقد
- ظروف تكوين المعقد 60
- إختيار الطول الموجي المناسب 61
- ترتيب الإضافة 61
- 62 Hg-8-hydroxyquinoline الصيغة الجزيئية لمعقد تعيين
- تحقيق قانون بير 62
- 63 4-2-4Cu-8-hydroxyquinoline الدراسات الطيفية لمعقد
- ظروف تكوين المعقد 63 إختيار الطول
- 64 الموجي المناسب
- ترتيب الإضافة 64
- 65 Cu - 8-hydroxyquinoline تعيين الصيغة الجزيئية لمعقد
- تحقيق قانون بير 65
- 66 5-2-4Fe-8-hydroxyquinoline الدراسات الطيفية لمعقد
- ظروف تكوين المعقد 66
- إختيار الطول الموجي المناسب 67
- ترتيب الإضافة 67
- 67 Fe - 8-hydroxyquinoline تعيين الصيغة الجزيئية لمعقد
- تحقيق قانون بير 68
- 68 6-2-4Al - 8-hydroxyquinoline الدراسات الطيفية لمعقد
- ظروف تكوين المعقد 68
- إختيار الطول الموجي المناسب 69
- ترتيب الإضافة 69
- 70 Al-8-hydroxyquinoline تعيين الصيغة الجزيئية لمعقد
- تحقيق قانون بير 70
- 3-4 - ثنائي ايثيل ثنائي ثيوكاربامات الصوديوم 71**
- 72 1-3-4Cu-diethyl dithiocarbamate الدراسات الطيفية لمعقد

- 72ظروف تكوين المعقد
- 73إختيار الطول الموجي المناسب
- 73ترتيب الإضافة
- 74Cu- diethyldithiocarbamate تعيين الصيغة الجزيئية لمعقد
- 74.....تحقيق قانون بير
- 75.....2-3-4Fe - diethyldithiocarbamate الدراسات الطيفية لمعقد
- 75.....ظروف تكوين المعقد
- 75.....إختيار الطول الموجي المناسب
- 75ترتيب الإضافة
- 76.....Fe - diethyldithiocarbamate تعيين الصيغة الجزيئية لمعقد
- 76.....تحقيق قانون بير
- 76.....4-4- تركيز العناصر الثقيلة في ماء البحر

المراجع

الملخص باللغة العربية

الملخص باللغة الإنجليزية

المخلص

على الرغم من التقدم التكنولوجي الهائل في طرق التحاليل المختلفة في جميع مجالات التحليل الحيوية والصحية والكيميائية باستخدام أجهزة دقيقة مثل أجهزة قياس طيف الإمتصاص الذري وأنواع البولاروجرافي وخلافه لقياس التراكيز الدقيقة بدقة عالية وكذلك قلة المتطلبات اللازمة من كيمويات وغيرها ، إلا أنه في الوقت نفسه لا يزال استخدام طرق الإستخلاص بالمذيبات في تركيز الفلزات من المحاليل قبل قياسها بطرق التحاليل اللونية والطيفية باستخدام الأجهزة المتاحة معمليا مثل جهاز الطيف الضوئي تطبق على درجة كبيرة من الدقة والحساسية.

وقد ساهم تعدد أنواع المتصلات والمذيبات المستخدمة لتكوين المركبات المعقدة وسهولة هذا الأسلوب من التقنية على إنتشار هذا النوع من التحليل بالإضافة إلى زيادة إنتقائية بعض المتصلات لتغطي أكبر عدد من الفلزات وزيادة حساسيتها للتراكيز الدقيقة وفي وجود عناصر أخرى والتي تزداد أهميتها في دراسة كافة المجالات البيئية .

وتعرض هذه الرسالة استخدام طريقة الإستخلاص بالمذيبات العضوية في فصل وتقدير تركيز بعض العناصر الثقيلة من المحاليل .

وتتكون الرسالة من أربعة فصول ، وهي المقدمة ، الدراسات السابقة ، التجارب العملية ، النتائج والمناقشة .

الفصل الأول :

المقدمة وتشمل مقدمة عامة عن طريقة الإستخلاص بالمذيبات العضوية وإستخدام أنواع مختلفة من المتصلات في شتى المجالات التحليلية وعرجت المقدمة أيضا على أهمية دراسة الفلزات الثقيلة وأقسامها.

الفصل الثاني:

تناول الفصل الثاني موجزا عن أهم الدراسات السابقة على الإستخلاص بالمذيبات بصفة عامة لمعرفة خصائصها والعوامل المؤثرة على تكون وانتقائية المعقدات كما تناولت الدراسات السابقة على المتصلات قيد الدراسة وتطبيقاتها التحليلية واستخدامها في تقدير العناصر والمركبات الغير عضوية .

الفصل الثالث :

يشتمل هذا الفصل على وصف لطرق تحضير المحاليل ... التجارب العملية والكواشف والمذيبات العضوية التي تم إستخدامها في البحث ودرجة نقاوتها كما أشتمل على وصف لطرق تحضير المحاليل القياسية المرجعية ومحاليل المتصلات والمحاليل المنظمة المستخدمة إلى جانب الأجهزة المستخدمة في هذا البحث .

وعرض في هذا الفصل الطرق العملية المتبعة لدراسة تأثير بعض التغيرات على المحاليل المنظمة والمذيبات المختلفة pH في تكوين المعقدات مثل تأثير التغير والمتصلات . كما تم تعيين الصيغة الجزيئية للمعقدات المتكونة بالطرق الطيفية الثلاث وهي طريقة النسبة الجزيئية وطريقة التغيرات المستمرة وطريقة نسبة الميل إلى جانب إستخدام طرق القياسات التوصيلية . كما تم تحقيق قانون بير للمعقدات المتكونة .

وأخيرا تم عرض الطريقة المتبعة لتقدير بعض العناصر الثقيلة (عناصر الدراسة) في مياه البحر .

الفصل الرابع :

يختص هذا الفصل بعرض ومناقشة النتائج التي تم التوصل إليها بإستخدام dithizone ، 8-hydroxyquinoline ، sodium diethyl dithiocarbamate المتصلات الثلاث

- أجريت دراسة طيفية لتحديد أنسب الظروف الملائمة لتكوين المعقدات الفلزية وذلك λ_{max} المتكونة بين العناصر الثقيلة قيد الدراسة والمتصلات السابقة وتحديد وتأثير المحلول pH بدراسة بعض المتغيرات مثل تأثير المذيبات المختلفة والتغير في المنظم وتأثير تتابع الإضافة .

الفلزية المتكونة بإستخدام طريقة النسبة - تم تعيين الصيغة الجزيئية للمعقدات الجزيئية وطريقة التغيرات المستمرة وطريقة نسبة الميل ثم القياسات التوصيلية .
- تم دراسة مدى تحقيق تركيز المعقدات المتكونة لقانون بير .

وقد أظهرت النتائج ما يلي :

dithizone أولاً: إستخدام

وفي هذه الحالة تم dithizone مع Hg ، Cd ، Pb- تم دراسة أطياف معقدات مباشرة دون الحاجة إلى إضافة المحاليل المنظمة ، dithizoneتكوين معقدات بإستخدام المذيبات المختلفة .

- كما تم دراسة تعيين الصيغة الجزيئية لمعقدات تلك الفلزات بإستخدام كافة 1M:1L الطرق والتي أظهرت جميعها أن نسبة إرتباط الفلز مع المتصلة هي نسبة - كما أثبتت الدراسة وجود علاقات خطية بين التركيز والإمتصاصية الضوئية (قانون بير) في مدى مناسب من التراكيز بالنسبة للفلزات المختلفة وكانت على النحو . كما بلغت كفاءة Hg 8-23 ppm ، Cd : 0-5 ppm ، Pb : 0-25 ppm التالي على Hg ، Cd ، Pb للـ % 100-102 ، % 95-110 ، % 100-110الإستخلاص التوالي .

ولذا عند دراسة تكوين المعقدات الفلزية تحت الظروف الحالية لوحظ تكون
Al، Fe و Cu ولم يحدث ذلك مع Hg، Cd، Pb مع dithizone معقدات

8-hydroxyquinoline استخدام: ثانيا

dithizone- لوحظ تميز هذا النوع من المتصلات بإتساع إنتقائيته مقارنة بال-
في وجود المذيبات Al و Fe، Hg، Cu، Cd، Pb حيث أمكن تكوين معقدات مع
، المختلفة وأستخدام بعض المحاليل المنظمة للتحكم في قيمة الرقم الهيدروجيني
كما لوحظ ، ولوحظ وجود تشابه من سلوك بعض الفلزات تجاه المذيبات المختلفة
بالنسبة للمذيبات المختلفة. λ_{max} تفاوت في قيم

- تم تعيين الصيغة الجزيئية لمعقدات الفلزات المختلفة بإستخدام جميع الطرق
Al و Fe ما عدا 1M:2L وأثبتت جميعها أن نسبة إرتباط الفلز مع المتصلة هي نسبة
1M:3L. حيث كانت نسبة الإرتباط

- أثبتت دراسة العلاقة بين التركيز والإمتصاصية الضوئية (قانون بير) وجود
كما 8-hydroxyquinoline علاقة خطية في مدى واسع من التركيز بالنسبة لمعقدات
Pb(0-2450 ppm) ، Cd(0-600 ppm) ، Hg(166-228.64ppm) ، Cu(5.5-
19.06 ppm) ، Fe(0-167.54 ppm) ، Al(50-190 ppm).

قيما عالية بلغت 8-hydroxyquinoline وبلغت كفاءة الإستخلاص بإستخدام
(100-105 %) ، Cd(100-105 %) مع معظم الفلزات و هي % 100 حوالي
مع (102-108 %) ، Al(100-110 %) ، Fe(100-110 %) ، Cu(100-110 %) ، Hg(105-109 %)
مختلف المذيبات العضوية المستخدمة .

في إستخلاص معظم الفلزات بكفاءة 8-hydroxyquinoline ولذا يمكن إستخدام
عالية .

sodium diethyl dithiocarbamate ثالثا : استخدام

لإستخلاص الفلزات تحت sodium diethyl dithiocarbamate عند إستخدام Fe. و Cu الظروف المعملية قيد الدراسة لوحظ تكون المعقد فقط مع كل من تجاه المذبيبات Fe و Cu وقد لوحظ تشابه كبير في السلوك الطيفي لكل من - مع مختلف المذبيبات. λ_{max} المختلفة ، كما أظهرت تقارب واضح في قيم بإستخدام الطرق Fe و Cu- أثبتت دراسة تعيين الصيغة الجزيئية لمعقدات Cu بالنسبة لمعقد 1M:2L المختلفة أن نسبة إرتباط الفلز مع المتصلة هي بنسبة Fe. بالنسبة 1M:3L و

- ودرست العلاقة بين التركيز والإمتصاصية الضوئية (قانون بير) ولوحظ وجود Fe بالنسبة لـ 1.5-4 ppm و Cu بالنسبة لـ 1.5-4.0 ppm علاقة خطية في المدى من

مع Fe لـ 100-112% ، Cu لـ 100-118% وبلغت كفاءة الإستخلاص مختلف المذبيبات .

8-من الدراسات السابقة يتضح أنه عند الظروف المعملية قيد الدراسة أن إستخدام في dithizone، Na-diethyldithiocarbamate أفضل من hydroxyquinoline إستخلاص الفلزات .

كذلك تم تعيين تركيز العناصر الثقيلة تحت الدراسة في مياه البحر الأحمر في يحتل الترتيب الأول يليه Fe (4.000 ppb) المملكة العربية السعودية فوجد أن Cd (0.640) فيحتل المرتبة الثالثة ثم Cu (0.989 ppb) أما Pb(2.800 ppb) الذي يعد أقل العناصر تواجدافي المياه الشاطئية. (0.003) Hg وأخيرا

وتنتهى الرسالة بملخص شامل باللغة العربية وآخر باللغة الإنجليزية لكل ما تم دراسته إلى جانب أهم المراجع الأجنبية والعربية التي تم الإستعانة بها .

Summary

In spite of the high technology in the analytical methods of analysis in different fields: including Biochemical , Biological and chemical studies,using the more sensitive instruments such as atomic absorption spectrometry and different types of Polarography and chromatography , the use of spectrophotometric methods of analysis using solvent extraction and complexation with some ligands still applied at a high rate in different laboratories .

The presence of numerous types of ligands and organic solvents helped in the wide spread of the use of such technique , in addition to its sensitivity and selectivity to cover a wide range of metals in different solutions and different concentrations .

The present thesis describes the use of solvent extraction technique for preconcentration and determination of some heavy metals in solutions , and their application to sea water of the Red Sea Kingdom of Saudi Arabia . Finally , it covered the objective aim of this work .

The thesis comprises four chapters .

Chapter I : INTRODUCTION

This chapter comprises general introduction to the different methods and types of solvent extraction using different types of ligands , solvents , buffer solutions,and their application in different analytical aspects as:Biological,Environmental and Industrial uses . this chapter also tacklets importance of heavy metals, their different classes and Biological functions .

Chapter II : LITERATURE SURVEY

This chapter includes concise account on the literature cited on the solvent extraction in general, using different ligands and organic solvents. It also discusses the important factors affecting the formation of different chelating complexes.

Literature review also includes the previous studies on the studied ligands including, dithizone, 8-hydroxyquinoline and Na-diethyl dithiocarbamate, in addition to their analytical applications and their use in the determination and separation of different heavy metals in a variety of samples and materials.

Chapter III : EXPERIMENTAL

This chapter entails description of the preparation of different solutions, chemical reagents, solvents, buffer solutions, ligands and standard solutions used from the Certified Standard Reference Materials.

It also includes description of the analytical methods used for the formation of chelating complexes, and the effect of each of: organic solvents, buffer solution and pH, ligand used and sequence of addition of different solutions on the complex formation.

The molar formula of the formed complex was also estimated using different spectral methods such as molar ratio method, cont-

inuuous variations method and slope ratio method , conductimetric method was also described .

Beer -Lambert law was examined on different complexes .

Finally , a brief account on the method of determination of heavy metals in sea water was also described .

Chapter IV : RESULTS AND DISCUSSION

This chapter gives a detail description of the obtained results and discussion in view of the previous studies on the studied ligands .

The obtained results showed that :

1- Using dithizone :

When using dithizone under the studied experimental conditions, only chelating complexes were formed with Pb , Cd and Hg with a molar ratio of 1M : 1L .

Beer-Lambert law was obeyed in the range from 0-25 ppm , 0-5 ppm and 8-23 ppm for Pb , Cd and Hg respectively .

The extraction efficiency was 100-110 % , 95-110 % and 100-102 % for the respective metals .

2- Using 8-hydroxyquinoline :

This type of ligands is characterized by its wide selectivity comparing to dithizone under the same experimental conditions , where the formation of complex compounds were obtained with each of Pb , Cd , Hg , Cu , Fe and Al . λ_{max} was obtained with controlling pH using different buffer solutions , and the values of λ_{max} was fluctuated with the different organic solvents .

The molar formula was proved to be 1M:2L for the studied metals except Fe and Al where it was 1M:3L .

Beer -Lambert law obeyed in the range 0-2450 ppm , 0-600 ppm , 166-229 ppm , 5.5-19.06 ppm , 0-167.5 ppm and 50-190 ppm for Pb , Cd , Hg , Cu , Fe and Al respectively .

The extraction efficiency using 8-hydroxyquinoline was very high reaching about 100-102 % , 100-105 % , 105-109 % , 100-110 % , 100-110% and 102-108 % for the respective metals using different organic solvents .

So , the use of 8-hydroxyquinoline proved to be of high selectivity and recovery .

3- Using Na-diethyl dithio carbamate .

When using Na-diethyl dithiocarbamate for the extraction and determination of some heavy metals only complex compounds were formed with Cu and Fe . The spectral behaviour of the compounds with both Cu and Fe was similar toward the different organic solvents .

Determination of molar formula of the complex compounds proved to be 1M:2L for Cu and 1M:3L for Fe with the different organic solvents .

Obeys to Beer-Lambert law showed that it follows for 1.5-4 ppm for Cu and from zero to a wide range of concentration for Fe .

The recovery efficiency proved to be high ranging from 100-118 % and 100-112% for Cu and Fe respectively .

Finally , the concentrations of some heavy metals were determined in a sea water sample of the Red Sea using the same technique . the obtained results seemed to be comparable with the other studies giving the values ; Fe: 4 ppb , Pb: 2.8 ppb, Cu : 0.989 ppb , Cd : 0.64ppb and Hg:0.003 ppb .

The thesis ends with a list of references which were of great help to the authores , in addition to the Arabic and English summary .

(لايوجد مستخلص عربي وانجليزي-لاتوجد خاتمه)