دراسات على المبادلات الأيونية للكروماتوجرافيا الأيونية وتطبيقاتها

إعداد

إيمان بنت عبدالرحمن بن محمد آل منير عسيري

المستخلص

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

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

٢. تراوحت السعة التبادلية الأيونية للتوليفات قيد الدراسة بالنسبة لفصل أيون الكلوريـــــد بين 0.016±0.242 SD - 0.355±0.190 $meq\ g^{-1}$

٣. 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 و أن عملية الفصل ليست سريعة وتتم في عدة خطوات متمثلة فى تكوين متراكبات أنيونية لكل أ يون فلزى . كما أوضحت الدراسة أن كفاءة التوليفة P10 A أعلى من P10 B.

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

٥. تم تطبيق عدة نماذج لدراسة تأثير تركيز الأيونات قيد الدراسة مثل نموذج لانجماير و فرندلش و نموذج 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.

٦. 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 أ نها تزداد بواسطة التوليفة P10 B مع زيادة درجة الح رارة 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 الا ستخلاص تمثل تفاعل طارد للحرارة وأمكن حساب بعض دوال الديناميكا الحرارية ($\Delta G, \Delta S, \Delta H$) بناءً على النتائج والتى تشير إ لى 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 والكا دميوم والزئبق بنسبة استرجاع تراوحت بين 90-105% و 102-110% فى مياه الصنبور والصرف الصناعي على التوالي.

٧. 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.

٨. 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.

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

Studies on Ion Exchangers for Ion Chromatography and its Applications

By
Eman Abdul-Rahman Al-Munir Assirey

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—$NHCH_2CH_2$ $(CH_3)_3$ $N^+.OH^-$ 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.