

مساهمة في تحسين طرائق تحليل نزر بعض العناصر المعدنية الثقيلة في المياه البحرية: دراسة مقارنة بين طريقتي استخلاص سائل - سائل و سائل - صلب

الدكتور سيف الدين نور الدين*

الدكتور غياث عباس**

ليث عزيز صافيا***

(تاريخ الإيداع 5 / 5 / 2010. قُبِلَ للنشر في 11 / 8 / 2010)

□ ملخص □

تم في هذا العمل دراسة طريقتين لفصل/ تركيز نزر بعض العناصر المعدنية من المياه البحرية. اعتمدت الطريقة الأولى على عملية الاستخلاص سائل- سائل، والثانية على عملية الاستخلاص سائل - صلب. تم عرض ميزات كل طريقة، وصولاً إلى تحديد الطريقة الأمثل لفصل العدد الأكبر من نزر العناصر الثقيلة من الوسط البحري بسرعة، وبمردود جيد وبأقل كلفة ممكنة. بينت الدراسة أن طريقة الاستخلاص سائل- صلب، تعدّ الأكثر فعالية من حيث قدرتها على فصل ستة عناصر في آنٍ معاً عن طريق تعقيد نزر هذه العناصر المذابة في المياه البحرية باستخدام 8- هيدروكسي كينولين، ومن ثم تثبيتها على عمود C18، وبمردود أعلى من 95 % عند درجة حموضة 7-8 تناسب الوسط البحري، وبسرعة استخلاص تصل أحياناً إلى 4 مل/د. من ناحية ثانية يمكن التخلص من التداخلات الطيفية التي تسببها العناصر الرئيسة في أثناء التحليل بمطيافية الامتصاص الذرية، في حين بلغ المردود الأعظمي في طريقة الاستخلاص سائل - سائل قيمة أقل من 90 % لأغلب العناصر بالتزامن مع تخفيض الحموضة للعينات البحرية.

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل - سائل، استخلاص سائل - صلب، عناصر نزر، امتصاص ذري.

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** مدرس - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** مرشح لنيل درجة الماجستير - قسم الكيمياء - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

A Contribution to Improve The Analytical Methods of Some Heavy-Trace Metals in Seawater A Comparative Study of Liquid – Liquid & Liquid – Solid Extraction

Dr. Seif Eddin Nouredin*

Dr. Gias Abbase**

Lahith Aziz Safia***

(Received 5 / 5 / 2010. Accepted 11 / 8 / 2010)

□ ABSTRACT □

In this work, two separation /pre-concentration methods of some trace elements from seawater have been studied. The first one depends on liquid- liquid extraction, and the second one depends on solid-liquid extraction. The properties of each method were presented in order to determine the ideal method to separate the most heavy-trace elements from marine medium rapidly, good output and with little cost. This study shows that solid-liquid extraction is the ideal method with more efficiency to separate six elements simultaneously through their complexity, using 8-hydroxyquinoline and fixing on C18 column. The output was above 95 % at pH degree ranged between 7-8 (the natural value of seawater). The velocity of extraction was 4ml/min. On the other hand, more spectral interferences caused by the major elements during the analysis by atomic absorption spectrometry can be eliminated using this method of extraction. Whereas by liquid –liquid method, the output was less than 90% for the most elements coincidence with minimizing the pH degree of seawater.

Key words: liquid- liquid extraction, solid- liquid extraction, trace elements, atomic absorption spectrometry.

* Professor, Department of Chemistry , Tishreen University Lattakia, Syria.

**Assistant Professor, Department of Marine Chemistry Higher Institute of Marine Research Tishreen University, Lattakia , Syria.

*** Postgraduate Student, Department of Chemistry, Tishreen University, Lattakia , Syria.

مقدمة:

تشكل نزر العناصر المعدنية الثقيلة أحد المواضيع الأساسية في الدراسات البيئية المعاصرة لأسباب عدة، فهي توجد في جميع مكونات البيئة، وتدخل في تركيب كثير من الكائنات الحية وبنيتها، وتتمتع إلى جانب ذلك بخواص سمية تراكمية ضمن أنسجة الكائنات الحية وأعضائها، كما أنها مقاومة للتفكك ولمعظمها تأثيرات سلبية على الكائن الحي. تتمثل الصعوبات الناجمة عن قياس هذه العناصر بالنقاط الآتية: عدم إمكانية إجراء قياس مباشر لعنصر ما في وسطه دون معالجة مسبقة، خصوصاً بالنسبة للعناصر التي توجد بتركيز منخفضة جداً من مرتبة ppb و ppt ، وهي قيم غالباً ماتقع تحت حدود الكشف الدنيا لأجهزة الكشف الطيفية المعروفة.

توجد هذه العناصر ضمن قالب معقد (complex Matrix)، يتألف من العناصر القلوية و القلوية الترابية مثل الصوديوم، المغنيزيوم، الكالسيوم، التي توجد بتركيز عالية جداً [2,1]. تولد هذه العناصر تداخلات طيفية قد تعيق عملية الكشف باستخدام الأجهزة الطيفية، إضافة إلى عدم توفر تقانة تحليل قادرة على تحليل جميع العناصر التي توجد في عينة بحرية ما تحليلاً مباشراً ودقيقاً. تتناول هذه الدراسة نزر العناصر المعدنية التي توجد في الأوساط المائية البحرية لأهميتها البيئية، إلى جانب كونها تشكل قالباً (Matrix) معقداً من نزر المعادن. اعتمدت هذه الدراسة على المقارنة بين طريقتي فصل وتركيز للعناصر المعدنية هما: طريقة الاستخلاص سائل-سائل التي تعتمد على استخدام معقدات مثل أمونيوم بيروليدين دي ثيوكرامات (APDC) و 8- هيدروكسي كينولين (8-HQ)Hydroxyquinoleine، ومحاليل استخلاص مثل الكلوروفورم وميثيل ايزو بوتيل كيتون (MIBK) وطريقة الاستخلاص سائل - صلب عن طريق تثبيت العناصر على ريزينات مناسبة والتي تتحقق بوجهين مختلفين (Wells et Bruland , 1998) [3].

- يتم تعقيد الشوارد المعدنية في العينات عن طريق إضافة مركب عضوي مناسب يمرر المحلول الناتج بعد عملية التعقيد على ريزين مخلبي مناسب مثل عمود C18 وبسرعة تتجاوز 10 مل/د.
 - يمرر المحلول الحاوي على العناصر المعدنية مباشرة على ريزين مخلبي موجب أو سالب الشحنة، ولكن بسرعة تمرير بطيئة نسبياً تتراوح بين 0.3 و 2 مل/د [4].
- تهتم هذه الدراسة بوضع طريقة منهجية للاستخلاص سائل - سائل واستخلاص سائل - صلب بهدف إظهار الفرق بين هاتين الطريقتين من أجل تحديد أفضل طريقة لفصل وتركيز للعناصر المعدنية من أوساطها المائية البحرية في آنٍ معاً، وضمن فترة زمنية قصيرة وبأقل كلفة .

أهمية البحث وأهدافه:

تعتمد الطرائق المتبعة في تحديد تراكيز نزر العناصر المعدنية الثقيلة النزرة في المياه البحرية، والمُعتمدة عالمياً على تقانتي استخلاص: سائل - سائل وسائل - صلب، ويعود استخدام أي من هاتين الطريقتين إلى مبررات خاصة بالمخبر الذي يقوم بإجراء التحاليل، و تكون عادةً مبررات اقتصادية (سعر المواد المستخدمة)، أو تقانة (كفاءة المواد المستخدمة في عملية استخلاص وتركيز المعادن، ...) أو عملية (بحسب الإمكانيات المتاحة)، دون أن نتجاهل طريقة استخدام معدل القالب (matrix modifier) في تقانة التذرية الكهروحرارية (electro thermal atomization) في تحديد عدد لا بأس به من نزر العناصر المعدنية (سهلة التطاير) في مياه البحر تحديداً مباشراً دون اللجوء إلى عمليات الاستخلاص، مما يوفر الوقت والجهد ، ويخفض من قيمة التكلفة.

يعتمد مشروع البحث على تحديد تراكيز نزر بعض المعادن الثقيلة في نماذج عدّة مختلفة المنشأ لمياه بحرية من شاطئ مدينة اللاذقية، وذلك باستخدام طريقتي استخلاص سائل - سائل وسائل - صلب في عمليات فصل وتركيز المعادن المدروسة و تقانة الامتصاص الذري في القياس والمقارنة بينهما، مع التركيز على:

- مقارنة بين طريقتي الاستخلاص لفصل أكبر عدد ممكن من المعادن في آنٍ واحد
- تطوير آليات وبرامج رصد الملوثات اللاعضوية في المياه البحرية
- المساهمة في وضع طرائق تحليلية لدراسة سلوك العناصر المعدنية في الأوساط المائية البحرية.

من خلال وضع الشروط المثلى لاستخلاص هذه المعادن (درجة الحموضة، المواد الكيميائية المستخدمة، سرعة الفصل ..).

طرائق البحث ومواده:

- جمعت العينات المائية في عبوات من البولي ايثيلين (500 مل) من موقع شاطئ اللاذقية مركز البحوث البحرية بعد معالجتها وفق الآتي:
- تغسل جيدا بالماء والصابون، ثم بالماء المقطر
- تعمر العبوات بحمض الأزوت (5%) لمدة 24 h ، ثم تغسل غسلاً جيداً مرات عدة بالماء المقطر

الأجهزة المستخدمة في البحث:

تم في هذا البحث استخلاص العناصر الآتية (Pb-Zn- Cd- Cu-Fe-Ni) من العينات البحرية وحددت تراكيزها باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Varian 220) يعمل بتقانات طيفية عدة: تقانة اللهب (Flame -AAS) وتقانة التذرية الكهروحرارية (ETA-AAS) مع مصحح الديتريوم (D₂-corrector) الشكل (1) يوضح الجدولان (2,1) الشروط الآلية و الحرارية المستخدمة في الدراسة، كما تم استخدام - مضخة ترشيح + أقماع ترشيح في أدوات مخبرية مختلفة.



الشكل (1)

الجدول (1) : الشروط الآلية المستخدمة في التذرية بالذهب

نوع اللهب	فتحة الشق (nm)	شدة تيار المصباح (mA)	طول الموجة (nm)	نوع المصباح	العنصر المدروس
هواء - أستيلين	0.2	5	248.3	HCL	Fe
هواء - أستيلين	0.2	10	217	HCL	Pb
هواء - أستيلين	0.2	5	279.5	HCL	Mn
هواء - أستيلين	0.5	4	324.8	HCL	Cu
هواء - أستيلين	0.5	4	228.8	HCL	Cd
هواء - أستيلين	0.2	4	232	HCL	Ni

الجدول (2): الشروط الحرارية المستخدمة في التذرية الكهروحرارية

سرعة تدفق غاز الارغون (L/min)	زمن التسخين (S)	درجة الحرارة C°	المرحلة	العنصر
3	10	120	تجفيف	Cd
3	5	250	ترميد	
0	2	1800	تحليل	
3	2	1800	تنظيف	
3	10	120	تجفيف	Cu
3	5	800	ترميد	
0	2	2300	تحليل	
3	2	2300	تنظيف	
3	10	120	تجفيف	Ni
3	5	800	ترميد	
0	2	2400	تحليل	
3	2	2400	تنظيف	
3	10	120	تجفيف	Pb
0	5	350	ترميد	
3	2	2100	تحليل	
3	2	2300	تنظيف	

الطرائق المتبعة في تحديد نزر العناصر المعدنية:

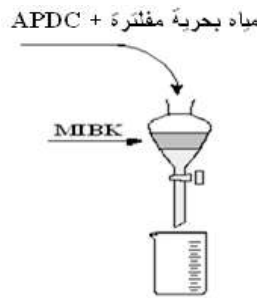
توجد طرائق استخلاص عدة لتجميع العناصر المياه البحرية من أهمها: طريقة الاستخلاص سائل - سائل، التي تعتمد على استخدام معقدات ومذيبات عضوية، وطريقة الاستخلاص سائل - صلب عن طريق تثبيت العناصر على ريزينات مناسبة، كما توجد طريقة أخرى وهي الترسيب بواسطة عوامل مرسبة. توضح الفقرات الآتية المبادئ النظرية لتلك الطرائق و أهم سلبات وإيجابيات كل طريقة وذلك من أجل الوصول إلى أفضل طريقة يمكن اعتمادها في استخلاص العناصر المعدنية من أوساطها المختلفة.

طريقة الاستخلاص (APDC- CHCl₃)

نضع 500 مل من العينة المائية المدروسة (ماء ثنائي التقطير أو مياه بحرية) في قمع فصل بعد ترشيح العينة البحرية (شاطئ مدينة اللاذقية مركز البحوث البحرية) مباشرة باستخدام فلتر 0.45 ميكرومتر ومضخة مناسبة، وفي ظروف من الحماية من أي تلوث خارجي، وتحميضها بوساطة حمض الآزوت، أو حمض كلور الماء إذ تم تخفيض الحموضة من (pH=8.2) حتى (pH=2-3) و ذلك في المختبر، يضاف إليها 7 مل من محلول APDC (1%) حديث التحضير، و 25 مل من محلول الكلوروفورم، ترج محتويات القمع رجاً جيداً، وتترك فترة زمنية حتى يتشكل طوران منفصلان .يجمع الطور العضوي المتجمع في الأسفل بأنابيب من البولي بروبلين سعة 50 مل، تكرر عملية الاستخلاص ثلاث مرات بإضافة الكميات نفسها والعمل في الشروط نفسها لتقليل الأخطاء و حساب المتوسط الحسابي، ثم يجمع الطور العضوي ويطرح الطور المائي، تصبح بعد ذلك العينة جاهزة للقياس بتقانة اللهب (Flame-AAS) أو التذرية الكهراحرارية (ETA-AAS) [6,5].

طريقة الاستخلاص (APDC-MIBK)

تم استخلاص العينات استخلاصاً مماثلاً لطريقة الاستخلاص APDC-CHCl₃ الشكل (2) ، بعد استبدال مذيب الكلوروفورم بمذيب ميثيل ايزو بوتيل كيتون MIBK، تصبح بعدها العينة جاهزة للقياس بتقانة التذرية باللهب (Flame-ASS) حيث يعادل (MIBK) من أفضل المذيبات المستخدمة في هذه التقانة [7].



الشكل (2)

طريقة الاستخلاص سائل - صلب

تم العمل وفق طريقتين للاستخلاص سائل - صلب
تعقيد المعادن المدروسة باستخدام زمرة عضوية رابطة قيل تثبتها على عمود C₁₈ .
تحديد العناصر المعدنية في الأوساط المائية عن طريق التثبيت المباشر على ريزين مخلبي Chelex-100.
خصائص الريزينات المستخدمة .

8- هيدروكسي كينولين (8-HQ) 8-Hydroxyquinoline

يُرمز له تجارياً بالرمز 8-HQ . يتصف بأنه مركب صلب قليل الذوبان بالماء، لكنه يذوب بسهولة في الأوساط الحمضية يشكل هذا المركب الاصطناعي معقدات مستقرة وقوية مع العديد من الشوارد المعدنية، [9,8] يوضح الجدول (3) أهم ثوابت الاستقرار لهذا المركب مع بعض الشوارد المعدنية.

الجدول (3): ثوابت التشكل للمعادن - 8-HQ في وسط مائي حيث القوى الشاردية تساوي 0.01 ودرجة الحرارة 25 C°

العناصر	H	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	V
log β	9,9	7,78	8,65	12,56	14,5	6,8	9,27	8,56	9,02	10,97



الشكل (3)

- عمود C18

تتصف أعمدة C18 بأنها مؤلفة من أنابيب من البولي إيثيلين على شكل سيرنكات الشكل (3) يوضع فيها السيليس المطعم بسلاسل من اوكتاديل التي تستطيع تثبيت المعادن المرتبطة بزمر عضوية [ولاسيما الزمر الهيدروفوب (الكارهة للماء)]، التي توجد في أوساط قلووية ضعيفة أو معتدلة. يقوم عمود C18 مثلاً بتثبيت المعادن المرتبطة بالمعادن الآتية: الحموض الدبالية، الزمر العطرية، وبعض الزمر العضوية الصغيرة مثل ثلاثي النترول تري اسينيك (NTA) [11,10]. يجب أن ينشط هذا العمود بالتتابع باستخدام المحاليل الآتية:

- 10 مل من الميثانول
- 20 مل ماء ثنائي التقطير من أجل إزالة الزيادة من الميثانول
- 10 مل من حمض الازوت (2M) من أجل إزالة التلوث بنزر العناصر والشوائب التي توجد مسبقاً في الريزين
- 20 مل من ماء ثنائي التقطير لإزالة الزيادة من الحمض وإعادة الـ pH إلى وضعه الطبيعي
- 5 مل من الايتانول ومن ثم 10 مل من ماء ثنائي التقطير.

تمرر جميع هذه المحاليل على الريزين بوساطة مضخة ستانستينكية وبسرعة تقدر بحوالي 4 مل/د [12-13]

Chelex-100 - ريزين مخلبي

يمتلك هذا المعقد في بنيته حلقات من ستيرين دي فينيل البنزن كحلقة ماكرو جزئية، كما أنه يحتوي على شوارد ثنائي خلات الامونيوم التي لها خواص مخلبية. يصنف هذا الريزين ضمن مجموعة الريزينات الموجبة التبادل الشاردي، التي لها صفات حمضية ضعيفة، وذلك بسبب وجود الزمرة الوظيفية من حمض الخل (الكربوكسيل). تمتلك المجموعات الوظيفية الأمينية الكربوكسيلية صفات قلووية ضعيفة تكسب هذا الريزين خصائص تبادل شاردي موجب تبعاً لدرجة الحموضة (pH > 4) [15,14]. يخضع هذا الريزين أيضاً إلى عملية تنشيط وفق الخطوات الآتية:

- غسل الأنبوب الحاوية على مسحوق الريزين (0.5 غرام) بوساطة المحاليل الآتية: (HNO₃ 2 M HCl)
- 0,5 M من أجل إزالة نزر بعض العناصر المحتمل أن توجد في بنية الريزين.
- غسل بوساطة ماء ثنائي التقطير من أجل إزالة ما تبقى من الحمض.
- تحويل الريزين إلى الشكل الأمونيومي بتمرير محلول من (2M) NH₃ عالي النقاوة.

- غسل بوساطة ماء ثنائي التقطر من أجل ضبط حموضة الريزين على أن يكون pH الدخول مساوٍ لـ pH الخروج.
- ضبط وتهيئة الريزين كمرحلة أخيرة بوساطة خلات الأمونيوم ذات الـ pH = 7 .
- تمرر جميع هذه المحاليل بوساطة مضخة مناسبة وبسرعة تقدر بحوالي 1 مل/د [16-18].

النتائج والمناقشة:

تم تحضير عينات عدة متطابقة (ماء ثنائي التقطير أو مياه بحرية)، حجم كل منها 500 مل، وذلك عند مجال واسع من قيم الـ pH يتراوح بين (10-2)؛ حيث يتم التحكم بدرجة الحموضة باستخدام حمض الأزوت عالي النقاوة والنشادر، ثم حقنت هذه العينات بمحاليل عيارية من العناصر المعدنية $1 \mu\text{g/L}$ من (Cd ,Cu ,Ni, Fe, Pb, Mn)، بعد تحضير محاليل الاستخلاص وتنقيتها وتحضير وتجهيز الريزونات المستخدمة، تمت بدراسة مردود استرجاع العناصر المعدنية المدروسة على مجال واسع من تركيز العناصر عند قيمة محددة لـ pH المستنتجة من المراحل السابقة .

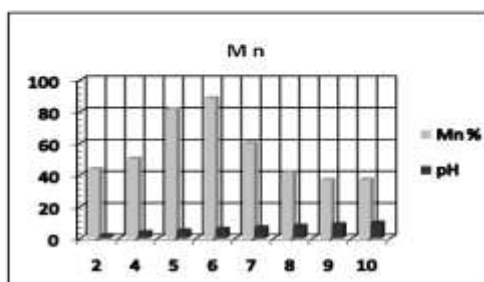
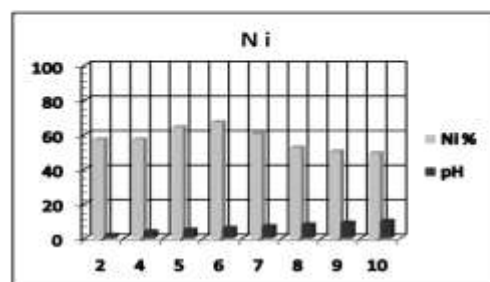
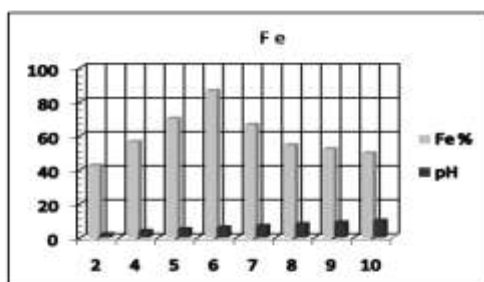
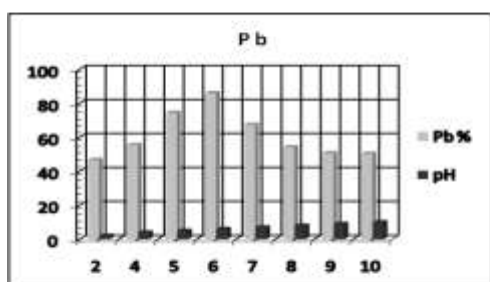
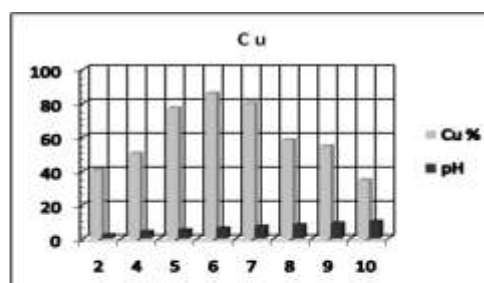
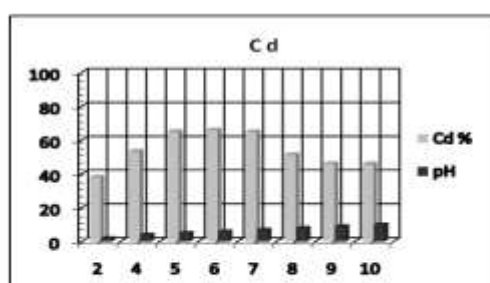
طريقة الاستخلاص (APDC- CHCl_3)

تم إضافة 7 مل من محلول APDC (1%) حديث التحضير إلى العينات المائية المدروسة، و 25 مل محلول الكلوروفورم كمذيب استخلاص. ترح محتويات القمع رجاً جيداً، وتترك فترة زمنية حتى يتشكل طوران منفصلان. يجمع الطور العضوي المتجمع في الأسفل بأنابيب من البولي بروبلين سعة 50 مل، واستخدام ماء ثنائي التقطير من أجل حذف التداخلات التي تبديها الشوارد والمركبات المعيقة لعملية الاستخلاص. لوحظ أن مردود استرجاع العناصر لم يتجاوز الـ 82% في أعظم قيمة له بالنسبة للنحاس في العينات البحرية عند $\text{pH} = 6$ ، في حين بدت القيم مرتفعة نسبياً في عينات الماء المقطر لتصل إلى 88% عند المنغنيز، وأخفض قيمة عند النيكل 68.95% عند درجة الحموضة نفسها، ويبدأ المردود بالانخفاض تدريجياً ليبلغ قيمةً منخفضة عند $\text{pH} > 6$ ، وهذا يبدو واضحاً في الجداول (2) والشكل (4)، وقد سجلت أعلى قيمة لمردود استرجاع العناصر المعدنية من المياه البحرية عن $\text{pH} = 6$ ، يمكن تعليل ذلك بثابت توزع المذاب بين الطورين السائلين ولوجود شوارد ومركبات معيقة في عملية الاستخلاص تكون تنافسية مع الشوارد المعدنية المدروسة من حيث تشكيل معقدات مع الـ APDC، إضافةً لعمليات التفكك والبلمرة التي يمكن أن تحدث في أثناء عملية الاستخلاص. استناداً لما سبق اعتمدنا القيمة $\text{pH} = 6$ لدراسة العلاقة بين المردود والتركيز عند مجال واسع من تراكيز العناصر المعدنية؛ إذ أظهرت النتائج المبينة في الجدول (4) والشكلين (5,4) تقارباً واضحاً في النتائج مع ارتفاع بسيط في المردود بزيادة التركيز، وفقدان حدود 20% من نزر العنصر المدروس وتصل إلى حدود 32% بالنسبة للنيكل.

الجدول (4) المرودود (%) للعناصر المعدنية عند قيم مختلفة من الـ pH بعد إضافة 1µg/L من هذه العناصر

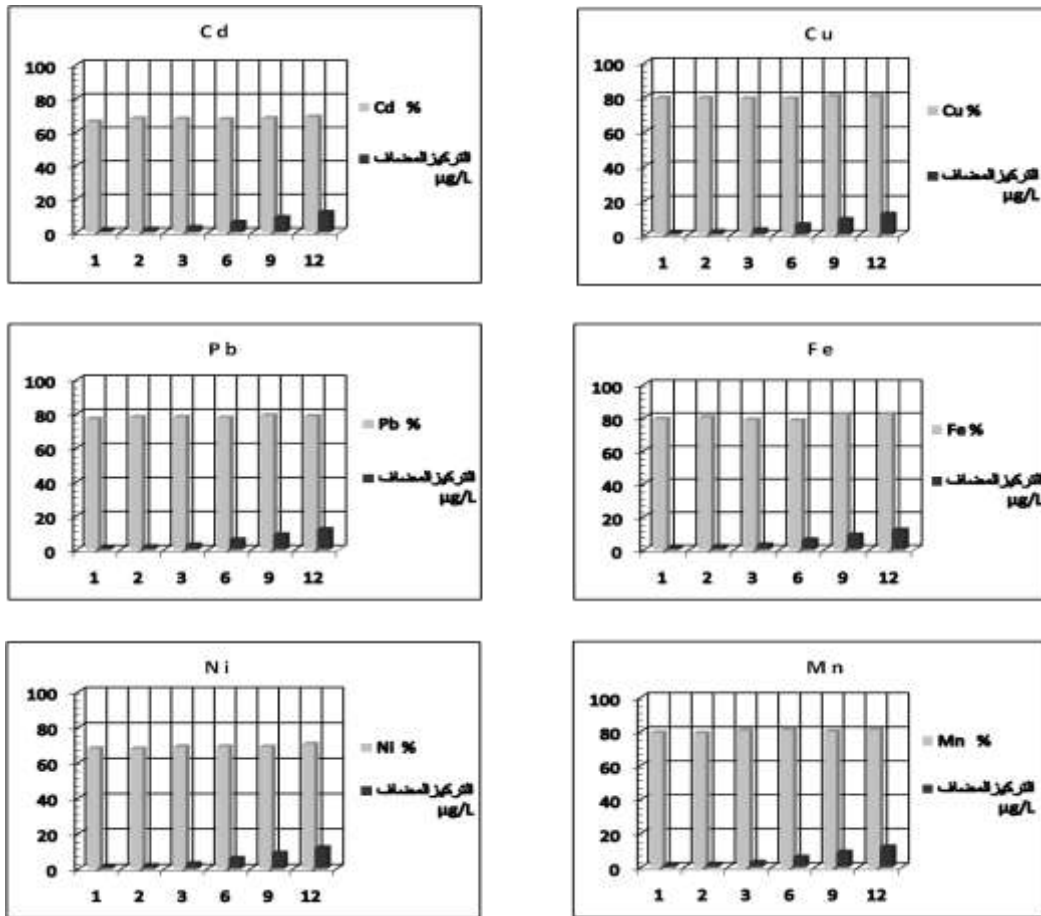
المعدنية إلى العينات المدروسة ثم استخلاصها باستخدام APDC- CHCl₃

مياه بحرية مفلترة						مياه ثنائية التقطير						pH ± 0.2
Ni%	Mn%	Pb%	Fe%	Cd%	Cu%	Ni %	Mn%	Pb%	Fe%	Cd%	Cu%	
55.65	42.65	45.78	40.5	39.22	41.13	57.13	43.82	46.66	42.46	38.14	40.30	2
56.61	50.30	56.61	55.67	50.1	48.46	57.20	50.44	55.41	56.36	53.41	50.22	4
63.95	75.80	65.11	67.02	64.42	75.64	64.24	81.56	74.47	70.12	65.12	77.00	5
68.95	76.24	77.82	80.11	77.62	81.13	67.14	88.47	86.02	86.47	66.04	85.69	6
53.82	50.42	64.1	64.86	63.38	65.56	60.34	60.10	67.50	66.46	64.98	80.05	7
51.56	38.81	53.12	54.48	50.35	56.24	52.45	41.89	54.11	54.41	51.43	58.21	8
45.51	36.61	43.22	53.53	46.51	51.12	50.20	36.97	50.67	52.19	46.12	54.45	9
40.11	35.81	34.68	47.35	30.81	40.21	49.20	37.23	50.35	49.67	45.97	34.45	10



الشكل (4): المرودود (%) بتابعة pH الوسط للعناصر المعدنية (Fe, Cd ,Cu ,Ni, Pb, Mn)

بعد إضافة 1µg/L من العناصر المعدنية إلى ماء البحر ثم باستخدام APDC- CHCl₃



الشكل (5): المرودود (%) بتابعية تراكيز العناصر المعدنية (Fe, Cd ,Cu ,Ni, Pb, Mn)

المضافة إلى ماء البحر (1-12 µg/L) عند pH= 6 ثم استخلاصها باستخدام APDC- CHCl₃

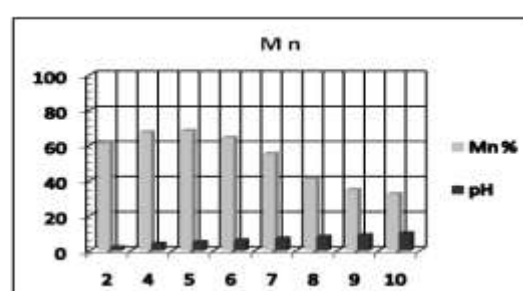
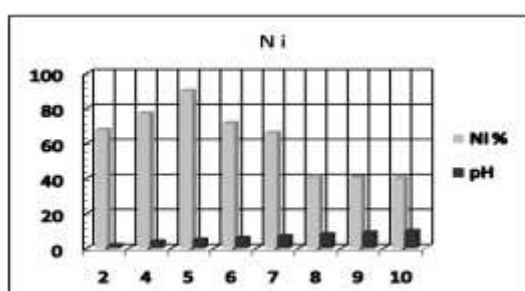
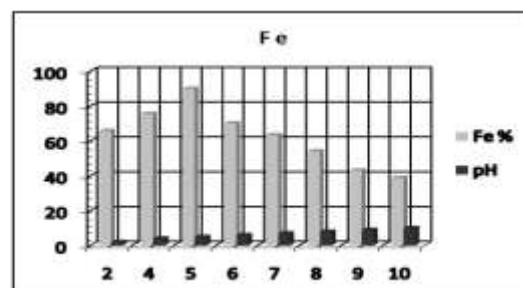
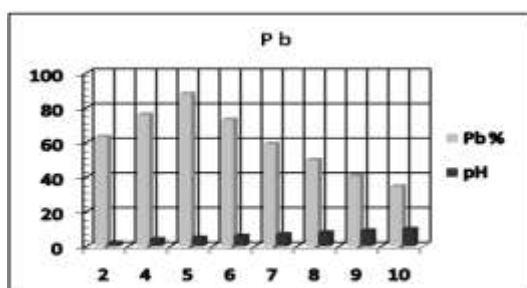
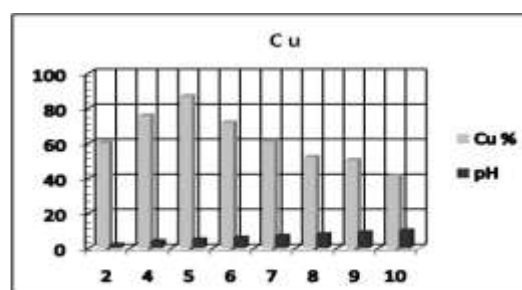
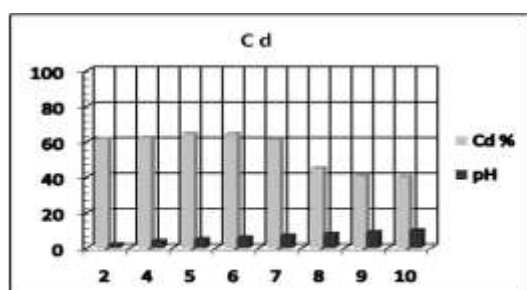
طريقة الاستخلاص APDC- MIBk

حضرت العينات المائية، و أجريت الدراسة وفق الخطوات المتبعة في طريقة APDC- CHCl₃ نفسها، لكن مع استبدال المذيب المخلص CHCl₃ بالمذيب MIBk نلاحظ من الجدول (5) أن مردود استرجاع العناصر تجاوز الـ 86% بالنسبة للعناصر (Fe, ,Cu ,Ni, Pb) عند قيمة pH = 5 ويصل إلى حدود الـ 90 % عند الحديد والنيكل، في حين لا يتجاوز % 73 و % 77 بالنسبة للمنغنيز والكادميوم، وفقدان ما بين 23-27% من نزر عنصر الكاديوم والمنغنيز عند الاستخلاص بطريقة APDC- MIBk ، ومرد ذلك يعود إلى عامل التوزع للمذيب (المعقد المتشكل بين هذه المعادن والـ APDC) بين الطورين السائلين من جهة، ولتفكك المعقدات التي شكلتها هذه العناصر مع الـ APDC و لعمليات البلمرة والتجمع التي يمكن أن تتشكل في أثناء رجّ مكونات الفصل على الرغم من تجنّت عملية الرجّ العنيف في أثناء الاستخلاص من جهة ثانية، ويوضح الشكل (6) النتائج المترتبة عن ذلك، التي تبدي أعلى قيمة للمردود عند درجة الحموضة pH= 5 . استناداً لما سبق، اعتمدنا القيمة pH= 5 لدراسة العلاقة بين المرودود والتركيز عند مجال واسع من تراكيز العناصر المعدنية؛ إذ أظهرت النتائج المبينة في الجدول (5) والشكل (6) تقارباً واضحاً في النتائج مع ارتفاع بسيط في المرودود بزيادة التركيز وفقدان بحدود 25 % من نزر عنصر الكاديوم والمنغنيز

الجدول (5) المردود (%) للعناصر المعدنية عند قيم مختلفة من الـ pH بعد إضافة 1 µg/L

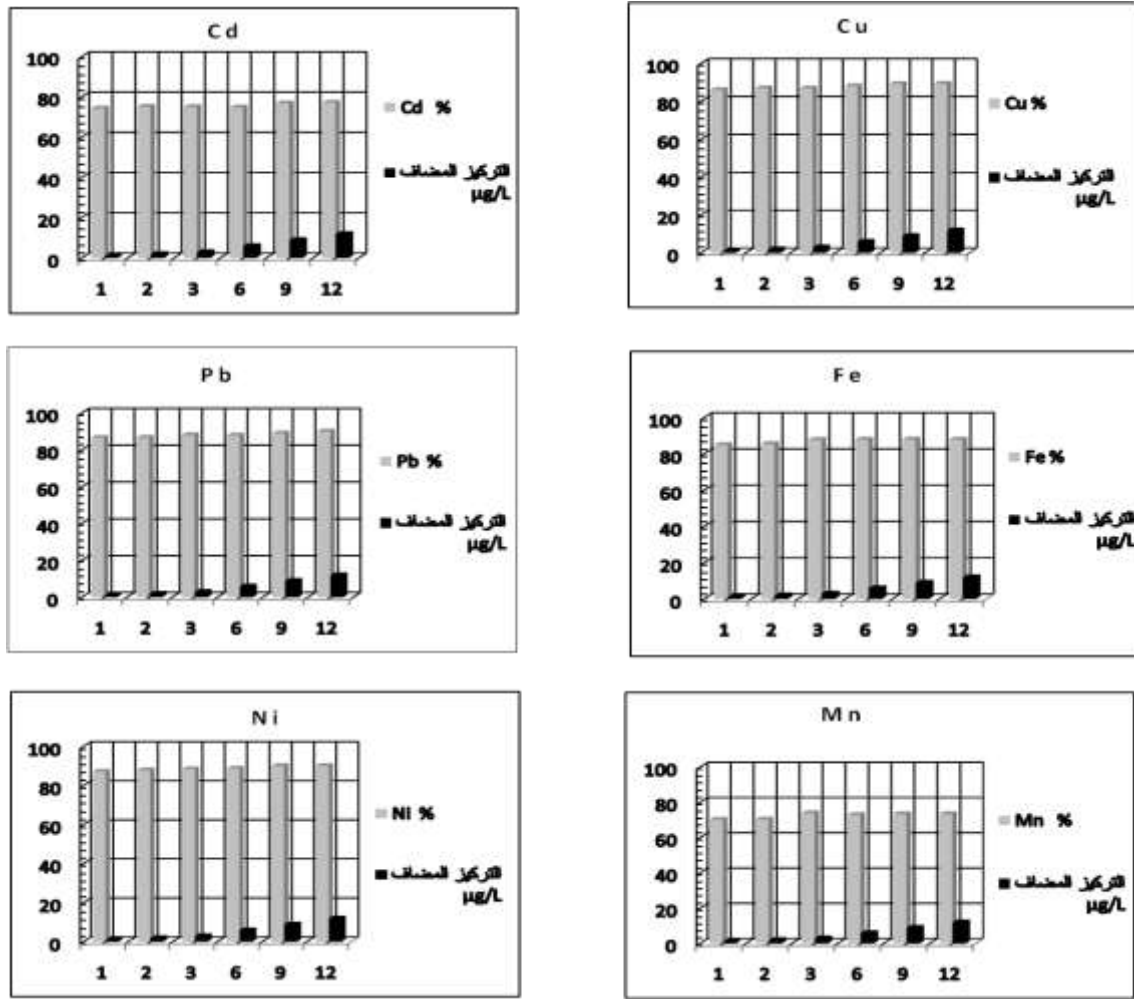
من هذه العناصر المعدنية إلى العينات المدروسة ثم استخلاصها باستخدام APDC- MIBk

مياه بحرية مفلترة						مياه ثنائية التقطير						pH ± 0.2
Ni%	Mn%	Pb%	Fe%	Cd%	Cu%	Ni%	Mn%	Pb%	Fe%	Cd%	Cu%	
67.77	59.10	60.55	63.44	61.42	58.11	67.77	61.09	63.24	65.76	61.52	60.11	2
73.30	70.01	76.21	74.92	75.23	73.98	77.14	67.42	76.02	75.55	62.21	75.80	4
90.22	72.69	86.20	89.00	76.91	85.91	90.12	68.26	87.88	90.02	64.48	86.90	5
70.00	64.81	67.67	70.10	68.34	69.12	71.59	64.29	73.03	70.11	64.32	71.80	6
62.13	53.22	56.25	58.14	60.32	59.02	66.02	55.14	59.20	63.50	61.11	60.90	7
43.30	47.70	46.12	51.11	42.39	50.00	41.13	40.90	49.82	54.12	44.99	52.10	8
38.21	42.35	42.80	46.31	40.01	48.13	40.47	34.68	40.50	42.98	40.70	50.40	9
33.43	41.68	28.12	31.91	38.54	49.46	40.11	32.24	34.50	38.90	4.100	41.48	10



الشكل (6) المردود (%) بتابعة pH الوسط للعناصر المعدنية (Fe, Cd, Cu, Ni, Pb, Mn)

بعد إضافة 1µg/L من العناصر المعدنية إلى الماء المقطر واستخلاصها باستخدام APDC- MIBk



الشكل (7) المردود (%) بتابعية تراكيز العناصر المعدنية (Fe, Cd, Cu, Ni, Pb, Mn) المضافة إلى ماء البحر (1-12 μg/L) عند pH=5 ثم استخلاصها باستخدام APDC- MIBk

دراسة تثبيت العناصر المعدنية بوساطة ريزين Chelex100

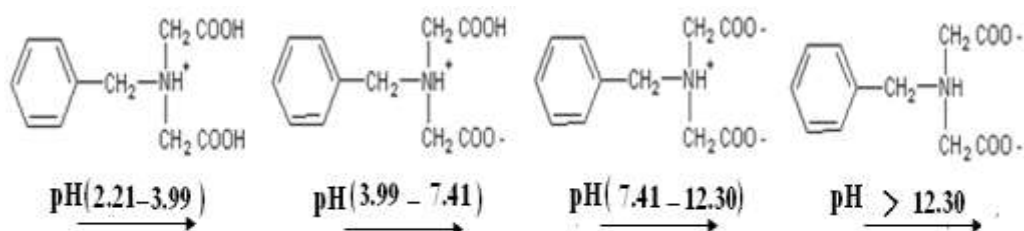
يلحظ من الجدول (6) أن مردود استرجاع العناصر المعدنية باستخدام ريزين Chelex-100 يتغير بتغير درجة الحموضة والعنصر المعدني المدروس إذ يبدي قيماً أكبر من 96 % عند قيمة pH = 5 بالنسبة للعناصر المعدنية (Fe, Cu, Ni, Pb)، وينخفض المردود انخفاضاً واضحاً عند درجة الحموضة $pH > 6$ ، في حين يبلغ المردود قيماً أكبر من 95 % بالنسبة للعنصرين (Cd, Mn) عند درجة حموضة (pH = 7, 8) ويصل إلى 97 % عند درجة حموضة pH=7 باستخدام عينات من ماء ثنائي التقطير، أو عينات بحرية مأخوذة من موقع (اللاذقية مركز البحوث البحرية)، وهذا يبدو واضحاً في الشكل (9) [19]. تجدر الإشارة إلى أن تناقص المردود بدءاً من pH = 6 في حالة المعادن (Fe, Pb, Cu, Ni) يمكن رده إلى تغير في الشكل الكيميائي لهذه المعادن والشكل الكيميائي للريزین الذي يتغير تبعاً لدرجة حموضة الوسط الموضح في الشكل (8)، وتجدر الإشارة أيضاً إلى أن هذا الريزین يخضع لتغيرات بنيوية بتغير الحموضة إذ يلعب دور مبادل شاردني سالب في درجات الحموضة المنخفضة (من أجل قيم pH = 2.21 - 3.99)، بينما يلعب دور مبادل شاردني موجب في درجات الحموضة التي تتراوح بين

7.41 - 3.99). ثم إن هذا الريزين يلعب دوراً مذبذباً في درجات الحموضة بين 7.41 - 12.30، أما من أجل قيم الحموضة الأكبر من 12.30 يكون الشكل الأيوني السالب هو الأكثر وفرة [20,21].

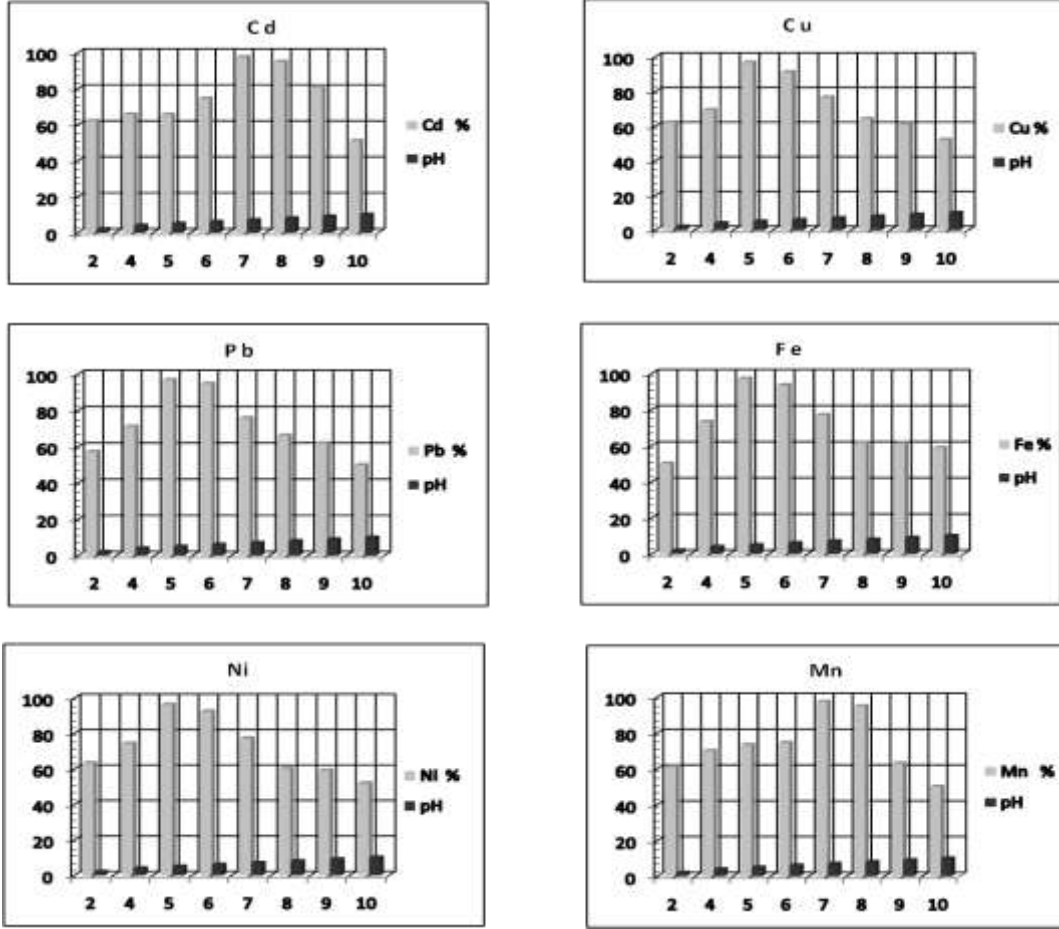
الجدول (6) المرود (%) للعناصر المعدنية عند قيم مختلفة من الـ pH بعد إضافة 1 µg/L

من هذه العناصر المعدنية إلى العينات المدروسة ثم استخلاصها باستخدام Chelex-100

مياه بحرية مفلترة						مياه ثنائية التقطير						pH ± 0.2
Ni %	Mn%	Pb%	Fe%	Cd%	Cu%	Ni %	Mn%	Pb%	Fe%	Cd%	Cu%	
63.36	61.10	57.20	50.10	62.10	62.10	63.12	64.22	67.24	65.14	66.80	64.50	2
74.40	70.10	71.10	73.20	65.70	69.40	68.10	68.42	69.51	69.32	67.42	68.20	4
96.30	73.45	96.90	97.20	65.57	96.70	97.60	68.12	98.12	97.80	68.6	97.21	5
92.50	74.60	94.8	93.50	74.50	91.11	98.23	80.42	97.71	97.14	79.41	96.21	6
77.30	97.50	75.90	77.10	97.54	76.60	76.20	97.97	76.66	75.25	97.91	76.62	7
60.11	95.04	66.17	61.68	95.00	64.12	73.36	97.01	72.25	69.31	96.42	70.00	8
59.20	63.12	62.00	61.21	81.02	61.00	70.01	61.15	68.24	63.40	82.81	65.44	9
52.00	50.01	49.98	58.80	51.01	52.14	58.89	52.20	51.01	55.52	59.44	56.78	10



الشكل (8) تغير بنية الريزين (Chelex-100) بتغير درجة الحموضة



الشكل (9) المردود (%) بتابعية pH الوسط للعناصر المعدنية (Fe, Cd ,Cu ,Ni, Pb, Mn) بعد اضافة 1 µg/L من العناصر المعدنية إلى ماء البحر ثم استخلاصها باستخدام Chelex100

نستنتج مما سبق، إن الريزين Chelex-100 قادر على تثبيت نزر عناصر عدة من المياه البحرية عند درجتي حموضة 5 و7، ويمكن لهذا التثبيت أن يكون كميًا، يصل إلى نسبة اكبر من 95 % بالنسبة للعناصر الآتية (Fe, Mn, Cu, Cd, Ni, Pb)

دراسة تثبيت العناصر المعدنية باستخدام عمود C18

يلاحظ من الجدول (7) أن نسبة استرجاع العناصر المعدنية باستخدام هذه الطريقة يتجاوز الـ90% لجميع العناصر المعدنية (Fe, Cd ,Cu ,Ni, Pb, Mn)، عند قيمة pH =7 في العينات البحرية، وعينات مياه ثنائية التقطير، ويتجاوز الـ96% عند pH =8 لجميع العناصر في عينات ماء ثنائي التقطير، ولبعض العناصر في عينات ماء البحر، ويصل حتى 98% بالنسبة للنيلك الرصاص في العينات المائية ثنائية التقطير.

الرصاص والنيلك:

تلعب جميع الزمر العضوية واللاعضوية دوراً في عمليات تعقيد الرصاص باستخدام 8-HQ وعمود C18. نلاحظ من الشكل (8) أن مردود تثبيت الرصاص يكون أعظمياً في درجات الحموضة الواقعة بين 7 و8 ، إذ يوجد الرصاص على شكل شوارد حرة أو على شكل معقدات لاعضوية [22]، بثوابت تشكل ضعيفة نسبياً بالمقارنة مع ثابت

تشكل الرصاص مع 8-HQ ($\log \beta = 9.1$). في حين سجل مردوداً ضعيفاً وغير كمي في وسط $pH < 7$ ، ومرد ذلك منافسة شاردة الهيدروجين لشوارد الرصاص، وكون ثابتاً تشكيل معقديهما مع 8-HQ متقاربين. تتشابه هذه النتائج مع الدراسة التي أجراها (Zolotov et al) [22]، على الرغم من استخدام طراق عملية مختلفة. يتثبت النيكل بدءاً من قيمة $pH = 5$ ، ذلك لأنه في هذا المجال من الحموضة يوجد النيكل على هيئة شوارد حرة ومعقدات لاعضوية ضعيفة، و من الممكن أن تلعب شوارد الهيدروجين عاملاً منافساً لشوارد النيكل في درجات الحموضة المنخفضة كون ثابت تشكل المعقد Ni-8-HQ ($\log \beta = 9.27$) و 8HQ-H ($\log \beta = 9.9$) . نلاحظ من خلال هذين الثابتين أنهما متقاربان، لذلك يفضل أن يكون وسط ارتباط النيكل مع الـ 8-HQ أعلى من $pH = 7$ [23].

النحاس والكاديوم:

يشكل هذا العنصر معقداً شديداً الاستقرار مع 8-HQ ($\log \beta = 12,56$) تظهر في الشكل (8) القدرة الكبيرة للنحاس على تشكيل معقدات مع الزمر العضوية، حيث يبدأ تعقيد النحاس مع الـ 8-HQ بدءاً من درجة الحموضة 3.5 ويأخذ بالتناقص تدريجياً بدءاً من درجة الحموضة 8.5 ، وقد يعزى هذا الانخفاض كما هو متوقع إلى تشكل هيدروكسيدات وكربونات النحاس المستقرة نسبياً. نلاحظ من الشكل (8)، إن الكاديوم المرتبط مع 8-HQ يبدأ بالارتباط مع عمود C18 بدءاً من درجة الحموضة 6 حتى 8، ومن ثم يبدأ المردود بالتناقص بسبب تشكل هيدروكسيدات مستقرة نسبياً، وقد أشار العديد من الباحثين إلى أن 97 % من الكاديوم يوجد على شكل معقدات كلورية بثوابت تشكل ضعيفة نسبياً مقارنةً مع ثابت تشكل معقد الكاديوم مع الـ 8-HQ ($\log \beta = 7.78$)؛ إذ يمكن لـ 8-HQ أن يحطم ارتباط الكاديوم مع معقداته اللاعضوية في الأوساط البحرية. [25,24]

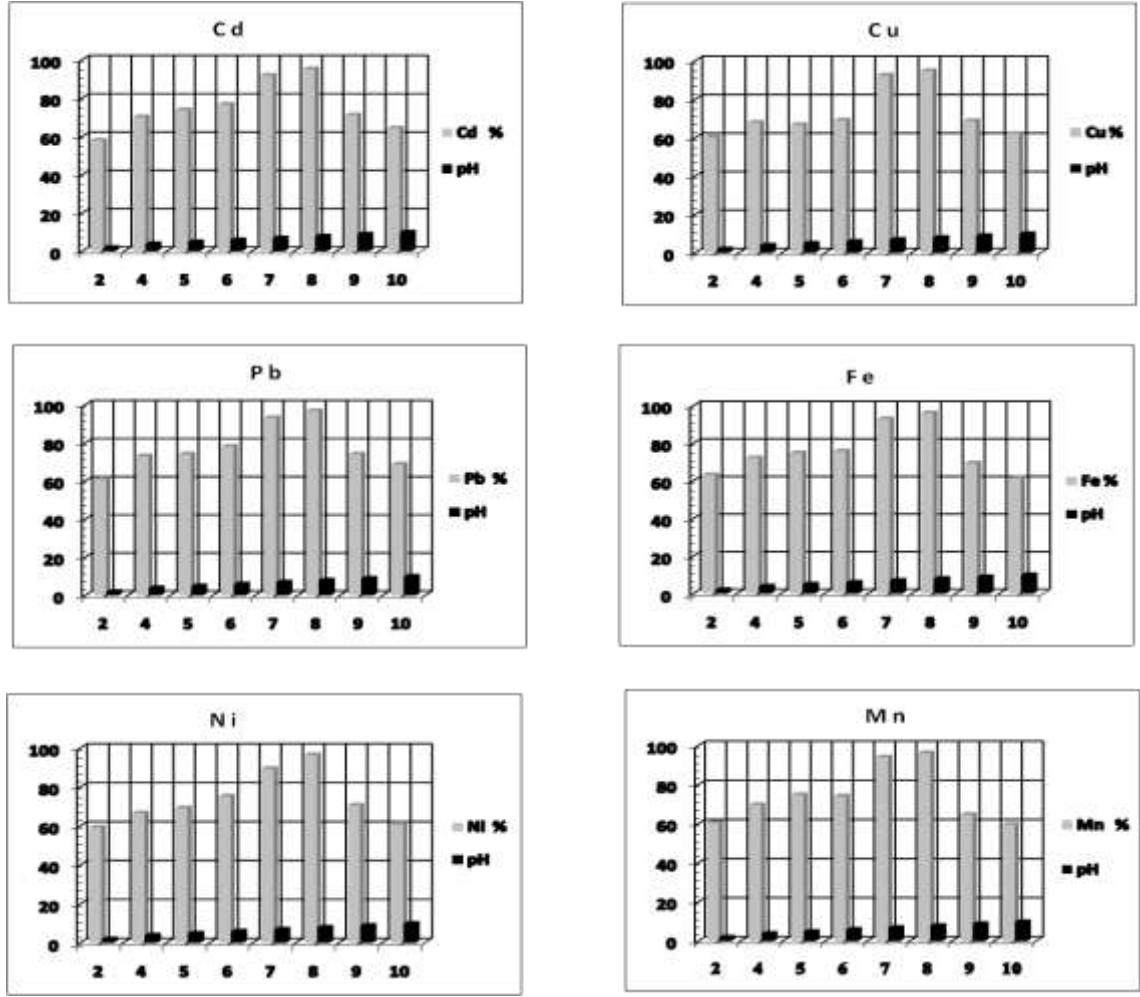
الحديد والمنغنيز .

يشكل هذا العنصر معقداً شديداً الاستقرار مع 8-HQ ($\log \beta = 14.2$) ، لذلك فهو يتعقد ضمن مجال واسع من الـ $pH (3 - 8)$ ، ثم يبدأ بالانخفاض [25]، ويكون المردود الأعظمي للمنغنيز في هذا الارتباط أكبر من 95 % عند $pH = 8$

الجدول (7) تراكيز العناصر المعدنية $\mu g/L$ عند قيم مختلفة من الـ pH بعد إضافة

1 $\mu g/L$ من العناصر المعدنية إلى العينات المدروسة ثم استخلاصها باستخدام 8HQ-C18

مياه بحرية مفلترة						مياه ثنائية التقطير						pH ± 0.2
Ni %	Mn%	Pb %	Fe %	Cd %	Cu %	Ni %	Mn%	Pb %	Fe %	Cd %	Cu %	
59.24	60.50	61.01	63.22	57.91	60.14	65.50	67.30	61.81	62.22	66.40	65.02	2
66.70	69.81	73.15	72.3	70.17	67.92	65.62	70.02	61.36	69.80	67.30	66.50	4
69.32	74.91	74.15	74.88	73.89	66.71	68.23	70.31	65.98	70.10	68.20	69.10	5
75.31	74.17	78.20	75.85	76.70	69.13	73.96	76.42	71.15	75.52	75.29	73.46	6
89.50	94.10	93.25	93.01	91.98	92.51	96.51	95.95	94.49	95.51	93.71	92.91	7
96.55	96.23	93.87	96.1	95.25	94.81	98.20	97.51	98.11	97.81	96.85	96.85	8
70.76	64.82	74.21	69.44	71.20	68.80	81.44	79.01	77.92	76.60	88.34	75.04	9
61.00	59.70	68.80	61.33	64.32	62.10	67.60	68.60	65.50	63.20	64.24	62.70	10



الشكل (8) المردود (%) بتابعية pH الوسط للعناصر المعدنية (Fe, Cd, Cu, Ni, Pb, Mn) بعد إضافة 1µg/L من العناصر المعدنية إلى ماء البحر ثم استخلاصها باستخدام 8.HQ - C18.

الاستنتاجات والتوصيات:

- تستخدم طرائق الفصل سائل - سائل استخداماً واسعاً في الكيمياء التحليلية ولها مزايا عدة أهمها:
 - يمكن إنقاص مقدار المذاب بعد الاستخلاص إلى حد مهم، حتى ولو لم يكن عامل توزعه كبيراً بإجراء استخلاصات عدة متتالية.
 - يجب عند اختيار المذيب أن نركز الاهتمام على الأمور العلمية الآتية: نسبة توزع عالية للمذاب، ونسبة توزع منخفضة للشوائب غير المرغوبة، وأن تكون الذوبانية في الطور المائي ضعيفة، لأن لزوجته منخفضة إلى حد كاف، وأن يوجد فرق ملحوظ بين كثافته وكثافة الطور المائي، لتجنب تشكل المستحلبات و انخفاض سميته.
 - إجراء الاستخلاص والفصل في درجة حرارة ثابتة إن أمكن، نظراً لتأثر نسبة التوزع وحجوم المذيب بتغير درجة الحرارة، إضافة لتجنب الرج العنيف لمزيج الاستخلاص كونه لا ينفع علمياً، إذ يكفي قلب حبابة الفصل قلباً بسيطاً للوصول إلى التوازن .

- عدم إمكانية فصل العناصر المعدنية في أن معاً، وبمردود عالي نسبياً (Fe, Cd, Cu, Ni, Pb, Mn) حتى بعد استخلاصات متتالية عدة لكل عينة على نحوٍ لا يتجاوز المردود 88%.
- تُعدّ الناحية الاقتصادية مكلفة من ناحية استخدامنا لحجوم كبيرة من المذيبات الغالية الثمن وبمردود اقل للعناصر المدروسة، إذا ما قورنت بطريقة الاستخلاص سائل - صلب.
- تتصف العناصر الأساسية بميل ضعيف جداً إلى تشكيل مركبات عضوية معقدة، إذ تبقى شوارد الكالسيوم والمغنزيوم حرة في المحلول (Ca^{2+} , Mg^{2+})، حتى في وجود معقد الـ 8-HQ، كما أن هذه الشوارد لا تشكل هيدروكسيدات مستقرة إلا في درجات حموضة عالية أكبر من 9.6 من أجل المغنزيوم و 12.7 من أجل الكالسيوم، من ناحية ثانية، تسمح عملية غسل الأعمدة بوساطة خلات الامونيوم ($pH \sim 7 - 0.01M$) قبل الاسترجاع بواسطة حمض الأزوت بإزالة قسم كبير من العناصر الرئيسية السابقة الذكر من عمود C18، ودون التأثير على نزر العناصر. تجعل هذه النتيجة من الطريقة السابقة وسيلة ناجحة لإزالة تلك العناصر من المياه البحرية، وبالتالي التخفيف من تأثيراتها التداخلية في أثناء التحليل باستخدام أجهزة التحليل الطيفي.
- لا يتطلب استرجاع هذه العناصر من عمود C18 استخدام محلول حمضي عالي التركيز، كما هو الحال عند استخدام الرزينات مثل الـ Chelex-100 أو 8-هيدروكسي كينولين.
- نجد من خلال النتائج السابقة أن عملية إضافة محلول 8-هيدروكسي كينولين إلى محلول العينات البحرية لتشكيل معقد ثابت مع هذا المركب، ومن ثم تمرير هذا المحلول على أعمدة C18 يتناسب مع تحليل تلك العناصر باستخدام تقانة الامتصاص الذري، وذلك بسبب قدرة هذا الريزين على تثبيت المعقدات العضوية المعدنية، هذا إضافة إلى أنه يقوم بفصل العناصر المعدنية من قالبها البحري المعقد، وذلك بسبب طرحه للعناصر الرئيسية (K, Ca, Mg, Na).
- يمكن من حيث سرعة عملية الفصل والتركيز للعناصر المعدنية أن نستعمل سرعة تمرير للعينات قد تتجاوز 15 مل/د، مما يسمح بتطبيق هذه الطريقة في الموقع دون اللجوء إلى حمل العينات إلى المختبر.
- ساعدت طريقة 8HQ-C18 في فصل ستة عناصر (Fe, Cd, Cu, Ni, Pb, Mn) في الوقت نفسه وبمردود يزيد عن 95% من أجل درجة حموضة ($pH = 7-8$) تتناسب القالب البحري المعقد.

المراجع:

- 1- PESAVENTO, M.; BIESUZ, R.; GNECCO, C.; *Magi EInvestigation of the meta species in seawater by sorption of the metal ion on complexing resins with sorbing properties*. Analytica Chimica Acta 449, 2001, 23-33.
- 2- ALLEN,G. P. *Etude des processus sédimentaires dans l'estuaire de la Gironde. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, Mem, Géol, Bassin d'Aquitaine*. 5, 1973, 346.
- 3- WELLS, M. L.; KOZELKA, P. B.; BRULAND, K. W. *The complexation of dissolved Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narrgansett Bay*, RI. Mar. Chem. 62, 1998, 203-217.
- 4- DOURAEC, P. L. *L'intrusion saline dans l'estuaire interne de la Loire. Etude du front de salinité et de ses variations saisonnières*. Thèse de spécialité. Université de Nantes, 1998, 245.
- 5- AMIRAD-TRIQUET, J.C. *Radiologie des milieux aquatiques*. Masson, Paris, 1980, 191.
- 6- KOKLU, U.; AkMAN, S. *Comparisons of three different enrichment techniques in the determination of lead in tap water and bottled water by flame atomic absorption spectrometry"* .Analytical letter . 23,3 , 1990, 569-576.
- 7- JIN, L.; WU, D.; Ni. Z. *Determinations of lead, Cadmium , Cobalt, Cooppr , Tin, Arseinc And Molybdenum in Seawater and biological samples by graphite furnace atomic absoption spectrometry after preparation and preconcentration with APDC precipitation*. Huaxue Xuebao. 45 , 8, 1987, 808-812.
- 8- BERMEJO-BARRERA, P.; BERCEURO-Gonzalez, E. *Determination of vanadium in water by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry after extraction with 8-hydroxyquinoline in isobutyl methyl ketone*. Analyst. 115, 1990, 545-547.
- 9- YOON, Y.; MARTIN, J. M. *Dissolved trace metals in the Western Mediterranean Sea: total concentration and fraction isolated by C18 Sep-Pak technique*. Mar.Chem. 66, 1990, 129-148.
- 10- LIU,Z.S.; HUANG, S.D. *Determination of copper and cadmium in sea water by preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometry*. Anal. Chim. Acta, 267,1, 1992, 31-37.
- 11- BURGESS, R. M.; RYBA, S. A. *A comparison of colloid-contaminant C18- based isolation techniques using PCB contaminated humic substances and interstitial water*. Chemosphere 36,11, 1998, 2549-2568.
- 12- DONAT, J. R.; BRULAND, K. W. *An evaluation of a C18 solid phase extraction technique for isolating metal-organic complexes from central North Pacific Ocean waters*. Mar. Chem 18, 1986,85-99.
- 13- JEFFERY, G. H.; BASSET, J. *Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis*. 5th ed. 1991, 480.
- 14- FRACHE, R.; BAFFI, F. *Dissolved and particulate metals in the pack ice melting process in Ross sea (Antractica)*. Anal. Chem, Rom, 87, 1997, 367-374.
- 15- KINGSTON, H. M.; BARNES, I. L. *Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and seawater with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Anal. Chem. 50,14, 1978, 2064-2070.

- 16 ABOLLION, O.; ACETO, M. *The retention of metal species by different solid sorbents mechanisms for heavy metal speciation by sequential three column uptake.* Anal. Chim. Acta. 411, 2000, 223-237.
- 17- STURGEON, R. E.; BERMAN S. S.; DESAULNIERS, A. *preconcentration of trace metals from sea water for determination by graphite furnace atomic absorption spectroscopy.* Talanta. 27, 1980, 85-94.
- 18- FIGURA, P.; MCDUFFIE, B. *Characterization of the calcium form of chelex-100 for trace metal studies.* Analytical Chemistry. 49,13, 1977, 1950-1953.
- 19- BORDIN, G. *Etude de comportement du cuivre, du manganèse et du cadmium dans des deux écosystèmes eutrophies : la rade de Brest et le secteur indien de l'océan antarctique.* Thèse de doctorat, UBO, Brest, 1985, 219.
- 20 ATZEI, D.; FERRI, T. *Structural characterization of complexes between iminodiacetate blocked on styrene-divinylbenzene matrix (chelex-100 resin) and Fe(III), Cr(III) and Zn in solid phase by energy-dispersive X-ray diffraction.* J. Am. Chem. Soc. 123, 2001, 2552-2558.
- 21- ZOLOTOV, Y.A.; KUZ'MIN, N. M. *Preconcentration of trace elements.* Wilson & Wilson'S, Comprehensive Analytical Chemistry XXV, 1990, 780.
- 22- ZOLOTOV, Y. A.; IVANOV, V. M.; AMELIN, V. G. *Chemical test- Methods of analysis.* Wilson & Wilson's. Comprehensive Analytical Chemistry (Eds), D. Baracelo XXXVI. 2002, 950.
- 23- BYRNE, R. H.; KUMP, K. H. *The influence of temperature and pH on trace metal speciation in sea water.* Marine Chemistry. 25, 1988, 163-181.
- 24-TURNER, D.R.; WHITFIELD, M. *The equilibrium speciation of dissolved components in fresh water and sea water at 25 °C and 1 atm pressure.* Geochim. Cosmochimica. Acta.1981, 855-881.
- 25- FLORENCE, T. M.; BATLEY, G. E. *Trace metals species in sea water. removal of trace metals from sea water by a chelating resin.* Talanta 23, 1976, 179-186.

