

يوجد عنصر الكاديوم في الطبيعة كأحد المكونات المعدنية للقشرة الأرضية و المحيطات وفي أماكن أخرى من بيئتنا . وهو عبارة عن معدن أبيض فضي ناعم ، ولا يوجد حرأ في البيئة بل يوجد على الأغلب مع مكونات معدنية أخرى . و قد أكتشف الكاديوم في ألمانيا عام 1817 م كنتاج من عملية تكرير الخارصين . واسمه مشتق من كلا الاسمين اللاتيني (Cadmia) ، و اليوناني (Kadmeia) [Chandler, 1996] .

إن وجود الكاديوم في الطبيعة ناتج من العملية التدريجية لتآكل وتعرية الصخور ومن بعض الانفجارات البركانية ونيران الغابات [Manahan,2000] . والنسبة الأكبر من الكاديوم تدخل البيئة من خلال النشاطات البشرية في العديد من المجالات [Naja and Volesky,2009] ، حيث يوجد الكاديوم كشوائب في كثير من خلائط المعادن كمواسير نقل المياه المعدنية و صفائح الزنك التي تصنع منها خزانات المياه كما توجد مركباته كمثبتات في مواد البلاستيك . ويشير كتاب (دلائل جودة مياه الشرب) [WHO,1987] الذي أصدرته منظمة الصحة العالمية أن التراكيز المرتفعة من الكاديوم في مياه الصنبور تقتزن بعدد المواسير المطلية ، وسبائك اللحام الفضية الأساس، ومواد شبكات المواسير. كذلك يستخدم الكاديوم في صناعة الصبغات و السبائك و التعدين و صناعة السيراميك والبطاريات مثل بطاريات الكاديوم- النيكل القابلة للشحن . بالإضافة لصناعة الأسمدة الفوسفاتية والمبيدات الحشرية و المنظفات و الطلاء الغلفاني والدهانات [Volesky, 1990; Wase and Forster, 1997] . وبما أن مركبات الكاديوم لها خواص شبه موصلة لذلك يستخدم الكاديوم عالي النقاوة في الخلايا الشمسية والعديد من التطبيقات الإلكترونية . بالإضافة إلى استخدامه في المفاعلات النووية [Hague,1997;Daher,1995; Naja and Volesky ,2009] . ويدخل الكاديوم للبيئة أيضاً عن طريق رمي النفايات الصناعية للصناعات المذكورة سابقاً .

تتعرض الكائنات الحية للكاديوم خلال عمليات التنفس واستهلاك الماء والغذاء الملوث [Satarug and Moore, 2004; Verougstraete et al., 2003]. وتتضمن المصادر الأخرى استنشاق الهواء الملوث خاصة قرب المناطق الملوثة كالمصانع والأفران والنفايات الخطرة [Satarug et al., 2003]. من ناحية أخرى ، تستطيع النباتات امتصاص عنصر الكاديوم من محلول التربة وتخزينه في الأنسجة الصالحة للأكل ولذا يعد الكاديوم ذو أهمية خاصة من بين العناصر الثقيلة السامة بسبب حركته في نظام النبات - التربة مما يزيد من احتمال دخوله في سلسلة الغذاء [Wagner, 1993].

لذلك أوصت وزارة الصحة الأمريكية والخدمات الإنسانية أن يوضع الكاديوم في الاعتبار كمادة مسرطنة Carcinogens لأنه يتجمع في كافة أنحاء الجسم ، مما يهدد الصحة الإنسانية [Waalkes,2003]. وقد صنف عنصر الكاديوم عام 2007 م السابع على قائمة أولوية المواد الخطرة في ATSDR Priority List of Hazardous Substances ، حيث أنه يعد من أخطر المعادن الثقيلة السامة . وتؤكد جميع الدراسات والأبحاث أن الكاديوم معدن سام واسع الانتشار [IARC,1993, Nordberg et al., 2007; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999; Verougstraete et al., 2003]. و يؤثر الكاديوم على جميع الكائنات الحية النباتية والحيوانية وكذلك الإنسان حتى في الحدود الضئيلة [Solisio et al., 2008] ، وليس له أي دور حيوي و لا تظهر حاجة الكائنات الحية لهذا المعدن بل على العكس قد يؤثر وجوده على وجود بعض المعادن الضرورية للجسم كالزنك [Leborans and Novillo, 1996].

وتوضح الدراسات أن تعرض الإنسان لجرعات صغيرة من معدن الكاديوم ولفترات طويلة عن طريق الشراب أو الطعام أو استنشاق الهواء الملوث به ، يحدث له سمية مزمنة . ومصادر دخول هذا المعدن إلى الجسم قد تكون ملازمة ومصاحبة للإنسان في مكان معيشته

وعمله مما يؤدي إلى دخوله إلى الجسم بشكل دائم ومستمر، فيتراكم فيه ويتسبب في حدوث الأضرار الصحية . و فترة نصف حياة الكاديوم في الجسم تتراوح ما بين 30 - 15 سنة [Bernard, 2004; Satarug and Moore, 2004]. وقد أظهرت الدراسات الحديثة أن الكاديوم يؤثر في فعالية الخلايا B البنكرياسية فيدمرها مؤدياً إلى ارتفاع سكر الدم . وتعد الأغذية البحرية والكبد والكلى من أكثر بؤر تراكم الكاديوم [Ensaft et al.,2009; Manahan,2000].

و يعد الكاديوم السبب الرئيسي في التشوهات الخلقية لدى الإنسان . و يؤدي التعرض الشديد لأكسيد الكاديوم إلى إصابة الشعب الهوائية وتهيج رئوي خطير [Waalkes, 2000; Satarug et al., 2003]. ومن التأثيرات الأخرى التي يسببها الكاديوم الأم المعدة والتقيؤ الحاد [Naja and Volesky, 2009; Menke et al., 2009]. لذلك كرست الجهود إلى تطوير تقنيات سريعة ودقيقة لإزالة التراكيز المنخفضة من هذا المعدن [Solisio et al., 2008].

4.1.1 طرق تقدير وفصل الكاديوم: Determination and separation of cadmium

لقد نشرت العديد من التقنيات التحليلية لتقدير أيونات الكاديوم مثل طيف الكتلة – البلازمي الحثي- Inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectrometry and ICP- mass spectrometry [Montes-Bayon et al.,2006] ، و الكروماتوجرافيا الأيونية [Castillo et al.,2010; Błazewicz et al.,2010; Tanikkul et al.,2004]، والطرق الطيفية [Castillo et al.,2001;Whitchurch and Andrews ,2000; Sanchez-Pedreno et al.,2002 ; Raimundo et al.,2006;Garcya-Reyes et al.,2006; and Narayanaswamy,2003] وطرق الامتصاص الذري اللهبى Flame atomic absorption spectrometry (FAAS) [Bianchin et al.,2009; Gawin et al.,2010; Alves et al.,2010].

كما ساهمت طرق الفولتامترية النزعي المصعدي Anodic stripping voltammetry [Suteerapataranon et al.,2002; Bonfil and Kirowa-Eisner,2002; Farghaly,2003] والتحليل النزعي الجهدي Potentiometric stripping analysis [Munoz et al.,2002] و طرق الفولتامترية النزعي النبضي التفاضلي Differential pulse stripping [Hu et al.,2003] voltammetry في تحديث طرق تقدير الكاديوم . كذلك تم استخدام كاشف 4-hydroxy salophen لتقدير الكاديوم في المياه [Ensaft et al., 2009] .

وحديثاً ، إتجه إهتمام الباحثين الى إستخدام مواد متنوعة لإزالة أيونات الكاديوم من المياه مثل الطين المعدني Metal sludge وبعض المواد الحيوية Biomaterials وأنواع من الرمال [Bhatnagar and Minocha,2009;Solisio et al., 2008; Tan and Xiao, 2009; Pappalardo et al., 2010] . و يعد عديد اليوريثان Polyurethane foam (PUFs) مدمص جيد و يستخدم على نطاق واسع في طرق الكروماتوجرافيا المختلفة [El-Shahat et al.,2006;El-Shahawi et al.,2005a;Saeed and Ahmed,2004; Bhasker et al.,2004; El-Shahawi and El-Sonbati , 2005b ; Cassella et al.,1999] ، وذلك لأن التراكيب الخلوية ومساحة السطح المتاحة فيه تؤهله لأن يستخدم كمادة مدمصة في العمود بسعة تبادلية جيدة محتفظاً بعوامل الاستخلاص للمواد المحملة عليه بثبات-El [Hasany et al.,2001; El-Shahawi and Nassif , 2003a ; El-Shahawi et al.,2003b ; Braun et al.,1985] . لذلك ، فإننا في هذا الفصل طورنا طريقة سهلة وبسيطة ورخيصة التكلفة للاستخلاص الكيمايى ثم التقدير بتطبيق تقنية ICP-OES للكاديوم الثنائي في عينات الماء باستخدام عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بكاشف Procaine HCl ، وتطبيق ذلك على الأعمدة المعبأة بعديد اليوريثان المعالج بالكاشف . كما تمت دراسة السلوك الاستبقائي و الميكانيكية و التيرموديناميكية وكذلك الخصائص الكروماتوجرافية للكاديوم الثنائي على PUFs المحمل وغير المحمل بالكاشف .

4.2 التجارب العملية:

Experimental

4.2.1 الأجهزة:

Apparatus

تم استخدام جهاز الانبعاث الطيفي - البلازمي الحثي Inductive coupled plasma- optical emission spectrometry (ICP-OES) from Perkin-Elmer (USA) model Optima 4100 DV لتقدير الكاديوم في المحلول المائي طبقاً للمواصفات القياسية الموضحة في الجدول (4.1) . كما استخدم جهاز (ICP-MS) المذكور في الفصل الثالث . وأستخدم أيضاً A Soxhlet extractor لتنقية عديد اليورثان وكذلك استخدم جهاز الرج (الهزاز الدوراني الميكانيكي) A lab-line Orbital mechanical Shaker, model 1083/1086, (G.F.L) ، ذو معدل رج يتراوح بين (10-250) دورة / دقيقة ومزود بمثبت درجة الحرارة لتنقية عديد اليورثان والرج في التجارب الإستاتيكية Bach experimental . وأستخدم جهاز قياس الرقم الهيدروجيني و الماصة الآلية المذكورين في الفصل الثاني . وجميع الزجاجيات المستخدمة تم غمرها بحمض النيتريك (20 % v/v) ثم غسلت بالماء المقطر عالي النقاوة قبل استخدامها.

وقد استخدمت الأعمدة الزجاجية (18 cm x 15 mm i.d) في عمليات الإستخلاص بواسطة عديد اليورثان الصلب و باستخدام كروماتوجرافيا العمود .

4.2.2 الكيماويات :

Chemicals

جميع الكيماويات المستخدمة هي مواد عالية النقاوة analytical reagent grade . وقد تم الحصول على ماء مقطر عالي النقاوة باستخدام الجهاز المذكور في الفصل الثاني . كما حضر محلول من كاشف (BDH) Procaine HCl ($PQ^+.Cl^-$) بتركيز (0.1% w/v) ، الموضح تركيبه بالشكل (4.1) ، بإذابة الوزن الدقيق في الماء المقطر عالي النقاوة. وتم تحضير محلول كبريتات الكاديوم ($1000 \mu g mL^{-1}$) BDH وحضر منه سلسلة من المحاليل ذات تراكيز مختلفة

عن طريق التخفيف في المجال ($0.05-100 \mu\text{g mL}^{-1}$) بالماء المقطر . وتم استخدام محلول يوديد البوتاسيوم بتركيز (10 % w/v) . وقد حضرت محاليل (1 % w/v) من Sodium dodecyl sulphate ,SDS, (BDH), Benzyldimethyl-n-hexadecyl-ammonium chloride, $\text{BHA}^+.\text{Cl}^-$, Triton X-100 (Analar) and (BDH) في الماء المقطر عالي النقاوة . و عولج البولي يورثان المحمل وغير المحمل بالكاشف بمحاليل ذات تركيز (0.1 % w/v) من Trioctylamine (TOA), Tributylphosphate (TBP) and Nitrophenyl octylether (NPO). وأستخدمت سلسلة من محلول منظم بريتون – روبنسون له رقم هيدروجيني (2-11) pH لضبط الرقم الهيدروجيني لوسط التفاعل وتم تحضيره طبقاً لما هو موضح في الفصل الثاني.

وتلخص طريقة تجهيز عديد اليوريثان PUFs بأن يقطع الفوم الأساسي Foam sheets الى مكعبات (10-15 mm edge) ، ثم يغسل وينقى وفي النهاية يجفف عند درجة 80°C في فرن لمدة ساعتين طبقاً لما نشر مسبقاً [Bhasker et al., 2004;El-Shahawi and Nassif,2003a] .

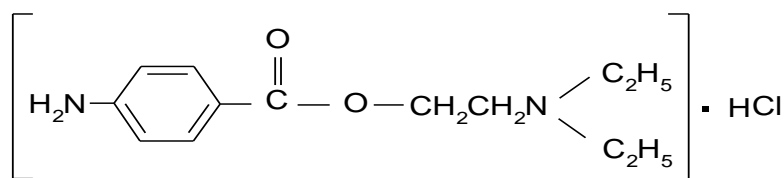


Fig.4.1. Chemical structure of procaine hydrochloride .

4.2.3 تحضير عديد اليوريثان المحمل بالكاشف: Preparation of reagent foam

يحضر عديد اليوريثان المحمل بالكاشف بوضع المكعبات الجافة في المحلول المائي المحتوي على كاشف Procaine تركيزه (0.1 % w/v) وبنسبة (50 mL/g dry foam) مع التقليب الجيد لمدة 30 دقيقة . ومن ثم تعصر مكعبات PUFs المحملة بالكاشف وتجفف كما نشر سابقاً [El-

. Shahawi et al., 2003b ;El-Shahawi and El- Sonbati, 2005b; Braun et al., 1985]

4.2.4 تحضير عمود عديد اليوريثان: Preparation of PUF's packed glass column

يعبأ العمود الزجاجي بعمود اليوريثان المحمل بالكاشف ويضغط بتطبيق طريقة الشفط Vacuum method ليكون العمود ممتلئاً بمكعبات عديد اليوريثان والتخلص من الفراغات بينهما [Braun et al., 1985] شكل (4.2) ، حيث يعبأ العمود بمكعبات عديد اليوريثان المحمل بالكاشف بتجانس وذلك بتطبيق ضغط لطيف بقضيب زجاجي لتخفيض حجم عديد اليوريثان إلى الثلث تقريباً من الحجم الأصلي . ولتفادي وجود فقاعات الهواء أثناء خطوة ضغط عديد اليوريثان يوصل الصنبور (1) إلى مضخة تفريغ بينما الصنبور (2) مغلق شكل (4.2) . وبعد 10 دقائق من التفريغ يسمح للماء المقطر عالي النقاوة بملء العمود تدريجياً خلال الصنبور (2) بينما الصنبور (1) مغلق .

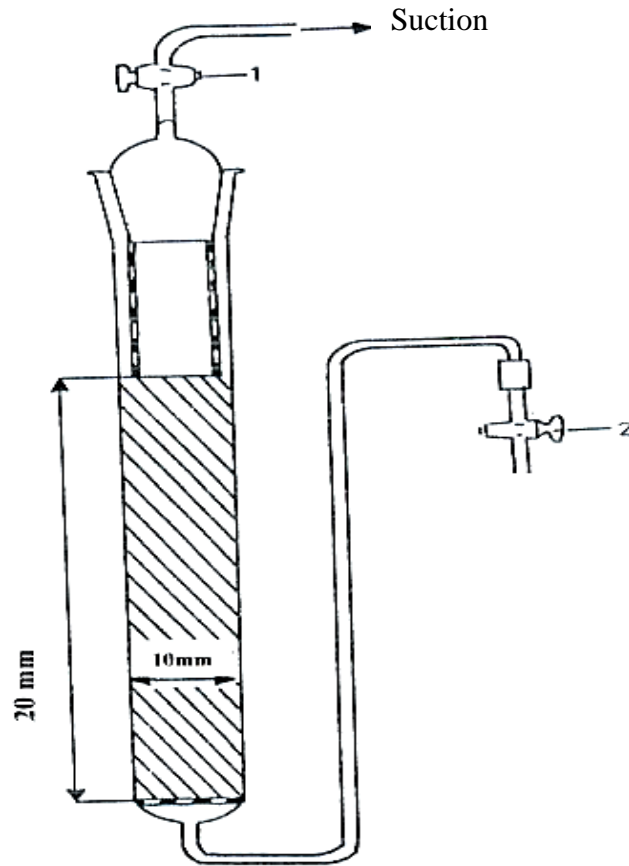


Fig.4.2 .Polyurethane foam column in packing step .

4.2.5 الطريقة المستخدمة :

Batch (Staticwise experiments)

4.2.5.1 التجارب الاستاتيكية :

تم أخذ وزن دقيق (0.1 ± 0.01 g) من عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل في وعاء زجاجي جاف سعة (250 mL) ، ومزج مع 50 mL من المحلول المائي المحتوي على أيونات الكاديوم وبتركيز $40 \mu\text{g mL}^{-1}$ وزيادة من KI وعند درجة حرارة 25 ± 0.1 °C وعند pH المطلوبة من محلول منظم (B-R) (pH 2-11) . وبعد رج المحلول في الهزاز الميكانيكي لمدة ساعة يفصل الطور الصلب ويحلل الكاديوم في المحلول المائي بجهاز ICP-OES تحت نفس الظروف العملية والتجريبية المذكورة في جدول (4.1) . تحسب كمية الكاديوم المتبقية على عديد اليوريثان عند الاتزان من الفرق بين تركيز الكاديوم المقاس في المحلول قبل الرج C_i وبعده C_f مع عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف ، وذلك بتطبيق المعادلة :

$$q_e = (C_i - C_f) v / w \quad (4.1)$$

حيث أن v و w هما حجم المحلول المائي (mL) و وزن عديد اليوريثان (g) ، على التوالي . أما النسبة المئوية للاستخلاص Extraction percentage (%E) ونسبة التوزيع Distribution ratio (D) للكاديوم المدمص على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف فتحسب كما نشر من قبل [El-Shahawi and Nassif, 2003a ; El-Shahawi et al., 2003b] وتبعاً للمعادلتين :

$$\%E = (C_i - C_f / C_i) \times 100 \quad (4.2)$$

$$D = (\%E / 100 - \%E) \cdot v / w \quad \text{mL g}^{-1} \quad (4.3)$$

وتبعاً لهذه الطريقة ، تم دراسة تأثير العوامل التحليلية المختلفة المؤثرة على نسبة الاستخلاص بشكل مفصل . وقد أجريت معظم التجارب العملية خمس مرات في درجة حرارة المعمل . وقد حسبت النسبة المئوية للاستخلاص (%E) ونسبة التوزيع (D) بمتوسط خمس قياسات ، و كانت الدقة في معظم الحالات $\pm 2\%$.

Column experiments

4.2.5.2 تجارب العمود :

يعبأ العمود بوزن دقيق ($1.0\pm 0.1g$) من عديد اليوريثان المحمل بالكاشف باستخدام طريقة الشفط [EL-Shahawi and Nassif, 2003a] . ثم يمرر خلال هذا العمود محلول مائي ذو حجم (0.1-2 L) ومحتوي على الكاديوم بتركيز مختلفة في المدى ($5-100 \mu g L^{-1}$) وعند رقم هيدروجيني 6 pH المضبوط بمحلول منظم B-R و بمعدل انسياب $5 mL min^{-1}$. وبما أنه يتم إدمصاص كامل للكاديوم على عديد اليوريثان المحمل بالكاشف لذلك يقدر الكاديوم في المحاليل الخارجة من العمود Effluent solutions باستخدام جهاز ICP-OES . ثم تستعاد أيونات الكاديوم المدمص كميأ من العمود بإمرار حمض النيتريك ($50 mL, 1.0M HNO_3$) بمعدل انسياب $5 mL min^{-1}$. يجمع بعد ذلك المحلول الخارج Eluate ثم يقدر الكاديوم باستخدام جهاز ICP-OES .

Analytical applications

4.2.6 التطبيقات التحليلية:

4.2.6.1 تحليل الكاديوم في عينات المياه:

Analysis of cadmium in water samples

يرشح محلول العينة (ماء الصنبور) (0.1-1.0 L) خلال $0.45 \mu m$ Membrane filter . ويضبط الرقم الهيدروجيني لمحاليل العينات (ماء الصنبور- المياه المعبأة) باستخدام محلول منظم B-R

عند pH=6 . ثم يضاف الكاديوم للعينات بتركيز كلي $1-0.001 \mu\text{g mL}^{-1}$ و يخفف بالماء إلى الحجم المطلوب في ورق قياسي . ثم تمرر العينة خلال عمود معبأ بعدد اليوريثان المحمل بالكاشف وبمعدل انسياب 5 mL min^{-1} . وتسترجع أيونات الكاديوم المتبقية في العمود المعبأ بعدد اليوريثان بواسطة حمض نيتريك (50 mL, 1.0M) وبمعدل انسياب 5 mL min^{-1} . ويقدر محتوى الكاديوم قبل الاستخلاص وبعد الاسترجاع في المحاليل الخارجة من العمود بجهاز ICP-MS ، وباستخدام المنحنى القياسي للمحاليل القياسية من كبريتات الكاديوم أمكن تحليل الكاديوم في عينات المياه .

Table.4.1. ICP-OES operational conditions for cadmium (II) determination

| Parameter | | |
|---|--|--------------|
| Rf power (kW) | طاقة معامل الإعاقة (كيلو وات) | 1050 |
| Plasma gas (Ar) flow rate, L min ⁻¹ | غاز البلازما (أرجون) معدل التدفق (لتر/ دقيقة) | 15 |
| Auxiliary gas (Ar) flow rate, L min ⁻¹ | الغاز المساعد (الأرجون) معدل التدفق (لتر/ دقيقة) | 0.2 |
| Nebulizer gas (Ar) flow rate, L min ⁻¹ | الغاز الخامل (الأرجون) معدل التدفق (لتر/دقيقة) | 0.80 |
| Pum rate, mL min ⁻¹ | معدل الضخ (مل / دقيقة) | 1.5 |
| Observation height, mm | الارتفاع الملاحظ (مم) | 15 |
| Integration time, s | زمن التكامل (ثانية) | 10 |
| Wavelength, nm | الطول الموجي (نانوميتر) لعنصر الكاديوم | Cd 214.44 |

أستخدمت الطرق الطيفية الحديثة ، مثل ICP-OES and ICP-MS على نطاق واسع لتقدير المعادن الثقيلة مثل الكاديوم . وبما أن هذه المعادن توجد في المياه بتركيز أقل من حدود الكشف (LOD) لهذه الأجهزة ، فقد اتجه الاهتمام إلى تطوير مدمصات صلبة مبتكرة حديثة لزيادة التركيز إنتقائياً Selective preconcentration ، والفصل Separation ، والتصنيف الكيميائي Chemical speciation ، للأيونات المعدنية قبل التحليل [Marchisio et al.,2005 ; Gavazov et al.,2006] . ويمثل عديد اليوريثان مدمصات رخيصة التكلفة وذات كفاءة جيدة ، بالإضافة لكونه وسط ملائم لزيادة التركيز مع وجود تطبيقات متعددة تشمل المركبات المختلفة سواء العضوية أو اللاعضوية [Cassella et al.,1999; El-Shahat et al.,2006; Hasany et al.,2001;Palagy and Braun, 1992] .

4.3.1 السلوك الاستقبالي لأيونات الكاديوم الثنائي على PUFs :

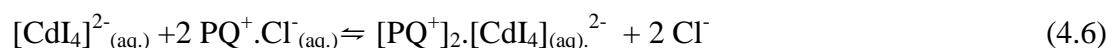
Retention profile of cadmium (II) onto the PUFs

أوضحت الدراسات المبدئية أن عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف $PQ^+.Cl^-$ يحتفظ بكمية من الكاديوم من المحلول المائي . وهذه الطريقة تجمع بين ميزتي سرعة العملية الحركية والانتقائية لأيونات الكاديوم المستخلصة من الوسط المائي . و تعتمد كمية أيونات الكاديوم المستخلصة من المحلول المائي والمدمصة على PUFs المحمل وغير المحمل بالكاشف على قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول المائي ، والذي يعتبر من أهم العوامل المؤثرة على تركيز الكاديوم المدمص لذلك تمت دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني أولاً . حيث تم تحضير سلسلة من المحاليل المائية 50 mL المحتوية على الكاديوم بتركيز (40 ppm) و

تغطي مدى واسع من الرقم الهيدروجيني (pH 2-11) وذلك باستخدام محلول منظم (B-R) .
يرج كل من هذه المحاليل مع (0.1g) من عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف لمدة
60 دقيقة في مقلب ميكانيكي عند درجة حرارة 25 ± 0.1 °C . وبعد قياس كمية الكادميوم المتبقية
في المحلول يتم حساب الكمية المدمصة على عديد اليوريثان . والنتائج ممثلة في الشكل رقم
4.3، ولقد أوضحت النتائج أن كمية الكادميوم المدمص على عديد اليوريثان المحمل وغير
المحمل بالكاشف تزداد بزيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول زيادة طفيفة حتى الرقم
الهيدروجيني pH = 6 . ويمكن الاستنتاج أن عملية الاستخلاص تتم بصورة بطيئة . وتتم عملية
الفصل طبقاً للمعادلات التالية :



At pH < 6



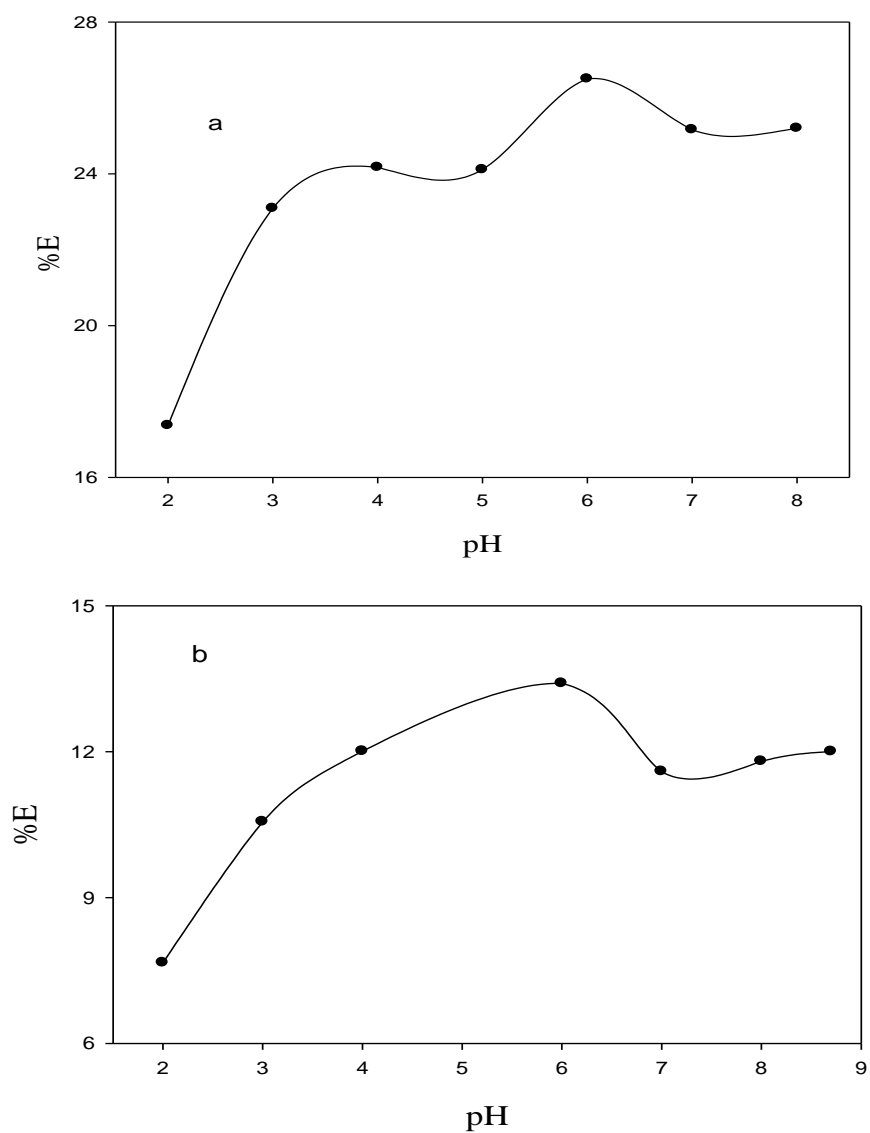


Fig.4.3. Plot of pH versus extraction percentage of cadmium (II) from aqueous solution onto unloaded (a) and PQ⁺.Cl⁻ (b) loaded PUFs at 25 ± 1 °C.

ولتحديد معاملات الثبات ($\log K_1$ & $\log K_2$) لمواقع الارتباط في عديد اليوريثان ($-\text{CH}_2$) و ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) و ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) مع $[\text{Cd}]^{2-}$ ، فإنه تم تطبيق معادلة (Scatchard) التي يمكن كتابتها كالتالي [Scatchard,1949 ; Schroeder and Chow, 1992] :

$$\frac{n}{[\text{Cd}]} = K(n_i - n) \quad (4.8)$$

حيث :

$$n = \frac{\text{weight of cadmium bound to foam (g)}}{\text{weight of foam (g)}} \quad (4.9)$$

K = معامل الثبات لأيون الكاديوم الثنائي على PUF .

n_i = التركيز الأقصى لأيون الكاديوم الثنائي المدمص بواسطة كل المواقع على PUFs .

$[\text{Cd}]$ = تركيز أيون الكاديوم الثنائي عند الاتزان في المحلول (M) .

برسم العلاقة بين $n/[\text{Cd}]$ مقابل n حصلنا على الشكل (4.4) ، الذي يوضح أن هناك أكثر من صنف واحد من المترابك له ثابت تكوين مستقل (K) كما يُظهر الشكل خطين مستقيمين لنوعين مختلفين من مواقع الارتباط في PUF [Mantoura and Riley,1975] . وقد أمكن حساب معاملات الثبات $\log K_1$ و $\log K_2$ للأصناف المدمصة من الميل المتحصل عليه من الشكل (4.4) ، حيث أن $\log K_1 = 4.95$ و $\log K_2 = 4.48$ وكذلك ، $n_{i1} = 0.015 \text{ mol g}^{-1}$ و $n_{i2} = 0.024 \text{ mol g}^{-1}$. وقيمة معاملات الثبات تشير إلى أن ادمصاص المكونات يحدث بسهولة عند الموقع K_1 وقد يعزى ذلك إلى وجود مجموعة الإيثر ($-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$) التي تؤمن ثبات أكثر من مجموعة الأמיד ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) (موقع K_2) . علاوة على ذلك ، فإن القيمة العالية لمعاملات الثبات K_1 و K_2 تشير إلى كلا موقعي الارتباط على PUFs .

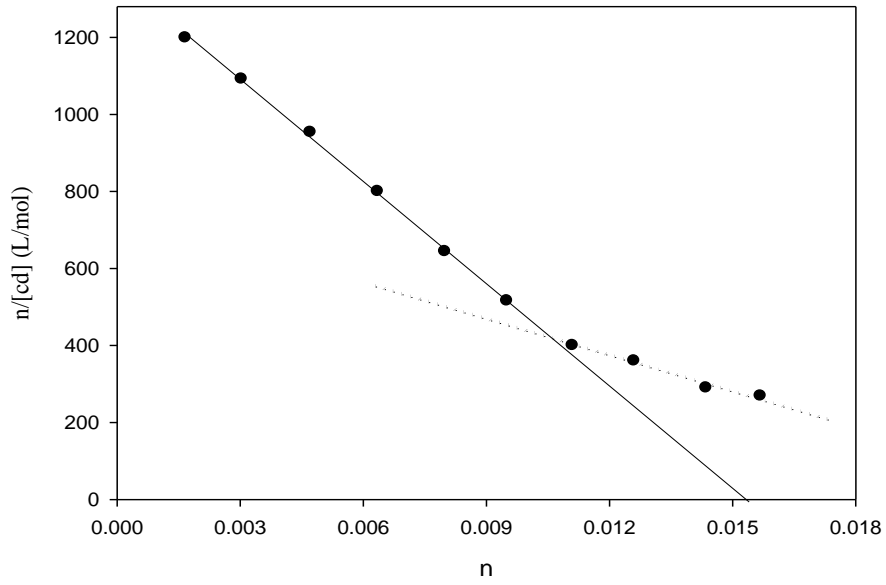


Fig. 4.4. Scatchard plot for the $[\text{CdI}_4]^{2-}$ retention from the aqueous solution onto PUFs in the presence of excess KI (10% w/v).

تمت دراسة تأثير زمن الرج Shaking time على السلوك الاستقبالي لأيونات الكاديوم في الأوساط المائية عند الرقم الهيدروجيني $\text{pH} = 6$ على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل

بالكاشف . وقد أمكن حساب النسبة المئوية ومعاملات التوزيع لعملية الاستخلاص لأيونات الكادميوم بعد الرج مع PUFs لفترات زمنية مختلفة كما تم توضيحه سابقاً . حيث تم أخذ وزن دقيق (0.1 جم) من مكعبات عديد اليوريثان ورجها لأزمنة مختلفة حتى ساعتين في مقلب ميكانيكي وعند درجة حرارة 25 ± 0.1 °C مع 50 mL من محلول مائي يحتوي على أيونات الكادميوم بتركيز ($40 \mu\text{g mL}^{-1}$) . والنتائج الموضحة في الشكل (4.5) تدل على أن ادمصاص أيونات الكادميوم في البداية يكون بطيئاً ويصل إلى أقصى قيمة ثابتة بعد 60 دقيقة من زمن الرج . وتشير نتائج التغير في متوسط نسبة الاستخلاص لأيونات الكادميوم من الوسط المائي بواسطة PUFs إلى زيادة كفاءة الاستخلاص بزيادة زمن الرج حتى يصل الى 60 دقيقة . لذلك فإن زمن الرج 60 دقيقة تم اختياره لجميع الدراسات اللاحقة كقيمة نموذجية .

ولقد حسبت فترة نصف الزمن لعملية الاستخلاص ($t_{1/2}$, Half time of extraction step) من العلاقة بين ($-\log(C_i - C_f) / C_i$) مقابل الزمن [El-Shahawi,2005b] ، والنتائج موضحة بالشكل (4.6) . وقد وجد في حالة عديد اليوريثان المحمل بالكاشف وغير المحمل أن زمن نصف العمر ($t_{1/2}$) للوصول إلى 50% من تشبع سعة الادمصاص له قيمة في المدى (1.2-1.4 دقيقة وكذلك (1-1.2) دقيقة ، على التوالي .

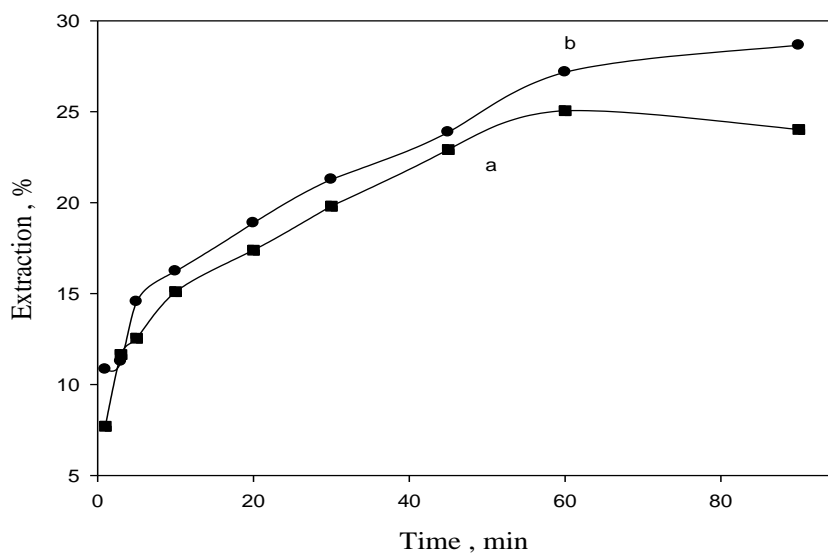


Fig. 4.5. Effect of shaking time on the retention of cadmium(II) from aqueous media onto unloaded (a) and PQ⁺.Cl⁻ (b) PUFs immobilized at 25 ± 1 °C and pH = 6 .

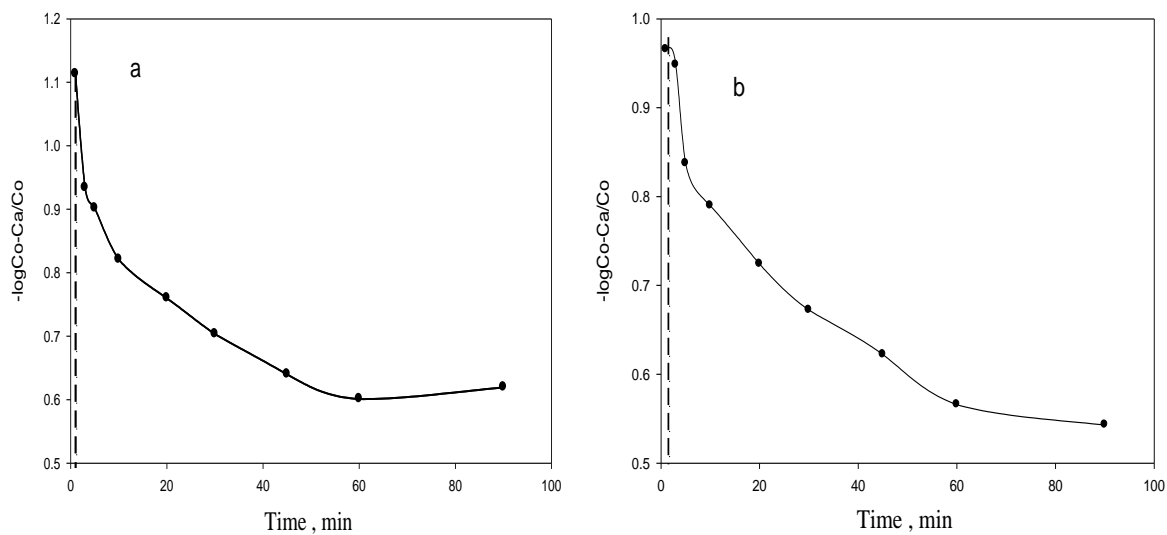


Fig.4.6. Rate of cadmium (II) retention from aqueous solutions at pH = 6 onto unloaded (a) and PQ⁺.Cl⁻ (b) immobilized PUFs at 25±1 °C .

إن درجة استقطاب الوسط (المذيب) ربما يؤثر على ادمصاص الكاديوم بواسطة عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف ($0.1 \pm 0.02 \text{ g}$) ، لذا تمت دراسة ذلك برج كلاهما في محلول حجمه 50 mL وفي وجود تركيز $40 \mu\text{g mL}^{-1}$ من الكاديوم لمدة ساعة في المحلول المائي pH=6 المحتوي على تراكيز مختلفة تقع في المدى (0 - 15% v/v) من الإيثانول عند درجة حرارة $25 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. والشكل (4.7) يوضح العلاقة بين $\log D$ مقابل المحتوى الإيثانولي للكاديوم المستخلص بواسطة PUFs . وتبين النتائج أن الاستخلاص يقل بزيادة تركيز الإيثانول حتى يثبت تقريباً عند قيمة 5% و 10% من الإيثانول ، في حالة عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف ، على التوالي . ويمكن تفسير هذا التغير لتغير الوسط المحيط بأيون الكاديوم إضافة الى ذلك ثابت العزل الكهربائي قل بوجود الإيثانول .

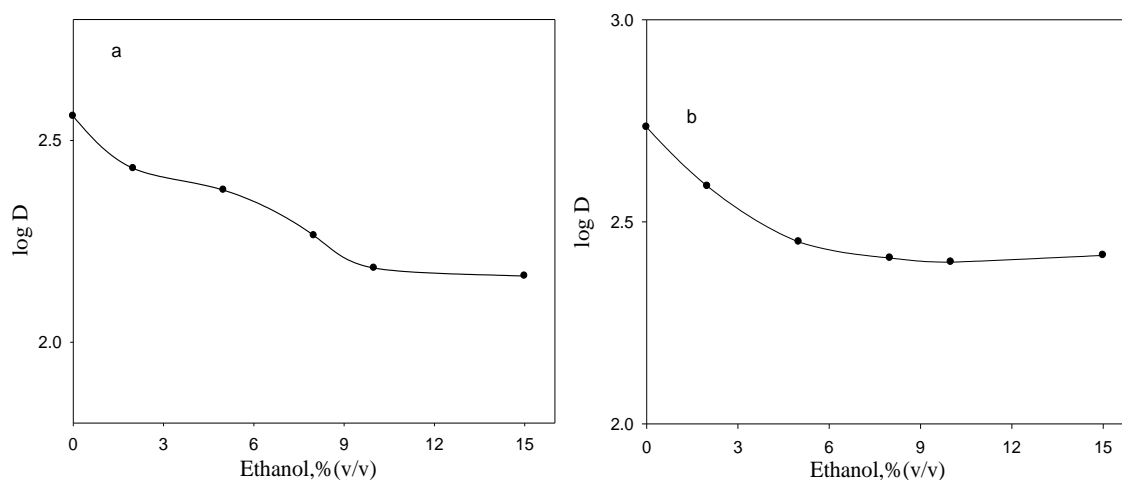


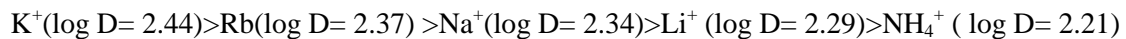
Fig.4.7. Plots of the $\log D$ versus ethanol percentage (% v/v) for the cadmium (II) uptake from aqueous solutions at pH 6 onto unloaded (a) and $\text{PQ}^+.\text{Cl}^-$ (b) immobilized PUFs at $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

وقد تم تعيين تأثير كمية الطور الثابت على استبقاء الكاديوم على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف ، وذلك برج سلسلة من المحاليل المائية (50 mL) المحتوية على الكاديوم بتركيز ($40 \mu\text{g mL}^{-1}$) لمدة ساعة مع أوزان مختلفة (0.1 - 0.3 g) من عديد اليوريثان غير المحمل والمحمل بكاشف $\text{PQ}^+.\text{Cl}^-$. و يتبين من النتائج أن ادمصاص الكاديوم على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف يزيد مع زيادة كمية الطور الثابت . لذلك فإنه في جميع الدراسات اللاحقة تم استخدام وزن قدره 0.3 g من عديد اليوريثان .

وتم دراسة تأثير القوة الأيونية للمحلول وحجم الكاتيونات القلوية المختلفة ($\text{Li}^+,\text{Na}^+,\text{K}^+,\text{NH}_4^+$ and Rb^+) كملح محتوي على أيون الكلوريد وبتراكيز مختلفة (0.01-0.2M) على إدمصاص أيونات الكاديوم على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف . وذلك من خلال تحضير سلسلة من المحاليل (50 mL) المحتوية على ($40 \mu\text{g mL}^{-1}$) من الكاديوم وتراكيز مختلفة من الأملاح (RbCl , LiCl , NaCl , KCl , NH_4Cl) (0.01-0.2M) وعند $\text{pH}=6$ و التي يتم رجها لمدة 60 دقيقة مع ($0.1\pm 0.02\text{g}$) من عديد اليوريثان . و تظهر النتائج أن هناك زيادة طفيفة في ادمصاص الكاديوم في وجود (LiCl , NaCl , KCl , NH_4Cl and RbCl) . و ترتيب الاستخلاص في حالة عديد اليوريثان المحمل بالكاشف يكون تبعاً للترتيب التالي :



أما في حالة عديد اليوريثان غير المحمل بالكاشف فان ترتيب الاستخلاص يكون طبقاً للتالي:



ولقد تم أيضاً دراسة تأثير حجم العينة (25-500 mL) للمحلول المائي المحتوي على الكادميوم عند الرقم الهيدروجيني pH=6 على ادمصاص الكادميوم على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف (0.1± 0.02g) عند 25±0.1 °C . و أوضحت النتائج أن نسبة استخلاص الكادميوم تقل مع زيادة حجم العينة . كما وجد أن نسبة الادمصاص للكادميوم على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف تقل بزيادة حجم العينة في المدى المدروس بنسبة 34.83% و 22.74% ، على التوالي .

تمت دراسة تأثير الملدنات plasticizer مثل Tributylphosphate (TBP) و Nitrophenyl octylether (NPO) و Trioctylamine (TOA) على ادمصاص الكادميوم على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بكاشف $PQ^+.Cl^-$. حيث تم خلط 100 mL (0.1% v/v) من محاليل هذه الملدنات مع مكعبات عديد اليوريثان المحمل بكاشف $PQ^+.Cl^-$ وغير المحمل ثم يتم الخلط والتجفيف تبعاً للطريقة التي سبق ذكرها في طريقة تحضير عديد اليوريثان المحمل بالكاشف . و النتائج موضحة في الجدول رقم (4.2) . ولقد أوضحت النتائج أن كفاءة الإستخلاص بالنسبة لعديد اليوريثان المحمل بكاشف $PQ^+.Cl^-$ تتبع السلوك الآتي :



ومن ناحية أخرى ، فإن كفاءة الإستخلاص بالنسبة لعديد اليوريثان غير المحمل بالكاشف فتتبع السلوك الآتي :



ولدراسة تأثير المواد ذات النشاط السطحي Surface active agents الأنيونية (SDS) والمتعادلة (Triton-X 100) والكاتيونية ($BHA^+.Cl^-$) على ادمصاص الكاديوم بواسطة عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف $PQ^+.Cl^-$ في وجود أو غياب الملدنات قيد الدراسة، حضرت سلسلة من المحاليل المائية المحتوية على الكاديوم بتركيز (40 ppm) ثم تم رجها لمدة ساعة واحدة مع ($0.1 \pm 0.02g$) من مكعبات عديد اليوريثان و (1% v/v) من المواد ذات النشاط السطحي . وقد أوضحت النتائج الملخصة في جدول (4.2) أن أعلى كفاءة إستخلاص للكاديوم على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف كانت في حالة استخدام $BHA^+.Cl^-$ كمادة ذات نشاط سطحي يلي ذلك حالة عدم إستخدام هذه المواد ، بينما كانت قيم كفاءة الاستخلاص متقاربة تقريباً عند إستخدام SDS و Triton .

Table.4.2. Effect of plasticizer and surfactant on the sorption profiles of cadmium (II) from aqueous solutions (pH 6) onto unloaded (A) and $PQ^+.Cl^-$ (B) immobilized PUFs at 25 ± 1 °C

| Foam kind | D | | | |
|-----------|--------------------|--------|--------------|--------------|
| | Without Surfactant | SDS | Triton-X 100 | $BHA^+.Cl^-$ |
| A | 112.82 | 125.00 | 125.00 | 228.06 |
| A + TOA | 148.06 | 42.86 | 32.07 | 354.46 |
| A + TBP | 95.03 | 28.42 | 28.65 | 528.87 |
| A + NPO | 77.22 | 21.26 | 17.99 | 253.84 |
| B | 249.77 | 101.82 | 91.33 | 406.68 |
| B + TOA | 214.53 | 136.64 | 176.18 | 518.60 |
| B + TBP | 138.52 | 112.38 | 138.12 | 429.75 |
| B + NPO | 71.17 | 120.95 | 122.59 | 401.98 |

وفي تجارب الفصل الاستاتيكية ، دُرس تأثير التركيزات المختلفة من الكاشف $PQ^+.Cl^-$ (0.02 - 0.14% w/v) سواء مع مكعبات عديد اليوريثان المحمله بهذه التراكيز أو غير المحمله به في (50 mL) من المحلول المائي المحتوي على الكادميوم بتركيز (40 ppm) وعند $pH=6$ ، حيث يرج هذا المحلول مع ($0.1 \pm 0.02g$) من مكعبات عديد اليوريثان الجاف لمدة 60 دقيقة . ثم تحسب كمية الكادميوم المتبقية على مكعبات عديد اليوريثان والنسبة المئوية للاستخلاص ونسبة التوزيع ، والنتائج توضح عدم وجود تأثير معنوي في نسبة الاستخلاص بزيادة تركيز الكاشف . وقد تم اختيار التركيز (0.06 %) من الكاشف سواء على عديد اليوريثان المحمل أو غير المحمل بالكاشف في جميع الدراسات اللاحقة .

وتم أيضاً دراسة تأثير تركيز محلول يوديد البوتاسيوم في المدى (0.03-0.3 M) على ادمصاص الكادميوم الذي تركيزه (40 ppm) . وقد دلت النتائج الموضحة في الشكل (4.8) أن نسبة كفاءة الإستخلاص تزداد بزيادة تركيز محلول يوديد البوتاسيوم حتى تصل لأعلى قيمة لها عند تركيز 0.2 M من يوديد البوتاسيوم .

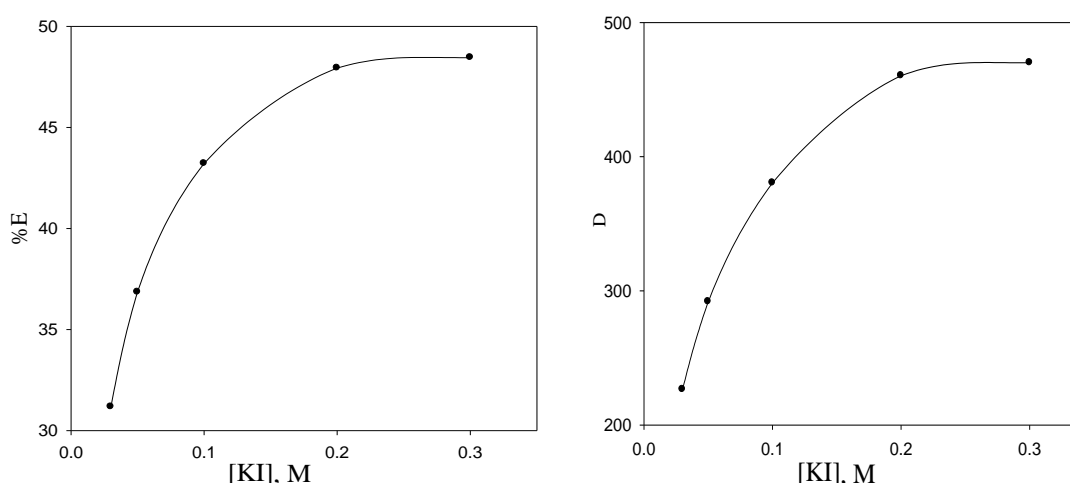


Fig.4.8. Plots of the KI concentration on the sorption profiles of cadmium (II) from aqueous solutions of $pH 6$ onto PUFs at 25 ± 1 °C.

4.3.2 السلوك الحركي للكاديوم الثنائي المستبقى على عديد اليوريثان :

Kinetic behavior of cadmium (II) retention onto the PUFs

وجد من التجارب الإستاتيكية ، أن ادمصاص أيونات الكاديوم يكون سريعاً على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف عند pH=6 . وهذه النتيجة مدعومة بمعدل (t_{1/2}=1.25) دقيقة لادمصاص أيونات الكاديوم على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف . لذلك فإن خطوة ادمصاص الكاديوم على الطور الثابت المستخدم قد أخضعت إلى النموذج الحركي (Morris –Weber Model) [Weber and Morris,1964; Weber and Morris (Morris –Weber Model) 1963] حسب المعادلة :

$$q_t = R_d (t)^{1/2} \quad (4.10)$$

حيث أن q_t تركيز الكاديوم المدمص على PUFs (μmol g⁻¹) وعند زمن t (ثانية) ، R_d ثابت معدل انتقال أيونات الكاديوم في المحلول (μmol g⁻¹ min⁻¹) (Rate of intraparticle transport) الذي يكون سريعاً في الخطوة الأساسية وبطيئاً خلال مرور الزمن . وتم حساب قيم R_d من ميل الخطين في منحنى نموذج Morris -Weber شكل (4.9) وقد كانت تساوي (3.60 and 3.09 μmol g⁻¹sec⁻²) مع معامل ارتباط (R²= 0.989 - 1) لعديد اليوريثان المحمل و (0.766 μmol g⁻¹sec⁻²) مع (R²= 0.986 - 1) لغير المحمل بالكاشف . الإختلاف في الميل للبولي يوريثان غير المحمل والمحمل بالكاشف في الغالب يكون بسبب وجود إختلاف في حجم المسامات . وقيم R_d توضح أن خطوة إنتشار الجزيئات الداخلية يمكن إعتبارها كخطوة

التحكم بالمعدل . وهذه الخطوط لا تمر بنقطة الأصل مؤكدة أن جزيئات Film تنتشر مع انتشار الجزيئات الداخلية [Saeed and Rusheed, 2002; Ferreira et al.,2002] .

وعند رسم العلاقة بين q_t مقابل الجذر التربيعي للزمن $t^{1/2}$ أمكن الحصول على علاقة خطية في المرحلة الأولية كما هو موضح بالشكل (4.9) ، ($R^2= 0.989$) لعديد اليوريثان المحمل و ($R^2= 0.986$) لغير المحمل بالكاشف . ويصل هذا المنحنى إلى قيمة ثابتة عند زيادة زمن الرج لأكثر من ساعة . كذلك يتضح أن نسبة الانتشار Diffusion rate كانت سريعة في المرحلة الأولى ثم أبطأت بزيادة زمن الرج . توضح أن خطوة الاستبقاء تكون بانتشار Film عند الخطوة الابتدائية للإستخلاص .

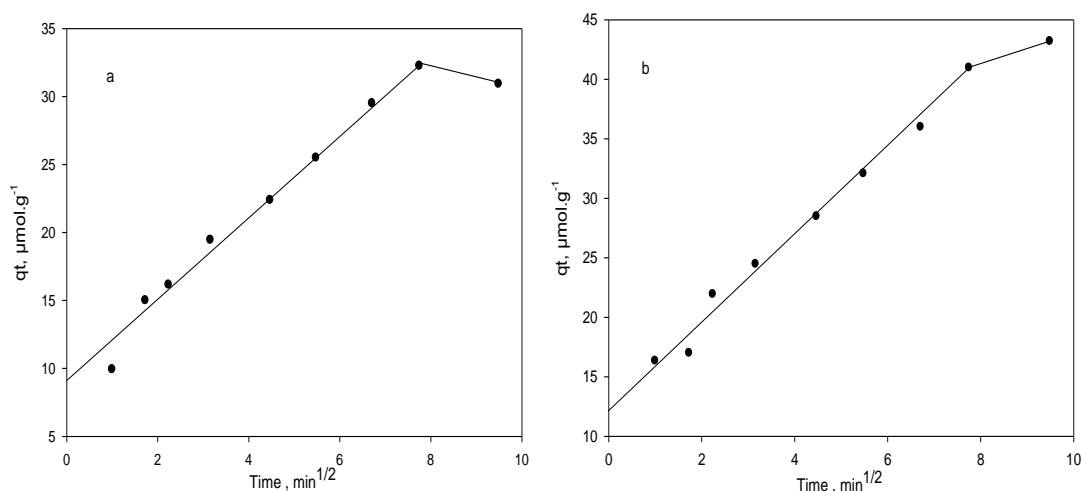


Fig.4.9. Plot of the sorbed concentration of cadmium(II) from aqueous media at pH 6 onto unloaded (a) and $\text{PQ}^+.\text{Cl}^-$ treated (b) PUFs versus square root of time .

وقد طبق نموذج لاجرجرين Lagergren model لدراسة كينتيكية عملية الإدمصاص لأيونات الكادميوم على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف ، وذلك بتطبيق المعادلة التالية [Lagergren and Sven,1898; Hasany et al.,2001] :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k t / 2.303) \quad (4.11)$$

حيث أن تركيز أيونات الكادميوم المستخلصة على عديد اليوريثان عند الاتزان لكل وحدة كتلة من الطور الصلب (mol g^{-1}) ، q_t كمية الأيونات المستخلصة على PUFs عند زمن t ، k ثابت الاتزان (ثابت السرعة الكلي) Overall rate constant لتفاعل من الرتبة الأولى خلال خطوات الاستبقاء (ثانية⁻¹) ، t الزمن بالثانية . برسم العلاقة بين $\log (q_e - q_t)$ مقابل الزمن نحصل على معادلات خطية شكل (4.10) وبمعامل ارتباط ($R^2=0.95$) لعديد اليوريثان المحمل و ($R^2=0.95$) لغير المحمل بالكاشف. قيم k أمكن حسابها من الميل ووجد أنها (0.037 ثانية⁻¹) لعديد اليوريثان المحمل و (0.043 ثانية⁻¹) لغير المحمل بالكاشف ، وباقتراح ميكانيكية من الرتبة الأولى لاستبقاء الكادميوم على نوعي المدمص المستخدم . تأثير تركيز Absorbate تمت دراسته ، وأوضحت النتائج أن ، قيمة K_{Lager} تزداد بزيادة تركيز المدمص مؤكداً تشكيل طبقة أحادية Monolayer من Cd(II) على سطح Adsorbent المستخدم كما في طبيعة ميكانيكية الرتبة الأولى لخطوات الإستبقاء [Lagergren,1898] .

النتائج المتحصل عليها في ضوء معادلة Lagergren أكدت بتطبيق نموذج (Bhattacharya- Venkobachar Kinetic Model)(B-V) طبقاً للمعادلة :

$$\log [1 - u(t)] = - k_{Bhatt} t / 2.303 \quad (4.12)$$

حيث أن :

$$u(t) = [C_i - C_t / C_i - C_e] \quad (4.13)$$

k_{Bhatt} = ثابت السرعة الكلي بالثانية⁻¹ ، t = الزمن بالثانية .

C_t = تركيز أيون الكاديوم $mg L^{-1}$ عند زمن معين .

C_e = تركيز أيون الكاديوم المستخلص $mg L^{-1}$ على عديد اليوريثان عند الاتزان.

وبرسم العلاقة بين $\log [1-u(t)]$ مقابل الزمن t لكلا نوعي PUFs أمكن الحصول على الشكل (4.11) ومن قيم الميل للمنحنيات الخطية المستقيمة أمكن حساب قيم ثابت السرعة k_{Bhatt} وقد بلغت قيم k لعديد اليوريثان غير المحمل بالكاشف 0.04 ثانية⁻¹ وللمحمل بالكاشف 0.03 ثانية⁻¹ . وهذه القيم قريبة جداً من القيم المتحصل عليها من نموذج Lagergren وتزودنا بدليل إضافي على ميكانيكية الرتبة الأولى لإستبقاء أيونات الكاديوم الثنائي خلال البولي يورثان المحمل وغير المحمل بالكاشف تحت الدراسة . مما يوضح إمكانية استخدام عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف في استخلاص تراكيز متناهية الصغر من الكاديوم من الأوساط المائية .

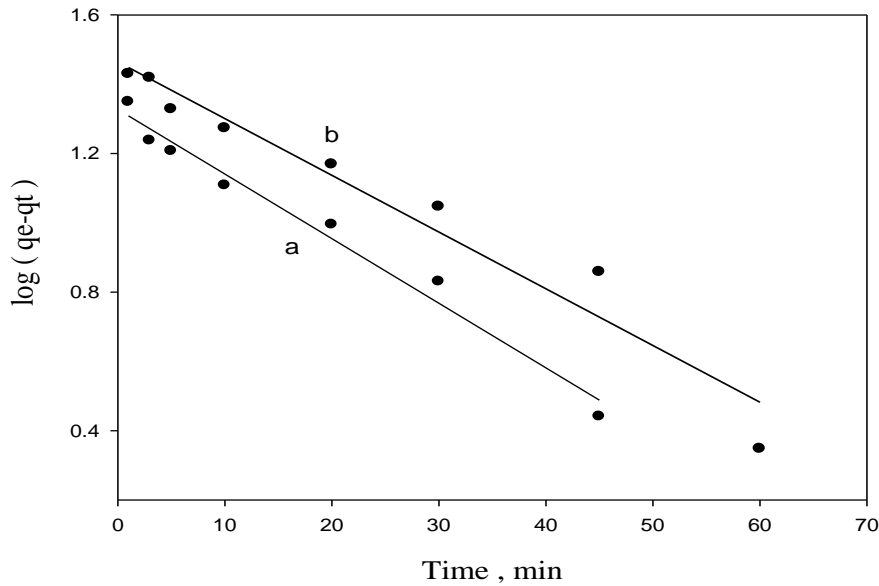


Fig. 4.10. Lagergren plots of the kinetics of cadmium (II) sorption from aqueous media at pH 6 onto unloaded (a) and $PQ^+.Cl^-$ (b) loaded PUFs.

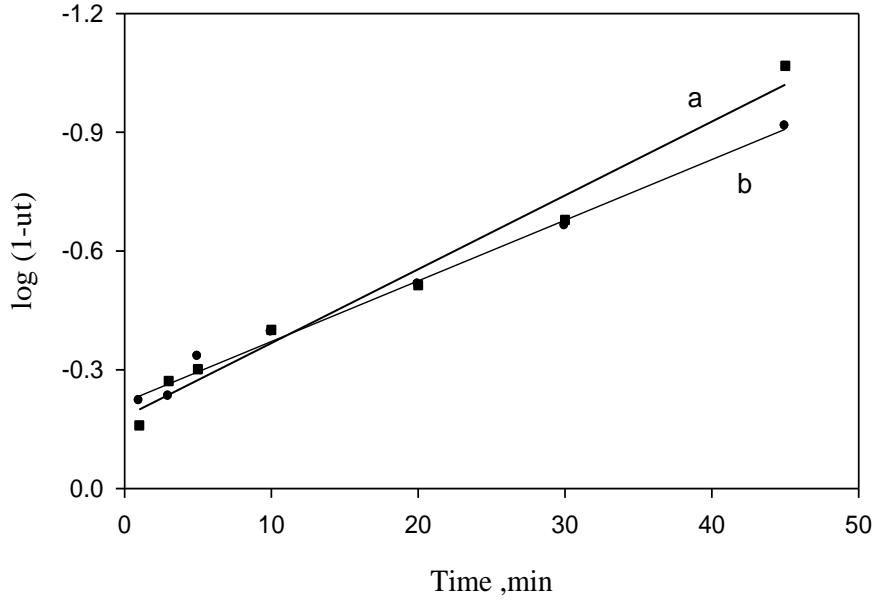


Fig.4.11. Bhattacharya- Venkobachar plots of cadmium (II) uptake from aqueous solution of pH 6 onto unloaded (a) and $PQ^+.Cl^-$ (b) immobilized PUFs.

و قيمة Bt أمكن حسابها لكل القيم بتطبيق معادلة [Reichenberg, 1972]:

$$Bt = -0.4977 - 2.303 \log (1-F) \quad (4.14)$$

حيث إن (F) هي الدالة الرياضية $(F = q_t / q_e)$ لنسبة كسر الجزء المدمص من الأيونات (q_t) عند زمن t والجزء المدمص من الأيونات عند الاتزان (q_e) $(\mu\text{mol g}^{-1})$.

ويشير الشكل (4.12) إلى العلاقة الخطية حتى 50 دقيقة بين Bt و الزمن عند $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ للكادميوم المدمص على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف . وتؤكد هذه النتائج سلوك نموذج Morris –Weber ، من حيث أن الخط المستقيم لا يمر بنقطة الأصل . ويمكن تفسير السلوك لهذه النتائج على أن ميكانيكية ظاهرة انتشار الجسيمات Particle diffusion تمثل الميكانيكية الأكثر فاعلية والأكثر تواجداً ومشاركة عند فصل أيونات الكادميوم من المحاليل

المائية باستخدام عديد اليورثان المحمل وغير المحمل بالكاشف . الى أنها ليست الميكانيكية الوحيدة المسؤولة عن فصل أيونات الكاديوم . وبناءً على ذلك تتضمن عملية فصل وادمصاص أيونات $[CdI_4]^{-2}_{aq}$ على البولي يورثان ثلاث خطوات :

1- إنتقال أيونات $[CdI_4]^{-2}_{aq}$ من المحلول (Bulk transport) الى PUFs .

2- انتشار أيونات $[CdI_4]^{-2}_{aq}$ من خلال تكوين فيلم (film transfer) من الأيون على مواضع الادمصاص النشطة في PUFs .

3- تكوين مترابك أيوني ثلاثي Ternary complex associate ذو صيغة $[PQ]^{+}_2.[CdI_4]^{-}$ المرتبط بالبولي يورثان PUFs .

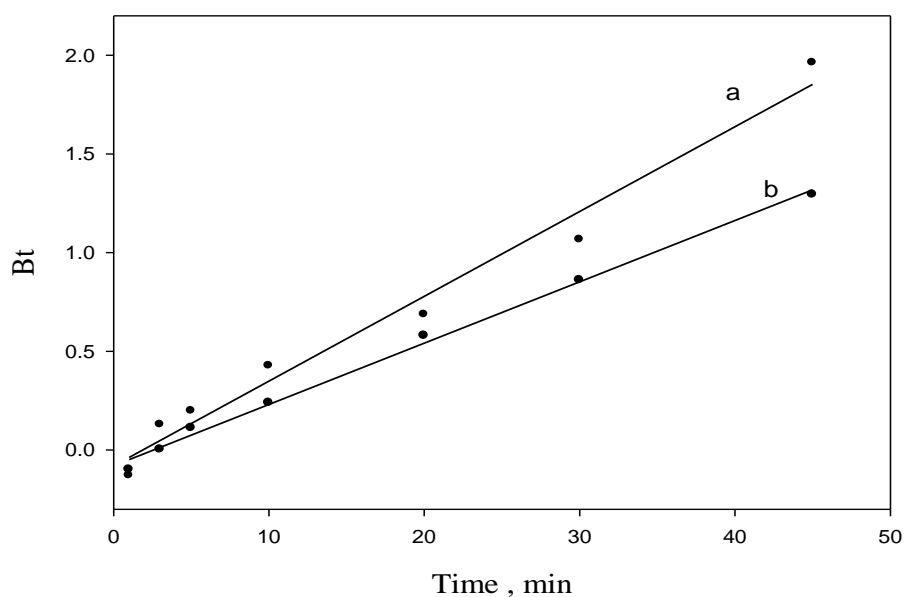


Fig.4.12. Reichenburg plot of cadmium sorption from aqueous solution at pH 6 onto unloaded (a) and $PQ^{+}.Cl^{-}$ (b) immobilized foams at $25\pm 0.1^{\circ}C$.

4.3.3 السلوك الإدمصصي الأيزوثيرمي لأيونات الكاديوم:

Sorption isotherms of cadmium species onto PUFs sorbent

وجد أن أيونات الكاديوم المدمصه من المحلول المائي على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف يعتمد على التركيز الابتدائي للكاديوم ويمكن أن يصور بالسلوك الانتشاري لأيونات الكاديوم والسلوك الثيرموديناميكي . لذا تم تقدير السلوك الاستقبائي للكاديوم خلال مدى واسع من التراكيز (10-100 ppm) في المحاليل المائية وتحت الظروف المثالية التي تم تعيينها سابقاً . وقد وجد عند تركيز منخفض ومتوسط من الكاديوم أن كمية أيون المعدن المستقبى على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف يتغير خطياً مع تركيز أيونات الكاديوم في المحلول وهذا يتبع سلوك الرتبة الأولى . والنتائج موضحة في الشكل (4.13) الذي يشير الى العلاقة بين كمية أيونات الكاديوم المستبقاه على عديد اليوريثان مقابل التركيز المتبقي في الطور السائل . سعة الإدمصاص النسبي لأيونات Cd(II) على PUFs المحمل وغير المحمل بالكاشف توضح من السلوك الإدمصصي الأيزوثيرمي ووجد أنه 40 ± 0.9 & $30 \pm 0.85 \mu\text{g g}^{-1}$ لعديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف ، على التوالي.

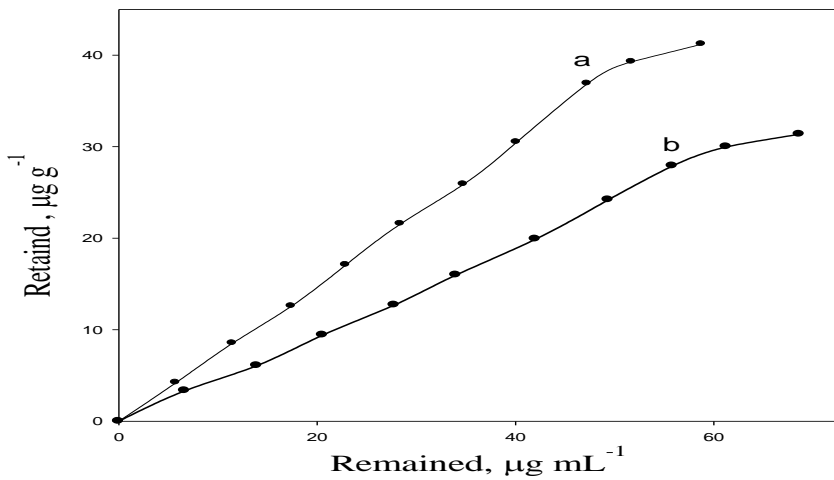


Fig.4.13. Sorption isotherms of cadmium (II) uptake from aqueous solutions at pH 6 onto unloaded (a) and $\text{PQ}^+.\text{Cl}^-$ treated (b) PUFs at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

وقد لوحظ أيضاً أن نسبة التوزيع تتناسب مع زيادة تركيز الكاديوم في المحلول المائي كما يوضحه الشكل (4.14) . معامل التوزيع للكاديوم المستبقى على المدمصات قيد الدراسة يتجه الى الزيادة في المحاليل الأكثر تخفيفاً . حيث أن قيمة D تقل مع زيادة تركيز الكاديوم، وذلك لأن غشاء المدمص يصبح مشبعاً بالأصناف المستبقاه $[CdI_4]^{-2}_{aq}$ بسرعة مع زمن رج (15-20 min) . ولتحديد ميكانيكية الفصل أمكن تطبيق العديد من النماذج المختلفة مثل نموذج لانجمير و فريندليش و دوبيني – رادوسكيفتش ايزوثيرم [Dubinin and Radushkevich, 1974; Freundlich, 1926; Langmuir, 1918] وذلك لدراسة السلوك الاستبقائي للكاديوم في المحلول المائي خلال مدى واسع من تراكيز الاتزان . ويعتمد نموذج ادمصاص لانجمير ايزوثيرم على الاعتبارات الحركية تبعاً للمعادلة الخطية التالية [Langmuir, 1918] :

$$C_e/C_{ads} = 1/Qb + C_e/Q \quad (4.15)$$

حيث أن C_e تركيز أيون الكاديوم عند الاتزان (mol L^{-1}) في المحلول . C_{ads} تركيز أيون الكاديوم المدمص على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف لكل وحدة كتلة من الطور الثابت عند الاتزان (mol g^{-1}) . Q ثابت لانجمير ويعبر عن سعة الادمصاص القصوى للمذاب لكل وحدة كتلة من المدمص المطلوب لتغطية السطح بطبقة أحادية . b ثابت الاتزان ويعبر عن طاقة الربط لادمصاص المذاب والذي لا يعتمد على درجات الحرارة . وبرسم العلاقة بين C_e/C_{ads} مقابل C_e أمكن الحصول على الشكل (4.15) الذي يوضح العلاقة الخطية خلال مدى تركيز الكاديوم قيد الدراسة . وقد حسبت عوامل الادمصاص Q و b لخطوات الادمصاص من الميل والجزء المقطوع من منحنى لانجمير شكل (4.15) وقد وجد أنها تساوي $Q = 1.34 \pm 0.02 \text{ mmol g}^{-1}$ و $b = 0.30 \text{ Lmol}^{-1}$ للكاديوم المدمص على عديد اليوريثان غير المحمل ، أما بالنسبة لعديد اليوريثان المحمل بالكاشف فكانت $Q = 0.92 \text{ mmol g}^{-1}$ و 0.27 . $b = \text{Lmol}^{-1}$.

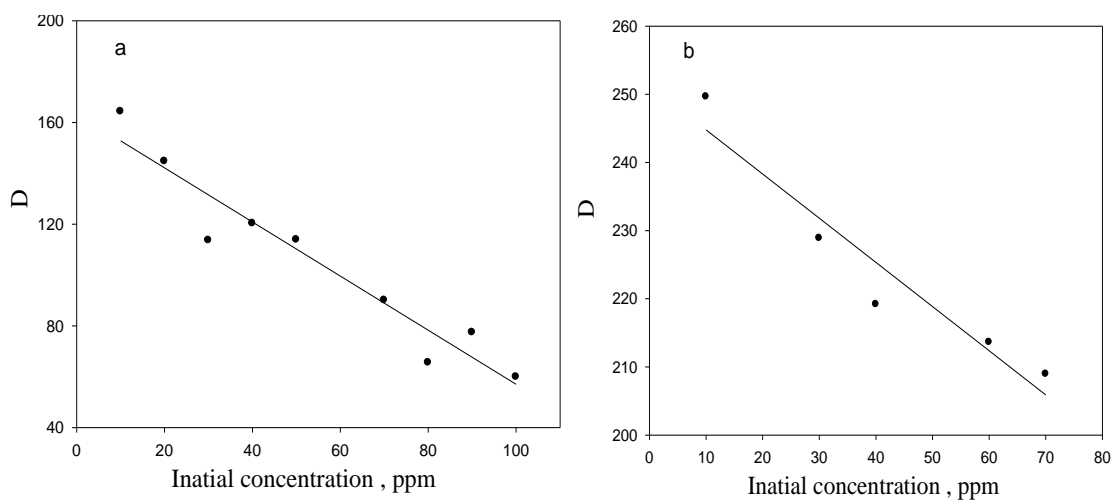


Fig.4.14. Plots of D versus initial cadmium (II) concentration from aqueous solutions of pH 6 onto unloaded (a) and $PQ^+.Cl^-$ (b) treated PUFs .

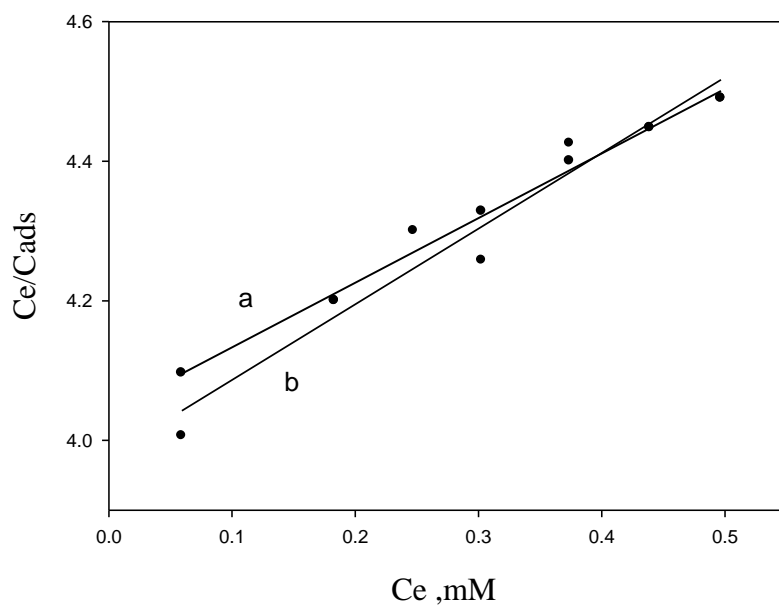


Fig.4.15. Langmuir sorption isotherms of cadmium (II) uptake from aqueous solutions of pH 6 onto unloaded (a) and $PQ^+.Cl^-$ (b) immobilized foams at 298 K.

كما تم تطبيق نموذج فريندليش ايزوثيرم [Freundlich,1926] خلال مدى واسع من التركيز لإمكانية تفسير سلوك استخلاص أيونات الكاديوم من المحاليل المائية . ونموذج فريندليش يوضح في المعادلة التالية :

$$\log C_{ads} = \log A + 1/n \log C_e \quad (4.16)$$

حيث أن A و 1/n تمثل عوامل فريندليش Freundlich parameter والتي تعبر عن مدى عدم تجانس سطح الطور الثابت وتوزيع المراكز النشطة على السطح ليقترب من سعة الإدمصاص القصوى (mol.g^{-1}) . وتوضح أيضاً توزيع المراكز النشطة وطاقتها لإدمصاص الأيون قيد الدراسة . وبرسم $\log C_{ads}$ مقابل $\log C_e$ شكل (4.16) أعطت خطوط مستقيمة خلال مدى تركيز واسع من تركيز الكاديوم في الطور السائل . وقيم A و 1/n التي تعبر عن درجة الإدمصاص والسطح فتحسب من الجزء المقطوع من محور الصادات والميل للشكل (4.16) ، والذي يساوي $A = 0.22 \text{ mol.g}^{-1}$ و $1/n = 0.98$ و $n=1.02$ للكاديوم المدمص على عديد اليوريثان المحمل و $A = 0.36 \text{ mol.g}^{-1}$ و $1/n = 0.99$ و $n=1.01$ لغير المحمل بالكاشف . وتوضح النتائج أن قيم 1/n أقل من الوحدة وهذا يدل على نقص السعة عند التراكيز الضئيلة وعدم تشبع عديد اليوريثان بأيونات الكاديوم . أما قيم العامل A فتدل على أن سطح عديد اليوريثان غير مشبع ويدل كذلك على وجود طبقات عديدة من المادة الممتزة على السطح .

كما أمكن أيضاً تطبيق نموذج Dubinin-Radushkevich (D-R) أيزوثيرم [Dubinin and Radushkevich,1974] وذلك لتحديد الفراغ المتاح للأيونات قيد الإدمصاص على سطح عديد اليوريثان طبقاً للمعادلة :

$$\ln C_{ads} = \ln K_{DR} - \beta C^2 \quad (4.17)$$

حيث أن كمية الكاديوم المدمص على وحدة الكتلة لعديد اليوريثان ، K_{DR} أقصى كمية مستخلصة من أيونات الكاديوم ، و β ثابت مرتبط بطاقة الانتقال للمذاب من وسط المحلول إلى الطور الصلب ، ϵ معامل بولانوي Polanyi potential والذي يمثل جهد الاستقطاب و الذي يعطى من المعادلة :

$$\epsilon = RT \ln (1+1/C_e) \quad (4.18)$$

حيث أن R هو الثابت العام للغازات وقيمته $R = 8.3 \times 10^{-3} \text{ KJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ و T درجة الحرارة المطلقة بالكيلفين .

وبرسم $\ln C_{ads}$ مقابل ϵ^2 لعملية استخلاص أيونات الكاديوم من المحاليل المائية أمكن الحصول على خط مستقيم في مدى التركيز لأيون الكاديوم كما في الشكل (4.17) . ويوضح الرسم أن نموذج (D-R) ايزوثيرم يمكن تطبيقه على ادمصاص الكاديوم على عديد اليوريثان المحمل بالكاشف وغير المحمل خلال مدى التراكيز قيد الدراسة .

وتحسب قيم β و K_{DR} من الميل والجزء المقطوع حيث وجد أن قيمة $\beta = 1.19 \times 10^{-7}$

و قيمة الثابت $K_{DR} = 3.09 \text{ mmol g}^{-1}$ للكاديوم المدمص على عديد اليوريثان

المحمل بالكاشف و لعديد اليوريثان غير المحمل بالكاشف كانت $\beta = 1.12 \times 10^{-8}$

و $K_{DR} = 4.82 \text{ mmol g}^{-1}$.

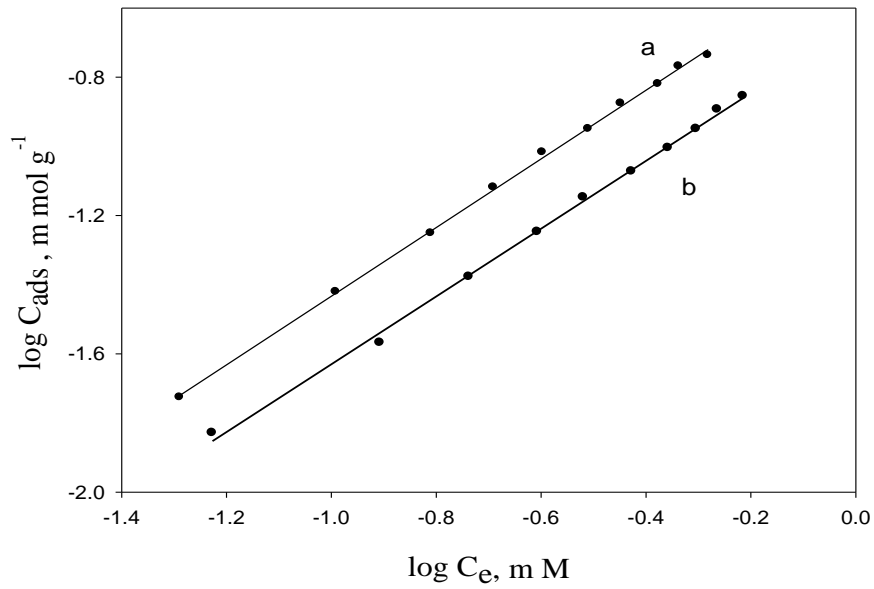


Fig.4.16. Freundlich sorption isotherms of cadmium (II) retention from aqueous solutions of pH 6 onto unloaded (a) and $PQ^+.Cl^-$ (b) immobilized foams onto immobilized foams at 298 K .

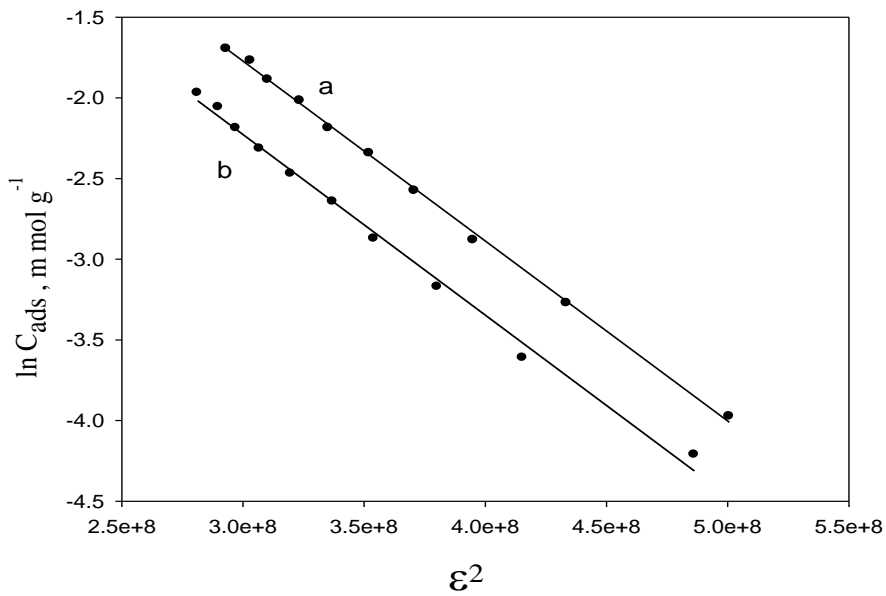


Fig.4.17. Dubinin-Radushkevich (D-R) sorption isotherms of cadmium(II) retention from aqueous solutions of pH 6 onto unloaded (a) and $PQ^+.Cl^-$ (b) immobilized foams at 298 K .

وأمكن أيضاً حساب متوسط الطاقة اللازمة لإستخلاص واحد مول من الأيون من حجم لا نهائي للمحلول على سطح الطور الصلب وعلى اعتبار أن سطحه غير متجانس من المعادلة:

$$E = 1/\sqrt{-2\beta} \quad (4.19)$$

ولقد بلغت قيمة $E = 6482.04 \text{ KJmol}^{-1}$ لعديد اليوريثان المحمل و $E = 6696.45 \text{ KJmol}^{-1}$ لغير المحمل بالكاشف. و بناء على هذه النتائج وعلى البيانات التي نشرت سابقاً [El-Shahawi and El-Sonbati,2005b;Cordoba et al.,1988] فإن ميكانيكية الادمصاص الثنائية Dual mode of sorption المتضمنه “ تبادل أنيوني - ضعيف ” إضافةً الى “ إدمصاص السطح ” هما الاحتمال الأكثر لميكانيكية استبقاء الكادميوم على عديد اليوريثان غير المحمل والمحمل بالكاشف . وهذا النموذج يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية :

$$C_r = C_{abs} + C_{ads} = DC_{aq} + \frac{SK_L C_{aq}}{1 + K_L C_{aq}} \quad (4.20)$$

حيث أن C_r و C_{aq} تركيز الاتزان لأيونات الكادميوم الثنائي على الطور الصلب وفي المحلول على التوالي . C_{abs} و C_{ads} تركيز الإلتزان لأيونات الكادميوم الثنائي المستبقى على الطور الصلب على شكل امتصاص وادمصاص Adsorbed and Absorbed species ، على التوالي . أما S , K_L فهي قيم التشبع لإدمصاص لانجمير .

4.3.4 السلوك الدينامي الحراري : Thermodynamic characteristics

تمت دراسة السلوك الإستقبائي للكادميوم المدمص على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف خلال مدى واسع من درجات الحرارة (298 - 353 K) لتقدير طبيعة عمليات الاستبقاء للكادميوم على الطور الصلب عند رقم هيدروجيني $\text{pH}=6$. وكذلك أمكن تقدير كمية الكادميوم المتبقية في المحلول المائي وكذلك المستخلصة على عديد اليوريثان وحساب الدوال

الثيرموديناميكية Thermodynamic parameters (ΔH , ΔS , and ΔG) للكادميوم المستخلص

بعديد اليورانيان المحمل وغير المحمل بالكاشف باستخدام المعادلات التالية :

$$\ln K_c = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (4.21)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4.22)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (4.23)$$

حيث أن :

Enthalpy = ΔH مقدار التغير في المحتوى الحراري . Entropy = ΔS عشوائية النظام .

Gibbs free energy changes = ΔG التغير في طاقة جيبس الحرة .

$T =$ درجة الحرارة المطلقة بالكلفين التي تم عندها عملية الاستخلاص .

R هو الثابت العام للغازات ($\approx 8.3 \text{ J mol}^{-1}$) .

K_c ثابت الاتزان الكيميائي الذي تعتمد قيمته على F_e Fractional attainment الكمية المستخلصة من الأيون عند الاتزان لعمليات الادمصاص . وقيمة K_c لاستبقاء أيونات الكادميوم من المحلول المائي عند الاتزان على عديد اليورانيان المحمل وغير المحمل بالكاشف تم حسابه باستخدام المعادلة :

$$K_c = F_e / 1 - F_e \quad (4.24)$$

و يتضح أن " قيمة نسبة التوزيع للكادميوم المحتفظ به في الطور الصلب تنقص برفع درجة حرارة المحلول المائي المحتوي على أيونات الكادميوم " . حيث أن رسم العلاقة بين $\log D$ مقابل $1/T$ للكادميوم المستبقى على عديد اليورانيان المحمل وغير المحمل بالكاشف كانت علاقة خطية . ومن ناحية أخرى فإن " قيمة ثابت الاتزان تقل مع زيادة درجة الحرارة " مما يؤكد أن

عملية استخلاص أيونات الكاديوم من المحاليل المائية تمثل تفاعلاً طارداً للحرارة Exothermic process . وعند رسم العلاقة بين $\log K_c$ مقابل $1/T$ حصلنا على منحنى خطي خلال مدى درجات الحرارة تحت الدراسة (298 - 353 K) . والقيم العددية ΔH , ΔS and ΔG تم حسابها من الميل والجزء المقطوع لمحور الصادات للعلاقة بين $\ln K_c$ مقابل $1000/T$ شكل (4.18) . وقد بلغت قيمة $\Delta H = -41.54 \pm 0.9 \text{ kJmol}^{-1}$ للكاديوم المدمص على عديد اليوريثان المحمل و $\Delta H = -40.94 \pm 1.0 \text{ kJmol}^{-1}$ لغير المحمل بالكاشف ، مما يؤكد أن عملية الاستخلاص تتم من خلال تفاعل طارد للحرارة Exothermic process ، بينما كانت قيم $\Delta S = -144.58 \pm 1 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $\Delta G = -2.05 \pm 0.1 \text{ kJmol}^{-1}$ عند (298 K) ، للكاديوم المدمص على عديد اليوريثان المحمل بالكاشف ، وبمعامل ارتباط قدره (0.99) . ومن ناحية أخرى ، فان للكاديوم المدمص على عديد اليوريثان غير المحمل بالكاشف كانت $\Delta S = -142.21 \pm 1.7 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $\Delta G = 1.70 \pm 0.06 \text{ kJmol}^{-1}$ عند (298 K) ، وبمعامل ارتباط قدره (0.98) .

وأمكن أيضاً تطبيق معادلة فانتهوف Van't Hoff التي تربط بين نسبة التوزيع للكاديوم D_{cd} ، و مقلوب درجة الحرارة المطلقة بالمعادلة التالية :

$$\log D_{cd} = - \Delta H / 2.30 RT + C \quad (4.25)$$

وحيث أن C ثابت ، فإنه برسم العلاقة بين $\log D_{cd}$ مقابل $1/T$ لأيونات الكاديوم المستبقاه على عديد اليوريثان المحمل وغير المحمل بالكاشف أمكن الحصول على علاقة خطية موضحة بالشكل (4.19) . وقيم ΔH للكاديوم المدمص تقدر من ميل المنحنى حيث وجد أن قيمتها لعديد اليوريثان المحمل $\Delta H = -41.49 \pm 0.89 \text{ kJmol}^{-1}$ ، ولغير المحمل بالكاشف $\Delta H = -40.09 \pm 0.91 \text{ kJmol}^{-1}$. وقد اتفقت هذه النتائج مع النتائج المتحصل عليها من المعادلات (4.22 & (4.21) .

القيم السالبة لكل من ΔH و D وكذلك K_c شكل (4.18) تعكس السلوك الحراري (طارد للحرارة) للكادميوم الثنائي المدمص على المدمصين قيد الدراسة ، وتكوين روابط غير الكترولستاتيكية بين المدمص والمادة المدمصة عليه .

القيمة السالبة ΔS للكادميوم المدمص توضح أن حرية الحركة للكادميوم الثنائي أكثر تعقيداً في غشاء البولي يورثان منه في المحلول . وتشمل خطوات الإدمصاص هنا نقص في الطاقة الحرة . وقيمة ΔH أيضاً سالبة كما تؤكد في النتائج السابقة . علاوة على ذلك ، زيادة درجة الحرارة ، ربما تغير التركيب الفيزيائي للغشاء الذي يؤثر على قوة تفاعلات الجزيئات (بين غشاء البولي يورثان وأيونات الكادميوم الثنائي . مثال ذلك ، قد تجعل درجات الحرارة العالية مصفوفة الغشاء أقل تنظيماً وتؤثر على أجزاء القطبية ليشارك في روابط هيدروجينية مع أيونات الكادميوم الثنائي التي تنتج في أقل إستخلاص .

القيم السالبة ΔG توضح التلقائية وطبيعة الإدمصاص الفيزيائية للإستبقاء على PUFs . الزيادة في قيمة ΔG مع الحرارة ربما بسبب الطبيعة التلقائية للإدمصاص ، وتؤكد في درجات الحرارة المنخفضة عمليات الإدمصاص الطاردة للحرارة . وبزيادة درجة الحرارة يقل التفاعل المحتمل بين المواقع النشطة على PUFs (طاقة مواقع اليورثان - نيتروجين و/ أو إيثر - أوكسجين) ومترابك المرتبط الأيوني لأيونات الكادميوم الثنائي ، وينتج عن ذلك نسبة إدمصاص منخفضة للمادة المراد تحليلها Analyte .

لذلك ، فإن ميكانيكية الإدمصاص تشمل “ تبادل أنيوني - ضعيف ” و “إدمصاص السطح” وهما الاحتمال الأكثر لميكانيكية إستبقاء الكادميوم على PUFs . وتقتصر هذه النتائج إمكانية إستخدام PUFs المحمل بالكاشف في أنماط التدفق والنبض (Flow and pulsating mode) للتجميع الكمي ، الإستبقاء الكيميائي ، التقدير المتتابع لأيونات الكادميوم الثنائي .

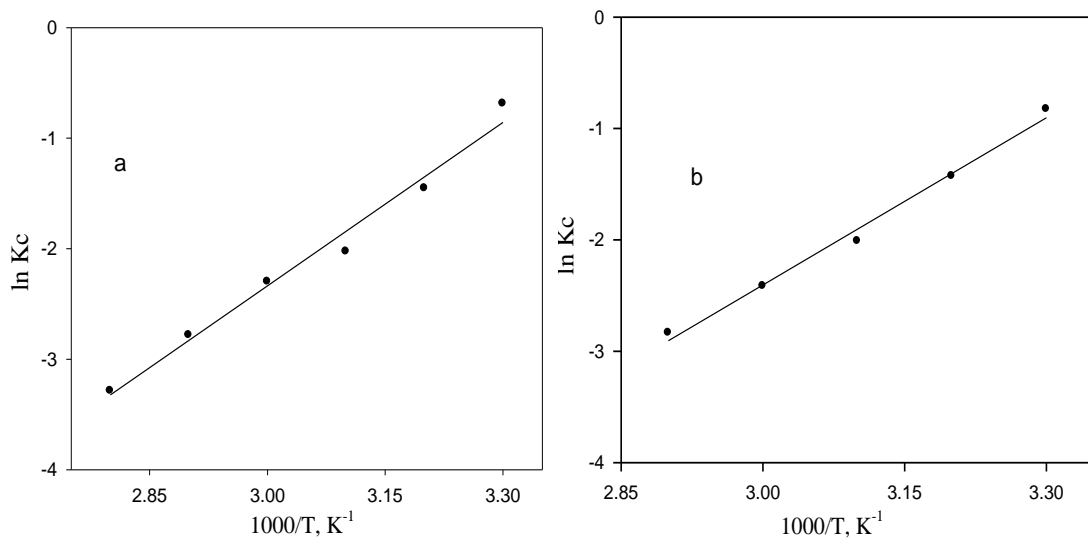


Fig.4.18. Plot of $\ln K_C$ versus $10^3/T$ (K^{-1}) of cadmium (II) uptake from aqueous media of pH 6 onto unloaded (a) and $PQ^+.Cl^-$ (b) loaded PUFs.

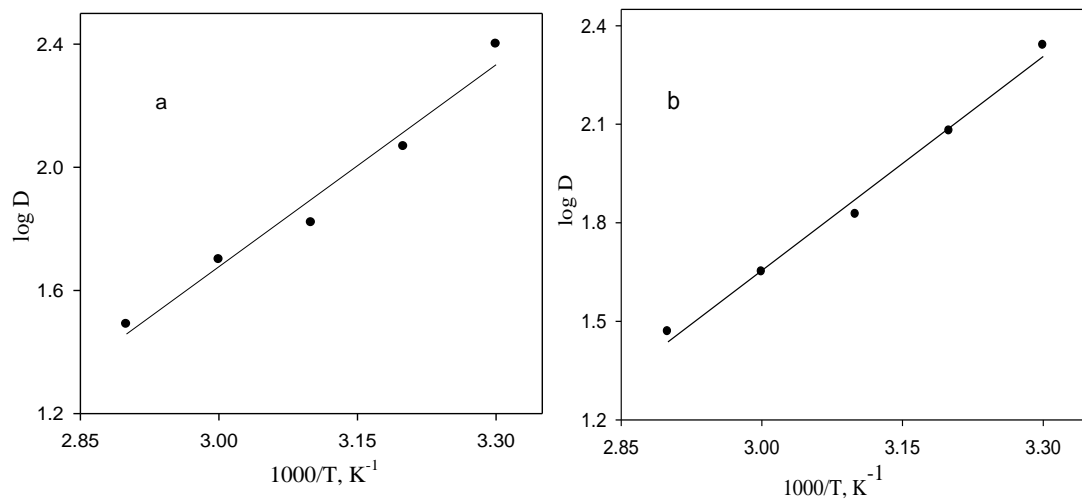


Fig.4.19. Vant-Hoof plots of the equilibrium constant versus $1/T$ (K^{-1}) for cadmium (II) uptake onto unloaded (a) and $PQ^+.Cl^-$ (b) loaded PUFs .

4.3.5 السلوك الكروماتوجرافي للكاديوم الثنائي المدمص على عديد اليوريثان المحمل

بكاشف $PQ^+.Cl^-$ والمعبا بالأعمدة:

Chromatographic behavior of cadmium (II) sorption onto $PQ^+.Cl^-$ - PUFs packed columns

إن تراكيب الغشاء الخلوي و الخصائص الجيدة Hydrodynamic و Aerodynamic لعديد اليوريثان [Braun et al., 1985; Palagyi and Braun,1992] عززت ادصاص الكاديوم الثنائي على عديد اليوريثان المحمل بكاشف $(PQ^+.Cl^-)$ والمعبا في أعمدة كروماتوجرافية . ونتائج الدراسات الحركية والادمصاص أيدتا أيضاً إمكانية استخدام الطور الصلب المحمل بكاشف $(PQ^+.Cl^-)$ للفصل الكروماتوجرافي للكاديوم من عينات الماء . وقد أخذ (1.0 L) من الماء عالي النقاوة المحتوي على KI (10% w/v) في محلول منظم B-R عند pH 6 المضاف إليه الكاديوم الثنائي بمستوى تركيز $(5 - 100 \mu g L^{-1})$ و مرر على عديد اليوريثان المعالج بكاشف $PQ^+.Cl^-$ والمعبا في أعمدة وبمعدل سريان $5 mL min^{-1}$. وأوضحت النتائج أن تحليل المحلول الخارج من العمود Effluent مقابل المحلول المرجع المكون من الكاشف وتحت نفس الظروف التجريبية أكد تمام فصل أيونات الكاديوم $([CdI_4]^{-2})$ على عديد اليوريثان المعبا بالأعمدة . وقد تم اختبار العديد من كواشف التخليص Eluting مثل حمض النتريك والبيركلوريك $(1.0 mol L^{-1})$ لإسترجاع أيونات الكاديوم الثنائي من عديد اليوريثان المعبا في العمود والمحمل بالكاشف. وتبين النتائج ، إن أفضل عائد كمي لإسترجاع الكاديوم الثنائي المستبقى من الأعمدة المعبا بعديد اليوريثان كان باستخدام حمض النتريك $(1.0 mol L^{-1})$ و بمعدل سريان $5 mL min^{-1}$. ونتائج الاستخلاص للكاديوم الثنائي باستخدام عديد اليوريثان المعالج ملخصة في الجدول (4.3) الذي يوضح أن نسبة استخلاص و استرجاع الكاديوم الثنائي باستخدام عديد اليوريثان المعالج بكاشف $PQ^+.Cl^-$ والمعبا في الأعمدة كانت مقبولة

وفي المدى (97.0±1.2 - 102±1.0). لذا تم اختيار حمض النيتريك ككاشف تخليص لاسترجاع الكاديوم الثنائي من عديد اليوريثان المعبأ في الأعمدة في التجارب اللاحقة . والفائدة الأخرى من اختيار كاشف التخليص أن له الإمكانية العالية لاسترجاع الكاديوم حتى في التراكيز المتناهية في الصغر من الكاديوم الثنائي في المحاليل المراد تحليلها حتى يتسنى تقديره بالطرق القياسية .

Table. 4.3. Analytical data of the extraction and recovery of cadmium ions from deionized water by procain hydrochloride immobilized PUFs packed columns at 5 mL min⁻¹ flow rate *

| Cadmium(II) | | Recovery, % ** |
|---------------------------|---------------------------|----------------|
| Taken, µg L ⁻¹ | Found, µg L ⁻¹ | |
| 100 | 102 | 102 ± 1.0 |
| 50 | 48.5 | 97 ± 1.2 |
| 5 | 5 | 100 ± 0.9 |

* Cadmium was determined by ICP – OES .

** Average recovery (n=5) ± relative standard deviation.

4.3.6 الأداء التحليلي للأعمدة المعبأة بعديد اليوريثان:

Analytical performance of the PQ⁺.Cl⁻ - PUFs packed columns:

الأداء التحليلي للأعمدة المعبأة بعديد اليوريثان تم تقديره بمصطلحي عدد الطبقات النظرية N و الارتفاع المكافئ للطبقة النظرية HETP . كما أن أداء (HETP & N) لعديد اليوريثان المحمل بكاشف (PQ⁺.Cl⁻) (1.0g) تم تقديره بشكل دقيق بتمرير محلول مائي (1.0 L) محتوي على الكادميوم الثنائي بتركيز 5 µg mL⁻¹ وتحت نفس الظروف التجريبية خلال عمود معبأ بعديد اليوريثان المحمل بالكاشف وبمعدل سريان 5 mL min⁻¹ . وأوضحت النتائج تمام ادمصاص الكادميوم الثنائي كما دلت عليه قياسات ICP- MS للكادميوم في المحلول الخارج من العمود Effluent . بعد ذلك يستعاد الكادميوم الثنائي الذي حدث له استبقاء على PUFs المعبأ في العمود بواسطة (50mL) HNO₃ (1.0 mol L⁻¹) . حيث يتم تجميع سلسلة الأجزاء (10.0 × 5mL) من المحلول الخارج من العمود بمعدل سريان (5 mL min⁻¹) ثم تحليل الكادميوم به باستخدام ICP-MS . والكروماتوجرام الموضح للنتائج ممثلة في الشكل (4.20) . HETP وعدد الطبقات النظري N يتم تقديرهما من Elution curve شكل (4.20) وبتطبيق معادلة [Braun et al.,1985; Palagyi and Braun,1992] Gluennkauf :

$$N = \frac{8 V_{\max}^2}{W^2} = \frac{L}{\text{HETP}} \quad (4.26)$$

حيث أن :

V_{\max} حجم المحلول الخارج من العمود عند أعلى تركيز.

W= width of peak at 1/e maximum solute concentration

L طول عمود عديد اليوريثان PUFs المعبأ في العمود بوحدة ملم .

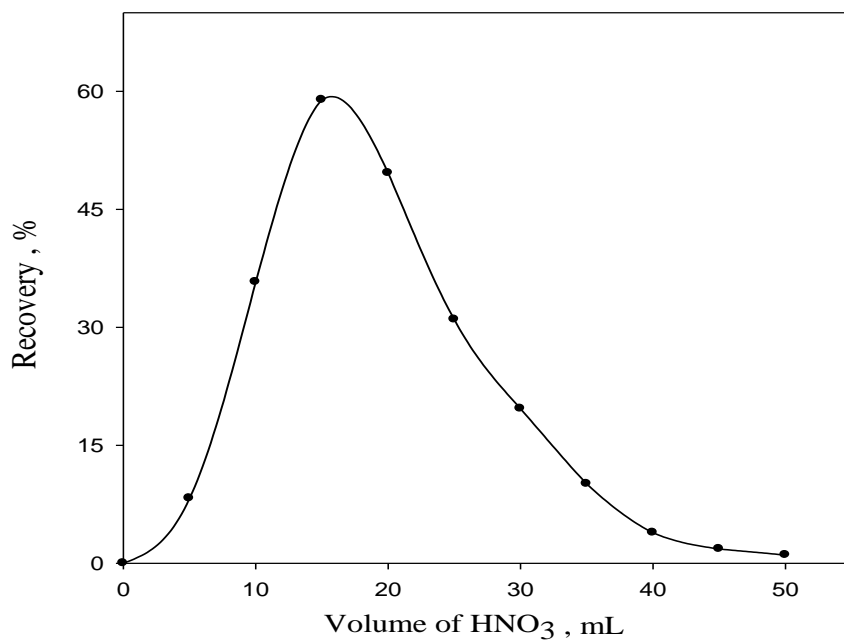


Fig.4.20. Elution curves of cadmium (II) from the $PQ^+.Cl^-$ - PUFs packed column ($0.1 \pm 0.01g$) using HNO_3 (1.0 mol L^{-1}) at 5 mL min^{-1} flow rate.

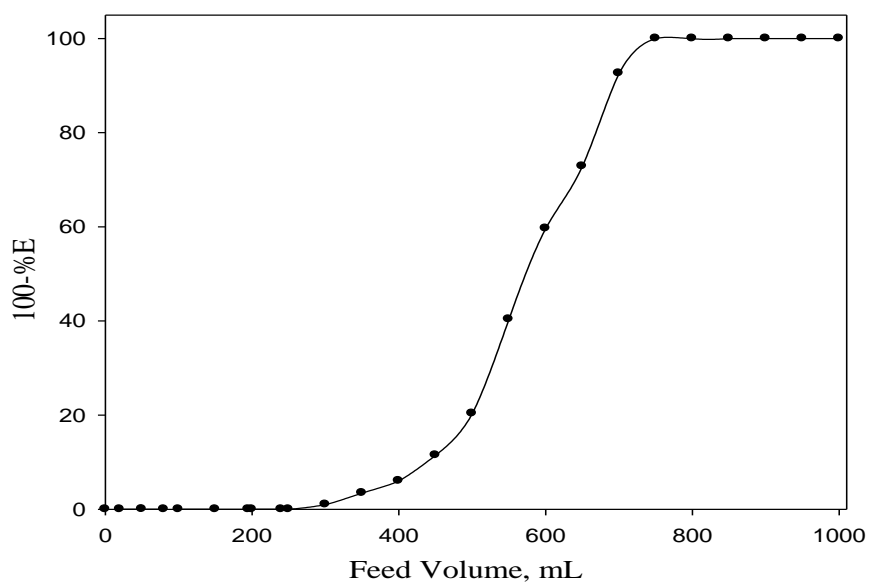


Fig.4.21. Breakthrough capacity curves for cadmium (II) ions at $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ onto $PQ^+.Cl^-$ immobilized PUFs packed columns at $15\text{-}20 \text{ mL min}^{-1}$ flow rate.

وقد وجد أن $N = 81 \pm 0.15$, $HETP = 1.25 \pm 0.07 \text{ mm}$ للأعمدة المعبأة بعديد اليوريثان .

أيضاً تم حساب قيم كل من N و $HETP$ للأعمدة المعبأة بعديد اليوريثان من طريقة منحني السعة (Breakthrough capacity curve) ، حيث تم إعادة تجميع المحلول المائي (2.0 L) المحتوي على أيونات الكادميوم الثنائي وبتركيز كلي $5.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ وتحت نفس الظروف التجريبية خلال العمود المعبأ بعديد اليوريثان المحمل بكاشف $\text{PQ}^+.\text{Cl}^-$ وبمعدل سريان 5.0 mL min^{-1} . وقد أعيدت التجربة على عمود آخر بمعدل سريان 15 mL min^{-1} وكانت النتائج متوافقة . وعرضت النتائج في منحني سعة Breakthrough الموضح في الشكل (4.21) . وقيم N و $HETP$ للعمود المعبأ تم تقديرها بتطبيق المعادلة [Braun et al.,1985;

: Palagyi and Braun,1992]

$$N = \frac{V_{50} \cdot V^{\wedge}}{(V_{50} - V^{\wedge})^2} = \frac{L}{HETP} \quad (4.27)$$

حيث أن :

V_{50} : حجم المحلول الخارج من العمود Effluent عند المركز من منحني شكل S (استخلاص 50%) .

V^{\wedge} : الحجم الذي عنده المحلول الخارج من العمود Effluent له قيمة 0.1578 من التركيز الابتدائي.

وقيم N و $HETP$ تحسب من شكل (4.21) وكانت في حدود , $HETP = 1.25 \pm 0.05 \text{ mm}$

. $N = 80 \pm 0.1$

وهذه القيم توافقت بشكل جيد مع النتائج المتحصل عليها من طريقة الكروماتوجرام . أما السعة الحرجة (CC) Critical capacity للكادميوم الثنائي المتبقي على عديد اليوريثان المحمل

بكاشف $PQ^+.Cl^-$ ، والمعياً بالأعمدة فقد حسب من منحنى شكل S (شكل 4.21) [Ma et al.,2000] . وكانت القيمة في المدى ($2.45-2.90 \text{ mg g}^{-1}$) . وقيمة سعة Breakthrough (BC) تحسب بتطبيق المعادلة :

$$BC = \frac{V_{50} \cdot C_0}{w} \quad (4.28)$$

وقد وجد أن قيمة BC تساوي (2.95 mg g^{-1}) للكادميوم الثنائي المستبقى لكل واحد جرام من الطور الصلب وبمعدل سريان 5.0 mL min^{-1} .

إن أقل حدود للكشف والتقدير تحت الظروف المطبقة لإستبقاء الكادميوم الثنائي على الأعمدة المعبأة PUFs المحملة بكاشف $PQ^+.Cl^-$ وباستخدام المعادلتين (2.9) و (2.10) ولعدد ($n=5$) من القراءات هي $LOQ = 0.09 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ & $LOD = 0.03 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$.

ومثل هذه الحدود يجب تطويرها لقيم أقل بزيادة حجم المحلول المائي المحتوي على قيم متناهية في الصغر من الكادميوم الثنائي وعند الظروف المعملية التي تم تحديدها سابقاً . وعند تطبيق طريقة العمود المعبأ بعديد اليوريثان PUFs المعالج بكاشف $PQ^+.Cl^-$ للمحلول القياسي من الكادميوم الثنائي وعند تركيز $5.0 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ كان الانحراف المعياري النسبي ($n=5$) 1.0 % .

4.3.7 التطبيقات التحليلية للأعمدة المعبأة بعديد اليوريثان المحمل بكاشف $PQ^+.Cl^-$:

Analytical applications of $PQ^+.Cl^-$ - PUFs packed columns

إن دقة الطريقة المقترحة قيمت بنجاح بأداء اختبارات العائد Recovery على عينات الماء (ماء الصنبور – مياه الشرب المعبأة) المضاف إليها أيونات الكاديوم الثنائي . في البداية رشحت عينات ماء الصنبور خلال غشاء سليلوزي $0.45\mu\text{m}$. ثم أضيف الى (1000 mL) من عينة الماء الكاديوم الثنائي وبتركيز كلي ($0.001-1\ \mu\text{g mL}^{-1}$) . بعد ذلك أعيد تجميع المحاليل المائية بعد إمرارها خلال عديد اليوريثان المحمل بكاشف ($\text{PQ}^+.\text{Cl}^-$) والمعبأ في الأعمدة و بمعدل سريان $5.0\ \text{mL min}^{-1}$ وتحت الظروف المعملية التجريبية الموضحة سابقاً . وقد دل تحليل الكاديوم في المحاليل الخارجة من العمود Effluent على أن أيونات الكاديوم الثنائي قد أحتجزت كميأ . بعد ذلك أسترجع الكاديوم الثنائي المستبقى على PUFs مع HNO_3 (50 mL) بمعدل سريان $5.0\ \text{mL min}^{-1}$ كما هو موصوف سابقاً ، ثم قدرت أيونات الكاديوم باستخدام جهاز ICP- MS . والمقارنة بين تراكيز الكاديوم الثنائي المتحصل عليها والمتوقعة في عينات الماء قيد الدراسة أظهرت نسبة إسترجاع مرضية ($97.0\pm 0.5 - 109.0\pm 0.6$) لأيونات الكاديوم . وقد لخصت نتائج تحليل تراكيز ضئيلة من الكاديوم الثنائي المضاف إلى عينات الماء في الجدول (4.4) . التوافق بين تركيز Cd(II) الموجود وتلك المتوقعة ، يوضح أن الطريقة المقترحة دقيقة وقابلة للتطبيق في تحاليل التراكيز الضئيلة من الكاديوم في العينات الحقيقية .

Table. 4.4. Analytical results for the determination of cadmium (II) spiked in water samples by the proposed $\text{PQ}^+.\text{Cl}^-$ immobilized PUFs packed columns

| | Cadmium(II) | | Recovery, %* |
|-------------------|----------------------------|-----------------------------|--------------|
| | Added, ng mL ⁻¹ | Found , ng mL ⁻¹ | |
| Tap- water | 10 | 10.9±0.07 | 109.0±0.6 |
| | 100 | 108.5±0.9 | 108.5±0.8 |
| | 1000 | 995±1.5 | 99.5±0.2 |
| Drinking water | 1 | 0.0 | 0.0 |
| | 10 | 9.7±0.05 | 97±0.5 |
| | 50 | 50±0.12 | 100±0.2 |
| | 100 | 108±1.8 | 108.0±1.7 |
| | 500 | 510±2.5 | 102.0±0.5 |

*Average recovery (n=5) ± relative standard deviation.

References

4.4 المراجع :

Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for Cadmium. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (1999) .

Alves, V. N. , Mosquettaa, R., Coelhoa, N. M. , Bianchinb, J. N. , Rouxb, K. D., Martendalb, E.and Carasek , E., Talanta, 80 (2010) 1133 – 1138 .

Bernard, A., Biometals , 17 (2004) 519 – 523 .

Bhasker, M., Aruna, P., Jeevan, R. J. G and Radhakrishnan, G, Anal. Chim. Acta, 509 (2004) 39 – 45 .

Bhatnagar, A. and Minocha, A. K., Chem. Eng. J. ,150 (2009) 145 – 151 .

Bianchin ,JN, Martendal, E, Mior, R, Alves, VN, Araújo, CS, Coelho ,NM. and Carasek, E., Talanta , 78 (2009) 333 - 336 .

Błazewicz, A., Dolliver, W. ,Sivsammye , S. , Deol , A., Randhawa, R., Orlicz-Szcze sna, G.and Błazewicz, R., J. Chromatogr. B, 878 (2010) 34 – 38 .

Bonfil, Y. and Kirowa-Eisner, E., Anal. Chim. Acta, 457 (2002) 285 – 296 .

Braun, T., Navratil, J.D. and Farag, A.B., "Polyuerthane Foam Sorbents in Separation Science " CRC Press Inc., Boca Rotan, FL (1985) .

Cassella, R.J., Santelli, E., Branco, A.G., Lemos, V.A., Ferreira, S.L.C and DeCarvalho, M.S, Analyst, 124 (1999) 805 – 808 .

Castillo, E. ,Cortina, J.L. , Beltran, J.L., Prat , M.D. and Granados, M. , Analyst, 126 (2001) 1149 – 1153 .

Chandler, A. J., "Characterising Cadmium in Municipal Solid Waste," Sources of Cadmium in the Environment, Inter-Organisation Programme for the Sound

Management of Chemicals (IOMC), Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), Paris, France (1996) .

Cordoba, M.H. , Navarro, P.N. and Garcia, I.L. , *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 32 (1988) 97 – 108 .

Daher, T. , *Anal. Chem.* , 67 (1995) 405 – 410 .

Dubinina, M. and Radushkevich, L.V., *Procc. Acad. Sci. USSR. Phys. Chem. Sect.* , 55 (1974) 331 – 333 .

El-Shahawi, M. S and Nassif, H. A, *Anal. Chim. Acta*, 481 (2003)a 29 – 39 .

El-Shahawi, M. S., Abou-Mesalam, M. M and El-Naggar, I. M, *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 258 (2003)b 619 – 634.

El-Shahawi, M. S., Othman, M. A and Abdel-Fadeel, M. A, *Anal. Chim. Acta*, 546 (2005)a 221 – 228 .

El-Shahawi, M. S and El-Sonbati, M. A, *Talanta*, 67 (2005)b 806 – 815 .

El-Shahat, M. F., Moawed, E. A and Farag, A. B, *Talanta*, 71 (2006) 236 – 41 .

Ensafi, A.A., Meghdadi, S. and Sedighi, S., *Desalination* , 242 (2009) 336 – 345.

Farghaly, O.A., *Microchem. J.*, 75 (2003) 119 – 131 .

Ferreira, S.L.C. , dos Santos, H.C., Fernandes, M.S., *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 (2002) 115 – 120 .

Freundlich, H., "Colloidal Capillary Chemistry", Methuen, London (1926) .

- Garcya-Reyes, J.F., Ortega-Barrales, P. and Molina-Dyaz,A., *Microchem. J.*, 82 (2006) 94 – 99 .
- Gavazov, K., Dimitrov, A and Lekova, V, *Chem. Papers*, 60 (2006) 283 – 287 .
- Gawin , M., Konefał , J. ,Trzewik, B., Walas , S. ,Tobiasz , A., Mrowiec, H. and Witek, E., *Talanta* , 80 (2010) 1305 – 1310 .
- Hague, W., "Cadmium", in: *McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology*, vol. III , 8th edn. , McGraw-Hill, New York (1997) p. 135.
- Hasany, S.M., Saeed, M.M. and Hamed, M.A., *Talanta* , 54 (2001) 89 – 98 .
- Hu, C. , Wu, K., Dai, X. and Hu, S. , *Talanta*, 60 (2003) 17 – 24 .
- IARC,"Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufactory Industry". *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans*, 58. Lyon, France (1993) pp. 119 – 238 .
- Lagergren, S., and Sven, B.K, *Vatenskapsakad.Handl* (1898) p. 24.
- Langmuir, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361 – 1403 .
- Leborans, G.F.and Novillo, A., *Water Res.* , 30 (1996) 57 – 62 .
- Ma, W. X., Liu, F., Li, K.A., Chen, W. and Tong, S.Y., *Anal.Chim.Acta*, 416 (2000) 191 – 196 .
- Manahan, S.E. , " *Environmental Chemistry* ", 7th edn. , Boca Roton, FL (2000) .
- Mantoura, R.F.C. and Riley, J.P., *Anal. Chim. Acta* , 78 (1975) 193 – 200 .
- Marchisio, P. F., Sales, A., Cerutti, S., Marchevski, E and Martinez, L. D, *J. Hazard. Mater. B*, 124 (2005) 113 – 118 .

- Menke, A., Muntner, P., Silbergeld, E. K. , Platz, E. A. and Guallar, E., Environ. Health Perspect., 117 (2009) 190 – 196 .
- Montes-Bayon,M. , Profrock, D., Sanz-Medel, A. and Prange, A., J. Chromatogr . A, 1114 (2006) 138 – 144 .
- Munoz, E. , Palmero S. and Garcya-Garcya, M.A., Talanta, 57 (2002) 985 – 992 .
- Naja , G. M. and Volesky, B., "Toxicity and Sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As, and Radionuclides in the Environment" In : Wang, L. K.,Chen, J. P. ,Hung, Y.T. and Shamma, N. K. , "Heavy metals in the Environment", CRC press, Boca Raton, FL (2009) .
- Nordberg, G.F. , Nogawa, K. ,Nordberg M., and Friberg, L. , "Cadmium". In : Nordberg, G.F., Fowler, B.F., Nordberg, M. and Friberg, L. , Editors, "Handbook on The Toxicology of Metals" , Elsevier, Amsterdam (2007) pp. 445 – 486 .
- Palagyi,S. and Braun, T., "Separation and Preconcentration of Trace Elements and Inorganic Species on Solid Polyethane Foam Sorbents" In Alfassi, Z. B. and C.M., Wai, "Preconcentration Techniques for Trace Elements" CRC Press , Boca Rotan, FL (1992) .
- Pappalardo, L., Jumean, F. and Abdo , N., Am. J. Environ Sci. , 6 (2010) 41 - 44 .
- Raimundo, I.M. and Narayanaswamy, R., Sens. Actuators, B, 90 (2003) 189 – 197.
- Reichenberg, D., J. Am. Chem. Soc., 75 (1972) 589 – 597 .
- Saeed, M.M., Rusheed, A., Radiochim. Acta , 90 (2002) 35 – 42 .

- Saeed, M. M. and Ahmed, M., *Anal. Chim. Acta*, 525 (2004) 289 – 297.
- Sanchez-Pedreno, C., García, M.S., Ortuno, J.A. , Albero, M.I. and Exposito, R.,
Talanta, 56 (2002) 481 – 489 .
- Satarug, S., Baker, J.R. , Urbenjapol, S., Haswell-Elkins, M., Reilly, P.E.B.,
Williams, D.J. and Moore, M.R. , *Toxicol. Lett.* , 137 (2003) 65 – 83 .
- Satarug, S. and Moore, M.R. ,*Environ Health Perspect* , 112 (2004) 1099 – 1103 .
- Scatchard, G., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 51 (1949) 660 – 672 .
- Schroeder, S.G. and Chow, A., *Talanta*, 39 (1992) 837 – 847 .
- Solisio, C. , Lodi, A., Soletto, D. and Converti, A., *Bioresour. Technol.*, 99 (2008)
5933 – 5937 .
- Suteerapataranon, S. ,Jakmune, J., Vaneesorn, Y. and Grudpan, K. , *Talanta*, 58
(2002) 1235 – 1242 .
- Tan, G. and Xiao, D., *J. Hazard. Mater.* , 164 (2009) 1359 – 1363 .
- Tanikkul, S., Jakmune, J., Lapanantnoppakhun,S., Rayanakorn, M., Sooksamiti, P. ,
Synovec, R.E., Christian, G.D. and Grudpan, K., *Talanta*, 64 (2004) 1241 –
1246 .
- Verougstraete, V., Lison, D. and Hotz, P., *J. Toxicol. Environ. Health B* , *Crit Rev*, 6
(2003) 227 – 255 .
- Volesky, B., "Biosorption of Heavy Metals". CRC Press, Boca Raton, FL (1990)
pp. 199 – 248 .

Waalkes, M.P, J. Inorg. Biochem., 79 (2000) 241 – 244 .

Waalkes, M.P., Mutation Research , 533 (2003) 107 – 120 .

Wagner, G.J., Adv. Agron. , 51 (1993) 173 – 212 .

Wase, J. and Forster, C.F., "Biosorbents for Metal Ions". Taylor & Francis , London (1997) pp.11 – 37 .

Weber Jr, W.J.and Morris, J.C, J.Sanit.Eng.Div.Am.Soc.Civ.Eng. , 89 (SA2) (1963) 31 – 59 .

Weber Jr, W.J. and Morris, J.C, J.Sanit.Eng.Div., Am.Soc.Civ.Eng, 90 (SA3) (1964) 70 – 79 .

Whitchurch, C. and Andrews, A. , Analyst, 125 (2000) 2065 – 2070 .

WHO , Guidelines for Drinking-water Quality, 2nd edn , Geneva , 3 (1987) .