Novel Methods and Techniques for the Determination of Some Industrial Products and Environmental Pollutants

Presented
By

Nahla Mohamed Badawy Salama

(M.SC.)

Submitted for the Ph.D Degree
in
Chemistry

Chemistry Department
Faculty of Science
Ain Shams University

٢٠٠٧

Novel Methods and Techniques for the Determination of Some Industrial Products and Environmental Pollutants

Supervised by:

Prof. Dr. Saad S. M. Hassan (D. Sc.)
Professor of Analytical Chemistry, Faculty of Science,
Ain Shams University

Prof. Dr. Wagiha H.Mahmoud

Professor of Analytical Chemistry, Faculty of Science,
Ain Shams University

Dr. Abd Elstar Sayed ElGazwy

Assistant Professor of Organic Chemistry, Faculty of Science, Ain Shams University

Dr. Rafaa M. Rahad
Lecturer of Analytical Chemistry, Faculty of Engineering,
Ain Shams University

Ain Shams University
Faculty of Science
Chemistry Department

Novel Methods and Techniques for the Determination of Some Industrial Products and Environmental Pollutants

By

Nahla Mohamed Badawy Salama

Supervised by: **Approved**

Prof. Dr. Saad S. M. Hassan (D. Sc.) ……
Professor of Analytical Chemistry, Faculty of Science,
Ain Shams University

Prof. Dr. Wagiha H.Mahmoud .....

Professor of Analytical Chemistry, Faculty of Science,
Ain Shams University

Dr. Abd Elstar Sayed ElGazwy .....

Assistant Professor of Organic Chemistry, Faculty of Science, Ain Shams University

Dr. Rafaa M. Rahad ……
Lecturer of Analytical Chemistry, Faculty of Engineering,
Ain Shams University

Head of Chemistry Department

Prof. Dr. Elsayed A. Soliman

Dedication

To my beloved parents and family
To my husband and my sweat heart Hazem, Mohab
and to every one who help me to finish this work

Nahla Mohamed

إهـــــداء

.. إلي أعز ما لدي في الدنيا

... **ألي والدتي ووالدي** أطال الله عمرهما

الى زوجي وابني الغالي

... إلي كل من ساعدوني في هذه الرسالة

لهم مني جميعاً كثير التقدير والاحترام وجزاهم الله عني خيراً.

نهله محمد

طرق وتقنيات حديثة في تعيين بعض المنتجات الصناعية و الملوثات البيئيه

رسالة مقدمة من

نهله محمد بدوى سلامه

للحصول على

درجةالدكتوراه فى العلوم (كيمياء)

ماجستير(٢٠٠١)

تحت إشراف

الأستاذ الدكتور/ سعد السيد محمد حسن

الأستاذ الدكتور/ وجيهه حامد محمود

الدكتور/ عبد الستار سيد الجازوى

الدكتور /رفاء محمد رشاد

جامعة عين شمس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

٢٠٠٧

جامعة عين شمس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

شـــكر

أتشرف بشكر السادة الأساتذة الذين قاموا بالإشراف وهم:

أ.د. سعد السيد محمد حسن
أستاذ الكيمياء التحليلية . كلية العلوم. جامعة عين شمس

أ.د . وجيهه حامد محمود
أستاذ الكيمياء التحليلية . كلية العلوم .جامعة عين شمس

د.عبد الستار سيد الجازوى
أستاذ مساعد الكيمياءالعضويه . كلية العلوم .جامعة عين شمس

د. رفاء محمد رشاد
مدرس الكيمياء التحليلية كلية الهندسه . جامعة عين شمس

جامعة عين شمس
كلية العلوم

رسالة دكتوراه

اسم الطالب : نهله محمد بدوى سلامه
عنوان الرسالة : طرق وتقنيات حديثه فى تعيين بعض المنتجات الصناعية و الملوثات البيئيه
اسم الدرجة : دكتوراه

لجنة الإشراف

أ.د. سعد السيد محمد حسن
أستاذ الكيمياء التحليلية . كلية العلوم. جامعة عين شمس
أ.د . وجيهه حامد محمود
أستاذ الكيمياء التحليلية . كلية العلوم .جامعة عين شمس
د./ عبد الستار سيد الجازوى
أستاذ مساعد الكيمياءالعضويه . كلية العلوم .جامعة عين شمس
د. /رفاء محمد رشاد
مدرس الكيمياء التحليلية كلية الهندسه . جامعة عين شمس

الدراسات العليا

ختم الإجازة	أجيزت الرسالة بتاريخ
/ /٢٠٠٧	/ /٢٠٠٧
موافقة مجلس الكلية	موافقة مجلس الجامعة
/ /٢٠٠٧	/ /٢٠٠٧

طرق وتقنيات حديثة في تعيين بعض المنتج

ات الصناعية و الملوثات البيئية

رسالة مقدمة من

نهله محمد بدوى سلامه

للحصول على

درجةالدكتوراه في العلوم (كيمياء)

ماجستير(٢٠٠١)

تحت إشراف

أ.د. سعد السيد محمد حسن

أستاذ الكيمياء التحليلية . كلية العلوم. جامعة عين شمس

أ.د . وجيهه حامد محمود

أستاذ الكيمياء التحليلية . كلية العلوم .جامعة عين شمس

د./ عبد الستار سيد الجازوى

أستاذ مساعد الكيمياء العضوية . كلية العلوم .جامعة عين شمس

د. /رفاء محمد رشاد

مدرس الكيمياء التحليلية كلية الهندسة . جامعة عين شمس

رئيس قسم الكيمياء

أ.د / السيد احمد سليمان

٢٠٠٧

طرق وتقنيات طرق وتقنيات

طرق وتقنيات طرق وتقنيات

طرق وتقنيات طرق وتقنيات

طرق وتقنيات طرق وتقنيات

الاجازه

طرق وتقنيات طرق وتقنيات طرق وتقنيات

طرق وتقنيات

د سيد

طرق وتقنيات طرق وتقنيات

طرق وتقنيات طرق وتقنيات

طرق وتقنيات

طرق وتقنيات طرق وتقنيات طرق وتقنيات

طرق وتقنيات طرق وتقنيات طرق وتقنيات

List of Contents

Chapter ١

Introduction

١,١. General Introduction ١

١.١,٢. Historical background of ISEs ١

١,١,٣. Definition ٣

١,١,٤. Theory and principle of ion selective electrodes ٦

١,٢. Measurements of selectivity coefficient ١٠

١.٢,١. Separate solutions method (SSM) ١١

١.٢.٢. Matched potential method (MPM) ١٢

١.٢.٣. Fixed interference method (FIM) ١٣

١.٢.٤. Mixed solutions method (MSM) ١٣

١,٣. Classification of ISEs ١٤

١,٣,١ Solid membranes electrodes (fixed ion-exchange sites) ١٥

١,٣.١,١. Glass electrode ١٥

١,٣,٢. Homogeneous solid state membrane electrodes ١٧

١,٣,٢,١. Single crystal membrane: The fluoride electrode ١٨

١,٣,٢,٢. Compact polycrystalline membranes ٢٠

١,٣,٢,٣. Chalcogenide membranes ٢٣

١,٣,٣. Heterogeneous solid state membrane electrodes ٢٤

١,٤. Liquid membrane electrodes (mobile ion-exchange sites) ٢٦

١,٤,١. Anion-exchangers ٢٨

١,٤,٢. Cation-exchangers ٢٩

١,٤,٣. Neutral carriers ٣٠

١,٥. Modified ISEs (Special Membranes Electrodes) ٣١
١,٥,١. Coated wire electrodes (CWEs) ٣١
١,٥,٢. Gas-sensing membrane probes ٣٢
١,٦. The Advantages of ion selective electrodes ٣٣
١,٧. References ٣٧

Chapter ٢

A Novel Potentiometric Membrane Sensor Based on Aryl Palladium Complex for Selective Determination of Thiocyanate in the Saliva and Urine of Cigarette Smokers

٢,١. Introduction ٤٦
٢,٢. Experimental ٥١
٢,٢,١. Reagents and ckemicals ٥١
٢,٢,٢. Equipment ٥١
٢,٢,٣. Synthesis of Pd(II) complex ion exchanger ٥٤
٢,٢,٤. Membrane preparation and sensor construction ٥٥
٢.٢,٥. Manual potentiometric determination of thiocyanate ٥٦
٢,٢,٦. Flow injection potentiometric determination of thiocyanate ٥٦
٢,٢,٧. Potentiometric titration of thiocyanate ٥٧
٢,٢,٨. Potentiometric determination of thiocyanate in saliva and urine ٥٨
٢,٢,٩. Sensor selectivity ٥٩
٢,٣. Results and Discussion ٦٠
٢,٣,١ Performance characteristics of the sensor ٦١
٢,٣,٢. Effect of pH ٦٦
٢.٣,٣. Sensor selectivity ٦٦

٢,٣,٤. Manual determination of thiocyanate ٧٠
٢,٣,٥. Flow injection determination of thiocyanate ٧٠
٢,٣,٦. Potentiometric titration of thiocyanate ٧١
٢,٣,٧. Potentiometric determination of thiocyanate in saliva and urine ٧٥
٢,٤. Conclusions ٧٨
٢,٥. References ٧٩

Chapter ٣

Cobalt Phthalocyanine as Molecular Recognition Sensor for Potentiometric and Spectrophotometric Determination of Anionic Surfactants

٣,١. Introduction ٨٤
٣.٢. Experimental ٨٧
٣.٢,١. Equipment ٨٧
٣.٢,٢. Reagents and chemicals ٨٧
٣,٢,٣. Membrane preparation and sensor construction ٨٨
٣,٢,٤. Sensor calibration and selectivity ٨٩
٣,٢,٥. Analysis of some commercial detergents ٩٠
٣,٢.٦. Spectrophotometric determination of surfactants using Co (II) phthalocyanine ionophore ٩١
٣,٢,٧. Tolerance for other anions ٩١
٣,٣. Results and Discussion ٩٢
٣,٣,١.Spectrophotmetric measurements
٣,٣.٢. Potentiometric response of the [SDS] sensor ٩٨
٣,٣.٣. Effect of pH and dynamic response ١٠٣

٣,٣.٤. Potentiometric selectivity of the [SDS] sensor
٣,٣.٥. Manual determination of dodecyl sulphate anions ١٠٨
٣.٣.٦. Flow injection determination of dodecyl sulphate anions ١٠٨
٣,٣.٧. Determination of anionic surfactants in commercial detergents ١١١
٣,٤. Conclusions ١١٣
٣,٥. References ١١٥

Chapter ٤

Cadmium Ion Selective Electrode Based on Newly Synthesized Tetrathiophene Porphyrin

٤,١. Introduction ١٢١
٤,٢. Experimental ١٢٣
٤,٢,١. Equipment ١٢٣
٤,٢,٢. Reagents and chemicals ١٢٤
٤,٢,٣. Synthesis of tetrathiophene porphyrin ١٢٤
٤,٢.٤. Membrane preparation and sensor construction ١٢٥
٤,٢.٥. Sensor calibration ١٢٦
٤,٢,٦. Effect of different plasticizer ١٢٧
٤,٢,٧. Sensor selectivity ١٢٨
٤,٢,٨. Effect of pH and dynamic response ١٢٩
٤,٢,٩. Direct potentiometric determination of $Cd^{٢+}$ ions ١٣٠
٤,٢,١٠. Determination of cadmium ions in alloys. ١٣١
٤.٣. Results and Discussion ١٣١
٤,٣,١. Characteristics of the sensor ١٣١
٤,٣,٢. Effect of pH ١٣٢

٤,٣,٣. Response time ١٣٢
٤,٣,٤. Potentiometric selectivity ١٣٨
٤,٣,٥. Direct determination of Cd^{2+} ions ١٣٨
٤,٣,٦. Determination of cadmium in alloys ١٣٩
٤,٣,٧. Potentiometric titration of cadmium ١٤٢
٤,٤. Conclusions ١٤٥
٤,٥. References ١٤٦

Chapter ٥

Flow Injection Potentiometric Determination of Iodide Using polymeric PVC Membrane Sensors Based on Newly Synthesized Manganese Tetrathiophene Porphyrin

٥,١. Introduction ١٥٠
٥,٢. Experimental ١٥٤
٥,٢,١. Equipment ١٥٥
٥,٢,٢. Reagents and chemicals ١٥٥
٥,٢,٣. Preparation of manganese tetrathiophene porphyrin ١٥٦
٥,٢,٤. Membranes preparation and sensors construction ١٥٧
٥,٢,٥. Sensors calibration ١٦٠
٥,٢.٦. Sensor selectivity ١٦٠
٥,٢,٧. Determination of iodide and iodine in mouth wash and vaginal douche ١٦١
٥,٢,٨. Flow injection determination of iodide ١٦٢
٥,٢,٩. Potentiometric titration of metal ions ١٦٢
٥,٣. Results and Discussion
٥,٣,١ Performance characteristics of the iodide sensors ١٦٣