



حوزه معاونت پژوهشی و فناوری

## گزارش پایانی طرح پژوهشی

با عنوان

اندازه گیری اغزالات به روش سینتیکی - کاتالیتیکی و  
اسپکتروفتومتری با استفاده از اثر فعالسازی آن در اکسایش  
کاتالیزوری یدید به وسیله برومات

کد: ۲۲۰۱۵

تیرماه ۱۳۸۴

مجری: منصور عرب چم جنگلی  
عضو هیئت علمی دانشکده شیمی

این طرح با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است و  
تاریخ های تصویب و خاتمه آن به ترتیب ۸۳/۱۲/۲۳ و ۸۴/۸/۱ می باشد.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

عبدالله ١٤١٧

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
<b>فصل اول - مقدمه</b>	۱
۱-۱- تاریخچه روشهای سینتیکی در شیمی تجزیه	۱
۲-۱- واکنشهای شیمیایی در فاز محلول	۳
۳-۱- مقایسه روشهای سینتیکی و تعادلی	۳
۴-۱- طبقه‌بندی روشهای سینتیکی	۴
۵-۱- سرعت واکنش و معادلات سینتیکی	۴
۶-۱- واکنشهای کاتالیزوری	۶
۱-۶-۱- تعریف کاتالیزور	۶
۲-۶-۱- مکانیزم‌های عمومی برای واکنشهای کاتالیزوری	۷
۳-۶-۱- کاربرد واکنش‌های کاتالیزوری	۸
۷-۱- روشهای اندازه‌گیری یک گونه منفرد به روش سینتیکی-کاتالیتیکی	۹
۱-۷-۱- روشهای انتگرالی	۹
۱-۷-۱-۱- روش تانژانت	۱۱
۲-۷-۱-۱- روش زمان ثابت	۱۲
۳-۷-۱-۱- روش زمان متغیر	۱۲
۸-۱- عوامل موثر بر سرعت واکنشها	۱۳
۱-۸-۱- اثر دما	۱۳
۲-۸-۱- اثر غلظت واکنشگرها	۱۴
۳-۸-۱- اثر حلال	۱۴
۴-۸-۱- اثر قدرت یونی	۱۵
۹-۱- اهمیت اندازه‌گیری اگزالات	۱۵
۱۰-۱- مروری بر کارهای انجام شده	۱۶
<b>فصل دوم بخش تجربی</b>	۱۸
۱-۲- محلولهای مورد استفاده و طرز تهیه آنها	۱۸
۲-۲- دستگاهها و لوازم بکار گرفته شده	۱۹
۳-۲- سیستم شیمیایی مورد استفاده	۱۹
۴-۲- بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر در واکنش	۲۰
۱-۴-۲- بررسی اثر pH مخلوط واکنش	۲۱

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۲-۴-۲- بررسی اثر غلظت آهن (II) .....	۲۳
۳-۴-۲- بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید .....	۲۳
۴-۴-۲- اثر غلظت سدیم برومات .....	۲۶
۵-۴-۲- اثر دما .....	۲۷
۶-۴-۲- بررسی اثر زمان در حساسیت روش .....	۳۰
۷-۴-۲- اثر قدرت یونی .....	۳۰
۵-۲- شرایط بهینه .....	۳۱
۶-۲- روش توصیه شده برای اندازه گیری اگزالات .....	۳۳
۷-۲- رسم منحنی درجه بندی .....	۳۳
۸-۲- بررسی مزاحمتها .....	۳۴
۹-۲- دقت و صحت روش .....	۳۶
۱۰-۲- حد تشخیص روش .....	۳۶
۱۱-۲- کاربرد روش در تجزیه نمونه های حقیقی .....	۳۷
۱-۱۱-۲- تجزیه نمونه های آب .....	۳۷
۲-۱۱-۲- تجزیه نمونه های قارچ و اسفناج .....	۳۷
<b>فصل سوم بحث و نتیجه گیری .....</b>	<b>۳۹</b>
۱-۳- سیستم شیمیایی مورد استفاده .....	۳۹
۲-۳- بهینه سازی متغیرهای تجربی .....	۳۹
۳-۳- ارقام شایستگی روش .....	۴۱
مراجع: .....	۴۳

این گزارش نتیجه طرح پژوهشی با عنوان: "اندازه گیری اغزالات به روش سینتیکی-کاتالیتیکی و اسپکتروفتومتری با استفاده از اثر فعالسازی آن در اکسایش کاتالیزوری یدید به وسیله برومات" می باشد که با کد ۲۲۰۱۵ به تصویب شورای پژوهشی شماره ۱۳۱ مورخ ۸۳/۱۲/۲۳ رسیده است.

اندازه گیری اگزالات به روش سینتیکی-کاتالیتیکی و اسپکتروفتومتری با استفاده از اثر فعالسازی آن در اکسایش کاتالیزوری یدید به وسیله برومات

#### چکیده:

در این پروژه یک روش سینتیکی-کاتالیتیکی اسپکتروفتومتری ساده و حساس برای اندازه گیری اگزالات ارائه شده است. روش بر اساس اثر فعالسازی یون اگزالات در واکنش اکسایش یدید به وسیله برومات که به وسیله یون آهن (II) کاتالیز می‌گردد قرار دارد. واکنش از طریق اندازه‌گیری افزایش جذب یون تری یدید در طول موج ۳۵۲ نانومتر دنبال گردید. برای ایجاد بهترین حساسیت و در نتیجه فراهم نمودن بهترین حد تشخیص، تمام متغیرهای موثر بر حساسیت روش از قبیل pH مخلوط واکنش، غلظت یون آهن (II)، غلظت یدید، غلظت برومات، دما، زمان واکنش و قدرت یونی مخلوط واکنش بررسی و بهینه گردید و در شرایط بهینه، بین سیگنال تجزیه‌ای و غلظت یون اگزالات در ناحیه غلظتی ۷/۰ - ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر رابطه خطی وجود دارد. میزان حد تشخیص روش برابر با ۰/۰۸۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر به دست آمد. مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای ده اندازه‌گیری تکراری غلظتهای ۰/۵۰، ۱/۰ و ۵/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر اگزالات به ترتیب برابر با ۴/۰، ۲/۶ و ۱/۸ درصد به دست آمد. پس از بررسی اثر مزاحمت گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری اگزالات، روش پیشنهادی با نتایج رضایتبخشی برای اندازه‌گیری اگزالات در نمونه‌های آب و نمونه‌های مواد غذایی حاوی اگزالات (اسفناج و قارچ) بکار گرفته شد.

# فصل اول

## مقدمه

### ۱-۱- تاریخچه روشهای سینتیکی در شیمی تجزیه

از نظر تاریخی، شیمیدانان تجزیه سینتیک را به خوبی درک کرده و از آن به عنوان ابزار مفیدی در شیمی استفاده نموده‌اند. در میان روشهای مختلف تجزیه‌ای، روشهای تجزیه کاتالیتیکی که ماهیتی کاملاً سینتیکی دارد، از نظر تاریخی توجه زیادی را جلب کرده است. روشهای تجزیه کاتالیتیکی برای تجزیه نمونه‌های میکرو و نمونه‌های ماکرو (نمونه‌ای که وزنی بیشتر از یک گرم دارد [۱] بکار می‌رود.

در سال ۱۸۷۶ گویارد<sup>۱</sup> اثر کاتالیزوری وانادیوم در اکسایش آنیلین توسط یون کلرات را مورد بحث قرار داد و از واکنش مذکور برای آشکارسازی حضور وانادیوم استفاده نمود سپس ویتز<sup>۲</sup> و اوسموند<sup>۳</sup> یک روش نیمه کمی را برای تخمین مقادیر وانادیوم ارائه کردند [۲]. سپس در سال ۱۸۸۵ کولتف و ساندل<sup>۴</sup> اثر کاتالیزوری یدید در واکنش اکسایش ارسنیک (III) توسط سریم (IV) را گزارش نموده و از آن برای تعیین مقدار یدید استفاده کردند [۳]. شکل (۱-۱) رشد روشهای تجزیه کاتالیتیکی را از سال ۱۹۵۴ تا سال ۱۹۸۶ نشان می‌دهد.

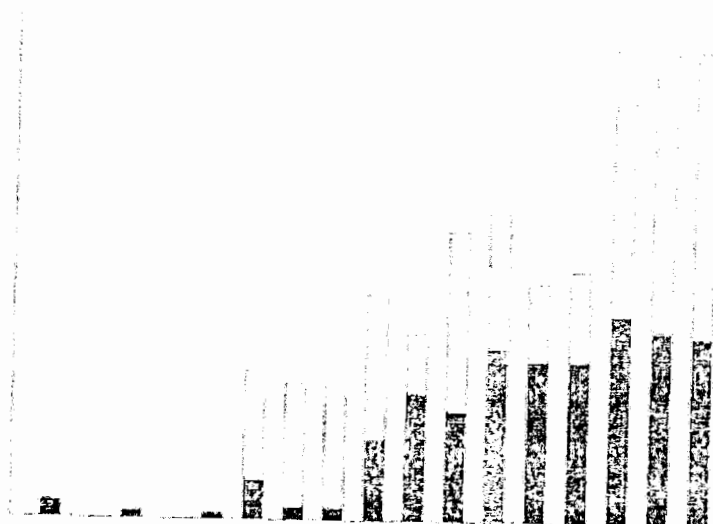
---

1- Guyard

2- Witz

3- Osmond

4- Kolthoff and Sandell



شکل (۱-۱): تعداد مقالات منتشر شده در سالهای مختلف در زمینه روشهای سینتیکی و جنبه‌های فرعی سینتیک در شیمی تجزیه. بخشهای پررنگ ستونها بیانگر مقالات روشهای کاتالیتیکی می باشد [۲].

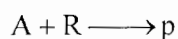
## ۲-۱- واکنشهای شیمیایی در فاز محلول

امروزه مطالعه و کاربرد واکنشهای شیمیایی در فاز محلول قسمت اعظمی از شیمی تجزیه را تشکیل می‌دهد. در واقع برخی از روش‌ها و تکنیک‌های تجزیه‌ای براساس اندازه‌گیری یک خاصیت فیزیکی یا شیمیایی سیستم یا اجزاء شیمیایی موردنظر در فاز محلول می‌باشد. در این راستا اندازه‌گیریهای تجزیه‌ای به دو روش صورت می‌گیرند [۴]:

۱- روشهای سینتیکی

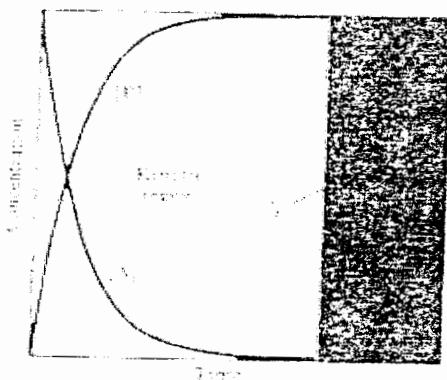
۲- روشهای ترمودینامیکی یا تعادلی

روشهای تجزیه‌ای سینتیکی و ترمودینامیکی با هم متفاوت هستند. در روش‌های سینتیکی اندازه‌گیری‌ها در شرایطی صورت می‌گیرد که غلظت واکنش‌دهنده‌ها و محصولات پیوسته در حال تغییر است. در این روشها سرعت تشکیل محصول یا از بین رفتن واکنش‌دهنده‌ها به عنوان پارامتر تجزیه‌ای در نظر گرفته می‌شود. در روشهای تعادلی اندازه‌گیریها در زمانی صورت می‌گیرند که سیستم به تعادل رسیده است و بنابراین غلظت‌ها در حالت ایستا هستند. شکل (۲-۱) تمایز بین دو روش فوق را برای واکنش کلی زیر نشان می‌دهد:





A و R و P به ترتیب بیانگر غلظت گونه مورد اندازه‌گیری، واکنشگر و محصول می‌باشند. اندازه‌گیری‌های سینتیکی در فاصله زمانی ۰ تا  $t_e$  انجام می‌گیرند که در این زمان غلظت محصول و واکنشگرها پیوسته در حال تغییر است و سرعت از بین رفتن و یا تشکیل آنها بعنوان پارامتر تجزیه‌ای اندازه‌گیری می‌شود. در روشهای تعادلی اندازه‌گیری در زمانهای بیشتر از  $t_e$  انجام می‌گیرند که غلظت واکنشگرها و محصول ثابت است و سیستم شیمیایی به تعادل رسیده است.



شکل (۲-۱) مقایسه روشهای سینتیکی و ترمودینامیکی [۴]

### ۳-۱- مقایسه روشهای سینتیکی و تعادلی [۵]

صرفنظر از مشکلاتی که در اندازه‌گیری‌های سینتیکی وجود دارد این روشها امتیازاتی نسبت به روشهای ترمودینامیکی دارند که عبارتند از:

۱- واکنشهای ترکیبات مشابه (مانند ایزومرها) از نظر ترمودینامیکی تفاوت قابل ملاحظه‌ای با یکدیگر ندارند و لذا با استفاده از روشهای ترمودینامیکی نمی‌توان آنها را در کنار هم اندازه‌گیری کرد، اما سینتیک واکنش این گونه ترکیبات با یک معرف مشترک، با یکدیگر متفاوت است که علت آن تفاوت کوچک ساختاری این ترکیبات می‌باشد که منجر به تفاوت انرژی فعالسازی برای تشکیل کمپلکس فعال می‌گردد. علاوه بر این با کنترل عواملی از قبیل اثرات قطبی، اثرات فضایی، رزنانس و غیره می‌توان سرعت واکنش آنها را کنترل کرد. لذا بکار گرفتن روشهای سینتیکی برای اندازه‌گیری آنها نسبت به روشهای ترمودینامیکی ارجح‌تر می‌باشد.

۲- بسیاری از واکنشها در اندازه‌گیری شیمیایی به طریق ترمودینامیکی، قابل استفاده نیستند زیرا اینگونه واکنشها زمان طولانی برای رسیدن به تعادل نیاز دارند و یا اینکه با نزدیک شدن به پایان واکنش سرعت واکنشهای جانبی افزایش می‌یابد. از طرف دیگر ممکن است این واکنشها به قدر کافی کمی نباشند

(یعنی ثابت تعادل کوچکی داشته باشند). تجزیه سینتیکی را در مورد بسیاری از این واکنشها می‌توان بکار برد. اشکالات واکنش‌هایی با ثابت تعادل نامناسب، واکنش‌های کند و واکنش‌های جانبی را با اندازه‌گیری سرعت اولیه واکنش می‌توان برطرف نمود. بنابراین هر واکنشی که بتوان سرعت اولیه آن را اندازه‌گیری نمود، در روشهای تجزیه سینتیکی قابل استفاده است.

۳- روشهای سینتیکی در مورد واکنشهای کاتالیزوری (به خصوص آنزیمی)، از روشهای ترمودینامیکی مشابه، انتخابی‌تر می‌باشند.

۴- از روشهای تجزیه‌ای سینتیکی می‌توان برای تعیین غلظت‌های نسبتاً زیاد و یا خیلی کم مواد استفاده نمود.

گذشته از مزیت‌های عنوان شده در بالا، یکی از جدی‌ترین مشکلات در روشهای سینتیکی این است که برای حصول نتایج دقیق و تکرارپذیر باید شرایط واکنش در هر آزمایش کاملاً تکرارپذیر و کنترل شده باشد.

#### ۴-۱- طبقه‌بندی روشهای سینتیکی

روشهای سینتیکی را می‌توان براساس معیارهایی از قبیل شیمی واکنشهای بکار گرفته شده، طریقه مخلوط کردن محلول واکنش‌دهنده‌ها و روشهای اندازه‌گیری تقسیم‌بندی نمود. براساس شیمی واکنشهای بکار رفته می‌توان روشهای سینتیکی را به دو بخش سیستم‌های هموژن<sup>۱</sup> و سیستم‌های غیرهموژن<sup>۲</sup> تقسیم‌بندی کرد. هر کدام از این سیستم‌ها را نیز می‌توان به دسته‌های کوچکتر تقسیم‌بندی کرد که این تقسیم‌بندی در جدول (۱-۱) خلاصه شده است [۶].

#### ۵-۱- سرعت واکنش و معادلات سینتیکی [۷]

تعیین مقدار یک گونه معین به روش سینتیکی، براساس اندازه‌گیری مستقیم یا غیرمستقیم سرعت واکنش آن گونه قرار دارد که شامل اندازه‌گیری تغییر غلظت محصول یا واکنشگر به صورت تابعی از زمان می‌باشد. بنابراین، سرعت واکنش به صورت تعداد مولهای تولید شده یا مصرف شده از ماده در واحد حجم و در واحد زمان تعریف می‌شود.

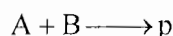
---

1- Homogeneous  
2- Heterogeneous

جدول (۱-۱) طبقه‌بندی روشهای سینتیکی براساس شیمی واکنشها

<p>۱- سیستم‌های هموزن</p> <p>۱-۱- روشهای کاتالیزوری</p> <p>۱-۱-۱- روشهای آنزیمی که از آنزیمهای محلول استفاده می‌کنند</p> <p>۱-۱-۲- روشهای غیر آنزیمی (کاتالیز کردن واکنشهای ردوکس توسط یونهای فلزات واسطه)</p> <p>۲-۱- روشهای غیر کاتالیزوری</p> <p>۱-۲-۱- تعیین یک جزء تنها</p> <p>۲-۲-۱- تعیین مخلوط چند جزئی (روشهای سرعت واکنش تفاضلی)</p> <p>۳-۱- روشهای لومینسانس شیمیایی<sup>۱</sup></p> <p>۲- سیستم‌های غیر هموزن</p> <p>۱-۲- روشهای سینتیکی برمبنای واکنش‌های الکترودی</p> <p>۲-۲- روشهای آنزیمی که از آنزیم‌های تثبیت شده<sup>۲</sup> استفاده می‌کنند.</p>
--

واکنش زیر را در نظر می‌گیریم:



سرعت واکنش در زمان  $t$ ، به صورت مشتق غلظت هر کدام از اجزاء درگیر در واکنش، نسبت به زمان داده می‌شود بنابراین تعریف ریاضی سرعت واکنش به صورت زیر است:

$$\text{Rate} = \frac{d[p]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (1-1)$$

سرعت واکنش متناسب با غلظت تمام اجزاء درگیر در واکنش است. اگر سرعت واکنش به صورت تغییر در غلظت یکی از محصولات واکنش (مثلا  $P$ ) اندازه‌گیری شود، در این صورت:

$$\text{Rate} = \frac{d[p]}{dt} = k[A][B] \quad (2-1)$$

$k$  ثابت سرعت است و بیانگر سرعت واکنش در غلظت‌های واحد از واکنشگرها می‌باشد.

مجموع توانهای  $[A]$  و  $[B]$  در معادله (۲-۱) درجه واکنش<sup>۳</sup> نامیده می‌شود. درجه واکنش یک پارامتر تجربی بوده و از نظر عددی می‌تواند برابر با واحد، بزرگتر از واحد و یا کسری باشد. اگر مقدار اضافی از

1- Chemiluminescence Based Methods

2- Immobilized Enzyme

3- Reaction Order

یکی از واکنشگرها مورد استفاده قرار گیرد (مثلاً B)، تغییرات غلظت آن ناچیز است و در معادله (۲-۱) می‌توان [B] را در ثابت  $k$  ادغام کرد واکنش به صورت شبه درجه یک<sup>۱</sup> نسبت به A و شبه درجه صفر<sup>۲</sup> نسبت به B در نظر گرفته می‌شود یعنی:

$$\frac{d[p]}{dt} = k'[A] \quad (3-1)$$

که در آن  $k' = k[B]$  می‌باشد.

غلظت در رابطه (۲-۱) می‌تواند توسط یک کمیت قابل اندازه‌گیری جایگزین شود، مشروط بر اینکه این کمیت مستقیماً با غلظت متناسب باشد. تغییر در غلظت محصول یا واکنشگر را می‌توان به صورت تابعی از زمان با استفاده از تکنیک‌های فیزیکی و شیمیایی تجزیه دنبال نمود. تکنیک‌های شیمیایی ترجیحاً برای واکنش‌های کند مورد استفاده قرار می‌گیرند در حالیکه از تکنیک‌های فیزیکی می‌توان برای واکنش‌های سریعتر استفاده کرد. در روش‌های فیزیکی اغلب پارامترهایی نظیر جذب، پتانسیل، دما، لومینسانس<sup>۳</sup> و هدایت دنبال می‌شود.

## ۱-۶- واکنش‌های کاتالیزوری [۷]

### ۱-۶-۱- تعریف کاتالیزور

کاتالیزور ماده‌ای است که سرعت واکنش شیمیایی را بهبود می‌بخشد بدون اینکه حالت تعادلی واکنش را تغییر دهد. براساس این تعریف:

- ۱- کاتالیزور بدون تغییر شیمیایی در پایان واکنش باقی می‌ماند.
  - ۲- غالباً مقدار کمی از کاتالیزور کافی است تا سرعت واکنش را به مقدار قابل ملاحظه‌ای تغییر دهد.
  - ۳- کاتالیزور تاثیری روی موقعیت تعادلی واکنش‌های برگشت‌پذیر ندارد.
- با توجه به این مفاهیم می‌توان تعریف دقیق‌تری برای کاتالیزور ارائه کرد و آن اینکه "کاتالیزور ماده‌ای است که انرژی فعال‌سازی واکنش را پائین می‌آورد بدون اینکه موقعیت تعادلی را تغییر دهد" [۸].
- کاتالیزورهای مصرف شده، در طی چرخه کاتالیتیکی که یکی از مراحل واکنش است دوباره تولید می‌گردند، بنابراین در عمل غلظت اولیه کاتالیزورها ثابت باقی می‌ماند. واکنش کاتالیزور شده به وسیله گونه

1- Pseudo First Order

2- Pseudo Zero Order

3- Luminescence

مورد اندازه‌گیری، به واکنش شناساگر<sup>۱</sup> معروف است. برای اینکه یک واکنش شناساگر برای اهداف تجزیه‌ای مفید باشد، بایستی سرعت آن در مقایسه با واکنش کاتالیز شده فوق‌العاده کم باشد.

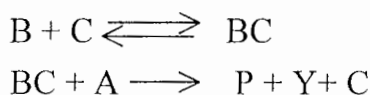
### ۱-۶-۲- مکانیزم‌های عمومی برای واکنشهای کاتالیزوری

واکنش شناساگر زیر را در نظر می‌گیریم:



سرعت واکنش در اثر عمل کاتالیزور C، افزایش پیدا می‌کند. معمولاً کاتالیزورها به دو طریق عمل می‌کنند [۹]

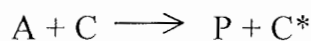
۱- کاتالیزور با یکی از واکنشگرها (مثلاً B) کمپلکس تشکیل می‌دهد و سپس کمپلکس کاتالیزور - واکنشگر (BC) با واکنشگر دیگر (A) بر هم کنش کرده و علاوه بر تولید محصول، کاتالیزور نیز دوباره تولید می‌شود.



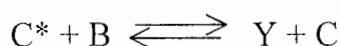
از این دو واکنش، واکنش اول سریعتر از واکنش دوم صورت می‌گیرد بنابراین واکنش دوم، مرحله تعیین‌کننده سرعت (rds) خواهد بود. با این وجود در برخی از فرآیندها (اغلب واکنش‌های آزیمی)، عکس این موضوع رخ داده و مرحله اول در حالت پایا مرحله تعیین‌کننده سرعت است.

در این مکانیسم عدد اکسایش کاتالیزور تغییر نمی‌کند و شبیه مکانیسم واکنش اکسایش توسط پراکسید هیدروژن در محیط اسیدی است. واکنشهایی که در آنها هیدروژن پراکسید وجود دارد، توسط فلزات با حالت اکسایش بالا، که قادر به تشکیل کمپلکسهای ناپایدار پروکسو هستند، کاتالیز می‌شوند. کمپلکس‌های ناپایدار پروکسو تشکیل شده سریعاً به رادیکالهایی نظیر HO و HO<sub>2</sub> تجزیه می‌شوند که این رادیکالها به عنوان اکسیدکننده در واکنش عمل می‌کنند.

۲- کاتالیزور با یکی از واکنشگرها واکنش داده و در نتیجه محصول واکنش (P) و شکل فعال شده‌ای از کاتالیزور را ایجاد می‌کند. به عنوان مثال کاتالیزور با جزء A واکنش داده و محصول P و شکل فعال شده کاتالیزور (C\*) را تولید می‌کند که C\* در مرحله بعدی با B واکنش داده و Y و C را تولید می‌کند:



1- Indicator reaction



واکنش اول کند بوده و بنابراین مرحله تعیین کننده سرعت است.

اکثر واکنشهای کاتالیتیکی از مکانیسم دوم پیروی می کنند که طی آن تغییری در حالت اکسایش کاتالیزور ایجاد می شود اصولاً این نوع واکنشها برای تعیین کاتالیزورها، نسبت به سایر واکنشها دارای حساسیت بیشتری هستند. مکانیسم دوم وقتی وجود دارد که شرایط زیر برقرار باشد:

الف - پتانسیل اکسایش سیستم کاتالیتیکی،  $E_C$ ، بایستی بسیار مثبت تر از سیستم  $P/A$  بوده و بسیار منفی تر از پتانسیل جفت  $B/Y$  باشد (مثلاً  $E_{B/Y} > E_C > E_{P/A}$ ).

ب - بایستی برهم کنش بین  $A$  و  $B$  از نظر سینتیکی مجاز نباشد حتی اگر این برهم کنش از نظر ترمودینامیکی مجاز باشد.

ج) باید واکنش بین کاتالیزور و  $B$  بسیار سریع باشد.

### ۱-۶-۳- کاربرد واکنشهای کاتالیزوری [۷]

واکنشهای کاتالیتیکی مورد استفاده شامل واکنشهای ردوکس، شیمی لومینسانس و واکنشهای تعویض لیگاند می باشند معمولترین واکنشهای شناساگر واکنشهایی هستند که ذاتاً واکنش ردوکس بوده و در آنها از اکسید کنندههایی نظیر  $IO_3^-$ ،  $ClO_3^-$ ،  $IO_4^-$ ،  $S_2O_8^{2-}$ ،  $Fe(III)$ ،  $Ce(IV)$ ،  $Ag(I)$ ،  $O_2$ ،  $H_2O_2$  و  $BrO_3^-$  استفاده می شود. علاوه بر اکسید کنندهها، احیاء کنندههایی مانند  $S_2O_3^{2-}$ ،  $Sn(II)$ ،  $Fe(II)$ ،  $As(III)$  و  $I^-$  نیز بکار می روند.

کاتالیزورهایی که با استفاده از این واکنشها تعیین می شوند فلزات در حالت اکسایش بالا هستند که دارای اربیتالهای  $d$  خالی بوده و با یکی از اجزای واکنش شناساگر، ترکیبات کوردینانسیونی تشکیل می دهند. این فلزات معمولاً فلزات واسطه ای نظیر فلزات چهار والانس ( $Zr$ ،  $Hf$ ،  $Th$ )، پنج والانس ( $V$ ،  $Ta$ )، شش والانس ( $Mo$ ،  $W$ )، دو و سه والانس ( $Fe^{3+}$ ،  $Mn^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Co^{2+}$ ،  $Ni^{2+}$ ) و فلزات خانواده پلاتین ( $Pt$ ،  $Os$ ،  $Ru$ ،  $Rh$ ،  $Ir$ ،  $Ag$ ) می باشند. آنیونهایی از قبیل یدید و نیتريت را نیز می توان با واکنشهایی از این نوع تعیین کرد.

واکنشهای شیمی لومینسانس رابطه نزدیکی با فرآیندهای ردوکس دارند. اثر کاتالیتیکی به صورت تابش انرژی نورانی ظاهر می شود. معمولترین واکنشهای شیمی لومینسانس واکنش لومینول<sup>۱</sup> به وسیله

1- Luminol

معادله سرعت به صورت زیر است:

$$\text{Rate} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[p]}{dt} = k[A][C]_0 + k_1[A] \quad (4-1)$$

$$\text{Rate} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[p]}{dt} = k([A]_0 - [P])[C]_0 + k_1([A]_0 - [P]) \quad (5-1)$$

$[A]_0$  غلظت ابتدایی A،  $[P]$  غلظت محصول تشکیل شده،  $k$  و  $k_1$  به ترتیب ثابت سرعت واکنشهای کاتالیز شده و کاتالیز نشده می باشند.

وقتی نتوان از  $[P]$  در مقابل  $[A]_0$  در معادله (5-1) صرفنظر کرد، با انتگرال گیری از معادله (5-1) در فاصله زمانی  $\Delta t = t_2 - t_1$  و در محدوده  $[A]_1$  تا  $[A]_2$  خواهیم داشت:

$$\ln \frac{[A]_1}{[A]_2} = (k[C]_0 + k_1)(t_2 - t_1) \quad (6-1)$$

$[A]_1$  و  $[A]_2$  به ترتیب مقادیر  $[A]_t$  در زمانهای  $t_1$  و  $t_2$  هستند. با فرض اینکه  $t_1=0$  باشد داریم:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [p]} = (k[C]_0 + k_1)t \quad (7-1)$$

وقتی واکنش از طریق یکی از واکنشگرها دنبال می شود،  $t_1$  می تواند مخالف صفر باشد. این معادلات اصول روشهای تانژانت، زمان ثابت و زمان متغیر هستند که در زیر شرح داده خواهند شد.

جدول (۲-۲): روشهای اندازه گیری

روشهای تفاضلی:
- سرعت ابتدایی (تانژانتی)
- زمان ثابت
- زمان متغیر
روشهای انتگرالی:
- تانژانتی
- زمان ثابت
- زمان متغیر
براساس منحنی های سینتیکی
براساس اندازه گیری دوره القایی

### ۱-۱-۷-۱-۱ - روش تانژانت

از معادله (۷-۱) میتوان رابطه زیر را به دست آورد:

$$\log([A]_0 - [P]) = \text{Log}[A]_0 - \left(\frac{1}{2.303}\right)(k[C]_0 + k_1)t \quad (۸-۱)$$

شیب‌های منحنی‌های  $\log([A]_0 - [P])$  در مقابل زمان در غلظت‌های متفاوتی از کاتالیزور، تابعی از غلظت کاتالیزور می‌باشند. بنابراین با رسم شیب این خطوط در برابر غلظت کاتالیزور می‌توان منحنی کالیبراسیون را به دست آورد.

در عمل می‌توان  $\log [P]$  (یا لگاریتم جذب) را به صورت تابعی از زمان رسم کرد. در این صورت خطوط مستقیمی با شیب‌های مختلف به دست می‌آید که از آنها در رسم منحنی درجه‌بندی می‌توان استفاده کرد.

اشکال عمده این روش، اندازه‌گیری شیب ابتدایی است که در هر روش گرافیکی باعث بروز خطا می‌شود. این روش مزیت‌هایی نیز دارد، از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- چون مقدار محصول تولید شده در ضمن اندازه‌گیری کم است، واکنش برگشت سرعت خالص را به طور جزئی کاهش می‌دهد.
- ۲- اندازه‌گیری سرعت اولیه دقیق‌تر از اندازه‌گیری سرعت در زمانهای طولانی است، زیرا سرعت در شروع واکنش بیشتر بوده و لذا نسبت علامت به نوفه<sup>۱</sup> بهبود می‌یابد.
- ۳- برای واکنشهایی که دارای ثابت‌های تشکیل کوچک هستند بوده می‌توان از این روش استفاده کرد.

### ۱-۲-۱-۷-۱ - روش زمان ثابت

از معادله (۶-۱) و با فرض اینکه  $\Delta t$  مقدار ثابتی است داریم:

$$\ln \frac{[A]_1}{[A]_2} = \Delta(\ln[A]) = k'[C]_0 + k'_1 \quad (۹-۱)$$

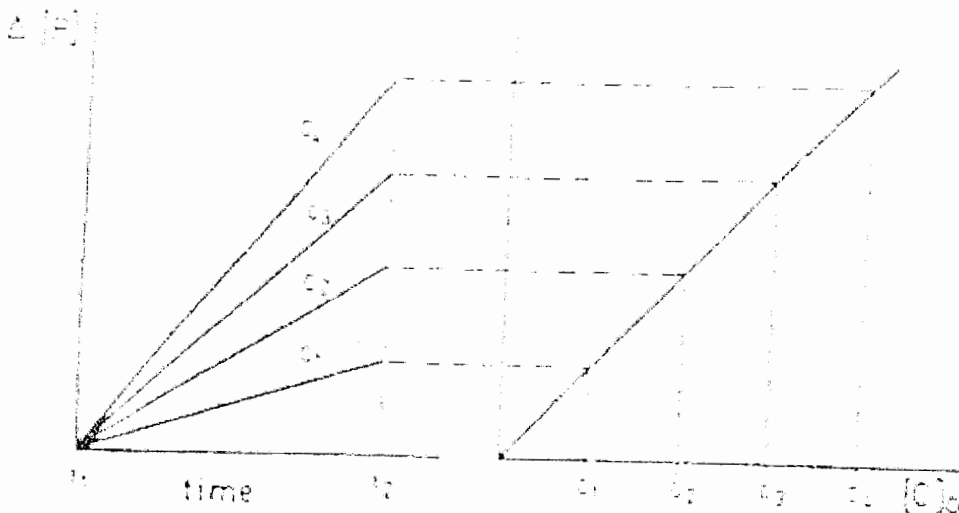
که  $k' = k\Delta t$  و  $k'_1 = k_1\Delta t$  است. با رسم منحنی  $\Delta(\ln[A])$  در مقابل  $[C]_0$  در مقدار ثابتی از  $[A]_0$  منحنی درجه‌بندی به دست می‌آید (شکل ۳-۱).

اگر واکنش به جای از بین رفتن  $A$  توسط اطلاعات مربوط به محصول واکنش  $(P)$ ، دنبال شود و اگر  $t_1=0$  باشد آنگاه  $[A]_1=[A]_0$  و  $[A]_2=[A]_0-[P]$  بوده و:



$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]} = k[C]_0 + k'_1 \quad (10-1)$$

با رسم منحنی  $\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]_1}$  در مقابل غلظت کاتالیزور می‌توان منحنی درجه‌بندی را به دست آورد. اینگله و کروچ<sup>۱</sup> نشان دادند که در واکنشهای برگشت‌پذیر نیز  $\Delta[P]$  و  $[C]_0$  متناسب هستند و روش زمان ثابت هم از نظر تئوری و هم از نظر عملی برای واکنشهای شبه درجه یک ترجیح داده می‌شود [۱۰].



شکل ۳-۱: روش زمان ثابت

### ۳-۱-۷-۱- روش زمان متغیر

با فرض اینکه  $\Delta[A]$  ثابت باشد، از معادله (۶-۱) نتیجه می‌شود:

$$\frac{1}{\Delta t} = k''[C]_0 + k'_1 \quad (11-1)$$

که در آن  $k'' = \frac{k}{\Delta(\ln[A])}$  و  $k'_1 = \frac{k_1}{\Delta(\ln[A])}$  است. این معادله در مواردی که واکنش از طریق واکنشگر یا از طریق محصول دنبال می‌شود معتبر است.

اغلب منحنی کالیبراسیون با رسم منحنی  $\frac{1}{\Delta t}$  به عنوان تابعی از غلظت‌های استاندارد کاتالیزور به

دست می‌آید. نشان داده شده است که خطای اندازه‌گیری کاتالیزور وقتی کمترین مقدار است که نسبت

در معادله (۶-۱) برابر با  $e$  باشد [۱۱]، در این صورت:

$$\frac{[A]_1}{[A]_2}$$

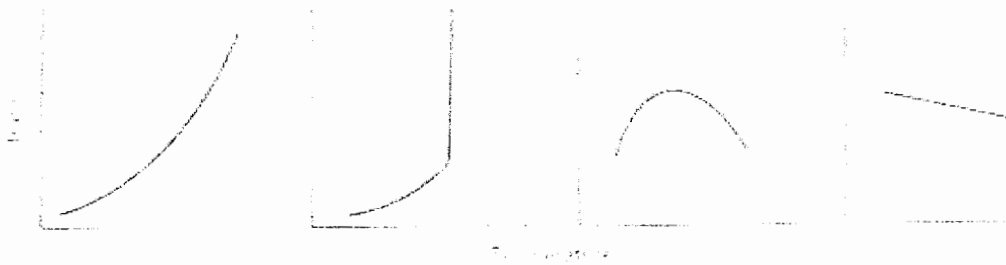
$$\frac{1}{t_c} = k[C]_0 + k_1 \quad (12-1)$$

در این رابطه،  $t_c$  زمان مورد نیاز است تا اینکه  $\frac{[A]_1}{[A]_2}$  برابر با  $e$  گردد. رابطه فوق در این حالت اساس اندازه‌گیری کاتالیزور است. در عمل، برای رسم منحنی کالیبراسیون، حد معینی برای پارامتر مورد اندازه‌گیری (مثلاً جذب) در نظر گرفته می‌شود. سپس زمان‌های لازم برای رسیدن به چنین حدی در غلظت‌های متفاوت و معلومی از کاتالیزور اندازه‌گیری می‌شود. از رسم  $\frac{1}{\Delta t}$  در مقابل غلظت کاتالیزور منحنی کالیبراسیون به دست می‌آید.

## ۸-۱- عوامل موثر بر سرعت واکنشها

### ۸-۱-۱- اثر دما [۱۲]

تابعیت سرعت واکنشها یا ثابت‌های سرعت واکنش‌های مختلف از دما، متفاوت می‌باشد (شکل ۴-۱):



شکل ۴-۱- اثر دما بر سرعت واکنش در واکنشهای مختلف

منحنی a وابستگی دمایی آرنیوسی<sup>۱</sup> سرعت واکنش را نشان می‌دهد، این مورد معمولترین موارد می‌باشد و مورد بحث قرار می‌گیرد. منحنی b در واکنشهای انفجاری، منحنی c در واکنشهایی از قبیل هیدروژناسیون کاتالیتیکی و واکنشهای آنزیمی و منحنی d در واکنش  $O_2$  با  $NO$  مشاهده می‌شود.

1- Arrhenius Temperature Dependence

منحنی‌های b تا d وابستگی دمایی غیرآرنیوسی را نشان می‌دهند و بیانگر مکانیسم‌های چند مرحله‌ای یا مکانیسم‌هایی که با افزایش دما تغییر می‌کنند، می‌باشند.

در حالت عمومی (منحنی a) سرعت واکنش با فاکتور ۲ تا ۳ به ازاء هر ۱۰ درجه سانتیگراد افزایش دما، افزایش می‌یابد. نتایج تجربی نشان می‌دهند که تابعیت سرعت واکنش با دما در این مورد، از رابطه آرنیوس تبعیت می‌کند:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (13-1)$$

که در آن R ثابت عمومی گازها، k ثابت سرعت و  $E_a$  انرژی اکتیواسیون می‌باشد. با انتگرال‌گیری از رابطه (۱) (۱۳-)

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + A \quad (14-1)$$

A فاکتور دمایی آرنیوس یا فاکتور فرکانس بوده و دیمانسیون آن با دیمانسیون ثابت سرعت یکسان است [۱۳].

با رسم  $\ln k$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  می‌توان مقادیر  $E_a$  و A را به دست آورد.

### ۱-۸-۲- اثر غلظت واکنشگرها [۱۲]

یکی از مهمترین مراحل در مطالعات سینتیکی، تعیین اجزایی از واکنش می‌باشد که فعال سینتیکی هستند. گونه فعال سینتیکی ماده‌ای است که در اثر تغییر غلظت آن، سرعت واکنش تغییر می‌کند. وابستگی سرعت واکنش به غلظت واکنش‌دهنده‌ها به صورت قانون جرم بیان می‌شود. قانون جرم بیانگر این است که سرعت واکنش با غلظت هر کدام از مواد واکنش‌دهنده که فعال سینتیکی هستند متناسب می‌باشد. رابطه ریاضی نشان‌دهنده این قانون به معادله سرعت معروف است که در بخش (۱-۵) به تفصیل آمده است.

### ۱-۸-۳- اثر حلال

تغییر ثابت دی‌الکتریک حلال به صورت زیر بر سرعت واکنشها موثر است:

۱- با افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال، سرعت واکنش بین دو یون با بار مشابه افزایش می‌یابد.

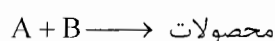
۲- با افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال، سرعت بین دو یون با بار مخالف کاهش می‌یابد.

۳- سرعت واکنش بین دو گونه خنثی که یک ترکیب قطبی ایجاد می‌کنند با افزایش ثابت دی‌الکتریک افزایش می‌یابد.

۴- سرعت واکنش بین یک یون و یک مولکول خنثی، با تغییر ثابت دی‌الکتریک حلال تغییر محسوسی نمی‌کند.

#### ۱-۴-۸- اثر قدرت یونی [۱۴]

تغییر ثابت‌های سرعت واکنش در مورد واکنش بین یونها، با قدرت یونی همانند بستگی ثابت تعادل بر قدرت یونی است. واکنش زیر را در نظر می‌گیریم:



در حلال آب و در ۲۵ درجه سانتیگراد می‌توان نوشت:

$$\log k = \log k_0 + 1.02 Z_A Z_B I^2 \quad (15-1)$$

که در آن  $Z_A$  و  $Z_B$  به ترتیب بارگونه‌های  $A$  و  $B$  و  $I$  قدرت یونی است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad (16-1)$$

$C_i$  غلظت مولاریون  $i$  است.

با توجه به معادله (۱۵-۱) مشاهده می‌شود که اثر قدرت یونی در ثابت سرعت به مقادیر بار واکنش‌دهنده و علامت بارها بستگی دارد. مقدار ثابت سرعت با افزایش نیروی یونی در مورد واکنش‌های بین یونها با بار یکسان افزایش می‌یابد و برای واکنش‌های بین یونها با بار مخالف کاهش پیدا می‌کند، و در مورد واکنش‌هایی که یکی از ذرات بدون بار باشد، تغییر نخواهد کرد.

#### ۱-۹- اهمیت اندازه گیری اگزالات

اگزالاتها ترکیباتی هستند که در سبزیجاتی همچون اسفناج، ریواس، برگ چغندر، چغندر، تمبر هندی، گوجه‌فرنگی، پسته، آجیل، فلفل، کاکائو و قارچ یافت می‌شوند. اگزالات ترکیبی غیر محلول با کلسیم به نام اگزالات کلسیم در روده تشکیل می‌دهد که مانع از جذب کلسیم می‌شود. وجود ۵ تا ۶ درصد اسید اکسالیکی آزاد در کاکائوهای نامرغوب باعث شده تا مصرف شیر کاکائو برای کودکان ممنوع اعلام شود. بعلاوه اگزالات باعث تشکیل سنگهای کلیه از نوع اگزالات کلسیمی در افراد مستعد می‌گردد [۱۵]، بنابراین در افرادی با سنگ‌های اگزالات کلسیمی مصرف مواد غذایی حاوی اگزالات باید کم شود. از طرف دیگر با توجه

به ممانعت از اگزالاتها از جذب کلسیم در بدن باعث تشدید پوکی استخوان در افراد مبتلا به این بیماری می شود. بنابراین ارائه روشهای حساس، سریع، ساده و ارزان برای اندازه گیری مقادیر کم اگزالات در نمونه های مختلف به ویژه در مواد خوراکی از اهمیت خاصی برخوردار است.

## ۱۰-۱- مروری بر کارهای انجام شده

مروری بر روشهای مختلف اندازه گیری اگزالات تا سال ۱۹۹۳ در گزارشهای مختلف آمده است [۱۸-۱۶]. اخیراً روشهای دیگری برای اندازه گیری اگزالات یا اگرالیک اسید ارائه شده است. این روشها شامل روشهای کروماتوگرافی مایع با کارائی بالا<sup>۱</sup> [۱۹-۲۱]، کروماتوگرافی یونی<sup>۲</sup> [۲۲ و ۲۳]، ولتامتری پالس تفاضلی<sup>۳</sup> [۲۴]، الکتروفورز موئینه<sup>۴</sup> [۲۵-۲۸] می باشند. بسیاری از این روشها حساسیت و گزینش پذیری بالائی برای اندازه گیری اگزالات فراهم می کنند ولی دارای محدودیتهائی نظیر گران بودن وسایل، طولانی بودن زمان آنالیز و پیچیدگی عملی این روشها می باشند. این محدودیتهها در زمانی که سادگی وسایل و تجهیزات مورد نظر می باشد بیشتر آشکار می شوند. زیست حسگرهائی<sup>۵</sup> برای اندازه گیری اگزالات ساخته شده و مورد استفاده قرار گرفته اند [۲۹-۳۲]. این حسگرها دارای معایبی هستند از جمله اینکه ساخت این حسگرها گران بوده و بعلاوه به علت ناپایداری آنزیم هائی که در ساخت آنها مورد استفاده قرار می گیرند، این حسگرها در زمانهای کوتاهی قابل استفاده هستند.

روشهای سینتیکی-کاتالیتیکی بعلت حساسیت بالا (توانائی در اندازه گیری مقادیر بسیار کم آنالیت) و سادگی (فقط نیاز به یک دستگاه اسپکتروفتومتر ساده دارند) کاربرد زیادی در تجزیه کمی گونه های مختلف دارند. تعدادی از روشهای سینتیکی-کاتالیتیکی بر اساس اثر کاتالیزوری، و یا بازداری اگزالات بر روی سیستم های شیمیائی مختلف گزارش شده است که این روشها در جدول (۳-۱) خلاصه شده اند [۳۳-۳۹].

---

1- High Performance Liquid Chromatography  
2- Ion Chromatography  
3- Differential Pulse Voltammetry  
4- Capillary Electrophoresis  
5- Biosensors

جدول (۱-۳): مقادیر محدوده خطی و حد تشخیص (بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر) روشهای سینتیکی گزارش شده برای

اندازه گیری اگزالات

سیستم شیمیائی	اثر اگزالات	محدوده خطی	حد تشخیص	مرجع
$I^- + H_2O_2$ catalyzed by W	بازداری	۱-۵	---	۳۳
Methyl red + $K_2CrO_4$	کاتالیزوری	۰-۱۴۸/۸	۳/۶۸	۳۴
Phenyl fluorone + $SnCl_2$	کاتالیزوری	۰-۱	---	۳۵
Rhodamine B + $K_2Cr_2O_7$	کاتالیزوری	۰/۰۶-۴	۰/۰۲	۳۶
Alizarin red S + Cr(III)	کاتالیزوری	۰/۸-۱۴	---	۳۷
$MnSO_4 + KIO_4$	کاتالیزوری	۰/۰۵-۱/۲۵	۰/۰۲۷	۳۸
Victoria blue B + $K_2Cr_2O_7$	کاتالیزوری	۱-۸۰/۰	۰/۸	۳۹
$I^- + BrO_3^-$ catalyzed by $Fe^{*}$	فعالسازی			

\* روش پیشنهادی در این پروژه

## فصل دوم

### بخش تجربی

در این بخش نتایج تجربی روش سینتیکی - کاتالیتیکی برای اندازه‌گیری یون اگزالات بر اساس اثر فعال‌سازی یون اگزالات در واکنش اکسایش یدید به وسیله برمات که به وسیله یون آهن (II) کاتالیز می‌گردد، گزارش شده است.

#### ۱-۲- محلولهای مورد استفاده و طرز تهیه آنها

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه دارای خلوص تجزیه‌ای بوده و از شرکت‌های سازنده معتبر تهیه شده است. در کلیه موارد برای تهیه محلولها از آب دو بار تقطیر شده استفاده گردید.

محلول استاندارد آهن (II) با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌متر از انحلال ۰/۷۰۲۱ گرم از نمک موهر (با فرمول  $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 6\text{H}_2\text{O})$ ) در بالون حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه گردید به گونه‌ای که محلول نسبت به سولفوریک اسید ۰/۱۰ مولار بود.

محلول ۰/۱۲۰ مولار پتاسیم یدید، از انحلال ۲/۰۰۲۱ گرم از پتاسیم یدید (مرک<sup>۱</sup>) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد.

<sup>۱</sup>- Merck

محلول ۰/۱۰۰ مولار برمات از انحلال ۱/۵۰۹۰ گرم از سدیم برمات (مرک) در بالون حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه گردید.

محلولهای بافری در ناحیه pH ۳/۰ تا ۶/۰ از اختلاط مقادیر معلومی از محلولهای ۰/۲۰ مولار سدیم استات و استیک اسید و سپس تنظیم pH محلول با استفاده از دستگاه pH-متر تهیه شد.

محلول استاندارد اگزالات با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر از انحلال ۰/۱۵۲۳ گرم از سدیم اگزالات (مرک) در بالون حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. محلولهای رقیق‌تر، روزانه از رقیق‌سازی محلولهای غلیظ‌تر به وسیله آب دوبار تقطیرتهیه می‌شدند.

## ۲-۲- دستگاهها و لوازم بکار گرفته شده

برای ثبت طیفهای محلولها در ناحیه مرئی و ماوراء بنفش از یک اسپکتروفوتومتر شیمادزو<sup>۱</sup> (مدل UV-160) مجهز به سل کوارتزی ۱/۰ سانتی متری استفاده گردید.

برای اندازه‌گیریهای pH از دستگاه pH-متر (متراهم<sup>۲</sup>، مدل ۶۹۱) مجهز به یک الکتروود غشاء شیشه ترکیبی استفاده شد.

تنظیم دمای محلول واکنشگرها با یک حمام آب ترموستات‌دار گالن کمپ<sup>۳</sup> مدل BGL انجام شد.

## ۲-۳- سیستم شیمیایی مورد استفاده

واکنش بین برمات و یدید در دمای معمولی و در محلولی که در pH = ۵/۰ بافری شده است، بسیار کند می‌باشد و این واکنش به وسیله یونهای آهن (II) کاتالیز می‌گردد. آزمایشهای اولیه نشان داد با افزایش مقادیر کمی یون اگزالات، اثر کاتالیزوری یون آهن (II) افزایش یافته و سرعت تولید یون تری یدید افزایش می‌یابد و بنابراین باند جذبی یون تری یدید در طول موج ماکزیمم ۳۵۲ نانومتر با گذشت زمان افزایش

1- Shimadzu  
2- Metrohm  
3- Gallenkamp



می‌یابد. افزایش جذب در طول موج ۳۵۲ نانومتر به عنوان سیگنال تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری یون اگزالات به روش سینتیکی - اسیکتر و فتومتری مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲-۴- بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر در واکنش

برای ایجاد بهترین حساسیت و در نتیجه فراهم نمودن بهترین حد تشخیص لازم است پارامترهای مؤثر در سرعت واکنش و حساسیت، بهینه شوند. برای بهینه‌سازی پارامترها از میان روشهای مختلف بهینه‌سازی، روش یک متغیر در یک زمان، بکار گرفته شد. در این روش تمام متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و متغیری که بایستی بهینه شود تغییر داده می‌شود تا مقدار بهینه آن مشخص گردد. متغیرهایی که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

۱- PH مخلوط واکنش

۲- غلظت یون آهن (II)

۳- غلظت یدید

۴- غلظت برمات

۵- دما

۶- زمان واکنش

۷- قدرت یونی مخلوط واکنش.

برای بهینه کردن پارامترهای از محلول‌های نمونه و شاهد استفاده گردید و کلیه محلولها قبل از انجام هر آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب ۲۵ درجه سانتیگراد قرار می‌گرفتند. برای ساخت محلولهای نمونه و شاهد به ترتیب زیر عمل شد:

به یک بالون حجمی ۱۰ میلی‌لیتری، حجم مشخصی از محلول استاندارد اگزالات، ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر با PH مورد نظر، حجم‌های مشخصی به ترتیب از محلولهای آهن (II) و پتاسیم یدید اضافه گردید و محلول حاصل تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر رقیق شد. سپس به محلول حاصل حجم مورد نظر از محلول سدیم برمات اضافه گردید و با افتادن آخرین قطره از برمات سدیم، کرنومتر روشن شد. پس از به

حجم رساندن و یکنواخت کردن، مقدار معینی از محلول به داخل سل اسپکتروفتومتر منتقل شده و جذب محلول در طول موج ۳۵۲ نانومتر در زمانهای ۳۰ و ۲۴۰ ثانیه پس از شروع واکنش اندازه‌گیری گردید. برای تهیه محلول شاهد و اندازه‌گیری تغییرات جذب آن مانند روش فوق عمل گردید با این تفاوت که به محلول شاهد اگزالات اضافه نمی‌شد.

برای بهینه‌سازی پارامترهای غلظتی، حجم‌های مختلفی از گونه مورد نظر به مخلوط واکنش اضافه گردید و برای ثابت ماندن حجم محلول، حجم آب مقطر به تناسب تغییر داده شد. کمیت اندازه‌گیری شده (به عنوان سیگنال تجزیه‌ای) در بهینه‌سازی متغیرها، اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه در فواصل زمانی ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه پس از شروع واکنش می‌باشد ( $\Delta A_s - \Delta A_b$ ).

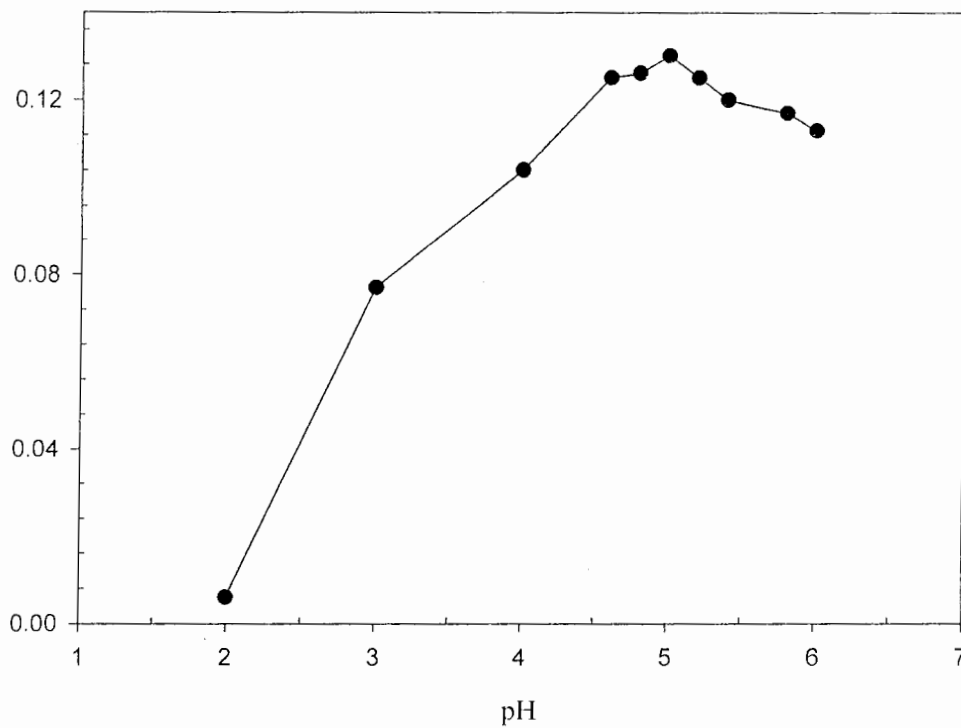
#### ۲-۴-۱- بررسی اثر pH مخلوط واکنش

در این قسمت، اثر pH روی سیگنال تجزیه‌ای در ناحیه بافری ۶/۰ - ۲/۰ با استفاده از بافرهای استاتی مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر است:

برای محلول نمونه، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول سدیم اگزالات با غلظت ۲۵/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر به داخل بالون حجمی ده میلی‌لیتری منتقل شد سپس به آن ۲/۰ میلی‌لیتر از بافر مورد نظر، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول آهن (II) با غلظت ۵/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱۰ مولار پتاسیم یدید اضافه گردید و محلول تا حجم تقریبی ۸ میلی‌لیتر رقیق گردید. به محلول فوق ۱/۰ میلی‌لیتر محلول سدیم برمات ۰/۱۰۰ مولار اضافه شد و با افتادن آخرین قطره برمات کرنومتر روشن گردید. محلول تا خط نشانه رقیق شد و پس از هم زدن، مقدار معینی از آن به سل اسپکتروفتومتر منتقل و تغییرات جذب در فاصله زمانی ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه پس از شروع واکنش یادداشت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد، اگزالات اضافه نگردید. نتایج تجربی حاصل در جدول (۱-۲) و شکل (۱-۲) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که در بافر استاتی با  $pH=5/0$  حداکثر تفاوت بین تغییرات جذب نمونه و شاهد جود دارد و در نتیجه حساسیت بیشتری ایجاد می‌گردد. لذا در مطالعات بعدی اسیدیته مخلوط واکنش به وسیله ۲/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با  $pH$  برابر با ۵/۰ تنظیم گردید.

جدول (۱-۲): نتایج حاصل از بررسی اثر pH

pH	$(\Delta A_s - \Delta A_b)$	pH	$(\Delta A_s - \Delta A_b)$
۲/۰	۰/۰۰۶	۵/۰	۰/۱۳۰
۳/۰	۰/۰۷۷	۵/۲	۰/۱۲۵
۴/۰	۰/۱۰۴	۵/۴	۰/۱۲۰
۴/۶	۰/۱۲۵	۵/۸	۰/۱۱۷
۴/۸	۰/۱۲۶	۶/۰	۰/۱۱۳



شکل (۱-۲): اثر pH. شرایط: آهن (II) ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، اگزالات ۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر، پتاسیم یدید ۰/۱۰ مولار، سدیم برومات ۰/۱۰ مولار و دمای ۲۵/۰ °C.

## ۲-۴-۲- بررسی اثر غلظت آهن (II)

اثر غلظت آهن (II) بر روی اختلاف تغییرات جذب بین محلول شاهد و نمونه در ناحیه غلظتی ۰/۰۵۰-۰/۹۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. در این بررسی شیوه کار به صورت زیر بود:

• برای تهیه محلول نمونه ۱/۰ میلی‌لیتر محلول سدیم اگزالات با غلظت ۲۵/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۲/۰ میلی‌لیتر از بافر استاتی با pH برابر ۵/۰، حجمهای مختلفی از محلول آهن (II) با غلظت ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱۰ مولار پتاسیم یدید به داخل بالون حجمی ده میلی‌لیتری منتقل شد و محلول تا حجم تقریبی ۸ میلی‌لیتر رقیق گردید. به محلول فوق ۱/۰ میلی‌لیتر محلول سدیم برمات ۰/۱۰۰ مولار اضافه شد و با افتادن آخرین قطره برمات کرونومتر روشن گردید. محلول تا خط نشانه رقیق شد و پس از هم زدن، مقدار معینی از آن سل اسپکتروفتومتر منتقل و تغییرات جذب در فاصله ۳۰ تا ۲۴۰ نانیمه، پس از شروع واکنش یادداشت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد اگزالات اضافه نگردید.

نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۲) و شکل (۲-۲) نشان داده شده است. همانطوری که در شکل (۲-۲) مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت آهن (II) سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر از ۰/۶۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر حساسیت تقریباً ثابت است بنابراین غلظت ۰/۷۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر از آهن (II) به عنوان غلظت بهینه در مطالعات و بررسی‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

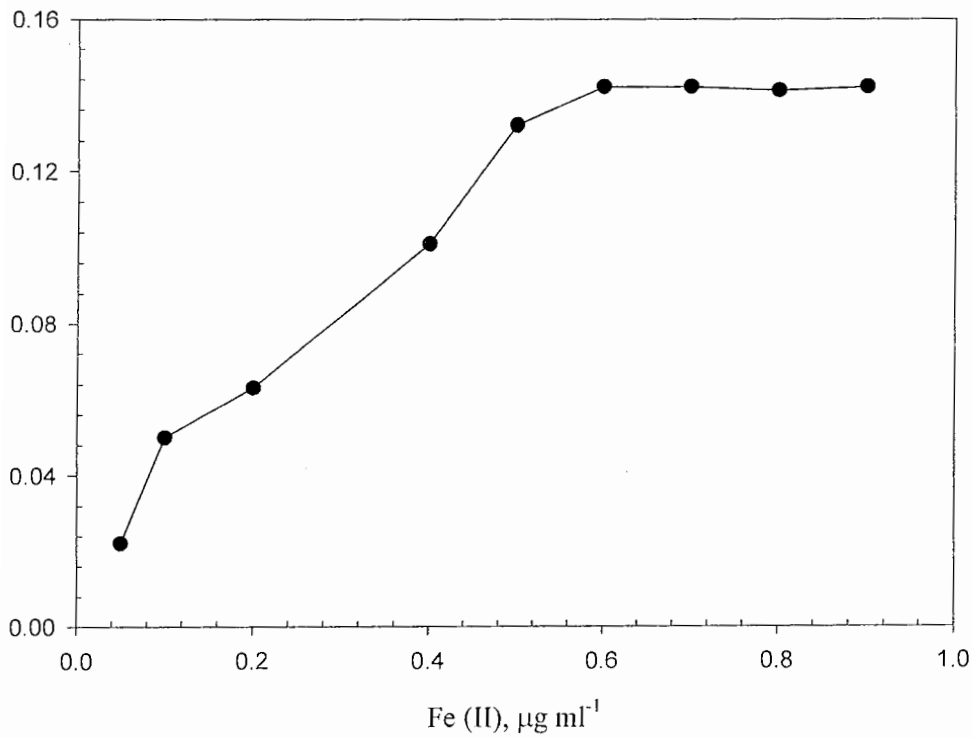
## ۲-۴-۳- بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید

در این بررسی، غلظت پتاسیم یدید در ناحیه غلظتی (۰/۰۱۰-۰/۰۲۰) مولار تغییر داده شده و سیگنال تجزیه‌ای در هر غلظت اندازه‌گیری گردید. روش کار به صورت زیر بود.

• برای تهیه محلول نمونه ۱/۰ میلی‌لیتر محلول سدیم اگزالات با غلظت ۲۵/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۲/۰ میلی‌لیتر از بافر استاتی با pH برابر ۵/۰، ۱/۰ میلی‌لیتر از محلول آهن (II) با غلظت ۷/۰ میکروگرم بر

جدول (۲-۲): نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت آهن (II)

غلظت آهن (II) $\mu\text{gml}^{-1}$	$(\Delta A_s - \Delta A_b)$
۰/۰۵۰	۰/۰۲۲
۰/۱۰	۰/۰۵۰
۰/۲۰	۰/۰۶۳
۰/۴۰	۰/۱۰۱
۰/۵۰	۰/۱۳۲
۰/۶۰	۰/۱۴۲
۰/۷۰	۰/۱۴۲
۰/۸۰	۰/۱۴۱
۰/۹۰	۰/۱۴۲



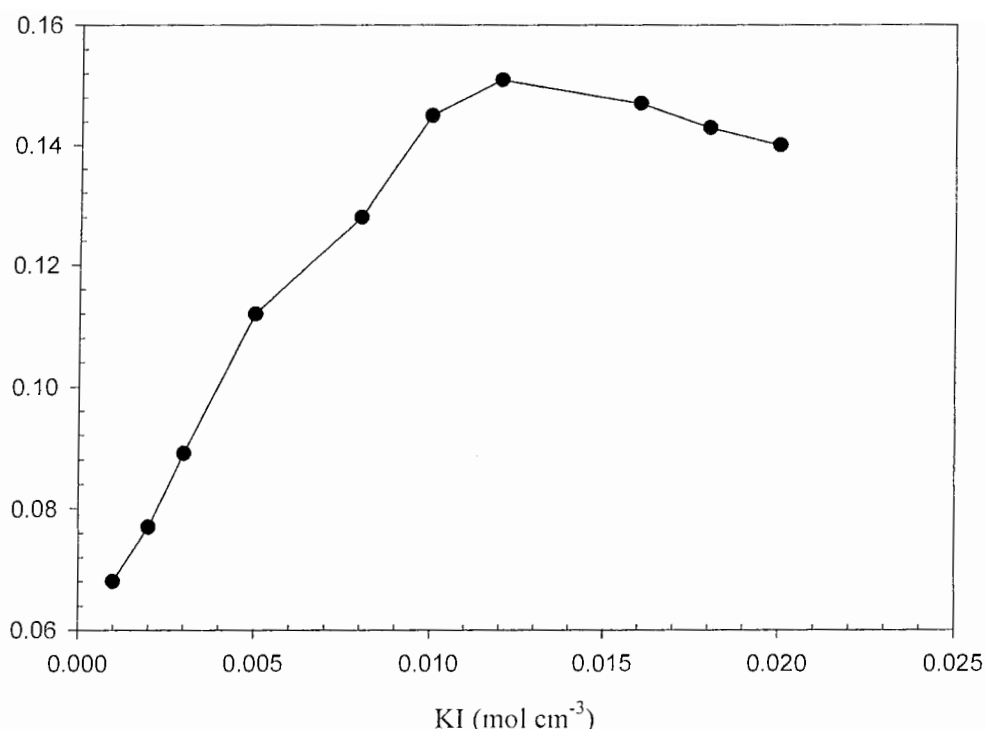
شکل (۲-۲): اثر غلظت آهن (II). شرایط: pH برابر ۵/۰، اگزالات ۲/۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر، پتاسیم یدید ۰/۰۱۰ مولار، سدیم برومات ۰/۰۱۰ مولار و دمای ۲۵/۰ °C.

میلی لیتر و حجمهای مختلفی از محلول ۰/۱۰ مولار پتاسیم یدید به داخل بالون حجمی ده میلی لیتری اضافه شد و محلول تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر رقیق گردید. به محلول فوق ۱/۰ میلی لیتر محلول سدیم برمات ۰/۱۰۰ مولار اضافه شد و با افتادن آخرین قطره برمات کرونومتر روشن گردید. محلول تا خط نشانه رقیق شد و پس از هم زدن، مقدار معینی از آن سل اسپکتروفتومتر منتقل و تغییرات جذب در فاصله ۳۰ تا ۲۴۰ نانیمه، پس از شروع واکنش یادداشت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد اگزالات اضافه نگردید.

جدول (۳-۲) و شکل (۳-۲) نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید را نشان می دهند. همانگونه که مشاهده می شود، غلظت ۰/۰۱۲ مولار پتاسیم یدید حداکثر سیگنال تجزیه ای و حداکثر حساسیت را ایجاد می کند، بنابراین به عنوان غلظت بهینه در بررسی های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۳-۲): نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید

غلظت پتاسیم یدید $\times 10^{-2}$ (مولار)	$(\Delta A_s - \Delta A_b)$
۱	۰/۰۶۸
۲	۰/۰۷۷
۳	۰/۰۸۹
۵	۰/۱۱۲
۸	۰/۱۲۸
۱۰	۰/۱۴۵
۱۲	۰/۱۵۱
۱۶	۰/۱۴۷
۱۸	۰/۱۴۳
۲۰	۰/۱۴۰



شکل (۲-۳): اثر غلظت پتاسیم یدید. شرایط: pH برابر ۵/۰، آهن (II) ۰/۷۰ میکروگرم بر میلی لیتر، اگزالات ۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر، سدیم برمات ۰/۰۱۰ مولار و دمای ۲۵/۰ °C.

#### ۲-۴-۴-۲ اثر غلظت سدیم برمات

اثر غلظت سدیم برمات در ناحیه غلظتی (۰/۰۱۶-۰/۰۱۰) مولار مورد بررسی قرار گرفت. روش بکار گرفته شده در این بررسی به صورت زیر است:

برای تهیه محلول نمونه به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۱/۰ میلی لیتر محلول سدیم اگزالات با غلظت ۲۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۲/۰ میلی لیتر از بافر استاتی با pH برابر ۵/۰، ۱/۰ میلی لیتر از محلول آهن (II) با غلظت ۷/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۱/۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱۲۰ مولار پتاسیم یدید اضافه شد و محلول تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر رقیق گردید. به محلول فوق حجمهای متفاوتی از محلول سدیم برمات ۰/۲۰۰ مولار اضافه شد و با افتادن آخرین قطره برمات کرنومتر روشن گردید. محلول تا خط نشانه

رقیق شد و پس از هم زدن، مقدار معینی از آن سل اسپکتروفتومتر منتقل و تغییرات جذب در فاصله ۳۰ تا ۲۴۰ نانیه، پس از شروع واکنش یادداشت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد اگزالات اضافه نگردید.

نتایج تجربی حاصل در جدول (۴-۲) شکل (۴-۲) خلاصه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت سدیم برمات تا غلظت ۰/۰۱۰ مولار، اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر به آرامی کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت ۰/۰۱۰ مولار از سدیم برمات در مطالعات بعدی به عنوان غلظت بهینه مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۴-۲): نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت سدیم برمات

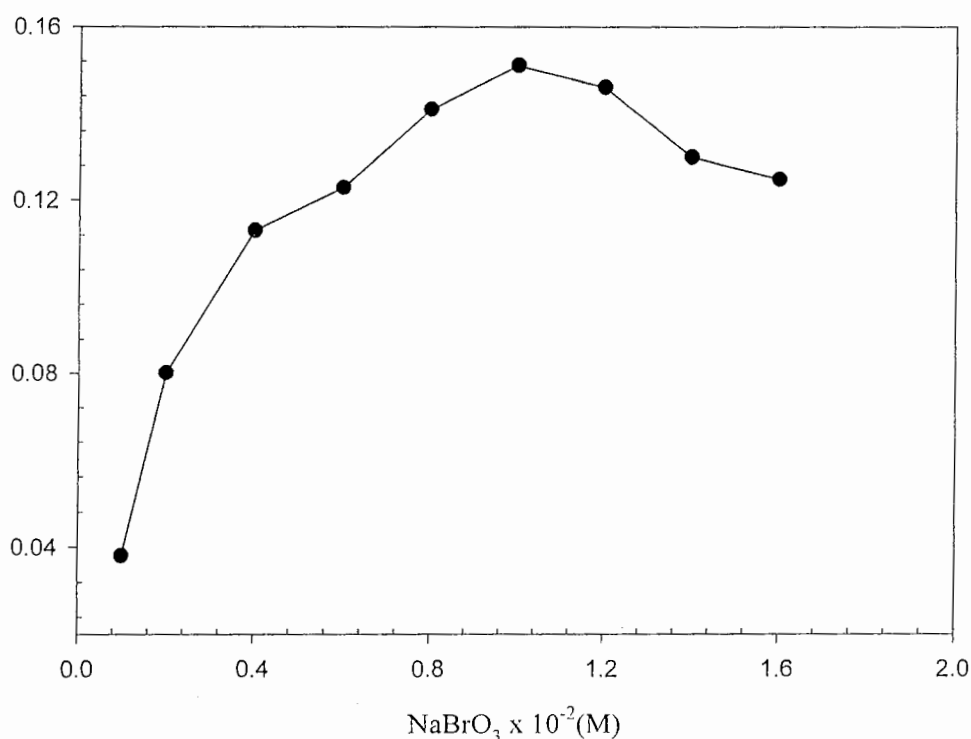
غلظت سدیم برمات	$(\Delta A_s - \Delta A_b)$
۰/۰۰۱۰	۰/۰۳۸
۰/۰۰۲۰	۰/۰۸۰
۰/۰۰۴۰	۰/۱۱۳
۰/۰۰۶۰	۰/۱۲۳
۰/۰۰۸۰	۰/۱۴۱
۰/۰۱۰	۰/۱۵۱
۰/۰۱۲	۰/۱۴۶
۰/۰۱۴	۰/۱۳۰
۰/۰۱۶	۰/۱۲۵

#### ۲-۴-۵- اثر دما

در شرایط بهینه غلظتی، اثر دما در سرعت واکنش‌ها شاهد و نمونه در محدوده دمایی ۱۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. برای تثبیت دما، قبل از شروع کار تمام محلول‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای مورد نظر در یک حمام آب ترموستات دار قرار می‌گرفتند. روش کار به صورت زیر است:



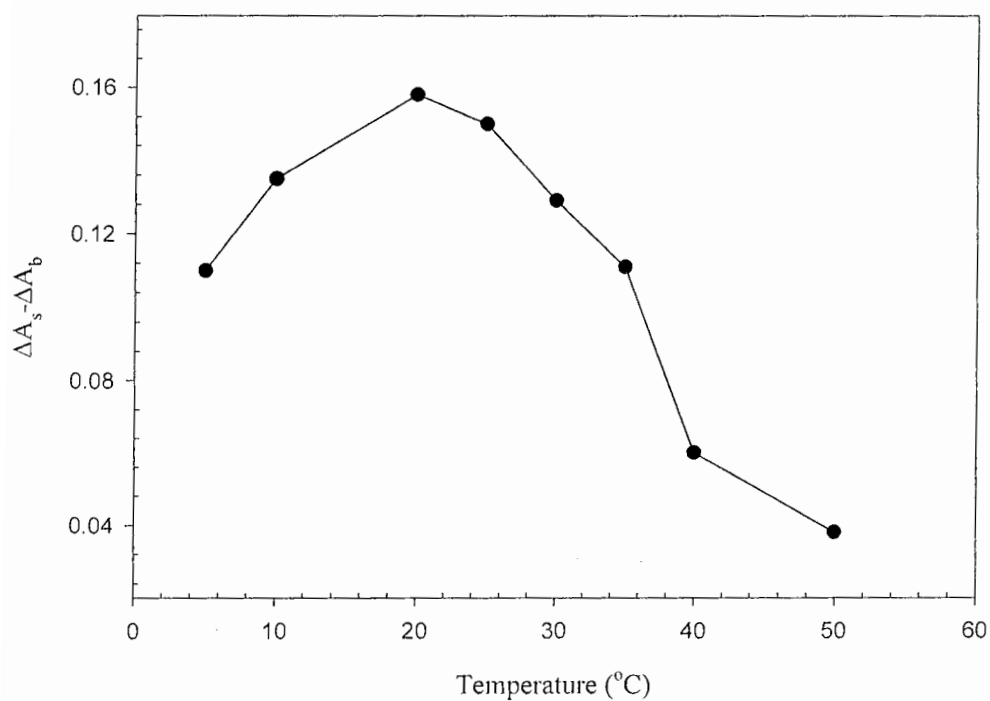
تغییرات جذب شاهد و نمونه در فاصله زمانی ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه بعد از شروع واکنش برای دماهای ۱۰ تا ۶۰/۰ درجه سانتیگراد در حضر غلظت های بهینه مواد شرکت کننده در واکنش در  $\text{PH} = 5/0$  و در حضور ۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر یون اگزالات (برای محلول نمونه)، اندازه گیری شد. نتایج این بررسی در جدول (۵-۲) و شکل (۵-۲) آمده است. این نتایج نشان می دهند که اختلاف تغییرات جذب محلولهای شاهد و نمونه تا دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد با افزایش دما افزایش می یابد در حالیکه در دماهای بالاتر از ۲۰/۰ درجه سانتیگراد با افزایش دما این کمیت کاهش می یابد بنابراین دما ی ۲۰/۰ درجه سانتیگراد برای ادامه کار انتخاب شد.



شکل (۲-۴): اثر غلظت سدیم برمات. شرایط:  $\text{pH}$  برابر ۵/۰، آهن (II) ۰/۷۰ میکروگرم بر میلی لیتر، اگزالات ۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر، پتاسیم یدید ۰/۰۱۲ مولار و دمای  $25/0^\circ \text{C}$ .

جدول (۲-۵): نتایج حاصل از بررسی اثر دما

دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	$(\Delta A_s - \Delta A_b)$
۵/۰	۰/۱۱۰
۱۰	۰/۱۳۵
۲۰	۰/۱۵۸
۲۵	۰/۱۵۰
۳۰	۰/۱۲۹
۳۵	۰/۱۱۱
۴۰	۰/۰۶۰
۵۰	۰/۰۳۸



شکل (۲-۵): اثر دما. شرایط: pH برابر ۵/۰، آهن (II) ۰/۷۰ میکروگرم بر میلی لیتر، اگزالات ۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر، پتاسیم یدید ۰/۰۱۲ مولار و سدیم برومات ۰/۰۱۰ مولار.

## ۶-۴-۲- بررسی اثر زمان در حساسیت روش

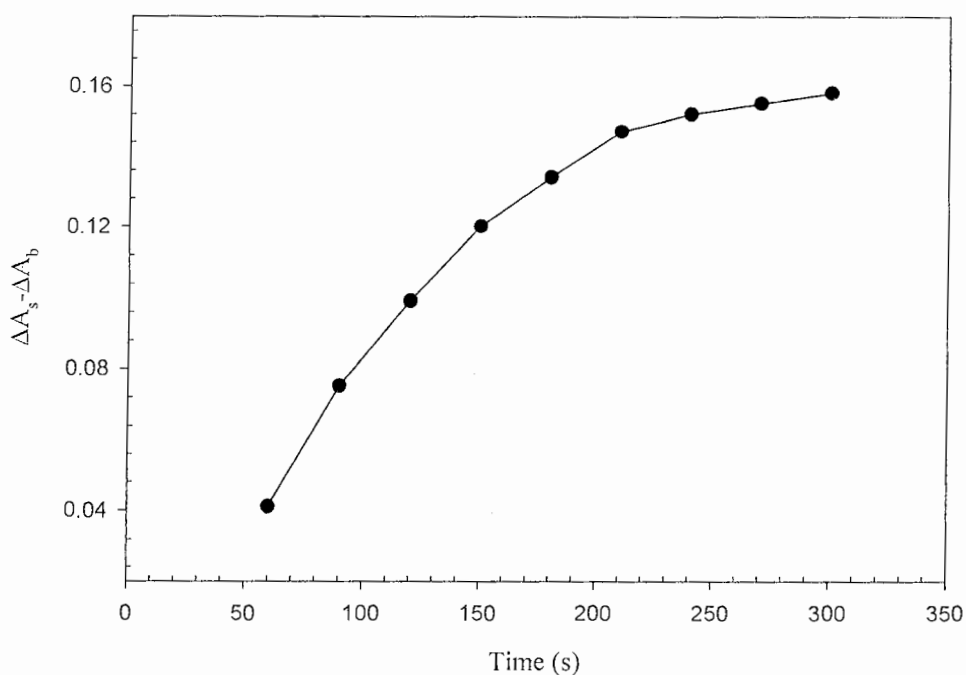
در بررسی تأثیر زمان انجام واکنش بر روی حساسیت، تمام شرایط بهینه غلظتی و دمایی انتخاب شدند و سپس جذب محلولهای شاهد و نمونه در زمانهای ۳۰ ثانیه، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰، ۲۴۰، ۲۷۰ و ۳۰۰ ثانیه پس از شروع واکنش اندازه گیری گردید. نتایج تجربی به دست آمده در جدول (۶-۲) نشان داده شده است همانطوری که از نتایج مشخص است با افزایش زمان انجام واکنش، اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد افزایش می‌یابد ولی از زمان ۲۴۰ ثانیه به بعد افزایش این کمیت با روند کمتری صورت می‌گیرد و نمودار این تغییرات حالت مسطح پیدا می‌کند (شکل ۶-۲). بنابراین برای کاهش زمان تجزیه، فاصله زمانی ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه بعد از شروع واکنش به عنوان فاصله زمانی مناسب برای اندازه گیری سیگنال تجزیه ای انتخاب گردید.

جدول (۶-۲): نتایج حاصل از بررسی اثر زمان

زمان (ثانیه)	$(\Delta A_s - \Delta A_b)$
۶۰	۰/۰۴۱
۹۰	۰/۰۷۵
۱۲۰	۰/۰۹۹
۱۵۰	۰/۱۲۰
۱۸۰	۰/۱۳۴
۲۱۰	۰/۱۴۷
۲۴۰	۰/۱۵۳
۲۷۰	۰/۱۵۵
۳۰۰	۰/۱۵۸

## ۷-۴-۲- اثر قدرت یونی

اثر قدرت یونی بر حساسیت روش در محدوده غلظتی (۰/۰-۰/۲۰) مولار سدیم نیترات در شرایط بهینه غلظتی و دمایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داده شده در جدول (۷-۲) و شکل (۷-۲) نشان می‌دهد که قدرت یونی تأثیر چندانی بر حساسیت روش ندارد.



شکل (۲-۶): اثر زمان. شرایط: pH برابر ۵/۰، آهن (II) ۰/۷۰ میکروگرم بر میلی لیتر، اگزالات ۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر، پتاسیم یدید ۰/۰۱۲ مولار، سدیم برومات ۰/۰۱۰ مولار و دمای ۲۰/۰ °C.

## ۲-۵- شرایط بهینه

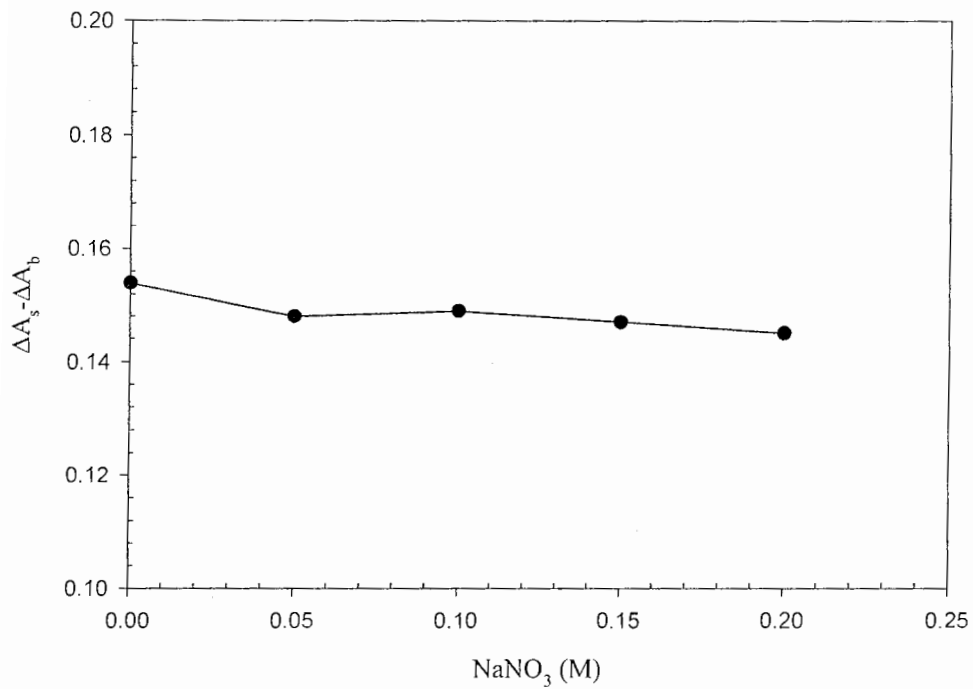
نتایج تجربی به دست آمده در بررسی عوامل مختلف و مؤثر در سرعت واکنش نشان می‌دهد که مناسب ترین شرایط برای تعیین و اندازه‌گیری یون اگزالات به روش سینتیکی اسپکتروفوتومتری به صورت زیر است:

- ۱- دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد
- ۲- اندازه‌گیری تغییرات جذب در زمانهای ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه پس از شروع واکنش در طول موج ۳۵۲ نانومتر
- ۳- تنظیم اسیدیته محلولها به وسیله بافر استاتی با PH برابر با ۵/۰
- ۴- غلظت ۰/۷۰ میکروگرم بر میلی لیتر از آهن (II)
- ۵- غلظت ۰/۰۱۲ مولار پتاسیم یدید

۶- غلظت ۰/۰۱۰ مولار سدیم برمات

جدول (۷-۲): نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی

غلظت سدیم نیترات (مولار)	$(\Delta A_s - \Delta A_b)$
۰/۰	۰/۱۵۴
۰/۰۵۰	۰/۱۴۸
۰/۱۰	۰/۱۴۹
۰/۱۵	۰/۱۴۷
۰/۲۰	۰/۱۴۵



شکل (۷-۲): اثر قدرت یونی. شرایط: pH برابر ۵/۰، آهن (II) ۰/۷۰ میکروگرم بر میلی لیتر، آگزالات ۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر، پتاسیم یدید ۰/۰۱۲ مولار، سدیم برمات ۰/۰۱۰ مولار و دمای ۲۰/۰ °C

## ۶-۲- روش توصیه شده برای اندازه‌گیری اگزالات

برای تهیه محلول نمونه به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۰ حجم معلومی از محلول نمونه حاوی سدیم اگزالات، ۲/۰ میلی لیتر از بافر استاتی با pH برابر ۵/۰، ۱/۰ میلی لیتر از محلول آهن (II) با غلظت ۷/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۱/۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱۲۰ مولار پتاسیم یدید اضافه می شود و محلول تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر رقیق می گردد. به محلول فوق ۱/۰۰ از محلول سدیم برمات ۰/۱۰۰ مولار اضافه شده و با افتادن آخرین قطره برمات کرنومتر روشن می گردد. محلول تا خط نشانه رقیق شده و پس از هم زدن، مقدار معینی از آن سل اسپکتروفوتومتر منتقل و تغییرات جذب در فاصله ۳۰ تا ۲۴۰ نانیمه، پس از شروع واکنش یادداشت می شود. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل می گردد با این تفاوت که به محلول شاهد اگزالات اضافه نمی شود.

## ۷-۲- رسم منحنی درجه بندی

در شرایط بهینه ذکر شده در بخش (۵-۲) و مطابق روش توصیه شده در بخش (۶-۲) مقادیر سیگنال تجزیه‌ای ( $\Delta A_s - \Delta A_b$ ) برای غلظت های مختلف یون اگزالات اندازه‌گیری گردید. برآزش داده‌ها به روش حداقل مربعات جزیی نشان داد که در شرایط بهینه، بین سیگنال تجزیه‌ای و غلظت یون اگزالات در ناحیه غلظتی ۷/۰ - ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر رابطه خطی وجود دارد و از معادله دگرسیون زیر تبعیت می کند:

$$\Delta A = 5.35 \times 10^{-3} + 0.049 C_{\text{Oxalate}} \quad , \quad r = 0.9989 \quad (n = 10) \quad (1-2)$$

که در آن  $\Delta A$  اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد ( $\Delta A_s - \Delta A_b$ )،  $C_{\text{Oxalate}}$  غلظت یون اگزالات بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر و  $r$  ضریب همبستگی داده‌ها می باشد.

نتایج حاصل از بررسی و رسم منحنی درجه بندی در جدول (۸-۲) و شکل (۸-۲) نشان داده شده است.

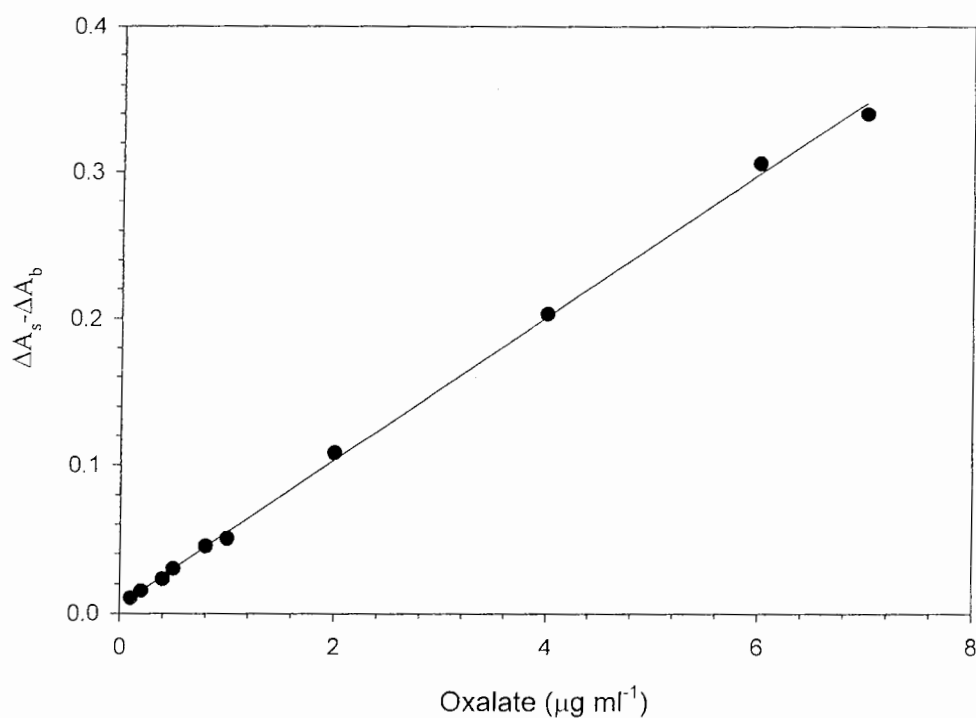
## ۸-۲- بررسی مزاحمت‌ها

برای بررسی قابلیت کاربرد روش در اندازه‌گیری اگزالات در نمونه‌های حقیقی، اثر مزاحمت گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری اگزالات با غلظت ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به اینصورت بود که گونه مزاحم با نسبت وزنی ۱۰۰۰ برابر غلظت اگزالات به محلول اضافه گردید و غلظت اگزالات حضور گونه مزاحم به استفاده از روش پیشنهادی بدست آمد. اگر گونه مورد بررسی خطایی کمتر از ۵٪ نسبی در اندازه‌گیری اگزالات ایجاد می‌کرد در اینصورت مزاحم در نظر گرفته نمی‌شد در غیر اینصورت نسبت وزنی گونه مزاحم به غلظت اگزالات آنقدر کاهش داده می‌شد تا خطای حاصله کمتر از ۵٪ گردد. نتایج حاصله در جدول (۹-۲) آمده است

با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول (۹-۲)، ملاحظه می‌شود که اکثر آنیونها در اندازه‌گیری یون اگزالات مزاحمتی ایجاد نمی‌کنند. برخی از کاتیونها نظیر  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  به علت تشکیل کمپلکس یا رسوب با اگزالات در اندازه‌گیری این یون تا ۲۰ برابر وزنی مزاحمت ایجاد می‌کنند. حد مزاحمت‌ها این کاتیونها با اسیدی کردن نمونه حاوی این یونها و عبور از یک رزین تبادل کاتیونی، به ۲۰۰ برابر می‌رسد.

جدول (۸-۲): نتایج حاصل از بررسی منحنی درجه بندی

غلظت اگزالات ( $\mu\text{gml}^{-1}$ )	$(\Delta A_s - \Delta A_b)$
۰/۱۰	۰/۰۱۰
۰/۲۰	۰/۰۱۵
۰/۴۰	۰/۰۲۳
۰/۵۰	۰/۰۳۰
۰/۸۰	۰/۰۴۵
۱/۰	۰/۰۵۰
۲/۰	۰/۱۰۸
۴/۰	۰/۲۰۳
۶/۰	۰/۳۰۶
۷/۰	۰/۳۴۰



شکل (۸-۲): منحنی درجه بندی. شرایط: pH برابر ۵/۰، آهن (II) ۰/۷۰ میکروگرم بر میلی لیتر، پتاسیم یدید ۰/۰۱۲ مولار، سدیم برومات ۰/۰۱۰ مولار و دمای ۲۰/۰ °C.

جدول (۹-۲): نتایج حاصل از بررسی مزاحمت ها

گونه مورد بررسی	حد مزاحمت (نسبت وزنی-وزنی)
Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Cr <sup>3+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	۱۰۰۰
Glucose, Sucrose, Fructose	۵۰۰
Tartaric acid, Benzoic acid, F <sup>-</sup>	۴۰۰
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	۲۰۰
Cd <sup>2+</sup> , Uric acid	۴۰
Ba <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	<sup>a</sup> ۲۰ (۲۰۰)
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Salicylate, Lactic acid, Citric acid	۲۰
Ascorbic acid	۵



## ۹-۲- دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش نمونه‌هایی با غلظت‌های متفاوتی از یون اگزالات در دامنه خطی منحنی درجه‌بندی تهیه گردید و در شرایط بهینه ذکر شده در بخش (۲-۵) و مطابق روش توصیه شده در بخش (۲-۶)، سیگنال تجزیه‌ای ۱۰ بار تکراری برای این غلظت‌ها اندازه‌گیری شد. سپس غلظت معادل متوسط سیگنالها با استفاده از منحنی درجه‌بندی به دست آمد و مقدار انحراف استاندارد نسبی برای هر نمونه محاسبه شد. نتایج به دست آمده در جدول (۲-۱۰) خلاصه شده‌اند.

جدول (۲-۱۰): نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش

شماره	اگزالات موجود $\mu\text{gml}^{-1}$	اگزالات اندازه‌گیری شده $\mu\text{gml}^{-1}$	%RSD
۱	۰/۵۰	۰/۵۳	۴/۰
۲	۱/۰	۰/۰۹۷	۲/۶
۳	۷/۰	۶/۸	۱/۵

## ۱۰-۲- حد تشخیص روش

با استفاده از معادله (۲-۲) می‌توان حد تشخیص تئوری یک روش را محاسبه کرد:

$$\text{LOD} = \frac{3S_b}{m} \quad (2-2)$$

که در آن، LOD، حد تشخیص روش،  $S_b$  انحراف استاندارد حاصل از اندازه‌گیری‌های تکراری تغییرات جذب شاهد و  $m$  شیب منحنی درجه‌بندی می‌باشد. بنابراین برای محاسبه حد تشخیص بایستی مقدار انحراف استاندارد محلول شاهد اندازه‌گیری گردد. به این منظور در شرایط بهینه به دست آمده، ده بار تکراری تغییرات جذب برای محلول شاهد در فواصل زمانی ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه بعد از شروع واکنش اندازه‌گیری گردید مقدار انحراف استاندارد شاهد به دست آمد و با استفاده از رابطه (۲-۲) میزان LOD برابر با ۰/۰۸۰ میکروگرم بر میلی لیتر به دست آمد.

## ۱۱-۲ کاربرد روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی

برای بررسی کارایی یک روش بایستی روش را در تجزیه نمونه‌های حقیقی بکار گرفت. به این منظور نمونه‌های آب و نمونه‌های مواد غذایی حاوی اگزالات (اسفناج و قارچ) با روش‌های پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفتند.

### ۱۱-۲-۱-۲ تجزیه نمونه‌های آب

به نمونه‌های آب شهر و آب رودخانه مقادیر معلوم و متفاوتی از محلول استاندارد اگزالات اضافه شده و به روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت. نتایج حاصله در جدول (۱۱-۲) آمده است.

جدول (۱۱-۲): تجزیه نمونه‌های آب با روش پیشنهادی

نمونه	اگزالات موجود $\mu\text{gml}^{-1}$	اگزالات اندازه گیری شده $\mu\text{gml}^{-1}$	انحراف استاندارد (n=5)	درصد بازیابی
آب شهر	۰/۴۰	۰/۳۸	۰/۰۲	۹۵/۰
آب شهر	۳/۰۰	۲/۹۲	۰/۰۵	۹۷/۳
آب شهر	۶/۰۰	۰/۲۱	۰/۱۱	۱۰۳
آب رودخانه	۰/۸۰	۰/۷۶	۰/۰۳	۹۵/۰
آب رودخانه	۴/۰۰	۳/۷۸	۰/۰۷	۹۴/۵

### ۱۱-۲-۲ تجزیه نمونه‌های قارچ و اسفناج

برای تجزیه نمونه‌های خوراکی قارچ و اسفناج به صورت زیر عمل شد:  
مقدار معین و مناسبی از نمونه مورد نظر (۲/۵ گرم اسفناج و ۲۵/۰ گرم قارچ) دقیقاً توزین شده و سپس به مقادیر کوچکی بریده شدند و در یک هاون به صورت خمیر درآمدند. خمیر حاصله در یک بالن رفلاکس ۲۵۰ میلی‌لیتری با آب مخلوط شده و به مدت ۲۰ دقیقه حرارت داده شد. مخلوط حاصله سرد شده و پس از سانتریفوژ به وسیله کاغذ صافی (واتمن شماره ۱) صاف گردید. محلول زیر صافی تا حجم یک لیتر در بالن حجمی یک لیتری رقیق شد و پس ۲/۰ میلی‌لیتر از محلول حاصله با استفاده از روش پیشنهادی و

به کمک روش افزایش استاندارد مورد تجزیه قرار گرفت. نتایج حاصله در جدول (۱۲-۲) آمده است. نتایج حاصله از روش پیشنهادی با روش استاندارد پرمنگنات با استفاده از آزمون آماری t-Test مقایسه شد. نتایج حاصل از این مقایسه نشان می‌دهد روش پیشنهادی کارایی خوبی در آنالیز این نمونه‌ها دارد.

جدول (۱۲-۲): تجزیه نمونه‌های غذایی با روش پیشنهادی

نمونه	اگزالات اضافه شده $\mu\text{gml}^{-1}$	اگزالات اندازه گیری شده $\mu\text{gml}^{-1}$	درصد بازیابی	مقدار واقعی موجود (g/Kg)	
				روش مرجع	روش پیشنهادی
اسفناج	-----	۳/۸۱	-----	۷/۷۵	۷/۶۲
	۲/۰۰	۵/۷۰	۹۴/۵		
	۳/۰۰	۶/۴۷	۹۷/۷		
قارچ	-----	۱/۶۳	-----	۳/۵۰	۳/۲۶
	۲/۰۰	۳/۵۴	۹۵/۵		
	۴/۰۰	۵/۷۱	۱۰۲		

## فصل سوم

### بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده

برومات با یون یدید در محیط اسیدی واکنش داده و یون تری یدید حاصل می‌شود که دارای جذب

ماکزیمم در طول موج ۳۵۲ nm است. معادله واکنش به صورت زیر است [ ۱ ]:



این واکنش در محیط‌های اسیدی ملایم (pH=۵/۰) بسیار کند است. حضور مقادیر کم آهن(II) در حضور یون اگزالات به عنوان فعال کننده، باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود و در نتیجه جذب یون تری یدید در طول موج ۳۵۲ nm افزایش می‌یابد. در غلظت ثابت آهن(II) و سایر واکنشگرها افزایش باند جذبی در ۳۵۲ nm با غلظت یون اگزالات متناسب است. بنابراین با اندازه گیری اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه در طول موج ۳۵۲ nm می‌توان اگزالات را به روش سینتیکی - کاتالیتیکی اندازه گیری کرد.

#### ۳-۲- بهینه سازی متغیرهای تجربی

اثر pH بر حساسیت در ناحیه ۶/۰-۲/۰ با استفاده از بافرهای استاتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج

حاصل در شکل (۱-۲) نشان می‌دهد که با افزایش pH تا pH=۵/۰ حساسیت افزایش می‌یابد و بعد از آن به

آرامی کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان این گونه توجیه کرد که در pH های پائین، قدرت اکسندگی برومات زیادتر است در نتیجه سرعت واکنش فعال نشده زیاد است و در pH های بالاتر از ۵/۰ به علت کاهش توان اکسندگی برومات، سرعت واکنش فعال نشده و فعال شده کم می‌شود، که کاهش در سرعت برای واکنش فعال شده بیشتر است و در نتیجه حساسیت کاهش می‌یابد. بنابراین pH=۵/۰ به عنوان pH بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.

اثر غلظت آهن (II) بر روی اختلاف تغییرات جذب بین محلول شاهد و نمونه در ناحیه غلظتی ۰/۰۵۰-۰/۹۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، در شکل (۲-۲) نشان داده شده است. از بررسی نتایج ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت آهن (II) تا غلظت ۰/۶۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر حساسیت افزایش یافته و سپس تقریباً ثابت می‌ماند. با توجه به اینکه آهن (II) نقش کاتالیزور را دارد با افزایش غلظت آن سرعت واکنش فعال شده افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالا، سرعت واکنش مستقل از غلظت آهن (II) می‌شود. بنابراین غلظت ۰/۷۰ میکروگرم به عنوان بهترین غلظت در بررسی‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

اثر غلظت پتاسیم یدید بر حساسیت روش در ناحیه غلظتی M ۰/۰۱۰-۰/۰۲۰ مورد بررسی قرار گرفت. بررسی نتایج شکل (۳-۲) بیانگر این است که با افزایش غلظت یدید تا M ۰/۰۱۲ حساسیت افزایش یافته و بعد از آن به آرامی کاهش می‌یابد. علت آن است که با افزایش غلظت پتاسیم یدید، میزان تری یدید تولید شده افزایش می‌یابد و حساسیت زیاد می‌شود. در غلظت‌های بالا، به علت افزایش در سرعت واکنش فعال نشده، سیگنال تجزیه‌ای به آرامی کاهش می‌یابد. پس غلظت M ۰/۰۱۲ از پتاسیم یدید در آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

اثر غلظت برومات بر حساسیت در ناحیه غلظتی M ۰/۰۱۰-۰/۰۱۶ مورد بررسی قرار گرفت (شکل (۴-۲)). نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت برومات تا M ۰/۰۱۰ حساسیت افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. علت آن است که با افزایش غلظت برومات، سرعت واکنش فعال شده افزایش یافته و حساسیت زیاد می‌شود. در غلظت‌های بیشتر از M ۰/۰۱۰، سرعت واکنش فعال نشده نیز افزایش یافته و در نتیجه حساسیت کم می‌شود. بنابراین غلظت ۰/۰۱۰ مولار از سدیم برومات به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

اثر دما بر حساسیت در ناحیه دمایی  $60^{\circ}\text{C}$ - $10^{\circ}\text{C}$  در شکل (۲-۵) نشان داده شده است. همانگونه که از نتایج مشاهده می‌شود، با افزایش دما سرعت واکنش افزایش می‌یابد در نتیجه حساسیت نیز بیشتر می‌شود. در دماهای بالاتر از  $20^{\circ}\text{C}$  به علت افزایش سرعت واکنش فعال نشده حساسیت کاهش می‌یابد بنابراین دمای  $20^{\circ}\text{C}$  که منطبق با دمای محیط بود به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

اثر قدرت یونی بر حساسیت در شکل (۳-۷) نشان داده شده است. بررسی نتایج بیانگر آن است که قدرت یونی تأثیر چندانی بر حساسیت ندارد. این پدیده احتمالاً به علت این است که مرحله تعیین کننده سرعت در مکانیسم واکنش، شامل واکنش بین یک یون با یک گونه بدون بار یا واکنش بین دو گونه بدون بار است.

### ۳-۳- ارقام شایستگی روش

بررسی‌ها نشان داد که در محدوده غلظتی  $0.10-7.00 \mu\text{g/ml}$  اگزالات، بین غلظت سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. بنابراین با روش پیشنهادی می‌توان اگزالات را در محدوده غلظتی فوق اندازه گیری کرد.

حد تشخیص تجربی روش با در نظر گرفتن  $\frac{S}{N}=3$  برابر با  $0.07$  میکروگرم بر میلی‌لیتر به دست آمد.

بررسی اثر مزاحمت گونه‌های مختلف (جدول (۲-۹)) نشان می‌دهد که اکثر آنیونها در اندازه‌گیری یون اگزالات مزاحمتی ایجاد نمی‌کنند. برخی از کاتیونها نظیر  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  به علت تشکیل کمپلکس یا رسوب با اگزالات در اندازه‌گیری این یون مزاحمت ایجاد می‌کنند. حد مزاحمت‌ها این کاتیونها با اسیدی کردن نمونه حاوی این یونها و عبور از یک رزین تبادل به مقدار زیادی افزایش می‌یابد.

نتایج آنالیز نمونه‌های حقیقی شامل آب و نمونه‌های غذایی (جداول (۲-۱۰) و (۲-۱۱)) نشان دهنده این است که با روش پیشنهادی می‌توان اگزالات را با دقت و صحت خوبی اندازه گیری نمود.

مقایسه روش پیشنهادی با تعدادی از روشهای سینتیکی-کاتالیتیکی که بر اساس اثر کاتالیزوری، و یا اثر بازداری اغزالات بر روی سیستم های شیمیائی مختلف گزارش شده اند (جدول (۱-۳) نشان می دهد که روش پیشنهادی حد تشخیص بهتری نسبت به برخی از روشهای گزارش شده دارد [ ۳۴، ۳۷ و ۳۹ ] و یا اینکه محدوده دینامیکی خطی وسیعتری نسبت به سایر روشها دارا می باشد [ ۳۵، ۳۶ و ۳۸ ].

## مراجع:

- [1]- E.B. Sandell and P.J. Elving, Treatise on Analytical Chemistry, Part 1: Theory and Practice, Vol. 1, I.M. Kolthoff and J.P. Elving, Interscience, New York, 1959, Chapter 1.
- [2]- H. A. Mottola, Kinetic Aspects of Analytical Chemistry, Johan Wiley & Sons, 1988.
- [3]- E.B. Sandell and I.M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 56, 1426, 1934.
- [4]- Skoog, D.A., Leary, J.J., Principles of Instrumental Analysis, 4<sup>th</sup> Ed., Saunders College Publisher, New York, 1992.
- [5]- ع، فخری، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، گزارش علمی، ۱۳۸۰
- [6]- Christian, G.D., O'Reilly, J.E., Instrumental Analysis, Prentice & Hall, New Jersey, 1986.
- [7]- D. P. Bendito and M. Silva, Kinetic Methods in analytical Chemistry, Ellis Horwood, Chichester, 1988.
- [8]- H. A. Mottola, Crit, Rev. Anal. Chem., 4, 229, 1970.
- [9]- P.R. Bontehev, Talanta, 17,499, 1970.
- [10]- J.D. Ingle, and S.R. Crouch, Anal. Chem. 43, 697, 1971.
- [11]- L.J. Papa, J.H. Paterson and H.B. Mark, Anal. Chem., 53, 1889, 1963.
- [12]- J.W. Moore, and R.G. Pearson, Kinetic and Mechanism, 3<sup>rd</sup> ed. John. Willy & Sons, Inc., 1972.
- [13]- I.N. Levine, Physical Chemistry, 4<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill, 1995.
- [14]- R. Weston, and H.A. Schwarz, Chemical Kinetics, Prentice-Hall Inc., 1972.
- [15]- T. Perez-Ruiz, C. Martinez-Lozano, V. Tomas and R. Casajus, *Analyst*, 120, 2111, **1995**.
- [16]- A. Hodgkinson, *Clin. Chem.*, 16, 574, **1970**.
- [17]- M.D. Luque de Castro, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 6, 1, **1988**.
- [18]- S. Sharma, R. Nath and S.K. Thind, *Scanning Microsc.*, 7, 431, **1993**.
- [19]- D.R. Skotty and T.A. Nieman, *J. Chromatogr. B*, 665, 27, **1995**.
- [20]- F.W. Wu, Z.K. He, Q.Y. Luo and Y.E. Zeng, *Anal. Sci.*, 14, 971, **1998**.
- [21]- M.H. Khaskhali, M.I. Bhangar and F.D. Khand, *J. Chromatogr. B*, 675, 147, **1996**.
- [22]- M.J. del Nozal, J.L. Bernal, J.C. Diego, L.A. Gomez, J.M. Ruiz and M. Higes, *J. Chromatogr A*, 881, 629, **2000**.
- [23]- S. Peldszus, P.M. Huck and S.A. Andrews, *J. Chromatogr. A*, 793, 198, **1998**.
- [24]- J.A. Rodrigues and A.A. Barros, *Anal. Chim. Acta*, 273, 531, **1993**.
- [25]- P.E. Jackson, *J. Chromatogr. A*, 639, 155, **1995**.



- [26]- E. Dabek-Zlotorzynska, M. Piechowski, F. Liu, S. Kennedy and J.F. Dlouhy, *J. Chromatogr. A*, 770, 349, **1997**.
- [27]- C. Fu, L. Wang and Y. Fang, *Talanta*, 50, 953, **1999**.
- [28]- B.C. Nelson, P.C. Uden, G.F. Rockwell, K.M. Gorski and Z.B. Aguilera, *J. Chromatogr. A*, 771, 285, **1997**.
- [29]- M. Petrarulo, E. Cerrelli, M. Marangella, F. Maglienti and F. Linari, *Clin. Chem.*, 39, 537, **1993**.
- [30]- S. Milardovic, Z. Grabaric, M. Tkalcec and V. Rumenjak, *J. AOAC Int.*, 83, 1212, **2000**.
- [31]- P.A. Fiorito and S.I. Crdoba de Torresi, *Talanta*, 62, 649, **2004**.
- [32]- M.K. Sezginturk and E. Dinckaya, *Talanta*, 59, 545, **2003**.
- [33]- R.P. Morozova and L.N. Blinova, *Zh. Anal. Khim.*, 44, 1922, **1989** (*Anal. Abstr.*, **1990**, 52, 11D123).
- [34]- Q.S. Ma and W.C. Yang, *Lihua Jianyan Huaxue Fence*, 34, 309, **1998** (*Anal. Abstr.*, **1998**, 60, 12D205).
- [35]- D.L. Zhang and X.L. Zeng, *Fenxi Huaxue*, 23, 395, **1995** (*Anal. Abstr.*, **1995**, 57, 10D171).
- [36]- Z.L. Jiang, M.X. Zhao and L.X. Liao, *Anal. Chim. Acta*, 320, 139, **1996**.
- [37]- Q.F. Zhou, Y. Wu and Q. Wang, *Lihua Jianyan Huaxue Fence*, 33, 352, **1997** (*Anal. Abstr.*, **1998**, 60, 3H112).
- [38]- M.E.M. Hassouna and S.A.A. Elsuccary, *Talanta*, 56, 193, **2002**.
- [39]- Z.Q. Zhang and X.Q. Xu, *Anal. Chim. Acta*, 406, 303, **2000**.