



تاریخ :

شماره :

پیوست :


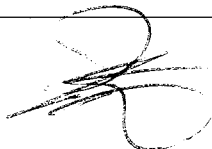



کد: FR/EA/15

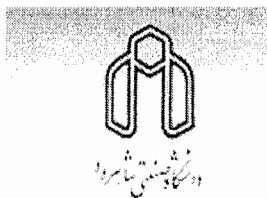
شماره ویرایش: صفر

فرم شماره ۱۲- فرم تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر
در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد (به فارسی)

اعضای هیئت داوران نسخه نهائی پایان نامه خانم سمانه عامری

تحت عنوان : اندازه گیری سینتیکی اسپکتروفتومتری مقادیر کم آرسنیک (III) و فنیل هیدرازین با استفاده از اثر بازداری آنها بر واکنش پریدات با متاکرزول پرپل را از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و پذیرش آنها برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد پیشنهاد می کنند.

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیات داوران
	استادیار	قدمعلی باقریان دهقی	۱- استاد راهنما
	استادیار	منصور عرب چم جنگلی	۲- استاد مشاور
	استادیار	زهرا کلاتر	۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	استادیار	مرتضی عبتاتی	۴- استاد ممتحن
	استادیار	ناصر گودرزی	۵- استاد ممتحن



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفتومتری آرسنیک (III) و فنیل
هیدرازین بر اساس اثر بازداری آن در واکنش پریدات با متاکرزول پرپل

سمانه عامری

استاد راهنما:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

استاد مشاور:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

بهمن ماه ۱۳۸۵

تقدیم به

پدر و مادر دلسوز

و

همسر مهربانم

و

همه کسانی که دوستشان دارم

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که لطف و کرم بی کرانش اینجانب را نیز در بر گرفت تا به وسع توان و اندیشه خود، گامی کوچک در گستره پهناور علم و معرفت بردارم و میسرگشت تا از خرمن دانش و تجربه بزرگان و نیک اندیشان خوشه چینی کرده و میوه ای از باغ علم را در دامن پرورش دهم. به رسم ادب و احترام بر خود واجب می دانم زحمات و راهنمایی های کلیه معلمان و اساتید و دوستان دوران تحصیلم را ارج نهاده و مراتب تشکر قلبی و باطنی خود را از الطاف و مهربانی های آنها ابراز دارم .

از زحمات اساتید فرزانه و بزرگوایم آقایان دکتر باقریان و دکتر عرب که با راهنمایی ها و نظرات ارزنده و گهربارشان نقش مهمی در به ثمر رساندن این تحقیق داشته اند، صمیمانه تقدیر و تشکر می نمایم و سلامتی و موفقیت ایشان را از درگاه ایزد منان خواستارم .
همچنین از زحمات کارشناسان محترم آزمایشگاه شیمی، آقایان کلی و قربانی و سرکار خانم برنجی، سرکار خانم فرومدی، سرکار خانم جعفری و دوستان بسیار عزیزم که هر کدام به نوعی در پیشرفت من نقش داشته اند تقدیر و تشکر می نمایم.

چکیده

در قسمت اول این پروژه یک روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری جدید، ساده و حساس برای اندازه گیری مقادیر اندک آرسنیک (III) ارائه شده است. این روش بر اساس اثر بازداری آرسنیک (III) بر واکنش پریدات با متاکرزول پریل در حضور برمید و در محیط اسیدی می باشد. زمان القاء واکنش متناسب با غلظت آرسنیک (III) می باشد. پیشرفت واکنش به روش اسپکتروفتومتری از طریق اندازه گیری کاهش جذب در طول موج ۵۲۵ نانومتر در زمان ۱۰ تا ۱۵۰ ثانیه بعد از شروع واکنش دنبال می شود. در شرایط بهینه منحنی درجه بندی در ناحیه ۰/۱-۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتراز غلظت آرسنیک (III) خطی می باشد. انحراف استاندارد نسبی در نه اندازه گیری پی در پی، برای غلظتهای ۰/۲۰، ۰/۶۰ و ۰/۸۰ میکروگرم بر میلی لیتراز آرسنیک (III) به ترتیب برابر ۵/۰، ۴/۸ و ۲/۰ درصد می باشد. حد تشخیص عملی این روش برابر با ۰/۰۸ میکروگرم بر میلی لیتراز است. با این روش آرسنیک (III) در آب و نمونه های سنتزی با نتایج رضایتبخشی اندازه گیری شده است.

در قسمت دوم این پروژه یک روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری جدید، ساده و حساس برای اندازه گیری فنیل هیدرازین ارائه شده است. این روش بر اساس اثر بازداری فنیل هیدرازین بر واکنش پریدات با متاکرزول پریل در حضور برمید و در محیط اسیدی می باشد. زمان القاء واکنش متناسب با غلظت فنیل هیدرازین می باشد. پیشرفت واکنش به روش اسپکتروفتومتری از طریق اندازه گیری کاهش جذب در طول موج ۵۲۵ نانومتر در زمان ۱۰ تا ۱۵۰ ثانیه بعد از شروع دنبال می شود. در شرایط بهینه منحنی درجه بندی در ناحیه ۱/۰-۱۰/۰ میکرو مولار از فنیل هیدرازین خطی می باشد. انحراف استاندارد نسبی در شش اندازه گیری پی در پی برای غلظتهای ۳/۰، ۵/۰ و ۷/۰ میکرو مولار فنیل هیدرازین به ترتیب ۲/۰۵، ۱/۳، ۰/۸۶ درصد می باشد. حد تشخیص تجربی این روش برابر با ۰/۰۲ میکرومولار است. با این روش فنیل هیدرازین در نمونه های آب با نتایج خوبی اندازه گیری شده است.

کلمات کلیدی: متاکرزول پریل، سینتیکی - اسپکتروفتومتری، زمان القاء، آرسنیک (III)، فنیل

هیدرازین

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۱-۱-۱-آرسنیک.....	۱-۱-۱-آرسنیک.....
۱-۱-۱-۱-اثرات آرسنیک بر سلامتی انسان.....	۱-۱-۱-۱-اثرات آرسنیک بر سلامتی انسان.....
۱-۱-۲-۱-۱-مصارف عمده آرسنیک.....	۱-۱-۲-۱-۱-مصارف عمده آرسنیک.....
۱-۱-۳-۱-۱-مروری بر کارهای انجام شده روی آرسنیک.....	۱-۱-۳-۱-۱-مروری بر کارهای انجام شده روی آرسنیک.....
۱-۲-۱-۲-۱-فنیل هیدرازین.....	۱-۲-۱-۲-۱-فنیل هیدرازین.....
۱-۲-۱-۲-۱-۱-اثرات فنیل هیدرازین بر سلامتی انسان.....	۱-۲-۱-۲-۱-۱-اثرات فنیل هیدرازین بر سلامتی انسان.....
۱-۲-۲-۲-۱-۱-مروری بر کارهای انجام شده روی فنیل هیدرازین.....	۱-۲-۲-۲-۱-۱-مروری بر کارهای انجام شده روی فنیل هیدرازین.....
	فصل دوم: روشهای سینتیکی و کاربرد آن در شیمی تجزیه
۱-۲-۱-۲-۱-مقدمه.....	۱-۲-۱-۲-۱-مقدمه.....
۱-۲-۲-۲-۱-۱-ارقام شایستگی یک روش تجزیه ای.....	۱-۲-۲-۲-۱-۱-ارقام شایستگی یک روش تجزیه ای.....
۱-۲-۲-۲-۱-۲-۱-دقت.....	۱-۲-۲-۲-۱-۲-۱-دقت.....
۱-۲-۲-۲-۱-۲-۲-صحت.....	۱-۲-۲-۲-۱-۲-۲-صحت.....
۱-۲-۲-۲-۱-۲-۲-۱-خطای مطلق.....	۱-۲-۲-۲-۱-۲-۲-۱-خطای مطلق.....
۱-۲-۲-۲-۱-۲-۲-۲-خطای نسبی.....	۱-۲-۲-۲-۱-۲-۲-۲-خطای نسبی.....
۱-۲-۲-۲-۳-۲-۲-حساسیت.....	۱-۲-۲-۲-۳-۲-۲-حساسیت.....
۱-۲-۳-۲-۲-۱-حساسیت درجه بندی.....	۱-۲-۳-۲-۲-۱-حساسیت درجه بندی.....
۱-۲-۳-۲-۲-۲-حساسیت تجزیه ای.....	۱-۲-۳-۲-۲-۲-حساسیت تجزیه ای.....
۱-۲-۴-۲-۲-حد تشخیص.....	۱-۲-۴-۲-۲-حد تشخیص.....
۱-۲-۵-۲-۲-محدوده خطی.....	۱-۲-۵-۲-۲-محدوده خطی.....
۱-۲-۶-۲-۲-حد شناسایی یا حد ضمانت برای خلوص.....	۱-۲-۶-۲-۲-حد شناسایی یا حد ضمانت برای خلوص.....
۱-۲-۷-۲-۲-حد تعیین یا حد کمی بودن.....	۱-۲-۷-۲-۲-حد تعیین یا حد کمی بودن.....

- ۲-۱۰- واکنشها در محلول..... ۳۹
- ۲-۱۰-۱- روشهای اسپکتروفتومتری..... ۴۰
- ۲-۱۱- روشهای اندازه گیری که بر پایه سرعت واکنشهای کاتالیتیکی تعدیل شده در محلول هستند..... ۴۱
- ۲-۱۱-۱- کاربردهای بازداري..... ۴۱
- ۲-۱۲- عوامل موثر بر سرعت واکنشها..... ۴۲
- ۲-۱۲-۱- اثر دما..... ۴۳
- ۲-۱۲-۲- اثر غلظت واکنشگرها..... ۴۴
- ۲-۱۲-۳- اثر حلال..... ۴۴
- ۲-۱۲-۴- اثر قدرت یونی..... ۴۴

فصل سوم : بخش تجربی

- ۳-۱- اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفتومتری آرسنیک بر اساس اثر بازداري آن در واکنش پریدات با متاکرزول پرپل..... ۴۶
- ۳-۱-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز..... ۴۶
- ۳-۱-۲- تهیه محلولهای مادر..... ۴۶
- ۳-۱-۳- دستگاه های مورد استفاده..... ۴۸
- ۳-۱-۴- رسم طیف جذبی..... ۴۸
- ۳-۱-۵- روش کار..... ۵۰
- ۳-۱-۶- بررسی پارامترها و بهینه کردن شرایط واکنش..... ۵۰
- ۳-۱-۷- بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید..... ۵۱
- ۳-۱-۸- بررسی اثر غلظت پریدات..... ۵۱
- ۳-۱-۹- بررسی اثر غلظت برمید..... ۵۴
- ۳-۱-۱۰- بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپل..... ۵۶
- ۳-۱-۱۱- بررسی اثر دما..... ۵۸

- ۳-۱-۱۲- بررسی اثر قدرت یونی..... ۶۰
- ۳-۱-۱۳- شرایط بهینه..... ۶۴
- ۳-۱-۱۴- رسم منحنی کالیبراسیون..... ۶۴
- ۳-۱-۱۵- روش پیشنهادی برای اندازه گیری آرسنیک (III)..... ۶۸
- ۳-۱-۱۶- دقت و صحت روش..... ۷۰
- ۳-۱-۱۷- حد تشخیص..... ۷۰
- ۳-۱-۱۸- بررسی مزاحمتها و راههای رفع آنها..... ۷۰
- ۳-۱-۱۹- کاربرد روش برای نمونه های سنتزی..... ۷۲
- ۳-۲- اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفتومتری فنیل هیدرازین بر اساس اثر بازداري آن در واکنش پریدات با متاکرزول پرپیل..... ۷۴
- ۳-۲-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز..... ۷۴
- ۳-۲-۲- تهیه محلولهای مادر..... ۷۴
- ۳-۲-۳- دستگاه های مورد استفاده..... ۷۵
- ۳-۲-۴- رسم طیف جذبی..... ۷۵
- ۳-۲-۵- روش کار..... ۷۷
- ۳-۲-۶- بررسی پارامترها و بهینه کردن شرایط واکنش..... ۷۷
- ۳-۲-۷- بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید..... ۷۸
- ۳-۲-۸- بررسی اثر غلظت پریدات..... ۸۱
- ۳-۲-۹- بررسی اثر غلظت برمید..... ۷۹
- ۳-۲-۱۰- بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپیل..... ۸۳
- ۳-۲-۱۱- بررسی اثر دما..... ۸۷
- ۳-۲-۱۲- بررسی اثر قدرت یونی..... ۸۷
- ۳-۲-۱۳- شرایط بهینه..... ۸۹
- ۳-۲-۱۴- رسم منحنی کالیبراسیون..... ۹۱

- ۹۲-۱۵-۲-۳- روش پیشنهادی برای اندازه گیری فنیل هیدرازین.....
- ۹۴-۱۶-۲-۳- دقت و صحت روش.....
- ۹۴-۱۷-۲-۳- حد تشخیص.....
- ۹۴-۱۸-۲-۳- بررسی مزاحمتها و راههای رفع آنها.....
- ۹۵-۱۹-۲-۳- کاربرد روش برای نمونه های سنتزی.....

فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری

- ۱-۴- اثر بازداری آرسنیک (III) بر اکسیداسیون متاکرزول پرپیل توسط پریدات در حضور برمید.....
- ۹۸-۱-۱-۴- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط.....
- ۹۹-۲-۱-۴- ارقام شایستگی روش.....
- ۱۰۱-۳-۱-۴- تجزیه نمونه های سنتزی.....
- ۱۰۱-۲-۴- اثر بازداری فنیل هیدرازین بر اکسیداسیون متاکرزول پرپیل توسط پریدات در حضور برمید.....
- ۱۰۲-۱-۲-۴- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط.....
- ۱۰۴-۲-۲-۴- ارقام شایستگی روش.....
- ۱۰۴-۳-۲-۴- تجزیه نمونه های سنتزی.....
- ۱۰۵-۳-۴- مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روشهای موجود.....
- ۱۰۵-۱-۳-۴- روش اندازه گیری آرسنیک.....
- ۱۰۵-۲-۳-۴- روش اندازه گیری فنیل هیدرازین.....
- ۱۰۷- مراجع.....

فصل اول

مقدمه

۱-۱- آرسنیک

آرسنیک فلزی خاکستری رنگ می باشد که در سال ۱۲۵۰ میلادی توسط آلبرت مگنا^۱ کشف شد. آرسنیک فلزی، دارای رنگ خاکستری فولادی، با نماد As، عدد اتمی ۳۳، وزن اتمی ۷۴/۹۲، وزن مخصوص ۵/۷۰ گرم بر سانتیمتر مکعب، سختی ۳ تا ۴ در مقیاس موس، شکنندگی، نقطه جوش ۶۰۳ درجه سانتیگراد و نقطه ذوب ۸۱۷ درجه سانتیگراد می باشد.

آرسنیک در گروه (VA) جدول تناوبی به عنوان شبه فلز^۲ و در دوره چهارم قرار دارد [۲]. آرسنیک بیستمین عنصر فراوان در پوسته زمین، چهاردهمین در آب دریا و دوازدهمین در بدن انسان می باشد. این عنصر به طور طبیعی در گروه وسیعی از مواد معدنی موجود است. [۲۶].

میزان فراوانی آرسنیک در سنگها کم است و این عنصر در پوسته زمین ۵/۱ - ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر می باشد که در اثر تجمع کانیهای این ماده گاهی مقدار آن به ۶۰ میکروگرم بر میلی

1 - Alberts Magna

2 - Metalloids

لیتر نیز می رسد [۲]. غلظت آرسنیک در نمونه های محیطی مختلف محدوده ای از ۰/۵ - ۵۰۰۰ میکروگرم بر لیتر را در آبهای طبیعی و ۴۰۰۰ - ۰/۱ میلی گرم بر کیلو گرم را در رسوبات دارا می باشد [۲۷].

آرسنیک دو آلوتروپ دارد. شکل نیم رسانای آن که اغلب به عنوان شکل فلزی از آن یاد می شود، متبلور، خاکستری و درخشنده است، در صورتیکه شکل نافلزی آن زردرنگ است و پایداری خیلی کمتری دارد. آرسنیک زرد که از سرد شدن سریع بخار آرسنیک بدست می آید، بسیار ناپایدار بوده و به سرعت به شکل نیم رسانای آن بر می گردد [۴].

آرسنیک، طبیعتاً در خاک و سنگهای معدنی وجود دارد و بنابراین ممکن است از طریق وزش باد و غبار وارد هوا، آب و زمین شود و همچنین می تواند از طریق آب زه کشی و تصفیه خاک وارد آب گردد. آرسنیک در محیط تخریب نمی شود و تنها فرم آن تغییر می کند. باران و برف هم می توانند ذرات آرسنیک را از هوا جدا کنند. بسیاری از ترکیبات متداول آرسنیک می توانند در آب حل شوند. بیشتر آرسنیک موجود در آب نهایتاً در خاک یا رسوبات متوقف می شود. ماهی ها و حلزون ها نیز می توانند آرسنیک را جمع نمایند؛ بیشتر این آرسنیک به فرم آلی است و آرسنوبتائین نامیده می شود و خطر کمتری از آرسنیک معدنی دارد [۲۸].

آرسنیک در محیط به حالت های اکسیداسیون مختلفی وجود دارد: $As(V)$ ، $As(III)$ ، $As(-III)$ و $As(0)$. سمیت $As(III)$ ۶۰ - ۲۵ برابر بیشتر از $As(V)$ و چند صد برابر بیشتر از ترکیبات آلی آرسنیک گزارش شده است. این حقیقت ثابت می کند که چرا گسترش روشهایی برای تعیین انتخابی $As(III)$ همواره مورد توجه بوده است [۲۶].

برای آرسنیک اغلب حالت اکسایش +۵ ناپایدارتر از حالت اکسایش +۳ می باشد. آرسناتها عوامل اکسندگی هستند که به سهولت به آرسنیک ($As(III)$) کاهش می شوند [۳].

۱-۱-۱- اثرات آرسنیک بر سلامتی انسان [۲۸]

آرسنیک از راههای زیر وارد بدن انسان می شود:

- ۱- خوردن مقادیر کمی از غذا و آب محتوی آرسنیک یا استنشاق هوای آلوده به آرسنیک.
- ۲- زندگی در مناطقی که سطح طبیعی آرسنیک در صخره های آن غیر عادی باشد.

۳- کارکردن درمشاغلی که با آرسنیک و محصولات آن سروکار دارند مانند آماده سازی چوب یا استفاده از حشره کشها یا تصفیه مس یا سرب.

آرسنیک و ترکیبات آن خطر جدی برای سلامتی انسان محسوب می شوند. استنشاق سطح بالایی از آرسنیک معدنی می تواند باعث سرفه یا سوزش ششها شود. خوردن مقادیر زیاد آرسنیک می تواند منجر به مرگ شود. قرار گرفتن در معرض مقادیر کمتری از آرسنیک می تواند منجر به حالت تهوع و استفراغ شود، تولید گلبولهای سفید و قرمز خون را کاهش دهد یا منجر به ضربان غیر عادی قلب شود، رگهای خونی را تخریب کند و باعث احساس مور مور در اثر خواب رفتگی دست و پا شود. خوردن یا تنفس مقادیر کمی از آرسنیک معدنی برای مدت طولانی می تواند باعث تیره شدن پوست و ظهور میخچه، یا زگیل روی کف دست و پا شود.

شواهدی وجود دارد که پیشنهاد می کند قرار گرفتن به مدت طولانی در معرض آرسنیک در کودکان بهره هوشی را پایین می آورد.

۱-۱-۲- مصارف عمده آرسنیک [۲]

آرسنیک بیشتر به صورت ترکیبات آرسنیک مصرف می شود و تری اکسید آرسنیک تنها ترکیب اصلی حاصل از خود آرسنیک است. ترکیبات آرسنیک در موارد زیر بکار می روند:

کشاورزی و جنگل داری، علف کشها و حشره کشهای پنبه، قهوه و برنج، محافظت از چوب، افزودنی خوراکی برای محافظت از چاقی و جلوگیری از ابتلاء به بیماری، مواد شیمیایی صنعتی، خالص سازی الکترولیت در الکترولیز روی، صنایع شیشه و رنگبرها.

این فلز در آلیاژهای غیر آهنی بکار می رود و آرسنیک با درجه خلوص بالا در ابزارهای الکترونیکی و انواع رسانا مصرف می شود.

درجه خلوص آرسنیک در بازار حدود ۹۹ درصد است. آرسنیک با درجه خلوص بالا در الکترونیک در مجاورت با گالیم و ایندیم برای تولید دیود^۱ LED، آشکار سازهای مادون قرمز و لیزرها بکار می رود. کارایی سلولهای خورشیدی که بر پایه آرسنید گالیم ساخته می شوند حدود ۲۰ درصد است.

1 - Light Emitting Diode

۱-۱-۳- مروری بر کارهای انجام شده روی آرسنیک

روشهای متعددی برای اندازه گیری آرسنیک استفاده شده اند که می توان به اسپکترومتری UV و روشهای اسپکترومتری جذب اتمی (AA \mathbb{S}) که عمدتاً با روش تولید هیدرید (HG-AA \mathbb{S}) کوپل می شوند، اسپکترومتری نشر اتمی (AES) که عمدتاً با پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) به کار می رود، پلاسمای جفت شده القایی - اسپکترومتری جرمی (ICP-MS)، اسپکترومتری اشعه X، تجزیه فعال سازی نوترونی (NAA) و الکتروفورز موینه، اشاره نمود. بسیاری از روشهای الکتروشیمیایی نیز برای اندازه گیری آرسنیک گزارش شده اند. در این میان تعداد گزارشات مربوط به کارهای سینتیکی بسیار اندک می باشد.

در سال ۱۹۷۲ برگس^۱ و اوتاوی^۲ از یک روش سینتیکی ساده و سریع برای تعیین آرسنیک (III) استفاده کردند. این روش قادر به اندازه گیری آرسنیک (III) در یک محدوده غلظتی وسیع تا غلظتهای پایین تر از ۰/۰۰۵ میکرو گرم بر میلی لیتر در ۲۰ میلی لیتر از محلول می باشد [۴۲].

در سال ۱۹۸۱ پسی^۳ و فورد^۴ توانستند برخی از گونه های آرسنیک را با استفاده از روش جداسازی تعویض یون و اسپکتروفتومتری جذب اتمی با کوره گرافیتی اندازه گیری نمایند. این گونه ها شامل آرسنیک (III) و آرسنیک (V) و مونومتیل آرسنیک اسید و دی متیل آرسنیک اسید بوده و این روش دارای حد تشخیص ۴ نانوگرم بر میلی لیتر برای تعیین آرسنیک (III) می باشد [۲۹].

در سال ۱۹۸۲ کمپتون^۵ و همکارانش برای تعیین آرسنیک به همراه گروهی از فلزات در لجنهای فاضلاب از اسپکتروفتومتری جذب اتمی الکتروترمال با کوره گرافیتی استفاده کردند. این روش با روش جذب اتمی با شعله و تولید هیدرید مقایسه شد و روش تولید هیدرید به علت حساسیت بیشتر به عنوان روش برتر شناخته شد [۳۰].

1-Burgess
2-Ottaway
3- Pacey
4- Ford
5- Kempton

در سال ۱۹۸۳ ماهر^۱ آرسنیک موجود در نمونه های دریایی را پس از تفکیک آن، به روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی اندازه گیری کرد. در این روش ابتدا خاکستر کردن مرطوب با استفاده از اسید نیتریک، اسید سولفوریک و اسید پرکلریک به نسبت های (۱۰:۲:۳) انجام شد تا درصد زیادی از آرسنیک از بافت ماهی آزاد شود و سپس ترکیبات متیل دار شده و اورگانو آرسنیک را به طور کمی به آرسنیک معدنی کاهش دادند، در نهایت آرسنیک توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی اندازه گیری شد [۳۱].

در سال ۱۹۸۴ پگون^۲ آرسنیک را در سرم خون به طور مستقیم و توسط اسپکتروسکوپی جذب اتمی با الکتروترمال اندازه گیری کرد. این روش برای سرم ۲۰ نمونه طبیعی بکار رفت که حد تشخیص تعیین آرسنیک، ۰/۴ میکروگرم بر لیتر بدست آمد [۳۲].

در سال ۱۹۸۵ آمانکوا^۳ و فاشینگ^۴ برای جداسازی و تعیین آرسنیک (III) و آرسنیک (V) در آب دریا روش استخراج جامد و اسپکتروفتومتری جذب اتمی تولید هیدرید را بکار بردند. در این روش ابتدا آرسنیک (III) با آمونیوم پیرولیدن دی تیوکربامات^۵ کمپلکس می شود و این کمپلکس با کلروفرم استخراج می گردد. پس از خاکستر کردن مرطوب، فاز آلی از مواد آلی عاری شده و آرسنیک (III) به روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی تولید هیدرید اندازه گیری می شود. حد تشخیص این روش ۰/۰۳۱ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شد [۳۳].

در سال ۱۹۹۵ گائو^۶ آرسنیک را به همراه دیگر فلزات توسط استخراج حلال و اسپکتروفتومتری جذب اتمی تصحیح زمینه به روش دو طول موجی، با اتیل ویولت اندازه گیری کرد. استخراج با بنزن یونهای دیگر را جدا نموده و آرسنیک در پساب ها تغلیظ می شود. این روش می تواند اثر اتیل ویولت اضافی را حذف کند تا جذب اتمی واقعی محصول کی لیت بدست آید. قانون بیر تا غلظت ۰/۲ میلی گرم بر لیتر در طول موج ماکزیمم ۶۳۰ نانومتر صادق است و حد تشخیص روش برای تعیین آرسنیک ۰/۰۲ میلی گرم بر لیتر بدست آمد [۳۴].

-
- 1 - Maher
 - 2 - Pegon
 - 3 - Amankwah
 - 4 - Fasching
 - 5 - Amoniom Pyrolidine Dithiocarbamate
 - 6 - Gao

در سال ۱۹۹۸ کوپانیکا^۱ و نووتنی^۲ با استفاده از ولتامتری ضربانی تفاضلی با برهنه سازی آندی و بکاربردن الکتروود ورقه طلا، مقادیر اندک آرسنیک (III) را در آبهای طبیعی و مواد بیولوژیکی اندازه گیری کردند. منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۰/۲۰ تا ۲۵۰ میکروگرم بر لیتر خطی است و حد تشخیص روش ۱۵/۰ میکروگرم بر لیتر می باشد [۳۵].

در سال ۱۹۹۹ گومز نتو^۳ و همکارانش آرسنیک را با استفاده از روش اسپکتروفتومتری تولید هیدرید و تزریق در جریان پیوسته همراه با استخراج بر روی یک بستر اندازه گیری کردند. در این روش کمپلکسهای تشکیل شده بین آرسنیک (III) و آمونیوم دی اتیل دی تیوفسفات، روی بستر C₁₈ باقی می ماند. پس از شستشوی ستون و مخلوط کردن محلول با سدیم تتراهیدروژن بورات، محلول حاصل به سیستم تولید هیدرید تزریق می شود. آرسنیک حمل شده بوسیله جریان از نیتروژن در یک محلول قلیایی به دام می افتد و با استفاده از روش آرسنومولیدنیوم بلو تعیین می گردد. حد تشخیص این روش ۰/۰۶ میکروگرم بر لیتر بدست آمده است [۳۶].

در سال ۲۰۰۱ مولن^۴ توانست آرسنیک را به روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی بدون شعله در مس با خلوص بالا تعیین نماید. در این روش ابتدا آرسنیک از محلول آمونیاکی که محتوی ۱/۰ گرم یا کمتر از مس می باشد توسط همرسوبی با هیدورکسید فریک جدا می شود. این رسوب پس از حل شدن در اسید نیتریک و خنثی سازی با آمونیاک به حجم رسانده می شود و آرسنیک موجود به روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی بدون شعله تعیین می گردد. مقادیر کمتر از ۰/۵ میکروگرم بر میلی لیتر آرسنیک را می توان توسط این روش تعیین کرد [۳۷].

در سال ۲۰۰۱ فیکلین^۵ گونه های غالب آرسنیک را که احتمالاً بصورت آرسنیت و آرسنات می باشند در آبهای معدنی با استفاده از روش تعویض یون و اسپکتروفتومتری جذب اتمی با کوره جداسازی و اندازه گیری کرد. ابتدا نمونه ها از یک رزین تعویض آنیونی عبور داده شدند و با اسید کلریدریک غلیظ اسیدی شدند، در این اسیدیته آرسنیک (III) از میان یک رزین به فرم استاتی عبور

1 - Kapanica
2 - Novotny
3 - Gomes Neto
4 - Mullen
5 - Ficklin.

استفاده کردند. پیش تغلیظ فاز جامد با استفاده از ستون های انباشته تعویض آنیونی انجام شد. منحنی کالیبراسیون در دامنه ۲۰۰۰-۵۰ نانوگرم بر لیتر خطی است. حد تشخیص روش ۳۰ نانوگرم بر لیتر بدست آمده است. RSD برای آرسنیک در غلظت ۱/۰ میکروگرم بر لیتر و هفت اندازه گیری ۴/۸ درصد بوده و این روش به طو رضایت بخشی برای تعیین آرسنیک (III) در نمونه های مرجع خاک و آب بکار رفت [۴۴].

در سال ۲۰۰۴ سان^۱ و همکارانش گونه های آرسنیک و سلنیوم را با روش الکتروفورز موینه UV اندازه گیری کردند. در این روش گونه های آنیونی و کاتیونی در یک لوله موینه پوشیده شده از پلی دی آلی دی متیل آمونیوم کلراید با استفاده از ولتاژ جداسازی منفی از یکدیگر جدا شدند. حد تشخیص روش برای آرسنیک (III)، ۱/۰۲ میلی گرم بر لیتر گزارش شد [۴۵].

در سال ۲۰۰۵ بوتاکریت^۲ و همکارانش توانستند کل آرسنیک موجود در غذاهای دریایی را با استفاده از اسپکتروسکوپی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی و روش تولید هیدرید اندازه گیری نمایند. حد تشخیص عملی روش ۳/۶ میکروگرم بر کیلوگرم وزن تازه برای آرسنیک بدست آمد. دقت روش بصورت انحراف استاندارد نسبی در دامنه ۳/۷ - ۲/۷ درصد گزارش شده است [۴۶].

در سال ۲۰۰۵ آنتمیدیس^۳ و همکارانش آرسنیک (III) و کل آرسنیک را در نمونه های آب با استفاده از سیستم ورودی متوالی و اسپکتروسکوپی جذب اتمی تولید هیدرید اندازه گیری کردند. حد تشخیص گزارش شده برای آرسنیک (III) ۰/۱ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی روش برای ده اندازه گیری در مقدار ۲/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۹ درصد گزارش شده است [۴۷].

در سال ۲۰۰۶ ترینداد^۴ و همکارانش توانستند آرسنیک موجود در بنزین را با استفاده از روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی تولید هیدرید و ترکیب آن با روش آماری طراحی فاکتورها اندازه گیری نمایند. حساسیت روش نیز ۰/۰۲ میکروگرم بر لیتر گزارش شد [۴۸].

1 - Sun
2 - Boutakhril
3 - Anthemidis
4 - Trindade

۱-۲- فنیل هیدرازین

فنیل هیدرازین یک ترکیب شیمیایی با فرمول $C_6H_5NHNH_2$ می باشد. فنیل هیدرازین اولین مشتق هیدرازین است که در سال ۱۸۷۵ توسط امیل فیشر^۱ شناسایی و گزارش شد. او این ماده را از کاهش نمک فنیل دی آزونیم با استفاده از نمکهای سولفیت تهیه کرد. فیشر از فنیل هیدرازین برای شناسایی شکرها از طریق تشکیل هیدرازون با شکر آلدئید استفاده کرد [۵۱].

فنیل هیدرازین یک بلور زرد کم رنگ یا یک مایع روغنی با یک بوی خفیف آروماتیک می باشد. قرار گرفتن این ماده به مدت طولانی در معرض هوا و نور باعث تیرگی آن می شود [۵۲]. فنیل هیدرازین، هیدرازین و مشتقاتش در سرتاسر جهان عمدتاً به عنوان یک واسطه شیمیایی استفاده شده اند [۵۳].

۱-۲-۱- اثرات فنیل هیدرازین بر سلامتی انسان [۵۲]

۱- فنیل هیدرازین می تواند از طریق تنفس و یا تماس با پوست بر سلامتی اثر بگذارد.
۲- تماسهای متعدد با این ماده می تواند باعث خراش و سوزش پوست و چشم ها شود.
۳- استنشاق فنیل هیدرازین می تواند باعث سوزش بینی و گلو و در نهایت سرفه و خس خس گردد.
۴- قرار گرفتن به مدت طولانی در معرض این ماده می تواند باعث سردرد، خستگی، حالت تهوع، استفراغ و سرگیجه شود.

۵- فنیل هیدرازین می تواند باعث حساسیت پوستی شود.

۶- فنیل هیدرازین باعث آسیب رساندن به ششها و کلیه ها می شود.

۷- قرار گرفتن طولانی و مداوم در معرض فنیل هیدرازین باعث تخریب سلولهای خونی و در نهایت منجر به کم خونی می شود.

به دلیل کار برد گسترده مشتقات هیدرازین، از جمله فنیل هیدرازین، در صنعت، کشاورزی و دیگر زمینه ها از یکطرف و خاصیت سمی آنها از طرف دیگر، تعیین آنها مورد توجه قرار گرفته است [۵۴].

۱-۲-۲- کارهای انجام شده روی فنیل هیدرازین

در سال ۱۹۵۸ اسچولک^۱ و برگر^۲ برای تعیین هیدرازین و مشتقات آن از جمله فنیل هیدرازین از روش تیتراسیون با استفاده از محلول استاندارد برمین منو کلرید استفاده کردند. مقادیر تیتراسیون به درجهٔ اسیدیته یا به طبیعت اسید بکار رفته بستگی ندارد [۵۶].

در سال ۱۹۸۴ کریشنا مورتی^۳ و همکارانش با استفاده از روش رنگ سنجی و تیتراسیون فتومتری، در حضور واکنشگر کاکوتلین^۴ توانستند فنیل هیدرازین را به طور کیفی و کمی شناسایی و تعیین نمایند. حد تشخیص روش ۰/۵ میکروگرم بر میلی لیتر از غلظت فنیل هیدرازین بدست آمد. قانون بیر در محدوده ۱/۰ تا ۲/۰ میلی گرم صادق است [۵۵].

در سال ۱۹۸۹ آتاناژو - ملکی^۵ و همکارانش برای مطالعهٔ سینتیکی هیدرازینها از جمله فنیل هیدرازین و گروه دیگری از ترکیبات از یک روش پتانسیومتری استفاده کردند. اساس این روش، واکنش این ترکیبات در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و $pH = 9.0$ با ۱- فلوئورو ۲ و ۴- دی نیترو بنزن در یک الکتروود انتخابگر فلوئورید می باشد. منحنی کالیبراسیون با استفاده از روشهای سرعت ابتدایی و زمان ثابت در محدوده 1×10^{-2} - 1×10^{-4} مولار رسم گردید [۵۷].

در سال ۱۹۸۹ گوتیرز^۶ و همکارانش برای تجزیهٔ سینتیکی و همزمان مخلوط هیدرازین و فنیل هیدرازین از روش اسپکتروفتومتری استفاده کردند. در این روش از واکنش مخلوط هیدرازین و فنیل هیدرازین با پارا دی متیل آمینوبنزالدئید، محصولاتی با خصوصیات طیفی متفاوت تولید می شود. اندازه گیری سرعتهای ابتدایی متناظر با هر کدام، در ماکزیمم طول موج جذبی امکانپذیر می باشد. با استفاده از این روش توانستند هیدرازین و فنیل هیدرازین را به طور همزمان و به ترتیب در محدوده ۳۰ - ۰/۰۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲۲۰۰ - ۸ میکروگرم بر میلی لیتر اندازه گیری نمایند [۵۸].

1 -Schulek
2 -Burger
3 -Kirshna Murty
4 -Cacotheline
5 -Athanasious - Malaki
6 -Gutierrez

در سال ۲۰۰۱ افخمی و همکارانش یک روش اسپکتروفتومتری حساس، برای تعیین سریع و دقیق مقادیر اندک فنیل هیدرازین ارائه دادند. اساس این روش اثر بازداری فنیل هیدرازین در واکنش بین برمات و هیدروکلریک اسید می باشد. این روش امکان تعیین فنیل هیدرازین را در محدوده $۱۰^{-۷} \times ۴/۶$ تا $۱۰^{-۵} \times ۷/۴$ مولار فراهم می سازد. انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ اندازه گیری در غلظت $۱۰^{-۵} \times ۱/۱$ مولار فنیل هیدرازین ۰/۹۷۱ و حد تشخیص روش $۱۰^{-۷} \times ۱/۸۵$ می باشد [۵۹].

در سال ۲۰۰۴ افخمی و همکارانش برای تعیین همزمان هیدرازین و فنیل هیدرازین از یک روش اسپکتروفتومتری استفاده کردند. این روش بر پایه واکنش تشکیل هیدرازون از هیدرازین و فنیل هیدرازین در محیط مایسلی سدیم دودسیل سولفات (SDS) قرار دارد. واکنشگرهای پارا دی متیل آمینو بنز آلدئید (DAB) و پارا نیترو و بنز آلدئید (NB) به عنوان واکنشگرهای رنگساز برای هیدرازین و فنیل هیدرازین بکار برده شدند. با این روش هیدرازین و فنیل هیدرازین به ترتیب و به طور همزمان در محدوده ۹۵۰ - ۰/۲۰ و ۱۰ - ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر اندازه گیری شده اند [۶۰].

در سال ۲۰۰۵ سیانگرو^۱ و همکارانش برای جداسازی و تعیین ترکیبات هیدرازین (فنیل هیدرازین، ۱ و ۱-دی متیل هیدرازین و هیدرازین) از روش الکتروفورز لوله موینه میکروتراشه، در کنار آشکار ساز الکتروشیمیایی خمیرکربن اصلاح شده کبالت (II) فتالوسیانین استفاده کردند. در این روش خصوصیات الکتروشیمیایی - کاتالیتیکی قابل توجه الکتروود اصلاح شده CoPC باعث افزایش حساسیت در پتانسیل تشخیص نسبتاً پائین (V ۰/۵ در مقابل Ag/AgCl) می شود. حد تشخیص روش برای تعیین فنیل هیدرازین ۰/۷ میکرو مولار گزارش شده است [۶۱].

در سال ۲۰۰۶ افخمی و همکارانش، یک روش اسپکتروفتومتری جدید را برای تجزیه سینتیکی همزمان یک مخلوط سه تایی شامل هیدرازین، فنیل هیدرازین و استیل هیدرازین ارائه کردند. این روش بر پایه واکنش تراکمی این مخلوط سه تایی با پارا دی آمینو بنزآلدئید و پارا نیترو بنزآلدئید در محیط مایسلی سدیم دودسیل سولفات (SDS) می باشد که نیاز به مراحل جداسازی قبلی ندارد. خصوصیات تجزیه ای روش مانند دقت، صحت و انحراف استاندارد نسبی و خطای استاندارد نسبی محاسبه گردید [۶۲].

فصل دوم

مقدمه ای بر روشهای تجزیه شیمیایی

۲-۱- مقدمه [۷]

یک روش تجزیه شیمیایی برای تعیین نوع مواد شیمیایی در نمونه یا جهت اندازه گیری مقدار هر یک از آنها بکار می رود که حالت اول تجزیه شیمیایی کیفی^۱ و حالت دوم تجزیه شیمیایی کمی^۲ نامیده می شود. برخی از متخصصین شیمی تجزیه بین یک تجزیه شیمیایی^۳ و یک سنجش شیمیایی^۴ معمولی تفاوت قایل می شوند. یک تجزیه شیمیایی فرآیندی جهت تعیین نوع و مقدار یک ماده در یک نمونه، جمع آوری نمونه، عملیات فیزیکی و شیمیایی جهت آماده سازی نمونه مزبور، انجام یک اندازه گیری آزمایشگاهی یا غیر آزمایشگاهی بر روی آن، پردازش اطلاعات به دست آمده و

1- Qualitative Analysis

2- Quantitative Analysis

3- Chemical Analysis

4- Chemical Assay

در نهایت گزارش نتایج بدست آمده می باشد. در حالیکه سنجش شیمیایی تنها اندازه گیری آزمایشگاهی یا غیر آزمایشگاهی را شامل می شود.

به منظور انتخاب یک روش تجزیه ای مناسب برای تجزیه یک نمونه بایستی معیارهای زیر در نظر گرفته شود:

۱- دقت و صحت مورد نیاز

۲- مقدار نمونه در دسترس

۳- محدوده غلظتی گونه مورد اندازه گیری

۴- اجزاء تداخل کننده موجود در نمونه

۵- خواص فیزیکی و شیمیایی بافت نمونه

۶- تعداد نمونه های مورد تجزیه

علاوه بر معیارهای فوق، خصوصیاتی از قبیل سرعت و سادگی روش، میزان مهارت لازم در بکارگیری روش، هزینه و در دسترس بودن تجهیزات لازم نیز در نظر گرفته می شود.

۲-۲- ارقام شایستگی^۱ یک روش تجزیه ای [۷ و ۸]

مفاهیمی که باید در ارتباط با روش های تجزیه ای به خصوص روشهای دستگاهی و مقایسه آنها با یکدیگر فرا گرفته شود، به صورت ارقام شایستگی در نظر گرفته می شوند. این ارقام در برگیرنده دقت، صحت، حساسیت، محدوده خطی، حد شناسایی یا حد ضمانت برای خلوص و حد تعیین می باشند. بدیهی است که ارقام شایستگی یک روش، در برگیرنده کلیه پارامترها و متناسب با روش اندازه گیری است به عنوان مثال ارقام شایستگی در روش جذب اتمی شامل دقت، صحت، حساسیت، حد تشخیص و محدوده خطی بودن است در حالیکه در اندازه گیریهای کروماتوگرافی زمان و حجم باز داری نیز ارقام شایستگی محسوب می شوند.

۲-۲-۱- دقت

از اصطلاح دقت برای توصیف تکرارپذیری نتایج استفاده می شود. روشهای متعددی برای بیان دقت وجود دارد که در جدول (۲-۱) آمده است.

اصطلاح صحت دلالت بر نزدیکی یک اندازه گیری یا مجموعه ای از اندازه گیری ها به مقدار واقعی دارد و برحسب خطا بیان می شود.

جدول ۱-۲-۱- ارقام شایستگی دقت در روشهای تجزیه ای

عبارت بیان دقت	تعریف
انحراف معیار مطلق ^۱ (S)	$S = \left(\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1} \right)^{1/2}$ (۱-۲)
انحراف معیار نسبی ^۲ (RSD)	$RSD = \frac{S}{x}$ (۲-۲)
ضریب تغییر ^۳ (CV)	$CV = \frac{S}{x} \times 100$ (۳-۲)
واریانس ^۴	S^2 (۴-۲)

x_i : مقدار عددی i امین اندازه گیری

\bar{x} : مقدار متوسط N اندازه گیری

۲-۲-۲-۱- خطای مطلق

در اندازه گیری یک کمیت، خطای مطلق تفاوت بین مقدار مشاهده شده، X_i ، و مقدار واقعی μ

است و با نشانه، E، بیان می شود:

$$E = X_i - \mu \quad (۵-۲)$$

۲-۲-۲-۲- خطای نسبی

در اغلب موارد، خطای نسبی کمیتی از خطای مطلق است و درصد خطای نسبی را می توان از

رابطه زیر به دست آورد:

1- Absolute Standard Deviation

2- Relative Standard Deviation

3 - Coefficient Of Variation

4- Variant

$$E_r = \frac{E}{\mu} \times 100 \quad (6-2)$$

۳-۲-۲ حساسیت

کلمه حساسیت در شیمی زیاد بکار می رود، اما متأسفانه، اصطلاح حساسیت، اغلب با اصطلاح حد تشخیص اشتباه می شود. در جذب سنجی تجزیه ای سه تعریف برای حساسیت وجود دارد که عبارتند از حساسیت درجه بندی^۱، حساسیت تجزیه ای^۲ و حساسیت جذب اتمی.

۳-۲-۲-۱ حساسیت درجه بندی

شیب نمودار درجه بندی^۳ در فاصله غلظتی مورد نظر را حساسیت درجه بندی گویند. برای یک نمودار درجه بندی خطی، حساسیت مستقل از غلظت است و با مقدار خاصی مشخص می گردد. در طیف سنجی، بالا بودن حساسیت درجه بندی به این معناست که به ازاء یک تغییر کوچک در غلظت، تغییر بزرگی در علامت تجزیه ای دیده می شود. برای مقایسه دو روش یا حتی دو طیف سنج مشابه نمی توان از حساسیت درجه بندی استفاده کرد.

۳-۲-۲-۲ حساسیت تجزیه ای

که به صورت m/S_s ، یعنی نسبت حساسیت درجه بندی به انحراف استاندارد در علامت تجزیه ای (S_s) در غلظت مشخصی از جسم مورد نظر تعریف شده و با علامت γ نمایش داده می شود:

$$\gamma = \frac{m}{S_s} \quad (7-2)$$

حساسیت تجزیه ای دارای دیمانسیون عکس غلظت است. حساسیت تجزیه ای، دقت روش را نیز بیان می کند ولی از آنجا که γ با غلظت تغییر می کند، این عدد کمتر گزارش می شود. در صورتی که هدف از بکاربردن این کلمه بیان توانایی آشکارسازی یک اختلاف غلظت خاص باشد، میتوان حساسیت تجزیه ای را مورد استفاده قرار داد.

۳-۲-۲-۴ حد تشخیص^۴

1- Calibration Sensivity

2- Analytical Sensivity

3- Calibration Curve

4- Limit of Detection

کمترین غلظت ماده است که وقتی به سمت صفر میل می کند علایم قابل قبول تجزیه ای از بین برود. حد تشخیص را با علامت LOD نشان میدهند و یک رقم شایستگی مفید برای مقایسه دو یا چند روش به منظور اندازه گیری یک گونه یا گونه های مختلف توسط یک روش است و عملاً به عنوان غلظتی از گونه تعریف می شود که یک علامت تجزیه ای مساوی با، S_D ، تولید کند:

$$S_D = k \cdot S_{bk} \quad (۸-۲)$$

که k ، ضریب اطمینان و S_{bk} ، سیگنال اندازه گیری شده برای شاهد است. اگر فرض کنیم که نمودار درجه بندی در نزدیکی LOD خطی بوده و دارای شیب m است در اینصورت حد تشخیص را می توان مستقیماً از رابطه زیر به دست آورد:

$$LOD = \frac{k \cdot S_{bk}}{m} \quad (۹-۲)$$

کیزر^۱ نشان داد که مقدار منطقی برای k برابر با ۳ است [۹]. از رابطه (۹-۲) می توان استنباط کرد که اگر برای m ثابت، عدم قطعیت در اندازه گیری علامت شاهد کاهش یابد و یا اگر برای S_{bk} ثابت، m (حساسیت درجه بندی) افزایش یابد، LOD بهبود می یابد.

۲-۲-۵- محدودده خطی^۲

به محدوده ای از غلظت یا علامت تجزیه ای که در طول آن، نمودار درجه بندی خطی است گفته می شود. معمولاً محدوده دینامیک خطی در انتهای پائینی، توسط عامل حد تشخیص و در انتهای بالایی بوسیله غلظتی از گونه که برای آن علامت تجزیه ای از یک مقدار نسبی خاص (مثلاً ۰.۵٪) از قسمت خطی برون یابی شده انحراف حاصل کرده، تعیین می شود. یک محدوده دینامیک خطی بزرگ برای یک روش نماینده برتری آن است زیرا محدوده وسیعی از غلظت های گونه می تواند بدون رقیق شدن اندازه گیری شود.

۲-۲-۶- حد شناسایی یا حد ضمانت برای خلوص^۳

این رقم شایستگی غلظتی از گونه است که یک علامت تجزیه ای مساوی با علامت تجزیه ای حد تشخیص بعلاوه S_i, K' را ایجاد می کند. با فرض اینکه توزیع احتمال در نزدیکی LOD ثابت است

1- Kaiser
2- Linear Dynamic Range
3- Limit Of Identification, Limit Of Guarantee For Purity

(یعنی $S_i = S_{bk}$) و با قرار دادن K به جای K' ، حد شناسایی برابر با دو برابر حد تشخیص خواهد شد.

۲-۲-۷- حد تعیین یا حد کمی بودن^۱

کمترین غلظت گونه که میتواند با یک انحراف معیار نسبی معین مثلاً ۵ تا ۱۰ درصد اندازه گیری شود را حد تعیین یا حد کمی بودن می نامند. معمولاً این عامل، غلظتی است که یک علامت تجزیه ای مساوی با ۱۰ تا ۲۰ برابر انحراف استاندارد شاهد تولید کند.

۲-۳- روشهای سینتیکی و کاربرد آن در شیمی تجزیه

۲-۳-۱- سینتیک چیست؟ [۵]

واژه سینتیک، اندازه گیری سرعت واکنشهای شیمیایی را در ذهن تداعی می کند. علم شیمی عمدتاً به بررسی واکنشهای شیمیایی می پردازد، در نتیجه علمی که سرعت واکنشهای شیمیایی را بررسی می کند از جایگاه مهمی برخوردار است. علم سینتیک علاوه بر تعیین سرعت واکنشها به مکانیزم واکنشها نیز می پردازد.

واضح است که چنین علم فراگیری ارتباطهای قوی و مستحکمی با سایر شاخه های علوم مانند دینامیک، مکانیک آماری و اسپکتروسکوپی دارد. علم سینتیک در تعیین مکانیزم واکنشها نقش کلیدی دارد و در بررسی شیمی اتمسفری نقش اصلی را بازی می کند.

۲-۳-۲- تاریخچه روشهای سینتیکی در شیمی تجزیه

سال ۱۸۵۰ میلادی را می توان سال تولد علم سینتیک شیمیایی دانست. در آن سال یک شیمیدان آلمانی به نام ویلهلمی^۲ (۱۸۶۴-۱۸۱۲) نشان داد که سرعت هیدرولیز ساکاروز و تبدیل آن به گلوکز و فروکتوز با توان اول غلظت ساکاروز متناسب می باشد. او با اندازه گیری میزان چرخش نور پلاریزه عبور نموده از محلول واکنش، بر حسب زمان، واکنش را دنبال کرد. وی سرعت واکنش را با یک معادله دیفرانسیلی تفسیر نمود و وابستگی دمایی آن را با یک رابطه تجربی بیان کرد. کارهای

1 - Limit of Quantitative

2 - Wilhelmy

ویلهمی به مدت ۳۰ سال به فراموشی سپرده شد تا اینکه استوالد^۱ (۱۸۵۳-۱۹۳۲) به اهمیت آن پی برد.

قبل از بررسی سینتیکی واکنشها توسط ویلهلمی (از اوایل قرن ۱۸ میلادی) تحقیقاتی در ارتباط با سرعت واکنشهای شیمیایی انجام شده بود. به عنوان مثال، در سال ۱۷۷۳، شخصی به نام ونزل^۲ سرعت حل شدن فلزات در اسیدها را اندازه گیری کرد، هر چند او وارد جزئیات داده های به دست آمده نشد، ولی به این نکته پی برد که سرعت انحلال فلزات با افزایش غلظت اسید، زیاد می گردد. در سال ۱۸۱۸، شیمیدان فرانسوی به نام تنارد^۳ (۱۷۷۷-۱۸۵۷) تجزیه شدن هیدروژن پر اکسید را که به تازگی کشف نموده بود بررسی کرد. از آنجایی که در آن زمان به کشف مواد بیشتر از تفسیر رفتار آنها اهمیت می دادند در هیچکدام از این کارها سرعت واکنش به طور کمی بررسی نگردید. از نیمه قرن نوزدهم روشهای فیزیکی به فرآیندهای شیمیایی تعمیم داده شد و علم شیمی فیزیک پی ریزی گردید.

برتوله^۴ (۱۸۲۷-۱۹۰۷) و سنت کیلس (۱۸۶۳-۱۸۳۲) با چاپ مقاله ای در سال ۱۸۶۲ کارهای ویلهلمی را دنبال کردند. در این مقاله واکنش بین اتانول و اسید استیک که منجر به تولید استات اتیل و آب می شود، بررسی گردید. هر چند توجه عمده آنها به برقراری تعادل بین واکنشگرها و محصولات واکنش بود ولی به نتایجی در مورد سرعت ترکیب اتانول و اسید استیک نیز رسیدند. بر اساس این نتایج سرعت واکنش با حاصلضرب غلظت واکنشگرها متناسب بود.

بین سالهای ۱۸۶۵ تا ۱۸۶۷، هارکورت^۵ اندازه گیریهای تجربی زیادی بر روی واکنش بین هیدروژن پراکسید و هیدروژن یدید و همچنین پتاسیم پرمنگنات و اسید اکسالیک انجام داد و به اثر تغییر غلظت واکنشگرها بر روی سرعت واکنش پی برد. این نتایج را ویلیام اسون^۶ (۱۸۳۹-۱۹۱۶) از لحاظ ریاضی مورد بررسی قرار داد و با شکلهای انتگرال گیری شده معادلات دیفرانسیلی بیان کرد که شباهت زیادی به روابط سینتیکی امروزی دارد. معادلات به دست آمده ارتباط بین مقدار محصول

1 - Ostwald
3 - Thenard

2-Wenzel
4 - Berthelot

5 - Harcourt

6 - William Esson

تولید شده با زمان را نشان می داد. اسون واکنشهای پی در پی را نیز بررسی نمود (محصول این واکنشها، به عنوان واکنشگر واکنشهای بعدی عمل می کند). مطالعات اسون و هارکورت زمینه ساز علمی بنام سینتیک شیمیایی گردید که از اوایل قرن بیستم یکی از فعالترین زمینه های تحقیقاتی و تکنولوژی را در اختیار بشر قرار داده است [۵].

از نظر تاریخی شیمیدانان تجزیه سینتیک را به خوبی درک کرده و از آن به عنوان ابزار مفیدی در شیمی تجزیه استفاده نموده اند. در میان روشهای مختلف تجزیه ای، تجزیه کاتالیتیکی که ماهیتی کاملاً سینتیکی دارد، از نظر تاریخی توجه زیادی را جلب کرده است تجزیه کاتالیتیکی هم برای تجزیه نمونه های میکرو^۱ و هم برای تجزیه نمونه های ماکرو^۲ (نمونه ای که وزنی بیشتر از یک گرم دارد) [۱] بکار می رود.

در سال ۱۸۷۶ گویارد^۳ اثر کاتالیزوری وانادیوم در اکسایش آنیلین توسط یون کلرات را مورد بحث قرار داد و از واکنش مذکور برای آشکار سازی حضور وانادیوم استفاده نمود سپس وتیز^۴ و اوسموند^۵ یک روش نیمه کمی را برای تخمین مقادیر وانادیوم ارائه کردند [۱۱]. سپس در سال ۱۸۸۵ کولتف و ساندل^۶ اثر کاتالیزوری یدید در واکنش اکسایش آرسنیک (III) توسط سریم (IV) را گزارش نموده و از آن برای تعیین مقدار یدید استفاده کردند [۱۲].

۲-۳-۳- واکنشهای شیمیایی در شیمی تجزیه

امروزه مطالعه و کاربرد واکنشهای شیمیایی در فاز محلول قسمت اعظمی از شیمی تجزیه را تشکیل می دهد. در واقع برخی از روش ها و تکنیکهای تجزیه ای بر اساس اندازه گیری یک خاصیت فیزیکی یا شیمیایی سیستم یا اجزای شیمیایی مورد نظر می باشد. در این راستا اندازه گیریهای تجزیه ای به دو روش صورت می گیرند [۱۳]:

۱- روشهای سینتیکی

۲- روشهای ترمودینامیکی یا تعادلی

1- Micro Samples

2- Macro Samples

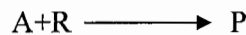
3- Guyard

4- Wtitz

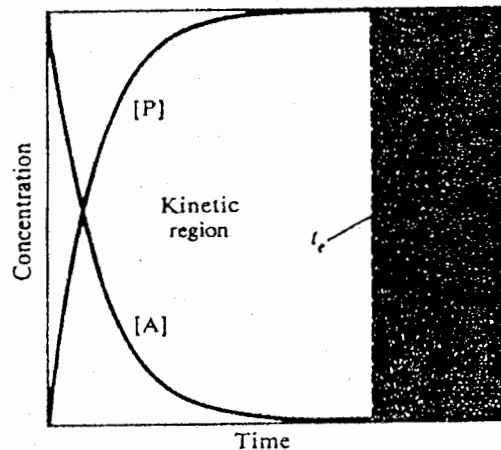
5- Osmond

6- Kolthoff and Sandell

روشهای تجزیه ای سینتیکی و ترمودینامیکی با هم متفاوت هستند. در روش های سینتیکی اندازه گیریها در شرایط دینامیک^۱ صورت می گیرد که غلظت واکنش دهنده ها و محصولات پیوسته در حال تغییر است. در اینجا سرعت تشکیل محصول یا از بین رفتن واکنش دهنده ها به عنوان پارامتر تجزیه ای در نظر گرفته می شود. در روشهای تعادلی اندازه گیری ها در زمانی صورت می گیرند که سیستم به تعادل رسیده است و بنابراین غلظت ها در حالت ایستا^۲ هستند. شکل (۱-۲) تمایز بین دو روش فوق را برای واکنش کلی زیر نشان میدهد:



در A و R و P به ترتیب بیانگر غلظت گونه مورد اندازه گیری، واکنشگر و محصول می باشد. در روشهای تعادلی اندازه گیری در زمانهای بیشتر از t_e انجام می گیرند که غلظت واکنشگرها و محصول ثابت است و سیستم شیمیایی به تعادل رسیده است. اندازه گیری های سینتیکی در فاصله زمانی صفر تا t_e انجام می گیرند که در این زمان غلظت محصول و واکنشگرها پیوسته در حال تغییر است و سرعت از بین رفتن و یا تشکیل آنها بعنوان پارامتر تجزیه ای اندازه گیری می شود.



شکل ۱-۲- مقایسه روشهای سینتیکی و ترمودینامیکی

۲-۳-۴- مقایسه روشهای سینتیکی و تعادلی [۱]

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

- 1- Dynamic
- 2- Static

۱- واکنشهای ترکیبات مشابه (مانند ایزومرها) از نظر ترمودینامیکی تفاوت قابل ملاحظه ای با یکدیگر ندارند لذا با استفاده از روشهای ترمودینامیکی نمی توان آنها را در کنار هم اندازه گیری کرد، اما سینتیک واکنش این گونه ترکیبات با یک معرف مشترک، با یکدیگر متفاوت است که علت آن تفاوت کوچک ساختاری این ترکیبات می باشد که منجر به تفاوت انرژی فعالسازی برای تشکیل کمپلکس فعال می گردد. 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 اندازه گیری آنها نسبت به روشهای ترمودینامیکی برتری دارد.

۲- بسیاری از واکنشهای در حال تعادل، در اندازه گیری شیمیایی به طریقه ترمودینامیکی، قابل استفاده نیستند زیرا اینگونه واکنش ها زمان طولانی برای رسیدن به تعادل نیاز دارند یا اینکه با نزدیک شدن به پایان واکنش سرعت واکنشهای جانبی افزایش می یابد. 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 می توان بکار برد. اشکالات واکنشهایی با ثابت تعادل نامناسب ، واکنشهای کند، واکنشهای جانبی و واکنشهای برگشتی را با اندازه گیری سرعت اولیه واکنش می توان برطرف نمود. بنابراین هر واکنشی که بتوان سرعت اولیه آن را اندازه گیری نمود، در روش تجزیه سینتیکی قابل استفاده است.

۳- روشهای سینتیکی در مورد واکنشهای کاتالیزوری (به خصوص آنزیمی)، از روشهای ترمودینامیکی مشابه، انتخابی تر می باشند.

۴- از روشهای سینتیکی تجزیه ای می توان برای تعیین غلظت های نسبتاً زیاد و یا خیلی کم مواد استفاده نمود. گذشته از مزیت های عنوان شده در بالا، یکی از جدی ترین مشکلات در روشهای سینتیکی، نیاز به تکرار پذیری دقیق شرایط واکنش، در هر آزمایش می باشد تا بتوان نتایج دقیق و تکرار پذیری را به دست آورد.

۲-۴- طبقه بندی روشهای سینتیکی

روشهای سینتیکی را میتوان بر اساس معیارهایی از قبیل شیمی واکنشهای بکارگرفته شده، طریقه مخلوط کردن محلول واکنش دهنده ها و روشهای اندازه گیری^۱ تقسیم بندی نمود. بر اساس شیمی واکنشهای بکار رفته میتوان روشهای سینتیکی را به دو بخش سیستم های هموزن^۲ و سیستم های غیر هموزن^۳ تقسیم بندی کرد. هر کدام از این سیستم ها را نیز میتوان به دسته های کوچکتر تقسیم بندی کرد که این تقسیم بندی در جدول (۲-۲) خلاصه شده است [۱۴].

جدول ۲-۲- طبقه بندی روشهای سینتیکی بر اساس شیمی واکنشها

۱- سیستم های هموزن

۱-۱- روشهای کاتالیزوری

۱-۱-الف- روشهای آنزیمی که از آنزیمهای محلول استفاده می کنند

۱-۱-ب- روشهای غیر آنزیمی (کاتالیز کردن واکنشهای ردوکس توسط یونهای فلزات واسطه)

۲-۱- روشهای غیر کاتالیزوری

۲-۱-الف- تعیین یک جزء تنها

۲-۱-ب- تعیین مخلوط چند جزئی (روشهای سرعت واکنش دیفرانسیلی^۴)

۳-۱- روشهای لومینسانس شیمیایی^۵

۲- سیستم های غیر هموزن

۱-۲- روشهای سینتیکی بر مبنای واکنشهای الکترودی

۲-۲- روشهای آنزیمی که از آنزیم های تثبیت شده^۶ استفاده می کنند.

۲-۵- سرعت واکنش و معادلات سینتیکی [۱۵]:

تعیین مقدار یک گونه معین به روش سینتیکی بر اساس اندازه گیری مستقیم یا غیر مستقیم سرعت واکنش آن گونه، قرار دارد که شامل اندازه گیری تغییر غلظت محصول یا واکنشگر به صورت تابعی از

1- Measurement Approach

2- Homogeneous System

3 - Heterogeneous System

4 - Differential Reaction - Rate Method

5 - Chemiluminescence - Based Method

6 - Immobilized Enzyme

زمان می باشد. بنابراین، سرعت واکنش به صورت تعداد مولهای تولید شده یا مصرف شده از ماده در واحد حجم و در واحد زمان تعریف می شود.

واکنش زیر را در نظر می گیریم:



سرعت واکنش در زمان t ، به صورت مشتق غلظت هر کدام از اجزاء درگیر در واکنش، نسبت به

زمان داده می شود بنابراین تعریف ریاضی سرعت واکنش به صورت زیر است:

$$\text{سرعت} = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (10-2)$$

سرعت واکنش متناسب با غلظت تمام اجزاء درگیر در واکنش است. اگر سرعت واکنش به صورت

تغییر در غلظت یکی از محصولات واکنش (مثلاً P) اندازه گیری شود، در اینصورت:

$$\text{سرعت} = \frac{d[P]}{dt} = k[A][B] \quad (11-2)$$

k ثابت سرعت^۱ است و بیانگر سرعت واکنش در غلظت های واحد از واکنشگرها می باشد.

مجموع توانهای $[A]$ و $[B]$ در معادله (۱۱-۲) درجه واکنش^۲ نامیده می شود. درجه واکنش یک

پارامتر تجربی بوده و از نظر عددی می تواند برابر با واحد، بزرگتر از واحد و یا کسری باشد. اگر مقدار

اضافی از یکی از واکنشگرها مورد استفاده قرار گیرد (مثلاً B)، تغییرات غلظت آن ناچیز است و در

معادله (۱۱-۲) می توان $[B]$ را در ثابت K ادغام کرد واکنش به صورت شبه درجه یک^۳ نسبت به A و

شبه درجه صفر^۴ نسبت به B در نظر گرفته می شود یعنی:

$$\frac{d[P]}{dt} = k'[A] \quad k' = k[B] \quad (12-2) \text{ و } (13-2)$$

غلظت در رابطه (۱۱-۲) میتواند توسط یک کمیت قابل اندازه گیری جایگزین شود، مشروط

براینکه این کمیت مستقیماً متناسب با غلظت باشد. تغییر در غلظت محصول یا واکنشگر را می توان

به صورت تابعی از زمان با استفاده از تکنیک های فیزیکی و شیمیایی تجزیه دنبال نمود. تکنیک های

1-Rate Constant

2- Reaction Order

3 - Pseudo First – Order

4 - Pseudo Zero – Order

شیمیایی ترجیحاً برای واکنشهای کند مورد استفاده قرار می گیرند در حالیکه از تکنیکهای فیزیکی می توان برای واکنشهای سریعتر استفاده کرد. در روشهای فیزیکی اغلب پارامترهایی نظیر جذب ، پتانسیل، دما، لومینسانس^۱ و هدایت دنبال می شود.

۲-۵-۱- تعیین درجات جزئی و ثابت سرعت واکنش

برای تعیین معادله سرعت در یک سیستم معین، درجات جزئی واکنش نسبت به متغیرهای مؤثر در فرآیند بایستی مشخص شوند. به این منظور و با توجه به اینکه فرم انتگرالی یا فرم دیفرانسیلی معادله سرعت باید در نظر گرفته شود. میتوان به ترتیب از روش های انتگرالی^۲ و روشهای دیفرانسیلی^۳ (اندازه گیری سرعت اولیه^۴) استفاده کرد. روشهای دیفرانسیلی بیشتر برای تعیین درجات جزئی بکار می روند در حالیکه روشهای انتگرالی اغلب برای تعیین ثابت سرعت مورد استفاده قرار می گیرند.

۲-۵-۱-۱- روشهای انتگرالی

تعیین درجه جزئی بوسیله روشهای انتگرالی شامل رسم فرم انتگرالی معادله سرعت برای یک درجه واکنش فرض شده قبلی می باشد. یعنی ابتدا باید درجه ای حدسی را در نظر گرفته و یک معادله سرعت انتگرال گیری شده فرضی برای واکنش نوشته، سپس معادله سرعت رسم شود. اگر منحنی بدست آمده با درجه فرضی بر منحنی تجربی منطبق شد، واکنش از همان درجه فرض شده است در غیر اینصورت، درجه فرض شده درست نمی باشد.

برای یک واکنش درجه اول فرضی معادله سرعت انتگرال گیری شده به صورت زیر است:

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k_A t \quad (14-2)$$

$[A]_t$ غلظت گونه در زمان t و $[A]_0$ غلظت اولیه گونه و k_A ثابت سرعت واکنش می باشد. اگر به طریقه فتومتری با دنبال کردن محصول (p) ، واکنش مورد نظر پیگیری شود خواهیم داشت:

$$\ln(D_\infty - D_t) = \ln D_\infty - k_A t \quad (15-2)$$

که $[A]_t = [P]_\infty - [P]_t$ ، $[A]_0 = [P]_\infty$ و $[P]$ و D (جذب) با یکدیگر متناسب هستند.

1 - Luminescence

2- Integral Method

3- Differential Method

4- Initial Rate

اگر منحنی حاصل از رسم $\ln(D_\infty - D_t)$ نسبت به زمان برای مقادیر مختلفی از $[A]_0$ ، به صورت خطوط مستقیم و موازی با یکدیگر باشد (شکل (۲-۲) الف)، در این صورت واکنش مورد نظر نسبت به A از درجه اول است.

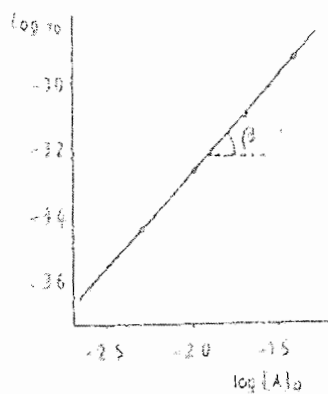
معادله (۲-۱۵) این امکان را فراهم می کند که ثابت سرعت، k_A ، را بدون رسم گرافیکی محاسبه نمود. با جایگزین کردن Log به جای Ln داریم:

$$(۲-۱۶)$$

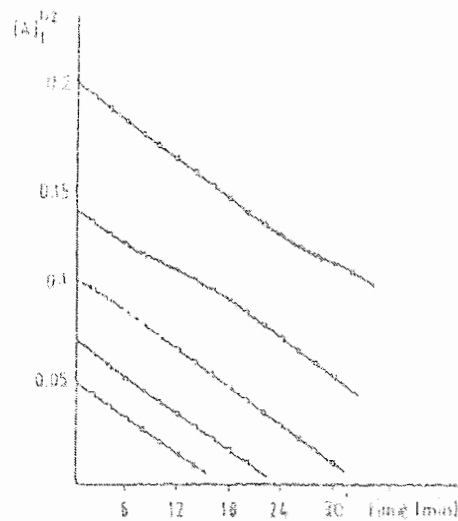
$$\text{Log}(D_\infty - D_t) = \text{Log}D_\infty - \frac{k_A t}{2.303}$$

بنابراین

$$k_A = \frac{2.303}{t} \text{Log} \frac{D_\infty}{D_\infty - D_t} \quad (۲-۱۷)$$



(ب)



(الف)

شکل (۲-۲): روش انتگرالی برای تعیین درجه واکنش نسبت به یک جزء

لذا با داشتن D_∞ و مقادیر D_t در چند فاصله زمانی مختلف، میتوان مقدار متوسط k_A را محاسبه کرد. اگر ناپدید شدن گونه A به جای تولید محصول (P) در نظر گرفته شود در اینصورت معادله (۱۴-۲) به صورت زیر در می آید:

$$\text{Log}D_t = \text{Log}D_0 - \frac{k_A t}{2.303} = \text{Log}\varepsilon_A l[A]_0 - \frac{k_A t}{2.303} \quad (18-2)$$

D_0 و D_t به ترتیب جذبیهایی معادل با $[A]_0$ و $[A]_t$ هستند، ε_A ضریب جذب مولی A و l طول مسیر سل فتومتری است. از معادله فوق میتوان k_A را حساب کرد:

$$k_A = \frac{2.303}{t} \log \frac{D_0}{D_t} \quad (19-2)$$

مقایسه دو رابطه به دست آمده برای محاسبه k_A ، بیانگر این است که روش ثبت گونه A سریعتر می باشد. زیرا نیاز به دانستن D_∞ که برای واکنش های کند اندازه گیری آن وقت گیر است، نمی باشد. ساده ترین معادله سرعت برای واکنشهای درجه دوم به صورت زیر است:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^2 \quad (20-2)$$

با انتگرال گیری داریم:

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k_A t \quad (21-2)$$

اگر تغییرات گونه A به روش فتومتری ثبت شود خواهیم داشت:

$$\frac{1}{D_t} = \frac{1}{D_0} + \frac{k_A t}{\varepsilon_A} \quad (22-2)$$

استفاده از این معادله و مراحل تجربی شبیه واکنشهای درجه اول است.

۲-۱-۵-۲- روش دیفرانسیلی

برای یک واکنش با درجه جزئی n ، سرعت اولیه $(\tan \alpha)$ بوسیله معادله سرعت به غلظت ارتباط

داده می شود:

$$\text{سرعت} = \tan \alpha = -\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^n \quad (23-2)$$

A گونه ای است که درجه جزئی واکنش نسبت به آن تعیین می شود و k_A ثابت سرعت واکنش شبه درجه n نسبت به A است. با گرفتن لگارتیم از طرفین عبارت فوق داریم:

$$\text{Log}(\tan \alpha) = \text{Log}k_A + n\text{Log}[A] \quad (24-2)$$

اگر $\text{Log}(\tan \alpha)$ را بر حسب $\text{Log}[A]$ رسم کنیم خطی راست به دست می آید (شکل ۲-۳). شیب خط برابر با n است و از روی عرض از مبدأ آن میتوان ثابت سرعت را به دست آورد.

۲-۶- واکنشهای کاتالیزوری [۱۵]

۲-۶-۱- تعریف کاتالیزور

کاتالیزور ماده ای است که سرعت و واکنش شیمیایی را بهبود می بخشد بدون اینکه حالت تعادلی واکنش را تغییر دهد. براساس این تعریف :

- ۱- کاتالیزور بدون تغییر شیمیایی در پایان واکنش باقی می ماند.
- ۲- غالباً مقدار کمی از کاتالیزور کافی است تا سرعت واکنش را به مقدار قابل ملاحظه ای تغییر دهد.
- ۳- کاتالیزور تأثیری روی موقعیت تعادلی واکنشهای برگشت پذیر^۱ ندارد.

با توجه به این مفاهیم میتوان تعریف دقیقتری برای کاتالیزور ارائه کرد، "کاتالیزور ماده ای است که انرژی فعال سازی^۲ واکنش را پائین می آورد بدون اینکه موقعیت تعادلی را تغییر دهد"^[۱۶].

کاتالیزورهای مصرف شده، در طی چرخه کاتالیزوری^۳ که یکی از مراحل واکنش است دوباره تولید می گردند، بنابراین در عمل غلظت اولیه کاتالیزورها ثابت باقی می ماند. واکنش کاتالیز شده بوسیله گونه مورد اندازه گیری، به واکنش شناساگر^۴ معروف است. برای اینکه یک واکنش شناساگر برای اهداف تجزیه ای مفید باشد، بایستی سرعت آن در مقایسه با واکنش کاتالیز شده فوق العاده کم باشد.

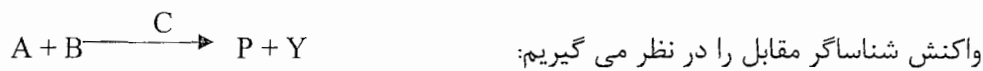
1- Reversible

2- Activation Energy

3- Catalytic Cycle

4- Indicator Reaction

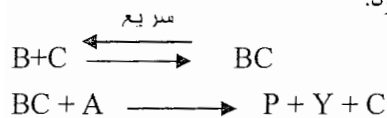
۲-۶-۲- مکانیسم های عمومی برای واکنشهای کاتالیزوری



سرعت واکنش در اثر عمل کاتالیزور، C افزایش پیدا می کند. معمولاً کاتالیزورها به دو طریق عمل می کنند [۱۷]

۱- با یکی از واکنشگرها (مثلاً B) کمپلکس تشکیل می دهد.

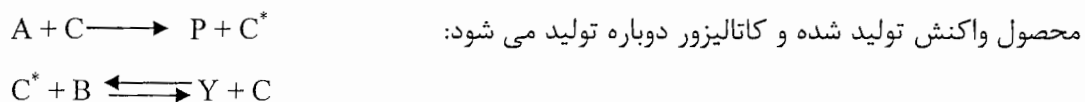
۲- با یکی از واکنشگرها (مثلاً B) واکنش داده، محصول واکنش (P) و شکل فعال شده ای از کاتالیزور را ایجاد می کند. در حالت اول، کمپلکس کاتالیزور - واکنشگر (BC) با واکنشگر دیگر (A) برهمکنش کرده و محصول واکنش تولید شده و کاتالیزور دوباره تولید می شود:



از این دو واکنش، واکنش اول سریعتر از واکنش دوم صورت می گیرد بنابراین واکنش دوم، مرحله تعیین کننده سرعت^۱ (rds) خواهد بود. با این وجود در برخی از فرآیندها (اغلب واکنش های آنزیمی)، عکس این موضوع رخ داده و مرحله اول در حالت پایا^۲ مرحله تعیین کننده سرعت است.

در این مکانیسم عدد اکسایش کاتالیزور تغییر نمی کند 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^۳ هستند، کاتالیز می شوند. کمپلکسهای ناپایدار پروکسو تشکیل شده سریعاً به رادیکالهایی نظیر HO[•] و HO₂[•] تجزیه میشوند که این رادیکالها به عنوان اکسید کننده در واکنش عمل می کنند.

در حالت دوم کاتالیزور با جزء A واکنش داده و محصول P و شکل فعال شده کاتالیزور (C*) را تولید می کند که (C*) در مرحله بعدی با B واکنش داده و Y و C را تولید می کند:



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

1- Rate Determining Step

2- Steady State

3- Peroxo

اکثر واکنشهای کاتالیزوری از مکانیسم دوم پیروی می کنند که در 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 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 بر هم کنش بین A و B از نظر سینتیکی مجاز نباشد حتی اگر این بر هم کنش از نظر ترمودینامیکی مجاز باشد. بعلاوه باید واکنش بین فرم فعال شده کاتالیزور و B بسیار سریع باشد.

۲-۷- روشهای اندازه گیری یک گونه منفرد به روش سینتیکی - کاتالیتیکی

کاربرد هر روش سینتیکی برای اندازه گیری یک کاتالیزور، مستلزم رسم تغییر خاصیت اندازه گیری شده به صورت تابعی از زمان می باشد که اینکار به صورت اتوماتیک یا نیمه اتوماتیک انجام می پذیرد. منحنی های حاصل بسته به اینکه محصول و واکنش یا واکنشگر دنبال می شود ممکن است افزایشی یا کاهششی باشند. سپس مقدار کاتالیزور با استفاده از یک منحنی درجه بندی که با روشی مناسب برای هر مورد به دست می آید، تعیین می شود.

روشهای سینتیکی بر حسب درجه سینتیکی واکنش شناساگر، به صورت زیر طبقه بندی می

شوند:

۱- روشهای دیفرانسیلی یا شبه درجه صفر

۲- روشهای انتگرالی یا شبه درجه یک و دو

با هر دو روش تکنیکهای تانژانت^۱، زمان متغیر^۲ و زمان ثابت^۳ می توانند به کار روند. روش تانژانتی در نوع دیفرانسیلی به روش سرعت ابتدایی معروف است. در این طبقه بندی روشهای مبتنی بر منحنی های سینتیکی یا اندازه گیریهای دوره القایی^۴ نیز قرار می گیرند جدول (۲-۳).

برای واکنشهای کاتالیز شده اغلب از روشهای دیفرانسیلی و انتگرالی استفاده می شود که در زیر

بحث شده است.

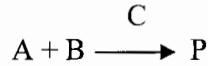
1- Tangent

2- Variable Time

3- Fixed Time

4- Induction Period

برای واکنش کاتالیز شده زیر:



معادله سرعت به صورت زیر است:

$$\text{سرعت} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][C] + k_1[A] \quad (25-2)$$

$$\text{سرعت} = -\frac{d[P]}{dt} = k([A] - [P])[C] + k_1([A] - [P]) \quad (26-2)$$

$[A]$ غلظت ابتدایی A ، $[P]$ غلظت محصول تشکیل شده و $[C]_0$ غلظت کاتالیزور می باشد. k

و k_1 به ترتیب ثابت سرعت واکنشهای کاتالیز شده و کاتالیز نشده است.

برای هر مورد، با توجه به اینکه واکنشگر دنبال می شود و از آنجایی که غلظت کاتالیزور در طی

واکنش تغییر نمی کند، واکنش باید شبه درجه یک باشد.

جدول (۲-۳): روشهای اندازه گیری

روشهای دیفرانسیلی:	
سرعت ابتدایی (تانژانتی)	-
زمان ثابت	-
زمان متغیر	-
روشهای انتگرالی:	
تانژانتی	-
زمان ثابت	-
زمان متغیر	-
بر اساس منحنی های سینتیکی	
بر اساس اندازه گیری دوره القایی	

۲-۷-۱- روشهای دیفرانسیلی

این روشها شامل واکنشهای شبه درجه صفر هستند و اندازه گیریها در شروع فرآیند، یعنی زمانی

که تغییرات غلظت مواد اولیه یا محصولات واقعاً قابل صرفنظر کردن هستند، انجام می شود.

اشکال عمده این روش، اندازه گیری شیب ابتدایی است که در هر روش گرافیکی باعث بروز خطا می شود. این روش مزیت هایی نیز دارد، از آن جمله میتوان گفت که چون مقدار محصول تولید شده در ضمن اندازه گیری کم است، واکنش برگشت سرعت خالص را به طور جزئی کاهش می دهد. پیچیدگی حاصل از واکنشهای آهسته تر معمولاً حداقل هستند، غلظت واکنشگر به مقدار کمی تغییر می کند و از سینتیک شبه درجه صفر پیروی می شود. برای واکنشهایی که سرعت های آنها در این محدوده قابل استفاده است، اندازه گیری سرعت اولیه دقیق تر از اندازه گیری سرعت در زمانهای طولانی است، زیرا سرعت در شروع واکنش بیشتر بوده و لذا نسبت علامت به نوفه^۱ بهبود می یابد و در نهایت از واکنشهایی که دارای ثابت های تشکیل کوچک بوده و برای واکنشهای تعادلی مناسب نیستند، می توان از این روش استفاده کرد.

۲-۷-۱-۲- روش زمان ثابت

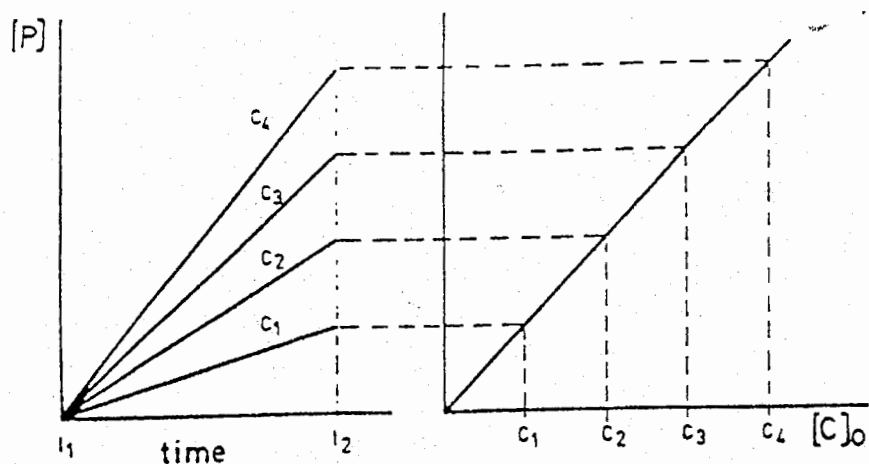
در این روش ماده اولیه یا محصول در یک زمان از پیش تعیین شده بعد از شروع واکنش اندازه گیری می شود. در اینصورت معادله (۲-۲۸) به صورت زیر نوشته می شود:

$$\Delta[P] = (k'[C] + k'_1) \Delta t = k'[C]_0 \Delta t + k'_1 \Delta t \quad (2-29)$$

اگر Δt ثابت باشد، غلظت کاتالیزور مستقیماً با تغییر در غلظت محصول واکنش شناساگر متناسب خواهد بود. جزئیات بیشتر در کاربرد این روش در شکل (۲-۴) نشان داده شده است. اینگل و کروچ^۲ نشان دادند که در واکنشهای برگشت پذیر 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 می شود [۱۸].

^۱-Signal - To - Noise

^۲ - Ingle and Crouch



شکل (۲-۴): روش زمان ثابت

۲-۷-۱-۳- روش زمان متغیر

این روش که روش غلظت ثابت^۱ نیز نامیده میشود، مستلزم اندازه گیری زمان لازم جهت حصول یک تغییر از پیش تعیین شده در محلول می باشد. برای این تکنیک معادله (۲-۹) به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{1}{\Delta t} = \frac{k'[C]_0 + k'_1}{\Delta[P]} \quad (۲-۳۰)$$

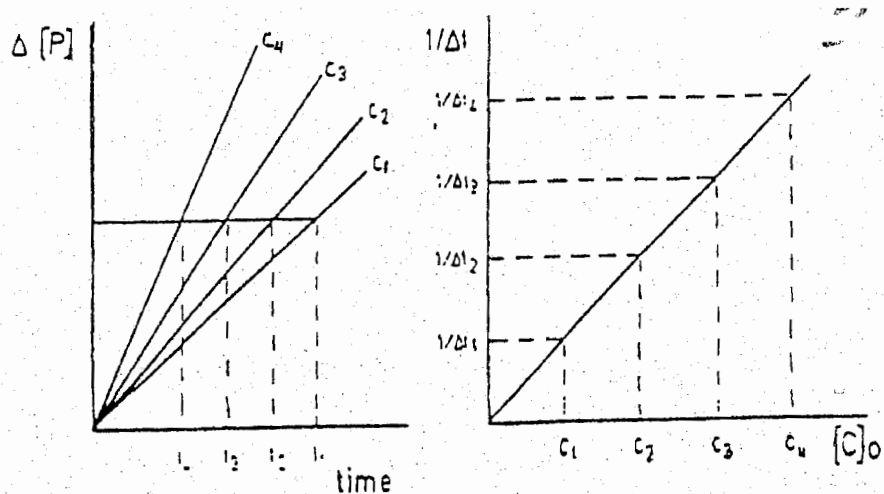
چون $\Delta[P]$ مقدار ثابتی دارد، رسم منحنی $\frac{1}{\Delta t}$ در برابر $[C]_0$ یک خط مستقیم خواهد شد که شیب آن برابر با $k'/\Delta[P]$ و عرض از مبدا آن $k'_1/\Delta[P]$ است. اگر سرعت واکنش غیر کاتالیزوری ناچیز باشد ($k'_1 = 0$) در اینصورت رابطه (۲-۳۰) به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{1}{\Delta t} = k''[C]_0, \quad k'' = k'/\Delta[P] \quad (۲-۳۱) \text{ و } (۲-۳۲)$$

که در اینصورت عرض از مبدا منحنی حاصل برابر صفر خواهد شد.

در عمل، برای رسم منحنی کالیبراسیون، حد معینی برای پارامتر مورد نظر اندازه گیری (مثلاً جذب) در نظر گرفته می شود. سپس زمان های لازم برای رسیدن به چنین حدی در غلظت

های متفاوت و معمولی از کاتالیزور اندازه گیری می شود. از رسم $\frac{1}{\Delta t}$ در مقابل غلظت کاتالیزور منحنی کالیبراسیون به دست می آید جزئیات بیشتر در شکل (۵-۲) نشان داده شده است.



شکل (۵-۲): روش زمان متغیر

۲-۷-۲- روشهای انتگرالی

وقتی نتوان از $[P]$ در مقابل، $[A]$ در معادله (۲۶-۲) صرفنظر کرد، با انتگرال گیری از معادله

(۲۶-۲) در فاصله زمانی $\Delta t = t_2 - t_1$ و در محدوده $[A]_1$ تا $[A]_2$ خواهیم داشت:

$$\ln\left(\frac{[A]_1}{[A]_2}\right) = (k[C]_0 + k_1)(t_2 - t_1) \quad (۳۳-۲)$$

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

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]}\right) = (k[C]_0 + k) t \quad (۳۴-۲)$$

وقتی واکنش از طریق یکی از واکنشگرها دنبال می شود، t_1 میتواند مخالف صفر باشد در حالیکه

اگر واکنش از طریق محصول دنبال شود در اینصورت $t_1=0$ بوده و معادله ساده شده (۳۴-۲) را

می توان مورد استفاده قرار داد.

این معادلات اصول روشهای تانژانت، زمان ثابت و زمان متغیر هستند که در زیر شرح داده

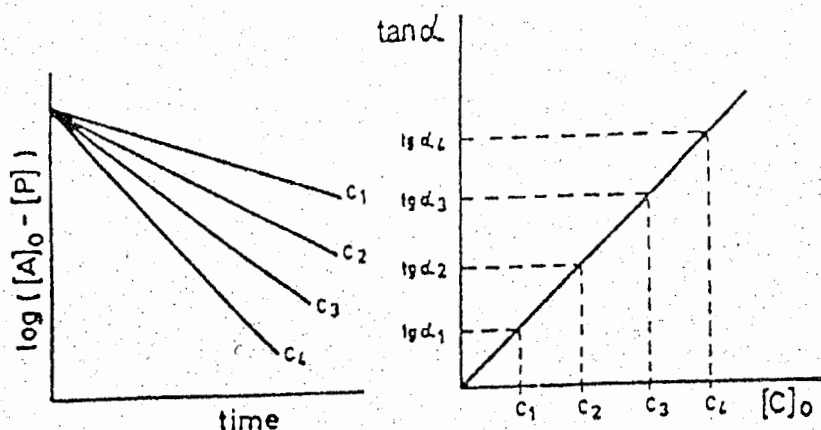
خواهند شد.

۲-۷-۲-۱- روش تانژانت

از معادله (۳۴-۲) میتوان رابطه زیر را به دست آورد:

$$\text{Log}([A]_0 - [P]) = \text{Log}[A]_0 - \left(\frac{1}{2.303}\right)(k[C]_0 + k_1) t \quad (35-2)$$

شیب های منحنی های $\text{Log}([A]_0 - [P])$ در مقابل زمان در غلظت های متفاوتی از کاتالیزور، تابعی از غلظت کاتالیزور می باشند. بنابراین با رسم شیب این خطوط در برابر غلظت کاتالیزور میتوان منحنی کالیبراسیون را به دست آورد. (شکل ۲-۶)



شکل (۲-۶): روش تانژانتی

در عمل می توان $\text{Log}[P]$ (یا لگاریتم جذب) را به صورت تابعی از زمان رسم کرد. در این صورت خطوط مستقیمی با شیب های مثبت به دست می آید که از آنها در رسم منحنی درجه بندی می توان استفاده کرد.

۲-۲-۷-۲ روش زمان ثابت

از معادله (۲-۳۳) و با فرض اینکه Δt مقدار ثابتی است داریم:

$$\text{Ln} \frac{[A]_1}{[A]_2} = \Delta(\text{Ln}[A]) = k'[C] + k'_1 \quad (36-2)$$

که $k' = k\Delta t$ و $k'_1 = k_1\Delta t$ است. با رسم منحنی $\Delta(\text{Ln}[A])$ در مقابل $[C]$ در مقدار ثابتی از $[A]_0$ منحنی درجه بندی به دست می آید.

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:

$$\text{Ln} \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]} = k'[C]_0 + k'_1 \quad (37-2)$$

با رسم منحنی $\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]}$ در مقابل غلظت کاتالیزور میتوان منحنی درجه بندی را به دست آورد.

۲-۷-۳- روش زمان متغیر

با فرض اینکه ΔA ثابت باشد، از معادله (۲-۳۳) نتیجه می شود:

$$\frac{1}{\Delta t} = k''[C]_0 + k_1'' \quad (۲-۳۸)$$

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 می شود معتبر است.

اغلب منحنی کالیبراسیون با رسم منحنی $\frac{1}{\Delta t}$ به عنوان تابعی از غلظت های استاندارد کاتالیزور به دست می آید. نشان داده شده است که خطای اندازه گیری کاتالیزور وقتی کمترین مقدار است که نسبت $\frac{[A]_1}{[A]_2}$ در معادله (۲-۳۳) برابر با e باشد [۱۹]، در این صورت:

$$\frac{1}{t_e} = k[C] + k_1 \quad (۲-۳۹)$$

در این رابطه، t_e زمان مورد نیاز است تا اینکه $\frac{[A]_1}{[A]_2}$ برابر با e گردد. رابطه فوق در این حالت اساس اندازه گیری کاتالیزور است.

۲-۸- روشهای عملی مطالعه سینتیک واکنش ها [۱]

برای بررسی سینتیک یک واکنش و تعیین سرعت آن، لازم است که تغییرات غلظت یکی از واکنش دهنده ها و یا محصولات نسبت به زمان دنبال گردد. برای اندازه گیری غلظت یک گونه در زمانهای مختلف می توان از روشهای شیمیایی یا فیزیکی شیمیایی استفاده کرد. روشهای تجزیه شیمیایی تنها برای واکنشهای خیلی کند قابل استفاده هستند. برای مطالعه واکنشهایی که در سرعت قابل ملاحظه ای انجام می گیرند لازم است پیشرفت آنها به یکی از روشهای زیر متوقف شود:

۱- بوسیله سرد کردن ناگهانی مخلوط واکنش از طریق قرار دادن آن در یک حلال خیلی سرد

۲- بوسيله اضافه کردن یک کند کننده که با کاتالیزور تولید یک ترکیب پایدار کرده و باعث مسموم شدن آن می شود.

۳- توسط افزایش ناگهانی یک ماده که با یکی از واکنشگرها خیلی سریع وارد واکنش می شود.

۴- بوسيله تغییر ناگهانی در pH محلول و غیره.

حسن روشهای شیمیایی این است که توسط این روشها غلظت مطلق واکنشگرها و یا محصولات تعیین می شود. عیب این روشها این است که امکان اندازه گیری پیوسته غلظت وجود ندارد و علاوه بر آن استفاده از این روشها وقتگیر است.

با استفاده از روشهای تجزیه شیمی فیزیکی، تغییر برخی از خصوصیات فیزیکی مانند دانسیته نوری، ضریب شکست، هدایت الکتریکی محلول [۲۰]، جریان انتشار^۱ [۲۱]، پتانسیل الکتروود [۲۲]، حجم گاز آزاد شده و غیره با زمان اندازه گیری می شود.

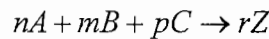
یکی از مزایای تجزیه فیزیکی این است که بدلیل سریع بودن اندازه گیریها می توان داده های تجربی بیشتری را در یک محدوده زمانی به دست آورد. اندازه گیریها معمولاً در ظرف واکنش انجام می گیرد بنابراین خطاهای مربوط به نمونه گیری حذف می شود، علاوه بر آن بکارگیری روشهای فیزیکی باعث نابود شدن و یا مصرف شدن اجزاء واکنش نمی گردد، حتی می توان چند خاصیت مختلف یک سیستم را به طور همزمان به دست آورد.

یکی از محدودیت های روش تجزیه فیزیکی آن است که مقدار مطلق غلظت را مستقیماً به دست نمی دهد، از طرفی خطاهای مربوط به واکنشهای جانبی ممکن است اثر زیادی بر نتایج داشته باشد، به عنوان مثال در بررسی های سینتیکی، مقادیر کمی از ناخالصی های رنگی یا محصولات جانبی باعث ایجاد خطا در اندازه گیری کمیت های مورد نظر می گردد. در بررسی جامع سینتیکی یک واکنش باید بیش از یک روش به کار رود. نکته مهم دیگر آن است که استوکیومتری واکنش، باید کاملاً شناخته شده باشد تا واکنش مورد مطالعه همان واکنشی باشد که محصولات آن با اطمینان شناخته شده است [۵].

۲-۹- مرتبط نمودن خواص فیزیکی با غلظت [۵]

هنگامی می توان از اندازه گیری یک خاصیت فیزیکی به غلظت پی برد که این خاصیت برای واکنشگرها و محصولات کاملاً متفاوت باشد. همچنین آن خاصیت باید به طور ساده و مشخصی با تغییر غلظت واکنشگرها و محصولات تغییر نماید. مفیدترین و معمول ترین ارتباط آن است که خاصیت فیزیکی تابع خطی از غلظت باشد. به عنوان مثال بین غلظت و هدایت الکتریکی، جذب، چرخش نور پلاریزه شده و فشار گاز چنین رابطه ای وجود دارد. در محلولهای رقیق، بسیاری از خواص فیزیکی مانند حجم مخصوص، ضریب شکست^۱، فشار بخار و سیالیت^۲ تابع خطی از غلظت هستند. در عمل چنانچه در محدوده وسیعی از غلظت کار شود، به خاطر دور شدن از قوانین ایده ال، رابطه خطی بین غلظت و خواص فیزیکی از بین می رود.

واکنش کلی زیر را که به طور یکطرفه انجام می گیرد در نظر بگیرید:



اگر λ خاصیت فیزیکی مورد نظر در زمان t باشد، بنابراین داریم

$$\lambda = \lambda_M + \lambda_A + \lambda_B + \lambda_C + \lambda_Z$$

که λ_M مربوط به اثرات محیط می باشد و دارای مقدار ثابتی است در حالی که بقیه λ ها با غلظت اجزاء تغییر می کند. به عنوان مثال

$$\lambda_A = \kappa_A [A]$$

κ_A ضریب تناسب بین λ_A و غلظت A می باشد. حال چنانچه غلظتهای اولیه A ، B ، C را با a_0 ، b_0 و c_0 و مقداری که در مدت زمان t واکنش نموده است را با x نشان دهیم، خواهیم داشت.

$$\lambda = \lambda_M + \kappa_A (a_0 - nx) + \kappa_B (b_0 - mx) + \kappa_C (c_0 - px) + \kappa_Z rx \quad (۴۰-۲)$$

و در زمان $t=0$

$$\lambda_0 = \lambda_M + \kappa_A a_0 + \kappa_B b_0 + \kappa_C c_0 \quad (۴۱-۲)$$

حال فرض کنید جزء محدود کننده A باشد، بنابراین واکنش در صورت مصرف کامل A به پایان می رسد،

$$a - nx = 0$$

$$x = \frac{a}{n}$$

در زمان $t = \infty$ ، مقدار نهایی λ برابر است با

$$\lambda_{\infty} = \lambda_M + k_B \left(b - \frac{ma}{n} \right) + k_C \left(c - \frac{Pa}{n} \right) + k_Z r \frac{a}{n} \quad (42-2)$$

و از معادلات (4-2) و (42-2) خواهیم داشت:

$$\lambda_{\infty} - \lambda_0 = r \frac{a}{n} k_Z - a k_A - \frac{ma}{n} k_B - \frac{Pa}{n} k_C$$

با استفاده از معادلات (40-2) و (41-2) خواهیم داشت:

$$\lambda - \lambda_0 = r x k_Z - n x k_A - m x k_B - p x k_C$$

و در نتیجه

$$\lambda - \lambda_0 = x \Delta k \quad (43-2)$$

و

$$\lambda_{\infty} - \lambda_0 = \frac{a}{n} \Delta k \quad (44-2)$$

$$\Delta k = r k_Z - n k_A - m k_B - p k_C$$

از تقسیم معادله (43-2) به معادله (44-2)، Δk حذف می گردد.

$$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_0} = \frac{nx}{a} \quad (45-2)$$

در این رابطه λ خاصیت فیزیکی مربوط به زمان t می باشد. به همین ترتیب می توان نشان داد:

$$\frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda} = \frac{a}{a - nx} = \frac{[A]_0}{[A]} \quad (46-2)$$

۲-۱۰- واکنشها در محلول

روشهای متعددی برای بررسی سینتیکی واکنشها در محلول وجود دارد که در اینجا چند روش با

بیشترین کاربرد را بیان می کنیم.

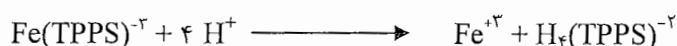
روشهای متداول شامل روشهای اسپکتروسکوپی، خصوصاً اسپکتروسکوپی ماورای بنفش^۱ (UV) و مرئی، مادون قرمز، فلورسانس، پلاریمتری و NMR می باشند. اگر طیف به دست آمده شامل محدوده وسیعی از طول موجها باشد و در حین انجام واکنش مرتب تکرار گردد، می توان از این طیف برای پی بردن به وجود اجزاء واسطه و شناسایی آنها استفاده کرد.

۲-۱۰-۱- روشهای اسپکتروفوتومتری

کاربرد روشهای اسپکتروفوتومتری در اندازه گیریهای سینتیکی بسیار متداول بوده و اساس این روشها نیز بسیار ساده است. شدت چند خط طیفی مشخصه یک گونه خاص بر حسب زمان اندازه گیری شده و شدت این خطوط طیفی بر حسب غلظت کالیبره می گردد. در روشهای اسپکتروفوتومتری از محدوده های طیفی مادون قرمز، مرئی و ماوراء بنفش استفاده گردیده و از هر دو روش جذبی و نشری نیز استفاده می شود. محدودیت عمده در این روشها، زمان لازم برای اندازه گیری شدت خطوط طیفی است. این زمان در اسپکتروفوتومترهای معمولی حدود یک ثانیه است. ولی می تواند در اسپکتروفوتومترهای مادون قرمز با ثبات سریع تا حد میکروثانیه نیز رسانده شود.

یکی از مثالهای جالب استفاده از اسپکتروفوتومتری ماوراء بنفش- مرئی برای بررسی سینتیکی

واکنشها در محلول، واکنش زیر است^۲



طیفهای به دست آمده در ابتدا و انتهای واکنش به ترتیب با طیفهای $\text{Fe}(\text{TPPS})^{-2}$ و $\text{H}_4(\text{TPPS})^{-2}$ که به طور مستقل به دست آمده کاملاً مطابقت دارد، که تأییدی بر انجام واکنش فوق است.

بررسی سینتیکی این واکنش از طریق اندازه گیری میزان جذب محلول در طول موج

۴۳۷/۵nm در زمانهای مختلف انجام می گیرد. در این طول موج، گونه $\text{H}_4(\text{TPPS})^{-2}$ دارای جذب ماکزیمم بوده و اختلاف زیادی بین طیف واکنشگر و محصول وجود دارد.

1-Ultraviolet Spectroscopy

1-Tetra (P-Sulfophenyl) Porphine $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 1-TPPS –Completely Deprotonated

۲-۱۱- روشهای اندازه‌گیری که بر پایه تغییر سرعت واکنشهای کاتالیتیکی در محلول

هستند

کاربرد مهم گسترش روشهایی که بر پایه تغییر سرعتهای واکنش کاتالیتیکی هستند در تعیین گونه‌های آلی است. این روشها امکان دستیابی به حد تشخیص‌های پایین و حساسیت‌های بالا را در روشهای کاتالیزوری برای گونه‌های غیر کاتالیزوری افزایش می‌دهند. روشهای تجزیه‌ای مبتنی بر تغییر سرعت واکنشها بر اساس دو پدیده متضاد زیر هستند: (a) بازداری و (b) فعالسازی. هر دو این فرآیندها به خوبی در واکنش‌های کاتالیزوری آنزیمی و غیر آنزیمی به کار برده شده‌اند.

از نقطه نظر تجزیه‌ای در سیستم‌های کاتالیز شده یون فلزی هنگامی که تشکیل کمپلکس فلزی منجر به تغییر سرعت‌های واکنش می‌شود، ممکن است سه نوع از اثرات را تشخیص بدهیم: (a) بازداری، (b) کاتالیز کمپلکس فلزی، (c) پیشرفت. کاتالیز کمپلکس فلزی و پیشرفت نمونه‌هایی از فعالسازی هستند. این اثرات به تعریف کاتالیزور که به عنوان یک گونه شیمیایی که در پایان هر چرخه کاتالیزوری دست نخورده باقی می‌ماند، بستگی دارند. بعضی از این اثرات تغییر سرعت می‌توانند برای تعیین گونه‌های تغییر دهنده سرعت بکار روند و یا برخی از آنها برای افزایش بیشتر حساسیت در تعیین خود کاتالیزور فلزی بکار می‌روند.

۲-۱۱-۱- کاربردهای بازداری

بازدارنده‌ها گونه‌های شیمیایی هستند که با کاتالیزور ترکیب می‌شوند تا برخی از گونه‌های کمپلکس را تشکیل بدهند. این کمپلکس می‌تواند نسبت به یون فلزی به تنهایی اثر کاتالیزوری کمتری را اعمال نماید (بازداری جزئی)، یا کاتالیزور را کاملاً غیر فعال سازد (بازداری کامل). در هر دو مورد تأثیر باز دارنده بر سرعت واکنش با غلظت بازدارنده متناسب است و می‌تواند برای تعیین آن بکار رود. فرآیندی که در عمل برای نشان دادن کاهش سرعت واکنش در سیستم‌هایی که حاوی مقادیر ثابتی از کاتالیزور هستند به کار می‌رود شامل اضافه کردن مقادیری از بازدارنده‌ها و سپس بدست آوردن منحنیهای کالیبراسیون با استفاده از روش سرعت اولیه و یا روش تانژانت می‌باشد. این روش دارای حد تشخیص نسبتاً خوبی است، اما دامنه خطی غلظت‌های قابل جوابگویی را محدود می‌کند [۱۱].

۲-۱۲- عوامل مؤثر بر سرعت واکنشها [۶]

بطور کلی دو نوع واکنش در روشهای سینتیکی مطرح می شوند. واکنشهای کند که نیمه عمرهایی حدود ۱۰ ثانیه یا بیشتر دارند و واکنشهای سریع که نیمه عمرهایی کمتر از ۱۰ ثانیه دارند. سرعت یک واکنش کند را می توان بوسیله روشهای معمولی ساده تعیین کرد. واکنش بوسیله افزایش واکنش دهنده ها به یک ظرف مناسب شروع می شود و بوسیله انجام تیتراسیونها یا اندازه گیری یکی از خواص محلول مانند جذب، پتانسیل یا شدت جریان نفوذی و غیره در فواصل زمانی معین سرعت واکنش بدست می آید. چون مخلوط واکنش در یک سیستم بسته قرار دارد و هیچکدام از گونه های درگیر از ظرف واکنش خارج نمی شوند و سرعت را اندازه گیری می کنند، این تکنیک ثبت و اندازه گیری را معمولاً به عنوان یک روش ایستا یا بسته می شناسند.

سرعت مخلوط کردن واکنش دهنده ها در داخل ظرف، ماکزیمم نیمه عمر قابل اندازه گیری را تعیین می کند. بنابراین اگر مخلوط کردن بطور مغناطیسی انجام شود، زمان مخلوط کردن حدود چند ثانیه است که در اینصورت سرعت واکنشهای با نیمه عمر کمتر از ۱۰ ثانیه را مشکل می توان بطور صحیح اندازه گیری کرد. از طرف دیگر، تعیین سینتیک واکنشهای آهسته که چند برابر وقت لازم دارند و واکنش هایی با نیمه عمر بیش از ۲ ساعت، غیر عملی بنظر می رسد. اگر واکنش نیمه عمر بیش از ۲ ساعت یا کمتر از ۱۰ ثانیه داشته باشد، می توان سرعت آنرا اصلاح کرد طوری که نیمه عمر آن در محدوده واکنشهای قابل اندازه گیری قرار گیرد. راههایی که می توان سرعت واکنش را تغییر داد:

۱- انتخاب دمای مناسب برای سیستم واکنش

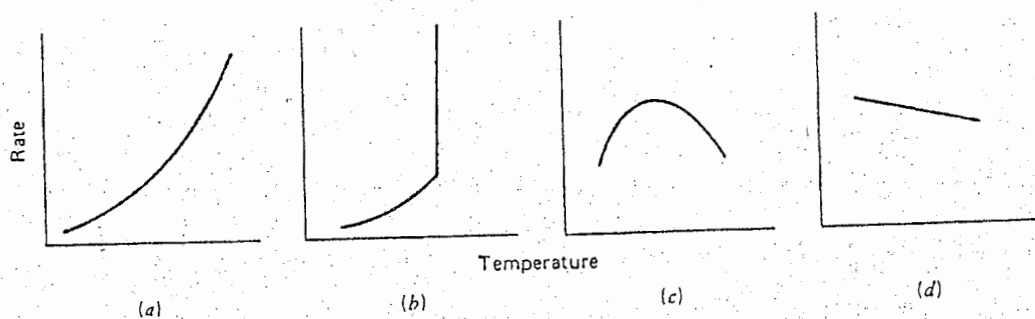
۲- تغییر غلظت واکنش دهنده ها

۳- استفاده از حلال مناسب

۴- تصحیح قدرت یونی محیط واکنش به مقدار مناسب

هر یک از این عوامل به طور جداگانه در زیر بحث می شود:

همچنانکه شکل (۷-۲) نشان می دهد اثر دما بر روی ثابت سرعت واکنشهای مختلف ، متفاوت می باشد.



شکل (۷-۲): اثر دما بر سرعت واکنش در واکنشهای مختلف

منحنی a وابستگی دمایی آرنیوس^۱ سرعت واکنش را نشان میدهد، این مورد از معمولی ترین موارد می باشد و مورد بحث قرار می گیرد. منحنی b در واکنشهای انفجاری^۲، منحنی c در واکنشهایی از قبیل هیدروژناسیون کاتالیتیکی و واکنشهای آنزیمی و منحنی d در واکنش NO با O₂ مشاهده می شود. منحنی های b تا d وابستگی دمایی غیر آرنیوسی^۳ را نشان می دهند و بیانگر مکانیسم های چند مرحله ای یا مکانیسم هایی که با افزایش دما تغییر می کنند، می باشند.

در حالت عمومی (منحنی a) سرعت واکنش با فاکتور ۲ تا ۳ به ازای C⁰ ۱۰ افزایش دما، افزایش می یابد. نتایج تجربی نشان می دهند که تابعیت سرعت واکنش با دما در این مورد، از رابطه آرنیوس تبعیت می کند:

$$\frac{dLnk}{dT} = \frac{Ea}{RT^2} \quad (۵۰-۲)$$

که در آن R ثابت عمومی گازها، K ثابت سرعت و Ea انرژی اکتیواسیون می باشد. با انتگرال گیری از رابطه (۵۰-۲) خواهیم داشت:

1- Arrhenius Temperature Dependence

2- Explosive Reaction

3- Anti - Arrhenius

$$\ln k = \frac{-Ea}{RT} + A \quad \text{یا} \quad k = Ae^{Ea/RT} \quad (۵۱-۲)$$

A فاکتور نمایی آرنیوس یا فاکتور فرکانس بوده و دیمانسیون آن با دیمانسیون ثابت سرعت یکسان است [۲۴].

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

۲-۱۳-۲- اثر غلظت واکنشگرها [۲۳]

یکی از مهمترین مراحل در مطالعات سینتیکی، تعیین اجزایی از واکنش می باشد که فعال سینتیکی^۱ هستند. گونه فعال سینتیکی ماده ای است که در اثر تغییر غلظت آن، سرعت واکنش تغییر می کند. وابستگی سرعت واکنش به غلظت واکنش دهنده ها به صورت قانون جرم بیان می شود. قانون جرم بیانگر این است که سرعت واکنش با غلظت هر کدام از مواد واکنش دهنده که فعال سینتیکی هستند متناسب می باشد.

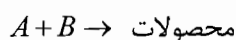
۲-۱۲-۳- اثر حلال

تغییر ثابت دی الکتریک حلال به صورت زیر بر سرعت واکنشها مؤثر است:

- ۱- با افزایش ثابت دی الکتریک حلال، سرعت واکنش بین دو یون با بار مشابه افزایش می یابد.
- ۲- با افزایش ثابت دی الکتریک حلال، سرعت بین دو یون با بار مخالف کاهش می یابد.
- ۳- سرعت واکنش بین دو گونه خنثی که یک ترکیب قطبی ایجاد می کنند با افزایش ثابت دی الکتریک افزایش می یابد.
- ۴- سرعت واکنش بین یک یون و یک مولکول خنثی، با تغییر ثابت دی الکتریک حلال تغییر محسوس نمی کند.

۲-۱۲-۴- اثر قدرت یونی^۲ [۲۵]

تغییر ثابت های سرعت واکنش در مورد واکنش بین یونها، با قدرت یونی همانند بستگی ثابت تعادل به قدرت یونی است. واکنش زیر را در نظر می گیریم:



1- Kinetically Active

2- Ionic Strength

در حلال آب و در $C = 25^0$ می توان نوشت:

$$\text{Log}K = \text{Log}K_0 + 1.02Z_A Z_B I^2 \quad (52-2)$$

که در آن Z_A و Z_B به ترتیب بار گونه های A و B و I قدرت یونی است که به صورت زیر

تعریف می شود:

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^n C_i Z_i^2 \quad (53-2)$$

C_i غلظت مولار یون i است.

با توجه به معادله (52-2) مشاهده می شود که اثر قدرت یونی در ثابت سرعت به مقادیر بار واکنش دهنده و علامت بارها بستگی دارد. مقدار ثابت سرعت با افزایش نیروی یونی در مورد واکنشهای بین یونهای با بار یکسان افزایش می یابد و برای واکنشهای بین یونهای با بار مخالف کاهش پیدا می کند، و در مورد واکنشهایی که یکی از ذرات بدون بار باشد، تغییر نخواهد کرد.

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفتومتری آرسنیک (III) براساس اثر بازداری

آن در واکنش پریدات با متاکرزول پرپل

۳-۱-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز

کلیه مواد مورد استفاده در این کار، موادی با خلوص تجزیه ای بوده که این مواد همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آنها در جدول (۳-۱) آورده شده اند. همچنین از آب دو بار تقطیر برای تهیه محلولها استفاده شده است.

۳-۱-۲- تهیه محلولهای مادر

محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر آرسنیک (III) از حل کردن ۰/۱۳۱۶ گرم آرسنیک (III) اکسید در ۲۰ میلی لیتر سود ۲ مولار و رقیق کردن آن در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر تهیه شد.

محلولهای استاندارد آرسنیک (III) مورد استفاده برای کارهای بعدی، روزانه از رقیق کردن محلول استاندارد فوق تهیه می شدند.

جدول ۳-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت	فرمول	ماده
Merck	As ₂ O ₃	آرسنیک (III) اکسید
Merck	HCl	هیدرو کلریک اسید
Merck	C ₂₁ H ₁₈ O ₅ S	متاکرزول پرپل
Merck	NaIO ₄	سدیم پریدات
Merck	KBr	پتاسیم برمید
Merck	NaOH	سدیم هیدروکسید

محلول متاکرزول پرپل $10^{-4} \times 2/6$ مولار، از حل کردن ۰/۰۱۰۰ گرم متاکرزول پرپل در ۲۰ میلی لیتر اتانول و رقیق کردن آن تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر تهیه گردید.

محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار، از رقیق کردن ۸/۲۸ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد و در مقابل استاندارد اولیه سدیم کربنات استاندارد گردید.

محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۰ مولار، از حل کردن ۰/۲۳۸۰ گرم پتاسیم برمید در آب و رقیق کردن آن تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر تهیه گردید.

محلول سدیم پریدات ۰/۱۰ مولار از حل کردن ۲/۱۳۹۰ گرم سدیم پریدات در آب و رقیق کردن آن تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر تهیه گردید.

برای بررسی مزاحمت سایر یونها، محلولهای لازم از حل کردن مقادیر مناسب از نمکهای نیترات، سولفات، سدیم و یا پتاسیم در آب، اسید یا سود تهیه شدند.

1-Meta Cresol Purple

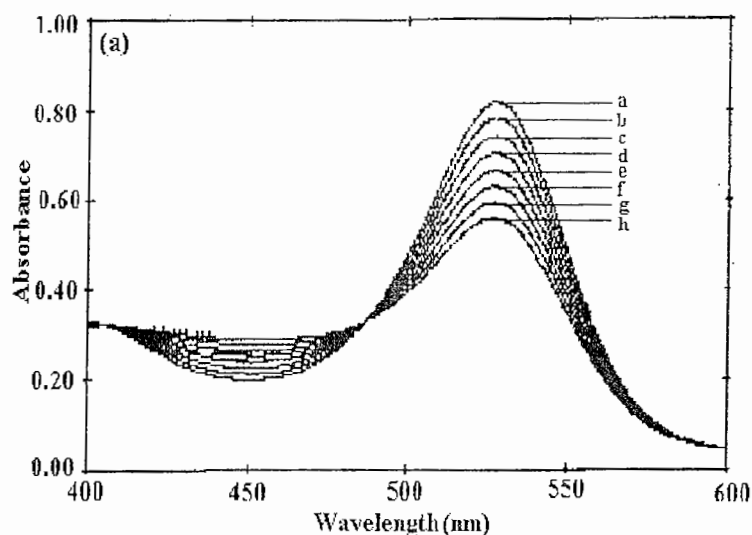
۳-۱-۳- دستگاههای مورد استفاده

برای ثبت طیفهای جذبی و تمام جذب های اندازه گیری شده از یک اسپکتروفتومتر مرئی - ماوار، بنفش شیمادزو مدل UV-۱۶۰ با یک جفت سل کوارتز ۱/۰ سانتی متری استفاده شد. برای تثبیت دما از یک حمام آب n-BIOTEK مدل NB-۳۰۱ استفاده شد. محلولها برای رسیدن به دمای مورد نظر، قبل از مصرف حداقل به مدت نیم ساعت در این حمام به حال خود گذاشته می شدند تا از نظر دمایی به تعادل برسند. برای اندازه گیری زمان از یک زمان سنج استفاده شد.

۳-۱-۴- رسم طیف جذبی

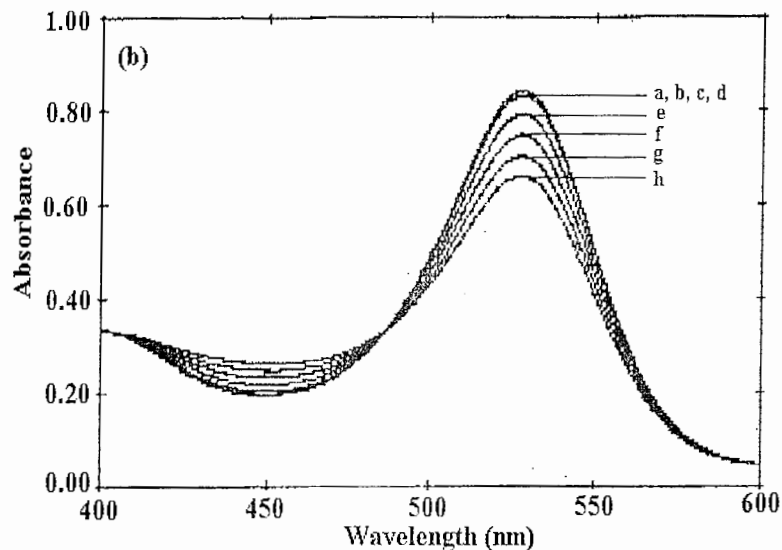
برای ثبت طیف جذبی محلول نمونه به شکل زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر متاکرزول پرپل $10^{-4} \times 2/6$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار، ۱/۰ میلی لیتر پتاسیم برمید ۰/۰۲۲ مولار و ۱/۰ میلی لیتر آرسنیک (III) ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر افزوده و به حجم رسانده شد. پس از هم زدن محلول ۲/۰ میلی لیتر از آن به سل منتقل شده و ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول سدیم پریدات ۰/۰۷۰ مولار توسط میکروپیپت به آن اضافه شد. با افتادن آخرین قطره پریدات کرومومتر روشن گردید و در عرض ۱۰ ثانیه محتویات سل هم زده و به دستگاه منتقل شد و در فاصله طول موجی ۶۰۰ - ۴۰۰ نانومتر ۸ طیف جذبی متوالی که مدت زمان هر کدام ۱۵ ثانیه بود ثبت گردید. برای گرفتن طیف جذبی از محلول شاهد نیز به شکل فوق عمل شد با این تفاوت که آرسنیک (III) اضافه نگردید. طیفهای حاصل در شکل (۳-۱-۱) و (۳-۱-۲) آمده است. مقایسه دو طیف شاهد و نمونه نشان می دهد که با افزایش آرسنیک (III) به این سیستم، که به عنوان یک بازدارنده بر روی واکنش کاتالیزوری عمل می کند، جذب برای مدت زمانی ثابت می شود که به آن زمان القایی (Tip) گویند. بنابراین در حضور آرسنیک (III) شدت باند جذبی در طول موج ماکزیمم ۵۲۵ نانومتر با گذشت زمان کندتر کاهش می یابد بطوریکه منحنیهای a,b,c,d تقریباً در یک مکان ظاهر می شوند و دارای جذب یکسانی هستند. ارزیابی زمان القاء که از روی منحنی های جذب - زمان صورت می گیرد، اساس اندازه گیری کمی آرسنیک (III) به روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری می باشد.



شکل (۳-۱): تغییرات طیف جذبی سیستم متاکرزول پریل - پیریدات با زمان

شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار، پیریدات $۳/۵ \times 10^{-۳}$ مولار، برمید $۲/۲ \times 10^{-۳}$ مولار، متاکرزول پریل $۲/۶ \times 10^{-۵}$ مولار، دمای $۲۰/۰^{\circ}\text{C}$ و در فواصل زمانی (a) ۱۵ (b) ۳۰ (c) ۴۵ (d) ۶۰ (e) ۷۵ (f) ۹۰ (g) ۱۰۵ (h) ۱۲۰ ثانیه از شروع واکنش.



شکل (۳-۲): تغییرات طیف جذبی سیستم متاکرزول پریل - پیریدات - آرسنیک (III) با زمان

شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار، پیریدات $۳/۵ \times 10^{-۳}$ مولار، برمید $۲/۲ \times 10^{-۳}$ مولار، متاکرزول پریل $۲/۶ \times 10^{-۵}$ مولار، آرسنیک (III) ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، دمای $۲۰/۰^{\circ}\text{C}$ و در فواصل زمانی (a) ۱۵ (b) ۳۰ (c) ۴۵ (d) ۶۰ (e) ۷۵ (f) ۹۰ (g) ۱۰۵ (h) ۱۲۰ ثانیه از شروع واکنش.

۳-۱-۵- روش کار

به منظور دستیابی به بهترین حد تشخیص و حساسیت، نیاز بود پارامترهای مختلفی که روی سرعت واکنش و در نتیجه زمان بازداری آرسنیک (III) بر واکنش پریدات با متاکرزول پریل در محیط هیدروکلریک اسید دخالت دارند بهینه شوند. برای بهینه کردن این پارامترها از محلولهای شاهد و نمونه استفاده گردید. کلیه محلولها و ظروف مورد استفاده در حمام آب $20 \pm 0^\circ\text{C}$ قرار می گرفت. برای ساختن محلول نمونه به طریق زیر عمل شد:

در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، حجمهای مشخصی از آرسنیک (III)، متاکرزول پریل، هیدروکلریک اسید و پتاسیم برمید اضافه می گردید. محلول حاصل توسط آب مقطر تا حجم ۱۰ میلی لیتر رقیق می شد. پس از هم زدن و یکنواخت کردن محلول، دقیقاً $2/0$ میلی لیتر از آن به سل دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل شده، آنگاه توسط میکرو پیپت $0/10$ میلی لیتر از محلول سدیم پریدات به آن افزوده و با افتادن آخرین قطره پریدات کرومومتر روشن می گردید. پس از همزدن و یکنواخت کردن محلول داخل سل در مدت ۱۰ ثانیه، سل به داخل دستگاه منتقل می شد. سپس تغییرات جذب نسبت به زمان در طول موج ۵۲۵ نانومتر در محدوده زمانی ۱۵۰-۱۰ ثانیه از شروع واکنش ثبت می گردید.

برای ساختن محلول شاهد و ثبت تغییرات جذب آن نسبت به زمان به ترتیب بالا عمل می شد با این تفاوت که به محلول شاهد، آرسنیک (III) اضافه نمی گردید.

۳-۱-۶- بررسی پارامترها و بهینه کردن شرایط واکنش

پارامترهایی که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شده اند به ترتیب عبارتند از:

۱- غلظت اسید ۲- غلظت پریدات ۳- غلظت برمید ۴- غلظت متاکرزول پریل ۵- اثر دما ۶- اثر قدرت یونی.

از آنجائیکه متغیرهای مختلف در سرعت واکنش تأثیر چندانی روی همدیگر نداشتند، از بین روشهای مختلف در بهینه سازی پارامترها، از روش یک متغیر در یک زمان^۱، استفاده شد، بدین صورت که همه پارامترها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتری که بایستی بهینه شود، تغییر داده می شد. برای بهینه کردن پارامترهای غلظتی نیز، حجم های مختلفی از محلول گونه مورد نظر با غلظت

1- One-at- a time

مشخص و ثابت به مخلوط واکنش اضافه می گردید و جهت ثابت ماندن حجم کلی محلول (۱۰ میلی لیتر) میزان آب مقطر به تناسب تغییر داده می شد. به منظور اطمینان از صحت اندازه گیریها هر اندازه گیری، حداقل دو مرتبه تکرار می شد و کمیت مورد اندازه گیری در بهینه کردن فاکتورهای فوق اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه ($\Delta A_b - \Delta A_s$) در فاصله زمانی ۱۵۰-۱۰ ثانیه پس از شروع واکنش بوده است.

۳-۱-۷- بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید

برای بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید روی سیگنال اندازه گیری شده در محدوده غلظتی ۰/۱۲ - ۰/۲۰ مولار به ترتیب زیر عمل می شد:

برای محلول نمونه ابتدا در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۱/۰ میلی لیتر محلول ۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر آرسنیک (III)، ۱/۰ میلی لیتر از محلول $2/6 \times 10^{-4}$ مولار متاکرزول پرپل، حجم های مختلف از هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر از محلول پتاسیم برمید ۰/۲۰ مولار را افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده و پس از مخلوط و یکنواخت نمودن آن، ۲/۰ میلی لیتر از محلول فوق را برداشته و به سل دستگاه منتقل نموده آنگاه توسط میکرو پپیت ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱۰ مولار سدیم پریدات را به آن اضافه نموده و با افتادن آخرین قطره از پریدات کرومومتر روشن می شد. پس از همگن نمودن محلول موجود در سل در مدت ۱۰ ثانیه از شروع واکنش، سل را به داخل دستگاه منتقل نموده و تغییرات جذب نسبت به زمان در فاصله زمانی ۱۵۰-۱۰ ثانیه از شروع واکنش اندازه گیری می شد. برای محلول شاهد هم به همان ترتیب بالا عمل می شد، با این تفاوت که به آن آرسنیک (III) اضافه نمی گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲) آمده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که تا غلظت ۰/۱۰ مولار اسید به تدریج ΔA_b افزایش یافته و از آن به بعد سیگنال کل رو به کاهش گذاشت. نمودار تغییرات سیگنال اندازه گیری شده در غلظتهای مختلف اسید در شکل (۳-۲) نشان داده شده است. بنابراین غلظت ۰/۱۰ مولار اسید برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

۳-۱-۸- بررسی اثر غلظت سدیم پریدات

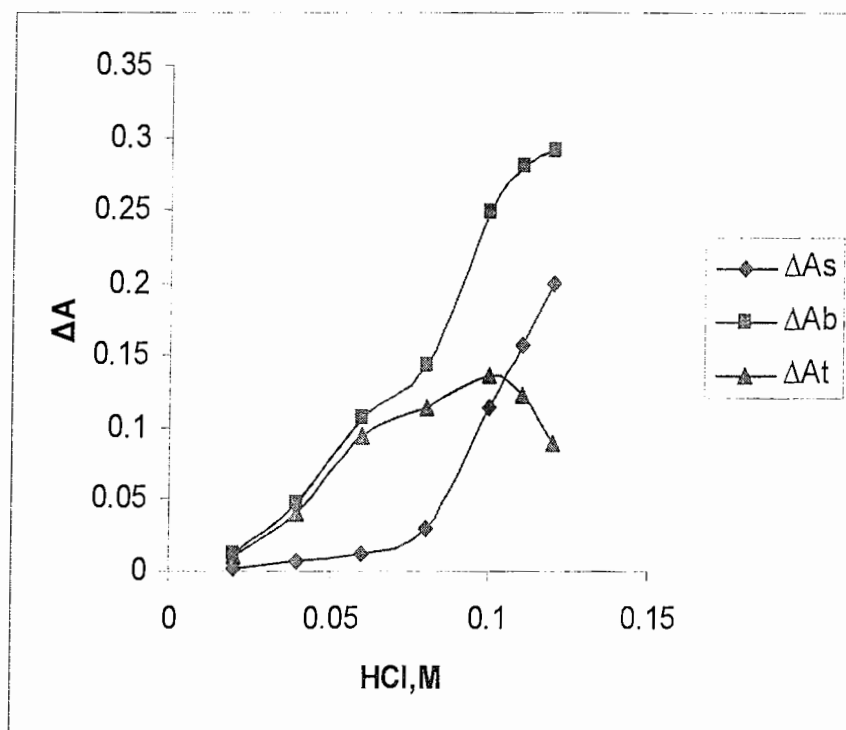
به منظور بررسی اثر پریدات بر روی سیگنال اندازه گیری شده در محدوده غلظتی

جدول (۲-۳) تأثیر غلظت اسید روی تغییرات جذب شاهد و نمونه

غلظت HCl (M)	$\Delta \bar{A}_s$	$\Delta \bar{A}_b$	$\Delta \bar{A}_b - \Delta \bar{A}_s$
۰/۰۲۰	۰/۰۰۲	۰/۰۱۲	۰/۰۱۰
۰/۰۴۰	۰/۰۰۷	۰/۰۴۸	۰/۰۴۱
۰/۰۶۰	۰/۰۱۲	۰/۱۰۷	۰/۰۹۵
۰/۰۸۰	۰/۰۳۰	۰/۱۴۳	۰/۱۱۳
۰/۱۰	۰/۱۱۳	۰/۲۴۹	۰/۱۳۶
۰/۱۱	۰/۱۵۷	۰/۲۸۰	۰/۱۲۳
۰/۱۲	۰/۲۰۰	۰/۲۹۰	۰/۰۹۰

$10^{-3} \times 7/0 - 10^{-3} \times 1/0$ مولار به ترتیب زیر عمل می شد:

ابتدا محلولهایی با غلظتهای مختلف از ۰/۰۲۰ مولار تا ۰/۱۴ مولار از پریدات از محلول ۰/۲۰ مولار آن تهیه گردید. برای تهیه محلول نمونه در هر بار به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر از محلول ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر آرسنیک(III)، ۱/۰ میلی لیتر از محلول $2/6 \times 10^{-4}$ مولار متاکرزول پرپل، ۱/۰ میلی لیتر از محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر از محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۰ مولار را در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتر ریخته و به حجم رسانده می شد. پس از همزدن و یکنواخت کردن این محلول دقیقا ۲/۰ میلی لیتر از آنرا به سل دستگاه منتقل کرده و آنگاه در هر بار ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول سدیم پریدات را (که با غلظتهای مختلف تهیه شده بود) به آن افزوده و با افتادن آخرین قطره پریدات کرومومتر روشن می گردید. محلول داخل سل را پس از یکنواخت کردن در مدت ۱۰ ثانیه در دستگاه قرار داده و آنگاه تغییرات جذب بر حسب زمان در طول موج ۵۲۵ نانومتر در فاصله زمانی ۱۰-۱۵۰ ثانیه از شروع واکنش اندازه گیری می گردید. برای تهیه محلول شاهد کلیه مراحل بالا تکرار می شد با این تفاوت که به محلول شاهد آرسنیک (III) اضافه نمی گردید. نتایج حاصل از این بررسی



شکل (۳-۲): بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید روی تغییرات جذب شاهد و نمونه
 شرایط: متاکرزول پرپیل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، برمید $2/0 \times 10^{-2}$ ، پریدات $5/0 \times 10^{-3}$ ، آرسنیک (III) $1/0$ میکروگرم بر
 میلی لیتر، دمای $20/0^{\circ}\text{C}$ ، طول موج 525 نانومتر، فاصله زمانی 10 تا 150 ثانیه از شروع واکنش.

در جدول (۳-۳) آورده شده است. نمودار اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه در شکل (۳-۳) آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده معلوم می‌گردد که غلظت $3/5 \times 10^{-3}$ مولار پریدات ماکزیمم حساسیت را ایجاد می‌کند لذا این غلظت به عنوان غلظت بهینه برای پریدات انتخاب گردید.

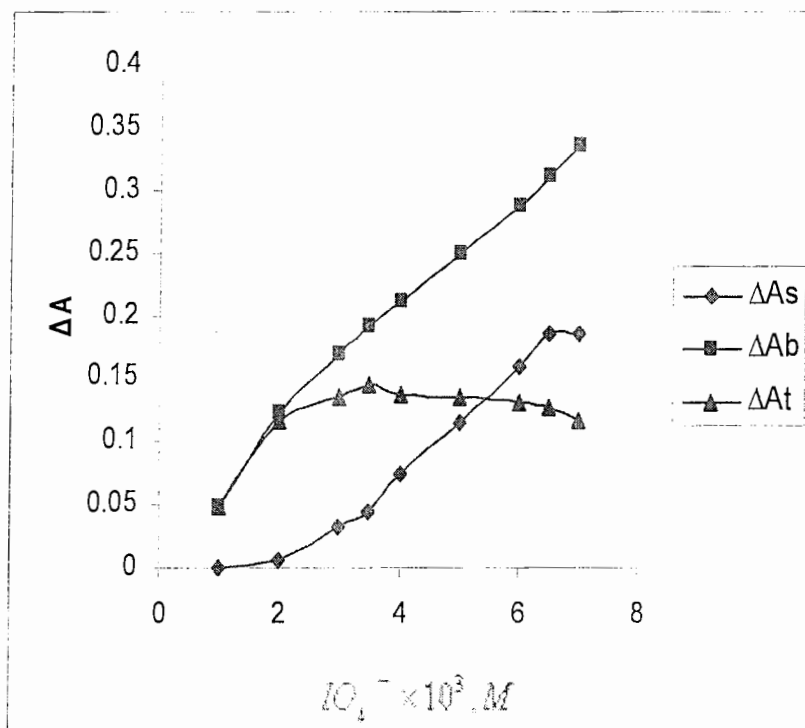
جدول (۳-۳) تأثیر غلظت پریدات روی تغییرات جذب شاهد و نمونه

$10^3 \times$ غلظت پریدات (M)	$\Delta \bar{A}_s$	$\Delta \bar{A}_b$	$\Delta \bar{A}_b - \Delta \bar{A}_s$
۱/۰	۰/۰۰۱	۰/۰۴۹	۰/۰۴۸
۲/۰	۰/۰۰۶	۰/۱۲۳	۰/۱۱۷
۳/۰	۰/۰۳۳	۰/۱۶۸	۰/۱۳۵
۳/۵	۰/۰۴۵	۰/۱۹۰	۰/۱۴۵
۴/۰	۰/۰۷۵	۰/۲۱۱	۰/۱۳۶
۵/۰	۰/۱۱۵	۰/۲۴۹	۰/۱۳۴
۶/۰	۰/۱۵۸	۰/۲۸۸	۰/۱۳۰
۶/۵	۰/۱۸۵	۰/۳۱۱	۰/۱۲۶
۷/۰	۰/۲۲۰	۰/۳۳۶	۰/۱۱۶

۳-۱-۹- بررسی اثر غلظت برمید

برای بررسی اثر غلظت برمید در محدوده غلظتی $2/4 \times 10^{-3}$ - $8/0 \times 10^{-4}$ مولار روی تغییرات جذب شاهد و نمونه به ترتیب زیر عمل می‌شد:

برای محلول نمونه، ابتدا در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر محلول آرسنیک ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر محلول متاکرزول پرپل $2/6 \times 10^{-4}$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار و حجمهای مختلفی از محلول پتاسیم برمید ۰/۲۰ مولار افزوده می‌شد و پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول، ۲/۰ میلی



شکل (۳-۳): بررسی اثر غلظت پدیدات بر اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه.

شرایط: متاکرزول پرپیل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، هیدروکلریک اسید $0/10$ مولار، برمید $2/0 \times 10^{-3}$ ، آرسنیک (III) $1/0$ میکروگرم بر میلی لیتر، دمای $20/0^\circ C$ ، طول موج 525 نانومتر، فاصله زمانی 10 تا 150 ثانیه از شروع واکنش.

لیتر از آن به سل دستگاه منتقل می‌گردید. آنگاه توسط میکرو پیپت ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول پریدات ۰/۰۷۰ مولار به آن افزوده و با افتادن آخرین قطره پریدات، کرومومتر روشن می‌شد. محلول داخل سل پس از همگن شدن در مدت ۱۰ ثانیه به داخل دستگاه منتقل شده و تغییرات جذب بر حسب زمان در طول موج ۵۲۵ نانومتر در فاصله زمانی ۱۵۰-۱۰ ثانیه از شروع واکنش ثبت می‌شد. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل می‌شد با این تفاوت که آرسنیک (III) اضافه نمی‌گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۴) آورده شده است. نمودار تغییرات سیگنال اندازه گیری شده بر حسب غلظت برمید در شکل (۳-۴) آمده است. با توجه به نمودار غلظت بهینه برمید $2/2 \times 10^{-3}$ مولار است که در این غلظت بالاترین حساسیت را خواهیم داشت.

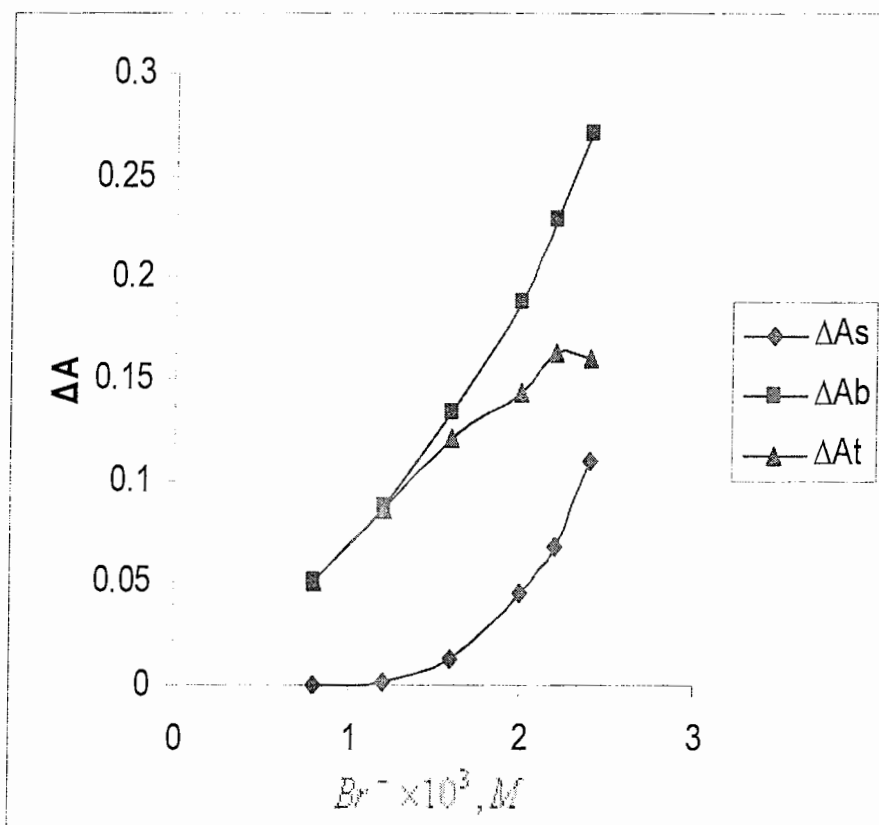
جدول (۳-۴) تأثیر غلظت برمید روی تغییرات جذب شاهد و نمونه

$10^3 \times$ غلظت برمید (M)	$\Delta \bar{A}_s$	$\Delta \bar{A}_b$	$\Delta \bar{A}_b - \Delta \bar{A}_s$
۰/۸۰	۰/۰۰۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰
۱/۲	۰/۰۰۲	۰/۰۸۷	۰/۰۸۵
۱/۶	۰/۰۱۲	۰/۱۳۳	۰/۱۲۱
۲/۰	۰/۰۴۵	۰/۱۸۸	۰/۱۴۳
۲/۲	۰/۰۶۷	۰/۲۲۹	۰/۱۶۲
۲/۴	۰/۱۱۰	۰/۲۷۰	۰/۱۶۰

۳-۱-۱-۱۰- بررسی غلظت متاکرزول پرپل

آخرین واکنشگری که مورد بررسی قرار گرفت، غلظت متاکرزول پرپل بود زیرا تصور می‌شد کمترین اثر را داشته باشد. برای بهینه سازی غلظت متاکرزول پرپل در محدوده غلظتی $5/2 \times 10^{-6}$ تا $10^{-5} \times 2/9$ مولار به ترتیب زیر عمل می‌شد:

برای محلول نمونه، در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، به ترتیب، ۱/۰ میلی لیتر محلول آرسنیک (III) ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، حجمهای متفاوتی از محلول $2/6 \times 10^{-4}$ مولار متاکرزول



شکل (۳-۴): بررسی اثر غلظت برمید روی اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه.

شرایط: متاکرزول پریل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، هیدروکلریک اسید $0/10$ مولار، پریدات $3/5 \times 10^{-3}$ ، آرسنیک (III) $1/0$ میکروگرم بر میلی لیتر، دمای $20/0^\circ C$ ، طول موج 525 نانومتر، فاصله زمانی 10 تا 150 ثانیه از شروع واکنش.

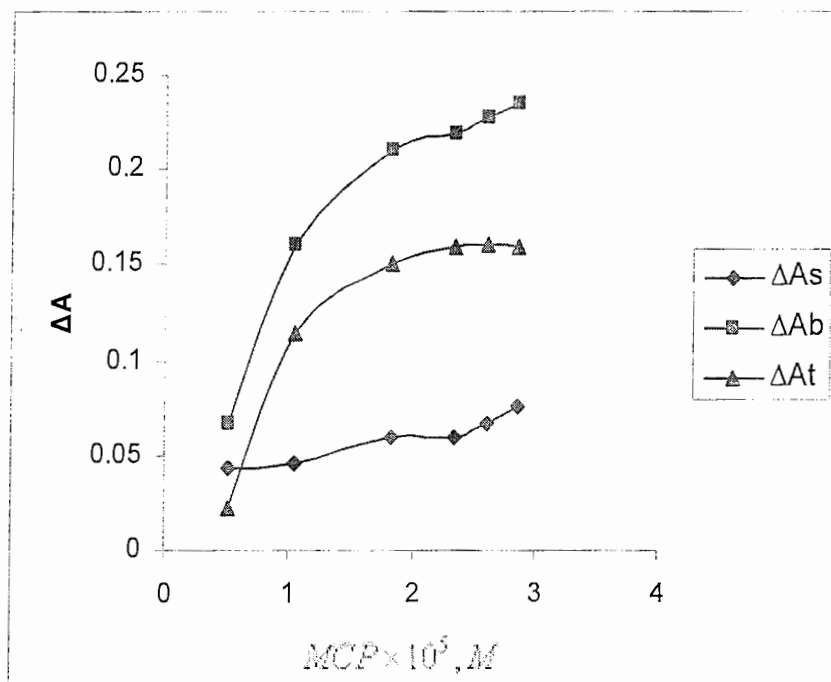
پرپیل، ۱/۰ میلی لیتر هیدورکلریک اسید ۱/۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر از محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۲ مولار اضافه می گردید. پس از به حجم رساندن و همگن کردن محلول ۲/۰ میلی لیتر از آن به سل دستگاه منتقل می شد. سپس ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول ۰/۰۷۰ مولار پریدات به آن افزوده شده و با افتادن آخرین قطره پریدات کرومومتر روشن می گردید. پس از همزدن محلول داخل سل، در عرض ۱۰ ثانیه سل به دستگاه منتقل شده و تغییرات جذب بر حسب زمان در فاصله ۱۵۰-۱۰ ثانیه از شروع واکنش یادداشت می شد. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل می شد با این تفاوت که به آن محلول آرسنیک (III) اضافه نمی گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۵) آورده شده است. نمودار تغییرات سیگنال اندازه گیری شده نیز در شکل (۳-۵) نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش غلظت متاکرزول پرپیل تا $2/6 \times 10^{-5}$ مولار اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه افزایش یافته و در غلظت های بالاتر از آن تقریباً ثابت می شود. لذا غلظت $2/6 \times 10^{-5}$ مولار به عنوان غلظت بهینه متاکرزول پرپیل انتخاب شد.

جدول (۳-۵) تأثیر غلظت متاکرزول پرپیل روی اختلاف تغییر جذب شاهد و نمونه

$10^5 \times$ غلظت متاکرزول پرپیل (M)	$\Delta \bar{A}_s$	$\Delta \bar{A}_b$	$\Delta \bar{A}_b - \Delta \bar{A}_s$
۰/۵۲	۰/۰۴۴	۰/۰۶۷	۰/۰۲۳
۱/۰۵	۰/۰۴۶	۰/۱۶۱	۰/۱۱۵
۱/۸	۰/۰۶۰	۰/۲۱۰	۰/۱۵۰
۲/۳	۰/۰۶۰	۰/۲۱۹	۰/۱۵۹
۲/۶	۰/۰۶۷	۰/۲۲۸	۰/۱۶۱
۲/۹	۰/۰۷۶	۰/۲۳۵	۰/۱۵۹

۳-۱-۱۱- بررسی اثر دما

تأثیر دما روی تغییرات جذب شاهد و نمونه و سیگنال کل در فاصله زمانی ۱۵۰-۱۰ ثانیه از شروع واکنش برای محدوده دمایی ۳۰/۰-۵/۰ درجه سانتیگراد در غلظت ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر



شکل (۳-۵): بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپل بر اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه
 شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار، برمید $۲/۲ \times 10^{-2}$ مولار، پریدات $۳/۵ \times 10^{-2}$ مولار، آرسنیک
 (III) ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، دمای $۲۰/۰^{\circ}\text{C}$ ، طول موج ۵۲۵ نانومتر، فاصله زمانی ۱۰ تا ۱۵۰ ثانیه از شروع
 واکنش.

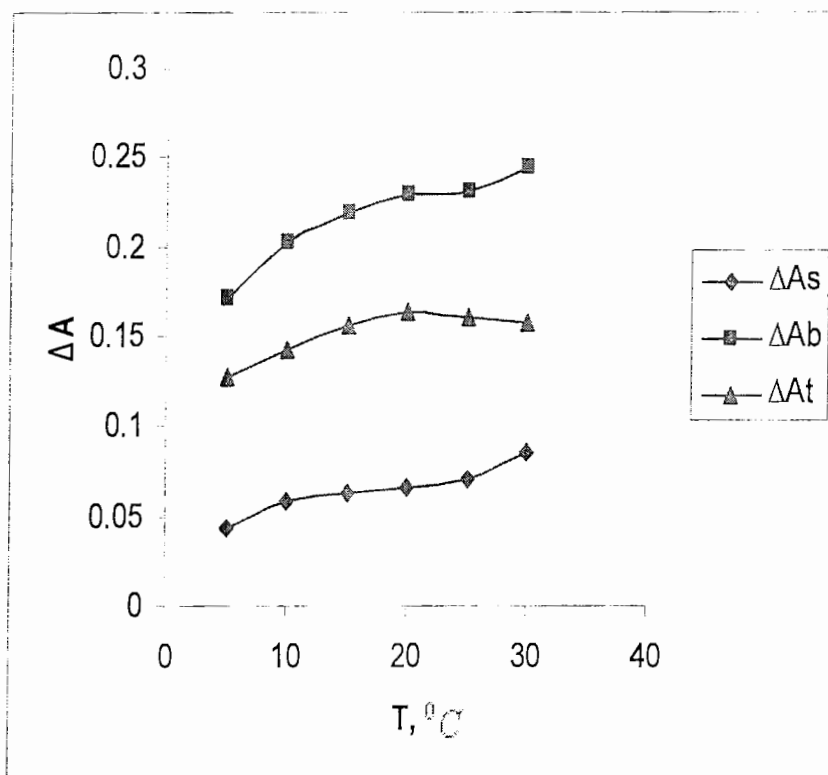
آرسنیک (III) بررسی شد. برای انجام این کار کلیه محلولها قبل از استفاده به مدت نیم ساعت در حمام با دمای مورد نظر قرار می گرفتند تا به تعادل برسند. نتایج این بررسی در جدول (۳-۶) آورده شده است. همانطوری که مشاهده می شود که اختلاف تغییرات جذب محلولهای شاهد و نمونه تا دمای ۲۰/۰ درجه با افزایش دما افزایش می یابد و در دماهای بالاتر این نسبت به تدریج کاهش می یابد. با توجه به اینکه در دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد سیگنال کل ماکزیمم بوده و نیز دمای محیط به هنگام کار کردن ۲۰/۰ درجه سانتیگراد بود، دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد برای ادامه کار به دلیل سادگی و راحتی کنترل کردن آن انتخاب شد.

جدول (۳-۶) تأثیر دما روی اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه

دما بر حسب درجه سانتیگراد	$\Delta \bar{A}_s$	$\Delta \bar{A}_b$	$\Delta \bar{A}_b - \Delta \bar{A}_s$
۵/۰	۰/۰۴۴	۰/۱۷۱	۰/۱۲۷
۱۰/۰	۰/۰۵۹	۰/۲۰۲	۰/۱۴۳
۱۵/۰	۰/۰۶۳	۰/۲۱۹	۰/۱۵۶
۲۰/۰	۰/۰۶۶	۰/۲۲۹	۰/۱۶۳
۲۵/۰	۰/۰۷۰	۰/۲۳۱	۰/۱۶۱
۳۰/۰	۰/۰۸۶	۰/۲۴۴	۰/۱۵۸

۳-۱-۱۲- بررسی اثر قدرت یونی

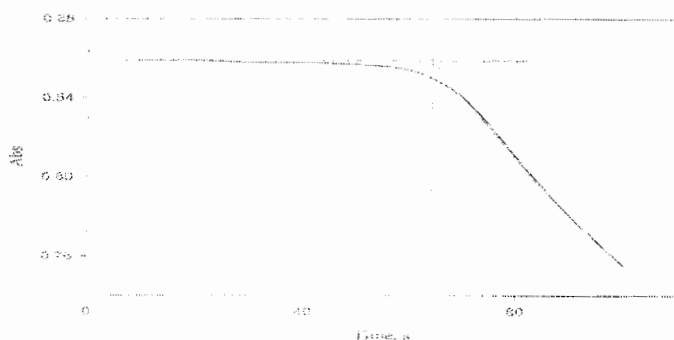
عامل دیگری که می تواند روی سرعت واکنشهای شیمیایی موثر باشد و مورد بررسی قرار گرفت، قدرت یونی می باشد. برای بررسی اثر قدرت یونی از نمک پتاسیم نیترات استفاده شد. در اینجا چون هدف مشاهده اثرات قدرت یونی بر روی زمان بازداری آرسنیک (III) بر واکنش پریدات با متاکرزول پرپل می باشد، فقط با محلول نمونه سر و کار داریم. در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، حجمهای مختلفی از محلول پتاسیم نیترات ۱/۰ مولار اضافه می شد. آنگاه ۱/۰ میلی لیتر محلول آرسنیک ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر محلول $2/6 \times 10^{-4}$ مولار متاکرزول



شکل (۳-۶): بررسی اثر دما بر اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه

شرایط: متاکرزول پرپل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، هیدروکریک اسید $0/10$ مولار، برمید $2/2 \times 10^{-3}$ مولار، پریدات $3/5 \times 10^{-3}$ مولار، آرسنیک (III) $1/0$ میکروگرم بر میلی لیتر، طول موج 525 نانومتر، فاصله زمانی 10 تا 150 ثانیه از شروع واکنش.

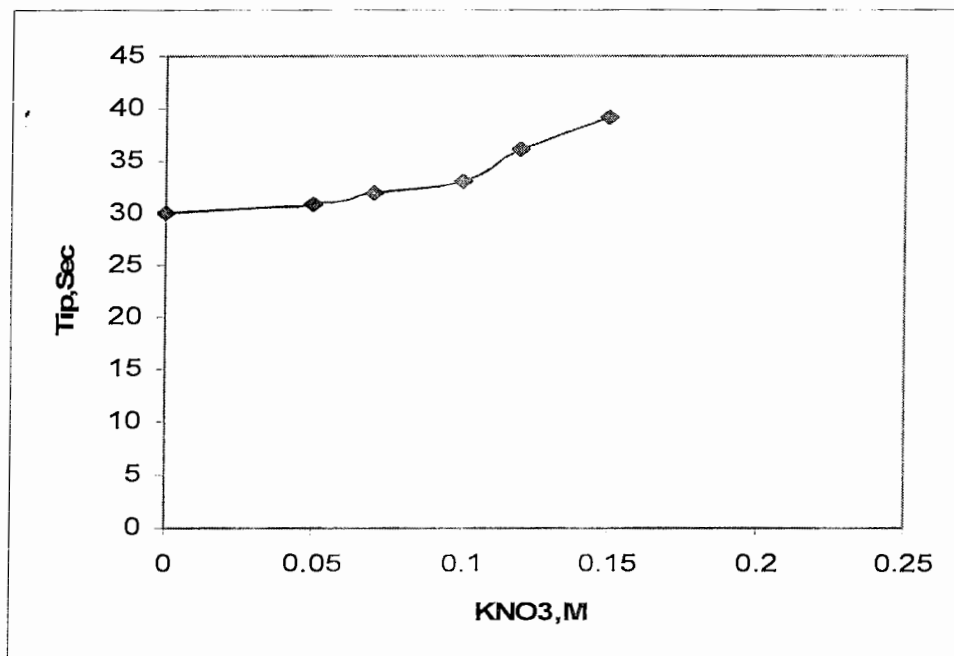
پرپل، ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۲ مولار را به آن افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده می شد. پس از همزدن و یکنواخت نمودن محلول، ۲/۰ میلی لیتر از آن را به سل دستگاه منتقل نموده، ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول پریدات ۰/۰۷۰ مولار به آن افزوده شد و با افتادن آخرین قطره پریدات کرومومتر روشن می گردید. پس از همزدن محلول داخل سل در مدت ۱۰ ثانیه از شروع واکنش، سل در داخل دستگاه قرار داده می شد. میزان زمان بازداری واکنش (Tip)، از روی منحنی تغییرات جذب نمونه بر حسب زمان بوسیله روش گرافیکی همانگونه که در شکل (۷-۳) آمده است بدست می آید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۷-۳) آمده است. نمودار مورد نظر در شکل (۸-۳) آورده شده است. همانطوری که مشاهده می شود با افزایش قدرت یونی تا غلظت ۰/۱۵ مولار پتاسیم نترات زمان بازداری تنها اندکی افزایش می یابد که این افزایش قابل ملاحظه نمی باشد.



شکل (۷-۳) : روش گرافیکی

جدول (۷-۳) تأثیر قدرت یونی بر زمان بازداری واکنش نمونه

غلظت پتاسیم نترات (M)	Tip (sec)
۰/۰۰	۳۰/۰
۰/۰۵۰	۳۰/۸
۰/۰۷۰	۳۲/۰
۰/۱۰	۳۳/۰
۰/۱۲	۳۶/۰
۰/۱۵	۳۹/۲



شکل (۳-۸): بررسی اثر قدرت یونی بر زمان بازداری واکنش نمونه

شرایط: متاکرزول پرپیل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، هیدروکلریک اسید $0/10$ مولار، برمید $2/2 \times 10^{-2}$ مولار، پریدات $3/5 \times 10^{-2}$ مولار، آرسنیک (III) $1/0$ میکروگرم بر میلی لیتر، دمای $20/0^{\circ}\text{C}$ ، طول موج 525 نانومتر، فاصله زمانی 10 تا 150 ثانیه از شروع واکنش.

۳-۱-۱۳- شرایط بهینه

با توجه به نتایج حاصل از بررسیهای انجام شده مناسب ترین شرایط برای تعیین و اندازه گیری آرسنیک (III) به ترتیب زیر انتخاب گردید:

دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد،
غلظت اسید برابر با ۰/۱۰ مولار،
غلظت متاکرزول پرپل برابر با $۱۰^{-۵} \times ۲/۶$ مولار،
غلظت برمید برابر با $۱۰^{-۳} \times ۲/۲$ مولار،
غلظت پریدات برابر با $۱۰^{-۳} \times ۳/۵$ مولار،
طول موج ۵۲۵ نانومتر (طول موج ماکزیمم جذب متاکرزول پرپل)،
زمان ۱۵۰-۱۰ ثانیه از شروع واکنش برای اندازه گیری تغییرات جذب.

۳-۱-۱۴- رسم منحنی کالیبراسیون

در اکثر روشهای تجزیه ای معمولاً از کالیبراسیون استفاده می کنیم، زیرا در تمام روشهای تجزیه ای اندازه گیری مبتنی بر یک کمیت فیزیکی است (مانند جذب، زمان بازداری و...). آنگاه با استفاده از منحنی کالیبراسیون از روی اطلاعات فیزیکی (جذب، زمان بازداری و...) اطلاعات شیمیایی (غلظت) را بدست می آوریم.

در روشی که در این پروژه ارائه می شود، سیگنال مورد اندازه گیری همان زمان بازداری می باشد و کمیت مورد نظر که قرار است از روی منحنی کالیبراسیون بدست آید غلظت است. برای رسم منحنی کالیبراسیون به ترتیب زیر عمل شد:

در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری حجم های مختلفی از محلول های استاندارد آرسنیک (III) با غلظتهای معین اضافه شد. در هر بار پس از افزودن حجم مشخصی از محلول آرسنیک (III) به بالن سایر واکنشگرها در غلظتهای بهینه آنها به ترتیبی که در قسمت (۳-۱-۱۳) بیان شد به محیط اضافه می شده و پس از به حجم رسیدن و همزدن محلول، ۲/۰ میلی لیتر آن به سل دستگاه منتقل می گردید، آنگاه ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول پریدات ۰/۰۷۰ مولار به آن اضافه شده و همزده می شد و سپس در مدت ۱۰ ثانیه در داخل دستگاه قرار می گرفت. آنگاه زمان بازداری به ازاء غلظت مشخصی

از آرسنیک (III) افزوده شده بدست می آمد. منحنی کالیبراسیون از رسم زمان بازداری (T_{ip}) بر حسب غلظت آرسنیک (III) بدست آمد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۸) آمده است. نمودار منحنی کالیبراسیون در شکل (۳-۹) آورده شده است.

با توجه به نتایج مشخص می شود که در شرایط بهینه اسید با غلظت ۰/۱۰ مولار، برمید با غلظت $۲/۲ \times 10^{-3}$ مولار، پریدات با غلظت $۳/۵ \times 10^{-3}$ مولار و متاکرزول پریل با غلظت $۲/۶ \times 10^{-5}$ مولار منحنی کالیبراسیون در دو ناحیه خطی است یکی در ناحیه (۱/۰-۰/۱۰) میکروگرم بر میلی لیتر که در این ناحیه معادله منحنی کالیبراسیون

$$T_{ip} = ۴۹/۲ C_{As} + ۴/۹۲ \quad (n=۱۰)$$

بدست آمده و ضریب همبستگی آن $r = ۰/۹۹۸۰$ می باشد.

دیگری در ناحیه (۳/۰-۱/۰) میلی گرم بر لیتر از غلظت آرسنیک (III) که در این ناحیه

معادله منحنی کالیبراسیون به صورت زیر بدست آمد:

$$T_{ip} = ۱۰/۲۸ C_{As} + ۴۴/۹ \quad (n=۵)$$

که ضریب همبستگی آن $r = ۰/۹۹۵۸$ می باشد. در این رابطه C_{As} غلظت آرسنیک (III)

برحسب میکروگرم بر میلی لیتر و T_{ip} زمان بازداری نمونه بر حسب ثانیه می باشد.

در ترسیم منحنی کالیبراسیون و بدست آوردن معادله منحنی حاصله از روش حداقل مربعات

استفاده گردید. معادلات مربوط به روش حداقل مربعات در زیر آورده شده است:

$$S_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \quad (۱-۳)$$

$$S_{yy} = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} \quad (۲-۳)$$

$$S_{xy} = \sum x_i y_i - \frac{(\sum x_i)(\sum y_i)}{n} \quad (۳-۳)$$

$$\bar{X} = \left(\frac{\sum x_i}{n} \right), \bar{Y} = \left(\frac{\sum y_i}{n} \right) \quad (۴-۳)$$

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad \text{و} \quad a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (۵-۳)$$

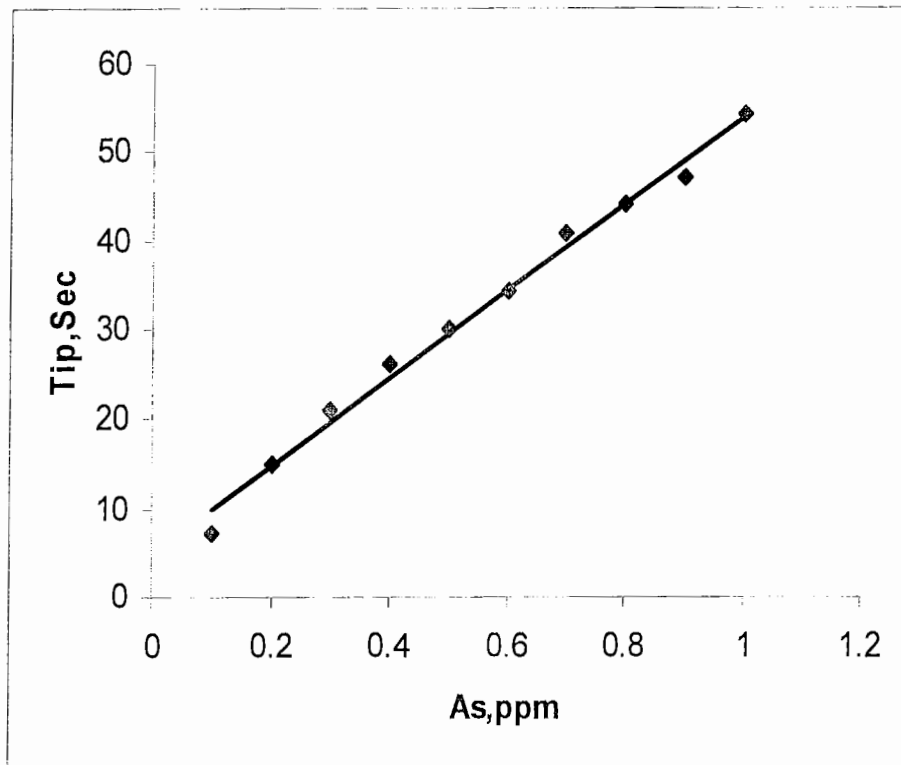
$$r = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}^{1/2} \quad (3-6)$$

در این معادلات n تعداد نقاط، x_i متغیر مورد نظر (غلظت)، y_i متغیر اندازه گیری شده (زمان بازداری نمونه)، a عرض از مبدا منحنی و r ضریب همبستگی منحنی می باشد.

جدول (3-8) تغییرات زمان بازداری نمونه بر حسب غلظت آرسنیک در دامنه (0/10-1/0) میکروگرم بر میلی

لیتر

غلظت آرسنیک بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر	زمان بازداری بر حسب ثانیه
0/10	7/2
0/20	14/9
0/30	21/0
0/40	26/2
0/50	30/1
0/60	34/2
0/70	40/9
0/80	44/0
0/90	47/0
1/0	54/3



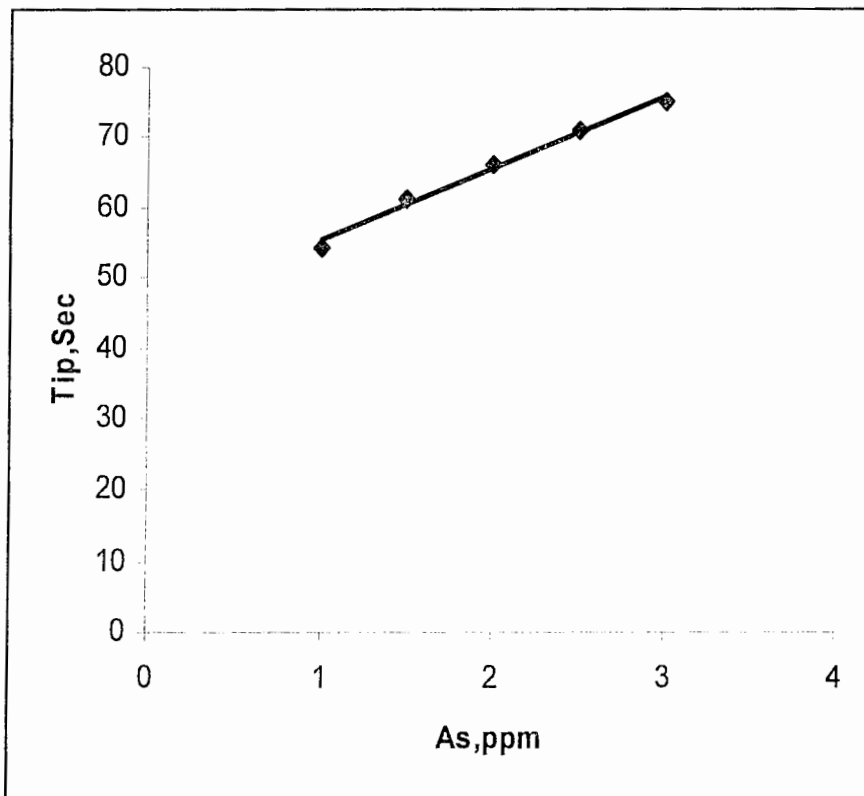
شکل (۳-۹-۱): نمودار منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $(0.1-1.0) \mu\text{g As/ml}$
 شرایط: متاکرزول پرپیل $10^{-5} \times 2/6$ مولار، هیدروکلریک اسید 0.10 مولار، برمید $10^{-2} \times 2/2$ مولار، پریدات $10^{-2} \times 3/5$ مولار، دمای $20/0^{\circ}\text{C}$ ، طول موج 525 نانومتر

جدول (۳-۹) تغییرات زمان بازداری نمونه برحسب غلظت آرسنیک در دامنه (۱/۰-۳/۰) میکروگرم بر میلی

غلظت آرسنیک بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر	زمان بازداری بر حسب ثانیه
۱/۰	۵۴/۳
۱/۵	۶۱/۰
۲/۰	۶۶/۰
۲/۵	۷۱/۰
۳/۰	۷۵/۰

۳-۱-۱۵-روش پیشنهادی برای اندازه گیری آرسنیک (III)

در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، حجم مشخصی از آرسنیک (III)، ۱/۰ میلی لیتر محلول متاکرزول پرپل $10^{-4} \times 2/6$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر از محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۲ مولار را افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از همزدن محلول حاصل، ۲/۰ میلی لیتر از آنرا به سل دستگاه منتقل نموده و در پایان ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول ۰/۰۷۰ مولار سدیم پریدات را به آن افزوده و پس از افتادن آخرین قطره پریدات کرونومتر را روشن گردید. پس از همزدن محلول داخل سل آنرا در مدت ۱۰ ثانیه به دستگاه منتقل نموده و تغییرات جذب بر حسب زمان در طول موج ۵۲۵ نانومتر در فاصله زمانی ۱۵۰-۱۰ ثانیه از شروع واکنش اندازه گیری شد. زمانی که آخرین قطره پریدات به محیط واکنش اضافه می گردد به عنوان زمان شروع واکنش در نظر گرفته شده و زمان بازداری واکنش از روی منحنی تغییرات جذب نمونه برحسب زمان ارزیابی گردید.



شکل (۳-۹-۳): نمودار منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $(1/0 - 3/0) \mu\text{g As/ml}$
 شرایط: متاکرزول پرپیل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، هیدروکلریک اسید $0/10$ مولار، برمید $2/2 \times 10^{-3}$ مولار، پریدات $3/5 \times 10^{-3}$ مولار، دمای $20/0^{\circ}\text{C}$ ، طول موج 525 نانومتر

۳-۱-۱۶-دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش در دامنه خطی منحنی کالیبراسیون، چند محلول با غلظت های متفاوت از آرسنیک(III) در شرایط بهینه انتخاب شدند و بر روی هر نمونه حداقل ۹ اندازه گیری صورت گرفت. با استفاده از زمانهای بازداری برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون، مقدار آرسنیک(III) معادل با زمان بازداری اندازه گیری شده برای هر نمونه محاسبه شد. با استفاده از نتایج حاصله، مقدار متوسط غلظت آرسنیک برای هر نمونه و انحراف استاندارد نسبی نتایج محاسبه شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۰) آورده شده است.

جدول (۳-۱۰) نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش

As(III) موجود میکروگرم بر میلی لیتر	As(III) اندازه گیری شده میکروگرم بر میلی لیتر	RSD% (n=9)	درصد بازیابی
۰/۲۰	۰/۲۱	۵/۰	۱۰۵/۰
۰/۶۰	۰/۵۹	۴/۸	۹۸/۳
۰/۸۰	۰/۸۱	۲/۰	۱۰۱/۳

۳-۱-۱۷-حد تشخیص

حد تشخیص تجربی به عنوان کمترین غلظتی تعریف می شود که سیگنالی تولید کند که S/N حداقل برابر با ۳ داشته باشد که در آن سیگنال متوسط پنج بار اندازه گیری زمان بازداری و نویز نیز انحراف استاندارد زمانهای بازداری اندازه گیری شده می باشد. حد تشخیص عملی برای این روش ۰/۰۸ میکرو گرم بر میلی لیتر برای غلظت آرسنیک (III) بدست آمد.

۳-۱-۱۸-بررسی مزاحمتها و راههای رفع آنها

یکی از مهمترین مراحل در ارائه و بهینه سازی یک روش تجزیه ای، بررسی مزاحمت احتمالی گونه های مختلف، در اندازه گیری گونه مورد نظر، جهت استفاده از روش فوق در تجزیه نمونه های حقیقی است. با بررسی مزاحمت ها می توان به میزان گزینش پذیری یک روش پی برد. بدین منظور مزاحمت احتمالی تعداد زیادی از کاتیونها و آنیونها مورد بررسی قرار گرفت.

با انتخاب یک نمونه حاوی ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر آرسنیک (III) و در شرایط بهینه ابتدا زمان بازداری در غیاب گونه مزاحم در شرایط فوق ۱۰ بار اندازه گیری شد و انحراف استاندارد زمانهای بازداری محاسبه گردید. آنگاه هر یون مزاحم را به میزان ۱۰۰۰ برابر بیشتر از As(III) (از نظر وزنی) وارد محیط کرده و چنانچه زمان بازداری اندازه گیری شده در این حالت در محدوده (Tip ± ۳S) باشد، یعنی مزاحمی در نمونه وجود نداشت، در غیر اینصورت نسبت گونه مزاحم نسبت به آرسنیک (III) به تدریج آنقدر کم می شد تا دیگر مزاحمتی مشاهده نشود. نتایج حاصل از بررسی مزاحمتها در جدول (۱۱-۳) آورده شده است.

جدول (۱۱-۳) بررسی اثر گونه های خارجی و حدمجاز غلظت آنها در محیط واکنش در اندازه گیری

آرسنیک ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر

گونه مورد بررسی	حد مجاز غلظت (نسبت وزنی گونه مورد بررسی به آرسنیک (III))
K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , WO ₄ ²⁻ , Sn ²⁺ As ⁵⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , CN ⁻ , PO ₄ ³⁻ , CH ₃ COO ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Citrate NO ₃ ⁻ , F ⁻	۱۰۰۰
Al ³⁺	۶۰۰
Tartarate, Cr ³⁺	۲۰۰
Fe ³⁺	۱۰۰
Ag ⁺ , MoO ₄ ²⁻	۲۰
NO ₂ ⁻	۸
I ⁻	۲

با توجه به نتایج بدست آمده معلوم گردید که بسیاری از یونها هنگامیکه به میزان ۱۰۰۰ برابر غلظت آرسنیک (III) در محلول وجود داشته باشند، مزاحمتی در تعیین آرسنیک (III) ایجاد نمی کنند. برای رفع مزاحمت کاتیونهای مزاحم می توان از ستون حاوی رزین کاتیونی استفاده نمود.

۳-۱-۱۹- کار برد روش برای نمونه های سنتزی

برای بررسی کارایی یک روش بایستی آن روش را در تجزیه نمونه های حقیقی بکار گرفت. همانطور که قبلاً ذکر شد آرسنیک (III) در پوسته زمین و سنگهای معدنی در مقادیر کم موجود است. به علت در دسترس نبودن نمونه های حقیقی روش پیشنهادی برای اندازه گیری آرسنیک (III) در نمونه های سنتزی بکار گرفته شد.

نمونه های سنتزی تهیه شده از نظر اجزاء تشکیل دهنده تقریباً مشابه بافت نمونه های حقیقی می باشند. در اینجا از محلول دو آلیاژ سنتزی، آب شهر شاهرود و آب معدنی دماوند به عنوان نمونه های سنتزی استفاده شد. اندازه گیری ها با استفاده از روش افزایش استاندارد صورت گرفت. نتایج حاصل از این بررسی ها در جدول (۳-۱۲) آمده است.

ابتدا حجم مورد نیاز از محلول آرسنیک (III) را به یک بالن ۵۰ میلی لیتر منتقل کرده و با آب شهر یا آب معدنی به حجم می رسانیم. آنگاه در هر بار ۱/۰ میلی لیتر از محلول فوق را برداشته و مطابق با روش پیشنهادی در قسمت (۳-۱-۱۵) و با استفاده از شیوه افزایش استاندارد اندازه گیری می شود. اندازه گیریها بر روی آب شهر و آب معدنی هر کدام در دو غلظت از آرسنیک (III) انجام شد و هر اندازه گیری حداقل ۶ بار تکرار گردید.

برای تهیه نمونه های آلیاژ ابتدا حجمهای مورد نیاز از آرسنیک (III) و دیگر یونها را به یک بالن ۵۰ میلی لیتری منتقل نموده و در صورت نیاز با آب مقطر به حجم رسانده می شد. آنگاه در هر بار ۱/۰ میلی لیتر از محلول فوق را برداشته و مطابق با روش پیشنهادی در قسمت (۳-۱-۱۵) و با استفاده از شیوه افزایش استاندارد اندازه گیری می شود.

غلظت هر یک از یونها در آلیاژ شماره ۱، $Pb(II)$ ، $Cu(II)$ ، $Zn(II)$ ، $Sn(II)$ به ترتیب، ۰/۳۵، ۰/۳۵، ۱۴۰ و ۶ میکروگرم بر میلی لیتر می باشد.

غلظت هر یک از یونها در آلیاژ شماره ۲، $Cd(II)$ ، $Al(III)$ ، $Pb(II)$ ، $Cu(II)$ ، $Zn(II)$ ، $Sn(II)$ به ترتیب ۰/۱۰، ۰/۰۱، ۱۶۸، ۱، ۰/۰۱ و ۱۲ میکروگرم بر میلی لیتر می باشد.

جدول (۳-۱۲) نتایج حاصل از اندازه گیری آرسنیک(III) در نمونه های سنتزی

شماره	اجزاء نمونه	AS افزوده شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	AS اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	RSD% (n=6)	درصد بازیابی
۱	Cu(II),Pb(II) Sn(II),Zn(II)	۰/۵۰۰	۰/۵۱۰	۳/۶۰	۱۰۲/۰
۲	Al(III),Cd(II) Cu(II),Pb(II) Sn(II),Zn(II)	۰/۵۰۰	۰/۴۹۴	۴/۲۰	۹۸/۸
۳	آب شهر شاهرود	۰/۳۰۰	۰/۳۱۰	۳/۵۹	۱۰۳/۳
۴	آب شهر شاهرود	۰/۵۰۰	۰/۴۹۴	۴/۱۰	۹۸/۸
۵	آب معدنی دماوند	۰/۲۰۰	۰/۱۹۲	۴/۵۰	۹۶/۰
۶	آب معدنی دماوند	۰/۵۰۰	۰/۴۹۶	۴/۱۰	۹۹/۲

۳-۲- اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفتومتری فنیل هیدرازین بر اساس اثر

بازداری آن در واکنش پریدات با متاکرزول پرپل

۳-۲-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز

کلیه مواد مورد استفاده در این کار، موادی با خلوص تجزیه ای بوده که این مواد همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آنها در جدول (۳-۱۳) آورده شده اند. همچنین از آب دو بار تقطیر برای تهیه محلولها استفاده شد.

جدول ۳-۱۳- مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت	فرمول	ماده
Merck	$C_6H_5N_2H_2Cl$	فنیل هیدرازینیوم کلراید
Merck	HCl	هیدرو کلریک اسید
Merck	$C_{21}H_{18}O_5S$	متاکرزول پرپل
Merck	$NaIO_4$	سدیم پریدات
Merck	KBr	پتاسیم برمید
Merck	NaOH	سدیم هیدروکسید

۳-۲-۲- تهیه محلولهای مادر

محلول $10^{-4} \times 1/0$ مولار فنیل هیدرازین از حل کردن 0.10723 گرم فنیل هیدرازینیوم کلراید در آب و رقیق کردن آن تا حجم 100 میلی لیتر تهیه گردید. محلولهای استاندارد فنیل هیدرازین مورد استفاده برای کارهای بعدی، روزانه از رقیق کردن محلول استاندارد فوق تهیه می شدند.

محلول متاکرزول پرپل $10^{-4} \times 2/6$ مولار، از حل کردن 0.10100 گرم متاکرزول پرپل در 20 میلی لیتر اتانول و رقیق کردن آن تا حجم 100 میلی لیتر تهیه گردید.

محلول هیدروکلریک اسید $1/0$ مولار، از رقیق کردن $8/28$ میلی لیتر اسید غلیظ در بالن حجمی 100 میلی لیتر تهیه شد و در مقابل استاندارد اولیه سدیم کربنات استاندارد گردید.

محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۰ مولار، از حل کردن ۰/۲۳۸۰ گرم پتاسیم برمید در آب و رقیق کردن آن تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر تهیه گردید.

محلول سدیم پریدات ۰/۱۰ مولار از حل کردن ۲/۱۳۹ گرم سدیم پریدات در آب و رقیق کردن آن تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر تهیه گردید.

برای بررسی مزاحمت سایر یونها، محلولهای لازم از حل کردن مقادیر مناسب از نمکهای نیترات، سولفات، سدیم و یا پتاسیم در آب، اسید یا سود تهیه شدند.

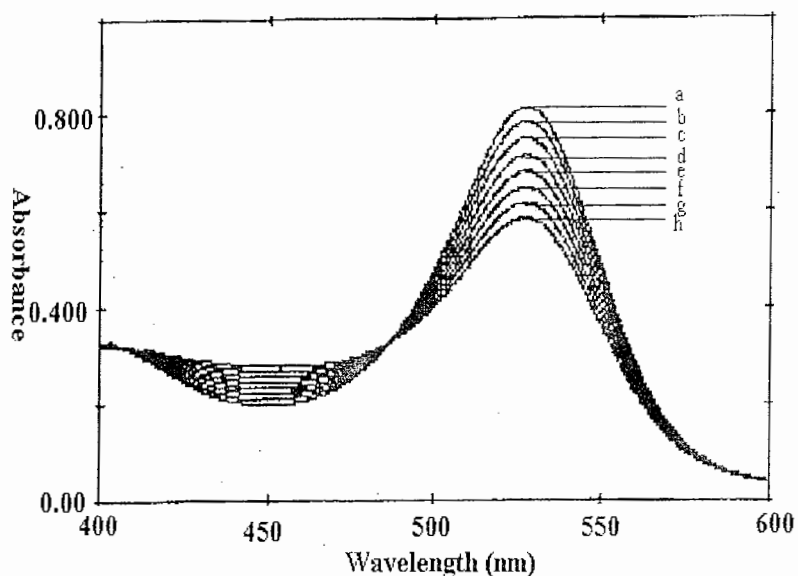
۳-۲-۳- دستگاههای مورد استفاده

برای ثبت طیفهای جذبی و تمام جذب های اندازه گیری شده از یک اسپکتروفتومتر مرئی - ماواره بنفش شیمادزو مدل UV-۱۶۰ با یک جفت سل کوارتز ۱/۰ سانتی متری استفاده شده است. برای تثبیت دما از یک حمام آب n-BIOTEK مدل NB-۳۰۱ استفاده شد. محلولها برای رسیدن به دمای مورد نظر، قبل از مصرف حداقل به مدت نیم ساعت در این حمام به حال خود گذاشته می شدند تا از نظر دمایی به تعادل برسند. برای اندازه گیری زمان از یک زمان سنج استفاده شد.

۳-۲-۴- رسم طیف جذبی

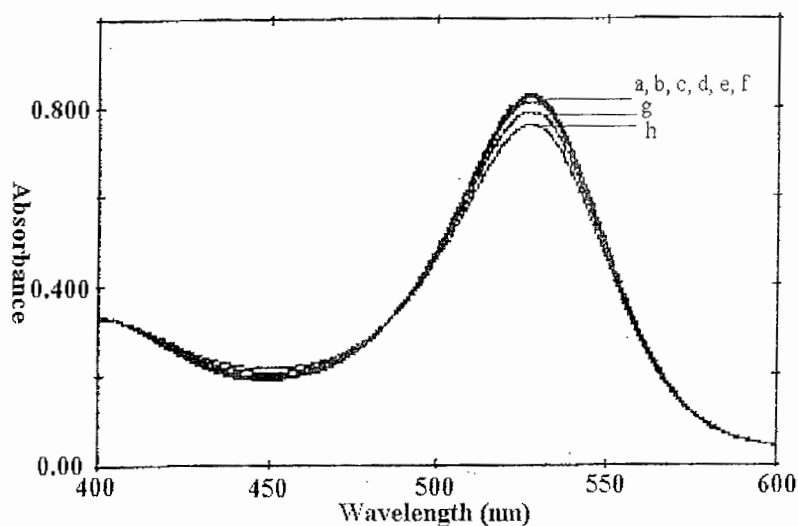
برای ثبت طیف جذبی محلول نمونه به شکل زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر متاکرزول پرپیل $10^{-4} \times 2/6$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار، ۱/۰ میلی لیتر پتاسیم برمید ۰/۰۲۲ مولار و ۱/۰ میلی لیتر فنیل هیدرازین ۱۰۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر افزوده و به حجم رسانده شد. پس از هم زدن محلول ۲/۰ میلی لیتر از آن به سل منتقل شده و ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول سدیم پریدات ۰/۰۵۰ مولار توسط میکروپیپت به آن اضافه شد. با افتادن آخرین قطره پریدات کرومومتر روشن گردید و در عرض ۱۰ ثانیه محتویات سل هم زده و به دستگاه منتقل شد و در محدوده طول موجی ۴۰۰ - ۶۰۰ نانومتر ۸ طیف جذبی متوالی که مدت زمان هر کدام ۱۵ ثانیه بود ثبت گردید. برای گرفتن طیف جذبی از محلول شاهد نیز به شکل فوق عمل شد با این تفاوت که فنیل هیدرازین اضافه نگردید. طیفهای حاصل در شکل (۳-۱۰-۱) و (۳-۱۰-۲) آمده است. مقایسه دو طیف شاهد و نمونه نشان می دهد که با افزایش فنیل هیدرازین به این سیستم، که به عنوان یک بازدارنده بر روی واکنش



شکل (۳-۱۰-۱): تغییرات طیف جذبی سیستم متاکرزول پرپیل - پریدات با زمان

شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار، پریدات $۲/۵ \times 10^{-۲}$ مولار، برمید $۲/۲ \times 10^{-۲}$ مولار، متاکرزول پرپیل $۲/۶ \times 10^{-۵}$ مولار، دمای $۲۰/۰^{\circ}\text{C}$ و در فواصل زمانی (a) ۱۵ (b) ۳۰ (c) ۴۵ (d) ۶۰ (e) ۷۵ (f) ۹۰ (g) ۱۰۵ (h) ۱۲۰ ثانیه از شروع واکنش.



شکل (۳-۱۰-۲): تغییرات طیف جذبی سیستم متاکرزول پرپیل - پریدات - فنیل هیدرازین با زمان

شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار، پریدات $۲/۵ \times 10^{-۲}$ مولار، برمید $۲/۲ \times 10^{-۲}$ مولار، متاکرزول پرپیل $۲/۶ \times 10^{-۵}$ مولار، فنیل هیدرازین ۱۰/۱۰ میکرو مولار، دمای $۲۰/۰^{\circ}\text{C}$ و در فواصل زمانی (a) ۱۵ (b) ۳۰ (c) ۴۵ (d) ۶۰ (e) ۷۵ (f) ۹۰ (g) ۱۰۵ (h) ۱۲۰ ثانیه از شروع واکنش.

کاتالیزوری عمل می‌کند، جذب برای مدت زمانی ثابت می‌شود که به آن زمان القایی (Tip) گویند. بنابراین در حضور فنیل هیدرازین شدت باند جذبی در طول موج ماکزیمم ۵۲۵ نانومتر با گذشت زمان کندتر کاهش می‌یابد بطوریکه منحنیهای a, b, c, d, e, f تقریباً در یک مکان ظاهر می‌شوند و دارای جذب یکسانی هستند. زمان القاء که از روی منحنی های جذب - زمان ارزیابی می‌گردد، به عنوان سیگنال تجزیه ای در اندازه گیری کمی فنیل هیدرازین به روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری انتخاب گردید.

۳-۲-۵- روش کار

به منظور دستیابی به بهترین حد تشخیص و حساسیت، نیاز بود پارامترهای مختلفی که روی سرعت واکنش و در نتیجه زمان بازداری فنیل هیدرازین بر واکنش پدیدات بامتاکرزول پرپل در محیط هیدروکلریک اسید دخالت دارند بهینه شوند. برای بهینه کردن این پارامترها از محلولهای شاهد و نمونه استفاده گردید. کلیه محلولهای مورد استفاده در حمام آب $20/0^{\circ}\text{C}$ قرار می‌گرفت. برای ساختن محلول نمونه به طریق زیر عمل شد:

در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، حجمهای مشخصی از فنیل هیدرازین، متاکرزول پرپل، هیدروکلریک اسید و پتاسیم برمید اضافه می‌گردید. محلول حاصل توسط آب مقطر تا حجم ۱۰ میلی لیتر رقیق می‌شد. پس از هم زدن و یکنواخت کردن محلول، دقیقاً ۲/۰ میلی لیتر از آن به سل دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل شده، آنگاه توسط میکرو پیپت ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول سدیم پدیدات را به آن افزوده و با افتادن آخرین قطره پدیدات کرومومتر روشن می‌گردید. پس از یکنواخت کردن محلول داخل سل در مدت ۱۰ ثانیه، سل به داخل دستگاه منتقل می‌شد. سپس تغییرات جذب نسبت به زمان در طول موج ۵۲۵ نانومتر در محدوده زمانی ۱۵۰-۱۰ ثانیه از شروع واکنش ثبت می‌گردید.

برای ساختن محلول شاهد و ثبت تغییرات جذب آن نسبت به زمان به ترتیب بالا عمل می‌شد با این تفاوت که به محلول شاهد، فنیل هیدرازین اضافه نمی‌گردید.

۳-۲-۶- بررسی پارامترها و بهینه کردن شرایط واکنش

پارامترهایی که این پروژه مورد بررسی قرار گرفته اند به ترتیب عبارتند از:

۱- غلظت هیدروکلریک اسید ۲- غلظت برمید ۳- غلظت پریدات ۴- غلظت متاکرزول پریل ۵- اثر
دما ۶- اثر قدرت یونی.

از آنجائیکه متغیرهای مختلف در سرعت واکنش تأثیر چندانی روی همدیگر نداشتند، از بین روشهای مختلف در بهینه سازی پارامترها از روش یک متغیر در یک زمان، استفاده شد، بدین صورت که همه پارامترها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتری که بایستی بهینه شود، تغییر داده می شد. برای بهینه کردن پارامترهای غلظتی نیز، حجم های مختلفی از محلول گونه مورد نظر با غلظت مشخص و ثابت به مخلوط واکنش اضافه می گردید و جهت ثابت ماندن حجم کلی محلول (۱۰ میلی لیتر) میزان آب مقطر به تناسب تغییر داده می شد. به منظور اطمینان از صحت اندازه گیریها هر اندازه گیری، حداقل دو مرتبه تکرار می شد. کمیت مورد اندازه گیری در بهینه کردن فاکتورهای فوق اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه ($\Delta A_b - \Delta A_s$) در فاصله زمانی ۱۵۰-۱۰ ثانیه پس از شروع واکنش است.

۳-۲-۷- بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید

برای بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید روی سیگنال اندازه گیری شده در محدوده غلظتی ۱۴ - ۰/۰۲۰ مولار به ترتیب زیر عمل می شد:

برای محلول نمونه ابتدا در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۱/۰ میلی لیتر محلول ۱۰۰/۰ میکرومولار فنیل هیدرازین، ۱/۰ میلی لیتر از محلول $2/6 \times 10^{-4}$ مولار متاکرزول پریل، حجم های مختلف از هیدروکلریک اسید ۱۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر از محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲ مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده می شد. پس از مخلوط و یکنواخت نمودن آن، ۲/۰ میلی لیتر از محلول فوق را برداشته و به سل دستگاه منتقل نموده آنگاه توسط میکرو پیپت ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱۰ مولار سدیم پریدات را به آن اضافه نموده و با افتادن آخرین قطره از پریدات کرونومتر روشن می شد. پس از همگن نمودن محلول موجود در سل در مدت ۱۰ ثانیه از شروع واکنش، سل را به داخل دستگاه منتقل نموده و تغییرات جذب نسبت به زمان در فاصله زمانی ۱۵۰-۱۰ ثانیه از شروع واکنش اندازه گیری می شد. برای محلول شاهد هم به همان ترتیب بالا عمل می شد، با این تفاوت که به آن فنیل هیدرازین اضافه نمی گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۴) آمده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که تا غلظت ۰/۱۰ مولار اسید به تدریج ΔA_b افزایش یافته و از

آن به بعد سیگنال کل رو به کاهش می گذارد. نمودار تغییرات سیگنال اندازه گیری شده در غلظت‌های مختلف اسید در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. لذا غلظت اسید برابر با ۰/۱۰ مولار برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۱۴) تأثیر غلظت اسید روی تغییرات جذب شاهد و نمونه

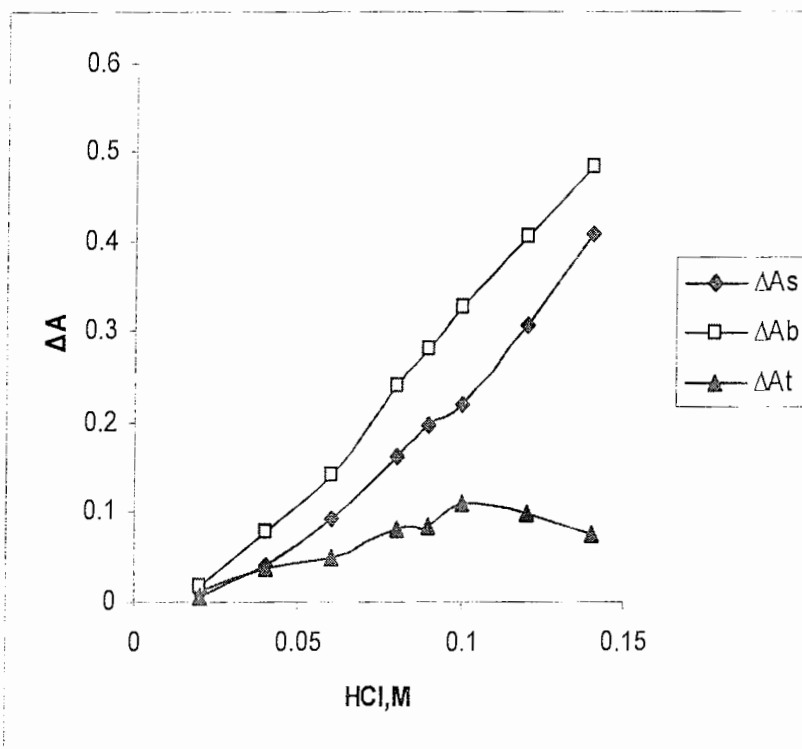
غلظت HCl (M)	$\Delta \bar{A}_s$	$\Delta \bar{A}_b$	$\Delta \bar{A}_b - \Delta \bar{A}_s$
۰/۰۲۰	۰/۰۱۱	۰/۰۱۸	۰/۰۰۷
۰/۰۴۰	۰/۰۴۰	۰/۰۷۷	۰/۰۳۷
۰/۰۶۰	۰/۰۹۲	۰/۱۴۲	۰/۰۵۰
۰/۰۸۰	۰/۱۶۱	۰/۲۴۱	۰/۰۸۰
۰/۰۹۰	۰/۱۹۸	۰/۲۸۲	۰/۰۸۴
۰/۱۰	۰/۲۱۹	۰/۳۲۷	۰/۱۰۹
۰/۱۲	۰/۳۰۶	۰/۴۰۶	۰/۱۰۰
۰/۱۴	۰/۴۰۹	۰/۴۸۵	۰/۰۷۶

۳-۲-۸- بررسی اثر غلظت برمید

برای بررسی اثر غلظت برمید روی تغییرات جذب شاهد و نمونه و در محدوده غلظتی

$$10^{-3} \times 2/8 - 4/0 \times 10^{-4} \text{ مولار به ترتیب زیر عمل شد:}$$

برای محلول نمونه ابتدا در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر محلول فنیل هیدرازین ۱۰۰/۰ میکرومولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول متاکرزول پرپیل $2/6 \times 10^{-4}$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار و حجمهای مختلفی از محلول پتاسیم برمید ۰/۲۰ مولار افزوده می‌شد و پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول، ۲/۰ میلی لیتر از آن به سل دستگاه منتقل می‌گردید. آنگاه توسط میکرو پیپت ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول پریدات ۰/۱۰ مولار را به آن افزوده و با افتادن آخرین قطره پریدات، کرومومتر روشن می‌شد. محلول داخل سل پس از همزدن و همگن شدن در مدت ۱۰ ثانیه به داخل دستگاه منتقل شده و تغییرات جذب بر حسب زمان در طول



شکل (۳-۱۱): بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید روی تغییرات جذب شاهد و نمونه
 شرایط: متاکرزول پرپیل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، برمید $2/0 \times 10^{-3}$ مولار، پریدات $5/0 \times 10^{-3}$ مولار، فنیل هیدرازین $10/0$
 میکرومولار، دمای $20/0^{\circ}\text{C}$ ، طول موج 525 نانومتر، فاصله زمانی 10 تا 150 ثانیه از شروع واکنش.

موج ۵۲۵ نانومتر در فاصله زمانی ۱۵۰-۱۰ ثانیه از شروع واکنش ثبت می شد. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل می شد با این تفاوت که فنیل هیدرازین اضافه نمی گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۵) آورده شده است. نمودار تغییرات سیگنال اندازه گیری شده بر حسب غلظت برمید در شکل (۳-۱۲) آمده است. با توجه به نمودار غلظت بهینه برمید $2/2 \times 10^{-3}$ مولار است که در این غلظت بالاترین حساسیت را خواهیم داشت.

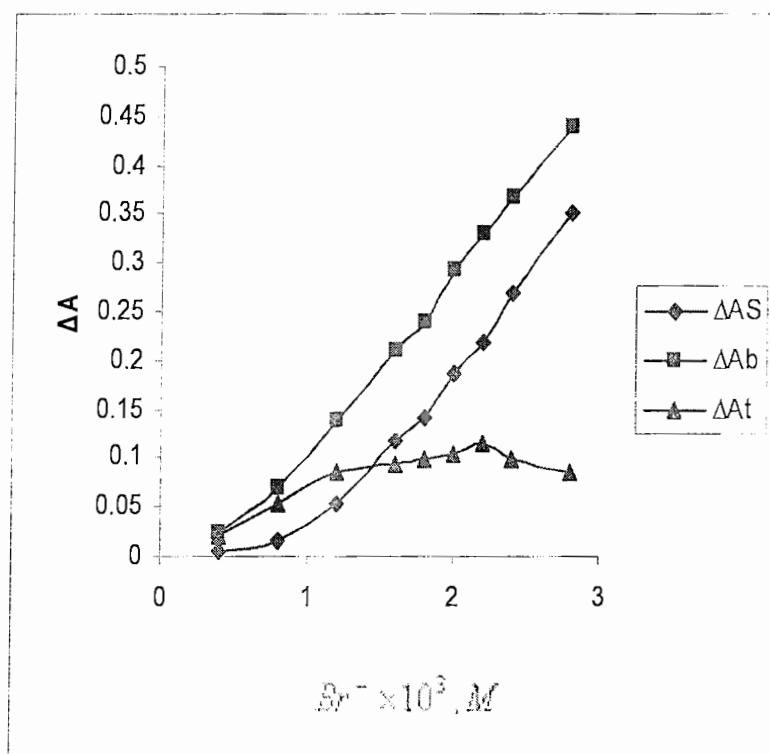
جدول (۳-۱۵) تأثیر غلظت برمید روی تغییرات جذب شاهد و نمونه

$10^3 \times$ غلظت برمید (M)	$\Delta \bar{A}_s$	$\Delta \bar{A}_b$	$\Delta \bar{A}_b - \Delta \bar{A}_s$
۰/۴۰	۰/۰۰۵	۰/۰۲۵	۰/۰۲۰
۰/۸۰	۰/۰۱۵	۰/۰۶۹	۰/۰۵۴
۱/۲	۰/۰۵۴	۰/۱۳۹	۰/۰۸۵
۱/۶	۰/۱۱۶	۰/۲۰۹	۰/۰۹۳
۱/۸	۰/۱۴۱	۰/۲۴۰	۰/۰۹۹
۲/۰	۰/۱۸۷	۰/۲۹۲	۰/۱۰۵
۲/۲	۰/۲۱۷	۰/۳۳۱	۰/۱۱۴
۲/۴	۰/۲۶۸	۰/۳۶۶	۰/۰۹۸
۲/۸	۰/۳۵۲	۰/۴۳۸	۰/۰۸۶

۳-۲-۹- بررسی اثر غلظت سدیم پیریدات

اثر پیریدات بر روی سیگنال اندازه گیری شده در محدوده غلظتی $5/0 \times 10^{-3}$ - $1/0 \times 10^{-3}$ مولار بررسی گردید. بدین منظور به ترتیب زیر عمل می شد:

ابتدا محلولهایی با غلظتهای مختلف از ۰/۰۲ مولار تا ۰/۱۰ مولار از پیریدات از محلول ۰/۲۰ مولار آن تهیه گردید. برای تهیه محلول نمونه در هر بار به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر از محلول ۱۰۰/۰ میکرومولار فنیل هیدرازین، ۱/۰ میلی لیتر از محلول $2/6 \times 10^{-4}$ مولار متاکرزول پرپل، ۱/۰ میلی لیتر از هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر از محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۲ مولار در یک بالن



شکل (۳-۱۲) بررسی اثر غلظت برمید بر اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه.

شرایط: متاکرزول پریل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، هیدروکلریک اسید $0/10$ مولار، پیریدات $5/0 \times 10^{-3}$ ، فنیل هیدرازین $10/0$ میکرو مولار، دمای $20/0^\circ C$ ، طول موج 525 نانومتر، فاصله زمانی 10 تا 150 ثانیه از شروع واکنش.

حجمی ۱۰ میلی لیتر ریخته و به حجم رسانده شد. پس از همزدن و یکنواخت کردن این محلول دقیقاً ۲/۰ میلی لیتر از آنرا به سل دستگاه منتقل کرده و آنگاه در هر بار ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول سدیم پریدات را (که با غلظتهای مختلف تهیه شده بود) به آن افزوده و با افتادن آخرین قطره پریدات کرومومتر روشن می گردید. محلول داخل سل پس از یکنواخت شدن در مدت ۱۰ ثانیه در دستگاه قرار داده می شد. آنگاه تغییرات جذب بر حسب زمان در طول موج ۵۲۵ نانومتر در فاصله زمانی ۱۰ تا ۱۵۰ ثانیه از شروع واکنش ثبت می گردید.

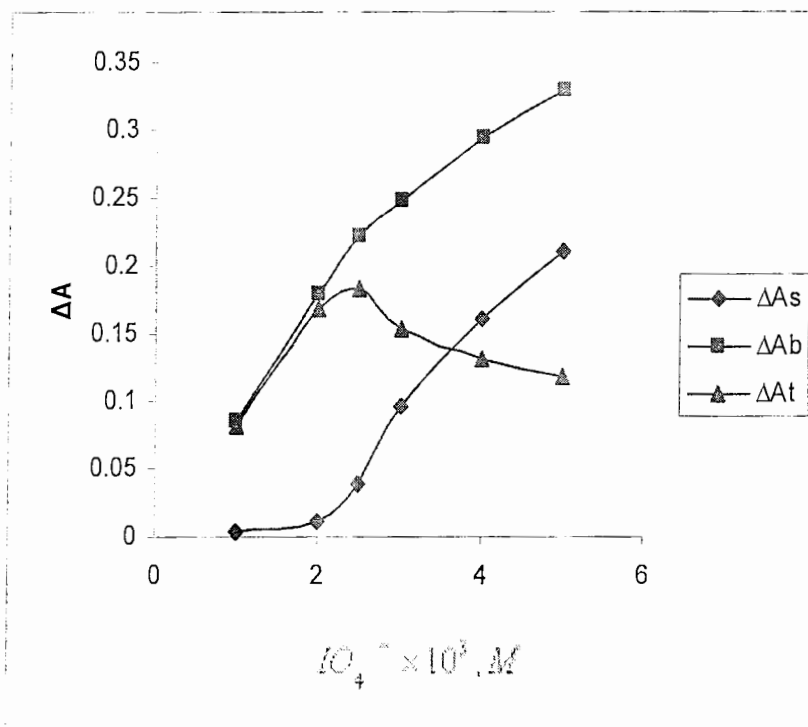
برای تهیه محلول شاهد کلیه مراحل بالا تکرار می شد با این تفاوت که به محلول شاهد فنیل هیدرازین اضافه نمی گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۶) آورده شده است. نمودار اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه نیز در شکل (۳-۱۳) آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده معلوم می گردد که غلظت $2/5 \times 10^{-3}$ مولار پریدات ماکزیم حساسیت را ایجاد می کند. لذا این غلظت به عنوان غلظت بهینه برای پریدات انتخاب گردید و در مطالعات بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۳-۱۶) تأثیر غلظت پریدات روی تغییرات جذب شاهد و نمونه

$10^3 \times \text{غلظت پریدات (M)}$	$\Delta \bar{A}_s$	$\Delta \bar{A}_b$	$\Delta \bar{A}_b - \Delta \bar{A}_s$
۱/۰	۰/۰۰۳	۰/۰۸۵	۰/۰۸۲
۲/۰	۰/۰۱۲	۰/۱۸۰	۰/۱۶۸
۲/۵	۰/۰۳۹	۰/۲۲۲	۰/۱۸۳
۳/۰	۰/۰۹۶	۰/۲۴۹	۰/۱۵۳
۴/۰	۰/۱۶۲	۰/۲۹۴	۰/۱۳۲
۵/۰	۰/۲۱۱	۰/۳۲۹	۰/۱۱۸

۳-۲-۱۰- بررسی غلظت متاکرزول پریل

آخرین واکنشگری که مورد بررسی قرار گرفت، متاکرزول پریل بود زیرا تصور می شد که کمترین اثر را داشته باشد. برای بررسی اثر غلظت متاکرزول پریل از غلظت $5/2 \times 10^{-6}$ تا $3/7 \times 10^{-5}$ مولار به ترتیب زیر عمل می شد:



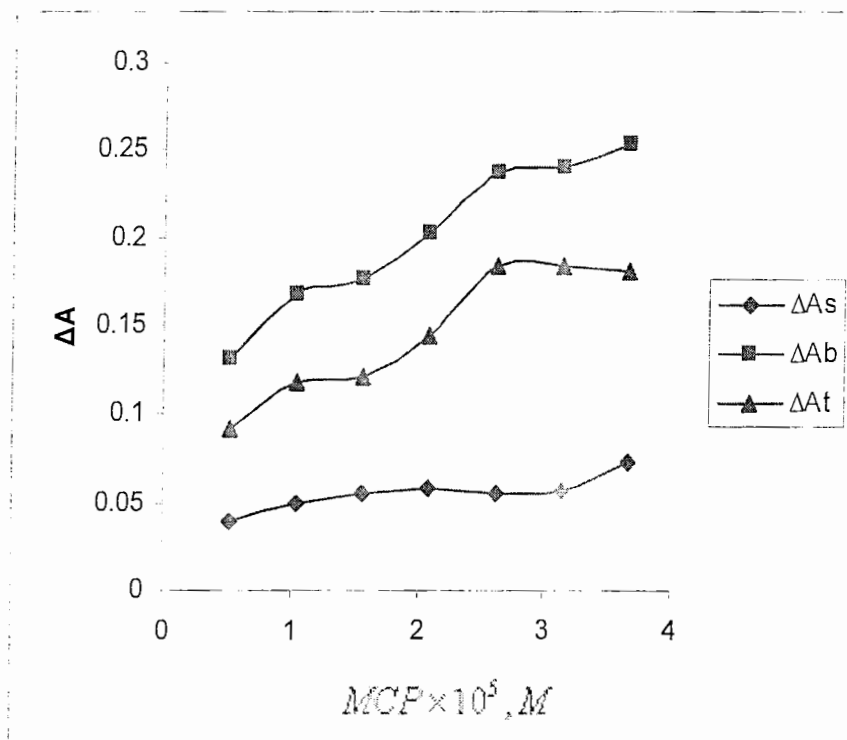
شکل (۳-۱۳): بررسی اثر غلظت پریدات بر اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه.

شرایط: متاکرزول پرپل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، هیدروکلریک اسید $0/10$ مولار، برمید $2/2 \times 10^{-3}$ ، فنیل هیدرازین $10/0$ میکرو مولار، دمای $20/0^\circ C$ ، طول موج 525 نانومتر، فاصله زمانی 10 تا 150 ثانیه از شروع واکنش.

برای محلول نمونه، در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر محلول فنیل هیدرازین ۱۰۰/۰ میکرومولار، حجمهای متفاوتی از محلول $۲/۶ \times 10^{-۴}$ مولار متاکرزول پرپیل، ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر از محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۲ مولار اضافه می گردید. پس از به حجم رساندن و همگن کردن محلول، ۲/۰ میلی لیتر از آن به سل دستگاه منتقل می شد. سپس ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول ۰/۰۵۰ مولار پیریدات به آن افزوده شده و با افتادن آخرین قطره پیریدات کرومومتر روشن می گردید. پس از همزدن و همگن نمودن محلول داخل سل، سل به دستگاه منتقل شده و تغییرات جذب بر حسب زمان در فاصله ۱۵۰-۱۰ ثانیه از شروع واکنش ثبت می گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل می شد با این تفاوت که محلول فنیل هیدرازین اضافه نمی گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۷) آورده شده است. نمودار تغییرات سیگنال اندازه گیری شده نیز در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش غلظت متاکرزول پرپیل تا $۲/۶ \times 10^{-۵}$ مولار اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه افزایش یافته و در غلظت های بالاتر از آن تقریباً ثابت می شود. لذا غلظت $۳/۱ \times 10^{-۵}$ مولار به عنوان غلظت بهینه متاکرزول پرپیل انتخاب شد.

جدول (۳-۱۷) تأثیر غلظت متاکرزول پرپیل روی اختلاف تغییر جذب شاهد و نمونه

$10^5 \times$ غلظت متاکرزول پرپیل (M)	$\Delta \bar{A}_s$	$\Delta \bar{A}_b$	$\Delta \bar{A}_b - \Delta \bar{A}_s$
۰/۵۲	۰/۰۳۹	۰/۱۳۱	۰/۰۹۲
۱/۰۵	۰/۰۵۰	۰/۱۶۸	۰/۱۱۸
۱/۶	۰/۰۵۵	۰/۱۷۶	۰/۱۲۱
۲/۱	۰/۰۵۸	۰/۲۰۲	۰/۱۴۴
۲/۶	۰/۰۵۵	۰/۲۳۸	۰/۱۸۳
۳/۱	۰/۰۵۷	۰/۲۴۰	۰/۱۸۳
۳/۷	۰/۰۷۳	۰/۲۵۳	۰/۱۸۰



شکل (۳-۱۴): بررسی اثر غلظت متاکروزول پریل بر اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه

شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار، برمید $۲/۲ \times ۱۰^{-۳}$ مولار، پریدات $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ مولار، فنیل هیدرازین ۰/۰۱ میکرو مولار، دمای $۲۰/۰^{\circ}C$ ، طول موج ۵۲۵ نانومتر، فاصله زمانی ۱۰ تا ۱۵۰ ثانیه از شروع واکنش.

۳-۲-۱۱- بررسی اثر دما

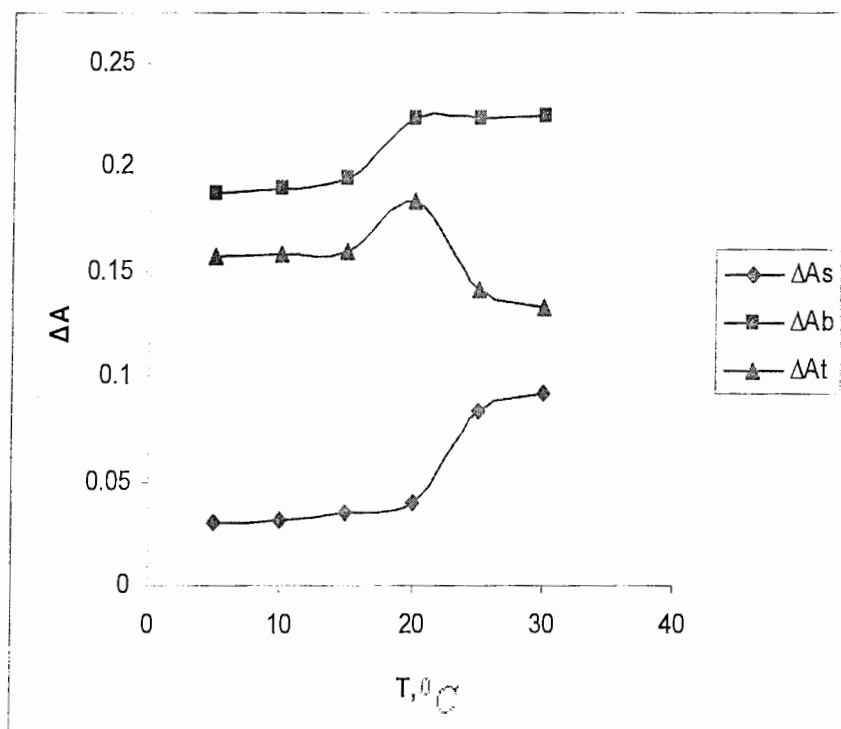
تأثیر دما روی تغییرات جذب شاهد و نمونه و سیگنال کل در فاصله زمانی ۱۵۰-۱۰ ثانیه از شروع واکنش برای محدوده دمایی ۳۰/۰-۵/۰ درجه سانتیگراد در غلظت ۱۰/۰ میکرومولار فنیل هیدرازین بررسی شد. برای انجام این کار کلیه محلولها قبل از استفاده به مدت نیم ساعت در حمام آب با دمای مورد نظر قرار می گرفتند تا به تعادل برسند. نتایج این بررسی در جدول (۳-۱۸) آورده شده است. نمودار تغییرات جذب شاهد و نمونه نیز در شکل (۳-۱۵) آمده است. همانطوری که مشاهده می شود اختلاف تغییرات جذب محلولهای شاهد و نمونه تا دمای ۲۰/۰ درجه با افزایش دما افزایش می یابد و در دماهای بالاتر این نسبت به تدریج کاهش می یابد. با توجه به اینکه در دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد سیگنال کل ماکزیمم بوده و نیز دمای محیط به هنگام کار کردن ۲۰/۰ درجه بود، دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول (۳-۱۸) تأثیر دما روی اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه

دما بر حسب درجه سانتیگراد	$\Delta \bar{A}_s$	$\Delta \bar{A}_b$	$\Delta \bar{A}_b - \Delta \bar{A}_s$
۵/۰	۰/۰۳۰	۰/۱۸۷	۰/۱۵۷
۱۰/۰	۰/۰۳۲	۰/۱۹۰	۰/۱۵۸
۱۵/۰	۰/۰۳۵	۰/۱۹۵	۰/۱۶۰
۲۰/۰	۰/۰۴۰	۰/۲۲۴	۰/۱۸۴
۲۵/۰	۰/۰۸۳	۰/۲۲۴	۰/۱۴۱
۳۰/۰	۰/۰۹۲	۰/۲۲۵	۰/۱۳۳

۳-۲-۱۲- بررسی اثر قدرت یونی

عامل دیگری که روی سرعت واکنشهای شیمیایی موثر است و مورد بررسی قرار گرفت، قدرت یونی بود. برای بررسی اثر قدرت یونی از نمک پتاسیم نیترات استفاده شد.



شکل (۳-۱۵): بررسی اثر دما بر اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه

شرایط: متاکرزول پرپیل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، هیدروکلریک اسید $0/10$ مولار، برمید $2/2 \times 10^{-2}$ مولار، پریدات $2/5 \times 10^{-2}$ مولار، فنیل هیدرازین $10/10$ میکرو مولار، طول موج 525 نانومتر، فاصله زمانی 10 تا 150 ثانیه از شروع واکنش.

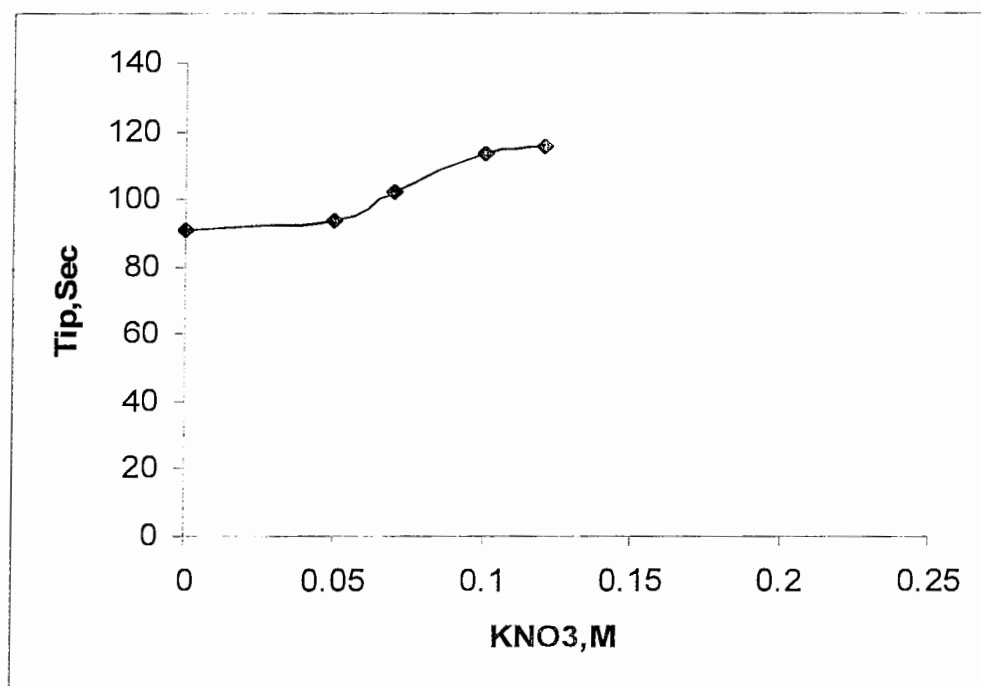
در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری حجمهای مختلفی از محلول پتاسیم نیترات ۱/۰ مولار اضافه می شد. آنگاه ۱/۰ میلی لیتر محلول فنیل هیدرازین ۱۰۰/۰ میکرومولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول^۴ ۱۰×۲/۶ مولار متاکرزول پرپیل، ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار و ۱/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۲ مولار به آن افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده می شد. پس از همزدن و یکنواخت نمودن محلول، ۲/۰ میلی لیتر از آن را به سل دستگاه منتقل نموده، آنگاه ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول پریدات ۰/۰۵۰ مولار به آن افزوده و با افتادن آخرین قطره پریدات کرونومتر روشن می گردید. پس از همزدن محلول داخل سل در مدت ۱۰ ثانیه از شروع واکنش، سل در داخل دستگاه قرار داده می شد. میزان (Tip) یا زمان بازداری واکنش از روی منحنی تغییرات جذب نمونه بر حسب زمان بوسیله روش گرافیکی همانگونه که در شکل (۳-۱-۱۲) ذکر شد، بدست می آید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۹) آمده است. نمودار مورد نظر در شکل (۳-۱۶) آورده شده است. همانطوری که مشاهده می شود تا غلظت ۰/۱۲ مولار از پتاسیم نیترات قدرت یونی محلول به طور محسوسی بر زمان بازداری واکنش اثر نمی گذارد.

جدول (۳-۱۹) تأثیر قدرت یونی بر زمان بازداری واکنش نمونه

غلظت پتاسیم نیترات (M)	Tip (sec)
۰/۰۰	۹۱/۰
۰/۰۵۰	۹۳/۸
۰/۰۷	۱۰۱/۹
۰/۱۰	۱۱۳/۲
۰/۱۲	۱۱۵/۵

۳-۲-۱۳- شرایط بهینه

با توجه به نتایج حاصل از بررسیهای انجام شده مناسب ترین شرایط برای تعیین و اندازه گیری فنیل هیدرازین به ترتیب زیر انتخاب گردید:



شکل (۳-۱۶): بررسی اثر قدرت یونی بر زمان بازداري واکنش نمونه

شرایط: متاکرزول پرپیل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، هیدروکلریک اسید $0/10$ مولار، برمید $2/2 \times 10^{-3}$ مولار، پریدات $2/5 \times 10^{-3}$ مولار، فنیل هیدرازین $10/0$ میکرو مولار، دمای $20/0^{\circ}\text{C}$ ، طول موج 525 نانومتر، فاصله زمانی 10 تا 150 ثانیه از شروع واکنش.

دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد،

غلظت اسید برابر با ۰/۱۰ مولار،

غلظت رنگ برابر با $۲/۶ \times ۱۰^{-۵}$ مولار،

غلظت برمید برابر با $۲/۲ \times ۱۰^{-۳}$ مولار،

غلظت پیریدات برابر با $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ مولار،

فاصله زمانی ۱۰ تا ۱۵۰ ثانیه پس از شروع واکنش برای اندازه‌گیری تغییرات جذب و

طول موج ۵۲۵ نانومتر (طول موج ماکزیمم جذب متاکرزول پرپل)

۳-۲-۱۴- رسم منحنی کالیبراسیون

در روشی که در این کار ارائه می‌شود، سیگنال مورد اندازه‌گیری همان زمان بازداری می‌باشد و کمیت مورد نظر که قرار است از روی منحنی کالیبراسیون بدست آید، غلظت است. برای رسم منحنی کالیبراسیون به ترتیب زیر عمل می‌شد:

در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری حجم‌های مختلفی از محلولهای استاندارد فنیل هیدرازین با غلظتهای معین اضافه شد. در هر بار پس از افزودن حجم مشخصی از فنیل هیدرازین به بالن سایر واکنشگرها در غلظتهای بهینه آنها به ترتیبی که در قسمت (۳-۲-۱۳) بیان شد به محیط اضافه شد و پس از به حجم رساندن و همزدن محلول، ۲/۰ میلی لیتر از آن به سل دستگاه منتقل شد، آنگاه ۰/۱۰ میلی لیتر از پیریدات ۰/۰۵۰ مولار به آن اضافه شده و همزده می‌شد و سپس در مدت ۱۰ ثانیه در داخل دستگاه قرار می‌گرفت. آنگاه زمان بازداری به ازاء غلظت مشخصی از فنیل هیدرازین افزوده شده بدست می‌آمد. منحنی کالیبراسیون از رسم زمان بازداری بر حسب غلظت فنیل هیدرازین بدست آمد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۰) آمده است. نمودار منحنی کالیبراسیون در شکل (۳-۱۷) آورده شده است.

با توجه به نتایج مشخص می‌شود که در شرایط بهینه اسید با غلظت ۰/۱۰ مولار و برمید با غلظت $۲/۲ \times ۱۰^{-۳}$ مولار و پیریدات با غلظت $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ مولار، متاکرزول پرپل با غلظت $۲/۶ \times ۱۰^{-۵}$ مولار منحنی کالیبراسیون تنها در ناحیه (۱۰/۰-۱/۰) میکرومولار خطی است که در این ناحیه معادله منحنی کالیبراسیون به صورت

$$T_{ip} = ۸/۹۹۱۵ C_{ph} + ۰/۲۲۶۷$$

$$(n=۱۰)$$

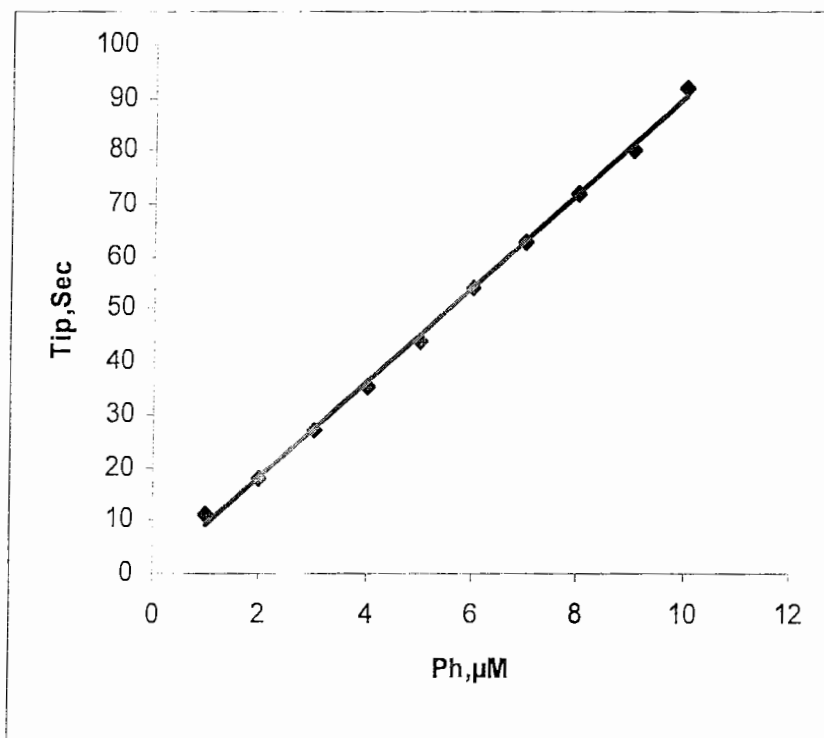
با ضریب همبستگی $r = 0.9993$ بدست آمده است. در این رابطه (Tip) زمان بازداری بر حسب ثانیه و C_{ph} غلظت فنیل هیدرازین بر حسب میکرومولار می باشد.

جدول (۳-۲) تغییرات زمان بازداری نمونه بر حسب غلظت فنیل هیدرازین در دامنه (۱۰/۰-۱/۰) میکرومولار

زمان بازداری (ثانیه)	غلظت فنیل هیدرازین (میکرومولار)
۱۱/۰	۱/۰
۱۸/۰	۲/۰
۲۷/۰	۳/۰
۳۵/۴	۴/۰
۴۴/۰	۵/۰
۵۴/۰	۶/۰
۶۳/۰	۷/۰
۷۲/۰	۸/۰
۸۰/۴	۹/۰
۹۲/۰	۱۰/۰

۳-۲-۱۵- روش پیشنهادی برای اندازه گیری فنیل هیدرازین

در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، حجم مشخصی از فنیل هیدرازین به گونه ای که غلظت آن در محدوده غلظتی (۱۰/۰-۱/۰) میکرومولار باشد، ۱۰ میلی لیتر محلول متاکرزول پریل $2/6 \times 10^{-4}$ مولار، ۱۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۱۰ مولار و ۱۰ میلی لیتر محلول پتاسیم برمید 0.22 مولار را افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده می شد. پس از همزدن محلول حاصل، ۲/۰ میلی لیتر از آنرا به سل دستگاه منتقل نموده و در پایان ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول 0.50 مولار سدیم پریدات را به آن افزوده و پس از افتادن آخرین قطره پریدات کرومومتر روشن می شد. پس از همزدن محلول داخل سل آنرا در مدت ۱۰ ثانیه به دستگاه منتقل نموده و تغییرات جذب را بر حسب زمان در طول موج ۵۲۵ نانومتر در فاصله زمانی ۱۵۰-۱۰ ثانیه از شروع واکنش ثبت می گردید. زمانی که



شکل (۳-۱۷): نمودار منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی Ph ($1/0-10/0$) μM

شرایط: متاکرزول پرپیل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، هیدروکلریک اسید $0/10$ مولار، برمید $2/2 \times 10^{-3}$ مولار، پریدات

$2/5 \times 10^{-3}$ مولار، دمای $20/0^\circ\text{C}$ ، طول موج 525 نانومتر.

آخرین قطره پریدات به محیط واکنش اضافه می گردد به عنوان زمان شروع واکنش در نظر گرفته می شد. زمان بازداری از روی منحنی تغییرات جذب نمونه برحسب زمان ارزیابی می شود.

۳-۲-۱۶-دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش در دامنه خطی منحنی کالیبراسیون، چند محلول با غلظت های متفاوت از فنیل هیدرازین انتخاب شدند و بر روی هر نمونه حداقل ۶ اندازه گیری در شرایط بهینه صورت گرفت. با استفاده از زمانهای بازداری برای هر نمونه و منحنی کالیبراسیون، مقدار فنیل هیدرازین معادل با زمان بازداری اندازه گیری شده برای هر نمونه محاسبه شد. با استفاده از نتایج حاصله، مقدار متوسط غلظت فنیل هیدرازین برای هر نمونه و انحراف استاندارد نسبی نتایج محاسبه شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۱) آورده شده است.

جدول (۳-۲۱) نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش

فنیل هیدرازین موجود (میکرومولار)	فنیل هیدرازین اندازه گیری شده (میکرومولار)	RSD% (n=6)	درصد بازیابی
۳/۰۰	۳/۱۴	۲/۰۵	۱۰۴/۷
۵/۰۰	۴/۸۷	۱/۳	۹۷/۴
۷/۰۰	۷/۱۱	۰/۸۶	۱۰۱/۶

۳-۲-۱۷-حد تشخیص

حد تشخیص تجربی به عنوان کمترین غلظتی تعریف می شود که سیگنالی تولید کند که S/N سیگنال حداقل برابر با ۳ باشد که در آن سیگنال متوسط پنج بار اندازه گیری زمان بازداری و نویز نیز انحراف استاندارد زمانهای بازداری اندازه گیری شده می باشد. حد تشخیص عملی این روش ۰/۰۲ میکرومولار برای غلظت فنیل هیدرازین بدست آمد.

۳-۲-۱۸-بررسی مزاحمتها و راههای رفع آنها

یکی از مهمترین مراحل در ارائه و بهینه سازی یک روش تجزیه ای بررسی مزاحمت احتمالی گونه های مختلف در اندازه گیری گونه مورد نظر، جهت استفاده از روش فوق در تجزیه نمونه های

حقیقی است. بدین منظور مزاحمت احتمالی تعداد زیادی از کاتیونها و آنیونها مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی مزاحمت ها می توان به میزان گزینش پذیری یک روش پی برد.

با انتخاب یک نمونه حاوی ۵/۰ میکرومولار فنیل هیدرازین و در شرایط بهینه ابتدا زمان بازداری در غیاب گونه مزاحم در شرایط فوق ۱۰ بار اندازه گیری شد و انحراف استاندارد زمانهای بازداری محاسبه گردید. آنگاه هر یون مزاحم را به میزان ۱۰۰۰ برابر وزنی بیشتر از فنیل هیدرازین وارد محیط کرده و چنانچه زمان بازداری اندازه گیری شده در این حالت در محدوده $(T_{ip} \pm 3S)$ باشد، یعنی مزاحمی در نمونه وجود نداشت، در غیر اینصورت نسبت گونه مزاحم نسبت به فنیل هیدرازین به تدریج آنقدر کم می شد تا دیگر مزاحمتی مشاهده نشود. نتایج حاصل از بررسی مزاحمتها در جدول (۳-۲۲) آورده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده معلوم گردید که بسیاری از یونها هنگامیکه به میزان هزار برابر غلظت فنیل هیدرازین در محلول وجود داشته باشند، مزاحمتی در تعیین فنیل هیدرازین ایجاد نمی کنند.

برای رفع مزاحمت برخی از کاتیونها از جمله Fe^{+3} ، Cr^{+3} و Hg^{+2} از محلول EDTA استفاده شد. با در نظر گرفتن حد مزاحمت EDTA که تا ۱۰۰۰ برابر وزنی نسبت به فنیل هیدرازین مزاحم نبود، توانستیم حد مزاحمت این سه یون را به ترتیب تا ۱۰۰۰، ۱۰۰ و ۱۰۰ برابر بهبود دهیم.

برای رفع مزاحمت Cu^{+2} از محلول سیترات استفاده شد. با توجه به اینکه یون سیترات، خود، تا هزار برابر وزنی نسبت به فنیل هیدرازین هیچگونه مزاحمتی ایجاد نمی کرد، توسط این محلول توانستیم حد مزاحمت Cu^{+2} را به ۵۰۰ برابر وزنی نسبت به فنیل هیدرازین ارتقاء دهیم.

در نهایت با در نظر گرفتن حد مزاحمت اورتوفنانتروپین که تا ۵۰۰ برابر وزنی نسبت به فنیل هیدرازین مزاحمتی نداشت، از این محلول برای برطرف کردن مزاحمت Fe^{+2} استفاده شد. به این ترتیب توانستیم حد مزاحمت Fe^{+2} را به ۱۰ برابر وزنی نسبت به فنیل هیدرازین برسانیم.

۳-۲-۱۹-کاربرد روش برای نمونه های سنتزی

برای بررسی کارایی یک روش بایستی آن روش را در تجزیه نمونه های حقیقی بکار گرفت. به علت در دسترس نبودن نمونه های حقیقی، روش پیشنهادی برای اندازه گیری فنیل هیدرازین در نمونه های سنتزی بکار گرفته شد.

جدول (۳-۲۲) بررسی اثر گونه های خارجی و حدمجاز غلظت آنها در محیط واکنش در اندازه گیری

فنیل هیدرازین $5/0 \mu M$

حد مجاز (نسبت وزنی گونه مورد بررسی به فنیل هیدرازین)	گونه مورد بررسی
۱۰۰۰	$Ba^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+$ $Mn^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, WO_4^{2-}$ $, CN^-, CH_3COO^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, Zn^{2+},$ NO_3^-
۸۰۰	F^-, Al^{3+}
۵۰۰	$CO_3^{2-}, NO_2^-, Cr^{3+}$
۱۰۰	$PO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, Fe^{3+}$
۵۰	Hg^{2+}
۲۰	Ag^+
۱۰	Cu^{2+}
۱	$Cr_2O_7^{2-}$
<۱	Fe^{2+}

نمونه های سنتزی تهیه شده از نظر اجزاء تشکیل دهنده تقریباً مشابه بافت نمونه های حقیقی می باشند. در اینجا از آب شهر شاهرود و آب معدنی دماوند به عنوان نمونه های سنتزی استفاده شد. اندازه گیری ها با استفاده از روش افزایش استاندارد صورت گرفت. نتایج حاصل از این بررسی ها در جدول (۳-۲۳) آمده است.

برای تهیه نمونه های سنتزی، ابتدا حجم مورد نیاز از محلول فنیل هیدرازین را به یک بالن ۵۰ میلی لیتر منتقل کرده و با آب شهر یا آب معدنی به حجم رسانده شد. آنگاه در هر بار $1/0$ میلی لیتر از محلول فوق را برداشته و مطابق با روش پیشنهادی در قسمت (۳-۲-۱۵) و با استفاده از شیوه

افزایش استاندارد اندازه گیری گردید. اندازه گیریها بر روی آب شهر و آب معدنی هر کدام در سه غلظت از فنیل هیدرازین انجام شد و هر اندازه گیری حداقل ۶ بار تکرار گردید.

جدول (۳-۲۳) نتایج حاصل از اندازه گیری فنیل هیدرازین در نمونه های سنتزی

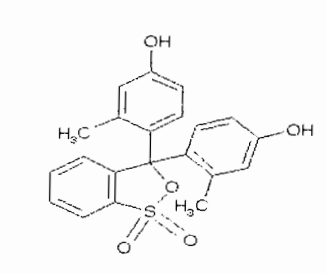
شماره	نمونه	فنیل هیدرازین افزوده شده (میکرومولار)	فنیل هیدرازین اندازه گیری شده (میکرومولار)	RSD% (n=6)	درصد بازیابی
۱	آب شهر شاهرود	۳/۰۰	۲/۹۰	۱/۹۷	۹۶/۷
۲	آب شهر شاهرود	۵/۰۰	۵/۰۲	۱/۸۳	۱۰۰/۴
۳	آب شهر شاهرود	۷/۰۰	۶/۹۸	۰/۶۳	۹۹/۷
۴	آب معدنی دماوند	۲/۰۰	۱/۹۱	۱/۷۹	۹۵/۵
۵	آب معدنی دماوند	۴/۰۰	۴/۱۴	۱/۲۰	۱۰۳/۵
۶	آب معدنی دماوند	۶/۰۰	۵/۹۴	۱/۴۷	۹۹/۰

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

۴-۱- اثر بازدارندگی آرسنیک (III) بر اکسیداسیون متاکرزول پرپل توسط پریدات در حضور برمید

متاکرزول پرپل (MCP) رنگی است که در شیمی تجزیه استفاده شده است. برای مثال، از این رنگ به عنوان یک شناساگر اسید و باز، در تعیین سینتیکی برمید [۴۹]، نیتريت و نترات [۵۰] استفاده شده است. ساختار گسترده این ترکیب در شکل (۴-۱) آورده شده است.



شکل (۴-۱): ساختار گسترده متاکرزول پرپل

نتایج نشان می دهد که سرعت واکنش متاکرزول پرپل و سدیم پریدات در دمای اتاق و در محیط اسیدی کند است. افزایش سرعت واکنش در حضور یون برمید، این حقیقت را بیان می کند که یون پریدات با یون برمید واکنش می دهد و محصول Br_2 را تولید می کند. محصول Br_2 با متاکرزول پرپل واکنش می دهد و آنرا به یک ماده بی رنگ تبدیل می کند و یک چرخه کاتالیزوری شکل می گیرد. در نتیجه، جذب متاکرزول پرپل در طول موج ماکزیمم ۵۲۵ نانومتر با زمان کاهش می یابد (شکل ۱-۳-۱). در حضور آرسنیک (III) سرعت این واکنش کاهش می یابد که احتمالاً ناشی از واکنش آرسنیک (III) با پریدات یا Br_2 تولید شده می باشد. بنابراین همانطور که در شکل (۱-۳-۲) نشان داده شده است، در حضور آرسنیک (III)، سرعت واکنش کاهش می یابد و یک زمان القاء بوجود می آید. مطالعات بیشتر نشان داده اند که زمان القاء به طور خطی با افزایش غلظت آرسنیک (III) افزایش می یابد. بنابراین زمان القاء که از روی منحنیهای جذب - زمان مخلوط واکنش در طول موج ماکزیمم ۵۲۵ نانومتر ارزیابی می شود به عنوان سیگنال تجزیه ای در اندازه گیری کمی آرسنیک (III) بکار گرفته شد.

۴-۱-۱-۱-۱-۱ نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط

چون اثر غلظت اسید بر سرعت واکنش از سایر عوامل موثر در واکنش بیشتر است لذا غلظت اسید به عنوان اولین پارامتر در محدوده غلظتی $0/12 - 0/20$ مولار مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت اسید قدرت اکسید کنندگی پریدات افزایش یافته و سرعت واکنشهای کاتالیزوری و بازداری شده نیز افزایش می یابد. با توجه به نتایج بدست آمده در غلظتهای کم اسید، با افزایش غلظت اسید سرعت واکنش شاهد بیشتر از نمونه افزایش می یابد. بنابراین تا غلظت $0/10$ مولار اسید، اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه به تدریج زیاد می شود تا اینکه در غلظتهای بالاتر از $0/10$ مولار سرعت واکنش نمونه نسبت به شاهد به تدریج زیاد می شود و اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه دوباره به تدریج کم می شود. بنابراین غلظت $0/10$ مولار اسید به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

اثر غلظت پریدات در محدوده غلظتی $10^{-3} \times 7/0 - 10^{-3} \times 1/0$ مولار و شرایط بهینه هیدروکلریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت پریدات قدرت اکسید کنندگی پریدات افزایش یافته، در نتیجه سرعت واکنشهای شاهد و نمونه افزایش می یابد. چنانچه در شکل (۳-۳)

مشاهده می‌شود با افزایش غلظت پریدات تا $10^{-3} \times 3/5$ مولار سیگنال اندازه گیری شده و حساسیت روش افزایش می‌یابد و در غلظتهای بالاتر از $10^{-3} \times 3/5$ مولار از پریدات سیگنال اندازه گیری شده کاهش می‌یابد که علت آن افزایش بیشتر تغییرات جذب نمونه نسبت به شاهد می‌باشد. بنابراین غلظت $10^{-3} \times 3/5$ مولار به عنوان غلظت بهینه پریدات انتخاب گردید.

وابستگی حساسیت روش به غلظت پتاسیم برمید در محدوده غلظتی $10^{-3} \times 2/4 - 10^{-4} \times 8/0$ مولار و غلظتهای بهینه هیدروکلریک اسید و پریدات بررسی شد. با توجه به شکل (۳-۴) مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت پتاسیم برمید تغییرات جذب شاهد و نمونه زیاد می‌شود. اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه در $10^{-3} \times 2/2$ مولار به بیشترین مقدار خود می‌رسد. این امر را می‌توان به حضور یون برمید به عنوان کاتالیزور نسبت داد. با افزایش غلظت کاتالیزور سرعت واکنشهای شاهد و نمونه افزایش یافته و نتیجه تغییرات جذب آنها در فاصله زمانی ۱۵۰ - ۱۰ ثانیه نیز افزایش می‌یابد. بنابراین غلظت $10^{-3} \times 2/2$ مولار به عنوان غلظت بهینه برمید انتخاب شد.

در شرایط بهینه هیدروکلریک اسید $0/10$ مولار، سدیم پریدات $10^{-3} \times 3/5$ مولار و پتاسیم برمید $10^{-3} \times 2/2$ در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد حساسیت روش با افزایش غلظت متاکرزول پرپل از $10^{-6} \times 5/2$ تا $10^{-5} \times 2/3$ مولار به تدریج زیاد می‌شود و سپس ثابت می‌ماند. زیرا با افزایش غلظت متاکرزول پرپل تا $10^{-5} \times 2/3$ مولار سرعت واکنش شاهد بیشتر از نمونه افزایش می‌یابد و در غلظتهای بالاتر سرعت هر دو به یک میزان افزایش می‌یابد، در نتیجه سیگنال کل تقریباً ثابت است. برای جلوگیری از تغییرات زیاد سیگنال در اثر خطا در برداشتن غلظت مورد نظر از متاکرزول پرپل غلظت $10^{-5} \times 2/6$ مولار متاکرزول پرپل به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

اثر دما بر سرعت واکنش کاتالیزوری و بازداري در محدوده $30/0 - 5/0$ درجه سانتیگراد در غلظتهای بهینه واکنشگرها بررسی گردید. نتایج موجود در جدول (۳-۶) نشان می‌دهد که تا دمای $20/0$ درجه سانتیگراد اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه افزایش یافته و در دماهای بالاتر این نسبت به تدریج کم می‌شود. زیرا در ابتدا تا دمای $15/0$ درجه سرعت واکنش شاهد بیشتر از نمونه است لذا سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در دمای $20/0$ درجه به ماکزیمم می‌رسد و سپس به علت افزایش بیشتر سرعت واکنش نمونه سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه در

دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد سیگنال کل ماکزیمم بوده و نیز دمای محیط به هنگام کار کردن ۲۰/۰ درجه بود، این دما به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

اثر قدرت یونی بر روی زمان القاء واکنش (سیگنال تجزیه ای در رسم منحنی کالیبراسیون) تحت شرایط بهینه و توسط پتاسیم نیترات ۱/۰ مولار مطالعه گردید. نتایج حاصل از این بررسی نشان می دهد که زمان القاء واکنش با افزایش قدرت یونی محلول تا غلظت ۰/۱۵ مولار پتاسیم نیترات به میزان کمی افزایش می یابد که این تغییرات قابل ملاحظه نمی باشد.

۴-۱-۲-۱-۴-ارقام شایستگی روش

نتایج حاصل از بررسی ها نشان می دهد که در شرایط بهینه، منحنی درجه بندی در دو ناحیه (۰/۱-۱/۰) و (۱/۰-۳/۰) میکروگرم بر میلی لیتر خطی است که معادله مربوط و مقدار ضریب همبستگی آن در بخش (۳-۱-۱۴) آمده است. بنابراین با استفاده از این دو ناحیه می توان غلظت‌های پایینتر و بالاتر از آرسنیک را به طور کمی اندازه گیری کرد.

مقدار انحراف استاندارد نسبی برای اندازه گیری های تکراری در غلظت‌های ۰/۲۰، ۰/۶۰ و ۰/۸۰ میکرو گرم بر میلی لیتر به ترتیب برابر با ۵/۰، ۴/۸ و ۲/۰ درصد بدست آمد که نشان دهنده دقت نسبتاً خوب روش است. مقادیر درصد بازبایی نشان داده شده در جدول (۳-۱۰) نیز بیانگر صحت خوب روش می باشد. مقدار حد تشخیص تجربی روش برابر با ۰/۰۸ میکروگرم بر میلی لیتر بدست آمد.

نتایج حاصل از بررسی مزاحمتها که در جدول (۳-۱۱) آمده است نشان می دهد که روش پیشنهادی انتخابگری بالایی در تعیین آرسنیک (III) دارد.

۴-۱-۳-۱-۴-تجزیه نمونه های سنتزی

روش پیشنهادی در اندازه گیری آرسنیک (III) در نمونه های دو آلیاژ سنتزی و نمونه های آب با بافت‌های متفاوت به کار گرفته شد. نتایج موجود در جدول (۳-۱۲) نشان می دهد که با دقت و صحت خوبی می توان آرسنیک (III) را در بافت‌های مختلف اندازه گیری نمود.

۴-۲- اثر بازداری فنیل هیدرازین بر اکسیداسیون متاکرزول پرپل توسط پریدات در

حضور برمید

نتایج نشان می دهد که سرعت واکنش متاکرزول پرپل و سدیم پریدات در دمای اتاق و در محیط اسیدی کند است. در حضور یون برمید، سرعت این واکنش افزایش می یابد. افزایش سرعت واکنش احتمالا به این دلیل است که یون پریدات با یون برمید واکنش می دهد و محصول Br_2 را تولید می کند. محصول Br_2 با متاکرزول پرپل واکنش می دهد و آنرا به یک ماده بی رنگ تبدیل می کند و یک چرخه کاتالیزوری شکل می گیرد. در نتیجه، جذب متاکرزول پرپل در طول موج ماکزیمم ۵۲۵ نانومتر با زمان کاهش می یابد (شکل ۳-۱۰-۱). بنابراین همانطور که در شکل (۳-۱۰-۲) نشان داده شده است، در حضور فنیل هیدرازین، سرعت واکنش کاهش می یابد که احتمالا ناشی از واکنش فنیل هیدرازین با پریدات یا Br_2 تولید شده می باشد، در نتیجه یک زمان القاء بوجود می آید. مطالعات بیشتر نشان داده اند که زمان القاء به طور خطی با افزایش غلظت فنیل هیدرازین افزایش می یابد. بنابراین زمان القاء که از روی منحنیهای جذب - زمان مخلوط واکنش در طول موج ماکزیمم ۵۲۵ نانومتر ارزیابی می شود به عنوان سیگنال تجزیه ای در اندازه گیری کمی فنیل هیدرازین بکار گرفته شد.

۴-۲-۱- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط

چون اثر غلظت اسید بر سرعت واکنش از سایر عوامل موثر در واکنش بیشتر است لذا غلظت اسید به عنوان اولین پارامتر در محدوده غلظتی ۱۴/۰ - ۲۰/۰ مولار مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت اسید قدرت اکسید کنندگی پریدات افزایش یافته و سرعت واکنشهای کاتالیزوری و بازداری شده نیز با افزایش غلظت اسید افزایش می یابد. با توجه به نتایج بدست آمده در غلظتهای کم اسید با افزایش غلظت اسید سرعت واکنش شاهد بیشتر از نمونه افزایش می یابد. بنابراین تا غلظت ۱۰/۰ مولار اسید تغییرات جذب شاهد و نمونه به تدریج زیاد می شود تا اینکه در غلظتهای بالاتر از ۱۰/۰ مولار سرعت واکنش نمونه نسبت به شاهد به تدریج زیاد می شود و اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه دوباره کم می شود. بنابراین غلظت ۱۰/۰ مولار اسید به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

وابستگی حساسیت روش به غلظت پتاسیم برمید در محدوده غلظتی $2/8 \times 10^{-2}$ - $4/0 \times 10^{-4}$ مولار و غلظت بهینه هیدروکلریک اسید بررسی شد. با توجه به شکل (۳-۱۲) مشاهده می شود که با افزایش غلظت پتاسیم برمید تغییرات جذب شاهد و نمونه زیاد می شود. اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه در $2/2 \times 10^{-3}$ مولار به بیشترین مقدار خود می رسد. این امر را می توان به حضور یون برمید به عنوان کاتالیزور نسبت داد که با افزایش غلظت کاتالیزور سرعت واکنشهای شاهد و نمونه افزایش یافته و نتیجه تغییرات جذب آنها در فاصله زمانی ۱۵۰-۱۰ ثانیه نیز افزایش می یابد. بنابراین غلظت $2/2 \times 10^{-3}$ مولار به عنوان غلظت بهینه برمید انتخاب شد.

اثر غلظت پریدات در محدوده غلظتی $5/0 \times 10^{-3}$ - $1/0 \times 10^{-3}$ مولار و شرایط بهینه هیدروکلریک اسید و برمید مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت پریدات قدرت اکسید کنندگی پریدات در نتیجه سرعت واکنشهای شاهد و نمونه افزایش می یابد. چنانچه در شکل (۳-۱۳) مشاهده می شود با افزایش غلظت پریدات تا $2/5 \times 10^{-3}$ مولار سیگنال اندازه گیری شده و حساسیت روش افزایش می یابد و در غلظتهای بالاتر از $2/5 \times 10^{-3}$ مولار از پریدات سیگنال اندازه گیری شده کاهش می یابد که علت آن کاهش اثر بازداری فنیل هیدرازین و در نتیجه افزایش سرعت واکنش نمونه و در نهایت افزایش بیشتر تغییرات جذب نمونه نسبت به شاهد می باشد. بنابراین غلظت $2/5 \times 10^{-3}$ مولار به عنوان غلظت بهینه پریدات انتخاب گردید.

در شرایط بهینه هیدروکلریک اسید $0/10$ مولار، سدیم پریدات $2/5 \times 10^{-3}$ مولار و پتاسیم برمید $2/2 \times 10^{-3}$ در دمای $20/0$ درجه سانتیگراد حساسیت روش با افزایش غلظت متاکرزول پرپل از $5/2 \times 10^{-6}$ تا $2/6 \times 10^{-5}$ مولار به تدریج زیاد می شود و سپس ثابت می ماند. زیرا با افزایش غلظت متاکرزول پرپل $2/1 \times 10^{-5}$ مولار سرعت واکنش شاهد بیشتر از نمونه افزایش می یابد و در غلظتهای بالاتر سرعت هر دو به یک میزان افزایش می یابد در نتیجه سیگنال کل تقریباً ثابت است. برای جلوگیری از تغییرات زیاد سیگنال در اثر خطا در برداشتن غلظت مورد نظر از متاکرزول پرپل غلظت $2/6 \times 10^{-5}$ مولار متاکرزول پرپل به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

اثر دما بر سرعت واکنش کاتالیزوری و بازداری در محدوده $5/0$ - $30/0$ درجه سانتیگراد در غلظتهای بهینه واکنشگرها بررسی گردید. نتایج موجود در جدول (۳-۱۷) نشان می دهد که تا دمای $20/0$ درجه سانتیگراد اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه افزایش یافته و در دماهای بالاتر این

نسبت به تدریج کم می شود. زیرا در ابتدا تا دمای ۱۵/۰ درجه سرعت واکنش شاهد بیشتر از نمونه است. لذا سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در دمای ۲۰/۰ درجه به ماکزیمم می‌رسد و سپس به علت افزایش بیشتر سرعت واکنش نمونه سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه در دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد سیگنال کل ماکزیمم بوده و نیز دمای محیط به هنگام کار کردن ۲۰/۰ درجه بود، این دما به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

اثر قدرت یونی بر روی زمان القاء واکنش (سیگنال تجزیه‌ای در رسم منحنی کالیبراسیون) تحت شرایط بهینه و توسط پتاسیم نیترات ۱/۰ مولار مطالعه گردید. نتایج حاصل از این بررسی نشان می‌دهد که زمان القاء واکنش تا غلظت ۰/۱۲ مولار پتاسیم نیترات افزایش قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهد. افزایش ناچیز زمان القاء واکنش که نشان دهنده کاهش سرعت واکنش نمونه است احتمالاً نشان دهنده این واقعیت است که دو گونه با بار مخالف در مرحله تعیین کننده سرعت دخالت دارند.

۴-۲-۲-۴-ارقام شایستگی روش

نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که در شرایط بهینه در ناحیه ۱۰/۰-۱/۰ میکرومولار از منحنی درجه بندی یک رابطه خطی بین زمان بازداری و غلظت فنیل هیدرازین وجود دارد که معادله مربوط و مقدار ضریب همبستگی آن در بخش (۳-۲-۱۴) آمده است.

مقدار انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری‌های تکراری در غلظتهای ۳/۰، ۵/۰ و ۷/۰ میکرو مولار به ترتیب برابر با ۲/۰۵، ۱/۳ و ۰/۸۶ درصد بدست آمد که نشان دهنده دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۲۱) نیز بیانگر صحت روش می‌باشد. مقدار حد تشخیص تجربی با نسبت سیگنال به نوفه برابر ۳، نیز ۰/۰۲ میکرومولار بدست آمد.

نتایج حاصل از بررسی مزاحمتها که در جدول (۳-۲۲) آمده است نیز نشان می‌دهد که اکثر یونها مزاحمت جدی در اندازه‌گیری فنیل هیدرازین ایجاد نمی‌کنند. مزاحمت یونهای SCN⁻ و As⁺³ به دلیل اثر بازدارندگی مشابه آنها بر واکنش می‌باشد.

۴-۲-۳-تجزیه نمونه های سنتزی

روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری فنیل هیدرازین در نمونه های آب به کار گرفته شد. نتایج

موجود در جدول (۳-۲۳) نشان می دهد که این روش دارای دقت و صحت خوبی در اندازه گیری فنیل هیدرازین در نمونه های آبی می باشد.

۴-۳- مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روشهای موجود

در این بخش روش پیشنهادی برای اندازه گیری آرسنیک (III) و فنیل هیدرازین با دیگر روشهای موجود برای اندازه گیری آنها که در بخش های (۱-۱-۴) و (۱-۲-۲) به آنها اشاره شده بود، مقایسه شده اند. این مقایسه از لحاظ ارقام شایستگی، هزینه روش، پیچیدگی، جنبه های زیست محیطی و سرعت می باشد و برتریهای روش پیشنهادی را نسبت به این روشها بیان می کند.

۴-۳-۱- اندازه گیری آرسنیک (III)

همانطور که در بخش (۱-۱-۴) بیان شد، روشهای متعددی برای اندازه گیری آرسنیک (III) ارائه شده است. معمولا روشهای سینتیکی - کاتالیتیکی دارای حساسیت بالاتری هستند. بسیاری از روشهای اسپکتروفتومتری گزارش شده برای اندازه گیری آرسنیک (III) نیاز به دستگاه های گران قیمت تری نسبت به روش پیشنهادی می باشند [۳۰، ۳۲، ۳۸ و ۴۶]. برخی از این روشها نیز مستلزم مراحل پیچیده و طولانی هستند [۳۳، ۳۶، ۳۷، ۳۸، ۴۱ و ۴۶]. روشهایی نیز وجود دارند که تنها قادر به اندازه گیری آرسنیک کل می باشند [۴۶]. روشهای کروماتوگرافی بکار رفته برای تعیین آرسنیک [۴۳] به علت استفاده از حلال آلی، مشکل آلودگی محیط زیست را به همراه دارند.

روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری ارائه شده برای اندازه گیری آرسنیک (III) یک روش جدید، سریع و حساس بوده، نیاز به مواد و دستگاه های گرانقیمت ندارد، مشکلات زیست محیطی ایجاد نمی کند و نیاز به مراحل پیچیده و طولانی ندارد.

۴-۳-۲- اندازه گیری فنیل هیدرازین

برخی از روشهای گزارش شده برای اندازه گیری فنیل هیدرازین در بخش (۱-۲-۲)، روشهای تیریمتری می باشند [۵۶]. این روشها دارای حد تشخیص بالا و حساسیت پایینی نسبت به روش پیشنهادی بوده و به مقادیر بیشتری از نمونه نیاز دارند. بعلاوه برای نمونه های پیچیده مناسب نمی باشند. برخی از روشهای گزارش شده برای اندازه گیری فنیل هیدرازین، [۵۵، ۶۱] دارای حد تشخیص بالاتری نسبت به روش پیشنهادی می باشد.

روش سینتیکی- اسپکتروفتومتری ارایه شده برای اندازه گیری فنیل هیدرازین یک روش ساده، جدید، سریع و حساس بوده و بسیاری از مشکلات روشهای ذکر شده را ندارد.

مراجع

- [۱] - م. عرب چم جنگلی، اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفتومتری رودیم بر اساس اثر کاتالیزوری آن بر اکسایش نیل بلو بوسیله سدیم پریدات و روش تزریق در جریان پیوسته، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۶.
- [۲] - پایگاه ملی داده های علوم زمین، اطلاعات مواد معدنی.
- [۳] - ج. - ا - دافی، کلیات شیمی معدنی، ترجمه س. ج. صابونچی و ح. کی پور، انتشارات دانشگاه بوعلی سینا همدان، چاپ اول، ۱۳۷۰، صفحه ۲۳۶ - ۲۱۵.
- [۴] - م. عابدینی، شیمی نافلزات و عناصر نیم رسانا، انتشارات فاطمی، چاپ دوم، دی ماه ۱۳۶۷، ۱۵۳.
- [۵] - غ. ع. پارسافر و ب. نجفی، سینتیک شیمیایی (مبانی و کاربردها)، مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، چاپ اول ۱۳۷۸، ۲۳ - ۱.
- [۶] - ق. باقریان دهقی، اندازه گیری مقادیر کم سلنیم و تیوسولفات به روش سینتیکی اسپکتروفتومتری، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۳.
- [7] - D. A. Skoog, and J. J. leary, *Principle of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, 1992.
- [8] - J. D. Ingle, and S. r. Crouch, *Spectorchemical Analysis*, Prentice - Hall, 1988.
- [9] - H. Kaiser, *Anaytical Chemistry*, 1987, 42, 100.
- [10] - 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, Eds., Interscience, New York, 1959, Chapter 1.
- [11] - H. A. Mottola, *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, Johan Wiley & Sons, 1988.
- [12] - E. B. Sandell and I. M. Kolthoff, *Journal of American Chemical Society.*, 1934, 56, 1426.
- [13] - D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, *Fundamental of Analytical Chemistry*, 6th ed. Philadelphia: Sanderrs College Publishing, 1985.

- [14] - G. D. Chirstian and J. E. O'Relly, *Instrumental Analysis*, 2nd ed. Prentice - Hall, 1986.
- [15] - D. P. Bendito and M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1988.
- [16] - H. A. Mottola, *Critical Review of Analytical Chemistry*, 1975, 4, 229.
- [17] - P. R. Bontchev, *Talanta*, 1970, 17, 499.
- [18] - J. D. Ingle, Jr. and S. R. Crouch, *Analytical Chemistry*, 1971, 43, 697.
- [19] - L. G. Papa, J. H. Paterson and H. B. Mark, *Analytical Chemistry*, 1963, 53, 1889.
- [20] - J. A. Amberson and G. Svehla, *Analytica Chimica Acta*, 1985, 178, 225.
- [21] - T. Kakizaki, K. Hasebe and H. Yoshida, *Analyst*, 1985, 112, 1593.
- [22] - F. L. Hahn, *Analytica Chimica Acta*, 1954, 11, 482.
- [23] - J. W. Moore and R. G. Pa rson, *Kinetic and Mechanism*, 3rd ed. John Wiley & Sons Inc., 1981.
- [24] - I. N. Levine, *Physical Chemistry*, 4th ed. Mc Graw - Hill, 1995.
- [25] - R. Weston, Jr. and H. A. Schwarz, *Chemical Kinetics*, Prentice – Hall Inc., 1972.
- [26] – E. Munoz and S. Palmero, *Talanta*, 2004, 65, 613.
- [27] - L. O. Leal, N. V. Semenova, R. Forteza and V. Cerda, *Talanta*, 2004, 64, 1335.
- [28] - *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*. 2005. Toxicological profile for Arsenic. Atlanta, GA: U. S. Department of Health and Humam Services, Public Health Service.
- [29] - G. E. Pacey and J. A. Ford, *Talanta*, 1981, 28, 935.
- [30] - S. Kempton, R. M. Sterritt and J. N. Lester, *Talanta*, 1982, 29, 675.
- [31] - W. A. Maher, *Talanta*, 1983, 30, 534.
- [32] - Y. Pegon, *Analytica Chimica Acta*, 1985, 172, 147.
- [33] – S. A. Amankwah and J. L. Fasching, *Talanta*, 1985, 32, 111.
- [34] – H. Gao, *Talanta*, 1995, 42, 891.
- [35] - M. Kopanica and L. Novotny, *Analytica Chimica Acta*, 1998, 368, 211.
- [36] – J. A. Gomes Neto, R. Montes and A. A. Cardoso, *Talanta*, 1999, 50, 959.
- [37] - J. D. Mullen, *Talanta*, 2001, 24, 657.
- [38] – W. H. Ficklin, *Talanta*, 2001, 30, 371.
- [39] – A. Afkhami, T. Madrakian and A. Afshar Assl, *Talanta*, 2001, 55, 55.
- [40] – J. Ri Ka and J. stary, *Talanta*, 2002, 14, 909.
- [41] – P. K. Dasgupta, H. Huang, G. Zhang and G. P. Cobb, *Talanta*, 2002, 58, 153.
- [42] – A. E. Burgess and J. M. Ottaway, *Analyst*, 1972, 97, 357.

- [43] - N. M. Melo Coello, C. Parrilla, M. L. Cervera, A. Pastor and M. de la Guardia, *Analytica Chimica Acta*, 2003, 482, 73.
- [44] - L. O. Leal, N. V. Semenova, R. Forteza and V. Cerda, *Talanta*, 2004, 64, 1335.
- [45] - B. Sun, M. Maka and P. R. Haddad, *Journal of Chromatography A*, 2004, 1039, 201.
- [46] - K. Bautakhrit, R. Claus, F. Bolle, J. M. Degroodt and Goeyene, *Talanta*, 2005, 66, 1042.
- [47] - A. N. Anthemidis, G. A. Zachariadis and J. A. Stratis, *Analytica Chimica Acta*, 2005, 573, 413.
- [48] - J. M. Trindade, A. L. Marques, G. S. Lopes, E. P. Marques and J. Zhang, *Fuel*, 2006, 85, 2155.
- [49] - A. A. Ensafi, B. Rezaei and S. Nouroozi, *Spectrochimica Acta A*, 2004, 60, 2053.
- [50] - A. A. Ensafi, B. Rezaei and S. Nouroozi, *Analytical Sciences*, 2004, 20, 1749.
- [51] - *Wiki Pedia*, the free encyclopedia.
- [52] - *New Jersey Department of Health and Senior Services Hazard Substance Fact sheet*, 1995.
- [53] - *The Condensed Chemical Dictionary*, 10th Ed., Van Nostrand - Reinhold, New York, 1981, 539.
- [54] - A. Afkhami, A. Afshar Assl, *Microchemical Journal*, 2001, 69, 51.
- [55] - K. Krishna Murty, V. Yagannadha Rao and N. V. Srinivasa Rao, *Talanta*, 1984, 31, 466.
- [56] - E. Schulek and K. Burger, *Talanta*, 1958, 1, 344.
- [57] - E. Athanasiou - Malaki and M. A. Koupparis, *Talanta*, 1989, 36, 431.
- [58] - M. C. Gautierrez, A. Gomez - Hens and D. Perez - Bendito, *Analytica chimica Acta*, 1989, 225, 115.
- [59] - A. Afkhami and A. Afshar Assl, *Microchemical Journal*, 2001, 69, 51.
- [60] - A. Afkhami and A. Zarei, *Talanta*, 2004, 62, 559.
- [61] - W. Siangproh, O. Chailapakul, R. Laocharoensuk and J. Wang, *Talanta*, 2005, 67, 903.
- [62] - A. Afkhami and M. Bahram, *Talanta*, 2006, 68, 1148.

Abstract

In the first section, a new, simple and sensitive kinetic – spectrophotometric method is proposed for the determination of trace amounts of As(III). The procedure is based on the inhibition effect of As(III) on the sodium periodate – potassium bromid – meta cresol puple (MCP) system in acidi media. The induction period of the reaction is proportional to the As(III) concentration. The decolorization of meta cresol puple by the reaction products was used to monitor reaction spectrophotomerically at 525 nm. The method allows the determination of As(III) in the range 0.10-1.0 $\mu\text{g/ml}$. The relative standard deviations for nine determination of 0.20, 0.60 and 0.80 $\mu\text{g/ml}$ As(III) are 5.0%, 4.80% and 1.97%, respectively. The operational detection limit of the method is 0.08 $\mu\text{g/ml}$. This method has been successfully used to determination of As(III) in water samples and some synthetic alloys.

In the second section, a new, simple, and sensitive kinetic – spectrophotometric method is proposed for the determination of phenylhydrazine. The procedure is based on the inhibiting effect of phenylhydrazine on the sodium periodate – Potassium bormid – m-cresol purple (MCP) system in acidi media. The induction period of the reaction is proportional to the phenylhydrazine concentration. The decolorization of meta cresol puple by the reaction products was used to monitor reaction spectrophotometrically at 525 nm. The method allows the determination of phenylhydrazine in the range 1.0 – 10.0 μM . The relative standard deviation for 6 determination of 3.0, 5.0 and 7.0 μM phenylhydrazine are 2.05%, 1.35% and 0.86%, respectively. The operational detection limit of the method is 0.02 μM . This method has been successfully used to determination of phenylhydrazine in water samples.

Keywords: m-cresol purple; Kinetic, spectrophotometric; Induction period; Arsenic (III); phenylhydrazine