



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

اندازه گیری کاتالیتیکی فلوراید با استفاده از اثر بر
روی کمپلکس زیرکونیل کلراید و نارنجی زیلنول
به روش اسپکتروفتومتری

کیمیا صبوری یزدی

استاد راهنما:

دکتر محمود چمساز

استاد مشاور:

دکتر محمد حسن ارباب زوار

بهمن ۱۳۸۵





دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

اندازه گیری کاتالیتیکی فلوراید با استفاده از اثر بر روی کمپلکس زیر کونیل کلراید و نارنجی زیلنول
به روش اسپکتروفتومتری

دانشجو:

کیمیا صبوری یزدی

استاد راهنما:

دکتر محمود چمساز

استاد مشاور:

دکتر محمد حسن ارباب زوار

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۸۵

با تشکر و قدردانی

از استاد راهنمایم جناب آقای دکتر محمود چمساز
بخاطر کوششها، زحمات و ارشادات عالمانه در
طی دوره تحقیق

و تشکر فراوان

از راهنماییهای ارزنده جناب آقای دکتر محمد حسین
ارباب زوار که مشاوره این پروژه را به عهده داشتند.

تقدیم به همسر فداکار و مهربانم

که در تمام این مدت مشوق و پشتیبانم بود و با صبر و شکیبایی فراوانش مرا یاری و همراهی نمود.

و تقدیم به یگانه امید

زندگانیم

برنای عزیزم

تعهد نامه

اینجانب کیمیا صبوری یزدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده علوم پایه دانشگاه صنعتی شاهرود / دانشگاه فردوسی مشهد نویسنده پایان نامه

اندازه گیری کاتالیتیکی فلوراید با استفاده از اثر بر روی کمپلکس زیرکونیل کلراید و نارنجی زیلنول به روش اسپکتروفتومتری

تحت راهنمایی جناب آقای دکتر محمود چمساز . متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود و دانشگاه فردوسی مشهد می باشد و مقالات مستخرج با نام این دو دانشگاه به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده یا بافتهای آنها استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و

تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود و دانشگاه فردوسی مشهد می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

در این تحقیق یک روش ساده، ارزان و حساس برای تعیین مقادیر کم فلوراید با استفاده از اسپکتروفتومتری معرفی شده است. زیر کونیل کلراید با نارنجی زینول در محیط اسید کلریدریک غلیظ واکنش داده و کمپلکس قرمز رنگی در محیط تولید می کند که در 552nm دارای جذب می باشد. فلوراید در دو محدوده غلظتی با استفاده از اثر کاتالستی آن اندازه گیری شده است.

بر اساس روش نسبت مولی زیر کونیل کلراید با نارنجی زینول با نسبت استوکیومتری ۲:۱ (M2 L) واکنش می دهد. محدوده خطی ناحیه اول $40\text{Ppb}-5$ و حد تشخیص $3/5\text{ppb}$ ، حساسیت $0/39$ و انحراف استاندارد نسبی اندازه گیری شده $2/22$ در صد می باشد.

محدوده خطی ناحیه دوم $4\text{ppm}-1$ و حد تشخیص $0/56\text{ppm}$ ، حساسیت $0/34$ و انحراف استاندارد نسبی اندازه گیری $1/04$ درصد می باشد.

اثر مزاحمت یون های مختلف بر روی اندازه گیری فلوراید و روش رفع مزاحمت آن ها نیز بررسی شده است. هم چنین از این روش برای اندازه گیری فلوراید در نمونه های حقیقی استفاده گردید

فهرست مطالب

	عنوان	صفحه
۳	فلوئور	
۳	۱-۱ تاریخچه	
۴	۲-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی فلوراید	
۶	۳-۱ فلوئور در محیط زیست	
۷	۴-۱ فلوئور در آب	
۸	۵-۱ فلوئور در هوا	
۹	۶-۱ فلوئور در مواد غذایی	
۹	۷-۱ فلوئور از نظر بهداشت و تغذیه	
۱۱	۸-۱ کاربردها	
۱۳	۹-۱ خطرات هنگام کار با فلوئور	
۱۳	۱۰-۱ تهیه انواع فلوئورورها	
۱۴	۱۱-۱ روش‌های اندازه‌گیری	
۱۴	۱- روش‌های کلاسیک	
۱۸	۲-۱۱-۱ روش‌های دستگاهی	
۱۷	۱-۲-۱۱-۱ تلفیق روش اسپکتروفتومتری با سایر روش‌های اندازه‌گیری	
۲۰	۱-۲-۱۱-۱ روش‌های اسپکتروفتومتری	
۲۰	۳-۲-۱۱-۱ روش‌های کروماتوگرافی	
۲۳	۴-۲-۱۱-۱ اسپکتروفلوریمتری	
۲۴	۱ ۱۱ ۲ ۶ روش‌های پلاروگرافی	

۲۴	۱ ۱۴ ۴ ۴ روشهای پتانسیومتری
۲۶	۱-۲ هدف
۲۷	۲-۲ نارنجی زیلنول XO
۲۸	۳-۲- دستگاهها
۲۹	۴-۲ مواد شیمیائی
۳۰	۵-۲ روش انجام کار
۳۰	۱-۵-۲ انتخاب طول موج اندازه گیری
۲۹	۲-۵-۲ بهینه نمودن شرایط آزمایش
۲۹	۳-۵-۲ بررسی اثر مزاحمتها و نحوه رفع آنها
۲۹	۴-۵-۲ تعیین فلوراید در نمونه های حقیقی
۲۹	۶-۲ نتایج و تفسیر آنها
۲۹	۱-۶-۲ انتخاب طول موج کاری
۳۴	۲-۶-۲ بهینه سازی متغیرهای آزمایشگاهی
۳۴	۱-۲-۶-۲ بررسی اثر غلظت اسید کلریدریک
۳۶	۲-۲-۶-۲ بررسی اثر زمان
۳۶	۱-۲-۶-۲-۲ بررسی اثر زمان بر روی محلول 10^{-2} مولار زیرکونیل کلراید
۳۷	۲-۲-۶-۲-۲ بررسی اثر زمان بر روی محلول 5×10^{-4} مولار زیرکونیل کلراید
۴۰	۳-۲-۶-۲-۲ بررسی اثر زمان بر روی کمپلکس تشکیل شده
۴۷	۳-۲-۶-۲ بررسی اثر دما
۵۰	۴-۲-۶-۲ بررسی اثر غلظت کمپلکس دهنده
۵۱	۵-۲-۶-۲ بررسی اثر قدرت یونی
۵۴	۶-۲-۶-۲ تعیین استوکیومتری کمپلکس

۵۵	۷-۲-۶-۲ منحنی کالیبراسیون
۵۹	۸-۲-۶-۲ ارقام شایستگی
۵۹	۱-۸-۲-۶-۲ محاسبه حساسیت اندازه‌گیری
۵۹	۲-۸-۲-۶-۲ محاسبه حد تشخیص اندازه‌گیری
۶۰	۹-۲-۶-۲ محاسبه انحراف استاندارد نسبی اندازه‌گیری
۶۲	۱۰-۲-۶-۲ اثر یون‌های مزاحم
۶۷	۱۱-۲-۶-۲ رفع مزاحمت‌ها
۷۱	۷-۲ اندازه‌گیری فلوراید در آب شهر
۷۲	۸-۲ اندازه‌گیری فلوراید در خمیر دندان سیگنال
۷۳	۹-۲ بحث و نتیجه‌گیری
۷۴	۱۰-۲ پیشنهادات

فصل اول:

مقدمه

فلوئور:

۱-۱ تاریخچه

آگریکول^۱ در سال ۱۵۲۹ فلوئوررا (از واژه لاتین Fluere به معنای روانی و جریان یا تغییر مداوم) به شکل فلوسپار (CaF₂) و به خاطر کاربرد آن بعنوان یک گدازآور برای بهبود جوشکاری فلزات یا کانی‌ها شناسایی کرد.

شواندهارد^۲ در سال ۱۶۷۰ متوجه شد که سطح شیشه در صورتیکه در معرض فلوسپار همراه با اسید قرار گیرد، نقش‌هایی بر روی آن حک می‌گردد.

کارل شیل^۳ و بسیاری از محققان دیگر از جمله: آنتونی لاوازیئر^۴ و لوئیس ترنارد^۵ و گیلوساک^۶ و دیوی هامفری^۷ همگی با اسید فلوئوریدریک به آزمایش پرداختند بعضی از این آزمایشات به یک فاجعه ختم شد.

این عنصر تا سال‌های زیادی بعد از آن بدست نیامد چون هنگامیکه آن را از یکی از ترکیباتش جدا می‌کردند، فوراً به مواد باقیمانده آن ترکیب حمله می‌کرد. سرانجام بعد از

¹ - Georigius Agricol

² - Schwand hard

³ - Karl Scheel

⁴ - Antoni Lavoisier

⁵ - Louis Thernard

⁶ - Gay Lussac

⁷ - Davy Humphry

سال‌ها تلاش مداوم هنری مواسان^۱ شیمیدان فرانسوی در سال ۱۸۸۶ موفق به تهیه فلئور شد. وی اسید فلئوریدریک بی آب را از حرارت دادن KHF_2 تهیه و سپس HF را مستقیماً در یک ظرف پلاتین متراکم نمود و سپس الکترولیز کرد. در آند گاز زرد رنگی آزاد شد که سیلیسیوم را مشتعل و با آب ازن تولید نمود و کلر را از کلرید پتاسیم آزاد می‌کرد.

هنوز هم فلئور را از الکترولیز محلول‌های غلیظ فلئور پتاسیم در اسید فلئوریدریک بی‌آب تهیه می‌کنند. ظرف الکترولیز معمولاً از فولاد یا مس ساخته شده است و در حرارت‌های بالا در حدود $100^\circ C$ می‌تواند بکار رود. اگر الکترولیت کاملاً بی‌آب نباشد جسم حاصل در آند به فلئورید اکسیژن (OF_2) آلوده می‌گردد. [۱-۲]

اولین تولید تجاری فلئور در پروژه بمب اتمی، پروژه منهتن^۲ در جنگ جهانی دوم بود که از ترکیب هگزا فلئورید اورانیوم (UF_6) برای جداسازی ایزوتوپ‌های اورانیوم استفاده شد. این فرایند هنوز هم در تجهیزات هسته‌ای کاربرد دارد.

۱-۲ خواص فیزیکی و شیمیایی فلئور:

فلئور عنصری است با عدد اتمی ۹ و وزن اتمی (amu) ۱۹، که بصورت گازی بوده و سیزدهمین عنصر پوسته زمین از نظر فراوانی می‌باشد.

گازی است به رنگ زرد کم رنگ و سمی و از تمامی عناصر الکترونگاتیوتر و واکنش‌پذیرتر است. فلئور در $218^\circ C$ ذوب می‌شود و در $187/9^\circ C$ می‌جوشد و گرمای تبخیر آن $1/51 \text{ Kcal/mol}$ است. ساختار فلئور مکعبی شکل است.

^۱ - Henri Moissan

^۲ - Manhattan

فلوئور هرگز بصورت آزاد یافت نمی‌شود و با بیشتر عناصر دیگر از جمله گازهای بی‌اثر زنون و رادون ترکیب می‌شود.

اتم‌های فلوئور با بیشتر عناصر جدول تناوبی اتصال‌های خیلی قوی تشکیل می‌دهند ولیکن انرژی پیوند F-F خیلی ضعیف می‌باشد و بهمین دلیل فلوئور بر تمام عناصر بجز اکسیژن و سبک‌ترین گازهای کمیاب اثر کرده و فلوئوریدهای تشکیل می‌دهد که از لحاظ ترمودینامیکی پایدارند.

واکنش فلوئور با مواد آلی انفجاری بوده و تولید HF و CF_4 می‌نماید.

تعدادی از فلزات در درجه حرارت اطاق و تعدادی با حرارت دادن با فلوئور ترکیب می‌شوند که گاهی باعث آزادسازی اکسیژن و تولید ازن می‌گردد.

اکسیدهای غیرفلزی نیز با فلوئور ترکیب می‌شوند و تولید فلوئور اکسید و فلوئور اسید می‌کنند. کربن دی‌اکسید و کربن مونوکسید تحت هیچ شرایطی با فلوئور ترکیب نمی‌گردند.

هیدرات‌ها بطور انفجاری با فلوئور ترکیب می‌شوند.

فلوئور حتی در تاریکی و شرایط سرد با هیدروژن بصورت انفجاری واکنش می‌دهد و در فوران گاز فلوئور شیشه، فلزات، آب و مواد دیگر بصورت شعله‌های درخشان می‌سوزند. هم‌چنین ترکیبات هالوژنه حتی در سرما با فلوئور تولید هالوژن می‌کنند.

فلوئور با نیتريت‌ها در گرما ترکیب می‌شود.

سولفات‌ها و برات‌ها و نیترات‌ها در مقابل فلوئور پایدارند و فقط در حرارت ترکیب

می‌گردند.

با سیلیکات‌ها، فسفات‌ها و کربنات‌ها در سرما واکنش می‌دهد. بخاطر اینکه فلئور با سیلیکون واکنش شدید دارد نمی‌توان فلئور را در ظرف شیشه‌ای تهیه و یا نگهداری کرد.

تفلون (پلی مر -CF₂-CF₂) در حرارت معمولی در مقابل فلئور بی‌اثر است. [۳ و ۴]

ترکیبات فلئور و قتیکه در آب حل می‌شوند به یون‌های مختلف تجزیه می‌شوند و فلئور در محلول‌های آبی عموماً بصورت یون فلوراید F⁻ دیده می‌شود، حالت‌های دیگر آن کمپلکس‌های فلئور مانند FeF₄⁻ و یا H₂F⁺ هستند.

وجود یون‌های فلوراید در آب آشامیدنی در حد مطلوب، باعث کاهش پوسیدگی دندان گشته و هم‌چنین سایر ناراحتی‌های استخوانی را بهبود می‌بخشد و حتی مقدار مناسب فلوراید اثر خوبی بر روی درمان بیماری‌های قلبی دارد. [۵ و ۶].

جذب فلئور از راه آب آشامیدنی در مقایسه با خوردن مواد غذایی یا استفاده از خمیر دندان فلئوردار، بهتر و بیشتر است.

۳-۱ فلئور در محیط زیست

فلئور یکی از عناصر کمیاب قسمت مذاب درونی زمین است. در سنگ‌های آتشفشانی زیاد یافت می‌شود [۷]. علاوه بر این سنگ‌ها، بسترهای فسفات و خاک رس برخی از نواحی دارای فلئور می‌باشد که منشاء دریایی دارند.

فلئور به میزان ۰/۳ گرم در کیلوگرم قشر جامد پوسته زمین را تشکیل می‌دهد. ترکیبات فلئور بصورت پراکنده در طبیعت وجود دارند. [۸]

۰/۰۷۷ درصد پوسته زمین را فلوئور تشکیل می‌دهد و سیزدهمین ماده ترکیبی از لحاظ مقدار کل موجود در زمین می‌باشد.

آب دریا بطور متوسط دارای ۱/۴ میلی گرم در لیتر فلوئور بوده که از نظر مقایسه مواد موجود در آب در ردیف دوازدهم می‌باشد

فلوئور در بدن انسان در مقایسه با مواد معدنی در رتبه سیزدهم قرار دارد.

فلوئور در طبیعت بصورت کلسیم فلوراید یا فلوریت (CaF_2) و فلوئور مضاعف سدیم و آلومینیوم یا کریولیت ($\text{Al}_2\text{F}_6\cdot 6\text{NaF}$) و فلوئور و آپاتیت $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ می‌باشد.

۱-۴ فلوئور در آب

با توجه به اینکه فلوئور جزء پوسته زمین می‌باشد، همه آب‌ها به نسبت‌های متفاوت دارای فلوراید می‌باشند.

میزان فلوراید آب‌هایی که از رسوبات دریایی بصورت چشمه یا چاه خارج می‌شوند بیشتر است، اصولاً فلوراید در آب چشمه‌ها و کوهپایه‌ها و نقاط آتشفشانی بیشتر است.

ترکیبات فلوئور در تمام نقاط پراکنده هستند و تنها در آب‌های سبک ممکن است اصولاً فلوئور وجود نداشته باشد، درحالی‌که در آب‌های خیلی سنگین ممکن است بیش از ۱۰ میلی گرم در لیتر فلوئور موجود باشد.

مقدار آن در آب اقیانوس‌ها ۱ تا ۱/۵ میلی گرم در لیتر است. آب‌های سطحی شامل رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و غیره بیش از ۰/۳ میلی گرم در لیتر فلوئور ندارند مگر آنکه آلوده به مواد زائد صنعتی و یا فاضلاب شده باشد.

مواد زائد مخصوصاً زوائد ذوب آهن، آلومینیوم و صنایع کود شیمیایی چنانچه در آب وارد شوند باعث تغییر میزان فلوئور در آب خواهند شد.

آبهای زیرزمینی مانند چشمه‌ها و چاه‌ها دارای میزان فلوراید بالایی می‌باشند. مخصوصاً در آب بعضی چاهها بعلت وجود صخره‌های فسفات فلوسپار و کریولیت مقدار فلوئور بالا می‌باشد. صخره‌های فسفات معمولاً از رسوبات دریایی تشکیل یافته‌اند، کریولیت در نقاط بسیار معدودی یافت می‌شود و باعث بالا رفتن میزان فلوئور در آب می‌شود. بالا بودن فلوئور در آب آشامیدنی منجر به مشکلات زیادی در سلامت افراد می‌شود. [۹]

چندین تحقیق در این مورد در نقاط مختلف دنیا از جمله چین، هند، آمریکا و مکزیک انجام شده است [۱۴-۱۰].

۵-۱ فلوئور در هوا

از سنگ‌های معدنی و خاکهای حاوی فلوراید، هم‌چنین از گازهای زغال سوز و گازهای آتشفشان، فلوراید وارد هوا می‌شود و در بعضی نقاط مانند اطراف کارخانه‌های صنعتی، میزان فلوراید هوا به ۵ ppm می‌رسد.

انسان روزانه در شرایط معمولی احتیاج به ۸ مترمکعب هوا دارد. چنانچه مقدار فلوراید در هوا زیاد باشد و کل دریافتی ۲۴ ساعته مقدار ۱۵۰ میکروگرم فلوراید در ۸ مترمکعب هوا باشد، این میزان ایجاد عوارض نامطلوب بر بدن انسان می‌کند.

منابع آلوده کننده (افزاینده) فلوراید هوا شامل:

صنایع کود شیمیایی، صنایع آجرپزی، کارخانه‌های شیشه‌سازی، صنایع احیاء آلومینیوم، سوخت زغال سنگ، صنایع نفت و آفت کش‌ها می‌باشند.

۶-۱ فلوتور در مواد غذایی

در اغلب مواد غذایی ترکیبات فلوتور وجود دارد و میزان آن در مواد غذایی از اهمیت فراوانی برخوردار است.

قابل توجه است که مواد گیاهی و غلات، کمترین مقدار فلوتور را دارند و در میان آنها پیاز، بیشترین مقدار فلوتور (۳ میلی گرم در هر کیلو گرم) را در بر دارد. از مواد غذایی حیوانی، شیر بیشترین مقدار فلوتور (۹۷ میلی گرم در هر کیلوگرم) و بعد از آن مغز استخوان حدود ۲۹ میلی گرم در هر کیلو گرم، جگر گاو ۵/۲ تا ۵/۸ و قلوه گاو بین ۷ تا ۱۰ میلی گرم فلوتور در هر کیلوگرم در بر دارد.

از آنجائیکه مقدار فلوراید مواد غذایی تابع آب و خاک منطقه عمل آوری آنها می‌باشد، بنابراین ارزش غذاها از نظر فلوراید در کلیه شرایط و مناطق یکسان نمی‌باشد.

۷-۱ فلوتور از نظر بهداشت و تغذیه

توجه به نقش غذایی بهداشتی فلوراید و شناخت ارزش و اهمیت وجود این عناصر در منابع آب دیر زمانی است که مشخص شده است.

بطور آشکار در اکثر مناطقی که میزان فلوراید آب کم بوده بطور مشخصی موارد پوسیدگی دندان بیشتر از سایر جوامع ملاحظه می‌شود.

این ملاحظات در جوامع مختلف و تجارب آزمایشگاهی، اهمیت فلوراید آب را برای حفظ سلامت دندان‌ها و اسکلت‌بندی مناسب نمایان ساخته است [۱۵ و ۱۶].

بدین ترتیب در عین قبول این مطلب که لازم نیست کلیه فلوراید موردنیاز بدن از راه آب آشامیدنی تأمین شود، پیشنهاد افزایش این یون به آب به عنوان وسیله‌ای جهت کمک به حفظ بهداشت بدن و کاستن از شیوع عوارضی که گریبانگیر میلیون‌ها انسان در بسیاری از جوامع است مورد قبول قرار گرفت و طرفداران زیادی را در مورد افزایش فلوراید به آب در میان مسئولین و علاقمندان به بهداشت بدست آورد.

اهمیت فلوریداسیون آب برای اولین بار در بیست و دومین جلسه شورای اجرایی سازمان بهداشت جهانی (W.H.O) در سال ۱۹۶۹ مورد تصویب قرار گرفت و توصیه شد که موفق‌ترین و بهترین روش پیشگیری آزمایش شده که به مقدار قابل ملاحظه‌ای پوسیدگی دندان را کاهش داده، تنها کنترل و افزودن فلوئور در حد یک میلی گرم در لیتر آب آشامیدنی می‌باشد و در این جلسه متذکر شدند که مخارج فراهم نمودن آب آشامیدنی فلوئوردار برای تمام ایام زندگی یک شخص به مراتب کمتر از مخارج معالجه یک دندان پوسیده است.

آب‌های آشامیدنی که کمتر از حد مجاز فلوئور در بر دارند، باید با افزودن مقداری از ترکیبات فلوئوردار مانند فلوئورید سدیم (NaF)، فلوئوروسیلیکات سدیم (NaSiF_۳)، و... از نظر مقدار فلوئور تنظیم شود.

این ترکیبات بر اثر آبکافت، یون فلوراید (F⁻) قابل جذب در بدن را به وجود می‌آورند.

با غلظت حدود یک میلی گرم در لیتر فلوئور در آب آشامیدنی، میزان فلوئورمینای دندان ۳۰ درصد و عاج دندان ۶۰ درصد افزایش می یابد که اثر ضد پوسیدگی دندان را تشدید و تقویت می کند.

باید توجه داشت که فلوئور از یک سو، از فعالیت آنزیم هایی که مینای دندان را فاسد می کنند، جلوگیری می کند و از سوی دیگر، با ترکیبات بسیار سختی به نام فلوئوروپاتیت با فرمول $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ تشکیل می دهد و سبب سختی و استحکام مینا و عاج دندان می شود.

در مقابل آن افزایش بیش از حد مجاز فلوئور در آب شرب چنانچه برای مدت طولانی مصرف شود می تواند اثر سمی داشته و منجر به فلوئوروزیس شود. [۱۷] و یا ممکن است مقدار اضافی آن در مغز استخوان جمع شود و زایده های استخوانی [۱۸ و ۱۹]، ناراحتی کلیوی [۲۰ و ۲۱] و اثر نامطلوب در غده تیروئید به وجود آورد. مقدار اضافی آن از راه پوست دفع و باعث سختی پوست می شود. [۲۲-۲۴]

برای حذف مقدار اضافی فلوئور از برخی آب های طبیعی، می توان از صافی دارای ترکیبات منیزیم، آلومینیوم فعال شده یا ذغال چوب فعال شده استفاده کرد. با استفاده از آلومینیوم فعال شده بصورت دانه های ریز، می توان مقدار فلوئور آب را از حدود ۸ میلی گرم در لیتر به حدود ۱ میلی گرم در لیتر کاهش داد.

۸-۱ کاربردها

فلوئور در تولید پلاستیک‌های کم اصطکاک از قبیل تفلون و نیز در هالون‌ها مانند فریون کاربرد دارد. سایر کاربردهای آن عبارتند از:

- اسید هیدروفلوریک (HF) برای حکاکی روی شیشه، در لامپ و محصولات دیگر بکار می‌رود.

- از فلوئور تک اتمی در تولید نیمه هادی به منظور "Plasma ashing" استفاده می‌گردد.

- از فلوئور و آپاتیت برای تهیه فسفر برای تولید لامپ‌های فلورسنت استفاده می‌گردد

[۲۵ و ۲۶].

- فلوئور به همراه ترکیباتش در تولید اورانیوم از هگزا فلورید آن و بیش از صد نوع

ماده شیمیایی فلورین دار تجاری از جمله تعداد زیادی از پلاستیک‌های مقاوم در برابر حرارت زیاد، کاربرد دارد.

- فلوئور در کلروهیدروکربن‌ها؛ در تهویه هوا و در سردسازی کاربرد وسیعی دارند.

استفاده از فلوئور کلروکربن‌ها ممنوع شده است، چون آنها مشکوک به بزرگ کردن سوارخ

لایه ازن می‌باشند. هگزا فلورید گوگرد؛ گازی بسیار راکد و غیرسمی است. این گروه از ترکیبات گازهای گلخانه‌ای قوی هستند.

- آلومینات هگزا فلورید پتاسیم که اصطلاحاً "Cyrolite" کریولیت یا یخ سنگ نامیده

می‌شود در الکترولیز آلومینیوم مورد استفاده قرار می‌گیرد.

- از فلوئورید سدیم بعنوان یک حشره کش، بخصوص علیه سوسک‌ها استفاده می‌شود.

- بعضی دیگر از فلوراید‌ها برای جلوگیری از پوسیدگی دندان به خمیر دندان، به منابع آب شهری یا بعنوان دهان شویه مورد استفاده قرار می‌گیرند.
- بعضی از محققین، امکان استفاده از گاز فلورین خالص را بعنوان سوخت موشک بررسی کرده‌اند.

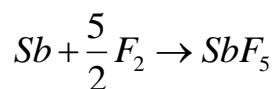
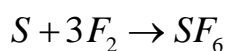
۹-۱ خطرات هنگام کار با فلورین

با فلورین و اسید فلوریدریک باید با دقت زیادی رفتار شود و از هر گونه تماس آن‌ها با پوست و چشم جداً اجتناب گردد.

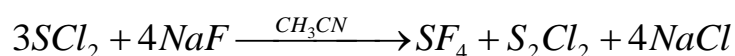
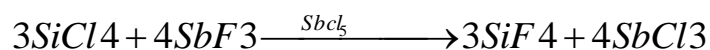
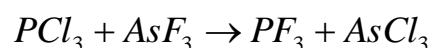
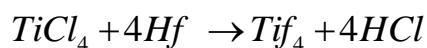
یونهای فلورین بسیار سمی هستند. فلورین وقتی بصورت عنصر آزاد است دارای بوی تندی است که با غلظتی به کمی ۲۰ ppb قابل شناسایی می‌باشد. حداکثر غلظت مجاز برای تماس ۸ ساعته روزانه ppm ۱ پیشنهاد می‌شود.

۱۰-۱ تهیه انواع فلورورورها

بسیاری از فلورورورها را می‌توان مستقیماً از اثر فلورین بر عنصر مربوط تهیه کرد و یا از فلورورورهای پائین‌تر بدست آورد.



روش‌های مختلفی برای تبدیل کلریدها به فلوریدها بکار رفته است.



تترافلورور گوگرد یک عامل فلورین کننده قوی برای ترکیبات آلی اکسیژن دار است.



فلوئور را می‌توان جانشین هیدروژن بسیاری از ترکیبات آلی و بعضی از ترکیبات معدنی کرد. از جمله استخلاف‌هایی که با این روش انجام گرفته است، تهیه $(C_2F_5)_2O$ از $(C_2H_5)_2O$ و C_6F_{14} از C_6H_{14} و NF_3 از NH_4^+ را می‌توان نام برد.

۱-۱۱ روش‌های اندازه‌گیری:

با توجه به ضروری بودن این عنصر از يك طرف و خطرناك و سمّي بودن آن از طرف دیگر، تعیین مقادیر کم آن با اهمیت می‌باشد و تاکنون با روش‌های مختلفی انجام شده است که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از:

۱- روش‌های کلاسیک

یکسری روش‌های تجزیه گراویمتری بر اساس ایجاد رسوب از آنیون فلوراید و سپس توزین آن وجود دارند که عبارتند از: [۲۷]

روش اول: ایجاد رسوب سرب کلروفلوراید ($PbClF$)

از واکنش بین سدیم فلوراید و شناساگر برموفنل آبی در محیط اسیدی و افزایش سرب نیترات و سدیم استات، رسوب سرب کلروفلوراید بصورت دانه دانه تهیه می‌شود. این رسوب برآحتی ته نشین و صاف شده، پس از خشک کردن رسوب آن را توزین کرده و از روی آن مقدار فلوراید محاسبه می‌شود و یا توسط روش حجمی ولهارد [۲۸] که میزان کلر تعیین و از روی آن مقدار فلوراید را محاسبه می‌کنند.

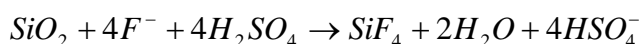
روش دوم: ایجاد رسوب کلسیم فلوراید (CaF_2)

از واکنش بین محلول قلیایی فلوراید در محیط آمونیاکی و کلرید کلسیم رسوب تشکیل می‌شود. افزودن آمونیاک بدین علت است که رسوب ایجاد شده در محیط اسیدی یا خنثی حالت ژلاتینی داشته و صاف کردن آن سخت است ولی رسوب تولید شده در محیط آمونیاکی متراکم‌تر بوده و راحت‌تر صاف می‌گردد.

روش سوم: ایجاد رسوب تری فنیل قلع فلوراید $(C_6H_5)_3 SnF$

از واکنش بین اتیل الکل ۹۵ درصد و تری فنیل قلع کلراید؛ فلوراید موجود در محلول بصورت تری فنیل قلع فلوراید رسوب داده می‌شود. رسوبات به صورت کریستالی بوده و براحتی صاف می‌شوند. مزیت این روش اینست که "فاکتور تبدیل این عمل" خیلی کوچک است و در نتیجه برای اندازه‌گیری مقادیر کم فلوراید بکار می‌رود. از معایب این روش این است که ماده اولیه گران می‌باشد. اندازه‌گیری‌های حجمی که مبتنی بر رسوب دادن فلوراید در خاک‌های کمیاب و توریم است نیز بکار می‌رود.

همچنین فلوراید را می‌توان در یک نمونه بوسیله حرارت دادن آن با سیلیس در اسید سولفوریک ۹۰ درصد مشخص کرد. گاز SiF_4 که آزاد می‌گردد در یک قطره آب ایجاد تیرگی می‌کند و بدین وسیله شناسایی می‌شود.



روشهایی هم بر اساس رنگ سنجی یا انجام واکنش‌های کمپلکسومتری که وجود دارند که عبارتند از:

روش آلزارین - روش اسپانداز (SPADNS) [۲۹-۳۱]

اساس این روش‌ها انجام واکنش بین فلوراید و یک معرف رنگی حاوی زیر کونیوم است که با این ترتیب بخشی از معرف به صورت کمپلکس پایدارتری از زیرکونیوم $(ZrF_6)^{2-}$ که بی‌رنگ است جدا می‌شود، واکنش مزبور موقعی که از رنگ آلزارین (قرمز) استفاده می‌شود قابل نمایش به صورت زیر است:



با افزایش غلظت فلوراید رنگ محلول حاصله کم رنگ‌تر شده و یا بسته به نوع معرف بکار رفته تغییر می‌یابد.

در روش آلزارین، مقایسه رنگ نمونه و استانداردها با چشم انجام می‌شود و قوه تشخیص آزمایش‌کننده بر نتیجه کار اثر دارد، روش اسپانداز نیز محدودیت‌ها و مزاحمت‌های مشابه با روش آلزارین را دارد.

تست فلوراید به کمک روش های رنگ سنجی بی نهایت حساس است و عواملی نظیر تمیزی ظروف، سنجش حجمی نمونه و معرف، زمان و درجه حرارت لازم برای توسعه رنگ، طرز تهیه و عمر معرف ها و استانداردها می توانند بر نتیجه کار اثر گذارند.

یون فلوراید بخاطر الکترونگاتیویته بالایی که دارد می تواند تشکیل کمپلکس های پایدار با یونهای La(III) , Zr(IV) , Co(III) بدهد که این کمپلکس ها با ترکیبات رنگی اغلب برای تشخیص روش های رنگ سنجی بکار می رود [۳۴-۳۲]

اندازه گیری فلوراید با کمک تعویض کننده کاتیونی

محلول فلوراید فلزی از ستون های تعویض کننده کاتیونی عبور داده می شوند و اسید هیدروفلوئوریدریک آزاد شده در یک بشر پلی اتیلن جمع آوری می شود و با محلول هیدروکسید تیتر می شود و از فنل فنالین بعنوان شناساگر استفاده می شود.

اندازه گیری فلوراید توسط روش تیتراسیون

در یک روش از تیتراسیون با توریم نیترات استفاده می شود. [۳۷-۳۵]

در روش دیگر ابتدا فلوراید با مقادیر اضافی از La(III) رسوب گیری می شود و La(III) با مقادیر اضافی EDTA تیتر می شود و تیتراسیون معکوس توسط محلول روی وزیلنول نارنجی صورت می گیرد.

این روش بطور غیر مستقیم فلوراید را اندازه گیری می کند. محدوده اندازه گیری ۰/۴ - ۱۰۰ میلی گرم می باشد. [۳۸]

۱-۱۱-۲ روش های دستگاهی:

۱-۱۱-۲-۱ ترکیب روش اسپکتروفتومتری با سایر روش های اندازه گیری

اسپکتروفتومتری یک روش آسان و با صحت خوب برای اندازه گیری فلوراید می باشد.

معمولاً برای اینکه مقادیر کمتری از فلوراید را بتوان اندازه‌گیری کرد، روش اسپکتروفتومتری را با روش‌های دیگر تلفیق می‌کنند.

ترکیب روش انتقال یون‌های فلوراید توسط غشاء مایع و سپس اندازه‌گیری به روش اسپکتروفتومتری

در این روش ۴- آزودی بنزو- ۱۸- کراون- ۶ در حضور فرمالدئید با آلزارین ترکیب شده و تولید N- (آلزارین- ۴ متیلن- ۴ آزودی بنزو)- ۱۸- کراون- ۶ یا (AMADCE) می‌کند

این ماده با زیرکونیوم (IV) در محیط ۰/۵ تا ۱ مولار نسبت به اسیدکلریدریک تولید کمپلکس قرمز رنگی می‌کند از La^{3+} هم بعنوان یون پذیرنده استفاده می‌کنند.

حضور یون‌های فلوراید باعث کاهش رنگ کمپلکس قرمز می‌شود و این تغییر رنگ توسط روش اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری می‌شود. محدوده خطی منحنی کالیبراسیون ۰/۰۱-۲ ppm و ۰/۰۱-۳/۳ ppb = LOD و $RSD = ۰/۱۰۲\%$ می‌باشد. [۳۹]

ترکیب یک سیستم تزریق جریانی (FI) با اسپکتروفتومتر [۴۰]

در این روش از کمپلکس تشکیل شده بین لانتانیم و آلزارین کمپلکسون (La-ALC) برای اندازه‌گیری فلوراید استفاده شده است.

محدوده اندازه‌گیری ۰/۰۳-۱/۲ ppm و $RSD = ۳/۷\%$ می‌باشد.

مشکلی که در این روش وجود دارد مزاحمت یون‌هایی چون $Al(III)$ و $Ca(II)$ و $Fe(III)$ و فسفات است که حساسیت روش را پائین آورده و بایستی با روشی حذف شوند در این مورد کارهای مختلفی انجام شده است [۴۱-۴۳]

مثلاً از پیش تغلیظ استفاده شده محدوده اندازه‌گیری ۰/۱-۱۰ ppm و $LOD = ۰/۰۵۵$ ppm بدست آمده است. [۴۴]

در یک روش از تقطیر در حضور H_2SO_4 و H_2O_2 برای جداسازی فلوراید استفاده شده است. [۴۵] پیشرفت‌های جدیدی در این زمینه صورت گرفته است، جدیدترین روش استفاده از یک مینی کندانسور است و این روش تحت عنوان:

سیستم تزریق جریانی که شامل جداسازی بر خط توسط تقطیر جزئی و سپس تشخیص توسط اسپکتروفتومتری، مطرح شده است.

در این روش بعلت حذف مزاحمت‌ها بطور مؤثر، حساسیت روش افزایش یافته است و محدوده خطی ۰/۰۵-۱۵ ppm و $RSD = ۱/۲\%$ گزارش شده است. [۴۶]

ترکیب سیستم تزریق جریانی با اسپکتروفتومتر و کاربرد آن در فرمولاسیون‌های دارویی [۴۷]
 در این روش Fe(III) کاتالیست اکسیداسیون ۲ و ۴- دی آمینوفنل (DAD) با H_2O_2 است در حضور
 یون‌های فلوراید، اثر کاتالیستی آهن کاهش یافته [۴۸] کاهش ابزوربانس اکسیداسیون در 500 nm
 اندازه‌گیری می‌شود. رنج اندازه‌گیری 0.75 ppm و حد تشخیص روش $LOD = 0.471\text{ ppm}$ و
 $RSD = 4.7\%$ گزارش شده است.

مورد استفاده دیگر از ترکیب روش تزریق جریانی با اسپکتروفتومتری:

در این روش بر اساس تشکیل کمپلکس بین زیرکونیوم و ۲- پاراسولفونیل آزو- ۱ و ۸- دی هیدروکسی-
 ۳ و ۶- نفتالن- دی سولفونات (SPANDAS) و اثر فلوراید بر روی این کمپلکس اندازه‌گیری انجام می-
 شود.

محدوده اندازه‌گیری $0.1/5\text{ ppm}$ و $LOD = 0.1\text{ ppm}$ گزارش شده است. [۴۹]

ترکیب روش کروماتوگرافی فاز مایع معکوس با اسپکتروفتومتری

در این روش از Zr(IV) یا Hf(IV) با ۲- (۵- برم- ۲ پیریدازول-۵- دی اتیل) آمینوفنل استفاده شده
 است.

محدوده اندازه‌گیری $10-1\text{ } \frac{\mu\text{g}}{\text{lit}}$ است. [۵۰]

۱-۱۱-۲- روش‌های اسپکتروفتومتری

تشکیل کمپلکس بین لانتانیم (III) و فلوراید و آلزارین و $RSD = 3.7\%$ [۵۱]

اندازه‌گیری فلوراید توسط تشکیل کمپلکس بین زیرکونیوم- فلوراید- اریکوکروم سیانین R [۵۲]

اندازه‌گیری فلوراید توسط تشکیل کمپلکس بین زیرکونیوم- فلوراید- قرمز S

اندازه‌گیری فلوراید توسط تخریب کمپلکس آهن و متیل سیلسیلات است. [۵۳]

۱-۱۱-۳- روش‌های کروماتوگرافی

اندازه‌گیری فلوراید با ترکیب روش میکرو استخراج فضای فوقانی فاز جامد با گاز

کروماتوگرافی و یونیزاسیون شعله

در روش‌های قدیمی‌تر از واکنش تری اتیل کلروسیلان در محیط اسید کلریدریکی استفاده می‌شد و عمل استخراج توسط زایلن (Xylene) در حضور سیکلو هگزان بعنوان استاندارد خارجی انجام می‌شد.

در روش‌های جدیدتر از واکنشگری متیل کلروسیلان (TMCS) بعنوان حلال و نرمال‌پنتان بعنوان استاندارد خارجی استفاده شده است [۵۴]. یون‌های فلوراید طی یک واکنش دو مرحله‌ای با تری متیل کلروسیلان به (TMFS) تری متیل فلوروسیلان تبدیل می‌شوند.

TMFS بسیار فرار است ($BP = 16/4^{\circ}C$) و پس از استخراج با SPME که جایگزین روش‌های قدیمی‌تر شده است توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی مقدار فلوراید مشخص می‌شود [۵۵ و ۵۶]. البته این روش محدودیتی هم داشته و آن تبدیل فلوراید به TMFS در دو مرحله است که واکنش وقت‌گیری است. [۵۷]

استفاده از HS- SPME این روش را بسیار کاربردی نموده است. [۶۰-۵۸]

کارهای زیادی در زمینه کروماتوگرافی یون هم انجام شده است. [۶۱-۶۶]

ولی بدلیل محدودیت‌هایی که وجود داشته و بعلت پیوند ضعیف بین فلوراید و تعویض‌کننده‌های یونی که بطور معمول در کروماتوگرافی یونی استفاده می‌شود باعث عبور سریع فلوراید از ستون می‌گردد، پیشرفت زیادی نکرده است. [۶۷]

در روش دیگر از پتاسیم نیترات و سدیم مونوفلورورور فسفات در حضور فسفات هم استفاده شده است. [۶۳]

۱-۱۱-۲-۴ اسپکتروفلوریمتری

ترکیب روش (FIA) و فلورومتري [۶۸]

ابتدا کمپلکس بین Zr(IV)-quercitin تولید می‌گردد و فلوراید باعث افزایش فلورسانس می‌شود. از سیستم (FIA) به یک مینی ستون رزینی برای حذف مزاحمت‌های مثل آلومینیوم استفاده می‌شود. محدوده اندازه‌گیری در این روش $0.3 - 0.1$ ppm و $0.3 - 0.1$ ppm LOD = می‌باشد.

ترکیب روش استخراج حلال و فلوریمتری [۶۹]

اندازه‌گیری توسط فلوریمتری:

واکنش کمپلکس (Zr-EDTA) با ۳- هیدروکسی- ۲- فلاون (FS) تولید یک فلورسانس آبی در 460 nm می‌کند و شدت فلورسانس در حضور فلوراید کاهش می‌یابد.

محدوده اندازه‌گیری $1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ می‌باشد. [۷۰]

از روش الکتروفورز هم استفاده شده است. [۷۱ و ۷۲]

با استفاده از آدنوزین تری فسفات بعنوان کروموفور UV برای تشخیص غیرمستقیم توسط فتومتر و سنتیل تری متیل-آمینوبروماید (CTAB) بعنوان اصلاح کننده استفاده گردیده و کلیه جداسازی‌ها در کمتر از ۱۰ دقیقه انجام شده است.

۱-۱۱-۲-۶ روش های پلاروگرافی:

با تشکیل کمپلکس بین سریم(III) و آلزارین کمپلکسون و فلوراید. یونهای فلوراید توسط الکتروود قطره‌ای جیوه جذب می‌شود فلوراید موج اکسید دارد و سریم در کاتد احیا می‌شود. ارتفاع موج کاتدی ارتباط مستقیم با غلظت فلوراید دارد.

رنج اندازه‌گیری $9.5 \times 10^{-8} - 1.5 \times 10^{-9} \text{ g/ml}$ می باشد.

حد تشخیص روش $L.O.D = 9.5 \times 10^{-10} \text{ ppm}$ می باشد. [۷۳]

اندازه‌گیری فلوراید توسط روش تلفیقی تزریق جریان بر خط و پتانسیومتری [۷۴-۷۵]

از این روش برای اندازه‌گیری فلوراید در صخره‌های فسفاتی استفاده شده است.

نمونه جامد توسط اسید سیتریک هضم شده است $\text{Recovery} = 98-102\%$ گزارش شده است.

برای افزایش دقت روش عملیاتی هم برای حذف مزاحمت‌ها انجام شده است.

که از جمله کارهایی که در این زمینه انجام شده استفاده از عوامل پوشاننده مختلف است.

جداسازی فلوراید از ماتریکس نمونه پیش از شروع آزمایش روش دیگری برای حذف مزاحمت‌ها می باشد.

۱-۱۱-۲-۷ روشهای پتانسیومتری

استفاده از I.S.E روش بسیار مناسبی برای اندازه‌گیری مقادیر کم فلوراید می باشد [۷۶-۸۰].

یک مزیت عمده این روش این است که نمونه‌ها معمولاً به تقطیر برای حذف عناصر مزاحم نیاز ندارند.

در یک روش ابتدا نمونه‌ها در اسید نیتریک حل شده و PH توسط محلول هیدروکسید سدیم ۱:۱ در حدود ۵ تا ۶ تنظیم و سپس به آن تیزاب افزوده می‌گردد.

این روش صحت خوبی داشته و برای اندازه‌گیری از یک الکتروود گزینش‌پذیر فلوراید و الکتروود مرجع Ag/AgCl استفاده شد.

استفاده از بافر سیترات- هیدروکلریک اسید هیچ تغییری در نتایج ایجاد نکرد.

در روش دیگر مانند قبل، اسید سیتریک برای استخراج فلوراید اضافه شد. یون‌های مزاحم آهن و

آلومینیوم با اسید سیتریک کمپلکس داده و مقدار فلوراید توسط روش I.S.E تعیین شد.

در روش دیگر، با استفاده از جریان پیوسته و الکتروود فلوراید و سیستم بافری که مخلوطی از β -الانین-
(۲-امینوپروپینیک اسید) و اسید کلریدریک می باشد، مقدار فلوراید در محدوده خطی 3×10^{-8} -
 $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ و حد تشخیص $1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ گزارش شد.
بررسی های دیگری هم برای ایجاد بهترین شرایط انجام شده است.
استفاده از انجام عمل تبخیر قبل از اندازه گیری توسط ISE باعث افزایش حساسیت و دقت روش می شود.

فصل دوم:

بخش تجربی

۱-۲ هدف:

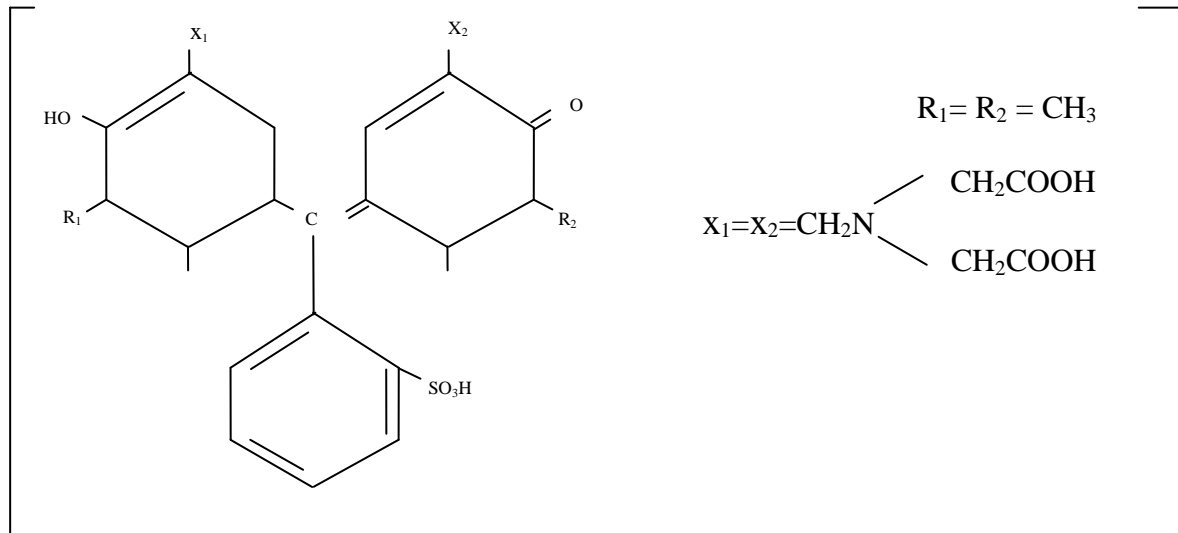
همانطور که در بخش مقدمه ذکر گردید فلوراید دارای کاربردهای وسیع و متنوعی می باشد. استفاده از فلوراید به عنوان یکی از عناصر مهم و مورد نیاز برای سلامتی انسان و بخصوص اثر چشمگیر آن در کاهش پوسیدگی دندان از سوی سازمانها و انجمنهای بهداشتی، پزشکی و دندانپزشکی خصوصاً سازمان بهداشت جهانی (W.H.O) مورد تأکید قرار گرفته است. از سوی دیگر با توجه به سمی بودن این ماده کنترل مقدار کم آن بر مبنای استانداردهای بین‌المللی دارای اهمیت می‌باشد.

از آن جا که اسپکتروفتومتری یکی از ساده‌ترین، ارزان‌ترین، سریع‌ترین و در دسترس‌ترین روش‌های دستگاهی می‌باشد همواره اجرای عملیاتی که بتوان حساسیت و انتخاب پذیری تعیین عناصر را با این شیوه افزایش داد مد نظر می‌باشد.

. در این کار تحقیقاتی سعی شده است شرایطی معرفی شود که از این روش بتوان برای اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری غیرمستقیم فلوراید با دقت و حساسیت بالا استفاده نمود، در این روش ابتدا کمپلکس نارنجی زیلنول (XO) و زیرکونیل کلراید ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) تشکیل و سپس با افزودن فلوراید از روی تغییرات جذب میزان فلوراید اندازه‌گیری می‌شود. در این کار تحقیقاتی اندازه‌گیری فلوراید در دو ناحیه مختلف غلظتی انجام شده است.

۲-۲ نارنجی زیلنول XO^{۱۰}

نارنجی زیلنول یا ۳ و ۳' بیس [N, N]-(بیس کربوکسی متیل) (آمینومتیل)-[ارتو- کرسول سولفون فتالین- ارتو- کرسول فتالکسون S با نام اختصاری XO می‌باشد. فرمول ساختمانی این ماده در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



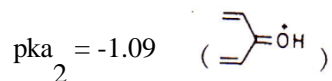
شکل ۱-۲ ساختمان مولکولی نارنجی زیلنول

این ماده بصورت نمک‌های دی و تری سدیک، پودری رطوبت‌پذیر و قرمز تیره (قهوه‌ای) می‌باشد. فرم اسیدی آن بصورت دو آبه و قرمز رنگ است که دارای نقطه ذوب (و تجزیه) ۲۸۶ درجه سانتیگراد می‌باشد.

نمک سدیم آن در آب سریعاً حل می‌شود ولی در الکل و حلال‌های آلی دیگر به آهستگی حل می‌شود.

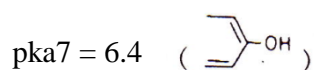
ثابت‌های اسیدی مقادیر بدست آمده از یک نمونه خالص شده بصورت زیر است [۸۱]

$$pka_1 = -1.74 \text{ (SO}_3\text{H)}$$



$$pka_3 = 0.76, \quad pka_4 = 1.15, \quad pka_5 = 2.58, \quad pka_6 = 3.23$$

pka_3 تا pka_6 مربوط به گروه‌های اسیدی -COOH می‌باشد.



$$pka_8 = 10.5, \quad pka_9 = 12.6$$

pka_8 تا pka_9 مربوط به $\text{-N}^+\text{H}$ می‌باشد.

۲-۳- دستگاه‌ها

برای ثبت طیف‌ها از اسپکتروفتومتر UV-Vis ساخت شرکت Agilent مدل ۸۴۵۳ استفاده گردید.

در ناحیه مرئی از سل شیشه‌ای و در ناحیه فرابنفش از سل کوارتزی به طول 1cm استفاده شده است.

جهت تنظیم pH ، pH متر مدل ۶۲۰ ساخت شرکت "Metrohm" مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۴ مواد شیمیائی:

تمام مواد شیمیائی با خلوص تجزیه‌ای بالا و از شرکت مرک تهیه شدند.

- ۱- تهیه محلول 10^{-4} × ۵ مولار لیگاند نارنجی زینول: این محلول از حل کردن ۰/۰۲ گرم پودر قرمز نارنجی زینول در آب مقطر و به حجم رساندن آن در بالن حجم سنجی ۵۰ میلی لیتری تهیه شد.
- ۲- تهیه محلول 10^{-2} مولار زیرکونیل کلراید: این محلول از حل کردن ۰/۰۸ گرم زیرکونیل کلراید "ZrOCl₂.8H₂O" در اسید کلریدریک رقیق (HCl = ۰/۰۱۲۵ M) و به حجم رساندن آن با همان اسید در بالن حجم سنجی ۲۵ میلی لیتری تهیه شد.
- ۳- تهیه محلول 10^{-4} × ۵ مولار زیرکونیل کلراید از محلول 10^{-2} مولار: ۱/۲۵ میلی لیتر از محلول 10^{-2} مولار را برداشته و با اسید کلریدریک ۰/۰۶ مولار در بالن حجم سنجی ۲۵ میلی لیتری به حجم می‌رسانیم.
- ۴- تهیه محلول ۱۰۰۰ ppm فلوراید از سدیم فلوراید (بعنوان محلول مادر)
- ۵- تهیه محلول ۱۰۰ ppm از محلول ۱۰۰۰ ppm فلوراید، که از این محلول غلظت‌های مختلف فلوراید تهیه می‌شود.
- ۶- تهیه اسید کلریدریک با غلظت ۵ مولار از محلول اسید کلریدریک غلیظ اولیه و تهیه غلظت‌های ۰/۰۶ مولار و ۰/۰۱۲۵ مولار از رقیق کردن این محلول
- ۷- رزین آمبرلیت (کاتیونی) (Amberlite IRC-718)

۲-۵ روش انجام کار

۲-۵-۱ انتخاب طول موج اندازه‌گیری

طول موج تجزیه مناسب طول موجی است که در آن کمپلکس نارنجی زینول با زیرکونیل کلراید دارای جذب مناسب بوده و لیگاند در آن طول موج حداقل جذب را دارا باشد. با افزایش غلظت‌های متفاوت از فلوراید بهترین جذب کمپلکس اندازه‌گیری و از روی تغییرات آن میزان فلوراید تعیین شود.

۲-۵-۲ بهینه نمودن شرایط آزمایش

جهت بررسی اثر پارامترهای مختلف بر روی واکنش تشکیل کمپلکس، تمام پارامترها بجز پارامتر موردنظر، ثابت نگه داشته شد. محلول‌ها در بالن حجم سنجی ۲۵ میلی‌لیتری تهیه شدند.

۳-۵-۲ بررسی اثر مزاحمت‌ها و نحوه رفع آن‌ها

۴-۵-۲ تعیین فلوراید در نمونه‌های حقیقی

دو نمونه شامل آب شهر و خمیردندان سیگنال، از نظر محتوی فلوراید آنان مورد آنالیز قرار گرفتند.

۶-۲ نتایج و تفسیر آن‌ها

۱-۶-۲ انتخاب طول موج کاری

روش معمول در اسپکتروفتومتری، شکل‌گیری یک کمپلکس بوسیله‌ی واکنش بین آنالیت و لیگاند و اندازه‌گیری جذب آن است. جذب کمپلکس تشکیل شده از روی تفاوت جذب کمپلکس و جذب لیگاند در شرایط یکسان بدست می‌آید.

Zhou اثر لیگاند اضافی را در اندازه‌گیری‌های اسپکتروفتومتری بررسی کرد. او نتیجه گرفت که اگر لیگاند در طول موج ماکزیمم کمپلکس جذب قابل توجهی داشته باشد، ضریب جذب مولی تغییر کرده و شکل منحنی کالیبراسیون مختل می‌شود. این بدان دلیل است که در چنین شرایطی جذب لیگاند در پایان واکنش در واقع کمتر از مقداری است که در ابتدا اندازه‌گیری شده زیرا که

لیگاند توسط آنالیت مصرف گردیده است. بنابراین جذب واقعی کمپلکس حاصل از مقداری که اندازه-

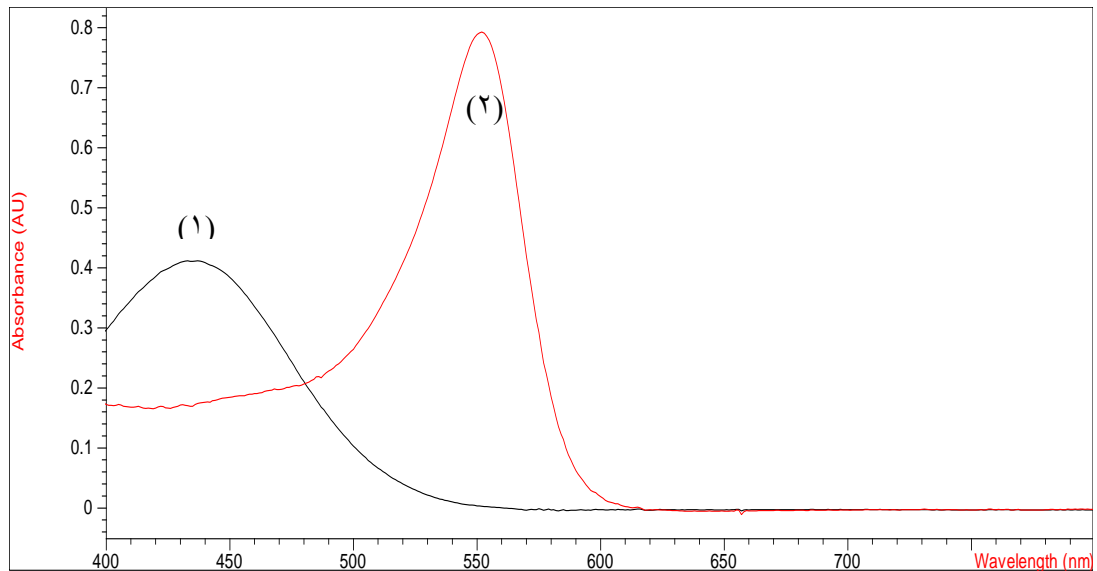
گیری شده است، بیشتر خواهد بود و لذا صحت نتایج تحت تأثیر قرار خواهد گرفت [۸۲]

بنابراین اولین بررسی روی طیف لیگاند و کمپلکس صورت گرفت. بدین منظور ۲۵ میلی لیتر محول با غلظت $10^{-5} \times 1/2$ مولار نسبت به لیگاند نارنجی زینول و $0/18$ مولار نسبت به اسید کلریدریک تهیه شد و محلول زرد رنگی بدست آمد.

۲۵ میلی لیتر محلول با غلظت اولیه $10^{-5} \times 1/2$ مولار نسبت به لیگاند نارنجی زینول و $10^{-5} \times 2/4$ مولار نسبت به زیر کونیل کلراید و $0/18$ مولار نسبت به اسید کلریدریک تهیه شد و رنگ محلول صورتی بود.

۲۵ میلی لیتر محلول با غلظت اولیه $10^{-5} \times 2/4$ مولار نسبت به زیر کونیل کلراید و $0/18$ مولار نسبت به اسید کلریدریک تهیه شد، محلول بی رنگ بود و هیچ ابزوربانی نشان نمی داد.

طیف های محلول لیگاند و کمپلکس در طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر بدست آمد (شکل ۲-۲).



شکل ۲-۲ طیف لیگاند نارنجی زیلنول (۱) و کمپلکس زیر کونیل کلراید و

نارنجی زیلنول (۲)، در ناحیه مرئی برحسب شاهد آب مقطر

(غلظت نارنجی زیلنول $1/2 \times 10^{-5}$ مولار و زیرکونیل کلراید $2/4 \times 10^{-5}$ مولار)

همان طور که مشاهده می‌شود در ناحیه مرئی طیف لیگاند نارنجی زیلنول و کمپلکس زیر کونیل کلراید و

نارنجی زیلنول هیچ گونه همپوشانی نداشته و لذا برای اندازه‌گیری قابل استفاده است.

در طول موج ۴۳۶ nm لیگاند نارنجی زیلنول و در طول موج ۵۵۲ nm فقط کمپلکس جذب داشته و لیگاند

نارنجی زیلنول در آن طول موج جذب ندارد.

بنابراین ۵۵۲ nm بعنوان طول موج بهینه جهت اندازه‌گیری کمی فلوراید انتخاب گردید.

۲-۶-۲ بهینه سازی متغیرهای آزمایشگاهی

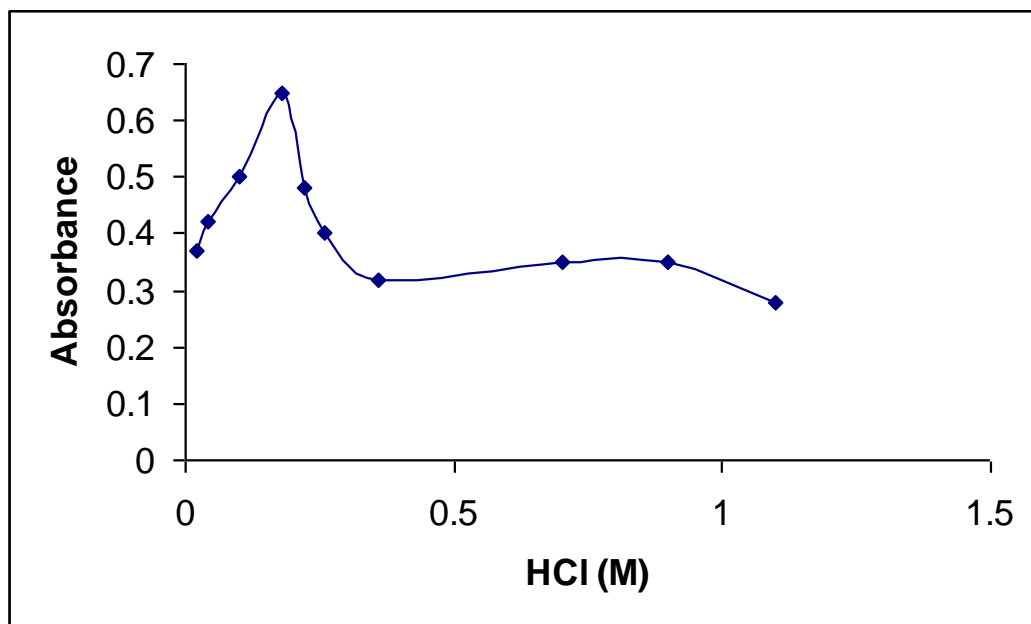
۱-۲-۶-۲ بررسی اثر غلظت اسید کلریدریک

از آنجایی که میزان ابزوربانس مشاهده شده وابسته به غلظت اسید کلریدریک است لذا لازم است که تغییرات ابزوربانس نسبت به تغییرات مولاریته اسید کلریدریک بررسی شود.

برای این منظور محلول‌هایی که نسبت به زیرکونیل کلراید $2/4 \times 10^{-5}$ مولار و نسبت به نارنجی زیننول $1/2 \times 10^{-5}$ مولار است با اسیدکلریدریک با غلظت‌های مختلف تهیه و با آب مقطر به حجم ۲۵ میلی لیتر رسانیده شد. در غلظت ۰/۱۸ مولار اسید کلریدریک میزان ابزوربانس مشاهده شده بیشترین مقدار را دارا می‌باشد

برای مشخص شدن میزان وابستگی ابزوربانس بر حسب غلظت اسید کلریدریک در حضور فلوراید آزمایش دیگری صورت گرفت که در آن محلول‌هایی با غلظت $2/4 \times 10^{-5}$ مولار نسبت به زیرکونیل کلراید و $1/2 \times 10^{-5}$ مولار نسبت به نارنجی زیننول و ۲ ppm نسبت به فلوراید تهیه و توسط اسیدکلریدریک با غلظت‌های مختلف و با آب مقطر به حجم ۲۵ میلی لیتر رسیده نتایج حاصل با نتایج حاصل در آزمایش قبلی یکسان بود.

نتایج در نمودار ۱-۲ مشاهده می‌شود و طبق آن محلول کمپلکس در اسید کلریدریک با غلظت ۰/۱۸ مولار بیشترین مقدار ابزوربانس را دارا می‌باشد.



(نمودار ۱-۲) اثر غلظت اسید کلریدریک بر میزان ابزوربانس کمپلکس زیرکونیل کلراید و

نارنجی زیلنول

(غلظت نارنجی زیلنول 10^{-6} مولار و زیرکونیل کلراید $2/4 \times 10^{-5}$ مولار)

۲-۲-۶-۲ بررسی اثر زمان

۱-۲-۶-۲-۲ بررسی اثر زمان بر روی محلول 10^{-2} مولار زیرکونیل کلراید

محلول زیرکونیل کلراید با غلظت 10^{-2} مولار تهیه و از آن محلول 5×10^{-4} مولار تهیه گردید و ملاحظه

شد که اگر قیق سازی بلافاصله و بعد از ۸ ساعت نگهداری محلول 10^{-2} مولار انجام گردد، در اثر افزایش

نارنجی زیلنول و اسید کلریدریک کمپلکسی در طول مدت آزمایش (۲۴ ساعت) تولید نگردید.

مجدداً از همان محلول 10^{-2} مولار زیر کونیل کلراید بعد از ۱۲ ساعت نگهداری محلول 5×10^{-4} مولار تهیه گردید و این بار با افزودن نارنجی زیلنول و اسید کلریدریک کمپلکس ایجاد گردید، و این محلول حساسیت زیادی نسبت به فلوراید در محدوده ی $5-40$ ppb از خود نشان داد.

از محلول 10^{-2} مولار بعد از ۲۴ ساعت استفاده گردید و کمپلکس ایجاد شده ابزوربانس بالاتری را نشان داد ولی تغییرات قابل توجهی در ابزوربانس آن در اثر افزایش فلوراید در محدوده ی $5-40$ ppb فلوراید مشاهده نگردید ولیکن کمپلکس حاصل حساسیت زیادی نسبت به فلوراید در محدوده ی $1-4$ ppm فلوراید از خود نشان داد.

. از محلول 10^{-2} مولار زیر کونیل کلراید بعد از ۴۸ ساعت استفاده شد. ابزوربانس کمپلکس افزایش یافت ولی حساسیت آن نسبت به فلوراید در هر دو محدوده کاهش یافت. در زمان های

بیش از ۴۸ ساعت نتایج یکسانی حاصل گردید لذا با توجه به نتایج بدست آمده بهترین زمان مصرف محلول 10^{-2} مولار زیر کونیل کلراید برای اندازه گیری فلوراید در محدوده ی $5-40$ ppb - ۵

بعد از ۱۲ ساعت و بهترین زمان مصرف محلول 10^{-2} مولار زیر کونیل کلراید برای اندازه گیری محدوده -
ی $1-4$ ppm فلوراید بعد از ۲۴ ساعت می باشد.

اندازه گیری در زمان های غیر از موارد فوق منجر به کاهش شیب منحنی و کاهش حساسیت در اندازه گیری فلوراید گردید.

۲-۲-۶-۲-۲ بررسی اثر زمان بر روی محلول 5×10^{-4} مولار زیر کونیل کلراید

بعد از تهیه محلول 10^{-2} مولار زیر کونیل کلراید، در زمان های مختلف محلول رقیق شده

5×10^{-4} مولار زیرکونیل کلراید از آن تهیه شد و با افزایش نارنجی زیننول و اسید کلرید ریک در زمان-های مختلف از صفر تا ۲۰ ساعت کمپلکس مربوطه تهیه گردید و اندازه‌گیری فلوراید برای هر دو محدوده مورد آزمایش قرار گرفت. بهترین زمان مصرف محلول زیرکونیل کلراید 5×10^{-4} مولار برای اندازه‌گیری محدوده‌ی ۵-۴۰ ppb فلوراید از محلول 10^{-2} مولار زیرکونیل کلراید که به مدت ۱۲ ساعت مانده بود، ۲ ساعت بعد از رقیق سازی بود.

نتایج در جدول ۱-۲ آورده شده است.

بهترین زمان مصرف زیرکونیل کلراید 5×10^{-4} مولار برای اندازه‌گیری محدوده‌ی ۱-۴ ppm فلوراید از محلول 10^{-2} مولار زیر کونیل کلراید که به مدت ۲۴ ساعت مانده بود، ۳ ساعت بعد از رقیق سازی بود. نتایج در جدول ۲-۲ آورده شده است

جدول ۱-۲ اثر زمان بر روی محلول $10^{-4} \times 5$ مولار زیرکونیل کلرایدی که از زمان تهیه محلول زیر کونیل کلراید 10^{-2} مولار آن ۱۲ ساعت گذشته است.

زمان (ساعت)	ابزوربانس کمپلکس در حضور فلوراید (۴۰ ppb)
۰	۰/۱
۱	۰/۱۸
۲	۰/۳۵
۳	۰/۳۵
۴	۰/۳۵
۸	۰/۳۵
۲۴	۰/۳۵

جدول ۲-۲ اثر زمان بر روی محلول $10^{-4} \times 5$ مولار زیرکونیل کلرایدی که از زمان تهیه محلول زیر کونیل کلراید 10^{-2} مولار آن ۲۴ ساعت گذشته است.

زمان (ساعت)	ابزوربانس کمپلکس در حضور فلوراید (۲ppm)
۰	۰/۵۳
۱	۰/۵۰
۲	۰/۴۷
۳	۰/۴۲
۴	۰/۴۲
۸	۰/۴۲
۲۴	۰/۴۲

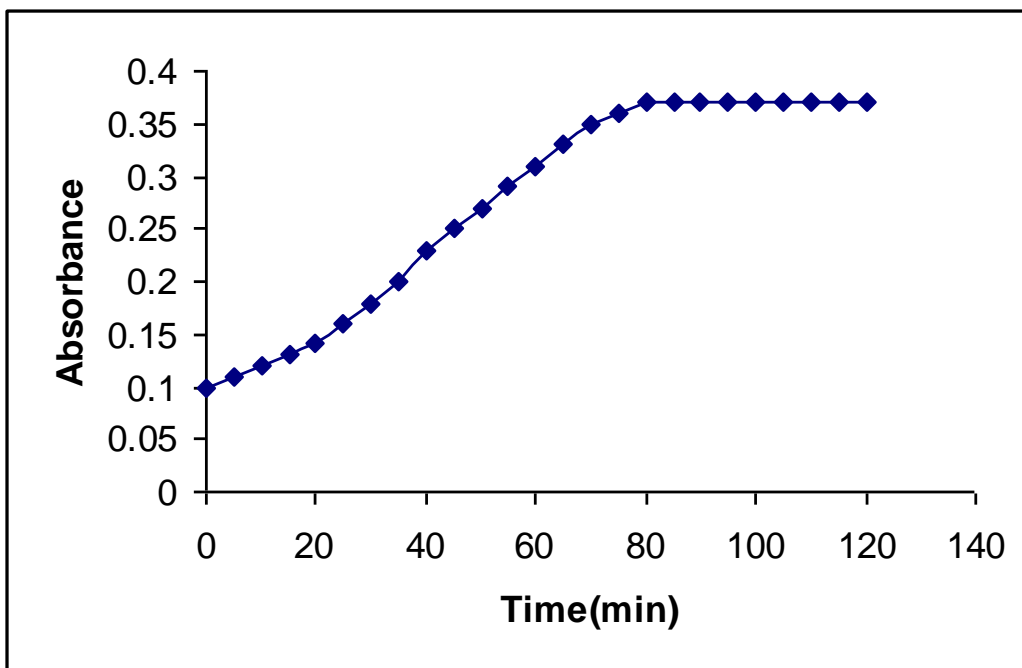
۳-۲-۶-۲-۲ بررسی اثر زمان بر روی کمپلکس تشکیل شده

از محلول زیرکونیل کلراید 10^{-2} مولاری که به مدت ۱۲ ساعت نگهداری شده بود، محلول 5×10^{-4} مولار تهیه گردید و پس از ۲ ساعت، محلولی که نسبت به زیرکونیل کلراید $2/4 \times 10^{-5}$

مولارونسبت به نارنجی زینول $10^{-5} \times 1/2$ مولاربود، تهیه ومحلول حاصل نسبت به اسید کلریدریک 0.18 مولار گردید. سپس در محدوده ی ۲ ساعت بدون افزایش فلوراید ابزوربانس در طول موج 552 nm هر ۵ دقیقه یکبار اندازه گیری گردید و نتایج حاصل در نمودار (۲-۲) نشان داده شده است.

نتایج نشان می دهد که ابزوربانس این محلول تا ۷۰ دقیقه مرتبا افزایش می یابد ولیکن پس از آن هیچ تغییری در ابزوربانس مشاهده نگردید.

بنا براین ۷۰ دقیقه بعنوان زمان بهینه برای تشکیل کمپلکس از زیر کونیل کلراید 10^{-2} مولاری که به مدت ۱۲ ساعت نگهداری شده بود، برای مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.



نمودار ۲-۲ اثر زمان بر میزان ابزوربانس کمپلکس زیرکونیل کلراید $10^{-5} \times 2/4$ مولار و نارنجی زینول

مولار $10^{-5} \times 1/2$

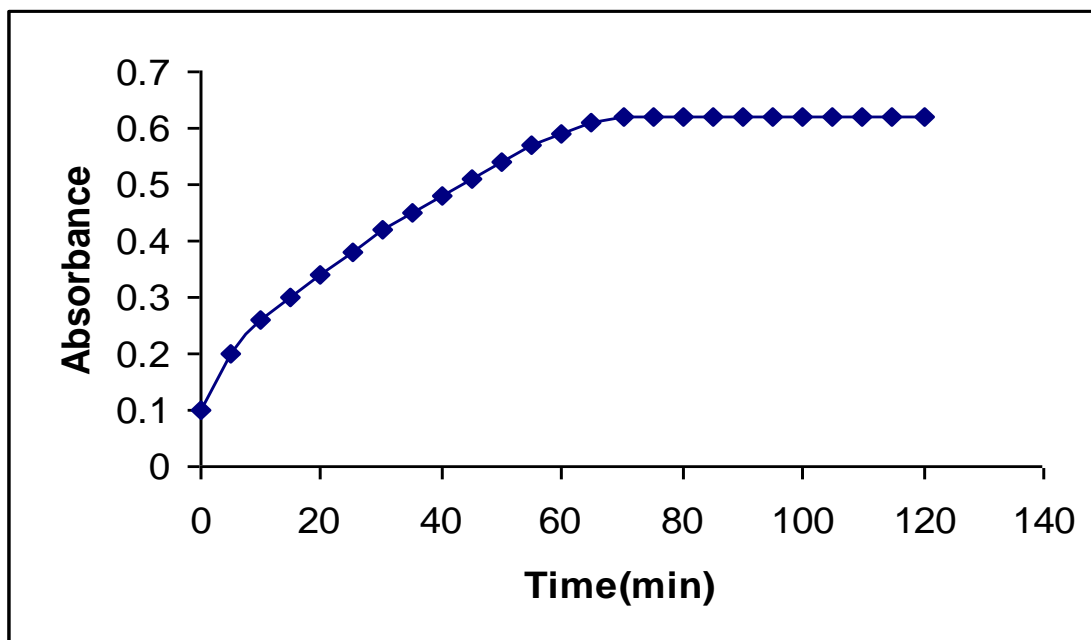
(زیرکونیل کلراید 10^{-2} مولار به مدت ۱۲ ساعت نگهداری شده و زیرکونیل کلراید

5×10^{-4} مولار به مدت ۲ ساعت)

در آزمایش دیگر از محلول زیرکونیل کلراید 10^{-2} مولاری که به مدت ۲۴ ساعت از تهیه ی آن گذشته شده بود استفاده گردید و از آن محلول 5×10^{-4} مولار تهیه گردید و پس از ۳ ساعت

به $2/4 \times 10^{-5}$ مولار آن، نارنجی زینول با غلظت $1/2 \times 10^{-5}$ مولار اضافه و محلول حاصل نسبت به اسید کلریدریک $0/18$ مولار گردید. سپس در محدوده ی زمانی ۲ ساعت بدون افزایش فلوراید ابزوربانس در طول موج 552 nm هر ۵ دقیقه یکبار اندازه گیری گردید و نتایج حاصل در نمودار (۲-۳) نشان داده شده است.

ابزوربانس کمپلکس حاصل برای این محلول تا یکساعت ادامه داشته و سپس ثابت باقی می ماند بنابراین ۶۰ دقیقه بعنوان زمان بهینه برای تشکیل کمپلکس از محلول رقیق شده زیر کونیل کلراید 10^{-2} مولاری که به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شده بود، برای مراحل بعدی انتخاب گردید. نتایج در نمودار ۲-۳ نشان داده شده است



(نمودار ۲-۳) اثر زمان بر میزان ابزوربانس کمپلکس زیرکونیل کلراید $10^{-5} \times 2/4$ مولار و نارنجی زیننول

$10^{-5} \times 1/2$ مولار

(زیرکونیل کلراید 10^{-2} مولار به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شده و زیرکونیل کلراید

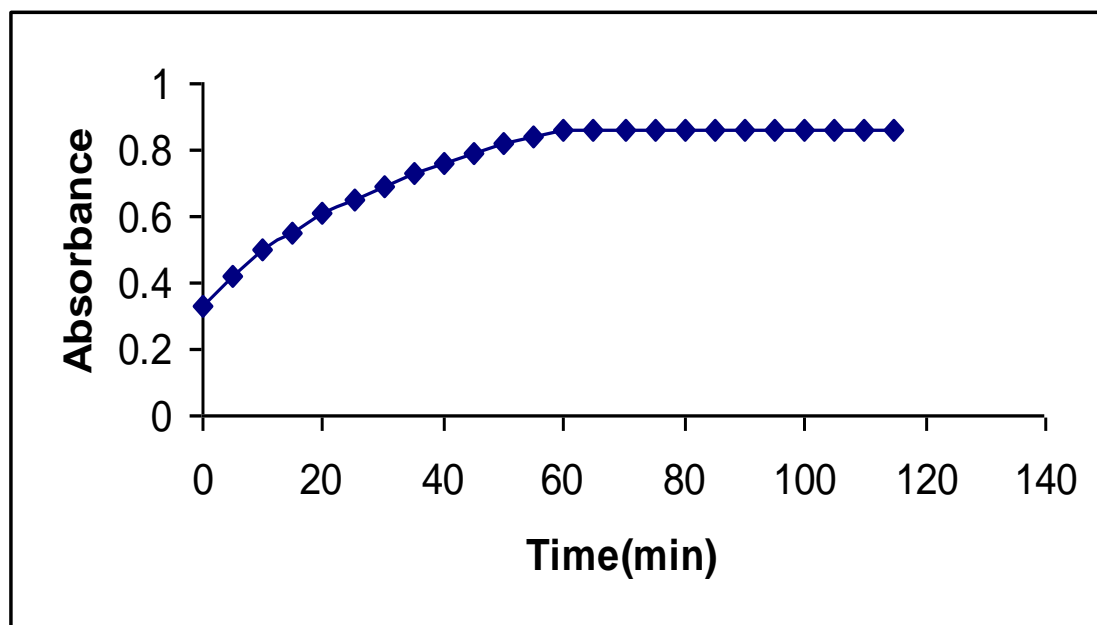
$10^{-4} \times 5$ مولار به مدت ۳ ساعت)

با توجه به نمودارهای ۲-۲ و ۳-۲، همانطور که مشاهده می شود هر چه زمان ماندگاری محلول زیر کونیل کلراید 10^{-2} مولار بیشتر باشد، کمپلکس تهیه شده از آن ابزوربانس بالاتری را نشان می دهد و هم چنین زمان رسیدن کمپلکس به بیشترین ابزوربانس کوتاهتر است.

به منظور بررسی اثر زمان بر روی میزان ابزوربانس کمپلکس در حضور فلوراید آزمایشات زیر صورت گرفت.

به یک محلول کمپلکس که نسبت به زیرکونیل کلراید $2/4 \times 10^{-5}$ مولار (۷/۷ppm) بود، غلظت $10^{-5} \times$ ۱/۲ مولار (۹/۱ppm) نارنجی زینول اضافه و محلول حاصل نسبت به اسید کلریدریک ۰/۱۸ مولار گردید. مقدار ۴۰ ppb فلوراید افزوده شد و ابزور بانس محلول حاصل در طول موج ۵۵۲nm تا ۲ ساعت اندازه گیری شد. (از عمر محلول زیر کونیل کلراید

10^{-2} مولار آن ۱۲ ساعت گذشته بود و از عمر محلول 5×10^{-4} مولار زیرکونیل کلراید آن ۲ ساعت گذشته بود.) نتایج نشان می دهد که ابزوربانس محلول تا ۶۰ دقیقه افزایش و سپس ثابت باقی می ماند. نتایج در نمودار ۲-۴ نشان داده شده است.



نمودار ۲-۴ اثر زمان بر میزان ابزوربانس کمپلکس زیرکونیل کلراید $10^{-5} \times 2/4$ مولار و

نارنجی زینول $10^{-5} \times 1/2$ مولار پس از افزودن ۴۰ppb فلوراید

با توجه به نمودار ۲-۴ مشاهده می شود که حضور محلول فلوراید در غلظت های پایین (۴۰ppb)

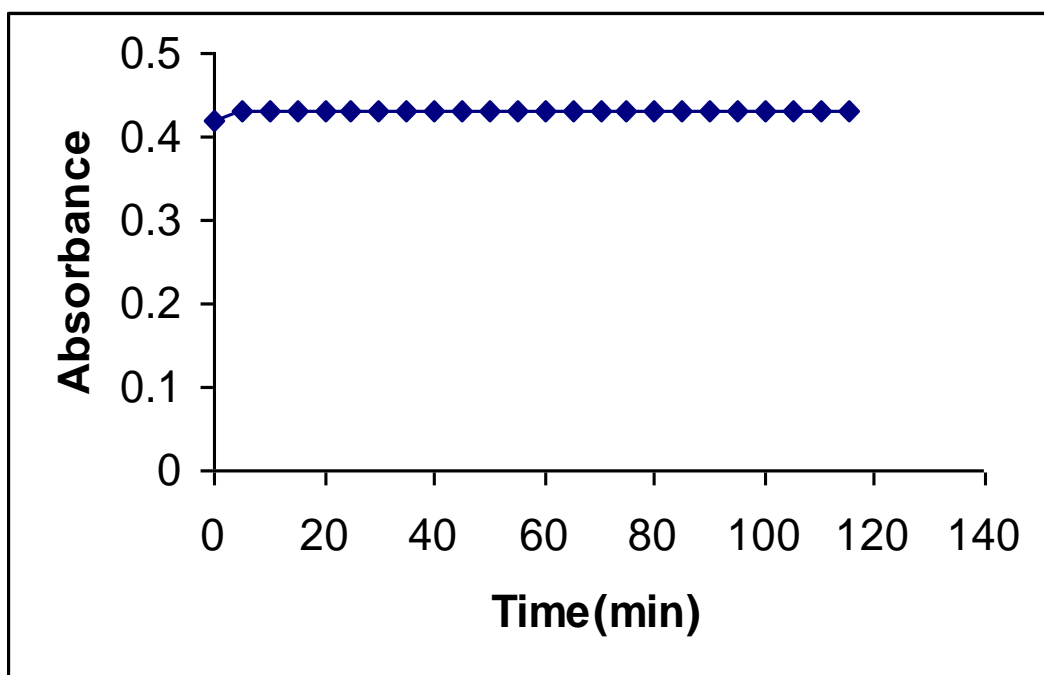
ابزوربانس کمپلکس را افزایش می دهد و این افزایش در زمان کوتاهتری نسبت به محلول بدون فلوراید ،

ثابت باقی می ماند که این امر در نتیجه اثر کاتالیتیکی مثبت فلوراید می باشد. از روی میزان افزایش

ابزوربانس کمپلکس می توان مقادیر کم فلوراید در حد ppb را اندازه گیری نمود.

همین آزمایش با محلولی که از عمر زیر کونیل کلراید 10^{-2} مولار آن ۲۴ ساعت و از عمر محلول 10^{-4} $5 \times$ مولار زیر کونیل کلراید آن ۳ ساعت گذشته بود انجام گردید ولیکن محلول نسبت به فلوراید ۲ ppm بود.

همانطوری که در نمودار ۲-۵ نشان داده شده است بر خلاف آزمایش قبلی مقدار ابزوربانس با گذشت زمان هیچ تغییری نمی‌کند و فلوراید اثر کاتالیستی منفی از خود نشان می‌دهد. از این اثر کاهشی می‌توان فلوراید را در غلظت های بالا در حد ppm اندازه گیری نمود.



نمودار ۲-۵ اثر زمان بر میزان ابزوربانس کمپلکس زیر کونیل کلراید $10^{-5} \times 2/4$ مولار و نارنجی زیننول $10^{-5} \times 1/2$ مولار پس از افزودن ۲ ppm فلوراید.

۲-۶-۳ بررسی اثر دما

ابتدا بررسی دما بر روی محلول 10^{-2} مولار و محلول 5×10^{-4} مولار زیر کونیل کلراید انجام شد. کمپلکس تهیه شده وقتی محلول 10^{-2} مولار زیر کونیل کلراید و محلول رقیق شده از آن در یخچال در دمای ۵ درجه سانتیگراد نگهداری می‌شوند در مقایسه با کمپلکس تهیه شده وقتی محلول 10^{-2} مولار زیر کونیل کلراید و محلول رقیق شده از آن در دمای اتاق نگهداری می‌شوند، ابزوربانس بالاتری را نشان می‌دهد. نتایج در جدول ۳-۲ آمده است.

جدول ۳-۲: بررسی اثر دما بر روی محلول 10^{-2} مولار و محلول 5×10^{-4} مولار زیرکونیل کلراید

دمای نگهداری محلول زیرکونیل کلراید و کمپلکس (C°)	ابزوربانس کمپلکس زیرکونیل کلراید و نارنجی زیلنول
۲۰-۲۵ (۱)	۰/۲۸
۵° (۲)	۰/۶۲

با توجه به نتایج جدول ۳-۲، محلول 10^{-2} مولار و محلول رقیق شده زیرکونیل کلراید پس از تهیه در یخچال نگهداری شدند.

سپس بررسی دما بر روی کمپلکس در حضور و عدم حضور فلوراید صورت گرفت و بدین منظور پس از تشکیل کمپلکس، درجه حرارت محصول حاصل در درجات حرارت مختلف در محدوده ی ۵-۲۵ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در جداول ۲-۴، ۲-۵، ۲-۶، نشان داده شده است، ابزوربانس محلول با افزایش دما از ۱۵ درجه به بالا کاهش می یابد. لذا درجه حرارت ۱۵ درجه سانتیگراد برای آزمایشات بعدی انتخاب گردید.

جدول ۲-۴ بررسی اثر دما بر روی کمپلکس زیرکونیل کلراید $10^{-5} \times 2/4$ مولار و نارنجی زینول $10^{-5} \times$

۱/۲ مولار

دما C°	ابزوربانس کمپلکس
۵	۰/۶
۱۵	۰/۶
۲۵-۲۰	۰/۴

جدول ۵-۲ بررسی اثر دما بر روی کمپلکس زیرکونیل کلراید $10^{-5} \times 2/4$ مولار و نارنجی زیننول 10^{-5}

$1/2 \times$ مولار بعد از افزودن ۴۰ ppb فلوراید

دما $^{\circ}\text{C}$	ابزوریانس کمپلکس
۵	۰/۸
۱۵	۰/۸
۲۵-۲۰	۰/۴

جدول ۶-۲ بررسی اثر دما بر روی کمپلکس زیرکونیل کلراید $10^{-5} \times 2/4$ مولار و نارنجی زیننول 10^{-5}

$1/2 \times 10$ مولار بعد از افزودن ۲ppm فلوراید

دما $^{\circ}\text{C}$	ابزوریانس کمپلکس
۵	۰/۴
۱۵	۰/۴
۲۵-۲۰	۰/۲

۴-۲-۶-۲ بررسی اثر غلظت ماده ی کمپلکس دهنده (نارنجی زینول)

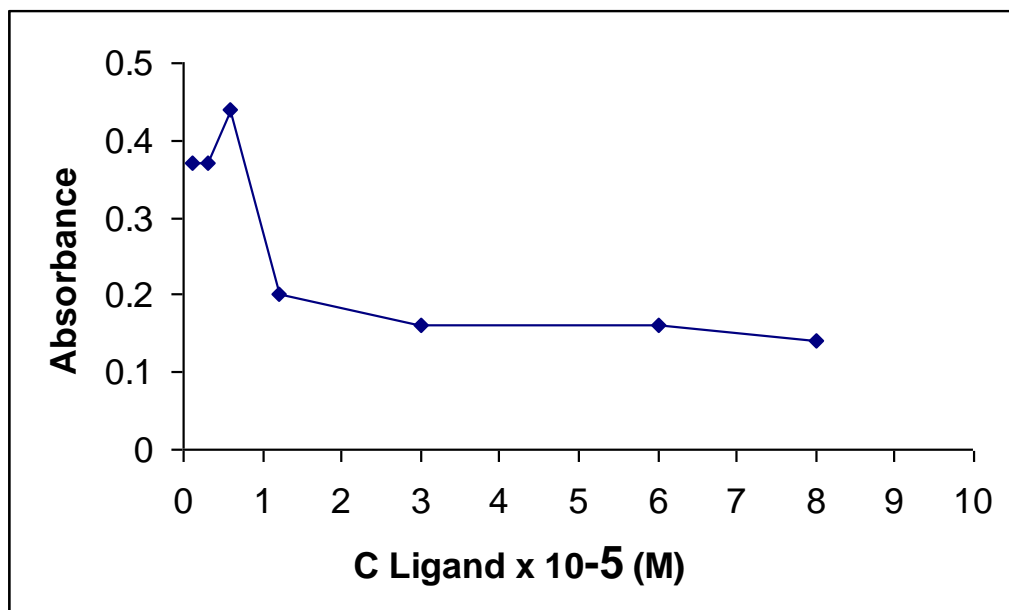
برای تعیین هر دو محدوده ی فلوراید دو آزمایش صورت گرفت .

ابتدا حجم های متفاوت از محلول نارنجی زینول $10^{-4} \times 5$ مولار به محلول مورد آزمایش که در آن غلظت زیرکونیل کلراید $10^{-5} \times 2/4$ مولا و غلظت اسید کلریدریک $1/18$ مولار و مقدار فلوراید 2 ppm بود افزوده شد و حجم کل به 25 میلی لیتر رسید.

نتایج نشان می دهد که افزایش ایزوربانس در غلظت معینی از زینول نارنجی بوده و پس از آن با افزایش غلظت لیگاند، کاهش یافته و سپس ثابت می ماند. نقطه ی ماکزیمم منحنی در نسبت $C_L/C_M = 0/5$ حاصل می گردد که نشان گر کمپلکس با استوکیومتری $1:2 (M2L)$ می باشد.

نتایج در نمودار ۲-۹ نشان داده شده است

مشابه آزمایش بالا برای محدوده ی $40-5$ ppb انجام گرفت و این بار 40 ppb فلوراید افزوده شد. نتایج کاملاً مشابهی بدست آمد.



نمودار ۲-۶ اثر تغییر غلظت کمپلکس دهنده بر میزان ابزوربانس کمپلکس زیرکونیل کلراید و نارنجی

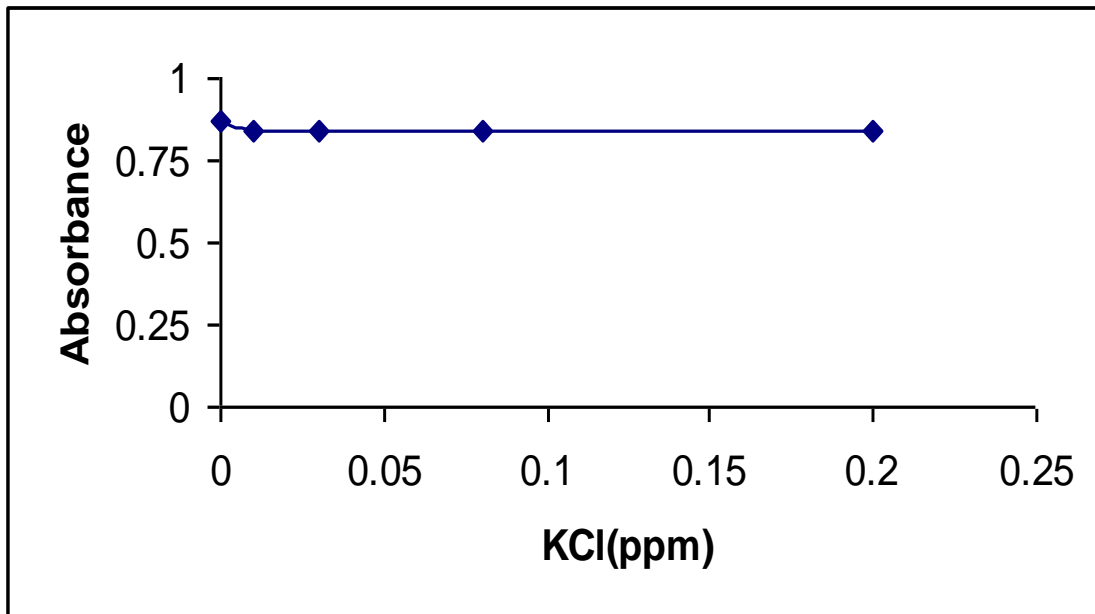
زیلنول و ۲ppm فلوراید

۵-۲-۶-۲ بررسی اثر قدرت یونی

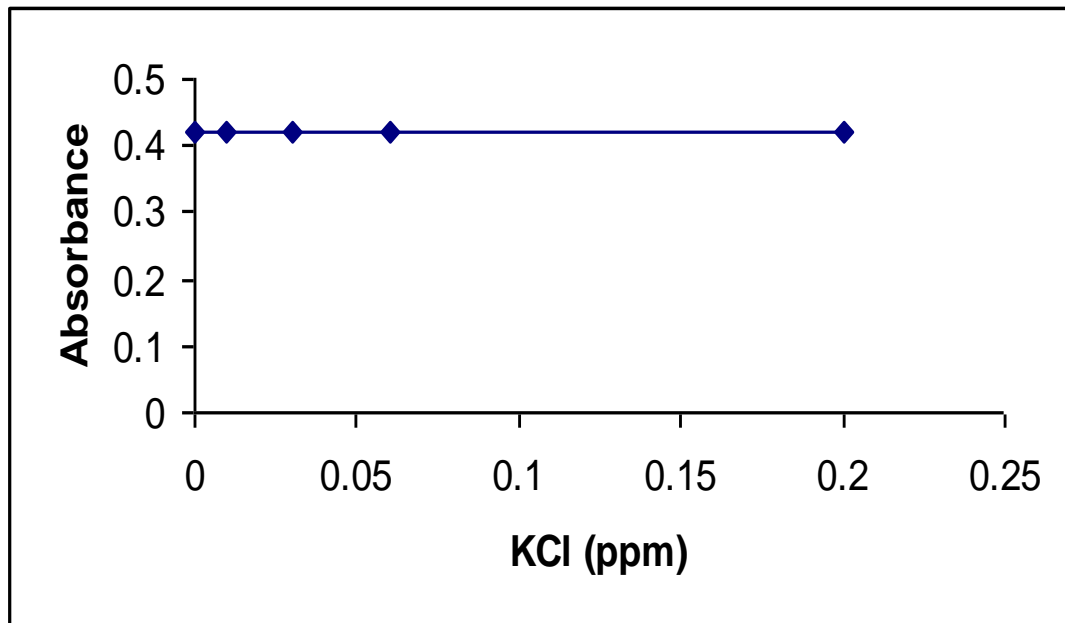
دو محلول با غلظت‌های $1/2 \times 10^{-5}$ مولار نسبت به نارنجی زیلنول و $2/4 \times 10^{-5}$ مولار نسبت به زیرکونیل کلراید و $0/18$ مولار نسبت به HCl تهیه و به یک محلول ۲ ppm و به محلول دیگر ۴۰ ppb فلوراید افزوده

شد.

سپس حجم‌های مختلفی از KCl یک مولار به دو محلول مورد آزمایش اضافه شد. نتایج در نمودارهای ۷-۲ و ۸-۲ نشان می‌دهد که ابزوریانس در اثر افزایش KCl ثابت باقی می‌ماند و لذا KCl هیچ تأثیری بر روی میزان ابزوریانس نداشته و بهمین خاطر در آزمایشات بعدی بعنوان تثبیت. قدرت یونی KCl اضافه نگردید.



نمودار ۷-۲- تغییرات ابزوریانس کمپلکس همراه با ۴۰ ppb فلوراید بر حسب تغییرات غلظت KCl



نمودار ۲-۸ تغییرات ابزوربانس کمپلکس همراه با ۲ ppm فلوراید بر حسب تغییرات غلظت KCl

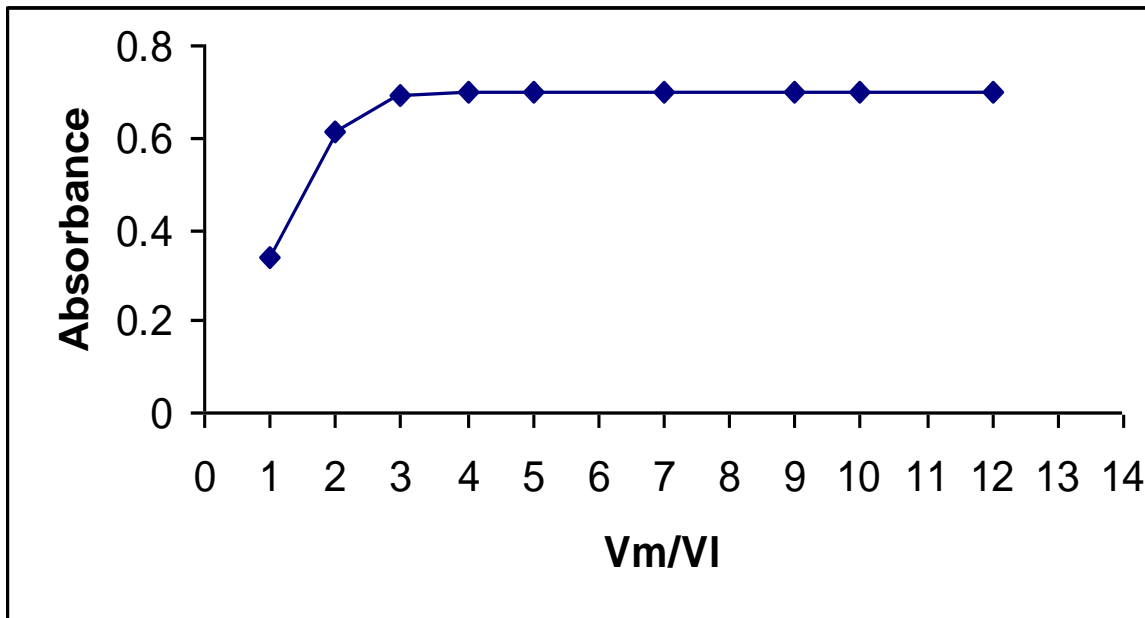
۶-۲-۶-۲ تعیین استوکیومتری کمپلکس

برای انجام این کار ابتدا بطور جداگانه دو محلول با غلظت مساوی 5×10^{-4} مولار از نارنجی زیننول و زیرکونیل کلراید تهیه شد. سپس محلول‌هایی تهیه شد که در آن غلظت نارنجی زیننول ثابت نگهداشته شد

و غلظت زیر کونیل کلراید متفاوت بود. و محلول نسبت به اسید کلریدریک ۰/۱۸ مولار بوده و سپس ابزوربانس محلول ها اندازه گیری گردید.

نتایج حاصل در نمودار ۹-۲ نشان داده شده اند.

همانطور که در نمودار ۹-۲ مشاهده می گردد نقطه شکست و تلاقی دو خط مماس ۲ می باشد که نشان دهنده ی استوکیومتری ۲:۱ (M₂L) می باشد.



نمودار ۹-۲ تغییرات ابزوربانس بر حسب تغییرات V_m/V_L (M= ZrOCl₂.8H₂O, L=XO)

۷-۲-۶-۲ منحنی کالیبراسیون

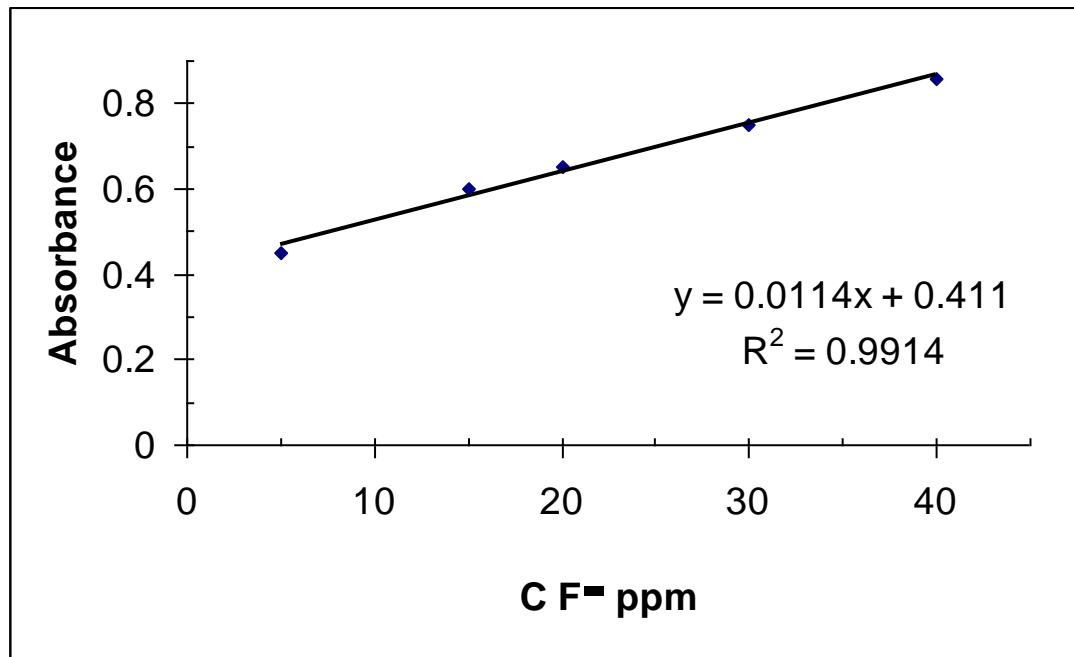
برای رسم منحنی کالیبراسیون غلظت های مختلف از فلوراید در محدوده ی ۲ ppb تا ۱۲ ppm به محلول^{-۵}

۰/۱۸ مولار نسبت به نارنجی زینول و $۲/۴ \times ۱۰^{-۵}$ مولار نسبت به زیرکونیل کلراید و ۰/۱۸

مولار نسبت به HCl در شرایط بهینه افزوده و در بالن حجم سنجی ۲۵ میلی لیتری به حجم رسانده شد و ابزوربانس محلول در طول موج ۵۵۲ nm اندازه گیری گردید.

ابتدا آزمایش در شرایط بهینه بر روی کمپلکس حاصل از محلول زیرکونیل کلرایدی که از عمر آن ۱۲ ساعت و بعد از رقیق سازی هم به مدت ۲ ساعت نگهداری گردیده بود صورت گرفت و ابزوربانس کمپلکس اندازه گیری گردید

همانطوریکه در نمودار ۲-۱۰ مشاهده می شود محدوده خطی ۵-۴۰ ppb است.



نمودار ۱۰-۲ منحنی کالیبراسیون برای اندازه‌گیری فلوراید در محدوده خطی ۵-۴۰ ppb

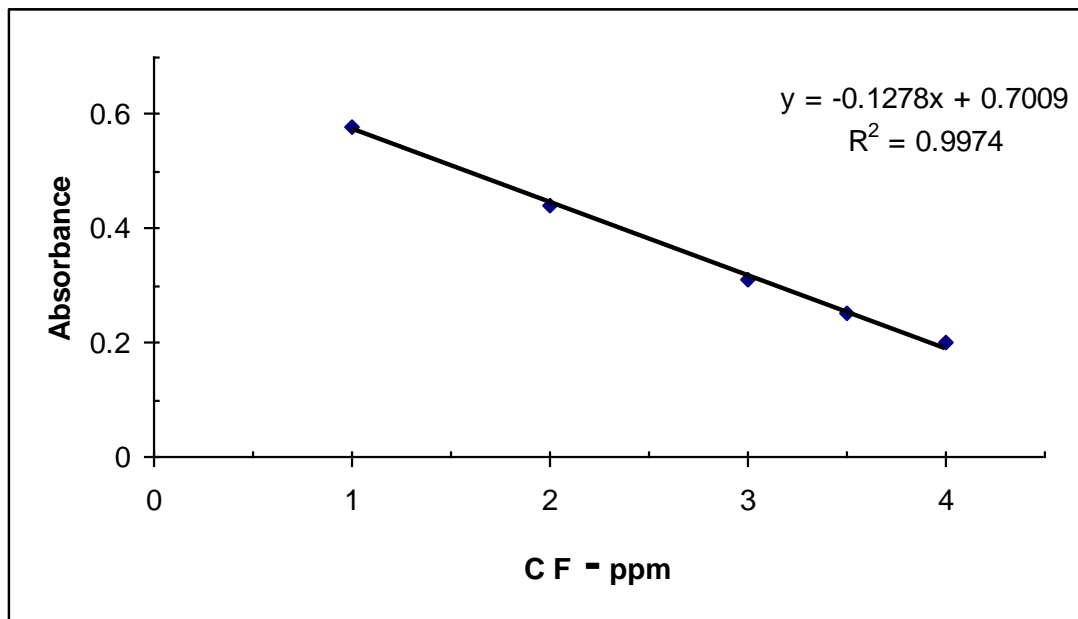
(زیرکونیل کلراید $2/4 \times 10^{-5}$ مولار و نارنجی زیننول $1/2 \times 10^{-5}$ مولار)

سپس بررسی در شرایط بهینه بر روی کمپلکس حاصل از محلول زیرکونیل کلرایدی که از

عمر آن ۲۴ ساعت و بعد از رقیق سازی هم به مدت ۳ ساعت نگهداری گردیده بود انجام

گردید.

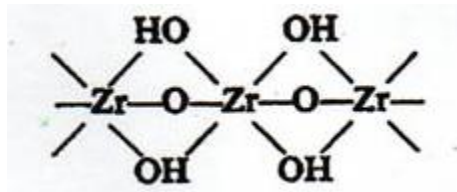
همانطور که در نمودار ۱۱-۲ نشان داده می‌شود محدوده خطی ۱-۴ ppm می‌باشد.



نمودار ۱۱-۲ منحنی کالیبراسیون برای اندازه‌گیری فلوراید در محدوده خطی ppm ۱-۴

(زیرکونیل کلراید $2/4 \times 10^{-5}$ مولار و نارنجی زیننول $1/2 \times 10^{-5}$ مولار)

با توجه به کارهای انجام شده مشخص گردیده است که زیرکونیل کلراید با مواد کمپلکس دهنده بلافاصله قادر به ایجاد کمپلکس نمی‌باشد. این نمک در محیط اسیدی پس از گذشت زمان به شکل هیدرولیز شده پلیمریزه در می‌آید که دارای ساختمان زیر می‌باشد.



شکل ۲-۳ ساختمان زیرکونیل کلراید در محیط اسیدی

این فرم قادر است با بعضی لیگاندها وارد واکنش گردیده و ایجاد کمپلکس نماید. هنگامیکه یون فلوراید در مقادیر خیلی کمتر از نسبت استوکیومتری به این محلول اضافه گردد، واکنش دپلمریزاسیون یون های زیرکونیل هیدرولیز شده را کاتالیز نموده و ایجاد گونه های ZrF_2^{2+} و ZrF_3^+ می نماید، این گونه ها کاملاً فعال بوده و منجر به واکنش زیرکونیل کلراید با نارنجی زیننول می گردد و بنابراین تولید کمپلکس زیرکونیل کلراید با نارنجی زیننول در حضور فلوراید با سرعت بیشتر انجام گرفته و ابزوربانس محلول افزایش می یابد.

هنگامیکه فلوراید در مقادیر بیش از استوکیومتری اضافه گردد (ناحیه دوم) احتمالاً در اثر تشکیل گونه های پایدار و غیر فعال ZrF_5^- و ZrF_6^{2-} رنگ کمپلکس از بین رفته و ابزوربانس کاهش می یابد.

۲-۶-۲ ارقام شایستگی

۲-۶-۲-۱ محاسبه حساسیت اندازه گیری

با توجه به تعریف حساسیت $S_A = \frac{0,0044}{m}$ و مقدار m (شیب منحنی کالیبراسیون) حساسیت روش محاسبه گردید و نتایج مربوط به حساسیت روش اول یعنی اندازه گیری در محدوده ۵-۴۰ ppb فلوراید در جدول ۲-۷ آمده است و حساسیت روش دوم یعنی اندازه گیری در محدوده ۱-۴ ppm در جدول ۲-۸ آمده است.

۲-۶-۲-۸-۲ محاسبه حد تشخیص اندازه‌گیری:

حد تشخیص غلظتی از ماده است که ابزوربانسی معادل سه برابر انحراف استاندارد شاهد ایجاد می‌نماید و از رابطه زیر پیروی می‌کند :

$$L.O.D = \frac{3Sb}{m}$$

حد تشخیص برای هر دو روش (۱) و (۲) محاسبه شده و نتایج مربوط به محدوده ۵-۴۰ ppb فلوراید در جدول ۲-۷ و نتایج مربوط به محدوده ۱-۴ ppm فلوراید در جدول ۲-۸ آمده است.

۲-۶-۲-۹ محاسبه انحراف استاندارد نسبی اندازه‌گیری

با توجه به رابطه ی:

$$\%RSD = \frac{100S_x}{x}$$

برای روش اول انحراف استاندارد برای سیگنال تجزیه‌ای ۶ محلول ۴۰ ppb در شرایط بهینه محاسبه و با توجه به آن RSD محاسبه گردید...نتایج در جدول ۲-۷ آمده است.

جدول ۲-۷ پارامترهای تجزیه‌ای و آماری روش (۱) اندازه‌گیری فلوراید (۵-۴۰ppb)

۰/۰۲	انحراف استاندارد ابزربانس محلول نمونه
۰/۰۱۳	انحراف استاندارد ابزوربانس شاهد
۰/۳۹	حساسیت اندازه‌گیری (ppb)
۳/۵	حد تشخیص اندازه‌گیری (ppb)
۲/۲۲	RSD %

برای روش دوم انحراف استاندارد برای سیگنال تجزیه‌ای ۶ محلول ppm ۲ در شرایط بهینه محاسبه و با

توجه به آن RSD محاسبه گردید.

نتایج در جدول ۲-۸ آمده است.

جدول ۲-۸ پارامترهای تجزیه‌ای و آماری روش (۲) اندازه‌گیری فلوراید (۱-۴ppm)

۰/۰۰۵	انحراف استاندارد ابزربانس محلول نمونه
۰/۰۲	انحراف استاندارد ابزوربانس شاهد
۰/۰۳۴	حساسیت اندازه‌گیری (ppm)
۰/۵۶	حد تشخیص اندازه‌گیری (ppm)
۱/۰۴	RSD %

۲-۶-۲-۱۰ اثر یون‌های مزاحم

اثر کاتیون‌ها و آنیون‌های گوناگون برای اندازه‌گیری فلوراید در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفته است. در این بررسی ابتدا محلول‌ها با غلظت $2/4 \times 10^{-5}$ مولار نسبت به زیرکونیل کلراید و $1/2 \times 10^{-5}$ مولار نسبت به نارنجی زیننول و ۰/۱۸ مولار HCl و غلظت ۲ ppm نسبت به فلوراید در شرایط بهینه تهیه شد و تعدادی از آنیون‌ها و کاتیون‌ها با غلظت ۱۰۰ برابر نسبت به یون فلوراید به طور جداگانه به محلول اضافه شد (غلظت کاتیونهای مزاحم ۲۰۰ ppm بود) و ابزوریانس هر یک از محلول‌ها در طول موج ۵۵۲nm اندازه‌گیری گردید.

جدول ۲-۹ اثر کاتیون‌های مزاحم را بر روی ابزوریانس محلول نشان می‌دهد و جدول ۲-۱۰ اثر آنیون‌های مزاحم را بر روی ابزوریانس محلول نشان می‌دهد و درصد خطا به صورت زیر محاسبه شده است.

$$\times 100 = \frac{\text{مقدار جذب در حضور یون مزاحم} - \text{مقدار جذب در عدم حضور یون}}{\text{مقدار جذب در عدم حضور یون مزاحم}} \text{درصد خطا}$$

لازم به ذکر است که اندازه‌گیری‌ها در زمان‌های مختلف صورت گرفت. مزاحمت Fe^{3+} با گذشت زمان تغییر می‌کند بطوریکه پس از یکساعت درصد خطای نسبی آن ۷۰ درصد می‌گردد. اما برای سایر عناصر با گذشت زمان تغییری در نتایج ایجاد نمی‌گردد.

(غلظت فلوراید)

جدول ۹-۲ نتایج حاصل از اثر مزاحمت کاتیون‌های مختلف (۲۰۰ppm)*

(۲ppm)

نوع یون	درصد خطای
K^+	---
Fe^{3+}	+۷۰
Sn^{2+}	+۳۵
Sb^{2+}	+۹۰
Cu^{2+}	+۱۸
Ca^{2+}	+۹۰
Al^{3+}	-۱۹
Mg^{2+}	+۷۰
Cr^{2+}	---
Bi^{3+}	+۳۰
Ni^{2+}	+۳۷
Co^{2+}	+۵۷
Zn^{2+}	---
Mn^{2+}	+۳۰
La^{3+}	+۸۰
Ag^+	رسوب می‌دهد
Na^+	---

*نمک مورد استفاده از نوع نیترات بود.

جدول ۱۰-۲ نتایج حاصل از مزاحمت آنیونی‌های مختلف (غلظت ۲۰۰ ppm)*

(غلظت فلوراید ۲ ppm)

نوع یون	درصد خطای نسبی
Cl^-	---
Br^-	---
I^-	---
NO_3^-	---
PO_4^{3-}	+۹۰
SO_4^{2-}	---

• کاتیون نمک مورد استفاده از نوع پتاسیم بود.

در مرحله بعدی مجدداً محلول‌هایی با غلظت $۲/۴ \times ۱۰^{-۵}$ مولار نسبت به زیرکونیل کلراید $۱/۲ \times ۱۰^{-۵}$

مولار نسبت به نارنجی زیننول و $۰/۱۸$ مولار نسبت به اسید کلریدریک و غلظت ۴۰ ppb نسبت به

فلوراید در شرایط بهینه تهیه شد و تعدادی از آنیون‌ها و کاتیون با غلظت ۱۰۰ برابر نسبت به یون

فلوراید (غلظت یونهای مزاحم ۴ ppm) به طور جداگانه به محلول اضافه

گردید و ابزوربانس هر یک از محلول‌ها در طول موج ۵۵۲ nm اندازه‌گیری گردید.

جدول ۱۱-۲ اثر کاتیون‌های مزاحم را بر روی ابزوربانس محلول نشان می‌دهد

جدول ۱۱-۲ نتایج حاصل از اثر کاتیون‌های مختلف (۴ ppm)*

(غلظت فلوراید ۴۰ ppb)

نوع یون	درصد خطای نسبی
K^+	---
Fe^{3+}	+۴۰
Sn^{2+}	---
Sb^{2+}	---
Cu^{2+}	+۱۲
Ca^{2+}	+۲۵
Al^{3+}	-۸
Mg^{2+}	---
Cr^{2+}	- - -
Bi^{3+}	+۱۲
Ni^{2+}	---
CO^{2+}	۱۶
Zn^{2+}	---
Mn^{2+}	---
La^{3+}	+۲۰
Na^+	-----

*نمک مورد استفاده از نوع نیترات بود.

جدول ۲-۱۲ اثر آنیون‌های مزاحم را بر روی ابزوربانس محلول نشان می‌دهد.

جدول ۱۲-۲ نتایج حاصل از آنیون‌های مختلف (μppm)*

(غلظت فلوراید 40ppb)

نوع یون	درصد خطای نسبی
Cl^-	---
Br^-	---
I^-	---
NO_3^-	---
PO_4^{3-}	+۶۰
SO_4^{2-}	---

*کاتیون نمک مورد استفاده از نوع پتاسیم بود.

۱۱-۲-۶-۲ رفع مزاحمت‌ها

برای برطرف کردن اثر مزاحمت‌ها از عوامل پوشاننده مانند EDTA و سیترات استفاده گردید.

EDTA در غلظت های ۰/۰۱ مولار تا ۰/۱ مولار مورد استفاده قرار گرفت ولیکن با توجه به اسیدی بودن محیط و عدم انحلال EDTA در محیط های کاملاً اسیدی، محلول کدر و در نهایتاً رسوب حاصل گردید.

رفع مزاحمت با سیترات هم در غلظت های ۰/۰۰۱ مولار تا ۰/۱ مولار نتایج قابل قبولی حاصل نمود و بجای رفع مزاحمت باعث کاهش ابزوربانس کمپلکس شد و این بدلیل رقابتی است که سیترات با فلوراید داشته و بر روی کمپلکس اثر کاتالیستی از خود نشان می دهد.

بنابراین برای رفع مزاحمت یون های مزاحم از این عوامل پوشاننده نمی توان استفاده کرد.

به منظور بررسی حذف مزاحمت ها از رزین کاتیونی آمبرلیت (IRC-۷۱۸) استفاده شد.

رزین آمبرلیت (IRC-۷۱۸)، یک رزین کاتیونی بوده که قادر است با کاتیون های فلزی

پیوند برقرار نموده و در اثر مبادله کاتیون ها را جذب خود نماید.

برای استفاده از رزین ابتدا رزین برای چند مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و سپس محلول در pH

های ۵-۳ تنظیم گردیده و با سرعت ۱ میلی لیتر در دقیقه از روی رزین عبور داده شد.

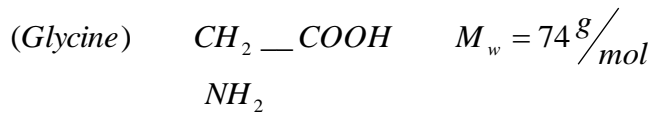
برای استفاده مجدد از رزین، باید رزین دو مرتبه توسط ۵۰ تا ۱۰۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۳ مولار

شستشو داده شود و سپس با آب مقطر شستشو گردد، تا محلول خارج شده از رزین اسیدی نباشد.

اثر کاتیون های مزاحم برای هر دو محدوده با استفاده از رزین آمبرلیت در جدول ۲-۱۳ و ۲-۱۴ نشان داده

شده است. با این شیوه مزاحمت اکثر کاتیون ها از بین می رود.

نتایج نشان داد که مزاحمت آهن با این روش هم چنان باقی می ماند و بهمین خاطر از محلول گلیسین ۰/۰۲ مولار برای رفع مزاحمت آن استفاده گردید. گلیسین یک اسید آمینه با فرمول زیر میباشد که می تواند با یون های فلزی ایجاد کمپلکس نماید.



برای این منظور ۲۰۰ ppm آهن (III) را به ۲ ppm فلوراید افزوده و محیط را شدیداً بازی می کنیم .
مقداری رسوب تشکیل می شود رسوب را صاف کرده و دو بار شستشو می دهیم سپس گلیسین ۰/۰۲ مولار به آن افزوده و پس از تنظیم pH لیگاند و واکنشگر را می افزایشیم و ابزوربانس را اندازه گیری می کنیم .

در این آزمایش مقدار مزاحمت آهن از ۷۰٪ به ۱۴٪ کاهش می یابد و این بدلیل آن است که گلیسین با آهن تولید کمپلکس می نماید و لذا از مزاحمت آهن در محیط کاسته می گردد.

جدول ۲-۱۳ نتایج حاصل از استفاده از آمبرلیت برای رفع مزاحمت‌های کاتیون‌ها

(غلظت ۲۰۰ppm)

نوع یون	درصد خطا
Sn^{2+}	+۴
Sb^{2+}	+۹/۲
Cu^{2+}	---
Ca^{2+}	+۱۰
Al^{3+}	+۳
Mg^{2+}	+۹
Bi^{3+}	-۴
Ni^{2+}	-۳/۸
Co^{2+}	+۴
Mn^{2+}	-۲
La^{3+}	+۱۵

جدول ۲-۱۴ نتایج حاصل از استفاده از آمبرلیت برای رفع مزاحمت کاتیون‌ها (ppm)

نوع یون	درصد خطا
Cu^{2+}	---
Al^{3+}	---
Bi^{3+}	-۲
Co^{2+}	+۱
La^{3+}	---

۷-۲ اندازه‌گیری فلوراید در آب شهر:

نمونه آب شهر طبق روش مورد نظر در شرایط بهینه برای اندازه‌گیری فلوراید مورد آنالیز قرار گرفت و میزان فلوراید آن $0/4 \text{ ppm}$ تعیین گردید.

برای محاسبه فاکتور بازیابی روش محلول 2 ppm فلوراید استاندارد را به 500 cc آب شهر افزوده و با استفاده از روش ذکر شده میزان فلوراید آن اندازه‌گیری شد. فاکتور بازیابی محاسبه و نتایج در جدول ۱۵-۲ مشاهده می‌شود.

جدول ۱۵-۲- نتایج حاصل برای تعیین درصد بازیابی

مقدار واقعی (ppm)	مقدار اضافه شده (ppm)	مقدار بدست آمده (ppm)	Recovery
0/4	2	$2/5 \pm 0/03$	٪104

۲-۸ اندازه‌گیری فلوراید در خمیر دندان سیگنال:

مقدار ۰/۲ گرم خمیر دندان را توزین نموده و در اسید کلریدریک ۶ مولار حل کرده و محلول را جوشانده تا نصف شود و سپس به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر می‌رسانیم، محلول را صاف کرده و برای اندازه‌گیری فلوراید حجم‌های مشخصی از این محلول طبق روش موردنظر آنالیز گردیده و مقدار فلوراید آن ۰/۳۲ درصد و فاکتور بازیابی روش ۹۶/۷ درصد محاسبه گردید.

۲-۹ بحث و نتیجه‌گیری

زیرکونیل کلراید در محیط اسیدی و در اثر مرور زمان به فرم هیدرولیز شده پلیمریزه در می‌آید که قادر است با لیگاند های مختلف از جمله نارنجی زیلنول ایجاد کمپلکس نماید. نتایج نشان می‌دهد که این فرم پلیمریزه قادر است پس از ۱۲ ساعت از تهیه محلول اولیه زیرکونیل کلراید با لیگاند نارنجی زیلنول یک کمپلکس صورتی رنگ با استوکیومتری M2L ایجاد نماید که در ۵۵۲ nm دارای ابزوربانس می‌باشد. فلوراید در مقادیر جزئی در نتیجه ی خاصیت کاتالیتیکی آن قادر است فرم پلیمری هیدرولیز شده زیرکونیوم را دپلیمریزه کرده و ایجاد گونه های فعال ZrF_2^{2+} و ZrF_3^+ نماید که متعاقبا با نارنجی زیلنول وارد واکنش گردیده و ایجاد کمپلکس قرمز رنگ می‌نماید که در ۵۵۲ nm دارای جذب می‌باشد. میزان جذب با افزایش غلظت فلوراید غیر افزایشی می‌باشد. با این روش می‌توان فلوراید را در محدوده ی ppb ۵-۴۰ اندازه‌گیری نمود. اثر پارامتر های مختلف بر تشکیل کمپلکس و همچنین اثر مزاحمت ها نیز مورد بررسی قرار گرفت.

از یون های مورد آزمایش یون های Ca^{2+} و Fe^{3+} و La^{3+} بیشترین مزاحمت را در این محدوده

اندازه گیری ایجاد می نمایند که این احتمالاً بدلیل کمپلکس های پایدار است که با یون فلوراید ایجاد می نماید و مانع از اثر کاتالیستی آن می گردد. روش های حذف این مزاحمت ها نیز مورد بررسی قرار گرفت.

هنگامیکه محلول زیرکونیوم به مدت طولانی باقی بماند و کاملاً پلیمریزه گردد، افزایش فلوراید در غلظت های بالاتر در حد ppm منجر به ایجاد گونه های پایدار و غیر فعال ZrF_5^- و ZrF_6^{2-} می گردد که باعث کاهش جذب کمپلکس می گردد لذا از این اثر می توان برای اندازه گیری فلوراید در غلظت های بالاتر استفاده نمود. اثر گونه های مزاحم کاتیونی و آنیونی در این ناحیه مورد بررسی قرار گرفته و روش های حذف آنان نیز صورت گرفت.

۲-۱۰ پیشنهادات :

- ۱- استفاده از روش های دیگر برای حذف کامل مزاحمت آهن در این اندازه گیری.
- ۲- بررسی اثر کاتالیستی فلوراید بر روی کمپلکس های دیگر زیرکونیوم .
- ۳- بررسی عوامل مختلف برای امکان اندازه گیری فلوراید برای محدوده ی ۱ ppm-۴۰ ppb
- ۴- تهیه الکتروود فلوراید با استفاده از پایه ی پلیمری و مواد کمپلکس دهنده جدید و مقایسه آن با روش جدید.

فصل سوم:

مراجع

References:

- 1-W.L.Jolly."The Inorganic chemistry" (1961)
- 2-R.j.Gillespie," The Valence-Shell Electron –Pair Repulsion Theory of Directed Valency",*J.chem.Education*,40(1963),295.
- 3-E.L.Muetterties,C.W.Tulloch, "Binary Fluorides",2, (1965) ,Ch7
- 4-M.Stacey,J.C.Tatlow,A.G.Sharpe, "Advances in Fluorine Chemistry",London(1960)
- 5-G.M.Whitford,The Metabolism and Toxicity of Fluoride IX–XI, Karger, London, (1989), 126–131.
- 6- J. Ruzicka, E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta* 78 (1975),145-175
- 7-J.A. Camargo, *Chemosphere* 50 (2003) 251.
- 8- F.L. Cerklewski, *Nutr. Res.* 17 (1997) 907.
- 9-USEPA (United States Environmental Protection Agency), Toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride, and fluorine (TP-91/1), US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Diseases Registry, Atlanta, Georgia, 1993.
- 10- M. Grimaldo, V. Borja-Aburto, A. Ramirez, M. Ponce, M. Rosas, F. Diaz-Barriga, *Environ. Res.* 68 (1995) 25.
- 11- D. Ortiz, F. Castro, J. Turrubiarres, J. Millan, F. Diaz-Barriga, *Fluoride*³¹ (1998) 183.
- 12- F. Diaz-Barriga, A. Navarro-Quezada, M. Grijalva, M. Grimaldo, Grimaldo, J. Loyola-Rodriguez, M. Ortiz, *Fluoride* 30 (1997) 233.
- 13- M. Alarcon-Herrera, I. Martin-Dominguez, R. Trejo-Vazquez, S. Rodriguez-Dozal, *Fluoride* 34 (2001) 138.

- 14- M. Grijalva, A. Valenzuela, M. Silveira, M. Benitez, *Estud. Soc.* III(1988) 111.
- 15-O. Fejerskov, *Fluoride in Dentistry*, Iowa State Press, Ames, IA, USA, 1996
- 16- N. Vivien Castioni, P.C. Baehni, R. Gurny, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 45 (1998) 101.
- 17-H.M. Myers, *Fluorides and Dental Fluorosis*, Karger Publishers, Basel,(1978.)
- 18-D. Besten, *Adv. Dent. Res.* 8 (1994) 105.
- 19-. Norma Oficial Mexicana: NOM-127-SSA1-1994. Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Limites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua

-
- para su potabilizacion. Mexico, D.F. Diario Oficial de la Federacion CVIII 13, 18 de Enero de 1996.
- 20- L.B. Zhao, G.H. Liang, D.N. Zhang, X.R. Wu, Fluoride 29 (1996) 190.
- 21- Z. Mysliwiec, A. Machoy-Morkrzynska, Z. Juzyszyn, B. Czerny, A. Put, S. Poland, Fluoride 35 (2002) 168.
- 22-. D. Raja Reddy, in: P.J. Vinken, G.W. Bruyn (Eds.), Handbook of Neurology, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1979,465.
- 23- H. Buergi, L. Siebenhuner, E. Miloni, Klin. Wochenschr. 62 (1984) 564.
- 24- J. McLaren, Fluoride 9 (1976) 105.
- 25- T. Kanazawa, Mater. Sci. Monogr. 52 (1989) 64.
- 26-J.R. Lehr, E.H. Brown, A.W. Frazier, J.P. Smith, R.D. Thrasher, Crystallographic properties of fertilizer compounds, National Fertilizer Development Center, Alabama, (1967), p. 11.
- 27-A.Vogel. A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis (1961).
- 28-Belcher,Caldas,Macdonald,mikrochim.Acta,(1953),283.
- 29- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Method 4500 FD, 20th ed., American Public Health Association, Washington,(1998) pp. 4–62.
- 30- EPA Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, Method340.1, US Environmental Protection Agency, Washington, 1978.
- 31- E. Bellack, P. Schouboe, Anal. Chem. 30 (1958) 2032.
- 32- R. Belcher, M.A. Leonard, T.S. West, J. Chem. Soc. (1959) 3577.
- 33-S. Yamamura, M.A. Wade, J.H. Sikes, Anal. Chem. 34 (1962) 1308.
- 34- Lay, T.S. West, Anal. Chem. 43 (1971) 136.
- 35-Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.03, Philadelphia, PA, 1992, p. 125.
- 36- R. Fabian, I. Kotsis, P. Zimany, P. Halmos, Talanta .46(1998) 1273
- 37- P.E.A. Asea, Analyst 109 (1984) 395.
- 38-K.Murace,G.Nakagawa ,K.Kodama, Talanta.24(1977).43-45.
- 39-H.S.Mehta,V.B.Parikh,U.Pal,Sh.K.Menon,Journal of Fluorine Chemistry.127(2006)1228-1234
- 40- H. Wada, H. Mori, G. Nakagawa, Anal. Chim. Acta 172 (1985) 297.
- 41-. T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, M. Mitri, I.C. Hamilton, Anal. Chim. Acta 214 (1988) 433.
- 42-A. Yuchi, N. Hokari, H. Wada, G. Nakagawa, Analyst 118 (1993) 219
- .43- S. Oszawaldowski, R. Lipka, T. Majewaski, M. Jarosz, Analyst 123

-
- 44- T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, M. Mitri, *Talanta* 41 (1994) 115.
 - 45- Japanese Industrial Standard Committee, *Testing Methods for Industrial Wastewater*, JIS K0102 (1998).
 - 46- K. Shimado, T. Shimoda, H. Kokusen, Sh. Nakano, *Talanta* 66(2005)80-85.
 - 47- D.G. Themelis, P.D. Tzanavars, H.D. Tzanavars, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 25(2001)971-976
 - 48- G.S. Vasilikiotis, C. Papadopoulos, D.G. Themelis, M.C. Sofoniou, *Microchem. J.* 28 (1983) 431–436
 - 49- J.A. Arancibia, A. Rullo, A.C. Olivieri, S.D. nezio, M. Pistonesi, *Analytica chimica Acta* 512(2004) 157-163
 - 50- H.B. Li, X.R. Xu, *Talanta* 48 (1999) 57.
 - 51- D.F. Boltz, *Colorimetric Determination of Nonmetals*, Interscience, New York, 1958.
 - 52- J.V. Gimeno, V.P. Martinez, A.Ch. Moreno, F.B. Reigh, *Talanta* 32(1985) 224-226
 - 53- R. Sandulescu, E. Florean, L. Roman, S. Mirel, R Oprean, P. Suki, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 14 (1996) 951.
 - 54- D. Louis, A.J. Wilkes, J.M. Talbot, *Pharm. Acta Helv.* 71 (1996) 273.
 - 55- M. Yuwono, S. Ebel, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* 330 (1997) 348.
 - 56- C. Pham Huy, F. Nadji, M. Postaira, M. Hamon, *Ann. Pharm. Fr.* 49 (1991) 139.
 - 57- R. Lipka, M. Sobczak, S. Ku's, S. Oszwaldowski, M. Jarosz, *Microchem. J.* 65 (2000) 51.
 - 58- M.-R. Lee, Y.-Ch. Yeh, W.-S. Hsiang, B.-H. Hwang, *J. Chromatogr. A* 806(1998) 317.
 - 59- G. Ouyang, Y. Chen, L. Setkova, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A* 1097(2005) 9.
 - 60- X. Cai, D. Zhang, H. Ju, G. Wu, X. Liu, *J. Chromatogr. B* 802 (2004) 239.
 - 61- I.I. Potter, A.E. Hilliker, G.i. Breen, *J. Chromatogr.* 367 (1986) 423.
 - 62- D. Murawski, *J. Chromatogr.* 546 (1991) 351.
 - 63- J.M. Talmage, T.A. Biemer, *J. Chromatogr.* 410 (1987) 494.
 - 64- J. Weiss, S. Reinhard, C. Pohl, C. Saini, L. Narayanan, *J. Chromatogr. A* 706 (1995) 81.
 - 65- C.A. Lucy, *J. Chromatogr. A* 739 (1996) 3.
 - 66- P.E. Jackson, C.A. Pohl, *Trends Anal. Chem.* 16 (1997) 393.
 - 67- P.R. Haddad, P.E. Jackson, *Ion Chromatography — Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 4.
 - 68- M. Gorrido, A.G. Lioto, M. Polomeque, *Talanta* 58(2002)849-853
 - 69- J. Nishimoto, T. Yamada, M. Tabata, *Anal. Chim. Acta* 428 (2001) 201
 - 70- H. Matsunaga, Ch. Kanno, H. Yamada, Y. Takashashi, T. Suzuki, *Talanta* 68(2006)1000-1004.

-
- 71- T. Wang, S.F.Y. Li, J. Chromatogr. A 781 (1997) 457.
- 72- K. Fukushi, S. Takeda, K. Chayama, S. Wakida, J. Chromatogr. A 834 (1999) 349.
- 73- L. Guanghan, L. Xiaoming, H. Zhike, H. Shuanglong, Talanta 38(1991) 977.
- 74- L. Guanghan, W. Qionglin, W. Xiaogang, Z. Tong, Y. Xin, Food Chem. 66 (1999) 519.
- 75- G.H. Lu, Q.L. Wang, X.G. Wu, T. Zhan, X. Xiao, Food Chem. 66(1999) 519.
- 76- I. Papaefstathiou, M.T. Tena, M.D. Leque de Castro, Anal. Chim. Acta 308 (1995) 246.
- 77- R.W. Kahama, J.J.M. Damen, J.M. ten Cate, Analyst 122 (1997) 855.
- 78- H. Hara, K. Yabuuchi, M. Higashida, M. Ogawa, Anal. Chim. Acta 364 (1998) 117.
- 79- R. Perez-Olmos, M.B. Etxebarria, J.L.F.C. Lima, M.C.B.S.M. Montenegro, Fresenius J. Anal. Chem. 362 (1998) 230.
- 80- A.O. Al-Othman, J.A. Sweileh, Talanta 51 (2000) 993.
- 81- K.L.Cheng, U. Keihei, T. Imamura, CRC Hand Book Of Organic Analytical Reagents, 1982, CRC Press, Inc, 285-289.
- 82- P.C. Falco, F.B. Reig, J.V. Andres, Talanta, 41, (1994) 39.

Abstract

In this research, a rapid, simple and sensitive method for determination of Fluoride at trace levels is described. Zirconyl chloride reacts with Xylenol orange in hydrochloric acid media forming a red complex with 2:1 (M_2L) stoichiometry which absorbs at 552nm. fluoride in two different ranges was determined through its catalytic effect .

For the first range, Beer's law is obeyed in the range of 5-40ppb.

Detection limit is 3.5ppb and analytical sensitivity is 0.39 ppb with relative standard derivation of 2.22 percent.

For the second range, Beer's law is obeyed in the range of 1-4ppm. Detection limit is 0.56ppm and analytical sensitivity is 0.034 ppm with relative standard deviation of 1.04 percent.

The effects of different interfering ions in determination of fluoride is investigated and methods for their eliminations is described.

The proposed method was applied to determination of fluoride in real samples.



Shahrood University of Technology
Faculty of Chemistry

Indirect determination of Fluoride using Zr-Xo complex with Uv-Vis Spectrophotometry

Kimia Sabouriyazdi

Supervisor: **Dr. Mahmood Chamsaz**

Advisor: **Dr. M.H. Arbabzavar**

Date: 27 /1/2006