



دانشگاه صنعتی شاهرود  
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد  
گرایش شیمی تجزیه

# اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفتومتری آهن و تیوسیانات با استفاده از اثر کاتالیتیکی آنها بر واکنش کریستال ویولت و سدیم برمات

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی

استاد مشاوره:

جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی

تهیه کننده:

زینب برنجی

بهمن ۱۳۸۵



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 هیات داوران نسخه نهائی پایان نامه خانم زینب برنجی

تحت عنوان : اندازه گیری سینتیکی اسپکتروفتومتری آهن و تیوسیانات با استفاده از اثر کاتالیتیکی

آنها بر واکنش کریستال ویولت و سدیم برومات

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
	استاد	قدمعلی باقریان دهقی	۱- استاد راهنما
	استاد	منصور عرب چم جنگلی	۲- استاد مشاور
	استاد	محمد باخرد	۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	استاد	مرتضی عتباتی	۴- استاد ممتحن
	استاد	کبری زارعی	۵- استاد ممتحن

## تشکر و قدردانی

باسپاس فراوان به درگاه آفریننده منان که مرا در ادامه تحصیل و به پایان رساندن این مقطع از تحصیلاتم موفق گردانید. این امر محقق نمی شد مگر با الطاف خداوند و راهنماییها و مساعدتهای اساتید گرانقدر. لذا بر خود لازم می دانم مراتب سپاس و تشکر خود را از ایشان ابراز نمایم.

از جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی که راهنماییهای این پایان نامه را قبول کردند و موجبات بهره گیری از تجربیات ارزشمند علمی خود را برای اینجانب فراهم نمودند صمیمانه سپاسگزاری می نمایم.

از جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی که بزرگواری نموده و مشاوره این پایان نامه را عهده دار شدند به جهت راهنماییهای ارزنده شان در طی مراحل این تحقیق تقدیر و تشکر می نمایم. از داوران محترم این رساله جناب آقای دکتر عتباتی و سرکار خانم دکتر زارعی که زحمت مطالعه دقیق این پایان نامه را بر خود هموار ساخته و برای حضورشان در جلسه دفاعیه بینهایت سپاسگزارم.

در پایان نسبت به دوستان و بستگانی که در تهیه این مجموعه مرا یاری نمودند مراتب سپاسگزاری و قدردانی خویش را ابراز می دارم.

تقدیم به

همسر صبور و مهربانم

که عاشقانه به من مهر ورزیده و همواره مشوق و راهنمایم بوده است

وبه

پدر و مادر عزیز و فرزند دلبندم

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول : مقدمه‌ای بر روشهای تجزیه شیمیایی</b>
۱	۱-۱- مقدمه.....
۳	۱-۱-۱- کاربرد آهن و آلیاژهای آن.....
۳	۱-۱-۱-۱- کاربرد آهن در صنایع.....
۳	۱-۱-۲- کاربرد آهن در سیستمهای بیولوژیکی.....
۴	۱-۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده روی اندازه گیری آهن.....
۱۱	۲-۱- مقدمه.....
۱۲	۱-۲-۱- کاربرد تیوسیانات.....
۱۲	۱-۱-۲-۱- کاربرد تیوسیانات در پزشکی.....
۱۲	۲-۱-۲-۱- کاربرد تیوسیانات در کشاورزی.....
۱۳	۱-۲-۱-۳- کاربردهای دیگر.....
۱۳	۲-۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده روی اندازه گیری تیوسیانات.....
	<b>فصل دوم : روشهای سینتیکی و کاربرد آن در شیمی تجزیه‌ای</b>
۱۷	۱-۲- مقدمه.....
۱۸	۱-۱-۲- ارقام شایستگی یک روش تجزیه‌ای.....
۱۸	۲-۱-۲- سینتیک چیست؟.....
۱۹	۳-۱-۲- واکنشهای شیمیایی در شیمی تجزیه.....
۲۱	۴-۱-۲- مقایسه روشهای سینتیکی و تعادلی.....
۲۲	۲-۲- طبقه بندی روشهای سینتیکی.....

۲۲	..... ۳-۲- سرعت واکنش و معادلات سینتیکی
۲۴	..... ۱-۳-۲- تعیین درجات جزئی و ثابت سرعت واکنش
۲۴	..... ۱-۱-۳-۲- روشهای دیفرانسیلی
۲۴	..... ۲-۱-۳-۲- روش انتگرال گیری
۲۶	..... ۴-۲- واکنشهای کاتالیزوری
۲۶	..... ۱-۴-۲- تعریف کاتالیزور
۲۷	..... ۲-۴-۲- مکانیزم های عمومی برای واکنشهای کاتالیزوری
۲۹	..... ۵-۲- روشهای اندازه گیری یک گونه منفرد به روش سینتیکی - کاتالیتیکی
۳۰	..... ۱-۵-۲- روشهای دیفرانسیلی
۳۰	..... ۱-۱-۵-۲- روش سرعت ابتدایی
۳۲	..... ۲-۱-۵-۲- روش زمان ثابت
۳۳	..... ۳-۱-۵-۲- روش زمان متغیر
۳۴	..... ۲-۵-۲- روشهای انتگرالی
۳۴	..... ۱-۲-۵-۲- روش تانژانت
۳۵	..... ۲-۲-۵-۲- روش زمان ثابت
۳۵	..... ۳-۲-۵-۲- روش زمان متغیر
۳۶	..... ۶-۲- روشهای عملی مطالعه سینتیک واکنش ها
۳۷	..... ۷-۲- کاربرد واکنشهای کاتالیزوری
۳۸	..... ۸-۲- عوامل مؤثر بر سرعت واکنشها
۳۸	..... ۱-۸-۲- اثر دما
۳۹	..... ۲-۸-۲- اثر غلظت واکنشگرها
۳۹	..... ۳-۸-۲- اثر حلال
۴۰	..... ۴-۸-۲- اثر قدرت یونی

### فصل سوم: بخش تجربی

- ۳-۱- اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفتومتری آهن براساس اثر کاتالیزوری آن در اکسایش کریستال ویولت..... ۴۱
- ۳-۱-۱- مواد شیمیایی..... ۴۱
- ۳-۱-۲- تهیه محلولهای مورد استفاده..... ۴۲
- ۳-۱-۳- دستگاه های مورد استفاده..... ۴۲
- ۳-۱-۴- رسم طیف جذبی..... ۴۳
- ۳-۱-۵- روش کار..... ۴۳
- ۳-۱-۶- بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیر های مؤثر در واکنش..... ۴۵
- ۳-۱-۷- بررسی اثر غلظت هیدرو کلریک اسید..... ۴۵
- ۳-۱-۸- بررسی اثر غلظت سدیم برمات..... ۴۶
- ۳-۱-۹- بررسی اثر غلظت کریستال ویولت..... ۵۰
- ۳-۱-۱۰- اثر دما..... ۵۲
- ۳-۱-۱۱- بررسی اثر زمان در حساسیت روش..... ۵۴
- ۳-۱-۱۲- اثر قدرت یونی..... ۵۷
- ۳-۱-۱۳- شرایط بهینه..... ۵۷
- ۳-۱-۱۴- رسم منحنی کالیبراسیون..... ۵۸
- ۳-۱-۱۵- بررسی مزاحمت ها..... ۶۰
- ۳-۱-۱۶- روش توصیه شده برای اندازه گیری آهن..... ۶۳
- ۳-۱-۱۷- دقت و صحت روش و حد تشخیص روش..... ۶۳
- ۳-۱-۱۸- اندازه گیری آهن (II) در نمونه های حقیقی..... ۶۴
- ۳-۲- اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفتومتری تیوسیانات بر اساس اثر کاتالیزوری آن بر اکسایش کریستال ویولت بوسیله سدیم برمات..... ۶۷

۶۷	..... مواد شیمیایی..... ۱-۲-۳
۶۷	..... تهیه محلولهای مورد استفاده..... ۲-۲-۳
۶۸	..... دستگاه های مورد استفاده ..... ۳-۲-۳
۶۸	..... رسم طیف جذبی..... ۴-۲-۳
۷۰	..... روش کار..... ۵-۲-۳
۷۰	..... بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای مؤثر در واکنش..... ۶-۲-۳
۷۱	..... بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید..... ۷-۲-۳
۷۳	..... بررسی اثر غلظت سدیم برمات..... ۸-۲-۳
۷۳	..... بررسی اثر غلظت کریستال ویولت..... ۹-۲-۳
۷۴	..... اثر دما..... ۱۰-۲-۳
۷۶	..... بررسی اثر زمان در حساسیت روش..... ۱۱-۲-۳
۸۲	..... اثر قدرت یونی..... ۱۲-۲-۳
۸۲	..... شرایط بهینه..... ۱۳-۲-۳
۸۴	..... رسم منحنی کالیبراسیون..... ۱۴-۲-۳
۸۵	..... بررسی مزاحمت ها..... ۱۵-۲-۳
۸۸	..... روش توصیه شده برای اندازه گیری تیوسیانات..... ۱۶-۲-۳
۸۸	..... دقت و صحت روش..... ۱۷-۲-۳
۸۹	..... حد تشخیص..... ۱۸-۲-۳
۸۹	..... کاربرد روش..... ۱۹-۲-۳
۸۹	..... اندازه گیری تیوسیانات در نمونه های حقیقی..... ۲۰-۲-۳

#### فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری

۹۲	..... بحث و نتیجه گیری..... ۱-۴
۹۲	..... اثر کاتالیزوری آهن (II) بر اکسایش کریستال ویولت توسط سدیم برمات..... ۱-۱-۴



۹۴	..... طیف جذبی..... ۲-۱-۴
۹۵	..... نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط..... ۳-۱-۴
۹۸	..... منحنی کالیبراسیون..... ۴-۱-۴
۹۸	..... مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود..... ۵-۱-۴
۹۹	..... نتیجه نهایی..... ۶-۱-۴
۹۹	..... بحث و نتیجه گیری..... ۲-۴
۹۹	..... اثر کاتالیزوری تیوسیانات بر اکسایش کریستال ویولت توسط سدیم برمات..... ۱-۲-۴
۱۰۰	..... طیف جذبی..... ۲-۲-۴
۱۰۱	..... نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط..... ۳-۲-۴
۱۰۴	..... منحنی کالیبراسیون و ارقام شایستگی روش..... ۴-۲-۴
۱۰۴	..... مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود..... ۵-۲-۴
۱۰۵	..... نتیجه نهایی..... ۶-۲-۴
۱۰۶	..... فهرست مراجع.....

## چکیده

### قسمت اول:

در این پروژه یک روش سینتیکی- اسپکتروفتومتری ساده و حساس برای اندازه گیری آهن (II) ارائه شده است. این روش بر اساس اثر کاتالیزوری آهن (II) در اکسایش کریستال ویولت توسط سدیم برمات در محیط اسیدی قرار دارد. پیشرفت واکنش از طریق اندازه گیری کاهش جذب در طول موج ۶۳۰ نانومتر در زمان ثابت ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه بعد از شروع واکنش دنبال می شود. کلیه پارامترهای موثر در سرعت مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند. در شرایط بهینه، منحنی درجه بندی در ناحیه ۳/۰-۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر آهن (II) خطی است. مقدار انحراف استاندارد نسبی، برای غلظتهای ۰/۵۰، ۱/۰ و ۱/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر به ترتیب ۱/۹۴، ۰/۴۳ و ۰/۲۸۰ درصد می باشد. حد تشخیص محاسبه شده در این روش برابر با ۰/۰۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر است. با این روش آهن (II) در نمونه های دارویی و نمونه های آب با نتایج رضایت بخشی اندازه گیری شد.

**واژگان کلیدی: آهن، کریستال ویولت، کاتالیتیکی سینتیکی اسپکتروفتومتری.**

### قسمت دوم:

در این پروژه یک روش سینتیکی- اسپکتروفتومتری ساده و حساس برای اندازه گیری تیوسیانات ارائه شده است. این روش بر اساس اثر کاتالیزوری تیوسیانات در اکسایش کریستال ویولت توسط سدیم برمات در محیط اسیدی قرار دارد. پیشرفت واکنش از طریق اندازه گیری کاهش جذب در طول موج ۶۳۰ نانومتر در زمان ثابت ۱۵ تا ۲۶۵ ثانیه بعد از شروع واکنش دنبال می شود. کلیه پارامترهای موثر در سرعت مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند. در شرایط بهینه، منحنی درجه بندی در ناحیه ۱۰-۱۲۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر تیوسیانات خطی است. مقدار انحراف استاندارد نسبی، برای غلظتهای ۰/۲۵، ۰/۵۰ و ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر به ترتیب ۴/۳۶، ۳/۰۴ و ۱/۱ درصد می باشد. حد تشخیص محاسبه شده در این روش برابر با ۰/۰۰۶ میکروگرم بر میلی لیتر است. با این روش تیوسیانات موجود در آب دهان فرد سیگاری و غیر سیگاری و نمونه های آب با نتایج رضایت بخشی اندازه گیری شد.

**واژگان کلیدی: تیوسیانات، کریستال ویولت، کاتالیتیکی سینتیکی اسپکتروفتومتری.**

## فصل اول

### مقدمه‌ای بر روشهای تجزیه شیمیایی

#### ۱-۱- مقدمه

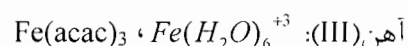
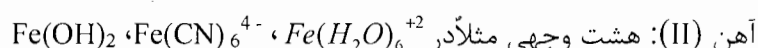
آهن یکی از عناصر شیمیایی است که در جدول تناوبی با نشان Fe و عدد اتمی ۲۶ وجود دارد. آهن فلزی است که در دوره چهارم جدول تناوبی قرار دارد. جرم یک اتم معدنی آهن ۵۵/۸۸۴ برابر جرم اتمی معمولی هیدروژن است. عقیده بر این است که آهن دهمین عنصر فراوان در جهان است. Fe مخفف واژه لاتین Ferrum برای آهن می باشد. این فلز از سنگ معدن آهن استخراج می شود و به ندرت به حالت آزاد (عنصری) یافت می گردد. برای تهیه آهن عنصری، باید ناخالصیهای آن را با روش کاهش شیمیایی از بین برد. مهمترین کانیهای آهن عبارتند از : مگنتیت ( $Fe_3O_4$ )، هماتیت ( $Fe_2O_3$ )، سیدریت ( $FeCO_3$ ) و پیریت ( $FeS_2$ ) [۴].

آهن خالص، سفید نقره ای رنگ، بسیار نرم و شکل پذیر است. دارای نقطه ذوب ۲۷۹۸ درجه کلوین و نقطه جوش ۴۹۸۲ درجه کلوین می باشد و به سرعت در هوا اکسید می شود و اکسید فریک آبدار (زنگ آهن) می دهد که یک قشر محافظتی بر روی فلز نمی باشد، زیرا پوسته پوسته می شود و در نتیجه سطح تازه ای از فلز در معرض هوا قرار می گیرد [۴]. خواص فیزیکی آهن خالص را می توان با وارد کردن عناصر دیگر بهبود بخشید و در ترکیبات آهن این عنصر اغلب دارای اعداد اکسایش +۲

و ۳+ می باشد. آهن به سهولت در اسیدهای معدنی رقیق حل می شود. با اسیدهای غیر اکسنده و در غیاب هوا، آهن (II) بدست می آید. وقتی در معرض هوا باشد یا وقتی  $HNO_3$  گرم و رقیق به کار رود، مقداری از آهن به آهن (III) تبدیل می شود. در محیطهای اکسنده قوی مثل  $HNO_3$  غلیظ یا اسیدهایی که دی کرومات دارند، آهن غیرفعال می شود. آبی که عاری از هوا باشد در محلول رقیق باز که عاری از هوا باشد، اثرشان ناچیز است، ولی  $NaOH$  گرم و غلیظ بر آهن اثر می کند [۱].

### ترکیبات آهن

اشکال فضایی عمده ترکیبات آهن به قرار زیرند :



به طور کلی عدد اکسایش ۲+ آهن حالت کاهنده برای آهن است. بیشتر نمکهای آهن (II) به کندی در مجاورت هوا اکسید می شوند. حلالیت نمک های آهن نیز همانند نمکهای دیگر یونهای  $M^{2+}$  دوره اول فلزات واسطه است، بدین معنی که هالید، نیترات، سولفات و پرکلرات آنها محلول بوده، در حالیکه هیدروکسید، کربنات، فسفات و اکسلات آنها نسبتاً نامحلول است [۱].

یون فرو  $[Fe(H_2O)_6]^{+2}$ ، تعداد زیادی نمکهای متبلور می دهد. نمک موهر<sup>(۱)</sup>  $(NH_4)_2SO_4 [Fe(H_2O)_6]SO_4$  در حد مناسبی در معرض هوا پایدار است و آب تبلور خود را از دست نمی دهد و معمولاً از آن برای تهیه محلول استاندارد آهن (II) جهت تجزیه ی حجمی استفاده می شود. در مقابل  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  در معرض هوا به کندی شکفته می شود و به رنگ زرد قهوه ای در می آید [۱].

### کمپلکسها

کمپلکسهای هشت وجهی آهن (II) عموماً پارامغناطیسی هستند و میدان لیگاند کاملاً قوی لازم است تا سبب جفت شدن اسپین ها گردد. یونهای کمپلکس دیا مغناطیس عبارتند از :



تشکیل کمپلکسهای قرمز رنگ با ۲ و ۲- بی پیریدین و ۱ و ۱- فنانترویلین به عنوان آزمایش شناسایی آهن (II) بکار می روند [۱].

(۱) - Mohr

## ۱-۱-۱- کاربرد آهن و آلیاژهای آن

آهن و آلیاژهای آن به لحاظ خصوصیات ویژه آنها، کاربردهای زیادی دارند که در اینجا به طور مختصر به برخی از آنها اشاره می‌کنیم.

### ۱-۱-۱-۱- کاربرد آهن در صنایع [۴]

کاربرد آهن از تمامی فلزات بیشتر است و ۹۵ درصد تناژ کل فلزات تولید شده در سراسر جهان را تشکیل می‌دهد. قیمت ارزان و مقاومت بالای ترکیبات آن استفاده از آنها بخصوص در اتومبیلها، بدنه کشتیهای بزرگ و ساختمانها را اجتناب ناپذیر می‌کند. فولاد معروفترین آلیاژ آهن است و برخی از ترکیبات و آلیاژهای آهن به شرح زیر است :

- آهن خام که دارای ۰.۵٪ - ۰.۴٪ کربن و مقادیر متفاوتی ناخالصی از قبیل گوگرد، سیلیکون و فسفر است و اهمیت آن فقط به این علت است که در مرحله میانی مسیر سنگ آهن تا چدن و فولاد قرار دارد.

- چدن شامل ۳/۵٪ - ۲٪ کربن و مقدار کمی منگنز می‌باشد. ناخالصی های موجود در آهن خام مثل گوگرد و فسفر که خصوصیات آنرا تحت تأثیر منفی قرار می‌دهد، در چدن تا حد قابل قبولی کاهش می‌یابد. نقطه ذوب چدن بین ۱۴۷۰ - ۱۴۲۰ درجه کلوین می‌باشد چدن بسیار محکم، سخت و شکننده است .

- اکسید های آهن برای ساخت ذخیره مغناطیسی در کامپیوتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. آنها اغلب با ترکیبات دیگری مخلوط شده و خصوصیات مغناطیسی خود را بصورت محلول هم حفظ می‌کنند .

### ۱-۱-۱-۲- کاربرد آهن در سیستمهای بیولوژیکی

مطمئناً آهن در بین فلزات واسطه یا سنگین بیشتر از همه در سیستمهای زنده یافت می‌شود. ترکیبات آن در انواع فعاليتها شرکت دارند. دو نقش اصلی مواد آهن دار عبارتند از :

۱- انتقال اکسیژن

۲- بصورت حد واسط در زنجیره های انتقال الکترون شرکت دارند.

آهن به صورت یکی از اجزاء مهم خون و بافت های بدن جانوران می باشد. ترکیبات آهن به صورت « هم »<sup>(1)</sup> یعنی کمپلکس با پورفیرین و به صورت پروتئینهای غیر « هم » در بدن موجودات زنده وجود دارد. پروتئینهای غیر « هم » پروتئینهای هستند که اتمهای آهن فعال با پیوند محکم دارند ولی پورفیرین ندارند. آهن بصورت پروتئینهای هم عبارتند از: هموگلوبین، میوگلوبینها، سیتوکرومها، آنزیمها نظیر کاتالاز و پروکسیداز. آهن بصورت پروتئینهای غیرهم عبارتند از: ترانسفیرین، فریتین، هموسیدرین [۱].

### ۱-۱-۲- مروری بر کارهای انجام شده روی اندازه گیری آهن

آهن به روشهای متفاوتی اندازه گیری شده است و مقالات متعددی در زمینه اندازه گیری و بررسی سایر خواص و ترکیبات آن وجود دارد. از میان روشهای اندازه گیری ارائه شده در مراجع فقط به چند مورد سینتیکی اشاره می کنیم:

در گزارشی در سال ۱۹۸۶، آهن (II) و آهن (III) به طور همزمان به روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری اندازه گیری شده اند. در این روش آهن (II) در واکنش با تایرون<sup>(۲)</sup> در حضور یونهای استات اکسید میشود و آهن (III) با تایرون کمپلکس ایجاد می کند و جذب بر حسب زمان بازداری اندازه گیری می شود. و غلظتهای آهن (III) و آهن (II) از مقادیر جذب در ابتدا شروع واکنش و در حالت تعادل اندازه گیری می شود. یک منحنی کالیبراسیون خطی تا غلظت ۱۲ میکروگرم بر میلی لیتر آهن (II) / آهن (III) بدست آمده است [۵].

در سال ۱۹۸۷، یک روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری بر اساس اثر کاتالیتیکی آهن در اکسیداسیون ۳و۵-دی آمینو بنزوئیک اسید دی هیدروکلراید<sup>(۳)</sup> در حضور هیدروژن پراکساید گزارش شده است. واکنش با اندازه گیری سرعت تغییرات جذب بر حسب زمان در ۵۴۰ نانومتر دنبال شده است. روش فوق حساس، انتخاب پذیر، ساده و سریع با حد تشخیص کمتر از یک نانوگرم بر میلی لیتر آهن، با دقت و صحت خوبی گزارش شده است [۶].

(1) - Heme

(2) - Tiron

(3) - 3,5-diaminobenzoic acid dihydrochloride

فعال کننده ۱ و ۱۰ - فنانتروین<sup>(۱)</sup> انجام شده است [۱۱].

در سال ۱۹۹۳، اندازه گیری آهن (II)، (III) با استفاده از ۱ و ۱۰ - فنانترویلین و دسفرال گزارش شده است. آهن (II) با ۱ و ۱۰ - فنانترویلین کمپلکس رنگی تشکیل می دهد در حالیکه آهن (III) کمپلکس ایجاد نمی کند. از طرف دیگر فقط آهن (III) با دسفرال کمپلکس زرد رنگی تشکیل می دهد که دارای سیگنال رزونانس پارامغناطیسی الکترون<sup>(۲)</sup> (EPR) در  $g = 4/2$  می باشد. دو روش اسپکتروفتومتری و EPR برای اندازه گیری آهن (II) و (III) بکار گرفته شده است [۱۲].

در سال ۱۹۹۳، اندازه گیری همزمان آهن (II)، تیتانیم (III) و وانادیوم (IV) با روش سینتیکی اسپکتروفتومتری جریان متوقف شده<sup>(۳)</sup> ارائه شده است. اساس روش اثر القائی این کاتیونها بر واکنش کروم(VI) -یدید-نشاسته در محیط اسیدی ضعیف می باشد. ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون برای آهن (II) بین ۲/۰-۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است. حد تشخیص آهن (II)، ۰/۰۱۲ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است. این روش برای تعیین آهن (II) در آلیاژهای آلومینیم و نمونه های سنتزی بکار برده شده است [۱۳].

در سال ۱۹۹۴، یک روش سینتیکی - کاتالیزوری را برای اندازه گیری آهن براساس اثر کاتالیزوری آن بر روی واکنش جفت شدن اکسیدی<sup>(۴)</sup> ۴ - آمینو آنتی پیرین<sup>(۵)</sup> با  $N, N$  - دی متیل آنیلین برای تشکیل رنگدانه ایندامین<sup>(۶)</sup> ارائه شد. تغییرات جذب در طول موج ۵۵۵ نانومتر به طور خطی با غلظت آهن (II و III) در ناحیه ۴/۰ - ۰/۲ نانوگرم بر میلی لیتر متناسب است [۱۴].

در سال ۱۹۹۴، یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه گیری آهن با واکنشگر ۱ - (۲ - تیاژولیل آزو) - ۲ - نفتول<sup>(۷)</sup> (TAN) ارائه شده است. TAN با آهن (II) واکنش داده و تشکیل یک کمپلکس قهوه ای رنگ می دهد. قانون بیر برای حداقل غلظت ۳/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر آهن صادق است [۱۵].

در سال ۱۹۹۵، برای تعیین اسپکتروفتومتری آهن در آب دریا یک روش تزریق در جریان پیوسته گزارش شد. اولین مرحله اکسیداسیون پارا-فنیتیدین در حضور پریدات با استفاده از اثر

(1) - 1,10-Phenanthroline

(2) - Electron paramagnetic resonance

(3) - Stopped-flow

(4) - Oxidative coupling

(5) - 4 - Aminoantipyrine

(6) - Indamin

(7) - 1 - (2 - Thiazolylazo) - 2 - naphthol

کاتالیتیکی آهن می باشد. حد تشخیص این مرحله ۰/۰۵ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. دومین مرحله بر اساس اثر کاتالیتیکی آهن بر اکسیداسیون N و N - دی آلکیل پارا - فنیلن دی آمین<sup>(۱)</sup> با هیدروژن پراکساید می باشد. حد تشخیص این مرحله ۰/۰۱ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. درصد بازیابی روش ۹۸-۱۱۰ درصد و انحراف استاندارد ۱/۸-۸/۱ درصد بدست آمده است [۱۶].

در سال ۱۹۹۵، برای تعیین اسپکتروفتومتری آهن (II) یک روش تزریق در جریان پیوسته بسیار حساس را برای اندازه‌گیری سریع و راحت آهن در نمونه های گوناگون نمک گزارش نموده اند. در این روش از ۲ - (۵ - نیترو - ۲ - پیریدیل آزو) - ۵ - (N - پروپیل - N - سولفو پروپیل آمینو) فنل (نیترو - PAPS) به عنوان واکنشگر رنگساز برای تعیین آهن (II) استفاده شده است. منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰-۱۰۰ نانوگرم بر میلی لیتر آهن خطی بوده و حد تشخیص روش یک نانوگرم بر میلی لیتر است [۱۷].

در سال ۱۹۹۹، یک روش اسپکتروفتومتری گزینش پذیر و سریع برای تعیین آهن در صخره های سیلیکاتی گزارش شده است. واکنشگر مورد استفاده در این روش ۲ و ۳- دی هیدروکسی نفتالن گزارش شده است. جذب مولی در ۴۵۲ نانومتر اندازه گیری شده است و قانون بیر در ناحیه ۰/۰۴ تا ۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر از آهن صادق می باشد [۱۸].

در سال ۲۰۰۰، یک روش اسپکتروفتومتری برای تعیین همزمان آهن (II) و آهن (III) در حضور اسید کلریدریک و اگزالات ارائه شده است. در این روش، کاهش آهن (III) با اسکوریک اسید در محیط تقریباً خنثی انجام شده است. آهن (II) بصورت یک کمپلکس تری فریزون شکل می گیرد و در طول موج ۵۶۲ نانومتر اندازه گیری انجام گردیده است [۱۹].

در سال ۲۰۰۱، اندازه گیری همزمان اسپکتروفتومتری آهن، کبالت و مس با روش کالیبراسیون حداقل مربعات جزیی در محیط مایسلی گزارش شده است. در این روش از کمپلکسهای ۲- آمین سیکلو-۱-پنتن دی تیو کربوکسیلیک اسید<sup>(۲)</sup> (DCDA) و محلول آبی سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برماید<sup>(۳)</sup> (CTAB) استفاده گردیده است. با کمک روشهای آماری دامنه

(1) - N,N'-dialkyl-p-phenylenediamine

(2) - Aminocyclo-1-pentenedithiocarboxylic

(3) - Cetyl trimethyl ammonium bromide



خطی برای آهن ۳-۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر بدست آمده است. خطای استاندارد نسبی کل ۲/۰۲٪ گزارش شد [۲۰].

در سال ۲۰۰۲، یک روش کاتالیتیکی اسپکتروفوتومتری برای تعیین مقادیر کم آهن توسط نیل بلو گزارش شده است. در این روش واکنش اکسایش نیل بلو و بی رنگ شدن آن، با برمات پتاسیم در محیط اسیدی در حضور نیتریلو تری استیک اسید (NTA)<sup>(۱)</sup> صورت گرفته است. محدوده خطی روش بین ۰/۴-۰ میکرو گرم بر میلی لیتر برای آهن و حد تشخیص  $4/73 \times 10^{-11}$  گرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۲۱].

در سال ۲۰۰۲، گونه شناسی آهن (II) و آهن (III) به روش سینتیکی - اسپکتروفوتومتری و افزایش استاندارد نقطه H - گزارش شده است. روش بر پایه اختلاف سرعت تشکیل کمپلکس در حالت اکسایشی مختلف آهن با گالیک اسید در pH=۵ می باشد. با این روش آهن (II) و آهن (III) به ترتیب در ناحیه ۴/۵ - ۰/۰۲ میکروگرم بر میلی لیتر و ۵ - ۰/۰۵ میکروگرم بر میلی لیتر قابل اندازه گیری می باشند [۲۲].

در سال ۲۰۰۲، آهن (II) و آهن (III) و کل آهن به روش اسپکتروفوتومتری و با استفاده از تکنیک تزریق های متوالی اندازه گیری شده اند. روش براساس تشکیل کمپلکس آبی رنگ بین آهن (III) و تیرون می باشد. اکسایش آهن (II) با تزریق یک ناحیه از هیدروژن پراکسید بین نواحی واکنشگر و نمونه انجام شده است. با این روش غلظت آهن (III) و کل آهن در ناحیه ۰/۰۲۸-۰/۰۰۲ مولار در نمونه های آب رقیق شده قابل اندازه گیری است. سرعت اندازه گیری ۱۷ نمونه در ساعت با سه اندازه گیری تکراری گزارش شده است [۲۳].

در سال ۲۰۰۳، اندازه گیری آهن (II) و مس به روش اسپکتروفوتومتری سینتیکی - کاتالیتیکی با استفاده از اثر پوششی و اثر فعال سازی، گزارش شده است. اندازه گیری در حد نانوگرم می باشد که بر اساس اثر کاتالیزوری آنها بر روی واکنش جفت شدن پارا آنیزیدین<sup>(۲)</sup> با N-N - دی متیل آنیلین<sup>(۳)</sup> (DMA) به فرم ترکیب رنگی در حضور هیدروژن پروکساید در pH=۳/۲ می باشد. در

(1) - Nitro triacetic acid

(2) - P-anisidine

(3) - N-N-dimethylaniline

اندازه گیری آهن (II)، ۱ و ۱۰- فنانتروین بعنوان یک فعالساز برای کاتالیز کردن آهن (II) عمل می کند. انتخاب پذیری در حضور دی فسفات به عنوان عامل پوششی بهبود می پذیرد. رنج تعیین آهن در حدود ۱-۱۰۰ ppb و درصد بازیابی برای آهن ۴۰ ppb، برای ۱۵ اندازه گیری ۹۷ درصد گزارش شده است. این روش برای آنالیز آهن در آبهای دریاچه ها، رودخانه ها و چاهها بطور موفق آمیز انجام شد [۲۴].

در سال ۲۰۰۳، ارزیابی سینتیکی و اندازه گیری همزمان آهن (II) و آهن (III) و با روش شبکه عصبی مصنوعی گزارش شد. این روش در محیطهایی در نمونه های سنتزی و حقیقی نظیر آبهای معدنی صورت گرفته است. به این منظور از اختلاف سرعت واکنش یونهای آهن با لیگاند ۱- نیتروزو ۲- نفتول در محیط مایسلی استفاده شده است. منحنی خطا را بر حسب تعداد نورونها، تعداد ورودیها می توان جهت نوشتن بهترین نتایج تعدادی ورودی برای آهن (II) و آهن (III) به ترتیب ۶،۶ در نظر گرفته شد [۲۵].

در سال ۲۰۰۳، اندازه گیری همزمان مس (II) و آهن (III) به روش سینتیکی - کاتالیتیکی اسپکتروفوتومتری با دکتورهای چند کاناله با تزریق پیوسته گزارش شده است. اساس واکنش مس (II) و آهن (III) با رودیم -B- هیدروژن پراکسید در  $pH=3/9$  انجام شده است. حد تشخیص آهن (III) ۰/۲۱ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است. سرعت تزریق نمونه، ۱۰ نمونه در ساعت می باشد و درصد بازیابی ۱۰۰ - ۹۳/۳٪ و انحراف استاندارد نسبی ۷/۵ - ۰/۶ درصد گزارش شده است [۲۶].

سال ۲۰۰۳، غلظت آهن در داروها و ماتریسهای بیولوژیکی با روش فتومتریک اندازه گیری شد. اساس روش تشکیل کمپلکس با تیو گلی کولیک اسید<sup>(۱)</sup> در محلول آمونیاکی بوده و جذب در طول موج ۵۳۴ نانومتر اندازه گیری شد. و محدوده غلظتی در دامنه ۱۰-۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شد [۲۷].

در سال ۲۰۰۳، تعیین اسپکتروفوتومتریک آهن (II) با ۵-نیترو ۶-آمینو ۱ و ۱۰- فنانتروین (NAF) گزارش شده است. این روش بر اساس تشکیل محصول رنگی بین آهن (II) و NAF در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد و زمان ۲۱۰ دقیقه در محیط اسیدی می باشد. ماکزیمم جذب در ۵۲۰ نانومتر می باشد و محدوده غلظتی ۰/۴-۰/۱ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۲۸].

(۱) - Thioglycolic acid

در سال ۲۰۰۵، آهن (II) و آهن (III) بطور همزمان بر اساس واکنش با ۱ و ۲ - نفتاگونین - تیوسمی کربازون -۴ -سولفونیک اسید<sup>(۱)</sup> (NgT4S) در pH=۴ در محیط مایسلی با استفاده از روش PLS<sup>(۲)</sup> و PCR<sup>(۳)</sup> انجام شد. تعیین همزمان آهن (II) و آهن (III) در رنج غلظتی ۰/۱-۲/۱ و ۰/۲۵ - ۲/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۲۹].

در سال ۲۰۰۵، اندازه گیری آهن (II)، به روش سینتیکی اسپکتروفتومتری با تزریق پیوسته گزارش شده است. روش بر اساس اثر کاتالیتیکی پتاسیم برمات با دی آمینو دی تولی<sup>(۴)</sup> می باشد. اندازه گیری در طول موج ۶۳۹ نانومتر و ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون ۰/۶ - ۰/۳۵ میکروگرم بر میلی لیتر می باشد و حد تشخیص ۵ میکروگرم بر لیتر می باشد. انحراف استاندارد برای ۱۰ نتیجه تکراری در ۲۷ بار تزریق نمونه در ساعت برای غلظت ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر آهن (II)، ۱/۱ درصد گزارش شده است [۳۰].

در سال ۲۰۰۵، اندازه گیری آهن با یک روش اسپکتروفتومتری جدید روی گونه های رستنی و دانه های نظیر لوبیا، باقلا با ۲ و ۶ دی استیل پیریدین دی اکسیم<sup>(۵)</sup> و ۲ - دی استیل پیریدین مونواکسیم<sup>(۶)</sup> در محدوده pH ۷/۵ - ۲/۵ انجام شده است. محدوده خطی منحنی کالیبراسیون برای ترکیب آهن با ۲ و ۶ دی استیل پیریدین دی اکسیم ۰/۱۱ - ۰/۰۱ میکروگرم بر میلی لیتر و برای ترکیب آهن با ۲ دی استیل پیریدین مونواکسیم ۰/۱۱ - ۰/۰۱ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۳۱].

در سال ۲۰۰۶، میزان آهن حل شده و آهن کل در نمونه های آبی با روش تزریق در جریان پیوسته با آشکارسازی کاتالیتیکی اسپکتروفتومتری گزارش شده است. مقدار آهن آزاد بوسیله اثر کاتالیتیکی آهن (II) و آهن (III) با اکسیداسیون N و N- دی متیل - P - فنیلن دی آمین<sup>(۷)</sup> در حضور هیدروژن پراکسید تعیین شد. در این روش LOD و LOQ به ترتیب ۰/۰۲ و ۰/۰۶ ، میکروگرم بر لیتر می باشد. و انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۲٪ گزارش شده است [۳۲].

(1) - 1,2-naphthaquinone-2-thiosemicarbazone-4-sulphonic acid

(2) - Partial least squares regression

(3) - Principal component regression

(4) - Diamino ditoly

(5) - 2,6-Diacetylpyridine dioxime

(6) - 2-Diacetylpyridine monoxime

(7) - N,N-dimethyl-p-phenylenediamine

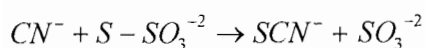
در سال ۲۰۰۶، آهن (III) به روش سنتیکی - کاتالیتیکی اسپکتروفوتومتری در دامنه خطی ۱۰۰-۱ نانو گرم بر میلی لیتر اندازه گیری شده است. حد تشخیص روش ۰/۵۲ نانو گرم بر میلی لیتر گزارش شده است. حساسیت روش با ستیل پیریدینیوم کلراید<sup>(۱)</sup> افزایش یافته است. جذب در طول موج ۵۸۰ نانومتر اندازه گیری شد [۳۳].

با توجه به مزایای روشهای سنتیکی و اهمیت اندازه گیری آهن (II)، در این پروژه یک روش سنتیکی اسپکتروفوتومتری بر اساس اثر کاتالیزوری آهن بر واکنش اکسایش کریستال ویولت با سدیم برمات در محیط اسیدی، ارائه می شود.

#### ۱-۲- مقدمه

تیوسیانات ( $SCN^-$ ) از سری شبه هالیدها می باشد. شبه هالیدها موادی هستند دارای دو یا چند اتم با خواص هالوژن مانند، می باشند. شبه هالیدها شامل سیانید ( $CN^-$ )، سیانات ( $OCN^-$ )، تیوسیانات ( $SCN^-$ ) و آزید ( $N_3^-$ ) می باشند. اکثر املاح فلزی در آب محلول بوده به استثنای (سرب، جیوه، مس) آنها که مانند هالیدها املاح نقره در آب نا محلولند. تیوسیانات از ذوب KCN با  $S_8$  ایجاد می شود. یونهای شبه هالیدها لیگاند های بسیار خوبی هستند. در مورد تیوسیانات و سیانات امکان دو نوع اتصال یکی از طرف N و دیگری از طرف S وجود دارد. کمپلکس های سیانات و تیوسیانات معمولاً استوکیومتری شبیه به کمپلکس های هالید همانند خود دارند [۱].

تیوسیانات متابولیت سیانید و آخرین محصول بین ترکیبات حاوی سیانید از طریق یک واکنش کاتالیز شده با آنزیم رداناز<sup>(۲)</sup> است. رداناز بوسیله میتوکندری سلولهای زنده تولید می شود و واکنش سیانید با تیوسولفات را برای تشکیل تیوسیانات و یون سولفیت ( $SO_3^{2-}$ ) آنگونه که در واکنش زیر آمده کاتالیز می کند [۳۸]:



تیوسیانات در مقادیر pH پایین در فاضلاب وجود دارد که بداخل آبهای طبیعی تخلیه می شود و در حضور اکسیدانها به سیانید تبدیل می شود. و بدین گونه باعث لطمه زیادی به زندگی آبزیان می شود [۴۳].

(1) - Cetylpyridinium chloride

(2) - Rhodanase

## ۱-۲-۱- کاربرد تیوسیانات

اهمیت سمی بودن تیوسیانات در طی ۲۰ سال گذشته مشخص شده است و از سوی محققان زمینه های مختلف دارویی، شیمی غذا و علوم طبیعی مورد توجه قرار گرفته است. در اینجا بطور مختصر به بعضی از آنها اشاره می کنیم :

### ۱-۱-۲-۱- کاربرد تیوسیانات در پزشکی

یون تیوسیانات بطور طبیعی در مایعات بدن انسان وجود دارد و غلظت آن با توجه به غذای روزانه تغییر می کند. به دلایل متعددی این آنیون مورد توجه علم پزشکی قرار گرفته است که از میان آنها می توان به موارد زیر اشاره نمود:

الف) سطوح بالای تیوسیانات می تواند از جذب ید در غده تیروئید جلوگیری کند. در نتیجه تشکیل تیروکسین کاهش می یابد و بنابر این امکان ایجاد گواتر را افزایش می دهد [۳۶-۴۰-۴۱].

ب) غلظت های بالای تیوسیانات میتواند منجر به سرگیجه، خونریزی بینی و یا بیهوشی شود [۴۲].

ج) تیوسیانات آب دهان می تواند نقش ضد باکتریایی داشته باشد و بدین طریق امکان خوردگی یا خطر پوسیدگی دندان را کاهش دهد [۳۶].

د) اندازه گیری تیوسیانات در آب دهان، ادرار و سرم خون مهم است، زیرا به عنوان یک نشانه در تشخیص افراد سیگاری از غیر سیگاری به حساب می آید [۳۶].

ه) از آن به عنوان یک داروی معالجه در درمان حالت های خاص تیروئید، فشار خون وابسته به سرخرگها استفاده می شود و اخیرا به عنوان سمزدای مواد سرطان زا مورد بررسی قرار گرفته است [۳۹-۳۸-۳۷].

### ۱-۲-۱- کاربرد تیوسیانات در کشاورزی

خیلی از گیاهان و محصولات گیاهی که به عنوان غذا در مناطق گرمسیری مصرف می شوند دارای گلیکوزید های سیانوژنی هستند. خوردن سبزیهایی نظیر شلغم، کلم برگ و کلم پیچ که دارای گلوکوزینولاتها هستند، یا شیر و پنیر که عملا تیوسیانات غیر آلی دارند مهمترین منابع این آنیون در بدن هستند [۳۹-۴۴]. گلوکوزینولاتها یون کربونیوم و تیوسیانات را در واکنش های کاتالیز شده آنزیمی

و غیر آنزیمی ایجاد می کنند. لذا این آنیون هنگام بررسی کیفیت سبزیجات معین دارای اهمیت است. از طرف دیگر این آنیون در ساخت مواد شیمیایی مربوط به کشاورزی مثل از بین برنده علفهای هرز کاربرد دارد [۴۵].

### ۱-۲-۱-۳- کاربردهای دیگر

تیوسیانات به عنوان ردیاب نفت خام در زمینه های نفتی برای بررسی توزیع ته نشست های نفتی و ساختار چینه شناسی استفاده می شود [۳۴]. آنیون تیوسیانات همچنین در اندازه گیری غیر مستقیم گونه های مختلف کاربرد دارد. به عنوان مثال، سولفید بطور غیر مستقیم از طریق تشکیل  $SCN^-$  هنگامی که  $S^{2-}$  با  $CN^-$  و  $I_2$  واکنش می دهد اندازه گیری می شود. سپس تیوسیانات بطور اسپکتروفتومتری با آهن (III) اندازه گیری می شود [۳۵].

از نمکهای تیوسیانات در زمینه های مختلف مانند رنگرزی و چاپ منسوجات، نقاشی و عکاسی استفاده می شود [۳۴].

### ۱-۲-۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده روی اندازه گیری تیوسیانات

تیوسیانات به روشهای متفاوتی اندازه گیری شده است و مقالات متعددی در زمینه اندازه گیری و بررسی سایر خواص و ترکیبات آن وجود دارد. از میان روشهای اندازه گیری ارائه شده در مراجع فقط به موارد سینتیکی اشاره می کنیم:

در سال ۱۹۹۳، اندازه گیری مقادیر کم تیوسیانات به روش تزریق در جریان پیوسته گزارش شده است. از اثر القایی تیوسیانات در پیشرفت واکنش بین سدیم آزید و ید استفاده شده است. واکنش فوق بطریق تزریق در جریان پیوسته و با اندازه گیری میزان کاهش غلظت ید در طول موج ۳۴۹ نانومتر به روش اسپکتروفتومتری پیگیری شد است. با روش فوق می توان مقادیر در حد نانوگرم بر میلی لیتر تیوسیانات در نمونه های حقیقی نظیر آب، مایعات بیولوژیکی را با سرعت ۴۰ نمونه در ساعت بطریقه کاملا اتوماتیک اندازه گیری نمود. در این گزارش اثر عوامل مختلف غلظتی، دما، عوامل مختلف دستگامی جهت رسیدن به ماکزیمم حساسیت مورد مطالعه قرار گرفته است و اثر یونهای مجاور تیوسیانات نیز بررسی شده است [۴۶].

در سال ۱۹۹۳، روش ساده و حساس گاز کروماتوگرافی برای تعیین آنیون تیوسیانات به صورت پنتا فلئور بنزیل تیوسیانات<sup>(۱)</sup> گزارش شده است. آشکار سازی در این روش با گیر اندازی الکترون می باشد. محدوده خطی این روش ۰/۱۶ تا ۳/۴۵ میلی مول و حد تشخیص تیوسیانات در ۰/۲ میلی لیتر نمونه در حدود ۳۴ پیکو مول گزارش شده است. این روش در مورد بزاق انسان و فاضلابها به کار برده شده است [۴۷].

در سال ۱۹۹۳، تعیین آنیون تیوسیانات با روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا بر اساس مشتق سازی با پنتافلئور بنزیل برماید<sup>(۲)</sup> گزارش شده است. شرایط بهینه کروماتوگرافی با استفاده از ستون زورباکس ODS در حلال آب - متانل (۷/۷ : ۸۰ : ۲۰) به عنوان فاز متحرک با سرعت جریان یک میلی لیتر بر دقیقه، آشکار ساز UV و طول موج ۲۵۴ نانومتر بدست آمد. حد تشخیص روش ۲/۷ نانوگرم گزارش شده است و در صد بازیافت در پساب آبکاری و بزاق به ترتیب ۱۰۲ - ۹۳/۷ درصد و ۱۰۱ - ۹۲/۱ درصد گزارش شده است [۴۸].

در سال ۱۹۹۴، اندازه گیری تیوسیانات در نمونه های بیولوژیکی به روش سینتیکی اسپکتروفتومتری گزارش شده است. بر اساس اثر کندکنندگی تیوسیانات روی سرعت پیروگالال قرمز<sup>(۳)</sup> با برمات در حضور نیتريت و در محیط اسید سولفوریک، در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و در طول موج ۴۶۵ نانومتر می توان تیوسیانات را در محدوده ۳۰-۳۰۰۰ نانوگرم بر میلی لیتر با انحراف استاندارد نسبی ۱/۱۹ درصد به ازای ۵ بار اندازه گیری روی غلظت ۱۰۰ نانوگرم بر میلی لیتر از تیوسیانات با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۷ و حد تشخیص تئوری ۲۷ نانوگرم بر میلی لیتر تعیین مقدار نمود. همچنین بر اساس همین سیستم می توان تیوسیانات را به روش جریان پیوسته در محدوده ۵۰-۱۵۰۰ نانو گرم بر میلی لیتر با انحراف استاندارد نسبی ۱/۴۹ درصد به ازای ۱۰ بار اندازه گیری روی غلظت ۲۰ نانوگرم بر میلی لیتر از تیوسیانات با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸۸ و حد تشخیص ۲۶ نانوگرم بر میلی لیتر اندازه گیری نمود [۴۹].

در سال ۱۹۹۵، روشی را برای اندازه گیری مقادیر ناچیز تیوسیانات بر اساس عمل بازداری آن

(۱) - Panta floureobenzylethiocyanate

(۲) - Panta floureobenzylebromide

(۳) - Pyrogallol red

بر واکنش فروین با پریدات ارائه کردند. با این روش تیوسیانات در ناحیه غلظتی ۲۰-۲۰۰ نانوگرم بر میلی لیتر می تواند اندازه گیری شود. حد تشخیص روش ۱۶ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۵۰].

در سال ۱۹۹۶، تعیین تیوسیانات با روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا با آشکار سازی فلورمتری گزارش شده است. کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا یک روش حساس برای تعیین مقادیر ناچیز آنیون تیوسیانات می باشد. که در این روش آنیون تیوسیانات با ۳- برمومتیل ۱-۷ متوکسی- ۱ و ۴- بنزوکساین- ۲- ان<sup>(۱)</sup> واکنش می دهد. ناحیه خطی در این روش ۱/۰- ۰/۰۵ میلی مول در ۱/۱ میلی لیتر نمونه و حد تشخیص ( با  $S/N=5$  )  $1/2 \pm 3/3$  فمتومول است. این روش برای تعیین تیوسیانات در پلاسما و بزاق بکار می رود [۵۱].

در سال ۱۹۹۹، تعیین اسپکتروفتومتری تیوسیانات با روش تزریق در جریانهای متوالی گزارش شده است. در این روش تیوسیانات به صورت  $FeSCN^{+2}$  اندازه گیری شد. انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۱/۲ درصد برای نمونه ها و استانداردها در غلظت ۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات گزارش شده است. ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون از ۲ تا ۱۵۰ میکرو گرم بر لیتر و حد تشخیص ۱/۱ میکروگرم بر میلی لیتر بدست آمده است. این روش برای تعیین تیوسیانات در فاضلابها و نمونه های محلول کاربرد دارد [۵۲].

در سال ۲۰۰۱، تعیین سینتیکی اسپکتروفتومتری تیوسیانات بر اساس اثر بازداری آن بر اکسیداسیون متیل رد<sup>(۲)</sup> با برمات در حضور نیتريت و در طول موج ۵۲۰ نانومتر گزارش شده است. تیوسیانات در دامنه ۱/۱-۰/۰۵ میکروگرم بر میلی لیتر با حد تشخیص ۰/۰۲۵ میکرو گرم بر میلی لیتر اندازه گیری شده است. این روش برای تعیین مقادیر کم تیوسیانات در نمونه های آبی نظیر ادرار بکار برده شده است [۵۳].

در سال ۲۰۰۴، تیوسیانات به روش اسپکتروفتومتری در پسابهای صنعتی و شهری اندازه گیری شده است. این روش بر اساس واکنش رنگی تیوسیانات با وانادیم (V) و عامل کی لیت کننده هیدرو

(1) - 3-bromomethyl-1-7methoxy-1,4-benzoxcaine-2-on

(2) - Methylene red



کسی-N و N-دی فنیل بنز آمید<sup>(۱)</sup> (HODPBA) و استخراج کمپلکس سبز رنگ در کلروفورم می باشد. حد تشخیص روش ۶۶ نانوگرم بر میلی لیتر در محلول آبی گزارش شده است و ناحیه خطی بالای ۵ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات گزارش شده است [۵۴].

در سال ۲۰۰۵، تعیین سینتیکی اسپکتروفوتومتری تیوسیانات بر اساس اثر کاتالیزوری آن بر واکنش اکسیداسیون متیلن بلو<sup>(۲)</sup> با پتاسیم برمات در محیط اسیدی گزارش شده است. در نتیجه اکسیداسیون محلول بیرنگ می شود و جذب با افزایش زمان واکنش کاهش می یابد. تیوسیانات در دامنه ۵ تا ۱۸۰ نانوگرم بر میلی لیتر با انحراف استاندارد های نسبی (n=8) ۲/۸۱ و ۱/۴۳ درصد به ترتیب برای ۱۰ و ۱۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر تیوسیانات اندازه گیری شده است. حد تشخیص این روش ۳/۸ نانوگرم بر میلی لیتر بدست آمده است [۵۵].

در سال ۲۰۰۶، تعیین همزمان سیانید و تیوسیانات با روش سینتیکی اسپکتروفوتومتری توسط حداقل مربعات جزئی (PLS) گزارش شده است. این روش بر پایه اختلاف سرعت واکنش بین سیانید و تیوسیانات با کلرو آمین T<sup>-</sup><sup>(۳)</sup> در pH=۴ و دمای ۳۰ درجه سانتیگراد می باشد. نتایج نشان می دهد که در محدوده ۱۰-۹۰۰ و ۵۰-۱۲۰ نانوگرم بر میلی لیتر برای سیانید و تیوسیانات قابل اندازه گیری می باشد. این روش برای تعیین تیوسیانات در نمونه های آبی بکار برده شد [۵۶].

با توجه به مزایای روشهای سینتیکی و اهمیت اندازه گیری تیوسیانات، در این پروژه یک روش سینتیکی اسپکتروفوتومتری بر اساس اثر کاتالیزوری تیوسیانات بر واکنش اکسایش کریستال وپولت با سدیم برمات در محیط اسیدی، ارائه می شود.

(1) - N-hydroxy-N,N-diphenylbenzamide

(2) - Methylene Blue

(3) - Chloramine-T

## فصل دوم

### روشهای سینتیکی و کاربرد آن در شیمی تجزیه‌ای

#### ۲-۱- مقدمه

یک روش تجزیه شیمیایی برای تعیین نوع مواد شیمیایی در نمونه یا اندازه‌گیری مقدار هر یک از آنها بکار می‌رود که حالت اول تجزیه شیمیایی کیفی<sup>(۱)</sup> و حالت دوم تجزیه شیمیایی کمی<sup>(۲)</sup> نامیده می‌شود. برخی از متخصصین شیمی تجزیه بین یک تجزیه شیمیایی<sup>(۳)</sup> و یک سنجش شیمیایی<sup>(۴)</sup> معمولی تفاوت قایل می‌شوند. یک تجزیه شیمیایی فرآیندی جهت تعیین نوع و مقدار یک ماده در نمونه، جمع‌آوری نمونه، عملیات فیزیکی و یا شیمیایی جهت آماده‌سازی نمونه مزبور، انجام یک اندازه‌گیری آزمایشگاهی یا غیر آزمایشگاهی بر روی آن، پردازش اطلاعات بدست آمده و در نهایت گزارش نتایج بدست آمده می‌باشد. در حالیکه سنجش شیمیایی تنها اندازه‌گیری آزمایشگاهی یا غیر آزمایشگاهی را شامل می‌شود. به منظور انتخاب یک روش تجزیه‌ای مناسب برای تجزیه یک نمونه بایستی معیارهای زیر را در نظر گرفته شود:

- ۱- دقت و صحت مورد نیاز
- ۲- مقدار نمونه در دسترس
- ۳- محدوده غلظتی گونه مورد اندازه‌گیری
- ۴- اجزاء تداخل‌کننده موجود در نمونه

---

(1) - Qualitative analysis  
(2) - Quantitative analysis  
(3) - Chemical analysis  
(4) - Chemical assay

۵- خواص فیزیکی و شیمیایی بافت نمونه

۶- تعداد نمونه های مورد تجزیه

علاوه بر معیارهای فوق خصوصیات 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 [۵۷].

### ۲-۱-۱- ارقام شایستگی<sup>(۱)</sup> یک روش تجزیه‌ای

مفاهیمی که باید در ارتباط با روش های دستگاهی و مقایسه آنها با یکدیگر فرا گرفته شود، به صورت ارقام شایستگی در نظر گرفته می شوند. این ارقام عبارتند از دقت، صحت، حساسیت، محدوده خطی، حد شناسایی یا حد ضمانت برای خلوص و حد تعیین. 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 گیری های کروماتوگرافی زمان و حجم باز داری نیز از ارقام شایستگی محسوب می شوند [۵۵ و ۵۹].

### ۲-۱-۲- سینتیک چیست؟

واژه سینتیک، اندازه گیری سرعت واکنشهای شیمیایی را در ذهن تداعی می کند. علم شیمی عمدتاً به بررسی واکنشهای شیمیایی می پردازد. علم سینتیک علاوه بر تعیین سرعت واکنشها به مکانیزم واکنشها نیز می پردازد [۳].

سال ۱۸۵۰ میلادی را می توان سال تولد علم سینتیک شیمیایی دانست. در آن سال یک شیمیدان آلمانی به نام ویلهلمی<sup>(۲)</sup> (۱۸۶۴-۱۸۱۲) نشان داد که سرعت هیدرولیز ساکاروز و تبدیل آن به گلوکز و فروکتوز با توان اول غلظت ساکاروز متناسب می باشد. دهه ۱۹۳۰-۱۹۲۰ سالهای طلایی برای علم سینتیک شیمیایی می باشد [۳]. در میان روشهای مختلف تجزیه‌ای، تجزیه کاتالیتیکی که ماهیتی کاملاً سینتیکی دارد از نظر تاریخی توجه زیادی را جلب کرده است. تجزیه کاتالیتیکی هم برای تجزیه نمونه های میکرو<sup>(۳)</sup> و هم برای تجزیه های ماکرو<sup>(۴)</sup> (نمونه ای که وزنی بیشتر از یک گرم

(1) - Figures of merit

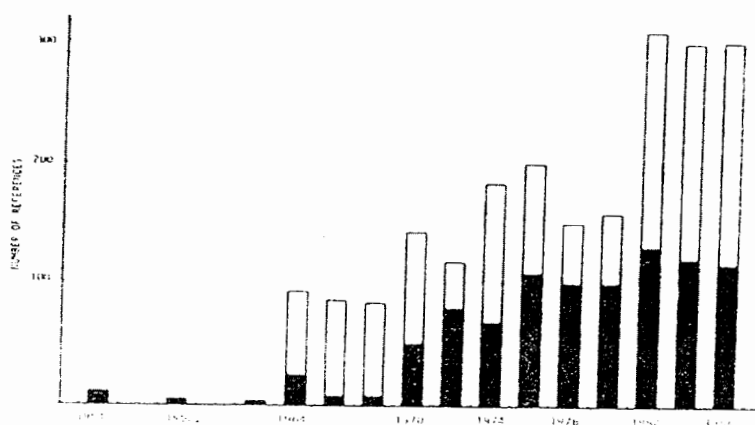
(2) - Wilhelmy

(3) - Microsamples

(4) - Macro Samples

دارد) بکار می رود [۶۰].

در سال ۱۸۷۶ گویارد<sup>(۱)</sup> اثر کاتالیزور وانادیوم در اکسایش آنیلین توسط یون کلرات را مورد بحث قرار داد و از واکنش مذکور برای آشکارسازی حضور وانادیوم استفاده نمود. سپس ویتز و اوسموند<sup>(۲)</sup> یک روش نیمه کمی را برای تخمین مقادیر وانادیوم ارائه کردند [۶۱]. سپس در سال ۱۸۸۵ کولتف و ساندل<sup>(۳)</sup> اثر کاتالیزوری یدید در واکنش اکسایش ارسنیک (III) توسط سریم (IV) را گزارش نموده و از آن برای تعیین مقدار یدید استفاده کردند [۶۲]. شکل (۱-۲) رشد اندازه گیری کاتالیتیکی را از سال ۱۹۵۴ تا سال ۱۹۸۵ نشان می دهد [۶۱].



شکل (۱-۲) - تعداد مقالات منتشر شده در سالهای مختلف در زمینه روشهای سینتیکی و جنبه های فرعی سینتیک در شیمی تجزیه. بخشهای پر رنگ ستونها بیانگر مقالات روشهای کاتالیتیکی در سالهای نشان داده شده است.

### ۲-۱-۳- 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 روشها و تکنیکهای تجزیه ای بر اساس اندازه گیری یک خاصیت فیزیکی یا شیمیایی سیستم یا اجزاء شیمیایی مورد نظر می باشد. در این راستا اندازه گیری های تجزیه ای به دو روش صورت می گیرند [۶۳]:

- روشهای سینتیکی

(1) - Guyard  
(2) - Witz & Osmond  
(3) - Kolthoff & Sandell

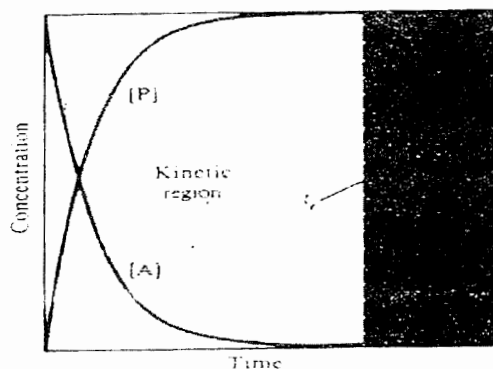
### -روشهای ترمودینامیکی یا تعادلی

روشهای تجزیه ای سینتیکی و ترمودینامیکی با هم متفاوت هستند. مسیر واکنش در بررسیهای ترمودینامیکی اهمیتی ندارد به همین دلیل است که در ترمودینامیک نیازی نیست که تمام مراحل واکنش (واکنشهای بنیادی) در نظر گرفته شود. در مطالعات سینتیکی دانستن مسیر واکنش از ضروریات است. علاوه بر این در ترمودینامیک روش بررسی بر مبنای منطق ریاضی استوار است و نتیجه بررسی به صورت یک جواب قطعی ارائه می شود. ولی در مطالعات سینتیکی تنها بر مبنای یک منطق ریاضی شکل نمی گیرد و معمولاً از روشهای متنوعی استفاده می شود [۳].

در روشهای سینتیکی، اندازه گیریها در شرایط دینامیک صورت می گیرد که غلظت واکنش دهنده ها و محصولات پیوسته در حال تغییر است. در اینجا سرعت تشکیل محصول و یا از بین رفتن واکنش دهنده ها به عنوان پارامتر تجزیه ای در نظر گرفته میشود. در روشهای تعادلی اندازه گیری ها در زمانی صورت می گیرد که سیستم به تعادل رسیده است و بنابراین غلظت ها در حالت ایستا هستند. شکل (۱-۲) تمایز بین دو روش فوق را برای واکنش کلی نشان میدهد [۶۰]:



A، R و P به ترتیب بیانگر گونه مورد اندازه گیری (آنالیت)، واکنشگر و محصول می باشد. اندازه گیریها در روشهای تعادلی 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 سینتیکی در فاصله زمانی ۰ تا  $t_e$  انجام می گیرند که در این فاصله زمانی غلظت محصول و واکنشگرها در حال تغییر است. سرعت ناپدید شدن ماده اولیه یا ظاهر شدن محصول به عنوان پارامتر تجزیه ای اندازه گیری می شود.



شکل (۲-۲)- مقایسه روشهای سینتیکی و ترمودینامیکی

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

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

۱- واکنشهای ترکیبات مشابه (مانند ایزومرها) از نظر ترمودینامیکی تفاوت قابل ملاحظه ای با یکدیگر ندارند لذا با استفاده از روشهای ترمودینامیکی نمی توان آنها را در کنارهم 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 فعال سازی برای تشکیل کمپلکس فعال می گردد. علاوه بر این با کنترل عواملی از قبیل اثرات قطبی، اثرات فضایی، رزنانس و غیره می توان سرعت واکنش آنها را کنترل کرد. لذا بکار گرفتن روشهای سینتیکی برای اندازه گیری آنها نسبت به روشهای ترمودینامیکی ارجح تر می باشد.

۲- بسیاری از واکنشهای در حال تعادل، در اندازه گیری شیمیایی به طریقه ترمودینامیکی، قابل استفاده نیستند زیرا اینگونه واکنشها 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. بنابر این 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 (بخصوص 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 بدست آورد.

## ۲-۲- طبقه بندی روشهای سینتیکی

روشهای سینتیکی را می توان براساس معیارهایی از قبیل شیمی واکنشهای بکار گرفته شده، به طریقه مخلوط کردن محلول واکنش دهنده ها و روشهای اندازه گیری<sup>(۱)</sup> تقسیم بندی نمود. براساس شیمی واکنشهای بکارگرفته میتوان روشهای سینتیکی را به سیستم های هموژن<sup>(۲)</sup> و سیستم های غیرهموژن<sup>(۳)</sup> تقسیم بندی کرد. هر کدام از این سیستم ها را نیز می توان به دسته های کوچکتر تقسیم بندی کرد که این تقسیم بندی در جدول زیر (۱-۲) خلاصه شده است [۶۱].

جدول ۱-۲- طبقه بندی روشهای سینتیکی براساس شیمی واکنشها

### ۱- سیستم های هموژن

#### 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 غیرکاتالیزوری

۲-۱- الف - تعیین یک جزء تنها

۲-۱- ب - تعیین مخلوط چند جزئی

۳-۱- روشهای لومینانس شیمیایی

### ۲- سیستم های غیرهموژن

۱-۲- روشهای سینتیکی بر مبنای واکنشهای الکترودی

۲-۲- روشهای آنزیمی

## ۲-۳- سرعت واکنش و معادلات سینتیکی [۳ و ۶۵]

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

(1) - Measurement Approach

(2) - Homogeneous system

(3) - Heterogeneous system

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

واکنش کلی  $R \rightarrow P$  را در نظر بگیرید. اگر غلظت (مولاریته)  $R$  را در زمان  $0$  و  $t$  به ترتیب

با  $[R]_0$  و  $[R]_t$  نمایش دهیم. متوسط سرعت مصرف  $R$  در محدوده زمانی  $0$  تا  $t$  عبارت است از:

$$\text{سرعت متوسط مصرف } R = -\frac{[R]_t - [R]_0}{t - 0} = \frac{-\Delta[R]}{\Delta t} \quad (1-2)$$

سرعت لحظه ای، که از این پس برای سهولت آنرا سرعت می نامیم به غلظت مواد شرکت

کننده در واکنش (یافشار در مورد مواد گازی)، دما و کاتالیزور بستگی دارد. واکنش بنیادی واکنشی

است که مولکولهای مواد اولیه آن تنها طی یک مرحله با هم ترکیب می شوند و محصولات تولید می

گردد. اگر واکنش  $aA + bB \rightarrow P$  یک واکنش بنیادی باشد. در صورتی که ضرایب استوکیومتری  $a$  و

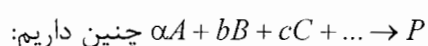
$b$  کوچکترین اعداد صحیح باشد سرعت متناسب خواهد بود:

$$\text{سرعت} \propto [A]^a [B]^b$$

اکثر واکنشهای شیمیایی بنیادی نیستند، یعنی برای تبدیل مواد اولیه به محصولات باید

چندین مرحله طی شود. چنین واکنشهایی را واکنشهای غیربنیادی یا پیچیده می نامند. همانطور که

مطرح شد عموماً سرعت واکنش با حاصلضرب غلظتها متناسب است، یعنی برای واکنش کلی



$$\frac{1}{V_j} \frac{d[J]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \quad (2-2)$$

$[J]$  به معنی مولاریته ماده  $J$  می باشد و  $V_j$  استوکیومتری ماده  $J$  است و علامت آن برای محصولات

مثبت و برای مواد اولیه منقی است. مقدارهای  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$ ... به مکانیزم واکنش بستگی دارد و باید به طور

تجربی تعیین شود.

ضریب  $k$  را ثابت سرعت می نامند و بیانگر سرعت واکنش در غلظت های واحد از واکنشگرها

می باشد. بنابراین اگر معادله سرعت به صورت :

$$\text{سرعت} = k[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma$$



باشد مرتبه کلی واکنش یا مرتبه واکنش<sup>(۱)</sup> عبارت است از :

$$\eta = \alpha + \beta + \gamma$$

مرتبه یا درجه واکنش یک پارامتر تجربی بوده و از نظر عددی می تواند برابر واحد، بزرگتر از واحد و یا کسری باشد.

### ۲-۳-۱- تعیین درجات جزئی و ثابت سرعت واکنش [۶۵]:

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

### ۲-۳-۱-۱- روشهای دیفرانسیلی

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

$$\text{سرعت} = \tan \alpha = \frac{-d[A]}{dt} = k_A [A]^n$$

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 لگاریتم از طرفین عبارت فوق داریم :

$$\log(\tan \alpha) = \log k_A + n \log [A]$$

اگر  $\log(\tan \alpha)$  را برحسب  $\log [A]$  رسم کنیم خط راست بدست می آید شیب خط برابر با  $n$  است و از روی عرض از مبدا آن می توان ثابت سرعت را بدست آورد.

### ۲-۳-۱-۲- روش انتگرال گیری

تعیین درجه جزئی بوسیله روشهای انتگرال شامل رسم فرم انتگرالی معادله سرعت برای یک درجه واکنش فرض شده قبلی می باشد یعنی ابتدا درجه 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

(۱) - Reaction order

با درجه فرضی بر منحنی تجربی منطبق شود 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 بصورت زیر است :

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k_A t \quad (3-2)$$

$[A]_t$  : غلظت گونه در زمان  $t$  ،  $[A]_0$  : غلظت اولیه گونه،  $k_A$ : ثابت سرعت واکنش می باشد.

اگر به طریقه فوتومتری با دنبال کردن محصول (P) ، واکنش مورد نظر پی گیر شود خواهیم داشت :

$$\ln(D_\infty - D_t) = \ln D_\infty - k_A t \quad (4-2)$$

که  $[A]_t = [P]_t - [P]_0$  ،  $[A]_0 = [P]_\infty$  و  $D$  (جذب) با یکدیگر متناسب هستند. 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 (۲-۳-الف)) در اینصورت واکنش مورد نظر نسبت به  $A$  از درجه اول است. معادله (۴-۲) این امکان را فراهم می کند که ثابت سرعت،  $k_A$ ، را بدون رسم گرافیکی محاسبه نمود. با جایگزین کردن  $\log$  بجای  $\ln$  داریم :

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

بنابراین

$$k_A = \frac{2.303}{t} \log \frac{D_\infty}{D_\infty - D_t}$$

لذا با داشتن  $D_\infty$  و مقادیر  $D_t$  در چند فاصله زمانی مختلف، میتوان مقدار متوسط  $k_A$  را محاسبه کرد. اگر ناپدید شدن گونه  $A$  بجای محصول (P) در نظر گرفته شود در اینصورت معادله زیر را داریم:

$$\log D_t = \log D_0 - \frac{k_A t}{2.303} = \log_{\infty A} I[A_0] - \frac{k_A t}{2.303}$$

$D_0$  و  $D_t$  به ترتیب جذبهایی معادل با  $[A]_0$  و  $[A]_t$  هستند،  $\infty A$  ضریب جذبی گونه  $A$  و  $I$  طول مسیر سل فتو متر است. از معادله فوق میتوان  $k_A$  را حساب کرد :

$$k_A = \frac{2.303}{t} \log \frac{D_0}{D}$$

مقایسه دو رابطه بدست آمده برای محاسبه  $k_A$ ، بیانگر این است که روش ثبت گونه  $A$  سریعتر می باشد. زیرا نیاز به داشتن  $D_\infty$  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:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A]^2$$

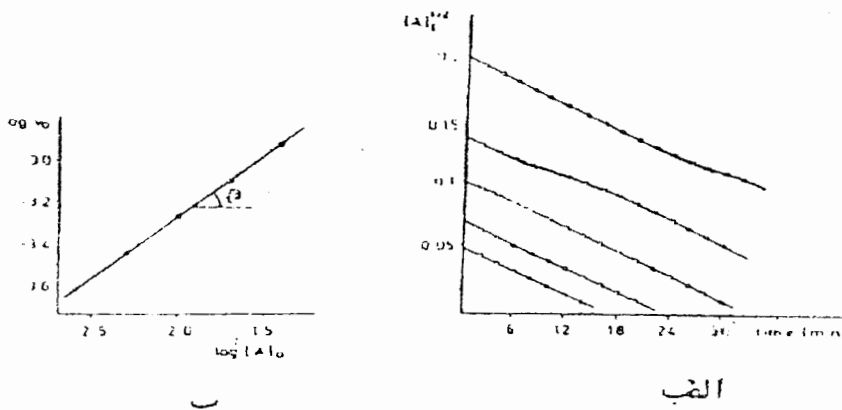
با انتگرال گیری داریم :

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_A t$$

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

$$\frac{1}{D_t} = \frac{1}{D_0} + \frac{k_A t}{\epsilon_A}$$

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



شکل (۲-۳): روش انتگرالی برای تعیین درجه واکنش نسبت به یک جزء

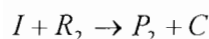
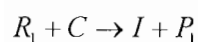
## ۲-۴-۲- واکنشهای کاتالیزوری

### ۲-۴-۲-۱- تعریف کاتالیزور [۳ و ۶۵]

برای اینکه بسیاری از واکنشها در شرایط مورد نظر با سرعت قابل قبول انجام شوند به کاتالیزور نیاز دارند. امروزه از کاتالیزور در آزمایشگاههای شیمی و صنایع شیمیایی به طور وسیعی استفاده می شود. کاتالیزور ماده‌ای است که :

- ۱- موجب افزایش سرعت واکنش می شود.
- ۲- گرچه در واکنش دخالت می کند، لیکن بعداً بازیابی می گردد.
- ۳- مسیر واکنش را طوری تغییر می دهد که معمولاً انرژی فعالسازی کاهش می یابد بدون اینکه موقعیت تعادلی را تغییر دهد.

کاتالیزور مسیر و مکانیزم جدیدی را برای واکنش فراهم می سازد تا بتواند سریعتر پیش رود. نقش کاتالیزور را می توان به صورت ساده زیر نمایش داد:



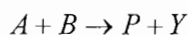
که C کاتالیزور،  $R_1$  و  $R_2$  مواد اولیه،  $P_1$  و  $P_2$  محصولات و I یک ماده حد واسط<sup>(۱)</sup> می باشد.

همانطور که در این مکانیزم مشاهده می شود کاتالیزور در مرحله اول برای تولید I مصرف شده است، لیکن در مرحله دوم بازیابی می شود. بنابراین غلظت اولیه کاتالیزورها ثابت باقی می ماند. واکنش کاتالیز شده بوسیله گونه مورد اندازه گیری، به واکنش شناساگر<sup>(۲)</sup> 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 [۶۶].

بعضی از مواد نقش کاتالیزور منفی<sup>(۳)</sup> یا بازدارندگی<sup>(۴)</sup> دارند. با اضافه کردن کمی از این مواد به سیستم، سرعت واکنش کاهش می یابد. این مواد ممکن است کاتالیزور را خراب (مسموم) کند و یا اینکه با مواد حد واسط به صورت یک واکنش زنجیره ای ترکیب شوند. به طور کلی کاتالیزورها به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم بندی می شوند. در کاتالیزور همگن کل واکنش در یک فاز انجام می شود، در حالیکه در واکنش کاتالیزوری ناهمگن واکنش کاتالیزوری در سطح مشترک دو فاز انجام می شود.

## ۲-۴-۲- مکانیزم های عمومی برای واکنشهای کاتالیزوری

واکنش شناساگر زیر را در نظر می گیریم :



سرعت واکنش در اثر کاتالیزور C، افزایش پیدا می کند. معمولاً کاتالیزورها به دو طریق عمل می کنند [۶۷]:

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

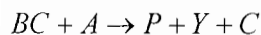
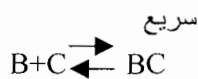
(1) - Intermediate

(2) - Indicator reaction

(3) - Negative catalysis

(4) - Inhibitor

کاتالیزور را ایجاد می کند. در حالت اول، کمپلکس کاتالیزور - واکنشگر (BC) با واکنشگر دیگر (A) برهم کنش 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<sup>(1)</sup> (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<sup>(2)</sup> 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<sup>(3)</sup> هستند، کاتالیز می شوند. کمپلکسهای ناپایدار پروکسو تشکیل شده سریعاً به رادیکالهایی نظیر  $HO_2'$  و  $HO'$  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. محصول واکنش تولید شده و کاتالیزور دوباره تولید میشود.



واکنش اول کند بوده و بنابراین مرحله تعیین کننده سرعت است. اکثر واکنشهای کاتالیتیکی 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 اکسایش سیستم کاتالیتیکی،  $E_c$ ، بایستی بسیار مثبت تر از سیستم P/A بوده و بسیار

(1) - Rate Determining Step

(2) - Steady State

(3) - Peroxo

منفی تر از پتانسیل جفت B/Y باشد (مثلاً  $E_{B/Y} > E_C > E_{P/A}$ ).

ب : بایستی برهم کنش بین A و B از نظر سینتیکی مجاز نباشد حتی اگر این برهم کنش از نظر ترمودینامیکی مجاز باشد. بعلاوه باید واکنش بین کاتالیزور و B بسیار سریع باشد.

## ۲-۵- 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 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.

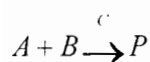
روشهای سینتیکی برحسب درجه سینتیکی واکنش شناساگر، به صورت زیر طبقه بندی می

شوند:

۱- روشهای دیفرانسیلی یا شبه درجه صفر

۲- روشهای انتگرالی یا شبه درجه یک و دو

با هر دو روش تکنیکهای تانژانت<sup>(۱)</sup>، زمان متغیر<sup>(۲)</sup> و زمان ثابت<sup>(۳)</sup> می توانند به کار روند. روش تانژانتی در نوع تفاضلی به روش سرعت ابتدایی معروف است. در این طبقه بندی روشهای مبتنی بر منحنی های سینتیکی یا اندازه گیریهای دوره القایی<sup>(۴)</sup> 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. برای واکنش کاتالیز شده زیر :



(1) - Variable Time

(2) - Fixed Time

(3) - Induction Period

جدول (۲-۲) : روشهای اندازه گیری

**روشهای تفاضلی :**

- سرعت ابتدایی (تانژانسی)
- زمان ثابت
- زمان متغیر

**روشهای انتگرالی :**

- تانژانسی
- زمان ثابت
- زمان متغیر

**براساس منحنی های سینتیکی**

**براساس اندازه گیری دوره القایی**

معادله سرعت به صورت زیر است :

$$\text{سرعت} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][C]_0 + k_1[A] \quad (۵-۲)$$

$$\text{سرعت} = -\frac{d[P]}{dt} = k([A]_0 - [P])[C]_0 + k_1([A]_0 - [P]) \quad (۶-۲)$$

که در آن  $[A]_0$  غلظت ابتدایی A،  $[P]$  غلظت محصول تشکیل شده،  $k$  و  $k_1$  به ترتیب ثابت سرعت واکنشهای کاتالیز شده و کاتالیز نشده است. با توجه به اینکه واکنشگر دنبال می شود و غلظت کاتالیزور در طی واکنش تغییر نمی کند، واکنش باید شبه درجه یک باشد.

**۲-۵-۱- روشهای دیفرانسیلی**

این روشها شامل واکنشهای شبه درجه صفر هستند و اندازه گیریها در شروع فرآیند، یعنی زمانی که تغییرات غلظت مواد اولیه با محصولات واقعاً قابل صرفنظر کردن هستند، انجام می شود.

**۲-۵-۱-۱- روش سرعت ابتدایی**

اگر اندازه گیریها در ابتدای واکنش انجام شوند،  $[P]$  در مقایسه با  $[A]_0$  در رابطه (۶-۲) ناچیز

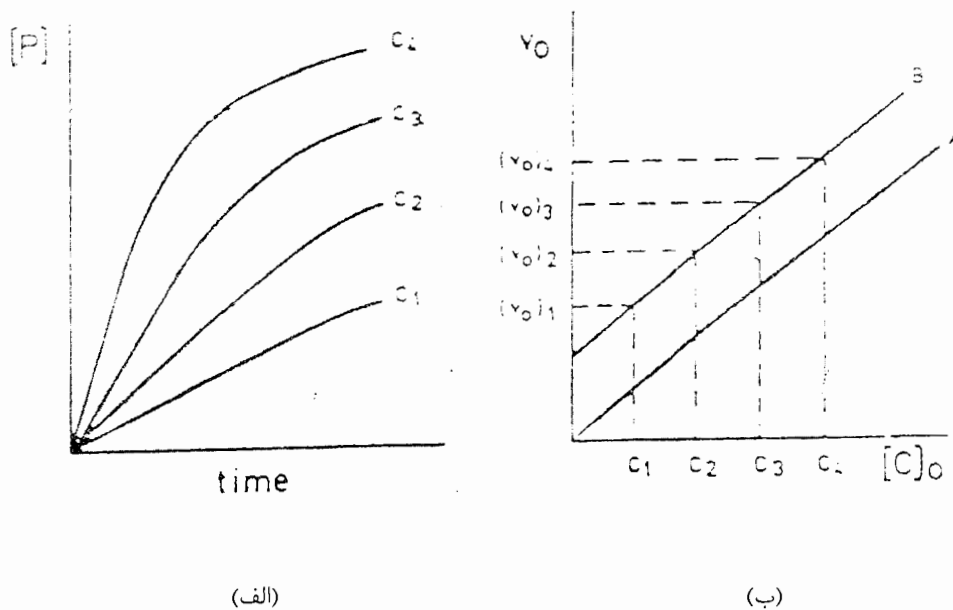
خواهد بود. لذا

$$[P] = (k[A]_0[C]_0 + k_1[A]_0)t = k'[C]_0t + k_1't \quad (7-2)$$

تغییر غلظت P برای خاصیت اندازه گیری شده، به صورت تابعی از زمان یک خط راست است ( شکل ۲-۴- الف ) که اساس اندازه گیری در این روش می باشد. این روش، روش تانژانتی نیز خوانده میشود، زیرا شیب خط حاصل فقط تابعی از غلظت کاتالیزور بوده و از معادله عمومی زیر تبعیت می کند:

$$V_0 = \frac{d[p]}{dt} = ma = \frac{\Delta[p]}{\Delta t} = k'[C]_0 + k_1' = ma + b \quad (8-2)$$

بنابراین نمودار حاصل از رسم  $V_0$  بر حسب کاتالیزور،  $[C]_0$ ، برای محلولهایی با غلظت های مشخص از کاتالیزور، خطوط مستقیمی خواهد بود ( شکل ۲-۴- ب). منحنی A برای جهت خاصی است که واکنش در غیاب کاتالیزور انجام نمی شود و منحنی B برای حالتی است که واکنش در جهت کاتالیزور نیز پیش می رود. 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.



شکل (۲-۴) - روش سرعت ابتدای



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. سرعت در شروع واکنش بیشتر بوده و لذا نسبت سیگنال به نوفه<sup>(۱)</sup> بهبود می یابد و در نهایت از واکنشهایی که دارای ثابت های تشکیل کوچک بوده و برای واکنشهای تعادلی مناسب نیستند، میتوان از این روش استفاده کرد.

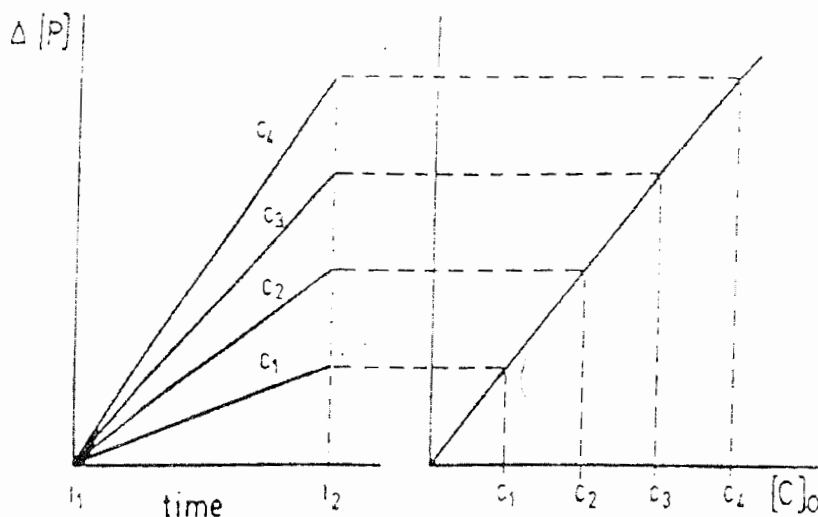
### ۲-۵-۱-۲- روش زمان ثابت:

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 (۸-۲) به صورت زیر نوشته می شود:

$$\Delta[P] = (k'[C]_0 + k'_1)\Delta t = k'[C]_0\Delta t + k'_1\Delta t \quad (9-2)$$

اگر  $\Delta t$  ثابت باشد، غلظت کاتالیزور مستقیماً با تغییر در غلظت محصول واکنش شناساگر متناسب خواهد بود. جزئیات بیشتر در کاربرد این روش در شکل (۵-۲) نشان داده شده است.

اینگل و کروچ<sup>(۲)</sup> 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 [۶۵].



شکل (۵-۲) - روش زمان ثابت

(۱) - Signal- To-Noise

(۲) - Ingle and Crouch

### ۲-۵-۱-۳- روش زمان متغیر

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

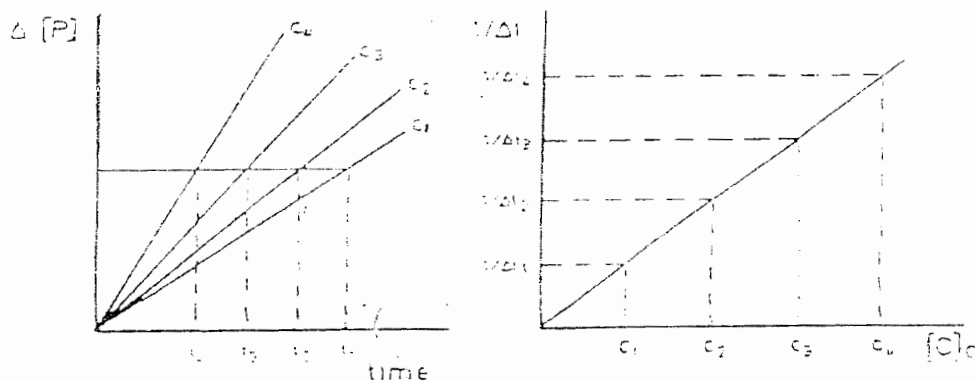
$$\frac{1}{\Delta t} = \frac{k'[C]_0 + k'_1}{\Delta[P]} \quad (۱۰-۲)$$

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 غیرکاتالیزوری ناچیز باشد  $k'_1 = 0$  در اینصورت رابطه (۱۰-۲) به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{1}{\Delta t} = k''[C]_0 \quad , \quad k'' = k'/\Delta[P]$$

که در این صورت عرض از مبدا منحنی حاصل برابر با صفر خواهد شد.

در عمل، برای رسم منحنی کالبراسیون، حد معینی برای پارامتر مورد اندازه گیری (مثلاً جذب) در نظر گرفته می شود. سپس زمان های لازم برای رسیدن به چنین حدی در غلظت های متفاوت و معلومی از کاتالیزور اندازه گیری می شود. از رسم  $\frac{1}{\Delta t}$  در مقابل غلظت کاتالیزور منحنی کالبراسیون به دست می آید. جزئیات بیشتر در شکل (۲-۶) نشان داده شده است.



شکل (۲-۶)- روش زمان متغیر

(۱) - Fixed Or Constant Concentration

## ۲-۵-۲- روشهای انتگرالی

وقتی نتوان از  $[P]$  در مقابل  $[A]_0$  در معادله (۶-۲) صرفنظر کرد، با انتگرال گیری از معادله

(۶-۲) در فاصله زمانی  $\Delta t = t_2 - t_1$  و در محدوده  $[A]_1$  تا  $[A]_2$  خواهیم داشت:

$$\ln([A]_1/[A]_2) = (k[C]_0 + k_1)(t_2 - t_1) \quad (۱۱-۲)$$

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

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]} = (k[C]_0 + k_1)t \quad (۱۲-۲)$$

وقتی واکنش از طریق یکی از واکنشگرها دنبال می شود،  $t_1$  می تواند مخالف صفر باشد در

حالی که اگر واکنش از طریق محصول دنبال شود در این صورت  $t_1 = 0$  بوده و معادله ساده شده (۱۲-۱)

را می توان مورد استفاده قرار داد. این معادله اصول روشهای تانژانت، زمان ثابت و زمان متغیر هستند

که در زیر شرح داده خواهد شد.

## ۲-۵-۲-۱- روش تانژانت

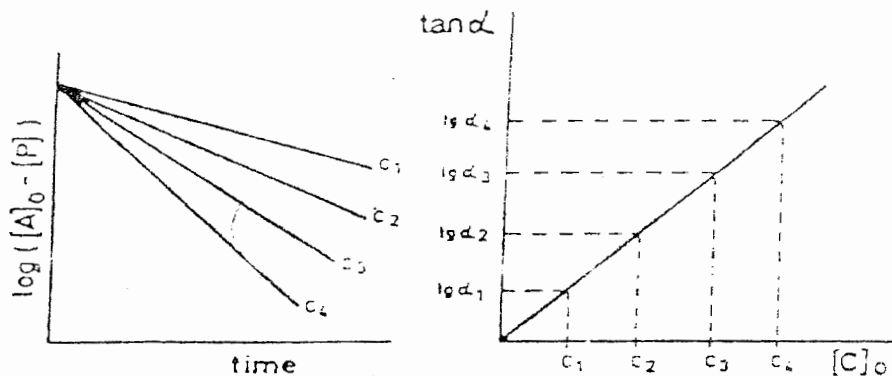
از معادله (۱۲-۲) میتوان رابطه زیر را به دست آورد:

$$\log([A]_0 - [P]) = \log[A]_0 - \left(\frac{1}{2.303}\right)(k[C]_0 + k_1)t \quad (۱۳-۲)$$

شیب های منحنی های  $\log([A]_0 - [P])$  در مقابل زمان در غلظت های متفاوتی از

کاتالیزور، تابعی از غلظت کاتالیزور می باشد. بنابراین با رسم شیب این خطوط در برابر غلظت

کاتالیزور میتوان منحنی کالیبراسیون را به دست آورد (شکل (۷-۲)).



شکل (۷-۲) - روش تانژانتی

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

### ۲-۵-۲-۲- روش زمان ثابت

از معادله (۱۱-۲) و با فرض اینکه  $\Delta t$  مقدار ثابتی است داریم:

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

که  $k' = k\Delta t$  و  $k'_1 = k_1\Delta t$  است. با رسم منحنی  $\Delta(\ln[A])$  در مقابل  $[C]_0$  در مقدار ثابتی از  $[A]_0$  منحنی 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:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]} = k'[C]_0 + k'_1$$

با رسم منحنی  $\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]}\right)$  در مقابل غلظت کاتالیزور میتوان منحنی درجه بندی را به

دست آورد.

### ۲-۵-۲-۳- روش زمان متغیر

با فرض اینکه  $\Delta A$  ثابت باشد از معادله (۱۱-۲) نتیجه می شود:

$$\frac{1}{\Delta t} = k'[C]_0 + k'_1$$

که در آن  $k' = \frac{k}{\Delta(\ln[A])}$  و  $k'_1 = \frac{k_1}{\Delta(\ln[A])}$  است این معادله در مواردی که واکنش از

طریق واکنشگر یا از طریق محصول دنبال می شود معتبر است.

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

کاتالیزور بدست می آید. نشان داده شده است که خطای اندازه گیری کاتالیزور وقتی کمترین مقدار

است که نسبت  $\frac{[A]_1}{[A]_2}$  در معادله (۱۱-۲) برابر با e باشد [۶۹]، در اینصورت:

$$\frac{1}{t_e} = k[C] + k_1$$

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.

## ۲-۶- روشهای عملی مطالعه سینتیک واکنش‌ها [۲]

برای بررسی سینتیک یک واکنش و تعیین سرعت آن، لازم است که تغییرات غلظت یکی از واکنش دهندگان 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 ملاحظه‌ای انجام می گیرند لازم است که 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- بوسیله اضافه کردن یک کند کننده که با کاتالیزور تولید یک ترکیب پایدار کرده و باعث مسموم شدن آن گردد.
  - ۳- توسط افزایش ناگهانی یک ماده که با یکی از واکنشگرها خیلی سریع وارد واکنش می شود.
  - ۴- بوسیله تغییر ناگهانی در pH محلول و غیره.
- بعد از اینکه واکنش به یکی از روشهای فوق متوقف گردید مخلوط واکنش آنالیز می گردد. در بین روشهای شیمیایی، روشهای حجم سنجی بیش از بقیه روشها استفاده می شوند. 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 وقت گیر است. با استفاده از روشهای تجزیه شیمی فیزیکی، تغییر برخی از خصوصیات فیزیکی مانند دانسیته نوری، ضریب شکست، هدایت الکتریکی محلول [۷۰]، جریان انتشار<sup>(۱)</sup> [۷۱]، پتانسیل الکتروود [۷۲]،

(1) -Diffusion Current

حجم گاز آزاد شده و غیره با زمان اندازه گیری می شود. مزایای این روشها عبارتند از: سرعت بالای اندازه گیری، امکان اندازه گیری بدون بهم خوردن شرایط واکنش و امکان اندازه گیری پیوسته. در میان روشهای مطالعه واکنشهای شیمیایی در محلولها روشهای رنگ سنجی و اسپکتروفتومتری به میزان زیادی بکار گرفته شده اند [۷۳-۷۶].

## ۷-۲- کاربرد واکنشهای کاتالیزوری [۶۵]

واکنشهای کاتالیتیکی مورد استفاده شامل واکنشهای ردوکس، شیمی لومینسانس<sup>(۱)</sup> و واکنشهای تعویض لیگاند می باشند معمولترین واکنشهای شناساگر واکنشهایی هستند که ذاتاً واکنش ردوکس بوده در آنها از اکسیدکننده هایی نظیر:  $\text{Ag(I)}$ ،  $\text{Ce(IV)}$ ،  $\text{Fe(III)}$ ،  $\text{IO}_4^-$ ،  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ،  $\text{IO}_3^-$ ،  $\text{ClO}_3^-$ ،  $\text{BrO}_3^-$ ،  $\text{O}_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2$  و..... استفاده میشود. علاوه بر اکسیدکننده ها، احیاءکننده هایی مانند  $\text{Sn(II)}$ ،  $\text{Fe(II)}$ ،  $\text{As(III)}$ ،  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  و... نیز بکار می روند.

کاتالیزور هایی که با استفاده از این واکنش ها تعیین می شوند فلزات در حالت اکسایش بالا هستند که دارای اربیتالهای d خالی بوده و با یکی از اجزای واکنش شناساگر، ترکیبات کوردینانسیونی تشکیل می دهند. این فلزات معمولاً فلزات واسطه ای نظیر فلزات چهار والانسی<sup>(۲)</sup> ( $\text{Zr}$ ،  $\text{Th}$ ،  $\text{HF}$ ) پنج والانسی<sup>(۳)</sup> ( $\text{Ta}$ ) شش والانسی ( $\text{Mo}$ ،  $\text{W}$ ) دو و سه والانسی  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Co}^{2+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Fe}^{3+}$  و فلزات خانواده پلاتین  $\text{Pt}$ ،  $\text{Os}$ ،  $\text{Pd}$ ،  $\text{Ru}$ ،  $\text{Rh}$ ،  $\text{Ir}$ ،  $\text{Ag}$  می باشند. آنیونهایی از قبیل یدید و نیتريت را نیز میتوان با واکنشهایی از این نوع تعیین کرد.

واکنشهای شیمی لومینسانس رابطه نزدیکی با فرآیندهای ردوکس دارند. اثر کاتالیتیکی به صورت تابش انرژی نورانی ظاهر می شود. معمولترین واکنشهای شیمی لومینسانس واکنش لومینول<sup>(۴)</sup> بوسیله هیدروژن پراکسید در محیط آبی است.

این واکنش توسط یونهایی از قبیل  $\text{Co(II)}$ ،  $\text{Cu(II)}$ ،  $\text{Ni(II)}$ ،  $\text{Cr(III)}$  و  $\text{Mn(II)}$  کاتالیز می شوند. واکنشهای کاتالیتیکی تعویض لیگاند<sup>(۵)</sup> و تشکیل کمپلکس جدید بوده و زمینه تازه‌ای را در

(1) - Chemiluminescence

(2) - Quadrivalent

(3) - Quinguevalent

(4) - Luminol

(5) - Ligand-Exchange

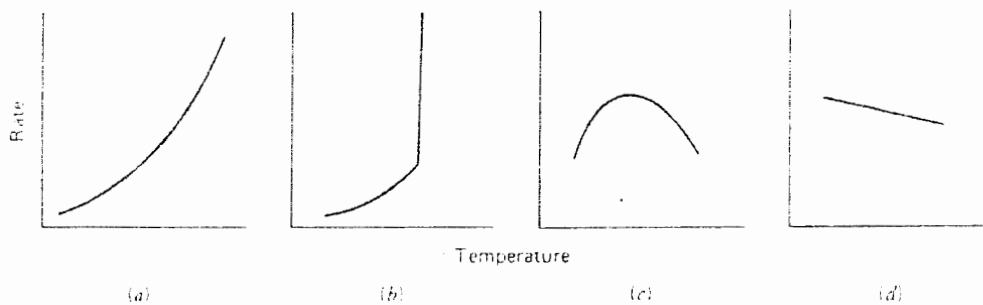
(6) - Ligand-Exchange

روشهای کاتالیتیکی ایجاد کرده‌اند. با این واکنشها میتوان فلزات غیرواسطه‌ای نظیر فلزات قلیایی خاکی ( به صورت منفرد یا مخلوطهای دوتایی و سه تایی) و اجزایی نظیر آمونیاک و لانتانیدها و ..... را اندازه گیری کرد.

## ۸-۲- عوامل مؤثر بر سرعت واکنشها

### ۸-۲-۱- اثر دما [۲]:

تابعیت سرعت واکنشها یا ثابت های سرعت واکنشهای مختلف از دما، متفاوت می باشد ( شکل ۸-۲):



شکل (۸-۲)- اثر دما بر سرعت واکنش در واکنشهای مختلف

منحنی a نشان دهنده وابستگی دمایی آرنیوسی<sup>(۱)</sup> سرعت واکنش است. این مورد معمولترین موارد می باشد و مورد بحث قرار می گیرد. منحنی b در واکنشهای انفجاری<sup>(۲)</sup> منحنی c در واکنشهایی از قبیل هیدروژناسیون کاتالیتیکی و واکنشهای آنزیمی و منحنی d در واکنش NO یا O<sub>2</sub> مشاهده می شود. منحنی های b تا d وابستگی دمایی غیر آرنیوسی<sup>(۳)</sup> را نشان میدهند و بیانگر مکانسیم های چند مرحله ای یا مکانسیم هایی که با افزایش دما تغییر می کنند، می باشند. درحالت عمومی (منحنی a) سرعت واکنش با فاکتور ۲ تا ۳ به ازاء هر ۱۰ °C 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.

(۱) - Arrhenius Temperature Dependence

(۲) - Explosive Reaction

(۳) - Anti Arrhenius

$$\frac{dLnk}{dT} = \frac{Ea}{RT} \quad (14-2)$$

که در آن R ثابت عمومی گازها، k ثابت سرعت و Ea انرژی اکتیواسیون می باشد. با انتگرال گیری از رابطه (14-2) خواهیم داشت:

$$Lnk = \frac{-Ea}{RT} + A \quad \text{یا} \quad k = Ae^{-Ea/RT} \quad (15-2)$$

A فاکتور نمایی آرنیوس یا فاکتور فرکانس بوده و دیمانسیون آن با دیمانسیون ثابت سرعت یکسان است [۷۸]. با رسم Lnk بر حسب  $\frac{1}{T}$  میتوان مقادیر Ea و A را به دست آورد.

### ۲-۸-۲- اثر غلظت واکنشگرها

یکی از مهمترین مراحل در مطالعات سینتیکی، تعیین اجزایی از واکنش می باشد که فعال سینتیکی<sup>(۱)</sup> هستند. گونه فعال سینتیکی ماده‌ای است که در اثر تغییر غلظت آن، سرعت واکنش تغییر می کند. وابستگی سرعت واکنش به غلظت واکنش دهنده‌ها به صورت قانون جرم بیان میشود. قانون جرم بیانگر این است که سرعت واکنش با غلظت هر کدام از مواد واکنش دهنده که فعال سینتیکی هستند متناسب می باشد. رابطه ریاضی نشان دهنده این قانون به معادله سرعت معروف است که در بخش (۳-۲) به تفصیل آمده است [۲].

### ۲-۸-۳- اثر حلال

تغییر ثابت دی الکتریک حلال به صورت زیر بر سرعت واکنشها مؤثر است [۷۷]:

- 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.

<sup>(۱)</sup> -Kinetically Active



## ۲-۸-۴- اثر قدرت یونی<sup>(۱)</sup> [۷۸]

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



در حلال آب و در  $25^{\circ}\text{C}$  میتوان نوشت :

$$\log k = \log k_0 + 1.02Z_A Z_B I^2 \quad (16-2)$$

که در آن  $Z_A$  و  $Z_B$  به ترتیب بارگونه های A و B و I قدرت یونی است که به صورت زیر تعریف می شود :

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^n C_i Z_i^2 \quad (17-2)$$

$C_i$  غلظت مولار یون است.

با توجه به معادله (۱۶-۲) 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 یونها با بار یکسان افزایش می یابد و برای واکنشهای بین یونها با بار مخالف کاهش پیدا می کند و در مورد واکنشهایی که یکی از ذرات بدون بار باشد، تغییر نخواهد کرد.

<sup>(۱)</sup> - Ionic Strength

## فصل سوم

### بخش تجربی

۳-۱- اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفتومتری آهن براساس اثر کاتالیزوری آن

دراکسایش کریستال ویولت

۳-۱-۱- مواد شیمیایی

کلیه مواد استفاده شده در این پروژه دارای خلوص تجزیه ای بوده و از شرکتهای سازنده معتبر تهیه شده اند. در کلیه موارد برای تهیه محلولهای مورد نیاز از آب دو بار تقطیر شده استفاده گردید. تمام مواد شیمیایی مورد استفاده همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده در جدول (۳-۱) آمده است.

جدول ۳-۱- مواد مورد استفاده در این پروژه

شرکت	فرمول	ماده
Merck	HCl	هیدروکلریک اسید
Merck	NaBrO <sub>3</sub>	سدیم برمات
Merck	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub>	کریستال ویولت
Merck	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	نمک موهر

### ۳-۱-۲- تهیه محلولهای مورد استفاده

محلول استاندارد آهن (II) با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از انحلال ۰/۳۵۱۶ گرم از نمک موهر در آب دوبار تقطیر در بالن حجمی پنجاه میلی لیتری تهیه گردید. محلول های بکار رفته در آزمایشهای مختلف، روزانه از رقیق کردن محلول اصلی<sup>(۱)</sup> تهیه می شدند.

محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار از رقیق کردن ۴۱/۴ میلی لیتری هیدروکلریک اسید غلیظ در بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری تهیه شد و در مقابل استاندارد اولیه سدیم کربنات استاندارد شد.

محلول سدیم برمات ۰/۰۳۰ مولار از انحلال ۰/۴۵۲۷ گرم از نمک سدیم برمات در آب دو بار تقطیر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

محلول کریستال ویولت  $4 \times 10^{-4}$  مولار از انحلال ۰/۰۵۰۰ گرم از کریستال ویولت در آب دوبار تقطیر در بالن ۲۵۰ میلی لیتری تهیه شد.

مخلوط کریستال ویولت و سدیم برمات با غلظتهای مشخص از مخلوط کردن حجمهای مشخصی از محلولهای استاندارد کریستال ویولت و سدیم برمات با آب دوبار تقطیر در بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری تهیه شد.

### ۳-۱-۳- دستگاه های مورد استفاده

برای ثبت طیف های جذبی از یک اسپکتروفوتومتر مرئی - ماوراء بنفش شیما دزو<sup>(۲)</sup> مدل UV-۱۶۰ با سل کوارتز ۱/۰ سانتیمتری استفاده شد. تمام اندازه گیری های انجام شده در طول موج ثابت توسط یک دستگاه اسپکتروفوتومتر مرئی - ماوراء بنفش میلتنروی<sup>(۳)</sup> روی مدل  $20P^+$  با سل شیشه ای ۱/۰ سانتیمتری انجام شده است.

برای ثابت نگه داشتن دما از حمام آب ترموستات دار n-Biotec مدل NB-301 استفاده شد. محلولها قبل از شروع آزمایش به مدت سی دقیقه در این حمام قرار داده می شدند تا از نظر دمایی به تعادل برسند. برای اندازه گیری زمان از یک سنج استفاده شد.

(1) - Stock solution

(2) - Shimadzu

(3) - Miltonroy

### ۳-۱-۴- رسم طیف جذبی

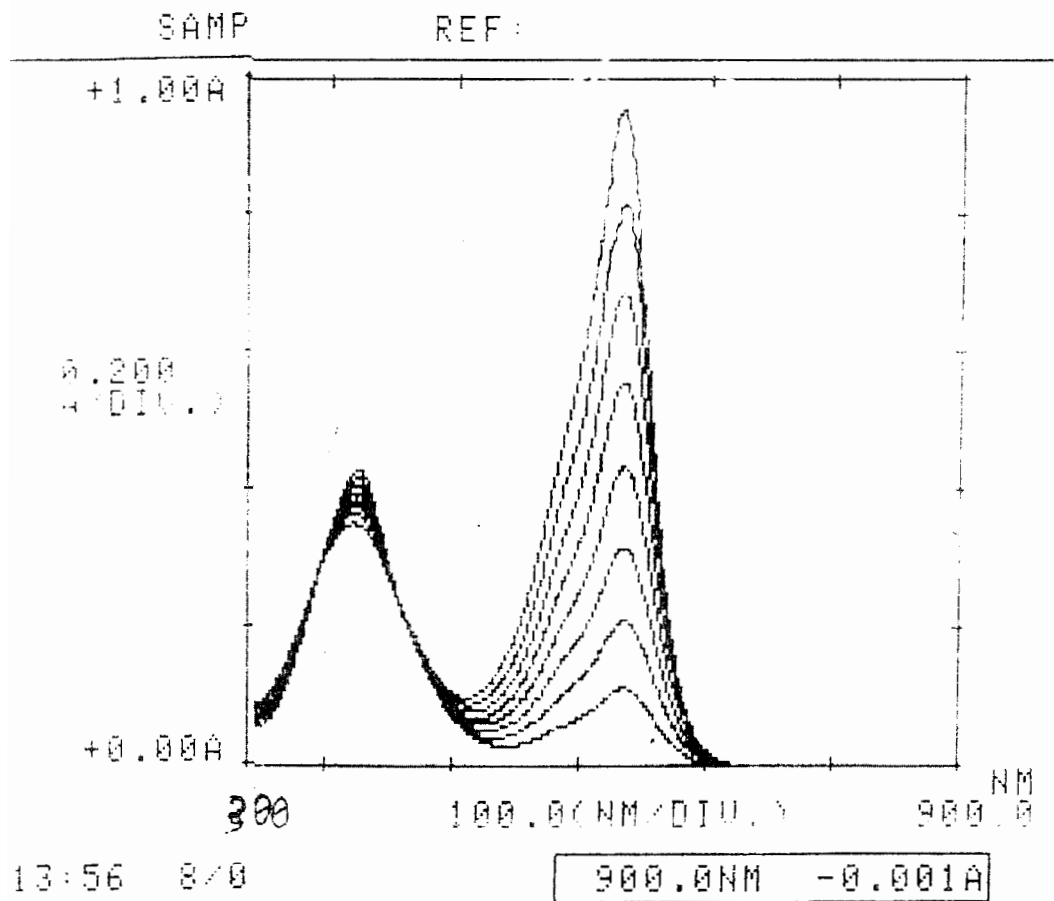
برای ثبت طیف جذبی محلول نمونه به شکل زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار، یک میلی لیتر آهن (II) شامل ۲۰ میکروگرم برمیلی لیتر افزوده و به طور تقریبی حجم آن با آب مقطر به ۸ میلی لیتر رسانیده، سپس یک میلی لیتر از مخلوط سدیم برمات ۰/۰۱۳ مولار و کریستال ویولت  $10^{-4} \times 2/5$  مولار افزوده و با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانیده می شود. با افتادن آخرین قطره از مخلوط فوق کرنومتر روشن شده و پس از همزدن محلول و انتقال مقداری از آن به سل اسپکتروفتومتر تغییرات جذب محلول در فاصله ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه پس از شروع واکنش در فاصله طول موجی ۳۰۰-۹۰۰ نانومتر در ۸ طیف جذبی متوالی که مدت زمان هر کدام ۳۰ ثانیه بود اندازه گیری نمودیم. بین کریستال ویولت و سدیم برمات در دمای  $20^{\circ}C$  در محلول اسیدی واکنشی بسیار کند انجام می شود که با افزایش آهن به این سیستم، سرعت واکنش افزایش پیدا می کند. بنابر این شدت باند جذبی کریستال ویولت در طول موج ماکزیمم ۶۳۰ نانومتر با گذشت زمان کاهش می یابد. این تغییرات در باند جذبی در شکل (۳-۱) آمده است. کاهش شدت نوار جذبی در ۶۳۰ نانومتر، اساس اندازه گیری آهن (II) به روش سینتیکی اسپکتروفتومتری است که میزان کاهش جذب با غلظت آهن (II) متناسب است.

### ۳-۱-۵- روش کار

به منظور فراهم شدن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص لازم است پارامتر های مختلف که در واکنش کریستال ویولت با سدیم برمات مؤثر هستند بهینه شوند. برای بهینه کردن پارامترها از محلول های نمونه و شاهد استفاده شده است. کلیه محلول ها قبل از انجام هر آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب با دمای  $20^{\circ}C$  قرار می گرفتند. برای ساخت محلول های نمونه و شاهد به ترتیب زیر عمل می شود:

برای محلول نمونه به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۱/۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید با غلظت مشخص منتقل و سپس حجم مشخصی از محلول آهن (II) با غلظت مشخص افزوده و تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر با آب مقطر رقیق گردید. سپس به محلول فوق ۱/۰ میلی لیتر از مخلوط



شکل (۳-۱): تغییرات طیف جذبی سیستم کریستال ویولت- برمات- آهن (II) با زمان  
 شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار، سدیم برومات  $10^{-3} \times 1/3$  مولار، کریستال ویولت  
 $10^{-5} \times 2/5$  مولار، دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد، فاصله ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه پس از شروع واکنش  
 در فاصله طول موجی ۹۰۰ - ۳۰۰ نانومتر در ۸ طیف جذبی متوالی با اختلاف زمانی ۳۰ ثانیه

کریستال ویولت و سدیم برمات با غلظت مشخص اضافه کرده و با افتادن آخرین قطره از مخلوط فوق کرونومتر روشن گردید. پس از به حجم رساندن محلول با آب مقطر و هم زدن، مقدار مناسبی از آن به داخل سل اسپکتروفتومتر منتقل و سل در دستگاه اسپکتروفتومتر قرار داده شده و جذب محلول در طول موج ۶۳۰ نانومتر در زمانهای ۳۰ و ۲۴۰ ثانیه پس از شروع واکنش اندازه گیری گردید. برای تهیه محلول شاهد و اندازه گیری جذب آن مانند روش فوق عمل گردید. با این تفاوت که به محلول شاهد آهن (II) اضافه نمی شد.

### ۳-۱-۶- بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای مؤثر در واکنش

پارامترهایی که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از :

۱- غلظت هیدروکلریک اسید

۲- غلظت سدیم برمات

۳- غلظت کریستال ویولت

۴- اثر دما

۵- زمان انجام واکنش

۶- اثر قدرت یونی

روش یک متغیر در یک زمان برای بهینه سازی پارامترها بکار گرفته شد. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده می شود. برای بهینه سازی پارامترهای غلظتی، از گونه مورد نظر به مخلوط واکنش اضافه می شد و برای ثابت ماندن حجم کلی محلول میزان آب مقطر به تناسب تغییر داده می شد. برای حصول صحت لازم، هر اندازه گیری سه بار تکرار می گردید کمیت اندازه گیری شده در بهینه کردن متغیرهای فوق، اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه ( $\Delta A_p - \Delta A_b$ ) در فاصله زمانی ۲۴۰-۳۰ ثانیه می باشد.

### ۳-۱-۷- بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید

برای بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید روی تغییرات جذب شاهد و نمونه در دامنه

غلظتی (۰/۱۰-۰/۲۸) مولار به ترتیب زیر عمل شد:

برای محلول نمونه در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب حجمهای مختلف هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار (از مقادیر کم تا زیاد) اضافه گردید. سپس به آن یک میلی لیتر محلول ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر آهن (II) اضافه شده و محلول حاصل با آب مقطر به حجم تقریبی ۸ میلی لیتر رسانده شد. سپس ۱/۰ میلی لیتر از مخلوط کریستال ویولت  $2/5 \times 10^{-4}$  مولار و سدیم برمات  $5/0 \times 10^{-3}$  مولار اضافه شده و با افتادن آخرین قطره به حجم رسانده و پس از هم زدن، مقدار معینی از آن به سل اسپکتروفتومتر منتقل و تغییرات جذب در فاصله ۳۰ تا ۲۴۰ نانیمتر پس از شروع واکنش یادداشت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد آهن (II) اضافه نگردید. نتایج تجربی و نمودار حاصل به ترتیب در جدول (۲-۳) و شکل (۲-۳) آمده اند. نتایج حاصل نشان می دهد که بیشترین حساسیت در غلظت ۰/۲۰ مولار هیدروکلریک اسید بدست می آید.

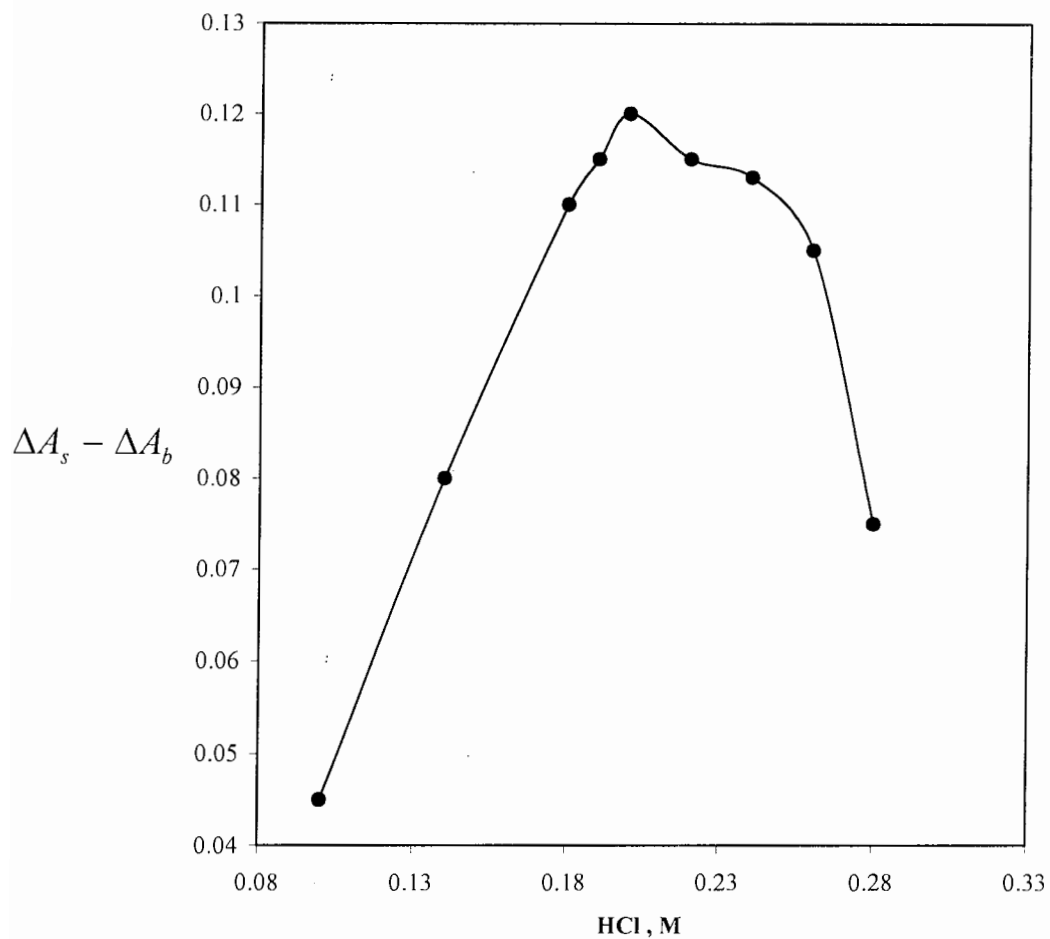
جدول ۲-۳ - نتایج حاصل از تأثیر غلظت هیدروکلریک اسید در تغییرات جذب نمونه و شاهد

$HCl, M$	$\Delta A_s$	$\Delta A_b$	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۰/۱۰	۰/۲۴۵	۰/۲۰۰	۰/۰۴۵
۰/۱۴	۰/۳۲۸	۰/۲۴۸	۰/۰۸۰
۰/۱۸	۰/۳۸۵	۰/۲۷۵	۰/۱۱۰
۰/۱۹	۰/۴۱۵	۰/۳۰۰	۰/۱۱۵
۰/۲۰	۰/۴۳۹	۰/۳۱۹	۰/۱۲۰
۰/۲۲	۰/۴۵۸	۰/۳۴۳	۰/۱۱۵
۰/۲۴	۰/۵۱۷	۰/۴۰۴	۰/۱۱۳
۰/۲۶	۰/۵۳۳	۰/۴۲۵	۰/۱۰۸
۰/۲۸	۰/۵۴۴	۰/۴۶۹	۰/۰۷۵

### ۳-۱-۸ - بررسی اثر غلظت سدیم برمات

برای بررسی اثر غلظت سدیم برمات روی تغییرات جذب شاهد و نمونه در دامنه غلظتی

( $1/5 \times 10^{-2}$  -  $2 \times 10^{-4}$ ) مولار به ترتیب زیر عمل شد:



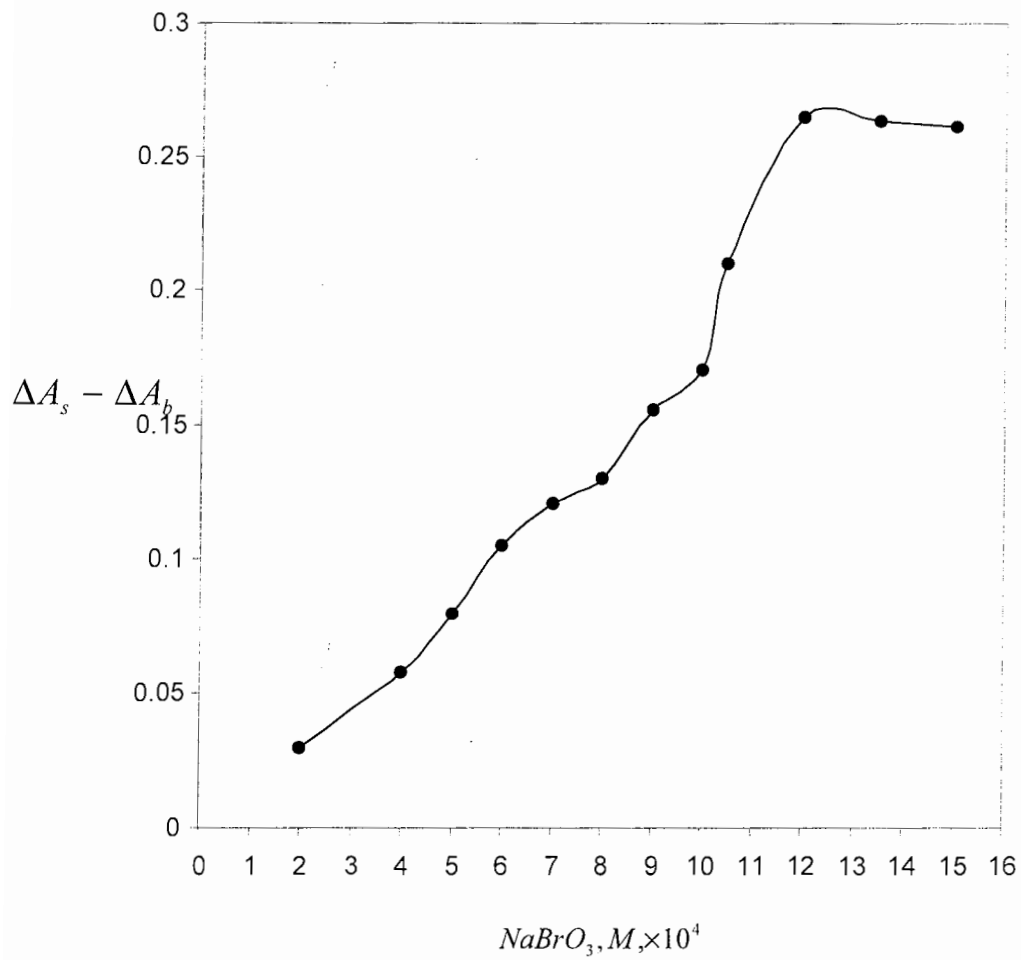
شکل (۳-۲): بررسی اثر هیدروکلریک اسید بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد  
 شرایط: سدیم برومات  $5/0 \times 10^{-4}$  مولار، کریستال ویولت  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار، دمای ۲۰/۰  
 درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۲۴۰-۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش



برای محلول نمونه ابتدا ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار را به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری انتقال داده، و سپس به آن ۱/۰ میلی لیتر محلول آهن (II) ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر افزوده و با آب مقطر تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر رقیق گردید. سپس به محلول فوق ۱/۰ میلی لیتر از مخلوط سدیم برمات در دامنه غلظتی (۰/۰۲۰-۰/۰۱۵۰) مولار و کریستال ویولت با غلظت  $۲/۵ \times 10^{-4}$  مولار افزوده و همزمان با افتادن آخرین قطره مخلوط فوق کرنومتر روشن شده و در مدت ۳۰ ثانیه محلول با آب مقطر تا خط نشانه رقیق گردید. پس از بهم زدن محلول، قسمتی از آن به سل اسپکتروفوتومتر منتقل و تغییرات جذب در فاصله ۳۰ تا ۲۴۰ نانیمتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد. با این تفاوت که به این محلول آهن (II) اضافه نگردید. نتایج و نمودار حاصل در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۳) آمده اند. غلظت بهینه سدیم برومات، ۰/۰۱۳ مولار می باشد که در بررسی های بعدی از این غلظت سدیم برومات استفاده گردید.

جدول ۳-۳- نتایج حاصل از تأثیر غلظت سدیم برومات روی اختلاف تغییر جذب نمونه و شاهد

$NaBrO_3, M$	$\Delta A_s$	$\Delta A_b$	$\Delta A_s - \Delta A_b$
$۲/۰ \times 10^{-4}$	۰/۲۶۹	۰/۲۳۹	۰/۰۳۰
$۴/۰ \times 10^{-4}$	۰/۳۴۰	۰/۲۸۲	۰/۰۵۸
$۵/۰ \times 10^{-4}$	۰/۴۲۴	۰/۳۱۴	۰/۱۱۰
$۶/۰ \times 10^{-4}$	۰/۴۳۶	۰/۳۲۱	۰/۱۱۵
$۷/۰ \times 10^{-4}$	۰/۴۵۸	۰/۳۳۷	۰/۱۲۱
$۸/۰ \times 10^{-4}$	۰/۴۸۰	۰/۳۵۰	۰/۱۳۰
$۹/۰ \times 10^{-4}$	۰/۵۲۵	۰/۳۷۰	۰/۱۵۵
$۱/۰ \times 10^{-3}$	۰/۵۵۲	۰/۳۸۲	۰/۱۷۰
$۱/۱ \times 10^{-3}$	۰/۵۹۹	۰/۳۸۹	۰/۲۱۰
$۱/۲ \times 10^{-3}$	۰/۶۸۰	۰/۴۱۵	۰/۲۶۵
$۱/۳ \times 10^{-3}$	۰/۶۸۸	۰/۴۲۵	۰/۲۶۳
$۱/۵ \times 10^{-3}$	۰/۶۹۰	۰/۴۲۹	۰/۲۶۱



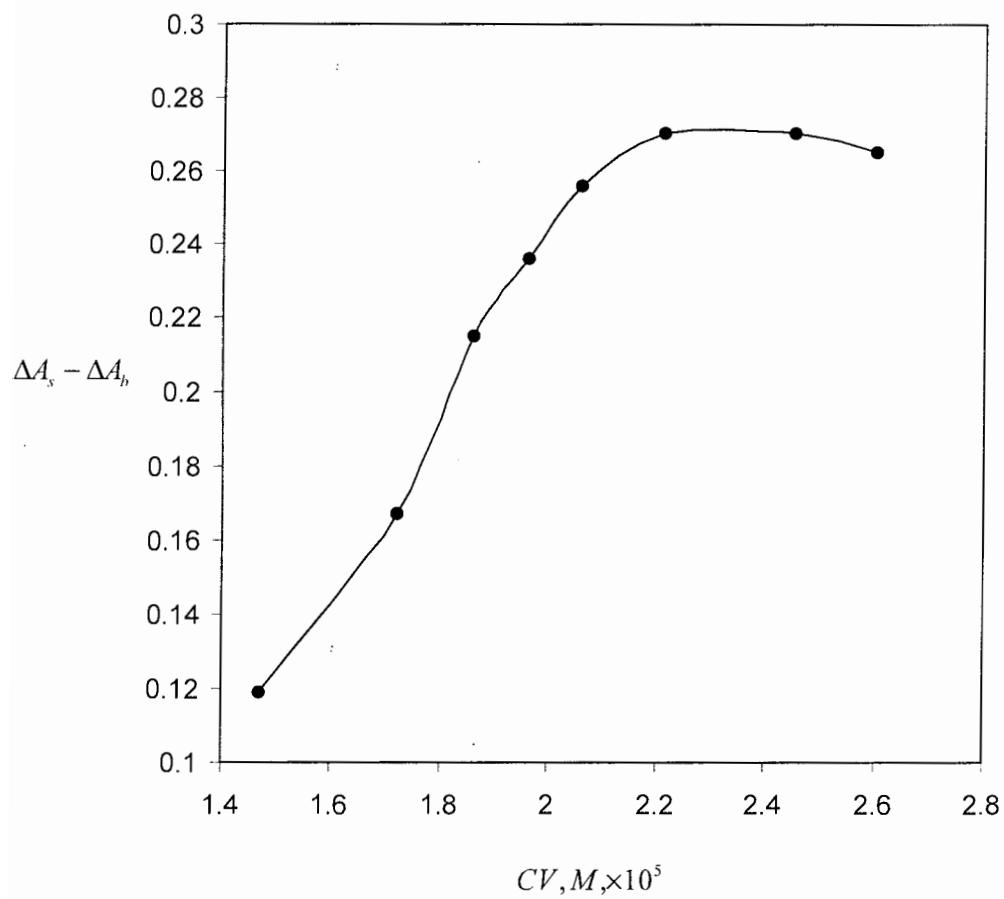
شکل (۳-۳): بررسی اثر غلظت سدیم برومات بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد  
 شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار، کریستال ویولت  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار، دمای ۲۰/۰  
 درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۲۴۰-۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش

### ۳-۱-۹- بررسی اثر غلظت کریستال ویولت

شیوه کار در بررسی اثر غلظت کریستال ویولت در اختلاف تغییرات جذب و شاهد در دامنه غلظتی ( $2/7 \times 10^{-5}$  -  $1/5 \times 10^{-5}$ ) مولار به صورت زیر است: محلول نمونه در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتر از طریق افزودن ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار و یک میلی لیتر محلول ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر آهن (II) و آب مقطر تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر تهیه شد. سپس به محلول فوق یک میلی لیتر از محلول کریستال ویولت با غلظت مشخص (در دامنه غلظتی) و سدیم برمات ۰/۰۱۳۰ مولار اضافه شد و همزمان با افتادن آخرین قطره از محلول فوق کرنومتر روشن گردید و پس از حجم رساندن با آب مقطر تا خط نشانه، محلول را همزده و با انتقال بخش معینی از محلول به سل اسپکتروفتومتر، جذب محلول نمونه در فاصله زمانهای ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه پس از شروع واکنش یادداشت گردید. در مورد محلول شاهد نیز روش به همین صورت است ولی به محلول شاهد، آهن (II) اضافه نگردید. نتایج تجربی حاصل از این بررسی و همچنین نمودار به ترتیب در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۴) آمده است. با توجه به نتایج تجربی چنین نتیجه گیری می شود که غلظت  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار از کریستال ویولت ماکزیمم حساسیت را ایجاد می کند لذا این مقدار به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد و در مطالعات بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۳-۴- نتایج تجربی حاصل از بررسی غلظت کریستال ویولت در سرعت واکنش

$CV, M$	$\Delta A_x$	$\Delta A_b$	$\Delta A_x - \Delta A_b$
$1/5 \times 10^{-5}$	۰/۴۵۰	۰/۳۲۴	۰/۱۲۶
$1/7 \times 10^{-5}$	۰/۵۲۴	۰/۳۵۳	۰/۱۷۱
$1/9 \times 10^{-5}$	۰/۵۷۵	۰/۳۶۰	۰/۲۱۵
$2/0 \times 10^{-5}$	۰/۵۹۶	۰/۳۶۱	۰/۲۳۵
$2/1 \times 10^{-5}$	۰/۶۴۰	۰/۳۸۷	۰/۲۵۳
$2/2 \times 10^{-5}$	۰/۶۶۸	۰/۳۹۹	۰/۲۶۹
$2/5 \times 10^{-5}$	۰/۶۹۰	۰/۴۲۰	۰/۲۷۰
$2/7 \times 10^{-5}$	۰/۶۹۰	۰/۴۲۳	۰/۲۶۷



شکل (۳-۴): بررسی اثر غلظت کریستال ویولت بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد  
شرایط : هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار، سدیم پرومات  $1/3 \times 10^{-2}$  مولار، دمای ۲۰/۰ درجه  
سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۲۴۰-۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش

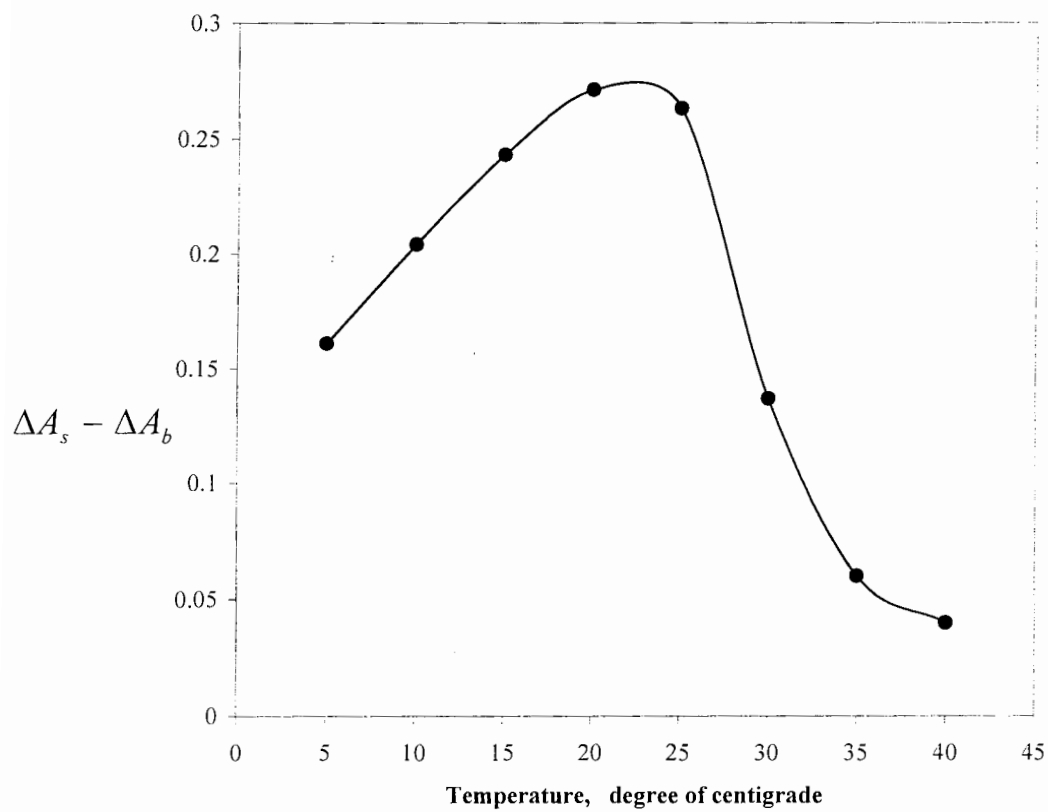
### ۳-۱-۱۰- اثر دما

اثر دما در سرعت واکنش کاتالیزوری و غیرکاتالیزوری در محدوده ۵/۰ تا ۴۰/۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت برای تثبیت دما قبل از شروع کار تمام محلولها به مدت ۳۰ دقیقه در یک حمام آب قرار می گرفتند. شیوه کار به صورت زیر است :

محلول نمونه در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری از طریق افزودن ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار و یک میلی لیتر محلول ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر آهن (II) و آب مقطر تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر تهیه شد. سپس به محلول فوق یک میلی لیتر از مخلوط کریستال ویولت  $10^{-4} \times 2/5$  مولار و سدیم برمات ۰/۰۱۳۰ مولار اضافه شد و همزمان با افتادن آخرین قطره از محلول فوق کرنومتر روشن گردید و پس از به حجم رساندن با آب مقطر تا خط نشانه، سپس محلول را همزده و با انتقال بخش معینی از محلول به سل اسپکتروفتومتر، تغییرات جذب شاهد و نمونه در فاصله زمانی ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه بعد از شروع واکنش برای دماهای ۵/۰ تا ۴۰/۰ درجه سانتیگراد اندازه گیری شد. . نتایج تجربی و نمودار حاصل به ترتیب در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۵) آمده است. با توجه به نتایج تجربی چنین نتیجه گیری می شود که دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد ماکزیمم حساسیت را ایجاد می کند.

جدول ۳-۵- نتایج حاصل از بررسی اثر دما روی تغییرات جذب محلولهای نمونه و شاهد

دما (°C)	$\Delta A_s$	$\Delta A_b$	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۵/۰	۰/۴۲۰	۰/۲۵۹	۰/۱۶۱
۱۰/۰	۰/۵۰۸	۰/۳۰۴	۰/۲۰۴
۱۵/۰	۰/۵۸۵	۰/۳۴۲	۰/۲۴۳
۲۰/۰	۰/۶۹۴	۰/۴۲۳	۰/۲۷۱
۲۵/۰	۰/۷۴۹	۰/۴۸۶	۰/۲۶۳
۳۰/۰	۰/۷۲۷	۰/۵۹۰	۰/۱۳۷
۳۵/۰	۰/۷۰۰	۰/۶۴۰	۰/۰۶۰
۴۰/۰	۰/۶۹۰	۰/۶۵۰	۰/۰۴۰



شکل (۳-۵): بررسی اثر دما بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد

شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار، سدیم برومات  $10^{-3} \times 1/3$  مولار، کریستال ویولت  $10^{-2} \times 2/5$  مولار، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۲۴۰-۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش

### ۳-۱-۱۱- بررسی اثر زمان بر حساسیت روش

در بررسی تأثیر زمان انجام واکنش بر روی حساسیت، تمام شرایط بهینه غلظتی و حرارتی انتخاب شدند، سپس جذب محلولهای شاهد و نمونه در زمان ۳۵۰-۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش با فواصل زمانی ۱۰ ثانیه اندازه گیری شد. نتایج تجربی بدست آمده در جدول (۳-۶) نشان داده شده است. همانطوری که از نتایج مشخص است با افزایش زمان انجام واکنش، اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد افزایش می یابد. ولی از زمان ۲۴۰ ثانیه سیگنال تجزیه ای کاهش می یابد. نمودار این تغییرات در شکل (۳-۶) نشان داده شده است. بنابراین برای کاهش زمان آنالیز فاصله زمانی ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه، بعد از شروع واکنش بعنوان فاصله زمانی مناسب اندازه گیری سیگنالها انتخاب گردید.

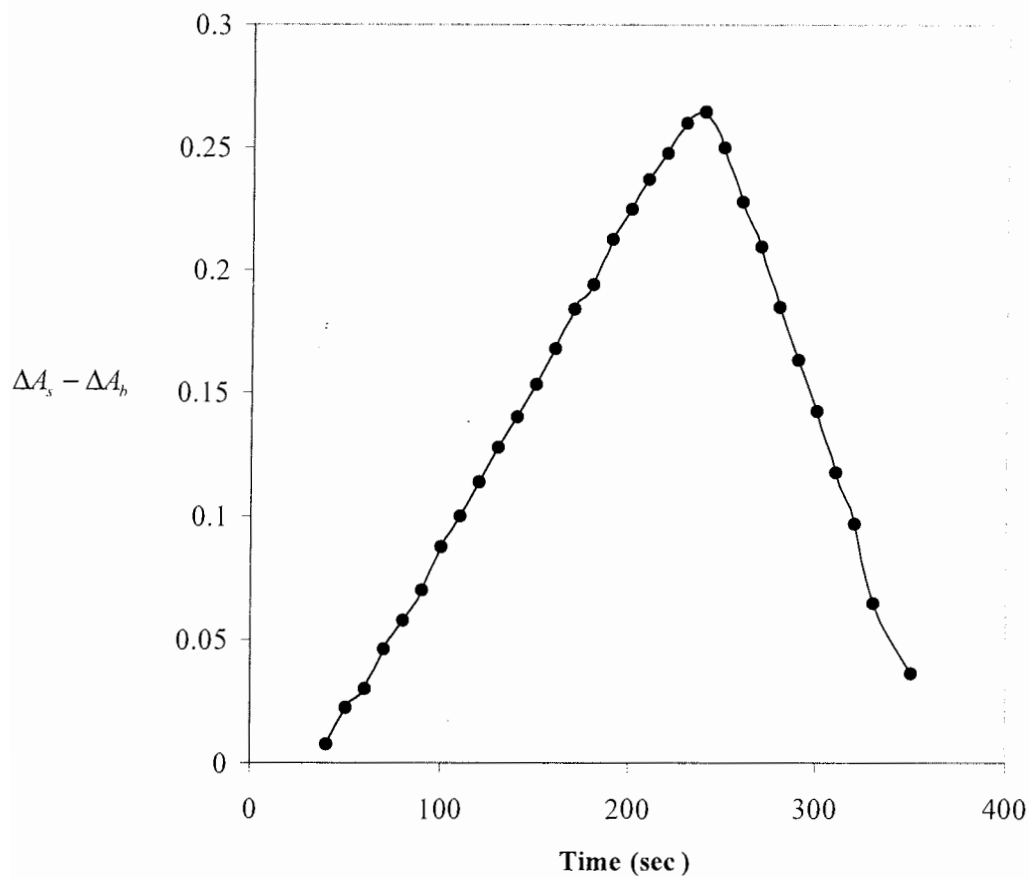
جدول ۳-۶- نتایج تجربی حاصل در بررسی اثر زمان واکنش روی اختلاف

تغییرات جذب نمونه و شاهد

زمان انجام واکنش (sec)	$\Delta A_s$	$\Delta A_b$	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۳۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
۴۰	۰/۰۳۳	۰/۰۲۴	۰/۰۰۹
۵۰	۰/۰۶۶	۰/۰۴۳	۰/۰۲۳
۶۰	۰/۰۹۳	۰/۰۶۱	۰/۰۳۲
۷۰	۰/۱۲۹	۰/۰۸۲	۰/۰۴۷
۸۰	۰/۱۶۳	۰/۱۰۳	۰/۰۶۰
۹۰	۰/۱۹۳	۰/۱۲۰	۰/۰۷۳
۱۰۰	۰/۲۳۰	۰/۱۳۹	۰/۰۹۱
۱۱۰	۰/۲۶۳	۰/۱۶۰	۰/۱۰۳
۱۲۰	۰/۲۹۴	۰/۱۷۷	۰/۱۱۷
۱۳۰	۰/۳۳۱	۰/۲۰۰	۰/۱۳۱

14.	·365	·22.	·145
15.	·395	·238	·157
16.	·422	·261	·162
17.	·464	·28.	·184
18.	·496	·30.	·196
19.	·535	·322	·212
20.	·567	·341	·226
21.	·598	·359	·239
22.	·632	·382	·251
23.	·664	·402	·262
24.	·691	·419	·272
25.	·696	·442	·282
26.	·697	·462	·294
27.	·692	·48.	·212
28.	·698	·501	·197
29.	·70.	·521	·179
30.	·70.	·539	·161
31.	·70.	·556	·144
32.	·701	·579	·122
33.	·701	·596	·105
34.	·701	·615	·86
35.	·702	·632	·69





شکل (۳-۶): بررسی اثر زمان بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد  
 شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار، سدیم برومات  $1/3 \times 10^{-3}$  مولار، کریستال  
 ویولت  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار، دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر

### ۳-۱-۱۲- اثر قدرت یونی

عامل دیگری که بر سرعت واکنش مؤثر بوده و در این پروژه مورد بررسی قرار گرفت، قدرت یونی است. برای تثبیت قدرت یونی دلخواه از محلول نیترات پتاسیم ۲/۰ مولار استفاده شد، شیوه عمل به صورت زیر است :

به محلولهایی که نسبت به هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار، آهن (II) ۲/۰ میکروگرم برمیلی لیتر، کریستال ویولت  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار و سدیم برمات ۰/۰۰۱۳ مولار بودند حجم های متفاوتی از محلول ۲/۰ مولار نیترات پتاسیم اضافه شد و تغییرات جذب محلولهای حاصل در زمانهای ۳۰ و ۲۴۰ ثانیه بعد از شروع واکنش اندازه گیری گردید. نتایج حاصل از اندازه گیری تغییرات جذب نمونه و شاهد در غلظتهای متفاوت  $KNO_3$  در جدول (۷-۳) و شکل (۷-۳) برحسب قدرت یونی محلول نشان داده شده است. نتایج حاصله بیانگر این است که اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد با افزایش قدرت یونی کاهش می یابد که علت این امر آن است که با افزایش قدرت یونی، سرعت واکنش غیرکاتالیزوری زیاد می شود.

### ۳-۱-۱۳- شرایط بهینه

نتایج تجربی بدست آمده در بررسی عوامل مختلف و مؤثر در سرعت واکنش نشان می دهند که مناسب ترین شرایط برای تعیین آهن (II) به قرار زیر است :

- ۱- دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد
- ۲- فاصله زمانی ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه پس از شروع واکنش، برای اندازه گیری تغییرات جذب
- ۳- غلظت ۰/۲۰ مولار نسبت به هیدروکلریک اسید
- ۴- غلظت  $1/3 \times 10^{-3}$  مولار نسبت به سدیم برمات
- ۵- غلظت  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار نسبت به کریستال ویولت
- ۶- اندازه گیری در طول موج ۶۳۰ نانومتر

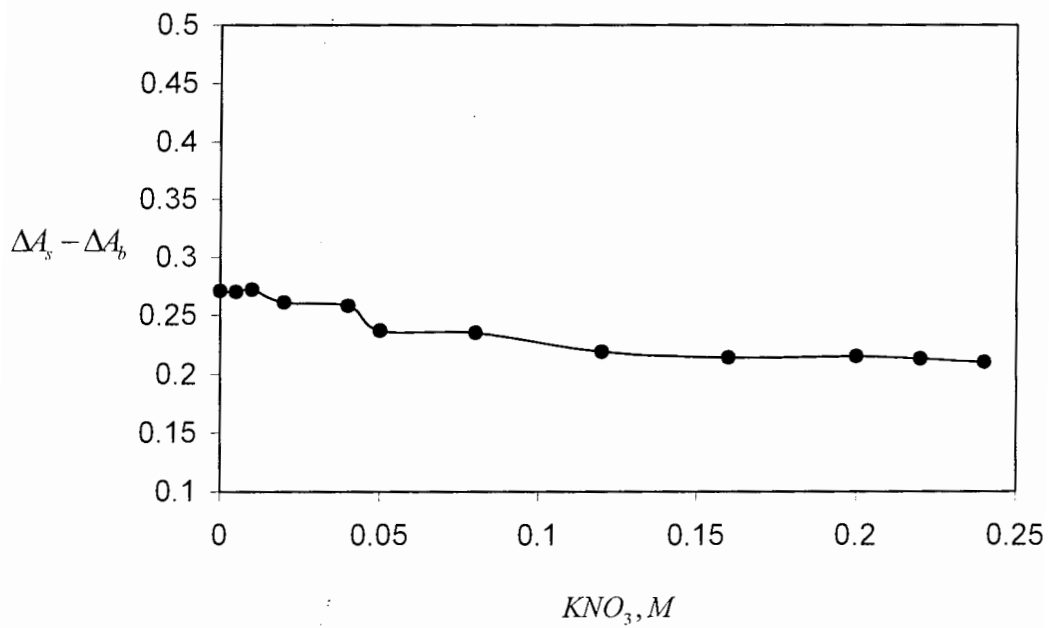
جدول ۳-۷- نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی

قدرت یونی	$\Delta A_s$	$\Delta A_b$	$\Delta A_s - \Delta A_b$
k+0/00	0/698	0/427	0/271
k+0/0050	0/688	0/418	0/270
k+0/010	0/688	0/416	0/272
k+0/020	0/668	0/407	0/261
k+0/040	0/638	0/380	0/258
k+0/050	0/623	0/386	0/237
k+0/080	0/612	0/377	0/235
k+0/12	0/536	0/317	0/219
k+0/16	0/536	0/322	0/214
k+0/20	0/534	0/319	0/215
k+0/22	0/522	0/209	0/213
k+0/24	0/502	0/292	0/210

### ۳-۱-۱۴- رسم منحنی کالیبراسیون

برای رسم منحنی کالیبراسیون به شکل زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار، یک میلی لیتر محلول آهن (II) شامل ۳۰/۰ - ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر افزوده و به طور تقریبی حجم آن با آب مقطر به ۸ میلی لیتر رسانیده، سپس یک میلی لیتر از مخلوط سدیم برمات ۰/۰۱۳ مولار و کریستال ویولت  $2/5 \times 10^{-4}$  افزوده و با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانیده می شود. با افتادن آخرین قطره از مخلوط فوق کرنومتر روشن شده و پس از همزدن محلول و انتقال مقداری از آن به سل اسپکتروفتومتر تغییرات جذب محلول در فاصله ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه پس از شروع واکنش در دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد و در طول موج ۶۳۰ نانومتر نسبت به آن اندازه گیری شد. محلول شاهد نیز



شکل (۳-۷): بررسی اثر قدرت یونی بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد

شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار، سدیم برومات  $۱/۳ \times ۱۰^{-۲}$  مولار، کریستال ویولت  $۲/۵ \times ۱۰^{-۵}$  مولار، دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۲۴۰-۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش

مانند محلول نمونه است با این تفاوت که به آن آهن (II) افزوده نمی شود. سپس اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه ای در نظر گرفته شد. در شرایط بهینه یعنی هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار، سدیم برمات ۰/۰۰۱۳ مولار، کریستال ویولت  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار در محدوده غلظتی ۰/۰۲۵-۳/۰ میکروگرم بر میلی لیتر آهن (II)، تابعیت خطی بین سیگنال اندازه گیری شده (اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد) و غلظت آهن (II) وجود دارد. نتایج تجربی بدست آمده و نمودار کالیبراسیون به ترتیب در جدول (۸-۳) و شکل (۸-۳) آمده است. معادله رگرسیون بدست آمده و به روش حداقل مربعات جزئی در محدوده غلظتی ۳/۰ - ۰/۰۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر از آهن (II) به صورت زیر است :

$$\Delta A = 0.1274 C_{Fe^{2+}} - 0.0022 \quad (n=10) \quad r=0.9985$$

$\Delta A$  = اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد

$C_{Fe^{2+}}$  = غلظت آهن بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر است.

### ۳-۱-۱۵- بررسی مزاحمت ها

یکی از مهمترین مراحل در ارائه و بهینه سازی یک روش تجزیه‌ای، 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. به همین منظور مزاحمت احتمالی تعداد زیادی از آنیونها و کاتیونها مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار از محلولهایی که نسبت به هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار، آهن (II) ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، کریستال ویولت  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار و سدیم برمات ۰/۰۰۱۳ مولار بودند، در دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد و در فاصله زمانی ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه بعد از شروع واکنش در طول موج ۶۳۰ نانومتر استفاده شد.

در بررسی مزاحمت ها ابتدا تغییرات جذب نمونه و شاهد در غیاب گونه مزاحم در شرایط فوق ۵ بار بصورت تکراری اندازه گیری شد و انحراف استاندارد سیگنال تجزیه ای محاسبه گردید. سپس هر یون مزاحم به میزان هزار بار بیشتر از آهن (II) (از نظر وزنی) وارد محیط شد، اگر تغییرات جذب اندازه گیری شده در این حالت در محدوده تغییر جذب اندازه گیری شده در غیاب گونه مزاحم

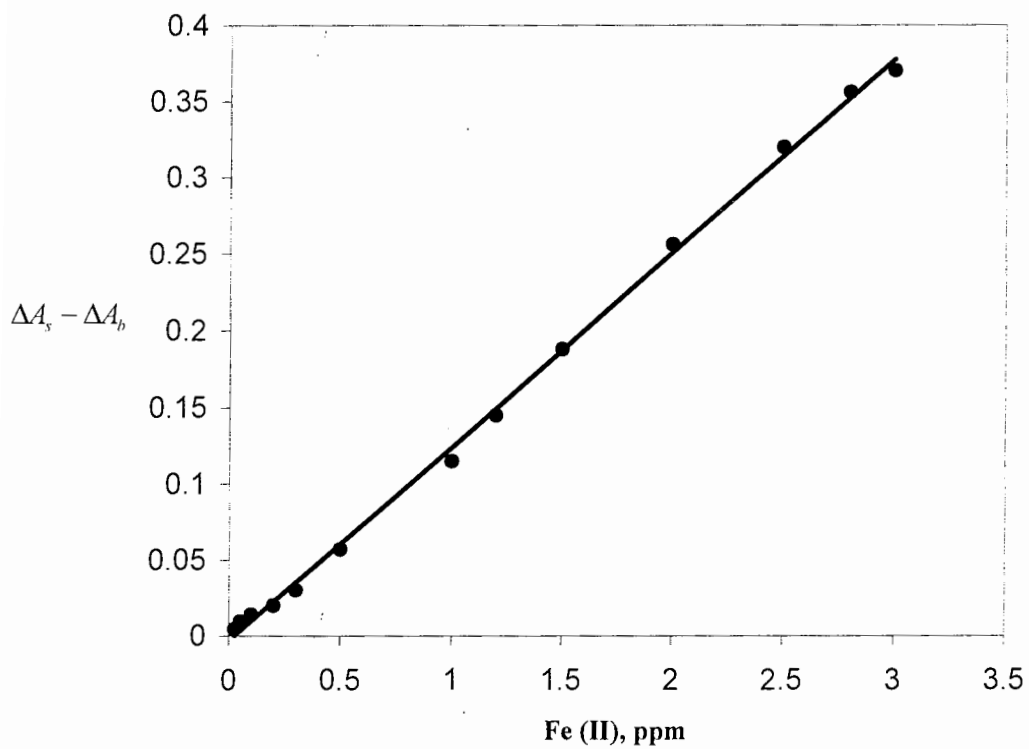
جدول ۳-۸- اختلاف تغییر جذب نمونه و شاهد برای غلظت های مختلف آهن (II) در محدوده

۰/۰۲۵-۳/۰ میکرو گرم بر میلی لیتر

شماره	غلظت آهن (II) بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۱	۰/۰۲۵	۰/۰۰۴۵
۲	۰/۰۵۰	۰/۰۰۹۵
۳	۰/۱۰	۰/۰۱۴
۴	۰/۲۰	۰/۰۲۰
۵	۰/۳۰	۰/۰۳۰
۶	۰/۵۰	۰/۰۵۷
۷	۱/۰	۰/۱۲
۸	۱/۲	۰/۱۵
۹	۱/۵	۰/۱۹
۱۰	۲/۰	۰/۲۶
۱۱	۲/۵	۰/۳۲
۱۲	۲/۸	۰/۳۶
۱۳	۳/۰	۰/۳۷

$\pm 3S$  (سه برابر انحراف استاندارد) باشد بدان معناست که یون مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست و غیر اینصورت نسبت گونه مزاحم به آهن (II) مرتباً کم می شد تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصله از این بررسیها در جدول (۳-۹) آمده است.

با توجه به نتایج بدست آمده در جدول (۳-۹)، یونهای  $As^{3+}$ ،  $Cr^{3+}$ ،  $Hg^{2+}$ ،  $Fe^{3+}$  گونه های مزاحم می باشند. برای رفع مزاحمت  $Cr^{3+}$ ،  $Hg^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  از EDTA، ۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر استفاده شد. در نتیجه مزاحمت  $Cr^{3+}$  در حد غلظتی ۱۰۰ برابر،  $Fe^{3+}$  در حد غلظتی ۸۰ برابر و  $Hg^{2+}$  در حد غلظتی ۳۰ برابر آهن (II) رفع گردید.



شکل (۳-۸): نمودار منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۰۲۵-۳/۰ میکرو گرم بر میلی لیتر آهن (II)  
 شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار، سدیم برومات  $۱/۳ \times 10^{-3}$  مولار، کریستال ویولت  $۲/۵ \times 10^{-5}$   
 مولار، دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۲۴۰-۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش

جدول ۳-۹- بررسی اثر گونه های خارجی و نسبت آنها در محیط واکنش

گونه مورد بررسی	حد مجاز نسبت گونه مورد بررسی به آهن (II)
$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Pt}^{2+}$ , $\text{Au}^{2+}$	۱۰۰۰
$\text{Sr}^{2+}$	۴۰۰
$\text{CN}^-$	۳۰۰
EDTA	۱۰۰
$\text{Fe}^{3+}$	۵۰
$\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ $\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{VO}_3^-$	<۱۰

### ۳-۱-۱۶- روش توصیه شده برای اندازه گیری آهن

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار، یک میلی لیتر آهن (II) شامل ۳۰/۰-۰/۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر افزوده و به طور تقریبی حجم آن با آب مقطر به ۸ میلی لیتر رسانیده، سپس یک میلی لیتر از مخلوط سدیم برمات ۰/۰۱۳ مولار و کریستال ویولت  $10^{-4} \times 2/5$  افزوده و با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانیده می شود. با افتادن آخرین قطره از مخلوط فوق کرنومتر روشن شده و پس از همزدن محلول و انتقال مقداری از آن به سل اسپکتروفتومتر تغییرات جذب محلول در فاصله ۳۰ تا ۲۴۰ ثانیه پس از شروع واکنش در طول موج ۶۳۰ نانومتر نسبت به آب اندازه گیری شد. محلول شاهد نیز مانند محلول نمونه است با این تفاوت که به آن آهن (II) افزوده نمی شود. سپس اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه ای در نظر گرفته شد.

### ۳-۱-۱۷- دقت و صحت و حد تشخیص روش

برای مطالعه دقت و صحت روش، غلظت های متفاوتی از آهن (II) در محدوده خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شده و محلولهایی با غلظتهای انتخاب شده آهن (II) و غلظت ثابت بقیه اجزا ساخته شد. هرکدام از غلظتها را ۱۰ با تکرار کرده و با استفاده از تغییرات جذب اندازه گیری برای



هر نمونه و معادله منحنی درجه بندی مقدار متوسط آهن (II) معادل با تغییرات جذب اندازه گیری شده بدست آمد و مقدار انحراف استاندارد نسبی برای هر نمونه محاسبه گردید. نتایج بدست آمده در جدول (۳-۱۰) خلاصه شده اند. حد تشخیص تجربی با در نظر گرفتن معیار ۳۵ غلظت ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر آهن (II) بدست آمد.

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

شماره	میزان آهن موجود میکرو گرم بر میلی لیتر	میزان آهن اندازه گیری شده میکرو گرم بر میلی لیتر	درصد بازیابی	%RSD n=۱۰
۱	۰/۵۰۰	۰/۴۹۵	۹۹/۰	۱/۹۴
۲	۱/۰۰	۰/۹۹۹	۹۹/۹	۰/۴۳۰
۳	۱/۵۰	۱/۵۰	۱۰۰	۰/۲۸۰

### ۳-۱-۱۸- اندازه گیری آهن (II) در نمونه های حقیقی

برای بررسی کارایی روش در آنالیز نمونه های حقیقی قرصها، کپسولهای آهن که زنان باردار و قطره خوراکی آهن و شربت آهن با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت. داروهای ذکر شده از شرکتهای دارویی معتبر تهیه گردید و هر کدام به طور جداگانه آماده سازی و آنالیز شد. برای آنالیز قرصهای آهن ابتدا ۳ قرص دقیقاً توزین شد. پس از پودر کردن و یکنواخت کردن، دقیقاً یک سوم از نمونه توزین شد و به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شد. به نمونه ده میلی لیتر اسید سولفوریک ۴/۰ مولار اضافه گردید و در حمام آب گرم به آرامی حرارت داده شد تا کاملاً حل شود، سپس به کمک کاغذ صافی در یک بالن حجمی یک لیتری صاف شد و تا خط نشانه با آب دوبار تقطیر رقیق گردید. سپس ۵ میلی لیتر از این محلول به بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری منتقل شد و تا خط نشانه رقیق شد و سپس یک میلی لیتر از این محلول با روش پیشنهادی و با استفاده از شیوه افزایش استاندارد مورد تجزیه قرار گرفت.

مجدداً در یک بالن ۵۰ میلی لیتری ۵/۰ میلی لیتر از محلول اصلی ( محلول دربالن یک لیتری) به همراه مقدار مشخص از محلول استاندارد آهن (II) اضافه شده و تا خط نشانه رقیق شد. سپس یک میلی لیتر از این محلول با روش پیشنهادی و با استفاده از شیوه افزایش استاندارد مورد تجزیه قرار گرفت.

در تجزیه شربت آهن ابتدا ۵/۰ میلی لیتر از نمونه در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری پیپت شده و تا خط نشانه رقیق شد. سپس حجمهای یک میلی لیتری از محلول حاصل به دو بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد و به یک بالن حجمی آن حجم مشخص از محلول استاندارد آهن (II) اضافه گردید و تا خط نشانه رقیق شد.

سپس یک میلی لیتر از هر کدام این دو نمونه با روش پیشنهادی و با استفاده از شیوه افزایش استاندارد مورد تجزیه قرار گرفت. نتایج حاصله در جدول (۳-۱۲) آمده است. مطابق با برچسب کارخانجات سازنده داروها، قرص فرسولفات (داروسازی روز دارو) و شربت سولفات فرو (داروسازی اکسیر) به ترتیب دارای مقادیر ۵۰ میلی گرم آهن به ازاء هر قرص و ۴۰ میلی گرم به ازاء هر ۵ میلی لیتر از شربت بودند.

برای بررسی کارایی، روش آهن موجود در نمونه های آب آشامیدنی اندازه گیری شد. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از آهن (II) به آب آشامیدنی شهر شاهرود اضافه گردید تا نمونه های سنتزی به دست آید.

این نمونه ها با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت و آهن (II) موجود در آن اندازه گیری شد. هر اندازه گیری پنج بار تکرار شد و در اندازه گیریها از روش افزایش استاندارد استفاده شد. نتایج حاصله از اندازه گیری آهن (II) در نمونه آب شهر شاهرود در جدول (۳-۱۲) نشان داده شده است.

جدول ۳-۱۱- آنالیز نمونه های دارویی حاوی آهن

نمونه	آهن (II) افزوده شده μg/ml	آهن اندازه گیری شده μg/ml	درصد بازیابی	میلی گرم آهن اندازه گیری شده در هر قرص یا ۵ میلی لیتر شربت	میلی گرم آهن واقعی در هر قرص یا ۵ میلی لیتر شربت
قرص سولفات فرو	-	$0.508 \pm 0.025$	-	۵۰/۸	۵۰/۰
قرص سولفات فرو	۰/۱۰۰	$0.604 \pm 0.028$	۹۶/۰	۵۰/۴	۵۰/۰
قرص سولفات فرو	۰/۳۰۰	$0.782 \pm 0.019$	۹۱/۳	۴۸/۲	۵۰/۰
شربت سولفات فرو	-	$0.792 \pm 0.010$	-	۳۹/۶	۴۰/۰
شربت سولفات فرو	۰/۱۰۰	$0.906 \pm 0.016$	۱۱۴	۴۰/۳	۴۰/۰
شربت سولفات فرو	۰/۳۰۰	$1.090 \pm 0.020$	۹۸/۴	۳۹/۴	۴۰/۰

جدول ۳-۱۲- اندازه گیری آهن در نمونه آب شهر

نمونه	آهن (II) افزوده شده μg/ml	آهن اندازه گیری شده μg/ml	درصد بازیابی
آب شهر	۰/۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
آب شهر	۱/۰۰	$1.01 \pm 0.23$	۱۰۱
آب شهر	۱/۵۰	$1.53 \pm 0.57$	۱۰۲

۲-۳- اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفتومتری تیوسیانات بر اساس اثر کاتالیزوری آن بر

اکسایش کریستال ویولت بوسیله سدیم برمات

### ۳-۲-۱- مواد شیمیایی

کلیه مواد استفاده شده در این پروژه دارای خلوص تجزیه ای بوده و از شرکتهای سازنده معتبر تهیه شده و در کلیه موارد برای تهیه محلولهای مورد نیاز از آب دو بار تقطیر شده استفاده گردید. تمام مواد شیمیایی مورد استفاده همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده در جدول (۳-۱۳) آمده است.

جدول ۳-۱۳- مواد مورد استفاده در این پروژه

شرکت	فرمول	ماده
Merck	HCl	هیدروکلریک اسید
Merck	NaBrO <sub>3</sub>	سدیم برمات
Merck	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub>	کریستال ویولت
Merck	KSCN	پتاسیم تیوسیانات

### ۳-۲-۲- تهیه محلولهای مورد استفاده

محلول استاندارد با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پتاسیم تیوسیانات از انحلال ۰/۱۶۷۰ گرم از نمک پتاسیم تیوسیانات در آب دو بار تقطیر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه گردید. محلول های بکار رفته در آزمایشهای مختلف، روزانه از رقیق کردن محلول اصلی<sup>(۱)</sup> تهیه می شدند.

محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار از رقیق کردن ۴۱/۴ میلی لیتری هیدروکلریک اسید غلیظ در بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری تهیه شد و با سدیم کربنات استاندارد گردید. محلول سدیم برمات ۰/۰۴۰ مولار از انحلال ۰/۱۶۰۳۶ گرم از نمک سدیم برمات در آب دو بار تقطیر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

(۱) - Stock solution

محلول کریستال ویولت  $4/9 \times 10^{-4}$  مولار از انحلال ۰/۰۵۰۰ گرم از کریستال ویولت در آب دوبار تقطیر در بالن ۲۵۰ میلی لیتری تهیه شد.

مخلوط کریستال ویولت و سدیم برمات با غلظتهای مشخص از مخلوط کردن حجمهای مشخصی از محلولهای استاندارد کریستال ویولت و سدیم برمات با آب دوبار تقطیر در بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری تهیه شد.

### ۳-۲-۳- دستگاه های مورد استفاده

برای ثبت طیف ها و اندازه گیریهای جذبی از یک اسپکتروفوتومتر مرئی - ماوراء بنفش شیما دزو<sup>(۱)</sup> مدل UV-۱۶۰ با سل کوارتز ۱/۰ سانتیمتری استفاده شد.

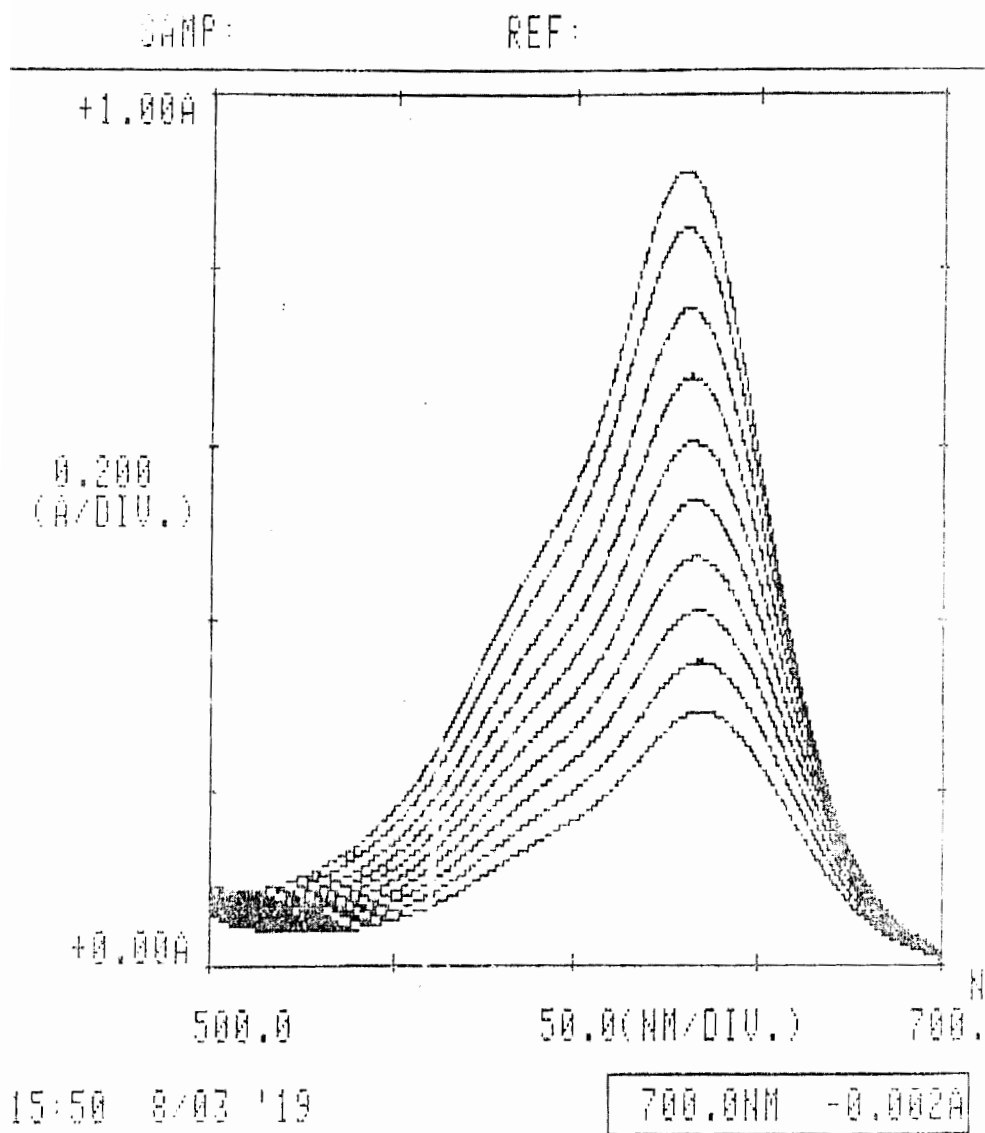
برای ثابت نگه داشتن دما از حمام آب ترموستات دار n-Biotec مدل NB-301 استفاده شد. محلولها قبل از شروع آزمایش به مدت حداقل سی دقیقه در این حمام به حال خود قرار داده می شدند تا از نظر دمایی به تعادل برسند. برای اندازه گیری زمان از یک زمان سنج استفاده شد.

### ۳-۲-۴- رسم طیف جذبی

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

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۴ مولار، یک میلی لیتر تیوسیانات شامل ۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر افزوده و به طور تقریبی حجم آن با آب مقطر به ۸ میلی لیتر رسانیده، سپس یک میلی لیتر از مخلوط سدیم برمات ۰/۰۲۰۴ مولار و کریستال ویولت  $4/9 \times 10^{-4}$  افزوده و با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانیده می شود. با افتادن آخرین قطره از مخلوط فوق کرنومتر روشن شده و پس از همزدن محلول و انتقال مقداری از آن به سل اسپکتروفوتومتر تغییرات جذب محلول در فاصله ۱۵ تا ۲۶۵ ثانیه پس از شروع واکنش در فاصله طول موجی ۷۰۰ - ۵۰۰ نانومتر در ۱۰ طیف جذبی متوالی با اختلاف زمانی ۲۵ ثانیه اندازه گیری نمودیم. این تغییرات در باند جذبی در شکل (۳-۹) آمده است. کاهش شدت نوار جذبی در ۶۳۰ نانومتر، اساس اندازه گیری کلی تیوسیانات به روش سینتیکی اسپکتروفوتومتری است.

(۱) - Shimadzu



شکل (۳-۹): تغییرات طیف جذبی سیستم کریستال ویولت- برمات- تیوسیانات با زمان  
 شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۱۴۰ مولار، سدیم برومات  $10^{-3} \times 2/04$  مولار، کریستال ویولت  
 $10^{-3} \times 1/96$  مولار، دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد، فاصله ۱۵ تا ۲۶۵ ثانیه پس از شروع واکنش  
 درفاصله طول موجی ۷۰۰-۵۰۰ نانومتر در ۱۰ طیف جذبی متوالی با اختلاف زمانی ۲۵ ثانیه

### ۳-۲-۵- روش کار

به منظور فراهم شدن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص لازم است پارامترهای مختلف که در واکنش کریستال ویولت با سدیم برمات مؤثر هستند بهینه شوند. برای بهینه کردن پارامترها از محلول های نمونه و شاهد استفاده شده است. کلیه محلول ها قبل از انجام هر آزمایش به مدت حداقل سی دقیقه در حمام آب  $20^{\circ}C$  قرار می گرفتند. برای ساخت محلول های نمونه و شاهد به ترتیب زیر عمل می شد: برای محلول نمونه به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری ۱/۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید با غلظت مشخص منتقل و سپس حجم مشخصی از محلول تیوسیانات با غلظت مشخص افزوده و تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتری با آب مقطر رقیق گردید. سپس به محلول فوق ۱/۰ میلی لیتر از مخلوط کریستال ویولت و سدیم برمات با غلظت مشخص اضافه کرده و با افتادن آخرین قطره از مخلوط فوق کرنومتر روشن گردید. پس از به حجم رساندن محلول با آب مقطر و هم زدن، مقدار مناسبی از آن به داخل سل اسپکتروفتومتر منتقل و سل در دستگاه اسپکتروفتومتر قرار داده شده و جذب محلول در طول موج  $630$  نانومتر در زمانهای ۱۵ و ۲۶۵ ثانیه پس از شروع واکنش اندازه گیری گردید. برای تهیه محلول شاهد و اندازه گیری جذب آن مانند روش فوق عمل می گردید. با این تفاوت که به محلول شاهد تیوسیانات اضافه نمی شد.

### ۳-۲-۶- بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیر های مؤثر در واکنش

پارامتر هایی که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

- ۱- غلظت هیدروکلریک اسید
- ۲- غلظت سدیم برمات
- ۳- غلظت کریستال ویولت
- ۴- اثر دما
- ۵- زمان انجام واکنش
- ۶- اثر قدرت یونی

روش یک متغیر در یک زمان برای بهینه سازی پارامترها بکار گرفته شد. در این روش همه متغیر ها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامترهایی که باید بهینه شود تغییر داده می شود. برای بهینه سازی پارامتر های غلظتی، حجم های مختلف از گونه مورد نظر به مخلوط واکنش اضافه می شود و برای ثابت ماندن حجم کلی محلول میزان آب مقطر به تناسب تغییر داده می شود. برای حصول صحت لازم، هر اندازه گیری سه بار تکرار می شد کمیت اندازه گیری شده در بهینه کردن متغیر های فوق، اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه  $(\Delta A_s - \Delta A_b)$  می باشد.

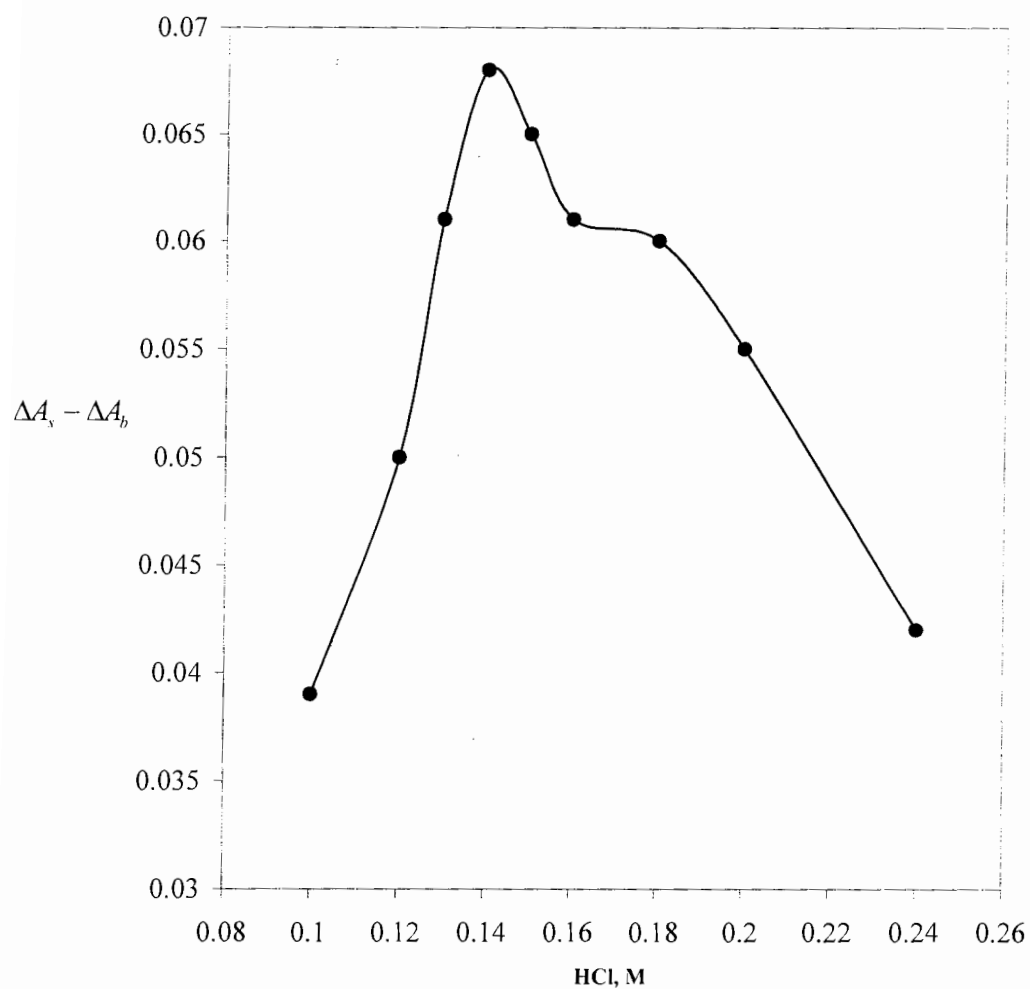
### ۷-۲-۳- بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید

برای بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید روی تغییرات جذب شاهد و نمونه در محدوده غلظتی (۰/۱۰-۰/۲۴) مولار به ترتیب زیر عمل شد: برای محلول نمونه در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب حجمهای مختلف هیدروکلریک اسید ۲/۱۰ مولار (از مقادیر کم تا زیاد) اضافه گردید. سپس به آن یک میلی لیتر محلول ۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات اضافه شده و محلول حاصل با آب مقطر به حجم تقریبی ۸ میلی لیتر رسانیده شد. سپس ۱/۰ میلی لیتر از مخلوط کریستال ویولت  $10^{-4} \times 1/96$  مولار و سدیم برمات ۰/۲۰ مولار اضافه شده و با افتادن آخرین قطره به حجم رسانده و پس از هم زدن، مقدار معینی از آن به سل اسپکتروفوتومتر منتقل و تغییرات جذب در فاصله ۱۵ تا ۲۶۵ نانیمتر پس از شروع واکنش یادداشت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد تیوسیانات اضافه نگردید. نتایج تجربی و نمودار حاصل به ترتیب در جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۰) آمده اند. نتایج حاصل نشان می دهد که بیشترین حساسیت در غلظت ۰/۱۴ مولار هیدروکلریک اسید بدست می آید.

جدول ۳-۱۴- نتایج حاصل از تأثیر غلظت هیدروکلریک اسید در تغییرات جذب نمونه و شاهد

$HCl, M$	$\Delta A_a$	$\Delta A_b$	$\Delta A_a - \Delta A_b$
۰/۱۰	۰/۳۴۶	۰/۳۰۷	۰/۰۳۹
۰/۱۲	۰/۴۷۴	۰/۴۲۴	۰/۰۵۰
۰/۱۳	۰/۵۱۲	۰/۴۵۱	۰/۰۶۱
۰/۱۴	۰/۵۶۵	۰/۴۹۷	۰/۰۶۸
۰/۱۵	۰/۵۶۹	۰/۵۰۴	۰/۰۶۵
۰/۱۶	۰/۵۷۴	۰/۵۱۳	۰/۰۶۱
۰/۱۸	۰/۶۷۱	۰/۶۱۱	۰/۰۶۰
۰/۲۰	۰/۶۸۷	۰/۶۳۲	۰/۰۵۵
۰/۲۴	۰/۶۹۰	۰/۶۴۸	۰/۰۴۲





شکل (۳-۱۰): بررسی اثر هیدروکلریک اسید بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد  
 شرایط: سدیم برومات  $2/0 \times 10^{-3}$  مولار، کریستال ویولت  $1/96 \times 10^{-5}$  مولار، دمای ۲۰/۰  
 درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۱۵-۲۶۵ ثانیه پس از شروع واکنش

### ۳-۲-۸- بررسی اثر غلظت سدیم برمات:

برای بررسی اثر غلظت سدیم برمات روی تغییرات جذب شاهد و نمونه در دامنه غلظتی (۰/۰۰۲۴-۰/۰۰۱۶) مولار به ترتیب زیر عمل شد:

برای محلول نمونه ابتدا ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۴ مولار را به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری انتقال داده، و سپس به آن ۱/۰ میلی لیتر محلول تیوسیانات ۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر افزوده و با آب مقطر تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر رقیق گردید. سپس به محلول فوق ۱/۰ میلی لیتر از مخلوط سدیم برمات با غلظت معین و کریستال ویولت  $10^{-4} \times 1/96$  مولار افزوده و همزمان با افتادن آخرین قطره مخلوط فوق کرنومتر روشن شده و در مدت ۱۵ ثانیه محلول با آب مقطر تا خط نشانه رقیق گردید. پس از بهم زدن محلول، قسمتی از آن به سل اسپکتروفوتومتر منتقل و تغییرات جذب در فاصله ۱۵ تا ۲۶۵ نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد. با این تفاوت که به این محلول تیوسیانات اضافه نگردید. نتایج و نمودار حاصل در جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۱۱) آمده اند. سیگنال در دامنه غلظتی  $10^{-3} \times 2/04$  تا  $10^{-3} \times 2/08$  مولار تقریباً یکسان و بیشترین مقدار است لذا غلظت بهینه سدیم برمات،  $10^{-3} \times 2/04$  مولار می باشد که در بررسی های بعدی از این غلظت سدیم برمات استفاده گردید.

### ۳-۲-۹- بررسی اثر غلظت کریستال ویولت

شیوه کار در بررسی اثر غلظت کریستال ویولت در اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد در دامنه غلظتی ( $10^{-5} \times 2/21$  -  $10^{-5} \times 1/47$ ) مولار به صورت زیر است :

ابتدا در یکسری بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری ۵/۱ میلی لیتر محلول سدیم برمات ۰/۰۴۰ مولار منتقل و به ترتیب غلظتهای مختلف کریستال ویولت به آن اضافه گردید و تا خط نشانه با آب مقطر رقیق شد. بدین ترتیب محلولهای با غلظت ثابت  $10^{-4} \times 0/204$  مولار سدیم برمات و غلظتهای مختلف کریستال ویولت تهیه گردید. محلول نمونه در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری از طریق افزودن ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۴ مولار و یک میلی لیتر محلول ۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات و آب مقطر تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر تهیه شد. سپس به محلول فوق یک میلی لیتر از مخلوط کریستال ویولت با غلظت معین و سدیم برمات  $10^{-4} \times 0/204$  مولار اضافه شد و همزمان با افتادن

جدول ۳-۱۵- نتایج حاصل از تأثیر غلظت سدیم برمات روی اختلاف تغییر جذب نمونه و شاهد

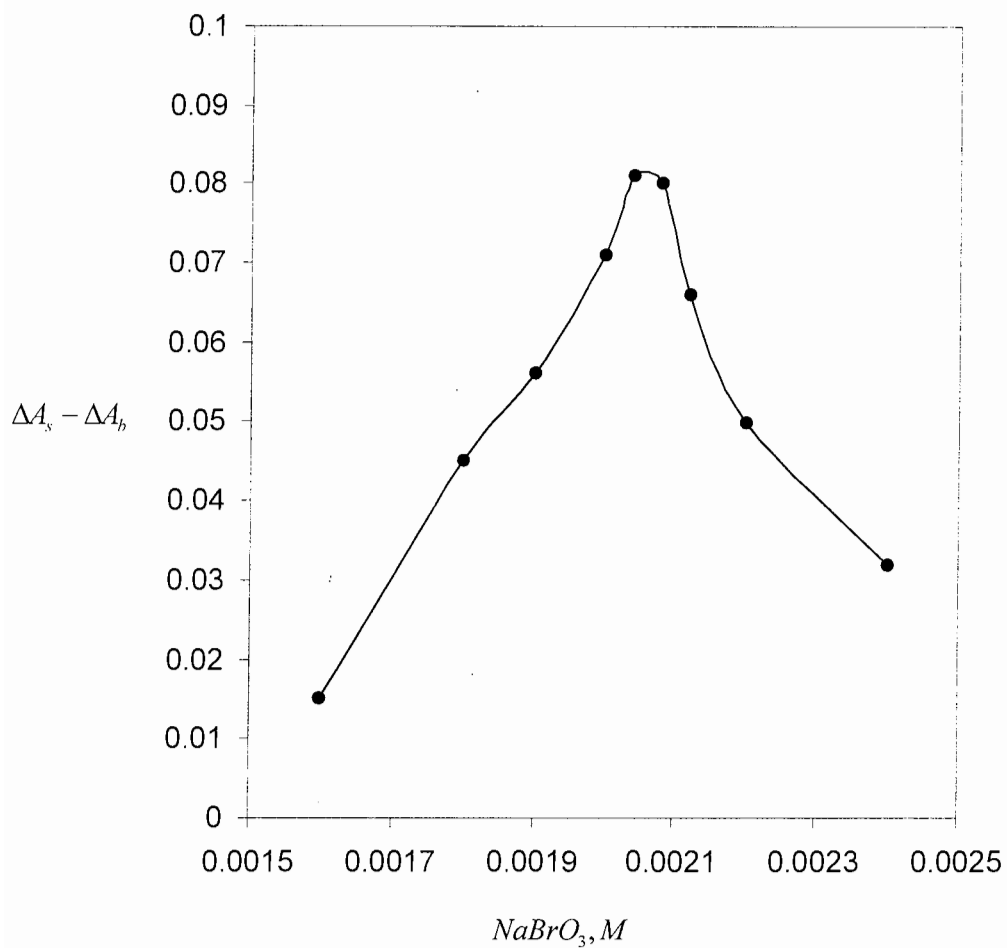
$NaBrO_3, M$	$\Delta A_s$	$\Delta A_b$	$\Delta A_s - \Delta A_b$
$1/60 \times 10^{-3}$	۰/۴۸۲	۰/۴۶۷	۰/۰۱۵
$1/80 \times 10^{-3}$	۰/۴۸۸	۰/۴۴۳	۰/۰۴۵
$1/90 \times 10^{-3}$	۰/۵۳۰	۰/۴۷۴	۰/۰۵۶
$2/100 \times 10^{-3}$	۰/۵۶۰	۰/۴۸۹	۰/۰۷۱
$2/104 \times 10^{-3}$	۰/۵۷۲	۰/۴۹۱	۰/۰۸۱
$2/108 \times 10^{-3}$	۰/۵۷۲	۰/۴۹۲	۰/۰۸۰
$2/112 \times 10^{-3}$	۰/۵۶۹	۰/۵۰۳	۰/۰۶۶
$2/120 \times 10^{-3}$	۰/۵۶۰	۰/۵۱۰	۰/۰۵۰
$2/140 \times 10^{-3}$	۰/۵۴۸	۰/۵۱۶	۰/۰۳۲

آخرین قطره از محلول فوق کرنومتر روشن گردید و پس از به حجم رساندن با آب مقطر تا خط نشانه، همزدن و انتقال بخش معینی از محلول به سل اسپکتروفتومتر، جذب محلول نمونه در فاصله ۱۵ و ۲۶۵ ثانیه پس از شروع واکنش یادداشت گردید. در مورد محلول شاهد نیز روش به همین صورت است ولی به محلول شاهد تیوسیانات اضافه نگردید. نتایج تجربی حاصل از این بررسی و همچنین نمودار به ترتیب در جدول (۳-۱۶) و شکل (۳-۱۲) آمده است. با توجه به نتایج تجربی چنین نتیجه گیری می شود که غلظت  $1/96 \times 10^{-5}$  مولار از کریستال ویولت ماکزیمم حساسیت را ایجاد می کند لذا این غلظت بهینه انتخاب شده و در مطالعات بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

### ۳-۲-۱۰- اثر دما

اثر دما در سرعت واکنش کاتالیزوری و غیرکاتالیزوری در محدوده ۵/۰ تا ۴۰/۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت برای تثبیت دما قبل از شروع کار تمام محلولها به مدت ۳۰ دقیقه در یک حمام آب قرار می گرفتند. شیوه کار به صورت زیر است:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۴ مولار، یک میلی لیتر تیوسیانات شامل ۲/۵ میکروگرم برمیلی لیتر افزوده و به طور تقریبی حجم آن با آب مقطر به ۸



شکل (۳-۱۱): بررسی اثر غلظت سدیم برمات بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد  
 شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۱۴۰ مولار، کریستال ویولت  $10^{-5} \times 1/96$  مولار، دمای ۲۰/۰  
 درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۱۵-۲۶۵ ثانیه پس از شروع واکنش

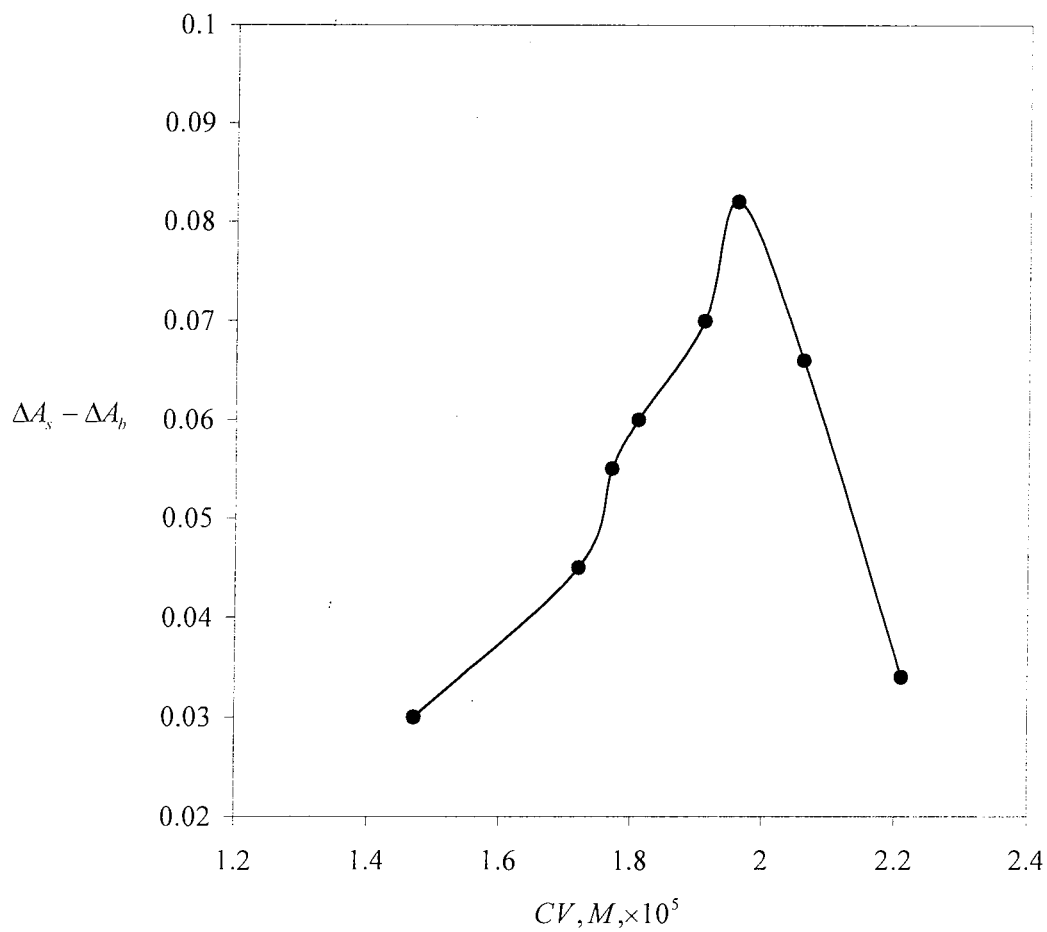
جدول ۳-۱۶- نتایج تجربی حاصل از بررسی غلظت کریستال ویولت در سرعت واکنش

$CV, M$	$\Delta A_s$	$\Delta A_b$	$\Delta A_s - \Delta A_b$
$1/47 \times 10^{-5}$	۰/۴۷۲	۰/۴۴۲	۰/۰۳۰
$1/72 \times 10^{-5}$	۰/۴۹۷	۰/۴۵۲	۰/۰۴۵
$1/76 \times 10^{-5}$	۰/۵۲۰	۰/۴۶۵	۰/۰۵۵
$1/81 \times 10^{-5}$	۰/۵۴۰	۰/۴۸۰	۰/۰۶۰
$1/91 \times 10^{-5}$	۰/۵۶۰	۰/۴۹۰	۰/۰۷۰
$1/96 \times 10^{-5}$	۰/۵۷۵	۰/۴۹۳	۰/۰۸۲
$2/06 \times 10^{-5}$	۰/۵۸۶	۰/۵۲۰	۰/۰۶۶
$2/31 \times 10^{-5}$	۰/۵۶۴	۰/۵۳۰	۰/۰۳۴

میلی لیتر رسانیده، سپس یک میلی لیتر از مخلوط سدیم برمات  $0.0204$  مولار و کریستال ویولت  $1/96 \times 10^{-4}$  مولار افزوده و با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانیده می شود با افتادن آخرین قطره از مخلوط فوق کرنومتر روشن شده و پس از همزدن محلول و انتقال مقداری از آن به سل اسپکتروفتومتر تغییرات جذب محلول در فاصله ۱۵ تا ۲۶۵ ثانیه پس از شروع واکنش در طول موج  $630$  نانومتر نسبت به آب اندازه گیری شد. محلول شاهد نیز مانند محلول نمونه است با این تفاوت که به آن تیوسیانات افزوده نمی شود. این نتایج تجربی نشان می دهد که اختلاف تغییرات جذب محلولهای نمونه و شاهد تا  $20/0$  درجه سانتیگراد با افزایش دما، افزایش می یابد در حالیکه در دماهای بالاتر از  $20/0$  درجه سانتیگراد با افزایش دما این کمیت کاهش می یابد. با توجه به نتایج تجربی در جدول (۳-۱۷) دمای  $20/0$  درجه سانتیگراد برای ادامه کار انتخاب شد. شکل (۳-۱۳) نتایج حاصل از این بررسی را به صورت نمودار نشان می دهد.

### ۳-۲-۱۱- بررسی اثر زمان در حساسیت روش

در بررسی تأثیر زمان انجام واکنش بر روی حساسیت، تمام شرایط بهینه غلظتی و حرارتی انتخاب شدند، سپس جذب محلولهای شاهد و نمونه در زمان  $15-315$  ثانیه پس از شروع واکنش در فواصل زمانی  $10$  ثانیه، اندازه گیری شد. نتایج تجربی بدست آمده در جدول (۳-۱۸) نشان داده شده



شکل (۳-۱۲): بررسی اثر غلظت کریستال ویولت اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد  
 شرایط: هیدرو کلریک اسید ۰/۱۴۰ مولار، سدیم برومات  $2/04 \times 10^{-2}$  مولار، دمای ۲۰/۰  
 درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۱۵-۲۶۵ ثانیه پس از شروع واکنش

جدول ۳-۱۷- نتایج حاصل از بررسی اثر دما روی تغییرات جذب محلولهای نمونه و شاهد

دما ( $^{\circ}C$ )	$\Delta A_s$	$\Delta A_b$	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۵/۰	۰/۲۷۱	۰/۲۵۹	۰/۰۱۲
۱۰/۰	۰/۳۸۴	۰/۳۶۵	۰/۰۱۹
۱۵/۰	۰/۵۲۲	۰/۴۶۵	۰/۰۵۷
۲۰/۰	۰/۵۷۵	۰/۴۹۴	۰/۰۸۱
۲۵/۰	۰/۵۸۲	۰/۵۱۱	۰/۰۷۱
۳۰/۰	۰/۶۰۱	۰/۵۴۰	۰/۰۶۱
۳۵/۰	۰/۶۲۵	۰/۵۶۸	۰/۰۵۷
۴۰/۰	۰/۶۴۱	۰/۵۹۳	۰/۰۴۸

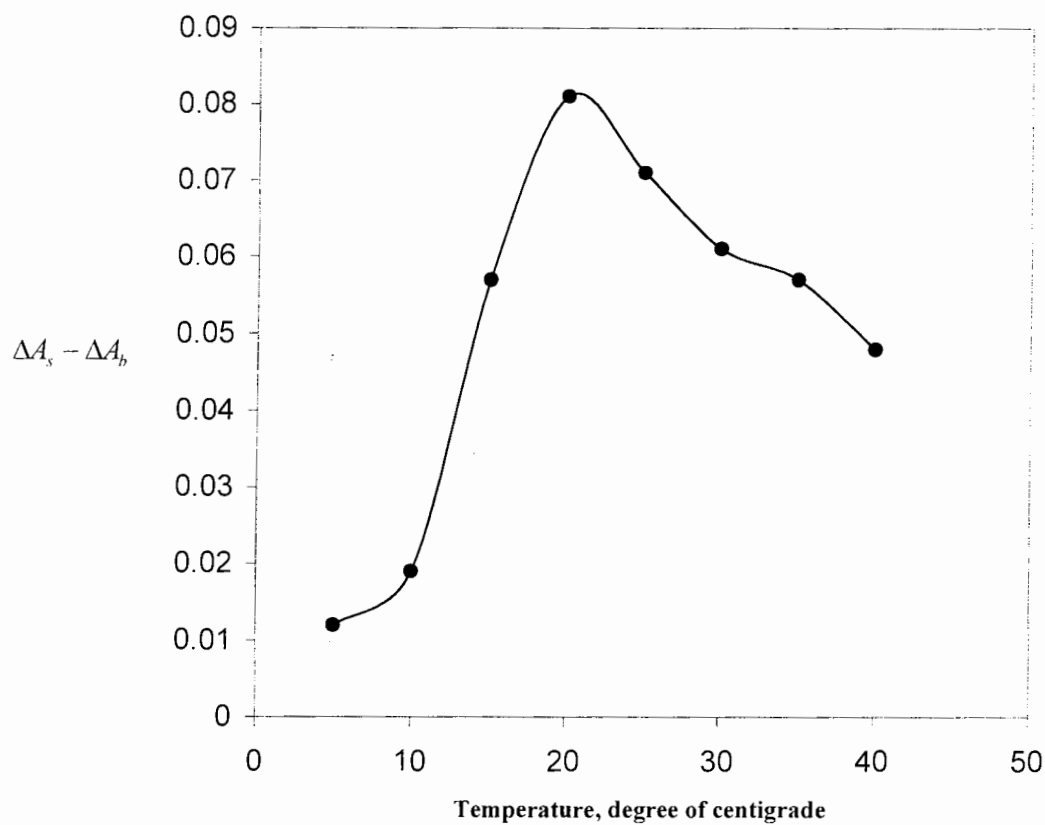
است. همانطوری که از نتایج مشخص است با افزایش زمان انجام واکنش، اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد افزایش می یابد. ولی از زمان ۲۶۵ ثانیه به بعد افزایش نیافته، و تقریباً ثابت می شود. نمودار این تغییرات در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. بنابراین برای کاهش زمان آنالیز و رسیدن به حساسیت مناسب فاصله زمانی ۱۵ تا ۲۶۵ ثانیه، بعد از شروع واکنش بعنوان فاصله زمانی مناسب اندازه گیری سیگنالها انتخاب شد.

جدول ۳-۱۸- نتایج تجربی حاصل از بررسی اثر زمان واکنش روی اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد

زمان انجام واکنش (sec)	$\Delta A_s$	$\Delta A_b$	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۱۵	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
۲۵	۰/۰۸۰	۰/۰۸۲	-۰/۰۰۲
۳۵	۰/۰۹۷	۰/۱۰۶	-۰/۰۰۹
۴۵	۰/۱۲۴	۰/۱۲۶	-۰/۰۰۲
۵۵	۰/۱۵۵	۰/۱۴۵	۰/۰۱۰
۶۵	۰/۱۸۷	۰/۱۶۵	۰/۰۲۲
۷۵	۰/۲۱۷	۰/۱۸۲	۰/۰۳۵

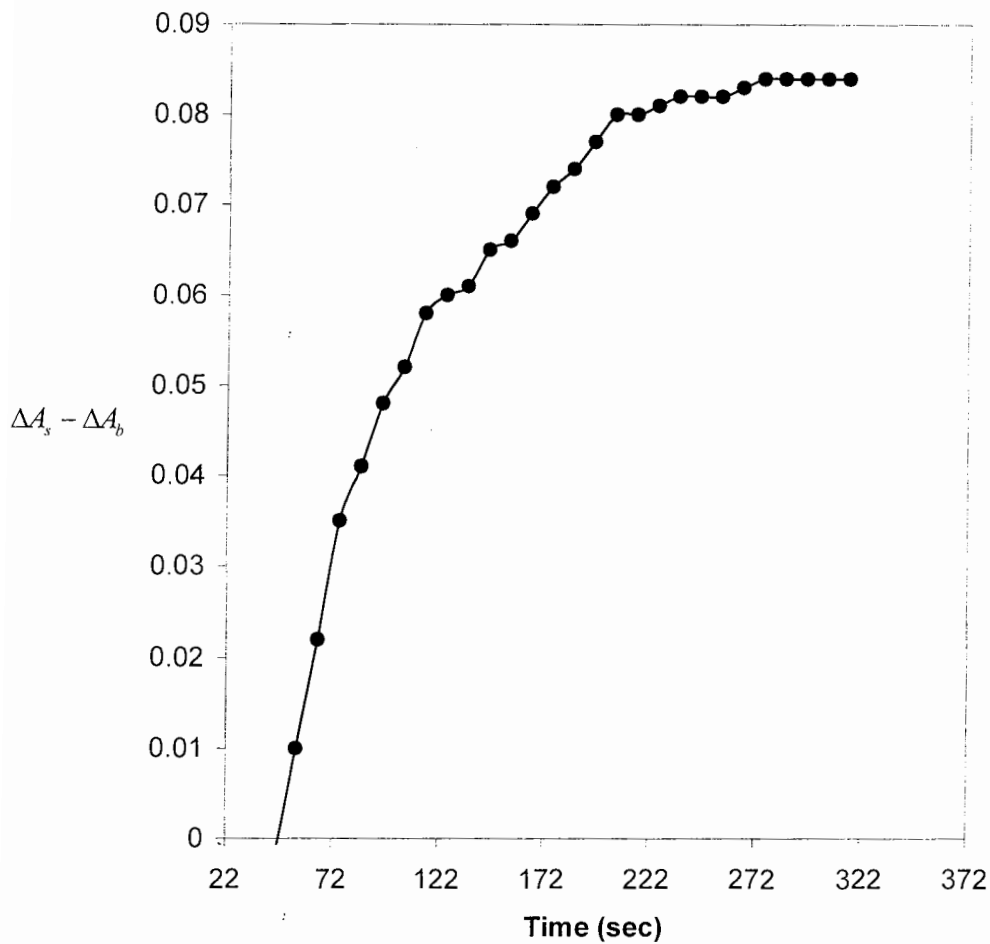
۸۵	•/۲۴۱	•/۲۰۰	•/۰۴۱
۹۵	•/۲۶۷	•/۲۱۹	•/۰۴۸
۱۰۵	•/۲۹۰	•/۲۳۸	•/۰۵۲
۱۱۵	•/۳۱۲	•/۲۵۴	•/۰۵۸
۱۲۵	•/۳۳۴	•/۲۷۲	•/۰۶۲
۱۳۵	•/۳۵۳	•/۲۹۱	•/۰۶۲
۱۴۵	•/۳۷۳	•/۳۰۸	•/۰۶۵
۱۵۵	•/۳۹۲	•/۳۲۶	•/۰۶۶
۱۶۵	•/۴۱۲	•/۳۴۳	•/۰۶۹
۱۷۵	•/۴۳۲	•/۳۶۰	•/۰۷۲
۱۸۵	•/۴۵۱	•/۳۷۷	•/۰۷۴
۱۹۵	•/۴۷۱	•/۳۹۴	•/۰۷۷
۲۰۵	•/۴۹۰	•/۴۱۰	•/۰۸۰
۲۱۵	•/۵۰۸	•/۴۲۸	•/۰۸۰
۲۲۵	•/۵۲۴	•/۴۴۳	•/۰۸۱
۲۳۵	•/۵۴۱	•/۴۵۹	•/۰۸۲
۲۴۵	•/۵۵۸	•/۴۷۷	•/۰۸۱
۲۵۵	•/۵۷۵	•/۴۹۳	•/۰۸۲
۲۶۵	•/۵۷۸	•/۴۹۵	•/۰۸۳
۲۷۵	•/۵۹۰	•/۵۰۷	•/۰۸۳
۲۸۵	•/۶۰۹	•/۵۲۵	•/۰۸۴
۲۹۵	•/۶۲۱	•/۵۳۷	•/۰۸۴
۳۰۵	•/۶۳۶	•/۵۵۲	•/۰۸۴
۳۱۵	•/۶۵۱	•/۵۶۷	•/۰۸۴





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

شرایط : هیدروکلریک اسید ۰/۱۴۰ مولار، سدیم برومات  $۲/۰۴ \times ۱۰^{-۳}$  مولار، کریستال ویولت  $۱/۹۶ \times ۱۰^{-۳}$  مولار، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۱۵-۲۶۵ ثانیه پس از شروع واکنش



شکل (۳-۱۴): بررسی اثر زمان بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد  
 شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۱۴۰ مولار، سدیم برومات  $۲/۰۴ \times ۱۰^{-۳}$  مولار، کریستال  
 ویولت  $۱/۹۶ \times ۱۰^{-۵}$  مولار، دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر

### ۳-۲-۱۲- اثر قدرت یونی

عامل دیگری که برای سرعت واکنش مؤثر بوده و در این پروژه مورد بررسی قرار گرفت، قدرت یونی است. برای تثبیت قدرت یونی دلخواه از محلول نیترات پتاسیم ۲/۰ مولار استفاده شد، شیوه عمل به صورت زیر است :

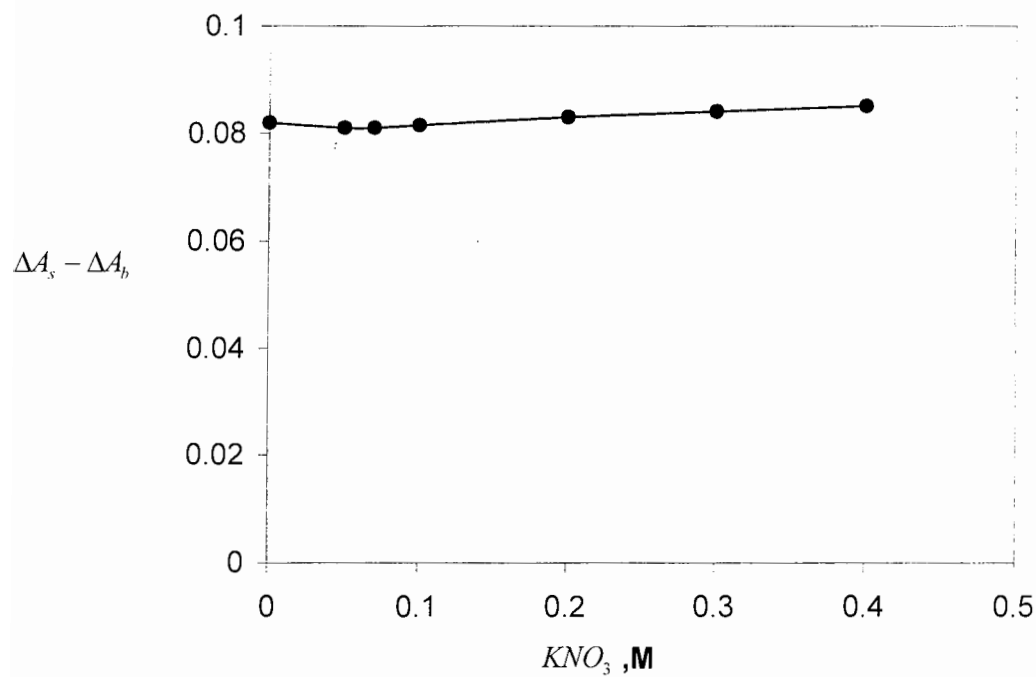
به محلولهایی که نسبت به هیدروکلریک اسید و تیوسیانات به ترتیب ۰/۱۴ مولار و ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر و نسبت به سدیم برمات ۰/۰۰۲۰۴ مولار و کریستال ویولت  $10^{-5} \times 1/96$  مولار بود حجم های متفاوتی از محلول ۲/۰ مولار نیترات پتاسیم اضافه شد و تغییرات جذب محلولهای حاصل در زمانهای ۱۵ و ۲۶۵ ثانیه بعد از شروع واکنش اندازه گیری گردید. نتایج حاصله از اندازه گیری تغییرات جذب نمونه و شاهد در غلظتهای متفاوت  $KNO_3$  در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۱۵) برحسب قدرت یونی محلول نشان داده شده است. نتایج حاصله بیانگر این است که با افزایش قدرت یونی اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد تغییر محسوسی نمی کنند و حساسیت روش مستقل از قدرت یونی می باشد.

جدول ۳-۱۹- نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی

قدرت یونی	$\Delta A_s$	$\Delta A_b$	$\Delta A_s - \Delta A_b$
k+۰/۰۰	۰/۵۷۱	۰/۴۹۱	۰/۰۸۰
k+۰/۰۵۰	۰/۵۵۰	۰/۴۶۹	۰/۰۸۱
k+۰/۰۷۰	۰/۵۰۸	۰/۴۲۷	۰/۰۸۱
k+۰/۱۰	۰/۴۸۶	۰/۴۰۵	۰/۰۸۱
k+ ۰/۲۰	۰/۴۴۵	۰/۳۶۳	۰/۰۸۲
k+ ۰/۳۰	۰/۴۱۸	۰/۳۳۵	۰/۰۸۳
k + ۰/۴۰	۰/۳۹۹	۰/۳۱۵	۰/۰۸۴

### ۳-۲-۱۳- شرایط بهینه

نتایج تجربی بدست آمده در بررسی عوامل مختلف و مؤثر در سرعت واکنش نشان می دهند که مناسب ترین شرایط برای اندازه گیری تیوسیانات به قرار زیر است :



شکل (۳-۱۵): بررسی اثر قدرت یونی بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد  
 شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۱۴۰ مولار، سدیم برومات  $2/04 \times 10^{-3}$  مولار، کریستال  
 ویولت  $1/96 \times 10^{-5}$  مولار، دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله  
 زمانی ۱۵-۲۶۵ ثانیه پس از شروع واکنش

- ۱- دمای ۲۰ درجه سانتیگراد
- ۲- فاصله زمانی ۱۵ تا ۲۶۵ ثانیه پس از شروع واکنش، برای اندازه گیری تغییرات جذب
- ۳- غلظت ۰/۱۴ مولار نسبت به هیدروکلریک اسید
- ۴- غلظت  $۲/۰۴ \times ۱۰^{-۳}$  مولار نسبت به سدیم برمات
- ۵- غلظت  $۱/۹۶ \times ۱۰^{-۵}$  مولار نسبت به کریستال ویولت
- ۶- اندازه گیری در طول موج ۶۳۰ نانومتر

### ۳-۲-۱۴- رسم منحنی کالیبراسیون

در بدست آوردن منحنی کالیبراسیون از روش زمان ثابت استفاده شده است. فاصله زمانی مورد استفاده قرار گرفته ۱۵ تا ۲۶۵ ثانیه پس از شروع واکنش است. برای رسم منحنی کالیبراسیون به شکل زیر عمل شد:

در شرایط بهینه یعنی هیدروکلریک اسید ۰/۱۴ مولار، سدیم برمات  $۲/۰۴ \times ۱۰^{-۳}$  مولار، کریستال ویولت  $۱/۹۶ \times ۱۰^{-۵}$  مولار در محدوده غلظتی ۱/۲۵-۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات تابعیت خطی بین سیگنال اندازه گیری شده (اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد) و غلظت تیوسیانات وجود دارد. نتایج تجربی بدست آمده و نمودار کالیبراسیون به ترتیب در جدول (۳-۲۰) و شکل (۳-۱۶) آمده است. معادله رگرسیون بدست آمده به روش حداقل مربعات جزئی در محدوده غلظتی ۱/۲۵-۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات به صورت زیر است:

$$\Delta A = 0.245 C_{SCN^-} + 0.0144 \quad (n=10) \quad r=0.996$$

$\Delta A$  = اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد

$C_{SCN^-}$  = غلظت تیوسیانات بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر است.

در رسم منحنی درجه بندی و استخراج معادله منحنی حاصل از روش حداقل مربعات استفاده گردیده است.

جدول ۳-۲۰- اختلاف تغییر جذب نمونه و شاهد برای غلظت های مختلف تیوسیانات

۰/۰۱-۱/۲۵ میکرو گرم بر میلی لیتر

غلظت تیوسیانات (میکرو گرم بر میلی لیتر)	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۰/۰۱۰۰	۰/۰۰۸
۰/۰۲۵۰	۰/۰۱۴
۰/۰۵۰۰	۰/۰۲۲
۰/۱۲۵	۰/۰۵۰
۰/۲۵۰	۰/۰۸۲
۰/۴۰۰	۰/۱۲۰
۰/۵۰۰	۰/۱۴۳
۰/۷۵۰	۰/۲۰۵
۱/۰۰	۰/۲۵۴
۱/۲۵	۰/۳۱۵

### ۳-۲-۱۵- بررسی مزاحمت ها

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. به همین منظور مزاحمت احتمالی تعداد زیادی از آنیونها و کاتیونها مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار از محلولهایی که نسبت به هیدروکلریک اسید ۰/۱۴ مولار، سدیم برمات  $۲/۰۴ \times ۱۰^{-۳}$  مولار، کریستال ویولت  $۱/۹۶ \times ۱۰^{-۵}$  مولار و حاوی ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات بوده استفاده گردید. کلیه بررسیها در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد و فاصله زمانی ۱۵ تا ۲۶۵ ثانیه بعد از شروع واکنش و در طول موج ۶۳۰ نانومتر انجام گرفته است.

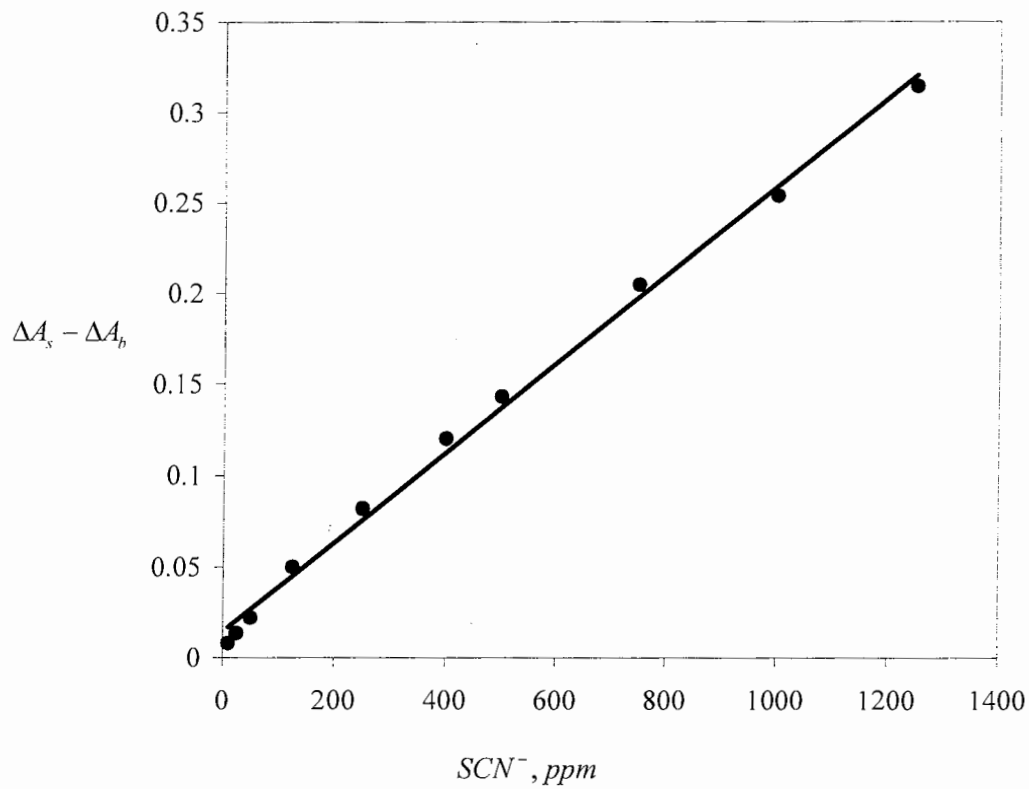
در بررسی مزاحمت ها ابتدا تغییرات جذب نمونه و شاهد در غیاب گونه مزاحم در شرایط فوق ۵ بار بصورت تکراری اندازه گیری شد و انحراف استاندارد سیگنال تجزیه ای محاسبه گردید.

سپس هر یون مزاحم به میزان هزار بار بیشتر (از نظر وزنی) از تیوسیانات وارد محیط شد، اگر تغییرات جذب اندازه گیری شده در این حالت در محدوده تغییر جذب اندازه گیری شده، در غیاب گونه مزاحم  $\pm 3\%$  (سه برابر انحراف استاندارد) باشد بدان معناست که یون مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست و در غیر اینصورت نسبت گونه مزاحم به تیوسیانات مرتباً کم می شد تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسیها در جدول (۳-۲۱) آمده است

با توجه به نتایج بدست آمده در جدول (۳-۲۱)، یونهای  $Fe^{3+}$  و  $Fe^{2+}$  گونه های مزاحم می باشند. با توجه به عدم مزاحمت EDTA برای رفع مزاحمت  $Fe^{3+}$  و  $Fe^{2+}$  از EDTA با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر استفاده شد. در نتیجه مزاحمت  $Fe^{3+}$  در حد غلظتی ۱۶۰ برابر و  $Fe^{2+}$  در حد غلظتی ۸ برابر تیوسیانات رفع گردید. با استفاده از EDTA، ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مزاحمت  $Cr^{3+}$ ، تا حد ۸۰۰ برابر و  $Hg^{2+}$  تا حد ۴۰۰ برابر غلظت تیوسیانات برطرف گردید.

جدول ۳-۲۱- بررسی از گونه های خارجی و نسبت آنها در محیط واکنش

گونه مورد بررسی	حد مجاز نسبت گونه مورد بررسی به تیوسیانات
EDTA	۴۰۰
$Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}$ $Li^+, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$ $Zn^{2+}, Co^{2+}, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-}$	۱۰۰۰
$F^-, C_2O_4^{2-}$	۲۰۰
$PO_4^{3-}$	۱۲۰
$Hg^{2+}$	۵۰
$SO_3^{2-}, Cr^{3+}$	۲۰
$CH_3COO^-, Al^{3+}$	۱۰
$Cr_2O_7^{2-}$	۵
$Fe^{3+}, Fe^{2+}, I^-, NO_2^-, WO_4^{2-}, Br^-$	۱



شکل (۳-۱۶): نمودار منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۱۰-۱/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات  
 شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۱۴۰ مولار، سدیم برومات  $۲/۰۴ \times 10^{-۲}$  مولار، کریستال ویولت  $۱/۹۶ \times 10^{-۵}$   
 مولار، دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۱۵-۲۶۵ ثانیه پس از شروع واکنش



### ۳-۲-۱۶- روش توصیه شده برای اندازه گیری تیوسیانات

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلزیک اسید ۱/۴ مولار، یک میلی لیتر تیوسیانات شامل ۱/۲۵-۰/۰۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر افزوده و به طور تقریبی حجم آن با آب مقطر به ۸ میلی لیتر رسانیده، سپس یک میلی لیتر از مخلوط سدیم برمات ۰/۰۲۰۴ مولار و کریستال ویولت  $10^{-4} \times 1/96$  مولار افزوده و با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانیده می شود. با افتادن آخرین قطره از مخلوط فوق کرنومتر روشن شده و پس از همزدن محلول و انتقال مقداری از آن به سل اسپکتروفتومتر تغییرات جذب محلول در فاصله ۱۵ تا ۲۶۵ نانیمه پس از شروع واکنش در طول موج ۶۳۰ نانومتر نسبت به آب مقطر اندازه گیری شد. محلول شاهد نیز مانند محلول نمونه است با این تفاوت که به آن تیوسیانات افزوده نمی شود.

### ۳-۲-۱۷- دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش، در تمام شرایط بهینه غلظتی و حرارتی با روش پیشنهادی غلظت های متفاوتی از تیوسیانات در محدوده خطی منحنی درجه بندی انتخاب شد و محلولهایی با غلظتهای انتخاب شده تیوسیانات و غلظت ثابت بقیه اجزاء ساخته شد و برای هر کدام از غلظتها ۱۰ بار اندازه گیری تکراری انجام گردید و با استفاده از تغییرات جذب اندازه گیری شده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون مقدار متوسط تیوسیانات معادل با تغییرات جذب اندازه گیری شده بدست آمد و مقدار انحراف استاندارد نسبی برای هر نمونه محاسبه گردید. نتایج بدست آمده در جدول (۳-۲۲) خلاصه شده اند.

جدول ۳-۲۲- نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی

شماره	میزان تیوسیانات موجود میکروگرم بر میلی لیتر	میزان تیوسیانات اندازه گیری شده میکروگرم بر میلی لیتر	درصد بازیابی	%RSD n=۱۰
۱	۰/۲۵۰	۰/۲۴۵	۹۸/۰	۴/۳۶
۲	۰/۵۰۰	۰/۴۹۰	۹۸/۰	۳/۰۴
۳	۱/۰۰	۱/۰۰	۱۰۰	۱/۱۱

### ۳-۲-۱۸- حد تشخیص

برای محاسبه حد تشخیص دانستن مقدار انحراف استاندارد محلول شاهد ضروری است. روش کار برای اندازه گیری انحراف استاندارد شاهد به صورت زیر است:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱/۴ مولار، افزوده و به طور تقریبی حجم آن را با آب مقطر به ۸ میلی لیتر رسانیده، سپس یک میلی لیتر از مخلوط سدیم برمات ۰/۰۲۰۴ مولار و کریستال ویولت  $10^{-4} \times 1/96$  مولار افزوده و با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانیده می شود. با افتادن آخرین قطره از مخلوط فوق کرومتر روشن شده و پس از همزدن محلول و انتقال مقداری از آن به سل اسپکتروفتومتر تغییرات جذب محلول در فاصله ۱۵ تا ۲۶۵ نانیمتر پس از شروع واکنش در طول موج ۶۳۰ نانومتر نسبت به آب مقطر اندازه گیری شد.

با استفاده از نتایج تجربی بدست آمده برای ده اندازه گیری متوالی سیگنال شاهد، مقدار انحراف استاندارد شاهد معادل  $5/2 \times 10^{-4}$  شد. با استفاده از رابطه زیر میزان LOD برابر است با:

$$LOD = \frac{k \cdot S_{hk}}{m} = (3 \times 0/00051639) \div 0/245 = 6 \times 10^{-2} \text{ ppm}$$

### ۳-۲-۱۹- کاربرد روش

برای بررسی کارایی یک روش باید آنرا در تجزیه نمونه های حقیقی بکار گرفت. روش پیشنهادی برای اندازه گیری غلظت تیوسیانات در نمونه های سنتزی و آب دهان افراد سیگاری و غیر سیگاری بکار گرفته شد.

### ۳-۲-۲۰- اندازه گیری تیوسیانات در نمونه های حقیقی

تیوسیانات در نتیجه احیای سیانید بو سیله واکنشهای متابولیسمی بدن جهت کاهش اثر سمیت این آنیون در نمونه های بیولوژیکی در مقادیر کم وجود دارد. تعیین تیوسیانات در مایعات بیولوژیکی می تواند معیاری از هیدروژن سیانیدی باشد که از طریق مصرف دخانیات، تنفس هوای آلوده و یا استفاده از بعضی سبزیجات دارای گلوکوزیدی سیانوژن دار وارد سیستم بیولوژیکی بدن می شود. اندازه گیری تیوسیانات در نمونه ها می تواند وسیله ای جهت تشخیص افراد سیگاری از غیر

سیگاری باشد. زیرا بر اساس اندازه گیریهایی که در این زمینه انجام شده است، غلظت تیوسیانات افراد سیگاری در حدود ۳ تا ۵ برابر افراد غیر سیگاری است. برای بررسی کارایی روش بر روی آب دهان افراد سیگاری و غیر سیگاری روش پیشنهادی مورد آزمایش قرار گرفت.

برای آنالیز ابتدا شخص، دهان خویش را با اسید سیتریک ۰/۵ درصد شستشو داده، سپس با آب مقطر ۳ نوبت دهان را بطور کامل شسته و بعد از آن شروع به جمع آوری آب دهان نموده است. بعد از جمع آوری آب دهان، آنرا سانتریفوژ نموده و از مایع شفاف آب دهان برای آزمایش استفاده شد. برای شخص سیگاری، ابتدا ۰/۵ میلی لیتر از مایع شفاف سانتریفوژ شده آب دهان فرد را برداشته و به حجم ۲۵ میلی لیتر می رسانیم. سپس یک میلی لیتر از نمونه را برداشته با روش افزایش استاندارد تیوسیانات موجود در آب دهان فرد سیگاری اندازه گیری شد.

برای شخص غیر سیگاری، ابتدا ۱ میلی لیتر از مایع شفاف سانتریفوژ شده آب دهان فرد را برداشته و به حجم ۲۰ میلی لیتر می رسانیم. سپس یک میلی لیتر از نمونه را برداشته با روش افزایش استاندارد تیوسیانات موجود در آب دهان فرد غیر سیگاری اندازه گیری شد. مجدداً ۰/۵ میلی لیتر از مایع شفاف سانتریفوژ شده آب دهان شخص سیگاری، به همراه مقدار مشخصی از محلول استاندارد تیوسیانات در یک بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری اضافه نموده و تا خط نشانه با آب مقطر رقیق کرده، سپس یک میلی لیتر از نمونه را برداشته با روش افزایش استاندارد تیوسیانات موجود در آب دهان فرد سیگاری اندازه گیری شد.

برای شخص غیر سیگاری نیز، ۱ میلی لیتر از مایع شفاف سانتریفوژ شده آب دهان شخص غیر سیگاری، به همراه مقدار مشخصی از محلول استاندارد تیوسیانات در یک بالن حجمی ۲۰ میلی لیتری اضافه نموده و تا خط نشانه با آب مقطر رقیق کرده، سپس یک میلی لیتر از نمونه را برداشته با روش افزایش استاندارد تیوسیانات موجود در آب دهان فرد غیر سیگاری اندازه گیری شد.

برای بررسی کارایی روش تیوسیانات موجود در نمونه های آب آشامیدنی اندازه گیری شد. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از تیوسیانات به آب آشامیدنی شهر شاهرود اضافه گردید تا نمونه های سنتزی بدست آید. این نمونه ها با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت و تیوسیانات موجود در آن اندازه گیری شد. هر اندازه گیری پنج بار تکرار شد و در اندازه گیریها از روش

افزایش استاندارد استفاده شد. نتایج حاصله از اندازه گیری تیوسیانات در نمونه آب شهر شاهرود در جدول (۳-۲۳) نشان داده شده است.

جدول ۳-۲۳- آنالیز نمونه های بیولوژیکی حاوی تیوسیانات و اندازه گیری تیوسیانات در نمونه آب شهر

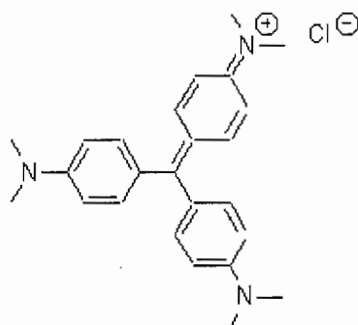
نمونه	تیوسیانات افزوده شد µg/ml	تیوسیانات اندازه گیری شده µg/ml	تیوسیانات اندازه گیری شده در نمونه µg/ml	درصد بازیابی	انحراف استاندارد نسبی
آب دهان فرد سیگاری	-	۰/۲۷۵	۱۳۷/۵	-	۲/۸٪
آب دهان فرد سیگاری	۰/۰۵۰۰	۰/۳۲۴	-	۹۸/۰	۱/۲٪
آب دهان فرد سیگاری	۰/۲۵۰	۰/۵۲۹	-	۱۰۲	۱/۸٪
آب دهان فرد غیر سیگاری	-	۰/۱۴۲	۲۸/۴۰	-	۲/۸٪
آب دهان فرد غیرسیگاری	۰/۲۵۰	۰/۳۹۳	-	۹۸/۴	۱/۲٪
آب شهر	۰/۰۰	۰/۰۰	-	۰/۰۰	۰/۰۰
آب شهر	۰/۵۰۰	۰/۴۹۴	-	۹۸/۶	۱/۹٪

## فصل چهارم بحث و نتیجه گیری

### ۱-۴- بحث و نتیجه گیری

#### ۱-۱-۴- اثر کاتالیزوری آهن (II) بر اکسایش کریستال ویولت توسط سدیم برمات

کریستال ویولت یک ترکیب رنگی است که دارای ساختار گسترده زیر است:

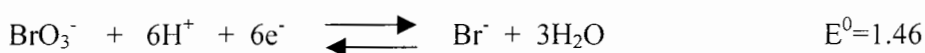
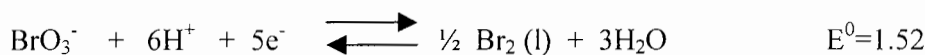


کریستال ویولت با نام های دیگر نظیر متیل ویولت، هگزا متیل ویولت، پارا رزوانیلین هیدرو کلراید و .... و با فرمول مولکولی  $C_{25}H_{30}ClN_3$  در شیمی تجزیه مورد استفاده قرار می گیرد. کریستال ویولت پودری سبز رنگ، بی بو، دارای نقطه ذوب ۱۹۴-۱۸۹ درجه سانتیگراد با جرم مولکولی ۴۰۷/۹۹، با دوام، احتراق ناپذیر و ناپایدار در برابر اکسند ه های قوی و اسید های قوی می باشد [۷۹-۸۰-۸۱].

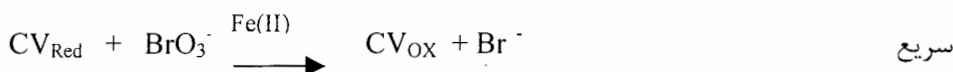
از کاربردهای مهم کریستال ویولت در تجزیه استفاده از این رنگ به عنوان شناساگر اسید و باز می باشد. کریستال ویولت بسته به pH محیط دارای رنگ های متفاوتی می باشد. در محلول آبی

که حدوداً pH=7 دارد به رنگ بنفش می باشد. با اضافه کردن حدود ۳ میلی لیتر اسید نیم مولار کریستال ویولت به رنگ آبی و با اضافه کردن ۳۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به رنگ زرد تغییر رنگ می دهد. این ماده در محیط بازی (مثلاً ۵۰ میلی لیتر سود یک نرمال) بی رنگ می شود. [۷۹-۸۰-۸۱]

رفتار برمات در محیط اسیدی به صورت تعادل های زیر بیان می شود: [۸۲]



کریستال ویولت رنگی است که در دمای اتاق در محیط اسیدی با برمات به کندی واکنش می دهد ولی در حضور آهن (II) واکنش با سرعت زیادی انجام می شود و در نهایت بی رنگ می شود. پیشرفت واکنش با اندازه گیری کاهش جذب کریستال ویولت در ۶۳۰ نانومتر دنبال می شود.



معادلات سرعت برای واکنش های کاتالیزوری و غیر کاتالیزوری به ترتیب عبارتند از:

$$\text{Rate}_1 = k_{\text{unc}} [\text{BrO}_3^-]^m [\text{CV}]^n$$

$$\text{Rate}_2 = k_{\text{unc}} [\text{BrO}_3^-]^m [\text{CV}]^n + k_{\text{cat}} [\text{CV}]^a [\text{BrO}_3^-]^b [\text{Fe(II)}]^c$$

که در این روابط  $k_{\text{unc}}$  و  $k_{\text{cat}}$  به ترتیب ثابت سرعت واکنش های کاتالیزوری و غیر

کاتالیزوری می باشند و  $a, b, c$  درجات جزئی واکنش کاتالیزوری و  $m, n$  درجات جزئی واکنش غیر

کاتالیزوری هستند. چون در عمل از اختلاف سرعت نمونه و شاهد استفاده کردیم بنابراین:

$$\text{Rate}_2 - \text{Rate}_1 = \frac{-d[\text{CV}]}{dt} = K_{\text{cat}} [\text{CV}]^a [\text{BrO}_3^-]^b [\text{Fe(II)}]^c$$

$$\text{Rate}_1 = \text{سرعت واکنش غیر کاتالیزوری}$$

$$\text{Rate}_2 = \text{سرعت واکنش کاتالیزوری}$$

با توجه به اینکه در اغلب واکنش های کاتالیزوری درجه واکنش از درجه یک است و از طرف دیگر چون غلظت برمات و کریستال ویولت در مقایسه با کاتالیزور زیاد انتخاب شده است پس غلظت آنها تغییر چندانی نمی کند.

$$\text{Rate} = \frac{-d[\text{CV}]}{dt} = K'_{\text{cat}} [\text{Fe(II)}]$$

$$K'_{\text{cat}} = K_{\text{cat}} [\text{CV}]^a [\text{BrO}_3^-]^b$$

سرعت در این کار برابر اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه در فاصله زمانی ۲۴۰-۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش است. این رابطه نشان می دهد که اگر همه متغیر های مؤثر در سرعت واکنش برای این سیستم ثابت نگه داشته شود،  $\Delta A_p - \Delta A_b$  با غلظت آهن (II) متناسب می باشد. برای تعیین درجه واکنش نسبت به کاتالیزور، با رسم لگاریتم اختلاف تغییرات جذب بر حسب لگاریتم غلظت کاتالیزور خطی با شیبی معادل n بدست خواهد آمد که بیانگر درجه واکنش نسبت به کاتالیزور می باشد. با رسم منحنی و تعیین درجه واکنش نسبت به آهن (II) به عنوان کاتالیزور در جدول (۱-۴) و شکل (۱-۴) درجه واکنش برای آهن (II) برابر ۹۳/ است که می توان برابر یک در نظر گرفت.

#### ۴-۱-۲- طیف جذبی

با بررسی طیف های جذبی کریستال ویولت در pH های مختلف مشاهده شد که این ماده در محیط کمی اسیدی در طول موج ۶۲۵-۶۳۰ نانومتر دارای ماکزیمم طیف جذبی می باشد. بین کریستال ویولت و سدیم برمات در دمای ۲۰/۰ °C در محلول اسیدی واکنشی بسیار کند انجام می شود که با افزایش آهن به این سیستم، سرعت واکنش افزایش پیدا می کند. بنابر این شدت باند جذبی کریستال ویولت در طول موج ماکزیمم ۶۳۰ نانومتر با گذشت زمان کاهش می یابد. این تغییرات در باند جذبی در شکل (۱-۳) آمده است.

کاهش شدت نوار جذبی در ۶۳۰ نانومتر، اساس اندازه گیری آهن (II) به روش سینتیکی اسپکتروفتومتری است که میزان کاهش جذب با غلظت آهن (II) متناسب است. به همین دلیل طوج

موج ۶۳۰ نانومتر برای این بررسی انتخاب شد و کاهش جذب در این طول موج برای پیگیری پیشرفت واکنش انتخاب گردید.

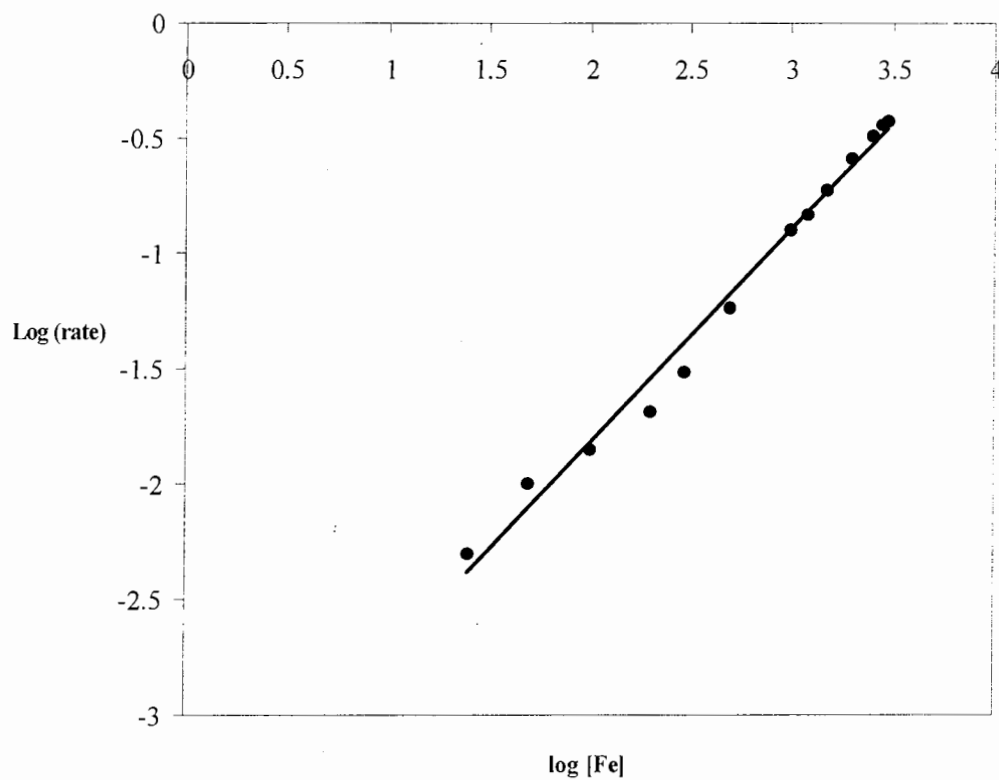
جدول (۱-۴) - اطلاعات لازم جهت تعیین درجه واکنش نسبت به آهن (II)

غلظت آهن (II) بر حسب ppb	$\text{Log } C_{\text{Fe}^{2+}}$	$\text{Rate} = \Delta A_s - \Delta A_b$	$\text{Log (rate)}$
۲۵	۱/۴	۰/۰۰۵	-۲/۳
۵۰	۱/۷	۰/۰۱۰	-۲/۰
۱۰۰	۲/۰	۰/۰۱۴	-۱/۹
۲۰۰	۲/۳	۰/۰۲۰	-۱/۷
۳۰۰	۲/۵	۰/۰۳۰	-۱/۵
۵۰۰	۲/۷	۰/۰۵۷	-۱/۲
۱۰۰۰	۳/۰	۰/۱۲	-۰/۹۴
۱۲۰۰	۳/۱	۰/۱۵	-۰/۸۴
۱۵۰۰	۳/۲	۰/۱۹	-۰/۷۳
۲۰۰۰	۳/۳	۰/۲۶	-۰/۵۹
۲۵۰۰	۳/۴	۰/۳۲	-۰/۴۹
۲۸۰۰	۳/۴	۰/۳۶	-۰/۴۴
۳۰۰۰	۳/۵	۰/۳۷	-۰/۴۳

#### ۳-۱-۴- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط

اثر غلظت هیدروکلریک اسید در محدوده غلظتی ۰/۱۰-۰/۲۸ مولار مورد بررسی قرار گرفت. همانطوری که در شکل (۲-۳) دیده می شود با افزایش غلظت هیدروکلریک اسید تا ۰/۲۰ مولار اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد زیاد شده و در غلظتهای ۰/۲ تا ۰/۲۴ سیگنال تقریباً ثابت است و پس از آن کاهش می یابد که علت کاهش سیگنال در غلظتهای بالا هیدروکلریک اسید ناشی از





شکل (۴-۱): تغییرات لگاریتم سرعت واکنش کاتالیزوری بر حسب لگاریتم غلظت آهن (II)  
 شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار، سدیم برومات  $10^{-3} \times 1/3$  مولار، کریستال ویولت  $2/5 \times 10^{-3}$  مولار، دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۲۴۰-۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش

افزایش سرعت واکنش غیر کاتالیزوری می باشد. بنابر این غلظت  $0/20$  مولار به عنوان غلظت بهینه هیدروکلریک اسید انتخاب گردید. با افزایش غلظت هیدروکلریک اسید شرایط برای افزایش قدرت اکسندگی برمات مناسب تر شده و سرعت واکنش غیر کاتالیزوری افزایش می یابد.

اثر غلظت سدیم برمات در محدوده غلظتی  $0/002-0/015$  مولار مورد بررسی قرار گرفت. همانطوری که در شکل (۳-۳) دیده می شود با افزایش غلظت سدیم برمات تا  $0/012$  مولار تغییرات جذب زیاد شده و بعد از آن تقریباً ثابت باقی مانده است که ناشی از افزایش سرعت واکنش نمونه نسبت به شاهد می باشد و در غلظتهای بالاتر، اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد تقریباً ثابت است. بنابر این غلظت  $0/013$  مولار به عنوان غلظت بهینه سدیم برمات انتخاب گردید.

اثر غلظت کریستال ویولت بر تغییرات سرعت واکنش نمونه و شاهد در محدوده غلظتی  $10^{-5} \times 2/7 - 10^{-5} \times 1/5$  مولار مورد بررسی قرار گرفت. همانطوری که در شکل (۳-۴) دیده می شود با افزایش غلظت کریستال ویولت تا  $10^{-5} \times 2/2$  مولار اختلاف تغییرات جذب زیاد شده و بعد از آن تقریباً ثابت باقی مانده است. که ناشی از افزایش سرعت واکنش کاتالیزوری نسبت به واکنش غیر کاتالیزوری می باشد و در غلظتهای بالاتر، اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد تقریباً ثابت است. بنابر این غلظت  $10^{-5} \times 2/5$  مولار به عنوان غلظت بهینه کریستال ویولت انتخاب گردید.

تاثیر دما نیز بر روی سیگنال (اختلاف تغییرات جذب) اندازه گیری شده بررسی گردید. نتایج مندرج در جدول (۳-۵) نشان می دهد که سیگنال اندازه گیری شده تا دمای  $20$  درجه سانتیگراد افزایش یافته و در دماهای بالاتر، کاهش می یابد. در دماهای بالاتر از  $20$  درجه سانتیگراد سرعت واکنش غیرکاتالیزوری (محلول شاهد) افزایش می یابد و از طرف دیگر در دماهای بالا، سرعت واکنش کاتالیزوری به طوری زیاد می شود که در  $20$  تا  $120$  ثانیه اول واکنش تقریباً کامل شده و جذب ثابت می شود. بنابر این دمای  $20$  درجه سانتیگراد  $20$  به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

تاثیر زمان نیز بر روی سیگنال (اختلاف تغییرات جذب) اندازه گیری شده بررسی گردید. نتایج مندرج در جدول (۳-۶) نشان می دهد که سیگنال اندازه گیری شده تا زمان  $240$  ثانیه تغییرات جذب افزایش یافته و در زمانهای بالاتر، اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد کاهش می یابد. که ناشی از افزایش سرعت واکنش کاتالیزوری تا زمان  $240$  ثانیه نسبت به واکنش غیر کاتالیزوری می باشد و سپس سرعت واکنش غیر کاتالیزوری (شاهد) نسبت به نمونه افزایش می یابد.

#### ۴-۱-۴- منحنی کالیبراسیون

در شرایط بهینه یعنی هیدروکلریک اسید ۰/۲۰ مولار، سدیم برومات ۰/۰۰۱۳ مولار، کریستال ویولت  $10^{-5} \times 2/5$  مولار، دمای ۲۰ درجه سانتیگراد می توان مقادیر مختلف آهن (II) را اندازه گیری کرد. همانطوری که در منحنی کالیبراسیون مشاهده می شود دامنه خطی ۰/۰۲۵-۳/۰ میکروگرم بر میلی لیتر است که معادله مربوطه و مقدار ضریب همبستگی داده در بخش (۳-۱-۱۴) آمده است. بنابر این با روش پیشنهادی می توان آهن (II) را در محدوده غلظتی فوق اندازه گیری کرد.

مقدار انحراف استاندارد نسبی برای اندازه گیریهای تکراری غلظتهای ۰/۵۰، ۱/۰ و ۱/۵ به ترتیب ۱/۹۴، ۰/۴۳۰ و ۰/۲۸۰ درصد می باشد که نشاندهنده دقت خوب روش می باشد و مقادیر درصد بازیابی برای غلظتهای فوق به ترتیب ۹۹/۰، ۹۹/۹ و ۱۰۰ درصد می باشد که بیانگر صحت خوب روش می باشد. و حد تشخیص تجربی روش ۰/۰۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر بدست آمد.

نتایج آنالیز نمونه های دارویی در جدول (۳-۱۱) و نمونه های سنتزی تهیه شده از آب شهر شاهرود در جدول (۳-۱۲) بیانگر این می باشند که روش پیشنهادی دارای صحت خوبی می باشد و برای اندازه گیری آهن (II) در نمونه های حقیقی قابل کاربرد می باشد.

با توجه به نتایج حاصله از بررسی مزاحمتها که جدول (۳-۹) آمده است نشان می دهد که روش پیشنهادی گزینش پذیری خوبی در اندازه گیری آهن (II) دارد. زیرا اکثر کاتیونها مورد بررسی در اندازه گیری آهن (II) مزاحمت ایجاد نمی کنند. یونهای  $Fe^{3+}$ ،  $Hg^{2+}$ ،  $Cr^{3+}$ ،  $As^{3+}$  گونه های مزاحم می باشند. برای رفع مزاحمت  $Cr^{3+}$ ،  $Hg^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  از EDTA، ۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر استفاده شد. در نتیجه مزاحمت  $Cr^{3+}$  در حد غلظتی ۱۰۰ برابر،  $Fe^{3+}$  در حد غلظتی ۸۰ برابر و  $Hg^{2+}$  در حد غلظتی ۳۰ برابر آهن (II) رفع گردید.

#### ۴-۱-۵- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود

روش پیشنهادی دامنه خطی وسیعتری نسبت به برخی از روشهای سینتیکی ارائه شده [۲۸-

۲۱-۱۳-۵] دارا می باشد.

همچین روش پیشنهادی در این پروژه نسبت به برخی از روشها [۲۰-۲۶-۳۰] دارای انحراف استاندارد (دقت) مناسب تر می باشد.

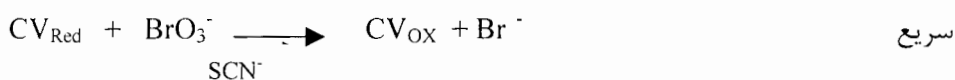
#### ۴-۱-۶- نتیجه نهایی

این روش برای آنالیز نمونه های حقیقی به خوبی مورد استفاده قرار گرفت. روشی است که دارای دقت و صحت خوب می باشد. روش فوق، ساده، سریع، انتخاب پذیر و نسبتاً حساس است. دامنه خطی وسیع این روش و سادگی حذف مزاحمت ها و زمان کم برای هر آنالیز از خصوصیات برجسته این روش می باشد.

#### ۴-۲- بحث و نتیجه گیری

##### ۴-۲-۱- اثر کاتالیزوری تیوسیانات بر اکسایش کریستال ویولت توسط سدیم برمات

همانطور که در فصل قبل اشاره شد، کریستال ویولت رنگی آست که در دمای اتاق در محیط اسیدی با برمات به کندی واکنش می دهد ولی در حضور تیوسیانات واکنش با سرعت زیادی انجام می شود و در نهایت بی رنگ می شود. پیشرفت واکنش با اندازه گیری کاهش جذب کریستال ویولت در ۶۳۰ نانومتر دنبال می شود.



معادلات سرعت برای واکنش های کاتالیزوری و غیر کاتالیزوری به ترتیب عبارتند از:

$$Rate_1 = k_{unc} [BrO_3^-]^m [CV]^n$$

$$Rate_2 = k_{unc} [BrO_3^-]^m [CV]^n + k_{cat} [CV]^a [BrO_3^-]^b [SCN^-]^c$$

که در این روابط  $k_{unc}$ ،  $k_{cat}$  به ترتیب ثابت سرعت واکنش های کاتالیزوری و غیر کاتالیزوری می باشند و  $a$ ،  $b$ ،  $c$  درجات جزئی واکنش کاتالیزوری و  $m$ ،  $n$  درجات جزئی واکنش غیر کاتالیزوری هستند.

چون در عمل از اختلاف سرعت نمونه و شاهد استفاده کردیم بنابراین:

$$\text{Rate}_2 - \text{Rate}_1 = \frac{-d[\text{CV}]}{dt} = K_{\text{cat}} [\text{CV}]^a [\text{BrO}_3^-]^b [\text{SCN}^-]^c$$

Rate<sub>1</sub> = سرعت واکنش غیر کاتالیزوری

Rate<sub>2</sub> = سرعت واکنش کاتالیزوری

با توجه به اینکه در اغلب واکنش های کاتالیزوری درجه واکنش از درجه یک است و از طرف دیگر چون غلظت برمات و کریستال ویولت در مقایسه با کاتالیزور زیاد انتخاب شده است پس غلظت آنها تغییر چندانی نمی کند.

$$\text{Rate} = \frac{-d[\text{CV}]}{dt} = K'_{\text{cat}} [\text{SCN}^-]$$

$$K'_{\text{cat}} = K_{\text{cat}} [\text{CV}]^a [\text{BrO}_3^-]^b$$

سرعت در این کار برابر اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه در فاصله زمانی ۲۴۰-۳۰ ثانیه

پس از شروع واکنش است. این رابطه نشان می دهد که اگر همه متغیرهای مؤثر در سرعت واکنش برای این سیستم ثابت نگه داشته شود،  $\Delta A_s - \Delta A_b$  با غلظت تیوسیانات متناسب می باشد. برای تعیین درجه واکنش نسبت به کاتالیزور، با رسم لگاریتم اختلاف تغییرات جذب بر حسب لگاریتم غلظت کاتالیزور خطی با شیبی معادل  $n$  بدست خواهد آمد که بیانگر درجه واکنش نسبت به کاتالیزور می باشد. با رسم منحنی و تعیین درجه واکنش نسبت به تیوسیانات به عنوان کاتالیزور در جدول (۲-۴) و شکل (۲-۴) درجه واکنش برای تیوسیانات برابر ۱/۲۸ است که می توان برابر یک در نظر گرفت.

#### ۲-۲-۴- طیف جذبی

با بررسی طیف های جذبی کریستال ویولت در pH های مختلف مشاهده شد که این ماده در محیط کمی اسیدی در طول موج ۶۳۰-۶۲۵ نانومتر دارای ماکزیمم طیف جذبی می باشد. بین کریستال ویولت و سدیم برمات در دمای ۲۰ °C در محلول اسیدی واکنشی بسیار کند انجام می شود که با افزایش تیوسیانات به این سیستم، سرعت واکنش افزایش پیدا می کند. بنابراین شدت باند جذبی کریستال ویولت در طول موج ماکزیمم ۶۳۰ نانومتر با گذشت زمان کاهش می یابد.

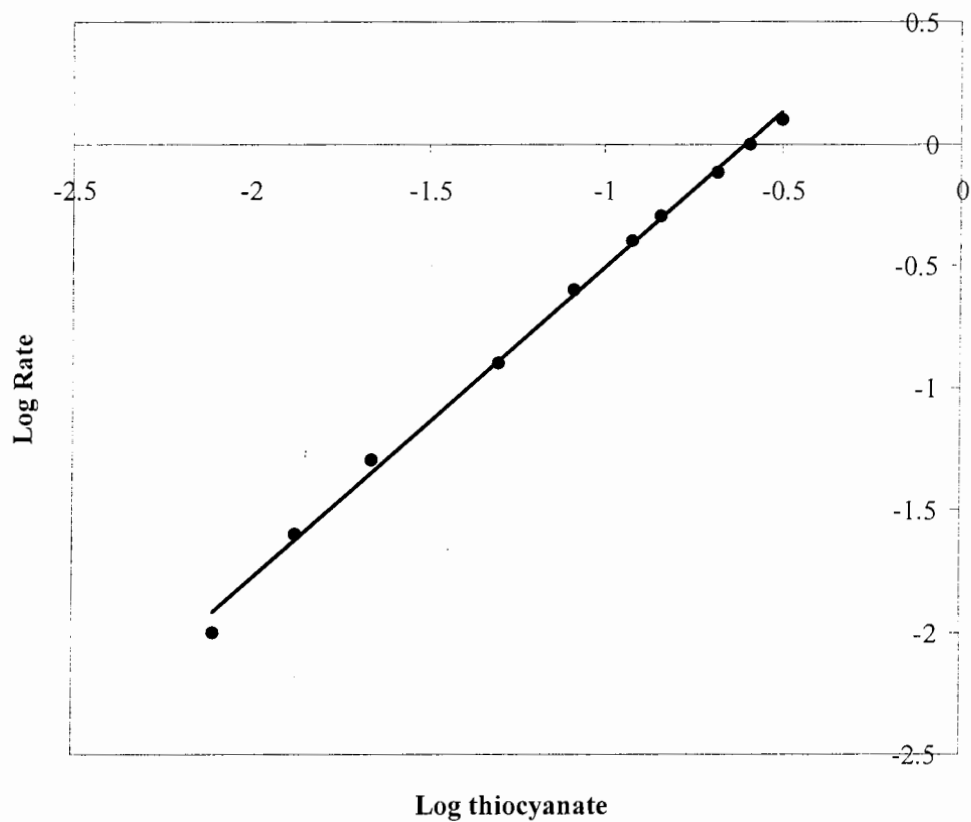
این تغییرات در باند جذبی در شکل (۳-۹) آمده است. کاهش شدت نوار جذبی در ۶۳۰ نانومتر، اساس اندازه گیری تیوسیانات به روش سینتیکی اسپکتروفوتومتری است که میزان کاهش جذب با غلظت تیوسیانات متناسب است. به همین دلیل طوج موج ۶۳۰ نانومتر برای این بررسی انتخاب شد و کاهش جذب در این طول موج برای پیگیری پیشرفت واکنش انتخاب گردید.

جدول (۴-۲) - اطلاعات لازم جهت تعیین درجه واکنش نسبت به تیوسیانات

غلظت تیوسیانات بر حسب ppm	Log SCN <sup>-</sup>	Rate = $\Delta A_s - \Delta A_b$	Log (rate)
۰/۰۱۰	-۲/۰	۰/۰۱۰	-۲/۰
۰/۰۲۵	-۱/۶	۰/۰۱۴	-۱/۹
۰/۰۵۰	-۱/۳	۰/۰۲۲	-۱/۷
۰/۱۳	-۰/۹۰	۰/۰۵۰	-۱/۳
۰/۲۵	-۰/۶۰	۰/۰۸۲	-۱/۱
۰/۴۰	-۰/۴۰	۰/۱۲	-۰/۹۲
۰/۵۰	-۰/۳۰	۰/۱۴	-۰/۸۴
۰/۷۵	-۰/۱۲	۰/۲۰	-۰/۶۸
۱/۰	۰/۰۰	۰/۲۵	-۰/۵۹

#### ۴-۲-۳- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط

اثر غلظت هیدروکلریک اسید در محدوده غلظتی ۰/۲۴-۰/۱۰ مولار مورد بررسی قرار گرفت. همانطوری که در شکل (۳-۱۰) دیده می شود با افزایش غلظت هیدروکلریک اسید تا ۰/۱۴ مولار اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد زیاد شده و در غلظتهای ۰/۱۴ تا ۰/۲۴ سیگنال کاهش می یابد که علت کاهش سیگنال در غلظتهای بالا هیدروکلریک اسید ناشی از افزایش سرعت واکنش غیر کاتالیزوری ( شاهد) نسبت به نمونه می باشد. بنابر این غلظت ۰/۱۴ مولار به عنوان غلظت بهینه هیدروکلریک اسید انتخاب گردید.



شکل (۴-۲): تغییرات لگاریتم سرعت واکنش کاتالیزوری بر حسب لگاریتم غلظت تیوسیانات  
 شرایط : هیدروکلریک اسید ۰/۱۴۰ مولار، سدیم برومات  $۱۰^{-۳} \times ۲/۰۴$  مولار، کریستال ویولت  
 $۱۰^{-۵} \times ۱/۹۶$  مولار، دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۱۵-۲۶۵  
 ثانیه پس از شروع واکنش

اثر غلظت سدیم برمات در محدوده غلظتی  $0/0024-0/0016$  مولار مورد بررسی قرار گرفت. همانطوری که در شکل (۳-۱۱) دیده می شود با افزایش غلظت سدیم برمات تا  $0/0020$  مولار تغییرات جذب زیاد شده و در فاصله  $0/0024$  تا  $0/0028$  مولار سیگنال ثابت است سرعت واکنش نمونه در ابتدا بیشتر از شاهد است و بعد از  $0/0028$  مولار سیگنال کاهش می یابد که ناشی از افزایش سرعت واکنش غیر کاتالیزوری ( شاهد) نسبت به نمونه می باشد. بنابر این غلظت  $0/0024$  مولار به عنوان غلظت بهینه سدیم برمات انتخاب گردید.

اثر غلظت کریستال ویولت بر تغییرات سرعت واکنش نمونه و شاهد در محدوده غلظتی  $10^{-5} \times 2/21 - 10^{-5} \times 1/47$  مولار مورد بررسی قرار گرفت. همانطوری که در شکل (۳-۱۲) دیده می شود با افزایش غلظت کریستال ویولت تا  $10^{-5} \times 1/96$  مولار اختلاف تغییرات جذب زیاد شده و بعد از آن کاهش می یابد که ناشی از افزایش سرعت واکنش کاتالیزوری در ابتدا نسبت به واکنش غیر کاتالیزوری می باشد و سپس سرعت واکنش غیر کاتالیزوری ( شاهد) نسبت به نمونه افزایش می یابد. بنابر این غلظت  $10^{-5} \times 1/96$  مولار به عنوان غلظت بهینه کریستال ویولت انتخاب گردید.

تاثیر دما نیز بر روی سیگنال (اختلاف تغییرات جذب) اندازه گیری شده بررسی گردید. نتایج مندرج در جدول (۳-۱۷) نشان می دهد که سیگنال اندازه گیری شده تا دمای  $20$  درجه سانتیگراد افزایش یافته و در دماهای بالاتر، کاهش می یابد. در دماهای بالاتر از  $20$  درجه سانتیگراد سرعت واکنش غیر کاتالیزوری (محلول شاهد) افزایش می یابد و از طرف دیگر در دماهای بالا، سرعت واکنش کاتالیزوری به طوری زیاد می شود که در  $20$  تا  $120$  ثانیه اول واکنش تقریباً کامل شده و جذب ثابت می شود. بنابر این دمای  $20$  درجه سانتیگراد به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

تاثیر زمان نیز بر روی سیگنال (اختلاف تغییرات جذب) اندازه گیری شده بررسی گردید. نتایج مندرج در جدول (۳-۱۸) نشان می دهد که در سیگنال اندازه گیری شده تا زمان  $265$  ثانیه تغییرات جذب افزایش یافته که ناشی از افزایش سرعت واکنش کاتالیزوری (نمونه) نسبت به شاهد می باشد و در زمانهای بالاتر، اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد تقریباً ثابت است. و در زمانهای بالاتر سرعت هر دو واکنش ثابت می ماند.



#### ۴-۲-۴- منحنی کالیبراسیون و ارقام شایستگی روش

در شرایط بهینه یعنی هیدروکلریک اسید ۰/۱۴ مولار، سدیم برمات ۰/۰۰۲۰۴ مولار، کریستال ویولت  $10^{-5} \times 1/96$  مولار در محدوده غلظتی ۱/۲۵-۰/۰۱ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات تابعیت خطی بین سیگنال اندازه گیری شده (اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد) و غلظت تیوسیانات وجود دارد که معادله مربوطه و مقدار ضریب همبستگی داده شده در بخش (۳-۲-۱۴) آمده است. بنابر این با روش پیشنهادی می توان تیوسیانات را در محدوده غلظتی فوق اندازه گیری کرد.

مقدار انحراف استاندارد نسبی برای اندازه گیریهای تکراری ( $n=10$ ) غلظتهای ۰/۲۵، ۰/۰۵ و ۱/۰ به ترتیب ۴/۳۶، ۳/۰۴ و ۱/۱۱ درصد می باشد که نشاندهنده دقت نسبتاً خوب روش می باشد و مقادیر درصد بازیابی برای غلظتهای فوق به ترتیب ۹۸/۰، ۹۸/۰ و ۱۰۰ درصد می باشد که بیانگر صحت نسبتاً خوب روش می باشد. حد تشخیص روش ۰/۰۰۶ میکروگرم بر میلی لیتر بدست آمد. با توجه به نتایج حاصله از بررسی مزاحمتها که در جدول (۳-۲۱) آمده است نشان می دهد که روش پیشنهادی دارای گزینش پذیری خوبی می باشد. زیرا اکثر کاتیونها مورد بررسی در اندازه گیری تیوسیانات مزاحمت ایجاد نمی کنند. با توجه به عدم مزاحمت EDTA برای رفع مزاحمت  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  از EDTA، ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر استفاده شد و همچنین با استفاده از EDTA، ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مزاحمت  $Cl^{3+}$  تا حد ۸۰۰ برابر و  $Hg^{2+}$  تا حد ۴۰۰ برابر غلظت تیوسیانات بهبود یافت.

نتایج آنالیز آب دهان افراد سیگاری و غیر سیگاری و نمونه های سنتزی تهیه شده از آب شهر شاهرود در جدول (۳-۲۳) بیانگر این می باشد که روش پیشنهادی دارای صحت خوبی می باشد و قابل کاربرد در آنالیز نمونه های حقیقی می باشد.

#### ۴-۲-۵- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود

ازمقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای سینتیکی ذکر شده [۴۹-۵۰-۵۲] این روش دارای محدوده خطی وسیعتر می باشد.

همچنین روش پیشنهادی در این پروژه نسبت به برخی از روشها [۵۱-۵۰-۴۹-۴۶-۴۵] دارای حد تشخیص بهتری می باشد.

برخی از روش های ارائه شده نظیر کروماتوگرافی گازی [۴۴] و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا [۴۸-۴۵] نیز برای اندازه گیری تیوسیانات بکارگرفته شده اند که این روش ها با توجه به استفاده از دستگاههای گرانقیمت، نسبت به روش پیشنهادی دارای هزینه بالاتر و پیچیدگی بیشتر می باشند و همچنین به علت استفاده از حلالهای آلی به عنوان شوینده [۴۸-۴۵] مشکلات زیست محیطی ایجاد می کنند. در حالی که روش پیشنهادی در این پروژه یک روش سریع، ساده و ارزان بوده و به محیط زیست آسیب نمی رساند.

#### ۴-۲-۶- نتیجه نهایی

این روش برای آنالیز نمونه های حقیقی به خوبی قابل کاربرد می باشد. روشی است که دارای دقت و صحت خوب می باشد. روش فوق، سریع و نسبتاً انتخاب پذیر است. دامنه خطی وسیع، حد تشخیص پائین تر و سادگی حذف مزاحمت ها و زمان کم برای هر آنالیز از خصوصیات برجسته این روش می باشد.

## فهرست مراجع

[۱] - م. عا بدینی، ی. فرهنگی، م. ارجمند، **مبانی شیمی معدنی**، تهران، مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۷۰.

[۲] - م. عرب چم جنگلی، اندازه گیری رودیم به روش کاتالیتیکی - اسپکتروفوتومتری و تزریق در جریان پیوسته، دانشگاه صنعتی اصفهان، پایان نامه کا شناسی ارشد، ۱۳۷۶.

[۳] - غ. پارسافر، ب. نجفی، سینتیک شیمیایی مبانی کاربردها، اصفهان، مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۸.

[4]- [Http://www. Daneshnameh Roshd. Ir](http://www.Daneshnameh Roshd. Ir).

[5]- S. Abe, T. Sati., M. Suda, **Analytica Chimica Acta.**, Vol. 181, P. 203-209, 1986.

[6]- Ch. Anastasia, Zotou, G. Constantine, Papadopoulos, **Analyst**, Vol. 112, P. 787-789, 1987.

[7]- G. Demetrius, Themelis, S. George, Vasilikiotis. **Analyst**, Vol. 112, P. 791-795, 1987.

[8]- M. Tarek, M. Zaki, W. H. Mahmoud, A. Y. El-Sayed, **Talanta**, Vol. 35, P. 253-257, 1988.

[9]- S. Abe, M. Endo, **Analytica Chimica Acta**, Vol. 226, P. 137-144, 1989.

[10]- I. Mori, Y. Fujita, K. Ikuta, Y. Nakahashi, K. Kato, K. Tamura, M. Ohji, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Vol. 334, P. 49-52, 1989.

[11]- E. H. Hansen, **Analytica Chimica Acta**, Vol. 230, P. 113, 1990.

[12]- D. Y. Yegorov, A. V. Kozlov, O. A. Azizova, Y. A. Vladimirov, **Free Radical Biology Medicine**, Vol. 15, P. 566, 1993.

[13]- W. Jianhuan, H. Ronghuan, **Analytica Chimica Acta**, Vol. 276, P. 419-424, 1993.

[14]- S. Nakano, M. Sakai, M. Kurachi, T. Kawashima, **MicroChemical. Journal**, Vol. 49, P. 298-304, 1994.

[15]- S. L. C. Ferreira, R. M. W. Nano, **Talanta**, Vol. 41, P. 1937-1941, 1994.

[16]- Y. Irina., Kolotyrkina, K. Lilija, Shpigun, A. Yury, Zolotov, A. Malahoff, **Analyst**, Vol.120,P. 201 - 206,1995.

[17]- T. Yamane, H. Yamada, **Analytica Chimica Acta**, Vol. 308, P. 433-438, 1995.

[18]- K. Pranab, A. Tarafder, K. Sardana, **Chemical Analysis**, Vol. 44, P. 4, 1999.

[19]- P. Dominik, M. Kaupenjohann, **Talanta**, Vol. 51, P. 701-707, 2000.

[20]- A. Safavi, H. Abdollahi, **Analytical Letters**, Vol. 34, P. 2817-2827, 2001.

- [21]- Y. Yan, Wei Q, Zhou C, Luo C, **Department of Applied Chemistry, Shandong Building Industry Institute, Jinan 250022, China**, Vol. 31, P. 285-287, 2002.
- [22]- J. Zolgharnein, H. Abdollahi, D. Jaefarifar, G.H.Azimh, **Talanta**, Vol. 57, P.1067, 2002.
- [23]- M. Kass, A. Lvaska, **Talanta**, Vol. 58, P. 1131, 2002.
- [24]- S. Ohno, N. Teshima, H.zhang, T. Sakai, **Talanta**, Vol. 60, P. 1177-1185, 2003.
- [25]- [Http://www. Tums. Ac. Ir/Research/Pham/Files/Final %20 Report. Doc](http://www.Tums.Ac.Ir/Research/Pham/Files/Final%20Report.Doc).
- [26]- B. Zheng, JG. Yang, LiYQ, Y. Zhou, **West China School of Public Health, Sichuan University, Chengdu 610041, China** , Vol. 23, P. 347-6, 2003.
- [27]- A. Seeling, P. Wiech, H. Oelschlager.**Institut Fur Pharmazie Der Friedrich-Schiller-Universitat, Jena, Germany**, Vol. 58, P. 312-4, 2003.
- [28]- N. Demirhan, F. Tuncelmalı, **Turkish Journal Chemistry**, Vol. 27,P. 315-321, 2003.
- [29]- G. Absalan, M. Nekoeinia, **Analytica Chimica Acta**, Vol. 531, P. 293-298, 2005.
- [30]- S. Feng, Z.Guo, J. Fan, **Chemical Analysis**, Vol. 50, P. 615, 2005.
- [31]- Z. R. Komy, E. A. Abu-Gharib, A. Desoky, **American Journal of Applied Sciences** , Vol. 2, P. 847-859, 2005.
- [32]- S. Lunvongsa, M. Oshima, S. Motomizu, **Talanta**, Vol. 68, P. 969-973, 2006.
- [33]- A. Stoyanova, **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy** , Vol. 41, P. 205-210, 2006.
- [34]- L. Song, **Journal of Chromatography A**, Vol. 715, P. 376-384, 1995.
- [35]- T. Koh, Y. Miura, N. Yamamuro, T. Takaki, **Analyst**, Vol. 115, P. 1133-1137, 1990.
- [36]- D. G. Themelis, D. Tzanavaras, **Analytica Chimica Acta**, Vol. 452, P. 295-302, 2002.
- [37]- M. Lahti, J. Vilpa, J. Hovinen, **Journal of Chemical Education**, Vol. 76, P. 1281-1282, 1999.
- [38]- LM. Gilant, **Clean Chemistry**, Vol. 43, P. 184-185, 1997.
- [39]- A. B. Bendtsen, E. H. Hansen. **Analyst**, Vol. 116, P. 647-651,1991.
- [40]- C. Bjerregaard, P. Moller, and H. Sorensen. **Journal of Chromatography A**, Vol. 717, P. 409-414,1995.
- [41]- B.Gong, G. Gong, **Analytica Chimica Acta**, Vol. 394, P. 171-175, 1999.
- [42]- G. Zhang, B. Li, J. Fan, S. Feng, **Talanta**, Vol. 44, P. 1141-1147, 1997.
- [43]- N. Csikai, A. J. Barnard, **Analytical Chemistry**, Vol. 55, P. 1677-1682, 1983.
- [44]- D. Connolly, L. Barron, B. Paull, **Journal of Chromatography B**, P.767, 2002.
- [45]- A. Mohammad, J. P. S. Charcter, **Journal of Chromatography A**, Vol. 774, P. 373-377, 1997.

- [46]- [Http://www . Database. Irandoc. Ac. Ir](http://www.Database.Irandoc.Ac.Ir).
- [47]- Yiinsl, Sh. Chen, Kouhs, Wuhl, **Pub Med Will Retrievr 723 Citations**, Vol. 9, p. 494-500, 1993
- [48]- Xiaoyuliu, Y. Zihou,. **Journal of Chromatography A**, Vol. 563, p. 348-353, 1993.
- [49]- A. A. Ensafi, J. Tajbakhshheardakany, **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering- International English Edition**, Vol. 13, p.97-103, 1994.
- [50]- A. Afkhami, H. Bahrami, **Analytical Letters**, Vol. 28, P. 1785-1791, 1995.
- [51]- S. Chen, Z. Yang, H. Wu, H. Shangkou, S. Jinlin, **Journal Analytical Toxicology**, Vol. 20, P. 38-42, 1996.
- [52]- J. F. Van Staden, A. Botha, **Analytica Chimica Acta**, Vol. 403, P. 279-286, 2000.
- [53]- J. Ghasemi, R. Amini, A. Afkhami, **Analytical Sciences**, Vol. 17, 2001.
- [54]- A. Shukla, G. Agnihotri, K. Singh patel, P. Hoffmann, **Analytical Letters**, Vol. 37, 2004.
- [55]- M.R. Shishehbore, N. Nasisizadeh, A. Asgharkerdegari, **Analytical Science**, Vol. 21, 2005.
- [56]- A. Afkhami, N. Sarlak, A. R. Zarei, **Talanta**, Vol. 5, P. 79, 2006.
- [57]- D.A.Skoog, J. J. Leary, **Principles of Instrumental Analysis**, Saunders College Publishing. 1992.
- [58]- J. D. Ingle, S. R. Crouch, **Spectrochemical Analysis**, Prentice hall, 1988.
- [59]- H. Kaiser, **Analytical Chemistry**, Vol. 42, P. 100, 1984.
- [60]- E. B. Sandell, P. J. Elving, **Treatise on Analytical Chemistry**, 1995.
- [61]- H. A. Mottola, **Kinetic Aspects of Analytical Chemistry**, Johan Wiley & Sons, 1988.
- [62]- E. B. Sandell, I. M. Kolthoff, **Journal of American Chemical Society**, Vol. 56, P. 1425, 1934.
- [63]- D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, **Fundamental of Analytical Chemistry**, 1985.
- [64]- G. A. Christian, J. E. O Reilly, **Instrumental Analysis**, 2nd ed. Prentice Hall, 1986.
- [65]- D. Perez. Benditoand, M. Silva, **Kinetic Methods in Analytical Chemistry**, Ellis Horwood, Chichester, 1988.
- [66]- H. A. Mottola, **Critical Reviews Analytical Chemistry**, Vol. 4, P. 229, 1975.
- [67]- P. R. Bontchev, **Talanta**, Vol. 17, P. 499, 1970.
- [68]- J. D. Ingle, Jr., S. R. Crouch, **Analytical Chemistry**, Vol. 43, P. 697, 1971.
- [69]- L. J. Papa, J. H. Paterson, H. B. Mark, **Analytical Chemistry**, Vol. 53, P. 1889, 1963.

- [70]- J. A. Amberson, G. Svehla, **Analytica Chimica Acta**, Vol. 178, P. 225, 1985.
- [71]- T. Kakizaki, K. Hasebe, H. Yoshida, **Analyst**, Vol. 112, P. 1593, 1985.
- [72]- F. L. Hahn, **Analytica Chimica Acta**, Vol. 11, P. 482, 1954.
- [73]- W. J. Jardim, J. J. R. Rohwedder, **Analyst**, Vol. 111, P. 489, 1986.
- [74]- P. Vinas, M. Hernandez-Corduba ana C. Sanchez- Pedreno, **Talanta**, Vol. 34, P. 351, 1987.
- [75]- D. J. Themlis, G. S. Vasilikiotis, **Analyst**, Vol. 112, P. 791, 1987.
- [76]- T. Fakasawa, S. Kwakuhbo, A. Unno, **Analytica Chimica Acta**, P. 269, 1986,.
- [77]- I. N. Levine, **Physical Chemistry**, 4th ed. Mc Graw-Hall, 1995.
- [78]- R. Weston, JR, H. A. Schwarz, **Chemical Kinetics**, Prentice-Hall, Inc., 1972.
- [79]-[www.Uniregensburg.De/Fakultaeten/Nat\\_Fak\\_IV/Organische\\_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Kv-e.htm](http://www.Uniregensburg.De/Fakultaeten/Nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Kv-e.htm) - 10k.
- [80]- [Http://www.Redwop.Com/Downlod/Cryviol.Pdf](http://www.Redwop.Com/Downlod/Cryviol.Pdf).
- [81]- [Http://www.Physchem.Ox.Ac.Uk/Msds/Cr/CrystalViolet.Htm](http://www.Physchem.Ox.Ac.Uk/Msds/Cr/CrystalViolet.Htm).
- [82]- D. A. Skoog, D. Arvid, **Fundamentals of Analytical Chemistry**, ed 6th, 1992.

## Abstract

### Part one:

A catalytic kinetic spectrophotometric method for the determination of trace amounts of iron (II) is described based on the catalytic effect of iron (II) on the reaction between crystal violet and sodium bromate in acidic medium. The reaction was monitored spectrophotometrically by measuring the absorbance at 630 nm. The variables that affected the reaction rate were investigated and the reaction conditions were established. Iron (II) can be determined in the range of 0.025-3.00  $\mu\text{g/ml}$  with a  $3\sigma$  detection limit of 0.025  $\mu\text{g/ml}$ . The proposed method was applied to the determination of iron (II) in the pharmaceutical products. The relative standard deviations for ten replicate determinations of 0.5, 1 and 1.5  $\mu\text{g/ml}$  iron (II) are 1.17%, 0.43% and 0.28% , respectively.

**Keywords: Iron, Crystal violet, Catalytic kinetic spectrophotometry**

### Part two:

A new, simple and sensitive kinetic spectrophotometric method is proposed for the determination of thiocyanate ion in biological and water samples. The procedure is based on the catalytic effect of thiocyanate on the sodium bromate — crystal violet (CV) system in acidic media. The decolorization of crystal violet by the reaction products was used to monitor the reaction spectrophotometrically at 630 nm. Under optimum conditions, thiocyanate can be determined in the range of 10 – 1250 ng/ml with a  $3\sigma$  detection limit of 6 ng/ml. The relative standard deviations for ten replicate determinations of 0.025, 0.50 and 1.00  $\mu\text{g/ml}$  thiocyanate are 4.36%, 3.04% and 1.1%, respectively. This method has been successfully used to the determination of thiocyanate content in smokers and non-smokers saliva and spiked water samples.

**Keywords: Thiocyanate, Crystal violet, Catalytic kinetic spectrophotometry**