

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده: علوم پایه

گروه: شیمی

اندازه گیری سینتیکی-اسپکتروفتومتری تیوسیانات بر اساس اثر بازداری آن در واکنش اکسایش متیل رد با برمات و اندازه گیری اسپکتروفتومتری پریدات بر اساس واکنش آن با متیلن گرین

دانشجو: نفیسه نمازی

استاد راهنما:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

استاد مشاور:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۸۷

تقدیم به روان پاک پدرم که اسوه صبر و بردباری بود

و

مادر مهربان و دلسوزم

و

همسر فداکار و فرزند دلبندم

## تشکر و قدردانی

مَنّت خدای را عَزّ و جَلّ که لطفش شامل حال اینجانب گشت تا گامی کوچک در گستره پهناور علم و معرفت بردارم و میسر گشت تا از چشمه سار زلال دانش و تجربه بزرگان و فرهیختگان بهره ای اندک برگیرم. به مصداق جمله " **من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق** " و به رسم ادب و احترام بر خود فرض می دانم که از زحمات و راهنمایی های کلیه معلمان و اساتید و دوستان دوران تحصیل و کسانی که در موفقیت من نقشی داشته اند تشکر و قدردانی کنم.

از زحمات اساتید فرزانه و بزرگوار آقایان دکتر باقریان و دکتر عرب که با راهنمایی ها و نظرات ارزنده شان نقش بسزایی در به ثمر رساندن این تحقیق داشته اند، صمیمانه سپاسگزارم و سلامتی و موفقیت همیشگی ایشان را از درگاه یزدان پاک خواستارم.

هم چنین از زحمات کارشناسان محترم آزمایشگاه شیمی، آقایان کلی، قربانی و سرکار خانم برنجی و

خانواده مهربانم و دوستان عزیزم که هر کدام به نوعی در پیشرفت من نقش داشته اند تشکر می کنم.

دانشجو تایید می نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد.

بهمن ۱۳۸۷

## اندازه گیری سینتیکی-اسپکتروفوتومتری تیوسیانات بر اساس اثر بازداری آن در واکنش

### اکسایش متیل رد با برمات

**چکیده:** در این پایان نامه یک روش سینتیکی-اسپکتروفوتومتری ساده و گزینش پذیر برای اندازه-گیری مقادیر کم تیوسیانات در آب، فاضلاب، دهان شویه و نمونه های بیولوژیکی ارائه شده است. روش بر اساس اثر بازداری تیوسیانات در واکنش متیل رد با سدیم برمات در محیط اسیدی می باشد. بی رنگ شدن متیل رد و کاهش جذب در طول موج ۵۱۸ نانومتر به عنوان سیگنال تجزیه ای انتخاب شد. در شرایط بهینه تیوسیانات در گستره غلظتی ۰/۲۰-۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر قابل اندازه گیری است. حد تشخیص روش ۱/۰ نانو گرم بر میلی لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای شش اندازه-گیری تکراری غلظتهای ۰/۰۵، ۰/۱۲ و ۰/۱۸ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات به ترتیب ۰/۴/۲، ۰/۲/۶ و ۰/۱/۵ به دست آمد. روش برای اندازه گیری تیوسیانات در نمونه های سنتزی و حقیقی با موفقیت به کار برده شد.

**کلمات کلیدی:** متیل رد، تیوسیانات، برمات، سینتیکی، اسپکتروفوتومتری.

أندازه گیری اسپکتروفوتومتری پریدات بر اساس واکنش آن با متیلن گرین و اندازه گیری غیر

مستقیم گلیسرول و اتیلن گلیکول با استفاده از واکنش مالاپرد

**چکیده:** در این پایان نامه یک روش اسپکتروفوتومتری ساده و سریع با گزینش پذیری بالا برای اندازه-

گیری مقادیر کم پریدات ارائه شده است. روش براساس واکنش متیلن گرین با پریدات در حضور یدید در

pH=5/0 و اندازه گیری کاهش جذب در طول موج ماکزیمم متیلن گرین، ۶۱۳ نانومتر می باشد. در این

روش اختلاف جذب شاهد و نمونه در طول موج ۶۱۳ نانومتر به عنوان سیگنال تجزیه ای انتخاب شد. اثر

پارامترهای مختلف بر روی حساسیت روش مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه منحنی

کالیبراسیون در گستره ۶/۰-۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات خطی است. حد تشخیص روش برابر

۰/۰۱۱ میکروگرم بر میلی لیتر می باشد. انحراف استاندارد نسبی روش برای شش اندازه گیری تکراری

غلظتهای ۰/۳۰، ۰/۵۰، ۱/۰، ۱/۵، ۴/۰ و ۵/۵ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات به ترتیب برابر ۳/۳۷٪،

۱/۹۸٪، ۱/۰۱٪، ۱/۳۴٪، ۰/۵٪ و ۰/۵۵٪ به دست آمد. اکثر کاتیونها و آنیونها تا ۱۰۰۰ برابر وزنی و یدات

تا ۲۰۰ برابر وزنی نسبت به پریدات هیچگونه مزاحمتی در اندازه گیری پریدات ایجاد نمی کنند. روش

ارائه شده برای اندازه گیری پریدات در نمونه های سنتزی و هم چنین اندازه گیری غیر مستقیم گلیسرول

در روغن زیتون و اتیلن گلیکول در ضد یخ با موفقیت به کار برده شد.

**لغات کلیدی:** پریدات، متیلن گرین، گلیسرول، اتیلن گلیکول، اسپکتروفوتومتری.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
-------	------

### فصل اول: مقدمه

۱-۱- تیوسیانات	۱
1-1-1- کاربرد های تیوسیانات	۲
1-1-1-1- کاربرد تیوسیانات در پزشکی	۲
1-1-2- مصارف تیوسیانات در کشاورزی	۳
1-1-3- مصارف دیگر تیوسیانات	۴
1-2-1-1- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری تیوسیانات	۵
1-2-1-1- روشهای اسپکتروفتومتری غیر سینتیکی	۶
1-2-2-1- روشهای اسپکتروفتومتری سینتیکی	۹
2-1- اهمیت و کاربرد پریدات	۱۱
1-2-1- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری پریدات	۱۳

### فصل دوم: تئوری

1-2- روشهای سینتیکی و کاربرد آن در شیمی تجزیه	۱۹
1-1-2- سینتیک چیست؟	۱۹
2-1-2- واکنشهای شیمیایی در شیمی تجزیه	۲۰
3-1-2- مقایسه روشهای سینتیکی و ترمودینامیکی	۲۱
1-3-1-2- برتری های روشهای سینتیکی بر ترمودینامیکی	۲۱
2-3-1-2- محدودیتهای روشهای سینتیکی	۲۳



- ۲۳ ----- ۴-۱-۲- طبقه‌بندی روشهای سینتیکی
- ۲۴ ----- ۵-۱-۲- سرعت واکنش شیمیایی
- ۲۸ ----- ۱-۵-۱-۲- فرم دیفرانسیلی
- ۲۸ ----- ۲-۵-۱-۲- فرم انتگرالی
- ۳۰ ----- ۲-۲- واکنشهای کاتالیزوری
- ۳۰ ----- ۱-۲-۲- پدیده کاتالیزور
- ۳۱ ----- ۲-۱-۲- مکانسیم‌های عمومی برای واکنشهای کاتالیزوری
- ۳۲ ----- ۲-۲-۲- واکنشهای کاتالیز شده با غیر آنزیمها
- ۳۳ ----- ۳-۲- روشهای اندازه‌گیری یک گونه منفرد به روش سینتیکی-کاتالیتیکی
- ۳۴ ----- ۱-۳-۲- روشهای انتگرالی
- ۳۵ ----- ۱-۱-۳-۲- روش تانژانت
- ۳۶ ----- ۲-۱-۳-۲- روش زمان ثابت
- ۳۷ ----- ۳-۱-۳-۲- روش زمان متغیر
- ۳۸ ----- ۲-۳-۲- روشهای دیفرانسیلی
- ۳۸ ----- ۱-۲-۳-۲- روش سرعت ابتدایی
- ۴۰ ----- ۲-۲-۳-۲- روش زمان ثابت
- ۴۱ ----- ۳-۲-۳-۲- روش زمان متغیر
- ۴۱ ----- ۴-۲- روشهای عملی مطالعه سینتیک واکنشها
- ۴۳ ----- ۵-۲- عوامل موثر بر سرعت واکنشها
- ۴۳ ----- ۱-۵-۲- اثر دما

- ۴۴-..... اثر غلظت واکنشگرها ۲-۵-۲
- ۴۵-..... اثر حلال ۳-۵-۲
- ۴۵-..... اثر قدرت یونی ۴-۵-۲
- ۴۶-..... واکنشها در محلول ۶-۲
- ۴۶-..... روشهای اسپکتروفتومتری ۱-۶-۲
- ۴۷-..... روشهای اندازه‌گیری که بر پایه تغییر سرعت واکنشهای کاتالیتیکی در محلول هستند ۷-۲
- ۴۷-..... کاربردهای بازداري ۱-۷-۲

### فصل سوم: بخش تجربی

- ۱-۳- اندازه‌گیری سینتیکی- اسپکتروفتومتری تیوسیانات براساس اثر بازداري آن در واکنش اکسایش متیل رد با برمات 49-.....
- 3 1-1- مواد شیمیایی مورد نیاز و تهیه محلولهای مورد نیاز-.....
- 49
- 50-..... دستگاههای مورد استفاده ۲-۱-3
- 51-..... رسم طیف جذبی ۳-۱-۳
- 51-..... بررسی وبهینه‌سازی متغیرهای موثر در واکنش ۴-۱-۳
- 53-..... روش کار در بهینه‌سازی ۱-۴-۱-۳
- 54-..... بررسی اثر نوع و غلظت اسید ۲-۴-۱-۳
- 55-..... بررسی اثر غلظت برمات ۳-۴-۱-۳
- 58-..... بررسی اثر غلظت متیل رد ۴-۴-۱-۳
- 59-..... بررسی اثر دما ۵-۴-۱-۳

- 63-..... بررسی اثر زمان ۶-۴-۱-۳
- 66-..... بررسی اثر قدرت یونی ۷-۴-۱-۳
- 67-..... شرایط بهینه ۵-۱-۳
- 68-..... رسم منحنی کالیبراسیون ۶-۱-۳
- 69-..... دقت و صحت روش ۷-۱-۳
- 69-..... حد تشخیص روش ۸-۱-۳
- 72-..... بررسی مزاحمت‌ها 9-۱-۳
- 73-..... رفع مزاحمت‌ها 10-۱-۳
- 74-..... کاربرد روش 11-۱-۳
- 74-..... تعیین مقدار تیوسیانات در نمونه‌های سنتزی آب ۱-11-۱-۳
- 75-..... تعیین مقدار تیوسیانات در آب دهان افراد سیگاری و غیر سیگاری ۲-۱۲-۱-۳
- 75-..... اندازه‌گیری تیوسیانات در دهان شویه ۳-11-۱-۳
- 7۷-..... اندازه‌گیری تیوسیانات در یک نمونه فاضلاب صنعتی ۴-11-۱-۳
- ۲-3-اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری پدیدات بر اساس واکنش آن با متیلن گرین و اندازه‌گیری غیرمستقیم گلیسرول و اتیلن گلیکول با استفاده از واکنش مالپرد 78-.....
- 78-..... 3-۱-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز و تهیه محلولهای مورد نیاز-.....
- 79-..... 2-2-3- دستگاههای مورد استفاده-.....
- 79-..... 3-2-3- رسم-..... طیف-..... جذبی

79 3-۲-۴- بررسی و بهینه سازی متغیرهای موثر- بر- اندازه- گیری- پدیدات

- 81- ----- ۴-۲-۳-۱- روش کار در بهینه سازی
- ۲-۴-۲-۳- بررسی اثر pH ----- و ----- نوع ----- بافر -----
- 82
- ۳-۴-۲-۳- بررسی اثر حجم بافر -----
- 86- ----- ۴-۴-۲-۳- بررسی اثر غلظت یدید -----
- ۵-۴-۲-۳- بررسی اثر غلظت متیلن گرین -----
- 6-4-2-3- بررسی اثر دما ----- 87
- 90
- 91- ----- ۷-۴-۲-۳- بررسی اثر قدرت یونی -----
- 93- ----- ۵-۲-۳- شرایط بهینه -----
- 93- ----- ۶-۲-۳- رسم منحنی کالیبراسیون -----
- 96- ----- ۷-۲-۳- تعیین مقدار پریدات و بررسی دقت و صحت روش -----
- 97- ----- ۸-۲-۳- حد تشخیص روش -----
- 98- ----- ۹-۲-۳- بررسی اثر مزاحمت ها -----
- 99- ----- ۱۰-۲-۳- بررسی کارایی روش -----
- 100- ----- ۱-۱۰-۲-۳- اندازه گیری پریدات در نمونه های سنتزی -----
- 100- ----- ۲-۱۰-۲-۳- اندازه گیری غیر مستقیم گلیسرول با استفاده از واکنش مالاپرد -----
- 102- ----- ۲-۱۰-۲-۳- الف- بررسی دقت و صحت روش -----
- 104- ----- ۲-۱۰-۲-۳- ب- اندازه گیری گلیسرول در روغن زیتون -----
- 104- ----- ۳-۱۰-۲-۳- اندازه گیری غیر مستقیم اتیلن گلیکول با استفاده از واکنش مالاپرد -----
- 107- ----- ۳-۱۰-۲-۳- الف- بررسی دقت و صحت روش -----

۳-۲-۱۰-ب- تعیین مقدار اتیلن گلیکول در ضد یخ ----- 107

### فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۴-۱- اثر بازداری تیوسیانات بر روی اکسایش متیل رد توسط برمات ----- 109

۴-۱-۲- نتایج حاصل از بهینه سازی ----- 111

۴-۱-۳- ارقام شایستگی روش ----- 113

۴-۱-۴- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود ----- 115

۴-۲- اندازه گیری اسپکتروفتومتری پریدات براساس واکنش آن با متیلن گرین و اندازه گیری غیر

مستقیم گلیسرول و اتیلن گلیکول با استفاده از واکنش مالاپرد ----- 116

۴-۲-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده -----

116 ۴-۲-۲- نتایج حاصل از بهینه سازی متغیرهای تجربی

117 ۴-۲-۳- ارقام شایستگی روش

119

۴-۲-۴- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود ----- ۱۲۰

منابع و مراجع ----- ۱۲۲

# فصل اول

## مقدمه

### 1-1- تیوسیانات

تیوسیانات که سولفوسیانات<sup>۱</sup> یا تیوسیانید<sup>۲</sup> نیز نامیده می‌شود آنیون  $SCN^-$  است. متداولترین ترکیبات آن نمکهای بی‌رنگ پتاسیم تیوسیانات و سدیم تیوسیانات هستند. تیوسیانات به خاطر شباهت واکنشهای آن با واکنشهای هالیدها در دسته هالیدها<sup>۳</sup> قرار می‌گیرد. شبه هالیدها موادی هستند که دارای دو یا چند اتم با خواص هالوژن مانند می‌باشند. شبه هالیدها شامل سیانید ( $CN^-$ )، سیانات ( $OCN^-$ )، تیوسیانات ( $SCN^-$ ) و آزید ( $N_3^-$ ) می‌باشند [1].

اکثر املاح فلزی آن به استثنای املاح سرب، جیوه و مس، در آب محلول می‌باشند. تیوسیانات در ابتدا به خاطر تولید کمپلکس قرمز رنگ با آهن، ردانید<sup>۴</sup> (برگرفته از کلمه یونانی به معنای رز) نامیده می‌شد.

این آنیون را می‌توان از واکنش سیانید با گوگرد یا تیوسولفات تولید کرد.



---

<sup>1</sup> Sulfocyanate

<sup>2</sup> Thiocyanide

<sup>3</sup> Pseudohalides

<sup>4</sup> Rodanide

بار منفی تیوسیانات تقریباً به طور مساوی بین گوگرد و نیتروژن تقسیم می‌شود پس تیوسیانات هم از طرف گوگرد و هم از طرف نیتروژن می‌تواند به عنوان نوکلئوفیل عمل کند. یونهای شبه هالیدها، لیگاندهای بسیار خوبی هستند، تیوسیانات هم از طرف گوگرد (برای فلزات نرم) و هم از طرف نیتروژن (برای فلزات سخت) می‌تواند تشکیل کمپلکس بدهد [1].

ترکیبات تیوسیانات به دو دسته آلی و معدنی تقسیم‌بندی می‌شوند که تیوسیاناتهای آلی، استر اسید تیوسیانیک ( $N \equiv H-S-C$ ) و تیوسیاناتهای معدنی، نمک این اسید می‌باشند.

## ۱-۱-۱- کاربردهای تیوسیانات

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

یون تیوسیانات به طور طبیعی در مایعات بدن انسان وجود دارد و مقدار آن بسته به رژیم غذایی و عوامل دیگر تغییر می‌کند.

تیوسیانات محصول سم‌زدایی شده سیانید در کبد است که با آنزیم رداناز<sup>۱</sup> کاتالیز می‌شود. این آنزیم بوسیله میتوکندری سلولهای زنده تولید می‌شود و واکنش تولید تیوسیانات را کاتالیز می‌کند [2] و [3].

از مهم‌ترین راههای ورود سیانید به بدن دود سیگار است. بنابراین اندازه‌گیری میزان تیوسیانات در افراد سیگاری (بویژه در آب دهان) یکی از راههای شناسایی این افراد از افراد غیر سیگاری است. میزان تیوسیانات در آب دهان افراد غیر سیگاری بین 0/5۰ تا ۲/۰ میلی مولار است و در افراد سیگاری حتی تا ۶/۰ میلی مولار هم می‌رسد. میزان آن در خون و ادرار کمتر از میزان آن در آب دهان است [4].

دلایل متعددی برای اهمیت اندازه‌گیری این آنیون در مطالعات کلینیکی وجود دارد همانند:

---

<sup>1</sup> Rhodanese

۱- میزان بالای تیوسیانات سبب جلوگیری از جذب ید در تیروئید و کاهش تولید هورمون تیروکسین می‌شود، پس احتمالاً سبب بیماری گواتر می‌شود به طوری که در بعضی مناطق با وجود مصرف نمک یددار، به علت استفاده از رژیم غذایی حاوی میزان زیاد تیوسیانات، بیماری گواتر<sup>۱</sup> شایع است [5 و ۸۲].

۲- یون تیوسیانات در آب دهان نقش ضد باکتریایی دارد و باعث کاهش پوسیدگی و خوردگی مواد پر کننده دندان می‌شود به طوری که میزان اضافی تیوسیانات به دهان شویه‌ها اضافه می‌کنند تا تیوسیانات موجود در آب دهان دوبرابر شود [۶ و 7].

۳- این آنیون در یددار شدن پروتئین اثر منفی دارد [8].

۴- در درمان بعضی از انواع خاص تیروئید و فشار خون نیز به کار می‌رود [9].

۵- کنترل و ارزیابی بیماران که بعد از جراحی قلب یا فشار خون بالا احتیاج به درمان طولانی مدت با سدیم نیتروپروساید<sup>۲</sup> دارند مهم است. این عامل تبدیل به  $SCN^-$  می‌شود [10].

۶- میزان زیاد تیوسیانات در بدن منجر به سرگیجه، آبریزش بینی و در نهایت کما می‌شود [11].

۷- اخیراً توانایی این یون به عنوان سم‌زدای مواد سرطان‌زا مورد بررسی قرار گرفته است [12].

### ۱-۱-۱-۲- مصارف تیوسیانات در کشاورزی

خیلی از گیاهان و محصولات گیاهی که به عنوان غذا در مناطق گرمسیری مصرف می‌شوند دارای گلیکوزیدهای سیانوژنی<sup>۳</sup> هستند. متابولیسم این غذاها مثل گردو و بادام و هم‌چنین ویتامین B<sub>12</sub> میزان تیوسیانات آب دهان را افزایش می‌دهند [12].

میزان تیوسیانات در بدن به طور عمده از غذا تأمین می‌شود. خوردن سبزیجاتی از دسته براسیکا<sup>۱</sup>

<sup>1</sup> Goiter

<sup>2</sup> Sodium nitroprusside

<sup>3</sup> Cyanogenic glucoside



[13] مثل شلغم، کلم پیچ و کلم قمری که شامل گلوکوسینولات<sup>۲</sup> [9] هستند یا شیر و پنیر که شامل تیوسیانات معدنی هستند [14] منابع این آنیون در بدن هستند.

از این آنیون در شیمی کشاورزی به عنوان از بین برنده علفهای هرز استفاده می‌شود [15]. لذا این آنیون هنگام بررسی کیفیت سبزیجات معین دارای اهمیت است.

### ۱-۱-۱-۳- مصارف دیگر تیوسیانات

از تیوسیانات به عنوان ردیاب نفت خام در زمینه‌های نفتی و برای بررسی توزیع تهنسسته‌های نفتی و ساختار چینه‌شناسی استفاده می‌شود [16].

تعدادی از تیوسیاناتهای آلی در مواد محافظت کننده و حشره‌کشها و فرآیند ولکانیزه شدن به کار می‌روند [7].

از آمونیوم تیوسیانات به عنوان یک ماده اولیه مهم در تهیه تیواوره، مواد خاموش کننده آتش، رنگری و چاپ منسوجات، پایداری گرمایی الیاف پلی‌استر و نرمی الیاف معین استفاده می‌شود [7 و 17].

هم‌چنین آمونیوم تیوسیانات به عنوان پوشش دهنده و عامل جلوگیری از خوردگی در محیط اسیدی در صنایع فولاد استفاده می‌شود [7]. بنابراین ارزیابی و اندازه‌گیری  $SCN^-$  در نمونه‌های آب و فاضلاب نیز اهمیت خاصی دارد. اهمیت اندازه‌گیری  $SCN^-$  در آب و فاضلاب نه تنها به خاطر خود  $SCN^-$  بلکه به این خاطر است که زمانی که فاضلابهای صنعتی حاوی این آنیون کلرینه شوند محصول سمی کلرید سیانوزن<sup>۳</sup> تشکیل می‌دهند [18]. در pHهای پایین آنیون تیوسیانات موجود در فاضلابها که به رودخانه‌ها

---

<sup>1</sup> Brassica

<sup>2</sup> Glucosinolate

<sup>3</sup> Cyanogen chloride

و آبهای طبیعی تخلیه شده‌اند، در حضور اکسیدانها تبدیل به سیانید می شود که این ماده ضررهای زیادی را به اکوسیستم آبی وارد می کند [19].

سدیم تیوسیانات بیشتر در تهیه الیاف پلی‌اکریلونیتریل به کار می‌رود. هم چنین از این ماده به عنوان جایگزین کلرید کلسیم که در مواد بتونی به کار می‌رود نیز استفاده می‌شود [7].

از تیوسیاناتها برای تولید جوهر و رنگدانه ، رنگ مو و باتری نیز استفاده می‌شود. هم چنین از این ماده در داروهای ضدتومور و ضد فشار خون بالا نیز استفاده می‌شود [7].

از تیوسیانات کلسیم برای تهیه مواد ساختمانی و از تیوسیانات مس (I) برای محافظت قسمتی از بدنه کشتی که در زیر آب است در برابر گیاهان دریایی استفاده می‌شود [7].

از این آنیون برای اندازه‌گیری غیر مستقیم گونه‌های دیگر مثل سولفید و مس [۲۰ و 21] نیز استفاده می‌شود. هم چنین این آنیون سیستم‌های جفت یون زیادی (کمپلکس سه تایی) تشکیل می‌دهد که برای اندازه‌گیری ترکیبات آلی و معدنی مختلفی به کار می‌رود.

آنیون تیوسیانات یک ماده کاهنده است و در تمام pH ها پایدار است [20] و با چندین کاتیون کمپلکس می‌دهد که شناخته شده‌ترین آنها کمپلکس قرمز خونی با آهن (III) است.

پس ارائه روشی ساده، ارزان، حساس و مطمئن برای اندازه‌گیری تیوسیانات با توجه به اهمیت آن ضروری است.

### 1-1-2- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه‌گیری تیوسیانات

در طی سالهای گذشته روشهای مختلفی برای اندازه‌گیری تیوسیانات به کار رفته‌اند که از آن جمله می توان به روشهای اسپکتروفتومتری [37-22,15]، اسپکتروفلوئورمتری [11]، پتانسیومتری با الکتروود یون گزین [38-41]، کروماتوگرافی گازی [42]، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا [43] و

الکتروفورز لوله موینه [13] اشاره کرد تعدادی از این روشها نیاز به وسایل گران قیمت و اپراتور ماهر دارند [11, 42 و 43] و تعدادی دیگر وقت گیر هستند و نیاز به مواد سمی دارند.

با توجه به اینکه روش پیشنهادی یک روش اسپکتروفتومتری می باشد لذا چکیده ای از کار های انجام شده به روش اسپکتروفتومتری در زیر آورده شده است.

### 1-1-2-1-1- روشهای اسپکتروفتومتری غیر سینتیکی

در سال ۱۹۸۷، اگراول<sup>۱</sup> و همکارانش یک روش ساده استخراج با حلال و اسپکتروفتومتری را برای تعیین مقادیر ناچیز  $SCN^-$  ارائه دادند. تیوسیانات به طور گزینش پذیر از سایر یونها بوسیله واکنش با جیوه (II) جدا می شود و مازاد جیوه (II) با استفاده از N- فنیل بنزوهیدروکسامیک اسید<sup>۲</sup> (PBHA) در pH برابر با ۶/۸ اندازه گیری و غلظت  $SCN^-$  محاسبه می شود. جیوه (II) سریعاً با PBHA در اتانول کمپلکس می دهد و سپس به داخل کلروفرم استخراج می شود. این روش در محدوده ۰/۰-۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات در طول موج ۵۵۰ نانومتر برای مقدار ثابت ۲۰/۰ میکرو گرم بر میلی لیتر از جیوه (II) از قانون بیر تبعیت می کند [۲۲].

در سال ۱۹۹۰، رای<sup>۳</sup> و همکارانش یک روش ساده، سریع و دقیق رنگ سنجی را برای اندازه گیری همزمان تیوسیانات و تیوسولفات ارائه کردند. این روش براساس احیای سیانولیتیکی تیوسولفات به تیوسیانات در حضور  $Cu^{2+}$  تحت شرایط قلیایی و اندازه گیری تیوسیانات تشکیل شده یا موجود در محیط بوسیله واکنش با نیترات آهن تحت شرایط اسیدی ( $HNO_3$ )، (که همراه با تشکیل یک رنگ قرمز-قهوه ای است) می باشد. شدت رنگ در طول موج ۴۶۰ نانومتر اندازه گیری می شود. با این روش مقادیر کم تیوسیانات با تیوسولفات و یا هر دوی آنها را می توان تعیین کرد [23].

<sup>1</sup> Agrawal

<sup>2</sup> N-phenyl benzohydroxamic acid

<sup>3</sup> Ray

در سال ۱۹۹۱، داس<sup>۱</sup> و همکارانش یک روش استخراج همراه با اسپکتروفتومتری جذب اتمی برای تعیین غیرمستقیم تیوسیانات در مایعات بیولوژیکی ارائه کردند. روش براساس تشکیل کمپلکس تیوسیانات با کمپلکس بازشیف مس (Cu(BPTC)) - که BPTC، ۲- بای پیریدین تیوسمی کاربازون<sup>۲</sup> است- و استخراج کمپلکس تشکیل شده با حلال ایزوآمیل استات<sup>۳</sup> در گستره pH= ۵/۲-۹/۰ و اندازه‌گیری غلظت مس در طول موج ۳۲۴/۷ نانومتر می‌باشد. سیگنال اندازه‌گیری شده برای مس متناسب با غلظت تیوسیانات می‌باشد. این روش در محدوده ۴/۷۰-۰/۱۰ میکرو گرم بر میلی لیتر تیوسیانات از قانون بیر تبعیت می‌کند و حد تشخیص آن ۴/۰ نانو گرم بر میلی لیتر است [24].

در سال ۱۹۹۲، میچیگامی<sup>۴</sup> و همکارانش یک روش ساده یون کروماتوگرافی را برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز تیوسیانات در آب دهان انسان و ادرار معرفی کردند. جداسازی و آشکارسازی به ترتیب روی یک ستون پوشیده شده باستیل دی متیل‌آمین و بوسیله دکتور ماورابنفش انجام شد و محلول سترات فاز متحرک آن بود. با این روش  $SCN^-$  به طور کامل از خیلی از آنیونهای آلی و غیر آلی موجود در نمونه‌های ادرار و آب دهان جدا شد [25].

در سال ۱۹۹۷، محمد و همکارانش یک روش کروماتوگرافی لایه نازک را برای اندازه‌گیری و جداسازی تیوسیانات در نمونه‌های آب دریا و رودخانه و فاضلاب گزارش کردند. در این روش یون تیوسیانات جدا شده بوسیله کروماتوگرافی لایه نازک به روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۴۶۰ نانومتر و با استفاده از محلول اسیدی  $FeCl_3$  به عنوان عامل رنگساز اندازه‌گیری می‌شود. این روش تا غلظت ۱/۸۴ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات از قانون بیر تبعیت می‌کند [15].

---

<sup>1</sup> Das

<sup>2</sup> 2-Benzoyl pyridine thiosemicarbazone

<sup>3</sup> Isoamyl acetate

<sup>4</sup> Michigami

در سال ۱۹۹۹، استادن<sup>۱</sup> و همکارانش یک روش تزریق متوالی را برای تعیین مقدار تیوسیانات گزارش کردند. این روش براساس اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری کمپلکس  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  می‌باشد. با این روش می‌توان ۲۴ نمونه را در یک ساعت با انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۱/۲٪ اندازه‌گیری نمود. این روش در محدوده ۲/۰-۱۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر از قانون بیر تبعیت می‌کند و حد تشخیص آن ۱/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. با این روش می‌توان مقادیر کم تیوسیانات را در نمونه‌های آب و فاضلاب اندازه‌گیری کرد [26].

در سال ۲۰۰۰، دیازگارسیا<sup>۲</sup> و همکارانش یک روش تزریق پیوسته را برای کنترل غلظت تیوسیانات در نمونه‌های فاضلاب ارائه کردند. در این روش سیستم تزریقی اسپکتروفتومتری براساس تشکیل کمپلکس بین آهن (III) و تیوسیانات برای تعیین کنترل غلظت  $\text{SCN}^-$  در فاضلاب کارخانه کک‌سازی به کار برده شده است. این روش در محدوده  $۹/۰ \times ۱۰^{-۵}$  تا  $۱/۰ \times ۱۰^{-۴}$  مولار تیوسیانات از قانون بیر تبعیت می‌کند [27].

در سال ۲۰۰۴ یک روش اسپکتروفتومتری برای تعیین تیوسیانات در پسابهای صنعتی و شهری گزارش شده است. این روش براساس واکنش رنگی تیوسیانات با وانادیم (V) و عامل کی‌لیت دهنده هیدروکسی N-N دی‌فنیل بنزآمید<sup>۳</sup> (HODPBA) و استخراج کمپلکس سبزرنگ در کلروفرم می‌باشد. حد تشخیص این روش ۶۶ نانوگرم بر میلی‌لیتر می‌باشد [28].

در سال ۱۹۹۲، گه<sup>۴</sup> و همکارانش تیوسیانات را با استفاده از اکسیداسیون آن به سولفات توسط یدات در محیط اسید سولفوریکی و اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری ید تولید شده به صورت تری‌یدید در طول موج

---

<sup>1</sup> Estaden

<sup>2</sup> Diaz-garcia

<sup>3</sup> Hydroxy N-N diphenyl benzamide

<sup>4</sup> Kohe

۳۵۰ نانومتر تعیین مقدار نمودند. اضافی یدات با یدید تولید تری یدید می نماید. با این روش تیوسیانات در ناحیه غلظتی  $5/2 \times 10^5 - 5/6 \times 10^7$  مول بر لیتر تعیین مقدار گردید [29].

#### ۱-۱-۲-۲- روشهای اسپکتروفتومتری سینتیکی

در سال ۱۹۹۳، یک روش تزریق در جریان پیوسته برای تعیین مقادیر کم تیوسیانات گزارش شده است. در این روش از اثر القایی آن در پیشرفت واکنش بین سدیم آزید و ید استفاده شده است. واکنش فوق به طریق تزریق در جریان پیوسته و با اندازه گیری میزان کاهش غلظت ید در طول موج ۳۴۹ نانومتر به روش اسپکتروفتومتری پیگیری شده است. با این روش می توان مقادیر در حد نانوگرم بر میلی لیتر تیوسیانات در نمونه های حقیقی نظیر آب و مایعات بیولوژیکی را با سرعت ۴۰ نمونه در ساعت به طریقه کاملاً اتوماتیک اندازه گیری نمود [30].

در سال ۱۹۹۴، یون تیوسیانات در نمونه های بیولوژیکی به روش سینتیکی-اسپکتروفتومتری تعیین مقدار شده است. این روش براساس اثر بازداری تیوسیانات بر سرعت واکنش پیروگالول قرمز<sup>۱</sup> با برمات در حضور نیتريت و در محیط اسید سولفوریک، در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و طول موج ۴۶۵ نانومتر می باشد. این روش در محدوده ۳۰۰/۰-۳۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر از قانون بیر تبعیت می کند و دارای حد تشخیص ۳/۲۷ نانوگرم بر میلی لیتر است [31].

در سال ۱۹۹۵ افخمی و همکارانش روشی سینتیکی-اسپکتروفتومتری را برای اندازه گیری مقادیر کم تیوسیانات در نمونه های بیولوژیکی ارائه کردند. این روش براساس اثر بازداری تیوسیانات بر واکنش

---

<sup>1</sup> Pyrogallol red

فروئین-پریدات می باشد. این روش در محدوده ۲۰۰/۰-۲۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر از قانون بیر تبعیت میکند و دارای حد تشخیص ۱۶/۰ نانوگرم بر میلی لیتر می باشد [32].

در سال ۲۰۰۴ مدرکیان و همکارانش روشی سینتیکی-اسپکتروفتومتری را برای اندازه گیری مقادیر کم تیوسیانات در نمونه های بیولوژیکی گزارش کرده اند. این روش بر اساس اثر بازداری تیوسیانات بر واکنش برمات با متیل اورانژ<sup>۱</sup> در محیط اسیدی می باشد. در طی واکنش متیل اورانژ بی رنگ می شود و جذب با گذشت زمان در طول موج ۵۲۵ نانومتر کاهش می یابد. تیوسیانات در محدوده  $2/0 \times 10^{-7}$  تا

$4/0 \times 10^{-4}$  مولار از قانون بیر تبعیت میکند و حد تشخیص روش  $7/0 \times 10^{-8}$  مولار می باشد [33].

در سال ۲۰۰۵ تعیین سینتیکی-اسپکتروفتومتری تیوسیانات براساس اثر کاتالیزوری آن بر واکنش اکسیداسیون متیلن بلو<sup>۲</sup> با پتاسیم برمات در محیط اسیدی گزارش شده است. در نتیجه اکسایش، محلول بی رنگ می شود و جذب با زمان، کاهش می یابد. تیوسیانات در دامنه ۵/۰ تا ۱۸۰ نانوگرم بر میلی لیتر از قانون بیر تبعیت می کند و حد تشخیص روش ۳/۸ نانوگرم بر میلی لیتر می باشد [34].

در سال ۲۰۰۶ افخمی و همکارانش یک روش سینتیکی-اسپکتروفتومتری را برای تعیین همزمان سیانید و تیوسیانات ارائه کردند. روش براساس اختلاف سرعت واکنش بین سیانید و تیوسیانات با کلرامین-T<sup>۳</sup> در  $pH=4/0$  و دمای  $30^{\circ}C$  می باشد. در این روش از حداقل مربعات جزیی یا PLS برای تعیین همزمان استفاده شده است که محدوده خطی برای سیانید و تیوسیانات به ترتیب

۹۰۰/۰-۱۰/۰ و ۱۲۰۰/۰-۵۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده است. حد تشخیص روش برای سیانید و تیوسیانات به ترتیب ۸/۷ و ۲۵/۰ نانوگرم بر میلی لیتر می باشد [35].

<sup>1</sup> Methyl orange

<sup>2</sup> Methylene blue

<sup>3</sup> Chloramin-T

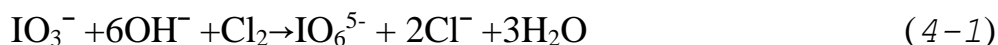
در سال ۲۰۰۶ عرب و همکارانش یک روش سینتیکی-اسپکتروفوتومتری را برای تعیین مقدار تیوسیانات در نمونه‌های بیولوژیکی ارائه کردند. این روش براساس اثر بازداری تیوسیانات بر واکنش متاکرزول پرپل<sup>۱</sup> با سدیم پریدات در حضور پتاسیم برمید و در محیط اسیدی می‌باشد. این روش در محدوده ۰/۰۲-۰/۸۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر از قانون بیر تبعیت می‌کند و حد تشخیص آن ۵/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر گزارش شده است [36].

در سال ۲۰۰۷ انصافی و همکارانش یک روش سینتیکی-اسپکتروفوتومتری برای اندازه‌گیری همزمان تیوسیانات و سولفید در نمونه‌های آبی ارائه کردند. این روش بر اساس اثر کاتالیزوری این گونه‌ها بر واکنش ید و آزید می‌باشد. در این روش از سیستم غیر خطی مولفه‌های اصلی- شبکه عصبی موجی<sup>۲</sup> برای روش کالیبراسیون چند متغیره استفاده گردید. تیوسیانات در محدوده ۶۰/۰-۷۰۰/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر از قانون بیر تبعیت میکند [37].

## 1-2- اهمیت و کاربرد پریدات

پریدات به صورت یون‌های  $\text{IO}_4^-$  (متا پریدات) یا  $\text{IO}_6^{5-}$  (ارتوپریدات) وجود دارد که از پریدیک اسید مشتق می‌شوند [۱].

پریدات‌ها می‌توانند بوسیله اکسیداسیون  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}_2$  یا  $\text{I}^-$  در محلول آبی ساخته شوند. فرآیند صنعتی ساخت آن شامل اکسیداسیون یدات به صورت الکتروشیمیایی، با استفاده از آند (دی اکسید سرب) و یا با استفاده از کلر می‌باشد [45].



<sup>1</sup> Meta crosole purple

<sup>2</sup> Principal component-wavelet neural network



قدرت اکسندگی پریداتها با pH تغییر می کند. در محلولهای اسیدی یکی از قویترین عوامل اکسنده به

حساب می آیند ولی در محلولهای قلیایی قدرت اکسندگی آنها از هیپوکلریت هم کمتر است .



1)

محلولهای پریدیک اسید با خیلی از ترکیبات آلی حاوی گروههای هیدروکسی، کربونیل و آمین واکنش

داده و تولید یدات و ترکیبات آلی اکسید شده می کنند [۴۴].

پریداتهای بیشتر فلزات تهیه شده اند که مهمترین آنها نمکهای سدیم و پتاسیم می باشند. سدیم متا-

پریدات  $\text{NaIO}_4$  در محلولهای آبی پایدار است. حلالیت نمکهای سدیم و پتاسیم آن دقیقاً عکس همدیگر

است با وجودی که نمک سدیم به آسانی در آب و محلولهای اسیدی حل می شود و در محلول سود قوی

نامحلول است، حلالیت نمک پتاسیم  $\text{KIO}_4$  در آب کم و در محلول سود قوی خیلی زیاد می

باشد [۴۴].

پریدیک اسید در محیطهای خنثی و اسیدی ضعیف به صورت  $\text{IO}_4^-$  و هم چنین به چندین شکل

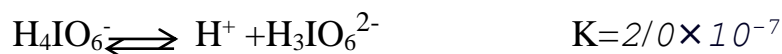
آبپوشیده وجود دارد. تعادلهای اصلی در محلولهای اسیدی عبارتند از :



(7-1)



(8-1)



(9-1)

مهمترین کاربردی که پریدات دارد، اکسایش انتخابی ترکیبات آلی حاوی برخی گروههای عاملی است. شکستن پیوند کربن - کربن بوسیله پریدات در ترکیباتی که حاوی گروههای هیدروکسیل یا کربونیل مجاور هستند، اولین بار بوسیله مالاپرد<sup>۱</sup> تشریح شد [۴۶-۴۷].

ترکیبات حاوی گروههای عاملی فوق یا آلفا- هیدروکسی آمینها، در اثر واکنش با پریدات متحمل اکسیداسیون همراه با گسستن پیوند کربن - کربن می شوند که حلقه های ۵ و ۶ عضوی ساکارید با گروههای دی آل<sup>۲</sup> مجاور تشکیل می شود و هم چنین آلدئید نیز یکی دیگر از محصولات این واکنش می باشد. به علت کمی بودن واکنش اکسیداسیون اطلاعات با ارزشی از طبیعت و میزان محصولات و مقدار پریدیک اسید مصرف شده حاصل می شود [۴۷].

یکی دیگر از کاربردهای مهم پریدات، اکسایش ترکیبات معدنی است. در محیط اسیدی این آنیون یکی از چندین واکنشگری است که می تواند سریعاً و به طور کمی  $Mn^{2+}$  را به پرمنگنات تبدیل کند [۴۸،۴۵].

پریدات هم چنین به عنوان ماده اولیه در واکنشهای ردوکس در روشهای سینتیکی - کاتالیتیکی نیز به کار می رود.

با توجه به کاربرد گسترده پریدات در اکسایش ترکیبات آلی و معدنی، ارائه روشی گزینش پذیر، حساس و ساده برای اندازه گیری آن ضروری است.

### ۱-۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری پریدات

<sup>1</sup> Malaprade

<sup>2</sup> Diol

روشهای مختلفی مثل روشهای اسپکتروفتومتری [۴۹-۵۱ و ۵۳]، اسپکتروفلوئوریمتری [۵۸]، کروماتوگرافی [۶۰] و تیتراسیون [۵۲] برای اندازه گیری یون پریدات به کار رفته است که در زیر به تعدادی از این روشها اشاره می کنیم.

در سال ۱۹۸۵ یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه گیری مقادیر ناچیز یدات و پریدات در محیط آبی ارائه شده است. این روش براساس واکنش پارا-فنیلن دی آمین<sup>۱</sup> با این گونه ها در محیط اسیدی و تشکیل گونه صورتی - قرمز با طول موج ماکزیمم ۵۲۰ نانومتر می باشد [۴۹].

در سال ۱۹۸۶ یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه گیری پریدات ارائه شده است. در این روش از دو واکنشگر بیس تیوسمی کاربازون فتالیمید<sup>۲</sup> و ۳و۱- ایندانیون بیس تیو سمی کاربازون<sup>۳</sup> استفاده شده است. واکنشگر اول با پریدات در محیط اسیدی محصول زرد رنگ با طول موج ماکزیمم ۴۱۰ نانومتر می دهد. واکنشگر دوم توسط پریدات در محیط اسیدی اکسید شده و محصول قرمز رنگ با ماکزیمم طول موج ۵۲۰ نانومتر می دهد برای واکنشگر اول و پریدات قانون بیر در محدوده ۶/۰ - ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر صادق است و برای واکنشگر دوم و پریدات در محدوده ۲۰/۰ - ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر صادق است [۵۰].

در سال ۱۹۸۷ ورما<sup>۴</sup> و همکارانش روشی اسپکتروفتومتری را برای اندازه گیری پریدات ارائه کردند. این روش براساس واکنش پریدات با آمودیا کوئین دی هیدرو کلراید<sup>۵</sup> در بافر فسفاتی با pH=8/0 و استخراج گونه تشکیل شده به داخل کلروفرم و اندازه گیری جذب آن در طول موج ۴۴۲ نانومتر می باشد. این روش در محدوده ۶۰/۰ - ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات از قانون بیر تبعیت می کند. از این واکنش برای اندازه گیری غیر مستقیم تارتاریک اسید از طریق واکنش ما لاپرد نیز استفاده شده است.

<sup>1</sup> P-phenylenediamine

<sup>2</sup> Bisthiosemicarbazones of phthalimide

<sup>3</sup> 1,3-Indandione bisthiosemicarbazone

<sup>4</sup> Verma

<sup>5</sup> Amodiaquine dihydrochloride

یدات در این روش تا نسبت ۱۰۰ برابر وزنی نسبت به پریدات هیچگونه مزاحمتی در اندازه گیری پریدات ایجاد نمی کند [۵۱].

در سال ۱۹۸۸ یک روش تیتراسیون فتومتری برای اندازه گیری پریدات ارائه شده است. در این روش از محلول  $Fe^{2+}$  در محلول اسید فسفریک برای آشکارسازی و اندازه گیری پریدات در طول موج ۴۸۰ نانومتر استفاده شده است. این روش در محدوده ۱۰/۰-۱/۵ میلی گرم پریدات از قانون بیرتبعیت می کند و حد تشخیص روش ۰/۰۵ میکروگرم بر میلی لیتر می باشد [۵۲].

در سال ۱۹۸۹ یک روش تزریق جریان پیوسته به همراه آشکار سازی اسپکتروفتومتری برای تعیین مقدار پریدات ارائه شده است. این روش براساس واکنش پریدات با سالیسیل آلدئیدگوانیل هیدرازون<sup>۱</sup> (SAG) می باشد. در اثر این واکنش در  $pH=9/2$  محصولی تولید می شود که در طول موج ۴۹۵ نانومتر دارای جذب است. این روش در محدوده ۵۰/۰-۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات از قانون بیر تبعیت می کند و حد تشخیص آن ۰/۳۵ میکروگرم بر میلی لیتر است [۵۳].

در سال ۱۹۸۹ روشی که ترکیبی از تزریق جریان پیوسته و کمی لومینسانس<sup>۲</sup> است برای اندازه گیری پریدات ارائه شده است. این روش بر اساس واکنش پریدات با پیروگالول و اندازه گیری نشر کمی لومینسانس ماده تولید شده می باشد. این روش برای اندازه گیری غیر مستقیم اتیلن گلیکول نیز به کار رفته است. حد تشخیص روش ۳۵۰/۰ نانوگرم پریدات می باشد [۵۴].

در سال ۱۹۹۴ یک روش ولتامتری برای اندازه گیری پریدات ارائه شده است. در این روش از الکتروود پلاتین چرخان استفاده می شود و پریدات در دو سیستم ایستا و تزریق پیوسته اندازه گیری می شود. در سیستم ایستا در محدوده  $4/2 \times 10^{-4} - 4/0 \times 10^{-5}$  مولار و در سیستم تزریقی در محدوده  $1/0 \times 10^{-5}$

<sup>1</sup> Salycilaldehyde guanylhydrazone

<sup>2</sup> Chemiluminescence

تا  $10^{-4} \times 10$  مولار پریدات منحنی کالیبراسیون خطی است [۵۵].

در سال ۱۹۹۶ یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه گیری پریدات و یدات ارائه شده است. این روش بر اساس استخراج جفت یون پریدات و تترا فنیل آمونیوم یدید در  $\text{pH}=4/0$  به داخل کلروفرم و اندازه گیری جذب در طول موجهای ۵۰۹ و ۳۵۸ و ۲۸۸ نانومتر می باشد. این روش در تجزیه نمونه های آبی با موفقیت به کار رفته است [۵۶].

در سال ۱۹۹۷ روشی اسپکتروفتومتری برای اندازه گیری پریدات و یدات ارائه شده است. این روش بر پایه استخراج پریدات به محلول ۴- متیل ۲- پنتانول در  $\text{pH}=4/0$  و با استفاده از امیلورید<sup>۱</sup> می باشد. سپس جذب محلول در طول موج ۳۵۴ نانومتر اندازه گیری می شود. این روش در محدوده ۱۰/۰ - ۰/۰۱ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات از قانون بیر تبعیت می کند [۵۷].

در سال ۱۹۹۸ جی<sup>۲</sup> و همکارانش یک روش اسپکتروفلوئوریمتری را برای اندازه گیری پریدات گزارش کردند. این روش بر اساس اکسایش تیامین توسط پریدات و تولید ترکیب فلئورسان تیوکروم می باشد. این واکنش با  $\text{Mn}^{2+}$  کاتالیزور می شود. این روش در محدوده  $5/0 \times 10^{-7} - 1/8 \times 10^{-5}$  مولار از قانون بیر تبعیت می کند و حد تشخیص روش  $2/6 \times 10^{-7}$  مولار می باشد. یدات در این روش تا ۱ برابر وزنی نسبت به پریدات در اندازه گیری پریدات مزاحمت ایجاد نمی کند [۵۸].

در سال ۱۹۹۹ انصافی و همکارانش یک روش فتومتری را برای اندازه گیری پریدات ارائه کردند. این روش بر اساس واکنش پریدات با گالوسیانین در  $\text{pH}=4/8$  می باشد. پیشرفت واکنش به روش فتومتری و از طریق اندازه گیری جذب مخلوط واکنش در طول موج ۶۲۰ نانومتر دنبال می شود. در شرایط بهینه منحنی کالیبراسیون در محدوده ۲/۲۰-۰/۰۲ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات خطی است و حد تشخیص

<sup>1</sup> Amiloride

<sup>2</sup> Jie

روش ۷/۰ نانوگرم بر میلی لیتر پریدات می باشد. یدات در این روش تا ۵۰ برابر وزنی نسبت به پریدات در اندازه گیری پریدات مزاحمت ایجاد نمی کند [۵۹].

در سال ۲۰۰۰ محمد و همکارانش یک روش کروماتوگرافی-یدومتری را برای جداسازی و اندازه گیری یدید و اکسی آنیونهای مربوطه ارائه کردند. این روش بر اساس بازداري یون پریدات روی لایه های جاذب یکتایی<sup>۱</sup> می باشد و استون فاز متحرک آن است [60].

در سال ۲۰۰۱ افخمی و همکارانش یک روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری را برای اندازه گیری پریدات ارائه کردند. این روش براساس واکنش اکسایشی-کاهشی پریدات با فروئین در محیط اسیدی می باشد که با  $Mn^{2+}$  کاتالیزور می شود. واکنش با کاهش جذب در طول موج ۵۱۰ نانومتر دنبال می شود. این روش در محدوده ۵/۰-۰/۴۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات از قانون بیر تبعیت می کند و حد تشخیص آن ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر است. از این روش برای اندازه گیری غیر مستقیم اتیلن گلیکول و گلیسرول بر طبق واکنش مالاپرد استفاده شده است. در این روش یدات تا ۱ برابر وزنی نسبت به پریدات در اندازه گیری پریدات مزاحمتی ایجاد نمی کند [۶۱].

در سال ۲۰۰۱ افخمی و همکارانش، یک روش اسپکتروفتومتری را برای اندازه گیری سیستم سه گانه پریدات، یدات و برمات ارائه کردند. این روش بر اساس واکنش این گونه ها با یدید و تشکیل ید در pH های مختلف می باشد. جذب ید آزاد شده در سه pH مختلف در طول موج ۳۵۲ نانومتر اندازه گیری می شود. در  $pH=6/0$  تنها پریدات با یدید واکنش می دهد. در  $pH=3/3$  پریدات و یدات و در  $pH=1/0$  هر سه گونه با یدید واکنش می دهند. این روش برای اندازه گیری هر کدام از این گونه ها به تنهایی نیز به کار می رود که در این صورت در محدوده ۸/۰-۰/۰۵ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات از قانون بیر تبعیت می کند [۶۲].

---

<sup>1</sup> Single-adsorbent layers

در سال ۲۰۰۱ انصافی و همکارانش یک روش اسپکتروفلوئوریمتری را برای اندازه گیری پریدات ارائه کردند. روش براساس واکنش پریدات با آلیزارین نیوی بلو<sup>۱</sup> در محلول بازی می باشد. این روش در محدوده ۵/۰-۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات از قانون بیر تبعیت می کند و حد تشخیص آن ۰/۰۸ میکروگرم بر میلی لیتر است. پریدات در این روش تا ۵۰ برابر وزنی نسبت به پریدات مزاحمتی در اندازه گیری پریدات ایجاد نمی کند [۶۳].

در سال ۲۰۰۳ افخمی و همکارانش یک روش سینتیکی-اسپکتروفوتومتری را با استفاده از روش افزایش استاندارد نقطه - اچ<sup>۲</sup>، برای اندازه گیری همزمان پریدات - برمات ویدات - برمات گزارش کردند. این روش بر اساس تفاوت بین سرعت واکنش این گونه ها با دید در محیط اسیدی می باشد. این روش در محدوده ۰/۱-۱/۲ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات از قانون بیر تبعیت می کند [۶۴].

در سال ۲۰۰۴ قاسمی و همکارانش، روش کالیبراسیون تک متغیره و چند متغیره را برای اندازه گیری همزمان پریدات و پریدات در آب ارائه کردند. روش براساس واکنش پریدات و پریدات با پیروگالول قرمز در محیط اسید سولفوریک می باشد. کاهش جذب پیروگالول قرمز در طول موج ۴۷۰ نانومتر اندازه گیری می شود. این روش در محدوده ۱۴/۰-۰/۱ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات از قانون بیر تبعیت می کند [۶۵].

در سال ۲۰۰۵ یک روش اسپکتروفوتومتری برای اندازه گیری پریدات ارائه شده است. روش بر اساس واکنش پریدات با دید در محیط اسیدی و در حضور آزور بی<sup>۳</sup> می باشد. دید تولید شده در این واکنش آزور بی را بی رنگ می کند و جذب در طول موج ۶۴۴ نانومتر اندازه گیری می شود. در شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در محدوده ۰/۲-۵/۵ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات خطی است و حد تشخیص

---

<sup>1</sup> Alyzarin navy blue

<sup>2</sup> H-point standard addition method

<sup>3</sup> Azure B

روش ۰/۰۷ میکروگرم بر میلی لیتر می باشد. یدات در این روش تا کمتر از ۱ برابر وزنی نسبت به پیریدات در اندازه گیری پیریدات مزاحمتی ایجاد نمی کند [۶۶].

در سال ۲۰۰۷ یک روش اسپکتروفتومتری به همراه کروماتوگرافی گازی برای اندازه گیری پیریدات از طریق واکنش مالاپرد ارائه شده است. در این روش از واکنشگرهای ۳- (۲' متوکسی فنوکسی) ، ۲۱- پروپان دی آل و فنیل پروپانول آمین در واکنش مالاپرد استفاده می شود و واکنش در مدت ۵ دقیقه کامل می شود و محصول ۲- (۲' متوکسی فنوکسی) استالدئید و بنزالدئید تولید می شود. در این روش از ریز استخراج با قطره<sup>۱</sup> و ریز استخراج با قطره همراه با فضای فوقانی<sup>۲</sup> استفاده شد که روش ریز استخراج با قطره همراه با فضای فوقانی روشی ارزاتر و سریعتر و حساستر است و اجازه اندازه گیری پیریدات در محدوده ۰/۰۱-۰/۰۱ میلی گرم بر لیتر پیریدات را می دهد و حد تشخیص آن ۱/۵۵ میکروگرم بر لیتر می باشد [۶۷].

## فصل دوم

### تئوری

---

<sup>1</sup> Drop microextraction

<sup>2</sup> Head space-drop microextraction



## 2-1- روشهای سینتیک و کاربرد آن در شیمی تجزیه

### 2-1-1- سینتیک چیست؟ [۸۳]

واژه سینتیک، اندازه‌گیری سرعت واکنشهای شیمیایی را در ذهن تداعی می‌کند.

علم شیمی عمدتاً به بررسی واکنشهای شیمیایی می‌پردازد، در نتیجه علمی که سرعت واکنشهای شیمیایی را بررسی کند از جایگاه مهمی برخوردار است. علم سینتیک علاوه بر تعیین سرعت واکنشها به مکانیزم واکنشها نیز می‌پردازد.

علم سینتیک در تعیین مکانیزم واکنشها نقش کلیدی دارد و به پرسشهایی که ترمودینامیک برای آنها توضیح قابل قبولی ندارد همانند سوالات زیر پاسخ می‌دهد:

- واکنشگرها چه مدت زمانی برای تولید محصولات صرف می‌کنند؟

- خصوصیات مواد حد واسط که در طی واکنش تشکیل و از بین می‌روند، چیست؟

- چه انرژی‌هایی در تشکیل و مصرف مواد حدواسط شرکت می‌کنند؟

اغلب روشهای تجزیه‌ای جدید براساس پارامترهای سینتیک، که با محاسبه سرعت واکنش با توجه به تغییرات غلظت برخی واکنشگرها یا محصولات با زمان تعیین می‌شود، استوار هستند.

### 2-1-2- واکنشهای شیمیایی در شیمی تجزیه

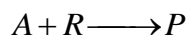
امروزه مطالعه و کاربرد واکنشهای شیمیایی در فاز محلول قسمت اعظمی از شیمی تجزیه را تشکیل می‌دهد. در واقع برخی از روشها و تکنیکهای تجزیه‌ای براساس اندازه‌گیری یک خاصیت فیزیکی یا شیمیایی سیستم یا اجزای شیمیایی موردنظر می‌باشد. در این راستا اندازه‌گیریهای تجزیه‌ای به دو روش صورت می‌گیرند: [68]

۱- روشهای سینتیکی

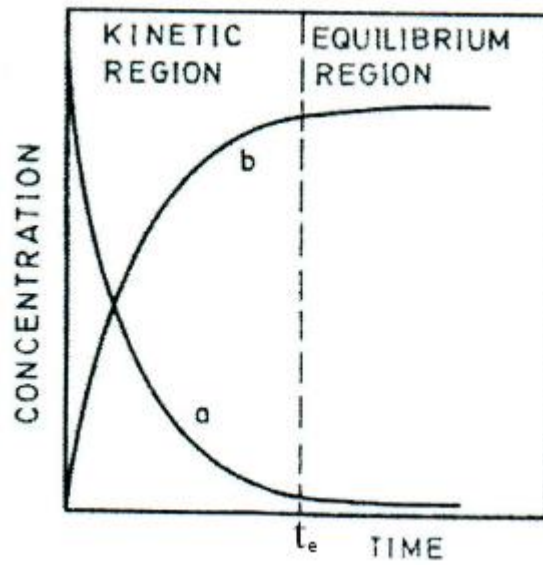
۲- روشهای ترمودینامیکی یا تعادلی

روشهای تجزیه‌ای سینتیکی و ترمودینامیکی با هم متفاوت هستند در روشهای سینتیکی اندازه‌گیریها تحت شرایط دینامیک صورت می‌گیرد که غلظت واکنش دهنده‌ها و محصولات به عنوان تابعی از زمان در حال تغییر است.

روشهای تعادلی اندازه‌گیریها در زمانی صورت می‌گیرند که سیستم به تعادل رسیده است. شکل (۱-۲) تمایز بین دو روش فوق را برای واکنش کلی زیر نشان می‌دهد.



$A, R, P$  به ترتیب بیانگر غلظت گونه مورد اندازه‌گیری، واکنشگر و محصول می‌باشند. در روشهای تعادلی اندازه‌گیری در زمانهای بعد از  $t_e$  انجام می‌گیرد که غلظت واکنشگرها و محصول ثابت است و سیستم به تعادل رسیده است. اندازه‌گیریهای سینتیکی در فاصله زمانی صفر تا  $t_e$  انجام می‌شوند که در این زمان غلظت محصول و واکنشگرها پیوسته در حال تغییر است.



شکل (۱-۲): تغییرات غلظت واکنشگر (a) و محصولات (b) مربوط به یک واکنش شیمیایی با زمان

نواحی سینتیکی و ترمودینامیکی در شکل مشخص شده اند

## ۲-۱-۳- مقایسه روشهای سینتیکی و ترمودینامیکی [85]

### ۲-۱-۳-۱- برتری های روشهای سینتیکی بر ترمودینامیکی

۱) روشهای سینتیکی گزینه پذیرایی بیشتری دارند؛ به دو دلیل:

الف): اندازه گیری سینتیکی یک اندازه گیری نسبی است. تنها تغییرات سیگنال گونه مورد بررسی در واکنش اندازه گیری می شود. در نتیجه گونه های دیگر موجود در واکنش و عوامل دستگامی در بزرگی مطلق سیگنال مورد بررسی تأثیر می گذارند و از نمونه ای به نمونه دیگر تغییر می کنند ولی در طول واکنش تغییر نمی کنند و مزاحمتی ایجاد نمی کنند. (نسبت به روشهای تعادلی)

ب): شرایط می تواند طوری تنظیم شود تا فقط سهم سینتیکی یک گونه در طی زمان اندازه گیری وجود داشته باشد. به عنوان مثال، وقتی یک واکنش مزاحم و سریع وجود دارد، اندازه گیری های تجزیه ای را می توان پس از به تعادل رسیدن واکنش مزاحم انجام داد. همچنین واکنش و شرایط اندازه گیری اغلب

طوری تنظیم می‌شود که معادله سرعت ساده باشد و سرعت اندازه‌گیری شده یا هر کمیت مناسب دیگری به طور مستقیم به غلظت آنالیت وابسته باشد. به طور معمول غلظت واکنشگرها به اندازه کافی بالا انتخاب می‌شوند تا واکنش شبه درجه یک و وابسته به غلظت آنالیت در مراحل اولیه واکنش باشد.

۲) بسیاری از واکنشهای در حال تعادل، در اندازه‌گیری 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 می‌یابد از طرف دیگر ممکن است این واکنشها به قدر کافی کمی نباشند (ثابت تعادل کوچکی داشته باشند). لذا در این شرایط اندازه‌گیریهای سینتیکی ترجیح داده می‌شوند و اشکالات واکنشهایی با ثابت تعادل نامناسب، واکنشهای کند، حذف واکنشهای جانبی و واکنشهای برگشتی را با اندازه‌گیری سرعت اولیه واکنش می‌توان برطرف نمود.

۳) روشهای سینتیکی در مورد واکنشهای کاتالیزوری (به خصوص آنزیمی)، از روشهای ترمودینامیکی مشابه انتخابی تر می‌باشند و کاتالیزور تنها هنگامی که بر سرعت واکنش اثر می‌گذارد قابل اندازه‌گیری است. پس روشهای سینتیکی برای اندازه‌گیری کاتالیزورها مناسب هستند.

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

## ۲-۱-۳-۲- محدودیت‌های روش‌های سینتیکی

(۱) سرعت واکنش بایستی در گستره مناسبی باشد. نیمه عمرهایی در محدوده چند میلی‌ثانیه تا دهها دقیقه مختص روش‌های سینتیکی است. حد پایین زمان بوسیله زمان لازم برای مخلوط کردن واکنشگرها تعیین می‌شود. همچنان که حد بالای زمان توسط دریافت<sup>۱</sup> دستگاه یا زمان مورد نیاز برای اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای تعیین می‌شود.

(۲) شرایط واکنش همانند دما، pH و غلظت واکنشگرها بایستی به دقت کنترل شود، زیرا این عوامل اثر زیادی بر روی سرعت واکنش دارند (نسبت به اثر آنها در روش‌های تعادلی). زیرا در این اندازه‌گیریها قسمتی از واکنش مورد توجه قرار می‌گیرد. (تغییرات در جذب اندازه‌گیری شده خیلی کمتر از جذب نهایی موجود در تعادل است)

(۳) حد تشخیص و نسبت سیگنال به نویز (S/N) در روش‌های سینتیکی نامطلوبتر از روش‌های تعادلی است اما در اغلب موارد به علت بالا بودن انتخاب‌پذیری روش‌های سینتیکی حد تشخیص روش‌های سینتیکی برابر یا بهتر از حد تشخیص روش‌های تعادلی است.

## ۲-۱-۴- طبقه‌بندی روش‌های سینتیکی

روش‌های سینتیکی را می‌توان براساس معیارهایی از قبیل شیمی واکنش‌های به کار گرفته شده، طریقه مخلوط کردن محلول واکنش دهنده‌ها و روش‌های اندازه‌گیری تقسیم‌بندی نمود. براساس شیمی واکنش‌های به کار رفته می‌توان روش‌های سینتیکی را به دو بخش سیستم‌های هموزن و سیستم‌های غیر هموزن تقسیم‌بندی کرد. هر کدام از این سیستم‌ها را می‌توان به دسته‌های کوچکتر تقسیم‌بندی کرد که این تقسیم‌بندی در جدول (۱-۲) خلاصه شده است [69].

---

<sup>1</sup> Drift

جدول (۱-۲): مقایسه روشهای سینتیکی بر اساس شیمی واکنشهای به کار رفته

## ۲-۱-۵- سرعت واکنش شیمیایی [70]

۱- سیستم‌های هموزن

۱-۱- روشهای کاتالیزوری

۱-۱-الف- روشهای آنزیمی از آنزیمهای محلول استفاده می‌کنند.

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

۱-۲- روشهای غیر کاتالیزوری

۱-۲-الف- تعیین یک جزء تنها

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

۱-۳- روشهای لومینسانس شیمیایی

۲- سیستم‌های غیر هموزن

۲-۱- روشهای سینتیکی بر مبنای واکنش‌های الکترودی

۲-۲- روشهای آنزیمی که از آنزیم‌های تثبیت شده استفاده می‌کنند

سرعت واکنش با توجه به تعداد مولهای مواد مصرف شده یا تشکیل شده در واحد حجم در واحد زمان

واکنش تعریف می‌شود:

$$\text{rate} = \pm \frac{dc_i}{dt} \quad \text{رابطه (۱-۲)}$$

$C_i$  غلظت گونه  $i$  به عنوان واکنش دهنده یا محصول می‌باشد. علامت منفی معرف مصرف گونه مورد نظر

و علامت مثبت معرف تشکیل آن است.

در طی انجام فرآیند، غلظت واکنش‌دهنده‌ها و محصولات و سرعت تغییر این غلظتها نیز تغییر می‌کند و هنگامی که واکنش کامل می‌شود این سرعت به صفر می‌رسد. یک مفهوم تجزیه‌ای مهم در سینتیک شیمیایی مربوط به ارتباط بین غلظتها و سرعت تغییر غلظتها است. بنابراین زمان همیشه یک نقش اساسی در اندازه‌گیری‌های سینتیکی ایفا می‌کند. به همین دلیل تکرار صحیح شرایط واکنش دارای اهمیت است.

معادله سرعت یک واکنش معادله‌ای است که سرعت واکنش را در هر لحظه به غلظتهای تمام مواد موثر واکنش ارتباط می‌دهد.

به عنوان مثال برای واکنش تک مرحله‌ای زیر داریم:



$$\text{سرعت} = \frac{d[p]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{رابطه (۲-۲)}$$

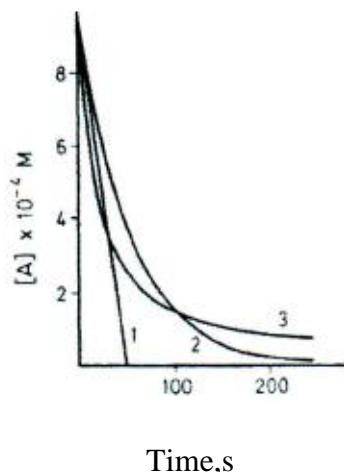
در این معادله  $k$  ثابت سرعت است و به دما و فشار بستگی دارد. ثابت سرعت بیان کننده سرعت واکنش در واحد غلظت هر واکنش دهنده می‌باشد. سرعت واکنش یک کمیت مثبت است که در هر لحظه توسط رابطه (۲-۲) داده می‌شود. معادله سرعت یک معادله دیفرانسیلی است که توسط رابطه (۲-۲) ارائه شده و توضیح دهنده رابطه بین سرعت واکنش و غلظت مواد موثر در سرعت واکنش می‌باشد.

مجموع توانهای  $[A]$  و  $[B]$  در معادله (۲-۲) درجه واکنش نامیده می‌شود. درجه واکنش یک پارامتر تجربی بوده و از نظر عددی می‌تواند برابر با واحد، بزرگتر از واحد یا کسری باشد.

اگر مقدار اضافی از یکی از واکنشگرها مورد استفاده قرار گیرد (مثلاً  $B$ )، تغییرات غلظت آن ناچیز است

و در معادله (۲-۲) می‌توان [B] را در ثابت k ادغام کرد. واکنش به صورت شبه درجه یک نسبت به A و شبه درجه صفر نسبت به B در نظر گرفته می‌شود یعنی:

$$\frac{d[p]}{dt} = k'[A] \quad k' = k[B] \quad (۳-۲) \text{ و } (۴-۲)$$



شکل (۲-۲): تغییرات غلظت واکنشگر A با زمان برای واکنش‌هایی با درجه متفاوت نسبت به A (۱) درجه صفر، (۲) درجه یک و (۳) درجه دو

شکل (۲-۲) تغییرات غلظت A را بر حسب زمان برای واکنش‌هایی با درجات متفاوت نسبت به این واکنشگر نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمودار به صورت منحنی‌های لگاریتمی در حال کاهش است. شیب در هر نقطه سرعت واکنش را به دست می‌دهد (به جز در مورد واکنش درجه صفر که به صورت خط مستقیمی است، زیرا شیب با پیشرفت واکنش تغییر نمی‌کند).

جدول (۲-۲) معادلات ریاضی سینتیکی را برای واکنش‌های برگشت‌ناپذیر شبه درجه صفر، درجه یک، درجه دو و درجه n همراه با معادلات نیمه عمر و واحدهای ثابت سرعت ارائه می‌دهد. همه معادلات در دو فرم انتگرالی و دیفرانسیلی داده شده‌اند.



جدول (۲-۲): معادلات سینتیکی مربوط به واکنشهای ساده غیر برگشتناپذیر

Order			Differential form	Integral form	Half-life	Units of k
n	a	b				
0	0	0	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$[A]_0 - [A]_t - kt$	$[A]_0/2k$	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
1	1	0	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt^{(*)}$	$(\ln 2)/k$	$\text{s}^{-1}$
2	1	1	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$	$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0[B]_t}{[B]_0[A]_t} = kt$	$\frac{1}{k([B]_0 - [A]_0)} \ln \left( 2 - \frac{[A]_0}{[B]_0} \right)$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
2	2	0	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$	$1/k[A]_0$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
-1	-1	0	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{-1}$	$\frac{1}{2} ([A]_0^2 - [A]_t^2) = kt$	$3[A]_0^2/8k$	$\text{mol}^2 \text{L}^{-2} \text{s}^{-1}$
n	n	0	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$	$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = kt$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$	$\text{mol}^{-(n-1)} \text{L}^{(n-1)} \text{s}^{-1}$

واکنشهای درجه اول واکنشهایی هستند که در شیمی تجزیه بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. با اضافه کردن مقدار اضافی از همه واکنشگرها به جز یکی از آنها می‌توان سرعت واکنش را با آن جزء کنترل کرد. در این شرایط واکنش شبه درجه یک به دست می‌آید:

$$\frac{d[p]}{dt} = k'[A] \quad \text{رابطه (۲-۵)}$$

عبارت غلظت در معادله (2-5) می‌تواند توسط یک کمیت قابل اندازه‌گیری متناسب با غلظت جایگزین شود. تغییر در غلظت واکنشگر یا محصول را می‌توان به عنوان تابعی از زمان با استفاده از یک کمیت فیزیکی تجزیه‌ای دنبال کرد.

برای به دست آوردن معادله سرعت یک سیستم ارائه شده بایستی درجه واکنش برای متغیرهای متفاوت موثر بر روی فرایند تعیین شود. این کار را می‌توان به دو روش انجام داد.

(۱) استفاده از فرم انتگرالی معادله سرعت

۲) استفاده از فرم دیفرانسیلی معادله سرعت

به عنوان یک قاعده، روشهای دیفرانسیلی که مستلزم اندازه گیری سرعت واکنش آغازی (tan) هستند برای تعیین درجه های جزئی استفاده می شوند. اما روشهای انتگرالی بیشتر برای به دست آوردن ثابتهای سرعت استفاده می گردند.

### ۲-۱-۵-۱- فرم دیفرانسیلی

فرم دیفرانسیلی معادله سرعت شبه درجه یک (با درجه جزئی n) به صورت زیر است:

$$\text{سرعت} = \tan \alpha = -\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^n \quad \text{رابطه (۲-۶)}$$

A گونه ای است که درجه جزئی برای آن تعیین می شود و  $k_A$  ثابت سرعت درجه n ام برای این گونه است. با لگاریتم گرفتن از معادله فوق داریم:

$$\log(\tan \alpha) = \log k_A + n \log [A] \quad \text{رابطه (۲-۷)}$$

رابطه حاصل معادله خط مستقیمی با شیب n و عرض از مبدأ  $\log k_A$  می باشد.

در عمل تعیین درجه جزئی هر واکنشگر موثر در سیستم با تغییر دادن غلظت آن گونه، در حالیکه غلظت گونه های موثر دیگر ثابت و زیاد است، اندازه گیری می شود.

### ۲-۱-۵-۲- فرم انتگرالی

با انتگرال گیری از معادلات سرعت اولیه، نمودارهای مطلوبتری نسبت به رسم غلظت بر حسب زمان

حاصل می‌شود. انتگرال‌گیری از معادله سرعت برای واکنشی که نسبت به A درجه اول است به فرم زیر می‌باشد.

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k_A t \quad \text{رابطه (۸-۲)}$$

و با تبدیل ln به log داریم:

$$-0.4343 k_A t \log[A]_0 = \log[A]_t \quad \text{رابطه (۹-۲)}$$

که در آن  $[A]_0$  غلظت اولیه گونه A و  $[A]_t$  غلظت گونه مورد نظر پس از گذشت زمان t از واکنش و  $k_A$  ثابت سرعت واکنش است. رابطه (۸-۲) به شکل نمایی به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_A t} \quad \text{رابطه (۱۰-۲)}$$

اگر واکنش توسط محصول دنبال شود، روابط (۸-۲) و (۹-۲) بایستی اصلاح شوند.

در نتیجه معادله (۸-۲) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\ln([P]_\infty - [P]_t) = \ln[P]_\infty - k_A t \quad \text{رابطه (۱۱-۲)}$$

که در آن  $[P]_t$  و  $[P]_\infty$  به ترتیب غلظت محصول در زمان t و مدت زمان کافی برای اینکه واکنشگر A به محصول تبدیل شود ( $[A]_0 = [P]_\infty$ ) می‌باشد.

برای ساده‌ترین نوع واکنش درجه دوم معادلات انتگرالی سرعت به صورت رابطه (۱۲-۲) می‌باشد.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^2 \quad \text{رابطه (۱۲-۲)}$$

با انتگرال گیری داریم:

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k_A t \quad \text{رابطه (۲-۱۳)}$$

معادلات (۲-۸)، (۲-۱۱) و (۲-۱۳) معادلات انتگرالی سرعت نامیده می‌شوند.

## ۲-۲-واکنشهای کاتالیزوری

### ۲-۲-۱-پدیده کاتالیزور

یکی از راههای سریع کردن یک واکنش آهسته، اضافه کردن مقدار کمی از یک کاتالیزور است. طبیعت شیمیایی یک کاتالیزور بسیار گسترده است و در نتیجه انواع متفاوت از فلزات، غیر فلزات و ترکیبات آلی (که شامل آنزیمها هم می‌شود) اثر کاتالیزوری نشان می‌دهند و سرعت برخی واکنشها در محیط آبی را افزایش می‌دهند. این پدیده به نام کاتالیزور هموژن شناخته می‌شود. اگر یک فاز جامد (همانند یک الکتروود) یا به طور کلی یک سیستم دو فازی وجود داشته باشد کاتالیزور هتروژن نامیده می‌شود.

علت استفاده وسیع از کاتالیزورهای شیمیایی در روشهای سینتیکی، که به عنوان دلیل اولیه برای عمومیت آنهاست، این حقیقت می‌باشد که سرعت واکنش کاتالیز شده به صورت مستقیم به غلظت کاتالیزور وابسته است. این واقعیت امکان پیشرفت و توسعه روشهای خیلی حساس برای اندازه‌گیری فلزات و غیر فلزات را با استفاده از خاصیت کاتالیزوری آنها فراهم می‌کند. دلیل حساسیت بالای این روشها عدم مصرف کاتالیزورهاست.

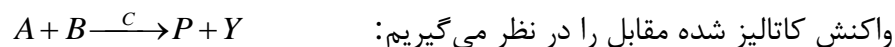
کاتالیزور ماده‌ای است که سرعت واکنش شیمیایی را بدون تغییر در انرژی استاندارد گیبس آن افزایش دهد. کاتالیزور دارای چندین ویژگی است:

- ۱) کاتالیزور از لحاظ شیمیایی در انتهای واکنش بدون تغییر باقی می‌ماند.
- ۲) مقدار خیلی کم از کاتالیزور اغلب برای افزایش سرعت واکنش کافی است.

۳) کاتالیزور بر روی موقعیت تعادل در واکنش برگشت پذیر اثری ندارد.

در فرایند کاتالیزوری، انرژی فعالسازی به این علت کاهش می یابد که مکانسیم واکنش در حضور کاتالیزور عوض شده و کاتالیزور به صورت پیوسته طی یک فرایند چرخه ای در یکی از مراحل واکنش تولید می شود به گونه ای که غلظت کاتالیزور در طی واکنش ثابت است.

### ۲-۱-۲-۲- مکانسیم های عمومی برای واکنشهای کاتالیزوری

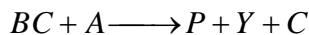
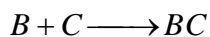


سرعت واکنش در اثر عمل کاتالیزور (C) افزایش پیدا می کند. معمولاً کاتالیزورها به دو طریق عمل می کنند [71].

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

۲- با یکی از واکنشگرها (مثلاً A) واکنش داده، محصول واکنش P و شکل فعال شده ای از کاتالیزور را ایجاد می کند.

در حالت اول کمپلکس کاتالیزور-واکنشگر (BC) با واکنشگر دیگر (A) برهمکنش کرده و محصول واکنش تولید شده و کاتالیزور دوباره تولید می شود:



از این دو واکنش، واکنش اول سریعتر از واکنش دوم صورت می گیرد بنابراین واکنش دوم، مرحله تعیین کننده سرعت (R.D.S)<sup>۱</sup> خواهد بود. با این وجود در برخی از فرایندها (اغلب واکنش های آنزیمی)، عکس این موضوع رخ داده و مرحله اول در حالت پایا، مرحله تعیین کننده سرعت است.

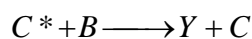
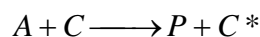
در این مکانسیم عدد اکسایش کاتالیزور تغییر نمی کند و شبیه مکانسیم واکنش اکسایش توسط

---

<sup>۱</sup> Rate determination step

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 و پروکسو هستند کاتالیز می‌شوند. کمپلکسهای ناپایدار پروکسو تشکیل شده سریعاً به رادیکالهایی نظیر HO و HO<sub>2</sub> تجزیه می‌شود که این رادیکالها به عنوان اکسید کننده در واکنش عمل می‌کنند.

در حالت دوم کاتالیزور با جزء A واکنش داده و محصول P و شکل فعال شده کاتالیزور (C\*) را تولید می‌کند که (C\*) در مرحله بعدی با B واکنش داده و C, Y را تولید می‌کند. محصول واکنش تولید شده و کاتالیزور دوباره تولید می‌شود:



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

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

الف) پتانسیل سیستم کاتالیتیکی،  $E_C$ ، بایستی بسیار مثبت‌تر از سیستم P/A بوده و بسیار منفی‌تر از

$$E_{B/Y} > E_C > E_{P/A} \text{ (مثلاً)}$$

ب) بایستی برهمکنش بین A و B از نظر سینتیکی مجاز نباشد حتی اگر این برهمکنش از نظر ترمودینامیکی مجاز باشد. بعلاوه باید واکنش بین فرم فعال شده کاتالیزور و B بسیار سریع باشد.

## ۲-۲-۲- واکنشهای کاتالیز شده با غیر آنزیمها [72]

معادلات سرعت برای واکنشهای کاتالیز شده توسط ترکیباتی غیر از آنزیمها معادلات ساده‌ای نظیر

معادله (۲-۱۲) و (۲-۱۳) است. این معادلات شامل برهمکنشهایی نظیر ردوکس، کمی لومینسانس، اسید-باز و واکنش‌های تشکیل کمپلکس است.

واکنش‌های ردوکس معمولاً پرکاربردترین واکنش‌های شناساگر در روشهای کاتالیتیکی-سینتیکی است و به طور عمده شامل اکسید کننده‌هایی همانند پراکسید هیدروژن، اکسیژن اتمسفر، برومات، پریدات، یدات، یونهای پروکسی دی‌سولفات، آهن (III) و کروم (IV) و احیاء کننده‌های غیر آلی نظیر قلع (II)، ارسنیک (III) و احیاء کننده‌های آلی متنوع نظیر آمین‌ها، فنول‌ها و رنگهای آزو هستند. کاتالیزورها به طور معمول یونهای فلزات چند والانسی با اربیتالهای d اشغال نشده می‌باشند و می‌توانند با یکی از اجزاء واکنش شناساگر تشکیل کمپلکس دهند. فقط تعداد کمی از آنیونهای غیرآلی دارای فعالیت کاتالیتیکی هستند. در میان آنها، یدید، نیتريت، سولفید و برمید و غیره به عنوان معمولترین کاتالیزورها استفاده می‌شوند.

### 2-3- روشهای اندازه‌گیری یک گونه منفرد به روش سینتیکی-کاتالیتیکی

کاربرد هر روش سینتیکی برای اندازه‌گیری یک کاتالیزور، مستلزم رسم تغییر خاصیت اندازه‌گیری شده به صورت تابعی از زمان می‌باشد که این کار به صورت اتوماتیک یا نیمه اتوماتیک انجام می‌پذیرد. منحنی‌های حاصل بسته به این که محصول واکنش یا واکنشگر دنبال شود ممکن است افزایشی یا کاهشی باشند. پس منظور کاتالیزور با استفاده از یک منحنی درجه‌بندی که با روشی مناسب برای هر مورد به دست می‌آید، تعیین می‌شود.

روشهای سینتیکی برحسب درجه سینتیکی واکنش شناساگر، به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شوند:

۱- روشهای دیفرانسیلی یا شبه درجه صفر

۲- روشهای انتگرالی یا شبه درجه یک و دو و مرتبه یک

با هر دو روش تکنیکهای تانژانت، زمان متغیر و زمان ثابت می‌توانند به کار روند. روش تانژانتی در نوع دیفرانسیلی به روش سرعت ابتدایی معروف است.

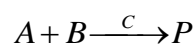
در این طبقه‌بندی روشهای مبتنی بر منحنی‌های سینتیکی یا اندازه‌گیریهای دوره القایی نیز قرار می‌گیرند. (جدول ۲-۳)

جدول (۲-۳): طبقه بندی روشهای سینتیکی

روشهای دیفرانسیلی
- سرعت ابتدایی (تانژانتی)
- زمان ثابت
- زمان متغیر
روشهای انتگرالی
- زمان ثابت
- زمان متغیر
براساس منحنی‌های سینتیکی
براساس اندازه‌گیری دوره القایی

برای واکنشهای کاتالیز شده اغلب از روشهای دیفرانسیلی و انتگرالی استفاده می‌شود که در زیر بحث شده است.

### ۲-۳-۱- روشهای انتگرالی



برای واکنش کاتالیز شده زیر:



معادله سرعت به صورت زیر است:

$$\text{Rate} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A][C]_0 + k_1[A] \quad \text{رابطه (۱۴-۲)}$$

$$\text{Rate} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k([A]_0 - [P])[C]_0 + k_1([A]_0 - [P]) \quad \text{رابطه (۱۵-۲)}$$

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

کاتالیز شده و کاتالیز نشده می‌باشند.

وقتی نتوان از  $[P]$  در مقابل  $[A]_0$  در معادله (۱۵-۲) صرف نظر کرد، با انتگرال‌گیری از معادله (۱۵-۲)

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

$$\ln \frac{[A]_1}{[A]_2} = (k[C]_0 + k_1)(t_2 - t_1) \quad \text{رابطه (۱۶-۲)}$$

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

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]} = (k[C]_0 + k_1)t \quad \text{رابطه (۱۷-۲)}$$

وقتی واکنش از طریق یکی از واکنشگرها دنبال می‌شود،  $t_1$  می‌تواند مخالف صفر باشد. این معادلات

اصول روشهای تانژانت، زمان ثابت و زمان تغییر هستند که در زیر شرح داده خواهند شد.

### ۲-۳-۱-۱- روش تانژانت

از معادله (۱۷-۲) می‌توان رابطه زیر را به دست آورد:

$$\log([A]_0 - [P]) = \log[A]_0 - \left(\frac{1}{2.303}\right)(k[C]_0 + k_1)t \quad \text{رابطه (۱۸-۲)}$$

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

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

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

۱- چون مقدار محصول تولید شده در ضمن اندازه‌گیری کم است، واکنش برگشت سرعت خالص را به طور جزئی کاهش می‌دهد.

۲- اندازه‌گیری سرعت اولیه دقیق‌تر از اندازه‌گیری سرعت در زمانهای طولانی است، زیرا سرعت در شروع واکنش بیشتر بوده و لذا نسبت علامت به نوبه بهبود می‌یابد.

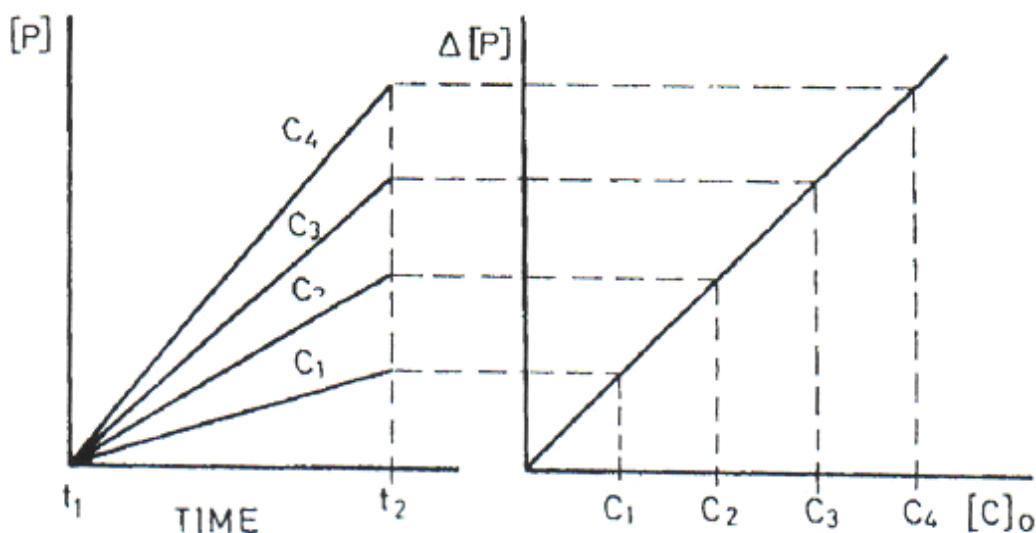
۳- برای واکنشهایی که دارای ثابت‌های تشکیل کوچک هستند می‌توان از این روش استفاده کرد.

### ۲-۱-۳- روش زمان ثابت

از معادله (۲-۱۶) و با فرض اینکه  $\Delta t$  مقدار ثابتی است داریم:

$$\ln \frac{[A]_1}{[A]_2} = \Delta(\ln[A]) = k'[C]_0 + k_1 \Delta t \quad \text{رابطه (۲-۱۹)}$$

که  $k_1 = k\Delta t$ ،  $k' = k_1\Delta t$  است. با رسم منحنی  $\Delta(\ln[A])$  در مقابل  $[C]_0$  در مقدار ثابتی از  $[A]_0$  منحنی درجه‌بندی به دست می‌آید (شکل ۲-۳).



شکل (۲-۳): روش زمان ثابت

اگر واکنش به جای از بین رفتن A توسط اطلاعات مربوط به محصول واکنش (P)، دنبال شود و اگر  $t_1=0$  باشد آن گاه  $[A]_t = [A]_0$  ،  $[A]_2 = [A]_0 - [P]$  ، بوده داریم.

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]} = k'[C]_0 + k_1 \quad \text{رابطه (۲-۲۰)}$$

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

اینک و کروچ 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 شوند.

### ۲-۳-۱-۳- روش زمان متغیر

با فرض اینکه  $\Delta[A]$  ثابت باشد، از معادله (۲-۱۶) نتیجه می شود:

$$\frac{1}{\Delta t} = k'[C]_0 + k'' \quad \text{رابطه (۲-۲۱)}$$

که در آن  $k'' = k/\Delta(\ln[A])$  و  $k'_1 = k_1/\Delta(\ln[A])$  است. این معادله در مواردی که واکنش از طریق واکنشگر یا از طریق محصول دنبال می‌شود معتبر است. اغلب منحنی کالیبراسیون با رسم منحنی  $\frac{1}{\Delta t}$  به

عنوان تابعی از غلظت‌های استاندارد کاتالیزور به دست می‌آید. نشان داده شده است که خطای اندازه‌گیری

کاتالیزور وقتی کمترین مقدار است که نسبت  $\frac{[A]_1}{[A]_2}$  برابر با  $e$  باشد.

رابطه فوق در این حالت اساس اندازه‌گیری کاتالیزور است. در عمل برای رسم منحنی کالیبراسیون، حد معینی برای پارامتر مورد اندازه‌گیری (مثلاً جذب) در نظر گرفته می‌شود. سپس زمانهای لازم برای رسیدن

به چنین حدی در غلظت‌های متفاوت و معلومی از کاتالیزور اندازه‌گیری می‌شود. از رسم  $\frac{1}{\Delta t}$  در مقابل

غلظت کاتالیزور منحنی کالیبراسیون به دست می‌آید.

### ۲-۳-۲- روشهای دیفرانسیلی

این روشها شامل واکنشهای شبه درجه صفر هستند و اندازه‌گیریها در شروع فرآیند، یعنی زمانی که تغییرات غلظت مواد اولیه یا محصولات واقعاً قابل صرفنظر کردن هستند انجام می‌شود.

### ۲-۳-۲-۱- روش سرعت ابتدایی

اگر اندازه‌گیریها در ابتدای واکنش انجام شوند،  $[P]$  در مقایسه با  $[A]_0$  در رابطه (۲-۱۵) ناچیز خواهد

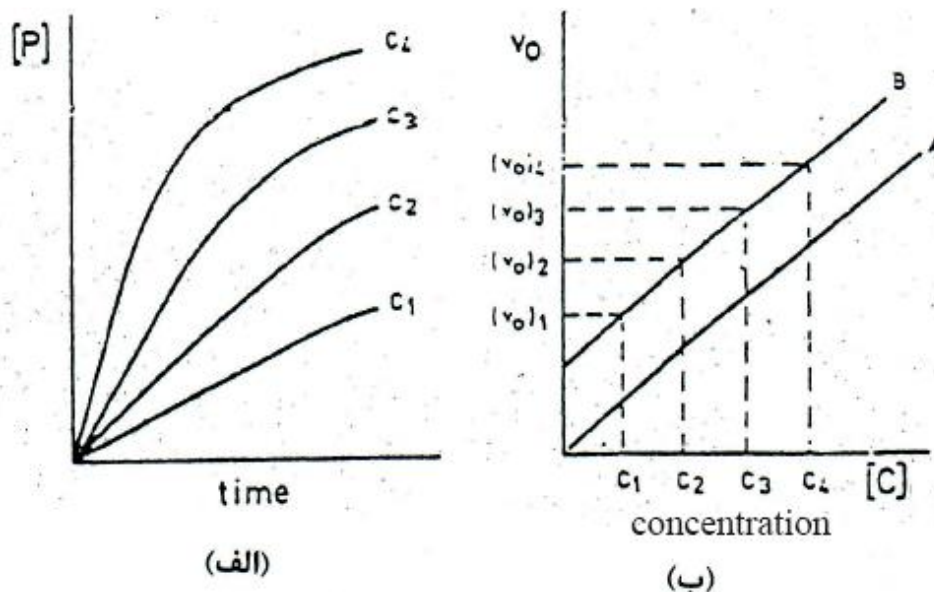
بود.

$$[P] = k([A]_0[C]_0 + k_1[A]_0)t = k'[C]_0t + k'_1t \quad \text{رابطه (۲-۲۳)}$$

که  $k' = k[A]_0$  و  $k'_1 = k_1[A]_0$  است. تغییر غلظت P برای خاصیت اندازه‌گیری شده، به صورت تابعی از زمان یک خط راست است (شکل ۲-۴-الف)، که اساس اندازه‌گیری در این روش می‌باشد. این روش، روش تانژانتی نیز خوانده می‌شود زیرا شیب خط حاصل فقط تابعی از غلظت کاتالیزور بوده و از معادله عمومی زیر تبعیت می‌کند:

$$V_0 = \frac{d[p]}{dt} = \tan \alpha = \frac{\Delta[p]}{\Delta t} = k'[C]_0 + k'_1 \quad \text{رابطه (۲-۴)}$$

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



شکل (۲-۴): روش سرعت ابتدایی

اشکال عمده این روش، اندازه‌گیری شیب ابتدایی است که در هر روش گرافیکی باعث بروز خطا می‌شود. این روش مزیت‌هایی نیز دارد. از آن جمله می‌توان گفت که چون مقدار محصول تولید شده در ضمن اندازه‌گیری کم است، واکنش برگشت سرعت خالص را به طور جزئی کاهش می‌دهد. پیچیدگی حاصل از واکنش‌های آهسته‌تر معمولاً حداقل هستند. غلظت واکنشگر به مقدار کمی تغییر می‌کند و از سینتیک شبه درجه صفر پیروی می‌شود. برای واکنش‌هایی که سرعت‌های آنها در این محدوده قابل استفاده است، اندازه‌گیری سرعت اولیه دقیق‌تر از اندازه‌گیری سرعت در زمان‌های طولانی است، زیرا سرعت در شروع واکنش بیشتر بوده و لذا نسبت علامت به نوبه بهبود پیدا می‌کند و در نهایت برای واکنش‌هایی که دارای ثابت‌های تشکیل کوچک بوده و برای واکنش‌های تعادلی مناسب نیستند، می‌توان از این روش استفاده کرد.

### 2-3-2- روش زمان ثابت

در این روش ماده اولیه یا محصول در یک زمان از پیش تعیین شده بعد از شروع واکنش اندازه‌گیری می‌شود. در این صورت معادله (2-23) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta[P] = (k'[C] + k_1)\Delta t = k'[C]_0 \Delta t + k_1 \Delta t \quad (2-25)$$

اگر  $\Delta t$  ثابت باشد، غلظت کاتالیزور مستقیماً با تغییر در غلظت محصول واکنش شناساگر متناسب خواهد بود.

اینگل و کروچ نشان دادند که در واکنش‌های برگشت پذیر نیز  $\Delta[P]$  و  $[C]$  متناسب هستند و روش زمان ثابت هم از نظر تئوری و هم از نظر عملی برای واکنش‌های شبه درجه یک ترجیح داده می‌شود.

## ۲-۳-۲-۳-روش زمان متغیر

این روش که روش غلظت ثابت نیز نامیده می‌شود، مستلزم اندازه‌گیری زمان لازم جهت حصول یک تغییر از پیش تعیین شده در محلول می‌باشد. برای این تکنیک معادله (۲-۲۵) به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\frac{1}{\Delta t} = \frac{k'[C]_0 + k_1'}{\Delta[P]} \quad (2-26)$$

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  $k_1'/\Delta[P]$  و عرض از مبدا آن  $k'/\Delta[P]$  است. اگر سرعت واکنش غیر کاتالیزروزی ناچیز باشد ( $k_1' = 0$ ) در این صورت رابطه (۲-۲۶) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{1}{\Delta t} = k'' [C]_0, \quad k'' = \frac{k_1'}{\Delta[P]}$$

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

## ۲-۴-روشهای عملی مطالعه سینتیک واکنشها

برای بررسی سینتیک یک واکنش و تعیین سرعت آن، لازم است که تغییرات غلظت یکی از واکنش دهنده ها و یا محصولات نسبت به زمان دنبال گردد. برای اندازه‌گیری غلظت یک‌گونه در زمانهای مختلف می‌توان از روشهای شیمیایی یا فیزیکی شیمیایی استفاده کرد. روشهای تجزیه شیمیایی تنها برای

واکنشهای خیلی کند قابل استفاده هستند. برای مطالعه واکنشهایی که در سرعت قابل ملاحظه انجام می‌گیرند لازم است پیشرفت آنها به یکی از روشهای زیر متوقف شود:

- ۱- بوسیله سرد کردن ناگهانی مخلوط واکنش از طریق قرار دادن 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 می‌شود.
- ۳- توسط افزایش ناگهانی یک ماده که با یکی از واکنشگرها خیلی سریع وارد واکنش می‌شود.
- ۴- بوسیله تغییر ناگهانی در pH محلول و غیره.

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

با استفاده از روشهای تجزیه شیمی فیزیکی، تغییر برخی از خصوصیات فیزیکی مانند دانسیته نوری، ضریب شکست، هدایت الکتریکی محلول، جریان انتشار، پتانسیل الکتروود، حجم گاز آزاد شده و غیره با زمان اندازه‌گیری می‌شود.

یکی از مزایای تجزیه فیزیکی این است که به دلیل سریع بودن اندازه‌گیریها می‌توان داده‌های تجربی بیشتری را در یک محدوده زمانی به دست آورد. اندازه‌گیریها معمولاً در ظرف واکنش انجام می‌گیرد. بنابراین خطاهای مربوط به نمونه‌گیری حذف می‌شود. علاوه بر آن به کارگیری روشهای فیزیکی باعث نابود شدن و یا مصرف شدن اجزاء واکنش نمی‌گردد. حتی می‌توان چندخاصیت مختلف یک سیستم را به طور همزمان به دست آورد.

یکی از محدودیتهای روش تجزیه فیزیکی آن است که مقدار مطلق غلظت را مستقیماً به دست نمی‌دهد، از طرفی خطاهای مربوط به واکنشهای جانبی ممکن است اثر زیادی بر نتایج داشته باشد. به

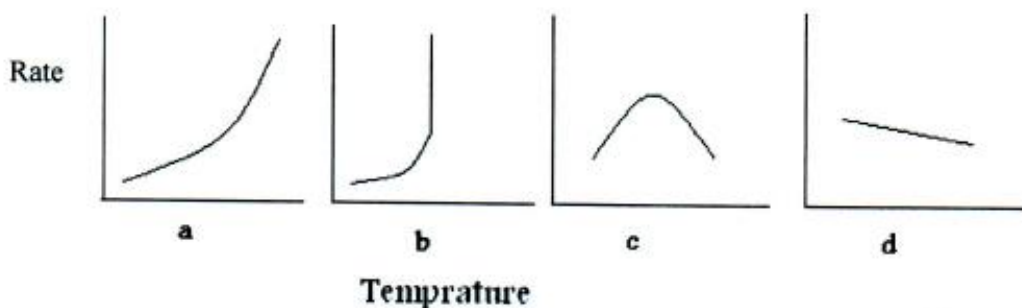


عنوان مثال در بررسیهای سینتیکی، مقادیر کمی از ناخالصی رنگی یا محصولات جانبی یک واکنش باعث ایجاد خطا در اندازه گیری کمیت‌های مورد نظر می شود. در بررسی جامع سینتیکی یک واکنش باید بیش از یک روش به کار رود. نکته مهم دیگر آن است که استوکیومتری واکنش، باید کاملاً شناخته شده باشد تا واکنش مورد مطالعه همان واکنشی باشد که محصولات آن با اطمینان شناخته شده است.

## ۲-۵- عوامل موثر بر سرعت واکنشها

### ۲-۵-۱- اثر دما

وابستگی سرعت واکنشها یا ثابتهای سرعت واکنشهای مختلف به دما، متفاوت می باشد (شکل ۲-۵)



شکل (۲-۵): دما بر سرعت واکنش در واکنشهای مختلف

در شکل (۲-۵)، منحنی a وابستگی دمایی آرنیوسی سرعت واکنش را نشان می دهد. این مورد معمولترین موارد می باشد و مورد بحث قرار می گیرد. منحنی b در واکنشهای انفجاری، 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 b تا d وابستگی دمایی غیر آرنیوسی را نشان می دهند و بیانگر مکانیسمهای چند مرحله ای یا مکانیسم هایی که با افزایش دما تغییر می کنند می باشند. در حالت عمومی (منحنی a)

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

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Ea}{RT^2} \quad \text{رابطه (۲۹-۲)}$$

که در آن R ثابت عمومی گازها، k ثابت سرعت و Ea انرژی فعال‌سازی می‌باشد. با انتگرال‌گیری از رابطه (۲۹-۲) خواهیم داشت:

$$\ln k = \frac{-Ea}{RT} + A \quad \text{رابطه (۳۰-۲)}$$

A فاکتور نهایی آرنیوس یا فاکتور فرکانس بوده و دیمانسیون آن با دیمانسیون ثابت سرعت یکسان است. با رسم  $\ln k$  بر حسب  $1/T$  می‌توان مقادیر Ea و A را به دست آورد.

## ۲-۵-۲- اثر غلظت واکنشگرها

یکی از مهم‌ترین مراحل در مطالعات سینتیکی تعیین اجزایی از واکنش می‌باشد که فعال سینتیکی هستند. گونه فعال سینتیکی ماده‌ای است که در اثر تغییر غلظت آن، سرعت واکنش تغییر می‌کند. وابستگی سرعت واکنش به غلظت 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 می‌باشد. رابطه ریاضی نشان دهنده این قانون به معادله سرعت معروف است که در بخش (۲-۱-۶) به تفصیل آمده است.

## ۲-۵-۳- اثر حلال

تغییر ثابت دی‌الکتریک حلال به صورت زیر بر سرعت واکنشها موثر است: [73]

- ۱- با افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال، سرعت واکنش بین دو یون با بار مشابه افزایش می‌یابد.
- ۲- با افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال، سرعت واکنش بین دو یون با بار مخالف کاهش می‌یابد.
- ۳- سرعت واکنش بین دو گونه خنثی که یک ترکیب قطبی ایجاد می‌کنند با افزایش ثابت دی‌الکتریک افزایش می‌یابد.
- ۴- سرعت واکنش بین یک یون و یک مولکول خنثی، با تغییر ثابت دی‌الکتریک حلال تغییر محسوسی نمی‌کند.

## ۲-۵-۴- اثر قدرت یونی [74]

تغییر ثابتهای سرعت واکنش درمورد واکنش بین یونها، با تغییر قدرت یونی همانند وابستگی ثابت تعادل با قدرت یونی است. واکنش زیر را در نظر بگیرید:



درحلال آب و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد می‌توان نوشت:

$$\log k = \log k_0 + 1/02 Z_A Z_B I^2 \quad \text{رابطه (۲-۳۱)}$$

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

$$C_i Z_i^2 I = \sum_{i=1}^n$$

رابطه (۲-۳۲)

$C_i$  غلظت مولاریون  $i$  است.

با توجه به معادله (۲-۳۱) مشاهده می‌شود که اثر قدرت یونی در ثابت سرعت به مقادیر بار واکنش دهنده و علامت بارها بستگی دارد. ثابت سرعت با افزایش نیروی یونی در مورد واکنشهای بین یونهای با بار یکسان افزایش می‌یابد و برای واکنشهای بین یونهای با بار مخالف کاهش پیدا می‌کند و در مورد واکنشهایی که یکی از ذرات بدون بار باشد، تغییر نخواهد کرد.

## ۲-۶- واکنشها در محلول

روشهای متعددی برای بررسی سینتیکی واکنشها در محلول وجود دارد که در اینجا چند روش با بیشترین کاربرد را بیان می‌کنیم.

روشهای متداول شامل روشهای اسپکتروسکوپی، خصوصاً اسپکتروسکوپی ماورای بنفش (UV) و مرئی، مادون قرمز، فلورئورسانس، پلاریمتری و NMR می‌باشند.

اگر طیف به دست آمده شامل محدوده وسیعی از طول موجها باشد و در حین انجام واکنش مرتب تکرار گردد می‌توان از این طیف برای پی بردن به اجزاء واسطه و شناسایی آنها استفاده کرد.

## ۲-۶-۱- روشهای اسپکتروفتومتری

کاربرد روشهای اسپکتروفتومتری در اندازه‌گیریهای سینتیکی بسیار متداول بوده و اساس این روشها نیز بسیار ساده است. شدت چند خط طیفی مشخصه یک گونه خاص برحسب زمان اندازه‌گیری شده و شدت این خطوط طیفی برحسب غلظت کالیبره می‌گردد. در روشهای اسپکتروفتومتری از محدوده‌های طیفی مادون قرمز، مرئی و ماورابنفش استفاده گردیده واز هر دو روش جذبی و نشری نیز استفاده می‌شود.

محدودیت عمده در این روشها، زمان لازم برای اندازه‌گیری شدت خطوط طیفی است. این زمان در اسپکتروفتومترهای معمولی حدود یک ثانیه است ولی می‌تواند در اسپکتروفتومترهای مادون قرمز، با ثبات سریع تا حد میکروثانیه نیز رسانده شود.

## ۲-۷- روشهای اندازه‌گیری که بر پایه تغییر سرعت واکنشهای کاتالیتیکی در محلول هستند.

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

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

## ۲-۷-۱- کاربردهای بازداری

بازدارنده‌ها گونه‌های شیمیایی هستند که با کاتالیزور ترکیب می‌شوند تا برخی از گونه‌های کمپلکس را

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

## فصل سوم

### بخش تجربی

۳-۱- اندازه‌گیری سینتیکی - اسپکتروفتومتری تیوسیانات براساس اثر بازداری آن در واکنش

#### اکسایش متیل رد با برمات

همانطور که در بخش (۱-۱-۲-۲) ملاحظه می‌شود تعداد محدودی روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری تیوسیانات ارائه شده است. از طرف دیگر، روشهای اسپکتروفتومتری غیر سینتیکی (بخش ۱-۲-۱-۱) ارائه شده نیز دارای حد تشخیص‌های بالایی هستند. با توجه به اهمیت اندازه‌گیری تیوسیانات در نمونه‌های مختلف، در این پایان‌نامه یک روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری ساده، با صحت خوب و انتخاب‌پذیری بالا برای اندازه‌گیری این یون در نمونه‌های مختلف ارائه شده است.

۳-۱-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز و تهیه محلولهای مورد نیاز

در تهیه تمام محلولها از آب مقطر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای استفاده گردید. محلول

$2/7 \times 10^4$  مولار متیل رد از انحلال 0/0180 گرم از متیل رد (مرک)<sup>۱</sup> در اتانول و رقیق کردن آن تا حجم ۲۵۰ میلی لیتر تهیه شد.

محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات از حل کردن ۰/۱۷۰۷ گرم پتاسیم تیوسیانات (مرک) با خلوص ۹۹/۵٪ در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلولهای استاندارد مورد نیاز تیوسیانات در هر روز با رقیق سازی از محلول غلیظ تهیه شدند.

محلول هیدروکلریک اسید ۰/۷۵ مولار، از رقیق کردن ۶/۲ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ (مرک) با خلوص ۳۷٪ در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد و در مقابل استاندارد اولیه سدیم کربنات استاندارد گردید.

محلول سدیم برمات ۰/۰۱۰ مولار از انحلال ۰/۱۵۰۹ گرم سدیم برمات (مرک) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

### ۳-۱-۲- دستگاههای مورد استفاده

برای ثبت طیف جذبی در ناحیه مرئی- ماورابنفش از دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی- ماورابنفش شیمادزو مدل UV-160 با یک جفت سل شیشه‌ای ۱/۰ سانتی متری استفاده گردید.

برای اندازه گیری جذب در یک طول موج ثابت از دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی- ماورابنفش رایلی<sup>۲</sup> دوپرتوی مدل UV-1800 با یک جفت سل شیشه‌ای ۱/۰ سانتی متری استفاده گردید.

برای کنترل دمای واکنش از یک حمام آب ترموستات دار n-BiOTEK,INC مدل NB-301 استفاده شد. برای ثبت زمان هم از کرنومتر استفاده شد.

<sup>۱</sup> Merck

<sup>۲</sup> Rayleigh



### ۳-۱-۳- رسم طیف جذبی

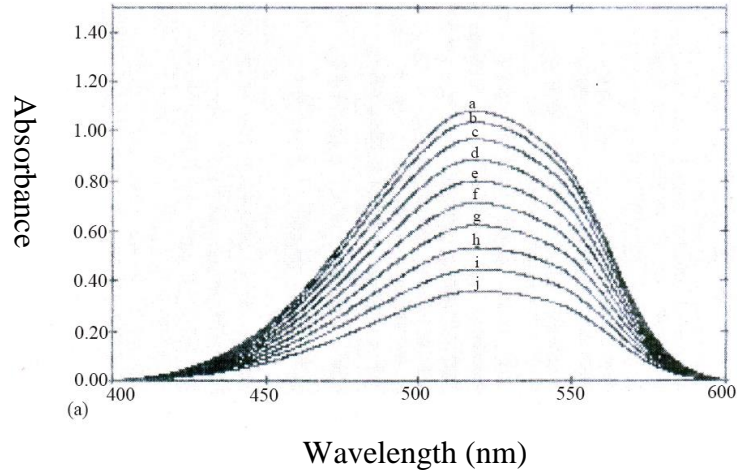
برای ثبت طیف جذبی محلول نمونه به شکل زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری به ترتیب ۲/۰ میلی‌لیتر محلول پتاسیم تیوسیانات با غلظت ۱/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۷۵ مولار هیدروکلریک اسید و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول  $2/7 \times 10^4$  مولار متیل رد افزوده و به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول، ۲/۰ میلی‌لیتر از آن به داخل سل منتقل گردید و سپس ۰/۲۰ میلی‌لیتر سدیم برمات  $1/0 \times 10^{-2}$  مولار به آن اضافه گردید و با افتادن اولین قطره کرنومتر روشن گردید. در فاصله ۴۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر، ۱۰ طیف جذبی متوالی با فاصله زمانی ۲۰ ثانیه گرفته شد. برای گرفتن طیف جذبی شاهد نیز به شکل فوق عمل شد با این تفاوت که تیوسیانات اضافه نگردید. طیفهای حاصل در شکل (۳-۱) آمده است. مقایسه دو طیف شاهد و نمونه نشان می‌دهد که حضور یون تیوسیانات سبب می‌شود که باند جذبی در نمونه برای مدت زمانی ثابت شود، به طوری که منحنی‌های a, b, c تقریباً در یک مکان ظاهر می‌شوند و دارای جذب یکسانی هستند. این ثابت ماندن باند جذبی در ۵۱۸ نانومتر (طول موج ماکزیمم متیل رد) اساس اندازه‌گیری سینتیکی-اسپکتروفتومتری تیوسیانات می‌باشد.

### ۳-۱-۴- بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر در واکنش

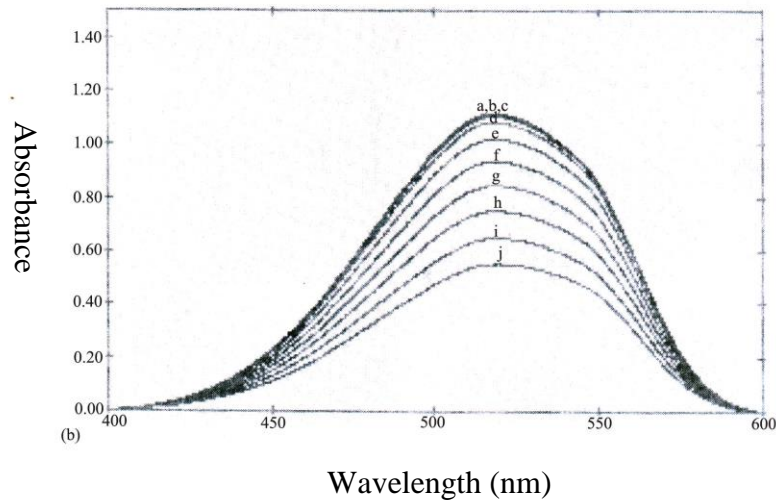
برای به دست آوردن بهترین حساسیت و در نتیجه ایجاد پایین‌ترین حد تشخیص، بایستی پارامترهای موثر در سرعت واکنش و حساسیت بهینه شوند.

برای بهینه‌سازی پارامترها، روشهای مختلفی وجود دارد که در این پروژه از روش یک متغیر در یک زمان استفاده شد. در این روش تمام متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و متغیری که بایستی بهینه شود



شکل (۳-۱-الف): تغییرات طیف جذبی شاهد با زمان

شرایط: ۰/۰۷۵ مولار هیدرو کلریک اسید،  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیل رد،  $9/1 \times 10^{-4}$  مولار برمات، دمای  $25/0^\circ\text{C}$  و فواصل زمانی: (a) 15، (b) 35، (c) 55، (d) 75، (e) 95، (f) 115، (g) 135، (h) 155، (i) 175 و (j) ۱۹۵ ثانیه پس از شروع واکنش.



شکل (۳-۱-ب): تغییرات طیف جذبی نمونه با زمان

شرایط: ۰/۰۷۵ مولار هیدرو کلریک اسید، ۰/۲۰ میکرو گرم بر میلی لیتر تیوسیانات،  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیل رد،  $9/1 \times 10^{-4}$  مولار برمات، دمای  $25/0^\circ\text{C}$  و فواصل زمانی (a) 15، (e) 95، (f) 115، (g) 135، (b) 35، (c) 55، (d) 75، (h) 155، (i) 175 و (j) ۱۹۵ ثانیه پس از شروع واکنش

تغییر داده می‌شود تا مقدار بهینه آن مشخص گردد. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

۱- غلظت هیدروکلریک اسید

۲- غلظت یون برمات

۳- غلظت متیل‌رد

۴- دما

۵- زمان

۶- قدرت یونی

### ۳-۱-۴-۱- روش کار در بهینه‌سازی

برای بهینه کردن پارامترها از محلولهای شاهد و نمونه استفاده گردید. کلیه محلولها قبل از انجام آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب ۲۵/۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. برای ساخت محلولهای نمونه و شاهد به ترتیب زیر عمل شد: حجم مشخصی از محلول استاندارد تیوسیانات به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری منتقل شد. سپس حجم مشخصی هیدروکلریک اسید و متیل‌رد به آن اضافه گردید و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از به هم زدن و یکنواخت کردن محلول، ۲/۰ میلی‌لیتر آن به داخل سل اسپکتروفتومتر انتقال داده شد و سپس ۰/۲۰ میلی‌لیتر محلول برمات به آن اضافه گردید و پس از یکنواخت کردن محلول، در فاصله زمانی ۱۳۵-۱۵ ثانیه پس از شروع واکنش در طول موج ۵۱۸ نانومتر، تغییر جذب محلول  $(\Delta A_s = A_{15} - A_{135})$  اندازه‌گیری گردید. برای تهیه محلول شاهد و اندازه‌گیری تغییرات جذب آن هم مطابق روش فوق عمل گردید با این تفاوت که دیگر محلول تیوسیانات به محلول شاهد اضافه نمی‌شد.  $(\Delta A_b = A_{15} - A_{135})$

برای بهینه‌سازی پارامترهای غلظتی حجم‌های مختلفی از گونه مورد نظر به مخلوط واکنش اضافه گردید. جهت ثابت ماندن حجم کلی محلول (۱۰ میلی‌لیتر) میزان آب مقطر به تناسب تغییر داده شد. به منظور اطمینان از صحت اندازه‌گیریها، هر اندازه‌گیری حداقل دو مرتبه تکرار می‌شد و کمیت مورد اندازه‌گیری در بهینه‌سازی فاکتورهای فوق اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه ( $\Delta A = \Delta A_b - \Delta A_s$ ) در فاصله زمانی ۱۳۵-۱۵ ثانیه پس از شروع واکنش می‌باشد.

### ۳-۱-۴-۲- بررسی اثر نوع و غلظت اسید

برای انتخاب نوع اسید، آزمایشات اولیه نشان داد که در شرایط یکسان و pH برابر از اسیدسولفوریک و اسیدهیدروکلریک، سیگنال مربوط به اسیدهیدروکلریک حدود ۵ برابر سیگنال اسیدسولفوریک می‌باشد. لذا در بررسی‌های بعدی از اسیدهیدروکلریک استفاده گردید.

برای بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید بر سیگنال اندازه‌گیری شده در ناحیه ۰/۰۹-۰/۰۲۴ مولار به ترتیب زیر عمل شد:

برای تهیه محلول نمونه، در یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری، به ترتیب ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۱/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر تیوسیانات، ۱/۰ میلی‌لیتر از محلول  $2/7 \times 10^{-4}$  مولار متیل رد و حجم‌های مختلف از هیدروکلریک اسید ۰/۷۵ مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. بعد از یکنواخت کردن محلول داخل بالن، ۲/۰ میلی‌لیتر از آن به سل دستگاه منتقل گردید. سپس با میکروپیپت ۰/۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱۰ مولار سدیم برمات به آن افزوده و با افتادن اولین قطره کزنومتر روشن گردید. پس از همگن کردن محلول موجود در سل در مدت ۱۵ ثانیه از شروع واکنش، سل به داخل دستگاه منتقل و تغییرات جذب نسبت به زمان در گستره زمانی ۱۳۵-۱۵ ثانیه پس از شروع

واکنش در طول موج ۵۱۸ نانومتر اندازه‌گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد تیوسیانات اضافه نگردید.

نتایج حاصل در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۲) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که در گستره غلظتی ۰/۰۷۲ تا ۰/۰۷۸ مولار اسید هیدروکلریک حداکثر تفاوت بین تغییرات جذب نمونه و شاهد وجود دارد به همین دلیل در مطالعات بعدی اسید هیدروکلریک ۰/۰۷۵ مولار به کار برده شد.

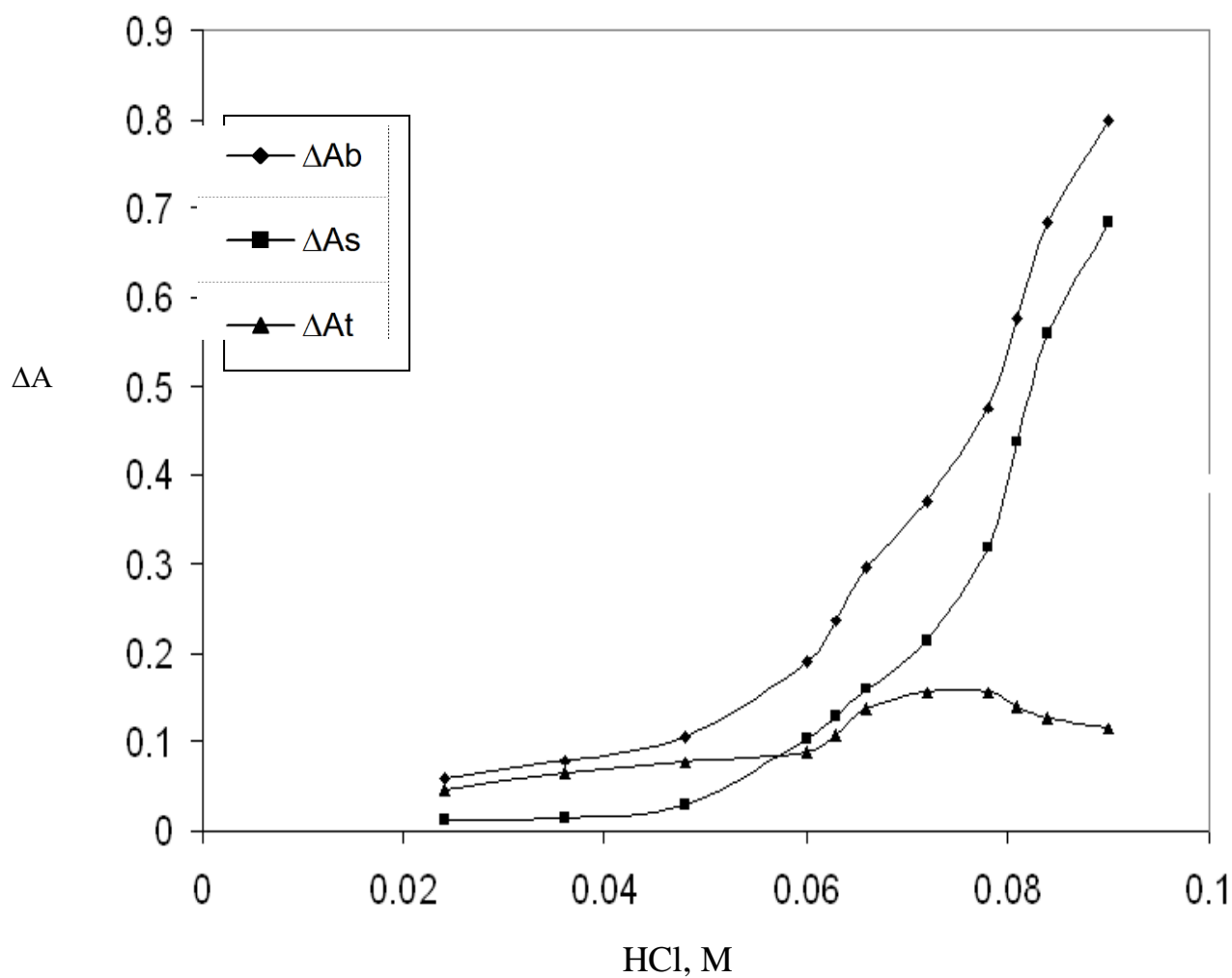
جدول ۳-۱: بررسی اثر غلظت اسید هیدروکلریک

HCl, M	$\Delta A_b$	$\Delta A_s$	$\Delta A_b - \Delta A_s$
۰/۰۲۴	۰/۰۵۹	۰/۰۱۳	۰/۰۴۶
۰/۰۳۶	۰/۰۷۸	۰/۰۱۴	۰/۰۶۴
۰/۰۴۸	۰/۱۰۵	۰/۰۲۹	۰/۰۷۶
۰/۰۶۰	۰/۱۹۰	۰/۱۰۲	۰/۰۸۸
۰/۰۶۳	۰/۲۳۵	۰/۱۲۹	۰/۱۰۶
۰/۰۶۶	۰/۲۹۵	۰/۱۵۹	۰/۱۳۶
۰/۰۷۲	۰/۳۷۰	۰/۲۱۴	۰/۱۵۶
۰/۰۷۸	۰/۴۷۵	۰/۳۱۹	۰/۱۵۶
۰/۰۸۱	۰/۵۷۵	۰/۴۳۷	۰/۱۳۸
۰/۰۸۴	۰/۶۸۵	۰/۵۵۹	۰/۱۲۶
۰/۰۹۰	۰/۷۹۹	۰/۶۸۴	۰/۱۱۵

### ۳-۴-۱-۳- بررسی اثر غلظت بر مات

برای بررسی اثر غلظت بر مات ابتدا محلولهایی از بر مات در محدوده غلظتی  $10^{-2} \times 1/4 - 10^{-3} \times 2/0$

مولار تهیه گردید. سپس برای بررسی اثر آن روی تغییرات جذب شاهد و نمونه به ترتیب زیر عمل شد:



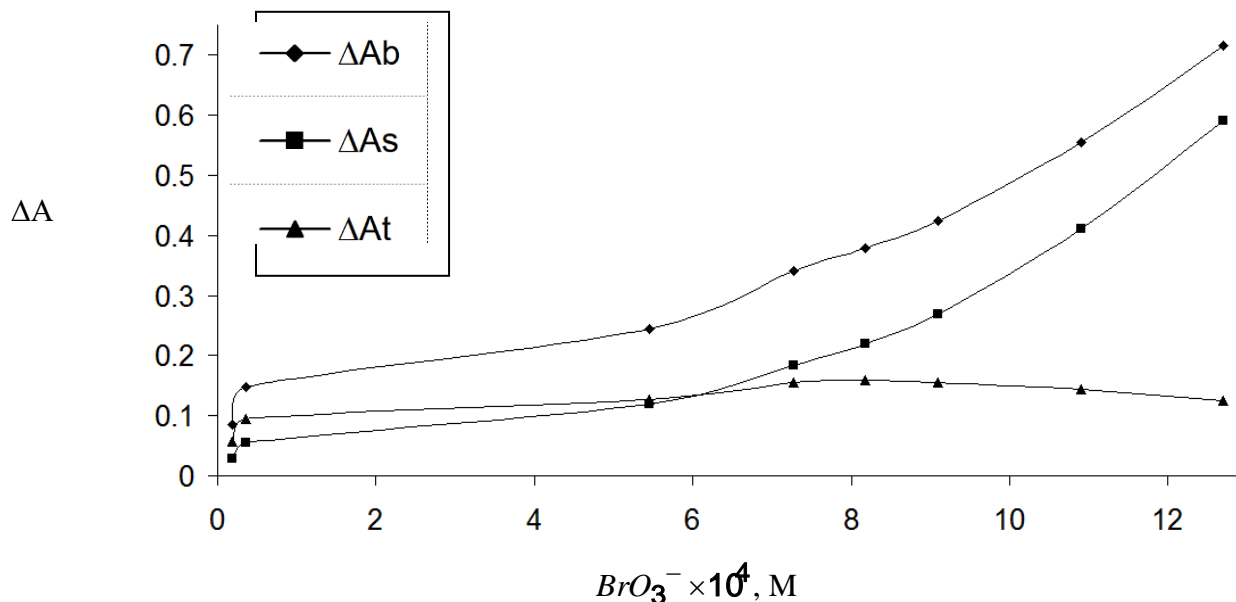
شکل (۲-۳): بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید روی تغییرات جذب شاهد و نمونه

شرایط: ۰/۱۰ میکروگرم برمیلی لیترتیوسیانات،  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیل رد،  $9/1 \times 10^{-4}$  مولار برمات و دمای  $25/0^{\circ}\text{C}$ .

برای محلول نمونه در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر محلول تیوسیانات ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر محلول  $2/7 \times 10^4$  مولار متیلرِد و ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۷۵ مولار اضافه شد و محلول با آب مقطر به حجم رسانده شد. بعد از یکنواخت کردن، ۲/۰ میلی لیتر از آن به سل دستگاه منتقل گردید. آن گاه با میکروپیت ۰/۲۰ میلی لیتر از محلول برمات را که در غلظت‌های مختلف تهیه شده بود به آن افزوده و با افتادن اولین قطره برمات کرنومتر روشن گردید. پس از همگن کردن محلول در مدت ۱۵ ثانیه پس از شروع واکنش، سل را در دستگاه قرار داده و آن گاه تغییرات جذب بر حسب زمان در طول موج ۵۱۸ نانومتر در فاصله زمانی ۱۳۵-۱۵ ثانیه از شروع واکنش اندازه‌گیری گردید. برای تهیه محلول شاهد کلیه مراحل بالا تکرار شد با این تفاوت که به محلول شاهد تیوسیانات اضافه نشد. نتایج حاصل در جدول (۲-۳) و شکل (۳-۳) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که در گستره غلظتی  $7/3 \times 10^4$  تا  $9/1 \times 10^4$  مولار برمات حداکثر تفاوت بین تغییرات جذب نمونه و شاهد وجود دارد. بنابراین غلظت  $8/2 \times 10^4$  مولار برمات برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۳): بررسی اثر غلظت برمات سدیم

$(M) \times 10^4 - \text{BrO}_3^-$	$\Delta A_b$	$\Delta A_s$	$\Delta A_b - \Delta A_s$
۱/۸	0/080	0/029	0/056
۳/۶	0/148	0/054	0/094
5/4	0/245	0/119	0/126
7/3	0/340	0/184	0/156
8/2	0/378	0/219	0/159
9/1	0/425	0/269	0/156
۱۱	0/555	0/411	0/144
۱۳	0/715	0/590	0/125



شکل (۳-۳): بررسی اثر غلظت برمات روی تغییرات جذب شاهد و نمونه

شرایط: ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات، ۰/۰۷۵ مولار هیدروکلریک اسید،  $2/7 \times 10^5$  مولار متیل رد و دمای  $25/0^\circ C$ .

### ۳-۴-۱-۴- بررسی اثر غلظت متیل رد

اثر غلظت متیل رد در محدوده غلظتی  $3/2 \times 10^5 - 5/4 \times 10^6$  مولار مورد بررسی قرار گرفت. روش

کار برای بهینه سازی غلظت متیل رد به صورت زیر بود:

برای محلول نمونه، ۱۰ میلی لیتر محلول تیوسیانات ۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۱۰ میلی لیتر از محلول ۰/۷۵ مولار هیدروکلریک اسید به بالن ۱۰ میلی لیتری منتقل شد. سپس حجمهای مختلفی از محلول متیل رد  $2/7 \times 10^4$  مولار به بالن حجمی اضافه گردید و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از همگن کردن محلول، ۲۰ میلی لیتر از آن به سل دستگاه منتقل و سپس با میکروپیپت ۰/۲۰ میلی لیتر از محلول  $9/0 \times 10^{-3}$  مولار برمات به آن اضافه گردید و با افتادن اولین قطره برمات کرنومتر روشن گردید. پس از هم زدن محلول داخل سل در عرض ۱۵ ثانیه، سل به دستگاه منتقل شده و تغییرات جذب



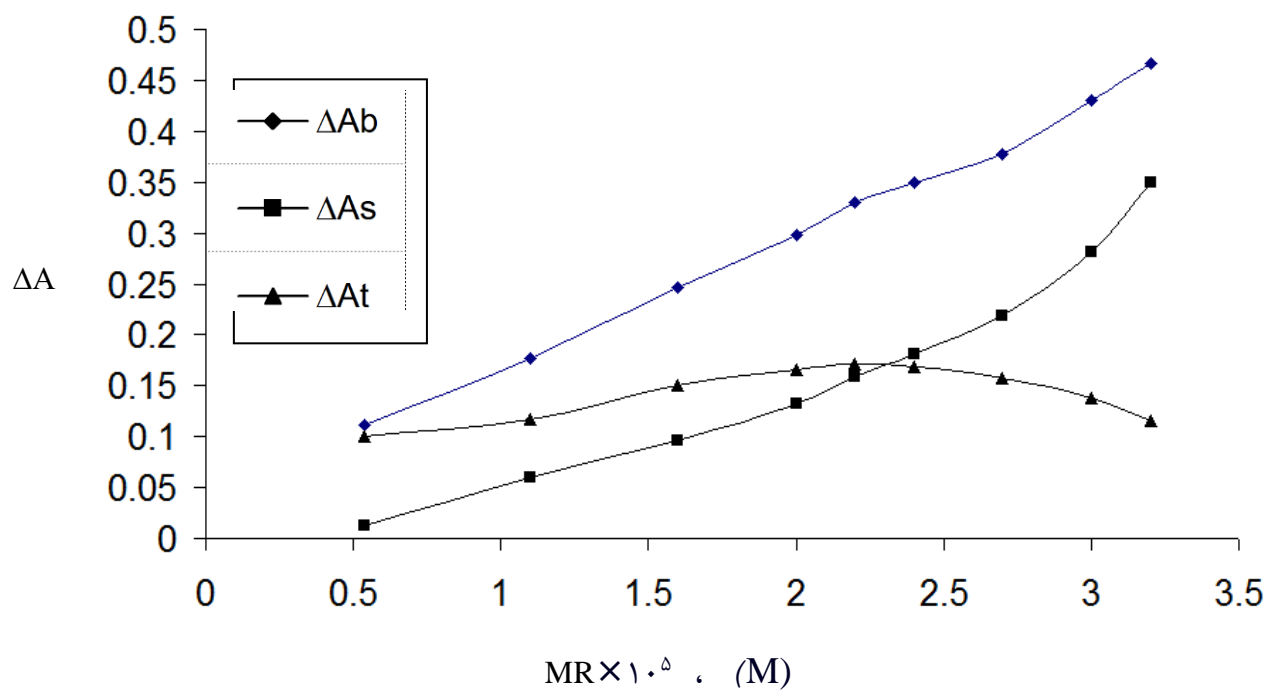
برحسب زمان در گستره زمانی ۱۳۵-۱۵ ثانیه از شروع واکنش در طول موج ۵۱۸ نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل می‌شد با این تفاوت که به آن محلول تیوسیانات اضافه نمی‌شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۴) نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهند که در گستره غلظتی  $2/4 \times 10^{-5} - 2/0 \times 10^{-5}$  مولار متیلرد حداکثر تفاوت بین تغییرات جذب نمونه و شاهد وجود دارد. در نتیجه  $2/2 \times 10^{-5}$  مولار برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردید.

جدول (۳-۳): بررسی اثر غلظت متیلرد

$(M) \times 10^5 M.R$	$\Delta A_b$	$\Delta A_s$	$\Delta A_b - \Delta A_s$
0/54	0/112	0/012	0/100
1/1	0/177	0/060	0/117
1/6	0/247	0/096	0/151
2/0	0/298	0/132	0/166
2/2	0/330	0/159	0/171
2/4	0/350	0/181	0/169
2/7	0/377	0/219	0/158
3/0	0/420	0/282	0/138
3/2	0/466	0/350	0/116

### ۳-۱-۴-۵- بررسی اثر دما

در شرایط بهینه غلظتی، اثر دما در سرعت واکنش‌های شاهد و نمونه در محدوده دمایی ۵/۰ تا ۴۰/۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت.



شکل (۳-۴): بررسی اثر غلظت متیل رد روی تغییرات جذب شاهد و نمونه

شرایط: ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات، ۰/۰۷۵ مولار هیدروکلریک اسید،  $8/2 \times 10^{-4}$  مولار برمات و دمای  $25/0^{\circ}\text{C}$ .

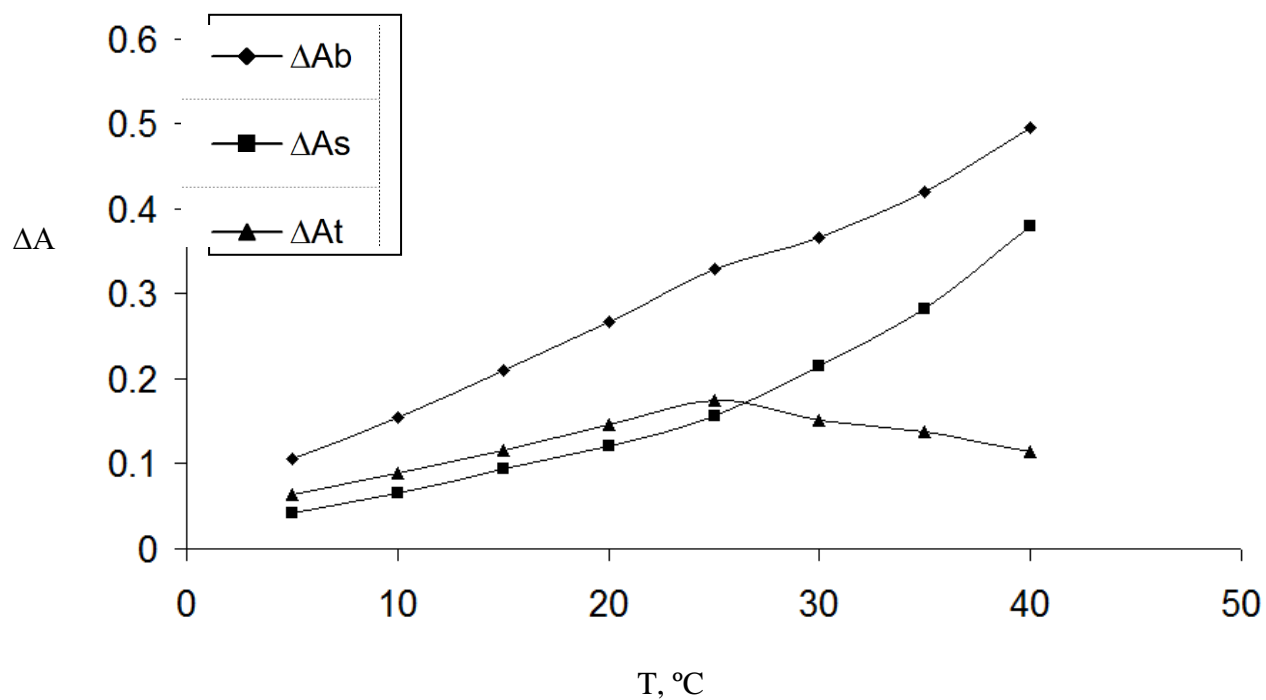
برای تثبیت دما، قبل از شروع کار تمامی محلول‌ها به مدت حداقل ۳۰ دقیقه در دمای مورد نظر در داخل حمام آب قرار می‌گرفتند تا به تعادل برسند. روش کار به صورت زیر بود:

تغییرات جذب شاهد و نمونه در فاصله زمانی ۱۵ تا ۱۳۵ ثانیه بعد از شروع واکنش برای دماهای ۵/۰ تا ۴۰/۰ درجه سانتیگراد در حضور غلظت‌های بهینه شده مواد شرکت کننده در واکنش و ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر یون تیوسیانات (برای محلول نمونه) اندازه‌گیری شد.

نتایج این بررسی در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۵) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که اختلاف تغییرات جذب محلول‌های شاهد و نمونه تا دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد با افزایش دما، افزایش می‌یابد و در دماهای بالاتر به تدریج کاهش می‌یابد. پس با توجه به اینکه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد سیگنال تجزیه‌ای کل ماکزیمم بوده و به دمای محیط نزدیک است این دما برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول (۳-۴): بررسی اثر دما

دما °C	$\Delta A_b$	$\Delta A_s$	$\Delta A_b - \Delta A_s$
5/0	0/106	0/042	0/064
10/0	0/155	0/066	0/089
15/0	0/210	0/094	0/116
20/0	0/267	0/121	0/146
25/0	0/330	0/156	0/174
30/0	0/367	0/215	0/152
35/0	0/421	0/283	0/138
40/0	0/495	0/380	0/115



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

شرایط: ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات، ۰/۰۷۵ مولار هیدروکلریک اسید،  $8/2 \times 10^{-4}$  مولار برمات و  $2/2 \times 10^{-5}$  مولار متیل رد.

۳-۱-۴-۶- بررسی اثر زمان

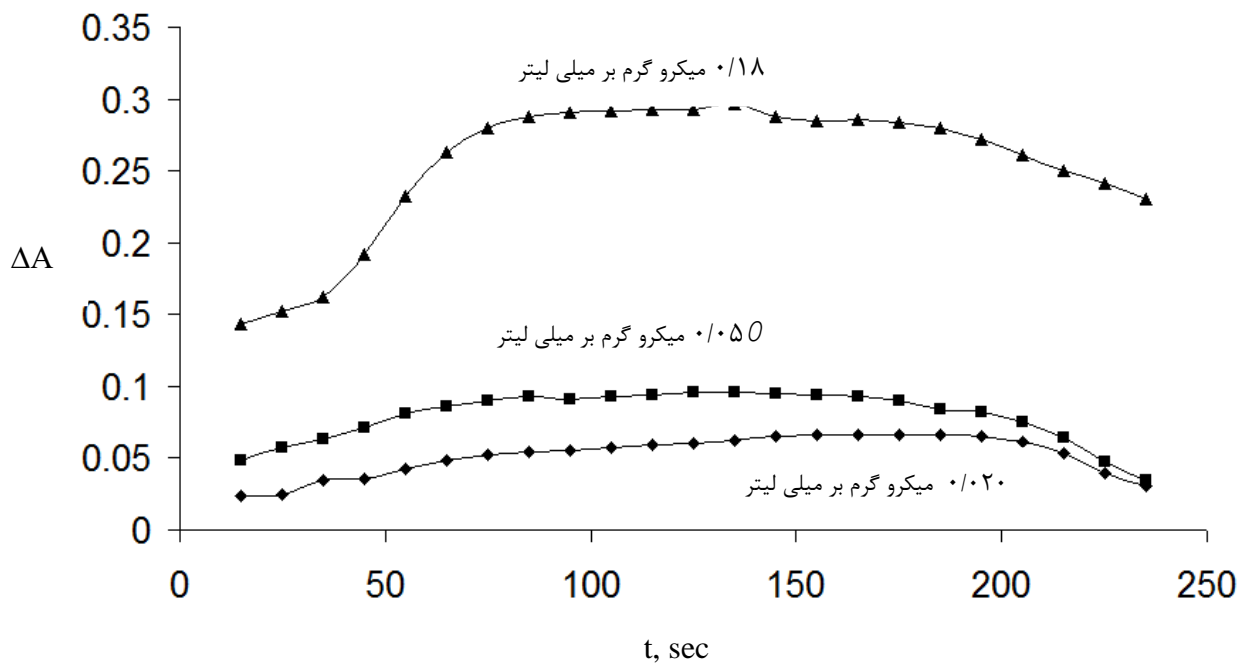
در بررسی تأثیر زمان انجام واکنش بر روی حساسیت، تمام شرایط بهینه غلظتی و دمایی انتخاب شدند و جذب محلول شاهد و نمونه برای غلظتهای ۰/۰۲۰، ۰/۰۵۰ و ۰/۱۸ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات در گستره زمانی ۱۵ تا ۲۳۵ ثانیه پس از شروع واکنش ثبت گردید. روش کار به صورت زیر بود:

۱/۰ میلی لیتر محلول تیوسیانات با غلظت ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری منتقل شد. سپس ۱/۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۰/۷۵ مولار و ۱/۰ میلی لیتر محلول متیل رد  $2/2 \times 10^{-4}$  مولار به آن افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول، ۲/۰ میلی لیتر از آن به سل دستگاه منتقل و با میکروپیپت ۰/۲۰ میلی لیتر برمات  $9/0 \times 10^{-3}$  مولار به آن افزوده و با افتادن اولین قطره برمات کرنومتر روشن گردید. بعد از هم زدن محلول داخل سل در عرض ۱۵ ثانیه، سل به دستگاه منتقل و تغییرات جذب بر حسب زمان در گستره زمانی ۱۵ تا ۲۳۵ ثانیه با فاصله زمانی ۱۰ ثانیه اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد با این تفاوت که تیوسیانات اضافه نگردید.

برای غلظتهای ۰/۰۵۰ و ۰/۱۸ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات نیز به روش فوق اندازه گیریها انجام شد. برای بررسی نتایج، زمان ۱۵ ثانیه پس از شروع واکنش به عنوان مبدأ صفر انتخاب شد. تغییر جذب بین زمانهای مختلف و مبدأ صفر برای محلولهای شاهد و نمونه محاسبه شد، سپس اختلاف تغییرات جذبهها بر حسب زمان به دست آمد. نتایج حاصل در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۶) نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده اختلاف جذب در گسترده زمانی ۱۵ تا ۱۳۵ ثانیه پس از شروع واکنش بیشترین مقدار را دارد و پس از این زمان،  $\Delta A$  به آرامی کاهش می یابد. بنابراین گستره زمانی ۱۵ تا ۱۳۵ ثانیه برای آزمایشات بعدی انتخاب گردید.

جدول (۳-۵): بررسی اثر زمان

زمان (ثانیه)	$\Delta A$ برای غلظت ۰/۰۲۰ میکرو گرم بر میلی لیتر	$\Delta A$ برای غلظت ۰/۰۵۰ میکرو گرم بر میلی لیتر	$\Delta A$ برای غلظت ۰/۱۸ میکرو گرم بر میلی لیتر
15	0/024	۰/048	۰/۱۴۳
25	0/025	۰/057	۰/152
35	۰/035	۰/064	۰/162
45	۰/۰۳۶	۰/۰۷۲	۰/۱۹۲
55	۰/044	۰/۰۸۱	۰/232
65	۰/۰۴۸	۰/086	۰/263
75	۰/۰۵۳	۰/090	۰/280
85	۰/۰۵۴	۰/093	۰/288
95	۰/۰۵۵	۰/091	۰/291
105	۰/۰۵۷	۰/093	۰/292
115	۰/۰۵۹	۰/094	۰/293
125	۰/۰۶۰	۰/096	۰/293
135	۰/۰۶۲	۰/096	۰/297
145	۰/065	۰/095	۰/288
155	۰/066	۰/094	۰/285
165	۰/066	۰/093	۰/286
175	۰/066	۰/090	۰/284
185	۰/066	۰/084	۰/280
195	۰/065	۰/082	۰/272
205	۰/061	۰/075	۰/261
215	۰/053	۰/064	۰/250
225	۰/040	۰/047	۰/241
235	۰/031	۰/035	۰/230



شکل (۳-۶): بررسی اثر زمان بر روی تغییرات جذب شاهد و نمونه

شرایط: ۰/۰۷۵ مولار هیدروکلریک اسید،  $8/2 \times 10^{-4}$  مولار برمات،  $2/2 \times 10^{-5}$  مولار متیل رد و دمای  $25/0^{\circ}C$ .

۳-۱-۴-۷- بررسی اثر قدرت یونی

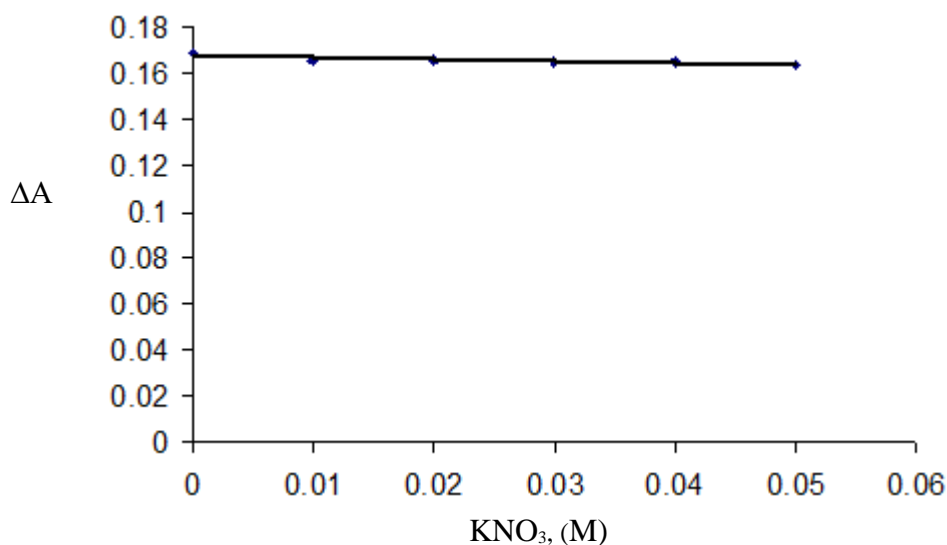
اثر قدرت یونی بر حساسیت روش در محدوده غلظتی ۰/۰۵ - ۰/۰ مولار پتاسیم نیترات در شرایط بهینه غلظتی و دمایی مورد بررسی قرار گرفت. شرایط کار به صورت زیر بود:

حجم مورد نظر از محلول ۰/۱۰ مولار پتاسیم نیترات به بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری منتقل شد، سپس ۱/۰ میلی‌لیتر محلول تیوسیانات ۱/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۰/۷۵ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول متیل‌رد  $2/2 \times 10^{-4}$  مولار اضافه شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول، ۲/۰ میلی‌لیتر از آن به سل دستگاه منتقل و بعد با میکروپیپت ۰/۲۰ میلی‌لیتر برمات  $9/0 \times 10^{-3}$  مولار به آن اضافه گردید. با افتادن اولین قطره برمات کرنومتر روشن گردید. بعد از همگن کردن محلول، سل به دستگاه منتقل و جذب در زمانهای ۱۵ و ۱۳۵ ثانیه از پس شروع واکنش در ۵۱۸ نانومتر اندازه‌گیری گردید. نتایج در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۷) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که قدرت یونی اثری بر حساسیت روش ندارد.

جدول (۳-۶): بررسی اثر قدرت یونی

KNO <sub>3</sub> (M)	$\Delta A_b - \Delta A_s$
۰/۰	۰/۱۶۹
۰/۰۱	۰/۱۶۶
۰/۰۲	۰/۱۶۶
۰/۰۳	۰/۱۶۵
۰/۰۴	۰/۱۶۵
۰/۰۵	۰/۱۶۴





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

شرایط: ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات، ۰/۰۷۵ مولار هیدروکلریک اسید،  $8/2 \times 10^{-4}$  مولار برمات،  $2/2 \times 10^{-5}$  مولار متیل رد و دمای C ۲۵/۰.

### ۳-۱-۵- شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر سرعت واکنش، شرایط بهینه

زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت:

۱- غلظت ۰/۰۷۵ مولار هیدروکلریک اسید.

۲- غلظت  $8/2 \times 10^{-4}$  مولار برمات سدیم.

۳- غلظت  $2/2 \times 10^{-5}$  مولار متیل‌رد.

۴- دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد.

۵- فاصله زمانی ۱۵ تا ۱۳۵ ثانیه پس از شروع واکنش برای اندازه‌گیری تغییرات جذب.

### ۳-۱-۶- رسم منحنی کالیبراسیون

برای رسم منحنی کالیبراسیون به شکل زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، حجمهای متفاوتی از محلولهای استاندارد تیوسیانات باغلظت معین اضافه شد. سپس ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۷۵ مولار و ۱/۰ میلی لیتر متیل رد  $2/2 \times 10^{-4}$  مولار به بالن افزوده و به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول، ۲/۰ میلی لیتر آن را به سل دستگاه منتقل و با میکروپیپت ۰/۲۰ میلی لیتر برمات  $9/0 \times 10^{-3}$  مولار را به آن افزوده شد. با افتادن اولین قطره کرنومتر روشن گردید. بعد از یکنواخت کردن محلول داخل سل در عرض ۱۵ ثانیه، سل را در دستگاه قرار داده و جذب در گستره زمانی ۱۵-۱۳۵ ثانیه پس از شروع واکنش در ۵۱۸ نانومتر اندازه گیری گردید. جذب محلول شاهد هم مشابه شرایط فوق اندازه گیری شد با این تفاوت که محلول تیوسیانات به آن اضافه نشد.

اختلاف تغییرات جذب محلول شاهد و نمونه در گسترده زمانی ۱۵-۱۳۵ ثانیه پس از شروع واکنش در غلظتهای مختلف تیوسیانات اندازه گیری گردید (جدول ۳-۷). منحنی کالیبراسیون از رسم اختلاف تغییرات جذب محلول شاهد و نمونه بر حسب غلظت تیوسیانات به دست آمد (شکل ۳-۸). نتایج حاصل نشان می دهد که در شرایط بهینه در محدوده غلظتی ۰/۲۰-۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات، منحنی کالیبراسیون خطی است که معادله منحنی کالیبراسیون به صورت زیر است:

$$\Delta A = 1/5347 C_{SCN^-} + 0/0233 \quad (n=10) \quad (r=0/9988)$$

که در این رابطه  $\Delta A$  اختلاف تغییرات جذب محلول شاهد و نمونه و  $C_{SCN^-}$  غلظت تیوسیانات بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر است.

جدول (۳-۷): نتایج مربوط به منحنی کالیبراسیون

$C_{SCN^-}$ (میکرو گرم بر میلی لیتر)	$\Delta A$
0/010	0/032
0/020	0/059
0/040	0/088
0/050	0/102
0/080	0/141
0/10	0/172
0/12	0/213
0/15	0/259
0/18	0/295
0/20	0/330

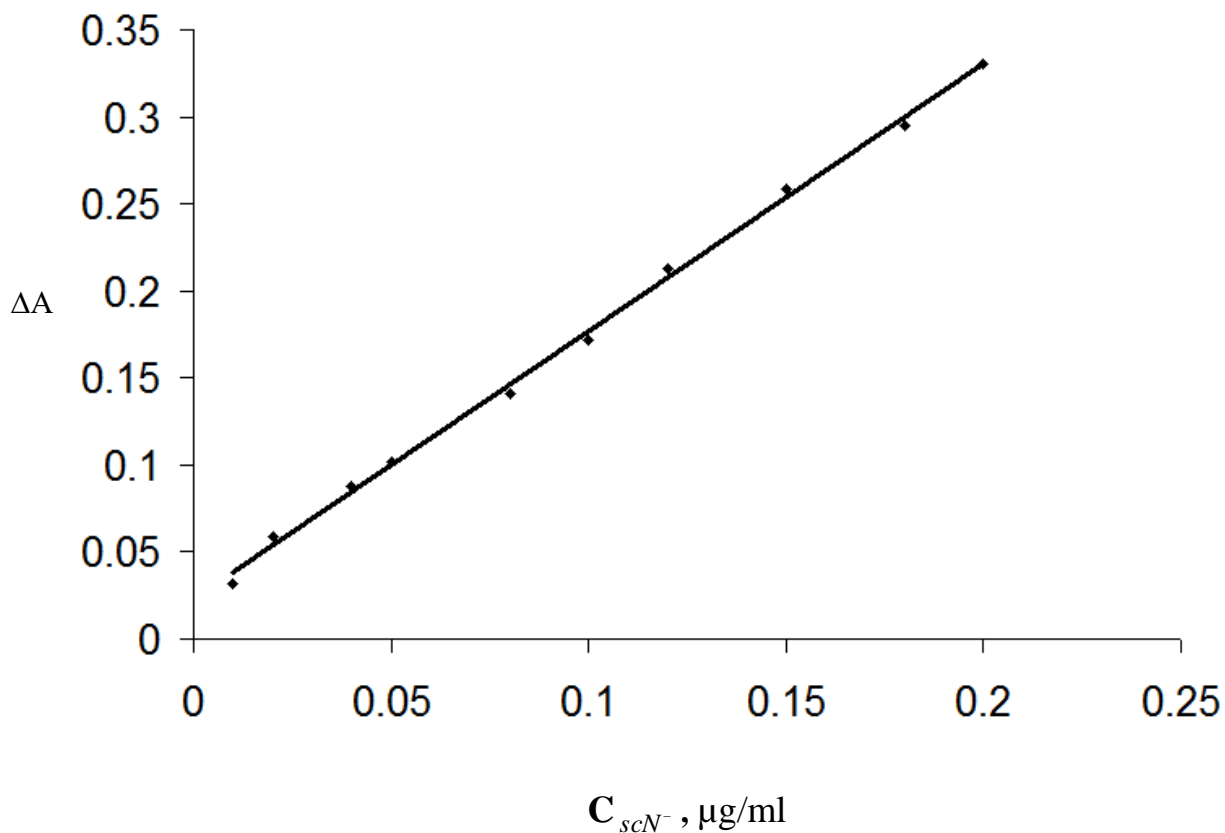
### 3-1-7- دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش، غلظت‌های متفاوتی از تیوسیانات در محدوده خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شد و محلولهایی با غلظت انتخاب شده تیوسیانات و شرایط بهینه سایر اجزاء ساخته شد. برای هر یک از غلظت‌های انتخاب شده ۶ بار اندازه‌گیری تکراری انجام گردید و با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت معادل به دست آمد. سپس میانگین و انحراف استاندارد نتایج برای هر غلظت محاسبه گردید. نتایج به دست آمده در جدول (۳-۸) نشان داده شده است.

### 3-1-8- حد تشخیص روش

حد تشخیص یک روش را می‌توان با استفاده از رابطه زیر محاسبه نمود:

$$L.O.D = \frac{k.S_b}{m} \quad (1-3)$$



شکل (۸-۳): نمودار منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۰/۲۰-۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات

شرایط: ۰/۰۷۵ مولار هیدرو کلریک اسید،  $8/2 \times 10^{-4}$  مولار برمات،  $2/2 \times 10^{-5}$  مولار متیل رد، دمای  $25/0^\circ \text{C}$ ، طول موج ۵۱۸ نانومتر و گستره زمانی ۱۵-۱۳۵ ثانیه پس از شروع واکنش.

جدول (۸-۳): نتایج مربوطه بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی

درصد بازیابی	میزان تیوسیانات اندازه گیری شده (میکرو گرم بر میلی لیتر)	میزان تیوسیانات موجود (میکرو گرم بر میلی لیتر)
۹۶	0/048(±0/002 *	0/050
۱۰۰	0/120(±0/003	0/120
۱۰۱	0/182(±0/003	0/180

\*اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف استاندارد مربوط به شش اندازه گیری تکراری است

که در این رابطه  $k$  ضریب اطمینان،  $S_b$  انحراف استاندارد سیگنال های تکراری اندازه گیری شده برای شاهد و  $m$  شیب منحنی کالیبراسیون است.

کیزر<sup>۱</sup> نشان داد که مقدار منطقی برای  $k$  برابر ۳ است [۷۵]. برای به دست آوردن حد تشخیص تئوری روش به صورت زیر عمل شد.

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۱/۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۰/۷۵ مولار و ۱/۰ میلی لیتر محلول متیل رد  $2/2 \times 10^{-4}$  مولار اضافه و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول، ۲/۰ میلی لیتر از آن به سل منتقل گردید و با میکروپیت ۰/۲۰ میلی لیتر بر مات  $9/0 \times 10^{-3}$  مولار به آن اضافه شد و همزمان با افتادن اولین قطره، کرنومتر روشن گردید. بعد از یکنواخت کردن محلول در عرض ۱۵ ثانیه، سل به داخل دستگاه منتقل و جذب آن در گستره زمانی ۱۵ تا ۱۳۵ ثانیه پس از شروع واکنش ثبت گردید. تغییرات جذب شاهد ده بار اندازه گیری شد و مقدار انحراف استاندارد برای تغییرات جذب شاهد با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$S_b = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (۲-۳)$$

<sup>1</sup> Kaiser

که در این رابطه،  $x_i$  تغییر جذب شاهد ( $\Delta A_b$ ) برای هر اندازه گیری،  $\bar{x}$  میانگین تغییر جذب شاهد و  $n$  تعداد دفعات اندازه گیری سیگنال شاهد است.

در نتیجه با توجه به رابطه (۳-۱) مقدار حد تشخیص تئوری روش  $1/0$  نانوگرم بر میلی‌لیتر به دست آمد.

$$L.O.D = k.S_b/m = (3 \times 0/0005117) / 1/5347 = 0/001 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

### ۳-۱-۹- بررسی مزاحمت‌ها

یکی از مهمترین مراحل در توسعه یک روش تجزیه‌ای، بررسی مزاحمت‌های احتمالی گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری گونه مورد نظر به منظور استفاده از آن روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی است. با بررسی مزاحمت‌ها می‌توان به میزان گزینش‌پذیری یک روش پی برد. به همین منظور مزاحمت احتمالی تعداد زیادی از آنیون‌ها و کاتیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

با انتخاب نمونه حاوی  $0/10$  میکروگرم بر میلی‌لیتر تیوسیانات،  $0/075$  مولار هیدروکلریک اسید و  $2/2 \times 10^{-5}$  مولار متیل‌رد و  $8/2 \times 10^{-4}$  مولار برمات، مزاحمت احتمالی کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف در دمای  $25/0$  درجه سانتیگراد و در طول موج  $518$  نانومتر بررسی شد. در بررسی مزاحمت‌ها، ابتدا جذب محلول نمونه، در غیاب گونه مزاحم و درگستره زمانی  $15$  تا  $135$  ثانیه پس از شروع واکنش و در شرایط فوق  $6$  مرتبه اندازه‌گیری شد و انحراف استاندارد و سیگنال میانگین محاسبه گردید و محدوده سیگنال میانگین  $\pm$  سه برابر انحراف استاندارد ( $\pm 3S_{\bar{A}}$ ) به دست آمد.

برای بررسی اثر مزاحمت هر گونه، گونه مزاحم به میزان هزار برابر وزنی تیوسیانات اضافه گردید و سیگنال آن اندازه‌گیری شد. اگر این سیگنال در حضور گونه مزاحم در فاصله، سیگنال میانگین  $\pm$  سه برابر انحراف استاندارد قرار داشت به این معنا است که یون مورد نظر با نسبت موجود مزاحم نیست. در غیر این

صورت نسبت گونه مزاحم به تیوسیانات مرتباً کم شد تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۹-۳) نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده معلوم گردید که تعداد زیادی از یونها در اندازه گیری تیوسیانات مزاحمت جدی ایجاد نمی کنند.

جدول (۹-۳): بررسی اثر گونه های مزاحم و نسبت آنها در محیط

گونه های مورد بررسی	حدمجاز ( $w/w$ )
EDTA	۳۰۰۰
$\text{NH}_4^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{F}^-$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ هیدرازین، فنل، استیرات، فرمات، فرمالدئید، ارتوفنانترولین	۱۰۰۰
$\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{pb}^{2+}$ , $\text{S}^{2-}$	۵۰۰
$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{I}^-$	۲۵۰
$\text{MoO}_4^{=}$	۶۰
$\text{S}_2\text{O}_3^{=}$	۲۵
$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Br}^-$	۱۰
$\text{NO}_2^-$ , $\text{IO}_4^-$	۲

### ۳-۱-۱۰- رفع مزاحمتها

با توجه به نتایج فوق تعداد زیادی از کاتیونها و آنیونها در اندازه گیری تیوسیانات مزاحمت ایجاد نمی کنند ولی  $\text{NO}_2^-$  مزاحمت جدی ایجاد می نماید که مزاحمت آن هم برطرف نگردید. مزاحمت  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Br}^-$  به ترتیب با افزودن EDTA و  $\text{Hg}^{2+}$  تا حدی برطرف گردید. مزاحمت پریدات نیز با استفاده

از هیدرازین تا ۱۲۰ برابر وزنی و مزاحمت مولیبدات نیز با استفاده از اگزالات تا ۲۰۰ برابر وزنی بر طرف از شد. نتایج حاصل از رفع مزاحمت در جدول (۳-۱۰) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۰): نتایج مربوط به رفع مزاحمت

گونه مورد بررسی	حد مجاز ( $w/w$ )
$Fe^{2+}$	۵۰
$Br^{-}$	۲۵
$MoO_4^{2-}$	۲۰۰
$IO_4^{-}$	120

### ۳-۱-۱۱- کاربرد روش

برای بررسی کارایی یک روش باید آن را در تجزیه نمونه‌های حقیقی به کار گرفت. روش پیشنهادی برای تعیین مقدار تیوسیانات در نمونه‌های سنتزی، آب دهان افراد سیگاری و غیرسیگاری، دهان‌شویه و یک نمونه فاضلاب صنعتی به کار برده شد.

### ۳-۱-۱۱-۱- تعیین مقدار تیوسیانات در نمونه‌های سنتزی آب

برای تهیه نمونه‌های سنتزی، از آب شهر شاهرود به عنوان بافت ثابت نمونه‌ها استفاده گردید. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از تیوسیانات به آب شهر شاهرود اضافه گردید تا نمونه‌های سنتزی به دست آید. این نمونه‌ها با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت و تیوسیانات موجود در آنها اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۶ بار تکرار شد و در اندازه‌گیریها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری در جدول (۳-۱۱) آمده است.



### ۳-۱-۱۲-۲- تعیین مقدار تیوسیانات در آب دهان افراد سیگاری و غیر سیگاری

برای اندازه‌گیری تیوسیانات در آب دهان به صورت زیر عمل شد: ابتدا دهان فرد مورد نظر با اسید سیتریک ۰/۵۰ گرم بر لیتر (محرک بزاق) و سپس ۳ تا ۴ بار با آب مقطر شستشو داده شد و بعد در ظرفهای تمیز نمونه جمع‌آوری گردید. سپس نمونه حاصل برای مدت پنج تا ده دقیقه با دستگاه سانتریفوژ با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ گردید تا مواد معلق آن جدا گردد. سپس برای فرد غیرسیگاری ۵/۰ میلی لیتر از نمونه ۵۰ بار رقیق گردید و برای فرد سیگاری ۳/۰ میلی لیتر از آن 400 بار رقیق گردید. سپس ۱/۰ میلی لیتر از این نمونه‌ها به روش افزایش استاندارد اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۲) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۱): تعیین مقدار تیوسیانات در نمونه های آب شهر

نمونه	میزان تیوسیانات افزوده شده شده (میکرو گرم بر میلی لیتر)	میزان تیوسیانات اندازه‌گیری شده (میکرو گرم بر میلی لیتر)	درصد بازیابی
آب شهر	0/050	۰/۰۵۰ ( $\pm 0/004$ )*	100
آب شهر	0/080	۰/۰۸۰ ( $\pm 0/003$ )	100

\*اعداد داخل پرانتز نشان‌دهنده انحراف استاندارد مربوط به شش اندازه‌گیری تکراری است

### ۳-۱-۱۱-۳- اندازه‌گیری تیوسیانات در دهان شویه

برای اندازه‌گیری تیوسیانات در دهان شویه به صورت زیر عمل شد:

۱/۰ میلی لیتر از نمونه ۱۰ بار رقیق گردید. سپس ۱/۰ میلی لیتر از این محلول با روش پیشنهادی به روش

افزایش استاندارد مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۳) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۲): تعیین مقدار تیوسیانات در نمونه آب دهان افراد سیگاری و غیر سیگاری

میزان تیوسیانات موجود در نمونه با روش مرجع (M) [۷۶]	میزان تیوسیانات موجود در نمونه اصلی با روش پیشنهادی (M)	درصد باز یابی	میزان تیوسیانات اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	میزان تیوسیانات اضافه شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	نمونه
$6/46(\pm 0/05) \times 10^{-4}$	$6/38(\pm 0/11) \times 10^{-4}$	-	$0/074(\pm 0/001)^*$	-	فرد غیر سیگاری (زن)
		۱۰۳/۳	$۰/۱۰۵(\pm 0/002)$	0/030	
		۹۸/۰	$۰/۱۲۳(\pm 0/003)$	0/050	
$1/50(\pm 0/04) \times 10^{-3}$	$1/47(\pm 0/08) \times 10^{-3}$	-	$۰/۰۲۱۴(\pm 0/0011)$	-	فرد سیگاری (مرد)
		۹۸/۷	$۰/۰۵۱۰(\pm 0/0025)$	0/030	
		۱۰۱/۲	$۰/۰۷۲۰(\pm 0/0035)$	0/050	

\* اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف استاندارد مربوط به شش اندازه گیری تکراری است

جدول (۳-۱۳): اندازه گیری تیوسیانات در دهان شویه

میزان تیوسیانات موجود در نمونه با روش استاندارد (M) [76]	میزان تیوسیانات موجود در نمونه اصلی با روش پیشنهادی (M)	درصد باز یابی	میزان تیوسیانات اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	میزان تیوسیانات اضافه شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	نمونه
$7/76(\pm 0/41) \times 10^{-5}$	$7/76(\pm 0/52) \times 10^{-5}$	-	$۰/۰۴۵۰(\pm 0/0031)^*$	-	دهان شویه تهسا اراک
		103/3	$۰/۰۷۶۰(\pm 0/0032)$	0/030	
		98/0	$۰/۰۹۴۰(\pm 0/0041)$	0/050	

\* اعداد داخل پرانتز مربوط به انحراف استاندارد ۶ اندازه گیری تکراری است.

### 3-1-11-4- اندازه‌گیری تیوسیانات در یک نمونه فاضلاب صنعتی

برای بررسی کارایی روش، تیوسیانات در یک نمونه فاضلاب صنعتی نیز به روش پیشنهادی اندازه‌گیری شد. پس از تهیه فاضلاب، نمونه برای ۵ دقیقه و با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ گردید. سپس 10 میلی‌لیتر از این محلول به حجم 25 میلی‌لیتر رسانده شد و ۱/۰ میلی‌لیتر آن به روش افزایش استاندارد با روش پیشنهادی مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۴) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۴): اندازه‌گیری تیوسیانات در فاضلاب صنعتی

نمونه	میزان تیوسیانات اضافه شده (میکروگرم بر میلی‌لیتر)	میزان تیوسیانات اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر میلی‌لیتر)	درصد بازیابی	میزان تیوسیانات موجود در نمونه با روش استاندارد (M) [76]	میزان تیوسیانات موجود در نمونه اصلی با روش پیشنهادی (M)
فاضلاب صنعتی	-	$0.052 (\pm 0.003)^*$	-	$2/34 (\pm 0/14) \times 10^{-5}$	$2/24 (\pm 0/13) \times 10^{-5}$
	0/030	$0.082 (\pm 0.004)$	100/0		
	0/050	$0.101 (\pm 0.004)$	98/0		

\* اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف استاندارد ۶ اندازه‌گیری تکراری است.

### 3-2-اندازه گیری اسپکتروفتومتری پریدات براساس واکنش آن با متیلن گرین و اندازه گیری

#### غیر مستقیم گلیسرول و اتیلن گلیکول با استفاده از واکنش مالاپرد

با توجه به نکات ذکر شده در مورد اهمیت پریدات در بخش (۱-۲) و همچنین روشهای ارائه شده برای اندازه گیری پریدات در بخش (۱-۲-۱) که اکثر آنها دارای محدوده خطی کم و حد تشخیص بالا می باشند، وجود روشی ساده و مطمئن برای اندازه گیری پریدات ضروری می باشد. در این قسمت یک روش اسپکتروفتومتری ساده و گزینش پذیر برای اندازه گیری پریدات ارائه می شود.

### 3-2-1- مواد شیمیایی مورد نیاز و تهیه محلولهای مورد نیاز

در تهیه تمام محلولها از آب مقطر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه ای استفاده گردید.

محلول  $2/7 \times 10^{-4}$  مولار متیلن گرین از انحلال ۰/۰۱۰۰ گرم از متیلن گرین (فلوکا<sup>۱</sup>) در آب و رقیق کردن آن تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر تهیه شد.

محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات از حل کردن ۰/۱۱۲۰ گرم سدیم پریدات (مرک) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول های استاندارد مورد نیاز بطور روزانه از رقیق سازی متوالی از این محلول تهیه شدند.

محلول  $1/2 \times 10^{-2}$  مولار یدید از انحلال ۰/۲۰۰۰ گرم پتاسیم یدید (مرک) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

محلول ۴/۰ مولار اتیلن گلیکول از رقیق سازی ۲۲/۶ میلی لیتر از محلول غلیظ آن (مرک) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد و به روش یدومتری استاندارد شد [77].

<sup>1</sup> Fluka

محلول ۰/۴۰ مولار گلیسرول از رقیق سازی ۳/۰ میلی لیتر از محلول غلیظ آن (مرک) در بالن

حجمی

۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد و به روش یدومتری استاندارد شد [77]. محلولهای مورد نیاز گلیسرول و

اتیلن

گلیکول با رقیق سازی از محلول غلیظ تهیه شدند.

محلول بافر pH=5/0 از اختلاط حجمهای معین از محلولهای ۱/۰ مولار اسید استیک و ۱/۰ مولار

سود و تنظیم pH محلول به کمک pH متر تهیه شد [81].

### 3-2-2- دستگاه های مورد استفاده

برای ثبت طیف جذبی در ناحیه مرئی - ماورابنفش و اندازه گیری جذب در یک طول موج ثابت از

دستگاه اسپکترومتر دو پرتوی مرئی - ماورا بنفش شیمادزو مدل UV-۱۶۰ با یک جفت سل

شیشه ای ۱/۰ سانتی متری استفاده گردید. برای کنترل دمای واکنش از یک حمام آب

ترموستات دار n-Biotec, INC مدل NB-301 استفاده شد. برای تنظیم pH محلولهای بافر از

یک pH متر مدل Metrohm- 447 مجهز به یک الکتروود مرکب شیشه / AgCl استفاده شد.

### 3-2-3- رسم طیف جذبی

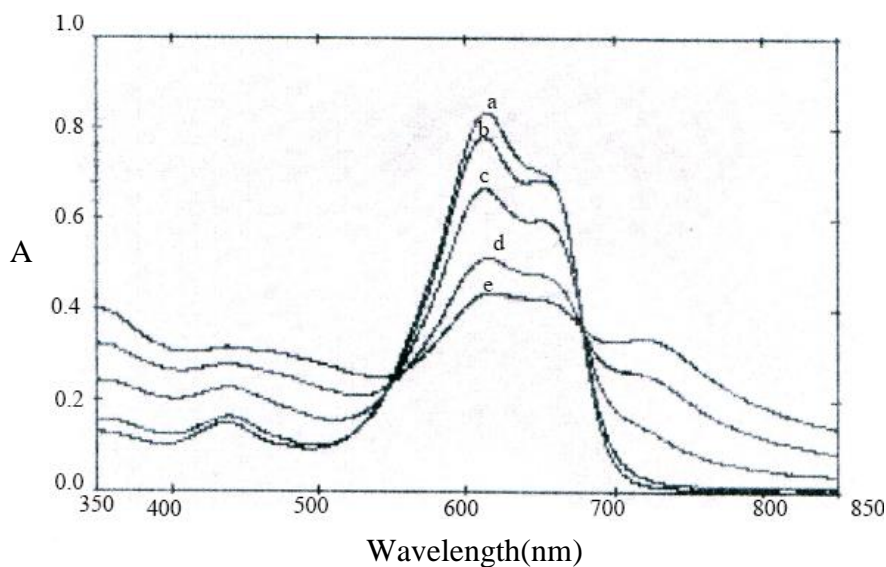
برای به دست آوردن طیف جذبی محلول نمونه به صورت زیر عمل شد :

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب حجمهای متفاوتی از محلولهای استاندارد حاوی پیریدات،

۱/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۱۲ مولار یدید، ۱/۰ میلی لیتر محلول بافر استاتی با pH=5/0 و ۱/۰

میلی لیتر محلول متیلن گرین  $2 \times 10^{-4}$  مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. محلول

شاهد نیز مطابق روش بالا تهیه شد با این تفاوت که به آن پیریدات اضافه نگردید. طیف جذبی شاهد و محلولهای با غلظت متفاوت پیریدات در گستره طول موجی ۸۵۰-۳۵۰ نانومتر گرفته شد. طیف حاصل در شکل (۳-۹) آمده است. طیف حاصل نشان می دهد که با افزایش غلظت پیریدات میزان جذب نمونه در طول موج ۶۱۳ نانومتر کاهش پیدا می کند و اختلاف بین جذب شاهد و نمونه با غلظت پیریدات رابطه خطی دارد. بنابراین اختلاف جذب شاهد و نمونه ( $\Delta A$ ) در طول موج ۶۱۳ نانومتر در بررسی های بعدی به عنوان سیگنال تجزیه ای انتخاب گردید ( $\Delta A = A_b - A_s$ ).



شکل (۳-۹): تغییرات طیف جذبی، شرایط:  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین،  $1/2 \times 10^{-3}$  مولار یدید،  $1/10$  میلی لیتر بافر استاتی  $pH=5/0$ ، دمای  $25/0^{\circ}C$  و غلظتهای (a)  $0/1$ ، (b)  $0/5$ ، (c)  $1/5$ ، (d)  $3/0$ ، (e)  $4/0$  میکروگرم بر میلی لیتر پیریدات

### ۳-۲-۴- بررسی و بهینه سازی متغیرهای موثر بر اندازه گیری پیریدات

برای به دست آوردن بهترین گزینش پذیری و حساسیت بایستی پارامترهای موثر بر این سیستم بهینه شوند پارامترهایی که در این سیستم بررسی و بهینه شدند عبارتند از:

۱- pH محلول و نوع بافر.

۲- حجم بافر.

۳- غلظت یدید.

۴- غلظت متیلن گرین.

۵- دما.

۶- قدرت یونی.

برای بهینه سازی پارامترها روشهای مختلفی وجود دارد که در این پروژه از روش یک متغیر در یک زمان استفاده شد. در این روش تمام متغیرها ثابت در نظر گرفته می شوند و متغیری که بایستی بهینه شود تغییر داده می شود تا مقدار بهینه آن مشخص گردد.

### 3-2-4-1 روش کار در بهینه سازی

برای بهینه کردن پارامترها از محلول های شاهد و نمونه استفاده گردید. برای ساخت محلولهای شاهد و نمونه به ترتیب زیر عمل شد:

حجم مشخصی از محلول استاندارد پریدات یا یدات به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری منتقل شد. سپس به ترتیب حجم های مشخصی از محلولهای یدید، بافر و متیلن گرین به بالن اضافه شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از همگن کردن محلول، قسمتی از آن به سل اسپکتروفتومتر انتقال داده شد و جذب محلول در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید ( $A_s$ ). برای تهیه محلول شاهد و اندازه گیری جذب آن هم مطابق روش فوق عمل گردید با این تفاوت که دیگر محلول پریدات به آن اضافه نگردید ( $A_b$ ).

برای بهینه سازی پارامترهای غلظتی حجمهای مختلفی از گونه مورد نظر به مخلوط واکنش اضافه می گردید. جهت ثابت ماندن حجم کلی محلول (۱۰ میلی لیتر) میزان آب مقطر به تناسب تغییر داده

می شد. به منظور اطمینان از صحت اندازه گیریها، هر اندازه گیری حداقل دو مرتبه تکرار می شد و کمیت مورد اندازه گیری در بهینه سازی پارامترهای مذکور، اختلاف جذب شاهد و نمونه بوده است ( $\Delta A = A_b - A_s$ ).

### ۳-۲-۴-۲- بررسی اثر pH و نوع بافر

اثر pH بر روی سیگنال تجزیه ای در محدوده  $pH = 3/0 - 8/0$  بررسی شد. در این بررسی روش کار به صورت زیر بود:

برای تهیه محلولهای نمونه، در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر محلول ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، ۱/۰ میلی لیتر یدید ۰/۰۱۲ مولار و ۱/۰ میلی لیتر از محلول بافر با pH های مختلف افزوده و سپس ۱/۰ میلی لیتر از محلول  $2/7 \times 10^{-4}$  مولار متیلن گرین افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول داخل بالن، قسمتی از آن به سل دستگاه منتقل و جذب آن در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد پریدات اضافه نگردید. مراحل بالا برای ۱/۰ میلی لیتر محلول  $5/0 \times 10^2$  میکروگرم بر میلی لیتر یدات نیز تکرار شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهند که در  $pH = 5/0$  سیگنال تجزیه ای ( $\Delta A = A_b - A_s$ ) برای یدات برابر صفر است در حالیکه در این pH، سیگنال تجزیه ای برای پریدات در مقایسه با pH های بالاتر، بزرگتر می باشد. لذا برای اینکه روش ضمن برخورداری از گزینش پذیری بالا دارای حساسیت خوبی نیز باشد برای مطالعات بعدی  $pH = 5/0$  انتخاب گردید.

برای بررسی نوع بافر، سه نوع بافر استاتی، سیتراتی و فتالاتی با  $pH = 5/0$  بکار برده شد. برای تهیه

محلولهای نمونه و شاهد به ترتیب مواد زیر به یک بالن ۱۰ میلی لیتری اضافه گردید:



۱/۰ میلی لیتر پیریدات ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر یا ۱/۰ میلی لیتر محلول  $5/0 \times 10^2$  میکروگرم بر میلی لیتر پیریدات، ۱/۰ میلی لیتر یدید  $0/012$  مولار و ۱/۰ میلی لیتر از هر کدام از بافرهای فوق اضافه و سپس ۱/۰ میلی لیتر محلول متیلن گرین  $2/7 \times 10^{-4}$  مولار اضافه و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از همگن کردن آن جذب محلول در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد پیریدات یا یدات اضافه نگردید.

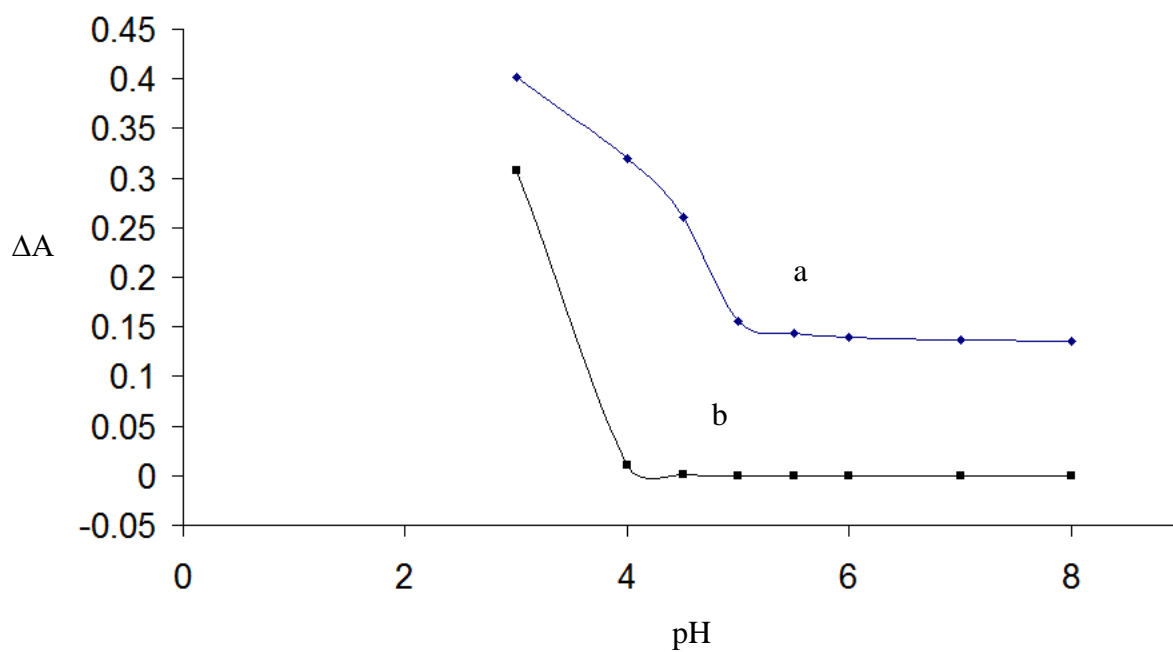
نتایج حاصل در جدول (۳-۱۶) و شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که در بافر استاتی حداکثر تفاوت بین جذب شاهد و نمونه وجود دارد. پس برای مطالعات بعدی بافر استاتی با  $pH=5/0$  به کار برده شد.

جدول (۳-۱۵): بررسی اثر pH

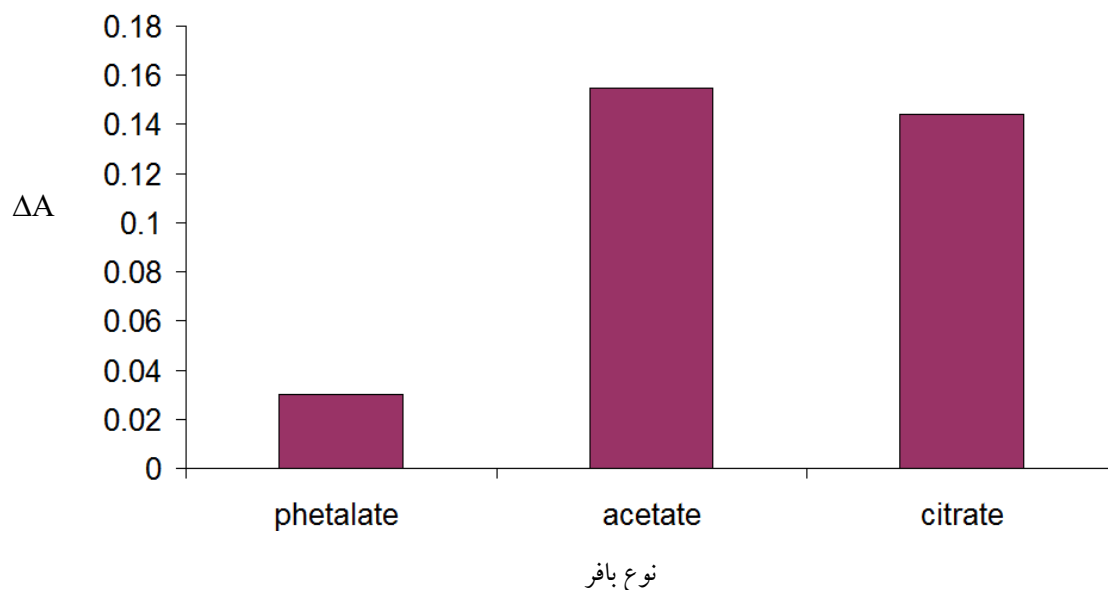
pH	$\Delta A(\text{IO}_4^-)$	$\Delta A(\text{IO}_3^-)$
3/0	0/402	0/307
4/0	0/320	0/01۰
4/5	0/260	0/001
5/0	0/155	0/0۰۰
5/5	0/143	0/0۰۰
6/0	0/140	0/0۰۰
7/0	0/137	0/0۰۰
8/0	0/135	0/0۰۰

جدول (۳-۱۶): بررسی نوع بافر

نوع بافر	$\Delta A(\text{IO}_4^-)$	$\Delta A(\text{IO}_3^-)$
فتالاتی	0/030	0/000
سیتراتی	0/144	0/062
استاتی	0/155	0/000



شکل (۳-۱۰): بررسی اثر pH محلول، شرایط:  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین،  $1/2 \times 10^{-3}$  مولار یدید، دمای  $30/0^\circ\text{C}$  (a) 2/0 میکروگرم بر میلی لیتر پیریدات و (b) 50 میکروگرم بر میلی لیتر یدات



شکل (۳-۱۱): بررسی نوع بافر با  $\text{pH}=5/0$ ، شرایط:  $2/0$  میکروگرم بر میلی لیتر پریدات،  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین،  $1/2 \times 10^{-3}$  مولار یدید و دمای  $30/0^\circ\text{C}$ .

### ۳-۴-۲-۳- بررسی اثر حجم بافر

پس از بررسی نوع بافر، برای دستیابی به حساسیت بیشتر، حجم بافر نیز در گستره  $2/0$ - $0/20$  میلی

لیتر مورد بررسی قرار گرفت روش کار به صورت زیر بود :

برای محلول نمونه در یک بالن حجمی  $10$  میلی لیتری به ترتیب،  $1/0$  میلی لیتر پریدات  $20$  میکروگرم

بر میلی لیتر،  $1/0$  میلی لیتر یدید  $0/012$  مولار و حجمهای مختلف از بافر  $\text{pH}=5/0$  استاتی افزوده و

بعد  $1/0$  میلی لیتر محلول  $2/7 \times 10^{-4}$  مولار متیلن گرین افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد.

بعد از یکنواخت کردن محلول، جذب در طول موج  $613$  نانومتر اندازه گیری گردید. برای  $1/0$  میلی

لیتر محلول  $5/0 \times 10^2$  میکرو گرم بر میلی لیتر پریدات مراحل بالا تکرار شد. برای تهیه محلول شاهد نیز

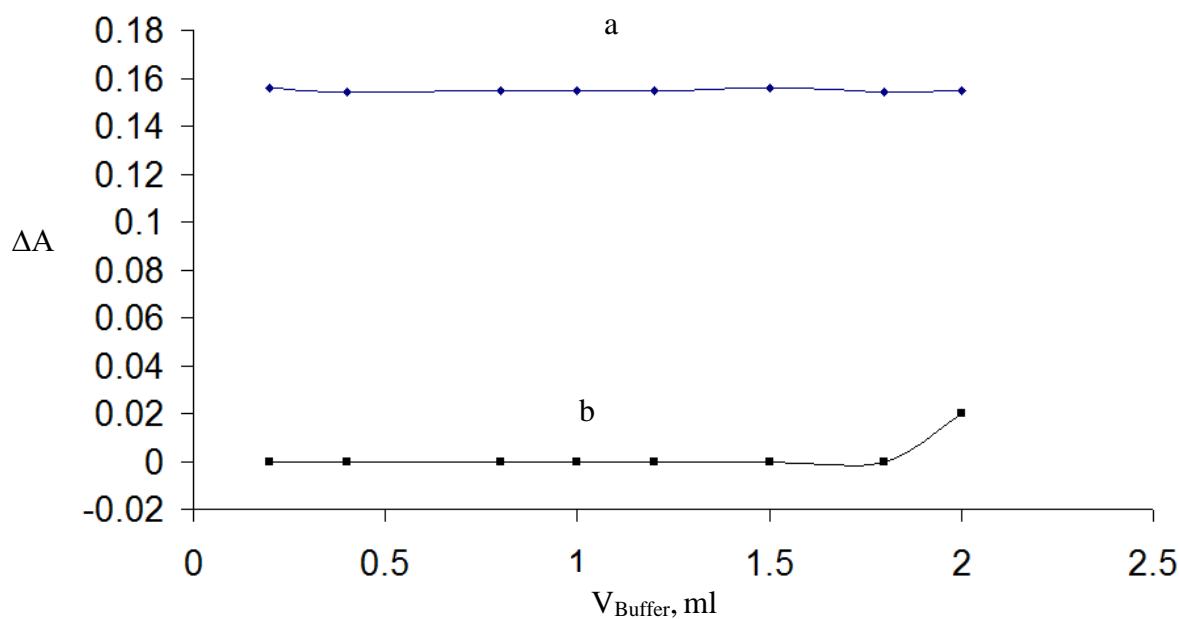
به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به آن پریدات یا یدات افزوده نشد. نتایج حاصل در شکل (۳-۳)

(۱۲) و جدول (۳-۱۷) نشان می دهد که سیگنال تجزیه ای برای پریدات مستقل از حجم بافر است. لذا در

بررسی های بعدی حجم ۱/۰ میلی لیتر بافر انتخاب گردید که در این حجم یdates نیز مزاحمتی در اندازه گیری پریدات ایجاد نمی کند.

جدول (۳-۱۷) : بررسی اثر حجم بافر

حجم بافر (ml)	$\Delta A(\text{IO}_4^-)$	$\Delta A(\text{IO}_3^-)$
0/20	0/156	۰/۰۰۰
0/40	0/154	۰/۰۰۰
0/80	0/155	۰/۰۰۰
1/0	0/155	۰/۰۰۰
1/2	0/155	۰/۰۰۰
1/5	0/156	۰/۰۰۰
1/8	0/154	۰/۰۰۰
2/0	0/155	۰/۰۲۰



شکل (۳-۱۲): بررسی حجم بافر  $\text{pH}=5/0$ ، شرایط:  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین،  $1/2 \times 10^{-3}$  مولار یدید، دمای  $30/0^\circ\text{C}$  (a)  $2/0$  میکروگرم برمیلی لیتر پریدات و (b)  $50$  میکروگرم برمیلی لیتر یdates

### ۳-۲-۴-۴- بررسی اثر غلظت یدید

اثر غلظت یدید در محدوده غلظتی  $10^{-3} \times 1/8$  -  $10^{-4} \times 2/4$  مولار مورد بررسی قرار گرفت روش

کار برای بهینه سازی غلظت یدید به صورت زیر بود:

برای محلول نمونه،  $1/0$  میلی لیتر محلول پریدات  $20$  میکروگرم بر میلی لیتر یا  $1/0$  میلی لیتر محلول

$5/0$  میکروگرم بر میلی لیتر یدات، حجمهای مختلفی از یدید  $0/012$  مولار و  $1/0$  میلی لیتر

$10^2 \times$  بافر

استاتی با  $pH=5/0$  به بالن  $10$  میلی لیتری منتقل و سپس  $1/0$  میلی لیتر محلول متیلن گرین

$2/7 \times 10^{-4}$  مولار به آن افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از همگن کردن محلول و انتقال

قسمتی از آن به سل دستگاه، جذب محلول در طول موج  $613$  نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول

شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به آن محلول پریدات یا یدات اضافه نشد. نتایج

حاصل در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که در غلظت

$1/2 \times 10^{-3}$  مولار یدید و بالاتر، سیگنال تجزیه ای برای پریدات به بیشترین مقدار رسیده و ثابت

می باشد. در حالیکه در محدوده غلظتی  $2/4 \times 10^{-4}$  تا  $1/8 \times 10^{-3}$  مولار، سیگنال تجزیه ای برای

یدات

صفر می باشد. پس غلظت  $1/4 \times 10^{-3}$  مولار یدید برای بررسی های بعدی انتخاب گردید.

جدول (۳-۱۸): بررسی اثر غلظت یدید

$I^- \times 10^4 (M)$	$\Delta A(IO_4^-)$	$\Delta A(IO_3^-)$
2/4	0/115	0/000
4/8	0/127	0/000

9/6	0/139	./000
11	0/147	./000
12	0/155	./000
14	0/155	./000
18	0/154	./000

### ۳-۲-۴-۵- بررسی اثر غلظت متیلن گرین

اثر غلظت متیلن گرین در محدوده غلظتی  $3/2 \times 10^{-5}$  -  $0/54 \times 10^{-5}$  مولار مورد بررسی قرار

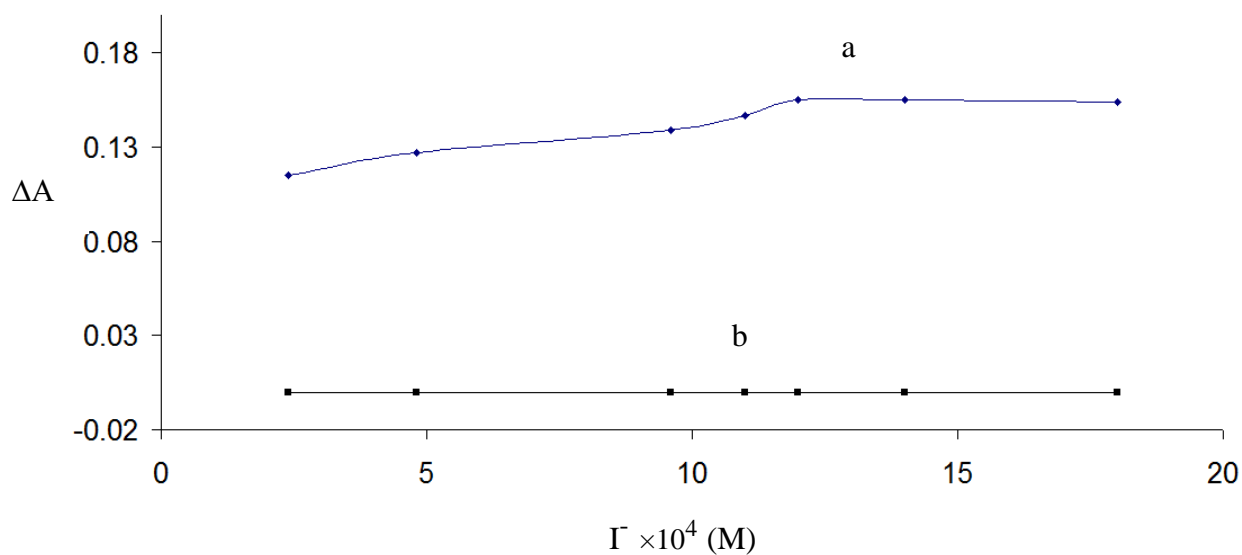
گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

برای محلول نمونه، ۱/۰ میلی لیتر محلول پریدات ۰ میکروگرم بر میلی لیتر یا ۱/۰ میلی لیتر

محلول

$5/0 \times 10^2$  میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، ۱/۰ میلی لیتر یدید  $0/014$  مولار، ۱/۰ میلی لیتر بافر

استاتی

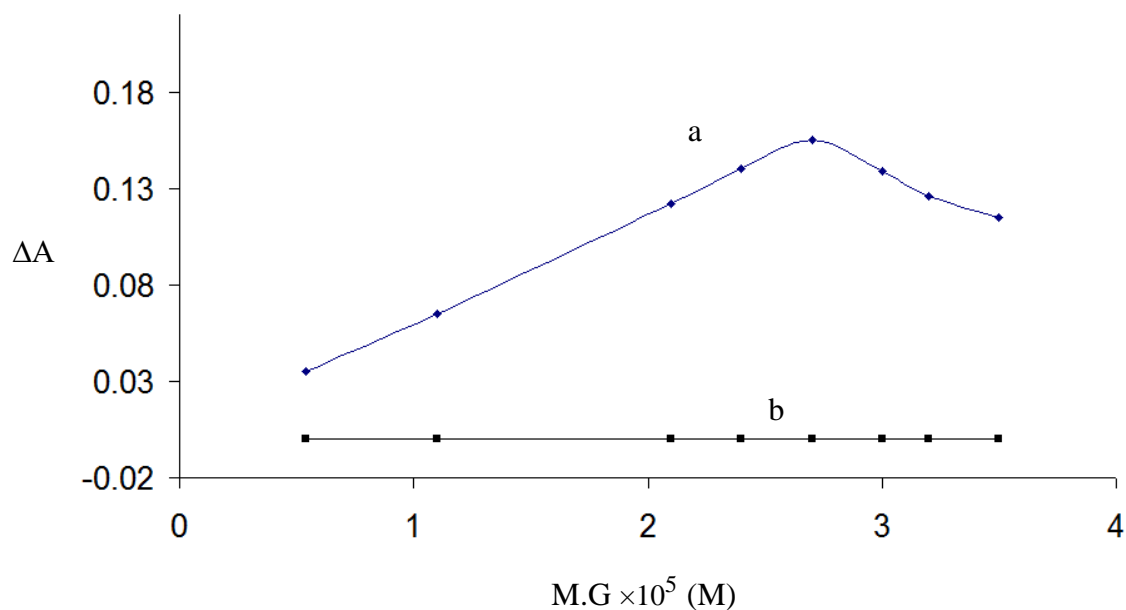


شکل (۳-۱۳): بررسی اثر غلظت یدید، شرایط:  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین، 1/0 میلی لیتر بافر استاتی pH=5/0، دمای ۳۰/۰°C، (a) 2/۰ میکروگرم برمیلی لیتر پیریدات و (b) ۵۰ میکروگرم برمیلی لیتر یدات

با pH=5/0 به بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری منتقل و بعد حجمهای مختلفی از محلول متیلن گرین  $2/7 \times 10^{-4}$  مولار به آن افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از همگن کردن محلول و انتقال قسمتی از آن به سل دستگاه، جذب محلول در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به آن محلول پیریدات یا یدات اضافه نگردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهند که در غلظت  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین حداکثر سیگنال تجزیه ای برای پیریدات بدست آمد در حالیکه در محدوده مذکور، سیگنال تجزیه ای برای یدات صفر می باشد. پس در بررسی های بعدی غلظت  $10^{-5} \times$  2/7 مولار متیلن گرین به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-19): بررسی اثر غلظت متیلن گرین

$MG \times 10^5 (M)$	$\Delta A (IO_4^-)$	$\Delta A (IO_3^-)$
۰/۵۴	۰/۰۳۵	۰/۰۰۰
1/1	0/065	۰/۰۰۰
2/1	0/122	۰/۰۰۰
2/4	0/140	۰/۰۰۰
2/7	0/155	۰/۰۰۰
3/0	0/139	۰/۰۰۰
3/2	0/126	۰/۰۰۰
۳/۵	0/115	۰/۰۰۰



شکل (۳-۱۴): بررسی اثر غلظت متیلن گرین، شرایط:  $1/4 \times 10^{-3}$  مولار یدید،  $1/0$  میلی لیتر بافر استاتی

(pH=5/0، دمای  $30/0^{\circ}\text{C}$ ، a)  $2/0$  میکروگرم بر میلی لیتر پیریدات و (b)  $5/0$  میکروگرم بر میلی لیتر یدات

### ۳-۲-۴-۶- بررسی اثر دما

در شرایط بهینه غلظتی، اثر دما بر میزان اختلاف جذب شاهد و نمونه در محدوده دمایی  $5/0$  تا  $40/0$  درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. برای تثبیت دما قبل از شروع کار، تمامی محلولها به مدت حداقل ۳۰ دقیقه در دمای مورد نظر در داخل حمام آب قرار می گرفت تا به تعادل دمایی برسند. روش کار به صورت زیر بود:

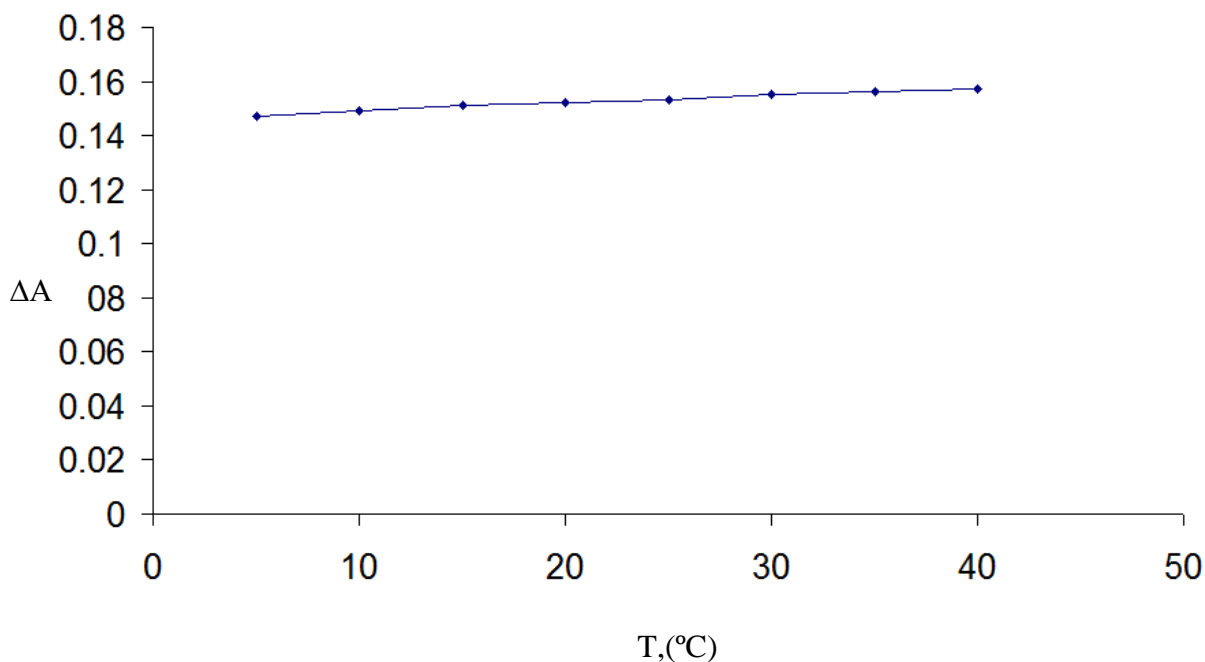
جذب شاهد و نمونه در دماهای  $5/0$  تا  $40/0$  درجه سانتیگراد در حضور غلظتهای بهینه شده مواد شرکت کننده در واکنش و  $2/0$  میکروگرم بر میلی لیتر پیریدات (برای محلول نمونه) اندازه گیری شد.



نتایج بررسی در جدول (۳-۲۰) و شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهند که اختلاف جذب محلولهای شاهد و نمونه مستقل از دما است. پس دمای ۳۰/۰ درجه سانتیگراد برای مطالعات بعدی انتخاب گردید.

جدول (۳-۲۰): بررسی اثر دما

دما (C°)	$\Delta A(\text{IO}_4^-)$
5/0	0/147
10/0	0/149
15/0	0/151
20/0	0/152
25/0	0/153
30/0	0/155
35/0	0/156
40/0	0/157



شکل (۳-۱۵): بررسی اثر دما، شرایط:  $1/4 \times 10^{-3}$  مولار یدید،  $1/0$  میلی لیتر بافر استاتی  $pH=5/0$ .  
 $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین و  $2/0$  میکروگرم برمیلی لیتر پیریدات.

### ۳-۲-۴-۷- بررسی اثر قدرت یونی

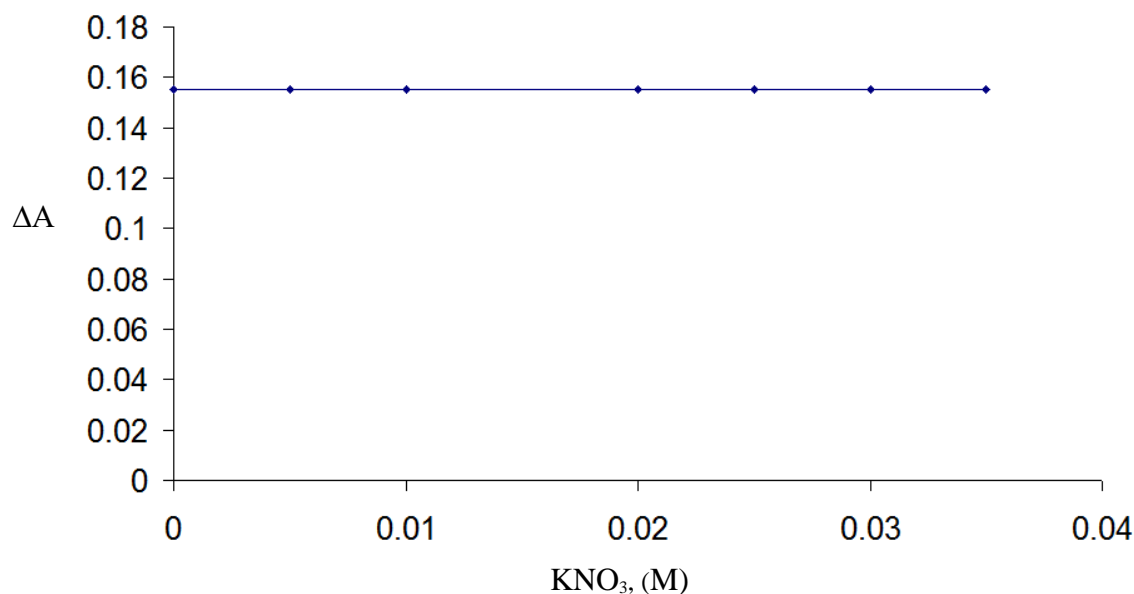
اثر قدرت یونی بر حساسیت روش در محدوده غلظتی  $0/0-0/035$  مولار پتاسیم نیترات در شرایط بهینه غلظتی و دمایی مورد بررسی قرار گرفت. شرایط کار به صورت زیر بود:

حجم مورد نظر از محلول  $0/50$  مولار پتاسیم نیترات به بالن حجمی  $10$  میلی لیتری منتقل شد. سپس  $1/0$  میلی لیتر محلول پیریدات  $20$  میکروگرم بر میلی لیتر و  $1/0$  میلی لیتر یدید  $0/014$  مولار و  $1/0$  میلی لیتر بافر استاتی با  $pH=5/0$  به آن افزوده و بعد  $1/0$  میلی لیتر محلول  $2/7 \times 10^{-4}$  مولار متیلن گرین افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از همگن کردن محلول و انتقال قسمتی از آن به سل دستگاه، جذب در طول موج  $613$  نانومتر اندازه گیری گردید. نتایج در جدول (۳-۲۱) و شکل

(۱۶-۳) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهند که قدرت یونی اثری بر حساسیت روش ندارد. اثر قدرت یونی بر حساسیت روش با محلول کلرید سدیم درغلظتهای ذکر شده برای نیترات پتاسیم در جدول (۲۱-۳) نیز بررسی گردید که دقیقاً همین نتایج به دست آمد.

جدول (۲۱-۳): بررسی اثر قدرت یونی

$KNO_3(M)$	$\Delta A(IO_4^-)$
0/00	0/155
0/005	0/155
0/010	0/155
0/020	0/155
0/025	0/155
0/030	0/155
0/035	0/155



شکل (۱۶-۳): بررسی اثر قدرت یونی، شرایط:  $1/4 \times 10^{-3}$  مولار یدید، 1/0 میلی لیتر بافر استاتی pH=5/0.

$2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین، دمای  $30/0^\circ C$  و 2/0 میکروگرم بر میلی لیتر پریدات.

### ۳-۲-۵- شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر سرعت واکنش، شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

۱- ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی با  $\text{pH}=5/0$

۲- غلظت  $1/4 \times 10^{-3}$  مولار یدید

۳- غلظت  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین

۴- دمای ۳۰/۰ درجه سانتیگراد

### ۳-۲-۶- رسم منحنی کالیبراسیون

برای رسم منحنی کالیبراسیون به شکل زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی 10 میلی لیتری، حجمهای متفاوتی از محلول استاندارد پریدات با غلظت معین اضافه شد. سپس ۱/۰ میلی لیتر یدید ۰/۰۱۴ مولار، ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی با  $\text{pH}=5/0$  و ۱/۰ میلی لیتر متیلن گرین  $2/7 \times 10^{-4}$  مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول و انتقال قسمتی از آن به سل دستگاه، جذب محلول در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید ( $A_s$ ). جذب شاهد هم مشابه شرایط فوق اندازه گیری شد با این تفاوت که محلول پریدات به آن اضافه نشد ( $A_b$ ).

منحنی کالیبراسیون از رسم اختلاف جذب محلول شاهد و نمونه ( $\Delta A = A_b - A_s$ ) در طول موج ۶۱۳ نانومتر، بر حسب غلظت پریدات به دست آمد.

نتایج حاصل نشان می دهند که در دو محدوده غلظتی ۱/۲ - ۰/۱۰ و ۶/۰ - ۱/۲ میکروگرم بر میلی لیتر

پریدات تابعیت خطی بین سیگنال اندازه گیری شده (اختلاف جذب شاهد و نمونه) و غلظت پریدات

وجود دارد.

نتایج به دست آمده و منحنی کالیبراسیون به ترتیب در جداول (۳-۲۲)، (۳-۲۳) و اشکال (۳-۱۷) و (۳-۱۸) آورده شده است.

معادله منحنی کالیبراسیون برای محدوده غلظتی ۱/۲-۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات به صورت زیر است.

$$\Delta A = 0/0911C_{IO_4^-} - 0/0024 \quad (n=8) \quad r=0/9991$$

معادله منحنی کالیبراسیون برای محدوده غلظتی ۱/۲-۶/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات به صورت زیر است.

$$\Delta A = 0/0632C_{IO_4^-} + 0/0264 \quad (n=13) \quad r=0/9997$$

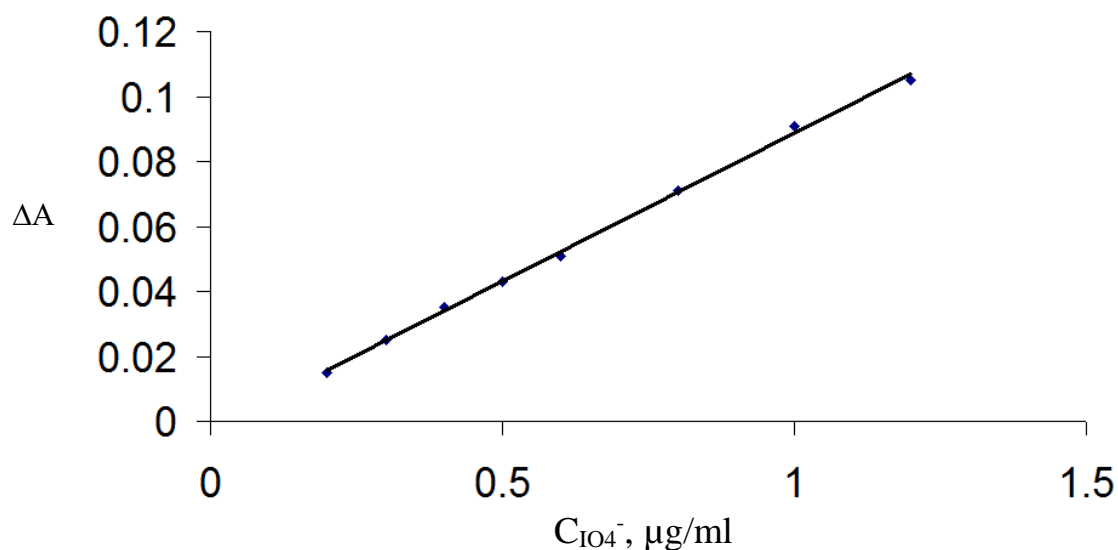
که در این روابط  $\Delta A$  اختلاف جذب محلول شاهد و نمونه ( $A_b - A_s$ ) و  $C_{IO_4^-}$  غلظت پریدات برحسب میکروگرم بر میلی لیتر است .

جدول (۳-۲۲): سیگنال تجزیه ای بدست آمده برای غلظتهای مختلف پریدات در محدوده غلظتی ۱/۲-۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات

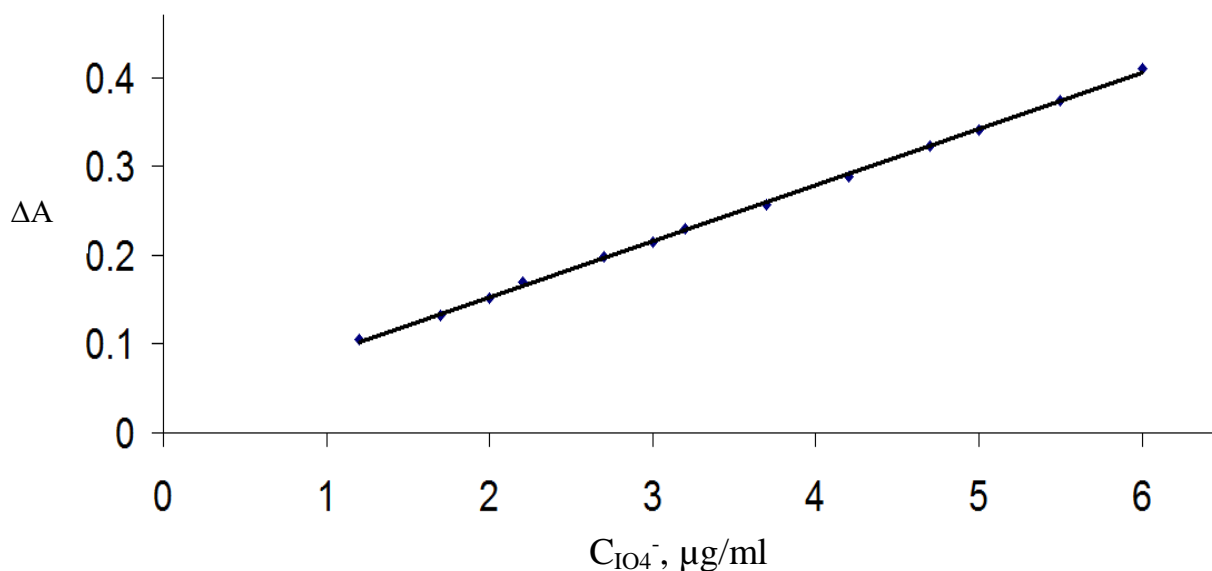
$C_{IO_4^-}$ (میکروگرم بر میلی لیتر)	$\Delta A$
0/20	0/015
0/30	0/025
0/40	0/035
0/5	0/043
0/60	0/051
0/80	0/071
1/0	0/091
1/2	۰/۱۰۵

جدول (۳-۲۳): سیگنال تجزیه ای بدست آمده برای غلظت‌های مختلف پریدات در محدوده غلظتی ۶/۰ - ۱/۲ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات

$C_{IO_4^-}$ (میکروگرم بر میلی لیتر)	$\Delta A$
1/2	0/105
1/7	0/132
2/0	0/152
2/2	0/169
2/7	0/198
3/0	0/214
3/2	0/229
3/7	۰/۲۵۷
۴/۲	۰/۲۸۹
۴/۷	۰/۳۲۳
۵/۰	۰/۳۴۱
۵/۵	۰/۳۷۴
۶/۰	۰/۴۱۰



شکل (۳-۱۷): منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۲ - ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، شرایط:  $10^{-3} \times 1/4$  مولار یدید، دمای  $30/0^\circ C$ ،  $1/0$  میلی لیتر بافر استاتی  $pH=5/0$  و  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین.



شکل (۳-۱۸): منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۶/۰ - ۱/۲ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، شرایط:  $1/4 \times 10^{-3}$  مولار یدید، دمای  $30/0^\circ\text{C}$ ،  $1/0$  میلی لیتر بافر استاتی  $\text{pH}=5/0$  و  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین.

### ۷-۲-۳- تعیین مقدار پریدات و بررسی دقت و صحت روش

به یک بالن حجمی 10 میلی لیتری، حجم معینی از نمونه حاوی پریدات (بین ۶۰-۲۰ میکروگرم) اضافه شد. سپس ۱/۰ میلی لیتر یدید  $0/014$  مولار،  $1/0$  میلی لیتر بافر استاتی با  $\text{pH}=5/0$  و  $1/0$  میلی لیتر متیلن گرین  $2/7 \times 10^{-4}$  مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول و انتقال قسمتی از آن به سل دستگاه، جذب محلول در طول موج  $613$  نانومتر اندازه گیری گردید ( $A_s$ ). جذب شاهد هم در این طول موج مشابه شرایط فوق اندازه گیری شد با این تفاوت که محلول پریدات به آن اضافه نشد ( $A_b$ ). اختلاف جذب شاهد و نمونه محاسبه شد و با استفاده از منحنی کالیبراسیون مربوطه، مقدار پریدات تعیین گردید.

برای مطالعه دقت و صحت روش، غلظتهای متفاوتی از پریدات در محدوده خطی منحنی های

کالیبراسیون انتخاب شد و محلولهایی با غلظت انتخاب شده پدیدات و شرایط بهینه سایر اجزاء ساخته شد. برای هر یک از غلظتهای انتخاب شده ۶ بار اندازه گیری تکراری انجام شد و با استفاده از منحنی کالیبراسیون مربوطه، غلظت معادل به دست آمد. سپس میانگین و انحراف استاندارد نتایج برای هر غلظت محاسبه گردید. نتایج به دست آمده در جدول (۳-۲۴) نشان داده شده است.

### ۳-۲-۸- حد تشخیص روش

حد تشخیص یک روش را می توان مطابق معادله (۳-۱) محاسبه نمود. در این معادله  $k$  ضریب اطمینان،  $S_b$  انحراف استاندارد سیگنال های تکراری اندازه گیری شده برای شاهد و  $m$  شیب منحنی کالیبراسیون است. برای به دست آوردن حد تشخیص تئوری روش به صورت زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی 10 میلی لیتری، ۱۰ میلی لیتر محلول یدید ۰/۰۱۴ مولار و ۱۰ میلی لیتر بافر استاتی با  $pH=5/0$  افزوده و بعد ۱۰ میلی لیتر محلول متیلن گرین  $2/7 \times 10^{-4}$  مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد.

پس از همگن کردن محلول و انتقال قسمتی از آن به سل دستگاه، جذب در طول موج ۶۱۳ نانومتر ثبت گردید. جذب شاهد ده بار اندازه گیری شد و مقدار انحراف استاندارد برای جذب شاهد محاسبه گردید.

در نتیجه با توجه به رابطه (۳-۱) مقدار حد تشخیص تئوری روش ۰/۰۱۱ میکروگرم بر میلی لیتر پدیدات به دست آمد.

$$L.O.D=k.S_b/m=(3 \times 0/0003315)/0/0911=0/011 \mu g/ml$$



جدول (۳-۲۴): نتایج مربوط به بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی

میزان پریدات موجود	میزان پریدات اندازه گیری شده	درصد بازیابی
0/300	0/297(±0/010)	۹۹
0/500	0/506(±0/010)	101/2
1/00	0/993(±0/010)	99/3
1/50	1/49 (±0/02)	99/3
4/00	3/98(±0/02)	99/5
5/50	5/47(±0/03)	99/5

\*اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف استاندارد اندازه گیری تکراری می باشد.

### ۳-۲-۹- بررسی اثر مزاحمت ها

یکی از مهمترین مراحل در توسعه یک روش تجزیه ای، بررسی مزاحمت‌های احتمالی گونه های مختلف در اندازه گیری گونه مورد نظر به منظور استفاده از آن روش در تجزیه نمونه های حقیقی است. با بررسی مزاحمتها 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. روش کار به صورت زیر بود :

با انتخاب نمونه حاوی ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات،  $1/4 \times 10^{-3}$  مولار یدید و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی  $\text{pH}=5/0$  و  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین، مزاحمت احتمالی کاتیونها و آنیونهاى مختلف در دمای ۳۰/۰ درجه سانتیگراد و طول موج ۶۱۳ نانومتر بررسی شد. در بررسی مزاحمتها، ابتدا جذب محلول نمونه در غیاب گونه مزاحم در شرایط فوق، ۶ مرتبه اندازه گیری شد و انحراف استاندارد و سیگنال میانگین محاسبه گردید و محدوده سیگنال میانگین  $\pm$  سه برابر انحراف استاندارد ( $\pm 3S \bar{\Delta A}$ ) به دست آمد. برای بررسی اثر مزاحمت هر گونه، گونه مزاحم به میزان هزار برابر وزنی پریدات اضافه گردید و سیگنال آن اندازه گیری شد. اگر این سیگنال در حضور گونه مزاحم در فاصله سیگنال میانگین  $\pm$  سه

برابر انحراف استاندارد قرار داشت، به این معنا است که یون مورد نظر با نسبت موجود مزاحم نیست. در غیر این صورت نسبت گونه مزاحم به پریدات مرتباً کم شد تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۳-۲۵) نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده معلوم گردید که تعداد زیادی از یونها در اندازه گیری پریدات مزاحمت جدی ایجاد نمی کنند.

جدول (۳-۲۵): بررسی اثر گونه های مزاحم

نوع گونه مورد بررسی	حدمجاز ( $w/w$ )
EDTA	۳۵۰۰
سیترات	۲۰۰۰
$NH_4^+$ , $Ba^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Li^+$ , $Mn^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $PO_4^{3-}$ , $HCOO^-$ , $CN^-$ , $NO_3^-$ , $CO_3^{2-}$ , $Cl^-$ , $C_2O_4^{2-}$ , $SCN^-$ , $NO_2^-$ , $Br^-$ , $BrO_3^-$ , $S_2O_3^{2-}$	۱۰۰۰
$MoO_4^{=}$ , $F^-$	۸۰۰
$ClO_3^-$	۷۰۰
$Ni^{2+}$	۶۰۰
$IO_3^-$	۲۰۰
$Cr^{3+}$	۱۲۰
$Fe^{3+}$	۸۰

### ۳-۲-۱۰- بررسی کارایی روش

برای بررسی کارایی یک روش باید آن را در تجزیه نمونه های حقیقی به کار گرفت. روش پیشنهادی برای تعیین مقدار پریدات در چند نمونه سنتزی به کار برده شده است. هم چنین از این روش برای

اندازه گیری غیر مستقیم اتیلن گلیکول و گلیسرول نیز استفاده شده است.

### 3-2-10-1- اندازه گیری پریدات در نمونه های سنتزی

برای تهیه نمونه های سنتزی، از آب شهر شاهرود، آب معدنی و آب چشمه به عنوان بافت ثابت نمونه ها استفاده گردید.

روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از پریدات به آب شهر شاهرود، آب معدنی و آب چشمه اضافه گردید و این نمونه ها با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت و پریدات موجود در آنها اندازه گیری شد. هر اندازه گیری ۶ بار تکرار شد و در اندازه گیریها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج در جدول (۳-۲۶) آمده است.

مقدار پریدات در دو نمونه سنتزی حاوی یدات و برمات یا کلرات نیز اندازه گیری شد که نتایج آن در جدول (۳-۲۷) آورده شده است.

### 3-2-10-2- اندازه گیری غیر مستقیم گلیسرول با استفاده از واکنش مالاپرد

ترکیباتی که حاوی گروههای کربونیل یا هیدروکسی مجاور هستند بوسیله پریدات اکسید می شوند و متحمل شکسته شدن پیوند کربن-کربن حاوی گروههای فوق می شوند. این واکنش اولین بار بوسیله مالاپرد مورد توجه قرار گرفت و از آن در اندازه گیری غیر مستقیم گونه های آلی حاوی گروه هیدروکسی و کربونیل استفاده گردید. واکنش مالاپرد به صورت زیر است :



در این قسمت با استفاده از این واکنش به طور غیر مستقیم گلیسرول تعیین مقدار گردید.

جدول (۳-۲۶): تعیین مقدار پریدات در نمونه های آب

درصد بازیابی	میزان پریدات اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	میزان پریدات افزوده شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	نمونه
-	زیر حد تشخیص	-	آب شهر شاهرود
99/7	<b>0/399±0/010*</b>	0/400	
99/6	<b>0/498±0/020</b>	0/500	
100/5	<b>0/603±0/020</b>	0/600	
-	زیر حد تشخیص	-	آب معدنی
100/3	<b>0/301±0/010</b>	0/300	
100/5	<b>0/402±0/020</b>	0/400	
99/6	<b>0/498±0/010</b>	0/500	
-	زیر حد تشخیص	-	آب چشمه
100/7	<b>0/302±0/010</b>	0/300	
100/8	<b>0/403±0/020</b>	0/400	
99/7	<b>0/498±0/010</b>	0/500	

\*اعداد داخل پرانتز مربوط به انحراف استاندارد ۶ اندازه گیری تکراری است

جدول (۳-۲۷): نتایج مربوط به تعیین مقدار پریدات در نمونه های سنتزی

درصد بازیابی	پریدات اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	نمونه
۹۹	<b>0/198±0/009*</b>	پریدات، 0/200 میکروگروم بر میلی لیتر یدات، 20/0 میکروگروم بر میلی لیتر کلرات، 40/0 میکروگروم بر میلی لیتر
98/5	<b>0/197±0/008</b>	پریدات، 0/200 میکروگروم بر میلی لیتر یدات، 20/0 میکروگروم بر میلی لیتر برمات، 160 میکروگروم بر میلی لیتر

\*اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف استاندارد ۶ اندازه گیری تکراری است.

روش کار به صورت زیر بود :

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری ۱/۰ میلی لیتر پریدات ۴۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و حجمهای متفاوتی از گلیسرول  $4/65 \times 10^{-5}$  مولار اضافه شد سپس محلول برای مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۰/۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا واکنش کامل شود [58]. سپس نمونه مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۷) مورد اندازه گیری قرار گرفت. نتایج نشان می دهند که در محدوده غلظتی  $6/510 \times 10^{-5} - 3/72 \times 10^{-6}$  مولار گلیسرول تابعیت خطی بین سیگنال اندازه گیری شده و غلظت گلیسرول وجود دارد. نتایج مربوط به منحنی کالیبراسیون در جدول (۳-۲۸) و شکل (۳-۱۹) نشان داده شده است.

معادله منحنی کالیبراسیون به صورت زیر است :

$$\Delta A = 0/258 - 3/77 \times 10^{-3} C_G \quad n=9 \quad r=0/9997$$

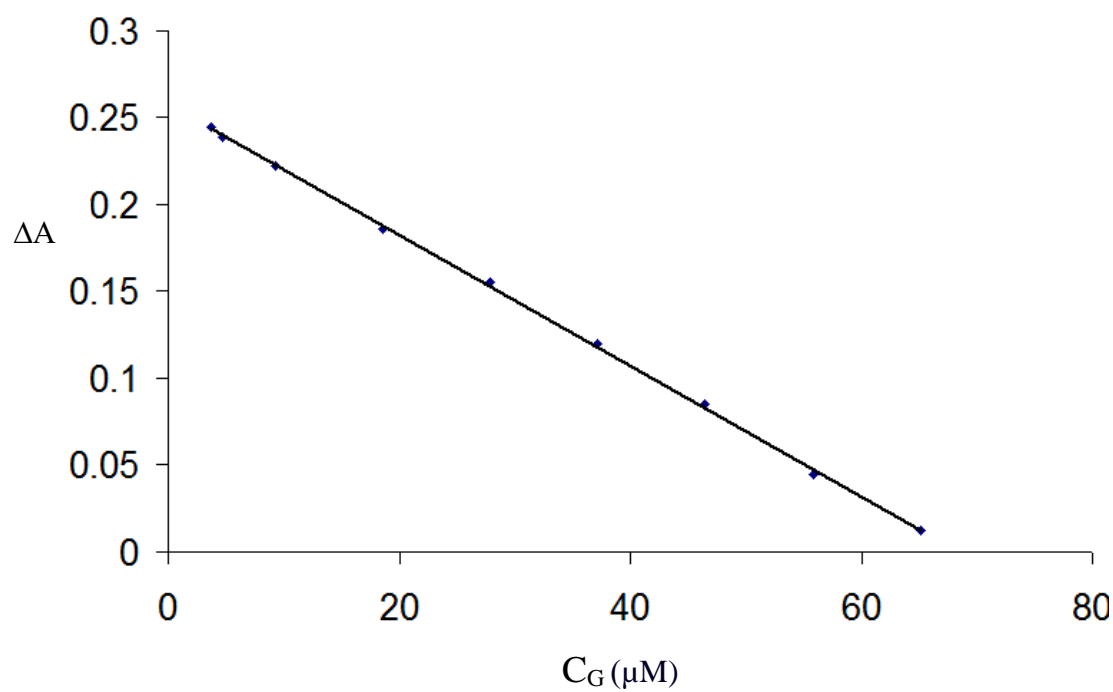
که در این رابطه  $\Delta A$  اختلاف جذب محلول شاهد و نمونه و  $C_G$ ، غلظت گلیسرول بر حسب میکرو مولار است .

### ۳-۲-۱۰-۲-الف- بررسی دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش، غلظتهای متفاوتی از گلیسرول در محدوده خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شد و مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۱۰-۲) آماده گردید. برای هر یک از غلظتهای انتخاب شده، ۶ بار اندازه گیری تکراری انجام شد و با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت معادل به دست آمد. سپس میانگین و انحراف استاندارد نتایج برای هر غلظت محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳-۲۹) نشان داده شده است.

جدول (۳-۲۸) : نتایج مربوط به منحنی کالیبراسیون گلیسرول

$C_G(\mu M)$	$\Delta A$
3/72	0/245
4/65	0/239
9/30	0/222
18/6	0/186
27/9	0/155
37/2	0/120
46/5	0/085
55/8	0/045
65/1	0/012



شکل (۳-۱۹): منحنی کالیبراسیون گلیسرول، شرایط:  $1/4 \times 10^{-3}$  مولار یدید، دمای  $30/0^\circ C$ ،  $1/0$  میلی لیتر بافر استاتی  $pH=5/0$ ،  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین و  $4/0$  میکرو گرم بر میلی لیتر پریدات.

جدول (۳-۲۹): بررسی دقت و صحت در تعیین مقدار گلیسرول

میزان گلیسرول موجود (مولار)	میزان گلیسرول اندازه گیری شده (مولار)	درصد بازیابی
$3/72 \times 10^{-6}$	$3/7 (\pm 0/2) * \times 10^{-6}$	99/5
$27/90 \times 10^{-6}$	$27/6 (\pm 0/3) \times 10^{-6}$	98/9
$55/80 \times 10^{-6}$	$56/0 (\pm 0/2) \times 10^{-6}$	100/3

\*اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف استاندارد ۶ اندازه گیری تکراری است.

### ۳-۲-۱۰-۲-ب- اندازه گیری گلیسرول در روغن زیتون

گلیسرول به صورت آزاد در روغن زیتون وجود ندارد بلکه با اسیدهای چرب تشکیل استر می دهد. پس با روش اضافه کردن مقدار مشخصی گلیسرول به روغن زیتون به عنوان بافت نمونه، میزان گلیسرول با روش پیشنهادی و روش استاندارد مورد اندازه گیری قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

ابتدا ۵/۰۰ گرم روغن زیتون توزین و در ۱۵/۰ میلی لیتر کلروفورم حل گردید. آن گاه با ۳ حجم ۱۰/۰ میلی لیتری آب مقطر گلیسرول آن استخراج شد و در یک بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری با آب مقطر به حجم رسانده شد. این نمونه به روش پیشنهادی و روش استاندارد [77] مورد آنالیز قرار گرفت و غلظت گلیسرول در آن کمتر از حد تشخیص بود. به یک نمونه ۵/۰۰ گرمی دیگر روغن زیتون، ۰/۳۰ میلی لیتر گلیسرول افزوده شد و در ۱۵/۰ میلی لیتر کلروفورم حل گردید. آن گاه با ۳ حجم ۱۰/۰ میلی لیتری آب مقطر گلیسرول استخراج شد و در یک بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس ۲/۵ میلی لیتر از این محلول ۱۰۰ بار رقیق شد و ۱/۰ میلی لیتر از آن به روش پیشنهادی مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۳۰) نشان داده شده است.

### ۳-۲-۱۰-۳- اندازه گیری غیر مستقیم اتیلن گلیکول با استفاده از واکنش مالاپرد

همانطور که در بخش (۳-۲-۱۰-۳) گفته شد، از واکنش مالاپرد می توان برای اندازه گیری غیر مستقیم

جدول (۳-۳۰) : تعیین مقدار گلیسرول در روغن زیتون

نمونه	میزان گلیسرول اضافه شده (مولار)	میزان گلیسرول اندازه گیری شده (مولار)	درصد بازیابی	میزان گلیسرول موجود در نمونه اصلی با روش پیشنهادی (M)	میزان گلیسرول موجود در نمونه اصلی با روش استاندارد (M)، [77]
روغن زیتون	-	کمتر از حد تشخیص	-	-	کمتر از حد تشخیص
	$2/7 \times 10^{-5}$	$2/6(\pm 0/2) * \times 10^{-5}$	$96/2$	$2/6(\pm 0/2) \times 10^{-2}$	$2/7(\pm 0/1) \times 10^{-2}$

\*اعداد داخل پرانتز نشان دهنده ۶ اندازه گیری تکراری است.

گونه های حاوی گروههای کربونیل یا هیدروکسی مجاور استفاده کرد. در این قسمت از این واکنش برای اندازه گیری غیر مستقیم اتیلن گلیکول استفاده شد. روش کار به صورت زیر بود :

به یک بالن 10 میلی لیتری، ۱۰ میلی لیتر محلول پریدات ۴۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و حجمهای متفاوتی از محلول  $4/65 \times 10^{-5}$  مولار اتیلن گلیکول اضافه شد. سپس محلول به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق قرار گرفت تا واکنش کامل گردد [58]. سپس نمونه مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۷) مورد اندازه گیری قرار گرفت.

نتایج نشان می دهند که در محدوده غلظتی  $9/30 \times 10^{-6}$  -  $0/465 \times 10^{-6}$  مولار اتیلن گلیکول بین سیگنال اندازه گیری شده و غلظت اتیلن گلیکول تابعیت خطی وجود دارد. نتایج مربوط به منحنی کالیبراسیون در جدول (۳-۳۱) و شکل (۳-۲۰) نشان داده شده است. معادله منحنی کالیبراسیون به صورت زیر است:

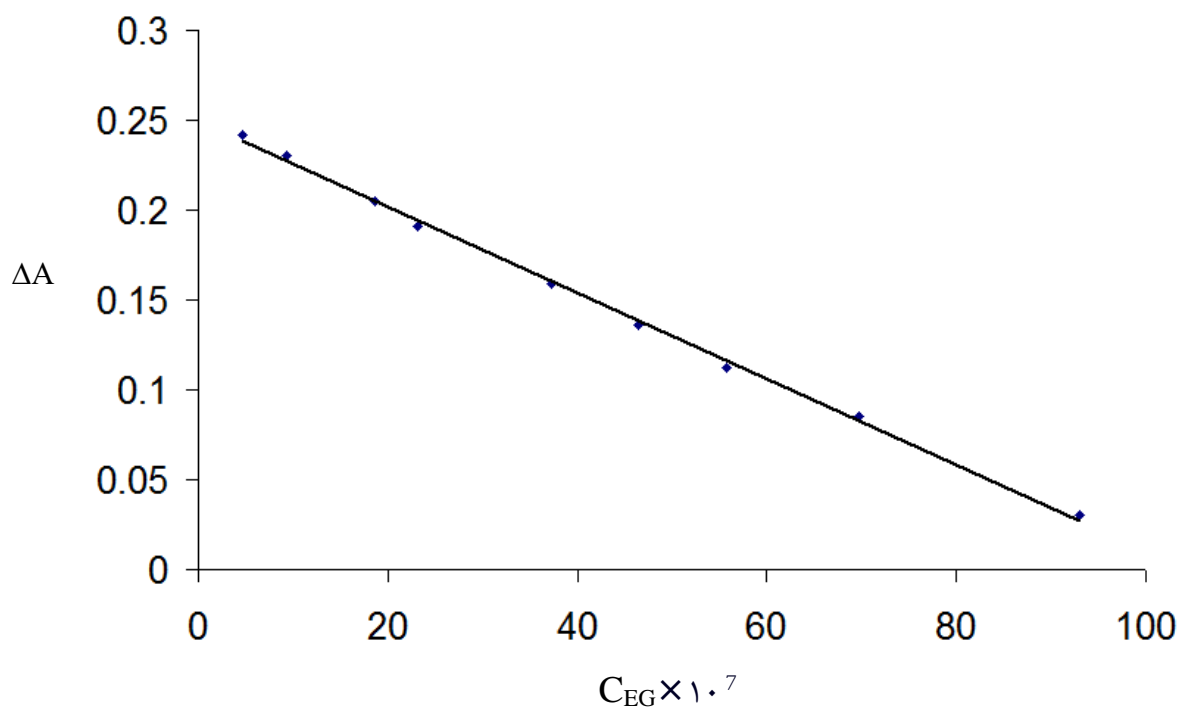
$$\Delta A = 0/250 - 2/394 \times 10^4 C_{EG} \quad (n=9) \quad r=0/9992$$

که در این رابطه  $\Delta A$ ، اختلاف جذب شاهد و نمونه و  $C_{EG}$ ، غلظت اتیلن گلیکول بر حسب مولار است.



جدول (۳-۳۰) : نتایج مربوط به منحنی کالیبراسیون اتیلن گلیکول

$C_{EG}$	$\Delta A$
$4/65 \times 10^{-7}$	0/242
$9/30 \times 10^{-7}$	0/230
$18/6 \times 10^{-7}$	0/205
$23/2 \times 10^{-7}$	0/191
$37/2 \times 10^{-7}$	0/159
$46/5 \times 10^{-7}$	0/136
$55/8 \times 10^{-7}$	0/112
$69/7 \times 10^{-7}$	0/085
$93/0 \times 10^{-7}$	0/030



شکل (۳-۱۹): منحنی کالیبراسیون اتیلن گلیکول، شرایط:  $1/4 \times 10^{-3}$  مولار یدید، دمای  $30/0^{\circ}\text{C}$ ،  $1/0$  میلی لیتر بافر استاتی  $\text{pH}=5/0$ ،  $2/7 \times 10^{-5}$  مولار متیلن گرین و  $4/0$  میکرو گرم بر میلی لیتر پریدات.

### ۳-۲-۱۰-۳- الف - بررسی دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش، غلظت‌های متفاوتی از اتیلن گلیکول، در محدوده خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شد و مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۱۰-۲-۳) آماده گردید. برای هر یک از غلظت‌های انتخاب شده ۶ بار اندازه‌گیری تکراری انجام شد و با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت معادل به دست آمد. سپس میانگین و انحراف استاندارد نتایج برای هر غلظت محاسبه گردید. نتایج به دست آمده در جدول (۳-۳) نشان داده شده است.

جدول (۳-۳): بررسی دقت و صحت در تعیین مقدار اتیلن گلیکول

میزان اتیلن گلیکول موجود	میزان اتیلن گلیکول اندازه‌گیری	درصد
$9/30 \times 10^{-7}$	$9/3(\pm 0/1)^* \times 10^{-7}$	۱۰۰/۰
$37/20 \times 10^{-7}$	$37/2(\pm 0/2) \times 10^{-7}$	۱۰۰/۰
$55/80 \times 10^{-7}$	$56/2(\pm 0/4) \times 10^{-7}$	100/7

\*اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف استاندارد ۶ اندازه‌گیری تکراری است.

### ۳-۲-۱۰-۳- ب- تعیین مقدار اتیلن گلیکول در ضد یخ

همان طور که می‌دانید ضد یخ از اتیلن گلیکول تشکیل شده است. روش کار برای تعیین مقدار

اتیلن گلیکول به صورت زیر بود:

۱۵۰۰ گرم از ضد یخ توزین شد و در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری به حجم رسانده شد.

سپس ۲/۵ میلی لیتر از این محلول ۱۰۰۰ بار رقیق شد و ۱/۰ میلی لیتر از این محلول با روش

پیشنهادی مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۳) نشان داده شده است.

جدول (۳-۳) تعیین مقدار اتیلن گلیکول در ضد یخ

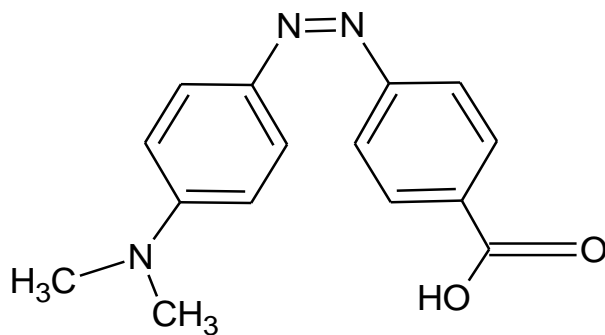
درصد اتیلن گلیکول در ضد یخ (W/W)	میزان اتیلن گلیکول موجود در بالن ۱۰۰ با روش استاندارد (M), [77]	میزان اتیلن گلیکول موجود در بالن ۱۰۰ با روش پیشنهادی (M)	میزان اتیلن گلیکول اندازه گیری شده (مولار)	نمونه
37/85(±0/01)	$3/10 \pm 0/10 \times 10^{-2}$	$3/00 \pm 0/12 \times 10^{-2}$	$3/00 \pm 0/12 \times 10^{-6}$	ضد یخ کراپ

## فصل چهارم

### بحث ونتیجه گیری

#### ۴-۱- اثر بازدارندگی تیوسیانات بر روی اکسایش متیل رد توسط برمات

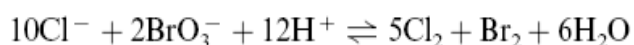
متیل رد یک ترکیب رنگی از دسته ترکیبات آزو می باشد که در pHهای اسیدی قرمز رنگ و در pHهای بازی زرد رنگ است و به عنوان شناساگر اسید - باز در تیتراسیونهای خنثی شدن استفاده می شود [1]. ساختار گسترده متیل رد به صورت زیر است:



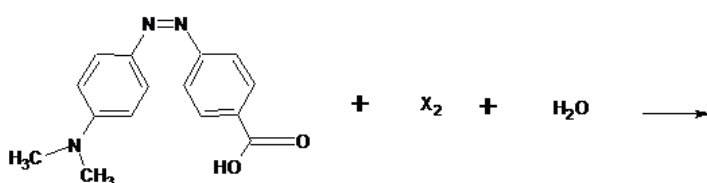
شکل (۴-۱): ساختار گسترده متیل رد

شکل (۳-۱-الف) نشان می دهد که متیل رد در حضور یون کلراید در محیط اسیدی با برمات و اکشن می دهد و محصول بی رنگ تولید می کند و جذب متیل رد در ۵۱۸ نانومتر (طول موج ماکزیمم

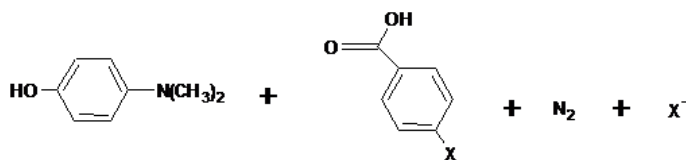
جذب آن) کاهش می یابد. بی رنگ شدن متیل رد را می توان به این صورت بیان کرد که یون برمات با یون کلرید واکنش داده و محصول برم و کلر را تولید می کند. برم یا کلر با متیل رد وارد واکنش شده که منجر به شکستن پیوند آزو و تولید محصول بی رنگ می شود [78] که در نتیجه جذب متیل رد در طول موج ۵۱۸ نانومتر با زمان کاهش پیدا می کند.



(2-4)



(۳-۴)



(X= Cl or Br)

همان طور که در شکل (۳-۱-ب) مشاهده می شود، در حضور یون تیوسیانات واکنش برای مدتی متوقف می شود. علت توقف واکنش بی رنگ شدن متیل رد را می توان ناشی از واکنش یون تیوسیانات با برم یا کلر دانست [16].



(۴-۴)

(X=Cl or Br)

در این پروژه اختلاف سرعت واکنش های شاهد و نمونه اندازه گیری گردید. به عبارت دیگر تغییرات جذب برای محلول های شاهد و نمونه بطور جداگانه در فاصله زمانی ۱۵ تا ۱۳۵ ثانیه پس از شروع

واکنش در ۵۱۸ نانومتر اندازه گیری شد. سپس اختلاف تغییرات جذب برای محلول های شاهد و نمونه محاسبه و به عنوان سیگنال تجزیه ای به کار برده شد. این سیگنال تجزیه ای با غلظت تیوسیانات رابطه خطی دارد.

#### ۴-۱-۲- نتایج حاصل از بهینه سازی

برای انتخاب شرایط بهینه اثر عوامل مختلف بر تغییرات جذب واکنش شاهد ( $\Delta A_b$ ) و نمونه ( $\Delta A_s$ ) طی زمان ثابت ۱۳۵-۱۵ ثانیه پس از شروع واکنش مطالعه شد. تفاوت بین تغییرات جذب شاهد و نمونه ( $\Delta A = \Delta A_b - \Delta A_s$ ) به عنوان سیگنال تجزیه ای در نظر گرفته شد و از روش یک متغیر در یک زمان برای بهینه سازی استفاده شد.

چون اثر غلظت اسید بر سرعت واکنش از سایر عوامل موثر در واکنش بیشتر بود و اصولاً واکنش تنها در محیط اسیدی پیشرفت می کند، لذا غلظت اسید به عنوان اولین پارامتر در محدوده غلظتی ۰/۰۹۰-۰/۰۲۴ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۲) نشان می دهند که با افزایش غلظت هیدروکلریک اسید سرعت واکنش شاهد ( $\Delta A_b$ ) (و نمونه) ( $\Delta A_s$ ) هر دو افزایش می یابد، زیرا قدرت اکسندگی برمات با افزایش قدرت اسیدی افزایش می یابد. این افزایش سرعت در ابتدا برای واکنش شاهد بیشتر از واکنش نمونه است، لذا سیگنال تجزیه ای ( $\Delta A = \Delta A_b - \Delta A_s$ ) افزایش یافته و در غلظت ۰/۰۷۲ تا ۰/۰۷۸ مولار هیدروکلریک اسید بیشترین سیگنال تجزیه ای را داریم و سپس به علت افزایش بیشتر سرعت واکنش نمونه سیگنال تجزیه ای کاهش می یابد. بنابراین غلظت ۰/۰۷۵ مولار هیدروکلریک اسید به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

اثر غلظت برمات در محدوده غلظتی  $1/2 \times 10^{-3} - 1/8 \times 10^{-4}$  مولار و در غلظت بهینه هیدروکلریک اسید بررسی گردید. همان طور که در جدول (۳-۲) و شکل (۳-۳) دیده می شود با

افزایش غلظت برمات سرعت واکنش های شاهد و نمونه افزایش می یابند، زیرا قدرت اکسید کنندگی برمات با افزایش غلظت آن افزایش می یابد. اما این افزایش سرعت، برای واکنش شاهد بیشتر است لذا سیگنال تجزیه ای و در نتیجه حساسیت افزایش می یابد و در غلظت  $7/3 \times 10^4$  تا  $9/1 \times 10^4$  مولار برمات به بیشترین مقدار خود می رسد و در غلظت های بیشتر از  $9/1 \times 10^4$  مولار به علت افزایش سرعت واکنش نمونه نسبت به شاهد سیگنال تجزیه ای کاهش می یابد. بنابراین غلظت  $8/2 \times 10^4$  مولار برمات به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

در بررسی اثر غلظت متیل رد در سرعت واکنش در غلظتهای بهینه هیدروکلریک اسید و برمات سدیم مطابق با نتایج حاصل در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۴) ملاحظه می شود که با افزایش غلظت متیل رد سرعت واکنش شاهد ( $\Delta A_b$ ) و سرعت واکنش نمونه ( $\Delta A_s$ ) هر دو افزایش می یابند. این افزایش سرعت در ابتدا برای واکنش شاهد بیشتر از واکنش نمونه است، لذا سیگنال تجزیه ای  $(\Delta A = \Delta A_b - \Delta A_s)$  افزایش یافته و در گستره غلظتی  $2/0 \times 10^5$  تا  $2/4 \times 10^5$  مولار متیل رد بیشترین سیگنال تجزیه ای را داریم. در غلظت های بالا تر متیل رد سرعت واکنش نمونه نسبت به واکنش شاهد بیشتر افزایش می یابد لذا سیگنال تجزیه ای کاهش پیدا می کند. پس غلظت  $2/2 \times 10^5$  مولار برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

تأثیر دما بر سرعت واکنش در محدوده دمایی ۵/۰ تا ۴۰/۰ درجه سانتیگراد در غلظتهای بهینه واکنشگرها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مندرج در جدول (۴-۳) نشان می دهد که با افزایش دما سرعت واکنش های شاهد و نمونه افزایش می یابد که این افزایش با توجه به رابطه آرنیوس (رابطه ۲-۲۹) قابل توجیه می باشد. در گستره دمایی ۵/۰ تا ۴۰/۰ درجه سانتیگراد، با افزایش دما، سرعت واکنش شاهد تقریباً بطور خطی افزایش یافته است که به علت سریعتر تولید شدن کلر و برم و انجام سریعتر واکنش بی رنگ شدن متیل رد (واکنش (۴-۳)) در دماهای بالا می باشد. همچنین در

گستره دمایی ۵/۰ تا ۲۵/۰ درجه سانتیگراد، سرعت واکنش نمونه با شیبی کمتر از سرعت واکنش شاهد، بطور خطی افزایش یافته است. بنابراین در این گستره با افزایش دما، سیگنال تجزیه ای افزایش یافته است. در دمای ۳۰/۰ درجه سانتیگراد و بالاتر از آن سرعت واکنش نمونه با شیب بیشتری افزایش یافته و سیگنال تجزیه ای کاهش یافته است. چون بیشترین سیگنال تجزیه ای در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد به دست آمد که دمای محیط هم می باشد، لذا این دما در بررسی های بعدی انتخاب شد.

تاثیر زمان نیز بر روی سیگنال تجزیه ای بررسی گردید. نتایج مندرج در جدول (۳-۵) نشان می دهد که سیگنال اندازه گیری شده تا ۱۳۵ ثانیه افزایش یافته که ناشی از افزایش سرعت واکنش شاهد نسبت به نمونه می باشد، در زمانهای بالاتر، اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد به تدریج کاهش می یابد، زیرا سرعت واکنش نمونه در زمان های بیشتر از ۱۳۵ ثانیه افزایش می یابد.

تاثیر قدرت یونی بر روی سیگنال تجزیه ای، تحت شرایط بهینه در گستره ۰/۰ تا ۰/۰۵ مولار پتاسیم نترات بررسی گردید. نتایج مندرج در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۷) نشان می دهد که با افزایش قدرت یونی اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه تقریباً ثابت و مستقل از قدرت یونی است.

#### ۴-۱-۳- ارقام شایستگی روش

شکل (۳-۸) نتایج حاصل از رسم منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۰/۲۰-۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات را نشان می دهد. در این ناحیه غلظتی بین سیگنال اندازه گیری شده و غلظت تیوسیانات رابطه خطی وجود دارد. معادله منحنی کالیبراسیون و ضریب همبستگی در بخش (۳-۱-۶) آمده است. بنابراین این روش را می توان برای اندازه گیری آنیون تیوسیانات در ناحیه غلظتی ۰/۲۰-۰/۰۱ میکروگرم بر میلی لیتر به کار گرفت.



مقدار انحراف استاندارد نسبی برای شش اندازه گیری تکراری غلظتهای ۰/۰۵۰، ۰/۱۲۰ و ۰/۱۸۰ میکروگرم بر میلی لیتر به ترتیب ۴/۲، ۲/۵ و ۱/۷ درصد به دست آمد که بیانگر دقت خوب روش می باشد. مقادیر درصدهای بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۸) بیانگر صحت خوب روش می باشد. مقدار حد تشخیص روش ۱/۰ نانوگرم بر میلی لیتر به دست آمد.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۹) بیان می کند که بیشتر کاتیونها و آنیونها در اندازه گیری تیوسیانات مزاحم نیستند و روش از انتخابگری یا گزینش پذیری بالایی در اندازه گیری تیوسیانات برخوردار است. پس می توان روش را برای تجزیه نمونه های حقیقی پیچیده بدون نیاز به جداسازی به کار گرفت.

علت مزاحمت شدید یون برمید احتمالاً ناشی از اکسید شدن سریع آن و تولید برم می باشد که باعث مصرف شدن سریعتر تیوسیانات می شود.



علت مزاحمت یون پریدات را نیز می توان به واکنش آن با یون تیوسیانات نسبت داد [84].



یون نیتريت نیز بر واکنش اثر کاتالیزوری دارد و تولید محصول بی رنگ را تسريع می کند. نتایج حاصل از اندازه گیری تیوسیانات در نمونه های سنتزی تهیه شده از آب شهر، آب دهان افراد سیگاری و غیر سیگاری، دهان شویه و فاضلاب صنعتی به ترتیب در جداول (۳-۱۱)، (۳-۱۲)، (۳-۱۳) و (۳-۱۴) آمده است. این نتایج نشان می دهد که با روش پیشنهادی می توان تیوسیانات را با دقت و صحت خوبی در نمونه های حقیقی اندازه گیری کرد.

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

حد تشخیص و محدوده خطی روش پیشنهادی و برخی از روشهای سینتیکی-اسپکتروفتومتری ارائه شده برای اندازه گیری تیوسیانات از سال ۱۹۹۴ تا کنون در جدول (۴-۱) خلاصه شده است. با توجه به جدول (۴-۱) روش پیشنهادی نسبت به روشهای سینتیکی ذکر شده در مراجع ۳۱، ۳۲ و ۳۷ دارای محدوده خطی وسیعتر می باشد. هم چنین روش پیشنهادی نسبت به روشهای ارائه شده در مراجع ۳۳ تا ۳۶ دارای حد تشخیص پایین تری است. همچنین این روش برای اندازه گیری تیوسیانات در نمونه های مختلفی از جمله دهان شویه، فاضلاب صنعتی و آب دهان افراد سیگاری و غیر سیگاری بکار برده شد.

جدول (۴-۱): مقایسه روشهای سینتیکی گزارش شده با روش پیشنهادی برای تعیین مقدار تیوسیانات

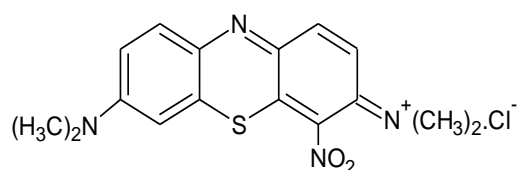
سیستم واکنش	محدوده دامنه خطی (میکروگرم بر میلی لیتر)	حد تشخیص (میکرو گرم بر میلی لیتر)	مرجع
Pyrogallol red+ $\text{BrO}_3^- + \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	0/030-0/30	۰/۰۰۳۲۷	(31)
Ferroun+ $\text{IO}_4^-$	0/02-0/20	۰/۰۱۶	(32)
Methyl orange+ $\text{BrO}_3^- + \text{H}^+$	0/012-23/20	۰/۰۰۴	(33)
Methylene blue + $\text{BrO}_3^- + \text{H}^+$	0/005-0/180	۰/۰۰۳۸	(34)
Choloramin-T+ $\text{H}^+ + \text{CN}^-$	0/05-1/20	۰/۰۲۵	(35)
Meta cresol purple + $\text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{IO}_4^-$	0/02-0/80	۰/۰۰۵	(36)
$\text{I}_2 + \text{Azide}$	0/06-0/7	-	(37)
$\text{BrO}_3^- + \text{HCl} + \text{Methyl red}$	0/01-0/20	۰/۰۰۱	روش پیشنهادی

4-2- اندازه گیری اسپکتروفتومتری پریدات براساس واکنش آن با متیلن گرین و اندازه

گیری غیر مستقیم گلیسرول و اتیلن گلیکول با استفاده از واکنش مالاپرد

4-2-1- سیستم شیمیایی مورد استفاده

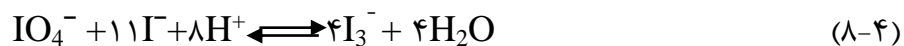
متیلن گرین جامدی با رنگ سبز تیره و از دسته رنگدانه های تiazin<sup>1</sup> است [79] که به عنوان شناساگر در واکنشهای اکسیداسیون- احیاء و اسید - باز به کار می رود. متیلن گرین در آب به راحتی حل شده و در محیط های اسیدی و خنثی سبز رنگ و در محیطهای بازی بنفش رنگ است. متیلن گرین دارای ساختار گسترده زیر است:



شکل (4-7): ساختار گسترده متیلن گرین

متیلن گرین با پریدات به طور مستقیم واکنش نمی دهد [80] اما در حضور یدید این واکنش

انجام می شود. پریدات با یدید مطابق رابطه زیر واکنش می دهد [66].



متیلن گرین با تری یدید واکنش می دهد و اکسید می شود.

در شکل (3-9) مشاهده می شود که با افزایش غلظت پریدات، جذب متیلن گرین در طول موج

ماکزیمم آن، 613 نانومتر، کاهش می یابد. این کاهش جذب ( $\Delta A = A_b - A_s$ ) متناسب با غلظت

<sup>1</sup> Thiazine

پریدات است. بنابراین اختلاف جذب شاهد و نمونه ( $\Delta A = A_b - A_s$ ) در طول موج ۶۱۳ نانومتر، به عنوان سیگنال تجزیه ای برای تعیین مقدار پریدات انتخاب شد.

#### ۴-۲-۲- نتایج حاصل از بهینه سازی متغیرهای تجربی

میزان تشکیل ید توسط پریدات و یدید به pH محیط وابسته است و واکنش در محیط اسیدی بصورت واکنش صفحه قبل می باشد.

هم چنین برای اندازه گیری پریدات بدون مزاحمت یدات و برمات بهینه سازی pH ضروری است. بنابراین اثر pH بر روی حساسیت با توجه به گزینش پذیری روش در گستره ۸/۰ - ۳/۰ با استفاده از بافرهای مربوط مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج حاصل در جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۱۰) نشان می دهد که میزان سیگنال تجزیه ای برای پریدات با افزایش pH تا  $pH=5/0$  کاهش یافته ولی صفر نمی شود. در حالیکه سیگنال تجزیه ای برای یدات تا  $pH=4/5$  کاهش یافته و در این pH و pH های بالاتر صفر می شود. لذا جهت داشتن روشی با گزینش پذیری بالا و حساسیت مناسب،  $pH=5/0$  انتخاب گردید. اثر حجم بافر بر حساسیت روش در گستره حجمی ۰/۲-۲/۰ میلی لیتر بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۱۲) نشان می دهد که سیگنال تجزیه ای مستقل از حجم بافر است لذا حجم ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی  $pH=5/0$  در بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به عنوان حجم بهینه بافر انتخاب گردید.

اثر غلظت یدید در محدوده غلظتی  $2/4 \times 10^{-4} - 1/8 \times 10^{-3}$  مولار در pH بهینه شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۱۳) نشان می دهد که با افزایش غلظت یدید تا  $1/2 \times 10^{-3}$  مولار سیگنال تجزیه ای برای پریدات افزایش پیدا می کند و بعد از این غلظت اختلاف جذب شاهد و نمونه مستقل از غلظت یدید می شود در حالیکه در محدوده غلظتی

فوق، سیگنال تجزیه ای برای یدات صفر می باشد. در غلظت‌های  $1/2 \times 10^3$  مولار و بالاتر یدید، اضافی آن طبق اصل لوشاتلیه صرف کامل شدن واکنش پریدات می شود به طوری که سیگنال تجزیه ای برای پریدات ثابت می شود. لذا در بررسی های بعدی برای جلوگیری از تغییر زیاد سیگنال در اثر تغییر غلظت یدید غلظت  $1/4 \times 10^3$  مولار یدید به عنوان غلظت بهینه بکار برده شد.

اثر غلظت متیلن گرین در محدوده غلظتی  $3/5 \times 10^5 - 5/4 \times 10^6$  مولار و غلظت بهینه بافر و یدید مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج موجود در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۱۴) دیده می شود که با افزایش غلظت متیلن گرین تا  $2/7 \times 10^5$  مولار اختلاف جذب شاهد و نمونه افزایش می یابد ولی در غلظت‌های بالاتر، کاهش پیدا می یابد. در غلظت‌های بالاتر از  $2/7 \times 10^5$  مولار متیلن گرین، برای جذب شاهد در ۶۱۳ نانومتر انحراف منفی از قانون بیر مشاهده گردید و این موضوع سبب کاهش سیگنال تجزیه ای ( $\Delta A = A_b - A_s$ ) می شود. همانطور که نتایج جدول (۳-۱۹) نشان می دهد سیگنال تجزیه ای برای یدات در این محدوده غلظتی متیلن گرین، صفر می باشد. پس در مطالعات بعدی غلظت  $2/7 \times 10^5$  مولار متیلن گرین به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

تأثیر دما در محدوده ۵/۰ تا ۴۰/۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در شکل (۳-۱۵) و جدول (۳-۲۰) نشان می دهد که با افزایش دما سیگنال تجزیه ای ثابت می ماند. پس دمای ۳۰/۰ درجه سانتیگراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

تأثیر قدرت یونی بر حساسیت در ناحیه غلظتی ۰/۰۳۵-۰/۰۰۰ مولار پتاسیم نیترات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۱) و شکل (۳-۱۶) نشان می دهد که در گستره غلظتی فوق، قدرت یونی تأثیری بر حساسیت روش ندارد.

#### ۴-۲-۳- ارقام شایستگی روش

بررسی ها نشان داد که در غلظتهای بهینه سایر اجزاء شرکت کننده در واکنش در دو محدوده غلظتی ۱/۲ - ۰/۲۰ و ۶/۰ - ۱/۲ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات رابطه خطی بین سیگنال اندازه گیری شده و غلظت پریدات وجود دارد. معادلات مربوطه و ضرایب همبستگی در بخش (۳-۲-۶) آمده است. بنابراین این روش را می توان برای اندازه گیری یون پریدات در محدوده غلظتی ۰/۲۰-۶/۰ میکروگرم بر میلی لیتر به کار گرفت.

مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای اندازه گیریهای تکراری غلظت های ۰/۳۰، ۰/۵۰، ۱/۰، ۱/۵، ۴/۰ و ۵/۵ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات به ترتیب برابر با ۳/۳۷، ۱/۹۸، ۱/۰۱، ۱/۳۴، ۰/۵۰ و ۰/۵۵ درصد بدست آمد که بیانگر دقت خوب روش می باشد. مقادیر درصد های بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۲۴) بیانگر صحت خوب روش است. مقدار حد تشخیص روش ۰/۰۱۱ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات به دست آمد.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۲۵) نشان می دهد که بیشتر کاتیونها در اندازه گیری پریدات مزاحم نیستند. بر مات تا ۱۰۰۰ برابر وزنی و حتی یدات تا ۲۰۰ برابر وزنی هیچ گونه مزاحمتی در اندازه گیری پریدات ایجاد نمی کنند که نشان دهنده گزینش پذیری بالای روش می باشد. لذا می توان پریدات را در حضور یدات با غلظت ۲۰۰ برابر وزنی نسبت به پریدات، بدون نیاز به جدا سازی، بطور صحیح اندازه گیری نمود. یون  $Fe^{3+}$  رسوب تشکیل می دهد که سبب مزاحمت می شود.

نتایج حاصل از اندازه گیری پریدات در نمونه های سنتزی نشان می دهد که این روش برای اندازه گیری پریدات در نمونه های با بافت پیچیده با صحت خوبی قابل کار برد می باشد. هم چنین از این روش برای اندازه گیری غیر مستقیم اتیلن گلیکول و گلیسرول استفاده شد. نتایج نشان داد که یک رابطه خطی بین سیگنال تجزیه ای و غلظت گلیسرول در گستره  $6/510 \times 10^5 - 3/72 \times 10^6$  مولار وجود

دارد. نتایج جداول (۳-۲۹) و (۳-۳۰) به ترتیب نشان دهنده دقت و صحت خوب روش و قابلیت کاربرد روش در اندازه گیری گلیسرول در روغن زیتون را می باشد.

بین سیگنال اندازه گیری شده و غلظت اتیلن گلیکول در گستره  $9/30 \times 10^{-6}$  -  $0/465 \times 10^{-6}$  مولار نیز یک رابطه خطی وجود دارد. مقادیر در صدهای بازیابی جدول (۳-۳۲) نشان می دهد که روش دقت و صحت خوبی در تعیین مقدار اتیلن گلیکول دارد. با اندازه گیری اتیلن گلیکول در یک نمونه ضد یخ و مقایسه آن با مقدار بدست آمده با روش استاندارد مشخص شد که این روش قابلیت اندازه گیری اتیلن گلیکول در نمونه های صنعتی را دارد.

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

با توجه به جدول (۴-۲) روش پیشنهادی نسبت به روشهای گزارش شده در مراجع ۵۰، ۵۱، ۶۱، ۶۳، ۶۴ و ۶۶ دارای محدوده خطی وسیعتر و نسبت به روشهای گزارش شده در مراجع ۵۸، ۶۱ تا ۶۳ و ۶۶ دارای حد تشخیص پایین تری است. هم چنین روش پیشنهادی دارای گزینش پذیری بالاتری نسبت به روش های گزارش شده در مراجع ۵۱، ۵۸، ۵۹، ۶۱، ۶۳ و ۶۶ می باشد و قابلیت اندازه گیری پریدات را در حضور یدات تا ۲۰۰ برابر وزنی دارا می باشد. بنابراین روش پیشنهادی، روشی ساده با گزینش پذیری بالا، محدوده خطی وسیع و کارایی مناسب برای اندازه گیری پریدات در نمونه های سنتزی و حقیقی می باشد.

جدول (۴-۲): مقایسه روشهای موجود با روش پیشنهادی برای اندازه گیری پریدات

سیستم واکنش	محدوده دامنه خطی و حد تشخیص (میکروگرم بر میلی لیتر)	حد مزاحمت پیدات	مرجع
Bis-thiosemicarbazone phetalimide +H <sup>+</sup>	1/0-6/0	-	(50)
Amodiaquine dehydrochloride + buffer	10/0-60/0	۱۰۰	(51)
Thiamine +Mn <sup>2+</sup>	0/096-3/438(0/05)*	۱	(58)
Galocyanine + buffer	0/02-2/20	100	(59)
Ferroin + H <sup>+</sup> + Mn <sup>2+</sup>	0/40-5/0(0/25)	۱	(61)
I <sup>-</sup> +buffer	0/05-8/0(0/055)	-	(62)
Alizarine navy blue + OH <sup>-</sup>	0/25-5/0(۰/۱۰۸)	50	(63)
I <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	0/1-1/2(۰/۱۰۱۰)	-	(64)
Azure B + I <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	0/2-5/5(0/07)	<۱	(66)
Methylene green + buffer + I <sup>-</sup>	0/20-6/0(0/011)	۲۰۰	روش پیشنهادی

\*اعداد داخل پرانتز نشان دهنده حد تشخیص می باشد.



- [1]. www.wikipedia
- [2]. S. Chinaka, N. Takayama, Y. Michigami and K. Ueda, (1998), Simultaneous determination of cyanide and thiocyanate in blood by ion chromatography with fluorescence and ultraviolet detection *J. Chromatogr.*, 713, pp 353-359
- [3]. M. G. Valdes, M. E. Diaz-Garcia, (2004), "Determination of thiocyanate within physiological fluids and environmental samples", *Anal. Chem.*, 34, pp 9-23
- [4]. J. Gal, Y. fovet and M. Adib-yadzi, (2001) "About a synthetic saliva for in vitro studies" *Talanta*, 53, pp 1103-1115
- [5]. C. Bjerregaard, P. Moller and H. sorensen,(1995) " Determination of thiocyanate, iodide, nitrate and nitrite in biological samples by micellar electrokinetic capillary chromatography" *J. Chromatogr.*, 717, pp 409-414
- [6]. D. G. Themelis and D. Tzanavaras,(2002) " Solvent extraction flow-injection manifold for the spectrophotometric determination of free cyanid and thiocyanate ions based upon on-line masking of cyanid by formaldehyde" *Anal. Chim. Acta.*, 452, pp 295-302
- [7]. Eddy (1998), "*Ullmann's encyclopedia of industrial chemistey*", vol. 26, Johnwiley & sons, USA, pp 749-765
- [8]. B. Gong and G. Gong, (1999) "Fluorimetric method for determination of thiocyanate with 2',7'- dichlorofluorescein and iodine" *Anal. Chim. Acta.*, 394, pp 171-175
- [9]. A. B. Bendtsen and E. H. Hansen (1991) "spectrophotometric flow-injection determination of trace amounts of thiocyanate based on its reaction with 2-(5-Boromo-2-Pyridylazo)-5-diethylaminophenol and dichromate" *Analyst.*, 116, pp 647-651
- [10]. C. Vesey, H. Mcallister and R. M. Langford (1999) "A safer method for the measurement of plasma thiocyanate" *J. Anal. Toxicol.*, 23, pp 134-135
- [11]. G. Zhang, B. Li, J. Fan and S. Feng (1997) " Determination of trace thiocyanate in body fluids by a kinetic fluorimetric method" *Talanta*, 44, pp 1141-1147

- [12]. M. Lahti, J. Vilpo and J. Hovinen (1999) "Spectrophotometric determination of thiocyanate in human saliva" *J. Chem. Edu.*, 76, pp 1281-1282
- [13]. Z. Glatz, S. Novakova and H. Sterbova (2001) " Analysis of thiocyanate in biological fluids by capillary zone electrophoresis" *J. Chromatogr A.*, 916, pp 273-277
- [14]. D. Cannolly, L. Barron, B. Paull, (2002) "Determination of urinary thiocyanate and nitrate using fast ion- interaction chromatography" *J. Chromatogr B.*, 767, pp 175-180
- [15]. A. Mohammad and J. P. Chahar, (1997) " Thin-layer chromatographic separation, colorimetric determination and recovery of thiocyanate from photogenic waste, river and sea waters" *J. Chromatogr A.*, 774, pp 373-377
- [16]. L. Song, (1995) "Determination of the petroleum tracers nitrate and thiocyanate in subterranean waters by capillary ion electrophoresis" *J. Chromatogr A.*, 715, pp 376-384
- [17]. W. Williams, (1979) "*Handbook of Anion Determination*" Butterworths, London, pp 228
- [18]. A. Eaton, L. Clesceri and A. Greenberg (Eds.), (1995) "*Standards methods for the Examination of waters and wastewaters*", 19<sup>th</sup>, American public Health Association, Washington DC.
- [19]. N. Csikai and A. J. Barnard jr, (1983) "Determination of total cyanide in thiocyanate-containing wastewaters" *Anal. Chem.*, 55, pp 1677-1682
- [20]. T. Koh, Y. Miura, N. Yamamuro and T. Takaki, (1990) " Spectrophotometric determination of trace amounts of sulphide and hydrogen sulphid by formation of thiocyanate" *Analyst.*, 115, pp 1133-1137
- [21]. Z. Marczenko, (1986) "*Separation and spectrophotometric determination of elements*", 2<sup>th</sup> Ed, Ellis Horwood Limited, England, ch. 19
- [22]. Y. K. Agrawal and P. N. Bhatt, (1987), " spectrophotometric determination of thiocyanate following complexation with mercury(II) and N-phenylbenzohydroxamic acid", 112, pp 1767-1769
- [23]. R. C. Ray Balagopalan and G. Padmaja, (1990), "Simultaneous colorimetric determination of thiosulphate and thiocyanate in the culture medium of rhizopus oryzae", *J. Microbiol. Meth.*, 12, pp 189-195

- [24]. A. K. Das and S. Chattaraj, (1992) "Indirect determination of thiocyanate in biological fluids using atomic absorption spectrometry", *Spectrochim. Acta.*, 47 B, pp 675-680
- [25]. Y. Michigami, K. Fujii, K. Ueda and Y. Yamamoto, (1992), "determination of thiocyanate in human saliva and urine by ion chromatography", *Analyst.*, 117, pp 1855-1858
- [26]. J. F. Van Staden, A. Botha, (2000) "Spectrophotometric determination of thiocyanate by sequential injection analysis", *Anal. Chim. Acta.*, 403, pp 279-286
- [27]. M. E. Diaz-Garcia, D. L. Recalde-Ruiz and E. Andres-Garcia, (2000) "Development of flow analytical systems for monitoring thiocyanate biodegradation in wastewaters", *Anal. Lett.*, 33, pp 1603-1614
- [28]. A. Shukla, G. Agnihotri, K. Singh Patel, P. Hoffmann, (2004), "Determination of thiocyanate in wastewater", *Anal. Lett.*, 37, pp 2163-2174
- [29]. T. Koh, Y. Yonemura, H. Kanai, (1992), "Spectrophotometric determination of thiocyanate by its oxidation with iodate", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, pp 3153-3156
- [30]. [Http://www.Database.Irandoc. Ac. Ir](http://www.Database.Irandoc.Ac.Ir)
- [31]. A. A. Ensafi, J. Tajbaksh-e-ardakany, (1994), "Kinetic spectrophotometric determination of thiocyanate based on its inhibitory effect on oxidation of pyrogallol red by bromate" *Iran.J. Chem. Chem. Eng. Int. Engl. Ed.*, 13, pp 97-103
- [32]. A. Afkhami, H. Bahrami, (1995), "Kinetic-spectrophotometric determination of trace quantities of thiocyanate by inhibition of the redox reaction of ferrous-periodate", *Anal. Lett.*, 28, pp 1785-1791
- [33]. T. Madrakian, A. Esmaili and A. Abdolmaleki, (2004), "Kinetic-spectrophotometric determination of trace quantities of thiocyanate based on its landolt effect on the reaction of bromate with hydrochloric acid", *Anal. Chem.*, 59, pp 28-32
- [34]. M. R. Shishehbore, N. Nasirizadeh, A. A. Kerdegari, (2005), "Kinetic determination of thiocyanate on the basis of its catalytic effect on the oxidation of methylene blue with potassium bromate", *Anal. Sci.*, 21, pp 1213-1216
- [35]. A. Afkhami, N. Sarlak, A. R. Zarei, (2007) " Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of cyanide and thiocyanate using the partial least square (PLS) regression", *Talanta.*, 71, pp 893-899

- [36]. M .A. Chamjangali, G. Bagherian, N. Salek-Gilani, (2007), “ Determiation trace amounts of thiocyanate by a new kinetic procedure based on induction period”, *Spec Chim. Acta A.*, 67, pp 1252-1256
- [37]. A. A. Ensafi, T. Khayamian and R. Tabaraki, (2007), “Simultaneous kinetic determination of thiocyanate and sulphide using eigenvalue ranking and correlation ranking in principal component-wavelet neural network”. *Talanta.*, 71, pp 2021-2028
- [38]. M. K. Amini, S. Shahrokhian and S. Tangestaninejad, (1999), “Pvc-based cobalt and manganese phthalocyanine coated graphite electrodes for determination of thiocyanate”, *Anal. Lett.* 32, pp 2737-2750
- [39]. T. Poursaberi, M. Shamsipur, M. Salavati-Niassari and S. Khodabakhsh, (2001), “A selective membrane electrode for thiocyanate ion based on a copper-1,8-dimethyl-1,3,6,8,10,13-azacyclotetra decane complex as ionphore”, *Anal. Lett.*, 34, pp 2621-2632
- [40]. S. Shahrokhian, M. J. Jannatresvani, H. Khajehsharifi, (2005), “Rhodium(II) phtalcyanine as a selective carrier in thiocyanate-selective membrane”, *Anal. Lett.*, 38, pp 1221-1235
- [41]. S. Daunert and L. G. Bachas, (1989), “Anion selective electrodes based on a hydrophobic vitamin B12 derivative”, *Anal. Chem.*, 61, pp 499-503
- [42]. S. L. Yiin, S. H. Chen, H. S. Kou, H. L. Wu. (1993), “determiation of thiocyanate anion as ahmad nazari organic derivative by gas chromatography”, *Kaoh. J. Med. sci.*, 9, pp 494-500
- [43]. Chen. Su-Hwei, Yang, Zi-Yuan, Wu, Hsin-lung, Hwang Shang, Lin. Shun-jin,(1996),” Determiation of thiocyanate anion by high performance liquid chromatography with fluorometric detection”, *J. Anal. Toxicol.*, 20, pp 38-42
- [44]. Krik-Othmer, (1981), “*Encyclopedia of chemical technology*”, John Wiley&sons, 3<sup>rd</sup> Ed,13, pp 665
- [45]. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, “*Chemistry of the elements*”, ch.17, pp 1022
- [46]. N. Seyhan, (1989), “ *Organic chemistry*”, 2th Ed, D.C Health and company, pp 459
- [47]. R. T. Morrison, R. N. Boyd., (1983), “*Organic Chemistry*”, 4<sup>th</sup> Ed, Universal book stall

- [48]. J. Basset, R. C. Denney, G. H. Jeffery, J. Mendham, (1978) “ *Vogel’s Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*”, Long man, 4<sup>th</sup> Ed, pp 746
- [49]. A. Hareez, W. A. Bashir, (1985), “p-Phenylenediamine as a chromogen for iodate and periodate in aqueous solution”, *Microchem. J.*, 31, pp 375-377
- [50]. M. Challejon Mochon, J. A. Munoz Leyva, (1986), “Spectrophotometric determination of periodate with the bithiosemicarbazones of phthalimide and 1,3-indandion”, *Microchem. J.*, 34, pp 83-88
- [51]. K.K. Verma, D. Gupta, S. K. Sanghi, A. Jain, (1987), “Spectrophotometric determination of periodate with amodiaquine dihydrochloride and its application to the indirect determination of some organic compounds via the malaprade reaction”, *Analyst.*, 112, pp 1519-1522
- [52]. S. M. Bulusu, M. V. Rao, V. S. Athi, (1988), “Detection and determination of periodate or iodate in strong phosphoric acid medium”, *Journal of inst Chem.* 60
- [53]. B. Nevado, J. Jose, V. Gonzalez, (1989), “Spectrophotometric determination of periodate with salicylaldehyde guanylhydrazone using flow injection. Determination of glycerol in vegetable oils”, *Analyst*, 114, pp 989-990
- [54]. Dusic, Zivka, (1991), “ determination of formic acid in periodate oxidation of monosaccharides and vicinal polyols”, *Arh.Farm.*, 41, pp 229-234
- [55]. H. I. Gokcel, Lislig, (1994), “ static and flow-injection voltammetric determination of periodate by reduction at a rotating platinum wire electrode”, *Anal. Chim. Acta*, 292, pp 99-105
- [56]. M. S. El-Shahawi, F. A. Al-Hashemi, (1996), “Spectrophotometric determination of periodate or iodate ions by liquid-liquid extraction as an ion-pair using tetramethylammonium iodide”, *Talanta.*, 43, pp 2037-2043
- [57]. M. S. El-Shahawi, (1997), “Extraction equilibrium of the ion-associate of periodate with amiloride hydrochloride and simultaneous determination of periodate and iodate by liquid-liquid extraction”, *Anal. Chim. Acta.*, 356, pp 85-91
- [58]. N. Jie, D. Yang, Q. Zhang, J. Yang, S. Song, (1998), “Fluorometric determination of periodate with thiamine and and its application to the determination of ethylene glycol and glycerol”, *Anal. Chim. Acta.*, 359, pp 87-92

- [59]. A. A. Ensafi, S. Zakeri, (1999), "Highly Selective Spectrophotometric Method for the determination of Periodate", *Anal. Lett.*, 32, pp 1625
- [60]. A. Mohammad, J. P. S. Chahar, E. Iraqi, V. Agrawal, (2000), *J. Plan. Chromatogr. Mod. TLC.*, 13, pp 12-15
- [61]. A. Afkhami, F. Mosaed, (2001), "Kinetic determination of periodate with ferroin and its application to the indirect determination of ethylene glycol and glycerol", *Microchem. J.*, 68, pp 35-40
- [62]. A. Afkhami, T. madrakian and A. R. Zarei, (2001), "Spectrophotometric determination of periodate, iodate and Bromate Mixture based on their reaction with iodide", *Anal. Sci.*, 17, pp 1199-1202
- [63]. A. A. Ensafi, G. Bagherian, (2001), "Spectrofluorimetric flow-injection determination of trace amounts of periodate", *Spectrochim. Acta.*, 57, pp 1739-1743
- [64]. A. Afkhami, A. R. Zarei, (2003), " Simultaneous kinetic Spectrophotometric determination of periodate-bromate and iodate-bromate mixtures using the H-point standard addition method", *Talanta.*, 60, pp 63-71
- [65]. J. Ghasemi, S. Saaidpour and A. A. Ensafi, (2004), "Simultaneous kinetic Spectrophotometric determination of periodate and iodate based on their reaction with pyrogallol red in acidic media by chemometrics methods", *Anal. Chim. Acta.*, 508, pp 119-126
- [66]. B. Narayana, T. Cherian, (2005), "A facile Spectrophotometric method for the determination of periodate using azure B", *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, pp 978-981
- [67]. M. Gupta, A. Jain, K. K. Verma, (2007), " Optimization of experimental parameters in single-drop microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of periodate by the malaprade reaction and its application to ethylene glycol", *Talanta.*, 71, pp 1039-1046
- [68]. D. A. Skoog, S. M. West, F. G. Holler, S. R. Crouch, (2004), "*Fundamental of Analytical Chemistry*" 8<sup>th</sup> Ed, Thomson, USA, pp 878
- [69]. G. D. Chirstian and J. E. O'Relly, (1986), "*Instrumental Analysis*", 2<sup>nd</sup> Ed, Prentice Hall
- [70]. R. Kellner, J. M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer, (2004), "*Analytical Chemistry* ", Wiley-VCH, Berlin

- [71]. P. R. Bontchev, (1970), "Catalytic reaction. I. Mechanism", *Talanta*, 17, pp 499
- [72]. D. P. Bendito, M. Silva, (1988), "*Kinetic methods in Analytical Chemistry*", Halsted prees, New york, pp 31-189
- [73]. I. N. Levine, (1995), "*physical chemistry*", 4<sup>th</sup> Ed, Mc Grow-Hall, pp 742
- [74]. R. Weston, Jr, H. A. Schwarz, (1972), "*Chemical Kinetics*", Prentice-Hall, INC.
- [75]. H. Kaiser, (1987), "*Anal. Chem.*", 42, pp 100
- [76]. T. G. whiston, G. W. Cherry, (1962), "Determination of thiocyanate in coal-carbonising plant effluents, swage works influents and effluents and polluted waters", *Analyst.*, 87, pp 819-823
- [77]. F. J. Welcher, (1966), "*Standard methods of chemical analysis*", 6<sup>th</sup> Ed, Van Nostrand Reinhold Company, New york, pp 1469
- [78]. A. A. Ensafi, B. Rezaei, H. Movahedinia, (2002), "Kinetic-Spectrophotometric determination of Ascorbic Acid by Inhibition of the Hydrochloric acid–Bromate Reaction", *Spectrochim. Acta.*, 58, pp 2589-2594
- [79]. Saeed, Rehana, (2001), PhD. Thesis, "*The kinetics of photochemical reaction of methylene green with reductants*", University of karachi, karachi
- [80]. M. Hernandez cordoba, P. Vinas, C. Sanchez-pedrno, (1986), "Kinetic determination of traces of manganese in different materials by its catalytic effect on the methylene green- periodate reaction", *Talanta*, 33, pp 135-139
- [81]. Ju. Lurie, (1975), "*Handbook of Analytical chemistry*", Mir publishers, pp 253

[82]. امینی. م، هاشمی پور. م: "بررسی ارتباط روی، سلنیوم، آهن، ویتامین A، تیوسیانات و

اتوانتی بادیهای ضد تیروئید با گواتر در دانش آموزان ۸ و ۱۱ ساله شهر اصفهان"، دانشگاه

علوم پزشکی اصفهان

[83]. پارسا فر. غ. ع، نجفی. ب، (۱۳۷۸)، سینتیک شیمیایی (مبانی و کاربردها)، چاپ اول،

مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، ص ۲۳-۱

[84]. سالک گیلانی. ن، (۱۳۸۵)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "اندازه گیری سینتیکی -

اسپکتروفتومتری تیوسیانات و آهن با استفاده از واکنش پریدات با متا کرزول پرپل"،

دانشگاه صنعتی شاهرود

[۸۵]. عرب چم جنگلی. م، (۱۳۷۹)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "اندازه گیری سینتیکی -

اسپکتروفتومتری رودیم بر اساس کاتالیزوری آن بر واکنش اکسایش نیل بلو بوسیله سدیم

پریدات و روش تزریق در جریان پیوسته"، دانشگاه صنعتی اصفهان