



حوزه معاونت پژوهشی

گزارش پایانی

طرح پژوهشی

عنوان طرح:

اندازه گیری استخراجی - اسپکتروفتومتری کبالت با ۴، ۴' - دی متیل بنزیل منوکسیم

کد طرح: ۲۲۰۷

تیرماه ۱۳۸۳

مجری: قدمعلی باقریان دهقی

همکار: ناصر گودرزی

اندازه گیری استخراجی-اسپکتروفتومتری کبالت با ۴،۴-دی‌متیل بنزیل منوکسیم

یک روش ساده و گزینش پذیر برای استخراج و اندازه گیری کبالت (II) با ۴،۴-دی‌متیل بنزیل منوکسیم ارائه گردید. ۴،۴-دی‌متیل بنزیل منوکسیم (لیگاند) با کبالت (II) در فاز آبی یک کمپلکس رنگی تشکیل می دهد. کمپلکس کبالت-۴،۴-دی‌متیل بنزیل منوکسیم از فاز آبی به دی کلرومتان استخراج شد. ضریب جذب مولار ظاهری کمپلکس استخراج شده به دی کلرومتان در ۳۸۵ نانومتر $3/4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ بدست آمد. اثر نوع حلال، pH، غلظت لیگاند، مدت زمان همزدن دو فاز و اثر مزاحمت ها مطالعه شدند. قانون بیر در گستره ۰/۰۵ تا ۳/۰ میکروگرم بر میلی لیتر کبالت (II) صادق می باشد. حدتشخیص روش ۱۰ نانوگرم بر میلی لیتر کبالت بدست آمد. روش ارائه شده برای اندازه گیری کبالت در دو نمونه آلیاژ سنتزی با موفقیت بکار برده شد. در این طرح ترکیب ۴،۴-دی‌متیل بنزیل منوکسیم از ۴-متیل بنزآلدئید سنتز گردید.

فصل اول: تئوری و تاریخچه

- ۱-۱- اهمیت و کاربردهای کبالت ۱
- ۲-۱- مروری بر برخی کارهای انجام شده در زمینه استخراج مایع-مایع و اندازه گیری کبالت ۲
- ۳-۱- اکسیم ها و کاربردهای تجزیه ای آنها ۸

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- دستگاههای مورد استفاده ۹
- ۲-۲- مواد و محلولهای مورد نیاز ۹
- ۳-۲- سنتز ۴،۴- دی متیل بنزیل منوکسیم ۱۰
- ۳-۲-۱- تبدیل ۴-متیل بنزآلدئید به ۴،۴- دی متیل بنزوئین ۱۰
- ۳-۲-۲- تبدیل ۴،۴- دی متیل بنزوئین به ۴،۴- دی متیل بنزیل ۱۰
- ۳-۲-۳- تبدیل ۴،۴- دی متیل بنزیل به ۴،۴- دی متیل بنزیل منوکسیم ۱۱
- ۴-۲- بهینه سازی پارامترها در استخراج و اندازه گیری کبالت (II) ۱۱
- ۴-۲-۱- طیف جذبی ۱۲
- ۴-۲-۲- اثر نوع حلال بر جذب ۱۲
- ۴-۲-۳- اثر pH بر جذب ۱۳
- ۴-۲-۴- بررسی اثر غلظت ۴،۴- دی متیل بنزیل منوکسیم ۱۳
- ۴-۲-۵- اثر حجم اتانول اضافه شده بر حساسیت ۱۵
- ۴-۲-۶- بررسی زمان تشکیل کمپلکس و مدت زمان به همزدن دو فاز ۱۵
- ۴-۲-۷- اثر خارج کردن نمک ۱۶
- ۴-۲-۸- بررسی اثر مزاحمتها ۱۷
- ۴-۲-۹- منحنی کالیبراسیون ۱۸
- ۴-۲-۱۰- دقت و حد تشخیص ۱۹
- ۵-۲- راندمان استخراج کبالت ۱۹

فهرست

| | |
|----|--|
| ۲۰ | ۶-۲- ضریب تغلیظ |
| ۲۰ | ۷-۲- اندازه گیری کبالت در آلیاژهای سنتزی |
| | فصل سوم: بحث و نتیجه گیری |
| ۲۸ | ۱-۳- سنتز ۴،۴- دی متیل بنزیل منوکسیم |
| ۲۸ | ۲-۳- استخراج کمپلکس کبالت (II) -۴،۴- دی متیل بنزیل منوکسیم |
| ۲۸ | ۳-۳- بررسی pH بر حساسیت روش |
| ۲۹ | ۴-۳- بررسی غلظت ۴،۴- دی-متیل بنزیل منوکسیم |
| ۲۹ | ۵-۳- سرعت تشکیل کمپلکس و سرعت استخراج کمپلکس |
| ۲۹ | ۶-۳- بررسی گزینش پذیری روش |
| ۳۰ | ۷-۳- منحنی کالیبراسیون، دقت و صحت روش |
| ۳۰ | ۸-۳- نتیجه گیری |
| ۳۱ | مراجع |

فصل اول

تئوری و تاریخچه

هدف این پروژه جداسازی و اندازه گیری یون کبالت (II) به روش استخراج مایع - مایع و به طریق اسپکتروفتومتری است.

استخراج و اندازه گیری فلز کبالت از جنبه های مختلف دارای اهمیت است لذا به شرح مختصری از اهمیت و کاربردهای آن پرداخته و سپس مروری بر منابع منتشره در زمینه های فوق خواهیم داشت.

۱-۱- اهمیت و کاربردهای کبالت

ترکیبات کبالت اولین بار بوسیله مصریان و ایرانیان به ترتیب در سالهای ۲۶۰۰ و ۲۲۵۰ قبل از میلاد در تهیه شیشه آلات و سرامیک ها مورد استفاده قرار گرفت. بیش از ۲۰۰ سنگ معدن کبالت تا کنون شناخته شده اند اما تعداد محدودی از آنها بصورت آرسنید و سولفید مانند اسمالتیت ($CoAs_2$)، کبالتیت (Co) و لینایت (Co_3S_4) دارای فراوانی و اهمیت بیشتری هستند. همراه با سنگ های معدنی کبالت مقدار زیادی ترکیبات سرب، مس و نیکل نیز وجود دارند. کبالت به مقدار ۰/۰۰۲۹ درصد در پوسته زمین یافت می باشد [۱].

از ترکیبات بیولوژیکی کبالت می توان ویتامین B_{12} را نام برد که از یک ساختمان کورینی و یون کبالت (III) تشکیل یافته است. این ترکیب از کم خونی جلوگیری کرده و دارای اثرات کاتالیزوری بسیاری است. کمبود کبالت در رژیم غذایی باعث ایجاد ضعف عمومی و خستگی می شود [۲].

این فلز خاکستری رنگ دارای جرم اتمی متوسط $58/933g/mol$ و دانسیته $8/9 g/mol$ می باشد. نقطه ذوب آن $495^{\circ}C$ و نقطه جوش آن $2870^{\circ}C$ می باشد. کبالت یکی از اجزاء آلیاژی است که ویژگی های سختی، مقاومت حرارتی و ویژگی های مغناطیسی را دارند. ترکیبات کبالت به عنوان کاتالیزور هیدروژن دار کردن ناهمگن و همچنین به عنوان افزودنی در شیشه ها و سرامیک ها که ایجاد رنگ آبی زیبا

می کنند، استفاده شده است. آلیاژ آلنیکو (Alnico) از مهمترین آلیاژهای کبالت است. وجود کبالت در فولاد به آن مقاومتی می بخشد که می تواند در ساختمان، ابزارهای برش و پره های توربین استفاده شود. کبالت ^{60}Co که بصورت مصنوعی تولید می شود در تهیه داروهای ضد سرطان و همچنین به عنوان ردیاب های رادیواکتیو کاربردهای فراوانی یافته است [۳].

۱-۲- مروری بر برخی کارهای انجام شده در زمینه استخراج مایع-مایع

و اندازه گیری کبالت

داژینا و همکارانش در سال ۱۹۸۱ با استفاده از معرف $^{2-}$ (۸-کینولین آزو) - $^{5-}$ دی اتیل آمینو فنل، کبالت را به روش استخراج - فتومتری در کلروفورم اندازه گیری نمودند. ضریب جذب کمپلکس تشکیل شده (۱:۲ فلز به لیگاند) در طول موج ۵۵۰ nm معادل $8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ بوده است. کبالت به این روش در فولاد و برنز اندازه گیری شده است [۴].

دشماخ در سال ۱۹۸۳ کبالت (II) را با استفاده از واکنشگر $^{2-}$ هیدروکسی - $^{4-}$ متوکسی - $^{5-}$ متیل چالکون اکسیم به روش استخراج- فتومتری در حلال بنزل اندازه گیری نمود. اندازه گیری در محدوده pH ۲/۷-۶ و در طول موج ۳۹۰ nm با $2/28 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ صورت گرفت. قانون بیر در محدود خطی ppm ۷/۱۷-۰/۶ کبالت صادق بوده است RSD برابر ۱/۱ درصد در اندازه گیری کبالت (II) بدست آمده است [۵].

در سال ۱۹۸۴ بارنز و همکارانش کبالت (II) را بصورت تتراتیوسیاناتو کبالتات (II) به کمک پروپیلن کربنات استخراج کرده و سپس اندازه گیری نمودند. ضرایب جذب کمپلکس در طول موج های ۳۲۰ و ۶۲۰ نانومتر به ترتیب $1/15 \times 10^4$ و $1/8 \times 10^3$ لیتر برمول برسانتی متر بوده است. در این طول موجها محدوده خطی به ترتیب تا ۵ و ۳۰ میکروگرم کبالت (II) بر میلی لیتر بوده است. این روش برای نمونه های فولاد بطور مستقیم استفاده شده است [۶].

در سال ۱۹۸۴ ساتاکی و همکارانش با استفاده از روش همرسوبی با نفتالین، کبالت (II) را بصورت کمپلکس سه جزئی کبالت (II) و $^{4-}$ (پارا-متوکسی فنیل) - $^{2-}$ و $^{6/2}$ و $^{2-}$ تریپیریدین و تترافنیل بورات اندازه گیری نمودند. کمپلکس نامحلول در آب بعد از جذب بر سطح نفتالین و سپس حل شدن در

استونیتریل در طول موج ۵۱۸ nm ضریب جذبی معادل $3/3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ داشته است. محدود خطی منحنی تنظیم ppm ۱-۱۸ بوده و RSD برای $80 \mu\text{g}$ از کبالت (II) در نمونه ۹/۰ درصد بوده است [۷].

سینگ و همکارانش در سال ۱۹۸۵ براساس زوج یون بین تتراتیوسیاناتوکبالت (II) و نئوترازولیوم، کبالت (II) را بعد از استخراج در ۴-متیل-۲-پنتانول به روش اسپکتروفوتومتری اندازه گیری کردند. در محدوده pH معادل ۳/۵-۵ محدوده خطی $2/5-9/8 \mu\text{g/ml}$ کبالت (II) بدست آمده که با استفاده از استتار کننده مناسب، روش برای اندازه گیری کبالت در مفتول های نیکلی بکار رفته است [۸].

ساکای و همکارانش در سال ۱۹۸۶ با استفاده از یک سیستم تزریق در جریان پیوسته و پیش تغلیظ ستونی پر شده از آمبرلیت XAD-۴ کبالت را اندازه گیری کردند. کمپلکس تشکیل شده کبالت (II) با N^- -دی تیوکربوکسی) سارکوزین بصورت کمی در ستون پیش تغلیظ می شود. سپس با اعمال شوینده آمونیاکی EDTA بعنوان استتار کننده، اندازه گیری جذبی در طول موج ۳۲۰ نانومتر انجام شد. در این طول موج ضریب جذب کمپلکس $2/15 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ بوده است. فاکتور غنی سازی ۱۰۰ در اندازه گیری کبالت حاصل شده است. مقداری از مس (II) نیز جذب ستون می گردد که با پیش شستشو بوسیله کلریدریک اسید مزاحمت آن بر طرف می گردد [۹].

در سال ۱۹۸۷ ناکامورا و همکارانش کبالت (II) را با استفاده از معرف ۲-(۳-دی کلو-۲-پیریدیل آزو) ۵-دی متیل آمینوفنل اندازه گیری کردند. کمپلکس تشکیل شده در آب محلول است. اندازه گیری های فتومتری در طول موج ۵۹۰ nm با ضریب جذب $8/48 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ در محدوده pH ۶-۲/۲ انجام شده است. استفاده از یک پیش استخراج به کمک ۸-هیدورکسی کینولین مزاحمت یون های فلزی را از بین برده است. این روش برای اندازه گیری کبالت در فولاد استفاده شده است [۱۰].

سالیانس و همکارانش در سال ۱۹۸۸ معرف ۲-هیدورکسی-۱-نفتالدئید گوانیل هیدرازون را برای اندازه گیری کبالت بکار بردند. در محیط اسیدی، کبالت (II) با این معرف تولید گونه با استوکیومتری ۱ به ۲ فلز به لیگاند می کند که زرد رنگ می باشد. ضریب جذب مولی گونه در طول ۴۱۶ nm معادل 1 mol^{-1} $1/32 \times 10^4 \text{ Lcm}$ است. این روش برای اندازه گیری کبالت در ویتامین ها و نمونه های فولاد بکار گرفته شد [۱۱].

مورتی و همکارانش در سال ۱۹۸۹ با استفاده از معرف ۲-هیدورکسی استوفنون تیوسمی کاربازون، کبالت را در نمونه های فولاد اندازه گیری کردند. کمپلکس سبز- زرد رنگ در محیط بافر استاتی با pH معادل ۵-۷/۵ تشکیل می شود که ضریب جذب آن در طول موج ۳۶۰nm معادل $1/10 \times 10^4 \text{ Lcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ بدست آمده است. محدوده خطی اندازه گیری کبالت (II) $0/10-6/6 \mu\text{g/mL}$ بوده است [۱۲].

در سال ۱۹۹۰ شارما و همکارانش کبالت را بصورت کمپلکس ۴-برومودی بنزوئیل متان در pH ۷/۹-۸/۲۵ اندازه گیری کردند. اندازه گیری ها در طول موج ۴۰۰nm و با ضریب جذب $\text{Lcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $6/3 \times 10^2$ صورت گرفت. محدوده خطی اندازه گیری کبالت (II) $10^{-5}-10^{-4}$ مولار بوده است [۱۳].

شارما و همکارانش در سال ۱۹۹۱ بر روی کمپلکس کبالت (II) با ۴-متیل دی بنزوئیل متان مطالعه انجام دادند. این کمپلکس زرد رنگ است و نسبت مولی ۱:۱ فلز به لیگاند را نشان می دهد. در محدوده pH معادل ۸-۸/۹ و در طول موج ۳۸۵nm ضریب جذب کمپلکس $8 \times 10^3 \text{ Lcm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ بدست آمده است. قانون بیردر محدوده $6 \times 10^{-5}-1 \times 10^{-4}$ مولار حاکم بوده است [۱۴].

داسیلوا و همکارانش در سال ۱۹۹۲ با استفاده از حلال سه جزئی متیل ایزوبوتیل کتون-آب-اتانول و به کمک معرف تئوئیل تری فلورو استون، کبالت (II) را اندازه گیری کردند. این حلال سه جزئی حاوی غلظت $1/72 \times 10^{-2}$ مولار از معرف می باشد. با وارد کردن آب بیشتر، دوفاز ایجاد می گردد که فاز غنی از حلال متیل ایزوبوتیل کتون برای اندازه گیری های جذبی مورد استفاده قرار می گیرد [۱۵].

در سال ۱۹۹۲ ژانگ و همکارانش کبالت (II) را به کمک معرف ۲-۲-(۶-بروموبنزوتیازولیل آزو)-۵-دی متیل آمینو بنزوئیک اسید در حضور تریتون ۱۰۰-X اندازه گیری کردند. کمپلکس آبی رنگ تشکیل شده که نسبت ۱ به ۲ فلز به لیگاند را نشان می دهد. در طول موج ۶۶۰nm ضریب جذب مولی 1 mol^{-1} $1/18 \times 10^{-4} \text{ Lcm}$ برای کمپلکس تشکیل شده، بدست آمده است. اندازه گیری ها در pH معادل ۶/۳-۸/۵ بوده است. این روش توانست کبالت را تا غلظت $0/5 \mu\text{g/mL}$ اندازه گیری کند. مزاحمت Cu(II) و Pd(II) در این روش با تیواوره بر طرف گردیده است. کبالت در گیرنده های مولکولی و ویتامین B_{12} اندازه گیری شد [۱۶].

گاندی و همکارانش در سال ۱۹۹۳ توانستند کبالت (II) را با استفاده از معرف سیانکس ۲۷۲ در کلروفرم از دیگر کاتیون ها بخصوص آهن (III) و نیکل (II) جدا سازی کنند. این استخراج در pH معادل ۸

چاندرائوشی و همکارانش در سال ۱۹۹۵ به کمک معرف N- هیدروکسی N- و N- دی فنیل بنزآمیدین، کبالت را در حلال تولوئن استخراج کردند و به روش اسپکتروفتومتری اندازه گیری نمودند. کمپلکس کبالت (II) تشکیل شده نسبت مولی ۱:۳ فلز به لیگاند را نشان می دهد. در محدوده pH ۹/۵-۷/۵ کمپلکس زرد رنگ تشکیل شده در طول موج ۴۰۵ nm محدوده خطی $0.1-12 \mu\text{g/mL}$ کبالت را نشان می دهد. ضریب جذب مولی کمپلکس در طول موج ذکر شده $7 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ شده است. روش برای تعیین کبالت در ویتامین B₁₂ و نمونه های فولاد بکار گرفته شد. [۲۱]

در سال ۱۹۹۶ کاروالهو و همکارانش کبالت (II) را به کمک لیگاند ۲-(۲-بنزوتیازولیل آزو)-۲-پارا-کرزول به درون پلی یورتان متخلخل استخراج نمودند. واکنش در حضور جاذب سطحی تریتون X-۱۰۰ انجام شده که محصول سبز رنگ با طول موج ماکزیمم ۶۱۵ nm حاصل شد. این روش برای اندازه گیری کبالت در محدوده pH ۶/۵-۷/۵ با ضریب جذب مولی $1/62 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد که محدوده خطی تا $1/6 \mu\text{g/mL}$ کبالت (II) حاصل شده است. روش به کمک استتار کننده برای اندازه گیری کبالت در نمک های نیکل و آلیاژهای فولادی بکار گرفته شد [۲۲].

بارنز و همکارانش در سال ۱۹۹۷ کبالت (II) را بصورت زوج یون بنزیل تری بوتیل آمونیوم تتراتیوسیاناتو کبالتات (II) بعد از استخراج در کلروفرم در pH برابر بصورت اسپکتروفتومتری در طول موج ۶۲۵ nm اندازه گیری کردند. محدوده خطی این اندازه گیری تا ۱۲۰ میکروگرم کبالت توسعه داشته است. این روش برای اندازه گیری کبالت در آلیاژهای فولاد بدون جداسازی اولیه آهن و اندازه گیری کبالت در ویتامین B₁₂ بکار گرفته شده است [۲۳].

پارک و همکارانش در سال ۱۹۹۸ کبالت (II) را بصورت کمپلکس آن با ۲-هیدروکسی بنزالدئید-۵-نیترو-پیریدیل هیدرازون و در حضور جاذب های سطحی بعد از پیش تغلیظ در یک ستون کوچک حاوی آمبرلیت IRC-۷۱۸ اندازه گیری کردند. بازیابی بیش از ۹۶ درصد با خطای نسبی کمتر از ۲ درصد همراه با انحراف استاندارد نسبی اندازه گیری ۱/۲ درصد برای محدوده غلظتی $0.02-2 \mu\text{g/mL}$ کبالت بدست آمده است. حد تشخیص روش $0.01 \mu\text{g/L}$ کبالت بوده است [۲۴].

در سال ۱۹۹۸ جادهاو و همکارانش کبالت (II) را بصورت استخراج - اسپکتروفتومتری با کمک معرف بنزن استالدئید-۴-هیدروکسی-آلفا-کسو-آلدوکسیم در کلروفرم اندازه گیری کردند. طول موج اندازه

گیری ۳۹۰ nm بوده است که جذب معادل $10^4 \text{Lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ را ارائه می دهد. واکنش کبالت (II) و معرف در محدوده pH ۹/۴-۸/۶ اتفاق می افتد که محصول زرد رنگ با نسبت مولی ۳:۱ کبالت به لیگاند را نشان می دهد. محدوده خطی $0.05-1.3 \mu\text{g/mL}$ کبالت بدست آمد. تعیین کبالت در مخلوط های سنتزی و نمونه های بیولوژیکی و دارویی و آلیاژها به این روش انجام گرفته است [۲۵].

سرکار و همکارانش در سال ۱۹۹۹ با استفاده از معرف های سیانکس شامل سیانکس ۲۷۲، ۳۰۲ و ۳۰۱ کبالت (II) را استخراج کردند و به ترتیب در طول موج های ۶۳۲، ۷۲۸/۵ و ۶۷۲/۵ نانومتر اندازه گیری نمودند. انحراف استاندارد نسبی حدود ۱/۱ درصد در اندازه گیری کبالت با استفاده از این معرف ها حاصل شده است. کبالت در نمونه های متعدد با این روش اندازه گیری گردید [۲۶].

در سال ۱۹۹۹ ژائو و همکارانش با استفاده از واکنشگر ۵-(۶-متوکسی-۲-بنزوتیازول آزو)-۸-آمینوکینولین کبالت را اندازه گیری نمودند. کمپلکس با استوکیومتری ۱ به ۲ فلز به لیگاند تشکیل شده، در حضور جاذب سطحی ستیل تری آمونیم برمید، آبی رنگ است و در طول موج ماکزیمم ۶۵۵ nm ضریب جذبی معادل $10^5 \text{Lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ را نشان می دهد. محدوده خطی اندازه گیری کبالت $0.04-1.0 \mu\text{g/mL}$ بوده است و انحراف استاندارد نسبی در اندازه گیری $0.24 \mu\text{g/mL}$ کبالت (II)، ۰/۷ درصد بدست آمده است [۲۷].

طاهر در سال ۲۰۰۰ با استفاده از روش اسپکتروفتومتری مشتقی کبالت را در نمونه های آلیاژی و بیولوژیکی اندازه گیری نمود. کمپلکس تشکیل شده کبالت (II) با ۱-نیتروزو-۲-نفتل-۳ و ۶-دی سولفونات به کمک کاتیون حجیم تترادسیل دی متیل بنزیل آمونیم زوج یون تشکیل می دهد که می تواند بر روی بلورهای ریز نفتالین جمع آوری و پیش تغلیظ گردد. محدوده کاری pH ۸/۲-۳/۶ بوده و اندازه گیری جذب پس از حل کردن نفتالین-کمپلکس در دی متیل فرماید انجام شده است. محدوده خطی منحنی کالیبراسیون $11-0.1 \mu\text{g/mL}$ و حد تشخیص $0.3 \mu\text{g/mL}$ می باشد [۲۸].

در بین روشهای مذکور جهت استخراج و اندازه گیری کبالت در بعضی از آنها حد تشخیص کبالت چندان مناسب نیست یا حساسیت روش کم می باشد [۷-۴ و ۱۳ و ۲۰] یا پیچیدگی کار و تعداد مراحل روش زیاد است [۸ و ۱۴ و ۲۷] ضمن اینکه در بعضی دیگر تکرار پذیری نسبتاً ضعیف [۷] می باشد یا اینکه محدوده خطی اندازه گیری گستردگی کمی دارد [۸، ۱۳ و ۱۴]. ارائه روشهای استخراج مایع-مایع تک

مرحله ای با تکرار پذیری خوب ، می تواند زمان تجزیه را کم و ارزان بودن تجزیه را همراه داشته باشد که در این پروژه، هدف ما ارائه چنین روشی برای اندازه گیری کبالت (II) می باشد. در این پروژه با بررسی عوامل مختلف، شرایطی انتخاب می شود که کمپلکس کبالت (II) با لیگاند ۴ و ۴-دی متیل بنزیل منوکسیم بطور انتخابی استخراج و اندازه گیری شود.

۱-۳- اکسیم ها و کاربردهای تجزیه ای آنها

اکسیم ها ترکیبات حاوی گروههای عاملی $-C(NO_2)$ هستند که در شیمی آلی از ترکیبات پایه ای در تهیه بسیاری از ترکیبات دیگر بشمار می آیند. ساده ترین روش تهیه آنها واکنش هیدروکسیل آمین هیدروکلرید باکتونها و آلدئیدها در محیط قلیائی است.

آلفا دی اکسیم ها در شیمی تجزیه بعنوان لیگاندهای دو دندانه ای کاربردهای متعدد یافته اند. واکنشگر دی متیل گلی اکسیم اولین بار توسط تشوکاف مورد توجه قرار گرفت [۲۹]. این دی اکسیم تمایل زیادی در تشکیل کی لیت های خنثی با بعضی یونهای فلزات واسطه دارد که کنترل pH از عوامل مهم گزینش پذیری در تشکیل این کی لیت ها است. دیگر معرفهای آلفا-دی اکسیم که ارجحیت حلالیت نسبت به دی متیل گلی اکسیم در محیط آبی دارند عبارتند از: فوریل-آلفا-دی اکسیم و سیکلوهگزان-۱ و ۲-دیون دی اکسیم [۳۰]. دیگر آلفا-دی اکسیم های با ارزش بکار برده شده در تجزیه یونهای فلزی عبارتند از: اسنافتن کینون دی اکسیم و بنزیل-آلفا-دی اکسیم.

منواکسیم های دارای حداقل یک گروه عاملی کمپلکس کننده دیگر، به عنوان لیگاند دو دندانه ای عمل می کنند. گروههای عاملی کمکی موجود در منواکسیم جهت کئوردینه کردن یونهای فلزی عمدتاً گروههای هیدروکسی و پیریدینی هستند. تعدادی از منواکسیم های کی لیت دهنده استفاده شده در شیمی تجزیه عبارتند از: اسنافتن کینون منواکسیم، بنزوئین-آلفا-اکسیم، سالیسیل آلدوکسیم و فنانترن-۹ و ۱۰-کینون منواکسیم. کاربردهای عمده اکسیم ها در شیمی تجزیه در زمینه وزن سنجی، استخراج ، فتومتری و ولتامتری جذبی عاری سازی بعضی یونهای فلزی مانند نیکل، پالادیم، مس و کبالت می باشد [۲۹].

فصل دوم

بخش تجربی

در این بخش مواد و دستگاههای مورد استفاده برای انجام کار و روش سنتز ترکیب ۴،۴-دی میتل بنزیل منوکسیم ارائه می شوند. همچنین اثر پارامترهای مختلف بر میزان استخراج کمپلکس کبالت جهت اندازه گیری کبالت (II) بررسی و بهترین شرایط برای اندازه گیری کبالت (II) گزارش می شود.

۱-۲- دستگاههای مورد استفاده

برای ثبت طیفهای جذبی مرئی-ماوراء بنفش از دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی ماوراء بنفش شیمادزو مدل UV-160 با یک جفت سل کوارتزی به طول ۱/۰ سانتیمتر استفاده شد.

یک دستگاه pH متر فن آوری تجهیزات سنجش مدل pH-160 مجهز به یک الکتروود مرکب شیشه / کالومل اشباع JENWAY، برای تهیه محلولهای بافر، استفاده شد. از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شیمادزو مدل AA-670 استفاده شد.

یک دستگاه اسپکتروفتومتر MILTONROY مدل SPECTRONIC 20D⁺ با یک سل شیشه ای با طول مسیر نوری ۱/۰ سانتیمتری برای اندازه گیری فتومتری بکار برده شد. طیفهای IR با دستگاه اسپکتروفتومتر شیمادزو مدل IR-470 گرفته شد.

۲-۲- مواد و محلولهای مورد نیاز

همه مواد شیمیایی مورد استفاده دارای درجه خلوص تجزیه ای بودند و در تهیه تمام محلولهای آبی مورد نیاز از آب دو بار تقطیر استفاده گردید. ۴-متیل بنزالدئید (مرک) برای سنتز ۴،۴-دی میتل بنزیل منوکسیم مورد استفاده قرار گرفت.

محلولهای بافر آمونیاک-آمونیم کلرید (۰/۲۵ مولار، ۱۰/۵-۷/۵ pH) و بورات (۰/۲ مولار، ۱۰/۵-۱۰/۵ pH) هر یک با دستگاه pH متر کالیبره شده، تهیه گردیدند.

محلول استاندارد کبالت (II) ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از انحلال مقدار مناسب از ترکیب کبالت (II) نترات شش آبه در آب دو بار تقطیر تهیه گردید.

محلول‌های ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر نسبت به کاتیونها و آنیونها و گونه‌های مختلف جهت بررسی اثر مزاحمت آنها از نمک‌های نیترات (جهت کاتیونها) و نمک‌های سدیم، یا پتاسیم (جهت آنیونها) تهیه شد.

۲-۳-۳-۲- سنتز ۴،۴-دی‌متیل بنزیل منوکسیم [۳۱ و ۳۲]

این ترکیب از ماده اولیه ۴-متیل بنزآلدئید (پارا-تولویل آلدئید یا پارا-تولوالدئید) در آزمایشگاه طی سه مرحله سنتز گردید. ابتدا ۴-متیل بنزآلدئید در حضور پتاسیم سیانید به ۴،۴-دی‌متیل بنزوئین تبدیل گردید. سپس ۴،۴-دی‌متیل بنزوئین توسط اسیدنیتریک غلیظ اکسید و به ۴،۴-دی‌متیل بنزیل تبدیل و خالص‌سازی شد. ترکیب اخیر پس از واکنش با هیدروکسیل آمین هیدروکلراید به ۴،۴-دی‌متیل بنزیل منوکسیم تبدیل گردید.

۲-۳-۲-۱- تبدیل ۴-متیل بنزآلدئید به ۴،۴-دی‌متیل بنزوئین

۴-متیل بنزآلدئید (مرک) خریداری شده با محلول ۱/۱۰ مولار سدیم کربنات شسته و با سدیم سولفات خشک و سپس تقطیر شد.

محلولی شامل ۱۲/۰ گرم (۰/۱ مول، ۱۱/۸ میلی‌لیتر) ۴-متیل بنزآلدئید خالص شده و ۲/۵ گرم پتاسیم سیانید (مرک) در ۶۰ میلی‌لیتر محلول ۵۰٪ اتانول در آب در یک بالن ته گرد به مدت دو ساعت رفلاکس شد. محتوای بالن در یک حمام یخ سرد شد و کریستال‌های ۴،۴-دی‌متیل بنزوئین صاف و با آب سرد شسته شد. این ماده در اتانول ۹۶٪ کریستاله شد. وزن محصول کریستاله شده ۸/۲ گرم با نقطه ذوب ۸۵-۸۷ درجه سانتیگراد بدست آمد (راندمان ۶۸/۳٪). طیف IR و UV آن به ترتیب در شکل‌های (۲-۱) و (۲-۲) آورده شده است.

۲-۳-۲-۲- تبدیل ۴،۴-دی‌متیل بنزوئین به ۴،۴-دی‌متیل بنزیل

۷/۲ گرم (۰/۰۳ مول) ۴،۴-دی‌متیل بنزوئین به یک بالن ته گرد ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل و ۳۵ میلی‌لیتر اسیدنیتریک غلیظ به آن افزوده شد. سپس به مدت ۱/۵ ساعت روی حمام آب جوش حرارت داده شد. محتوای داخل بالن به ۱۲۰ میلی‌لیتر آب سرد در یک بشر منتقل و خوب همزده شد تا کریستال‌های جامد زرد رنگ ۴،۴-دی‌متیل بنزیل حاصل گردید. ترکیب اخیر روی صافی جدا و با آب شسته شد تا اسید همراه آن برطرف گردد. محصول روی صافی در اتانول ۹۶٪ کریستاله و خالص‌سازی شد. ۶/۵ گرم ۴،۴

-دی متیل بنزیل با نقطه ذوب ۱۰۱-۱۰۲ درجه سانتی‌گراد حاصل گردید (راندمان ۹۰٪). طیف‌های UV و IR آن در شکل‌های (۳-۲) و (۴-۲) آورده شده است. طیف‌های مرجع UV [۳۳] و IR [۳۴] این ترکیب در شکل‌های (۵-۲) و (۶-۲) آورده شده است.

۲-۳-۳- تبدیل ۴،۴-دی متیل بنزیل به ۲،۴-دی متیل بنزیل منوکسیم

۴/۸ گرم (۰/۰۲ مول) ۴،۴-دی متیل بنزیل به یک بشر منتقل و با مقدار کمی اتانول بصورت یک خمیر نرم درآورده شد و به آن ۱/۷۴ گرم (۰/۰۲۵ مول) هیدروکسیل آمین هیدروکلرید که در حداقل آب حل شده بود، اضافه گردید. مخلوط فوق در حمام یخ و نمک تا $5^{\circ}C$ سرد شد. سپس ۳/۰ گرم سدیم هیدروکسید که در ۱۵ میلی‌لیتر آب قبلاً حل شده بود، قطره‌قطره به بشر طوری افزوده شد که دمای مخلوط واکنش از صفر درجه سانتی‌گراد بالاتر نرود. پس از ۱/۵ ساعت به همزدن، مخلوط واکنش با آب رقیق شده و بنزیل واکنش نکرده روی صافی جدا گردید. به محلول زیر صافی استیک اسید اضافه شد تا محلول اسیدی گردید و مواد جامد حاصل جدا و در محلول ۷۰٪ اتانول در آب کریستاله و خالص‌سازی شد. وزن محصول خالص شده ۱/۸ گرم بود (راندمان ۳۷/۵٪). این جامد سفید رنگ در دمای ۱۴۲-۱۴۰ درجه سانتی‌گراد ذوب گردید. این جامدها ترکیب ۴،۴-دی متیل بنزیل منوکسیم می باشد که طیف‌های IR و UV آن به ترتیب در شکل‌های (۷-۲) و (۸-۲) آورده شده است.

محلول ۰/۰۵ مولار واکنشگر ۴،۴-دی متیل بنزیل منوکسیم از حل کردن واکنشگر خالص آن در اتانول مطلق تهیه و در مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۴- بهینه سازی پارامترها در استخراج و اندازه‌گیری کبالت (II)

در روش پیشنهادی برای رسیدن به بهترین حساسیت و حد تشخیص پارامترهای مختلف (از قبیل نوع حلال، pH، غلظت واکنشگرها و ...) بهینه شدند. برای بهینه‌سازی پارامترها از روش بهینه‌سازی تک عاملی استفاده شد. بدین صورت که همه پارامترها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتری که بایستی بهینه شود، تغییر داده می‌شد تا حداکثر پاسخ بدست آید. مهمترین مزیت این روش سادگی آن است. این روش زمانی مفید است که هیچ بر هم کنشی بین پارامترها وجود نداشته باشد. نتایج حاصل از این بررسی‌ها در زیر آورده شده است.

۲-۴-۱- طیف جذبی

۴،۴-دی‌متیل بنزیل منوکسیم که از این پس با نام واکنشگر در گزارش می‌آید. یک لیگاند حاوی گروه‌های الکترون‌دهنده -N و -O است که بصورت یک لیگانه دو دندانه عمل می‌نماید. این واکنشگر در محیط قلیایی با کبالت (II) یک کمپلکس خنثی تشکیل می‌دهد که به راحتی به یک فاز آلی استخراج می‌شود. محلول ۴،۴-دی‌متیل بنزیل -منوکسیم یک ترکیب بی‌رنگ است در حالیکه کمپلکس کبالت (II)-واکنشگر در دی‌کلرومتان و دیگر حلالهای آلی زرد رنگ است. طیف جذبی (شکل ۲-۹) کمپلکس کبالت (II)-واکنشگر در دی‌کلرومتان ماکزیمم جذبی در طول موج ۳۸۵ نانومتر نشان می‌دهد. از این طول موج در بررسی‌های بعدی استفاده شد. جذب در این طول موج متناسب با غلظت کمپلکس در فاز آلی و یا به عبارت دیگر متناسب با غلظت کبالت (II) در فاز آبی است.

۲-۴-۲- اثر نوع حلال بر جذب

همانطوری که قبلاً اشاره شد کمپلکس کبالت (II)-۴،۴-دی‌متیل بنزیل منوکسیم، یک کمپلکس خنثی و بدون بار است که به راحتی قابل استخراج به حلالهای آلی است. اثر حلالهای آلی غیرقابل امتزاج با آب برای استخراج این کمپلکس بررسی شد. در شرایط یکسان جذب کمپلکس استخراج شده در هر حلال در طول موج ۳۸۵ نانومتر اندازه‌گیری شد (جدول ۲-۱)، این بررسی به این صورت انجام شد که ۱/۰ میلی‌لیتر محلول کبالت (II) ۱۰ ppm، ۱/۰ میلی‌لیتر واکنشگر ۰/۰۰۵ مولار، ۲/۰ میلی‌لیتر بافر pH=۹/۰ و ۶/۰ میلی‌لیتر آب مقطر به یک قیف جداکننده ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد، پس از یک دقیقه ۱۰ میلی‌لیتر حلال آلی به آن افزوده و به مدت دو دقیقه همزده تا کمپلکس به فاز آلی استخراج گردد. بعد از یک دقیقه فاز آلی جدا شده و به یک سل شیشه‌ای بطول ۱/۰ سانتیمتر منتقل و جذب آن نسبت به شاهد در طول موج ۳۸۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. بر اساس نتایج جدول (۲-۱) حلال دی‌کلرومتان انتخاب شد. در هر صورت برای اجتناب از ایجاد مشکلات زیست محیطی و یا به خطر افتادن سلامتی به علت کاربرد دی‌کلرومتان، می‌توان از حلال دیگری مثل تولوئن استفاده کرد.

جدول (۱-۲): اثر حلالهای آلی بر جذب

| حلال آلی | جذب | RSD%/(n=s) |
|---------------------|-------|------------|
| سیکلوهگزان | ۰/۳۷۴ | ۰/۷ |
| تولوئن | ۰/۴۸۵ | ۰/۸ |
| ایزو آمیل الکل | ۰/۳۸۳ | ۱/۰ |
| تتراکلرید کربن | ۰/۴۴۵ | ۰/۸ |
| کلروفرم | ۰/۴۷۸ | ۰/۶ |
| دی کلرومتان | ۰/۵۱۵ | ۰/۶ |
| دی اتیل اتر | ۰/۴۳۳ | ۱/۱ |
| ایزوبوتیل متیل کتون | ۰/۴۲۶ | ۱/۳ |

۲-۴-۳- اثر pH بر جذب

تنظیم و بهینه نمودن pH محلول آبی برای تشکیل بیشتر کمپلکس کبالت (II)-واکنشگر در فاز آبی حائز اهمیت است. از یک طرف با افزایش pH، میزان فرم آنیونی واکنشگر افزایش یافته و کمپلکس بیشتری تشکیل می‌شود و از طرف دیگر در صورتی که pH از حدی بیشتر شود احتمال تشکیل رسوب کبالت (II) هیدروکسید وجود دارد که باعث کاهش غلظت کمپلکس در فاز آبی می‌شود.

۱/۰ میلی لیتر محلول کبالت (II) ۱۰ PPM، ۱/۰ میلی لیتر واکنشگر ۰/۰۰۵ مولار، ۲/۰ میلی لیتر بافر با pHهای مختلف و ۶/۰ میلی لیتر آب مقطر به یک قیف جداکننده منتقل شد و پس از یک دقیقه، ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان به آن افزوده شد. به مدت دو دقیقه عمل همزدن انجام و لایه آلی جدا گردید و جذب آن در طول موج ۳۸۵ نانومتر نسبت به شاهد اندازه‌گیری شود (جدول (۲-۲)).

اثر نوع بافر نیز بررسی شد که نتایج آن در جدول (۲-۲) آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که جذب محلول استخراج شده در گسترده pH بین ۸/۸ تا ۹/۶ مستقل از pH محلول آبی است. لذا در مطالعات بعدی از بافر آمونیاک-آمونیم کلرید در pH=۹/۲ استفاده گردید.

۲-۴-۴- بررسی اثر غلظت ۴، ۴'-دی متیل بنزیل منوکسیم

۱/۰ میلی لیتر محلول کبالت (II) ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، واکنشگر با غلظت‌های مختلف طوری که حجم الکل همیشه ثابت و ۱/۰ میلی لیتر باشد، ۲/۰ میلی لیتر بافر pH=۹/۲ و مقدار مناسب آب مقطر طوری که حجم کلی فاز آبی ۱۰ میلی لیتر گردد، به یک قیف جدا کننده منتقل گردید. پس از یک دقیقه، ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان افزوده و دو فاز به مدت دو دقیقه به هم زده شد. سپس فاز آلی جدا و

جذب آن نسبت به شاهد در طول موج ۳۸۵ نانومتر اندازه‌گیری گردید. نتایج حاصل در جدول (۲-۳) آورده شده است.

این نتایج نشان می‌دهد که در غلظت‌های بالاتر از 5×10^{-4} مولار واکنشگر، حساسیت به مقدار ثابتی می‌رسد غلظت بهینه $2/0 \times 10^{-3}$ مولار واکنشگر برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۲) اثر pH فاز آبی بر جذب

| جذب (بافر بوراتی) | جذب (بافر آمونیاک-آمونیم کلرید) | pH |
|----------------------|------------------------------------|------|
| ۰/۲۸۰ | ۰/۲۳۰ | ۷/۵ |
| ۰/۳۵۱ | ۰/۲۵۶ | ۸/۰ |
| ۰/۵۲۳ | ۰/۵۰۱ | ۸/۵ |
| ۰/۵۳۴ | ۰/۵۱۸ | ۸/۷ |
| ۰/۵۴۳ | ۰/۵۳۸ | ۸/۸ |
| ۰/۵۵۲ | ۰/۵۴۱ | ۹/۰ |
| ۰/۵۴۸ | ۰/۵۵۰ | ۹/۲ |
| ۰/۵۵۰ | ۰/۵۴۳ | ۹/۴ |
| ۰/۵۴۶ | ۰/۵۴۵ | ۹/۶ |
| ۰/۵۳۲ | ۰/۵۱۸ | ۹/۸ |
| ۰/۵۰۱ | ۰/۴۶۰ | ۱۰/۰ |
| ۰/۴۶۹ | ۰/۴۰۵ | ۱۰/۵ |

جدول (۲-۳): اثر غلظت 4.4×10^{-4} دی‌متیل بنزیل منوکسیم

| جذب | غلظت واکنشگر (مولار) |
|-------|----------------------|
| ۰/۰۱۱ | $5/0 \times 10^{-5}$ |
| ۰/۲۳۵ | $1/0 \times 10^{-4}$ |
| ۰/۴۶۲ | $2/0 \times 10^{-4}$ |
| ۰/۴۹۳ | $4/0 \times 10^{-4}$ |
| ۰/۵۴۲ | $5/0 \times 10^{-4}$ |
| ۰/۵۴۸ | $8/0 \times 10^{-4}$ |
| ۰/۵۵۰ | $1/0 \times 10^{-3}$ |
| ۰/۵۴۶ | $2/0 \times 10^{-3}$ |
| ۰/۵۴۹ | $2/5 \times 10^{-3}$ |
| ۰/۵۵۱ | $3/0 \times 10^{-3}$ |

۲-۴-۵- اثر حجم اتانول اضافه شده بر حساسیت

اثر اتانول به عنوان کمک حلال برای واکنشگر ۴،۴-دی‌متیل بنزیل منوکسیم در استخراج کبالت (II) بررسی شد. در این بررسی غلظت لیگاند ثابت بود ولی حجم اتانول افزوده شده، متغیر بود. ۱۰/۰ میلی‌لیتر فاز آبی که حاوی ۱۰/۰ میکروگرم کبالت (II) $2/0 \times 10^{-3}$ مولار واکنشگر که در $pH=9/2$ بافر شده به همراه حجم‌های مختلف اتانول به قیف جدا کننده منتقل شد. پس از یک دقیقه، ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان به آن افزوده گردید. پس از همزدن به مدت دو دقیقه، فاز آلی جدا و جذب آن در ۳۸۵ نانومتر نسبت به شاهد اندازه‌گیری شد (جدول (۲-۴)).

نتایج نشان می‌دهد که در حجم‌های بیش از ۱/۴ میلی‌لیتر اتانول در ۱۰ میلی‌لیتر فاز آبی، جذب کاهش می‌یابد. برای ادامه کار حجم ۱/۰ میلی‌لیتر انتخاب شد.

۲-۴-۶- بررسی زمان تشکیل کمپلکس و مدت زمان به همزدن دو فاز

سرعت واکنش بین کبالت (II) و واکنشگر در راندمان استخراج کمپلکس کبالت می‌تواند اهمیت داشته باشد. به همین خاطر زمانهای بین ۳۰ ثانیه تا ۱۰ دقیقه برای تشکیل کمپلکس در فاز آبی مورد بررسی قرار گرفت. سپس ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان به فاز آبی حاوی کمپلکس اضافه شد. پس از به همزدن به مدت دو دقیقه، فاز آلی جدا و جذب آن اندازه‌گیری گردید. در این بررسی مشخص شد که بین مدت زمانهای ۳۰ ثانیه تا ۱۰ دقیقه برای تشکیل کمپلکس، جذبه تفاوتی نداشتند. لذا در همه مراحل یک دقیقه برای تشکیل کمپلکس در نظر گرفته شد.

جدول (۲-۴): اثر حجم اتانول افزوده شده بر حساسیت

| حجم اتانول (میلی‌لیتر) | جذب |
|------------------------|-------|
| ۰/۲۰ | ۰/۲۴۸ |
| ۰/۴۰ | ۰/۳۲۶ |
| ۰/۶۰ | ۰/۳۸۴ |
| ۰/۸۰ | ۰/۴۵۶ |
| ۱/۰ | ۰/۵۵۲ |
| ۱/۲ | ۰/۵۵۸ |
| ۱/۴ | ۰/۵۴۸ |
| ۱/۶ | ۰/۵۱۵ |
| ۱/۸ | ۰/۴۸۳ |

همچنین مدت به همزدن دو فاز در راندمان استخراج نیز بررسی گردید. در این بررسی مدت زمانهای بین ۱۰ ثانیه تا پنج دقیقه تغییر داده شد. در این بررسی جذبه‌های بدست آمده پس از یک دقیقه، یکسان هستند به همین خاطر در کارهای بعدی زمان دو دقیقه برای همزدن دو فاز در نظر گرفته شد.

۲-۴-۷- اثر خارج کردن نمک (Salting out effect)

از واکنش بین کبالت (II) و واکنشگر ۴،۴-دی‌میتل بنزیل منوکسیم یک کمپلکس خنثی تشکیل می‌گردد که بین فاز آلی و آبی تقسیم می‌شود. در صورتیکه حلالیت کمپلکس در فاز آبی زیاد باشد، افزایش یک ترکیب یونی به فاز آبی می‌تواند حلالیت کمپلکس در فاز آبی را کاهش داده و میزان استخراج افزایش یابد. این بررسی به این صورت انجام شد که ۲/۰ میلی‌لیتر بافر pH=۹/۲، ۱/۰ میلی‌لیتر کبالت (II) ۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر واکنشگر ۰/۰۲ مولار و غلظت‌های مختلف سدیم نیترات به یک قیف جداکننده منتقل شد و حجم فاز آبی با آب مقطر به ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسانده شد. پس از یک دقیقه، ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان به آن افزوده و به مدت دو دقیقه به همزده شد. فاز آلی جدا و جذب آن در ۳۸۵ نانومتر نسبت به شاهد اندازه‌گیری گردید. نتایج در جدول (۲-۵) آورده شده است.

همچنین بررسی در غلظت‌های مختلف سدیم سولفات نیز انجام شد که نتایج حاصل مشابه نتایج جدول (۲-۵) بود. این نتایج نشان می‌دهد که راندمان استخراج تحت تأثیر خارج کردن نمک (Salting-out) قرار نمی‌گیرد. این بررسی خود به نوعی نمایانگر کامل بودن استخراج کبالت (II) نیز می‌باشد.

جدول (۲-۵): اثر غلظت سدیم نیترات بر راندمان استخراج کبالت (II)

| جذب | غلظت سدیم نیترات در فاز آبی (مولار) |
|-------|--|
| ۰/۵۷۱ | ۰/۱۰ |
| ۰/۵۶۴ | ۰/۲۰ |
| ۰/۵۸۴ | ۰/۴۰ |
| ۰/۵۶۹ | ۰/۸۰ |
| ۰/۵۷۶ | ۱/۰ |

۲-۴-۸- بررسی اثر مزاحمت‌ها

بعد از مشخص شدن شرایط بهینه، اثر مزاحمت گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری کبالت (II) مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به این صورت است که در شرایط بهینه چندین بار جذب محلول کبالت (II) ۰/۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر، پس از استخراج اندازه‌گیری شد و انحراف استاندارد آن (s) محاسبه و محدوده $\bar{A} \pm 3s$ تعیین گردید (\bar{A} میانگین جذبهای اندازه‌گیری شده است). سپس در شرایط بهینه، مقادیر معینی از یون مورد بررسی به ۵ میکروگرم کبالت (II) افزوده شد و طبق روش، جذب محلول دی‌کلرومتان در ۳۸۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. اگر جذب بدست آمده در غلظت معین یون مورد بررسی، در محدوده $\bar{A} \pm 3s$ باشد، گونه در این غلظت مزاحم نیست و در غیراینصورت مزاحم بوده و آنقدر حد غلظتی آن کاسته می‌شد تا مزاحمت آن رفع شود. نتایج حاصل در جدول (۲-۶) آورده شده است.

جدول (۲-۶): مطالعه تأثیر گونه‌های خارجی برای تعیین ۵ میکروگرم کبالت (II)

| گونه‌های اضافه شده | حد مجاز غلظت (نسبت وزنی گونه اضافه شده به کبالت) |
|---|---|
| $Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ag^+$ | |
| $Hg^{2+}, Mn^{2+}, NH_4^+, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CO_3^{2-},$ $IO_3^-, NO_3^-, CH_3COO^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, HCO_3^-, SCN^-$ | ۱۰۰۰* |
| $Pb^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}$ | ۱۵۰ |
| Cu^{2+}, Zn^{2+} | ۷۰ |
| $Cd^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}$ | ۴۰ |
| Cr^{3+}, Fe^{3+} | ۱۰ |
| Ni^{2+} | ۱ |

* ماکزیمم غلظت آزمایش شده.

همانطوری که مشاهده می‌شود بیشتر یونهای مورد مطالعه در اندازه‌گیری کبالت مزاحمت ایجاد نمی‌نمایند به جز نیکل (II)، کروم (III) و آهن (III). برای رفع مزاحمت این یونها به این صورت عمل شد که ۱۰ میلی‌لیتر نمونه حاوی کبالت (II) و کاتیونهای مذکور به یک قیف جدا کننده منتقل گردید. به این محلول ۵/۰ میلی‌لیتر محلول ۱/۰ مولار سدیم فلوئوراید، ۲۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۵/۰ مولار سدیم تیوسیانات و ۵/۰ میلی‌لیتر بافر استیک اسید-سدیم استات (pH=۵/۰، ۴۰/۰ مولار) افزوده شد. سپس به این محلول ۲۰ میلی‌لیتر حلال ایزوبوتیل متیل کتون (MIBK) افزوده و همزده شد. دو بار دیگر با حجم‌های ۲۰ میلی‌لیتری حلال ایزوبوتیل متیل کتون، عمل استخراج انجام شد که طی آن فقط کبالت (II) بصورت

کمپلکس کبالت-تیوسیانات به فاز آلی استخراج می‌شود. محلول استخراج شده دو بار با حجم‌های ۲۰ میلی‌لیتری آب مقطر به همزده شد تا کبالت به فاز آبی استخراج گردد [۳۵]. محلول آبی جدا شده به یک بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق شد. ۲/۰ میلی‌لیتر از این محلول طبق روش پیشنهادی جهت اندازه‌گیری جذب، بکار برده شد. با این روش مزاحمت نیکل (II) تا ۲۰ برابر و مزاحمت آهن (III) و کروم (III) تا ۳۰۰ برابر کم شد.

۲-۴-۹- منحنی کالیبراسیون

در شرایط بهینه یعنی ۱/۰ میلی‌لیتر واکنشگر ۰/۰۲ مولار، ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر pH=۹/۲۰ و غلظت‌های مختلف کبالت (II) در ۱۰ میلی‌لیتر محلول آبی تهیه گردید و ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان به آن افزوده شد. پس از به همزدن دو فاز به مدت دو دقیقه، فاز آلی جدا و جذب آن نسبت به شاهد در ۳۸۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری دو بار تکرار شد که میانگین جذبها در غلظت‌های مختلف کبالت (II) در جدول (۷-۲) آورده شده است.

این نتایج نشان می‌دهد که در گسترده غلظتی ۰/۰۵ تا ۳/۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر کبالت (II) بین غلظت کبالت و جذب رابطه خطی وجود دارد (شکل (۲-۱۰)). رابطه $A = -4/5 \times 10^{-3} + 0/584 C_{Co}$ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۹ ($r=0.9999$) برای ۹ نقطه منحنی کالیبراسیون بدست آمد.

جدول (۷-۲): منحنی کالیبراسیون

| جذب | غلظت کبالت (II) (میکروگرم بر میلی‌لیتر) |
|-------|--|
| ۰/۰۲۷ | ۰/۰۲ |
| ۰/۰۳۱ | ۰/۰۵ |
| ۰/۰۵۷ | ۰/۱۰ |
| ۰/۱۰۵ | ۰/۲۰ |
| ۰/۲۷۹ | ۰/۵۰ |
| ۰/۵۷۸ | ۱/۰۰ |
| ۰/۸۷۱ | ۱/۵۰ |
| ۱/۱۸۴ | ۲/۰۰ |
| ۱/۴۵۲ | ۲/۵ |
| ۱/۷۴۰ | ۳/۰ |

۲-۴-۱۰-دقت و حد تشخیص

برای بررسی دقت روش پیشنهادی، چهار غلظت مختلف کبالت (II) در دامنه خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شد. طبق روش پیشنهادی در هر غلظت ۶ مرتبه اندازه‌گیری صورت گرفت که نتایج بدست آمده نشان دهنده دقت خوب روش است (جدول (۲-۸)).

برای بدست آوردن حد تشخیص روش، ۱۰ مرتبه جذب شاهد اندازه‌گیری شد و بر اساس رابطه

$$D.L. = \frac{3S}{m} \bullet$$

حد تشخیص روش، ۱۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر کبالت (II) بدست آمد [۳۶] که در این رابطه، S

انحراف استاندارد جذب‌های شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است.

جدول (۲-۸): دقت و صحت روش

| RSD%,(n=6) | غلظت کبالت (II) اندازه‌گیری شده (ppm) | جذب | غلظت کبالت (II) افزوده شده (ppm) |
|------------|--|-------|-------------------------------------|
| ۲/۱ | ۰/۱۶۷ | ۰/۰۹۳ | ۰/۱۷۰ |
| ۱/۶ | ۰/۵۱۰ | ۰/۲۹۳ | ۰/۵۰۰ |
| ۰/۷۰ | ۱/۳۲ | ۰/۷۶۷ | ۱/۳۰ |
| ۰/۴۰ | ۲/۳۶ | ۱/۳۷۴ | ۲/۴۰ |

۲-۵-۰- راندمان استخراج کبالت

یک حجم ۵۰ میلی لیتری از محلول آبی حاوی ۱۰۰ میکروگرم کبالت در حضور $10^{-3} \times 2/0$ مولار لیگاند و بافر شده در $pH = 9/2$ با ۵۰ میلی لیتر دی کلرومتان به مدت ۲ دقیقه همزده شد. فاز آلی حاوی کمپلکس کبالت به یک بالن ته گرد منتقل و دی کلرومتان آن روی هات پلیت با همزن مغناطیسی تبخیر گردید. عمل تبخیر تا خشک شدن ادامه یافت. به جامد باقیمانده ۱۰ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ افزوده شد و روی هات پلیت حرارت داده شد تا کمپلکس تجزیه گردد. حرارت دادن تا خشک شدن ادامه یافت. جامد باقیمانده در ۱۰ میلی لیتر آب حل و با محلول سود رقیق خنثی گردید. این محلول به یک بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری منتقل و با آب تا خط نشانه رقیق شد. مقدار کبالت به روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی اندازه گیری شد که ۹۸/۲ میکروگرم کبالت بدست آمد. بنابراین راندمان استخراج ۹۸/۲٪ می باشد که راندمان خوبی برای یک بار استخراج است و از نظر تجزیه ای یک استخراج کمی به حساب می آید.

۲-۶- ضریب تغلیظ

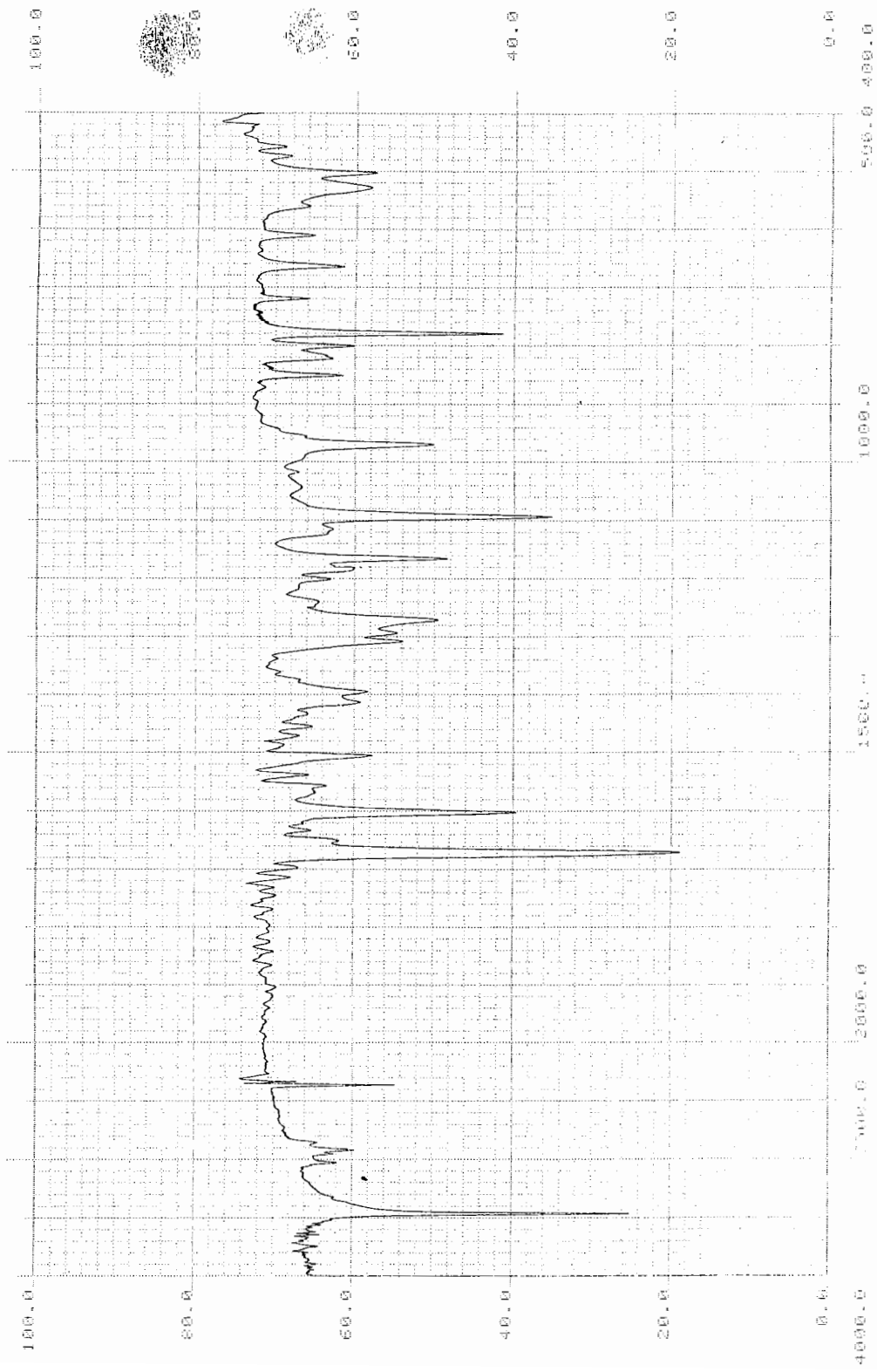
ضریب تغلیظ در شرایط بهینه به این صورت تعیین شد که مقدار ثابت و مساوی ۱۰ میکروگرم کبالت (II) به حجم مختلف فاز آبی (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی لیتر) منتقل و به همه آنها حجم های مساوی دی کلرومتان (۱۰ میلی لیتر) افزوده و پس از ۲ دقیقه همزدن، جذب فاز آلی تعیین گردید. نتایج نشان داد که جذب کمپلکس استخراج شده تا ۳۰ میلی لیتر فاز آبی ثابت است. بنابراین ضریب تغلیظ ۳ بدست آمد. این ضریب نشان می دهد که می توان تا سه برابر عمل پیش تغلیظ را روی نمونه های حاوی کبالت انجام داد.

۲-۷- اندازه گیری کبالت در آلیاژهای سنتزی

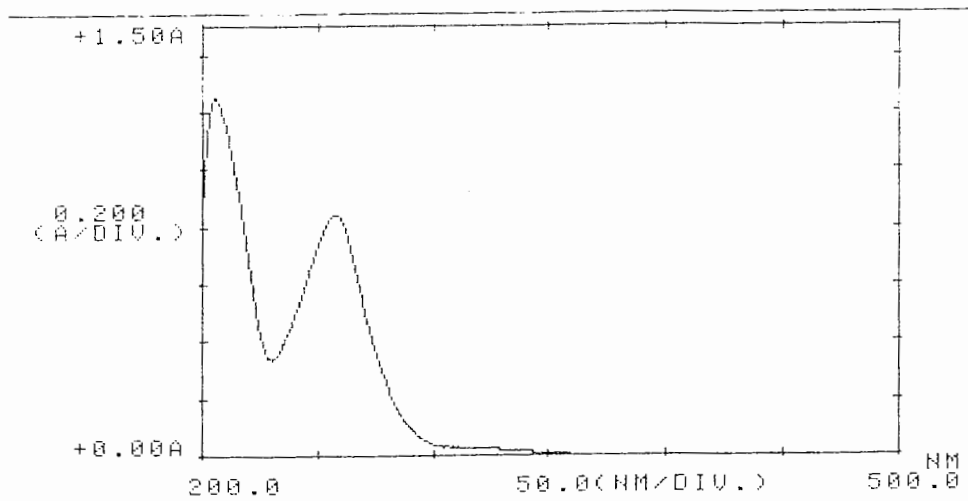
۱۰ میلی لیتر محلول نمونه حاوی ۵۰۰ میکروگرم کبالت و دیگر فلزات ذکر شده در جدول (۲-۹) به یک قیف جداکننده منتقل و به آن ۵/۰ میلی لیتر محلول سدیم فلوئورید ۱/۰ مولار، ۲۰ میلی لیتر محلول سدیم تیوسیانات ۵/۰ مولار و ۵/۰ میلی لیتر محلول بافر $\text{pH} = 5.0$ (استیک اسید- سدیم استات، ۰/۴ مولار) افزوده شد. به این محلول آبی ۲۰ میلی لیتر متیل ایزوبوتیل کتون افزوده و پس از همزدن، فاز آبی به یک قیف جداکننده دیگر منتقل گردید. دوبار دیگر عمل استخراج روی فاز آبی با حجم های ۲۰ میلی لیتری متیل ایزوبوتیل کتون انجام و فازهای آلی به هم افزوده شد. سپس فاز آلی دوبار با حجم های ۲۰ میلی لیتری آب مقطر همزده و محلولهای آبی جدا شده به یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل و تا خط نشانه رقیق شد. در هر تجزیه ۲/۰ میلی لیتر از این محلول برای تعیین کبالت طبق روش پیشنهادی مورد استفاده قرار گرفت که نتایج آن در جدول (۲-۹) آورده شده است.

جدول (۲-۹) اندازه گیری کبالت در آلیاژهای سنتزی

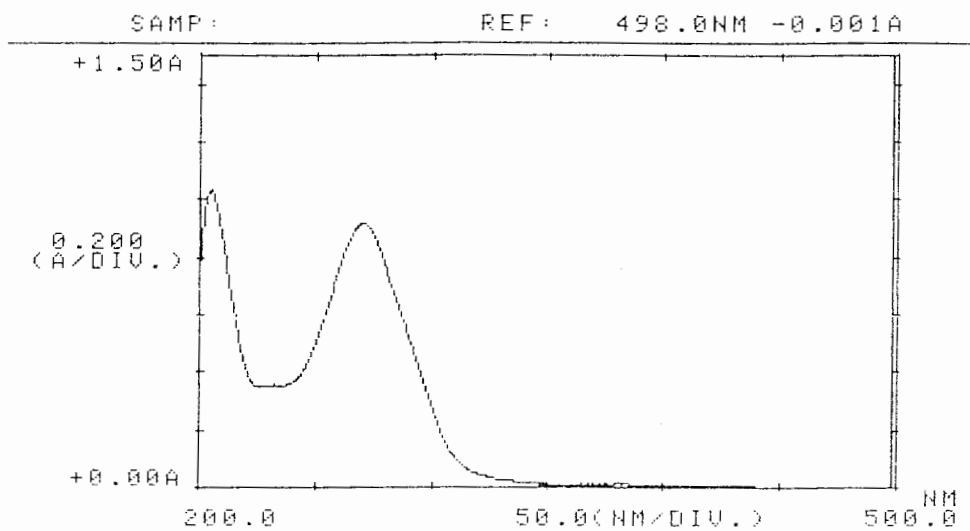
| درصد کبالت اندازه گیری شده (n=5) | آلیاژهای سنتزی |
|----------------------------------|--|
| ۳۵/۲ | آلیاژ برچر ۱ (Borcher alloy 1): کروم (۳۰/۰٪)، کبالت (۳۵/۰٪)، نیکل (۳۵/۰٪) |
| ۱۱/۹ | ریمالوی (Remalloy): مولیبدن (۱۷/۰٪)، کبالت (۱۲/۰٪)، منگنز (۳/۰٪) و باقیمانده آهن |



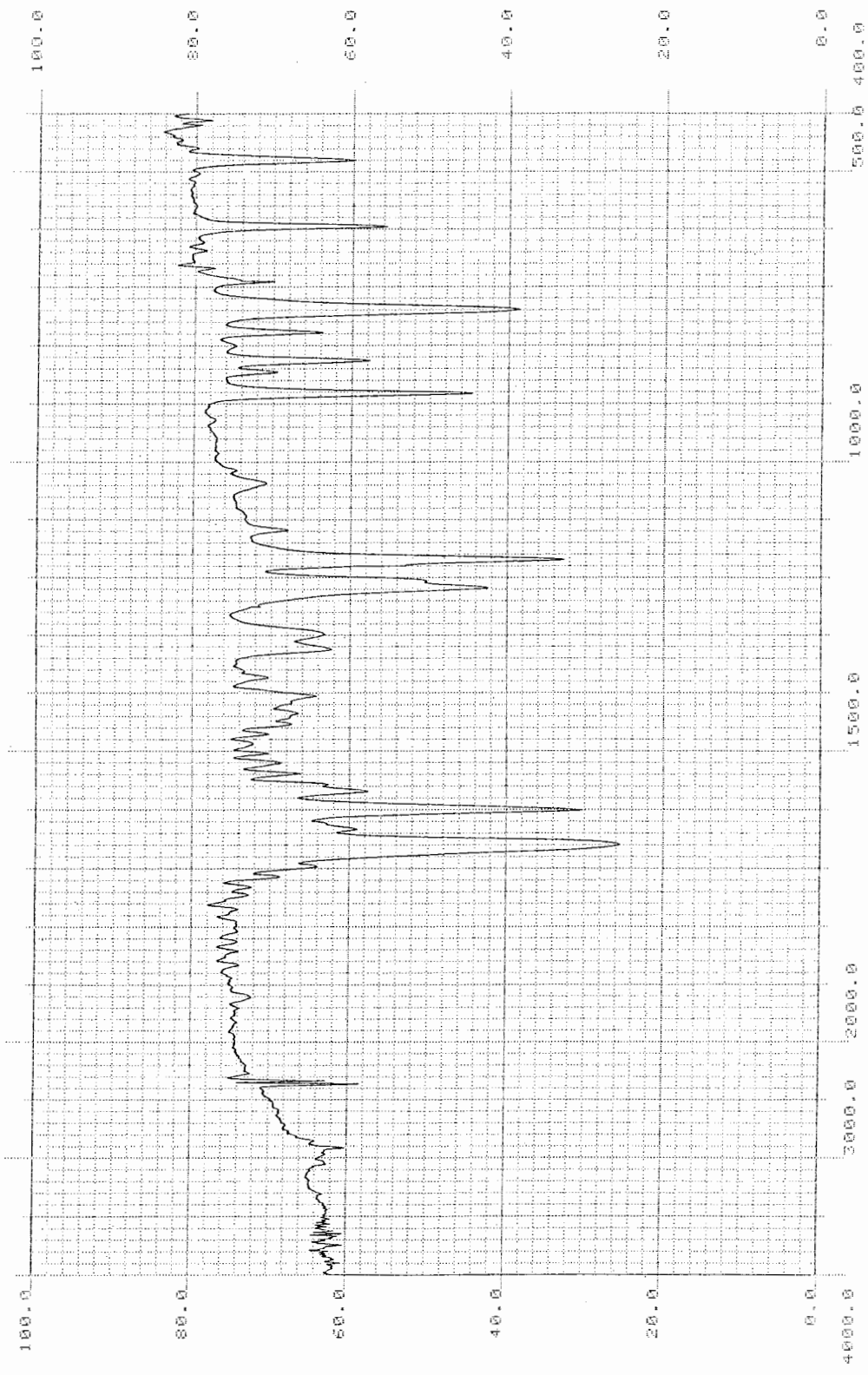
شکل (۱-۲) طیف IR، ۴-دی متیل بنزواترین بصورت قرص KBr



شکل (۲-۲) طیف جذبی مرئی- ماورا بنفش محلول ۰/۰۰۱٪، ۴، ۴-دی متیل بنزوئین در اتانول.

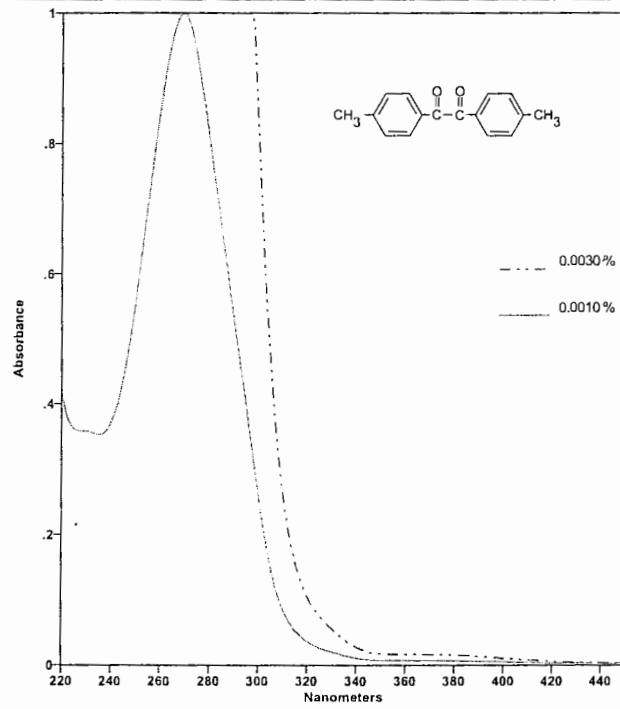


شکل (۳-۲) طیف جذبی مرئی- ماورا بنفش محلول ۰/۰۰۱٪، ۴، ۴-دی متیل بنزیل در اتانول.



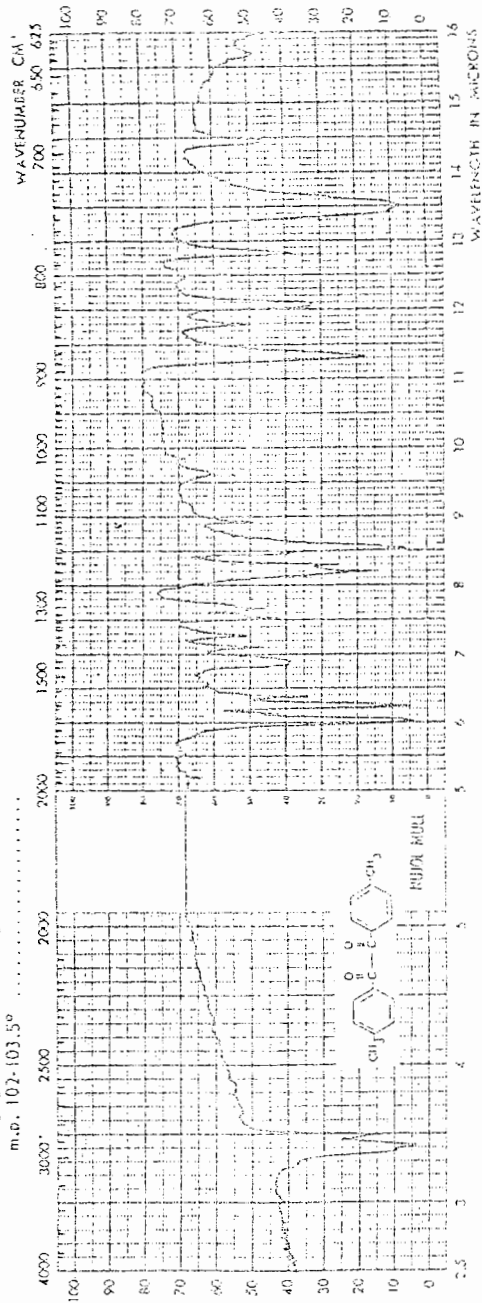
شکل (۴-۲) طیف IR، ۴-دی متیل بنزیل بصورت قرص KBr.

4,4'-Dimethylbenzil 97%

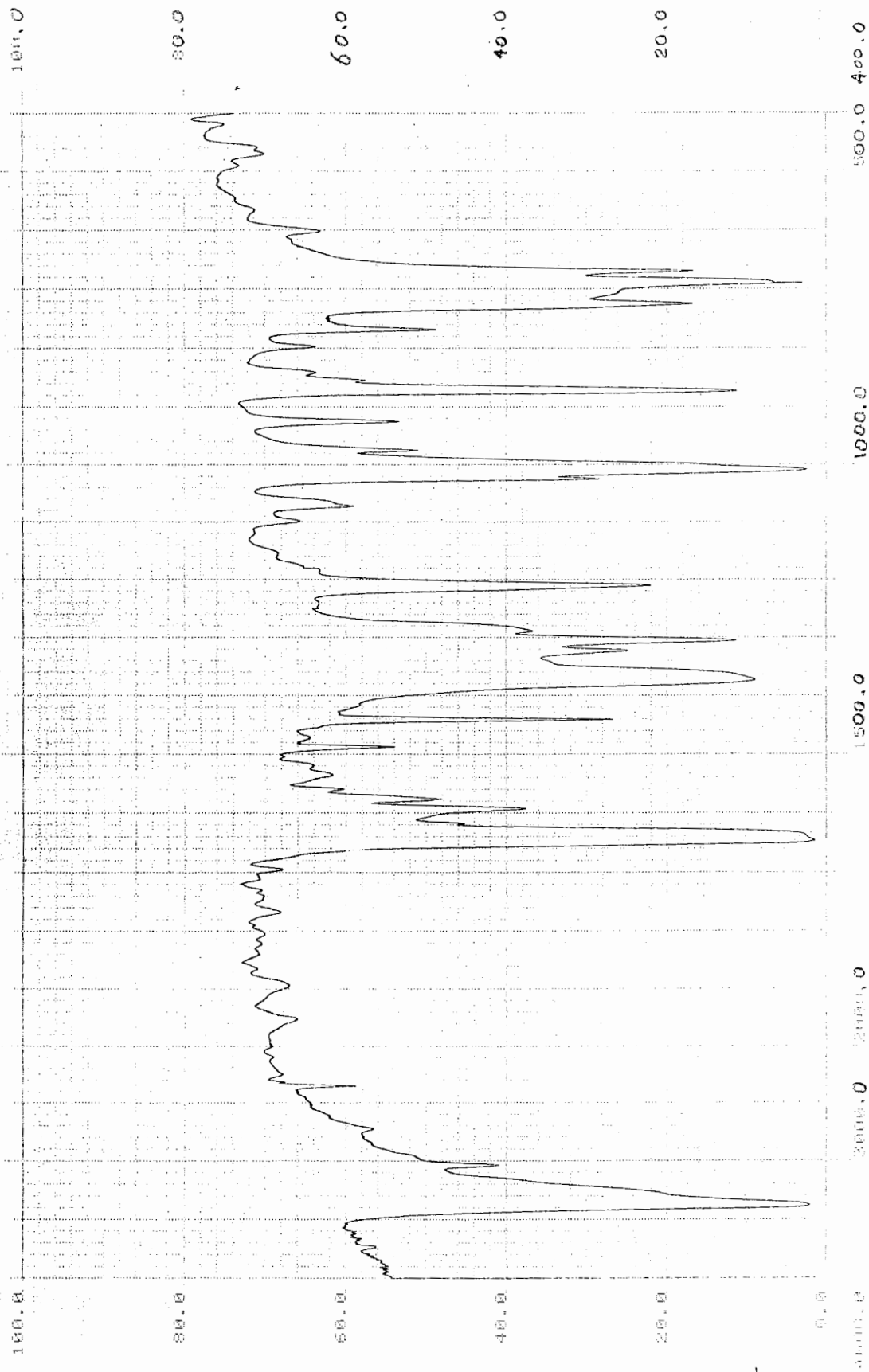


شکل (۲-۵) طیف جذبی مرئی- ماورا بنفش محلول ۰.۰۰۱٪، ۴،۴-دی متیل بنزیل در اتانول از مرجع (۳).

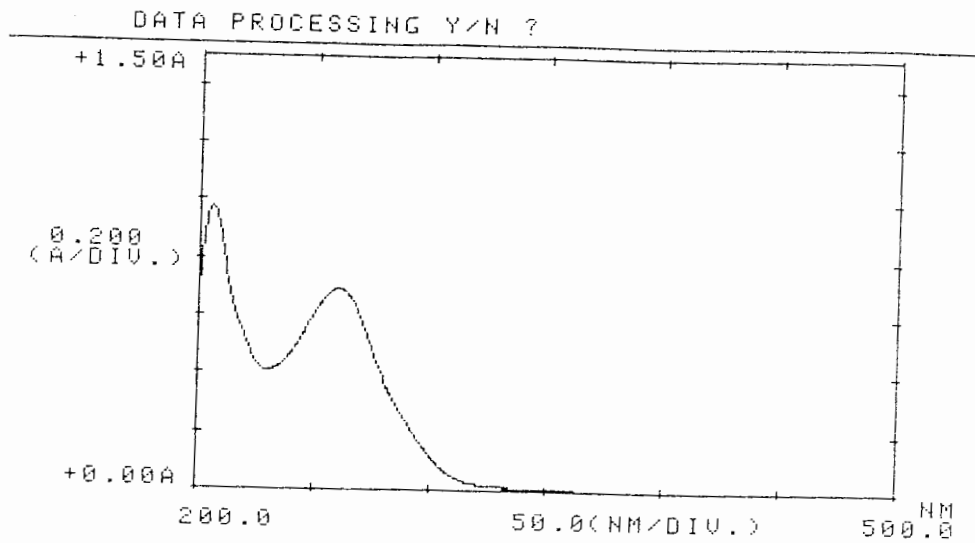
14,670-6 4,4'-Dimethylbenzil
 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ COCC₆H₄CH₃ M.W. 238.29
 m.p. 102-103.5°



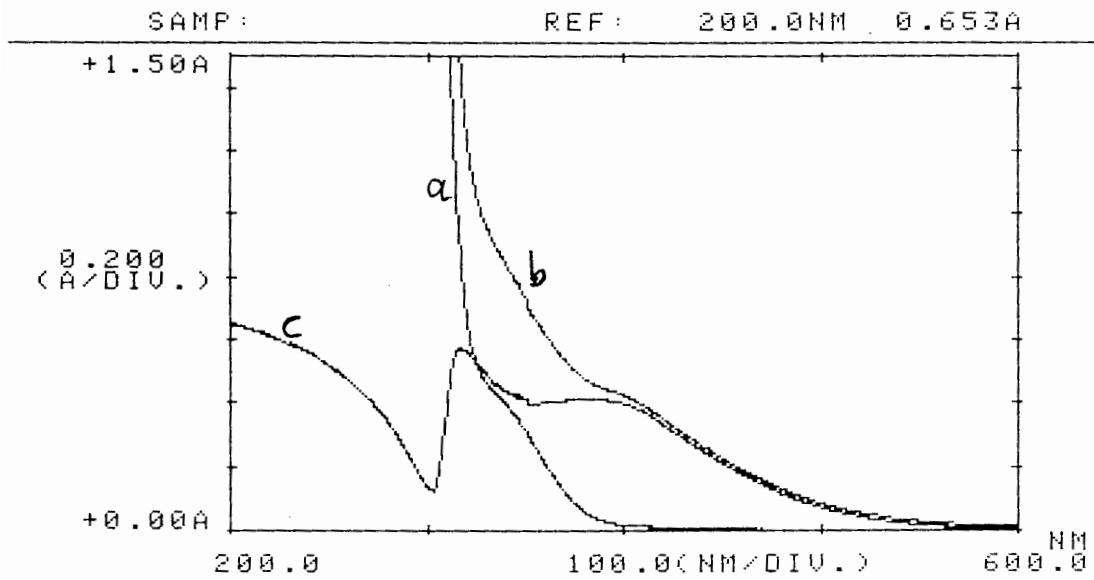
شکل (۶-۲) طیف IR ۴،۴-دی متیل بنزیل بصورت نیوکل از مرجع (۴)



شکل (۷-۲) طیف IR، ۴-دی‌متیل‌بزیل منوکیسیم بصورت قرص KBr



شکل (۸-۲) طیف جذبی مرئی- ماورا بنفش محلول ۰/۰۰۱٪، ۴، ۴'-دی-متیل بنزیل منوکسیم در اتانول



شکل (۹-۲) طیف جذبی مرئی- ماورا بنفش (a) محلول ۴، ۴'-دی-متیل بنزیل منوکسیم استخراج شده به دی کلرومتان (شاهد) نسبت به ^{دی کلرومتان} (b) کمپلکس کبالت استخراج شده به ۱۰/۰ میلی لیتر دی کلرومتان از ۱۰/۰ میلی لیتر فاز آبی حاوی ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و $2/0 \times 10^{-3}$ مولار ۴، ۴'-دی-متیل بنزیل منوکسیم بافری شده در pH=۱۰ (نمونه) نسبت به ^{دی کلرومتان} (c) نمونه نسبت به شاهد.

دی کلرومتان

فصل سوم

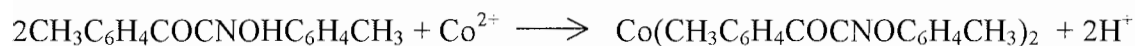
بحث و نتیجه گیری

۳-۱- سنتز ۴،۴-دی متیل بنزیل منوکسیم

ترکیب ۴،۴-دی متیل بنزیل منوکسیم (به علت موجود نبودن در بازار) از ۴-متیل بنزآلدئید طی سه مرحله در آزمایشگاه سنتز گردید. خصوصیات ترکیبات سنتز شده (اعم از نقطه ذوب، طیف IR و طیف UV) گزارش گردید و برای نمونه طیف های IR و UV ترکیب ۴،۴-دی متیل بنزیل از مراجع جهت مقایسه آورده شد. از طرف دیگر طیف IR هر ترکیب به خوبی گروههای عاملی آن ترکیب را نشان می دهد. مثلاً در طیف IR ترکیب ۴،۴-دی متیل بنزیل منوکسیم (شکل (۲-۷)) پیک جذبی پهن در حدود 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی O-H عامل اکسیم است که پیوند هیدروژنی بین مولکولی باعث پهن شدن این پیک جذبی گردیده است. همچنین در همان شکل پیک جذبی در حدود 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی عامل کربونیل است.

۳-۲- استخراج کمپلکس کبالت (II) - ۴،۴-دی متیل بنزیل منوکسیم

فرم آنیونی ۴،۴-دی متیل بنزیل منوکسیم دارای دو فرم رزونانسی است که می تواند به عنوان یک لیگاند دو دندانه عمل کند. این لیگاند یک کی لیت خنثی با کبالت (II) تشکیل می دهد که به راحتی به یک حلال غیر قطبی استخراج می شود.



کمپلکس استخراج شده به فاز آلی مثل تولوئن، دی کلرومتان یا کلروفرم دارای ماکزیمم جذبی در ۳۸۵ نانومتر است که از این طول موج برای اندازه گیری جذب استفاده شد. جذب در این طول موج متناسب با غلظت کمپلکس کبالت استخراج شده است. به عبارت دیگر جذب در این طول موج با غلظت کبالت (II) در فاز آبی متناسب است. ضریب جذب مولار ظاهری کمپلکس کبالت در حلال دی کلرومتان در ۳۸۵ نانومتر، $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} \times 3/4$ بدست آمد.

۳-۳- بررسی pH بر حساسیت روش

pH فاز آبی در تشکیل کمپلکس نقش زیادی دارد. در pH های اسیدی به علت پروتونه شدن عامل کربونیل و یا عامل اکسیم امکان تشکیل کمپلکس با کبالت وجود ندارد. اکسیم ها دارای خاصیت اسیدی هستند (عامل N-O-H) و با افزایش pH مقدار بیشتری از منوکسیم به منوکسیمات تبدیل می شود

(N-O^-) که باعث افزایش بیشتر کمپلکس می گردد. از طرف دیگر اگر pH خیلی بالا انتخاب شود کبالت بصورت کبالت (II) هیدروکسید رسوب می نماید. لذا در بررسی انجام شده معلوم گردید در pH بین ۸/۸ تا ۹/۶ میزان جذب کمپلکس استخراج شده به دی کلرومتان مستقل از pH می باشد. در بررسی های بعدی ۱/۲ pH=۹ مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۴- بررسی غلظت ۴،۴- دی متیل بنزیل منوکسیم

غلظت لیگاند ۴،۴- دی متیل بنزیل منوکسیم نیز یک عامل مهم در میزان تشکیل کمپلکس کبالت می باشد که بررسی گردید. افزایش غلظت لیگاند تا 5×10^{-4} مولار باعث افزایش زیاد جذب کمپلکس استخراج شده به دی کلرومتان می شود که طبق اصل لوشاتلیه قابل توجیه است. در غلظت های بالاتر جذب تغییر نمی کند، لذا غلظت 2×10^{-3} مولار انتخاب گردید تا اضافی واکنشگر در محیط موجود باشد.

۳-۵- سرعت تشکیل کمپلکس و سرعت استخراج کمپلکس

مدت زمان لازم برای کامل شدن واکنش تشکیل کمپلکس از اهمیت زیادی برخوردار است. هر چه سرعت تشکیل کمپلکس سریعتر باشد، زمان تجزیه کوتاهتر خواهد شد و از طرف دیگر در تکرارپذیری میزان کمپلکس استخراج شده نقش بازی می کند. ۴،۴- دی متیل بنزیل منوکسیم با کبالت در دمای محیط به سرعت واکنش می دهد. تغییر رنگ سریع محلول وثابت ماندن رنگ محلول با چشم به خوبی آشکار است. این موضوع نیز بررسی گردید و زمان یک دقیقه برای کامل شدن واکنش در نظر گرفته شد. استخراج برخی ترکیبات از فاز آبی به فاز آلی کند می باشد و مدت زمان زیادی برای همزدن دو فاز لازم است. در این کار سرعت استخراج کمپلکس رنگی کبالت بررسی گردید که جذب پس از یک دقیقه ثابت می شد لذا در کلیه مراحل زمان همزدن دو فاز دو دقیقه در نظر گرفته شد. در این روش سرعت زیاد واکنش ۴،۴- دی متیل بنزیل منوکسیم با کبالت در دمای محیط و سرعت خوب استخراج کمپلکس تشکیل شده به فاز آلی، زمان تجزیه را کوتاه نمود.

۳-۶- بررسی گزینش پذیری روش

برای بررسی گزینش پذیری روش پیشنهادی، مزاحمت گونه های مختلف بررسی گردید. جدول (۲-۶) نشان می دهد که گزینش پذیری روش نسبتاً بالا است چون فقط نیکل (II) مزاحم جدی در این روش است و بقیه گونه ها مزاحمت جدی در این روش ندارند. برای رفع مزاحمت گونه های نیکل (II)، کروم (III) و آهن (III) روش پیشنهادی در قسمت (۲-۴-۸) بسیار مفید بود. در این روش کبالت (II) بصورت کمپلکس تیوسیاناتی به حلال متیل ایزوبوتیل کتون (MIBK) استخراج و سپس از حلال MIBK به فاز آبی استخراج برگشتی می شود که در این حالت هیچ کدام از گونه های فوق استخراج نمی شوند و مزاحمت نیکل تا ۲۰ برابر و آهن (III) و کروم (III) تا ۳۰۰ برابر کم شد.

۳-۷- منحنی کالیبراسیون، دقت و صحت روش

همان طوری که در شکل (۲-۱۰) نشان داده شد قانون بیر در گستره وسیعی از غلظت کبالت (II) خطی است (۰/۰۵ تا ۳/۰ میکروگرم بر میلی لیتر) که می توان در رنج وسیعی از غلظت عمل اندازه گیری کبالت را انجام داد.

اندازه گیری های تکراری نشان داد که روش از دقت خوبی برخوردار است (درصد انحراف استاندارد نسبی ۰/۴ تا ۲/۱٪ برای ۲/۴۰ تا ۰/۱۷۰ میکروگرم بر میلی لیتر کبالت - جدول (۲-۸)).

جدول (۲-۸) همچنین نشان می دهد که روش دارای صحت خوبی است. جهت بررسی قابلیت کاربرد روش دو نمونه آلیاژ سنتزی تهیه و طبق روش پیشنهادی کبالت آن تعیین گردید. نتایج جدول (۲-۹) نشان می دهد که از این روش می توان برای اندازه گیری کبالت در آلیاژها استفاده نمود.

۳-۸- نتیجه گیری

در روش پیشنهادی از یک لیگاند با گزینش پذیری خوب برای اندازه گیری کبالت استفاده گردید و یک روش ساده، سریع و ارزان قیمت برای تعیین کبالت ارائه شد. با توجه به ضریب تغلیظ برابر ۳ می توان تا غلظت های ۰/۰۲ میکروگرم بر میلی لیتر کبالت را اندازه گیری نمود.

- 1- Greenwood, N. N., Earnshaw, A., "Chemistry of the elements", Pergamon Press, Oxford, 1985.
- ۲- هروی، م، بکاوی، م، "شیمی موجود زنده"، انتشارات جهاد دانشگاهی مشهد، ۱۳۷۵.
- 3- Daintith, J., "Dictionary of chemistry", Oxford University press, London, 1996.
- 4- Gusev, S. I., Dazhina, L. G., Zhvakina, M. V., Kozhevnikova, A., "8-Aminoquinoline derivative as reagents for the extraction – photometric determination of nickel and cobalt", Org. Reagenty and Khim., 4, 26, 1981.(Chem.Abstr., 97, 174041g, 1982).
- 5- Deshmukh, B. K., "Liquid-liquid extractive separation of cobalt(II) with 2'-hydroxy-4-methoxy-5'-methylchalcone oxime(HMMCO)", J. Indian chem. Soc., 60, 203, 1983.(Chem. Abstr., 98, 227149c, 1983).
- 6- Burns, D. T., Kheawpintong S., " Spectrophotometric determination of cobalt by extraction of tetrathiocyanatocobaltate(II) with neotetrazolium chloride", Anal. Chim. Acta, 156, 329-33, 1984. (Chem. Abstr., 100, 184907p, 1984).
- 7- Satake, M., Nagahiro, T., Lin, J. L., Puri, B. K., " Spectrophotometric determination of cobalt after separation by adsorption of its ternary complex with 4'-(p-methoxyphenyl)-2, 2':6', 2"-terpyridine and tetraphenylborate on to microcrystalline naphthalene", Analyst. 109, 163-5, 1984.
- 8- Singh, A. K., Kumar, D., Katyal, M., "Spectrophotometric determination of cobalt(II) based on the ion-pair of tetrathiocyanatocobaltate(II) with neotetrazolium chloride", Anal. Chim. Acta, 172,303-6, 1985. (Chem. Abstr., 104, 45055d, 1986).
- 9- Sakai, Y., Mori, N., " Preconcentration of cobalt with N-(dithiocarboxy)sarcosine and amberlite XAD-4 resin", Talanta, 33, 161-3, 1986.
- 10- Nakamura, M., Sakanashi, Y., Chikushi, H., Kai, F., Sato, S., Sato, T., Uchikawa, S., "Synthesis of 2-(3, 5-dichloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol and its application to the spectrophotometric determination of cobalt", Talanta, 34, 369-71, 1987. (Chem. Abstr., 106, 226585p, 1987).
- 11- Salinas, F., Barzas, N. J. J., Espinosa. M. A., " Spectrophotometric determination of cobalt in vitamin preparations, steel, and iron using 2-hydroxy-1-naphthaldehyde guanylylhydrazone", Anal. Lett., 21, 2011-6, 1988. (Chem Abstr., 110, 33074V, 1989).

- 12- Murthy, G. V. R., Reddy, T. S., "Direct spectrophotometric of cobalt with 2'-hydroxy acetophenone thiosemicarbazone", *Chim. Acta Turc.*, 17, 189-94, 1989. (Chem. Abstr., 113, 17098n, 1990).
- 13- Sharma, S. C., Tyagi, M. P., "Spectrophotometric studies on cobalt(II) complex of 4-bromodibenzoylmethane (4-BrDBM)", *Sci. phys. Sci.*, 2, 7-9, 1990. (Chem. Abstr., 113, 243845k, 1990).
- 14- Sharma, S. C., Tyagi, M. P., "Spectrophotometric studies on cobalt(II) complex of 4-dibenzoylmethane", *Asian J. Chem.*, 3, 337-9, 1991. (Chem. Abstr., 116, 75154a, 1992).
- 15- Dasilva, J. F., Martins, W., "Extraction of iron(III), cobalt(II), copper(II), nickel(II) and lead(III) with theonyltrifluoroacetone using the ternary solvent system water/ethanol/methyl isobutyl ketone", *Talanta*, 39, 1307-12, 1992. (Chem. Abstr., 117, 204087c, 1992)
- 16- Zhang, G., Yang, H., "Studies on the color reaction of cobalt with 2-[2-(6-bromobenzothiazolyl)azo]-5-dimethylaminobenzoic acid", *Chim. Sci. Bull.*, 37, 83-4, 1992 (Chem. Abstr., 117, 19464k, 1992).
- 17- Gandhi, M. N., Deorkar, N. V., Khopkar, S. M., "Solvent extraction separation of cobalt(II) from nickel and other metals with cyanex 272", *Talanta*, 40, 1535-9, 1993.
- 18- Toral, M. I., richter, P., Silva, L., "Determination of trace amounts of cobalt by solvent extraction-second derivative spectrophotometry", *Talanta*, 40, 1405-9, 1993.
- 19- Watanabe, K., Hirata, Y., *Bunseki Kagaku*, 43, 395, 1994.
- 20- Pyrzynska, K., Janiszewska, Z., Szpunarlobinska, J., Trojanowicz, M., "Determination of trace amounts of cobalt by flow-injection with spectrophotometric detection", *Analyst*, 119, 1553-56, 1994.
- 21- Chandravanshi, B. S., Asgedom, G., "Spectrophotometric determination of cobalt by extraction of its N-hydroxy-N, N-diphenylbenzamine complex", *Chemia Analityzna*, 40, 225-9, 1995.
- 22- Carvalho, M. S., Fraga, I. C. S., Neto, K. C. M., Filho, E. Q. S., "Selective determination of cobalt using polyurethane and 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol as a spectrophotometric reagent", *Talanta*, 43, 1675-80, 1996.
- 23- Burns, D. T., Barakat, S. A., Rusan, M., "Spectrophotometric determination of cobalt by extraction of benzyltributylammonium tetrathiocyanatocobaltate(II)", *Anal. Chim. Acta*, 355, 163-6, 1997.

- 24- Park, C. I., Cha, K. W., "Spectrophotometric determination of trace amounts of cobalt with 2-hydroxybenzaldehyde-5-nitro—pyridylhydrazone in presence of surfactant after separation with amberlite IRC-718 resin", *Talanta*, 46, 1515-23, 1998.
- 25- Jadhav, S. B., Utekar, S. S., Kulkarni, A. J., Vanadarajan, A., Malve, S. P., "Benzeneacetaldehyde-4-hydroxy- α -oxo-aldoxime as a new analytical reagent for the spectrophotometric determination of cobalt", *Talanta*, 46, 1425-32, 1998.
- 26- Sarkar, S. G., Dhadke, P. M., "Extractive spectrophotometric determination of cobalt(II) using cyanex reagents", *Can. J. Anal. Sci. Spect.*, 44, 75-9, 1999.
- 27- Zhao, S. L., Xia, X. Q., Hu, Q. F., "Complex formation of the new reagent 5-(6-methoxy-2-benzothiazoleazo)-8-aminoquinoline with cobalt and nickel for their sensitive spectrophotometric detection", *Anal. Chim. Acta*, 391, 365-71, 1999.
- 28-Taher, M. A., "Derivative spectrophotometric determination of cobalt in alloys and biological samples after preconcentration with the ion pair of disodium 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonate and tetradecydimethylbenzylammonium chloride on microcrystalline naphthalene or column method", *Anal. Sci.*, 16, 501-6, 2000.
- 29- Bassett, J., Denney, R. C., Jeffery, G. H., Mendham, J., *Textbook of quantitative inorganic analysis*, Longman Group Limited, London, 1978.
- 30- Eynes, B., Investigation of dioximes and their metal complexes, *Talanta*, 19, 1387-1419, 1972.
- 31-W.R .Dolbier, Jr., M.A. Asghar, He-Qi Pan , and L.Celewicz . *J.Org.Chem.*, 1993, 58, 1827-1830, A new synthesis of octafluoro[2.2] paracyclophane.
- 32-B.S. Furniss, A.J. Hannaford, V.Rogers, P.W. G. Smith and A.R. Tatchell, "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry ", 4th.edition , Longman, London and New York, 1978, 807-811.
- 33- <http://www.sigmaalrich.com/img/assets/3900/Viscosity.pdf>.
- 34-Charles J. Pouchert, *The Alrich Library of Infrared Spectra*, 3rd edition.
- 35- E.B.Sandel " Colorimetric Determination of Traces of Metals ," 1959, Interscience Publishers, New York, 409.
- 36- J.D.Ingle and S.R. Crouch, " Spectrochemical Analysis ", 1988, Prentice-Hall, London, 384.