



دانشکده شیمی
پایان نامه کارشناسی ارشد
شیمی تجزیه

عنوان:

اندازه گیری سینتیکی اسپکتروفتومتری تیوسیانات و آهن با استفاده از واکنش پریدات با
متاکرزول پرپل

ارائه دهنده:

ندا سالک گیلانی

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان

زمستان ۱۳۸۵



تاریخ :

شماره :

پیوست :

کد: FR/EA/15

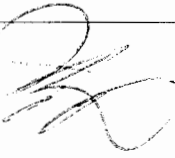
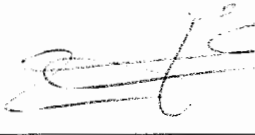
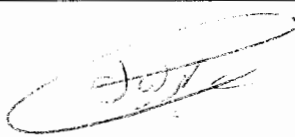
شماره ویرایش: صفر

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

اعضای هیئت داوران نسخه نهائی پایان نامه خانم ندا سالک گیلانی

تحت عنوان : اندازه گیری سینتیکی اسپکتروفتومتری تیوسیانات و آهن با استفاده از واکنش پریدات
با متاکرزول پرپل

را از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد پیشنهاد می کنند.

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

تقدیم به:

پدر و مادر مهربان

و

خواهر و برادران عزیزم

تقدیر و تشکر:

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که الطاف بیکرانیش اینجانب را نیز در بر گرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در گستره علم و معرفت بردارم.

اکنون که با یاری خداوند متعال این دوره پر خاطره از دوران تحصیلم را به پایان رسانده‌ام، هر چند واژه‌ها را یارای آن نیست که لطف، محبت و بزرگواری کسانی را که در تمام دوران زندگیم جرعه نوش دریای بیکران مهر و محبتشان بوده‌ام را به تصویر بکشم، اما به رسم ادب و احترام بوسه بر دستانشان زده و بر خود واجب می‌دانم زحمات تمامی اعضای خانواده‌ام، مخصوصاً پدر و مادر مهربانم، که همواره راه گشای مشکلاتم در تمام مراحل زندگی بود‌ه‌اند و کلیه معلمان، اساتید و دوستان دوران تحصیلم را ارج نهاده و مراتب تشکر قلبی و باطنی خویش را از الطاف و مهربانی‌های آنها ابراز دارم. در ابتدا لازم می‌دانم که از زحمات فراوان و کار گشای استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر منصورعرب چمن‌جنگلی که با راهنمایی‌ها و نظرات ارزنده و صبر و حوصله فراوان، نقش مهمی در به ثمر رسیدن این کار داشته‌اند صمیمانه تقدیر و تشکر نمایم، بی تردید انجام این پایان نامه بدون همکاری و راهنمایی ایشان هرگز ممکن نبود. از آقای دکتر قدمعلی باقریان که زحمت مشاوره و نیز از آقایان دکتر ناصرگودرزی و دکتر مرتضی عتباتی که زحمت مطالعه و داوری کار را بر عهده داشتند نهایت تشکر و قدردانی را دارم باشد که موجب رضای حضرت حق گردد.

چکیده

در قسمت اول این پروژه یک روش ساده، جدید و حساس سینتیکی اسپکتروفوتومتری بدون نیاز به جداسازی یا رفع مواد مزاحم برای اندازه گیری یون تیوسیانات در نمونه‌های زیستی و آب ارائه شده است. این روش بر اساس اثر بازداري تیوسیانات بر سیستم واکنش سدیم پریدات-پتاسیم برمید-متاکرزول پرپل (MCP) در محیط اسیدی می‌باشد. زمان القائی واکنش متناسب با غلظت تیوسیانات (SCN⁻) است. بی‌رنگ شدن متاکرزول پرپل بوسیله محصولات واکنش برای دنبال کردن واکنش به صورت اسپکتروفوتومتری در طول موج ۵۲۵ نانومتر استفاده شده است. تحت شرایط بهینه، تیوسیانات می‌تواند در ناحیه خطی ۰/۸۰-۰/۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر با حد تشخیص ۵/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر اندازه‌گیری شود. انحراف استانداردهای نسبی ده اندازه‌گیری تکراری برای غلظتهای ۰/۶۰، ۰/۱۰ و ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر تیوسیانات به ترتیب ۳/۷٪، ۲/۴٪ و ۱/۰٪ می‌باشد. این روش بطور موفقیت آمیزی برای اندازه‌گیری تیوسیانات در آب دهان افراد سیگاری و غیر سیگاری و نمونه‌های آب بکار گرفته شده است.

در قسمت دوم این پروژه یک روش سینتیکی ساده و جدید با آشکارسازی اسپکتروفوتومتری برای اندازه‌گیری آهن (II) در فرآورده‌های دارویی ارائه شده است. این روش بر اساس اثر افزایشی آهن (II) بر سیستم واکنش سدیم پریدات-پتاسیم برمید-متاکرزول پرپل (MCP) در حضور تیوسیانات است. واکنش مذکور بعد از یک زمان القائی شروع می‌شود که زمان القائی در حضور مقادیر کم آهن (II) کاهش می‌یابد. معکوس زمان القائی واکنش متناسب با غلظت آهن (II) می‌باشد. از بی‌رنگ شدن متاکرزول پرپل بوسیله محصولات واکنش برای دنبال کردن واکنش به صورت اسپکتروفوتومتری در طول موج ۵۲۵ نانومتر استفاده شده است. تحت شرایط بهینه آهن (II) می‌تواند در ناحیه خطی ۴/۰-۰/۲۰ میکروگرم بر میلی-لیتر با حد تشخیص ۰/۱۸ میکروگرم بر میلی‌لیتر اندازه‌گیری شود. انحراف استانداردهای نسبی پنج اندازه‌گیری تکراری برای غلظتهای ۰/۲۰، ۰/۲۰ و ۲/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر آهن (II) به ترتیب ۲/۹٪،

۲/۳٪ و ۲/۷٪ میباشد. این روش بطور موفقیت آمیزی برای اندازه گیری آهن (II) در فراورده‌های دارویی بکار گرفته شده است.

کلمات کلیدی: تیوسیانات، آهن، زمان القائی، سینتیک، اسپکتروفوتومتری

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه.....	۱
۱-۱- تیوسیانات.....	۱
۱-۱-۱- کاربردهای تیوسیانات.....	۱
۱-۱-۲- منشا و اثرات بیولوژیکی تیوسیانات.....	۲
۱-۱-۳- مروری بر کارهای انجام شده بر روی تیوسیانات.....	۴
۱-۱-۳-۱- روشهای غیر سینتیکی برای اندازه گیری تیوسیانات.....	۴
۱-۱-۳-۲- روشهای سینتیکی برای اندازه گیری تیوسیانات.....	۸
۲-۱- آهن.....	۹
۱-۲-۱- خواص و مصارف آهن.....	۱۰
۲-۲-۱- استخراج و بهره برداری آهن.....	۱۱
۳-۲-۱- ترکیبات آهن (II).....	۱۱
۱-۳-۲-۱- نمکها.....	۱۱
۲-۳-۲-۱- کمپلکسها.....	۱۲
۴-۲-۱- نقش بیولوژیکی آهن.....	۱۳
۵-۲-۱- مروری بر کارهای انجام گرفته بر روی آهن (II).....	۱۳
۱-۵-۲-۱- روشهای سینتیکی برای اندازه گیری آهن (II).....	۱۴
۲-۵-۲-۱- روشهای غیر سینتیکی برای اندازه گیری آهن (II).....	۱۶
فصل دوم: روشهای سینتیکی و کاربرد آن در شیمی تجزیه.....	۲۰
۱-۲- مقدمه.....	۲۰
۱-۱-۲- تاریخچه.....	۲۰
۲-۱-۲- واکنشهای شیمیایی.....	۲۱

عنوان	صفحه
۳-۱-۲- جایگاه ترمودینامیک و سینتیک.....	۲۱
۴-۱-۲- مقایسه روشهای سینتیکی و تعادلی.....	۲۳
۲-۲- طبقه بندی روشهای سینتیکی.....	۲۴
۳-۲- سرعت واکنش و معادلات سینتیکی.....	۲۴
۱-۳-۲- تعیین درجات جزئی و ثابت سرعت واکنش.....	۲۶
۱-۳-۲- روشهای انتگرالی.....	۲۷
۲-۳-۲- روش دیفرانسیلی.....	۲۹
۴-۲- تعریف کاتالیزور.....	۲۹
۵-۲- واکنشهای شیمیایی برای اندازه گیریهای کاتالیزوری.....	۳۰
۶-۲- مکانیسمهای عمومی برای اندازه گیریهای کاتالیزوری.....	۳۰
۷-۲- روشهای کاتالیزوری.....	۳۴
۱-۷-۲- روشهای اندازه گیری یک گونه منفرد به روش سینتیکی - کاتالیتیکی.....	۳۴
۱-۱-۷-۲- روشهای دیفرانسیلی.....	۳۵
۱-۱-۷-۲- روش سرعت ابتدایی.....	۳۵
۲-۱-۷-۲- روش زمان ثابت.....	۳۶
۳-۱-۷-۲- روش زمان متغیر.....	۳۷
۲-۱-۷-۲- روشهای انتگرالی.....	۳۸
۱-۲-۷-۲- روش تانژانت.....	۳۹
۲-۲-۷-۲- روش زمان ثابت.....	۳۹
۳-۲-۷-۲- روش زمان متغیر.....	۴۰
۲-۷-۲- روشهای اندازه گیری بر پایه تغییر سرعت واکنشهای کاتالیز شده در محلول.....	۴۱
۱-۲-۷-۲- بازداري.....	۴۲

عنوان	صفحه
۲-۲-۷-۲- فعالسازی.....	۴۲
۳-۲-۷-۲- اندازه گیری بر اساس زمان القایی.....	۴۳
۸-۲- عوامل موثر بر سرعت واکنشها.....	۴۳
۱-۸-۲- اثر دما.....	۴۳
۲-۸-۲- اثر غلظت واکنشگرها.....	۴۴
۳-۸-۲- اثر حلال.....	۴۵
۴-۸-۲- اثر قدرت یونی.....	۴۵
فصل سوم: بخش تجربی.....	۴۷
۱-۳- اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفوتومتری تیوسیانات با استفاده از اثر بازداري آن بر واکنش پريدات با متاکرزول پریل.....	۴۷
۱-۱-۳- مواد شیمیایی مورد نیاز.....	۴۷
۲-۱-۳- تهیه محلولهای مورد استفاده.....	۴۸
۳-۱-۳- دستگاههای مورد استفاده.....	۴۸
۴-۱-۳- رسم طیف جذبی.....	۴۸
۵-۱-۳- روش کار.....	۴۹
۶-۱-۳- بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای موثر در واکنش.....	۴۹
۷-۱-۳- بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید.....	۵۰
۸-۱-۳- بررسی اثر غلظت سدیم پريدات.....	۵۲
۹-۱-۳- بررسی اثر غلظت پتاسیم برمید.....	۵۶
۱۰-۱-۳- بررسی اثر غلظت متاکرزول پریل.....	۵۸
۱۱-۱-۳- بررسی اثر دما.....	۶۰

عنوان	صفحه
۱۲-۱-۳- بررسی اثر قدرت یونی.....	۶۲
۱۳-۱-۳- شرایط بهینه.....	۶۴
۱۴-۱-۳- بررسی مزاحمت‌ها.....	۶۴
۱۵-۱-۳- رسم منحنی کالیراسیون.....	۶۵
۱۶-۱-۳- حد تشخیص.....	۶۶
۱۷-۱-۳- دقت و صحت روش.....	۶۸
۱۸-۱-۳- کاربرد روش.....	۶۸
۱-۱۸-۱-۳- اندازه‌گیری تیوسیانات در نمونه‌های آب.....	۷۱
۲-۱۸-۱-۳- اندازه‌گیری تیوسیانات در نمونه‌های آب دهان.....	۷۱
۲-۳- اندازه‌گیری سینتیکی- اسپکتروفوتومتری آهن (II) با استفاده از اثر افزایشی آن بر واکنش پریدات با متاکرزول پرپیل.....	۷۳
۱-۲-۳- مواد شیمیایی مورد نیاز.....	۷۳
۲-۲-۳- تهیه محلولهای مورد استفاده.....	۷۳
۳-۲-۳- دستگاههای مورد استفاده.....	۷۴
۴-۲-۳- رسم طیف جذبی.....	۷۴
۵-۲-۳- روش کار.....	۷۵
۶-۲-۳- بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای موثر در واکنش.....	۷۵
۷-۲-۳- بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید.....	۷۷
۸-۲-۳- بررسی اثر غلظت تیوسیانات.....	۷۸
۹-۲-۳- بررسی اثر غلظت پتاسیم برمید.....	۸۰
۱۰-۲-۳- بررسی اثر غلظت سدیم پریدات.....	۸۲
۱۱-۲-۳- بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپیل.....	۸۶

عنوان	صفحه
۱۲-۲-۳- بررسی اثر دما.....	۸۸
۱۳-۲-۳- بررسی اثر قدرت یونی.....	۹۰
۱۴-۲-۳- شرایط بهینه.....	۹۲
۱۵-۲-۳- بررسی مزاحمت‌ها.....	۹۲
۱۶-۲-۳- رسم منحنی کالیراسیون.....	۹۳
۱۷-۲-۳- حد تشخیص.....	۹۶
۱۸-۲-۳- دقت و صحت روش.....	۹۶
۱۹-۲-۳- اندازه‌گیری آهن (II) در نمونه‌های حقیقی.....	۹۷
فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری.....	۹۹
۱-۴- اثر بازداری تیوشیانات بر اکسیداسیون متاکرزول پرپل توسط پریدات در حضور پتاسیم برمید.....	۹۹
۱-۱-۴- نتایج حاصل از بهینه‌سازی شرایط واکنش.....	۱۰۰
۲-۱-۴- ارقام شایستگی روش.....	۱۰۱
۲-۴- اثر افزایشی آهن (II) بر واکنش متاکرزول پرپل با پریدات در حضور برمید.....	۱۰۲
۱-۲-۴- بهینه‌سازی عوامل موثر در واکنش.....	۱۰۳
۲-۲-۴- ارقام شایستگی روش.....	۱۰۵
مراجع.....	۱۰۷

فصل اول - مقدمه

۱-۱- تیوسیانات

تیوسیاناتها، گروهی از ترکیبات آلی و معدنی هستند که در آنها گروه SCN- مشتق از اسید تیوسیانیک به فرمول HSCN وجود دارد. اسید تیوسیانیک به دو صورت $H-S-C \equiv N$ و $S=C=N-H$ یافت می‌شود که فرمول اخیرالذکر به نام اسیدایزوتیوسیانیک نامیده شده و ایزو-تیوسیاناتها به عنوان یک طبقه از مواد آلی، از آن مشتق می‌شوند. تیوسیاناتهای معدنی مشابه سیانیدها و هالیدها می‌باشند زیرا اکثر املاح فلزی آنها در آب محلول بوده (به استثنای املاح سرب، جیوه، نقره و مس) و با تیوسیانات اضافی تشکیل کمپلکسهای متعددی مانند $[Pt(SCN)_4]^{2-}$ و $[Pt(SCN)_6]^{2-}$ می‌دهند. در حقیقت یک گروه از رادیکالهای معدنی یک ظرفیتی بدلیل این مشابهت تحت عنوان هالوژنئیدها یا شبه هالوژنها نامیده شده‌اند. این گروه شامل تیوسیانات (SCN-)، سیانید (CN-)، سیانات (OCN-) و آزید (N3-) می‌باشند [۱].

۱-۱-۱- کاربردهای تیوسیانات

کاربرد نمکهای تیوسیانات (آمونیم و آلکالین) در موارد مختلفی از جمله کشاورزی (مثل از بین برنده علفهای هرز)، رنگرزی و چاپ منسوجات، در نقاشی (جلوگیری از خوردگی) و در عکاسی است [۲].

تیوسیانات آمونیوم یک ماده اولیه مهم در ساخت تیواوره^۱ $(CS(NH_2)_2)$ است [۳]. از تیوسیانات پتاسیم می‌توان به منظور سنجش یون Ag^+ در روش تیتراسیون ولهارد استفاده نمود [۱]:



^۱ -Thiourea

تیوسیانات همچنین به عنوان ردیاب نفت خام^۱ برای بررسی توزیع رسوبهای نفتی و ساختار چینه‌شناسی^۲ استفاده می‌شود [۴].

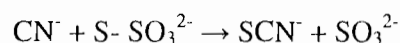
قدرت کاهندگی آنیون تیوسیانات بسیار زیاد بوده و در هر pH بسیار پایدار می‌باشد [۵]. این آنیون کمپلکسهای رنگی مختلفی تشکیل می‌دهد که معروفترین آن کمپلکس یون آهن قرمز رنگ به فرمول $[Fe(SCN)]^{2+}$ است که برای تشخیص یون آهن (III) بکار می‌رود [۶-۸].

کاربرد تجزیه‌ای آن نقطه در تجزیه کیفی نیست و غالباً به عنوان یک واکنشگر در اندازه‌گیریهای کمی نیز بکار گرفته می‌شود. به عنوان مثال، تعداد زیادی سیستمهای جفت یون (کمپلکس سه‌تایی^۳) تشکیل می‌دهد که برای استخراج یا به منظور ترسیب، در تجزیه کمی اجزای آلی و غیرآلی مختلف با روشهای دستگاهی گوناگون استفاده می‌شود [۹-۱۴].

این آنیون همچنین در اندازه‌گیری غیرمستقیم گونه‌های مختلفی بکار گرفته شده است. به عنوان مثال، سولفید بطور غیرمستقیم از طریق تشکیل SCN^- هنگامی که S^{2-} با CN^- و I_2^- واکنش می‌دهد اندازه‌گیری می‌شود. سپس تیوسیانات بطور اسپکتروفوتومتری با آهن (III) اندازه‌گیری می‌شود [۵].

۱-۲- منشأ و اثرات بیولوژیکی تیوسیانات

یون تیوسیانات بطور طبیعی در مایعات بدن انسان وجود دارد و غلظت آن با توجه به غذای روزانه تغییر می‌کند. تیوسیانات محصولی از سیانید در بدن موجودات زنده است که باعث رفع حالت مسمومیت آن [۱۵] از طریق یک واکنش کاتالیز شده با آنزیم رداناز^۴ می‌شود. رداناز بوسیله میتوکندری سلولهای زنده تولید می‌شود و واکنش سیانید با تیوسولفات را برای تشکیل تیوسیانات و یون سولفیت (SO_3^{2-}) آنگونه که در واکنش زیر آمده کاتالیز می‌کند [۱۶].



منشأ اصلی غنظت‌های طبیعی تیوسیانات در بدن غذا است. سبزیجاتی از دستهٔ براسیکا^۵، مثل شلغم و کلم که دارای گلوکزینولاتها^۶ هستند و یا شیر و پنیر که عملاً تیوسیانات غیرآلی دارند از

^۱ - petroleum Tracer

^۲ - Stratigraphic Structure

^۳ - Ternary complex

^۴ - Rhodanase

^۵ - Brassica

^۶ - Glucosinolates

منابع این آنیون در بدن هستند [۱۷-۱۹]. متابولیسم ویتامین B_{12} و غذاهایی که گلوکزیدهای سیانوژنی دارند مانند آجیل و بادام، تیوسیانات آب دهان را افزایش می‌دهند [۱۵].

یکی از منابع سیانید دود سیگار است [۲۰]. ترکیبات سیانید در دود سیگار میزان سیانید را در بدن افزایش داده و بدین وسیله متابولیسم سیانید بوسیله رداناز و در نتیجه میزان تیوسیانات در بدن را افزایش می‌دهند [۱۶]. اندازه‌گیری تیوسیانات بویژه در آب دهان، ادرار و سرم خون مهم است زیرا میزان آن به عنوان یک نشانه بیولوژیکی در تشخیص افراد سیگاری از غیرسیگاری به حساب می‌آید. غلظت تیوسیانات در بدن افراد سیگاری بیشتر از افراد غیر سیگاری است [۱۹، ۲۱، ۲۲]. همچنین در آب دهان افراد غیرسیگاری تیوسیانات دارای غلظتی بین ۰/۵ تا ۲ میلی مولار است در حالیکه مقدار آن در افراد سیگاری بیشتر بوده و میتواند تا ۶ میلی مولار باشد [۱۵، ۲۳].

دلایل متعدد دیگری وجود دارد که باعث شده این آنیون مورد توجه علم پزشکی قرار بگیرد که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱) سطوح بالای تیوسیانات می‌تواند از جذب ید در غده تیروئید جلوگیری کند در نتیجه

تشکیل تیروکسین کاهش یافته و امکان ایجاد گواتر وجود دارد [۱۰، ۲۴، ۲۵].

۲) کنترل بیماران بعد از جراحی قلب یا بیماران دارای فشار خون بدخیم که نیاز به درمان

طولانی مدت با سدیم نیتروپروسید دارند اهمیت ویژه‌ای دارد. این کار از طریق کنترل

SCN^- انجام می‌شود، زیرا این عامل کم‌کننده فشار خون به SCN^- تبدیل می‌شود [۲۱].

۳) SCN^- نقش مهمی در سیستمهای میکروبزدا به عنوان یک سابستریت برای پروکسیدازها

ایفا می‌کند [۱۵].

۴) غلظتهای بالا می‌تواند منجر به سرگیجه، خونریزی بینی یا بیهوشی شود [۲۶].

۵) تیوسیانات آب دهان می‌تواند نقش ضد باکتریایی داشته باشد و بدین وسیله خطر پوسیدگی

دندان را کاهش دهد [۱۰].

۶) تیوسیانات، به عنوان یک داروی معالجه در درمان شرایط خاص تیروئید و فشار خون وابسته به

سرخرگها بکار می‌رود [۱۹، ۲۶، ۲۷].

۷) اخیراً توانایی آن در سم زدایی مواد سرطانزا مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵].

نمونه مهم دیگری که اندازه‌گیری تیوسیانات در آن اهمیت دارد، آب (به ویژه فاضلاب) می‌باشد. این امر نه تنها به علت وجود خود تیوسیانات در داخل آب است بلکه به این علت است که وقتی آبهای هرز را که دارای این آنیون می‌باشند به شدت کلرینه می‌کنند کلرید سیانوزن سمی تشکیل می‌شود [۲۸]. در pH پایین، تیوسیانات موجود در فاضلاب‌هایی که به داخل آبهای طبیعی تخلیه می‌شوند در حضور اکسیدانت‌ها به سیانید تبدیل می‌شوند و بدین گونه باعث لطمه زیادی به زندگی آبزیان می‌شوند [۲،۲۹].

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

روشهای مختلفی برای اندازه‌گیری تیوسیانات توسط محققین ارائه شده است که می‌توان این روشها را به دو دسته متفاوت تقسیم‌بندی کرد:

الف) روشهای غیرسینتیکی

ب) روشهای سینتیکی

که در زیر هر یک از روشها بطور جداگانه آورده می‌شود:

۱-۱-۳-۱- روشهای غیر سینتیکی برای اندازه‌گیری تیوسیانات

در سال ۱۹۸۷ آگراوال^۱ و همکارش یک روش ساده استخراج با حلال و اسپکتروفوتومتری را برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز تیوسیانات ارائه داده‌اند. تیوسیانات بطور گزینش پذیر از سایر یونها بوسیله واکنش با جیوه (II) جدا می‌شود و مازاد جیوه (II) با استفاده از N- فنیل بنزو هیدروکسامیک اسید^۲ (PBHA) در pH ۶/۸ اندازه‌گیری و غلظت تیوسیانات محاسبه می‌شود. جیوه (II) سریعاً با PBHA در اتانول کمپلکس می‌دهد و سپس به داخل کلروفرم استخراج می‌شود تیوسیانات در ناحیه ۱۰-۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر در طول موج ۵۵۰ نانومتر برای مقدار ثابت ۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر از جیوه (II) از قانون بیر^۳ تبعیت می‌کند [۳۰].

در سال ۱۹۹۰ رای^۴ و همکارانش یک روش ساده سریع و دقیق کولومتری را برای اندازه‌گیری همزمان تیوسیانات و تیوسولفات ارائه کرده‌اند. این روش بر اساس احیای سیانولیتیکی تیوسولفات به

^۱ - Agrawal

^۲ - N- phenylbenzohydroxamic Acid

^۳ - Beer's Law

^۴ - Ray

(در $pH=2$) و برای $SeCN^-$ $20-0.2$ میلی مول بر لیتر و 0.1 میلی مول بر لیتر (در $pH=7$) بودند [۳۴].

در سال ۱۹۹۶ پینیلوس^۱ و همکارانش تیوسیانات را با استفاده از اسپکترومتری جذب مولکولی در فاز گازی اندازه گیری کرده اند. روش ارائه شده بر اساس تولید پیوسته سولفید کربونیل و پیش تغلیظ آن در یک تله نیتروژن مایع است. تحت شرایط بهینه منحنی کالیبراسیون برای ناحیه $80-2$ میلی گرم بر میلی لیتر خطی بوده و حد تشخیص روش 1 میلی گرم بر میلی لیتر می باشد [۳۵].

انصافی^۲ در سال ۱۹۹۷ یک روش تزریق در جریان پیوسته اسپکتروفوتومتری را برای اندازه گیری تیوسیانات در محیط آبی در ناحیه $1/8-0.05$ میلی گرم بر میلی لیتر ارائه داده است. حد تشخیص روش 0.62 نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۳۶].

در سال ۱۹۹۹ امینی^۳ و همکارانش الکترودهای تیوسیانات گزین را بوسیله اتصال کبالت و فتالوسیانینهاى منگنز به غشاهای پلی وینیل کلرید پلاستیزه شده که مستقیماً روی سطح الکترودهای گرافیت پوشیده شده اند تهیه کردند. یک منحنی کالیبراسیون با شیب نرمی^۴ برای تیوسیانات در ناحیه خطی $(1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-6})$ مشاهده شد [۳۷].

در سال ۲۰۰۰ لی^۵ و همکارانش یک روش جدید را برای اندازه گیری غیر مستقیم تیوسیانات با آمونیوم سولفات و اتانول بوسیله استخراج با شناورسازی مس در حضور اسکوربیک اسید معرفی نموده اند. مقدار کمی از مس (II) بوسیله اسکوربیک اسید به مس (I) احیا می شود و سپس مس (I) بوسیله SCN^- رسوب داده می شود. در مرحله جداسازی فاز اتانول از آب $CuSCN$ رسوب داده شده در مرز بین اتانول و آب قرار می گیرد. یک رابطه خطی خوب بین راندمان شناورسازی مس (II) و مقدار SCN^- وجود دارد و حد تشخیص تیوسیانات 5×10^{-5} مولار است [۳۸].

در سال ۲۰۰۱ پورصابری^۶ و همکارانش یک الکترود یون گزین برای اندازه گیری تیوسیانات بر اساس کمپلکس مس (II) - ۱ و ۸- دی متیل - ۱۳، ۱۰، ۸، ۶، ۳، ۱ - هگزا آزا سیکلو تترا دکان^۷ به

¹ - pinillos

² - Ensafi

³ - Amini

⁴ - Nernstian slope

⁵ - Li

⁶ - Poursaberi

⁷ - 1,8 - Dimethyl- 1,3,6,8,10,13- Hexaazacyclotetradecane

عنوان یک یونوفور^۱ ارائه داده‌اند. این الکتروود به تیوسیانات در ناحیه خطی^۱ 1×10^{-1} تا 7×10^{-6} مولار پاسخ می‌دهد. مزاحمت آنیونهای آلی و معدنی خیلی کم است و این حسگر زمان پاسخ سریعی حدود ۱۵ ثانیه نشان می‌دهد [۳۹].

در سال ۲۰۰۲ سوئیله^۲ یک روش سریع اسپکتروفوتومتری تزریق در جریان پیوسته را برای اندازه‌گیری سیانید و تیوسیانات ارائه کرد. این روش شامل دو مرحله است که ابتدا در آن غلظت کلی دو گونه اندازه‌گیری می‌شود (با استفاده از واکنشگرهای سدیم ایزونیکوتینات / سدیم باربیتورات) و پس از آنکه سیانید با نیکل (II) کمپلکس داده شد و تیوسیانات به صورت مجزا به طور کمی اندازه‌گیری شد، غلظت سیانید از تفاوت آن دو بدست می‌آید. حد تشخیص برای سیانید و تیوسیانات به ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۰۸ میکروگرم بر میلی‌لیتر است [۴۰].

در سال ۲۰۰۳ هیراکی^۳ و همکارانش روشی را برای اندازه‌گیری آنیونهای غیرآلی مختلف حاوی تیوسیانات بوسیله کروماتوگرافی زوج یون (IP- HPLC) با یک ستون C_{۳۰} جدید جفت شده با دتکتور ماوراءبنفش در طول موج ۲۲۰ نانومتر ارائه کردند. محلول بافری فسفات با pH=۶ به عنوان فاز متحرک برای جداسازی پنج آنیون بکار رفت ناحیه اندازه‌گیری تیوسیانات از ۲ تا ۴۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر است [۴۱].

در سال ۲۰۰۴ وانگ^۴ و همکارانش یک الکتروود جدید اصلاح شده با نانو ذرات نقره^۵ را معرفی نموده‌اند. در این سیستم وقتی SCN^- اضافه می‌شود یک پیک اکسیداسیون جدید تولید می‌شود و جریان پیک آندی مربوط به نانو ذرات نقره کاهش می‌یابد. جریان پیک آندی جدید متناسب با غلظت تیوسیانات در ناحیه^۴ 4×10^{-4} - 5×10^{-7} مول بر لیتر در pH=۶ می‌باشد [۴۲].

در سال ۲۰۰۵ شاهروخیان^۶ و همکارانش یک الکتروود آنیون‌گزین^۷ بر اساس رودیم (II) فتالوسیانین^۸ به عنوان یک حامل خنثی ارائه کرده‌اند. پاسخ پتانسیومتری بر اساس تشکیل یک کمپلکس بین رودیم - فتالوسیانین و تیوسیانات می‌باشد. الکتروود تهیه شده پاسخ شبه نرنستی در

^۱ - Ionophore

^۲ - Sweileh

^۳ - Hiraki

^۴ - Wang

^۵ - Silver Nanoparticles

^۶ - Shahrokhian

^۷ - Anion- selective Electrode

^۸ - Rhodium (II) phthalocyanine

ناحیه غلظتی بین 1×10^{-6} تا 1×10^{-1} مولار تیوسیانات می‌دهد. حد تشخیص $7/9 \times 10^{-7}$ مولار است [۴۳].

در سال ۲۰۰۶ زمانی^۱ و همکارانش یک الکتروود غشایی با گزینش پذیری بالا بر اساس نیکل(H) - ۱، ۴، ۸، ۱۱، ۱۵، ۱۸، ۲۲، ۲۵-اکتا بوتوکسی فتالوسیانین^۲ معرفی نموده‌اند. این الکتروود گزینش پذیری خیلی خوبی برای یونهای تیوسیانات در میان انواع وسیعی از آنیونهای آلی و غیرآلی معمولی نشان می‌دهد. ناحیه غلظتی مؤثر الکتروود از 1×10^{-6} تا 1×10^{-1} مولار با حد تشخیص $5/7 \times 10^{-7}$ مولار می‌باشد [۴۴].

۱-۳-۲- روشهای سینتیکی برای اندازه گیری تیوسیانات

که^۳ و همکارانش در سال ۱۹۹۲ تیوسیانات را با استفاده از اکسیداسیون آن به سولفات توسط یدات در یک محیط اسید سولفوریک و اندازه گیری اسپکتروفوتومتری ید به صورت تری یدید در طول موج ۳۵۰ نانومتر، که از اضافه شدن زیادی یدات با یدید به وجود آمده، در ناحیه غلظتی $5/2 \times 10^{-5}$ - $5/6 \times 10^{-7}$ مول بر لیتر اندازه گیری کردند [۴۵].

انصافی و همکارش در سال ۱۹۹۴ روشی را برای اندازه گیری سریع تیوسیانات در نمونه‌های حقیقی براساس اثر بازداری آن بر اکسیداسیون پیروگالول قرمز^۴ بوسیله برمات و نیتريت بدون نیاز به رفع مزاحمتها ارائه کردند. در این روش تیوسیانات می‌تواند در ناحیه $0/5 - 0/1$ میکروگرم بر میلی لیتر با حد تشخیص $0/001$ میکروگرم بر میلی لیتر اندازه گیری گردد [۴۶].

در سال ۱۹۹۵ انصافی و همکارش تیوسیانات را با استفاده از اثر کاتالیزوری آن بر اکسایش سدیم آزید توسط ید در $pH=5$ اندازه گیری کردند. منحنیهای کالیبراسیون در رنج ۱-۲۰۰۰ نانوگرم بر میلی لیتر تیوسیانات، خطی بوده و حد تشخیص نیز $0/3$ نانوگرم بر میلی لیتر تیوسیانات گزارش شده است [۴۷].

افخمی^۵ و همکارش در سال ۱۹۹۵ روشی را برای اندازه گیری مقادیر ناچیز تیوسیانات بر اساس عمل بازداری آن بر واکنش فروین با پریدات ارائه کردند. با این روش تیوسیانات در ناحیه غلظتی

^۱ - Zamani

^۲ - Nickel(H)-1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxyphthalocyanine

^۳ - Koh

^۴ - Pyrogallol Red

^۵ - Afkhami

۲۰۰-۲۰ نانوگرم بر میلی لیتر می تواند اندازه گیری شود. حد تشخیص روش ۱۶ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۴۸].

قاسمی^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۱ روشی را برای اندازه گیری تیوسیانات براساس اثر بازداری آن بر واکنش اکسیداسیون متیل رد^۲ بوسیله برمات در حضور نیتريت پیشنهاد کردند. تیوسیانات می تواند در ناحیه ۱/۱-۰/۰۵ نانوگرم بر میلی لیتر با حد تشخیص ۰/۰۲۵ نانوگرم بر میلی لیتر اندازه گیری شود [۴۹].

در سال ۲۰۰۵ شیشه بر^۳ و همکارانش تیوسیانات را با استفاده از اثر کاتالیزوری آن بر روی واکنش اکسیداسیون متیلن بلو^۴ با برمات در محیط اسیدی اندازه گیری کردند تیوسیانات در ناحیه غلظتی ۱۸۰-۵ نانوگرم بر میلی لیتر اندازه گیری شد. حد تشخیص این روش ۳/۸ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۵۰].

همانگونه که گفته شد روشهای مختلفی برای اندازه گیری تیوسیانات ارائه شده است. الکترودهای تیوسیانات گزین مختلفی بر مبنای حاملهای گوناگون گزارش شده اند [۳۷،۳۹،۴۳،۴۴]. بعلاوه روشهای اسپکتروفوتومتری زیادی گزارش شده اند که اکثر این روشها وقت گیر هستند و یا انجام آنها دشوار است و یا اینکه نیاز به واکنشگرهای مضر دارند [۳۰،۳۶،۴۰]. تکنیکهای جداسازی مانند یون کروماتوگرافی و کروماتوگرافی گازی نیز برای اندازه گیری تیوسیانات بکار رفته اند [۳۲،۳۳،۴۱]. اما این روشها نیز دارای موانعی مانند هزینه زیاد برای تهیه لوازم و انجام آزمایشات، وقت گیر بودن و عملکرد پیچیده هستند. روشهای سینتیکی اسپکتروفوتومتری بطور گسترده ای استفاده شده اند [۴۵-۵۰]، که این امر بخاطر مزایای مهمی است که آنها در اندازه گیری خیلی از آنالیتها در سطوح ناچیز دارند و اینکه تنها به یک اسپکتروفوتومتر به عنوان دستگاه اصلی نیازمندند.

۲-۱- آهن

آهن یک عنصر شیمیایی با نشانه Fe، عدد اتمی ۲۶ و وزن اتمی ۵۵/۸۴۷ است [۱]. هسته آهن پایداری خاصی دارد و از اینرو فراوانی کیهانی آن نسبتاً بالا است و تصور می رود که سازنده اصلی

^۱ - Ghasemi

^۲ - Metthyl Red

^۳ - Shishchbore

^۴ - Methylene Blue

درون زمین (که شعاع تقریبی آن ۳۵۰۰ کیلومتر است) باشد . همچنین آهن جزء اصلی سنگهای آسمانی است. در سفرهای فضایی به کره ماه معلوم شده که حدود ۰/۵ درصد خاک ماه، آهن فلزی است و چون ضخامت این خاک به طور متوسط ۱۰ متر است ، باید حدود 10^{12} تن آهن در سطح ماه وجود داشته باشد. آهن چهارمین عنصر فراوان قشر زمین (بعد از اکسیژن، سیلیسیم و آلومینیوم) است و به صورت اکسید، کربنات، سیلیکات و سولفید توزیع شده است. کانیهای متداول آهن به صورت اکسید هستند [۵۱]. دو ماده کانی اصلی آهن عبارتند از هماتیت^۱ به فرمول Fe_2O_3 و لیمونیت^۲ به فرمول $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ و سایر کانیها عبارتند از: مگنتیت^۳ به فرمول Fe_3O_4 ، تاکنونیت^۴ (یک سیلیکات آهن)، سیدریت^۵ به فرمول $FeCO_3$ ، پیریت^۶ به فرمول FeS_2 ، و کرومیت^۷ به فرمول $Fe(CrO)_2$. دو ترکیب اخیر الذکر به ترتیب جزو معادن گوگرد و کروم محسوب می‌شوند.

۱-۲-۱- خواص و مصارف آهن

برخی از خواص آهن شامل قدرت چکش‌خواری، سفتی، رنگ نقره‌ای تیره و خاصیت مغناطیسی می‌باشد [۱]. آهن تا دمای $768^\circ C$ (نقطه کوری) فرومغناطیس و پس از آن پارامغناطیس است. آهن در حالت جامد از نظر ساختاری به دو گونه α (که در دمای اتاق پایدار است) و شبکه مکعبی مرکز - پر^۸ دیده می‌شود. در دمای $910^\circ C$ ساختار α به ساختار γ تغییر شکل می‌دهد که ساختار مکعبی فشرده^۹ دارد [۵۲].

این عنصر دارای نقطه ذوب $1540^\circ C$ و نقطه جوش $2800^\circ C$ و چگالی $7.86 g/cm^3$ می‌باشد. هر اتم آهن دارای ۲۶ الکترون بوده و دارای چهار ایزوتوپ طبیعی پایدار با اعداد جرمی ۵۴، ۵۶، ۵۷ و ۵۸ می‌باشد. این فلز عامل احیاءکننده خوبی محسوب گردیده و با توجه به شرایط، قادر است به حالت‌های اکسیداسیونی ۲+ یا ۳+، اکسید شود. بزرگترین مصارف آهن در تهیه فولادهای ساختمانی است [۱]. اصطلاح فولاد برای آلیاژهای آهن که نا حدود ۱/۵ درصد کربن دارند و اغلب نیز با فلزات

^۱ - Hematite

^۲ - Limonite

^۳ - Magnetite

^۴ - Taconite

^۵ - Siderite

^۶ - Pyrite

^۷ - Chromite

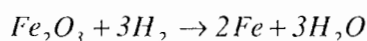
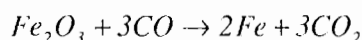
^۸ - Body- center

^۹ - Cubic- close- pack

دیگر همراهند، بکار می‌رود. از فولادی که تا حدود ۰/۲ درصد کربن دارد، برای ساختن سیم، لوله و فولاد ورق استفاده می‌شود. فولاد متوسط ۰/۲ تا ۰/۶ درصد کربن دارد و آنرا برای ساختن ریل، دیگ بخار و قطعات ساختمانی بکار می‌برند. فولادی که ۰/۶ تا ۱/۵ درصد کربن دارد، سخت است و از آن برای ساختن ابزارآلات، فنر و کارد و چنگال استفاده می‌شود [۵۱]. از جمله مصارف دیگر می‌توان مغناطیس‌ها، رنگینه‌ها (جوهرها، کاغذ بلوپرینت، رنگدانه‌های قرمز)، سنباده‌ها (گرد زنگ آهن) را نام برد.

۱-۲-۲- استخراج و بهره برداری آهن

آهن را می‌توان از کانیهای آهن استخراج و تحت فرایندهای پیرومتالورژیکی^۱ بر مبنای استفاده از گرما و گازهای احیاء کننده تغلیظ نمود. در محدوده دمایی °C ۷۰۰-۱۱۰۰، اکسیدهای آهن مانند هماتیت (Fe_2O_3) و مگنتیت (Fe_3O_4) که در حقیقت مهمترین کانیهای آهن تلقی می‌شوند به سهولت تحت واکنشهای ذیل به فلز آهن احیاء می‌شوند:



مگنتیت نیز به روشی مشابه احیاء می‌شود. عملیات احیاء در کوره بلند و در فرایندهایی تحت عنوان فرایندهای احیاء مستقیم صورت می‌پذیرد. در این حال کوره بلند، آهن توده گداخته حاوی حدود ۴٪ کربن و جمعاً حدود ۳٪ منگنز، سیلیسیم و فسفر را که باید در حد وسیعی به منظور تبدیل آهن توده به فولاد (مهمترین فرآورده آهن) از آن برداشته شود حذف می‌نماید [۱].

۱-۲-۳- ترکیبات آهن (II)

۱-۳-۲-۱- نمک‌ها

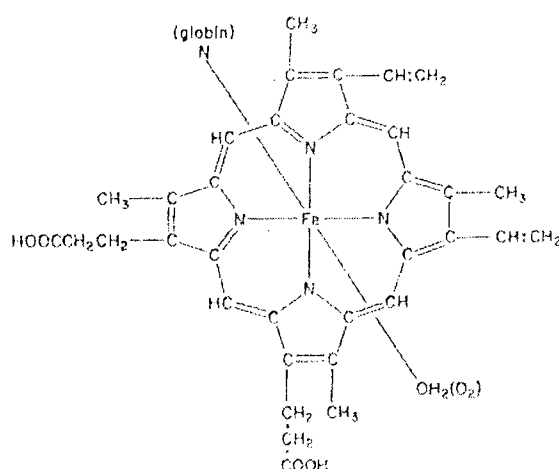
به طور کلی عدد اکسایش ۲+ آهن حالت کاهنده برای آهن است. بیشتر نمکهای آهن (II) به کندی در مجاورت هوا اکسید می‌شوند. حلالیت نمکهای آهن نیز همانند نمکهای دیگر یونهای M^{2+} دوره اول فلزات واسطه است، بدین معنی که هالیدها، نیترات، سولفات و پرکلرات آنها محلول بوده، در حالیکه هیدروکسید، کربنات، فسفات و اکسالات آنها نسبتاً نامحلول است. نمکهای آبپوشیده آن به

^۱ - Pyrometallurgical Processes

رنگ سبز روشن است، این نوع از نمکها با تمام آنیونهای معمولی شناخته شده همراه است [۵۲]. متداولترین نمک قابل حل از آهن (II)، سولفات آن است که به صورت بلورهای درشت و به رنگ سبز روشن $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ متبلور می‌شود [۵۱]. یکی دیگر از نمکها، نمک موهر^۱ (سولفات آمونیوم آهن (II) شش آبه) با فرمول $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ است که در برابر اکسید شدن مقاوم است و در شیمی تجزیه کاربرد وسیعی دارد [۵۳].

۱-۲-۳-۲- کمپلکس‌ها

شاید مهم‌ترین کمپلکس خنثی آهن هم^۲ باشد. هموگلوبین دربردارنده آهن در خون از هم که متصل به یک پروتئین به نام گلوبین است، تشکیل شده است. هم (شکل ۱-۱) یک کمپلکس آهن (II) از پورفیرین^۳ است که در آن اتم آهن با کئوردینانسیون شش با چهار اتم نیتروژن حلقه‌های پیرول در همان صفحه، و با یک اتم نیتروژن از گلوبین پیوند یافته که عمود بر صفحه گفته شده است. از مهم‌ترین کمپلکس‌های آنیونی آهن، کمپلکسهای سیانید هستند که با افزودن مقادیر اضافی یون سیانید به محلول مایه نمک آهن (II)، یون هگزاسیانوفریت (II) به آسانی تشکیل می‌شود. این آنیون پایدار، دیامغناطیس و غیرسمی است و با بسیاری از کاتیونها نمک به وجود می‌آورد [۵۲].



شکل (۱-۱): هم

^۱ - Mohrs Salt

^۲ - Haem

^۳ - Porphyrin

۱-۲-۴- نقش بیولوژیکی آهن

آهن جزء حیاتی زندگی گیاهان است. این عنصر نقش مهمی در متابولیسم گیاهان ایفا می‌کند. آهن در گیاهان نقش مهمی در فتوسنتز، کاهش نیترات، سنتز کلروفیل و سمزدایی گونه‌های اکسیژن و اکشنگر ایفا می‌کند [۵۴]. آهن یک ماده غذایی ضروری در غذای روزانه انسان است. در بدن به صورت ترکیب هموگلوبین وجود دارد که اکسیژن را از ششها به سلولهای بدن حمل می‌کند و دارای نقش ضروری در آنزیمهای تنفسی (همانند سیتوکرومها که به ما امکان استفاده از اکسیژن می‌دهند) می‌باشد [۵۵]. تحت شرایط عادی یک انسان بالغ دارای حدود ۴۵ میلی گرم (در زنان) یا ۵۵ میلی گرم (در مردان) آهن به ازاء هر کیلوگرم وزن بدن می‌باشد. مقدار کلی آهن در بدن به طور عمده به شکل هموگلوبین (۷۰٪ - ۶۰٪)، میوگلوبین، سیتوکرومها و سایر آنزیمهای دارای آهن (۱۰٪) و فریتین^۱ و هموسیدرین^۲ (۳۰٪ - ۲۰٪) است. پروتئین حمل کننده خارج سلولی بنام ترنسفرین^۳ ۰/۲٪ - ۰/۱٪ از کل آهن بدن را تشکیل می‌دهد [۵۶]. اگر آهن به اندازه کافی در غذای روزانه وجود نداشته باشد ذخیره آهن ممکن است خیلی سریعتر از آن که جذب آهن صورت بگیرد تمام شود و بدین ترتیب کمبود آهن ایجاد شود [۵۷]. شدیدترین شکل آن، کمبود آهن آنمی است [۵۸]. برخی از مردم مکملهای غذایی حاوی آهن مثل مولتی ویتامینها را مصرف می‌کنند [۵۹]. یون آهن (II) در غذا و مواد دارویی جذب می‌شود در حالیکه جذب آهن (III) باید پس از کاهش آن به یون آهن (II) انجام شود [۶۰]. اهمیت آهن (II) در غذا و مواد دارویی بطور مستقیم علاقه شدیدی به گسترش روشهای اندازه‌گیری گزینش پذیر برای آهن (II) ایجاد کرده است [۶۱].

۱-۲-۵- مروری بر کارهای انجام گرفته بر روی آهن (II)

برای اندازه‌گیری آهن (II) روشهای مختلفی توسط محققین ارائه شده است که می‌توان این روشها را به دو دسته روشهای سینتیکی و غیرسینتیکی تقسیم‌بندی کرد. در زیر به هر یک از این روشها به طور جداگانه پرداخته می‌شود :

^۱ - Ferritin

^۲ - Hemosiderin

^۳ - Transferrin

۱-۵-۲-۱- روشهای سینتیکی برای اندازه‌گیری آهن (II)

در سال ۱۹۸۶ سودا^۱ و همکارانش یک روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری را که نیازی به اندازه‌گیری قبلی ثابتهای سرعت ندارد برای اندازه‌گیری همزمان آهن (II) و آهن (III) ارائه کرده‌اند. این روش براساس اکسیداسیون آهن (II) بوسیله هوا در حضور تریون و یونهای استات است. سپس آهن (III) با تریون^۲ تشکیل کمپلکس می‌دهد. غلظتهای آهن (III) و آهن (II) از مقادیر جذب به ترتیب در لحظه شروع و در لحظه تعادل بدست می‌آیند. یک منحنی کالیبراسیون خطی تا غلظت ۱۲ میکروگرم بر میلی لیتر آهن (II)/(III) بدست آمده است [۶۲].

در سال ۱۹۸۹ اندو^۳ و همکارش یک روش سینتیکی اسپکتروفتومتری با استفاده از یک واکنشگر اسپکتروفتومتری تنها را برای اندازه‌گیری همزمان آهن (III) و آهن (II) ارائه کرده‌اند. روش بر اساس اکسیداسیون آهن به وسیله پیروکتکول بنفش^۴ (PCV) در محیط بافری استات است که آهن (III) تشکیل شده با PV در حضور یک سورفاکتانت کاتیونی^۵ تشکیل کمپلکس می‌دهد. غلظتهای آهن (III) و آهن (II) از مقادیر جذب به ترتیب در لحظه شروع و در لحظه تعادل بدست می‌آیند. منحنی کالیبراسیون بین غلظتهای ۰/۰۵ و ۰/۷ میکروگرم بر میلی‌لیتر آهن خطی است [۶۳].

در سال ۱۹۹۳ وانگ و همکارش یک روش سینتیکی را برای اندازه‌گیری همزمان آهن، تیتانیوم و وانادیوم بر اساس اثر القائیشان بر واکنش کروم (VI) - ید- نشاسته در محیط اسیدی ضعیف پیشنهاد کرده‌اند. منحنی های کالیبراسیون در نواحی غلظتی ۲/۲ - ۰، ۳/۱ - ۰ و ۱/۸ - ۰ میکروگرم بر میلی-لیتر از آهن (II)، تیتانیوم (III) و وانادیم (IV)، به ترتیب، خطی هستند و حدود تشخیص به ترتیب ۰/۰۱۲، ۰/۰۲۰ و ۰/۰۱۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر می‌باشند [۶۴].

در سال ۱۹۹۴ ناکانو^۶ و همکارانش یک روش سینتیکی - کاتالیزوری را برای اندازه‌گیری آهن براساس اثر کاتالیزوری آن برروی واکنش جفت شدن اکسیدی^۷ ۴ - آمینوآنتی پیرین^۸ با N,N - دی

^۱ - Suda

^۲ - Trion

^۳ - Endo

^۴ - Pyrocatechol Violet

^۵ - Cationic Surfactant

^۶ - Nakano

^۷ - Oxidative Coupling

^۸ - 4 - Aminoantipyrine

متیل آنیلین برای تشکیل رنگدانه ایندامین^۱ ارائه کرده‌اند. تغییرات جذب در طول موج ۵۵۵ نانومتر به طور خطی با غلظت، آهن (II و III) در ناحیه ۴/۰ - ۰/۲ نانوگرم بر میلی‌لیتر متناسب است [۶۵].

در سال ۱۹۹۹ کاواشیما^۲ و همکارانش یک روش تزریق در جریان پیوسته - فتومتری^۳ را برای اندازه‌گیری آهن (II) و آهن (III) گزارش کرده‌اند. این روش بر اساس اثر کاتالیزوری آهن (III) بر روی اکسیداسیون ۵،۳،۳،۵ - تترا متیل بنزیدین^۴ بوسیله پراکسید هیدروژن برای تشکیل یک ترکیب آبی رنگ است. منحنی‌های کالیبراسیون بدست آمده برای آهن (II) و آهن (III) تحت شرایط بهینه مشابه یکدیگر بوده و در ناحیه ۲۰۰ - ۰/۲ نانوگرم بر میلی‌لیتر با حد تشخیص نانوگرم بر میلی‌لیتر آهن خطی می‌باشند [۶۶].

در سال ۲۰۰۲ ذوالقرنین^۵ و همکارانش یک روش افزایش استاندارد نقطه - H^۶ (HPSAM) را برای اندازه‌گیری همزمان آهن (II) و (III) گزارش کرده‌اند. این روش بر اساس تفاوت در سرعت تشکیل کمپلکس آهن در دو حالت اکسایش مختلف با گالیگ اسید (GA) در pH=۵ است. آهن (II) و آهن (III) می‌توانند به ترتیب در نواحی غلظتی ۴/۵۰ - ۰/۰۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر ۵/۰۰ - ۰/۰۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر اندازه‌گیری شوند [۶۷].

در سال ۲۰۰۳ ساکائی^۷ و همکارانش یک روش اسپکتروفتومتری سینتیکی - کاتالیزوری را برای اندازه‌گیری متوالی مقادیر نانوگرم مس و آهن که بر اساس اثر کاتالیزوری آنها بر روی واکنش جفت شدن اکسیدی P - آنیسیدین^۸ با N•N - متیل آنیلین (DMA)، می‌باشد ارائه کردند. مقادیر قابل اندازه‌گیری برای مس و آهن به ترتیب ۱۰ - ۰/۱۶ نانوگرم بر میلی‌لیتر و ۱۰۰ - ۱ نانوگرم بر میلی‌لیتر می‌باشند [۶۸].

در سال ۲۰۰۵ موتومیزو^۹ و همکارانش یک روش تزریق در جریان پیوسته اسپکتروفتومتری را برای اندازه‌گیری مقادیر حل شده و کلی آهن در نمونه‌های آب شیر و آب طبیعی ارائه کرده‌اند. این

^۱ - Indamine

^۲ - Kawashima

^۳ - Flow Injection - Photometry Method

^۴ - 3,3',5,5' - Tetramethylbenzidine

^۵ - Zolgharnein

^۶ - H - Point Standard Addition Method

^۷ - Sakai

^۸ - P - Anisidin

^۹ - Motomizu

روش برای اندازه‌گیری آهن دارای مرحله اسیدی کردن نمونه به منظور تجزیه هیدروکسید آهن و کمپلکسهای آهن به آهن آزاد یعنی آهن (II) و آهن (III) می‌باشد. مقادیر آهن آزاد با استفاده از عمل کاتالیزوری آهن (III) و آهن (II) بر روی اکسیداسیون N,N -دی متیل - P - فنیلن دی آمین در حضور پراکسید هیدروژن اندازه‌گیری می‌شود. روش پیشنهادی دارای حد تشخیص 0.02 میکروگرم بر لیتر است [۶۹].

در سال ۲۰۰۶ زاگاتو^۱ و همکارانش یک روش پیشرفته اسپکتروفتومتری - کاتالیزوری را برای اندازه‌گیری آهن و وانادیم ارائه کرده‌اند به این ترتیب که تجزیه سینتیکی تفاضلی^۲ می‌تواند در یک سیستم جریان‌ی چند پمپی^۳ انجام گیرد. این روش بر اساس تأثیر آهن (II) و وانادیم (IV) بر روی سرعت اکسیداسیون ید به وسیله کروم (VI) تحت شرایط اسیدی می‌باشد. پردازش اطلاعات از طریق کالبراسیون چند متغیره با الگوریتم حداقل مربعات جزئی (PLS)^۴ انجام می‌گیرد [۷۰].

۱-۲-۵-۲- روشهای غیر سینتیکی برای اندازه‌گیری آهن (II)

در سال ۱۹۸۸ زاکی^۵ و همکارانش روشی را برای اندازه‌گیری آهن (II) بر اساس واکنش با پیروکتکول بنفش برای تشکیل یک کمپلکس دوتایی $1:2$ در $pH = 5-7$ ارائه نموده‌اند و آنرا به یک روش استخراجی - اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری آهن (II) بوسیله تشکیل کمپلکس سه تایی آهن (II) - پیروکتکول بنفش - ستیل تری متیل آمونیوم برماید گسترش دادند [۷۱].

در سال ۱۹۹۰ وانگ و همکارانش یک الکتروود خمیر کربن اصلاح شده شیمیایی حاوی $1, 1$ - فناترولین و نافیون به عنوان اصلاح کننده را به منظور بررسی امکان انجام عمل پیش تغلیظ یون آهن (II) از محلول رقیق قبل از اندازه‌گیری آن با روش ولتامتری پالسی - تفاضلی^۶ مورد ارزیابی قرار داده‌اند. آهن (II) سریعاً بر روی الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده جمع می‌شود و سطوح حاصل به وسیله ولتامتری پالسی - تفاضلی و ولتامتری چرخه ای^۷ بررسی می‌شود [۷۲].

¹ - Zagatto

² - Differential Kinetic Analysis

³ - Multipumping Flow System

⁴ - PLS Algorithm

⁵ - Zaki

⁶ - Differential - Puls Voltammetry

⁷ - Cyclic Voltammetry

در سال ۱۹۹۱ ایمازاکا^۱ و همکارانش غلظت یون آهن (II) را بوسیله کمپلکس کردن آن با ۲ - نیتروز - ۵ - دی اتیل آمینوفنل و سپس استخراج مایع - مایع^۲ کمپلکس حاصل در کلروفرم، اندازه گیری کردند. حد تشخیص یون آهن (II) $10^{-9} \times 8/1$ مولار است [۷۳].

در سال ۱۹۹۳ تورال^۳ و همکارانش آهن و کبالت را به صورت همزمان و بوسیله اسپکتروفتومتری مشتق اول^۴ اندازه گیری کرده اند. این روش بر اساس واکنش با ۳ - (۴ - فنیل - ۲ - پیریدینیل) - ۱، ۲، ۴ - تری آزین و پرکلرات در دی کلرواتان و سپس اندازه گیری از طریق اسپکتروفتومتری مشتقی است. این روش حساسیت بالایی دارد و حدتشخیص های (۳۵) برای آهن و کبالت به ترتیب ۰/۶ نانوگرم بر میلی لیتر و ۱۷/۱ نانوگرم بر میلی لیتر محاسبه شده است [۷۴].

در سال ۱۹۹۴ فریرا^۵ و همکارش از ۱ - (۲ - تiazolil azo) - ۲ - نفتول^۶ (TAN) به عنوان یک واکنشگر اسپکتروفتومتری برای اندازه گیری آهن استفاده کردند. TAN با آهن (II) واکنش داده و تشکیل یک کمپلکس قهوه ای رنگ می دهد. قانون بیر برای حداقل غلظت ۳/۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر آهن صادق است [۷۵].

در سال ۱۹۹۵ یامان^۷ و همکارش یک روش تزریق در جریان پیوسته بسیار حساس را برای اندازه گیری سریع و راحت آهن در نمونه های گوناگون نمک معرفی نموده اند. در این روش از ۲ - (۵ - نیترو - ۲ - پیریدیل آزو) - ۵ - (N - پروپیل - N - سولفو پروپیل آمینو) فنل (نیترو - PAPS) به عنوان واکنشگر رنگساز برای تعیین اسپکتروفتومتری آهن (II) استفاده شده است. منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰ - ۱۰۰ نانوگرم بر میلی لیتر آهن خطی بوده و حد تشخیص روش یک نانوگرم بر میلی لیتر است [۷۶].

در سال ۱۹۹۶ گائو^۸ و همکارش یک روش بسیار حساس و گزینش پذیر را برای اندازه گیری مقادیر ناچیز آهن ارائه کرده اند. این روش بر اساس جمع آوری کمپلکس آهن - تیوسیانات - اکسید

¹ - Imasaka

² - Liquid - Liquid Extraction

³ - Total

⁴ - First Derivative Spectrophotometry

⁵ - Ferreira

⁶ - 1 - (2 - Thiazolylazo) - 2 - naphthol

⁷ - Yamane

⁸ - Gao

نیتریک از طریق جذب بر روی یک الکتروود قطره جیوه آویزان^۱ است. کمپلکس جذب شده احیاء نیتريت در محلول را کاتالیز می‌کند و حدتشخیص آن ۴۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر آهن است [۷۷].

در سال ۱۹۹۸ ویتراس^۲ و همکارانش کاربرد ولتامتری با برهنه ساری کاتدی پالسی - تفاضلی^۳ را با استفاده از الکتروود خمیر کربن برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آهن (II) در ۵ - آمینو ایزو فتالیک اسید (AIPA) مورد بررسی قرار داده‌اند. این روش رابطه خطی خوبی بین جریان و غلظت آهن در ناحیه 3×10^{-7} تا 5×10^{-5} مول بر دسی‌متر مکعب نشان داده است و حدتشخیص 3×10^{-7} مول بر دسی‌متر مکعب گزارش شده است [۷۸].

در سال ۱۹۹۹ هیراتا^۴ و همکارانش یک روش تزریق در جریان پیوسته را به همراه پیش تغلیظ ستونی برای اندازه‌گیری آهن (II) و کل آهن با آشکارسازی شیمی لومینسانس^۵ ارائه کرده‌اند. در این روش، رزین اصلاح شده برای پیش تغلیظ واکنشگرهای بریلیانت سولفوفلاوین - هیدروژن پراکسید برای آشکارسازی مورد استفاده قرار گرفته است. مزاحمت آهن (II) با افزودن دفتری اکسامین^۶ رفع شده است. حد تشخیص برای آهن (II) و کل آهن به ترتیب ۰/۸۰ و ۰/۳۶ نانو مولار گزارش شده است [۷۹].

در سال ۲۰۰۱ صفوی^۷ و همکارانش روش افزایش استاندارد نقطه - H را با استفاده از مخلوط واکنشگرها برای گونه‌شناسی آهن مورد استفاده قرار داده‌اند. در این روش از ۱ و ۱ - فنانترولین و سالیسیلیک اسید به صورت مخلوط مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این روش می‌توان آهن (II) و آهن (III) را به صورت مخلوط های ۱۰:۱ و ۱:۲۰ اندازه‌گیری کرد [۸۰].

در سال ۲۰۰۳ نوبرگا^۸ و همکارانش روشی را برای اندازه‌گیری آهن و سلنیم در شیر گاو ارائه کرده‌اند. در این روش نمونه‌ها با استفاده از مخلوطی از آمینهای نوع سوم قابل حل در آب رقیق می‌شوند. با استفاده از این روش تجزیه مستقیم شیر با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی کوره گرافیت^۹

^۱ - Hanging Mercury Electrode

^۲ - Vytras

^۳ - Differential - Pulse Cathodic Stripping Voltammetry

^۴ - Hirata

^۵ - Chemiluminescence

^۶ - Deferrioxamine

^۷ - Safavi

^۸ - Noberga

^۹ - Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

امکان‌پذیر است و تمام اندازه‌گیریها بر اساس سطح زیر پیک سیگنالهای کوتاه مدت با تصحیح سیگنال زمینه بر اساس اثر زیمن^۱ است [۸۱].

در سال ۲۰۰۴ وان استادن^۲ و همکارانش یک سیستم تزریق متوالی^۳ (SIA) را برای اندازه‌گیری آهن (II) پیشنهاد داده‌اند. آهن (II) بر اساس واکنش بین ۱ و ۱۰ - فنانترولین^۴ و آهن در ناحیه ۰/۲۵ تا ۵/۰ میلی‌گرم بر لیتر آهن (II) قابل اندازه‌گیری است و حد تشخیص ۱۸ میکروگرم بر لیتر است [۸۲]. در سال ۲۰۰۶ زو^۵ و همکارانش یک روش فلوئورسانس جدید با حساسیت و گزینش‌پذیری بالا را برای اندازه‌گیری آهن (II) پیشنهاد کرده‌اند. این روش بر اساس اثر افزایشی بر روی سیگنالهای فلوئورسانس ناشی از واکنش ردوکس ویژه بین کاوشگر فلوئورسانس اسپین سنتز شده^۶ پیرن - تترامتیل پیپریدینیل^۷ (TEMPO) و آهن (II) می‌باشد. تحت شرایط تجربی کاوشگر فلوئورسانس پاسخ خطی و سریعی به یون آهن (II) در ناحیه غلظتی $2/4 \times 10^{-7}$ تا $3/6 \times 10^{-6}$ مول بر لیتر می‌دهد. حدتشخیص روش^۸ $4/0 \times 10^{-8}$ مول بر لیتر گزارش شده است [۸۳].

^۱ - Zeeman Effect

^۲ - Staden

^۳ - Sequential Injection Analysis System

^۴ - 1,10 - Phenantroline

^۵ - Zhu

^۶ - Synthesized Spin Fluorescence Probe

^۷ - Pyrene - Tetramethylpiperidiny

فصل دوم

روشهای سینتیکی و کاربرد آن در شیمی تجزیه

۲-۱- مقدمه

۲-۱-۱- تاریخچه

از نظر تاریخی شیمی‌دانان تجزیه سینتیک را به خوبی درک کرده و از آن به عنوان ابزار مفیدی در شیمی تجزیه استفاده نموده‌اند. در میان روشهای مختلف تجزیه‌ای، تجزیه کاتالیتیکی که ماهیتی کاملاً سینتیکی دارد، از نظر تاریخی توجه زیادی را جلب کرده است. تجزیه کاتالیتیکی هم برای تجزیه نمونه‌های میکرو^۱ و هم برای تجزیه نمونه‌های ماکرو (نمونه‌ای که وزنی بیشتر از یک گرم دارد) بکار می‌رود [۸۴]. در گذشته بحثهای گوناگونی در زمینه روشهای سینتیکی تجزیه‌ای وجود داشت. این بحثها حول موارد زیر بود:

۱- عدم دقت اندازه‌گیریهای سینتیکی

۲- اندازه‌گیریهای سینتیکی بسیار وابسته به قوانین ریاضی هستند.

۳- نیاز به کنترل دما.

۴- نیاز به ابزارهایی برای فرونشاندن واکنشها، به منظور انجام اندازه‌گیریها در شرایط ثابت

۵- اعتقاد به اینکه روشهای سینتیکی وقت گیرند، زیرا نیاز به آماده‌سازی دقیق محلولها، کنترل دقیق شرایط واکنش و زمان کافی دارند تا بتوان تغییرات مهم را اندازه‌گیری کرد و عدم دقتهای ناشی از کنترل ناقص پارامترهای موثر بر سرعت واکنش را جبران نمود.

تمام این مشکلات با بکارگیری ابزارهای بهتر و دقیقتر کاهش یافت. به عنوان مثال در دهه ۱۹۵۰

اسپکتروفتومترهای ثابت‌دار گسترش یافت و ابزارهای تک‌پرتویی غیر ثابت‌دار با ابزارهای دوپرتویی ثابت‌دار

^۱ - Micro Samples

^۲ - Macro Samples

جایگزین شدند.

در دهه ۱۹۶۰ با فراهم آمدن ابزارهای پیشرفته الکترونیکی به مشکل زمان در اندازه‌گیریهای سینتیکی خاتمه داده شد. کاربرد اندازه‌گیریهای کاتالیزوری در دهه ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ گسترش یافت و در ده ۱۹۸۰ به اوج خود رسید.

۲-۱-۲- واکنشهای شیمیایی

قسمت عمده شیمی تجزیه بر اساس واکنشهای شیمیایی در محلولها به ویژه محلولهای آبی است. چهار نوع اساسی واکنش مورد استفاده در اندازه‌گیریهای سینتیکی عبارتند از:

۱- ترسیب (تعویض یون)

۲- اسید-باز (تعویض پروتون)

۳- ردوکس (تعویض الکترون)

۴- تشکیل کمپلکس (تعویض لیگاند)

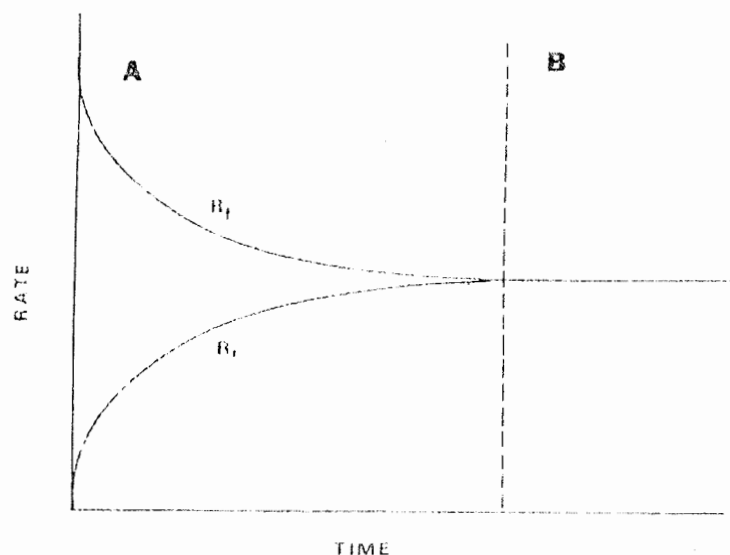
از بین این واکنشها، واکنشهای ردوکس بطور گسترده‌ای در واکنشهای کاتالیزوری غیرآنزیمی بکار گرفته می‌شوند. واکنشهای تعویض لیگاند بیشتر در روشهای دیفرانسیلی بکار می‌روند. از طرف دیگر واکنشهای رسوبی و انتقال پروتون کاربرد محدودتری در اندازه‌گیریهای سینتیکی دارند. پروفایل نوعی سرعت در شکل (۱-۲) برای انواع واکنشهای شیمیایی بدون توجه به پیچیدگی آنها نشان داده شده است. نواحی سینتیکی و تعادلی نشان داده شده در این شکل منعکس کننده دو شیوه مکمل اندازه‌گیری است که شیمیدانان تجزیه بطور همزمان آنها را بکار می‌برند. این روشها عبارتند از:

۱- اندازه‌گیری سیگنال در سیستمهای در حال تعادل (شیوه ترمودینامیکی)

۲- اندازه‌گیری سیگنال در شرایط پویا در سیستمهایی که در حال رسیدن به تعادلند (شیوه سینتیکی) [۸۵].

۲-۱-۳- جایگاه ترمودینامیک و سینتیک

برای مطالعه جامع یک واکنش بررسی ترمودینامیکی و همچنین بررسی سینتیکی آن واکنش ضروری است. چنین بررسیهایی مکمل یکدیگر می‌باشد. معمولاً بررسی یک واکنش با مطالعات ترمودینامیکی شروع می‌شود. اگر واکنش از نظر ترمودینامیکی مناسب تشخیص داده شد باید از لحاظ سینتیکی (مانند انتخاب شرایط و کاتالیزور مناسب) مورد مطالعه قرار گیرد.

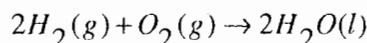


شکل (۱-۲): پروفایل سرعت - زمان برای یک واکنش. R_f سرعت واکنش رفت، R_r سرعت واکنش برگشت، (A) ناحیه سینتیکی، (B) ناحیه تعادلی ($R_f = R_r$)

مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی تفاوت‌های عمده‌ای دارند، بدین ترتیب که در ترمودینامیک روش بررسی بر مبنای منطق ریاضی استوار است و نتیجه بررسی به صورت یک جواب قطعی ارائه می‌شود. معمولاً با استفاده از یک سری روابط ریاضی و یا جداول ترمودینامیکی می‌توان تغییرات انرژی آزاد (ΔG) واکنش را در شرایط مورد نظر محاسبه نمود و بر مبنای آن نتیجه گرفت که واکنش در شرایط عادی خودبخودی است یا انجام نمی‌شود. موارد دیگر نیز به همین شیوه در ترمودینامیک مورد مطالعه قرار می‌گیرند. مطالعات سینتیکی تنها بر مبنای یک منطق ریاضی شکل نمی‌گیرد و معمولاً از روشهای متنوعی استفاده می‌شود. از مطالعات سینتیکی ممکن است به یک جواب صریح و قطعی برسیم. مثلاً از بررسی سینتیک یک واکنش می‌توان بعضی از مکانیزمهای پیشنهادی را رد کرد و با استفاده از شواهد تجربی مناسب‌ترین و محتمل‌ترین مکانیزم را پیشنهاد نمود. بنابراین از مطالعات سینتیکی مکانیزم قطعی مشخص نمی‌شود، بلکه احتمالاً بهترین مکانیزمی که با شواهد موجود سازگاری دارد مشخص و معین می‌شود.

مسیر واکنش در بررسیهای ترمودینامیکی اهمیتی ندارد، به همین دلیل است که در ترمودینامیک لازم نیست که در تمام مراحل واکنش در نظر گرفته شوند، اما در مطالعات سینتیکی دانستن مسیر واکنش از ضروریات است. یعنی باید تمام مراحل که واکنش طی می‌کند تا از مواد اولیه به محصولات برسد (مکانیزم

واکنش) شناخته شده باشد. مثلاً در مطالعه خواص ترمودینامیکی تشکیل آب از عناصر اولیه آن مطابق واکنش زیر:



براساس مکانیزم پیشنهادی، این واکنش حدوداً دارای ۴۰ مرحله است، که ۱۵ مرحله آن در کندی سرعت واکنش نقش اساسی دارد. در مطالعات سینتیکی باید تمامی ۴۰ مرحله در نظر گرفته شود که این نشان دهنده پیچیدگی‌های مطالعات سینتیکی در مقایسه با بررسیهای ترمودینامیکی می‌باشد [۸۶].

۲-۱-۴- مقایسه روشهای سینتیکی و تعادلی

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

۱- واکنشهای ترکیبات مشابه (مانند ایزومرها) از نظر ترمودینامیکی تفاوت قابل 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، رزنانس و غیره میتوان سرعت واکنش آنها را کنترل کرد. لذا بکار گرفتن روشهای سینتیکی برای اندازه گیری آنها نسبت به روشهای ترمودینامیکی برتری دارد.

۲- بسیاری از واکنشهای در حال تعادل، در 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 (یعنی ثابت تعادل کوچکی داشته باشند). تجزیه سینتیکی را در مورد بسیاری از این واکنشها می‌توان بکار برد. اشکالات واکنشهایی با ثابت تعادل نامناسب، واکنشهای کند، واکنشهای جانبی و واکنشهای برگشتی را با اندازه گیری سرعت اولیه واکنش می‌توان برطرف نمود. بنابراین هر واکنشی که بتوان سرعت اولیه آن را اندازه‌گیری نمود، در روش تجزیه سینتیکی قابل استفاده است.

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

۴- از روشهای سینتیکی تجزیه ای می توان برای تعیین غلظت های نسبتاً زیاد و یا خیلی کم مواد استفاده نمود. گذشته از مزیت های عنوان شده در بالا، یکی از جدی ترین مشکلات در روشهای سینتیکی، نیاز به تکرارپذیری دقیق شرایط واکنش، در هر آزمایش می باشد تا بتوان نتایج دقیق و تکرارپذیری را به دست آورد [۸۴].

۲-۲- طبقه بندی روشهای سینتیکی

روشهای سینتیکی را می توان بر اساس معیارهایی از قبیل شیمی واکنشهای بکارگرفته شده، طبقه مخلوط کردن محلول واکنش دهنده ها و روشهای اندازه گیری^۱ تقسیم بندی نمود. بر اساس شیمی واکنشهای بکار رفته می توان روشهای سینتیکی را به دو بخش سیستم های همگن^۲ و سیستم های غیرهمگن^۳ تقسیم بندی کرد. هر کدام از این سیستم ها را نیز میتوان به دسته های کوچکتر تقسیم بندی کرد که این تقسیم بندی در جدول (۱-۲) خلاصه شده است [۸۷].

۲-۳- سرعت واکنش و معادلات سینتیکی

تعیین مقدار یک گونه معین به روش سینتیکی بر اساس اندازه گیری مستقیم یا غیر مستقیم سرعت واکنش آن گونه، قرار دارد که شامل اندازه گیری تغییر غلظت محصول یا واکنشگر به صورت تابعی از زمان می باشد. بنابراین، سرعت واکنش به صورت تعداد مولهای تولید شده یا مصرف شده از ماده در واحد حجم و در واحد زمان تعریف می شود. واکنش زیر را در نظر می گیریم:



سرعت واکنش در زمان t ، به صورت مشتق غلظت هر کدام از اجزاء درگیر در واکنش، نسبت به زمان داده می شود بنابراین تعریف ریاضی سرعت واکنش به صورت زیر است:

$$\text{سرعت} = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (1-2)$$

^۱ - Measurement Approach

^۲ - Homogeneous System

^۳ - Heterogeneous System

جدول ۱-۲- طبقه بندی روشهای سینتیکی بر اساس شیمی واکنشها

۱- سیستم های هموزن
۱-۱- روشهای کاتالیزوری
۱-۱-الف- روشهای آنزیمی که از آنزیمهای محلول استفاده می کنند
۱-۱-ب- روشهای غیر آنزیمی (کاتالیز کردن واکنشهای ردوکس توسط یونهای فلزات واسطه)
۱-۲- روشهای غیر کاتالیزوری
۱-۲-الف- تعیین یک جزء تنها
۱-۲-ب- تعیین مخلوط چند جزیی (روشهای سرعت واکنش دیفرانسیلی ^۱)
۱-۳- روشهای لومینسانس شیمیایی ^۲
۲- سیستم های غیر هموزن
۲-۱- روشهای سینتیکی بر مبنای واکنشهای الکترودی
۲-۲- روشهای آنزیمی که از آنزیم های تثبیت شده ^۳ استفاده می کنند.

سرعت واکنش متناسب با غلظت تمام اجزاء درگیر در واکنش است. اگر سرعت واکنش به صورت تغییر در غلظت یکی از محصولات واکنش (مثلاً P) اندازه گیری شود، در اینصورت:

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

k ثابت سرعت^۴ است و بیانگر سرعت واکنش در غلظت های واحد از واکنشگرها می باشد.

مجموع توانهای [A] و [B] در معادله (۲-۲) درجه واکنش^۵ نامیده می شود. درجه واکنش یک پارامتر تجزیه شده و از نظر عددی می تواند برابر با واحد، بزرگتر از واحد و یا حتی 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) می توان

^۱ - Differential Reaction – Rate Method
^۲ - Chemiluminescence – Based Method
^۳ - Immobilized Enzyme
^۴ - Rate Constant
^۵ - Reaction Order

[B] را در ثابت k ادغام کرد واکنش به صورت شبه درجه یک^۱ نسبت به A و شبه درجه صفر^۲ نسبت به B در نظر گرفته می‌شود یعنی:

$$\frac{d[P]}{dt} = k'[A] \quad k' = k[B] \quad (3-2)$$

غلظت در رابطه (۲-۲) می‌تواند توسط یک کمیت قابل اندازه‌گیری جایگزین شود، مشروط براینکه این کمیت مستقیماً متناسب با غلظت باشد. تغییر در غلظت محصول یا واکنشگر را می‌توان به صورت تابعی از زمان با استفاده از تکنیک‌های فیزیکی و شیمیایی تجزیه‌ای دنبال نمود [۸۸]. در روش شیمیایی، چند ظرف واکنش با ترکیبات اولیه یکسان را در یک حمام با دمای ثابت قرار می‌دهند، سپس در فواصل زمانی معین نمونه‌ها را از حمام درمی‌آورند، واکنش را کند یا متوقف و مخلوط را فوراً تجزیه شیمیایی می‌کنند. روشهای کند کردن واکنش شامل سرد کردن نمونه، خارج کردن کاتالیزور، رقیق کردن زیاد مخلوط واکنش و افزودن گونه‌هایی است که به سرعت با یک واکنشگر ترکیب می‌شوند. در روشهای فیزیکی یک خاصیت فیزیکی سیستم در حال واکنش مانند حجم، هدایت الکتریکی، جذب و یا ضریب شکست محلول را به صورت تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌کنند. معمولاً روشهای فیزیکی دقیق‌ترند و نسبت به روشهای شیمیایی وقت کمتری می‌گیرند و این امکان را فراهم می‌کنند تا بتوان واکنش را همانطور که پیش می‌رود به طور مداوم دنبال کرد [۸۹].

۲-۳-۱- تعیین درجات جزئی و ثابت سرعت واکنش

برای تعیین معادله سرعت در یک سیستم معین، درجات جزئی واکنش نسبت به متغیرهای مؤثر در فرآیند بایستی مشخص شوند. به این منظور و با توجه به اینکه فرم انتگرالی یا فرم دیفرانسیلی معادله سرعت در نظر گرفته شود می‌توان به ترتیب از روشهای انتگرالی^۳ و روشهای دیفرانسیلی^۴ (اندازه‌گیری سرعت اولیه^۵) استفاده کرد. روشهای دیفرانسیلی اغلب برای تعیین درجات جزئی بکار می‌روند در حالیکه روشهای انتگرالی معمولاً برای تعیین ثابت سرعت مورد استفاده قرار می‌گیرند.

^۱ - Pseudo First - Order

^۲ - Pseudo Zero - Order

^۳ - Integral Method

^۴ - Differential Method

^۵ - Initial Rate

۲-۳-۱-۱- روشهای انتگرالی

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

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

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k_A t \quad (۴-۲)$$

$[A]_t$ غلظت گونه در زمان t ، $[A]_0$ غلظت اولیه گونه و K_A ثابت سرعت واکنش می‌باشد. اگر واکنش به طریقۀ فتومترئ با دنبال کردن محصول (p)، پیگیری شود می‌توان نوشت:

$$\ln(D_\infty - D_t) = \ln D_\infty - k_A t \quad (۵-۲)$$

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

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

معادله (۵-۲) این امکان را فراهم می‌کند که ثابت سرعت، k_A را بدون رسم گرافیکی محاسبه نمود. با

جایگزین کردن $\log$ به جای $\ln$ داریم:

$$\log(D_\infty - D_t) = \log D_\infty - \frac{k_A t}{2.303} \quad (۶-۲)$$

بنابراین

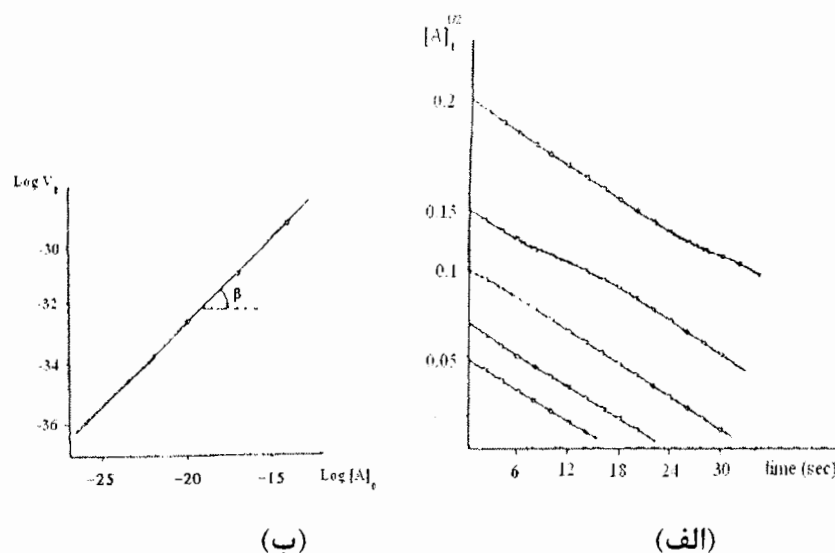
$$K_A = \frac{2.303}{t} \log \frac{D_\infty}{D_\infty - D_t} \quad (۷-۲)$$

لذا با داشتن D_∞ و مقادیر D_t در چند فاصله زمانی مختلف، میتوان مقدار متوسط k_A را محاسبه کرد. اگر ناپدید شدن گونه A به جای تولید محصول (P) در نظر گرفته شود در اینصورت معادله (۴-۲) به صورت زیر در می‌آید:

$$\text{Log} D_t = \text{Log} D_0 - \frac{k_A t}{2.303} = \text{Log} \epsilon_A l [A]_0 - \frac{k_A t}{2.303} \quad (8-2)$$

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

$$k_A = \frac{2.303}{t} \log \frac{D_0}{D_t} \quad (9-2)$$



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

مقایسه دو رابطه به دست آمده برای محاسبه k_A ، بیانگر این است که روش ثبت گونه A سریعتر می باشد. زیرا نیاز به دانستن D_∞ که برای واکنش های کند اندازه گیری آن وقت گیر است، نمی باشد.

ساده ترین معادله سرعت برای واکنشهای درجه دوم به صورت زیر است:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_A [A]^2 \quad (10-2)$$

با انتگرال گیری داریم:

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k_A t \quad (11-2)$$

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

$$\frac{1}{D_t} = \frac{1}{D_0} + \frac{k_A t}{\epsilon_A} \quad (12-2)$$

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

۲-۳-۱-۲- روش دیفرانسیلی

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

$$\text{سرعت} = \tan \alpha = -\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^n \quad (2-13)$$

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

$$\text{Log}(\tan \alpha) = \text{Log} k_A + n \text{Log}[A] \quad (2-14)$$

اگر $\text{Log}(\tan \alpha)$ را برحسب $\text{Log}[A]$ رسم کنیم خطی راست به دست می‌آید (شکل ۲-۲-ب). شیب خط برابر با n است و از روی عرض از مبدا آن می‌توان ثابت سرعت را به دست آورد [۸۸].

۲-۴- تعریف کاتالیزور

معیارهای اولیه برای کاتالیزورها بوسیله برزیلیوس^۱ در سالهای ۱۸۳۶-۱۸۳۵ بیان شد. تعریف برزیلیوس نشان می‌دهد که:

(۱) کاتالیزور از لحاظ شیمیایی در انتهای واکنش تغییری نمی‌کند.

(۲) یک مقدار کم از کاتالیزور اغلب برای انجام مقدار قابل توجهی از واکنش کافی است.

(۳) کاتالیزور بر موقعیت تعادل در واکنشهای برگشت پذیر^۲ تأثیری نمی‌گذارد.

با استفاده از این مفاهیم یک کاتالیزور به عنوان ماده‌ای تعریف می‌شود که انرژی آزاد فعالسازی^۳ هر تغییری را که با کاهش در انرژی آزاد اتفاق می‌افتد کاهش می‌دهد. کاهش دادن انرژی آزاد فعالسازی از طریق مسیر واکنشی اتفاق می‌افتد که در آن کاتالیزور بطور ثابت دوباره تولید می‌شود (چرخه کاتالیزوری^۴) بنابراین برای تمام مقاصد عملی غلظت کاتالیزور ثابت باقی می‌ماند. یک کاتالیزور فقط می‌تواند سرعت واکنش را افزایش دهد بنابراین از بکار بردن اصطلاحاتی مانند، کاتالیزور منفی برای موادی که انرژی آزاد فعالسازی را افزایش می‌دهند باید اجتناب شود.

^۱ - Brzelius

^۲ - Reversible

^۳ - Free Energy Of Activation

^۴ - Catalytic Cycle

۲-۵- واکنشهای شیمیایی برای اندازه گیریهای کاتالیزوری

در روشهای کاتالیزوری واکنش اصلی که کاتالیز می شود واکنش شناساگر^۱ نام دارد. اکثر واکنشهای شناساگر برای اندازه گیریهای کاتالیزوری سیستمهای ردوکس هستند. جدولهای (۲-۲) و (۳-۲) نمونه هایی از واکنشهای شناساگر ردوکس و کاتالیزورهایی که به وسیله آنها اندازه گیری می شوند را نشان می دهند. بررسی این جدولها موارد زیر را مشخص می سازند:

(۱) گونه های کاتالیزوری که غالباً اندازه گیری می شوند کاتیونها هستند و بیشتر آنها فلزات واسطه اند.

(۲) گونه های آلی غالباً به عنوان عوامل کاهنده در واکنشهای فوق عمل می کنند.

گونه هایی که در واکنش های شناساگر شرکت می کنند را می توان به دو گروه تقسیم کرد:

(۱) اکسیدکننده ها و احیاءکننده هایی که از طریق اوربیتالهای d در واکنش شرکت می کنند.

(۲) اکسیدکننده ها و احیاءکننده هایی که از طریق اوربیتالهای s و p در واکنش شرکت می کنند.

مثالهایی از دسته اول شامل Fe (III) و MnO_4^- به عنوان اکسیدکننده ها و Fe (II) ، Ti (III) و V (III)

به عنوان احیاءکننده ها می باشند. مثالهایی از دسته دوم شامل H_2O_2 ، ClO_3^- ، $S_2O_8^{2-}$ ، BrO_3^- و IO_4^- به عنوان

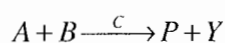
اکسیدکننده ها و I^- ، Cl^- و N_3^- آمینهای آلی و فنلها به عنوان احیاءکننده ها است .

بیشتر واکنشهای شناساگر از نوع دسته دوم واکنشگرها هستند، زیرا واکنش آنها نسبت به دسته اول

کندتر است و راحت تر می توانند در شرایط معمول آزمایشگاهی بکار گرفته شوند [۸۵].

۲-۶- مکانیسم های عمومی برای واکنشهای کاتالیزوری

واکنش شناساگر زیر را در نظر می گیریم:



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

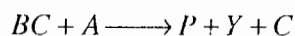
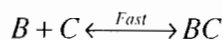
۱- با یکی از واکنشگرها (مثلاً B) کمپلکس تشکیل می دهد.

۲- با یکی از واکنشگرها (مثلاً B) واکنش داده، محصول واکنش (P) و شکل فعال شده ای از کاتالیزور را

ایجاد می کند. در حالت اول، کمپلکس کاتالیزور - واکنشگر (BC) با واکنشگر دیگر (A) برهم کنش کرده و

محصول واکنش تولید شده و کاتالیزور دوباره تولید می شود:

^۱ - Indicator Reaction



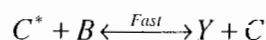
از این دو واکنش، واکنش اول سریعتر از واکنش دوم صورت می‌گیرد بنابراین واکنش دوم، مرحله تعیین کننده سرعت^۱ (rds) خواهد بود. با این وجود در برخی از فرآیندها (اغلب واکنش های آنزیمی)، عکس این موضوع رخ داده و مرحله اول در حالت پایا^۲ مرحله تعیین کننده سرعت است.

از این دو واکنش، واکنش اول سریعتر از واکنش دوم صورت می‌گیرد بنابراین واکنش دوم، مرحله تعیین کننده سرعت^۳ (rds) خواهد بود. با این وجود در برخی از فرآیندها (اغلب واکنش های آنزیمی)، عکس این موضوع رخ داده و مرحله اول در حالت پایا^۴ مرحله تعیین کننده سرعت است.

در این مکانیسم عدد اکسایش کاتالیزور تغییر نمی‌کند و شبیه مکانیسم واکنش اکسایش توسط پراکسید هیدروژن در محیط اسیدی است. واکنشهایی که در آنها هیدروژن پراکسید وجود دارد، توسط فلزات با حالت اکسایش بالا، که قادر به تشکیل کمپلکسهای ناپایدار پروکسو^۵ هستند، کاتالیز می‌شوند. کمپلکسهای ناپایدار پروکسو تشکیل شده سریعاً به رادیکالهایی نظیر HO[•] و HO₂[•] تجزیه می‌شوند 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 Y و C 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 کاتالیتیکی از مکانیسم 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. مکانیسم دوم وقتی محتمل تر است که شرایط زیر برقرار باشد:

^۱ - Rate Determining Step

^۲ - Steady State

^۳ - Rate Determining Step

^۴ - Steady State

^۵ - Peroxo

الف - پتانسیل سیستم کاتالیتیکی، E_C ، بایستی بسیار مثبت‌تر از سیستم P/A بوده و بسیار منفی‌تر از پتانسیل جفت B/Y باشد (مثلاً $E_{B/Y} > E_C > E_{P/A}$).

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 [۸۸].

جدول ۲-۲ - نمونه‌هایی از سیستم‌های ردوکس غیرآلی که در اندازه‌گیری کاتالیزورها استفاده می‌شوند.

Oxidizing Agent	Reducing Agent	Typical Catalysts
H_2O_2	$S_2O_3^{2-}$	<i>Ti, Zr, Th, V, Nb, Ta, Mo, W</i>
	I^-	<i>Cr, Pb, Ag, Zr, Hf, Th, Ta, Mo, W, Fe</i>
	H_2O_2	<i>Cu, Mn, Fe, Pd</i>
	NH_3	<i>Cu, Co</i>
ClO_3^-	I^-	<i>V, Re, Ru, Os</i>
TeO_4^{2-}	Sn^{2+}	<i>Re</i>
MnO_4^-	AsO_2^-	<i>Os</i>
Fe^{3+}	$S_2O_3^{2-}$	<i>Cu</i>
Ce^{4+}	Cl^-	<i>Ag</i>
	AsO_2^-	<i>Cs, I, Ru, Hg</i>
Ag^+	Fe^{2+}	<i>Au</i>
Ni^{2+}	$H_2PO_2^-$	<i>Ru, Os, Pd, Pt</i>
I_2	N_3^-	$S^{2-}, S_2O_3^{2-}, CNS^-$
BrO_3^-	I^-	<i>V, Os, Mo</i>
IO_4^-	I^-	<i>Ru, Ir</i>
BrO	Mn^{2+}	<i>Rh</i>
$S_2O_8^{2-}$	I^-	<i>Cu, Fe</i>
	Mn^{2+}	<i>Ag</i>

جدول ۲-۳- نمونه‌هایی از سیستم‌های ردوکس آلی که برای اندازه‌گیری کاتالیزورها به کار می‌روند.

Oxidizing Agent	Reducing Agent	Typical Catalysts
H_2O_2	Aminoazo dyes	<i>Fe, Cu, Cr</i>
	Leuco base of variamine Blue B	<i>Cu</i>
	p-Phenylenediamhne	<i>Cu, Fe, Os</i>
	p-Phenetidine	<i>Cu, Fe</i>
	o-Dianisidine	<i>Cr</i>
	o-Tolidine	<i>Cr</i>
	Bordeaux S	<i>Co</i>
O_2	Leuco base of methylene blue	<i>Cu</i>
	Ascorbic acid	<i>Cu</i>
BrO_3^-	p-Phenetidine	<i>V, Mo, Os</i>
	Azine dyes	<i>Os</i>
	α -Naphthol	<i>V, Mo</i>
IO_3^-	Hydroquinon	<i>Mo</i>
IO_4^-	Triphenylmethane dyes	<i>Mn, V</i>
	Sulfanilic acid	<i>Mn</i>
Ce^{4+}	Diphenylamine	<i>Ir</i>
$S_2O_8^{2-}$	Pyrogallol Blue	<i>Pb</i>
	p-Phenetidine	<i>Ag, Mn</i>
Methylene blue	S^{2-}	<i>Se</i>
ClO_3^-	Phenylhydrazine-p-sulfonic acid	<i>Se</i>

۷-۲- روشهای کاتالیزوری

اندازه‌گیریهای کاتالیزوری می‌توانند به دو دسته اصلی تقسیم شوند:

۱- استفاده مستقیم از اثرات کاتالیزوری اولیه (اندازه‌گیری کاتالیزور)

۲- استفاده از سرعتهای کاتالیزوری تغییر یافته^۱ (اندازه‌گیری غیرمستقیم اصلاح کننده)

که در اینجا از اثرات در زمینه دوم شامل بازداری^۲ و فعالسازی^۳ استفاده می‌شود [۸۵].

۷-۲-۱- 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 اینکار به صورت اتوماتیک یا نیمه اتوماتیک انجام می‌پذیرد. منحنی‌های حاصل بسته به اینکه محصول و اکشن یا واکنشگر دنبال می‌شود ممکن است افزایشی یا کاهشی باشند. سپس مقدار کاتالیزور با استفاده از یک منحنی درجه‌بندی که با روشی مناسب برای هر مورد به دست می‌آید، تعیین می‌شود.

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

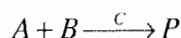
۱- روشهای دیفرانسیلی یا شبه درجه صفر

۲- روشهای انتگرالی یا شبه درجه یک و دو

با هر دو روش تکنیکهای تانژانت^۴، زمان متغیر^۵ و زمان ثابت^۶ 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 ۲-۴).

برای واکنشهای کاتالیز شده اغلب از روشهای دیفرانسیلی و انتگرالی استفاده می‌شود که در زیر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

برای واکنش کاتالیز شده زیر:



معادله سرعت به صورت زیر است:

^۱ - Modified Catalytic Rates

^۲ - Inhibition

^۳ - Activation

^۴ - Tangent

^۵ - Variable Time

^۶ - Fix time

$$\text{سرعت} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][C]_0 + k_1[A] \quad (2-15)$$

$$\text{سرعت} = -\frac{d[P]}{dt} = k([A]_0 - [P])[C]_0 + k_1([A]_0 - [P]) \quad (2-16)$$

$[A]_0$ غلظت ابتدای A، $[P]$ غلظت محصول تشکیل شده و $[C]_0$ غلظت کاتالیزور میباشد. k و k_1 به ترتیب ثابت سرعت واکنشهای کاتالیز شده و کاتالیز نشده است.

برای هر مورد، با توجه به اینکه واکنشگر دنبال می‌شود و از آنجایی که غلظت کاتالیزور در طی واکنش تغییر نمی‌کند، واکنش باید شبه درجه یک باشد.

۲-۷-۱-۱- روشهای دیفرانسیلی

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

۲-۷-۱-۱-۱- روش سرعت ابتدایی

اگر اندازه‌گیریها در ابتدای واکنش انجام شوند، $[P]$ در مقایسه با $[A]_0$ در رابطه (۲-۱۶) ناچیز خواهد بود. لذا:

$$\Delta[P] = (k[A]_0[C]_0 + k_1[A]_0)\Delta t = k'[C]_0\Delta t + K'\Delta t \quad (2-17)$$

تغییر غلظت P برای خاصیت اندازه‌گیری شده، به صورت تابعی از زمان یک خط راست است (شکل ۲-۳-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:

$$V_0 = \frac{d[P]}{dt} = \tan \alpha = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = k'[C]_0 + k'_1 \quad (2-18)$$

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 ۲-۳-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.

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 اندازه-

جدول (۲-۴): روشهای اندازه گیری

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

گیری کم است، واکنش برگشت سرعت خالص را به طور جزئی کاهش می دهد. پیچیدگی حاصل از واکنشهای آهسته تر معمولاً حداقل هستند، غلظت واکنشگر به مقدار کمی تغییر می کند و از سینتیک شبه درجه صفر پیروی می شود. برای واکنشهایی که سرعتهای آنها در این محدوده قابل استفاده است، اندازه گیری سرعت اولیه دقیق تر از اندازه گیری سرعت در زمانهای طولانی است، زیرا سرعت در شروع واکنش بیشتر بوده و لذا نسبت علامت به نوفه^۱ بهبود می یابد و در نهایت از واکنشهایی که دارای ثابتهای تشکیل کوچک بوده و برای واکنشهای تعادلی مناسب نیستند، می توان از این روش استفاده کرد.

۲-۷-۱-۱-۲- روش زمان ثابت

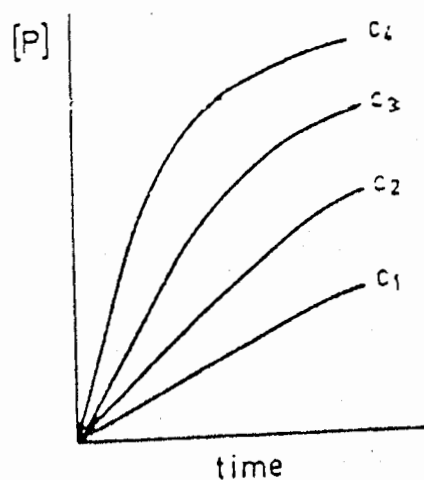
در این روش ماده اولیه یا محصول در یک زمان از پیش تعیین شده بعد از شروع واکنش اندازه گیری

می شود. در این صورت معادله (۲-۱۷) به صورت زیر نوشته می شود:

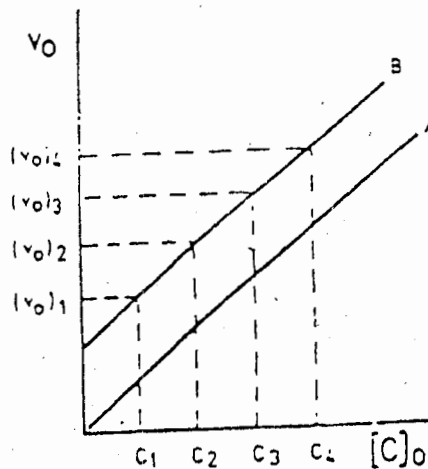
$$\Delta[P] = (k'[C]_0 + k'_1)\Delta t = k'[C]_0\Delta t + k'_1\Delta t \quad (2-19)$$

اگر Δt ثابت باشد، غلظت کاتالیزور مستقیماً با تغییر در غلظت محصول واکنش شناساگر متناسب خواهد بود. جزئیات بیشتر در کاربرد این روش در شکل (۲-۴) نشان داده شده است.

^۱ - Signal - To - Noise



(الف)



(ب)

شکل (۳-۲): روش سرعت ابتدایی

اینگل و کروچ^۱ نشان دادند که در واکنشهای برگشت پذیر نیز $\Delta[P]$ و $[C]_0$ متناسب هستند و روش زمان ثابت هم از نظر تئوری و هم از نظر عملی برای واکنشهای شبه درجه یک ترجیح داده می شود.

۲-۱-۱-۳- روش زمان متغیر

این روش که روش غلظت ثابت^۲ نیز نامیده می شود، مستلزم اندازه گیری زمان لازم جهت حصول یک تغییر از پیش تعیین شده در محلول می باشد. برای این تکنیک معادله (۲-۱۹) به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{1}{\Delta t} = \frac{k'[C]_0 + k'_1}{\Delta[P]} \quad (20-2)$$

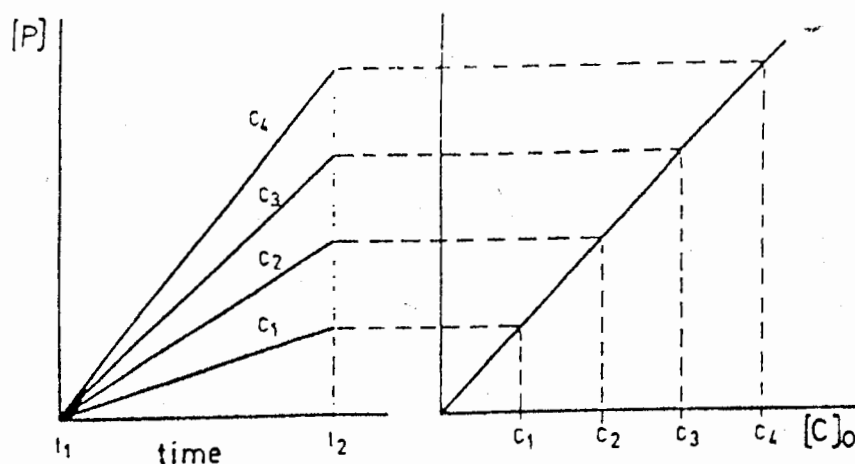
چون $\Delta[P]$ مقدار ثابتی دارد، رسم منحنی $\frac{1}{\Delta t}$ در برابر $[C]_0$ یک خط مستقیم خواهد شد که شیب آن برابر با $k'/\Delta[P]$ و عرض از مبدا آن $k'_1/\Delta[P]$ است. اگر سرعت واکنش غیر کاتالیزوری ناچیز باشد ($k'_1 = 0$) در این صورت رابطه (۲۰-۲) به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{1}{\Delta t} = k''[C]_0 \quad , \quad K'' = k'/\Delta[P] \quad (21-2)$$

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

^۱ - Ingle And Crouch

^۲ - Fixed Or Constant Concentration



شکل (۲-۴): روش زمان ثابت

در عمل، برای رسم منحنی کالیبراسیون، حد معینی برای پارامتر مورد نظر اندازه گیری (مثلاً جذب) در نظر گرفته می‌شود. سپس زمان‌های لازم برای رسیدن به چنین حدی در غلظت‌های متفاوت و معمولی از کاتالیزور اندازه گیری می‌شود. از رسم $\frac{1}{\Delta t}$ در مقابل غلظت کاتالیزور منحنی کالیبراسیون به دست می‌آید جزئیات بیشتر در شکل (۲-۵) نشان داده شده است.

۲-۷-۱-۲ روشهای انتگرالی

وقتی نتوان از $[P]$ در مقابل $[A]_0$ در معادله (۲-۱۶) صرفنظر کرد، با انتگرال گیری از معادله (۲-۱۶) در فاصله زمانی $\Delta t = t_2 - t_1$ و در محدوده $[A]_1$ تا $[A]_2$ خواهیم داشت:

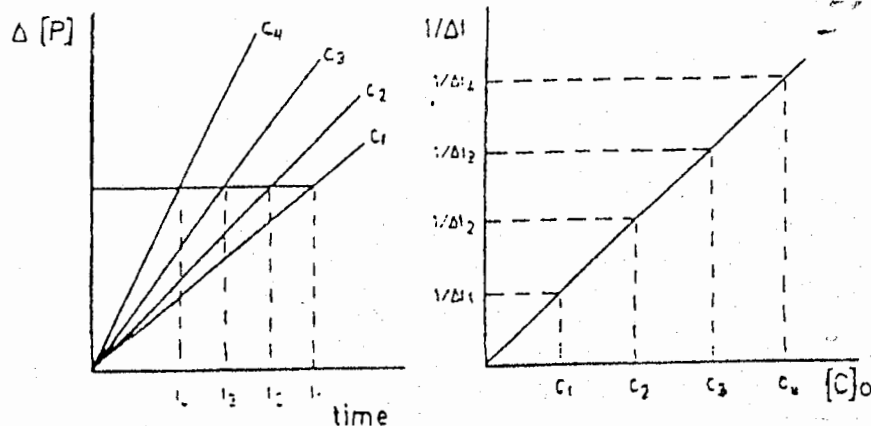
$$\ln\left(\frac{[A]_1}{[A]_2}\right) = (k[C]_0 + k_1)(t_2 - t_1) \quad (2-22)$$

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

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]} = (k[C]_0 + k)t \quad (2-23)$$

وقتی واکنش از طریق یکی از واکنشگرها دنبال می‌شود، t_1 میتواند مخالف صفر باشد در حالیکه اگر واکنش از طریق محصول دنبال شود در اینصورت $t_1 = 0$ بوده و معادله ساده شده (۲-۲۳) را می‌توان مورد استفاده قرار داد.

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



شکل (۲-۵): روش زمان متغیر

۲-۷-۱-۲-۱ روش تانژانت

از معادله (۲۳-۲) می‌توان رابطه زیر را به دست آورد:

$$\text{Log}([A]_0 - [P]) = \text{Log}[A]_0 - \left(\frac{1}{2/303} \right) (k[C]_0 + k_1) t \quad (24-2)$$

شیب‌های منحنی‌های $\text{Log}([A]_0 - [P])$ 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 (شکل ۲-۶). در عمل می‌توان $\text{Log}[P]$ (یا لگاریتم جذب) را به صورت تابعی از زمان رسم کرد. در این صورت خطوط مستقیمی با شیب‌های مثبت به دست می‌آید که از آنها در رسم منحنی درجه‌بندی می‌توان استفاده کرد.

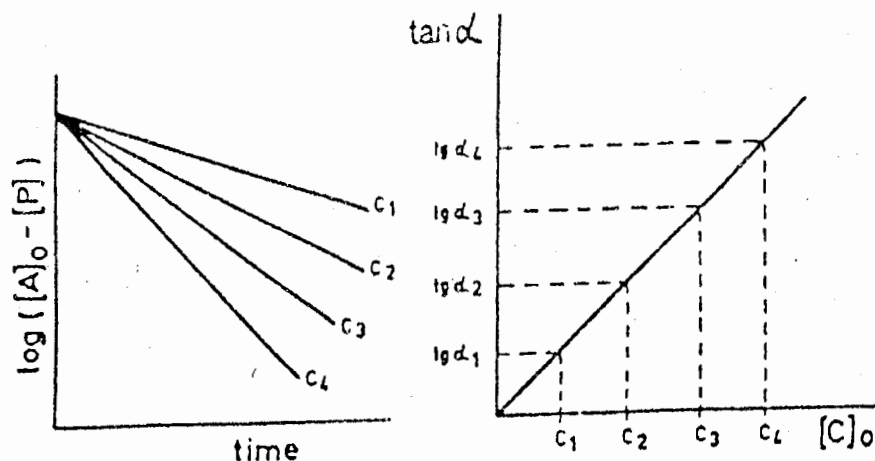
۲-۷-۱-۲-۲ روش زمان ثابت

از معادله (۲۲-۲) و با فرض اینکه Δt مقدار ثابتی است داریم:

$$\text{Ln} \frac{[A]_1}{[A]_2} = \Delta(\text{Ln}[A]) = k'[C] + k_1 \quad (25-2)$$

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

اگر واکنش به جای از بین رفتن A توسط اطلاعات مربوط به محصول واکنش (P)، دنبال شود و اگر $t_{1/2}$ باشد آنگاه $[A]_1 = [A]_0$ و $[A]_2 = [A]_0 - [P]$ بوده و:



شکل (۲-۶): روش تانژانسی

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]} = k'[C]_0 + k_1 \quad (2-26)$$

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

۲-۷-۱-۲-۳- روش زمان متغیر

با فرض اینکه ΔA ثابت باشد، از معادله (۲۲-۲) نتیجه می‌شود:

$$\frac{1}{\Delta t} = k''[C]_0 + k_1' \quad (2-27)$$

که در آن $k'' = \frac{k_1}{\Delta(\ln[A])}$ و $k_1' = \frac{k}{\Delta(\ln[A])}$ 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 $\frac{[A]_1}{[A]_2}$ در

معادله (۲۲-۲) برابر با e باشد، در این صورت:

$$\frac{1}{t_e} = k[C] + k_i \quad (28-2)$$

در این رابطه، t_e ، زمان مورد نیاز است تا اینکه $\frac{[A]_1}{[A]_2}$ برابر با e گردد. رابطه فوق در این حالت اساس اندازه-گیری کاتالیزور است [۸۸].

۲-۷-۲- روشهای اندازه‌گیری بر پایه تغییر سرعت واکنشهای کاتالیز شده در محلول

کاربرد مهم گسترش روشهای تجزیه‌ای بر پایه تغییر سرعت واکنشهای کاتالیز شده، در اندازه‌گیری گونه-های آلی است. تغییر سرعت واکنشهای کاتالیز شده، با این گونه‌ها امکان دستیابی به حدتشخیص‌های پایین و حساسیت‌های بالا را در روشهای کاتالیزوری برای گونه‌هایی که معمولاً از نظر شیمیایی غیرکاتالیزوری‌اند فراهم می‌سازد. تأثیر گونه‌های مختلف در تغییر اثرات کاتالیزوری و استفاده تجزیه‌ای آنها به ویژه در مورد سیستمهای کاتالیز شده با یونهای فلزی مورد توجه قرار گرفته است.

روشهای تجزیه‌ای مبتنی بر تغییر سرعت واکنشها بر اساس دو پدیده متضاد زیر هستند:

(۱) بازداری

(۲) فعالسازی

هر کدام از این پدیده‌ها می‌توانند برای اندازه‌گیری گونه تنبیر دهنده سرعت یا در برخی موارد برای افزایش حساسیت در اندازه‌گیری خود کاتالیزور فلزی بکار روند.

۲-۷-۲-۱- بازداری

بازدارنده‌ها گونه‌های شیمیایی هستند که با کاتالیزور ترکیب می‌شوند تا برخی از انواع کمپلکسها را تشکیل دهند. این کمپلکس می‌تواند اثر کاتالیزوری کمتری نسبت به یون فلزی آزاد اعمال نماید (بازداری جزئی^۱) یا اینکه تشکیل کمپلکس کاتالیزور را کاملاً غیرفعال می‌سازد (بازداری کامل^۲).

در هر دو حالت تأثیر بر روی سرعت واکنش متناسب است با غلظت بازدارنده و می‌تواند برای اندازه‌گیری آن بکار رود. روشی که معمولاً برای نشان دادن کاهش سرعت واکنش در سیستمهایی که حاوی مقادیر ثابتی از کاتالیزور هستند بکار می‌رود که شامل اضافه کردن سفادیری از بازدارنده‌ها برای بدست آوردن منحنیهای کالبراسیون از طریق روش سرعت اولیه یا روش تانژانت می‌باشد. این روش حد تشخیص نسبتاً خوبی دارد اما

^۱ - Partial Inhibition

^۲ - Total Inhibition

دامنه خطی غلظت‌های قابل اندازه‌گیری محدود است. مثالهایی از این روش شامل اندازه‌گیری اتیلن دی آمینو- N',N',N,N -تترا استیک اسید (EDTA) در سطح 10^{-6} مولار و همچنین آمینواسیدهای (گلیسین، DL-سیرین، DL-فنیل آلانین، DL-گلوتامیک اسید و L-آرجینین)، می‌باشد. اندازه‌گیری EDTA بر اساس بازداري کلی آن در اثر کاتالیزوری یونهای منگنز بر روی واکنش شناساگر پیریدات با مالاجیت سبز^۱ استوار است. اندازه‌گیری آمینواسیدها بر اساس بازداري جزئی آنها بوسیله تشکیل کمپلکس ۱:۱ بین مس (کاتالیزور) و آن آمینواسید می‌باشد. کمپلکس تشکیل شده فعالیت کاتالیزوری کمتری از خود مس بر روی واکنش اکسیداسیون پیروکتکول بنفش با هیدروژن پراکسید دارد.

۲-۷-۲-۲-فعالسازی

فعالسازی یک اصلاح اثر کاتالیزوری است که از دیدگاه تجزیه‌ای باعث حساسیت بهتر و حد تشخیص پایین‌تری در یک اندازه‌گیری کاتالیزوری می‌شود. در کاتالیز هموزن یک فعال‌کننده به صورت یک گونه شیمیایی تعریف می‌شود که واکنش شیمیایی را کاتالیز نمی‌کند ولی حضورش باعث افزایش قابل توجهی در سرعت واکنش می‌شود. فعال‌کننده‌ها بسته به نقش کاتالیزور، بر همکنش فعال‌کننده- کاتالیزور و مرحله‌ای از واکنش که بواسطه حضور فعال‌کننده متأثر می‌شود به سه گروه طبقه‌بندی می‌شوند:

- ۱- فعال‌کننده‌هایی که بر روی برهمکنش کاتالیزور- واکنشگر مؤثرند.
 - ۲- فعال‌کننده‌هایی که در تولید دوباره کاتالیزور شرکت می‌کنند.
 - ۳- فعال‌کننده‌هایی که بطور غیرمستقیم در فرایندهای کاتالیزوری اثر می‌گذارند.
- به عنوان مثال می‌توان از افزایش $2,2'$ -بای پیریدین^۲ که ۵۰۰۰ برابر حساسیت اندازه‌گیری نقره را بر اساس اثر کاتالیزوری آن بر روی واکنش اکسیداسیون سولفالیلنیک اسید^۳ بوسیله پرسولفات افزایش می‌دهد و یا منگنز که در حضور نیتریلوتری استیک اسید^۴ (NTA) در ناحیه ۴۰-۴ نانوگرم قابل اندازه‌گیری است ولی در غیاب آن در ناحیه ۲-۰/۱ میکروگرم می‌تواند اندازه‌گیری شود، نام برد.

^۱ - Malachite Green

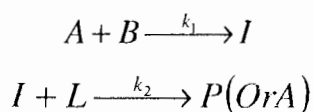
^۲ - $2,2'$ - Bipyridine

^۳ - Sulfanilic Acid

^۴ - Nitrilotriacetic Acid

۲-۷-۳- اندازه‌گیری بر اساس زمان القائی

اندازه‌گیری بر اساس مدت زمان القائی می‌تواند برای برخی از واکنشهای کاتالیزوری که در آنها فاصله زمانی بین مخلوط کردن واکنشگرها و ظاهر شدن تغییر در ترکیب شیمیایی سیستم است بکار گرفته شود. برای مثال واکنش آهسته ردوکس شامل هالوژنها در حالت‌های اکسایش مختلف زمان القائی نشان می‌دهد. لندولت نخستین کسی بود که این رفتار را مشاهده کرد و این روش اندازه‌گیری اثر لندولت نامیده شد. یک طرح ساده و عمومی برای واکنشهای لندولت می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:



که در آن $k_1 < k_2$ است. بدلیل تفاوت سرعت دو واکنش، محصول I تنها وقتی می‌تواند تشخیص داده شود که واکنشگر L (واکنشگر لندولت) مصرف شده باشد. اگر یک کاتالیزور بتواند انرژی فعالسازی واکنش بین گونه‌های I و L را کاهش دهد، مدت زمان القایی می‌تواند برای تخمین غلظت کاتالیزور بکار رود. در بیشتر موارد رابطه زیر اساس اندازه‌گیری کاتالیزور را تشکیل می‌دهد.

$$[C]_0 = \frac{1}{t_{ip}} \quad (2-29)$$

که در این رابطه $[C]_0$ ، غلظت کاتالیزور و t_i ، مدت زمان القائی است [۸۵].

۲-۹- عوامل مؤثر بر سرعت واکنشها

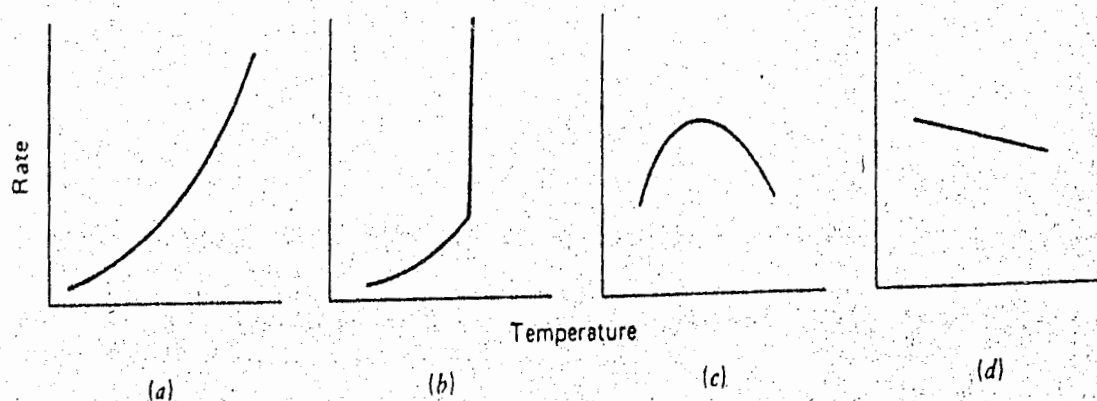
۲-۹-۱- اثر دما

اثر دما بر سرعت واکنشها یا ثابت‌های سرعت واکنشهای مختلف، متفاوت می‌باشد (شکل ۲-۷). منحنی a نشان دهنده وابستگی دمایی آرنیوس^۱ سرعت واکنش می‌باشد. این مورد از رایجترین موارد می‌باشد و مورد بحث قرار می‌گیرد. منحنی b در واکنشهای انفجاری^۲، منحنی c در واکنشهایی از قبیل هیدروژناسیون کاتالیتیکی و واکنشهای آنزیمی و منحنی d در واکنش NO یا O_۲ مشاهده می‌شود. منحنی‌های b تا d وابستگی دمایی ضد آرنیوسی^۳ را نشان می‌دهند و بیانگر مکانیسم‌های چند مرحله‌ای یا مکانیسم‌هایی که با افزایش دما تغییر می‌کنند، می‌باشند.

^۱ - Arrhenius Temperature Dependence

^۲ - Explosive Reaction

^۳ - Anti - Arrhenius



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

در حالت عمومی (منحنی a) سرعت واکنش با فاکتور ۲ تا ۳ به ازاء 10°C افزایش دما، افزایش می‌یابد. نتایج تجربی نشان می‌دهند که تابعیت سرعت واکنش با دما در این مورد، از رابطه آرنیوس تبعیت می‌کند:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (۳۰-۲)$$

که در آن R ثابت عمومی گازها، k ثابت سرعت و E_a انرژی فعالسازی می‌باشد. با انتگرال گیری از رابطه (۳۰-۲) خواهیم داشت:

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + A \quad \text{یا} \quad k = Ae^{-E_a/RT} \quad (۳۱-۲)$$

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

۲-۹-۲- اثر غلظت واکنشگرها

یکی از مهمترین مراحل در مطالعات سینتیکی، تعیین اجزایی از واکنش می‌باشد که فعال سینتیکی^۱ هستند. گونه فعال سینتیکی ماده‌ای است که در اثر تغییر غلظت آن، سرعت واکنش تغییر می‌کند. وابستگی

^۱ - Kinetically Active

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.

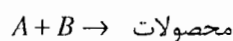
۲-۹-۳- اثر حلال

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

- ۱- با افزایش ثابت دی الکتریک حلال، سرعت واکنش بین دو یون با بار مشابه افزایش می‌یابد.
- ۲- با افزایش ثابت دی الکتریک 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 دی الکتریک افزایش می‌یابد.
- ۴- سرعت واکنش بین یک یون و یک محلول خنثی، با تغییر ثابت دی الکتریک حلال تغییر محسوس نمی‌کند [۹۰].

۲-۹-۴- اثر قدرت یونی^۱

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



در حلال آب و در C ۲۵ می‌توان نوشت:

$$\text{Log} k = \text{Log} k_0 + 1.02 Z_A Z_B I^2 \quad (32-2)$$

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:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^n C_i Z_i^2 \quad (33-2)$$

C_i غلظت مولار یون i است.

با توجه به معادله (۳۲-۲) مشاهده می‌شود که اثر قدرت یونی در ثابت سرعت به مقادیر بار واکنش دهنده و علامت بارها بستگی دارد. مقدار ثابت سرعت با افزایش نیروی یونی در مورد واکنشهای بین یونهای با بار

^۱ - Ionic Strength

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 [۹۱].

فصل سوم: بخش تجربی

۳-۱- اندازه‌گیری سینتیکی- اسپکتروفوتومتری تیوسیانات با استفاده از اثر بازداری آن بر

روی واکنش پریدات با متاکرزول پرپل

۳-۱-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز

مواد مورد استفاده در این پروژه همگی محصول شرکت مرک^۱ بوده و دارای خلوص تجزیه‌ای می‌باشند. مواد شیمیایی مورد استفاده همراه با فرمول شیمیایی آنها در جدول (۳-۱) آمده است.

جدول ۳-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه

فرمول	ماده
$C_{21}H_{18}O_5S$	متاکرزول پرپل ^۲
HCl	هیدروکلریک اسید
KBr	پتاسیم برمید
KSCN	پتاسیم تیوسیانات
$NaIO_4$	سدیم پریدات

^۱ - Merk

^۲ - Meta Cresol Purple

۳-۱-۲- تهیه محلولهای مورد استفاده

محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر پتاسیم تیوسیانات از انحلال ۰/۱۷۰۶ گرم از نمک تیوسیانات پتاسیم در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. محلولهای بکار رفته در آزمایشهای مختلف، روزانه از رقیق کردن محلول اصلی^۱ تهیه می‌شدند.

محلول ۰/۹۰ مولار هیدروکلریک اسید از رقیق‌سازی ۸/۲۹ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ تجارتي (شرکت مرک) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد.

محلول ۰/۰۲۰ مولار پتاسیم برمید از حل کردن ۰/۲۳۸۰ گرم از نمک پتاسیم برمید در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد.

محلول ۰/۰۵۰ مولار سدیم پیریدات از انحلال ۱/۰۷۲۱ گرم از نمک پیریدات سدیم در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد.

محلول $2/6 \times 10^{-4}$ مولار متاکرزول پرپیل از انحلال ۰/۰۱۰ گرم از این ماده در ۲۰ میلی‌لیتر الکل و سپس رقیق کردن آن با آب مقطر در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد.

۳-۱-۳- دستگاههای مورد استفاده

برای ثبت طیف مرئی - ماوراء بنفش و اندازه‌گیری جذب در یک طول موج ثابت از یک اسپکتروفوتومتر مرئی - ماوراء بنفش شیمادزو^۲ مدل UV-۱۶۰ با یک جفت سل کوارتزی ۱ سانتیمتری استفاده شد. برای ثابت نگه داشتن دما از حمام آب ترموستات دار n-BIOTEK, INC مدل NB-۳۰۱ استفاده شد. یک کرومومتر برای ثبت زمان واکنش استفاده شد.

۳-۱-۴- رسم طیف جذبی

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

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری به ترتیب ۱/۰ میلی‌لیتر متاکرزول پرپیل $2/6 \times 10^{-4}$ مولار، ۱/۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۹۰ مولار، ۱/۳ میلی‌لیتر پتاسیم برمید ۰/۰۲۰ مولار و ۰/۵۰ میلی‌لیتر تیوسیانات ۵/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر افزوده و به حجم رسانده شد. پس از هم زدن محلول

^۱ - Stock Solution

^۲ - Shimadzu

۲/۰ میلی لیتر از آن به سل منتقل شده و ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول سدیم پیریدات ۰/۰۵۰ مولار توسط میکروپیپت به آن اضافه شد. با افتادن آخرین قطره، پیریدات کرنومتر روشن گردید و در عرض ۱۰ ثانیه محتویات سل هم زده و به دستگاه منتقل شد و در محدوده طول موجی ۶۰۰ - ۴۰۰ نانومتر ۷ طیف جذبی متوالی که مدت زمان هر کدام ۱۵ ثانیه بود ثبت گردید. برای گرفتن طیف جذبی از محلول شاهد نیز به شکل فوق عمل شد با این تفاوت که تیوسیانات اضافه نگردید. طیفهای حاصل در شکل (۱-۳) آمده است. مقایسه دو طیف شاهد و نمونه نشان می دهد که حضور یون تیوسیانات در نمونه باعث ثابت ماندن جذب برای مدت زمانی می شود که به آن زمان القایی (lip) گویند. مطالعات بیشتر نشان داد که زمان القایی به صورت خطی با افزایش غلظت تیوسیانات افزایش می یابد.

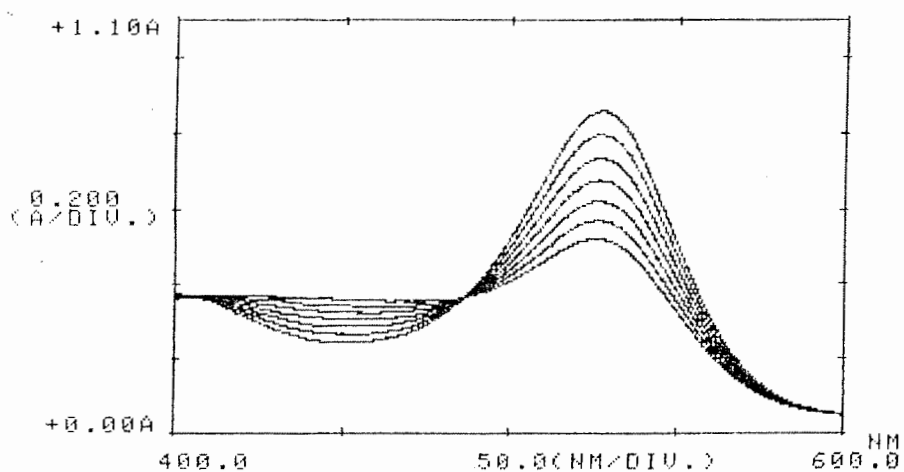
۳-۱-۵- روش کار

در تمام اندازه گیریهای انجام شده در این پروژه از محلولهای شاهد و نمونه استفاده گردید. کلیه محلولها و ظروف مورد استفاده قبل از هر آزمایش، در حمام آب $25/0^{\circ}\text{C}$ قرار می گرفت برای ساختن محلول نمونه و شاهد به ترتیب زیر عمل شد:

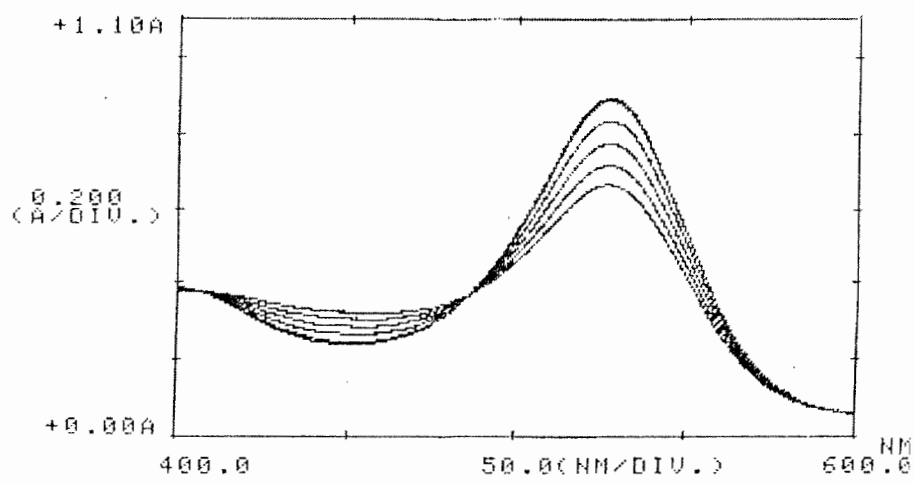
به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب حجمهای مشخصی از متاکرزول پرپل، هیدروکلریک اسید، پتاسیم برمید و تیوسیانات اضافه گردید. محلول حاصل توسط آب مقطر تا حجم ۱۰ میلی لیتر رقیق شد. پس از هم زدن و یکنواخت کردن محلول ۲/۰ میلی لیتر از آن توسط پیپت به سل دستگاه منتقل شد. آنگاه ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول سدیم پیریدات توسط میکروپیپت به آن افزوده و با افتادن آخرین قطره پیریدات کرنومتر روشن گردید. ظرف مدت ۱۰ ثانیه محلول داخل سل هم زده و به دستگاه منتقل شد و تغییرات جذب در برابر آب مقطر در طول موج ۵۲۵ نانومتر در زمان ۱۰ تا ۱۰۰ ثانیه پس از شروع واکنش ثبت شد. برای تهیه محلول شاهد و اندازه گیری تغییرات جذب آن مانند روش فوق عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد تیوسیانات افزوده نمی شد.

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

به منظور دستیابی به بهترین حساسیت و حد تشخیص، نیاز بود که پارامترهای مختلفی که بر روی سرعت واکنش و در نتیجه زمان بازداری تیوسیانات بر واکنش پیریدات با متاکرزول پرپل دخالت دارند بهینه شوند. پارامترهایی که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:



(الف)



(ب)

شکل (۱-۳): طیف جذبی سیستم واکنش

شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۰۹۰ مولار، متاکرزول پرپل $۲/۶ \times 10^{-5}$ مولار، سدیم پریدات $۲/۵ \times 10^{-3}$ مولار، پتاسیم برمید $۲/۶ \times 10^{-3}$ مولار، دمای ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، فاصله زمانی بین ثبت هر طیف ۱۵ ثانیه می باشد. الف) در غیاب تیوسیانات ب) در حضور ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات

۱- غلظت هیدروکلریک اسید

۲- غلظت پریدات

۳- غلظت برمید

۴- غلظت متاکرزول پرپیل

۵- اثر دما

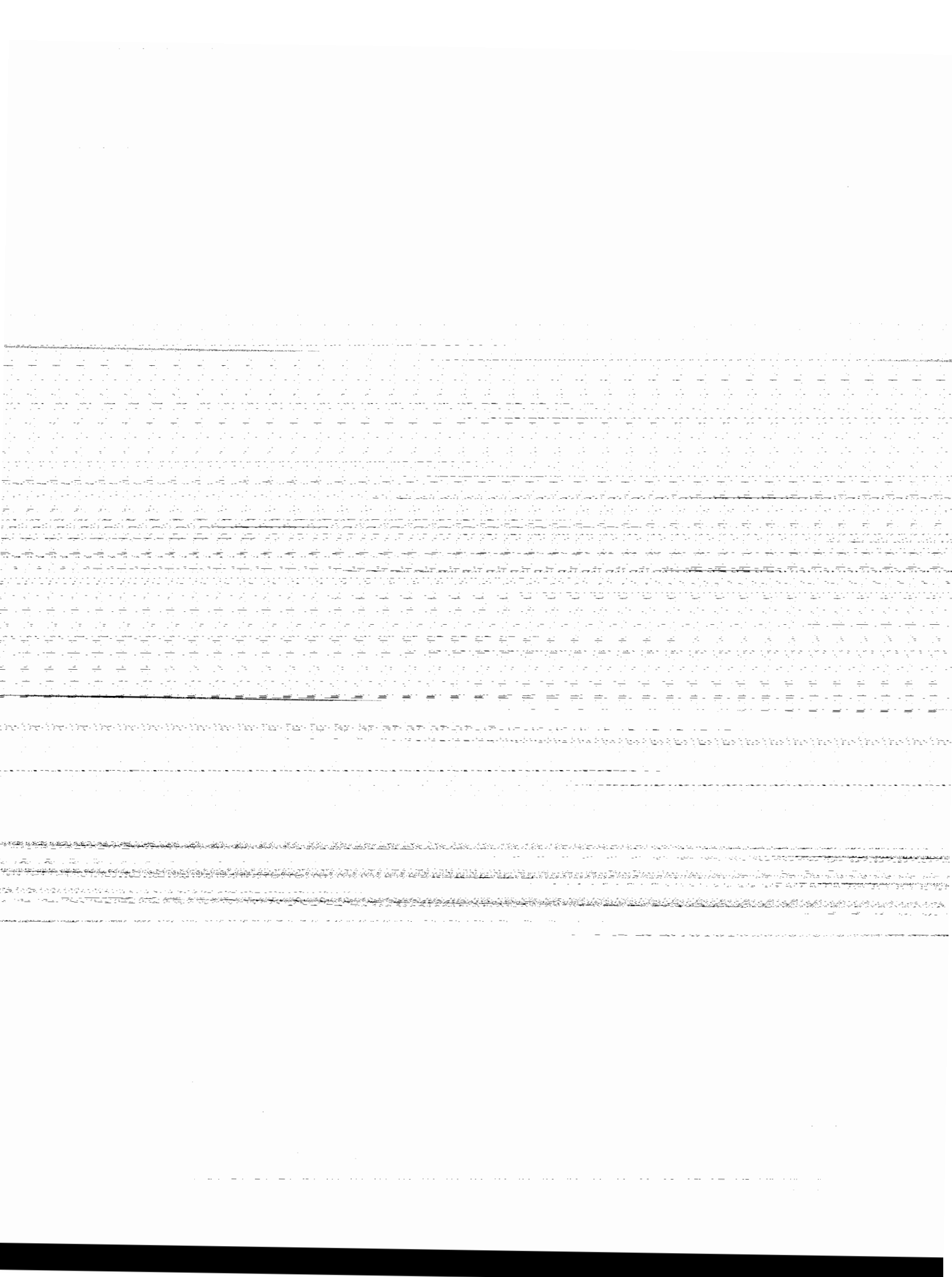
۶- اثر قدرت یونی

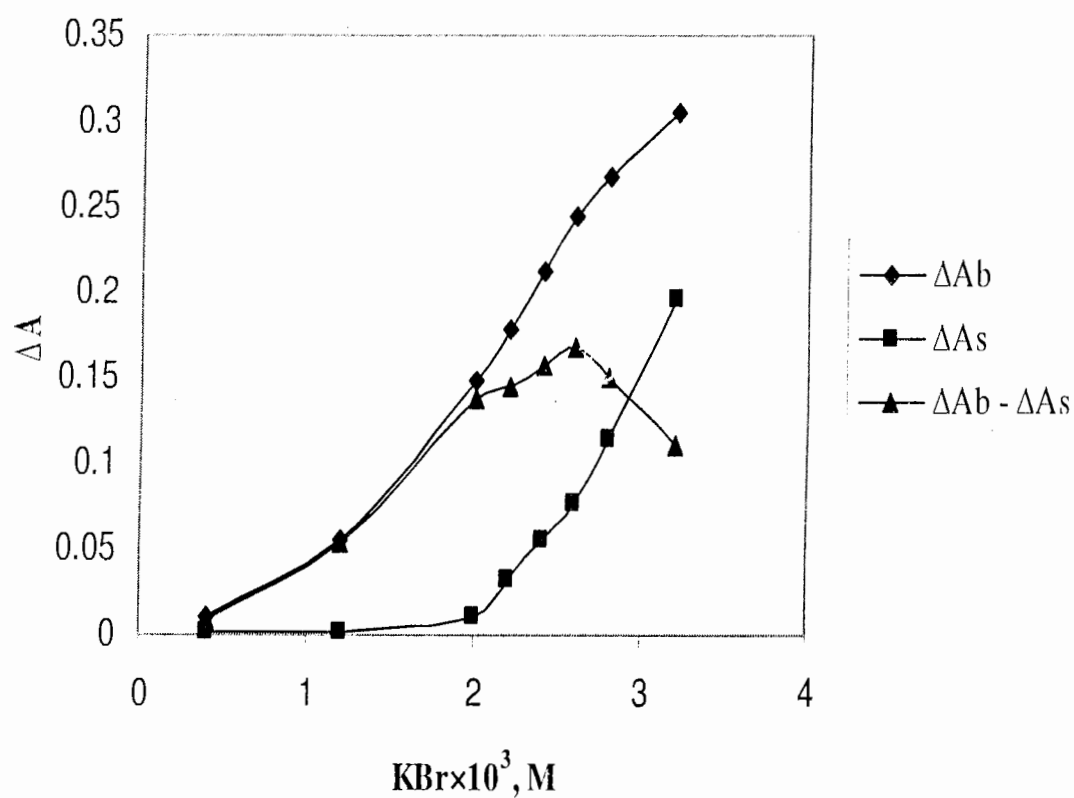
برای بهینه کردن متغیرهای موثر در واکنش از روش یک متغیر در یک زمان استفاده شد. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتری که بایستی بهینه شود تغییر داده می‌شد. برای بهینه سازی پارامترهای غلظتی حجمهای مختلفی از محلول گونه مورد نظر با غلظت مشخص و ثابت به مخلوط واکنش اضافه گردیده و جهت ثابت ماندن حجم کلی محلول میزان آب مقطر به تناسب تغییر داده می‌شد. به منظور اطمینان از صحت اندازه‌گیریها، هر اندازه‌گیری سه مرتبه تکرار می‌شد و کمیت مورد اندازه‌گیری در بهینه کردن فاکتورهای فوق اختلاف تغییرات جذب محلولهای شاهد و نمونه ($\Delta A_p - \Delta A_s$) در فاصله زمانی ۱۰۰-۱۰ ثانیه پس از شروع واکنش بود.

۳-۱-۷- بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید

برای بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید بر روی سیگنال کل (اختلاف تغییر جذب شاهد و نمونه) به ترتیب زیر عمل شد:

برای تهیه محلول نمونه به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری به ترتیب ۱/۰ میلی‌لیتر متاکرزول پرپیل $10^{-4} \times 2/6$ مولار، حجمهای مختلفی از هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار، ۱/۰ میلی‌لیتر پیتاسیم برمید ۰/۰۲۰ مولار و ۰/۵۰ میلی‌لیتر تیوسیانات ۵/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد و پس از هم زدن و یکنواخت کردن محلول ۲/۰ میلی‌لیتر از آن توسط پیپت به سل منتقل گردید. آنگاه ۰/۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۵۰ مولار سدیم پریدات توسط میکروپیپت به آن اضافه شد و با افتادن آخرین قطره سدیم پریدات کرومومتر روشن گردید. ظرف مدت ۱۰ ثانیه محتویات داخل سل هم زده و به دستگاه منتقل شد و تغییرات جذب در برابر آب مقطر در زمان ۱۰۰ - ۱۰ ثانیه پس از شروع واکنش در طول موج ماکزیمم ۵۲۵ نانومتر ثبت شد. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل گردید با این تفاوت که تیوسیانات اضافه نمی‌گردید. نتایج حاصل از این





شکل (۳-۴): بررسی اثر غلظت پتاسیم برمید بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد
شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۰۹۰ مولار، متاکرزول پرپیل $۲/۶ \times 10^{-5}$ مولار، سدیم پیریدات $۲/۵ \times 10^{-2}$ مولار،
تیوسیانات ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر، دمای ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، طول موج ۵۲۵ نانومتر و فاصله زمانی ۱۰-۱۰۰
ثانیه پس از شروع واکنش.

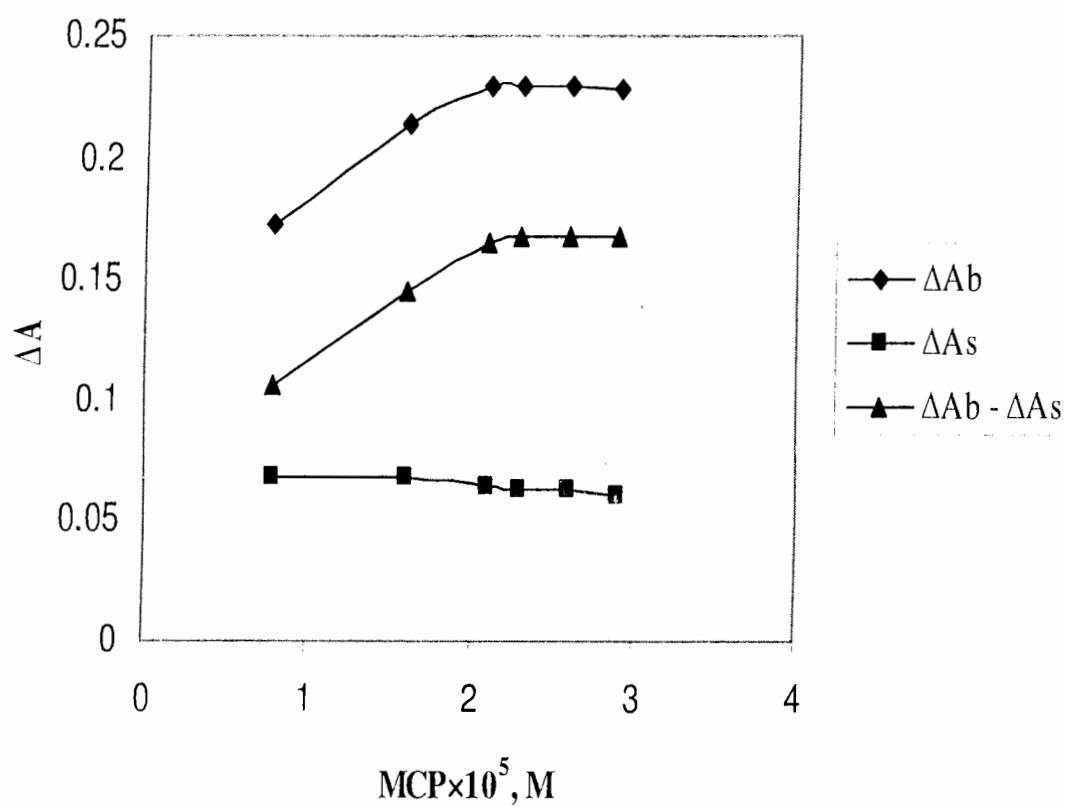
۳-۱-۱۰- بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپل

برای بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپل بر روی سیگنال کل به شکل زیر عمل شد:

در یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری محلول نمونه با ریختن به ترتیب، حجمهای مختلفی از متاکرزول پرپل $10^{-4} \times 2/6$ مولار، ۱/۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۹۰ مولار، ۱/۰ میلی‌لیتر پتاسیم برمید ۰/۰۲۶ مولار و ۰/۵۰ میلی‌لیتر تیوسیانات ۵/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر و سپس به حجم رساندن آن با آب مقطر تهیه شد. پس از هم زدن ۲/۰ میلی‌لیتر از محلول حاصل به سل منتقل شده و توسط میکروپیپت ۰/۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۵۰ مولار سدیم پیریدات به محلول اضافه گردید. با افتادن آخرین قطره پیریدات کرنومتر روشن شده و ظرف مدت ۱۰ ثانیه محتویات سل هم زده و داخل دستگاه گذاشته شد و تغییرات جذب محلول در برابر آب مقطر در زمان ۱۰۰-۱۰ ثانیه پس از شروع واکنش در طول موج ۵۲۵ نانومتر ثبت شد. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که تیوسیانات اضافه نگردید. نتایج بدست آمده و نمودار حاصل به ترتیب در جدول (۳-۵) و نمودار (۳-۵) آمده است. با توجه به نتایج غلظت $10^{-5} \times 2/6$ مولار MCP به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

جدول ۳-۵- بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپل بر روی سرعت واکنش

$MCP \times 10^5, M$	ΔA_b	ΔA_s	$\Delta A_b - \Delta A_s$
۰/۷۸	۰/۱۷۳	۰/۰۶۷	۰/۱۰۶
۱/۶	۰/۲۱۴	۰/۰۶۸	۰/۱۴۶
۲/۱	۰/۲۳۰	۰/۰۶۴	۰/۱۶۶
۲/۳۵	۰/۲۳۰	۰/۰۶۲	۰/۱۶۸
۲/۶	۰/۲۳۰	۰/۰۶۲	۰/۱۶۸
۲/۹	۰/۲۲۸	۰/۰۶۰	۰/۱۶۸



شکل (۳-۵): بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپل بر روی سرعت واکنش
 شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۰۹۰ مولار، سدیم پریدات $2/5 \times 10^{-3}$ مولار، پتاسیم برمید $2/6 \times 10^{-3}$ مولار، تیوسیانات
 ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر، دمای ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، طول موج ۵۲۵ نانومتر و فاصله زمانی ۱۰-۱۰۰ ثانیه پس
 از شروع واکنش.

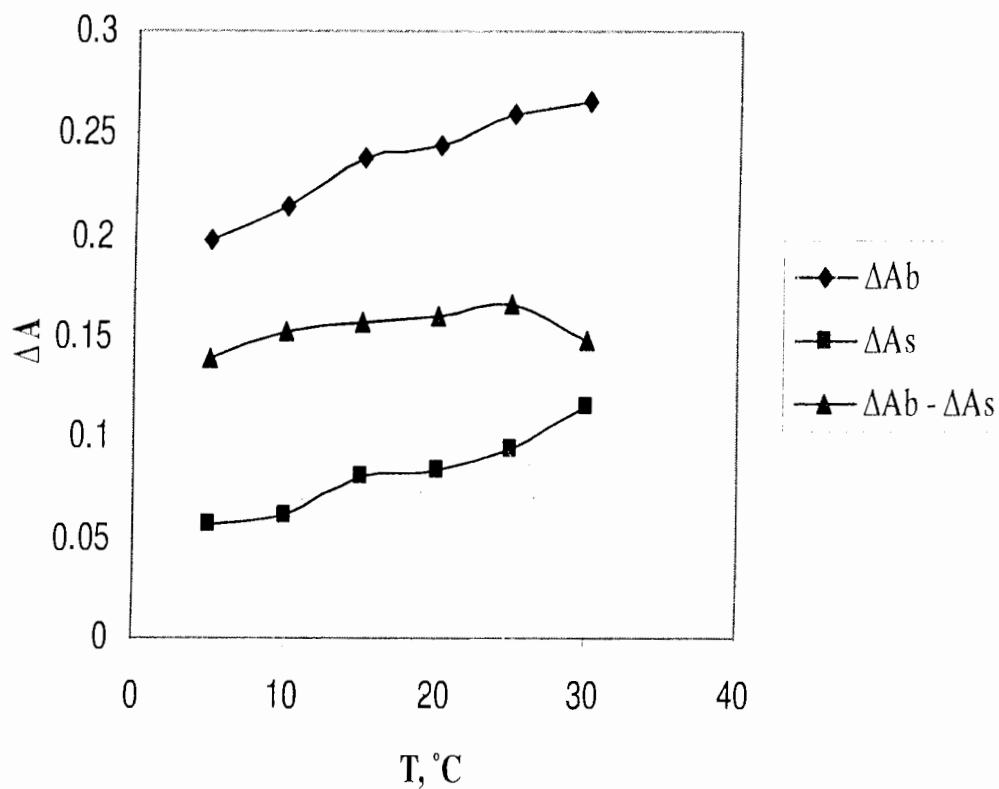
۳-۱-۱۱- بررسی اثر دما

اثر دما بر روی سرعت واکنش در محدوده دمایی 30°C - 0°C به صورت زیر بررسی شد:

برای انجام آزمایش در هر دمایی ابتدا محلولها به مدت نیم ساعت در آن دما قرار می گرفتند سپس برای تهیه محلول نمونه در آن دما به یک باطن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر متاکرزول پرپل $10^{-4} \times 2/6$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۹۰ مولار، ۱/۰ میلی لیتر پتاسیم برمید ۰/۰۲۶ مولار و ۰/۵۰ میلی لیتر تیوسیانات ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر اضافه شده و به حجم رسانده می شد. پس از هم زدن و همگن کردن محلول ۲/۰ میلی لیتر از آن به سل انتقال داده شده و ۰/۱۰ میلی لیتر از محلول سدیم پریدات ۰/۰۵۰ مولار توسط میکروپیپت به آن اضافه می شد. با افتادن آخرین قطره پریدات کرومومتر روشن می گردید و در عرض ۱۰ ثانیه محتویات سل هم زده و داخل دستگاه گذاشته می شد و تغییرات جذب محلول در برابر آب مقطر در زمان ۱۰۰-۱۰ ثانیه پس از شروع واکنش ثبت می شد. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل می شد با این تفاوت که تیوسیانات اضافه نمی گردید. نتایج کار و نمودار آن به ترتیب در جدول (۳-۶) و نمودار (۳-۶) آمده است. مطابق با نتایج بدست آمده بیشترین حساسیت در دمای 25°C بدست می آید. لذا این دما به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

جدول ۳-۶- بررسی اثر دما بر روی اختلاف تغییرات جذب محلولهای نمونه و شاهد

$T^{\circ}\text{C}$	ΔA_b	ΔA_s	$\Delta A_b - \Delta A_s$
۵	۰/۱۹۸	۰/۰۵۷	۰/۱۴۰
۱۰	۰/۲۱۴	۰/۰۶۱	۰/۱۵۳
۱۵	۰/۲۳۹	۰/۰۸۱	۰/۱۵۸
۲۰	۰/۲۴۴	۰/۰۸۴	۰/۱۶۰
۲۵	۰/۲۶۰	۰/۰۹۴	۰/۱۶۶
۳۰	۰/۲۶۵	۰/۱۱۶	۰/۱۴۹



شکل (۳-۶): بررسی اثر دما بر روی سرعت واکنش

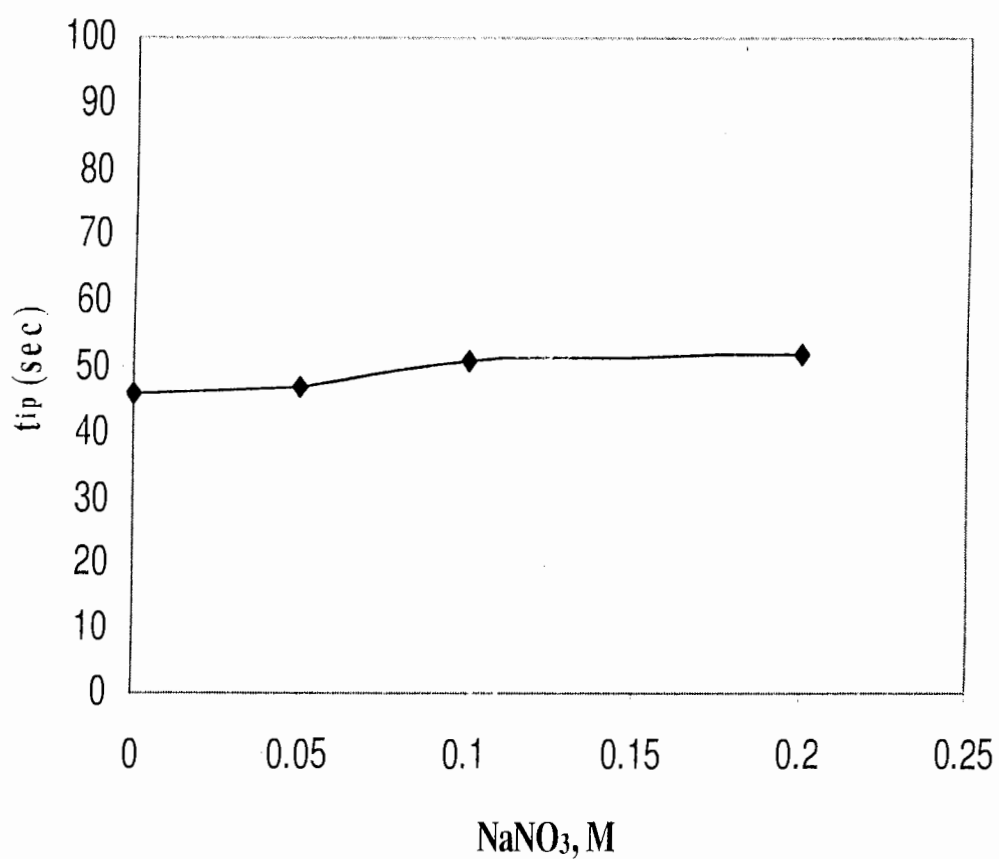
شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۰۹۰ مولار، متاکرزول پرپیل $۲/۶ \times ۱۰^{-۵}$ مولار، سدیم پیریدات $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ مولار، پتاسیم برمید $۲/۶ \times ۱۰^{-۳}$ مولار، تیوسیانات ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر، طول موج ۵۲۵ نانومتر و فاصله زمانی ۱۰۰-۱۰ ثانیه پس از شروع واکنش.

۳-۱-۱۲- بررسی اثر قدرت یونی

عامل دیگری که بر روی سرعت واکنش مؤثر بوده و در این پروژه مورد بررسی قرار گرفته است، قدرت یونی می‌باشد. نحوه کار بدین صورت بود که به محلول‌هایی که دارای غلظت‌های ۰/۰۹۰ مولار هیدروکلریک اسید، $۲/۶ \times ۱۰^{-۵}$ مولار متاکریزول پیریل، $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ مولار سدیم پریدات، $۲/۶ \times ۱۰^{-۳}$ مولار پتاسیم برمید و ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی‌لتر تیوسیانات بودند در دمای ۲۵/۰ درجه سانتی‌گراد حجم‌های متفاوتی از سدیم نیترات ۲ مولار اضافه می‌گردید و زمان بازداری از منحنی‌های جذب - زمان مطابق روش گفته شده در بخش (۳-۱-۱۵) بدست می‌آمد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های زمان بازداری در جدول (۳-۷) و نمودار (۳-۷) آورده شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که زمان بازداری تا غلظت ۰/۲۰ مولار نیترات سدیم (بیشترین مقدار آزمایش شده) مستقل از قدرت یونی می‌باشد.

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

NaNO ₃ , M	t _{ip} (sec)
۰	۴۶
۰/۰۵۰	۴۷
۰/۱	۵۱
۰/۲	۵۲



شکل (۷-۳): بررسی اثر قدرت یونی بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد
 شرایط: هیدروکلریک اسید ۰/۰۹۰ مولار، متاکرزول پرپل $۲/۶ \times 10^{-۵}$ مولار، سدیم پریدات $۲/۵ \times 10^{-۳}$ مولار، یتاسیم
 برمید $۲/۶ \times 10^{-۳}$ مولار، تیوسیانات ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر، دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد، طول موج ۵۲۵ نانومتر و
 فاصله زمانی ۱۰-۱۰۰ ثانیه پس از شروع واکنش.

۳-۱-۱۳- شرایط بهینه

با توجه به نتایج حاصل از بررسی عوامل مختلف و مؤثر در سرعت واکنش مناسب‌ترین شرایط برای تعیین و اندازه‌گیری تیوسیانات به ترتیب زیر انتخاب گردید.

دمای ۲۵/۰ درجه سانتی‌گراد

فاصله زمانی ۱۰ تا ۲۰۰ ثانیه پس از شروع واکنش، برای اندازه‌گیری تغییرات جذب

غلظت ۰/۰۹۰ مولار نسبت به هیدروکلریک اسید.

غلظت $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ مولار نسبت به سدیم پیریدات.

غلظت $۲/۶ \times ۱۰^{-۳}$ مولار نسبت به پتاسیم برمید.

غلظت $۲/۶ \times ۱۰^{-۵}$ مولار نسبت به متاکرزول پرپل.

اندازه‌گیری در طول موج ثابت ۵۲۵ نانومتر.

۳-۱-۱۴- بررسی مزاحمت‌ها

یکی از مهمترین مراحل در توسعه یک روش تجزیه‌ای، بررسی مزاحمت 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 گزینش پذیری یک روش پی برد. به همین منظور مزاحمت احتمالی تعداد زیادی از آنیونها و کاتیونها مورد بررسی قرار گرفت.

با انتخاب نمونه حاوی ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر تیوسیانات، $۲/۶ \times ۱۰^{-۵}$ مولار متاکرزول پرپل، ۰/۰۹۰ مولار هیدروکلریک اسید، $۲/۶ \times ۱۰^{-۳}$ مولار پتاسیم برمید، $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ مولار سدیم پیریدات مزاحمت احتمالی کاتیونها و آنیونها مختلف در دمای $۲۵/۰^{\circ}\text{C}$ و در طول موج ۵۲۵ نانومتر بررسی شد. در بررسی مزاحمت‌ها ابتدا میزان زمان بازداری ایجاد شده در غیاب گونه مزاحم در شرایط فوق ۵ بار تکراری اندازه‌گیری شد و انحراف استاندارد زمانهای بازداری محاسبه گردید. سپس هر یون مزاحم به میزان هزار برابر وزنی تیوسیانات وارد محیط گردید. اگر زمان بازداری اندازه‌گیری شده در این حالت در محدوده زمان بازداری اندازه‌گیری شده در غیاب گونه مزاحم $\pm 3S$ باشد به این معنا است که یون مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست و در غیر اینصورت نسبت گونه مزاحم به

تیوسیانات مرتباً کم می‌شد تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسیها در جدول (۸-۳) آمده است.

جدول ۸-۳- بررسی اثر گونه های خارجی و نسبت آنها در محیط واکنش

حد مجاز (نسبت وزنی گونه مورد بررسی به تیوسیانات)	گونه مورد بررسی
۱۰۰۰	$Na^+, K^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Li^+, Sr^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}$
۵۰۰	MoO_4^{2-}
۳۰۰	Hg^{2+}
۱۰۰	$Mn^{2+}, NO_2^-, Fe^{3+}, Ag^+$
۵۰	$Cr_2O_7^{2-}$
۱۰	S^{2-}, I^-

با توجه به نتایج فوق مشخص گردید که بسیاری از کاتیونها و آنیونها حتی هنگامی که به میزان هزار برابر وزنی تیوسیانات حضور داشتند مزاحم نبودند، تنها اثر بازداری آنیونهای I^- و S^{2-} مشاهده شد زیرا آنها نیز می‌توانستند از واکنش بی‌رنگ شدن متاکرزول پرپل جلوگیری کنند.

۳-۱۵- رسم منحنی کالیبراسیون

برای رسم منحنی کالیبراسیون به صورت زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری به ترتیب ۱/۰ میلی‌لیتر متاکرزول پرپل $10^{-4} \times 2/6$ مولار، ۱/۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۹۰ مولار، ۱/۳ میلی‌لیتر پتاسیم برمید ۰/۲۰ مولار و حجمهای مختلفی از تیوسیانات ۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر افزوده شد و محلول حاصل به حجم رسانده شد و ۲/۰ میلی‌لیتر از آن به سل منتقل گردید. سپس به محلول فوق ۰/۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵۰ مولار سدیم پیریدات اضافه شد و با افتادن آخرین قطره پیریدات کرنومتر روشن گردید. در عرض ۱۰ ثانیه

محتویات سل هم زده و داخل دستگاه گذاشته شد و طیف جذب - زمان محلول در زمان ۲۰۰-۱۰ ثانیه پس از شروع واکنش بدست آمد. از روی طیف جذب - زمان بوسیله روش گرافیکی همانگونه که در شکل (۳-۸) آمده است زمانهای بازداری ایجاد شده در غلظتهای متفاوت تیوسیانات بدست آمد و منحنی کالیبراسیون رسم شد. مشخص شد که در شرایط بهینه در دو محدوده غلظتی ۰/۲۰-۰/۲۰ و ۰/۸۰-۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات رابطه خطی بین سیگنال اندازه گیری شده (زمان بازداری) و غلظت تیوسیانات وجود دارد. نتایج بدست آمده و منحنی های کالیبراسیون به ترتیب در جداول (۳-۹) و (۳-۱۰) و نمودارهای (۳-۹) و (۳-۱۰) آمده است.

اولین معادله رگرسیون که برای محدوده غلظتی ۰/۲۰-۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر از تیوسیانات بدست آمد به صورت زیر است:

$$t_{ip} = 25.07 C_{SCN^-} + 0.323 \quad ; \quad r = 0.9980 \quad (n=7)$$

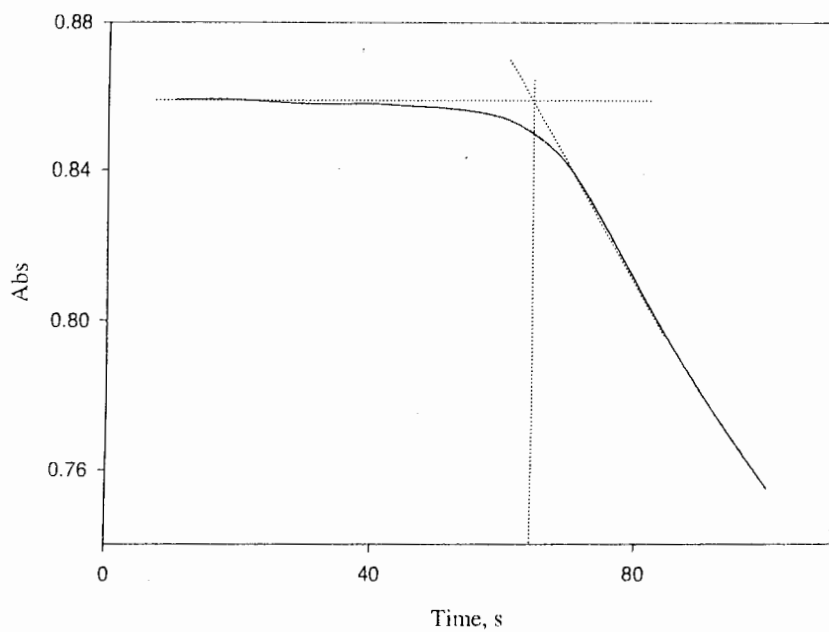
دومین معادله رگرسیون برای محدوده غلظتی ۰/۸۰-۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر از تیوسیانات به صورت زیر بدست آمد:

$$t_{ip} = 82.43 C_{SCN^-} + 32.13 \quad ; \quad r = 0.9970 \quad (n=7)$$

که در معادلات فوق t_{ip} زمان بازداری بر حسب ثانیه و C_{SCN^-} غلظت تیوسیانات بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر می باشد.

۳-۱-۱۶- حد تشخیص

حد تشخیص تجربی حداقل غلظتی است که سیگنالی تولید کند که S/N سیگنال حداقل برابر با ۳ باشد که در آن سیگنال متوسط پنج بار اندازه گیری زمان بازداری و نویز نیز انحراف استاندارد زمانهای بازداری اندازه گیری شده می باشد. با توجه به تعریف فوق حد تشخیص تجربی روش ۵/۰ نانوگرم بر میلی لیتر بدست آمد.



شکل (۳-۸): روش گرافیکی

جدول ۳-۹- زمان بازداري مشاهده شده براي غلظت‌های مختلف تیوسیانات در محدوده
 $0.20 - 2.0 \mu\text{g ml}^{-1}$

$C_{\text{SCN}^-}, \mu\text{g ml}^{-1}$	$t_{ip} (\text{sec})$
۰/۰۲۰	۴/۰
۰/۰۴۰	۱۰/۲
۰/۰۶۰	۱۵/۴
۰/۰۸۰	۲۱/۰
۰/۱۰	۲۶/۸
۰/۱۵	۳۸/۸
۰/۲۰	۴۹/۰

جدول ۳-۱۰- زمان بازداری مشاهده شده برای غلظت‌های مختلف تیوسیانات در محدوده $0.20 - 0.80 \mu\text{g ml}^{-1}$

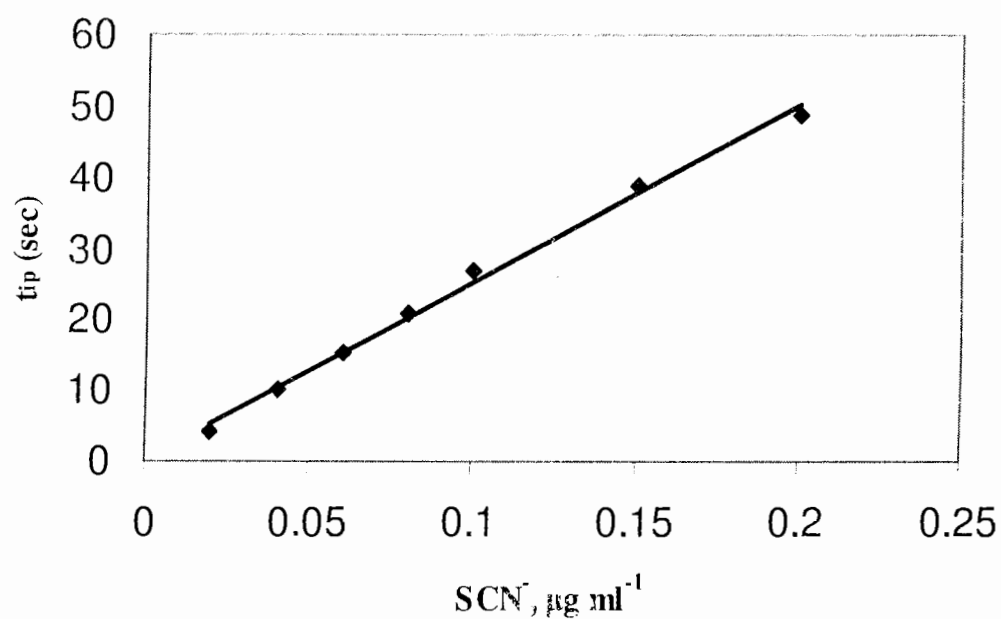
$C_{\text{SCN}^-}, \mu\text{g ml}^{-1}$	$t_{\text{ip}} (\text{sec})$
۰/۲۰	۴۹/۰
۰/۳۰	۵۷/۰
۰/۴۰	۶۵/۰
۰/۵۰	۷۳/۶
۰/۶۰	۷۸/۸
۰/۷۰	۹۲/۰
۰/۸۰	۹۸/۰

۳-۱-۱۷- دقت و صحت روش

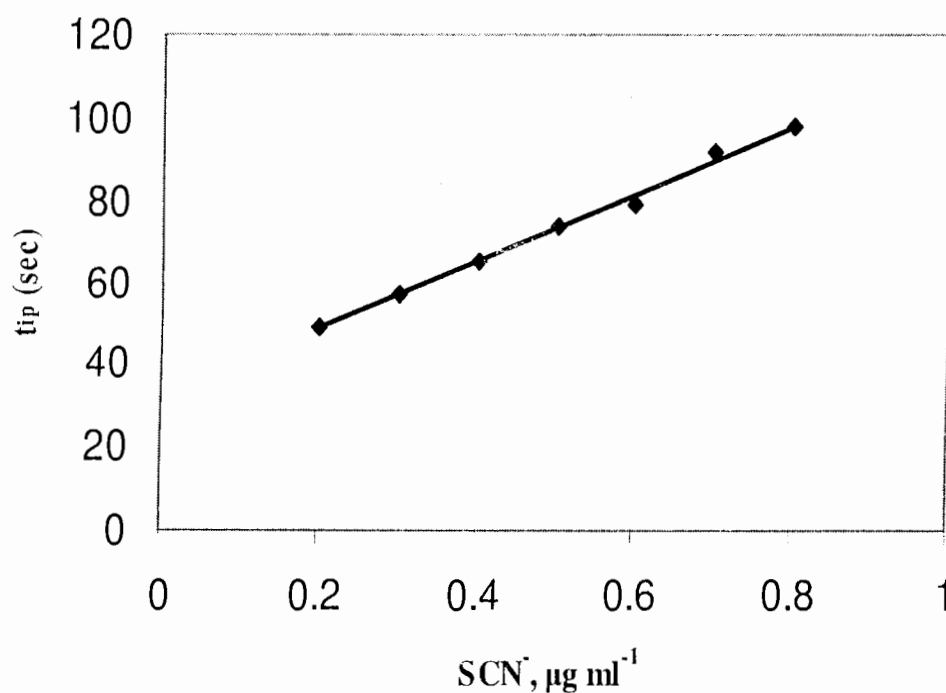
برای مطالعه دقت و صحت روش، غلظت‌های متفاوتی از تیوسیانات در محدوده خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شد و محلولهایی با غلظت شای انتخاب شده تیوسیانات و شرایط بهینه سایر اجزا ساخته شد. برای هر کدام از غلظت‌ها ۱۰ بار اندازه‌گیری تکراری انجام گردید و با استفاده از زمان بازداری اندازه‌گیری شده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون مقدار متوسط تیوسیانات معادل با زمان بازداری اندازه‌گیری شده بدست آمد و میزان انحراف استاندارد نسبی برای هر نمونه محاسبه شد. نتایج بدست آمده در جدول (۳-۱۱) آورده شده است.

۳-۱-۱۸- کاربرد روش

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



شکل (۳-۹): نمودار منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی (۰/۰۲۰-۰/۲۰) میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات شرایط: اسید کلریدریک ۰/۰۹ مولار، متاکرزول پرپیل $۲/۶ \times ۱۰^{-۵}$ مولار، پتاسیم برمید $۲/۶ \times ۱۰^{-۳}$ مولار، سدیم پیریدات $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ ، دمای ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، طول موج ۵۲۵ نانومتر و فاصله زمانی ۱۰-۲۰۰ ثانیه پس از شروع واکنش.



شکل (۳-۱۰): نمودار منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی (۰/۲۰-۰/۸۰) میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات شرایط: اسید کلریدریک ۰/۰۹۰ مولار، متاکرزول پرپیل $۲/۶ \times ۱۰^{-۵}$ مولار، سدیم پیریدات $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ مولار، بتاسیم برمید $۲/۶ \times ۱۰^{-۳}$ مولار، دمای ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، طول موج ۵۲۵ نانومتر و فاصله زمانی ۱۰-۲۰۰ ثانیه پس از شروع واکنش.

جدول ۱۱-۳- نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی

درصد بازیابی	%RSD (n=۱۰)	میزان SCN اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	میزان SCN موجود (میکروگرم بر میلی لیتر)
۹۷	۳/۷	۰/۰۵۸	۰/۰۶۰
۹۸	۲/۴	۰/۰۹۸	۰/۱۰
۱۰۲	۱/۰	۰/۵۱	۰/۵۰

۳-۱-۱۸-۱- اندازه گیری تیوسیانات در نمونه های سنتزی

برای تهیه نمونه های سنتزی از آب شهر شاهرود و آب معدنی به عنوان بافت ثابت نمونه ها استفاده گردید. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از تیوسیانات به آب شهر شاهرود و آب معدنی اضافه گردید تا نمونه های سنتزی بدست آید. این نمونه ها با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت و تیوسیانات موجود در آنها اندازه گیری شد. هر اندازه گیری پنج بار تکرار شد و در اندازه گیریها از روش افزایش استاندارد استفاده شد. نتایج حاصل از این اندازه گیری در جدول (۳-۱۲) آمده است.

۳-۱-۱۸-۲- اندازه گیری تیوسیانات در نمونه های آب دهان

برای اندازه گیری تیوسیانات در نمونه آب دهان به ترتیب زیر عمل شد:

قبل از جمع آوری نمونه های آب دهان از افراد سیگاری و غیرسیگاری ابتدا دهان این افراد با محلول اسید سیتریک ۵/۰ گرم بر لیتر (تحریک کننده بزاق) و سپس سه بار با آب مقطر شستشو داده شد. سپس آب دهان جمع آوری شده با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه برای مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ گردید. ۰/۵۰ میلی لیتر از محلول بدست آمده تا ۵۰ برابر برای شخص غیرسیگاری و تا ۲۰۰ برابر برای شخص سیگاری رقیق شد. یک میلی لیتر از این محلولها با روش پیشنهادی و با استفاده از شیوه افزایش استاندارد مورد تجزیه قرار گرفت. نتایج حاصل از این اندازه گیری در جدول (۳-۱۳) نشان داده شده است.

جدول ۳-۱۲- اندازه گیری تیوسیانات در نمونه های آب

نمونه	تیوسیانات افزوده شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	تیوسیانات اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	درصد بازایی	%RSD (n=5)
آب شهر	۰/۰۶۰	۰/۰۵۹	۹۹	۱/۷
آب شهر	۰/۱۰۰	۰/۱۰۲	۱۰۲	۲/۹
آب معدنی دماوند	۰/۳۰۰	۰/۳۰۱	۱۰۰	۱/۷
آب معدنی دماوند	۰/۵۰۰	۰/۵۰۷	۱۰۱	۱/۲

جدول ۳-۱۳- اندازه گیری تیوسیانات در آب دهان افراد سیگاری و غیرسیگاری

نمونه آب دهان	تیوسیانات افزوده شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	تیوسیانات اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	درصد بازایی	%RSD (n=5)	تیوسیانات موجود در نمونه (mol ⁻¹) روش پیشنهادی
غیر سیگاری (زن)	-	۰/۰۲۶	-	۳/۸	$2/24 \times 10^{-4}$
	۰/۰۴۰	۰/۰۶۵	۹۷/۵	۳/۱	
	۰/۰۶۰	۰/۰۸۸	۱۰۳	۳/۲	
سیگاری سنگین (مرد)	-	۰/۰۴۶	-	۴/۳	$1/59 \times 10^{-3}$
	۰/۰۲۰	۰/۰۶۷	۱۰۵	۴/۵	
	۰/۰۴۰	۰/۰۸۴	۱۵/۰	۴/۷	

۳-۲- اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفوتومتری آهن (II) با استفاده از اثر افزایشی آن بر

روی واکنش پریدات با متاکرزول پرپیل

۳-۲-۱ مواد شیمیایی مورد نیاز

مواد مورد استفاده در این پروژه همگی محصول شرکت مرک بوده و دارای خلوص تجزیه‌ای می‌باشند. مواد شیمیایی مورد استفاده همراه با فرمول شیمیایی در جدول (۳-۱۴) آمده است.

جدول ۳-۱۴- مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه

فرمول	ماده
$C_{21}H_{18}O_5S$	متاکرزول پرپیل
HCl	هیدروکلریک اسید
$(NH_4)_2 Fe (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	نمک موهر
KBr	پتاسیم برمید
KSCN	پتاسیم تیوسیانات
NaIO ₄	سدیم پریدات

۳-۲-۲- تهیه محلولهای مورد استفاده

محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر آهن (II) از انحلال ۰/۷۰۸۰ گرم از نمک موهر در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد. غلظتهایی مختلف مورد نیاز آهن (II) روزانه از رقیق کردن محلول اصلی تهیه می‌شدند.

محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر تیوسیانات از انحلال ۰/۱۷۰۶ گرم از نمک پتاسیم تیوسیانات در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. محلولهای بکار رفته در آزمایشهای مختلف، روزانه از رقیق کردن محلول اصلی تهیه می‌شدند.

محلول ۰/۵۰ مولار هیدروکلریک اسید از انحلال ۴/۱۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ تجارتي (شرکت مرک) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد.

محلول ۰/۰۲۰ مولار پتاسیم برمید از حل کردن ۰/۲۳۸۰ گرم از نمک پتاسیم برمید در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد.

محلول ۰/۰۳۰ مولار سدیم پریدات از انحلال ۰/۶۴۲۰ گرم نمک سدیم پریدات در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد.

محلول $2/35 \times 10^{-4}$ مولار متاکرزول پرپل از انحلال ۰/۰۰۹۰ گرم از این ماده در ۲۰/۰ میلی-لیتر الکل و سپس رقیق کردن آن با آب مقطر در یک بالن حجمی ۱۰۰ تهیه شد.

۳-۲-۳- دستگاههای مورد استفاده

برای ثبت طیف مرئی - ماوراءبنفش و اندازه‌گیری جذب در یک طول موج ثابت از یک اسپکتروفوتومتر مرئی - ماوراءبنفش شیمادزو مدل UV-۱۶۰ با یک جفت سل کوارتزی ۱ سانتیمتری استفاده شد. برای ثابت نگه داشتن دما از حمام آب ترموستات دار BIOTEK, INC مدل NB-۳۰۱ استفاده شد. یک کرنومتر برای ثبت زمان واکنش استفاده شد.

۳-۲-۴- رسم طیف جذبی

برای بدست آوردن طیف جذبی محلول شاهد به ترتیب زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری به ترتیب، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول تیوسیانات ۱۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۵۰ مولار هیدروکلریک اسید، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول متاکرزول پرپل $2/35 \times 10^{-4}$ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۰ مولار اضافه گردید و محلول حاصل تا حجم تقریبی ۸ میلی‌لیتر رقیق شد سپس به آن ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۳۰ مولار سدیم پریدات اضافه گردید با افتادن آخرین قطره پریدات کرنومتر روشن و محلول حاصل به حجم رسانده شد. در مدت زمان ۱۵ ثانیه محلول هم زده شد و قسمتی از آن به سل دستگاه منتقل شد و در فاصله طول موجی ۴۰۰-۶۰۰ نانومتر ۲۰ طیف جذبی متوالی که مدت زمان هر کدام ۱۵ ثانیه بود گرفته شد. همانطور که در شکل (۳-۱۱-الف) نشان داده شده از ۲۰ طیف تقریباً، ۱۲ طیف در یک مکان در طول موج ماکزیمم ۵۲۵ نانومتر ظاهر شده‌اند که این نشانگر وجود یک زمان القاء زیاد است. طیف

محللول نمونه مطابق شاهد ثبت شد با این تفاوت که به محلول فوق ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۲/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر آهن (II) اضافه شد. همانطور که در شکل (۳-۱۱-ب) نشان داده شد از ۲۰ طیف، ۸ طیف تقریباً در یک مکان در طول موج ماکزیمم ۵۲۵ نانومتر ظاهر شده‌اند که این نشانگر کاهش در زمان القاء توسط یون آهن (II) می‌باشد. غلظت یون آهن (II) متناسب با معکوس زمان القایی ایجاد شده می‌باشد. بنابراین از عکس زمان القایی (۱/tip) در طول موج ماکزیمم ۵۲۵ نانومتر به عنوان سیگنال تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری غلظت یون آهن (II) استفاده شد.

۳-۲-۵- روش کار

در تمامی بررسی‌های انجام شده در این پروژه از محلولهای شاهد و نمونه استفاده گردید کلیه محلولها و ظروف مورد استفاده قبل از هر آزمایش در حمام آب 20.0°C قرار می‌گرفت. برای ساختن محلول نمونه و شاهد به ترتیب زیر عمل شد:

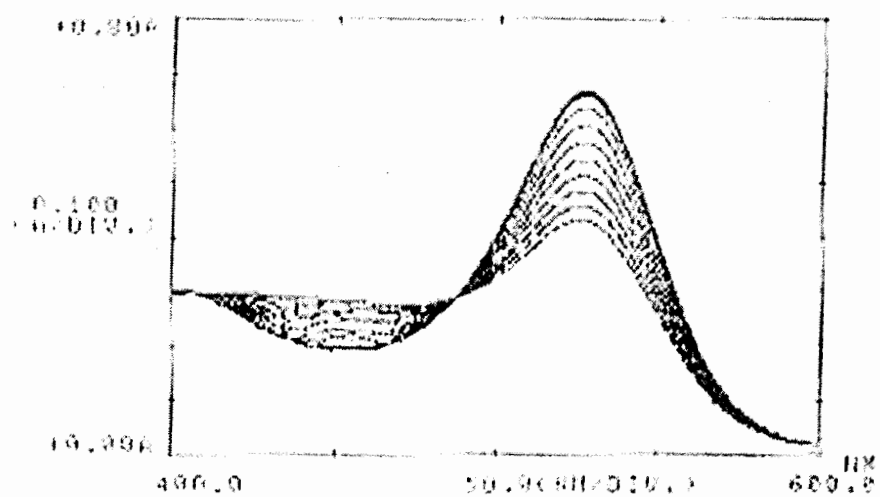
به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتر به ترتیب حجمهای مشخص از آهن (II)، پتاسیم تیوسیانات، هیدروکلریک اسید، متاکرزول پرپل و پتاسیم برمید اضافه گردید و محلول حاصل با آب مقطر تا حجم تقریبی ۸/۰ میلی‌لیتر رقیق شد. سپس به محلول فوق حجم مورد نظر از محلول سدیم پیریدات اضافه شد و با افتادن آخرین قطره پیریدات کرنومتر روشن گردید. پس از به حجم رساندن و هم زدن مقدار مناسبی از محلول به سل اسپکتروفوتومتر منتقل شده و سل داخل دستگاه قرار داده شد و تغییرات جذب محلول در برابر آب مقطر در طول موج ۵۲۵ نانومتر در زمان ۱۵ تا ۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش ثبت شد. برای تهیه محلول شاهد و اندازه‌گیری تغییرات جذب آن مانند روش فوق عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد آهن (II) اضافه نگردید.

۳-۲-۶- بررسی پارامترها و بهینه‌سازی متغیرهای موثر بر واکنش

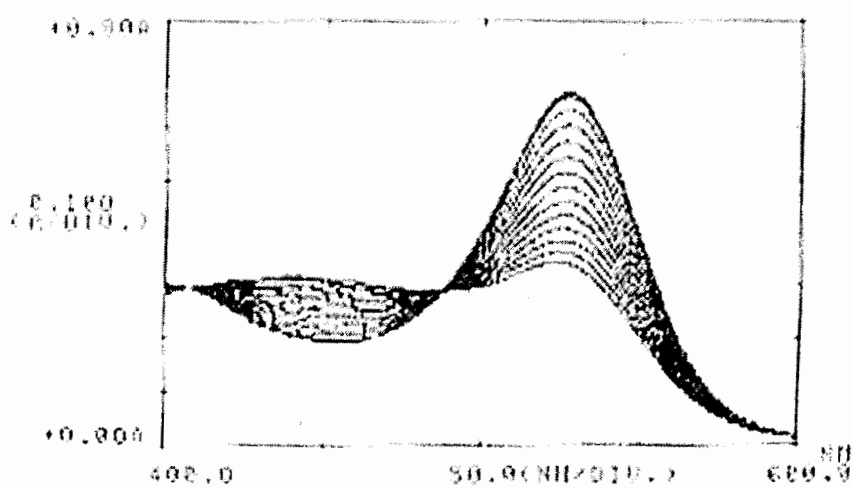
به منظور دستیابی به بهترین حساسیت و حد تشخیص، نیاز بود که پارامترهای مختلفی که بر روی سرعت واکنش و در نتیجه کاهش زمان بازداری تیوسیانات با متاکرزول پرپل دخالت دارند بهینه شوند. پارامترهایی که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

۱- غلظت هیدروکلریک اسید

۲- غلظت تیوسیانات



(الف)



(ب)

شکل (۳-۱۱): طیف جذبی سیستم واکنش

شرایط: هیدروکلریک اسید 5.0×10^{-3} مولار، تیوسیانات $1/2$ میکروگرم بر میلی لیتر، متاکرزول پرپیل 2.35×10^{-5} مولار، پتاسیم برمید 2.0×10^{-3} مولار، سدیم پریدات 3.0×10^{-3} مولار، دمای $25/0$ درجه سانتی گراد، فاصله زمانی بین ثبت هر طیف ۱۵ ثانیه می باشد. الف) در غیاب آهن (II) ب) در حضور $0/2$ میکروگرم بر میلی لیتر آهن (II)

۳- غلظت برمید

۴- غلظت پریادات

۵- لظت متاکرزول پرپل

۶- اثر دما

۷- اثر قدرت یونی

به علت اینکه متغیرهای موثر در سرعت واکنش وابستگی چندانی به یکدیگر نداشتند، از میان روشهای مختلف بهینه‌سازی، روش یک متغیر در یک زمان بکار گرفته شد. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده می‌شود. برای بهینه‌سازی پارامترهای غلظتی، حجمهای مختلفی از گونه مورد نظر به مخلوط واکنش اضافه می‌گردید و برای ثابت ماندن حجم کلی محلول میزان آب مقطر به تناسب تغییر داده می‌شد. برای اطمینان از صحت اندازه‌گیریها هر اندازه‌گیری سه مرتبه تکرار می‌شد. کمیت اندازه‌گیری شده در بهینه کردن متغیرهای فوق اختلاف تغییرات جذب محلولهای نمونه و شاهد ($\Delta A_s - \Delta A_b$) در فاصله زمانی ۱۵ تا ۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش بود.

۳-۲-۷- بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید

برای بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید بر روی سیگنال کل (اختلاف تغییر جذب محلولهای نمونه و شاهد) به ترتیب زیر عمل شد:

برای تهیه محلول نمونه به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری به ترتیب ۱/۰ میلی‌لیتر محلول آهن (II) ۲/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول تیوسیانات ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، حجمهای متفاوتی از محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول متاکرزول پرپل $10^{-4} \times 2/6$ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر از محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۰ مولار افزوده شد و با آب مقطر به حجم تقریبی ۸/۰ میلی‌لیتر رسانیده شد. سپس به محلول فوق ۱/۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۵۰ مولار سدیم پریادات افزوده شد. پس از افتادن آخرین قطره سدیم پریادات کرنومتر روشن گردید. پس از به حجم رساندن و هم زدن مقداری از محلول فوق به سل اسپکتروفومتر منتقل شد و تغییرات جذب محلول در برابر آب مقطر در زمان ۱۵ تا ۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش توسط دستگاه ثبت گردید.

برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد آهن (II) اضافه نگردید. نتایج تجربی و نمودار حاصل به ترتیب در جدول (۳-۱۵) و نمودار (۳-۱۲) آمده است. نتایج فوق نشان می‌دهد که اختلاف تغییرات جذب محلولهای نمونه و شاهد در غلظت ۰/۰۵۰ مولار هیدروکلریک اسید به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد، لذا این غلظت از هیدروکلریک اسید به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

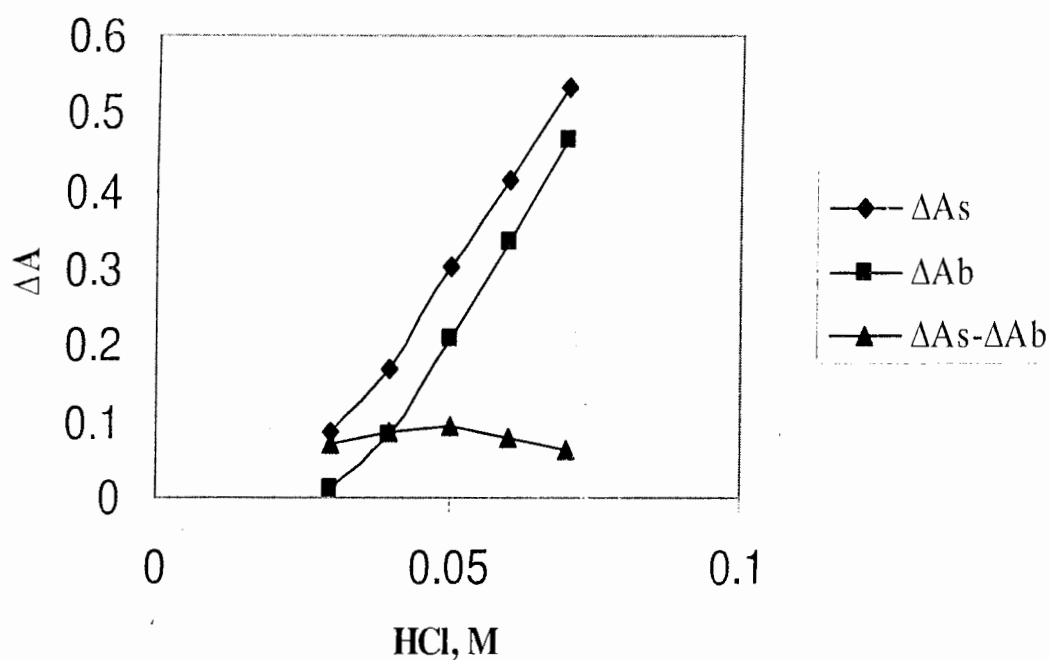
جدول ۳-۱۵- بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید بر روی اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد

HCl, M	ΔA_s	ΔA_b	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۰/۰۳۰	۰/۰۸۵	۰/۰۱۳	۰/۰۷۲
۰/۰۴۰	۰/۱۶۹	۰/۰۸۳	۰/۰۸۶
۰/۰۵۰	۰/۳۰۴	۰/۲۰۹	۰/۰۹۵
۰/۰۶۰	۰/۴۱۶	۰/۳۳۷	۰/۰۷۹
۰/۰۷۰	۰/۵۳۱	۰/۴۶۷	۰/۰۶۴

۳-۲-۸- بررسی اثر غلظت تیوسیانات

در بررسی اثر غلظت تیوسیانات بر روی سیگنال کل به شکل زیر عمل شد:

برای تهیه محلول نمونه، به ترتیب، ۱/۰ میلی لیتر محلول آهن (II) ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، حجمهای متفاوتی از محلول ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر تیوسیانات، ۱/۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۰/۵۰ مولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول متاکرزول پرپل $2/6 \times 10^{-4}$ مولار و ۱/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۰ مولار به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری افزوده شد و با آب مقطر تا حجم تقریبی ۸/۰ میلی لیتر رقیق شد. سپس ۱/۰ میلی لیتر محلول سدیم پریدات ۰/۰۵۰ مولار به آن اضافه گردید. پس از افتادن آخرین قطره سدیم پریدات کرنومتر روشن گردید. سپس محلول به حجم رسانده شد و قسمتی از آن توسط سل اسپکتروفوتومتر به دستگاه منتقل گردید و تغییرات جذب محلول در برابر آب مقطر در زمان ۱۵ تا ۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش ثبت گردید. برای



شکل (۳-۱۲): بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد
شرایط: آهن (II) ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر، تیوسیانات ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، متاکرزول پرپل $2/6 \times 10^{-5}$
مولار، پتاسیم برمید $2/0 \times 10^{-3}$ مولار، پریدات $5/0 \times 10^{-3}$ مولار، دمای ۲۰/۰ درجه سانتی گراد، طول موج ۵۲۵ نانومتر
و فاصله زمانی ۱۵ تا ۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش.

محلول شاهد نیز به ترتیب فوق عمل شد با این تفاوت که به آن آهن (II) اضافه نگردید. نتایج به دست آمده و نمودار حاصل به ترتیب در جدول (۳-۱۶) و نمودار (۳-۱۳) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد در غلظت ۱/۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر تیوسیانات به بیشترین مقدار خود می‌رسد. لذا این غلظت از تیوسیانات به عنوان غلظت بهینه در مطالعات بعدی کار گرفته شد.

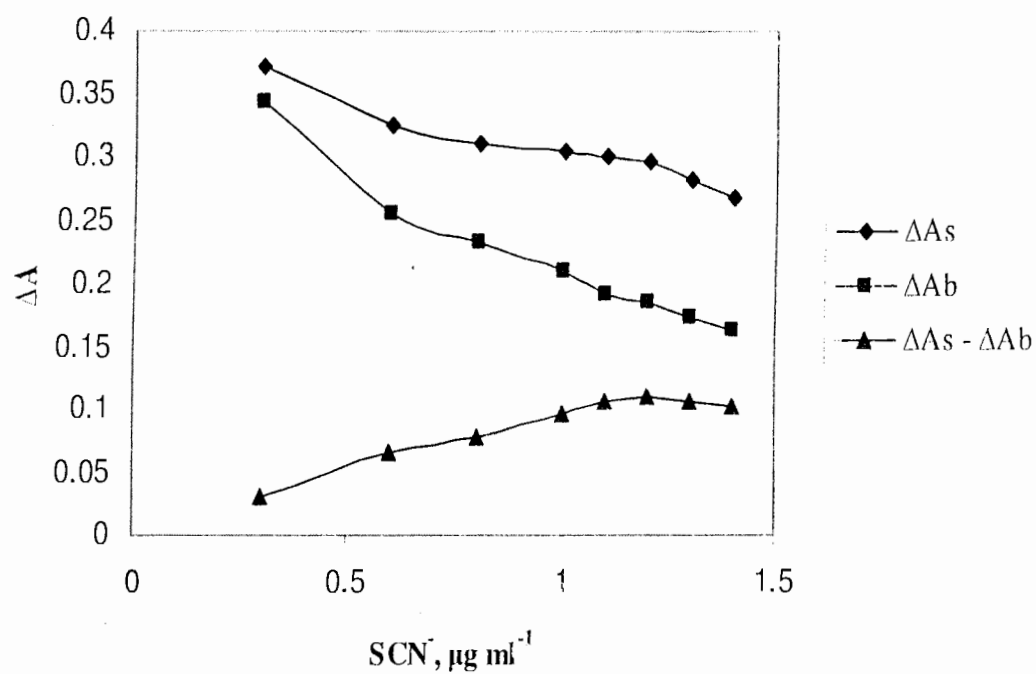
جدول ۳-۱۶- بررسی اثر غلظت تیوسیانات بر روی اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد

SCN^- , $\mu g\ ml^{-1}$	ΔA_s	ΔA_b	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۰/۳۰	۰/۳۷۲	۰/۳۴۲	۰/۰۳۰
۰/۶۰	۰/۳۲۴	۰/۲۵۵	۰/۰۶۹
۰/۸۰	۰/۳۱۰	۰/۲۳۲	۰/۰۷۸
۱/۰	۰/۳۰۵	۰/۲۱۰	۰/۰۹۵
۱/۱	۰/۲۹۹	۰/۱۹۲	۰/۱۰۷
۱/۲	۰/۲۹۵	۰/۱۸۵	۰/۱۱۰
۱/۳	۰/۲۸۱	۰/۱۷۴	۰/۱۰۷
۱/۴	۰/۲۶۷	۰/۱۶۴	۰/۱۰۳

۳-۲-۹- بررسی اثر غلظت پتاسیم برمید

به منظور بررسی اثر غلظت پتاسیم برمید بر روی اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد به صورت زیر عمل شد:

محلول نمونه در یک بائن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری توسط افزودن به ترتیب، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول آهن (II) ۲/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۱۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر تیوسیانات، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۵۰ مولار هیدروکلریک اسید، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول متاکرزول پریل $10^{-4} \times 2/6$ مولار و حجمهای مختلفی از محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۰ مولار به آن و سپس به



شکل (۳-۱۳): بررسی اثر غلظت تیوسیانات بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد
شرایط: آهن (II) ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر، هیدروکلریک اسید $5/0 \times 10^{-2}$ مولار، متاکرزول پرپیل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، پتاسیم برمید $2/0 \times 10^{-2}$ مولار، سدیم پریدات $5/0 \times 10^{-2}$ مولار، دمای ۲۰/۰ درجه سانتی گراد، طول موج ۵۲۵ نانومتر و فاصله زمانی ۱۵ تا ۲۲۰ پس از شروع واکنش.

حجم رساندن آن تا حجم تقریبی ۸/۰ میلی لیتر توسط آب مقطر تهیه شد. سپس به محلول فوق ۱/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۵۰ مولار سدیم پریdat اضافه گردید. با افتادن آخرین قطره پریdat کرنومتر روشن گردید. پس از به حجم رساندن محلول و انتقال قسمتی از محلول به سل، تغییرات جذب محلول در برابر آب مقطر در زمان ۱۵ تا ۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد ولی به آن آهن (II) اضافه نگردید. نتایج به دست آمده و نمودار آن به ترتیب در جدول (۳-۱۷) و نمودار (۳-۱۴) آمده است. مطابق با نتایج نشان داده شده اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد در غلظت $2/0 \times 10^{-3}$ مولار پتاسیم برمید به بالاترین مقدار خود می رسد لذا این غلظت از برمید به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۱۷- بررسی اثر غلظت برمید بر روی اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد

$Br^- \times 10^3, M$	ΔA_s	ΔA_b	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۰/۶	۰/۰۴۶	۰/۰۳۰	۰/۰۱۶
۱/۰	۰/۰۷۹	۰/۰۳۵	۰/۰۴۴
۱/۲	۰/۱۱۱	۰/۰۴۶	۰/۰۶۵
۱/۶	۰/۱۸۵	۰/۰۹۶	۰/۰۸۹
۱/۸	۰/۲۳۶	۰/۱۳۶	۰/۱۰۰
۲/۰	۰/۲۹۴	۰/۱۸۴	۰/۱۱۰
۲/۲	۰/۳۲۴	۰/۲۳۰	۰/۰۹۴
۲/۴	۰/۴۰۰	۰/۳۱۳	۰/۰۸۷

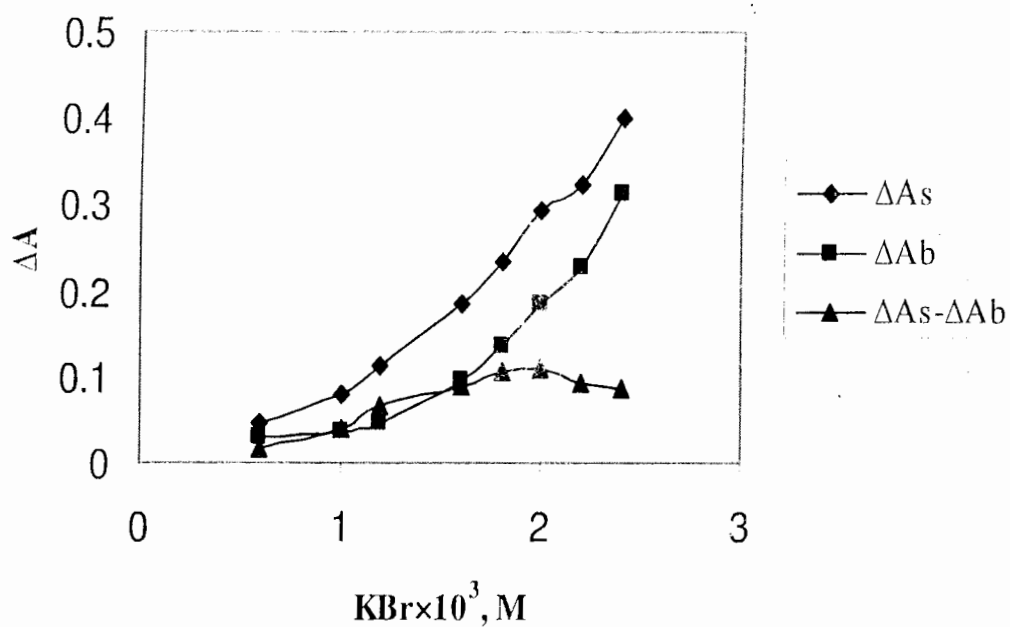
۳-۲-۱۰- بررسی اثر غلظت سدیم پریdat

برای بررسی اثر غلظت سدیم پریdat بر روی اختلاف جذب نمونه و شاهد به صورت زیر عمل

شد:

برای تهیه محلول نمونه به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر محلول

آهن (II) ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر تیوسیانات ۱۲ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی -



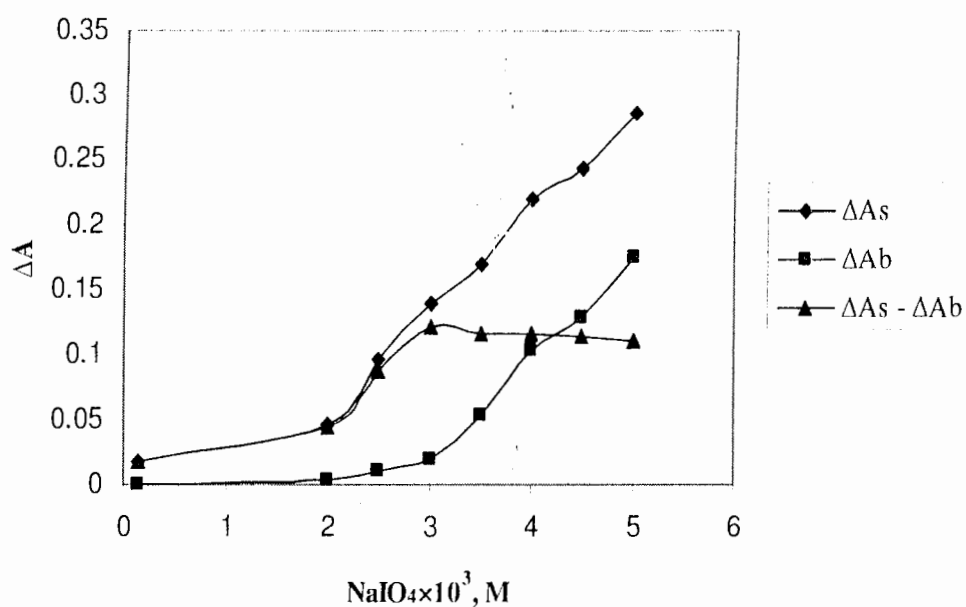
شکل (۳-۱۴): بررسی اثر غلظت برمید بر اختلاف تغییرات جذب نمونه وشاهد

شرایط: آهن (II) ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، هیدروکلریک اسید $۵/۰ \times 10^{-۲}$ مولار، تیوسیانات $۱/۲$ میکروگرم بر میلی‌لیتر، متاکرزول پرپل $۲/۶ \times 10^{-۵}$ مولار، سدیم پریدات $۵/۰ \times 10^{-۳}$ مولار، دمای $۲۰/۰$ درجه سانتی‌گراد، طول موج ۵۲۵ نانومتر و فاصله زمانی ۱۵ تا ۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش.

لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۰/۵۰ مولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول متاکرزول پرل $2/6 \times 10^{-4}$ مولار و ۱/۰ میلی لیتر محلول برمید پتاسیم ۰/۰۲۰ مولار افزوده شد و تا حجم تقریبی ۸/۰ میلی لیتر رقیق شد. به محلول فوق حجمهای متفاوتی از محلول سدیم پیریدات ۰/۰۵۰ مولار اضافه شد و با افتادن آخرین قطره کرنومتر روشن گردید. پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول قسمتی از آن به سل منتقل شد و تغییرات جذب محلول در برابر آب مقطر در زمان ۱۵-۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش توسط دستگاه ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد آهن (II) اضافه نگردید. نتایج بدست آمده و نمودار حاصل به ترتیب در جدول (۳-۱۸) و نمودار (۳-۱۵) نشان داده شده است. طبق نتایج بدست آمده اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد در غلظت $3/0 \times 10^{-3}$ مولار سدیم پیریدات بیشترین مقدار را دارد. بنابراین غلظت $3/0 \times 10^{-3}$ مولار سدیم پیریدات به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۱۸- بررسی اثر غلظت سدیم پیریدات بر روی اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد

$IO_4^- \times 10^{-3}, M$	ΔA_s	ΔA_b	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۰/۱۵	۰/۰۱۷	۰	۰/۰۱۷
۲/۰	۰/۰۴۷	۰/۰۰۳	۰/۰۴۴
۲/۵	۰/۰۹۷	۰/۰۱۰	۰/۰۸۷
۳/۰	۰/۱۴۰	۰/۰۱۹	۰/۱۲۱
۳/۵	۰/۱۷۰	۰/۰۵۴	۰/۱۱۶
۴/۰	۰/۲۲۰	۰/۱۰۴	۰/۱۱۶
۴/۵	۰/۲۴۳	۰/۱۲۸	۰/۱۱۵
۵/۰	۰/۲۸۶	۰/۱۷۵	۰/۱۱۱



شکل (۳-۱۵): بررسی اثر غلظت پریدات بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد
 شرایط: آهن (II) ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، هیدروکلریک اسید $5/0 \times 10^{-2}$ مولار، تیوسیانات $1/2$ میکروگرم بر میلی‌لیتر، متاکرزول پرپل $2/6 \times 10^{-5}$ مولار، پتاسیم برمید $2/0 \times 10^{-2}$ مولار و دمای $20/0$ درجه سانتی‌گراد، طول موج 525 نانومتر و فاصله زمانی 15 تا 220 ثانیه پس از شروع واکنش.

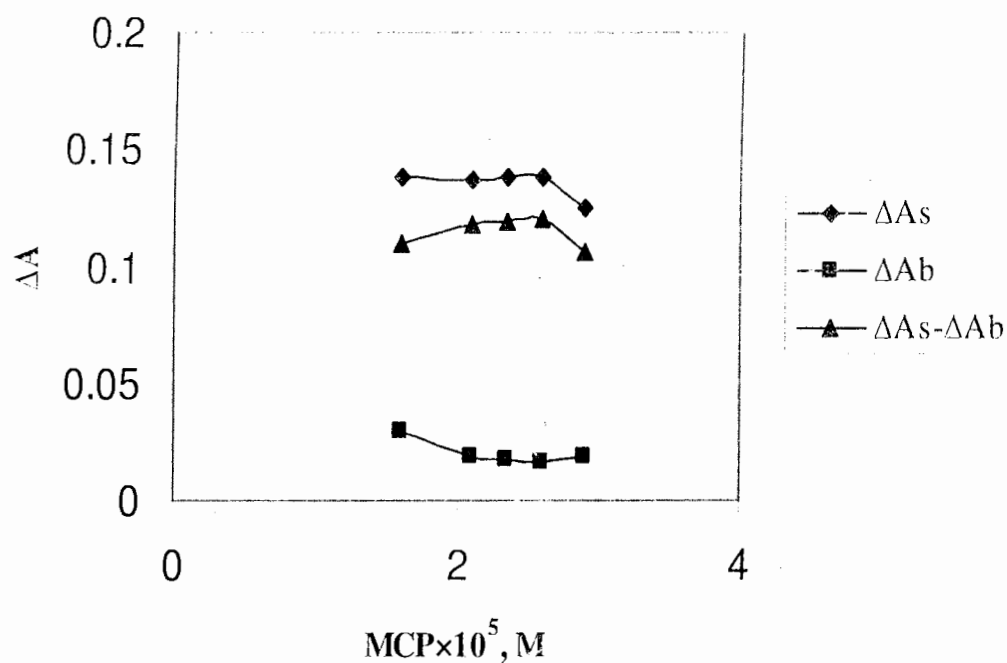
۳-۲-۱۱- بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپل

در بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپل بر روی سیگنال کل (اختلاف تغییر جذب محلولهای شاهد و نمونه) به ترتیب زیر عمل شد:

محلول نمونه در یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری با افزودن به ترتیب ۱/۰ میلی‌لیتر محلول آهن (II) ۲/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۱۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر تیوسیانات، ۱/۰ میلی‌لیتر ۰/۵۰ مولار هیدروکلریک اسید، حجمهای متفاوتی از محلول متاکرزول پرپل $2/6 \times 10^{-4}$ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۰ مولار و سپس به حجم رساندن آن تا حجم تقریبی ۸/۰ میلی‌لیتر رقیق شد. سپس به آن ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۳۰ مولار سدیم پریدات اضافه شد. با افتادن آخرین قطره پریدات کرنومتر روشن گردید پس از به حجم رساندن و هم زدن محلول قسمتی از آن به سل اسپکتروفوتومتر انتقال یافت و تغییرات جذب محلول در برابر آب مقطر در زمان ۱۵ تا ۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش توسط دستگاه ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز از همین روش استفاده شد ولی به آن آهن (II) اضافه نگردید. نتایج حاصل و نمودار آن به ترتیب در جدول (۳-۱۹) و نمودار (۳-۱۶) آورده شده است. طبعی نتایج بدست آمده اختلاف تغییرات جذب محلولهای نمونه و شاهد با افزایش غلظت متاکرزول پرپل افزایش یافته سپس ثابت می‌ماند و در غلظتهای بالاتر کاهش می‌یابد لذا غلظت $2/35 \times 10^{-5}$ مولار متاکرزول پرپل به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

جدول ۳-۱۹- بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپل بر اختلاف تغییرات جذب نمونه شاهد

$MCP \times 10^5, M$	ΔA_s	ΔA_b	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۱/۶	۰/۱۳۹	۰/۰۲۹	۰/۱۱۰
۲/۱	۰/۱۳۷	۰/۰۱۱	۰/۱۱۸
۲/۳۵	۰/۱۳۰	۰/۰۱۰	۰/۱۲۰
۲/۶	۰/۱۳۰	۰/۰۰۹	۰/۱۲۱
۲/۹	۰/۱۱۸	۰/۰۱۱	۰/۱۰۷



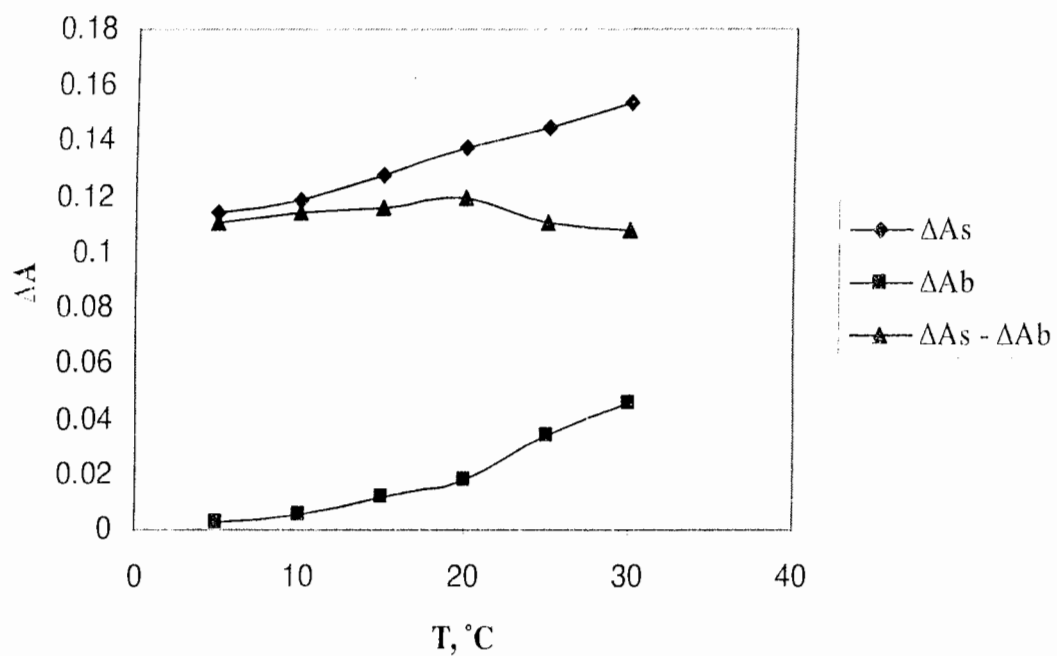
شکل (۳-۱۶): بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپل بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد
 شرایط: آهن (II) ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، هیدروکلریک اسید $5/0 \times 10^{-2}$ مولار، تیوسیانات $1/2$ میکروگرم بر
 میلی‌لیتر، پتاسیم برمید $2/0 \times 10^{-3}$ مولار، سدیم پیریدات $3/0 \times 10^{-3}$ مولار، دمای $20/0$ درجه سانتی‌گراد، طول موج
 525 نانومتر و فاصله زمانی 15 تا 220 ثانیه پس از شروع واکنش.

۳-۲-۱۲- بررسی اثر دما

برای انجام آزمایش در هر دمایی ابتدا محلولها به مدت نیم ساعت در آن دما قرار گرفتند. سپس برای تهیه محلول نمونه در آن دما به یک، باین حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر محلول آهن (II) ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر محلول تیوسیانات ۱۲ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۵۰ مولار هیدروکلریک اسید، ۱/۰ میلی لیتر محلول متاکرزول پرپل ۴ ۱۰×۲/۳۵ مولار و ۱/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم برمید ۰/۰۲۰ مولار اضافه گردید و محلول حاصل تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر رقیق شد. سپس به آن ۱/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۳۰ مولار سدیم پیریدات اضافه گردید. با افتادن آخرین قطره سدیم پیریدات کرنومتر روشن گردید و محلول حاصل به حجم رسانده شد. پس از هم زدن و انتقال قسمتی از محلول توسط سل به دستگاه تغییرات جذب محلول در برابر آب مقطر در زمان ۱۵ تا ۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین صورت عمل شد با این تفاوت که به آن آهن (II) اضافه نگردید. نتایج بدست آمده و نمودار آن به ترتیب در جدول (۳-۲۰) و نمودار (۳-۱۷) آمده است. نتایج حاصل نشان می دهد که اختلاف تغییرات جذب محلول نمونه و شاهد در دمای ۲۰/۰ درجه سانتی گراد به ماکزیمم مقدار خود می رسد، لذا این دما به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

جدول ۳-۲۰- بررسی اثر دما بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد

T, °C	ΔA_s	ΔA_b	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۵/۰	۰/۱۱۴	۰/۰۰۳	۰/۱۱۱
۱۰/۰	۰/۱۱۹	۰/۰۰۵	۰/۱۱۴
۱۵/۰	۰/۱۲۸	۰/۰۱۲	۰/۱۱۶
۲۰/۰	۰/۱۳۸	۰/۰۱۸	۰/۱۲۰
۲۵/۰	۰/۱۴۵	۰/۰۳۴	۰/۱۱۱
۳۰/۰	۰/۱۵۴	۰/۰۴۶	۰/۱۰۸



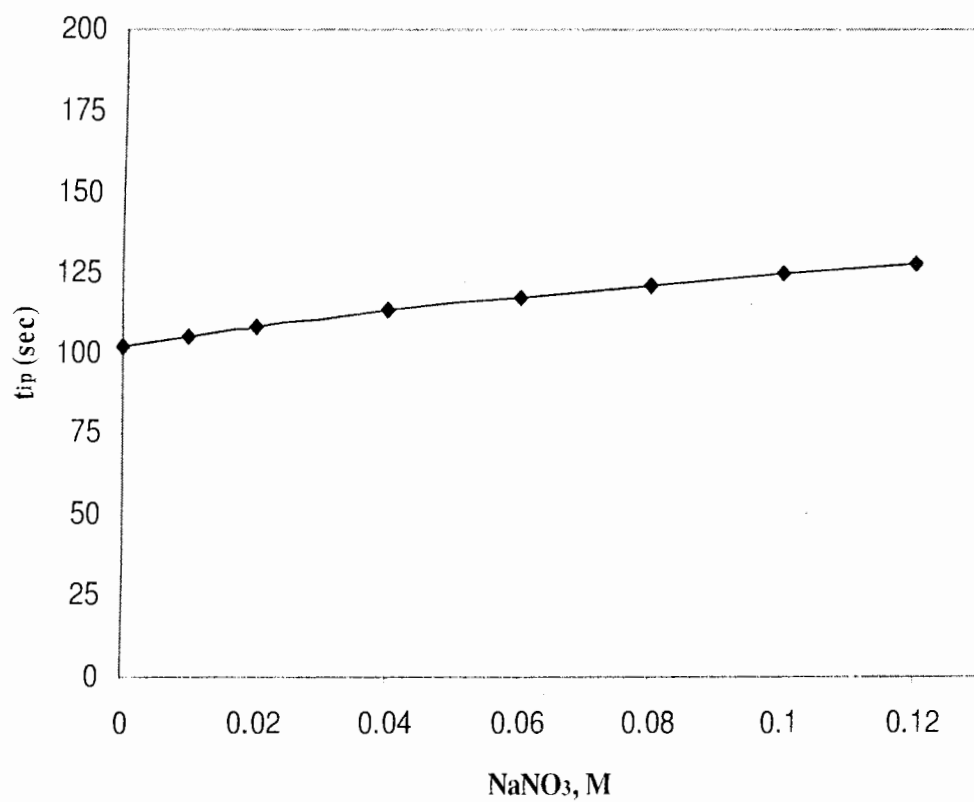
شکل (۳-۱۷): بررسی اثر دما بر اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد
 شرایط: آهن (II) ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، هیدروکلریک اسید $5/0 \times 10^{-2}$ مولار، تیوسیانات $1/2$ میکروگرم بر میلی‌لیتر، متاکرزول پرپل $2/35 \times 10^{-5}$ مولار، پتاسیم برمید $2/0 \times 10^{-3}$ مولار، سدیم پریدات $3/0 \times 10^{-3}$ مولار، طول موج ۵۲۵ نانومتر و فاصله زمانی ۱۵ تا ۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش.

۳-۲-۱۳- بررسی اثر قدرت یونی

عامل دیگر مؤثر بر سرعت واکنش قدرت یونی می‌باشد. نحوه بررسی آن بدین صورت بود که به محلولهایی که دارای غلظتهای ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر آهن (II)، ۱/۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر تیوسیانات، $5/0 \times 10^{-2}$ مولار هیدروکلریک اسید، $2/35 \times 10^{-5}$ مولار متاکرزول پرپل، $2/0 \times 10^{-3}$ مولار پتاسیم برمید و $3/0 \times 10^{-2}$ مولار سدیم پریدات بود در دمای ۲۰/۰ درجه سانتی‌گراد حجمهای متفاوتی از سدیم نیترات ۲/۰ مولار اضافه می‌گردید به گونه‌ای که حجم کل محلول بیش از ۱۰ میلی-لیتر نشود. زمان بازداری از منحنی های جذب - زمان مطابق روش گفته شده در بخش (۳-۱-۱۵) بدست آمد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۱) و نمودار (۳-۱۸) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که قدرت یونی تاثیر چندانی بر زمان بازداری اندازه‌گیری شده ندارد.

جدول ۳-۲۱- بررسی اثر قدرت یونی بر زمان بازداری

NaNO ₃ , M	t _{ip} (sec)
۰/۰۰	۱۰۲
۰/۰۱	۱۰۵
۰/۰۲	۱۰۸
۰/۰۴	۱۱۳
۰/۰۶	۱۱۷
۰/۰۸	۱۲۱
۰/۱۰	۱۲۵
۰/۱۲	۱۲۸



شکل (۳-۱۸): بررسی اثر قدرت یونی بر زمان بازداری
 شرایط: آهن (II) ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، هیدروکلریک اسید $۵/۰ \times 10^{-2}$ مولار، تیوسیانات ۱/۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر، متاکرزول پریل $۲/۳۵ \times 10^{-5}$ مولار، سدیم پیریدات $۳/۰ \times 10^{-2}$ مولار، دمای ۲۰/۰ درجه سانتی‌گراد، طول موج ۵۲۵ نانومتر و فاصله زمانی ۱۵ تا ۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش.

۳-۲-۱۴- شرایط بهینه

با توجه به نتایج حاصل از بررسی عوامل مختلف و مؤثر بر سرعت واکنش مناسب‌ترین شرایط برای تعیین و اندازه‌گیری تیوسیانات به ترتیب زیر انتخاب شد:

دمای ۲۰/۰ درجه سانتی‌گراد.

فاصله زمانی ۱۵ تا ۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش، برای اندازه‌گیری تغییرات جذب.

غلظت $5/0 \times 10^{-2}$ مولار نسبت به هیدروکلریک اسید.

غلظت ۱/۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر نسبت به تیوسیانات.

غلظت $2/35 \times 10^{-5}$ مولار نسبت به متاکرزول پرپل.

غلظت $2/0 \times 10^{-3}$ مولار نسبت به پتاسیم برمید.

غلظت $3/0 \times 10^{-3}$ مولار نسبت به سدیم پریدات.

اندازه‌گیری در طول موج ثابت ۵۲۵ نانومتر.

۳-۲-۱۵- بررسی مزاحمت‌ها

اثر مزاحمت گونه‌های مختلف بر روی سیگنال مورد اندازه‌گیری برای غلظت ۰/۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر آهن (II)، در شرایط بهینه (شرایط ذکر شده در بخش ۳-۲-۱۴) بررسی گردید. روش کار به این صورت بود که ابتدا میزان زمان بازداری ایجاد شده در غیاب گونه مزاحم در شرایط فوق پنج بار اندازه‌گیری شد و انحراف استاندارد زمانهای بازداری محاسبه گردید. سپس هر یون مزاحم به میزان هزار برابر وزنی آهن (II) وارد محیط گردید. اگر زمان بازداری اندازه‌گیری شده در این حالت در محدوده زمان بازداری اندازه‌گیری شده در غیاب گونه مزاحم $\pm 3S$ باشد به این معناست که یون مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست. در غیر این صورت نسبت گونه مزاحم نسبت به تیوسیانات مرتباً کم می‌شد تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسیها در جدول (۳-۲۲) آمده است.

نتایج بدست آمده نشان داد که بسیاری از کاتیونها و آنیونها حتی تا میزان ۱۰۰۰ برابر وزنی نسبت به آهن (II) مزاحم نبودند. مزاحمت آهن (III) در حضور EDTA (با نسبت وزنی ۱۰۰۰ برابر نسبت به آهن (II)) تا نسبت ۱۰۰ برابر نسبت به آهن (II) برطرف گردید.

جدول ۳-۲۲- بررسی اثر گونه‌های خارجی و نسبت آنها در محیط واکنش

حد مجاز (نسبت وزنی گونه مورد بررسی به آهن (II))	گونه مورد بررسی
۱۰۰۰	$Na^+, K^+, Li^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Cl^-, NO_3^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, C_2O_4^{2-}, CH_3COO^-, EDTA^*$
۸۰۰	Mg^{2+}, PO_4^{3-}
۵۰۰	$Cr_2O_7^{2-}, F^-$
۱۰۰	$MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, NO_2^-$
۵	I^-, Fe^{3+}

* EDTA تا نسبت ۴۰۰۰ برابر وزنی نسبت به آهن (II) مزاحم نبود.

۳-۲-۱۶- رسم منحنی کالیبراسیون

برای بدست آوردن منحنی کالیبراسیون نحوه کار به این صورت بود که به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری به ترتیب، حجمهای مختلفی از محلول آهن (II) با غلظت ۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول نیوس، یانات ۱۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۵۰ مولار، ۱/۰ میلی‌لیتر متاکرزول پرپل $2/35 \times 10^{-4}$ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر پتاسیم برمید ۰/۲۰ مولار افزوده و حجم محلول با آب مقطر به حجم تقریبی ۸/۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس به محلول حاصل ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۳ مولار سدیم پیریدات اضافه شد و با افتادن آخرین قطره پیریدات کرنومتر روشن گردید. در مدت ۱۵ ثانیه محلول هم زده و قسمتی از آن به سل دستگاه اسپکتروفوتومتر منتقل شد و طیف جذب - زمان آن در فاصله زمانی ۲۲۰-۱۵ ثانیه پس از شروع آزمایش ثبت گردید. سپس با استفاده طیف جذب - زمان از طریق روش ارائه شده در بخش (۳-۱-۱۵) مقدار زمان بازداری بدست آمد. مشخص شد که در شرایط بهینه در محدوده غلظتی ۰/۲۰-۴/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر بین

سیگنال اندازه‌گیری شده (معکوس زمان بازداري) و غلظت آهن (II) تابعیت خطی وجود دارد. نتایج بدست آمده و منحنی حاصل به ترتیب در جدول (۳-۲۳) و نمودار (۳-۱۹) آمده است. معادله رگرسیون بدست آمده به صورت زیر است:

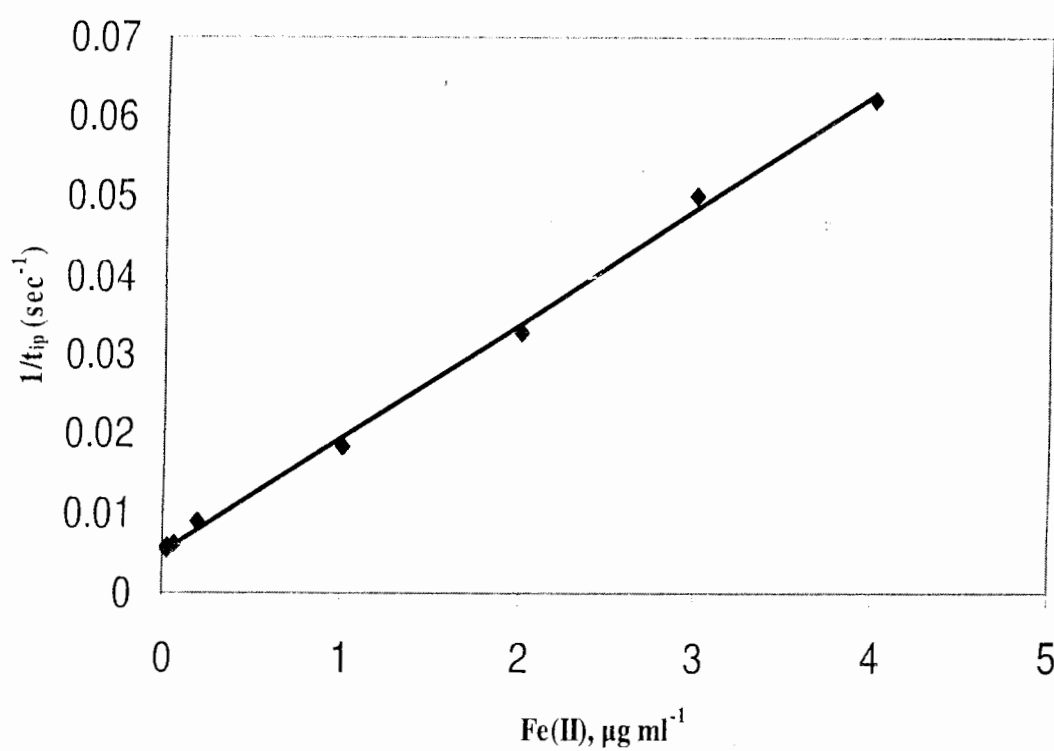
$$I/t_{ip} = 0.0143 C_{Fe(II)} + 0.0054 ; \quad r = 0.9992 \quad (n=8)$$

که در این رابطه t_{ip} ، زمان بازداري بر حسب ثانیه و $C_{Fe(II)}$ غلظت آهن بر حسب میکروگرم بر میلی-لیتر می‌باشد.

جدول ۳-۲۳- زمان بازداري مشاهده شده برای غلظت‌های مختلف آهن (II) در محدوده

(۰.۰۲۰ - ۴.۰) میکروگرم بر میلی‌لیتر

$C_{Fe(II)}$	$t_{ip} \text{ (sec)}$	$1/t_{ip} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$
۰.۰۲	۱۷۵/۴	۰.۰۰۵۷
۰.۰۳	۱۷۲/۴	۰.۰۰۵۸
۰.۰۶	۱۵۶/۲	۰.۰۰۶۴
۰.۱۲	۱۱۲/۳	۰.۰۰۸۹
۱	۵۴	۰.۰۱۸۵
۲	۳۰/۳	۰.۰۳۳
۳	۲۰	۰.۰۵۰
۴	۱۶/۰	۰.۰۶۲



شکل (۳-۱۹): نمودار منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی (۰/۰۲۰ - ۴/۰) میکروگرم بر میلی لیتر
 شرایط: تیوسیانات $1/20$ میکروگرم بر میلی لیتر، هیدروکلریک اسید $5/0 \times 10^{-2}$ مولار، متاکرزول پرپیل $2/35 \times 10^{-5}$
 مولار، پتاسیم برمید $2/0 \times 10^{-3}$ مولار، سدیم پریدات $3/0 \times 10^{-2}$ مولار، دمای $20/0$ درجه سانتیگراد و طول موج 525 نانومتر

۳-۲-۱۷- حد تشخیص

حد تشخیص تئوری یک روش را می‌توان با استفاده از رابطه زیر محاسبه نمود [۹۲]:

$$LOD = \frac{K \cdot S_{bk}}{m} \quad (۱-۳)$$

که در این رابطه، K ضریب اطمینان، S_{bk} انحراف استاندارد سیگنال‌های تکراری اندازه‌گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر^۱ نشان داد که مقدار منطقی برای k برابر با ۳ است [۹۳].

روش کار برای اندازه‌گیری انحراف استاندارد شاهد به صورت زیر بود:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری به ترتیب ۱/۰ میلی‌لیتر تیوسیانات ۱۲ میکروگرم بر میلی-لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۰۵۰ مولار، ۱/۰ میلی‌لیتر متاکرزول پریل^۴ $2/35 \times 10^{-4}$ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر پناسیم برمید ۰/۰۲۰ مولار افزوده و حجم محلول با آب مقطر به حجم تقریبی ۸/۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس به محلول حاصل یک میلی‌لیتر محلول ۰/۰۳۰ مولار سدیم پریدات افزوده و با افتادن آخرین قطره پریدات کرنومتر روشن شد و در مدت ۱۵ ثانیه محلول هم زده و قسمتی از آن به سل دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل گردید و طیف جذب - زمان در فاصله زمانی ۱۵-۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش بدست آمد. سپس بوسیله طیف جذب - زمان از طریق روش گرافیکی (که در بخش (۳-۱-۱۵) آمده است) مقدار زمان بازداری بدست آورده شد و از روی زمان بازداری سیگنال مورد نظر که معکوس زمان بازداری است محاسبه گردید. مقدار انحراف استاندارد شاهد برای هفت اندازه‌گیری تکراری سیگنال شاهد معادل با $8/37 \times 10^{-5}$ بوده با استفاده از رابطه (۱-۳) حد تشخیص تئوری روش ۰/۰۱۸ میکروگرم بر میلی‌لیتر بدست آمد.

۳-۲-۱۸- دقت و صحت روش

برای بررسی دقت و صحت روش، غلظت‌های متفاوتی از آهن (II) در محدوده خطی کالیبراسیون انتخاب شد و محلول‌هایی در شرایط پهنه با غلظت‌های انتخاب شده آهن (II) تهیه شد. برای هر کدام از غلظت‌ها پنج اندازه‌گیری تکراری انجام شد. با استفاده از معکوس زمان بازداری اندازه‌گیری شده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون مقدار متوسط آهن (II) معادل با زمان

^۱ - Kaiser

بازداری اندازه‌گیری شده بدست آمد و میزان انحراف استاندارد نسبی برای هر نمونه محاسبه شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۴) نشان داده شده است.

جدول ۳-۲۴- نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی

درصد بازایی	% RSD (n=۵)	میزان آهن (II) اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر میلی-لیتر)	میزان آهن (II) موجود (میکروگرم بر میلی-لیتر)
۹۵	۲/۹	۰/۰۱۹	۰/۰۲۰
۹۷	۲/۳	۰/۱۹۵	۰/۲۰
۹۵	۲/۷	۱/۹	۲/۰

۳-۲-۱۹- اندازه‌گیری آهن (II) در نمونه‌های حقیقی

برای بررسی کارایی روش در آنالیز نمونه‌های حقیقی، قرصها و شربت آهن با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت. داروهای ذکر شده به ترتیب از شرکتهای دارویی معتبر روز ایران و اکسیر تهیه شدند و هر کدام بطور جداگانه آماده‌سازی و آنالیز شدند.

برای آنالیز قرصهای آهن، ابتدا سه قرص دقیقاً توزین شد و پس از آسیاب کردن و یکنواخت نمودن، دقیقاً یک سوم از نمونه توزین شده و به یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر منتقل شد. به نمونه ده میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۴/۰ مولار اضافه گردید و در حمام آب گرم به آرامی حرارت داده شد تا کاملاً حل شود سپس به کمک کاغذ صافی در یک بالن حجمی یک لیتری صاف شد و تا خط نشانه با آب مقطر رقیق گردید. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول فوق به بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شده و تا خط نشانه رقیق شد سه حجم ۱۰ میلی‌لیتری نیز جداگانه به سه بالن ۵۰ میلی‌لیتری انتقال یافت و به آنها حجمهای متفاوتی از محلول استاندارد آهن (II) اضافه شد. محلولها تا خط نشانه رقیق شدند. محلولهای حاصل به روش افزایش استاندارد و با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفتند. نتایج در جدول (۳-۲۵) آمده است.

در تجزیه شربت آهن ابتدا ۲۵/۰ میلی‌لیتر از شربت، ۲ بار در بالنهای حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری رقیق گردید. سپس حجمهای ۱۰ میلی‌لیتری از محلول فوق به چهار بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری

منتقل شد به سه بالن علاوه بر نمونه، حجم‌های متفاوتی از محلول استاندارد آهن (II) گردید و تا خط نشانه رقیق شد این سه نمونه نیز به روش افزایش استاندارد و با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت نتایج حاصل از این تجزیه نیز در جدول (۳-۲۵) آمده است. مطابق با برجسب کارخانجات سازنده داروها، هر قرص دارای ۵۰ میلی‌گرم آهن و هر میلی‌لیتر شربت دارای ۸۰ میلی‌گرم آهن بود. برای هر قرص ۴۹/۵ میلی‌گرم آهن و برای هر میلی‌لیتر شربت ۸۰/۱۸ میلی‌گرم آهن بدست آمد.

جدول ۳-۲۵- آنالیز نمونه‌های دارویی حاوی آهن

نمونه دارویی	آهن افزوده شده (میکروگرم بر میلی‌لیتر)	آهن اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی- لیتر)	درصد بازیابی
قرص آهن	-	۰/۹۹ ($\pm 0/05$)	-
قرص آهن	۰/۵۰۰	۱/۴۷ ($\pm 0/09$)	۹۶/۴
قرص آهن	۱/۰۰	۲/۰۳ ($\pm 0/07$)	۱۰۴
قرص آهن	۱/۵۰	۲/۴۵ ($\pm 0/08$)	۹۷/۳
شربت آهن	-	۱/۰۲ ($\pm 0/04$)	-
شربت آهن	۰/۵۰۰	۱/۵۱ ($\pm 0/08$)	۹۷/۶
شربت آهن	۱/۰۰	۱/۹۸ ($\pm 0/05$)	۹۵/۴
شربت آهن	۱/۵۰	۲/۴۷ ($\pm 0/08$)	۹۶/۵

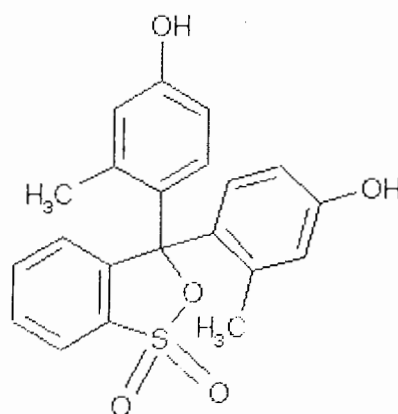
* اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف استاندارد مربوط به پنج اندازه‌گیری تکراری است

فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری

۱-۴- اثر بازداري تیوسیانات بر اکسیداسیون متاکرزول پرپیل توسط پریدات در حضور

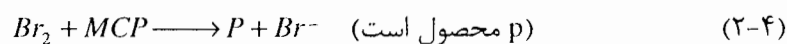
پتاسیم برمید

متاکرزول پرپیل یک ترکیب رنگی است که دارای ساختار گسترده زیر است:

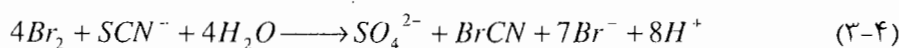


شکل (۱-۴): (ساختار گسترده متاکرزول پرپیل)

بررسی‌های اولیه نشان داد که سرعت واکنش متاکرزول پرپیل و سدیم پریدات در دمای اتاق و در محیط اسیدی کند است. در حضور یون برمید سرعت واکنش افزایش می‌یابد زیرا یون پریدات با یون برمید واکنش می‌دهد و Br_2 تولید می‌کند. Br_2 تولید شده با متاکرزول پرپیل واکنش می‌دهد و آنرا به یک ماده بی‌رنگ تبدیل می‌کند و یک چرخه کاتالیزوری شکل می‌گیرد (واکنشهای (۱-۴) و (۲-۴)). در نتیجه، جذب متاکرزول پرپیل در طول موج ۵۲۵ نانومتر با زمان کاهش می‌یابد (شکل ۱-۳- الف).



بررسی‌های بیشتر نشان داد که حضور یون تیوسیانات و واکنش آن با برم و یا پریدات (واکنشهای (۳-۴) [۹۴] و (۴-۴) [۹۵])، باعث توقف واکنش بی‌رنگ شدن متاکروزول پرپل و ثابت ماندن جذب برای مدت زمانی می‌شود که به آن زمان القایی (t_{ip}) می‌گویند (شکل ۳-۱-۱ ب). مطالعات بیشتر نشان داد که زمان القایی به صورت خطی با افزایش غلظت تیوسیانات افزایش می‌یابد. لذا زمان القاء که از روی منحنیهای جذب- زمان مخلوط واکنش در طول موج ماکزیمم ۵۲۵ نانومتر ارزیابی می‌شود به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در اندازه‌گیری تیوسیانات بکار گرفته شد.



۴-۱-۱-۱-۱ نتایج حاصل از بهینه‌سازی شرایط واکنش:

برای انتخاب شرایط بهینه اثر عوامل مختلف بر تغییرات جذب واکنش شاهد (ΔA_s) و نمونه (ΔA_n) طی زمان ثابت ۱۰-۱۰۰ ثانیه پس از شروع واکنش مطالعه شد. از تفاوت بین تغییرات جذب واکنش شاهد و واکنش نمونه ($\Delta A = \Delta A_n - \Delta A_s$) به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان استفاده شد. چون اثر غلظت اسید بر سرعت واکنش از سایر عوامل موثر در واکنش بیشتر است لذا غلظت اسید به عنوان اولین پارامتر در محدوده غلظتی ۰/۱۴-۰/۲۰ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد (شکل ۳-۲) که با افزایش غلظت هیدروکلریک اسید سرعت واکنش شاهد (ΔA_s) و نمونه (ΔA_n) هر دو افزایش می‌یابد زیرا قدرت اکسیدکنندگی پریدات با افزایش قدرت اسیدی افزایش می‌یابد. این افزایش سرعت در ابتدا برای واکنش شاهد بیشتر از نمونه است، لذا سیگنال تجزیه‌ای ($\Delta A = \Delta A_n - \Delta A_s$) افزایش می‌یابد و در غلظت ۰/۹۰ مولار هیدروکلریک اسید به بیشترین مقدار خود می‌رسد و سپس به علت بیشتر شدن سرعت واکنش نمونه کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت ۰/۹۰ مولار هیدروکلریک اسید به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

اثر غلظت سدیم پریدات در محدوده غلظتی $۱/۰ \times ۱۰^{-۳}$ - $۰/۲ \times ۱۰^{-۴}$ مولار و در غلظت بهینه هیدروکلریک اسید بررسی گردید. همانگونه که در شکل (۳-۳) دیده می‌شود با افزایش غلظت پریدات سرعت واکنش شاهد و نمونه افزایش می‌یابد زیرا قدرت اکسیدکنندگی پریدات با افزایش غلظت آن افزایش می‌یابد. اما این افزایش سرعت برای واکنش شاهد بیشتر است لذا سیگنال تجزیه‌ای و در نتیجه حساسیت افزایش می‌یابد و در غلظت $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ مولار پریدات به بیشترین مقدار خود می‌رسد

و سپس به علت افزایش بیشتر سرعت واکنش شاهد به آهستگی کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت $2/5 \times 10^{-3}$ مولار پریدات به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

وابستگی حساسیت روش به غلظت پتاسیم برمید در محدوده غلظتی $4/0 \times 10^{-4}$ تا $3/2 \times 10^{-3}$ مولار تحت غلظت‌های بهینه هیدروکلریک اسید و سدیم پریدات بررسی شد. شکل (۳-۴) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت پتاسیم برمید سرعت واکنش‌های شاهد (ΔA_s) و نمونه (ΔA_p) افزایش می‌یابد که این افزایش می‌تواند به دلیل طبیعت کاتالیزوری واکنش در حضور یون برمید به عنوان کاتالیزور باشد. افزایش سرعت برای واکنش شاهد در ابتدا بیشتر از واکنش نمونه است. لذا اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه در ابتدا افزایش می‌یابد، در غلظت $2/6 \times 10^{-3}$ مولار پتاسیم برمید به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد و سپس با افزایش سرعت واکنش نمونه نسبت به شاهد سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. لذا غلظت $2/6 \times 10^{-3}$ مولار پتاسیم برمید به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

در بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپل در سرعت واکنش در غلظت‌های بهینه هیدروکلریک اسید، سدیم پریدات و پتاسیم برمید ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت متاکرزول پرپل از $7/8 \times 10^{-6}$ به $2/3 \times 10^{-5}$ مولار سرعت واکنش شاهد (ΔA_s) افزایش و سرعت واکنش نمونه (ΔA_p) کاهش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر سرعت هر دو واکنش ثابت می‌ماند بنابراین سیگنال تجزیه‌ای تا غلظت $2/3 \times 10^{-5}$ مولار متاکرزول پرپل افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌ماند. برای جلوگیری از تغییرات زیاد سیگنال در اثر تغییر در غلظت MCP (به عنوان مثال در اثر حضور گونه‌های مزاحم و ...) غلظت $2/6 \times 10^{-5}$ مولار متاکرزول پرپل به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

تاثیر دما بر سرعت واکنش‌های کاتالیزوری و بازداری در محدوده دمایی $30/0^\circ\text{C}$ - $5/0^\circ\text{C}$ در غلظت‌های بهینه واکنشگرها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما سرعت واکنش‌های شاهد و نمونه افزایش می‌یابد که این افزایش با توجه به رابطه آرنیوس (۲-۳) قابل توجیه می‌باشد. افزایش سرعت واکنش شاهد در ابتدا بیشتر از نمونه است لذا سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در دمای $25/0^\circ\text{C}$ به ماکزیمم می‌رسد و سپس به علت افزایش بیشتر سرعت واکنش نمونه کاهش می‌یابد. بنابراین دمای $25/0^\circ\text{C}$ به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

تاثیر قدرت یونی بر روی زمان القاء واکنش (سیگنال تجزیه‌ای مورد استفاده در رسم منحنی کالیبراسیون) تحت شرایط بهینه و توسط سدیم نیترات $2/0$ مولار بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد

که زمان القاء تا غلظت $0/20$ مولار سدیم نیترات (بیشترین مقدار آزمایش شده) به مقدار کمی افزایش می‌یابد که میزان این تغییرات قابل ملاحظه نمی‌باشد. علت این افزایش احتمالا واکنش بین دو گونه با بار مخالف در مرحله تعیین کننده سرعت می‌باشد.

۴-۱-۲- ارقام شایستگی روش

شکلهای (۳-۹) و (۳-۱۰) نتایج حاصل از رسم منحنی کالیبراسیون را در اندازه‌گیری تیوسیانات نشان می‌دهد. این نتایج بیانگر آن است که در دو ناحیه غلظتی $0/20-0/02$ و $0/80-0/20$ میکروگرم بر میلی‌لیتر تیوسیانات رابطه خطی بین سیگنال اندازه‌گیری شده (زمان بازداری) و غلظت تیوسیانات وجود دارد. معادلات مربوطه و مقادیر ضریب همبستگی در بخش (۳-۱۵) آمده است.

مقدار انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیریهای تکراری غلظتهای $0/60$ ، $0/10$ و $0/50$ به ترتیب برابر با $3/7$ ، $2/4$ و $1/0$ درصد می‌باشد که نشان‌دهنده دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۱۱) بیانگر صحت روش است. مقدار حد تشخیص تجربی روش برابر با $5/0$ نانوگرم بر میلی‌لیتر بدست آمد.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۸) بیان می‌کند که بیشتر کاتیونها و آنیونها در اندازه‌گیری تیوسیانات مزاحم نیستند و روش از انتخابگری بالایی در اندازه‌گیری تیوسیانات برخوردار است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری تیوسیانات در نمونه‌های آب دهان و نمونه‌های سنتزی تهیه شده از آب شهر و آب معدنی نشان که در جداول (۳-۱۲) و (۳-۱۳) آمده است نشان می‌دهد که با روش پیشنهادی می‌توان تیوسیانات را با دقت و صحت خوبی در نمونه‌های حقیقی اندازه‌گیری کرد.

۴-۲- اثر افزایشی آهن (II) بر واکنش متاکرزول پریل با پریدات در حضور برمید

در قسمت (۴-۱) مشخص شد که واکنش کاتالیزوری بی‌رنگ شدن متاکرزول پریل توسط پریدات در حضور یون تیوسیانات دارای زمان القائی می‌باشد. علت ایجاد زمان القائی انجام واکنشهایی است که در بخش (۴-۱) آمده است. نتایج تجربی نشان داد که حضور یون آهن (II) در محلول باعث کاهش زمان بازداری ایجاد شده توسط تیوسیانات می‌گردد که این امر احتمالا به دلیل واکنش آهن (II) با تیوسیانات می‌باشد. در غیاب یون آهن (II) (شکل ۳-۱۱-الف) از 20 طیف جذبی گرفته

شده ۱۲ طیف تقریباً در یک مکان ظاهر شده‌اند. اما در حضور یون آهن (II) (شکل ۳-۱۱-ب) ۸ طیف تقریباً در یک مکان ظاهر شده‌اند که این امر نشان می‌دهد که یون آهن (II) باعث کاهش زمان القاء و افزایش سرعت واکنش می‌شود. بررسیهای انجام شده مشخص کرد که غلظت آهن (II) متناسب با معکوس زمان بازداری می‌باشد. لذا از معکوس زمان بازداری برای اندازه‌گیری غلظت آهن (II) در محیط واکنش استفاده شد.

۴-۲-۱- بهینه سازی عوامل موثر در واکنش

برای انتخاب شرایط بهینه اثر عوامل مختلف بر تغییرات جذب واکنش شاهد (ΔA_b) و واکنش نمونه (ΔA_s) در زمان ۱۵-۲۲۰ ثانیه پس از شروع واکنش بررسی شد. از تفاوت بین تغییرات جذب واکنش نمونه و واکنش شاهد ($\Delta A = \Delta A_s - \Delta A_b$) به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان استفاده شد. چون غلظت اسید در سرعت واکنش بیشتر از عوامل دیگر موثر است، لذا ابتدا غلظت اسید در محدوده ۰/۰۳۰ تا ۰/۰۷۰ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج (شکل ۳-۱۲) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اسید سرعت واکنش شاهد (ΔA_b) و واکنش نمونه (ΔA_s) هر دو افزایش می‌یابد. این امر به این علت است که قدرت اکسیدکنندگی پریدات با افزایش قدرت اسیدی افزایش می‌یابد. افزایش سرعت واکنش نمونه در ابتدا به میزان کمی بیشتر از شاهد است. لذا اختلاف سرعت واکنشهای نمونه و شاهد در ابتدا به تدریج افزایش می‌یابد و در غلظت ۰/۰۵۰ مولار هیدروکلریک اسید به ماکزیمم می‌رسد و سپس به علت افزایش بیشتر سرعت واکنش شاهد نسبت به نمونه به تدریج کاهش می‌یابد. لذا غلظت ۰/۰۵۰ مولار هیدروکلریک اسید به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

اثر غلظت تیوسیانات در محدوده غلظتی ۱/۴-۰/۳۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر تیوسیانات و در غلظت بهینه هیدروکلریک اسید بررسی شد. همانگونه که در شکل (۳-۱۳) دیده می‌شود افزایش غلظت تیوسیانات باعث کاهش سرعت واکنشهای نمونه (ΔA_s) و شاهد (ΔA_b) می‌شود که این کاهش سرعت به علت افزایش اثر بازداری تیوسیانات با افزایش غلظت آن است. کاهش سرعت واکنش شاهد در ابتدا بیشتر از نمونه است، لذا اختلاف سرعت واکنشهای نمونه و شاهد افزایش می‌یابد و در غلظت ۱/۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر تیوسیانات به بیشترین مقدار خود می‌رسد و سپس به علت کاهش بیشتر

سرعت واکنش نمونه نسبت به شاهد به تدریج کاهش می‌یابد. بنابراین این غلظت از تیوسیانات به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

در محدوده غلظتی $6/0 \times 10^{-4}$ تا $2/4 \times 10^{-3}$ مولار وابستگی حساسیت روش به غلظت پتاسیم برمید در غلظتهای بهینه هیدروکلریک اسید و تیوسیانات بررسی شد. شکل (۳-۱۴) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت پتاسیم برمید سرعت واکنشهای نمونه (ΔA_s) و شاهد (ΔA_b) افزایش می‌یابد که این افزایش می‌تواند به دلیل طبیعت کاتالیزوری واکنش در حضور یون برمید به عنوان کاتالیزور باشد و مقدار آن برای واکنش نمونه در ابتدا بیشتر از شاهد است. در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در غلظت $2/0 \times 10^{-3}$ مولار پتاسیم برمید به بیشترین مقدار خود می‌رسد و پس از آن به علت افزایش بیشتر سرعت واکنش شاهد نسبت به نمونه کاهش می‌یابد. بنابراین این غلظت از برمید به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

اثر غلظت سدیم پیریدات در محدوده غلظتی $5/0 \times 10^{-3}$ - $1/5 \times 10^{-3}$ مولار و در غلظت بهینه هیدروکلریک اسید، تیوسیانات و پتاسیم برمید بررسی گردید. همانگونه که در شکل (۳-۱۵) دیده می‌شود با افزایش غلظت سدیم پیریدات سرعت واکنش نمونه (ΔA_s) و شاهد (ΔA_b) افزایش می‌یابد زیرا قدرت اکسیدکنندگی پیریدات با افزایش غلظت آن افزایش می‌یابد. این افزایش سرعت برای واکنش نمونه بیشتر از شاهد است در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در غلظت $3/0 \times 10^{-3}$ مولار سدیم پیریدات به بیشترین مقدار خود می‌رسد و بعد از آن به علت افزایش بیشتر سرعت واکنش شاهد کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت $3/0 \times 10^{-3}$ مولار پیریدات به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

در بررسی اثر غلظت متاکرزول پرپل در سرعت واکنش در غلظتهای بهینه هیدروکلریک اسید، تیوسیانات، پتاسیم برمید و سدیم پیریدات (شکل ۳-۱۶) ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت متاکرزول پرپل از $1/56 \times 10^{-5}$ به $2/86 \times 10^{-5}$ مولار سرعت واکنش نمونه (ΔA_s) تا غلظت $2/6 \times 10^{-5}$ مولار متاکرزول پرپل تقریباً ثابت است و سپس کاهش می‌یابد، سرعت واکنش شاهد (ΔA_b) نیز کاهش می‌یابد و در غلظتهای بالاتر سرعت هر دو واکنش ثابت می‌ماند. بنابراین سیگنال تجزیه‌ای تا غلظت $2/3 \times 10^{-5}$ مولار متاکرزول پرپل افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌ماند. برای جلوگیری از تغییرات زیاد سیگنال در اثر تغییر در غلظت MCP (به عنوان مثال در اثر حضور گونه‌های

مزاحم و ... غلظت $2/35 \times 10^{-5}$ مولار متاکرزول پرپل که در ناحیه هموار منحنی قرار دارد به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

تاثیر دما بر سرعت واکنشهای کاتالیزوری و بازداری در محدوده دمایی $5/0-30/0^{\circ}\text{C}$ در غلظتهای بهینه واکنشگرها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل (۳-۱۷) نشان می‌دهد که با افزایش دما سرعت واکنشهای نمونه (ΔA_s) و شاهد (ΔA_p) افزایش می‌یابد که این افزایش با توجه به رابطه آرنیوس (۲-۳۰) قابل توجیه می‌باشد. این افزایش برای واکنش نمونه در ابتدا اندکی بیشتر از واکنش شاهد است، بنابراین سیگنال تجزیه‌ای به تدریج افزایش می‌یابد و در دمای $25/0^{\circ}\text{C}$ به ماکزیمم می‌رسد و پس از آن به علت افزایش بیشتر سرعت واکنش شاهد کاهش می‌یابد. بنابراین دمای $25/0^{\circ}\text{C}$ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

تاثیر قدرت یونی بر روی زمان القاء واکنش (سیگنال تجزیه‌ای مورد استفاده در رسم منحنی کالبراسیون) تحت شرایط بهینه و توسط سدیم نیترات $2/0$ مولار بررسی گردید. نتایج (شکل ۳-۱۸) نشان می‌دهد که زمان القاء تا غلظت $0/20$ مولار سدیم نیترات (بیشترین مقدار آزمایش شده) به میزان کمی افزایش می‌یابد که قابل ملاحظه نیست و علت آن احتمالاً این است که مرحله تعیین کننده سرعت شامل واکنش دو گونه با بار مخالف است.

۴-۲-۲- ارقام شایستگی روش

بررسی‌های انجام شده نشان داد که در محدوده غلظتی $0/20-4/0$ میکروگرم بر میلی‌لیتر آهن (II) رابطه خطی بین سیگنال اندازه‌گیری شده و غلظت آهن (II) وجود دارد. معادله مربوطه و ضریب همبستگی در بخش (۳-۲-۱۶) آمده است.

نتایج تجربی نشان داده شده در جدول (۳-۲۴) نشان می‌دهد که روش از دقت و صحت خوبی برخوردار است. حد تشخیص تئوری روش $0/18$ میکروگرم بر میلی‌لیتر بدست آمد.

نتایج حاصل از بررسی مزاحمت‌ها که در جدول (۳-۲۲) آمده است نشان می‌دهد که بسیاری از کاتیونها و آنیونها در اندازه‌گیری آهن (II) مزاحم نیستند و مزاحمت آهن (III) نیز در حضور EDTA تا نسبت وزنی ۱۰۰ برابر برطرف شد و این نشان می‌دهد که روش از انتخابگری بالایی در اندازه‌گیری آهن (II) برخوردار است.

نتایج آنالیز نمونه‌های دارویی در جدول (۳-۲۵) نشان می‌دهد که با روش پیشنهادی می‌توان آهن (II) را با دقت و صحت خوبی اندازه‌گیری کرد.

مراجع

- [۱]- س. احمدی، دائرةالمعارف شیمی و مهندسی شیمی، انتشارات شرکت بنیاد استاندارد، ۱۳۷۳.
- [2]- A. Mohammad and J. P. S. Character, *Journal of chromatography A*, 1997, 774, 373-377.
- [3]- W. Wiliams, *Handbook of Anion Determination* (London: 1979) Butterworths.
- [4]- L. Song, *Journal of Chromatography A*, 1995, 715, 376-384.
- [5]- T. Koh, Y. Miura, N. Yamamuro, and T. Takaki, *Analyst*, 1990, 115, 1133-1137.
- [6]- R. Cerdeira de Compos and A. nova Araujo. *Analytical Chimica Acta*, 2001, 438, 227-233.
- [7]- J. A. Sweileh, *Microchemical Journal*, 2000, 65, 87-95.
- [8]- J. de Gracia. M. L. M. F. S. Saravia and A. N. Araujo, J. L. F. C. Lima. *Analytical Chimica Acta*, 1997, 348, 143-150.
- [9]- S. Chattarage and A. K. Das. *Spectrochimica Acta*, 1992, 47B, 675-680.
- [10]- D. G. Themelis and D. Tzanavaras, *Analytical Chimica Acta*, 2002, 452, 295-302.
- [11]- M. M. Ayad. A. A. Shalaby, H. E. Abdellatef, and M. M. Hosny, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2002, 28, 311-321.
- [12]- N. El-Kousy and L.I. Bebawy. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1999, 20, 671-679.
- [13]- G. Zachariadis, D. G. Themelis, D.J. Kosseoglou, and J. A. Stratis, *Talanta*, 1998, 47, 161-167.
- [14]- S. Khalili and M. A. El-Ries, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2002, 27, 117-122.
- [15]- M. Lahti. J. Vilpa, and J. Hovinen, *Journal of Chemical Education*, 1999, 76, 1281-1282.
- [16]- LM. Gilant, *Clean Chemistry*, 1997, 43, 184-185
- [17]- D. Connolly, L. Barron. and B. Paull, *Journal of Chromatography B*, 2002, 767, 175- 180.
- [18]- Z. Glatz, S. Novakova, and H. Sterbova, *Journal of Cromatography A*, 2001, 916, 273-277.
- [19]- A. B. Bendtsen and E. H. Hansen. *Analyst*, 1991, 116, 647-651.
- [20]- R. V. Luepker, *Am J Public Health*, 1981, 71, 1320-1324.
- [21]- C. Vasey, H. McAllister, and R. M. Langford, *Journal of Analytical Toxicology*, 1999, 23, 134-135.
- [22]- K. Tsuge, M. Kataoka, and Y. Seto, *Journal of Health Science*, 2000, 46, 343-350.
- [23]- J. Gal, Y. Fovet, and M. Adib-yadzi, *Talanta*. 2001, 53, 1103-1115

- [24]- C. Bjerregaard, P. Moller, and H. Sorensen. *Journal of Chromatography A*, 1995, 717, 409-414.
- [25]- B.Gong and G. Gong, *Analytical Chimica Acta*, 1999, 394, 171-175.
- [26] - G. Zhang, B. Li, J. Fan, and S. Feng, *Talanta*, 1997, 44, 1141-1147.
- [27]- S. Cabredo Pinillos, I. Sanz Vicente, J. Galban Bernal, and J. Sanz Asensio, *Analytical Chimica Acta*, 1996, 318, 377-383.
- [28]- A. Eaton, L. Clescen, and A. Greenberg (Eds), *Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters*, American Public Health Association, Washington DC, 19th ed, 1995.
- [29]- N. Csikai and A. J. Barnard, *Analytical Chemistry*, 1983, 55, 1677-1682.
- [30]- Y. K. Agrawal and P. N. Bhatt, *The Analyst*, 1987, 112, 1767-1769.
- [31]- R. C. Ray, Balagopalan and G. Padmaja, *Journal of Microbiological Methods*, 1990, 12, 189-195.
- [32]- Y. Michigami, K. Fujii, K. Ueda and Y. Yamamoto, *Analyst*, 1992, 117, 1855-1858.
- [33]- X. Y. Liu and Z. H. Yun, *Journal of Chromatography A*, 1993, 653, 348-353.
- [34]- E. G. Cookea and C. E. Efstathiou, *Analyst*, 1994, 119, 1607-1612.
- [35]- S. C. Pinillos, I. S. Vicente, J. G. Bernarl and J. S. Asensio, *Analytical Chimica Acta*, 1996, 318, 377-383.
- [36]- A. A. Ensafi, *Indian Journal of chemistry Section A-Inorganic Bio-Inorganic Physical Teoritical and Analytical Chemistry*, 1997, 36, 344-346.
- [37]- M. K. Amini, S. Shahrokhian and S. Tangestaninejad, *Analytical Letters*, 1999, 32, 2737-2750.
- [38]- Q. M. Li, W. Wei and Q. Liu, *Analyst*, 2000, 125, 1885-1888.
- [39]- T. Poursaberi, M. Salavati-Niassari and S. Khodabakhsh, *Analytical Letters*, 2001, 34, 2621-2632.
- [40]- J. A. Sweileh, *Analytical Chimica Acta*, 1989, 220, 65-74.
- [41]- N. Hiraki, A. Isozaki, H. Nagashima, *Bunseki Kagaku*, 2003, 52, 1019-1024.
- [42]- G. F. Wang, L. I. Mg, Y. C. Gao and B. Fang, *Sensors*, 2004, 4, 147-155.
- [43]- S. Shahrokhian, M. J. Jannatresvani, H. Khajehsharifi, *Analytical Letters*, 2005, 38, 1221-1235.
- [44]- H. A. Zamani, F. Malekzadegan and M. R. Gangali, *Analytical Chimica Acta*, 2006, 555, 336-340.
- [45]- T. Koh, Y. Yonemura and H. Kanai, *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 1992, 65, 3153-3156.
- [46]- A. A.Ensafi and J. Tajebakhsheardakany, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering- International English Edition*, 1994, 13, 97-103
- [47]- A. A.Ensafi and J. Tajebakhsheardakany, *Analytical Letters*, 1995, 28, 731-747

- [48]- A. Afkhami and H. Bahrami, *Analytical Letters*, 1995, 28, 1785-1791
- [49]- J. Ghasemi, R. Amini and A. Afkhami, *Analytical Sciences*, 2001, 17, 435- 437.
- [50]- M. R. Shishelbore, N. Nasirizadeh and A. A. Kerdegari, *Analytical Sciences*, 2005, 21, 1213-1216.
- [۵۱] - م. عابدینی، شیمی فلزات، موسسه انتشارات فاطمی، ۱۳۶۷.
- [۵۲] - د. نیکولز، کمپلکسها و عناصر واسطه ردیف اول، ترجمه م. اسدی، ن. تجلی، انتشارات دانشگاه شیراز، ۱۳۷۶.
- [۵۳] - م. کوتی، مفاهیم شیمی فلزهای واسطه، انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز، ۱۳۷۵.
- [54]- W.G. Sunda and S.A. Huntsman, *Marine Chemistry*, 1995, 50, 189.
- [55]- P. C. C. Oliveira and J. C. Masini, *Analytical Letters*, 2001, 34, 389.
- [56]- M. Fontecava and J. L. Pierre, *Biochimic*, 1993, 75, 767-773.
- [57]- A. P. Macphail, T. H. Bothwell, J. D. Torrance, D. P. Derman, W. R. Charlton and F. Maget, *British Journal of Nutrition*, 1981, 45, 215-227.
- [58]- Unicef/Who, *Regional Conference*. In G. R. Gleason(Ed.), 1999, 1-4.
- [59]- W.H. Mahmoud, *Analytical Chimica Acta*, 2001, 436, 199.
- [60]- Q. Chen, *Microelements and Health*, Peking university press, Peking, 1989, 132.
- [61]- A.V. Kozlov, D. Y. Yegorov, Y. A. Vladimirov and O. A. Azizov, *Journal of Biology and Medicine*, 1992, 13, 9.
- [62]- S. Abe, T. Saito and M. Suda, *Analytical Chimica Acta*, 1986, 181, 203-209
- [63]- S. Abe and M. Endo, *Analytical Chimica Acta*, 1989, 226, 137-144.
- [64]- J. Wang and R. He, *Analytical Chimica Acta*, 1993, 276, 419-424.
- [65]- S. Nakano, M. Sakai, M. Kurachi and T. Kawashima, *Microchemical Journal*, 1994, 49, 298-304.
- [66]- A. Tsuji, N. Teshima, M. Kurihara, S. Nakano and T. Kawashima, *Talanta*, 2000, 52, 161-167.
- [67]- J. Zolgharnein, H. Abdollahi, D. Jaefarifar and G. H. Azimi, *Talanta*, 2002, 57, 1067-1073.
- [68]- S. Ohno, N. Teshima, H. Zhang and T. Sakai, *Talanta*, 2003, 60, 1177-1185.
- [69]- S. Lunvongsa, M. Oshima and S. Motomizu, *Talanta*, 2006, 68, 969-973.
- [70]- P. R. Fortes, S. R. P. Meneses and E. A. G. Zagatto, *Analytical Chimica Acta*, 2006, 572, 316-320.
- [71]- M. Tarek, M. Zaki, W. H. Mahmoud and A. Y. El-Sayed, *Talanta*, 1988, 35, 253-257.
- [72]- Z. Gao, P. Li, G. Wang and Z. Zhao, *Analytical Chimica Acta*, 1990, 241, 137-146.

- [73]- T. Imasaka, K. Sakaki and N. Ishibashi, *Analytical Chimica Acta*, 1991, 243, 109-113.
- [74]- M. I. Toral, P. Richter, L. Saliva and A. Salinas, *Microchemical Journal*, 1993, 48, 221-228.
- [75]- S. L. C. Ferreira and R. M. W. Nano, *Talanta*, 1994, 41, 1937-1941.
- [76]- T. Yamane and H. Yamada, *Analytical Chimica Acta*, 1995, 308, 433-438.
- [77]- Z. Gao and K. S. Siow, *Talanta*, 1996, 43, 727-733.
- [78]- A. Komersova, M. Bartos, K. Kalcher and K. Vytras, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1998, 16, 1373-1379.
- [79]- H. Yoshihara and M. Aihara, *Talanta*, 1999, 49, 1059.
- [80]- A. Safavi and H. Abdollahi, *Talanta*, 2001, 54, 727.
- [81]- P. C. Aleixo and J. A. Nobrega, *Food Chemistry*, 2003, 83, 457-462.
- [82]- Z. O. Tesfaldet, J. F. Van Staden and I. Raluca, *Talanta*, 2004, 64, 1189-1195.
- [83]- J. L. Chen, S. J. Zhuo, Y. Q. Wu, F. Fang, L. Li and C. Q. Zhu, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006, 438-443
- [۸۴]- م. عرب چم جنگلی، اندازه گیری سینتیکی - اسپکتروفتومتری رودیم بر اساس اثر کاتالیزوری آن بر اکسایش نیلی بنو بوسیله سدیم پریدات و روش تزریق در جریان پیوسته، دانشگاه صنعتی اصفهان، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۹.
- [85] - H. A. Mottola, *kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, Johan Wiley & Sons, 1988.
- [۸۶]- غ. پارسافر، ب. نجفی، سینتیک شیمیایی مبانی و کاربردها، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۸.
- [87]- G. D. Chirstian and J. E. O'Relly, *Instrumental Analysis*, 2nd ed. Prentice - Hall, 1986.
- [88]- D. Perez Bendito and M. Silva, *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1988.
- [۸۹]- ا. لواین، شیمی فیزیک، ترجمه غ. اسلامپور، غ. پارسافر، ع. مقاری، ب. نجفی، انتشارات فاطمی، ۱۳۷۷.
- [90]- J. W. Moore and R. G. Pearson, *Kinetic and Mechanism*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., 1981.
- [91]- R. Weston, JR and H. A. Schwarz, *Chemical Kinetics*, prentice - Hall, Inc., 1972.
- [92]- D. A. Skoog and J. J. leary, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, 1992.
- [93]- H. Kaiser, *Analytical Chemistry*, 1987, 42, 100.

[94]- I. R. Epstein, K. Kustin, and R. H. Simoyi, *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96, 6326-6331.

[95]- R. H. Simoyi, M. Manyonda, J. Mascré, M. Mtambo, I. Ncube, I. R. Epstein and K. Kustin, *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95, 770-774.

Abstract:

A new, simple and sensitive kinetic spectrophotometric method with no need for removing of interfering substances is proposed for the determination of thiocyanate ion in biological and water samples. The procedure is based on the inhibiting effect of thiocyanate on the sodium periodate – potassium bromide – Meta cresol purple (MCP) system in acidic media. The induction period of the reaction is proportional to the SCN^- concentration. The decolorization of meta cresol purple (MCP) by the reaction products was used to monitor the reaction spectrophotometrically at 525 nm. Under optimum conditions, thiocyanate can be determined in the range of $0.020 - 0.80 \mu\text{g ml}^{-1}$ with a 3σ detection limit of 5 ng ml^{-1} . The relative standard deviations for ten replicate determinations of 0.060 , 0.10 and $0.50 \mu\text{g ml}^{-1}$ thiocyanate are 3.7% , 2.4% and 1.0% , respectively. This method has been successfully used to the determination of thiocyanate content in smokers and non-smokers saliva and spiked water sample.

A new simple reaction rate method with spectrophotometric detection is proposed for the determination of iron (II) in pharmaceutical products. The method is based on the enhancing effect of iron (II) on the sodium periodate – potassium bromide –meta cresol purple (MCP) reaction system in the presence of thiocyanate. The reaction starts after an induction period and the induction period is decreased by the additon of trace amounts of iron (II). The reciprocal of the induction period of the reaction is proportional to the iron (II) concentration. The decolorization of meta cresol purple (MCP) by the reaction products was used to monitor the reaction spectrophotometrically at 525 nm. Under optimum conditions, iron (II) can be determined in the range of $0.020 - 4.0 \mu\text{g ml}^{-1}$ with a 3σ detection limit of $0.018 \mu\text{g ml}^{-1}$. The relative standard deviations for five replicate determination of 0.020 , 0.20 , and $2.0 \mu\text{g ml}^{-1}$ thiocyanate are 2.9% , 2.3% and 2.7% , respectively. This method has been successfully used to the determination of iron (II) in pharmaceutical products.

Keywords: Thiocyanate; Iron; Meta cresol purple; Induction period; Kinetic; Spectrophotometry