

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : علوم پایه

گروه : شیمی

اندازه‌گیری هیدرازین و فنیل هیدرازین به روش اسپکتروفتومتری با استفاده از
سیستم متیلن گرین - یدید - پریدات

دانشجو : زهرا قشقایی

استاد راهنما :

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

استاد مشاور :

دکتر ناصر گودرزی

پایان نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ۱۳۸۹

تقدیم به روح شکیبای مادرم که آرام بخش قلبم

و پدر عزیزم که وجودش یاری دهنده من بود.

وقتی چشم امیدتان به خدا باشد
هیچ چیز آنقدر عجیب نیست که راست نباشد.
هیچ چیز آنقدر عجیب نیست که پیش نیاید.
هیچ چیز آنقدر عجیب نیست که دیر نیاید.

حال که در سایه الطاف خداوندی در طلیعه به ثمر نشستن پژوهش خویش قرار گرفته‌ام بر خود
وظیفه می‌دانم تا مراتب سپاس و قدردانی ویژه‌ام را از نکته سنجی‌ها و حمایت‌های استادم جناب آقای
دکتر قدمعلی باقریان دهقی در بهتر شدن پیش از پیش اوراق پایان نامه‌ام ابراز داشته و نیز از دو استاد
ارجمندم جناب آقای دکتر ناصر گودرزی و جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی کمال تشکر را به
عمل آورم.

اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری هیدرازین و فنیل هیدرازین با استفاده از سیستم متیلن گرین-

پدید-پریدات

چکیده: در این پروژه یک روش اسپکتروفتومتری سریع، ساده و گزینش پذیر برای اندازه‌گیری هیدرازین و فنیل هیدرازین پیشنهاد شده است. روش بر اساس واکنش هیدرازین و فنیل هیدرازین باید تولید شده ناشی از یدید و پریدات بوده که ید باقی مانده با متیلن گرین واکنش داده و آن را بی رنگ می‌کند. در این روش اختلاف جذب نمونه و شاهد در طول موج ۶۱۳ نانومتر به عنوان سیگنال تجزیه‌ای انتخاب شد. تحت شرایط بهینه منحنی کالیبراسیون در گستره ۰/۳۵-۰/۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین و در گستره ۰/۱-۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین خطی است. حد تشخیص روش در اندازه‌گیری هیدرازین برابر ۰/۰۲۷۹ میکروگرم بر میلی لیتر و در اندازه‌گیری فنیل هیدرازین برابر ۰/۰۹۱۴ میکروگرم بر میلی لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد روش برای ۶ اندازه‌گیری تکراری غلظت‌های ۰/۰۵۰، ۰/۰۹۰، ۰/۱۰ و ۰/۳۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین به ترتیب ۰/۱۲/۵٪، ۰/۷/۱٪، ۰/۶/۳٪ و ۰/۳/۵٪ و برای ۶ اندازه‌گیری تکراری غلظت‌های ۰/۲۰۰، ۰/۷۰۰ و ۰/۹۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین به ترتیب ۹/۹۴٪، ۲/۶۷٪ و ۴/۱۳٪ به دست آمد. قابلیت روش در آنالیز نمونه‌های آبی با اندازه‌گیری هیدرازین و فنیل هیدرازین ارزیابی شده است.

کلمات کلیدی: هیدرازین، فنیل هیدرازین، اسپکتروفتومتری، یدید، پریدات، متیلن گرین.

فہرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- هیدرازین.....	۱
۱-۱-۱- کاربردهای هیدرازین.....	۲
۱-۱-۲- انفجار و آتش سوزی.....	۴
۱-۱-۳- طریقه مقابله با این گونه خطررها.....	۴
۱-۱-۴- حمل و نقل و ذخیره سازی هیدرازین.....	۵
۱-۱-۵- دفع ضایعات هیدرازین.....	۵
۱-۱-۶- آلودگی انسان با هیدرازین.....	۵
۱-۱-۷- اثرات مضر هیدرازین بر روی انسان.....	۶
۱-۱-۸- مروری بر کارهای انجام شده روی هیدرازین.....	۷
۲-۱- فنیل هیدرازین.....	۱۳
۲-۱-۱- اثرات فنیل هیدرازین بر سلامتی انسان.....	۱۴
۲-۲-۱- کاربردهای فنیل هیدرازین.....	۱۵
۲-۲-۳- مروری بر کارهای انجام شده روی فنیل هیدرازین.....	۱۵

فصل دوم: تئوری

۱-۲-مقدمه.....۱۹

۲-۲-قانون کمی جذب سنجی یا قانون بیر لامبرت.....۱۹

۳-۲-قانون لامبرت.....۲۱

۴-۲-قانون بیر.....۲۱

۵-۲-انحرافات از قانون بیر لامبرت.....۲۵

۶-۲-سیستم‌های نوری به کار برده شده در طیف بینی.....۲۶

۱-۶-۲-منبع تابش.....۲۷

۱-۱-۶-۲-منبع تابش فرابنفش.....۲۷

۲-۱-۶-۲-منبع تابش مرئی.....۲۷

۲-۶-۲-تکفام ساز.....۲۸

۱-۲-۶-۲-منشور ها.....۲۸

۳۰	شبکه‌ها. ۲-۲-۶-۲
۳۰	شبکه بازتابی. ۱-۲-۲-۶-۲
۳۲	ظرف حاوی نمونه. ۳-۶-۲
۳۲	شکاف‌ها. ۴-۶-۲
۳۳	آشکارسازها. ۵-۶-۲
۳۴	فوتولوله. ۱-۵-۶-۲
۳۵	سل فوتوولتایی. ۲-۵-۶-۲
۳۶	لوله فوتو تکثیر کننده. ۳-۵-۶-۲
۳۷	محاسبه خطا در تجزیه‌های جذبی. ۷-۲
۳۸	روش‌های تجزیه دستگاهی. ۸-۲
۳۹	ارقام شایستگی یک روش تجزیه‌ای. ۹-۲
۳۹	دقت. ۱-۹-۲
۴۰	صحت. ۲-۹-۲
۴۰	خطای مطلق. ۱-۲-۹-۲
۴۰	خطای نسبی. ۲-۲-۹-۲
۴۰	حساسیت. ۳-۹-۲
۴۱	حساسیت درجه بندی. ۱-۳-۹-۲
۴۱	حساسیت تجزیه‌ای. ۲-۳-۹-۲
۴۲	حساسیت جذب اتمی. ۳-۳-۹-۲
۴۲	حد تشخیص. ۴-۳-۹-۲
۴۳	محدوده خطی. ۵-۳-۹-۲

فصل سوم: بخش تجربی

۴۴	پریادات. ۱-۳-۱-اندازه‌گیری هیدرازین به روش اسپکتروفتومتری با استفاده از سیستم متیلن‌گرین-یدید-
۴۴	مواد شیمیایی مورد نیاز. ۱-۱-۳
۴۵	تهیه محلول‌های مورد استفاده. ۲-۱-۳
۴۶	دستگاه‌های مورد استفاده. ۳-۱-۳
۴۶	رسم طیف جذبی. ۴-۱-۳
۴۷	بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای موثر بر واکنش. ۵-۱-۳

۴۸	۳-۱-۶-روش کار در بهینه سازی.....
۴۸	۳-۱-۷-بررسی اثر pH و نوع بافر.....
۵۱	۳-۱-۸-بررسی اثر حجم بافر.....
۵۳	۳-۱-۹-بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید.....
۵۵	۳-۱-۱۰-بررسی اثر غلظت پریدات.....
۵۷	۳-۱-۱۱-بررسی غلظت متیلن گرین.....
۵۸	۳-۱-۱۲-بررسی اثر زمان.....
۵۹	۳-۱-۱۳-بررسی اثر دما.....
۶۱	۳-۱-۱۴-بررسی اثر قدرت یونی.....
۶۲	۳-۱-۱۵-شرایط بهینه.....
۶۳	۳-۱-۱۶-رسم منحنی کالیبراسیون.....
۶۵	۳-۱-۱۷-بررسی دقت و صحت روش.....
۶۵	۳-۱-۱۸-حد تشخیص روش.....
۶۶	۳-۱-۱۹-بررسی اثر مزاحمت‌ها.....
۶۷	۳-۱-۲۰-بررسی کارایی روش.....
۶۷	۳-۲-اندازه‌گیری فنیل هیدرازین به روش اسپکتروفتومتری با استفاده از سیستم متیلن‌گرین- یدید-پریدات.....
۶۹	۳-۲-۱-مواد شیمیایی مورد نیاز.....
۷۰	۳-۲-۲-تهیه محلول‌های مورد استفاده.....
۷۰	۳-۲-۳-دستگاه‌های مورد استفاده.....
۷۱	۳-۲-۴-رسم طیف جذبی.....
۷۲	۳-۲-۵-بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای موثر بر واکنش.....
۷۳	۳-۲-۶-روش کار در بهینه سازی.....
۷۳	۳-۲-۷-بررسی اثر pH و نوع بافر.....
۷۷	۳-۲-۸-بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید.....
۷۹	۳-۲-۹-بررسی اثر غلظت پریدات.....
۸۱	۳-۲-۱۰-بررسی غلظت متیلن گرین.....
۸۳	۳-۲-۱۱-بررسی اثر زمان.....
۸۴	۳-۲-۱۲-بررسی اثر قدرت یونی.....
۸۶	۳-۲-۱۳-شرایط بهینه.....

۸۶.....	۳-۲-۱۴-رسم منحنی کالیبراسیون.....
۸۸.....	۳-۲-۱۵-بررسی دقت و صحت روش.....
۸۹.....	۳-۲-۱۶-حد تشخیص روش.....
۹۰.....	۳-۲-۱۷-بررسی اثر مزاحمت‌ها.....
۹۱.....	۳-۲-۱۸-بررسی کارایی روش.....

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۹۳.....	۴-۱-سیستم شیمیایی به کار برده شده.....
۹۴.....	۴-۲-اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری هیدرازین با استفاده از سیستم متیلن‌گرین-یدید-پریدات.....
۹۴.....	۴-۲-۱-نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط.....
۹۷.....	۴-۲-۲-ارقام شایستگی روش.....
۹۸.....	۴-۲-۳-تجزیه نمونه‌های حقیقی.....
۹۸.....	۴-۲-۴-مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روش‌های اسپکتروفتومتری موجود در اندازه گیری هیدرازین.....
۹۹.....	۴-۲-۵-آینده نگری.....
۱۰۰.....	۴-۳-اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری فنیل هیدرازین با استفاده از سیستم متیلن‌گرین-یدید-پریدات.....
۱۰۰.....	۴-۳-۱-نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط.....
۱۰۳.....	۴-۳-۲-ارقام شایستگی روش.....
۱۰۴.....	۴-۳-۳-تجزیه نمونه‌های حقیقی.....
۱۰۴.....	۴-۳-۴-مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روش‌های اسپکتروفتومتری موجود در اندازه گیری فنیل هیدرازین.....
۱۰۵.....	۴-۳-۵-آینده نگری.....
۱۰۶.....	منابع و مراجع.....

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
فصل دوم: تئوری	
۱-۲ عبور نور تکفام از محلول همگن.....	۲۰
۲-۲ تضعیف تابش با شدت اولیه I_0 توسط محلولی محتوی C مول در لیتر از ماده جاذب و با طول مسیر b سانتی متر.....	۲۲
۳-۲ انحراف از قانون بیر در نمودار A و T بر حسب C.....	۲۵
۴-۲ پراکندگی نور توسط منشور.....	۲۹
۵-۲ شبکه بازتابشی و نحوه عملکرد آن.....	۳۱
۶-۲ نمای شکافها.....	۳۳
۷-۲ نمای آشکارساز فوتولوله.....	۳۴
۸-۲ نمای آشکارساز فوتوولتایی.....	۳۵
۹-۲ نمای لوله فوتوتکثیر کننده با ۹ دینود.....	۳۶

فصل سوم: بخش تجربی	
۱-۳ تغییرات طیف جذبی.....	۴۷
۲-۳ بررسی pH محلول.....	۵۰
۳-۳ بررسی نوع بافر با $pH=6/5$	۵۱
۴-۳ بررسی حجم بافر.....	۵۲
۵-۳ بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید.....	۵۴
۶-۳ بررسی اثر پریدات.....	۵۶
۷-۳ بررسی اثر متیلن گرین.....	۵۸
۸-۳ بررسی اثر زمان.....	۵۹
۹-۳ بررسی اثر دما.....	۶۰
۱۰-۳ بررسی اثر قدرت یونی.....	۶۲
۱۱-۳ منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۰/۳۵-۰/۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین.....	۶۴
۱۲-۳ تغییرات طیف جذبی.....	۷۲
۱۳-۳ بررسی اثر pH محلول.....	۷۵
۱۴-۳ بررسی نوع بافر با $pH=6/0$	۷۵

۷۷.....	۱۵-۳- بررسی حجم بافر.....
۷۸.....	۱۶-۳- بررسی اثر غلظت یدید.....
۸۰.....	۱۷-۳- بررسی اثر پریدات.....
۸۱.....	۱۸-۳- بررسی اثر متیلن گرین.....
۸۴.....	۱۹-۳- بررسی اثر زمان.....
۸۵.....	۲۰-۳- بررسی اثر قدرت یونی.....
۸۸.....	۲۱-۳- منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۱-۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین.....

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۹۳.....	۱-۴- ساختار گسترده متیلن گرین.....
---------	------------------------------------

فهرست جداول

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	
۱- خواص شیمیایی و فیزیکی هیدرازین.....	۲
۲-۱- خواص شیمیایی و فیزیکی فنیل هیدرازین.....	۱۴
فصل دوم: بخش تئوری	
۲-۱- ارقام شایستگی دقت در روش های تجزیه ای.....	۳۹
فصل سوم: بخش تجربی	
۳-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده.....	۴۵
۳-۲- بررسی اثر pH.....	۵۰
۳-۳- بررسی نوع بافر.....	۵۱
۳-۴- بررسی اثر حجم بافر.....	۵۲
۳-۵- بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید.....	۵۴
۳-۶- بررسی اثر غلظت پریدات.....	۵۶
۳-۷- بررسی اثر متیلن گرین.....	۵۷
۳-۸- بررسی اثر زمان.....	۵۹
۳-۹- بررسی اثر دما.....	۶۰
۳-۱۰- بررسی اثر قدرت یونی.....	۶۱
۳-۱۱- سیگنال تجزیه ای به دست آمده برای غلظت های مختلف هیدرازین در محدوده غلظتی ۰/۳۵-۰/۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین.....	۶۴
۳-۱۲- نتایج مربوط به بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی.....	۶۵
۳-۱۳- بررسی اثر مزاحمت ها.....	۶۷
۳-۱۴- تعیین مقدار هیدرازین در نمونه های آب.....	۶۸
۳-۱۵- مواد شیمیایی مورد استفاده.....	۶۹
۳-۱۶- بررسی اثر pH.....	۷۴
۳-۱۷- بررسی نوع بافر.....	۷۵
۳-۱۸- بررسی اثر حجم بافر.....	۷۶
۳-۱۹- بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید.....	۷۸

۸۰	۳-۲۰- بررسی اثر غلظت پریدات.....
۸۱	۳-۲۱- بررسی اثر غلظت متیلن گرین.....
۸۳	۳-۲۲- بررسی اثر زمان.....
۸۵	۳-۲۳- بررسی اثر قدرت یونی.....
۱-۱-۲۴	۳-۲۴- سیگنال تجزیه‌ای به دست آمده برای غلظت‌های مختلف فنیل هیدرازین در محدوده غلظتی ۱/۱-
۸۷	۱۰/۰- میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین.....
۸۹	۳-۲۵- نتایج مربوط به بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی.....
۹۱	۳-۲۶- بررسی اثر مزاحمت‌ها.....
۹۲	۳-۲۷- تعیین مقدار فنیل هیدرازین در نمونه‌های آب.....

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۹۹	۴-۱- مقایسه روش‌های گزارش شده با روش پیشنهادی برای تعیین مقدار هیدرازین.....
۱۰۴	۴-۲- مقایسه روش‌های گزارش شده با روش پیشنهادی برای تعیین مقدار فنیل هیدرازین.....

فصل اول

مقدمه

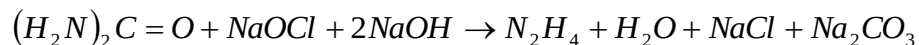
۱-۱- هیدرازین

هیدرازین یک نوع ماده معدنی با فرمول N_2H_4 و مایعی بی رنگ با بویی شبیه به آمونیاک است. این ترکیب بسیار سمی و زهرآگین، اولین بار توسط تئودور کرتیوس^۱ در سال ۱۸۸۹ به دست آمد. این ترکیب شیمیایی در چند مرحله به وجود می‌آید، نخست استون و آمونیاک با هم واکنش می‌دهند تا ایمین به دست آید که با اکسید کردن ایمین به کمک هیدروژن پراکسید، اگزادیرین به دست می‌آید. این حلقه سه عضوی که دارای کربن، اکسیژن و نیتروژن می باشد از راه آمونیوکافت که دو اتم ازت را به هم پیوند می‌دهد به هیدرازون تبدیل می‌شود و سپس هیدرازون حاصل با استون واکنش داده و آذین به دست می‌آید که با هیدرولیز کردن آذین می توان هیدرازین به دست آورد. این روش به چرخه آتوفینا - پکاک^۲ معروف است [۱].

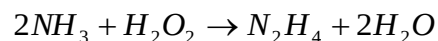
^۱. Theodore Kertus

^۲. Atufina Pkak Cycle

روش دیگری برای ساخت هیدرازین به این صورت است که اوره را با هیپوکلریت سدیم اکسید می‌کنیم [۱].



هیدرازین از واکنش آمونیاک با پر اکسید هیدروژن نیز ساخته می‌شود [۱].



هیدرازین همچنین یک عامل کاهنده قوی نیز می‌باشد.

خواص شیمیایی و فیزیکی هیدرازین در جدول ۱-۱ آورده شده است [۱].

جدول ۱-۱ خواص شیمیایی و فیزیکی هیدرازین [۱]

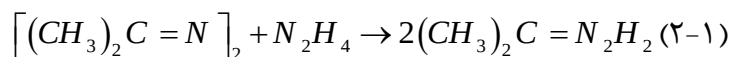
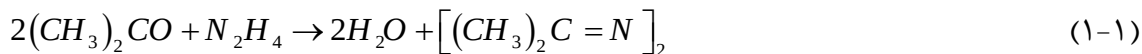
ویژگی	خواص
هیدرازین	ناماد شیمیایی
N_2H_4	فرم ظاهری
مایعی بی رنگ با بویی شبیه به آمونیاک	وزن مولکولی
۳۲/۰۵	نقطه جوش (°C)
۱۱۴	نقطه ذوب (°C)
۱/۰	دانسیته (g/cm ³)
۱/۰۰۴۵	حلالیت
حل شدنی در حل کننده‌های قطبی	ضریب شکست در ۲۲°C
۱/۴۶۰۴۴	اسیدیته
۸/۱	

۱-۱-۱- کاربردهای هیدرازین

موارد کاربرد هیدرازین را می‌توان تحت عناوین زیر برشمرد [۱ و ۲].

۱- در واکنش‌های شیمیایی شرکت می‌کند که به برخی از این واکنش‌ها در زیر اشاره می‌کنیم:

الف) هیدرازین با یک کربونیل ساده مانند استون یک آذین می‌دهد. اگر این آذین دوباره با هیدرازین واکنش دهد، هیدرازون به وجود می‌آید.



ب) هیدرازین در کاهش ولف-کیشنر^۱ به کار می‌رود و گروه کربونیل آلدئیدها و کتون‌ها را به گروه‌های متیل و متیلن کاهش می‌دهد.

ج) هیدرازین در واکنش با اسیدهای معدنی، نمک هیدرازینیوم می‌دهد که معروف‌ترین نمک آن سولفات هیدرازین ($H_6N_2O_4S$) است.

۲- هیدرازین در صنایع هوا و فضا به عنوان سوخت فضاپیماها و سوخت موشک به کار می‌رود زیرا هم سریع می‌سوزد و هم گرمای زیادی آزاد می‌کند. هیدرازین در جنگ جهانی دوم در موشک‌هایی با نام بی - استاف^۲ به کار رفت [۱۵ و ۱۶].

۳- هیدرازین در صنایع کشاورزی کاربرد دارد به عنوان مثال در ساخت فرآورده‌های تنباکو مثل توتون مورد استفاده قرار می‌گیرد. هیدرازین در ساخت حشره کش‌ها نیز به کار می‌رود. [۱۵ و ۱۶].

۴- هیدرازین در ساخت بعضی از داروها مانند ایزونیازید، هیدرازلین، فنلین، ایزوکربوکسازید و غیره به کار می‌رود [۱۵ و ۱۶].

هیدرازین در صنعت کاربرد فراوانی دارد، اما همانند هر ماده شیمیایی دیگری، کار با آن مستلزم رعایت اصول ایمنی و آزمایشگاهی است که برخی از خطرات و اصول ایمنی موقع کار با آن به صورت زیر است.

^۱. wolf kishner

^۲. bi estaf

۱-۱-۲ انفجار و آتش سوزی:

هیدرازین، بر اثر گرما، شعله یا تابش فرا بنفش منفجر می‌شود. دمای اشتعال هیدرازین آب دار ۷۵ درجه سانتی گراد است. در مورد محلول های هیدرازین، خطر انفجار کاهش می‌یابد. در محلول های رقیق تر از ۴۰٪ خطر اشتعال از بین می‌رود. تماس هیدرازین با فلزات، اکسید های فلزی و مواد اکسید کننده، اسیدها، مواد متخلخل نظیر خاک، چوب، کاغذ یا پارچه ممکن است به آتش سوزی یا انفجار منجر شود[۵].

۱-۱-۳ طریقه مقابله با این گونه خطرها:

برای جلوگیری از بروز خطرهای هیدرازین باید موارد زیر را رعایت کنیم:

۱- هرگز نباید از هیدرازین در نزدیکی شعله، جرقه و عوامل مشابه استفاده کرد.

۲- در محل استفاده از هیدرازین هرگز نباید سیگار استعمال شود.

۳- باید از تابش مستقیم نور خورشید و تماس هیدرازین با فلزات و ترکیبات شیمیایی مانند اسیدها جلوگیری کرد.

برای خاموش کردن آتش سوزی‌های کوچک ناشی از هیدرازین از آب، مواد شیمیایی خنک یا گاز

دی اکسید کربن استفاده می‌کنند و در مورد آتش سوزی‌های بزرگ باید از آب با فشار زیاد استفاده شود[۵].

۱-۱-۴ حمل و نقل و ذخیره سازی هیدرازین:

هیدرازین را باید در بشکتهای محکم در بسته نگهداری کرد. محل نگهداری بشکتهای باید دور از تابش، اکسیدهای فلزی و نور مستقیم خورشید و دیگر منابع انرژی باشد و باید از وجود فلزات و مواد متخلخل در این محل اجتناب کرد. طبق مقررات بین المللی موجود، هیدرازین آبدار و محلول های آبی آن باید در مخازن فلزی با پوشش داخلی پلی اتیلنی، ظروف فولادی یا پلاستیکی و مخازن استیل ضد زنگ حمل شوند [۵].

۱-۱-۵ دفع ضایعات هیدرازین:

کلیه منابع احتمالی ایجاد احتراق هیدرازین را باید از محیط دور کرد. در صورتی که هیدرازین روی سطح زمین یا محل نگهداری ریخته شده باشد، آن را با آب تا غلظت کمتر از ۴۰٪ رقیق می کنند و روی ناحیه مزبور را کف می پاشند تا هیدرازین تبخیر نشود. برای جمع آوری مقادیر کم هیدرازین افراد مسئول نظافت باید مجهز به تجهیزات کامل ایمنی از جمله ماسک و لباس های محافظ باشند و پس از رقیق کردن هیدرازین تا محلول کمتر از ۴۰٪ می توان آن را با محلول رقیق سولفوریک اسید خنثی و به همراه مقادیر زیادی آب به محیط زیست وارد کرد. بقایای هیدرازین را می توان پس از رقیق کردن با الکل در یک زباله سوز شیمیایی مجهز به سیستم جذب گازهای مضر از بین برد.

۱-۱-۶ آلودگی انسان با هیدرازین:

کارگران کارخانجات تولید هیدرازین و مشتقات آن و سکوهای پرتاب موشک، در معرض هیدرازین هستند. کارگرانی که معمولاً در معرض هیدرازین بی آب یا غلیظ هستند باید به ماسک های تنفسی و محافظ پوستی مجهز باشند در غیر این صورت به هیدرازین آلوده می شوند.

با وجود فراوانی هیدرازین در محیط زیست، وجود این ماده در داروهای قدیمی یا داروهایی که خوب خالص سازی نشده اند می تواند عده زیادی را در معرض آلودگی قرار دهد. ایزونیازید از جمله این داروها است که در طی سوخت و ساز این داروها نیز امکان تشکیل هیدرازین وجود دارد [۵].

۷-۱-۱ اثرات مضر هیدرازین بر روی انسان:

با وجود استفاده های صنعتی گسترده از هیدرازین، مطالعاتی در مورد استفاده اثرات مضر آن در انسان انجام گرفته است. انسان ممکن است از راه های مختلفی از جمله شغلی، مصرف داروهای حاوی هیدرازین، مصرف سیگار یا به صورت تصادفی در معرض هیدرازین قرار گیرد. هیدرازین از جمله آلاینده های زیست محیطی است و از طریق پوست، ریه و دستگاه گوارش جذب و به سرعت در سراسر بدن پخش و باعث اثرات مضر بر بدن می شود که به بعضی از این عوارض اشاره می کنیم.

۱- هیدرازین از طریق پوست جذب می شود و باعث حساسیت پوستی می شود که ایجاد لکه های سرخ در سطح بدن، دردهای شدید مفاصل، جوش های زیاد در سطح بدن، خستگی و تب می کند.

۲- هیدرازین باعث سوزش چشم ها نیز می شود.

۳- هیدرازین در بدن باعث آسیب های متعددی در دستگاه تنفسی، کبد و کلیه می شود.

۴- هیدرازین به عنوان محرک سیستم عصبی، عامل جهش ژن و ناهنجاری های خونی شناخته شده است و اثرات مضر بر روی مغز می گذارد.

۵- هیدرازین از طریق افزایش مقدار آنزیم های آسپارات آمینو ترانسفراز، لاکتات دهیدروژناز و بیلی روبین اثرات مضر بر روی کبد می گذارد.

۶- افراد مبتلا به مسمومیت با هیدرازین بسته به میزان جذب هیدرازین ممکن است دچار خواب آلودگی، ضربان نامنظم قلب، استفراغ، لرزش بدن، کاهش میزان ادرار و حساسیت‌های غیر عادی نظیر خارش شدید پاها و بازوها شوند.

هیدرازین از سوی سازمان جهانی بهداشت و موسسه بین المللی سرطان جزء مواد سرطان زا معرفی شده است. برای درمان افرادی که به هیدرازین آلوده شده‌اند می‌توان از ویتامین B_6 استفاده کرد [۳-۵].

۱-۸- مروری بر کارهای انجام شده روی هیدرازین:

روش‌های متعددی برای اندازه‌گیری هیدرازین گزارش شده است که می‌توان به روش‌های ولتامتری^۱ [۶ و ۷]، آمپرومتری^۲ [۸-۱۱]، تیتراسیون^۳ [۱۲]، کروماتوگرافی^۴ [۱۳-۱۸]، اسپکتروفلوریمتری^۵ [۱۹ و ۲۰]، تزریق در جریان به همراه آشکارسازی اسپکتروفتومتری^۶ [۲۱ و ۲۲]، کمی لومینسانس^۷ [۲۳-۲۶]، پتانسیومتری^۸ [۲۷] و اسپکتروفتومتری^۹ [۲۸-۴۳] اشاره کرد. در زیر به طور خلاصه اساس هر یک از روش‌های اسپکتروفتومتری مورد استفاده، دامنه خطی و حد تشخیص آن‌ها به طور خلاصه آورده می‌شود. در سال ۱۹۸۶ از یک کمپلکس نقره-ژلاتین برای اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری مقادیر کم هیدرازین در آب استفاده شد. ژلاتین با نقره یک کمپلکس ضعیف در محیط قلیایی می‌دهد. این کمپلکس برای اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری هیدرازین مناسب است. روش بر اساس کاهش کمپلکس نقره-ژلاتین توسط

^۱. Voltametry

^۲. Amperometry

^۳. Titration

^۴. Chromatography

^۵. Spectrofluorimetry

^۶. Flow injection-spectrophotometry

^۷. Chemiluminescence

^۸. Potentiometry

^۹. Spectrophotometry

هیدرازین در محیط قلیایی است که ماکزیمم جذب در طول موج ۴۱۵ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود. زمان انجام این آزمایش بیشتر از ۳۰ دقیقه می‌باشد. دامنه خطی روش ۰/۶۵-۲/۶۲ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین گزارش شده است [۲۸].

در سال ۱۹۸۸ یک روش اسپکتروفتومتری حساس برای اندازه‌گیری مقادیر کم هیدرازین با وانیلین پیشنهاد شد. محلول هیدرازین با محلول وانیلین در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ دقیقه واکنش داده و بعد اسید سولفوریک را اضافه کرده و بعد از ۱۰ دقیقه محصول هیدرازون به رنگ زرد ایجاد شده که یک ماکزیمم جذب در ۴۰۰ نانومتر دارد و دامنه خطی برای اندازه‌گیری هیدرازین ۰/۵-۰/۰۶۵ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۲۹].

در سال ۱۹۸۸ چوان لی^۱ و همکارانش یک روش اسپکتروفتومتری ساده و حساس برای اندازه‌گیری همزمان هیدرازین و هیدرازید با تری نیترو بنزن سولفونیک اسید پیشنهاد کردند. نمونه شامل هیدرازین و هیدرازید با تری نیترو بنزن سولفونات در pH=۸/۵ در دمای اتاق به مدت ۴۰ دقیقه قرار می‌گیرد. و سپس محلول با یک بافر کربناتی با pH=۱۰/۸ رقیق می‌گردد. ترکیبات رنگی مختلفی که از واکنش هیدرازین با تری نیترو بنزن سولفونیک اسید (که ماکزیمم جذب آن در طول موج ۵۷۰ نانومتر است) و هیدرازید با تری نیترو بنزن سولفونیک اسید (که ماکزیمم جذب آن در طول موج‌های ۳۸۵ و ۵۰۰ نانومتر است) تولید می‌شود اساس روش می‌باشد. دامنه خطی روش برای هیدرازین ۶۰-۵ نانو مول و برای هیدرازید ۱۲۰-۱۰ نانو مول گزارش شده است [۳۰].

در سال ۱۹۹۲ گوپتا^۲ و همکارش هیدرازین را به روش اسپکتروفتومتری در نمونه‌های محیطی اندازه‌گیری کردند. روش براین اساس بود که واکنش بین ۳ و ۴ - دی متوکسی بنزالدئید با هیدرازین در

^۱. Chuan Lee

^۲. Gupta

محیط اسیدی اتفاق می افتد که یک محصول زرد رنگ به دست می آید که در ۴۱۰ نانومتر جذب دارد.

دامنه خطی روش ۰/۳ - ۰/۰۶۵ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۳۱].

در سال ۱۹۹۵ صفوی^۱ و انصافی^۲ یک روش سینتیکی-اسپکتروفتومتری ساده، حساس و دقیق برای اندازه گیری هیدرازین پیشنهاد کردند. روش به این طریق بود که سرعت واکنش بین هیدرازین و مولیبدات (VI) در حضور هیدروکلریک اسید در ۷۱۰ نانومتر اندازه گیری شد. با افزایش زمان، جذب در طول موج ماکزیمم یعنی ۷۱۰ نانومتر افزایش می یابد. زمان انجام این آزمایش بیشتر از ۱۵ دقیقه می باشد. دامنه خطی روش $1/4 \times 10^{-2}$ - $1/0 \times 10^{-4}$ مولار گزارش شده است [۳۲].

در سال ۱۹۹۷ یک روش اسپکتروفتومتری فاز جامد برای اندازه گیری مقادیر کم هیدرازین ارائه شد. روش بر اساس نشان دادن آلدازین که مشتقی از هیدرازین است روی یک رزین تعویض کاتیون و اندازه گیری جذب رزین به طور مستقیم می باشد. ابتدا هیدرازین با پارا دی متیل آمینو بنز آلدئید واکنش می دهد و آلدازین زرد رنگ تولید می شود. بعد آلدازین روی یک رزین تعویض کاتیون می نشیند و در طول موج ۴۶۴ نانومتر جذب اندازه گیری می شود. زمان انجام این آزمایش بیشتر از ۱۰ دقیقه می باشد. دامنه خطی این روش ۱/۲۰ - ۰/۰۸ نانوگرم بر میلی لیتر با یک انحراف استاندارد نسبی ۳/۴٪ گزارش شده است [۳۳].

در سال ۱۹۹۸ انصافی و رضایی^۳ یک روش اسپکتروفتومتری تزریق در جریان پیوسته برای اندازه گیری هیدرازین پیشنهاد کردند. روش براساس اکسایش هیدرازین توسط تالیم (III) است. حد تشخیص و دامنه خطی به ترتیب ۲۰ و ۵۰۰ - ۲۵ نانوگرم بر میلی لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰۰، ۲۵۰ و ۵۰۰ نانوگرم بر میلی لیتر به ترتیب ۳/۵٪، ۲/۶٪ و ۱/۸٪ به گزارش شده است [۳۴].

^۱. Safavi

^۲. Ensafi

^۳. Rezaei

در سال ۲۰۰۰ افخمی^۱ و افشار^۲ یک روش سینتیکی- اسپکتروفتومتری ساده، حساس و گزینش پذیر برای اندازه گیری هیدرازین بر اساس اثر بازداری آن در واکنش بین برمات و هیدروکلریک اسید و بی رنگ کردن شناساگر متیل اورانژ توسط محصول واکنش و اندازه گیری جذب در ۵۲۵ نانومتر پیشنهاد کردند. دامنه خطی روش $3/2 \times 10^{-5}$ - $3/0 \times 10^{-7}$ مولار هیدرازین و حد تشخیص روش $8/5 \times 10^{-8}$ مولار و انحراف استاندارد نسبی روش برای ۱۰ اندازه گیری تکراری ۱/۲٪ گزارش شده است [۳۵].

در سال ۲۰۰۴ حاجی شعبانی^۳ و همکارانش یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه گیری مقادیر کم هیدرازین پیشنهاد کردند. روش براساس اکسایش هیدرازین توسط مقدار مشخصی از یدات در حضور هیدروکلریک اسید است، یدات واکنش نداده و اضافی در اکسایش هیدروکسیل آمین به نیتريت استفاده می شود. نیتريت تشکیل شده باعث می شود که سولفونیلیک اسید یون دی آزونوم تشکیل دهد که این یون با N - ۱- نفتیل اتیلن دی آمین یک دی آزو پایدار تشکیل می دهد که ماکزیمم جذبی در ۵۴۰ نانومتر دارد. زمان انجام این آزمایش بیشتر از ۲۰ دقیقه می باشد. دامنه خطی ۲۰-۴۰۰ نانوگرم بر میلی لیتر وحد تشخیص ۳/۱ نانوگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ۵۰ ، ۲۰۰ و ۴۰۰ نانوگرم بر میلی متر به ترتیب ۲٪ ، ۱/۵٪ ، ۱/۳٪ گزارش شده است [۳۶].

در سال ۲۰۰۴ افخمی و همکارانش برای تعیین همزمان هیدرازین و فنیل هیدرازین از یک روش اسپکتروفتومتری استفاده کردند. این روش بر اساس واکنش تشکیل هیدرازون از هیدرازین و فنیل هیدرازین در محیط مایسلی سدیم دودسیل سولفات (SDS) قرار دارد. واکنش گرهای پارا دی متیل آمینو بنزآلدئید (DAB) و پارانیتر بنزآلدئید (NB) به عنوان واکنش گرهای رنگساز برای هیدرازین و فنیل هیدرازین به کار برده شدند. زمان انجام این آزمایش بیشتر از ۱۰ دقیقه می باشد. با این روش

^۱. Afkhami

^۲. Afshar

^۳. Hajishabani

هیدرازین و فنیل هیدرازین به ترتیب و به طور همزمان در محدوده $0/50 - 0/20$ و $10/0 - 0/20$ میکروگرم بر میلی لیتر اندازه گیری شدند [۳۷].

در سال ۲۰۰۴ افخمی و زارعی^۱ برای تعیین همزمان هیدرازین و استیل هیدرازین از یک روش اسپکتروفتومتری استفاده کردند. این روش براساس اختلاف سرعت واکنش آن‌ها با N و $N -$ دی متیل آمینو بنز آلدئید (DAB) در حضور سدیم دودسیل سولفات (SDS) در محیط اسیدی است. زمان انجام این آزمایش بیشتر از ۱۰ دقیقه می‌باشد. با این روش هیدرازین و استیل هیدرازین به ترتیب و به طور همزمان در محدوده $0/70 - 0/20$ و $5/0 - 0/20$ میلی گرم بر لیتر اندازه گیری شدند [۳۸].

در سال ۲۰۰۷ ناگاراچا^۲ و همکارانش یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری هیدرازین پیشنهاد کردند. روش بر اساس اکسایش هیدرازین به نیتروژن توسط مقدار مشخصی از برم است که به برمید تبدیل می‌شود. برم اضافی و واکنش نداده در محیط اسیدی متیل رد را بی‌رنگ می‌کند و باعث کاهش جذب در ۵۱۵ نانومتر می‌شود. حد تشخیص و دامنه خطی به ترتیب $0/25$ و $0/6 - 0$ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است و انحراف استاندارد نسبی ۱۰ اندازه‌گیری تکراری از هیدرازین با غلظت $0/3$ میکروگرم بر میلی لیتر برابر $2/7\%$ گزارش شده است [۳۹].

در سال ۲۰۰۷ ناگاراچا و همکارانش یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری هیدرازین پیشنهاد کردند. روش بر اساس کاهش نیترات به نیتريت توسط عامل کاهنده هیدرازین و Ms (Π) به عنوان کاتالیزور است. نیتريت تولید شده بر اساس واکنش کوپلینگ دی آزو بین پارا نیترو آنیلین و $N - 1$ نفتیل اتیلن دی آمین دی کلراید اندازه‌گیری می‌شود. زمان انجام این آزمایش بیشتر از ۱۰ دقیقه می‌باشد. دامنه خطی روش برای اندازه‌گیری هیدرازین در طول موج ۵۴۵ نانومتر $1/5 - 0$ میکروگرم بر

^۱. Zarei

^۲. Nagaraja

میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری از ۱/۲ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین برابر ۱/۸٪ گزارش شده است [۴۰].

در سال ۲۰۰۷ زارعی یک روش برای اندازه‌گیری مقادیر کم هیدرازین در نمونه‌های آبی و بیولوژیکی پیشنهاد کرد. روش بر اساس واکنش هیدرازین با پارا دی متیل آمینو بنزآلدئید، تشکیل آذین و استخراج آذین در محیط مایسلی سدیم دودسیل سولفات و تریتون X-۱۱۴ در حضور کلرید سدیم به عنوان فاز جداکننده است. آذین تولید شده در فاز غنی از سورفکتانت بعد از جداسازی تغلیظ می‌شود. زمان انجام این آزمایش بیشتر از ۱۰ دقیقه می‌باشد. دامنه خطی و حد تشخیص روش به ترتیب ۱۱۰-۰/۵۰ و ۰/۰۸۰ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۴۱].

در سال ۲۰۰۷، صفوی و همکارانش یک روش سینتیکی- اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری همزمان هیدرازین و ایزونیازید با استفاده از روش افزایش استاندارد نقطه اچ پیشنهاد کردند. کاهش مس (II) به مس (I) توسط هیدرازین و ایزونیازید و تشکیل کمپلکس بین مس (I) تولید شده و نئوکوپراین این امکان را فراهم کرد تا به طور همزمان ایزونیازید و هیدرازین اندازه‌گیری شوند. اختلاف در سرعت کاهش مس (II) با ایزونیازید و هیدرازین اساس این روش است. دامنه خطی روش برای هیدرازین و ایزونیازید به ترتیب برابر با ۹۰۰-۱۵۰ و ۴۰۰۰-۱۰۰۰ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۴۲].

در سال ۲۰۰۸ ناگاراچا و همکارانش یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری هیدرازین پیشنهاد کردند. روش براساس واکنش هیدرازین با ۲ و ۴- دی نیترو کلرو بنزن در محیط استات سدیم و تشکیل ۲ و ۴- دی نیترو فنیل هیدرازین است. ۲ و ۴- دی نیترو فنیل هیدرازین تشکیل شده با پارا دی متیل آمینو بنزآلدئید واکنش داده و هیدرازون زرد رنگ که دارای ماکزیمم جذب در ۴۵۸ نانومتر است تشکیل می‌شود. زمان انجام این آزمایش بیشتر از ۱۰ دقیقه می‌باشد. حد تشخیص و دامنه خطی روش به ترتیب

۰/۲۵ و ۰-۷ میکروگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۱۰ اندازه‌گیری تکراری از هیدرازین با غلظت ۶ میکروگرم بر میلی لیتر برابر ۱/۷٪ گزارش شده است [۴۳].

۱-۲- فنیل هیدرازین

فنیل هیدرازین یک ترکیب شیمیایی با فرمول $C_6H_5N_2H_3$ می‌باشد. این ترکیب بسیار سمی است. فنیل هیدرازین اولین مشتق هیدرازین است که در سال ۱۸۷۵ توسط امیل فیشر^۱ شناسایی و گزارش شد. او این ماده را از کاهش نمک فنیل دی آزونیم با استفاده از نمک‌های سولفیت تهیه کرد. فیشر از فنیل هیدرازین برای شناسایی شکرها از طریق هیدرازون با شکر آلدئید استفاده کرد [۱].

فنیل هیدرازین از اکسید کردن آنیلین توسط نیتريت سدیم در حضور هیدروکلریک اسید منجر به تشکیل نمک دی آزونیم می‌شود. از کاهش نمک دی آزونیم توسط سولفیت سدیم در حضور هیدروکسید سدیم، فنیل هیدرازین ساخته می‌شود [۱].

فنیل هیدرازین یک بلور زرد کم رنگ یا یک مایع روغنی با یک بوی خفیف آروماتیک می‌باشد. قرار گرفتن این ماده به مدت طولانی در معرض هوا و نور باعث تیرگی آن می‌شود [۱].

فنیل هیدرازین، هیدرازین و مشتقاتش در سرتاسر جهان عمدتاً به عنوان یک واسطه شیمیایی استفاده می‌شود [۱].

در جدول (۲) خواص فیزیکی و شیمیایی فنیل هیدرازین آورده شده است.

^۱. Emil Fisher

جدول (۲) خواص فیزیکی و شیمیایی فنیل هیدرازین [۱]

خاصیت	فنیل هیدرازین
فرمول	$C_6H_5N_2H_3$
فرم ظاهری	بلور کم رنگ یا یک مایع روغنی با بوی خفیف آروماتیک
وزن مولکولی	۱۰۸/۱۴
نقطه جوش °C	۲۴۳/۵
نقطه ذوب °C	۱۹/۵
دانسیته gr/cm^3	۱/۰۹۹
دمای احتراق °C	۱۹۵

۱-۲-۱- اثرات فنیل هیدرازین بر سلامتی انسان

برخی از اثرات فنیل هیدرازین شامل موارد زیر است [۴۵ و ۵۱].

- ۱- استنشاق فنیل هیدرازین می تواند باعث سوزش چشم ها، بینی و گلو شود.
- ۲- فنیل هیدرازین می تواند باعث حساسیت و التهاب پوست شود.
- ۳- فنیل هیدرازین می تواند باعث آسیب رساندن به کبد شود.
- ۴- فنیل هیدرازین می تواند باعث ورم های کلیوی و آسیب رساندن به کلیه شود.
- ۵- فنیل هیدرازین می تواند باعث تخریب سلول های خونی و در نهایت منجر به کم خونی شود.
- ۶- فنیل هیدرازین باعث سردرد، حالت تهوع، استفراغ و سرگیجه می شود.

۱-۲-۲- کاربردهای فنیل هیدرازین

۱- فنیل هیدرازین در صنایع کشاورزی و در ساخت حشره کش‌ها کاربرد دارد. [۴۴ و ۵۱].

۲- فنیل هیدرازین در ساخت ایندول‌ها (ترکیب آلی هتروسیکل و آروماتیکی که واسطه در سنتز رنگ‌ها و ترکیبات دارویی می‌باشد) استفاده می‌شوند.

۳- ۴۲-دی نیترو فنیل هیدرازین یکی از مشتقات فنیل هیدرازین است که با آلدهیدها و کتون‌ها رسوب نارنجی تا قرمز می‌دهد که باعث شناسایی این ترکیبات از دیگر ترکیبات می‌شود.

۱-۲-۳- مروری بر کارهای انجام شده روی فنیل هیدرازین

روش‌های متعددی برای اندازه‌گیری فنیل هیدرازین گزارش شده است که می‌توان به روش‌های اسپکتروفتومتری [۳۷ و ۵۱-۴۶]، تیتراسیون فتومتری^۱ [۵۲]، پتانسیومتری [۵۳]، اشاره کرد. تعداد مقالات اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری فنیل هیدرازین کم است، لذا در زیر علاوه بر خلاصه‌ای از اساس هر یک از روش‌های اسپکتروفتومتری به خلاصه‌ای از اساس بعضی روش‌های دیگر نیز اشاره می‌کنیم.

در سال ۱۹۷۶ راوات^۲ و همکارانش یک روش اسپکتروفتومتری ساده و حساس برای تعیین فنیل هیدرازین توسط واکنش با مولیبدات آمونیوم پیشنهاد کردند. در روش پیشنهاد شده فنیل هیدرازین در واکنش با مولیبدات آمونیوم سه کمپلکس رنگی آبی، سبز و صورتی تشکیل می‌دهد. کمپکس صورتی توسط $n -$ بوتانل قابل استخراج است و کمپکس‌های دیگر نمی‌توانند در لایه $n -$ بوتانل استخراج شوند. جذب ترکیب استخراج شده در طول موج ۵۱۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود. منحنی کالیبراسیون در ناحیه ۱۳۰۰-۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر رفتار خطی داشت [۴۶].

^۱. Titration Photometry

^۲. Rawat

در سال ۱۹۸۸ یک روش برای تشخیص بستر رزین و اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری فنیل هیدرازین با استفاده از واکنش‌گرهای آلی پیشنهاد شد. روش بر اساس یک واکنش رنگی بین فنیل هیدرازین و پریدیک اسید برای اندازه‌گیری فنیل هیدرازین است. حد تشخیص روش $۱۰/۰$ میکروگرم بر میلی لیتر و دامنه خطی $۳/۰ - ۰/۱$ میلی گرم بر میلی لیتر به دست آمده است [۴۷].

در سال ۲۰۰۱ افخمی و همکارانش یک روش اسپکتروفتومتری حساس و ساده برای تعیین مقادیر اندک فنیل هیدرازین پیشنهاد دادند. روش بر اساس اثر بازداری فنیل هیدرازین در واکنش بین برمات و هیدروکلریک اسید می‌باشد. حد تشخیص روش $۱/۸۵ \times ۱۰^{-۷}$ مولار و دامنه خطی $۷/۴ \times ۱۰^{-۵} - ۴/۶ \times ۱۰^{-۷}$ مولار و انحراف استاندارد در ۱۰ اندازه‌گیری تکراری $۰/۹۷\%$ گزارش شده است [۴۸].

در سال ۲۰۰۵ یک روش سینتیکی-اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری مقادیر کم فنیل هیدرازین پیشنهاد شد. روش بر اساس اثر بازداری فنیل هیدرازین روی اکسایش ویکتوریا آبی توسط برمات پتاسیم است. روش به طور اسپکتروفتومتری در طول موج $۵۹۶/۳$ نانومتر دنبال می‌شود. زمان انجام این آزمایش بیشتر از ۵ دقیقه می‌باشد. دامنه خطی روش $۱/۰۸ \times ۱۰^{-۶} - ۱/۰۸ \times ۱۰^{-۷}$ گرم بر سانتی متر مکعب و حد تشخیص روش برابر $۰/۰۰۸$ میکروگرم بر سانتی متر مکعب گزارش شده است [۴۹].

در سال ۲۰۰۹ عرب چم جنگلی و همکارانش یک روش سینتیکی-اسپکتروفتومتری ساده، حساس و گزینش‌پذیر برای اندازه‌گیری مقادیر کم فنیل هیدرازین پیشنهاد کردند. روش بر اساس اثر بازداری فنیل هیدرازین بر روی واکنش بین متا کرزول پرپل و پریدات در حضور یون‌های برم است. واکنش به طور اسپکتروفتومتری با اندازه‌گیری تغییرات جذب متا کرزول پرپل در ۵۲۵ نانومتر دنبال می‌شود. دامنه خطی و حد تشخیص به ترتیب $۱۰/۰ - ۱/۰$ و $۰/۰۲۰$ میکرو مولار گزارش شده است. انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری برای غلظت‌هایی از $۳/۰$ ، $۵/۰$ و $۷/۰$ میکرو مولار فنیل هیدرازین به ترتیب $۲/۰\%$ ، $۱/۴\%$ و $۰/۹۰\%$ گزارش شده است [۵۰].

در سال ۲۰۰۹، زارعی و همکارش یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری مقادیر کم فنیل هیدرازین در نمونه‌های بیولوژیکی و آبی بعد از پیش تغلیظ توسط روش استخراج نقطه ابری پیشنهاد کردند. روش بر اساس استخراج فنیل هیدرازون که از واکنش فنیل هیدرازین با پارا نیترو بنزالدئید در حضور الکترولیت (به عنوان فاز جداکننده) تولید می‌شود، می‌باشد. فنیل هیدرازون در فاز غنی از سورفکتانت (مخلوط سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات و سورفکتانت غیر یونی تریتون-۱۱۴ -X تغلیظ می‌شود و در طول موج ۴۲۷ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود. دامنه خطی روش و حد تشخیص روش به ترتیب ۶۰۰-۴/۰ و ۱/۸۰ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۵۱].

در سال ۱۹۸۴ کریشنامورتی^۱ و همکارانش با استفاده از روش رنگ‌سنجی و تیتراسیون فتومتری، در حضور واکنش‌گر کاکوتلین^۲ توانستند فنیل هیدرازین را به طور کیفی و کمی شناسایی و تعیین نمایند. روش بر اساس کاهش کاکوتلین توسط فنیل هیدرازین و تشکیل رنگ صورتی است که ماکزیمم جذب آن در طول موج ۵۳۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود. زمان انجام این آزمایش بیشتر از ۳۰ دقیقه می‌باشد. حد تشخیص روش ۰/۵ میکروگرم بر میلی لیتر و دامنه خطی فنیل هیدرازین ۰/۱ تا ۲/۰ میلی گرم به دست آمد [۵۲].

در سال ۱۹۸۹ برای مطالعه سینتیکی هیدرازین‌ها از جمله فنیل هیدرازین یک روش پتانسیومتری پیشنهاد شد. روش براساس واکنش این ترکیبات در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و $\text{pH}=9$ با ۱-فلوئورو-۲و۴ - دی نیترو بنزن در یک الکتروود انتخابگر فلوئورید می‌باشد. دامنه خطی روش 10^{-4} تا 10^{-2} مولار گزارش شده است [۵۳].

با توجه به مطالبی که در مورد اثرات سمی هیدرازین در بخش (۱-۱-۷) آورده شده است و همچنین استفاده وسیع این ماده در صنایع هوا و فضا، داروسازی، کشاورزی و غیره، و با توجه به کاربرد

^۱. Krishnamurty

^۲. Cacotheline

وسیع فنیل هیدرازین در صنایع مختلف که در بخش (۱-۲-۱) آورده شده است، امکان آلوده شدن محیط به ویژه آب‌ها توسط این ماده وجود دارد. بنابراین می‌طلبند تا یک روش ساده، سریع، ارزان با صحت خوب برای اندازه‌گیری هیدرازین و فنیل هیدرازین ارائه شود. در این پروژه یک روش ساده، ارزان و سریع با صحت خوب برای اندازه‌گیری هیدرازین و فنیل هیدرازین ارائه می‌شود.

فصل دوم

تئوری

۲-۱- مقدمه

اندازه‌گیری کمی در روش‌های طیف نورسنجی جذبی بدین ترتیب است که یک دسته پرتو نورانی تکفام^۱ یعنی نوری که دارای یک فرکانس باشد را به نمونه تابانده و سپس مقدار نور جذب شده توسط محلول اندازه‌گیری می‌شود. به طور کلی تمام روش‌هایی را که در آن‌ها تجزیه کمی بر اساس جذب نور توسط نمونه است جذب سنجی می‌نامند [۵۴].

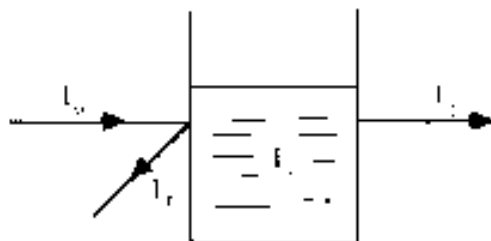
۲-۲- قانون کمی جذب سنجی یا قانون بیر-لامبرت^۲

هنگامی که باریکه‌ای از نور از محلولی که تابش را جذب می‌کند عبور نماید، بخشی از آن به وسیله محلول مزبور جذب می‌شود و بخشی منعکس می‌گردد. اگر شدت این نور تک رنگ قبل از این که

^۱ . Monochromatic

^۲ . Beer-Lambert law

از داخل محلول عبور کند برابر I_0 و شدت نور خارج شده از آن برابر I_t و شدت نور منعکس شده برابر I_r و شدت نور جذب شده برابر I_a باشد، (شکل ۱-۲). در نتیجه رابطه زیر برقرار می‌شود:



$$I_0 = I_r + I_a + I_t \quad (1-2)$$

I_r مقدار ناچیزی است که می‌توان با به کار بردن محلول شاهد^۱ اثر آن را خنثی نمود، پس خواهیم داشت:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (2-2)$$

اندازه‌گیری I_a مشکل است در حالی که مقادیر I_0 و I_t به راحتی قابل اندازه‌گیری هستند و از تفاوت آن‌ها مقدار I_a به دست می‌آید. دستگاه‌های اندازه‌گیری مقدار $\log \frac{I_0}{I_t}$ را نشان می‌دهند که با I_0

متناسب است و رابطه آن با غلظت به وسیله قانون بیر لامبرت داده می‌شود.

نسبت I_t به I_0 را عبور^۲ گویند که از نظر ریاضی به صورت زیر است:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (3-2)$$

صد برابر عبور را درصد عبور ($T\%$) می‌نامند. برای پیدا کردن رابطه بین جذب^۳ (A) و $T\%$ می‌توان نوشت:

$$T\% = 100 \cdot \frac{I_t}{I_0} \Rightarrow \frac{I_t}{I_0} = \frac{T\%}{100} \Rightarrow \frac{I_0}{I_t} = \frac{100}{T\%}$$

^۱ . Blank

^۲ . Transmittance

^۳ . Absorbance

$$A = 2 - \text{Log} T\%$$

در رابطه بالا T عبور یا کسری از نور است که به وسیله محلول عبور داده می‌شود.

گالوانومترها در دستگاه های اندازه گیری جذب نور هم بر حسب A و هم بر حسب T درجه بندی شده اند و هر یک از درجات را می توان برای خواندن انتخاب کرد [۵۴].

۲-۳- قانون لامبرت

اساس قانون لامبرت (قانون بوگر)^۱ را رابطه زیر نشان می دهد.

$$A = \text{Log}_{10} \left(\frac{1}{T} \right) = -\text{Log} T \quad (۴-۲)$$

$$A = \text{Log}_{10} \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = -\text{Log} \left(\frac{I_t}{I_0} \right) \quad (۵-۲)$$

A برابر جذب است [۵۵].

۲-۴- قانون بیر

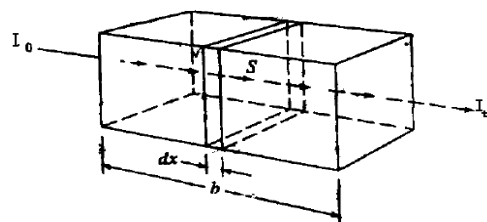
مکعبی از ماده جاذب (جامد، مایع و یا گاز) را در نظر بگیرید که در شکل (۲-۲) نشان داده

شده است. پرتویی از تابش تکفام موازی با شدت I_0 عمود بر یک سطح به مکعب برخورد می کند، بعد از

گذشتن از یک طول b از ماده که شامل n اتم، یون یا مولکول جاذب است، شدت آن در نتیجه جذب به

I_t کاهش می یابد.

^۱. Booger



شکل (۲-۲): تضعیف تابش با شدت اولیه I_0 توسط محلولی محتوی C مول در لیتر از ماده جاذب و با

طول مسیر b سانتی متر

اکنون یک سطح مقطع از مکعب را در نظر بگیرید که دارای سطح s و ضخامت غیر قابل

سنجش dx می‌باشد. در داخل این بخش dn ذره جاذب وجود دارد می‌توان فرض کرد که هر ذره دارای

سطحی است که در آن گیراندازی فوتون می‌تواند انجام شود. یعنی اگر یک فوتون به یکی از این سطوح

به طور اتفاقی برسد، جذب سریعاً صورت می‌گیرد. مساحت کل این سطح گیراندازی در داخل بخشی به

صورت ds در نظر گرفته می‌شود. نسبت سطح گیراندازی به سطح کل $\frac{ds}{s}$ است. شدت پرتو ورودی به

این بخش I_x متناسب با تعداد فوتون‌ها در سانتی‌متر مربع است و dI_x کمیت جذب شده توسط این

بخش را نشان می‌دهد. آن‌گاه کسر جذب شده $-\frac{dI_x}{I_x}$ است و این نسبت معادل میانگین احتمال برای

گیراندازی است و علامت منفی داده شده کاهش I_t را نشان می‌دهد. بنابراین داریم:

$$-\frac{dI_x}{I_x} = \frac{ds}{s} \quad (۶-۲)$$

ds مجموع سطوح اشغال شده برای ذرات این بخش است. بنابراین باید متناسب با تعداد

ذرات باشد.

$$ds = a dn \quad (۷-۲)$$

dn تعداد ذرات و a یک ثابت تناسب است که می‌تواند سطح مقطع گیراندازی هر ذره خوانده شود.

با ترکیب معادلات (۶-۲) و (۷-۲) و انتگرال‌گیری بین صفر و n داریم:

$$-\int_{I_0}^{I_x} \frac{dI_x}{I_x} = \int_0^n \frac{adn}{s} \quad (۸-۲)$$

که با ارزیابی انتگرال عبارت $-\ln \frac{I_t}{I_0} = \frac{an}{s}$ به دست می‌آید که با تبدیل به لگاریتم پایه ۱۰ و تغییر علامت ذرات داریم:

$$\text{Log} \frac{I_0}{I_t} = \frac{an}{2.303s} \quad (۹-۲)$$

n تعداد ذرات در واحد مکعب است که در شکل (۲-۲) نشان داده شده است. مساحت برش s می‌تواند

به صورت $s = \frac{V}{b}$ بیان شود که V حجم مکعب بر حسب cm^3 و b طول مکعب بر حسب cm می‌باشد.

بنابراین با جانشینی این عبارت ($s = \frac{V}{b}$) در معادله (۹-۲) عبارت زیر به دست می‌آید:

$$\text{Log} \frac{I_0}{I_t} = \frac{anb}{2.303V} \quad (۱۰-۲)$$

چون $\frac{n}{V}$ واحدهای غلظتی دارد، یعنی تعداد ذرات در سانتیمتر مکعب، می‌توانیم به راحتی $\frac{n}{V}$ را به مول

در لیتر تبدیل کنیم. بنابراین تعداد مول ها عبارتست از:

$$\text{تعداد مول} = \frac{n(\text{particle})}{6.02 \times 10^{23} \frac{\text{particle}}{\text{mol}}} \quad (۱۱-۲)$$

غلظت (c) به مول بر لیتر داده شده است بنابر این:

$$c = \frac{n}{6.02 \times 10^{23}} \text{mol} \times \frac{1000 \left(\frac{\text{cm}^3}{L} \right)}{V (\text{cm}^3)} = \frac{1000n}{6.02 \times 10^{23} V} \frac{\text{mol}}{L} \quad (۱۲-۲)$$

از ترکیب این رابطه با معادله (۱۰-۲) عبارت

به دست می‌آید و در نهایت ثابت‌های این معادله می‌تواند در یک عبارت $\text{Log} \frac{I_0}{I_t} = \frac{6.02 \times 10^{23} abc}{2.303 \times 1000}$

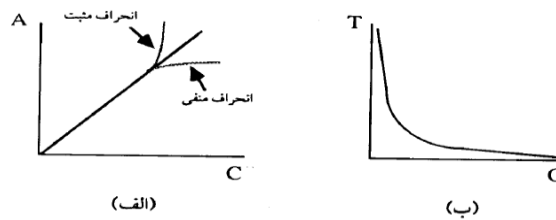
واحد ε جمع آوری شود تا رابطه زیر را بدهد که رابطه بیر-لامبرت نام دارد.

$$\text{Log} \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon bc = A \quad (13-2)$$

در رابطه فوق، c بر حسب مول در لیتر و b ضخامت سل و یا طول مسیری است که نور در داخل محلول طی می‌کند و ε مقداری ثابت به نام ضریب جذب مولی^۱ است. این ضریب نشان دهنده حساسیت اندازه-گیری است و با افزایش مقدار ε حساسیت نیز افزایش می‌یابد. مقدار ε به دما، جنس حلال، جسم حل شده و طول موج اندازه‌گیری بستگی دارد. حداکثر مقدار تجربی ε برابر 10^5 و واحد آن $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ می‌باشد [۵۶].

قانون بیر لامبرت نشان می‌دهد که مقدار نور جذب شده، بستگی به جذب پذیری مایع و مسیری که نور در داخل محلول طی می‌کند دارد البته به شرطی که طول موج و نمونه ثابت باقی بمانند و همچنین بین عبور و طول مسیری که نور در داخل نمونه طی می‌کند، رابطه لگاریتمی وجود داشته باشد. کاربردهای تجزیه‌ای این رابطه بسیار مهم است. با اندازه‌گیری نسبت $\frac{I_t}{I_0}$ می‌توانیم مقدار جذب A را به دست آوریم و از این مقدار غلظت محلول جذب کننده (c) را محاسبه کنیم. اگر طول مسیر نور طی شده در محلول و طول موج تابش ثابت نگاه داشته شود، رابطه‌ای خطی میان مقدار جذب و غلظت محلول داده شده وجود دارد. نمودار جذب بر حسب غلظت یک خط مستقیم با ضریب زاویه εb است شکل (۲-۳-الف) و نمودار عبور بر حسب غلظت خط مستقیم نیست و یک هذلولی است شکل (۲-۳-ب) [۵۵].

^۱. Molar absorptivity



شکل (۲-۳): انحراف از قانون بیر در نمودار A و T بر حسب C

۲-۵- انحرافات از قانون بیر - لامبرت

قانون بیر-لامبرت معمولاً در غلظت‌های پایین صادق است، اما در غلظت‌های بالا معمولاً انحراف^۱ از قانون حاصل می‌شود. قانون بیر فقط در شرایط ایده‌آل صادق است و انحراف از قانون بیر-لامبرت ممکن است در نتیجه سه عامل شیمیایی، فیزیکی و دستگاهی باشد. انحرافات مزبور می‌تواند ناشی از ناخالصی‌های موجود در نمونه باشد که در طول موج جذب یا فلورسانس نمونه جذب یا فلورسانس می‌کنند. این مزاحمت موجب به وجود آمدن خطا در اندازه‌گیری شدت تابش که به داخل نمونه نفوذ می‌کند می‌شود. تغییرات غلظت ناخالصی موجود از نمونه‌ای به نمونه دیگر، موجب تغییر در خطا می‌شود. همچنین امکان دارد ماده‌ای که اندازه‌گیری آن مورد نظر است در حال تعادل با سایر ترکیباتی که در نمونه وجود دارد باشد. در غلظت‌های بالا، امکان دارد تعادل مزبور جا به جا شود و موجب کاهش قابل ملاحظه‌ای در غلظت ماده مورد تجزیه شود و بنابراین، موجب انحراف از رابطه غلظت-جذب شود. منبع خطا دیگر، شکاف نوری به کار برده شده در دستگاه است. اگر شکاف مزبور زیاد پهن باشد، اجازه می‌دهد تا تابش غیر قابل جذب بر روی آشکارساز بیافتد، به عنوان نمونه تابش با طول موج کمی بالاتر و یا کمی پایین‌تر از طول موج دلخواه از شکاف رد شده و به آشکارساز می‌رسد و امکان دارد که این تابش به وسیله نمونه مورد نظر جذب نشود اما به وسیله ناخالصی‌های موجود در نمونه جذب شود. این عمل موجب

^۱. Deviation

می‌شود که در کل مقدار جذب، تغییر محسوسی حاصل شود. انحرافات شیمیایی در نتیجه تفکیک^۱، پلیمر شدن یا تجمع^۲، تغییرات pH و بالاخره تشکیل چند کمپلکس مختلف از یک جسم به وجود می‌آید. انحرافات دستگاهی می‌تواند ناشی از آلودگی سل‌ها، تکفام نبودن تابش، خطی نبودن جریان حاصل از آشکارساز با شدت تابش و عدم پایداری منبع تغذیه دستگاه به وجود آید. انحرافات فیزیکی به علت وابستگی ε به ضریب شکست محلول به وجود می‌آید [۵۴].

۲-۶- سیستم‌های نوری به کار برده شده در طیف بینی

دستگاه‌هایی که عبور یا جذب محلول‌ها را اندازه می‌گیرند از پنج جزء سازنده اصلی تشکیل شده‌اند: [۵۷].

- (۱) یک منبع انرژی تابشی ثابت که شدت آن می‌تواند تغییر کند.
- (۲) تکفام ساز
- (۳) ظروف شفاف برای نگهداری نمونه و حلال
- (۴) یک آشکار ساز که انرژی تابشی را به یک علامت الکتریکی قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌کند.
- (۵) یک شناساگر علامت

^۱ . Dissociation

^۲ . Association

۲-۶-۱-منبع تابش^۱

یک منبع تابش باید دارای خصوصیات زیر باشد: [۵۷].

الف- شدت پرتو کافی

ب- منبع باید تابش پیوسته‌ای را فراهم کند یعنی طیف آن باید حاوی تمام طول موج‌ها در ناحیه‌ای باشد

که در آن ناحیه، منبع مورد استفاده قرار می‌گیرد.

ج- توان پرتو تابش نباید با گذشت زمان تغییر کند.

۲-۶-۱-۱-منبع تابش فرابنفش

یکی از منابع تابش فرابنفش لامپ‌های هیدروژن و دوتریم است. این لامپ از یک حباب یا

لوله شیشه‌ای تشکیل شده است که یک جفت الکترود در داخل آن قرار دارد. یک پنجره کوارتزی نیز

جهت عبور پرتو وجود دارد. داخل لامپ از گاز هیدروژن یا دوتریم پر می‌شود. زمانی که به دو سر

الکترودها ولتاژ زیاد اعمال شود، الکترودها از گاز عبور می‌کنند و انرژی آن‌ها موجب برانگیخته شدن

الکترودهای مولکول‌های گاز می‌شوند. پرتو حاصل از بازگشت این الکترودها به حالت پایه بین ۳۵۰-۱۸۰

نانومتر است [۵۷ و ۵۸].

۲-۶-۱-۲-منبع تابش مرئی

پرتو مرئی توسط لامپ تنگستن ایجاد می‌شود. این لامپ نظیر لامپ معمولی است که در

داخل آن سیم نازکی از جنس تنگستن قرار دارد و به ولتاژ مستقیم و ثابت در حدود ۱۱۰ ولت وصل شده

^۱ . Radiation source

است. در بیشتر دستگاه‌های جذبی دمای سیم در حدود ۲۸۷۰ کلوین و طول موج آن بین ۲۵۰۰-۳۲۰ نانومتر است [۵۸ و ۵۷].

۲-۶-۲- تکفام ساز

تکفام ساز وسیله‌ای است که تابش را به اجزاء سازنده آن تفکیک می‌کند. به طور کلی، یک تکفام ساز حاوی یک دستگاه متشکل از شکاف‌ها، عدسی‌ها و یک عنصر پاشان است که می‌تواند یک منشور^۱ یا یک شبکه^۲ باشد [۵۷].

۲-۶-۲-۱- منشورها

در میان تکفام سازها منشورها زیاد به کار می‌روند. جنس منشور ممکن است از سیلیس ذوب شده، کوارتز، شیشه یا هالیدهای قلیایی باشد. منشورهای کوارتزی برای تابش مرئی و فرابنفش و قسمتی از ناحیه زیر قرمز مناسب هستند. ماده به کار برده شده برای ساختن منشور بسته به ناحیه طول موج، متفاوت است. ماده به کار برده شده می‌باید به اندازه کافی محکم باشد، تا بتوان آن را شکل داد و براق کرد. از معمولی‌ترین مواد به کار برده شده می‌توان به برمید پتاسیم، فلورید کلسیم، کلرید سدیم اشاره کرد. در میان این مواد، انتخاب نهایی بستگی به گستره طول موجی دارد که مورد آزمایش قرار می‌گیرد. برای ساختن یک منشور یک قطعه بزرگ نمک فلزی را به شکل دلخواه می‌برند و آن را صیقل می‌دهند. سطوح منشور باید صاف باشد تا از پخش شدن تصادفی تابش به وسیله سطوح منشور جلوگیری به عمل آید. همچنین بلور انتخاب شده باید از نظر جنس بسیار خوب باشد هر نوع نقص در بلور، موجب

^۱. Prism
^۲. Grating

می‌شود تا نور در هنگام گذشتن از منشور پراکنده شود و بنابراین از شدت سیگنال کاسته می‌شود و توان تفکیک کاهش می‌یابد [۵۵].

خلوص طیفی تابش نشر شده از یک تکفام ساز منشوری، تا حدی با مشخصات پاشندگی منشور

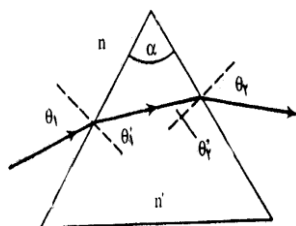
تعیین می‌شود. با توجه به شکل (۴-۲)، پاشندگی زاویه‌ای^۱ یک منشور به صورت $\frac{d\theta}{d\lambda}$ تعریف می‌شود که می‌تواند به دو قسمت زیر شکسته شود [۵۷].

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{dn} \times \frac{dn}{d\lambda} \quad (۱۴-۲)$$

که $\frac{d\theta}{dn}$ نشان دهنده تغییر در θ به عنوان تابعی از ضریب شکست ماده سازنده منشور است و به شکل هندسی منشور بستگی دارد.

$\frac{dn}{d\lambda}$ تغییر ضریب شکست با طول موج را نشان می‌دهد.

معمولاً زاویه رأس منشورها ۶۰ درجه است، یک نوع منشور با آئینه و تابنده نیز وجود دارد که زاویه رأس آن ۳۰ درجه است.



شکل (۴-۲): پراکندگی نور توسط منشور

توان تفکیک یک منشور توسط رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$R = b \frac{dn}{d\lambda} \quad (۱۵-۲)$$

^۱. Corner dispersion

b ضخامت پایه منشور و $\frac{dn}{d\lambda}$ سرعت تغییر ضریب شکست ماده منشور با طول موج است. برای تفکیک

کردن دو باریکه تابش با طول موج‌های λ_1 و λ_2 لازم است که ضریب شکست منشور در این طول موج‌ها متفاوت باشد. اگر ضریب شکست ثابت باشد، تفکیک انجام نمی‌گیرد. توان تفکیک یک منشور با افزایش ضخامت آن و نیز با افزایش ضریب شکست ماده منشور بالا می‌رود [۵۵].

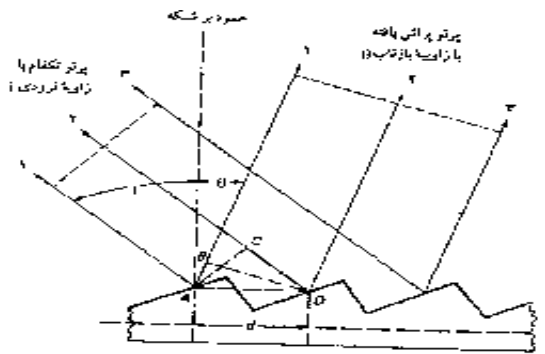
۲-۶-۲-۲- شبکه‌ها

در سال‌های اخیر شبکه‌ها به طور روز افزونی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اساساً شبکه عبارت است از سطح صاف که یک دسته خطوط موازی مستقیم بر روی آن بریده شده است. برای این که شبکه‌ها بتوانند در ناحیه فرابنفش مورد استفاده قرار گیرند باید که در هر اینچ از سطح آن مطابق با کیفیت شبکه ۱۵۰۰۰-۳۰۰۰۰ شیار وجود داشته باشد. یکی از مزایای مهم شبکه‌ها، این است که می‌توان آن‌ها را با موادی مانند آلومینیم که در اتمسفر هوا پایدار است و مورد حمله رطوبت قرار نمی‌گیرد ساخت، بر عکس منشورهایی از جنس نمک فلزات که در معرض خوردگی از طرف رطوبت موجود در اتمسفر قرار می‌گیرند [۵۵].

۲-۶-۲-۱- شبکه بازتابی^۱

این شبکه به صورت بازتابی عمل کرده و تداخل بین پرتوهای بازتابیده تولید پاشندگی می‌کند. (شکل ۲-۵). برای تداخل سازنده باید اختلاف مسیر دو پرتو نورانی مضرب صحیحی از λ باشد و این در مورد پرتو ۱ و ۲ صدق می‌کند یعنی داریم:

^۱. Reflection grating



شکل (۲-۵): شبکه بازتابشی و نحوه عملکرد آن

$$(CD - AB) = n\lambda \quad (۲-۱۶)$$

بنابراین می‌توان نوشت :

$$CD = d \sin i \quad (۲-۱۷)$$

$$AB = d \sin \theta \quad (۲-۱۸)$$

$$n\lambda = d(\sin i + \sin \theta) \quad (۲-۱۹)$$

پاشندگی^۱ شبکه از مشتق معادله (۲-۲۰) نسبت به λ با فرض مستقل بودن i از λ به دست می‌آید.

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{d \cos \theta} \quad (۲-۲۰)$$

در نتیجه اولاً $d\theta$ به n (درجه پراکندگی) مربوط است و ثانیاً با d یعنی فواصل شیارها نسبت عکس

دارد، یعنی هر چه نسبت شیارها بیشتر باشد پاشندگی و گسترش طیف زیادتر خواهد بود. برای شبکه

توان تفکیک^۲ از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$R = nN \quad (۲-۲۱)$$

در رابطه بالا، n مرتبه نوری (درجه پراکندگی) و N مجموع تعداد شیارها در روی شبکه است [۵۴ و ۵۵].

^۱. Dispersion

^۲. Resolving power

۲-۶-۳- ظرف حاوی نمونه

ظرفی که نمونه در آن ریخته می‌شود سل^۱ یا کووت^۲ می‌نامند که معمولاً به شکل استوانه‌ای یا مکعب مستطیل است. سل‌ها ممکن است از جنس شیشه، سیلیس، کوارتز و یا پلاستیک باشند. سل‌های پلاستیکی و شیشه‌ای در ناحیه مرئی به کار می‌روند. بعضی از سل‌های پلاستیکی از جنس پلکسی گلاس^۳ هستند. پلکسی گلاس یک نوع شیشه آلی است که از پلیمریزاسیون متیل متاکریلات^۴ به دست می‌آید. این سل‌ها تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد مقاوم هستند ولی در مقابل حلال‌های آلی، اسیدها و بازهای قوی مقاوم نیستند. چون شیشه تابش فرابنفش را جذب می‌کند برای ناحیه فرابنفش از سل‌های سیلیس یا کوارتز استفاده می‌شود. متداولترین طول سلول ۱ سانتی متر است. سل‌های با طول مسیرهای ۰/۱ سانتی متر و کمتر تا ۱۰ سانتی متر هم به صورت تجاری در دسترس هستند. یک سل باید کاملاً بی رنگ باشد و سطح دو طرف آن نیز موازی باشد. سل‌ها باید کاملاً تمیز بوده و از دست زدن به قسمتی از سطح که در مسیر تابش قرار می‌گیرد خودداری کرد. محلول مناسب برای تمیز کردن سل‌های شیشه‌ای و کوارتزی، نیتریک اسید گرم و غلیظ است [۵۷ و ۵۴].

۲-۶-۴- شکاف‌ها

شکاف‌های تکفام سازها (شکل ۲-۶) نقش مهمی در کیفیت آن بازی می‌کنند. آرواره‌های شکاف با ماشین کردن دقیق دو قطعه فلزی برای به دست آوردن لبه‌های تیز، تشکیل می‌شوند. باید لبه‌های شکاف دقیقاً با یکدیگر موازی و روی یک صفحه قرار گیرند. شکاف ورودی یک تکفام ساز به عنوان منبع تابش عمل می‌کند و در نهایت تصویر آن روی صفحه کانونی شکاف خروجی کانونی می‌شود.

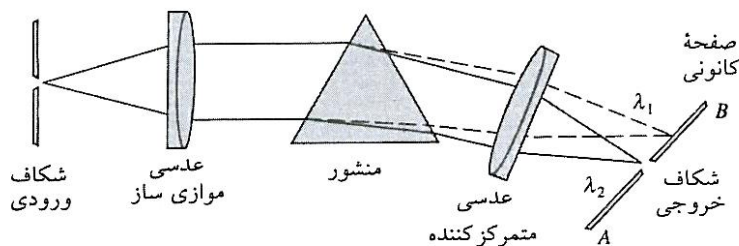
^۱. Cell

^۲. Cuvette

^۳. Plexiglass

^۴. Methylmethacrylate

تابش منتشر شده از طرف منبع به وسیله یک عدسی جمع کننده جمع آوری می‌شود و سپس بر روی شکاف ورودی متمرکز می‌شود. در اینجا تابش‌های هرز حذف می‌شوند. پس از گذشتن از شکاف ورودی تابش بر روی یک عدسی موازی کننده می‌افتد و به صورت یک باریکه موازی از تابش در می‌آید و سپس بر روی منشور و یا شبکه می‌افتد و کاملاً یک طرف آن را می‌پوشاند و تابش را مطابق با طول موج در جهت‌های مختلف تجزیه می‌کند. و سپس باریکه‌ای از تابش به وسیله عدسی محدب دومی بر روی شکاف خروجی بار دیگر متمرکز می‌شود. تابش‌های دیگر با طول موج‌های مختلف نیز متمرکز می‌شوند اما نه بر روی شکاف خروجی. فاصله فیزیکی بین دو آرواره شکاف را پهنای مکانیکی شکاف گویند. به گستره طول موج تابش که از شکاف خروجی عبور می‌کند پهنای طیفی شکاف گویند [۵۸ و ۵۴].



شکل (۲-۶): نمای شکاف‌ها

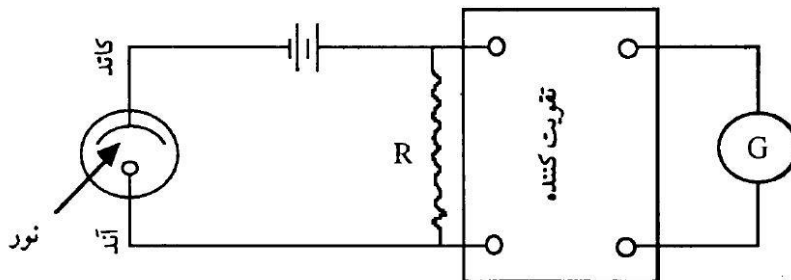
۲-۶-۵- آشکارسازها

آشکارساز وسیله‌ای است که برای اندازه‌گیری شدت تابش که بر روی آن می‌افتد مورد استفاده قرار می‌گیرد و این عمل را معمولاً با تبدیل انرژی تابشی به انرژی الکتریکی انجام می‌دهد. با اندازه‌گیری این علامت الکتریکی، می‌توان میزان جذب یا عبور تابش را تعیین کرد. برای این که یک آشکارساز مفید باشد باید به ترازهای پایین توان تابشی حساسیت داشته باشد و سریع در مقابل تابش عکس العمل نشان دهد. آشکارسازها در ناحیه مرئی - فرابنفش به دو دسته فوتوشیمیایی و فوتوالکتریکی

تقسیم می‌شوند. امروزه متداول ترین نوع آشکارسازهای مرئی-فرابنفش در دسته آشکارسازهای فوتوالکتریک قرار می‌گیرند. به طور کلی در این سیستم‌ها با استفاده از اثر فوتوالکتریک، با برخورد فوتون‌ها به آشکارساز، یک جریان الکتریکی ایجاد می‌شود که شدت آن متناسب با تعداد فوتون‌های فرودی است [۵۸ و ۵۴].

۲-۶-۵-۱- فوتولوله^۱

این آشکار ساز (شکل ۲-۷) از یک حباب شیشه‌ای تشکیل شده که داخل آن از یک گاز نادر مانند آرگون پر شده است. بنا به نوع تابش مورد اندازه‌گیری، حباب از شیشه یا کوارتز ساخته می‌شود در داخل این محفظه کاتد به صورت صفحه نیم دایره‌ای است که سطح آن با لایه نازکی از



شکل (۲-۷): نمای آشکارساز فوتولوله

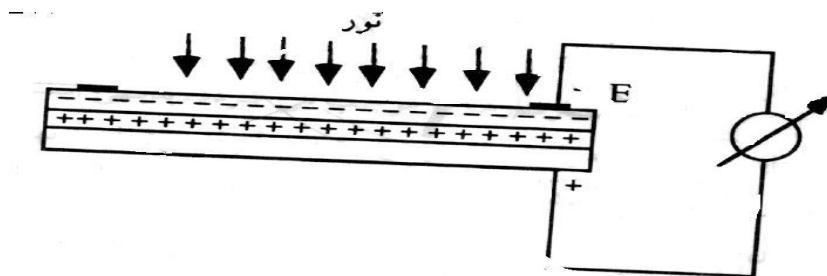
یک جسم نور گسیل مانند فلزات قلیایی یا اکسید آن‌ها پوشیده شده است. و آند به شکل یک سیم مهر و موم شده در داخل است در اثر تابش دهی به سطح کاتد نشر الکترون‌ها از سطح کاتد ایجاد می‌شود. وقتی که یک پتانسیل بین دو الکترود اعمال شود، الکترون‌های نشر شده به سمت آند سیمی جریان می‌یابند و یک فوتو جریان حاصل می‌شود. آشکارسازهای فوتولوله دارای مقاومت الکتریکی بالایی هستند. تعداد الکترون‌هایی که از یک سطح کاتد فوتو نشر کننده به بیرون پرتاب می‌شود، مستقیماً متناسب با توان تابشی پرتویی است که به سطح آن برخورد می‌کند. همچنان که پتانسیل اعمال شده بین دو الکترود

^۱. Phototube

افزایش یابد، کسر الکترون‌های نشر شده‌ای که به آند می‌رسد به سرعت زیاد می‌شود، هنگامی که سیر شدگی پتانسیل حاصل شود، جریان مستقل از پتانسیل و به طور مستقیم متناسب با توان تابشی می‌شود [۵۸ و ۵۴].

۲-۶-۵-۲ سل فوتوولتایی^۱

این نوع آشکارساز بیشتر برای اندازه‌گیری پرتو مرئی به کار می‌رود. آشکارساز فوتوولتایی از یک الکتروود مسطح از جنس مس یا آهن تشکیل شده است. روی الکتروود لایه نازکی از یک جسم نیم رسانا مانند سلنیم رسوب داده شده است. روی سطح این نیم رسانا یک فیلم فلزی شفاف از طلا، نقره و یا سرب وجود دارد که به عنوان الکتروود دوم یا جمع کننده انجام وظیفه می‌کند. این مجموعه در یک حباب شیشه‌ای قرار دارد شکل (۸-۲). هنگامی که تابش با انرژی کافی به نیم رسانا برسد، پیوندهای کووالانسی شکسته و در نتیجه آن الکترون‌ها و حفره‌های رسانشی تشکیل می‌شوند. سپس الکترون‌ها به طرف فیلم فلزی و حفره‌ها به طرف پایه‌ای که نیم رسانا روی آن رسوب داده شده است مهاجرت می‌کنند. در نتیجه یک جریان الکتریکی به دست می‌آید که متناسب با تعداد فوتون‌هایی است که به سطح نیم رسانا برخورد می‌کنند. این جریان‌ها معمولاً در حدود ۱۰ تا ۱۰۰ میکرو آمپر هستند. این نوع آشکارساز ارزانت‌تر از انواع آشکارسازهای فوتوالکتریک بوده، و ابعاد آن نیز کوچکتر است ولی به علت کم بودن مقاومت مدار، بازده آن به آسانی قابل تقویت کردن نیست [۵۸ و ۵۴].

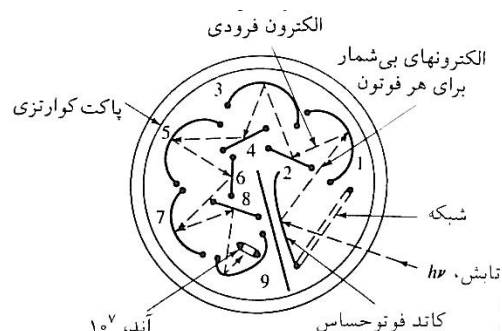


شکل (۸-۲): نمای آشکارساز فوتوولتایی

^۱. Photovoltaic cell

۲-۶-۵-۳-لوله فوتو تکثیر کننده

این سیستم‌ها برای اندازه‌گیری تابش‌های با توان کم به کار می‌روند. در شکل (۲-۸) تصویری از یک لوله فوتو تکثیر کننده (PMT)^۱ نشان داده شده است. سطح کاتد از جنس همان موادی است که در فوتولوله‌ها به کار می‌رود. بنابراین در این سیستم نیز در اثر برخورد فوتون با کاتد، الکترون آزاد می‌شود. در این سیستم صفحاتی به نام دینود وجود دارد (۹ عدد در شکل ۲-۹). پتانسیل دینود ۱، ۹۰ ولت بیشتر از کاتد است. بنابراین الکترون‌های آزاد شده از کاتد به سوی آن شتاب می‌گیرند. در اثر برخورد هر فوتوالکترون با سطح دینود چند الکترون دیگر آزاد می‌شود. این الکترون‌ها به سمت دینود ۲ که در پتانسیل ۹۰ ولت بالاتر قرار دارد، شتاب می‌گیرند و پس از برخورد با آن الکترون‌های دیگری را آزاد می‌کنند. پس از این که این فرایند ۹ مرتبه تکرار شد (به علت وجود ۹ دینود)، هر فوتون 10^6 تا 10^7 الکترون را ایجاد می‌کند، این آبشار الکترونی در نهایت در آند جمع‌آوری می‌شود و جریان خروجی از PMT تقویت و اندازه‌گیری می‌شود. لوله‌های فوتوتکثیر کننده اگر در معرض تابش شدید قرار گیرند، خیلی زود آسیب می‌بینند و فقط می‌توانند برای اندازه‌گیری توان تابشی کم به کار روند. PMT نسبت به تابش‌های مرئی و فرابنفش بسیار حساس است و زمان پاسخ آن بسیار سریع است. اغلب به دلیل نشر جریان تاریک، حساسیت یک دستگاه با آشکارساز PMT کم می‌شود [۵۸ و ۵۴].



شکل (۲-۹): نمای لوله فوتوتکثیر کننده با ۹ دینود

^۱. Photomultiplier tube

۷-۲- محاسبه خطا در تجزیه‌های جذبی

در بسیاری از روش‌هایی که بر مبنای جذب تابش پایه گذاری شده‌اند منبع اصلی خطای نامعلوم، در اندازه‌گیری جذب قرار دارد. همان طور که در قسمت‌های قبلی گفته شد رابطه بیر لامبرت به صورت زیر است: [۵۷].

$$-LogT = \epsilon bc \quad (22-2)$$

پس از تبدیل سمت چپ این معادله به لگاریتم طبیعی، مشتق معادله (۲۲-۲) چنین است.

$$\frac{-0.434dT}{T} = \epsilon bdc \quad (23-2)$$

با تقسیم معادله (۲۲-۲) به معادله (۲۱-۲) خواهیم داشت:

$$\frac{dc}{c} = \frac{0.434}{TLogT} dT \quad (24-2)$$

این رابطه می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{0.434}{TLogT} \Delta T \quad (25-2)$$

$\frac{\Delta c}{c}$ مقدار خطای نسبی در اندازه‌گیری غلظت است که از خطای مطلق ΔT در اندازه‌گیری T ناشی می‌شود.

۲-۸- روش های تجزیه دستگاهی [۵۹].

یک روش تجزیه شیمیایی برای تعیین نوع مواد شیمیایی در نمونه یا اندازه گیری مقدار هر یک از آنها به کار می رود که حالت اول، تجزیه شیمیایی کیفی^۱ و حالت دوم تجزیه شیمیایی کمی^۲ نامیده می شود. برخی از متخصصین شیمی تجزیه بین یک تجزیه شیمیایی^۳ و یک سنجش شیمیایی^۴ معمولی تفاوت قائل می شوند. یک تجزیه شیمیایی فرایندی جهت تعیین نوع و مقدار یک ماده در نمونه جمع آوری شده، عملیات فیزیکی یا شیمیایی جهت آماده سازی نمونه مزبور، انجام یک اندازه گیری آزمایشگاهی یا غیر آزمایشگاهی بر روی آن، پردازش اطلاعات به دست آمده و در نهایت گزارش نتایج حاصله می باشد. در حالی که سنجش شیمیایی تنها اندازه گیری آزمایشگاهی یا غیرآزمایشگاهی را شامل می شود. به منظور انتخاب یک روش تجزیه شیمیایی مناسب برای تجزیه یک نمونه بایستی معیارهای زیر در نظر گرفته شود:

۱- دقت و صحت مورد نیاز

۲- مقدار نمونه در دسترس

۳- محدوده غلظتی گونه مورد اندازه گیری

۴- اجزاء تداخل کننده موجود در نمونه

۵- خواص فیزیکی و شیمیایی بافت نمونه

۶- تعداد نمونه های مورد تجزیه

^۱. Qualitative Analysis
^۲. Quantitative Analysis
^۳. Chemical Analysis
^۴. Chemical Assay

۹-۲-ارقام شایستگی^۱ یک روش تجزیه‌ای [۵۹ و ۶۰].

مفاهیمی که باید در ارتباط با روش‌های دستگاهی و مقایسه آن‌ها با یکدیگر فرا گرفته شود به صورت ارقام شایستگی در نظر گرفته می‌شوند. این ارقام در بر گیرنده دقت، صحت، حساسیت، محدوده خطی، حد تشخیص و حد تعیین می‌باشند. بدیهی است که ارقام شایستگی یک روش در بر گیرنده کلیه پارامترهای متناسب با روش اندازه‌گیری است. به عنوان مثال ارقام شایستگی در روش جذب اتمی شامل دقت، صحت، حساسیت، حد تشخیص و محدوده خطی است، در حالی که در اندازه‌گیری‌های کروماتوگرافی زمان و حجم بازداری نیز به عنوان ارقام شایستگی محسوب می‌شوند.

۹-۲-۱-دقت

از اصطلاح دقت برای توصیف تکرار پذیری نتایج استفاده می‌شود. روش‌های متفاوتی برای بیان دقت وجود دارد که در جدول (۱-۲) آمده است.

جدول ۱-۲- ارقام شایستگی دقت در روش‌های تجزیه‌ای

تعریف	عبارت بیان دقت
$S = \left(\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (۲۶-۲)$	انحراف استاندارد مطلق ^۲ (S)
$RSD = \frac{S}{\bar{X}} \quad (۲۷-۲)$	انحراف استاندارد نسبی ^۳ (RSD)
$C.V = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (۲۸-۲)$	ضریب تغییر ^۴ (CV)
$S^2 \quad (۲۹-۲)$	واریانس ^۵

^۱. Figures of Merit

^۲. Absolute Standard Deviation

^۳. Relative Standard Deviation

^۴. Coefficient Of Variation

^۵. Variant

۲-۹-۲- صحت

اصطلاح صحت دلالت بر نزدیکی یک اندازه‌گیری یا مجموعه‌ای از اندازه‌گیری‌ها به مقدار واقعی دارد و بر حسب خطا بیان می‌شود.

۲-۹-۲-۱- خطای مطلق

در اندازه‌گیری یک کمیت، خطای مطلق تفاوت بین مقدار مشاهده شده، X_i و مقدار واقعی μ است و با نشانه، E بیان می‌شود:

$$E = X_i - \mu \quad (۲-۳۰)$$

۲-۹-۲-۲- خطای نسبی

در اغلب موارد، خطای نسبی کمیت مفیدتری از خطای مطلق است و درصد خطای نسبی را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$E_r = \frac{E}{\mu} \times 100 \quad (۲-۳۱)$$

۲-۹-۳- حساسیت

کلمه حساسیت در شیمی زیاد به کار می‌رود، اما متأسفانه اصطلاح حساسیت اغلب با اصطلاح حد تشخیص اشتباه می‌شود. در جذب سنجی تجزیه‌ای سه اصطلاح برای حساسیت وجود دارد که عبارتند از حساسیت درجه بندی^۱، حساسیت تجزیه‌ای^۲ و حساسیت جذب اتمی.

^۱. Calibration Sensivity

^۲. Analytical Sensivity

۲-۹-۳-۱- حساسیت درجه بندی

شیب نمودار درجه بندی^۱ در فاصله غلظتی مورد نظر را حساسیت درجه بندی گویند. برای یک نمودار درجه بندی خطی حساسیت مستقل از غلظت است و با مقدار خاصی مشخص می‌گردد. در طیف سنجی بالا بودن حساسیت درجه بندی به این معناست که به ازاء یک تغییر کوچک در غلظت تغییر بزرگی در علامت تجزیه‌ای دیده می‌شود.

۲-۹-۳-۲- حساسیت تجزیه‌ای

حساسیت تجزیه‌ای که به صورت $\frac{m}{S_s}$ ، یعنی نسبت حساسیت درجه بندی به انحراف استاندارد در علامت تجزیه‌ای S_s در غلظت مشخصی از جسم مورد نظر تعریف شده و با علامت γ نمایش داده می‌شود:

$$\gamma = \frac{m}{S_s} \quad (۳۲-۲)$$

حساسیت تجزیه‌ای دارای دیمانسیون عکس غلظت است. حساسیت تجزیه‌ای، دقت روش را نیز بیان می‌کند ولی از آنجا که γ با غلظت تغییر می‌کند، این عدد کمتر گزارش می‌شود. در صورتی که هدف از به کار بردن این کلمه بیان توانایی آشکارسازی یک اختلاف غلظت باشد، می‌توان حساسیت تجزیه‌ای را مورد استفاده قرار داد.

^۱ . Calibration Curve

۲-۹-۳- حساسیت جذب اتمی

حساسیت جذب اتمی به عنوان غلظتی تعریف می‌شود که بتواند ۱٪ نور را جذب کند.

$$m_A = \left(\frac{0.0044}{m} \right)_{T=99\%} \quad (۳۳-۲)$$

در این رابطه m شیب منحنی درجه بندی در غلظت‌های پایین است.

۲-۹-۳-۴ حد تشخیص^۱

کمترین غلظت ماده است که وقتی به سمت صفر میل می‌کند علایم قابل قبول تجزیه‌ای از بین برود. حد تشخیص را با علامت LOD نشان می‌دهند و یک رقم شایستگی مفید برای مقایسه دو یا چند روش به منظور اندازه‌گیری یک گونه یا گونه‌های مختلف توسط یک روش است و عملاً به عنوان غلظتی از گونه تعریف می‌شود که یک علامت تجزیه‌ای مساوی با S_D تولید کند:

$$S_D = k \cdot S_{bk} \quad (۳۴-۲)$$

که k ضریب اطمینان و S_{bk} سیگنال اندازه‌گیری شده برای شاهد است. اگر فرض کنیم که نمودار درجه بندی در نزدیکی LOD خطی بوده و دارای شیب m است در این صورت حد تشخیص را می‌توان مستقیماً از رابطه زیر به دست آورد:

$$LOD = \frac{k \cdot S_{bk}}{m} \quad (۳۵-۲)$$

کیزر^۲ نشان داد که مقدار منطقی برای k برابر با ۳ است [۶۱]. از رابطه (۳۵-۲) می‌توان استنباط کرد که اگر برای m ثابت، عدم قطعیت در اندازه‌گیری علامت شاهد کاهش یابد و یا اگر برای S_{bk} ثابت، m (حساسیت درجه بندی) افزایش یابد، LOD بهبود می‌یابد.

^۱. Limit of Detection

^۲. Keyzer

۲-۹-۳-۵- محدوده خطی^۱

به محدوده‌ای از غلظت که در طول آن، نمودار درجه بندی خطی است گفته می‌شود. معمولاً محدوده دینامیک خطی در انتهای پائینی، توسط عامل حد تشخیص و در انتهای بالایی بوسیله غلظتی از گونه که برای آن علامت تجزیه‌ای از یک مقدار نسبی خاص از قسمت خطی برون یابی شده انحراف حاصل کرده، تعیین می‌شود. یک محدوده دینامیک خطی بزرگ برای یک روش نماینده محسوب می‌شود. زیرا محدوده وسیعی از غلظت‌های گونه می‌تواند بدون رقیق شدن اندازه‌گیری شود.

۲-۱۰-۱- روش افزایش استاندارد

روش افزایش استاندارد به ویژه برای تجزیه نمونه‌های پیچیده‌ای مفید است که در آن‌ها اثرات بافتی قابل توجه است. با اضافه کردن حجم‌های متفاوتی از محلول استاندارد آنالیت به چندین بخش‌های مساوی از نمونه‌های مختلف چندین محلول افزایش استاندارد به دست می‌آیند. علامت تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده در مقابل غلظت استاندارد آنالیت موثر رسم می‌شود. در روش افزایش استاندارد باید یک اندازه‌گیری شاهد خوب انجام شود به طوری که از گونه‌های دیگر سهمی در علامت تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده وجود نداشته باشد. همچنین علامت تجزیه‌ای باید متناسب با غلظت آنالیت باشد.

^۱. Linear Dynamic Range

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- اندازه‌گیری هیدرازین به روش اسپکتروفتومتری با استفاده از سیستم متیلن‌گرین -

پدید - پریدات

با توجه به مطالبی که در مورد اثرات سمی هیدرازین در بخش (۱-۱-۷) آورده شده است و همچنین استفاده وسیع این ماده در صنایع هوا و فضا، داروسازی، کشاورزی و غیره، می‌طلبد تا یک روش ساده، سریع، ارزان با صحت خوب برای اندازه‌گیری آن ارائه شود. در این پروژه یک روش ساده، ارزان و سریع با صحت خوب برای اندازه‌گیری هیدرازین ارائه می‌شود.

۳-۱-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز

کلیه مواد مورد استفاده در این پروژه موادی با خلوص تجزیه‌ای بوده که این مواد همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آن‌ها در جدول (۳-۱) آورده شده است. در تهیه تمام محلول‌ها از آب دو بار تقطیر شده استفاده شده است.

جدول (۱-۳) مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت	فرمول	ماده
مرک ^۱	$N_2H_6SO_4$	هیدرازینیوم سولفات
فلوکا ^۲	$C_{16}H_{17}ClN_4O_2S$	متیلن گرین
مرک	KI	پتاسیم یدید
مرک	$NaIO_4$	سدیم پریدات
مرک	$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$	تری سدیم سیترات دو آب
مرک	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	سیتریک اسید یک آب
مرک	Na_2SO_4	سدیم سولفات

۳-۱-۲- تهیه محلول‌های مورد استفاده

محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین از حل کردن ۰/۴۰۶۴ گرم هیدرازین سولفات در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری و رقیق کردن آن تا خط نشانه به دست آمد. سایر محلول‌های استاندارد هیدرازین از رقیق کردن محلول استاندارد فوق تهیه گردید.

محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات از حل کردن ۰/۱۱۲۰ گرم سدیم پریدات در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری و رقیق کردن آن تا خط نشانه به دست آمد. از این محلول برای تهیه محلول ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر آن استفاده گردید.

محلول $2/7 \times 10^{-4}$ مولار متیلن گرین از حل کردن ۰/۰۲۵۰ گرم متیلن گرین جامد در آب و رقیق کردن آن در یک بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری تهیه گردید.

محلول $3/0 \times 10^{-2}$ مولار پتاسیم یدید از حل کردن ۰/۵۰۰۰ گرم پتاسیم یدید در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری و رقیق کردن آن تا خط نشانه به دست آمد.

محلول بافر سیتراتی با $pH = 6/5$ از مخلوط کردن محلول‌های ۰/۱۰ مولار تری سدیم سیترات و

محلول ۰/۱۰ مولار سیتریک اسید و تنظیم pH محلول به کمک pH - متر تهیه شد [۶۲].

^۱. Merck

^۲.Fluka

۳-۱-۳- دستگاه های مورد استفاده

برای ثبت طیف های مرئی- ماوراء بنفش از یک اسپکتروفتومتر مرئی- ماوراء بنفش شیمادزو^۱ مدل UV-160 با یک جفت سل شیشه ای ۱/۰ سانتی متری استفاده شد. برای اندازه گیری جذب در یک طول موج ثابت از یک دستگاه فتومتر اسپکترونیک 20 D⁺، میلتن ری^۲ با یک سل شیشه ای استفاده شد. برای اندازه گیری زمان از یک زمان سنج و برای کنترل و بررسی دما از یک حمام آب n-BIOTEK مدل- NB301 و برای اندازه گیری های pH از یک دستگاه pH- متر متراهم^۳ مدل ۷۴۴ مجهز به یک الکتروود مرکب شیشه- کالومل (۳/۰۰ مولار) استفاده شد.

۳-۱-۴- رسم طیف جذبی

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

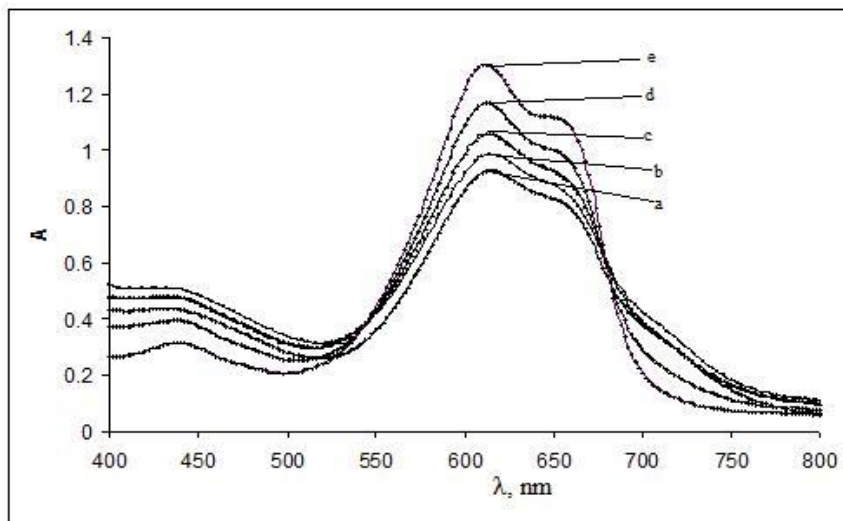
به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۲/۰ میلی لیتر محلول $10^{-2} \times 3/0$ مولار پتاسیم یدید، ۱/۰ میلی لیتر محلول ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی با pH=۶/۵، حجم های متفاوتی از محلول های استاندارد حاوی هیدرازین و ۲/۰ میلی لیتر محلول متیلن گرین $10^{-4} \times 2/7$ مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. محلول شاهد نیز مطابق روش بالا تهیه شد با این تفاوت که به آن هیدرازین اضافه نگردید. طیف جذبی شاهد و محلول های با غلظت متفاوت هیدرازین در گستره طول موجی ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر گرفته شد. که در شکل (۳- ۱) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل مشخص است با افزایش غلظت هیدرازین میزان جذب نمونه در طول موج ۶۱۳ نانومتر افزایش پیدا می- کند و اختلاف جذب نمونه و شاهد با غلظت هیدرازین رابطه خطی دارد. بنابراین اختلاف جذب نمونه و

۱. Shimadzu

۲. Spectronic 20D⁺ Milton Roy

۳. Metrohm

شاهد ($\Delta A = A_s - A_b$) در طول موج ۶۱۳ نانومتر در بررسی‌های بعدی به عنوان سیگنال تجزیه‌ای انتخاب گردید.



شکل (۳-۱): تغییرات طیف جذبی

شرایط: 6×10^{-3} مولار پتاسیم یدید، ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر محلول پریدات، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی با $\text{pH}=6/5$ ، 5×10^{-5} مولار متیلن گرین و غلظت‌های به ترتیب از پایین به بالا (a) ۰/۰، (b) ۰/۰۵، (c) ۰/۱۰، (d) ۰/۲۰، (e) ۰/۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین.

۳-۱-۵- بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای موثر بر واکنش

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

۱- pH محلول و نوع بافر

۲- حجم بافر

۳- غلظت پتاسیم یدید

۴- غلظت پریدات

۵- غلظت متیلن گرین

۶- اثر دما

۷- اثر زمان

۸- اثر قدرت یونی

۳- ۱- ۶- روش کار در بهینه سازی

روش یک متغیر در یک زمان برای بهینه سازی پارامترها به کار گرفته شد. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده می شود. برای بهینه کردن پارامترهای غلظتی حجم های مختلفی از محلول گونه مورد نظر با غلظت مشخص و ثابت به مخلوط واکنش اضافه گردید و جهت ثابت ماندن حجم کلی محلول میزان آب مقطر به تناسب تغییر داده شد. برای حصول صحت لازم، هر اندازه گیری حداقل دو بار تکرار شد. کمیت اندازه گیری شده در بهینه کردن متغیرهای فوق، اختلاف جذب نمونه و شاهد ($\Delta A = A_s - A_b$) در طول موج ۶۱۳ نانومتر بود.

۳- ۱- ۷- بررسی اثر pH و نوع بافر

اثر pH بر روی سیگنال تجزیه ای در محدوده ۸/۰-۲/۲ بررسی شد. در این بررسی روش کار به صورت زیر بود:

برای تهیه محلول های نمونه، در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید $10^{-2} \times 3/0$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول پریدات ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر محلول بافر با pH های مختلف، ۱/۰ میلی لیتر محلول هیدرازین ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر محلول متیلن گرین $10^{-4} \times 2/7$ مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول داخل بالن، قسمتی از آن به سل دستگاه منتقل و جذب آن در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول

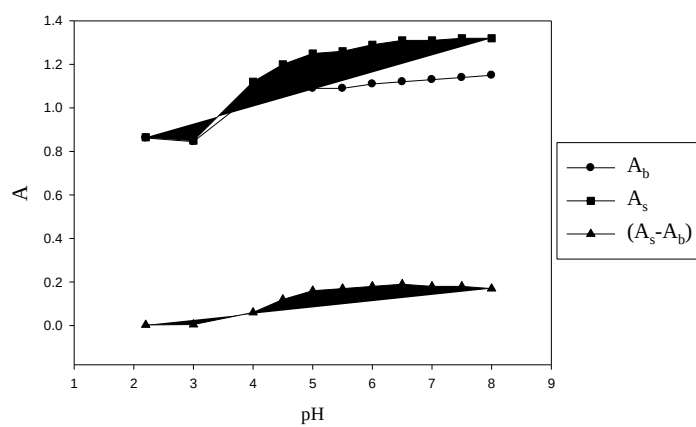
شاهد هیدرازین اضافه نگردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۲) آورده شده است. نمودار تغییرات سیگنال اندازه‌گیری شده در pH های مختلف در شکل (۳-۲) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که تا pH=۶/۵ سیگنال تجزیه‌ای به تدریج افزایش یافته و در pH های بالاتر کاهش می‌یابد. لذا pH=۶/۵ برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

برای بررسی نوع بافر، سه نوع بافر سیتراتی، فتالاتی و فسفاتی با pH=۶/۵ تهیه و به کار برده شد. برای تهیه محلول‌های نمونه و شاهد به ترتیب، مواد زیر به یک بالن ۱۰ میلی لیتری اضافه گردید:

۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید $3/0 \times 10^{-2}$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول پریدات ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر از هر کدام از بافرهای فوق، ۱/۰ میلی لیتر محلول هیدرازین ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر محلول متیلن‌گرین $2/7 \times 10^{-4}$ مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول داخل بالن، قسمتی از آن به سل دستگاه منتقل و جذب آن در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه‌گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد هیدرازین اضافه نگردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۳) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در بافر سیتراتی و فسفاتی حداکثر تفاوت بین جذب نمونه و شاهد وجود دارد. برای مطالعات بعدی بافر سیتراتی با pH=۶/۵ به کار برده شد.

جدول (۳-۲): بررسی اثر pH

pH	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۲/۲	۰/۸۶۲	۰/۸۶۵	۰/۰۰۳
۳/۰	۰/۸۴۵	۰/۸۵۰	۰/۰۰۵
۴/۰	۱/۰۶۰	۱/۱۲۰	۰/۰۶۰
۴/۵	۱/۰۸۰	۱/۲۰۰	۰/۱۲۰
۵/۰	۱/۰۹۰	۱/۲۵۰	۰/۱۶۰
۵/۵	۱/۰۹۰	۱/۲۶۰	۰/۱۷۰
۶/۰	۱/۱۱۰	۱/۲۹۰	۰/۱۸۰
۶/۵	۱/۱۲۰	۱/۳۱۰	۰/۱۹۰
۷/۰	۱/۱۳۰	۱/۳۱۰	۰/۱۸۰
۷/۵	۱/۱۴۰	۱/۳۲۰	۰/۱۸۰
۸/۰	۱/۱۵۰	۱/۳۲۰	۰/۱۷۰

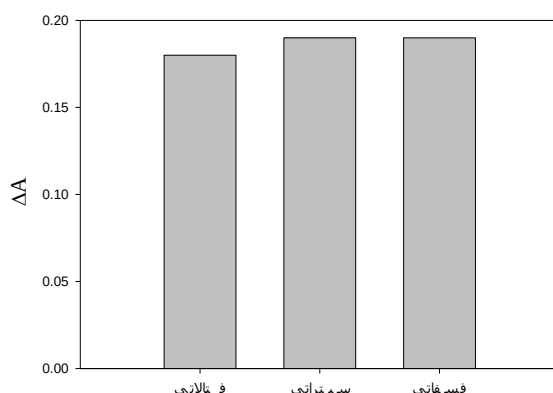


شکل (۳-۲): بررسی pH محلول

شرایط: $6/0 \times 10^{-3}$ مولار پتاسیم یدید، $5/0$ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، $0/20$ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین، $5/4 \times 10^{-5}$ مولار متیلن گرین.

جدول (۳-۳): بررسی نوع بافر

نوع بافر	A_b	A_s	$A_s - A_b$
فتالاتی	۱/۱۹۰	۱/۳۷۰	۰/۱۸۰
سیتراتی	۱/۱۸۰	۱/۳۷۰	۰/۱۹۰
فسفاتی	۱/۱۸۰	۱/۳۷۰	۰/۱۹۰



شکل (۳-۳): بررسی نوع بافر با $\text{pH}=6/5$

شرایط: $6/0 \times 10^{-3}$ مولار پتاسیم یدید، $5/0$ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، $0/20$ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین، $5/4 \times 10^{-5}$ مولار متیلن گرین.

۳-۱-۸- بررسی اثر حجم بافر

پس از بررسی نوع بافر، برای دستیابی به حساسیت بیشتر، حجم بافر نیز در گستره $2/0 - 0/20$ میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت روش کار به صورت زیر بود:

برای محلول نمونه در یک بالن حجمی 10 میلی لیتری به ترتیب، $2/0$ میلی لیتر محلول پتاسیم

یدید $3/0 \times 10^{-2}$ مولار، $1/0$ میلی لیتر محلول پریدات 50 میکروگرم بر میلی لیتر، حجم‌های مختلف از

بافر $\text{pH}=6/5$ سیتراتی، $1/0$ میلی لیتر محلول هیدرازین $2/0$ میکروگرم بر میلی لیتر و $2/0$ میلی لیتر

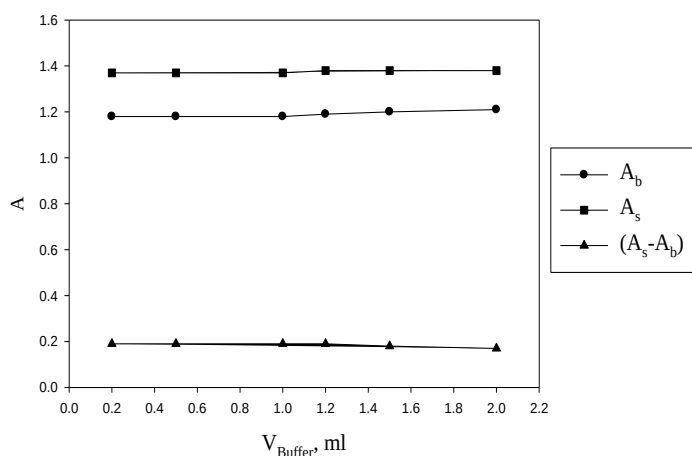
محلول متیلن گرین $2/7 \times 10^{-4}$ مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. بعد از یکنواخت کردن

محلول، جذب در طول موج 613 نانومتر اندازه‌گیری گردید. برای تهیه محلول شاهد نیز به همین ترتیب

عمل شد با این تفاوت که به آن هیدرازین افزوده نشد. نتایج حاصل در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۴) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در گستره ۰/۲۰ تا ۱/۲ میلی لیتر حجم بافر، سیگنال تجزیه‌ای حداکثر و ثابت است. حجم ۱/۰ میلی لیتر برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۴): بررسی اثر حجم بافر

حجم بافر (ml)	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۰/۲۰	۱/۱۸۰	۱/۳۷۰	۰/۱۹۰
۰/۵۰	۱/۱۸۰	۱/۳۷۰	۰/۱۹۰
۱/۰	۱/۱۸۰	۱/۳۷۰	۰/۱۹۰
۱/۲	۱/۱۹۰	۱/۳۸۰	۰/۱۹۰
۱/۵	۱/۲۰۰	۱/۳۸۰	۰/۱۸۰
۲/۰	۱/۲۱۰	۱/۳۸۰	۰/۱۷۰



شکل (۳-۴): بررسی اثر حجم بافر

شرایط: $6/0 \times 10^{-3}$ مولار پتاسیم یدید، ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین، $5/4 \times 10^{-5}$ مولار متیلن گرین.

۳-۱-۹- بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید

برای بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید روی سیگنال اندازه‌گیری شده در محدوده غلظتی

$10^{-3} \times 9/0 - 10^{-3} \times 0/60$ مولار به ترتیب زیر عمل شد.

برای تهیه محلول نمونه، ابتدا در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، به ترتیب حجم‌های متفاوتی

از محلول پتاسیم یدید $10^{-2} \times 3/0$ مولار، ۱۰ میلی لیتر محلول پریدات ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱۰

میلی لیتر بافر سیتراتی با $\text{pH}=6/5$ ، ۱۰ میلی لیتر محلول هیدرازین ۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲۰

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

از یکنواخت کردن، مقداری از محلول فوق به سل دستگاه منتقل شده و جذب نمونه در طول موج ۶۱۳

نانومتر اندازه‌گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد، با این تفاوت که به آن

هیدرازین افزوده نگردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۵) آورده شده است. نمودار تغییرات سیگنال

اندازه‌گیری شده در غلظت‌های مختلف یدید در شکل (۳-۵) نشان داده شده است. با افزایش غلظت

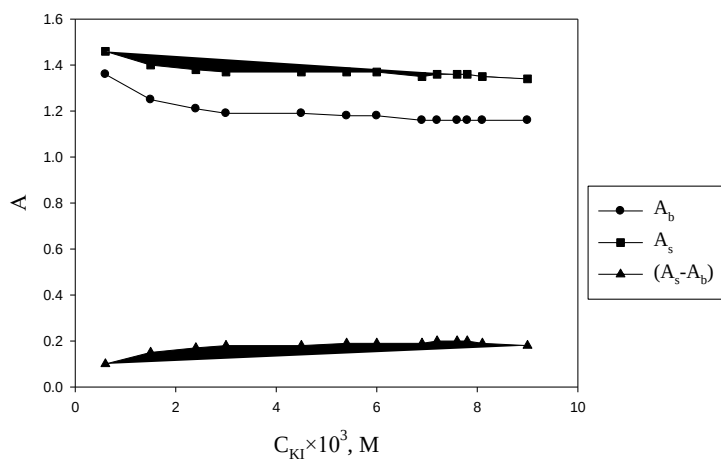
پتاسیم یدید تا $10^{-3} \times 7/2$ مولار سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافت. در گستره غلظتی $10^{-3} \times 7/2$ تا

$10^{-3} \times 7/8$ مولار، سیگنال تجزیه‌ای ثابت و حداکثر است و در غلظت‌های بالاتر کاهش می‌یابد. بنابراین

غلظت $10^{-3} \times 7/6$ مولار پتاسیم یدید به عنوان غلظت بهینه برای اندازه‌گیری‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۵): بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید

غلظت پتاسیم یدید بر حسب (مولار) $\times 10^3$	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۰/۶۰	۱/۳۶۰	۱/۴۶۰	۰/۱۰۰
۱/۵	۱/۲۵۰	۱/۴۰۰	۰/۱۵۰
۲/۴	۱/۲۱۰	۱/۳۸۰	۰/۱۷۰
۳/۰	۱/۱۹۰	۱/۳۷۰	۰/۱۸۰
۴/۵	۱/۱۹۰	۱/۳۷۰	۰/۱۸۰
۵/۴	۱/۱۸۰	۱/۳۷۰	۰/۱۹۰
۶/۰	۱/۱۸۰	۱/۳۷۰	۰/۱۹۰
۶/۹	۱/۱۶۰	۱/۳۵۰	۰/۱۹۰
۷/۲	۱/۱۶۰	۱/۳۶۰	۰/۲۰۰
۷/۶	۱/۱۶۰	۱/۳۶۰	۰/۲۰۰
۷/۸	۱/۱۶۰	۱/۳۶۰	۰/۲۰۰
۸/۱	۱/۱۶۰	۱/۳۵۰	۰/۱۹۰
۹/۰	۱/۱۶۰	۱/۳۴۰	۰/۱۸۰



شکل (۳-۵): بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید

شرایط: ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی pH=۶/۵، ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین و $5/4 \times 10^{-5}$ مولار متیلن گرین.

۳-۱-۱۰- بررسی اثر غلظت پریدات

اثر غلظت پریدات در محدوده غلظتی ۷/۵-۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار به صورت زیر بود:

برای تهیه محلول نمونه در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۲/۰ میلی لیتر محلول

10^{-2} مولار پتاسیم یدید، حجم‌های مختلفی از محلول پریدات ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰

میلی لیتر بافر سیتراتی با $pH=6/5$ ، ۱/۰ میلی لیتر محلول هیدرازین ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰

میلی لیتر محلول متیلن گرین 10^{-4} ۲/۷ مولار افزوده شده و سپس با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس

از یکنواخت کردن، مقداری از محلول فوق را به سل دستگاه منتقل نموده و سپس جذب نمونه در طول

موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد، با این تفاوت که به

آن هیدرازین افزوده نگردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۶) آورده شده است. نتایج نشان

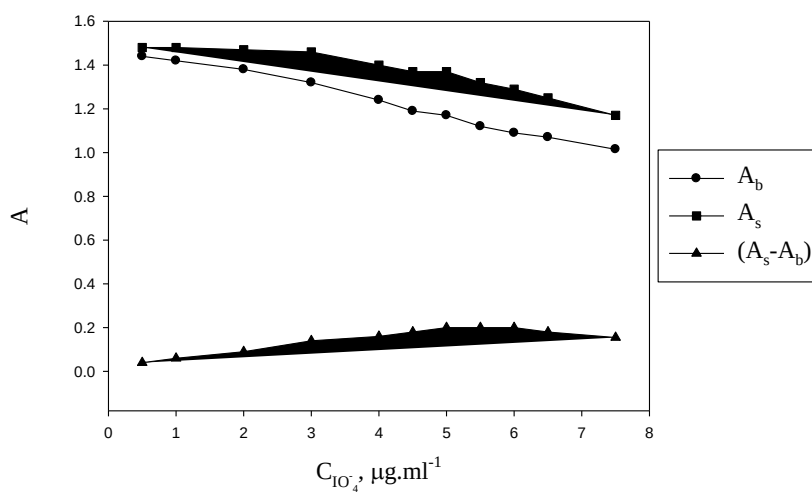
می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای در گستره ۵/۰ تا ۶/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، ثابت و حداکثر

می‌باشد و در غلظت‌های بالاتر از ۶/۰ میکروگرم بر میلی لیتر کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت ۵/۵

میکروگرم بر میلی لیتر به عنوان غلظت بهینه برای اندازه‌گیری‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۶): بررسی اثر غلظت پیریدات

غلظت پیریدات بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۰/۵۰	۱/۴۴۰	۱/۴۸۰	۰/۰۴۰
۱/۰	۱/۴۲۰	۱/۴۸۰	۰/۰۶۰
۲/۰	۱/۳۸۰	۱/۴۷۰	۰/۰۹۰
۳/۰	۱/۳۲۰	۱/۴۶۰	۰/۱۴۰
۴/۰	۱/۲۴۰	۱/۴۰۰	۰/۱۶۰
۴/۵	۱/۱۹۰	۱/۳۷۰	۰/۱۸۰
۵/۰	۱/۱۷۰	۱/۳۷۰	۰/۲۰۰
۵/۵	۱/۱۲۰	۱/۳۲۰	۰/۲۰۰
۶/۰	۱/۰۹۰	۱/۲۹۰	۰/۲۰۰
۶/۵	۱/۰۷۰	۱/۲۵۰	۰/۱۸۰
۷/۵	۱/۰۱۵	۱/۱۷۰	۰/۱۵۵



شکل (۳-۶): بررسی اثر پیریدات

شرایط: $10^{-3} \times 7/6$ مولار پتاسیم یدید، $1/0$ میلی لیتر بافر سیتراتی $pH=6/5$ ، $0/20$ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین و $10^{-5} \times 5/4$ مولار متیلن گرین.

۳-۱-۱۱- بررسی غلظت متیلن گرین

اثر غلظت متیلن گرین در محدوده غلظتی $۵/۹ \times ۱۰^{-۵}$ - $۰/۵۴ \times ۱۰^{-۵}$ مورد بررسی قرار گرفت. روش

کار به صورت زیر بود:

برای تهیه محلول نمونه در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۲/۰ میلی لیتر محلول

$۳/۸ \times ۱۰^{-۲}$ مولار پتاسیم یدید، ۱/۰ میلی لیتر پیریدات ۵۵ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر

سیتراتی با $pH=۶/۵$ ، ۱/۰ میلی لیتر محلول هیدرازین ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و حجم‌های متفاوتی از

محلول متیلن گرین $۲/۷ \times ۱۰^{-۴}$ مولار افزوده شده و سپس با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از

یکنواخت کردن، مقداری از محلول فوق را به سل دستگاه منتقل نموده و تغییرات جذب نمونه در طول

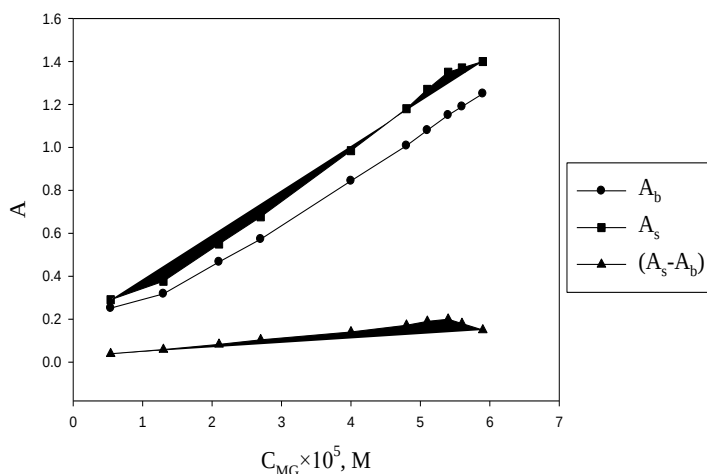
موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد، با این تفاوت که به

آن هیدرازین افزوده نگردید. نتایج حاصله در جدول (۷-۳) و شکل (۷-۳) آورده شده است. بر اساس این

نتایج، غلظت $۵/۴۰ \times ۱۰^{-۵}$ مولار متیلن گرین به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

جدول (۷-۳): بررسی اثر غلظت متیلن گرین

غلظت متیلن گرین بر حسب (مولار) $۱۰^{-۵} \times$	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۰/۵۴	۰/۲۵۲	۰/۲۹۱	۰/۰۳۹۵
۱/۳	۰/۳۱۸	۰/۳۷۷	۰/۰۵۹
۲/۱	۰/۴۶۷	۰/۵۵۰	۰/۰۸۳
۲/۷	۰/۵۷۳	۰/۶۷۷	۰/۱۰۴
۴/۰	۰/۸۴۴	۰/۹۸۵	۰/۱۴۱
۴/۸	۱/۰۰۸	۱/۱۸۰	۰/۱۷۲
۵/۱	۱/۰۸۰	۱/۲۷۰	۰/۱۹۰
۵/۴	۱/۱۷۰	۱/۳۷۰	۰/۲۰۰
۵/۶	۱/۱۹۰	۱/۳۷۰	۰/۱۸۰
۵/۹	۱/۲۵۰	۱/۴۰۰	۰/۱۵۰



شکل (۳-۷): بررسی اثر متیلن گرین

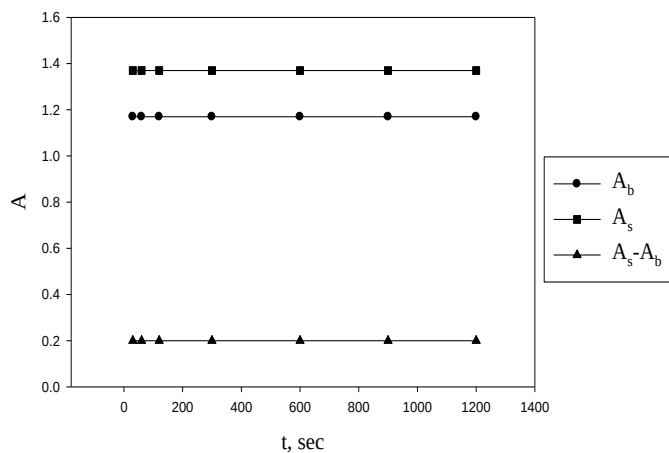
شرایط: $10^{-3} \times 7/6$ مولار پتاسیم یدید، $5/5$ میکروگرم بر میلی لیتر پیردات، $1/0$ میلی لیتر بافر سیتراتی $pH=6/5$ ، $0/20$ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین.

۳-۱-۱۲- بررسی اثر زمان

در شرایط بهینه غلظتی، برای تهیه محلول نمونه در یک بالن حجمی 10 میلی لیتری به ترتیب $2/0$ میلی لیتر محلول $10^{-2} \times 3/8$ مولار پتاسیم یدید، $1/0$ میلی لیتر پیردات 55 میکروگرم بر میلی لیتر، $1/0$ میلی لیتر بافر سیتراتی با $pH=6/5$ ، $1/0$ میلی لیتر محلول هیدرازین $2/0$ میکروگرم بر میلی لیتر و $2/0$ میلی لیتر محلول $10^{-4} \times 2/7$ مولار متیلن گرین افزوده شده و با ریختن آخرین قطره متیلن گرین کرنومتر روشن شده و سپس با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن، مقداری از محلول فوق را به سل دستگاه منتقل نموده و سپس جذب نمونه در طول موج 613 نانومتر در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد، با این تفاوت که به آن هیدرازین افزوده نگردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۸) آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که واکنش سریع بوده و اندازه‌گیری‌ها در حالت تعادل ترمودینامیکی انجام می‌شود.

جدول (۳-۸): بررسی اثر زمان

زمان بر حسب ثانیه	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۳۰	۱/۱۷۰	۱/۳۷۰	۰/۲۰۰
۶۰	۱/۱۷۰	۱/۳۷۰	۰/۲۰۰
۱۲۰	۱/۱۷۰	۱/۳۷۰	۰/۲۰۰
۳۰۰	۱/۱۷۰	۱/۳۷۰	۰/۲۰۰
۶۰۰	۱/۱۷۰	۱/۳۷۰	۰/۲۰۰
۹۰۰	۱/۱۷۰	۱/۳۷۰	۰/۲۰۰
۱۲۰۰	۱/۱۷۰	۱/۳۷۰	۰/۲۰۰



شکل (۳-۸): بررسی اثر زمان

شرایط: $10^{-3} \times 7/6$ مولار پتاسیم یدید، $5/5$ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، $1/0$ میلی لیتر بافر سیتراتی $pH=6/5$ ، $0/20$ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین، $10^{-5} \times 5/40$ مولار متیلن گرین.

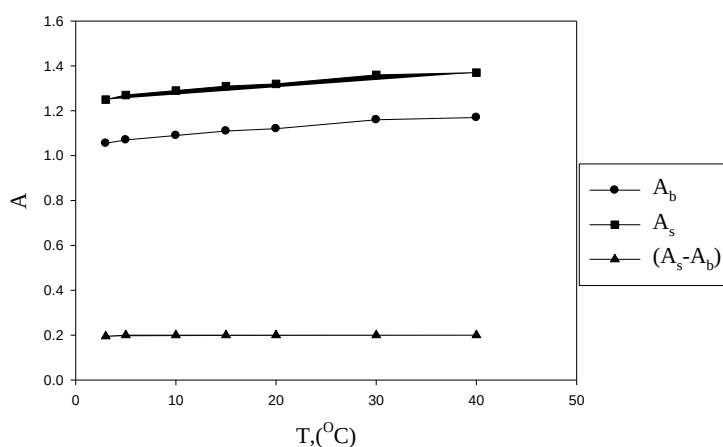
۳-۱-۱۳- بررسی اثر دما

در شرایط بهینه غلظتی، اثر دما بر میزان اختلاف جذب نمونه و شاهد در محدوده دمایی $3/0$ تا 40 درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت. برای تثبیت دما قبل از شروع کار، تمامی محلول‌ها به مدت حداقل 30 دقیقه در دمای مورد نظر در داخل حمام آب قرار می‌گرفت تا به تعادل دمایی برسند. روش کار به صورت زیر بود:

جذب نمونه و شاهد در دماهای ۳/۰ تا ۴۰ درجه سانتی گراد در حضور غلظت‌های بهینه شده مواد شرکت کننده در واکنش و ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین (برای محلول نمونه) اندازه گیری شد. نتایج بررسی در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۹) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که اختلاف جذب محلول‌های نمونه و شاهد مستقل از دما است. بنابراین برای سادگی، سایر اندازه‌گیری‌ها در دمای محیط انجام گرفت.

جدول شماره (۳-۹): بررسی اثر دما

دما (C°)	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۳/۰	۱/۰۵۵	۱/۲۵۰	۰/۱۹۵
۵/۰	۱/۰۷۰	۱/۲۷۰	۰/۲۰۰
۱۰/۰	۱/۰۹۰	۱/۲۹۰	۰/۲۰۰
۱۵/۰	۱/۱۱۰	۱/۳۱۰	۰/۲۰۰
۲۰/۰	۱/۱۲۰	۱/۳۲۰	۰/۲۰۰
۳۰/۰	۱/۱۶۰	۱/۳۶۰	۰/۲۰۰
۴۰/۰	۱/۱۷۰	۱/۳۷۰	۰/۲۰۰



شکل (۳-۹): بررسی اثر دما

شرایط: $10^{-3} \times 7/6$ مولار پتاسیم یدید، ۵/۵ میکروگرم بر میلی لیتر پیریدات، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیترات $pH=6/5$ ، ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین، $10^{-5} \times 5/40$ مولار متیلن گرین.

۳-۱-۱۴- بررسی اثر قدرت یونی

اثر قدرت یونی بر حساسیت روش در محدوده غلظتی ۰/۵۰ - ۰/۰ مولار سدیم سولفات در شرایط

بهینه غلظتی و دمایی مورد بررسی قرار گرفت. شرایط کار به صورت زیر بود:

در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ابتدا ۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید $3/8 \times 10^{-2}$ مولار، ۱/۰

میلی لیتر محلول پریدات ۵۵ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی با $pH=6/5$ ، ۱/۰ میلی

لیتر محلول هیدرازین ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۲/۰ میلی لیتر محلول متیلن گرین $2/7 \times 10^{-4}$ مولار و

حجم‌های متفاوتی از سدیم سولفات ۲/۰ مولار افزوده شده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از

یکنواخت کردن، مقداری از محلول فوق را به سل دستگاه منتقل نموده و سپس جذب نمونه در طول موج

۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد، با این تفاوت که به آن

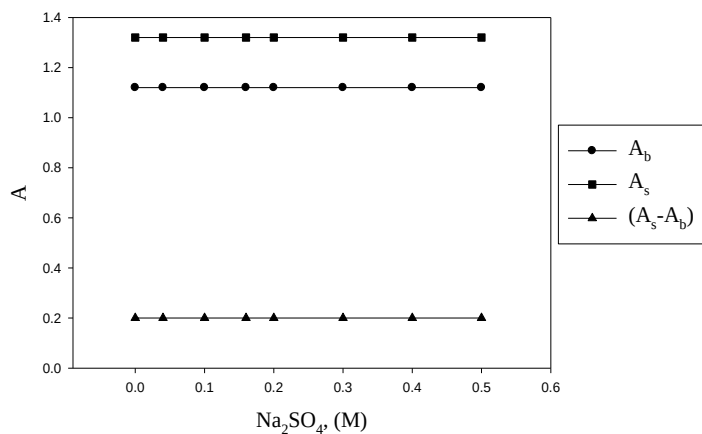
هیدرازین و سدیم سولفات افزوده نگردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۰) آورده شده

است. این نتایج نشان می‌دهد که قدرت یونی در دامنه ۰/۵۰ - ۰/۰ مولار سدیم سولفات اثری برای

سیگنال تجزیه‌ای ندارد.

جدول (۳-۱۰): بررسی قدرت یونی

Na_2SO_4	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۰/۰	۱/۱۲۰	۱/۳۲۰	۰/۲۰۰
۰/۰۴۰	۱/۱۲۰	۱/۳۲۰	۰/۲۰۰
۰/۱۰	۱/۱۲۰	۱/۳۲۰	۰/۲۰۰
۰/۱۶	۱/۱۲۰	۱/۳۲۰	۰/۲۰۰
۰/۲۰	۱/۱۲۰	۱/۳۲۰	۰/۲۰۰
۰/۳۰	۱/۱۲۰	۱/۳۲۰	۰/۲۰۰
۰/۴۰	۱/۱۲۰	۱/۳۲۰	۰/۲۰۰
۰/۵۰	۱/۱۲۰	۱/۳۲۰	۰/۲۰۰



شکل (۳-۱۰): بررسی اثر قدرت یونی

شرایط: $10^{-3} \times 7/6$ مولار پتاسیم یدید، $5/10$ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، $1/10$ میلی لیتر بافر سیتراتی $\text{pH}=6/5$ ، $0/20$ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین و $10^{-5} \times 5/40$ مولار متیلن گرین

۳-۱-۱۵- شرایط بهینه

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

زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

۱- $1/10$ میلی لیتر بافر سیتراتی با $\text{pH}=6/5$.

۲- غلظت $10^{-3} \times 7/6$ مولار پتاسیم یدید.

۳- غلظت $5/5$ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات.

۴- غلظت $10^{-5} \times 5/40$ مولار متیلن گرین.

۵- دمای محیط.

۳-۱-۱۶- رسم منحنی کالیبراسیون

در شرایط بهینه غلظتی منحنی کالیبراسیون (درجه بندی) برای اندازه گیری هیدرازین به دست آمد.

روش کار برای استخراج منحنی کالیبراسیون به صورت زیر بود:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ابتدا ۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید $3/8 \times 10^{-2}$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول پریدات ۵۵ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی با $pH=6/5$ ، حجم های متفاوتی از محلول استاندارد هیدرازین با غلظت معین و ۲/۰ میلی لیتر محلول متیلن گرین $2/7 \times 10^{-4}$ مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول و انتقال قسمتی از آن به سل دستگاه، جذب محلول در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید (A_s). جذب محلول شاهد هم مشابه شرایط فوق اندازه گیری شد با این تفاوت که به آن محلول هیدرازین اضافه نشد (A_b). منحنی کالیبراسیون از رسم اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد ($\Delta A = A_s - A_b$) در طول موج ۶۱۳ نانومتر، بر حسب غلظت هیدرازین به دست آمد.

نتایج به دست آمده و منحنی کالیبراسیون به ترتیب در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۱) آورده شده

است. معادله منحنی کالیبراسیون برای محدوده غلظتی ۰/۳۵ - ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین به صورت زیر است.

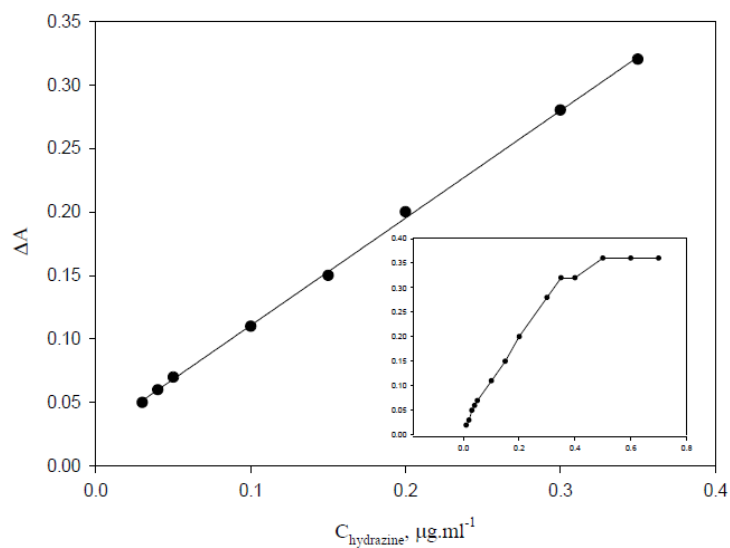
$$\Delta A = 0/845 C_{\text{Hydrazine}} + 0/0262 \quad (n=8, r=0/9997)$$

در این رابطه ΔA اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد ($A_s - A_b$) در طول موج ۶۱۳ نانومتر و

$C_{\text{Hydrazine}}$ غلظت هیدرازین بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر است.

جدول (۳-۱۱): سیگنال تجزیه‌ای به دست آمده برای غلظت‌های مختلف هیدرازین در محدوده غلظتی ۰/۳۵-۰/۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین

ΔA	$C_{\text{Hydrazine}}$ (میکروگرم بر میلی لیتر)
۰/۲۰	۰/۱۰
۰/۳۰	۰/۲۰
۰/۵۰	۰/۳۰
۰/۶۰	۰/۴۰
۰/۷۰	۰/۵۰
۰/۱۱	۰/۱۰
۰/۱۵	۰/۱۵
۰/۲۰	۰/۲۰
۰/۲۸	۰/۳۰
۰/۳۲	۰/۳۵
۰/۳۲	۰/۴۰
۰/۳۶	۰/۵۰
۰/۳۶	۰/۶۰
۰/۳۶	۰/۷۰



شکل (۳-۱۱): منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۰/۳۵-۰/۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین
شرایط: $10^{-3} \times 7/6$ مولار پتاسیم یدید، ۵/۵ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی pH=۶/۵، $10^{-5} \times 5/4$ مولار متیلن گرین.

۳-۱-۱۷- بررسی دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش، غلظت‌های متفاوتی از هیدرازین در محدوده خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شد و محلول‌هایی با غلظت انتخاب شده هیدرازین و شرایط بهینه سایر اجزاء ساخته شد. برای هر یک از غلظت‌های انتخاب شده ۶ بار اندازه‌گیری تکراری انجام شد و با استفاده از منحنی کالیبراسیون مربوطه، غلظت معادل به دست آمد. سپس میانگین و انحراف استاندارد نتایج برای هر غلظت محاسبه گردید. نتایج به دست آمده در جدول (۳-۱۲) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۲): نتایج مربوط به بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی

درصد بازیابی	هیدرازین موجود بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر	هیدرازین اندازه‌گیری شده بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر
۹۶/۰	۰/۰۵۰	۰/۰۴۸ ($\pm 0/006$)
۹۳/۳	۰/۰۹۰	۰/۰۸۴ ($\pm 0/006$)
۹۵/۰	۰/۱۰۰	۰/۰۹۵ ($\pm 0/006$)
۹۷/۱	۰/۳۵	۰/۳۴ ($\pm 0/012$)

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

۳-۱-۱۸- حد تشخیص روش

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

$$L.O.D = \frac{k.S_b}{m} \quad (۳-۱)$$

در این رابطه k ضریب اطمینان و بر اساس تعریف کیزر، برابر ۳ تعریف می‌شود [۶۱]. S_b انحراف

استاندارد سیگنال‌های تکراری اندازه‌گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. برای به

دست آوردن حد تشخیص تئوری روش به صورت زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری ابتدا ۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید $10^{-2} \times 3/8$ مولار، ۱/۰

میلی لیتر محلول پریدات ۵۵ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی با $pH=6/5$ ، ۲/۰ میلی

لیتر محلول متیلن گرین $2/7 \times 10^{-4}$ مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول و انتقال قسمتی از آن به سل دستگاه، جذب محلول در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه‌گیری گردید. جذب این محلول شاهد ده بار اندازه‌گیری شد و مقدار میانگین این ده جذب را اندازه‌گیری کرده و سپس تک تک این جذب‌ها را از میانگین کم کرده و انحراف استاندارد مقادیر به دست آمده را به دست می‌آوریم. در نتیجه با توجه به رابطه (۱-۳) مقدار حد تشخیص تئوری روش $0.279 \mu g/ml$ میکروگرم بر میلی لیتر به دست آمد.

$$L.O.D = \frac{k.S_b}{m} = \frac{3 \times (0.007886)}{0.845} = 0.0279 \mu g.ml^{-1}$$

۳-۱-۱۹- بررسی اثر مزاحمت‌ها

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

با انتخاب نمونه حاوی $2/0$ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید $3/8 \times 10^{-2}$ مولار، $1/0$ میلی لیتر محلول پریدات 55 میکروگرم بر میلی لیتر، $1/0$ میلی لیتر بافر سیتراتی با $pH=6/5$ ، $1/0$ میلی لیتر محلول هیدرازین $2/0$ میکروگرم بر میلی لیتر و $2/0$ میلی لیتر محلول متیلن گرین $2/7 \times 10^{-4}$ مولار، مزاحمت احتمالی کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف در طول موج ۶۱۳ نانومتر بررسی شد. در بررسی مزاحمت‌ها ابتدا جذب نمونه در غیاب گونه مزاحم در شرایط فوق ۶ بار اندازه‌گیری شد و انحراف استاندارد و سیگنال میانگین محاسبه گردید و محدوده سیگنال $(\Delta A \pm 3S)$ به دست آمد. برای بررسی اثر مزاحمت هر گونه، گونه مزاحم به میزان هزار برابر وزنی هیدرازین اضافه گردید و سیگنال اندازه‌گیری شد. اگر این سیگنال

در حضور گونه مزاحم در محدوده سیگنال ($\Delta\bar{A} \pm 3S$) قرار داشت، به این معنا است که گونه مورد نظر با نسبت موجود مزاحم نیست. در غیر این صورت نسبت گونه مزاحم به هیدرازین مرتبا کم شد تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۳-۱۳) نشان داده شده است و این نتایج نشان می‌دهد که تعداد زیادی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها مزاحمتی در اندازه‌گیری هیدرازین ندارند. زیرا بافر سیتراتی به خاطر خاصیت کمپلکس‌کنندگی سیترات، می‌تواند تا حدی با کاتیون‌ها کمپلکس تشکیل داده و از اثرات مزاحمت آن‌ها بکاهد.

جدول (۳-۱۳): بررسی اثر مزاحمت‌ها

حد مجاز گونه مورد بررسی به هیدرازین (w/w)	نوع گونه مورد بررسی
۱۰۰۰	$K^+, Na^+, Li^+, Cl^-, CN^-, Ba^{2+}, SO_4^{2-}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}$, استات، فرمات، تارتارات، Zn^{2+}, Cr^{+6}
۸۰۰	$NH_4^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, PO_4^{3-}$
۵۰۰	$NO_2^-, EDTA, S_2O_3^{2-}$
۴۰۰	HCO_3^{2-}
۲۰۰	Cr^{3+}
۱۰۰	$NO_3^-, Fe^{3+}, Cu^{2+}, S_2O_8^{2-}, SCN^-, Mo(VI)$
۳۰	$C_6H_5N_2H_3$
۲۵	As(III)
۱۴	Fe^{2+}
۵	آسکوربیک اسید، Hg^{2+}, Ag^+

۳-۱-۲۰- بررسی کارایی روش

برای بررسی کارایی یک روش باید آن را در تجزیه نمونه‌های حقیقی به کار گرفت. روش پیشنهادی

برای تعیین مقدار هیدرازین در چند نمونه آب به کار برده شده است.

روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از هیدرازین به آب شهر شاهرود، آب معدنی و آب سبزوار اضافه گردید و این نمونه‌ها با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت و هیدرازین موجود در آن‌ها اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۵ بار تکرار شد و در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج در جدول (۳-۱۴) آمده است.

جدول (۳-۱۴): تعیین مقدار هیدرازین در نمونه‌های آب

نمونه	هیدرازین افزوده شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	هیدرازین اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	درصد بازیابی
آب شهر شاهرود	۰/۰۵۰۰	۰/۰۵۱ ($\pm 0/002$)	۱۰۲/۶
	۰/۱۰۰	۰/۰۹۶ ($\pm 0/005$)	۹۶/۰
	۰/۲۰۰	۰/۲۱۵ ($\pm 0/015$)	۱۰۷/۵
آب معدنی	۰/۰۵۰۰	۰/۰۵۳ ($\pm 0/004$)	۱۰۶/۸
	۰/۱۰۰	۰/۱۰۹ ($\pm 0/008$)	۱۰۹/۲
آب سبزوار	۰/۱۰۰	۰/۱۰۵ ($\pm 0/006$)	۱۰۴/۸
	۰/۲۰۰	۰/۱۹۰ ($\pm 0/015$)	۹۵/۰

*اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف استاندارد ۵ اندازه‌گیری تکراری می‌باشد.

۳-۲- اندازه‌گیری فنیل هیدرازین به روش اسپکتروفتومتری با استفاده از سیستم

متیلن گرین - یدید - پریدات

با توجه به کاربرد وسیع فنیل هیدرازین در صنایع مختلف که در بخش (۱-۲-۱) آورده شده است، امکان آلوده شدن محیط به ویژه آب‌ها توسط این ماده وجود دارد. اثرات سمی ناشی از فنیل هیدرازین، می‌تواند تا یک روش با صحت و سرعت مناسب برای اندازه‌گیری آن ارائه شود. در این پروژه، یک روش ساده و سریع با صحت خوب برای اندازه‌گیری فنیل هیدرازین ارائه می‌شود.

۳-۲-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز

کلیه مواد مورد استفاده در این پروژه موادی با خلوص تجزیه‌ای بوده که این مواد همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آن‌ها در جدول (۳-۱۵) آورده شده است. در تهیه تمام محلول‌ها از آب دو بار تقطیر شده استفاده شده است.

جدول (۳-۱۵) مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت	فرمول	ماده
مرک	$C_6H_9ClN_2$	هیدرازینیوم سولفات
فلوکا	$C_{16}H_{17}ClN_4O_2S$	متیلن گرین
مرک	KI	پتاسیم یدید
مرک	$NaIO_4$	سدیم پریدات
مرک	$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$	تری سدیم سیترات دو آب
مرک	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	سیتریک اسید یک آب
مرک	Na_2SO_4	سدیم سولفات

۳-۲-۲- تهیه محلول‌های مورد استفاده

محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین از حل کردن ۰/۱۳۵۰ گرم فنیل هیدرازینیوم کلراید در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری و رقیق کردن آن تا خط نشانه به دست آمد. سایر محلول‌های استاندارد فنیل هیدرازین از رقیق کردن محلول استاندارد فوق تهیه گردید.

محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پیریدات از حل کردن ۰/۱۱۲۰ گرم سدیم پیریدات در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری و رقیق کردن آن تا خط نشانه به دست آمد. سپس از این محلول برای تهیه محلول ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر آن استفاده گردید.

محلول $10^{-4} \times 2/7$ مولار متیلن گرین از حل کردن ۰/۰۲۵۰ گرم متیلن گرین جامد در آب و رقیق کردن آن در یک بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری تهیه گردید.

محلول $10^{-2} \times 3/0$ مولار پتاسیم یدید از حل کردن ۰/۵۰۰ گرم پتاسیم یدید در آب و رقیق کردن آن در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری به دست آمد.

محلول بافر سیتراتی با $\text{pH} = 6/0$ از مخلوط کردن محلول‌های ۰/۱۰ مولار تری سدیم سیترات و محلول ۰/۱۰ مولار سیتریک اسید و تنظیم pH محلول به کمک pH -متر تهیه شد.

۳-۲-۳- دستگاه‌های مورد استفاده

برای ثبت طیف‌های مرئی-ماوراء بنفش از یک اسپکتروفتومتر مرئی-ماوراء بنفش شیمادزو^۱ مدل UV-160 با یک جفت سل شیشه‌ای ۱/۰ سانتی‌متری استفاده شد. برای اندازه‌گیری جذب در یک طول موج ثابت از یک دستگاه فتومتر اسپکترونیکی 20D^+ میلتن ری^۲، با یک سل شیشه‌ای استفاده شد. برای

۱. Shimadzu

۲. Spectronic 20 D⁺ Milton Roy

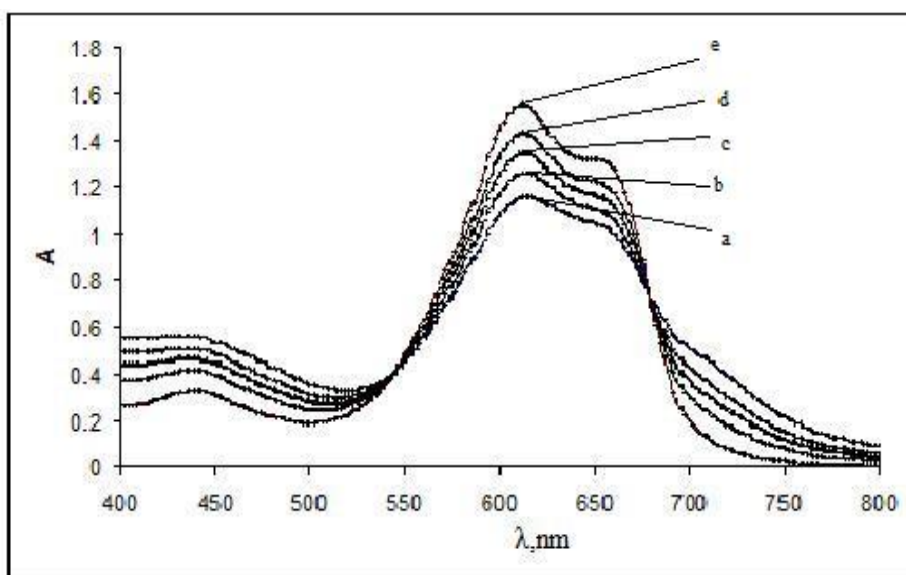
بررسی اثر زمان از یک زمان سنج و برای اندازه‌گیری‌های pH از دستگاه pH- متر متراهم^۱ مدل ۷۴۴ مجهز به یک الکتروود مرکب شیشه- کالومل (۳/۰۰ مولار) استفاده شد.

۳-۲-۴- رسم طیف جذبی

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

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۲/۰ میلی لیتر محلول $10^{-2} \times 3/0$ مولار پتاسیم یدید، ۱/۰ میلی لیتر محلول ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی با $pH=6/0$ ، حجم‌های متفاوتی از محلول‌های استاندارد حاوی فنیل هیدرازین و ۲/۰ میلی لیتر محلول متیلن گرین $10^{-4} \times 2/7$ مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. محلول شاهد نیز مطابق روش بالا تهیه شد با این تفاوت که به آن فنیل هیدرازین اضافه نگردید. طیف‌های جذبی و محلول‌های با غلظت متفاوت فنیل هیدرازین و شاهد در گستره طول موجی ۸۰۰-۴۰۰ نانومتر در شکل (۳-۱۲) آورده شده است. این شکل نشان می‌دهد که با افزایش غلظت فنیل هیدرازین در نمونه، بیشترین تغییر جذب در طول موج ۶۱۳ نانومتر اتفاق می‌افتد که اختلاف جذب نمونه و شاهد با غلظت فنیل هیدرازین رابطه خطی دارد. بنابراین اختلاف جذب نمونه و شاهد ($\Delta A = A_s - A_b$) در طول موج ۶۱۳ نانومتر که طول موج ماکزیمم جذب متیلن گرین در $pH=6/0$ است در بررسی‌های بعدی به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد.

۱. Metrohm



شکل (۳-۱۲): تغییرات طیف جذبی

شرایط: $10^{-3} \times 6/0$ مولار پتاسیم یدید، $5/0$ میکروگرم بر میلی لیتر محلول پریدات، $1/0$ میلی لیتر بافر سیتراتی با $pH=6/0$ ، $10^{-4} \times 2/7$ مولار متیلن گرین و غلظت‌های به ترتیب از پایین به بالا (a) $0/0$ ، (b) $0/25$ ، (c) $0/50$ ، (d) $0/75$ و (e) $1/10$ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین.

۳-۲-۵- بررسی پارامترها و بهینه سازی متغیرهای موثر بر واکنش

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

۱- pH محلول و نوع بافر

۲- حجم بافر

۳- غلظت پتاسیم یدید

۴- غلظت پریدات

۵- غلظت متیلن گرین

۶- اثر زمان

۷- اثر قدرت یونی

همه اندازه گیری‌ها در دمای محیط انجام شده است.

۳-۲-۶- روش کار در بهینه سازی

روش یک متغیر در یک زمان برای بهینه سازی پارامترها به کار گرفته شد. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته می شود و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده می شود. برای بهینه کردن پارامترهای غلظتی نیز حجم های مختلفی از محلول گونه مورد نظر با غلظت مشخص و ثابت به مخلوط واکنش اضافه گردید و جهت ثابت ماندن حجم کلی محلول میزان آب مقطر به تناسب تغییر داده شد. برای حصول صحت لازم، هر اندازه گیری حداقل دو بار تکرار شد. کمیت اندازه گیری شده در بهینه کردن متغیرهای فوق، اختلاف جذب نمونه و شاهد ($\Delta A = A_s - A_b$) در طول موج ۶۱۳ نانومتر بود.

۳-۲-۷- بررسی اثر pH و نوع بافر

اثر pH بر روی سیگنال تجزیه ای در محدوده ۸/۰-۲/۲ بررسی شد. در این بررسی روش کار به صورت زیر بود:

برای تهیه محلول های نمونه، در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید $10^{-2} \times 3/0$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول پریدات ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر محلول بافر با pH های مختلف، ۱/۰ میلی لیتر محلول فنیل هیدرازین ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر محلول متیلن گرین $10^{-4} \times 2/7$ مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول داخل بالن، قسمتی از آن به سل دستگاه منتقل و جذب آن در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد فنیل هیدرازین اضافه نگردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۱۶) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است. این نتایج نشان می دهد که تا $pH=6/0$ سیگنال تجزیه ای به تدریج افزایش یافته و در pH های بالاتر کاهش می یابد. لذا بافر $pH=6/0$ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

برای بررسی نوع بافر، سه نوع بافر سیتراتی، فتالاتی و فسفاتتی با $\text{pH}=6/0$ تهیه و به کار برده شد.

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

۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید $10^{-2} \times 3/0$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول پریدات ۵۰

میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر از هر کدام از بافرهای فوق، ۱/۰ میلی لیتر محلول فنیل هیدرازین

۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر محلول متیلن گرین $10^{-4} \times 2/7$ مولار افزوده و با آب مقطر

به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول داخل بالن، قسمتی از آن به سل دستگاه منتقل و

جذب آن در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه‌گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با

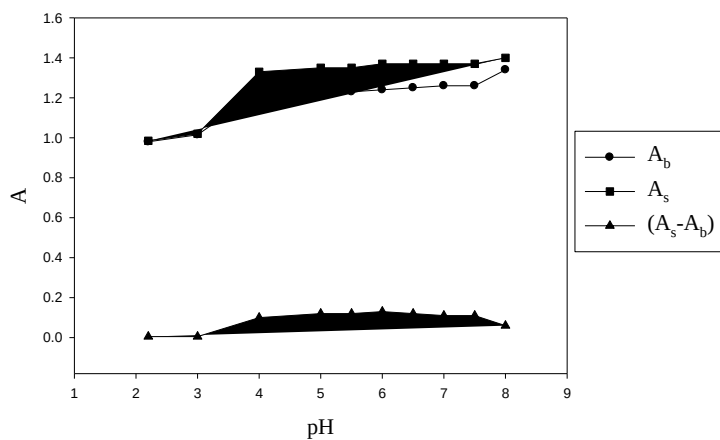
این تفاوت که به محلول شاهد فنیل هیدرازین اضافه نگردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۱۷) آورده شده

است. نتایج نشان می‌دهد که در بافرهای سیتراتی و فسفاتتی حداکثر تفاوت بین جذب نمونه و شاهد وجود

دارد. برای مطالعات بعدی بافر سیتراتی با $\text{pH}=6/0$ به کار برده شد.

جدول (۳-۱۶): بررسی اثر pH

pH	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۲/۲	۰/۹۸۰	۰/۹۸۵	۰/۰۰۵۰
۳/۰	۱/۰۱۵	۱/۰۲۰	۰/۰۰۵۰
۴/۰	۱/۲۳۰	۱/۳۳۰	۰/۱۰۰
۵/۰	۱/۲۳۰	۱/۳۵۰	۰/۱۲۰
۵/۵	۱/۲۳۰	۱/۳۵۰	۰/۱۲۰
۶/۰	۱/۲۴۰	۱/۳۷۰	۰/۱۳۰
۶/۵	۱/۲۵۰	۱/۳۷۰	۰/۱۲۰
۷/۰	۱/۲۶۰	۱/۳۷۰	۰/۱۱۰
۷/۵	۱/۲۶۰	۱/۳۷۰	۰/۱۱۰
۸/۰	۱/۳۴۰	۱/۴۰۰	۰/۰۶۰

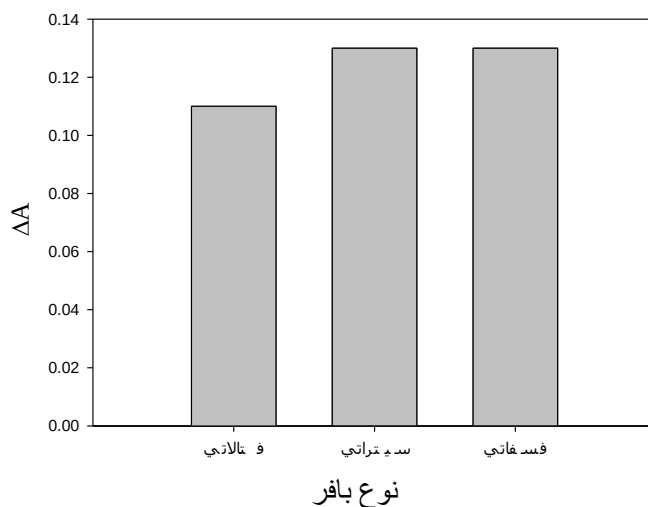


شکل (۳-۱۳): بررسی اثر pH محلول

شرایط: $10^{-3} \times 6/0$ مولار پتاسیم یدید، $5/0$ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، $0/50$ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین، $10^{-5} \times 5/4$ مولار متیلن گرین.

جدول (۳-۱۷): بررسی نوع بافر

نوع بافر	A_b	A_s	$A_s - A_b$
فتالاتی	۱/۲۶۰	۱/۳۷۰	۰/۱۱
سیتراتی	۱/۲۴۰	۱/۳۷۰	۰/۱۳
فسفاتی	۱/۲۴۰	۱/۳۷۰	۰/۱۳



شکل (۳-۱۴): بررسی نوع بافر با $pH=6/0$

شرایط: $10^{-3} \times 6/0$ مولار پتاسیم یدید، $5/0$ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، $0/50$ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین، $10^{-5} \times 5/4$ مولار متیلن گرین.

پس از بررسی نوع بافر، برای دستیابی به حساسیت بیشتر، حجم بافر نیز در گستره

۰/۲۰ - ۲/۰ میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

برای محلول نمونه در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب، ۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم

یدید $10^{-2} \times 3/0$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول پریدات ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، حجم‌های مختلف از

بافر $pH=6/0$ سیتراتی، ۱/۰ میلی لیتر محلول فنیل هیدرازین ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی

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

کردن محلول، جذب در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه‌گیری گردید. برای تهیه محلول شاهد نیز به همین

ترتیب عمل شد با این تفاوت که به آن فنیل هیدرازین افزوده نشد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۸) و

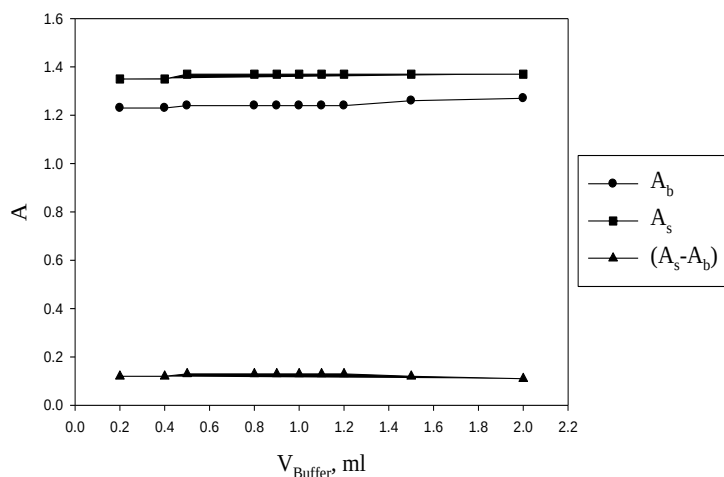
شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است. بر این اساس، در گستره ۰/۵۰ تا ۱/۲ میلی لیتر بافر $pH=6/0$

سیتراتی، سیگنال تجزیه‌ای مستقل از حجم بافر می‌باشد. لذا حجم ۱/۰ میلی لیتر برای مطالعات بعدی

انتخاب شد.

جدول (۳-۱۸): بررسی اثر حجم بافر

حجم بافر (ml)	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۰/۲۰	۱/۲۳۰	۱/۳۵۰	۰/۱۲۰
۰/۴۰	۱/۲۳۰	۱/۳۵۰	۰/۱۲۰
۰/۵۰	۱/۲۴۰	۱/۳۷۰	۰/۱۳۰
۰/۸۰	۱/۲۴۰	۱/۳۷۰	۰/۱۳۰
۰/۹۰	۱/۲۴۰	۱/۳۷۰	۰/۱۳۰
۱/۰	۱/۲۴۰	۱/۳۷۰	۰/۱۳۰
۱/۱	۱/۲۴۰	۱/۳۷۰	۰/۱۳۰
۱/۲	۱/۲۴۰	۱/۳۷۰	۰/۱۳۰
۱/۵	۱/۲۶۰	۱/۳۷۰	۰/۱۲۰
۲/۰	۱/۲۷۰	۱/۳۷۰	۰/۱۰۰



شکل (۳-۱۵): بررسی حجم بافر

شرایط: $10^{-3} \times 6/0$ مولار پتاسیم یدید، $5/0$ میکروگرم بر میلی لیتر پیریدات، $5/0$ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین، $10^{-5} \times 5/4$ مولار متیلن گرین.

۳-۲-۸- بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید

برای بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید روی سیگنال اندازه گیری شده در محدوده غلظتی $10^{-3} \times 12/0$ -

$10^{-3} \times 4/5$ به ترتیب زیر عمل شد

برای تهیه محلول نمونه، ابتدا در یک بالن حجمی 10 میلی لیتری، به ترتیب حجم های متفاوتی از

محلول پتاسیم یدید $10^{-2} \times 3/0$ مولار، $1/0$ میلی لیتر محلول پیریدات 50 میکروگرم بر میلی لیتر، $1/0$

میلی لیتر بافر سیتراتی با $pH=6/0$ ، $1/0$ میلی لیتر محلول فنیل هیدرازین $5/0$ میکروگرم بر میلی لیتر،

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

پس از یکنواخت کردن، مقداری از محلول فوق به سل دستگاه منتقل شده و جذب نمونه در طول موج

613 نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد، با این تفاوت که به آن

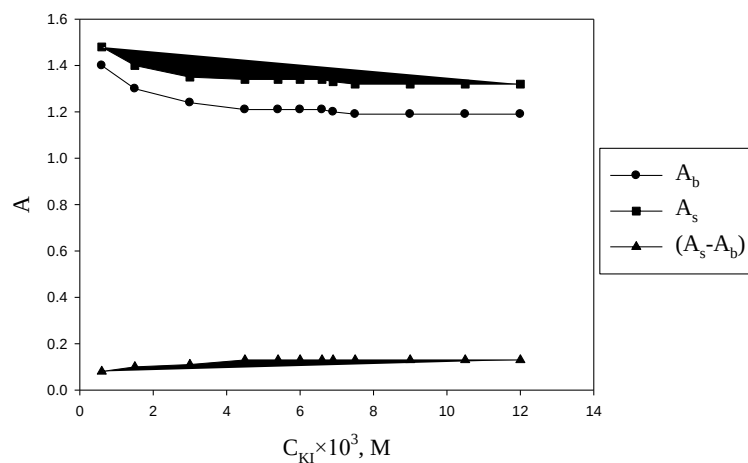
فنیل هیدرازین افزوده نگردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۱۶) آورده شده است. در

گستره غلظتی $10^{-3} \times 4/5$ مولار تا $10^{-3} \times 12/0$ مولار غلظت پتاسیم یدید، سیگنال تجزیه ای مستقل از

غلظت آن است. غلظت $6/0 \times 10^{-3}$ پتاسیم یدید به عنوان غلظت بهینه برای اندازه‌گیری‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۱۹): بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید

غلظت پتاسیم یدید بر حسب (مولار) $\times 10^3$	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۰/۶۰	۱/۴۰۰	۱/۴۸۰	۰/۰۸۰
۱/۵	۱/۳۰۰	۱/۴۰۰	۰/۱۰
۳/۰	۱/۲۴۰	۱/۳۵۰	۰/۱۱
۴/۵	۱/۲۱۰	۱/۳۴۰	۰/۱۳
۵/۴	۱/۲۱۰	۱/۳۴۰	۰/۱۳
۶/۰	۱/۲۱۰	۱/۳۴۰	۰/۱۳
۶/۶	۱/۲۱۰	۱/۳۴۰	۰/۱۳
۶/۹	۱/۲۰۰	۱/۳۳۰	۰/۱۳
۷/۵	۱/۱۹۰	۱/۳۲۰	۰/۱۳
۹/۰	۱/۱۹۰	۱/۳۲۰	۰/۱۳
۱۰/۵	۱/۱۹۰	۱/۳۲۰	۰/۱۳
۱۲/۰	۱/۱۹۰	۱/۳۲۰	۰/۱۳



شکل (۳-۱۶): بررسی اثر غلظت یدید

شرایط: ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی، pH=۶/۰، ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین و $5/4 \times 10^{-5}$ مولار متیلن گرین.

۳-۲-۹- بررسی اثر غلظت پیریدات

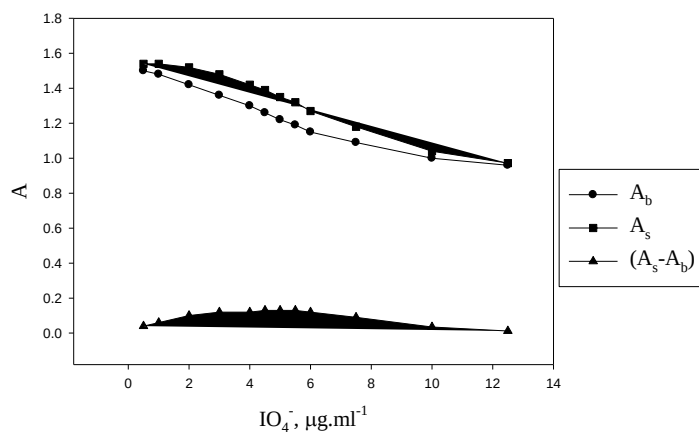
اثر غلظت پیریدات در محدوده غلظتی ۱۲/۵ - ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار به صورت زیر بود:

برای تهیه محلول نمونه در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۲/۰ میلی لیتر محلول $10^{-2} \times 3/0$ مولار پتاسیم یدید، حجم‌های مختلفی از محلول پیریدات ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی با $pH=6/0$ ، ۱/۰ میلی لیتر محلول فنیل هیدرازین ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر محلول متیلن گرین $10^{-4} \times 2/7$ مولار افزوده شده و سپس با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن، مقداری از محلول فوق را به سل دستگاه منتقل نموده و سپس جذب نمونه در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد، با این تفاوت که به آن فنیل هیدرازین افزوده نگردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۲۰) و شکل (۳-۱۷) آورده شده است. با افزایش غلظت پیریدات تا ۴/۵ میکروگرم بر میلی لیتر سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافت و در محدوده غلظتی ۴/۵ تا ۵/۵ میکروگرم بر میلی لیتر سیگنال تجزیه حداکثر و ثابت شد و در غلظت‌های بالاتر از ۵/۵ کاهش یافت. بنابراین غلظت ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پیریدات به عنوان غلظت بهینه برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۲۰): بررسی اثر غلظت پیریدات

غلظت پیریدات بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۰/۵	۱/۵۰۰	۱/۵۴۰	۰/۰۴۰
۱/۰	۱/۴۸۰	۱/۵۴۰	۰/۰۶۰
۲/۰	۱/۴۲۰	۱/۵۲۰	۰/۱۰۰
۳/۰	۱/۳۶۰	۱/۴۸۰	۰/۱۲۰
۴/۰	۱/۳۰۰	۱/۴۲۰	۰/۱۲۰
۴/۵	۱/۲۶۰	۱/۳۹۰	۰/۱۳۰
۵/۰	۱/۲۲۰	۱/۳۵۰	۰/۱۳۰
۵/۵	۱/۱۹۰	۱/۳۲۰	۰/۱۳۰
۶/۰	۱/۱۵۰	۱/۲۷۰	۰/۱۲۰
۷/۵	۱/۰۹۰	۱/۱۸۰	۰/۰۹۰
۱۰	۱/۰۰۰	۱/۰۴۰	۰/۰۴۰
۱۲/۵	۰/۹۶۰	۰/۹۷۲	۰/۰۱۲



شکل (۳-۱۷): بررسی اثر پیریدات

شرایط: محلول $10^{-3} \times 6/0$ مولار پتاسیم یدید، $1/0$ میلی لیتر بافر سیتراتی $\text{pH}=6/0$ ، $0/50$ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین و $10^{-5} \times 5/4$ مولار متیلن گرین.

۳-۲-۱۰- بررسی غلظت متیلن گرین

اثر غلظت متیلن گرین در محدوده غلظتی $۸/۱ \times ۱۰^{-۵}$ - $۱/۳ \times ۱۰^{-۵}$ بررسی قرار گرفت. روش کار به

صورت زیر بود:

برای تهیه محلول نمونه در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۲/۰ میلی لیتر محلول

$۳/۰ \times ۱۰^{-۲}$ مولار پتاسیم یدید، ۱/۰ میلی لیتر پیریدات ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر

سیتراتی با $pH=۶/۰$ ، ۱/۰ میلی لیتر محلول فنیل هیدرازین ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و حجم‌های

متفاوتی از محلول متیلن گرین $۲/۷ \times ۱۰^{-۴}$ مولار افزوده شده و سپس با آب مقطر به حجم رسانده شد.

پس از یکنواخت کردن، مقداری از محلول فوق را به سل دستگاه منتقل نموده و سپس جذب نمونه در

طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد، با این تفاوت

که به آن فنیل هیدرازین افزوده نگردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۲۱) و شکل (۳-۱۸) آورده شده

است. مشاهده می‌شود با افزایش غلظت متیلن گرین تا $۵/۱ \times ۱۰^{-۵}$ سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و در

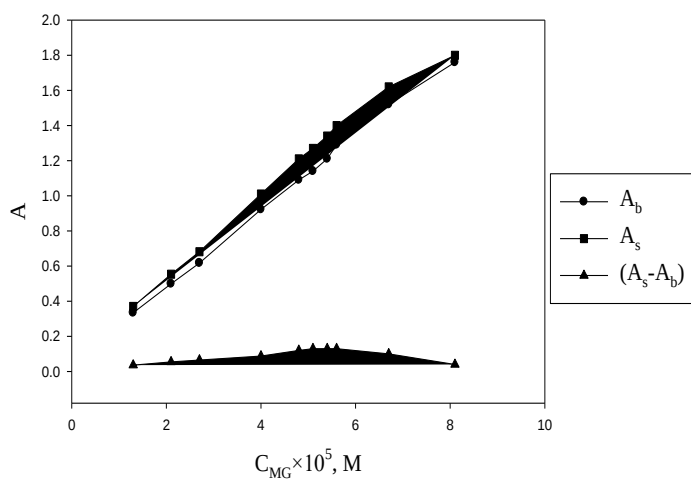
محدوده $۵/۱ \times ۱۰^{-۵}$ تا $۵/۶ \times ۱۰^{-۵}$ سیگنال تجزیه‌ای ثابت و حداکثر مقدار را دارد و در غلظت‌های بالاتر از

$۵/۶ \times ۱۰^{-۵}$ سیگنال تجزیه‌ای کاهش یافته است. بنابر این غلظت $۵/۴ \times ۱۰^{-۵}$ مولار به عنوان غلظت بهینه

انتخاب شد.

جدول (۳-۲۱): بررسی اثر غلظت متیلن گرین

غلظت متیلن گرین بر حسب (مولار) $\times 10^5$	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۱/۳	۰/۳۳۴	۰/۳۷۰۵	۰/۰۳۶۵
۲/۱	۰/۴۹۹	۰/۵۵۴	۰/۰۵۵
۲/۷	۰/۶۱۷	۰/۶۸۲	۰/۰۶۵
۴/۰	۰/۹۲۲	۱/۰۱۰	۰/۰۸۸
۴/۸	۱/۰۹۰	۱/۲۱۰	۰/۱۲
۵/۱	۱/۱۴۰	۱/۲۷۰	۰/۱۳
۵/۴	۱/۲۱۰	۱/۳۴۰	۰/۱۳
۵/۶	۱/۲۹۰	۱/۴۰۰	۰/۱۳
۶/۷	۱/۵۲۰	۱/۶۲۰	۰/۱۰
۸/۱	۱/۷۶۰	۱/۸۰۰	۰/۰۴۰



شکل (۳-۱۸): بررسی اثر متیلن گرین

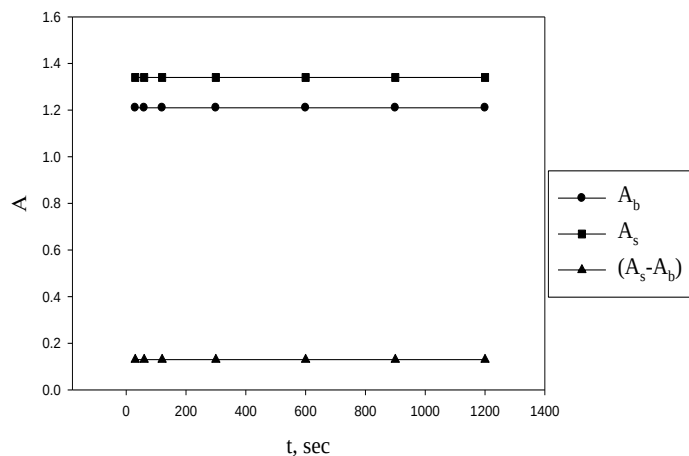
شرایط: $10^{-3} \times 6/0$ مولار پتاسیم یدید، $5/0$ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، $1/0$ میلی لیتر بافر سیترات $pH=6/0$ ، $0/50$ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین.

۳-۲-۱۱- بررسی اثر زمان

برای تهیه محلول نمونه در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۲/۰ میلی لیتر محلول $10^{-2} \times 3/0$ مولار پتاسیم یدید، ۱/۰ میلی لیتر پیریدات ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی با $pH=6/0$ ، ۱/۰ میلی لیتر محلول فنیل هیدرازین ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر محلول متیلن گرین $10^{-4} \times 2/7$ مولار افزوده شده و با ریختن آخرین قطره متیلن گرین کرنومتر روشن شده و سپس با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن، مقداری از محلول فوق را به سل دستگاه منتقل نموده و سپس جذب نمونه در طول موج ۶۱۳ نانومتر در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد، با این تفاوت که به آن فنیل هیدرازین افزوده نگردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۲۲) و شکل (۳-۱۹) آورده شده است.

جدول (۳-۲۲): بررسی اثر زمان

زمان بر حسب ثانیه	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۳۰	۱/۲۱۰	۱/۳۴۰	۰/۱۳
۶۰	۱/۲۱۰	۱/۳۴۰	۰/۱۳
۱۲۰	۱/۲۱۰	۱/۳۴۰	۰/۱۳
۳۰۰	۱/۲۱۰	۱/۳۴۰	۰/۱۳
۶۰۰	۱/۲۱۰	۱/۳۴۰	۰/۱۳
۹۰۰	۱/۲۱۰	۱/۳۴۰	۰/۱۳
۱۲۰۰	۱/۲۱۰	۱/۳۴۰	۰/۱۳



شکل (۳-۱۹): بررسی اثر زمان

شرایط: $10^{-3} \times 6/0$ مولار پتاسیم یدید، $5/0$ میکروگرم بر میلی لیتر پیریدات، $1/0$ میلی لیتر بافر سیتراتی $pH=6/0$ ، $0/50$ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین و $5/4 \times 10^{-5}$ مولار متیلن گرین.

۳-۲-۱۲- بررسی اثر قدرت یونی

اثر قدرت یونی بر حساسیت روش در محدوده غلظتی $0/50 - 0/0$ مولار سدیم سولفات در شرایط

بهینه غلظتی و در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. شرایط کار به صورت زیر بود:

در یک بالن حجمی 10 میلی لیتری، ابتدا $2/0$ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید $3/0 \times 10^{-2}$ مولار، $1/0$

میلی لیتر محلول پیریدات 50 میکروگرم بر میلی لیتر، $1/0$ میلی لیتر بافر سیتراتی با $pH=6/0$ ، $1/0$ میلی

لیتر محلول فنیل هیدرازین $5/0$ میکروگرم بر میلی لیتر، $2/0$ میلی لیتر محلول متیلن گرین $2/7 \times 10^{-4}$

مولار و حجم‌های متفاوتی از سدیم سولفات $2/0$ مولار افزوده شده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس

از یکنواخت کردن، مقداری از محلول فوق را به سل دستگاه منتقل نموده و سپس جذب نمونه در طول

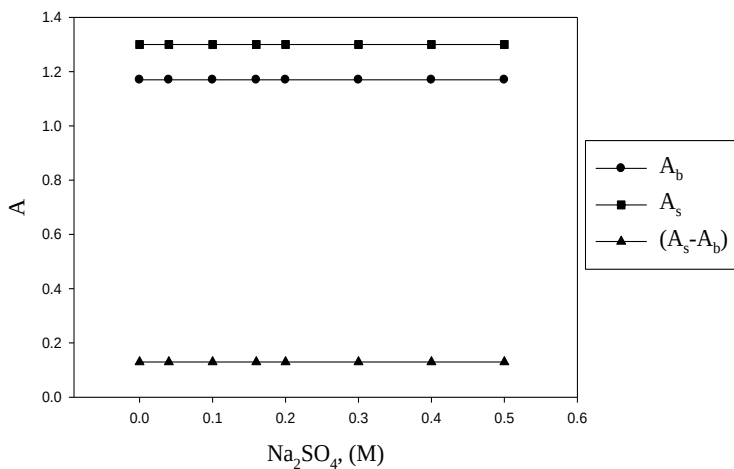
موج 613 نانومتر اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد، با این تفاوت که به

آن فنیل هیدرازین و سدیم سولفات افزوده نگردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۲۰)

آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که قدرت یونی در دامنه ۰/۵۰ - ۰/۰ مولار سدیم سولفات اثری بر سیگنال تجزیه‌ای ندارد.

جدول (۳-۲۳): بررسی اثر قدرت یونی

Na_2SO_4	A_b	A_s	$A_s - A_b$
۰/۰	۱/۱۷۰	۱/۳۰۰	۰/۱۳۰
۰/۰۴۰	۱/۱۷۰	۱/۳۰۰	۰/۱۳۰
۰/۱۰	۱/۱۷۰	۱/۳۰۰	۰/۱۳۰
۰/۱۶	۱/۱۷۰	۱/۳۰۰	۰/۱۳۰
۰/۲۰	۱/۱۷۰	۱/۳۰۰	۰/۱۳۰
۰/۳۰	۱/۱۷۰	۱/۳۰۰	۰/۱۳۰
۰/۴۰	۱/۱۷۰	۱/۳۰۰	۰/۱۳۰
۰/۵۰	۱/۱۷۰	۱/۳۰۰	۰/۱۳۰



شکل (۳-۲۰): بررسی اثر قدرت یونی

شرایط: $10^{-3} \times 6/0$ مولار پتاسیم یدید، ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی pH=۶/۰، ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین و $10^{-5} \times 5/4$ مولار متیلن گرین.

۳-۲-۱۳- شرایط بهینه

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

۱- ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی با $\text{pH}=6/0$

۲- غلظت $6/0 \times 10^{-3}$ مولار پتاسیم یدید.

۳- غلظت ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات.

۴- غلظت $5/4 \times 10^{-5}$ مولار متیلن گرین.

۳-۲-۱۴- رسم منحنی کالیبراسیون

در شرایط بهینه غلظتی منحنی کالیبراسیون (درجه بندی) برای اندازه گیری فنیل هیدرازین به دست آمد. روش کار برای استخراج منحنی کالیبراسیون به صورت زیر بود:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ابتدا ۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید $3/0 \times 10^{-2}$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول پریدات ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی با $\text{pH}=6/0$ ، حجم های متفاوتی از محلول استاندارد فنیل هیدرازین با غلظت معین و ۲/۰ میلی لیتر محلول متیلن گرین $10^{-4} \times 2/7$ مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول و انتقال قسمتی از آن به سل دستگاه، جذب محلول در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید (A_s) جذب شاهد هم مشابه شرایط فوق اندازه گیری شد با این تفاوت که محلول فنیل هیدرازین به آن اضافه نشد (A_b). منحنی کالیبراسیون از رسم اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد ($\Delta A = A_s - A_b$) در طول موج ۶۱۳ نانومتر، بر حسب غلظت فنیل هیدرازین به دست آمد.

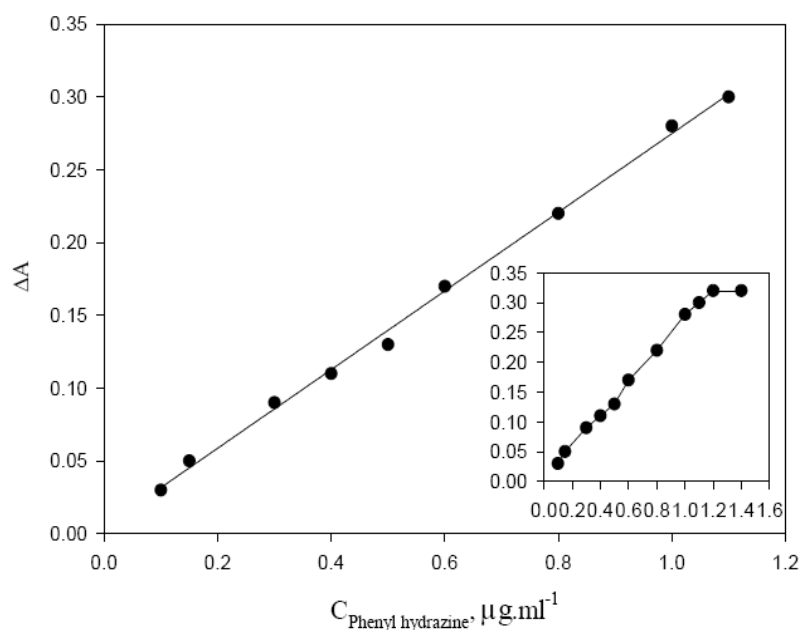
نتایج به دست آمده و منحنی کالیبراسیون به ترتیب در جدول (۳-۲۴) و شکل (۳-۲۱) آورده شده است. معادله منحنی کالیبراسیون برای محدوده غلظتی ۰/۱۰ - ۱/۱ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین به صورت زیر است.

$$\Delta A = 0.270 \cdot C_{\text{Phenylhydrazine}} + 0.048 \quad (n=9, r=0.9987)$$

در این رابطه ΔA اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد ($A_s - A_b$) و $C_{\text{Phenylhydrazine}}$ غلظت فنیل هیدرازین بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر است.

جدول (۳-۲۴): سیگنال تجزیه‌ای به دست آمده برای غلظت‌های مختلف فنیل هیدرازین در محدوده غلظتی ۰/۱۰ - ۱/۱ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین

ΔA	(میکروگرم بر میلی لیتر) $C_{\text{Phenylhydrazine}}$
۰/۳۰	۰/۱۰
۰/۵۰	۰/۱۵
۰/۹۰	۰/۳۰
۰/۱۱۰	۰/۴۰
۰/۱۳۰	۰/۵۰
۰/۱۷۰	۰/۶۰
۰/۲۲۰	۰/۸۰
۰/۲۸۰	۱/۰
۰/۳۰۰	۱/۱
۰/۳۲۰	۱/۲
۰/۳۲۰	۱/۳



شکل (۳-۲۱): منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱/۱ - ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین شرایط: $10^{-3} \times 6/0$ مولار پتاسیم یدید، ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی pH=۶/۰، $10^{-5} \times 5/4$ مولار متیلن گرین.

۳-۲-۱۵- بررسی دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش، غلظت‌های متفاوتی از فنیل هیدرازین در محدوده خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شد و محلول‌هایی با غلظت انتخاب شده فنیل هیدرازین و شرایط بهینه سایر اجزاء ساخته شد. برای هر یک از غلظت‌های انتخاب شده ۶ بار اندازه‌گیری تکراری انجام شد و با استفاده از منحنی کالیبراسیون مربوطه، غلظت معادل به دست آمد. سپس میانگین و انحراف استاندارد نتایج برای هر غلظت محاسبه گردید. نتایج به دست آمده در جدول (۳-۲۵) نشان داده شده است که دقت و صحت خوب روش را نشان می‌دهند.

جدول (۳-۲۵): نتایج مربوط به بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی

میزان فنیل هیدرازین موجود بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر	میزان فنیل هیدرازین اندازه گیری شده	درصد بازیابی
۰/۲۰۰	۰/۱۹۱ ($\pm 0/019$)	۹۵/۵
۰/۷۰۰	۰/۷۱۰ ($\pm 0/019$)	۱۰۱/۴
۰/۹۰۰	۰/۹۲۰ ($\pm 0/038$)	۱۰۲/۲

*اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف استاندارد ۶ اندازه گیری تکراری می باشد.

۳-۲-۱۶- حد تشخیص روش

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

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری ابتدا ۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید $10^{-2} \times 3/0$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول پریدات ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی با $pH=6/0$ ، ۲/۰ میلی لیتر محلول متیلن گرین $10^{-4} \times 2/7$ مولار افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول و انتقال قسمتی از آن به سل دستگاه، جذب محلول در طول موج ۶۱۳ نانومتر اندازه گیری گردید. محلول شاهد ده بار تهیه و جذب آن اندازه گیری شد و مقدار میانگین این ده جذب را اندازه گیری کرده و سپس تک تک این جذب ها را از میانگین کم کرده و انحراف استاندارد مقادیر به دست آمده را به دست می آوریم. در نتیجه با توجه به رابطه (۳-۱) مقدار حد تشخیص تئوری روش $0/0914$ میکروگرم بر میلی لیتر به دست آمد.

$$L.O.D = \frac{k.S_b}{m} = \frac{(3 \times 8.23 \times 10^{-3})}{0.270} = 0.0914 \mu g.ml^{-1}$$

۳-۲-۱۷- بررسی اثر مزاحمت‌ها

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

با انتخاب نمونه حاوی ۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید $10^{-2} \times 3/0$ مولار، ۱/۰ میلی لیتر محلول پیریدات ۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی با $\text{pH}=6/0$ ، ۱/۰ میلی لیتر محلول فنیل هیدرازین ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر محلول متیلن‌گرین $10^{-4} \times 2/7$ مولار، مزاحمت احتمالی کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف در طول موج ۶۱۳ نانومتر بررسی شد. در بررسی مزاحمت‌ها ابتدا جذب نمونه در غیاب گونه مزاحم در شرایط فوق ۶ بار اندازه‌گیری شد و انحراف استاندارد و سیگنال میانگین محاسبه گردید و محدوده سیگنال $(\Delta\bar{A} \pm 3S)$ به دست آمد. برای بررسی اثر مزاحمت هر گونه، گونه مزاحم به میزان هزار برابر وزنی فنیل هیدرازین اضافه گردید و سیگنال اندازه‌گیری شد. اگر این سیگنال در حضور گونه مزاحم در محدوده سیگنال $(\Delta\bar{A} \pm 3S)$ قرار داشت، به این معنا است که گونه مورد نظر با نسبت موجود مزاحم نیست. در غیر این صورت نسبت گونه مزاحم به فنیل هیدرازین به طور مرتب کم شد تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۳-۲۶) نشان داده شده است و این نتایج نشان می‌دهد که تعداد زیادی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها مزاحمتی در اندازه‌گیری فنیل هیدرازین ندارند. زیرا بافر سیتراتی به خاطر خاصیت کمپلکس‌کنندگی سترات، می‌تواند تا حدی با کاتیون‌ها کمپلکس تشکیل داده و از اثرات مزاحمت آن‌ها بکاهد.

جدول (۳-۲۶): بررسی اثر مزاحمت‌ها

حد مجاز گونه مرد بررسی به فنیل هیدرازین (w/w)	نوع گونه مورد بررسی
۸۰۰	K^+ , Na^+ , Li^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , NO_2^- , Zn^{2+} , NH_4^+ , Pb^{2+} , Mn^{2+} , PO_4^{3-} , Co^{2+} , $S_2O_3^{2-}$, استات، اگزالات، فرمات
۷۰۰	EDTA, F^- , HCO_3^- , Ba^{2+} , Cr (VI)
۵۰۰	NO_3^-
۱۰۰	Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mo(VI), SCN^-
۵۰	Cu^{2+} , CN^- , $S_2O_8^{2-}$
۱۰	As(III)
۵	آسکوربیک اسید
۱	هیدرازین، Fe^{2+}
۰/۱	Ag^+ , Hg^{2+}

۳-۲-۱۸- بررسی کارایی روش

برای بررسی کارایی یک روش باید آن را در تجزیه نمونه‌های حقیقی به کار گرفت. روش پیشنهادی

برای تعیین مقدار فنیل هیدرازین در چند نمونه آب به کار برده شده است.

روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از فنیل هیدرازین به آب شهر شاهرود، آب معدنی و

آب سبزوار اضافه گردید و این نمونه‌ها با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت و فنیل هیدرازین موجود

در آن‌ها اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۵ بار تکرار شد و در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد

استفاده گردید. نتایج در جدول (۳-۲۷) آمده است.

جدول (۳- ۲۷): تعیین مقدار فنیل هیدرازین در نمونه‌های آب

نمونه	فنیل هیدرازین افزوده شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	فنیل هیدرازین اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	درصد بازیابی
آب شهر شاهرود	۰/۲۰۰	۰/۲۰۳ (± 0.004)	۱۰۱/۴
	۰/۴۰۰	۰/۳۸۸ (± 0.013)	۹۷/۱
آب معدنی	۰/۲۰۰	۰/۱۹۸ (± 0.006)	۹۹/۲
	۰/۴۰۰	۰/۳۸۷ (± 0.020)	۹۶/۸
آب سبزوار	۰/۴۰۰	۰/۳۹۰ (± 0.015)	۹۷/۴
	۰/۶۰۰	۰/۶۰۸ (± 0.028)	۱۰۱/۳

*اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف استاندارد ۵ اندازه‌گیری تکراری می‌باشد.

فصل چهارم

بحث و نتیجه‌گیری

۱-۴- سیستم شیمیایی به کار برده شده

ترکیب متیلن گرین جامدی با رنگ سبز تیره و از دسته رنگدانه‌های تیازین است [۶۳] که به عنوان شناساگر در واکنش‌های اکسیداسیون- احیاء و اسید و باز به کار می‌رود. متیلن گرین در آب به راحتی حل شده و در محیط‌های اسیدی و خنثی سبز رنگ و در محیط‌های بازی بنفش رنگ است.

فرمول کلی متیلن گرین در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.



شکل (۱-۴): ساختار گسترده متیلن گرین

متیلن گرین با پریدات به طور مستقیم واکنش نمی‌دهد [۶۴] اما در حضور یدید این واکنش انجام می‌شود. پریدات با یدید مطابق رابطه (۱-۴) واکنش می‌دهد [۶۵] و سپس تری یدید حاصل با متیلن گرین واکنش می‌دهد (رابطه ۲-۴).



متیلن گرین با تری یدید واکنش می‌دهد و اکسید می‌شود و جذب متیلن گرین در طول موج ماکزیمم جذب آن (۶۱۳ نانومتر) کاهش می‌یابد (شکل (۱-۳)).

هیدرازین با ید می‌تواند واکنش دهد [۶۶ و ۶۷].



با افزایش غلظت هیدرازین، غلظت تری یدید کاهش می‌یابد و مقدار کمتری از متیلن گرین اکسید می‌شود. بنابراین هر چقدر غلظت هیدرازین افزایش می‌یابد، مقدار بیشتری از تری یدید تولید شده مصرف می‌شود و متیلن گرین کمتری با تری یدید باقیمانده واکنش می‌دهد که باعث می‌شود جذب متیلن گرین در طول موج ۶۱۳ نانومتر افزایش یابد. این افزایش جذب در طول موج ماکزیمم جذب متیلن گرین، ۶۱۳ نانومتر بیشتر است. بنابراین سیگنال تجزیه‌ای اختلاف جذب نمونه و شاهد در طول موج ۶۱۳ نانومتر ($\Delta A = A_s - A_b$) در نظر گرفته شد. همان‌طور که در شکل (۱-۳) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت هیدرازین، سیگنال تجزیه‌ای به طور خطی افزایش می‌یابد.

۲-۴- اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری هیدرازین با استفاده از سیستم متیلن گرین- یدید- پریدات

۴-۲-۲- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط

میزان تشکیل ید توسط پریدات و یدید به pH محیط وابسته است و واکنش در محیط اسیدی به صورت واکنش (۱-۴) می‌باشد. اثر pH در ناحیه ۸/۰-۲/۲ در طول موج ۶۱۳ نانومتر بررسی شد که نتایج آن در جدول (۲-۳) و شکل (۲-۳) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که میزان سیگنال تجزیه‌ای هیدرازین با افزایش pH تا pH=۶/۵ افزایش یافته و در pHهای بالاتر کاهش می‌یابد. لذا برای بررسی‌های بعدی بافر با pH=۶/۵ سیتراتی انتخاب شد. هر چند در محیط اسیدی، پریدات با یدید مقدار تری یدید بیشتری تولید می‌کند اما احتمالاً به علت پروتونه شدن موقعیت‌های N و S حلقه هتروسیکل متیلن گرین،

امکان اکسید شدن این ترکیب توسط تری یدید کاهش می‌یابد. لذا با افزایش pH محیط تا ۶/۵= pH سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در pH های بالاتر از ۶/۵ امکان تشکیل تری یدید کاهش می‌یابد به همین خاطر pH=۶/۵ به عنوان بهینه انتخاب شد. در بررسی نوع بافر، بافرهای با pH=۶/۵ فتالاتی، سیتراتی و فسفات‌ی تهیه و بررسی گردید. نتایج جدول (۳-۳) و شکل (۳-۳) نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای در بافر فتالاتی کمی کمتر از بافرهای سیتراتی و فسفات‌ی می‌باشد. برای رهایی از اثرات احتمالی بافت با فسفات از بافر فسفات‌ی استفاده نشد. بافر سیتراتی به خاطر خاصیت کمپلکس‌کنندگی سیترات، می‌تواند تا حدی با کاتیون‌ها کمپلکس تشکیل داده و از اثرات مزاحمت برخی گونه‌ها، از جمله مزاحمت Cu^{2+} به کاهد. به همین دلیل بافر سیتراتی pH=۶/۵ برای مطالعات بعدی به کار برده شد.

اثر حجم بافر سیتراتی pH=۶/۵ در گستره ۰/۲۰ تا ۲/۰ میلی لیتر بررسی گردید. نتایج جدول (۴-۳) و شکل (۴-۳) نشان می‌دهد که در گستره ۰/۲۰ تا ۱/۲ میلی لیتر حجم بافر، سیگنال تجزیه‌ای ثابت و ماکزیمم است و در حجم‌های بیشتر سیگنال تجزیه کمی کاهش می‌یابد.

عامل بعدی، اثر غلظت یدید در محدوده غلظتی $9/0 \times 10^{-3}$ - $0/60 \times 10^{-3}$ مولار در pH بهینه شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۵-۳) و شکل (۵-۳) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت یدید تا $7/2 \times 10^{-3}$ مولار سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافت. در گستره غلظتی $7/2 \times 10^{-3}$ تا $7/8 \times 10^{-3}$ مولار، سیگنال تجزیه‌ای ثابت و حداکثر است و در غلظت‌های بالاتر به طور جزئی کاهش می‌یابد و سیگنال تجزیه‌ای مستقل از اثر غلظت یدید می‌باشد. بنابراین غلظت $7/6 \times 10^{-3}$ مولار پتاسیم یدید به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

اثر غلظت پریدات در دامنه ۷/۵ - ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر و غلظت بهینه بافر و یدید مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج موجود در جدول (۶-۳) و شکل (۶-۳) دیده می‌شود که سیگنال

تجزیه‌ای در گستره ۵/۰ تا ۶/۰ میکروگرم بر میلی لیتر پریدات، ثابت و حداکثر می‌باشد. بنابراین غلظت ۵/۵ میکروگرم بر میلی لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

اثر غلظت متیلن گرین در محدوده غلظتی $۰/۵۴ \times ۱۰^{-۵}$ - $۵/۹ \times ۱۰^{-۵}$ مولار و غلظت بهینه بافر، یدید و پریدات مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج موجود در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۷) دیده می‌شود که با افزایش غلظت متیلن گرین تا $۵/۴۰ \times ۱۰^{-۵}$ مولار سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد ولی در غلظت‌های بالاتر، کاهش پیدا می‌کند. در غلظت‌های بیشتر از $۵/۴۰ \times ۱۰^{-۵}$ مولار متیلن گرین، به علت عدم تبعیت از قانون بیر، جذب برای محلول نمونه نسبت به محلول شاهد افزایش نمی‌یابد، لذا سیگنال تجزیه‌ای کاهش یافته است. بنابراین $۵/۴۰ \times ۱۰^{-۵}$ مولار متیلن گرین به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

اثر زمان روی حساسیت روش در رنج زمانی ۱۲۰۰ - ۳۰ ثانیه در دمای محیط و شرایط بهینه غلظتی واکنش‌گرها بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۸) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که هم واکنش تشکیل ید از یدید و پریدات [واکنش (۴-۱)] سریع است چون که محلول بی‌رنگ حاوی بافر سیتراتی $pH=۶/۵$ و یدید با افزودن پریدات به آن، بلافاصله به زرد کم رنگ تبدیل می‌شد که نشان دهنده تشکیل ید از واکنش مذکور است. واکنش ید با هیدرازین نیز سریع می‌باشد [۶۸] به طوری که می‌توان هیدرازین را از طریق تیتراسیون یدومتری تعیین مقدار نمود [۶۹]. در بررسی اثر زمان انجام شده، سرعت واکنش ید با متیلن گرین مطالعه شده است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که زمان بر میزان سیگنال تجزیه‌ای اثری ندارد بنابراین واکنش مذکور سریع می‌باشد. به همین دلیل روش ارائه شده سریع می‌باشد.

تأثیر دما در ناحیه ۳/۰ تا ۴۰/۰ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۹) نشان می‌دهد در گستره دمایی مذکور، سیگنال تجزیه‌ای ثابت و مستقل از دما

می‌باشد. پس دمای محیط به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. با توجه به این که دما اثری بر سرعت واکنش ندارد لذا روش ارائه شده یک روش تعادلی است.

تأثیر قدرت یونی بر روی حساسیت، در ناحیه غلظتی ۰/۵۰ - ۰/۰ مولار سدیم سولفات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۰) نشان می‌دهد که در گستره غلظتی فوق، قدرت یونی تأثیری بر حساسیت روش ندارد.

۴-۲-۳- ارقام شایستگی روش

نتایج حاصل از بررسی‌ها نشان می‌دهد که در شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۳۵ - ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین در طول موج ۶۱۳ نانومتر خطی است که معادله مربوط و ضریب همبستگی آن در بخش (۳-۱-۱۶) آمده است. مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری‌های تکراری غلظت‌های ۰/۰۵۰، ۰/۰۹۰، ۰/۱۰۰ و ۰/۳۵ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین به ترتیب برابر با ۱۲/۵، ۷/۱، ۶/۳ و ۳/۵ درصد به دست آمد که بیانگر دقت نسبتاً خوب روش می‌باشد.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۱۳) نشان می‌دهد که تعداد زیادی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها تا ۱۰۰۰ برابر وزنی مزاحمتی در اندازه‌گیری هیدرازین ندارند. زیرا بافر سیتراتی به خاطر خاصیت کمپلکس‌کنندگی سیترات، می‌تواند تا حدی با کاتیون‌ها کمپلکس تشکیل داده و از اثرات مزاحمت برخی گونه‌ها، از جمله مزاحمت Pb^{2+} [۷۰]، Mn^{2+} [۷۱]، Al^{3+} [۷۲]، CO^{2+} [۷۳]، Ni^{2+} [۷۳]، Fe^{3+} [۷۴] و $Cr(VI)$ [۷۵] بکاهد. آسکوربیک اسید و آرسنیک (III)، به علت واکنش با ید آزاد شده مزاحمت ایجاد می‌کنند که هر دو مثل هیدرازین از دسته مواد احیاء کننده هستند. مزاحمت Ag^+ و Hg^{2+} ناشی از واکنش آن‌ها با یدید می‌باشد.

مقادیر درصدهای بازیابی به دست آمده در جدول (۳-۱۲) بیانگر صحت مناسب روش است. حد تشخیص روش ۰/۰۲۷۹ میکروگرم بر میلی لیتر هیدرازین به دست آمد.

۴-۲-۴- تجزیه نمونه‌های حقیقی

کارایی روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی با اندازه‌گیری هیدرازین در نمونه‌های آب شهر، آب معدنی و آب سبزوار مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر درصدهای بازیابی و انحراف استانداردهای نسبی در اندازه‌گیری هیدرازین نمونه‌های آب در جدول (۳-۱۴) نشان دهنده صحت و دقت خوب این روش در تعیین مقدار هیدرازین است.

۴-۲-۵- مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روش‌های اسپکتروفتومتری موجود در اندازه‌گیری هیدرازین

با توجه به جدول (۴-۱) روش پیشنهادی نسبت به روش‌های گزارش شده در مراجع ۲۸، ۲۹ و ۳۱ دارای محدوده خطی وسیعتر و همچنین روش پیشنهادی نیاز به زمان کمتری برای آنالیز نسبت به روش‌های گزارش شده در مراجع ۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۲، ۳۳، ۳۶، ۳۷، ۳۸، ۴۰ و ۴۱ دارد. بنابراین روش پیشنهادی، روشی ساده، سریع و دارای محدوده خطی مناسب برای اندازه‌گیری هیدرازین در نمونه‌های آب می‌باشد.

مرجع	حد تشخیص	محدوده دامنه خطی منحنی کالیبراسیون
۲۸	-	۰/۶۵-۲/۶۲ میکروگرم بر میلی لیتر
۲۹	-	۰/۰۶۵-۰/۵ میکروگرم بر میلی لیتر
۳۱	-	۰/۰۶۵-۰/۳ میکروگرم بر میلی لیتر
۳۲	-	۳۲-۴۴۸ میکروگرم بر میلی لیتر
۳۳	-	$۰/۰۸ \times ۱۰^{-۳}$ - $۱/۲۰ \times ۱۰^{-۳}$ میکروگرم بر میلی لیتر
۳۶	$۳/۱ \times ۱۰^{-۳}$ میکروگرم بر میلی لیتر	۲۰×۱۰^{-۳} - ۴۰۰×۱۰^{-۳} میکروگرم بر میلی لیتر
۳۷	-	۰/۵ - ۰/۲ میکروگرم بر میلی لیتر
۳۸	-	۰/۰۲-۰/۷ میکروگرم بر میلی لیتر
۳۹	۰/۰۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر	۰-۰/۰۶۰ میکروگرم بر میلی لیتر
۴۰	-	۰-۱/۵ میکروگرم بر میلی لیتر
۴۱	$۰/۰۸ \times ۱۰^{-۳}$ میکروگرم بر میلی لیتر	$۰/۵ \times ۱۰^{-۳}$ - ۱۱۰×۱۰^{-۳} میکروگرم بر میلی لیتر
روش پیشنهادی	۰/۰۲۸ میکروگرم بر میلی لیتر	۰/۰۳-۰/۳۵ میکروگرم بر میلی لیتر

جدول (۴-۱): مقایسه روش‌های موجود با روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هیدرازین

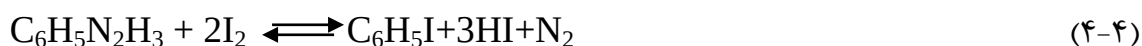
آینده نگری

روش ارائه شده روشی سریع، ساده و دارای گزینش پذیری خوب می‌باشد که ممکن است در

آینده بتواند به عنوان یک روش متداول برای تعیین مقدار هیدرازین در نمونه‌های مختلف استفاده شود.

۴-۳- اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری فنیل هیدرازین با استفاده از سیستم متیلن گرین - یدید - پریدات

سیستم شیمیایی به کار برده شده برای تعیین مقدار فنیل هیدرازین مشابه سیستم شیمیایی به کار برده شده برای تعیین مقدار هیدرازین است که در بخش (۴-۱) آورده شده است، با این تفاوت که به جای هیدرازین، فنیل هیدرازین با ید آزاد شده واکنش می‌دهد [۷۶].



هر چه مقدار فنیل هیدرازین افزایش یابد، با مقدار بیشتری از ید تولید شده واکنش می‌دهد. بنابراین غلظت ید باقی مانده کمتر می‌شود که به دنبال آن مقدار کمتری از متیلن گرین اکسید می‌شود. لذا جذب در طول موج ماکزیمم متیلن گرین (۶۱۳ نانومتر)، متناسب با غلظت فنیل هیدرازین افزایش می‌یابد. اختلاف جذب نمونه و شاهد ($\Delta A = A_s - A_b$) در طول موج ۶۱۳ نانومتر به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. همان طور که در شکل (۳-۱۲) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت فنیل هیدرازین، سیگنال تجزیه‌ای به طور خطی افزایش می‌یابد.

در شکل (۳-۱۲) مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت فنیل هیدرازین، جذب متیلن گرین در طول موج ماکزیمم آن، ۶۱۳ نانومتر، افزایش می‌یابد. این افزایش جذب، متناسب با غلظت فنیل هیدرازین است. بنابر این اختلاف جذب نمونه و شاهد ($\Delta A = A_s - A_b$) در طول موج ۶۱۳ نانومتر، به عنوان سیگنال تجزیه‌ای برای تعیین مقدار فنیل هیدرازین انتخاب شد.

۴-۳-۲- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط

میزان تشکیل ید توسط پریدات و یدید به pH محیط وابسته است و واکنش در محیط اسیدی به صورت واکنش (۴-۱) می‌باشد. اثر pH در ناحیه ۸/۰-۲/۲ در طول موج ۶۱۳ نانومتر بررسی شد که نتایج آن در جدول (۳-۱۶) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است نتایج نشان می‌دهد که میزان سیگنال تجزیه‌ای

فنیل هیدرازین با افزایش pH تا $\text{pH}=6/0$ افزایش یافته و در pH های بالاتر کاهش می‌یابد. لذا برای بررسی‌های بعدی بافر با $\text{pH}=6/0$ سیتراتی انتخاب شد. هر چند در محیط اسیدی، پریدات با یدید مقدار تری یدید بیشتری تولید می‌کند اما احتمالاً به علت پروتونه شدن موقعیت‌های N و S حلقه هتروسیکل متیلن‌گرین، امکان اکسید شدن این ترکیب توسط تری یدید کاهش می‌یابد. لذا با افزایش pH محیط تا $\text{pH}=6/0$ سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در pH های بالاتر از $6/0$ امکان تشکیل تری یدید کاهش می‌یابد به همین خاطر $\text{pH}=6/0$ به عنوان بهینه انتخاب شد. در بررسی نوع بافر، بافرهای با $\text{pH}=6/0$ فتالاتی، سیتراتی و فسفاتی تهیه و بررسی گردید. نتایج جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۱۴) نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای در بافر فتالاتی کمی کمتر از بافرهای سیتراتی و فسفاتی می‌باشد. برای رهایی از اثرات احتمالی بافت با فسفات از بافر فسفاتی به کار برده نشد. بافر سیتراتی به خاطر خاصیت کمپلکس‌کنندگی سیترات، می‌تواند تا حدی با کاتیون‌ها کمپلکس تشکیل داده و از اثرات مزاحمت برخی گونه‌ها، به کاهد.

اثر غلظت (حجم) بافر در دامنه $2/0 - 0/20$ میلی لیتر از بافر سیتراتی با $\text{pH}=6/0$ بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۱۵) نشان می‌دهد که در دامنه $0/5$ تا $1/2$ میلی لیتر حجم بافر، سیگنال تجزیه ثابت و ماکزیمم است. حجم $1/0$ میلی لیتر از بافر به عنوان حجم بهینه بافر انتخاب گردید.

عامل بعدی، اثر غلظت یدید در محدوده غلظتی $12/0 \times 10^{-3} - 0/6 \times 10^{-3}$ مولار در pH بهینه شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۱۶) نشان می‌دهد که در گستره غلظتی $4/5 \times 10^{-3}$ تا $12/0 \times 10^{-3}$ مولار غلظت پتاسیم یدید، سیگنال تجزیه‌ای مستقل از غلظت آن است. غلظت $6/0 \times 10^{-3}$ پتاسیم یدید به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

اثر غلظت پریدات در دامنه ۱۲/۵ - ۵۰/۵ میکروگرم بر میلی لیتر و غلظت بهینه بافر و یدید مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج موجود در جدول (۳- ۲۰) و شکل (۳- ۱۷) دیده می‌شود که با افزایش غلظت پریدات تا ۴/۵ میکروگرم بر میلی لیتر سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافت و در محدوده غلظتی ۴/۵ تا ۵/۵ میکروگرم بر میلی لیتر سیگنال تجزیه حداکثر و ثابت شد و در غلظت‌های بالاتر از ۵/۵ کاهش یافت. بنابراین غلظت ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر محلول پریدات به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

اثر غلظت متیلن گرین در محدوده غلظتی $۱۰^{-۵} \times ۸/۱ - ۱۰^{-۵} \times ۱/۳$ مولار و غلظت بهینه بافر، یدید و پریدات مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج موجود در جدول (۳- ۲۱) و شکل (۳- ۱۸) دیده می‌شود که با افزایش غلظت متیلن گرین تا $۱۰^{-۵} \times ۵/۱$ سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و در محدوده $۱۰^{-۵} \times ۵/۱$ تا $۱۰^{-۵} \times ۵/۶$ سیگنال تجزیه‌ای ثابت و حداکثر مقدار را دارد و در غلظت‌های بالاتر از $۱۰^{-۵} \times ۵/۶$ سیگنال تجزیه‌ای کاهش یافته است. در غلظت‌های بیشتر از $۱۰^{-۵} \times ۵/۶$ مولار متیلن گرین، به علت عدم تبعیت از قانون بیر، جذب برای محلول نمونه نسبت به محلول شاهد افزایش نمی‌یابد، لذا سیگنال تجزیه‌ای کاهش یافته است. بنابراین $۱۰^{-۵} \times ۵/۴$ مولار متیلن گرین به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

اثر زمان روی حساسیت روش در ناحیه زمانی ۱۲۰۰ - ۳۰ ثانیه در دمای محیط و شرایط بهینه غلظتی واکنش‌گرها بررسی شد. نتایج در جدول (۳- ۲۲) و شکل (۳- ۱۹) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که زمان روی میزان سیگنال تجزیه‌ای اثری ندارد. همان گونه که در بخش (۴- ۱) اشاره شد، واکنش (۴- ۱) یعنی واکنش تولید ید از یدید و پریدات سریع است [۶۵]. داده‌های حاصل از بررسی زمان نشان می‌دهند که واکنش متیلن گرین با ید نیز سریع می‌باشند. داده‌های حاصل در جدول (۳- ۲۲) نشان می‌دهند که جذب شاهد پس از گذشت زمان‌های مختلف یکسان و برابر $۱/۲۱۰$ می‌باشد. برای محلول نمونه نیز جذب، پس از گذشت زمان‌های مختلف یکسان می‌باشد. این داده‌ها نشان می‌دهند که واکنش متیلن گرین با ید نیز سریع می‌باشد. بنابراین روش پیشنهادی سریع می‌باشد.

تأثیر قدرت یونی بر روی حساسیت، در ناحیه غلظتی ۰/۵۰ - ۰/۰ مولار سدیم سولفات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۲۰) نشان می‌دهد که در گستره غلظتی فوق، قدرت یونی تأثیری بر حساسیت روش ندارد.

۴-۲-۳- ارقام شایستگی روش

نتایج حاصل از بررسی‌ها نشان می‌دهد که در شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۱۰ - ۰/۱ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین در طول موج ۶۱۳ نانومتر خطی است که معادله مربوط و ضریب همبستگی آن در بخش (۳-۲-۱۴) آمده است. مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری‌های تکراری غلظت‌های ۰/۲۰۰، ۰/۷۰۰ و ۰/۹۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین در طول موج ۶۱۳ نانومتر برابر با ۹/۹، ۲/۶ و ۴/۱ درصد به دست آمد که بیانگر دقت خوب روش می‌باشد. مقادیر درصد‌های بازیابی به دست آمده در جدول (۳-۲۵) بیانگر صحت مناسب روش است. مقدار حد تشخیص روش ۰/۰۹۱۴ میکروگرم بر میلی لیتر فنیل هیدرازین به دست آمد.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۲۶) نشان می‌دهد که تعداد زیادی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها تا ۸۰۰ برابر وزنی مزاحمتی در اندازه‌گیری فنیل هیدرازین ندارند. زیرا بافر سیتراتی به خاطر خاصیت کمپلکس‌کنندگی سیترات، می‌تواند تا حدی با کاتیون‌ها کمپلکس تشکیل داده و از اثرات مزاحمت برخی گونه‌ها، از جمله مزاحمت Pb^{2+} [۷۰]، Mn^{2+} [۷۱]، Al^{3+} [۷۲]، CO_3^{2+} [۷۳]، Ni^{2+} [۷۳]، Fe^{3+} [۷۴] و $Cr(VI)$ [۷۵] بکاهد.

۴-۲-۴- تجزیه نمونه‌های حقیقی

کارایی روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی با اندازه‌گیری فنیل هیدرازین در نمونه‌های آب شهر، آب معدنی و آب سبزوار مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر درصد‌های بازیابی و انحراف استانداردهای نسبی در اندازه‌گیری فنیل هیدرازین نمونه‌های آب در جدول (۳-۲۷) نشان دهنده صحت و دقت خوب این روش در تعیین مقدار فنیل هیدرازین است.

۴-۲-۵- مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روش‌های اسپکتروفتومتری موجود در

اندازه‌گیری فنیل هیدرازین

با توجه به جدول (۴-۲) روش پیشنهادی نسبت به روش‌های گزارش شده در مراجع ۴۹ و ۵۰ دارای محدوده خطی وسیعتر و نسبت به روش‌های گزارش شده در مراجع ۴۶، ۴۷ و ۵۲ دارای حد تشخیص پایین‌تری است. همچنین این روش پیشنهادی نیاز به زمان کمتری نسبت به روش‌های گزارش شده در مراجع ۴۹ و ۵۲ دارد. بنابراین روش پیشنهادی، روشی ساده، سریع و دارای محدوده خطی مناسب برای اندازه‌گیری فنیل هیدرازین در نمونه‌های آب می‌باشد.

جدول (۴-۲): مقایسه روش‌های موجود با روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری فنیل هیدرازین

مرجع	حد تشخیص	محدوده دامنه خطی منحنی کالیبراسیون
۴۶	-	۱۰۰-۱۳۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر
۴۷	۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر	۱۰۰-۳۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر
۴۸	۰/۰۲ میکروگرم بر میلی لیتر	۰/۰۵-۸ میکروگرم بر میلی لیتر
۴۹	۰/۰۰۸ میکروگرم بر میلی لیتر	۰/۱۰۸-۱/۰۸ میکروگرم بر میلی لیتر
۵۰	$2/162 \times 10^{-3}$ میکروگرم بر میلی لیتر	۰/۱۰۸-۱/۰۸۱ میکروگرم بر میلی لیتر
۵۲	۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر	۱۰۰-۲۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر
روش پیشنهادی	۰/۰۹۱ میکروگرم بر میلی لیتر	۰/۱-۱/۱ میکروگرم بر میلی لیتر

آینده نگری

روش ارائه شده روشی سریع، ساده و دارای گزینش پذیری خوب می باشد که ممکن است در آینده بتواند به عنوان یک روش متداول برای تعیین مقدار فنیل هیدرازین در نمونه های مختلف استفاده شود.

- [1]. WWW. Wikipedia. Com.
- [2]. R. E. Kirk, D. F. Othmer. (1985) "*Encyclopedia of chemical technology*" Wiley: New York.
- [3]. N. I. Sax. (1980) "*Dangerous properties of industrial materials*", 4th ed. Van Nostrand-Reinhold, New York, p 814.
- [4]. J. M. Pingarron, I. Ortiz Hernandez, A. Gonzalez-Cores, P. Yez-Sendeno. (2002) "Carbon fibre microelectrodes modified with rhodium for the electrocatalytic determination of hydrazine" *Analytica Chimica Acta.*, 439, pp 281-290.
- [5]. Http.mina shimi.mihanblog.com
- [6]. M. Yang and H. Linli. (2001) "Determination of trace hydrazine by different pulse voltametry using magnetic microspheres" *Talanta.*, 55, pp 479-484.
- [7]. H. Xia, H. Li and D. Yang. (2005) "Voltammetric determination of hydrazine based on catalytic reaction in the presence of 4-hydroxyl-2,2,6,6-tetra methyl-piperdinyloxy (TEMPOL) radical" *Electro Analysis.*, 9, pp 1429-1431.
- [8]. S. Ikeda and H. Satake. (1978) "Rapid method for the micro-determination of hydrazine by amperometric titration with potassium iodate" *Analytical Letters.*, 11, pp 403-413.
- [9]. J. S. Pinter, K. L. Brown, P. A. Deyoung and G. F. Peaslee. (2007) "Amperometric detection of hydrazine by cyclic modified glassy carbon electrodes" *Talanta.*, 71, pp 1219-1225.
- [10]. D. Jayasri and S. Sriman narayanan. (2007) "Amperometric determination of hydrazine at manganese hexacyanoferrate modified graphite-wax composite electrodes" *Journal of Hazardous Materials.*, 144, pp 348-354.
- [11]. S. J. Richard Prabaker, S. Sriman narayanan. (2008) "Amperometric determination of hydrazine using a surface modified nickel hexacyanoferrate graphite electrode fabricated following a new approach" *Journal of Electro Analytical Chemistry.*, 617, pp 111-120.
- [12]. M. H. Hashmi, A. A. Ayaz and M. A. Shahid. (1965) "determination of hydrazine by direct titration with hypobromite" *Journal of Analytical Chemistry.*, 211, pp 417-419.

- [13]. O. Gyllenhaal, L. Groberg, J. Vessman. (1990) "Determination of hydrazine in hydrazaline by capillary gas chromatography with nitrogen-selective detection after benzaldehyde derivatization" *Journal of Chromatography A.*, 511, pp 303-316.
- [14]. R. Shustina, J. H. Lesser. (1991) "Liquid chromatographic determination of hydrazine, carbohydrazide and thiocarbohydrazide in aqueous solutions" *Journal of Chromatography A.*, 464, PP 208-212.
- [15]. H. Kirchherr. (1993) "Determination of hydrazine in human plasma by high-performance liquid chromatography" *Journal of Chromatography B.*, 617, pp 157-162.
- [16]. V. Vatsala, V. Bansal, D.K. Tuli, M. M. Rai, M. M. Jian, S. P. Srivastava and A. K. Bhatnagar. (1994) "Gas chromatographic determination of residual hydrazine and morpholine in boiler feed water and steam condensates" *Chromatographia.*, 38, pp 456-460.
- [17]. H. I. Seifart, W. L. Gent, D. P. Parkin, P. P. Van Jaarsveld, P. R. Donald. (1995) "High performance liquid chromatographic determination of isoniazid, acetylisoniazide and hydrazine in biological fluids" *Journal of Chromatography B.*, 674, pp 269-275.
- [18]. M. Mori, K. Tanaka, Q. Xu, M. Ikeda, H. Taoda and W. Hu. (2004) "Highly sensitive determination of hydrazine by ion-exclusion chromatography with ion-exchange enhancement of conductivity detection" *Journal of Chromatographia.*, 1039, pp 135-139.
- [19]. A. A. Ensafi and B. Naderi. (1998) "Flow injection determination of hydrazine with fluorimetric detection" *Talanta.*, 47, pp 645-649.
- [20]. J. Fan, J. Kong, S. Feng, J. Wang, P. Peng. (2006) "Kinetic fluorimetric determination of trace hydrazine in environmental waters" *International Journal of Environmental Analytical Chemistry.*, 86, pp.995-1005.
- [21]. M. I. Evgenyev, S. Y. Garmonov, I. I. Evgenyeva, H. C. Budnikov. (1995) "Determination of hydrazine derivatives by flow-injection analysis with spectrophotometric detection" *Talanta.*, 42, pp 1465-1469.
- [22]. A. A. Ensafi, B. Naderi. (1997) "Flow injection-spectrophotometric determination of hydrazine" *Microchemical Journal.*, 56, pp 269-272.
- [23]. A. Safavi and M. R. Baezzat. (1998) "Flow injection chemiluminescence determination of hydrazine" *Analytica Chimica Acta.*, 358, pp 121-125.

- [24]. Z. H. Song, L. Wang, J. Honglu and T. Z. Zhao. (2001) "Flow injection chemiluminescence analysis of low level concentration of hydrazine" *Chinese Chemical Letters.*, 12, pp 799-802.
- [25]. A. Sfavi and M. A. Karimi. (2002) "Flow injection chemiluminescence determination of hydrazine by oxidation with chlorinated isocyanurates" *Talanta.*, 58, pp 785-792.
- [26]. X. Wang Zheng, Z. Zhang, Z. Guo and Q. Wang. (2002) "Flow-injection electrogenerated chemiluminescence detection of hydrazine based on its in-situ electrochemical modification at a pre-anodized platinum electrode" *Analyst.*, 127, pp 1375-1379.
- [27]. J. B. Raoof, R. Ojani, A. Kiani, M. Khosravi and A. Adnani. (2005) "The potentiometric effect of hydrazine on a belousov-zhabotinskii oscillating chemical reaction application to the determination of hydrazine" *Bulletin of the Chemical Society of Japan.*, 78, pp 258-261.
- [28]. T. Pal, D. S. Maity and A. Ganguly. (1986) "Use of a silver-gelatin complex for the determination of micro-amounts of hydrazine in water" *Analyst.*, 111, pp 1413-1415.
- [29]. S. Amlathe and V. K. Gupta. (1988) "Spectrophotometric determination of trace amounts of hydrazine in polluted water" *Analyst.*, 113, pp 1481-1483.
- [30]. X. Yang Qi, N. O. Keyhani and Y. C. Lee. (1988) "Spectrophotometric determination of hydrazine, hydrazides and their mixtures with trinitrobenzenesulfonic acid" *Analytical Biochemistry.*, 175., pp 139-144.
- [31]. R. Kaveeshwar and V. K. Gupta. (1992) "A new spectrophotometric method for the determination of hydrazine in environmental samples" *Journal of Analytical Chemistry.*, 344, pp 114-117.
- [32]. A. Safavi and A. A. Ensafi. (1995) "Kinetic spectrophotometric determination of hydrazine" *Analytica Chimica Acta.*, 300, pp 307-311.
- [33]. P. Ortega-Barrales, A. Molina-Diaz, M. L. Pascual-Reguera and L. F. Capiton-Vallvey. (1997) "Solid-phase spectrophotometric determination of trace amounts of hydrazine at sub-ng ml⁻¹ level" *Analytica Chimica Acta.*, 353, pp 115-122.
- [34]. A. A. Ensafi and B. Rezaei. (1998) "Flow injection determination of hydrazine with fluorimetric detection" *Talanta.*, 47, pp 645-649.

- [35]. A. Afkhami and A. Afshar. (2000) "Kinetic spectrophotometric determination of hydrazine by the inhibition of the bromate-hydrochloric acid reaction" *Analytica Chimica Acta.*, 419, pp 101-106.
- [36]. A. M. Haji Shabani, S. Dadfarnia and K. Dehghan. (2004) "Indirect spectrophotometric determination of trace quantities of hydrazine" *Bullentin of the Korean Chemical Society.*, 25, pp 213- 215.
- [37]. A. Afkhami and A. R. Zarei. (2004) "Simultaneous spectrophotometric determination of hydrazine and phenyl hydrazine based on their condensation reactions with different aromatic aldehyds in micellar media" *Talanta.*, 62, pp 559-565.
- [38]. A. Afkhami and A. R. Zarei. (2004) "Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of hydrazine and acetyl hydrazine in micellar media using the H-point standard addition method" *Analytical sciences.*, 20, pp 1199-1203.
- [39]. M. George, K. S. Nagaraja and N. Balasubramanian. (2007) "Spectrophotometric determination of hydrazine using bromine and methyl red" *Indian Journal Chemisttry.*, 46(A), pp 1621-1624.
- [40]. M. George, K. S. Nagaraja and N. Balasubramanian. (2007) "Spectrophotometric determination of hydrazine" *Analytical Letters* ., 40, pp 2597-2605.
- [41]. A. R. Zarei.(2007) "Cloud point formation based on mixed micelle in the presence of electrolyte for extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of hydrazine in water and biological samples" *Analytical Biochemistry.*, 369, pp 161-167.
- [42]. A. Safavi, F. Abbasitabar and M. R. Hormozi Nezhad. (2007) "Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of isoniazid and hydrazine using H-point standard addition method" *Chem Anal.*, 52, pp 835-845.
- [43]. M. George, K. S. Nagaraja and N. Balasubramanian. (2008) "Spectrophotometric determination of hydrazine" *Talanta.*, 75, pp 27-31.
- [44]. (1981) "*The condensed chemical dictionary*" 10th ed, Van Nostrand-Reinhold, New York, p 539.
- [45]. N. I. Sax. (1975) "*Dangerous properties of industrial materials*" 4th ed, Van Nostrand- Reinhold, New York, p 814.

- [46]. J. P. Rawat and P. Bhattacharjee. (1976) "Spectrophotometric determination of phenyl hydrazine with ammonium molybdate" *Microchimica Acta.*, 66, pp 619-624.
- [47]. T. Hasan. (1988) "Resin bead detection and spectrophotometric determination of phenyl hydrazine using inorganic reagents" *Analytical Letters.*, 21, pp 633-640.
- [48]. A. Afkhami and A. Afshar. (2001) "Sensitive spectrophotometric determination of trace quantities of phenyl hydrazine" *Microchemical journal.*, 69, pp 51-57.
- [49]. V. Mitic, S. Nikolic and V. Stankov-Jouanovic. (2005) "The development of a new inhibition kinetic spectrophotometric method for determination of phenyl hydrazine" *Journal of the Serbian Chemical Society.*, 70, PP 987-993.
- [50]. M. Arab Chamjangali, G. Bagherian and S. Ameri. (2009) "A new induction period based reaction rate method for determination trace amounts of phenyl hydrazine in water samples" *Journal of Hazardous Materials.*, 166 , pp 701-705.
- [51]. A. R. Zarei, M. A. Zarei. (2009) "Spectrophotometric determination of trace amounts of phenyl hydrazine in water and biological samples after preconcentration by the cloud point extraction method" *Asian Journal of Chemistry.*, 21. pp 1042-1050.
- [52]. N. Krishna Murty, V. Jagannadha Rao and N. V. Srinivasa Rao. (1984) "Detection and determination of phenyl hydrazine" *Talanta.*, 31, pp 466.
- [53]. E. Athanasiou-Malaki and M. A. Koupparis. (1989) "kinetic study of the determination of hydrazines, isoniazid and sodium azide by monitoring their reactions with 1-fluoro-2,4- dinitrobenzene, by means of a fluoride selective electrode" *Talanta.*, 36, pp 431-436.
- [۵۴] م. ادريسي. (۱۳۷۴). "شیمی دستگاهی" چاپ اول، انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی، صفحات ۸۵-۷۷ و ۱۰۳-۸۸.
- [۵۵] جیمز. دابلو. رابینسون. (۱۳۷۹). "تجزیه دستگاهی" جلد اول، چاپ اول، ترجمه دکتر شهین برهانی، مرکز نشر دانشگاه صنعتی امیر کبیر (پلی تکنیک تهران)، صفحات ۸۱-۷۳ و ۱۱۰-۹۵.
- [۵۶] دی. ا. اسکوگ، اف. جی. هولر و تی. ا. نیمن. (۱۳۸۳). "اصول تجزیه دستگاهی" جلد اول، ویرایش پنجم، ترجمه دکتر ناصر دلایی و علی اصغر ترابی، انتشارات دانشگاه زنجان، صفحات ۲۹۳-۲۹۲.
- [۵۷] اسکوگ، دونالدم. وست، (۱۳۷۴). "اصول تجزیه دستگاهی" جلد اول، چاپ چهارم، ترجمه ژیلآ آزاد، عبدالرضا سلاجقه، مجتبی شمسی پور و کاظم کار گشا، مرکز نشر دانشگاهی تهران، صفحات ۶۴-۴۹ و ۱۰۴-۱۰۳.

- [۵۸] داگلاس ای. اسکوگ، اف. جیمز هالر، تیمو تی ای. نیمن. (۱۳۸۵). "اصول تجزیه دستگاهی" جلد اول، چاپ سوم، ترجمه عبدالرضا سلاجقه، مرکز نشر دانشگاهی، صفحات ۶۴-۷۱.
- [59] D. A. Skoog and J. J. Leary. (1992) "**Principle of Instrumental Analysis**", Saunders College Publishing.
- [60]. J. D. Ingle and S. R. Crouch. (1988) "**Spectrophotometric Analysis**", Prentice-Hall.
- [61] H. Kaiser. (1987) "**Analytical Chemistry**", 42, pp 100.
- [62] Ju. Lurie. (1975) "**Handbook of Analytical Chemistry**", Mir publishers, p257.
- [63] Saeed, Rehana. (2001), phd. Thesis, "**The kinetics of photochemical reaction of methylene green with reductants**", University of Karachi.
- [64] M. Hernandez Cordoba, P. Vinas and C. Sanchez-pedrno. (1986) "Kinetic determination of traces of manganese in different materials by its catalytic effect on the methylene green-periodate reaction" **Talanta**., 33, pp 135-139.
- [65] B. Narayana and T. Cherian. (2005) "A facile spectrophotometric method for the determination of periodate using azure B" **Journal of the Brazilian Chemical Society**., 16, pp 978-981.
- [66] G. S. Deshmukh and M. G. Bapat. (1975) "Study of acid and reductant functions of hydrazine sulphate by iodate-iodide mixture" **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**., 156, pp 269-272.
- [67] S. E. King, J.N. Cooper and R.D. Crawford. (1978) "Oxidation of hydrazine by iodine in aqueous perchloric acid" **Inorganic Chemistry**., 17, pp 3306-3307.
- [68] R. M. Liu and D. W. Margerum. (1998) "Kinetics and mechanisms of the oxidation of hydrazine by aqueous iodine" **Inorganic Chemistry**., 37, pp 2531-2537.
- [69] A. Gawargiousy and A. Besada. (1975) "Iodometric microdetermination of hydrazines by amplification reactions" **Talanta**., 22, pp 757-760.
- [70] A. Pedersen. (2002) "Evaluation of assisting agents for electrodialytic removal of cd, pb, zn, cu and cr from MSWI fly ash" **Journal of Hazardous Materials**., 95, pp 185-198.
- [71] M. Matzapetakis, N. Karligiano, A. Bino, M. Dakanali, CP. Raptopoulou, V. Tangoulis, A. Terzis, J. Giapintzakis and A. Salifoglou. (2000) "Manganese citrate chemistry: syntheses, spectroscopic studies, and structural characterizations of novel mononuclear, water-soluble manganese citrate complexes" **Inorganic Chemistry**., 39 pp 4044-4051.

[72] O. Happel and A. Seubert. (2006) “Characterization of stable aluminium-citrate species as reference substances for aluminium speciation by ion chromatography” *Journal of Chromatography A.*, 1108, pp 68-75.

[73] A. Deepatana and M. Valix. (2008) “Comparative and adsorption isotherms and modeling of nickel and cobalt citrate complexes onto chelating resins” *AQUAREC 2006 - Integrated Concepts for Reuse of Upgraded Wastewater, AQUAREC 2006; CHEMECA 2006 - The 34th Annual Australasian Chemical and Process Engineering Conference, CHEMECA 2006.*, 218, pp 334-342.

[74] “How do i make iron citrate” *Answers.Com.*

[75] “Dietary Supplement Fact Sheet: Chromium” *Office of Dietary Supplements.*

[76] E. G.R. Ardagh, B. Kellam, F. C. Rutherford, H. T. Walstah. (1932) “A study of certain properties and reactions of phenyl hydrazine” *Journal of the American Chemical Society.*, 54, pp 721-727.

Spectrophotometric Determination of Hydrazine and Phenyl Hydrazine Using Methylene green-Iodide-Periodate System

Abstract: A rapid, simple and accurate spectrophotometric method is proposed for the determination of hydrazine and phenyl hydrazine. The method is based on the reaction of hydrazine and phenyl hydrazine with produced iodine has been result of iodide and periodate the remaind iodine has reacted with methylene green and make it colorless. The reaction was monitored spectrophotometrically at 613 nm. Under the optimum conditions, hydrazine and phenyl hydrazine could be determined in the concentration range of 0.030-0.35 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ and 0.10-1.1 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ respectively. The detection limit of the method is 0.0279 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ for hydrazine and 0.0914 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ for phenyl hydrazine. The relative standard deviations for 6 replicated determinations of 0.050, 0.090, 0.10 and 0.350 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ hydrazine are 12.5%, 7.1% 6.3% and 3.5%, respectively and The relative standard deviations for 6 replicated determinations of 0.20, 0.70 and 0.90 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ phenyl hydrazine are 9.9%, 2.6% and 4.1%, respectively. Interferences due to foreign ions are studied and the method is applied for the determination of hydrazine and phenyl hydrazine in water samples.

Keyword: hydrazine, phenyl hydrazine, periodate, iodide, methylene green, spectrophotometry.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Spectrophotometric determination of hydrazine and phenylhydrazine
using methylene green-iodide-periodate system.**

Zahra Ghashghayi

Supervisors:

Dr. Ghadamali Bagherian Dehaghi

Julay 2010

