

بسمه تعالی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامهء کارشناسی ارشد شیمی (ا.م.ا.س)

عنوان:

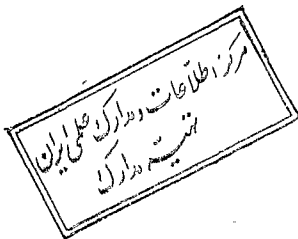
اندازه گیری بیسموت و آنتیموان در فازلای پین از استخراج پینا

دی بنزویل سولفو کسیداز محیط پدیدیندی

مجید رضا نیلی

زیر نظر:

دکتر علی رضا علی اکبر



زمستان ۱۳۷۰

۱۴۹۵۸

۲۲۰

* بنام خدا *

اندازه گیری بیسموت و آنتیموان در فاز آلی پس از استخراج
بادی بنزیل سولفو کسیداز محیط توسط یدیدی

توسط

مجید رضایی

این پایان نامه در جلسه مورخ ۷/۱۱/۲۰ کمیته پایان نامه متشکل از اساتید ذیل
مورد بررسی و تأیید قرار گرفت :

۱- (استاد راهنما) دکتر علیرضا علی اکبر

۲- (استاد کمیته تخصصی) دکتر مهدی جلالی هروی

۳- (مسئول کمیته کارشناسی ارشد دانشکده) دکتر مهدی میرنصر

تقدیم به :

خانواده ام

که همواره در راه کسب علم و دانش و فضیلت
مشوقم بوده اند.



بجاست تا از زحمات آقای دکتر علیرضا علی اکبر که در تمامی مراحل
تحصیل دوره کارشناسی ارشد و مراحل تحقیقات، با راهنمایی‌های خود
اینجانب را مورد لطف قرار دادند، تشکر و سپاسگزاری نمایم.

جا دارد تا از کلیه اساتید و اعضای هیئت علمی و کارکنان دانشکده شیمی
دانشگاه صنعتی اصفهان که در کلیه مراحل تحصیل یاری دهنده ام بوده‌اند
تشکر و قدردانی نمایم.

از آقایان دکتر جلالی هروی و دکتر انصافی که قبول زحمت نموده و در جلسه
دفاعیه شرکت نمودند تشکر می‌نمایم.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۱۱	فصل اول - بیسموت و آنتیموان و روشهای مختلف انداز گیری آنها
۲	۱-۱- تعیین کیفی بیسموت
۳	۲-۱- جداسازی بیسموت
۳	۱-۲-۱- روشهای رسوبی
۳	۱-۲-۱-۱- رسوب دهنده های معدنی
۱۴	۲-۱-۲-۱- رسوب دهنده های آلی
۵	۱-۲-۳-۱- روش جداسازی توسط ترسیب الکتریکی
۶	۲-۲-۱- استخراج
۶	۳-۲-۱- جداسازی توسط مبادله یون
۷	۳-۱- انداز گیری بیسموت
۷	۱-۳-۱- گراویمتری
۷	۲-۳-۱- روشهای تیتراسیون
۷	۱-۲-۳-۱- روش EDTA
۹	۲-۲-۳-۱- تیتراسیون اکسیدو احیاء
۹	۳-۳-۱- روشهای اسپکتروفتومتری
۹	۱-۳-۳-۱- تیواوره
۹	۲-۳-۳-۱- یدید
۹	۳-۳-۳-۱- دی تیزون
۱۰	۴-۳-۳-۱- کلریدوبرمید
۱۰	۴-۳-۱- پلاروگرافی
۱۱	۵-۳-۱- روشهای اسپکتروگرافیک
۱۲	۶-۳-۱- روشهای متفرقه
۱۳	۴-۱- آنتیموان
۱۴	۱-۴-۱- متدهای مختلف جداسازی
۱۴	۲-۴-۱- انداز گیری آنتیموان

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱۷	فصل دوم - استخراج مایع - مایع
۱۷	۱-۲- بررسی تاریخی
۱۹	۲-۲- مفاهیم اولیه
۱۹	۱-۲-۲- ضریب توزیع و نسبت توزیع
۲۱	۲-۲-۲- سینتیک استخراج
۲۳	۳-۲-۲- بازده استخراج
۲۴	۴-۲-۲- نیروهای موثر در عمل استخراج
۲۵	۵-۲-۲- انتخاب پذیری استخراج
۲۵	۳-۲- طبقه بندی استخراج مایع - مایع
۲۵	۱-۳-۲- طبقه بندی از نظر جنس ماده استخراج شونده
۲۶	۲-۳-۲- طبقه بندی بر اساس مکانیسم فرآیند استخراج
۲۶	۳-۳-۲- طبقه بندی بر اساس نوع حلال و نوع استخراج کننده
۲۷	۴-۳-۲- طبقه بندی ماکروس و کراتس
۲۷	۱-۴-۳-۲- استخراج مولکولهای ساده در حلالهای بی اثر
۲۸	۲-۴-۳-۲- استخراج بر اساس تشکیل ترکیب شیمیایی
۳۲	۳-۴-۳-۲- استخراج بر اساس سولواتاسیون
۳۴	۴-۴-۳-۲- استخراج با تشکیل زوج یون
۳۷	۴-۲- استخراج تعاقبی
۳۹	فصل سوم - بهینه سازی شرایط یک روش تجزیه ای توسط متدسیمپلکس
۳۹	۱-۳- مقدمه
۴۰	۲-۳- تغییرات تک عاملی
۴۱	۳-۳- روش طرح فاکتوریل
۴۴	۴-۳- روش سیمپلکس

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۴۷	فصل چهارم - سولفوکسیدها
۴۷	۴-۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سولفوکسیدها
۴۸	۴-۲- اندازه گیری کیفی و کمی سولفوکسیدها
۴۹	۴-۲-۱- متدهای تیتراسیون
۴۹	۴-۲-۱-۱- اسیدپرکلریک
۴۹	۴-۲-۱-۲- کلرایداستیل
۵۰	۴-۲-۱-۳- کلریدتیتان
۵۱	۴-۲-۱-۴- احیاء توسط ملقمه روی
۵۱	۴-۲-۲- پلاروگرافی
۵۱	۴-۲-۳- گاز کروماتوگرافی
۵۱	۴-۲-۴- کروماتوگرافی لایه نازک
۵۲	۴-۳- بررسی طیفی
۵۲	۴-۳-۱- بررسی طیف مرئی - ماوراء بنفش سولفوکسیدها
۵۳	۴-۳-۲- طیف زیرقرمز
۵۳	۴-۴- بررسی مقالات منتشر شده در مورد سولفوکسیدها
۵۳	۴-۴-۱- بررسی خواص استخراجی سولفوکسیدها
۵۴	۴-۴-۲- استخراج موادالی توسط سولفوکسیدها
۵۵	۴-۵- نتیجه گیری
۵۶	فصل پنجم - بخش تجربی
۵۶	۵-۱- مواد شیمیایی و وسایل مورد نیاز
۵۶	۵-۲- بررسی استخراجید بیسموتات توسط دی بنزیل سولفوکسید
۵۸	۵-۳- بررسی نحوه استخراج
۶۴	۵-۴- انتخاب عوامل مهم و انجام آزمایش فاکتوریل برای بد بیسموتات استخراجی
۶۸	۵-۵- آزمایش سیمپلکس

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۷۳	۵-۶- مزاحمتها
۷۴	۵-۷- محاسبه درصدبازده استخراج
۷۵	۵-۸- رسم منحنی استاندارد
۷۷	۵-۹- محاسبه حدود اطمینان (بیسموت)
۷۸	۵-۱۰- حدتشخیص وحدتعیین
۷۹	۵-۱۱- بررسی استخراج آنتیموان
۷۹	۵-۱۲- انتخاب عوامل مهم وانجام آزمایش سیمپلکس برای یون آنتیموان
۸۳	۵-۱۳- مزاحمتها
۸۴	۵-۱۴- رسم منحنی استاندارد
۸۶	۵-۱۵- انحراف استانداردو حدود اطمینان نمونه سنتزی
۸۶	۵-۱۶- حدتشخیص وحدتعیین
۸۸	بحث ونتیجه گیری
۹۱	پیوست ۱
۹۲	پیوست ۲
۹۳	پیوست ۳
۹۷	مراجع

بطور کلی کلیه روشهای تجزیه‌ای مبنی بر اندازه‌گیری پارامترهای مترهائی هستند که به نحوی با غلظت اجسام را بطنه دارند. یک روش تجزیه‌ای ایده‌آل آن است که مستقیماً بتواند غلظت جسم را با دقت و صحت با لاجسایت زیاد اندازه‌گیری کند. متأسفانه پیدا کردن چنین روشی بسیار مشکل و گاهی غیرممکن است زیرا تداخل پارامترهای مختلف و اندرکنش آنها و وجود مزاحمتها، امکان پیدا کردن یک روش انتخابی را برای یک عنصر مشکل می‌سازد. لذا در اکثر روشهای تجزیه‌ای جداسازی ترکیبات از یکدیگر قبل از آزمایش مورد نظر معمول می‌باشد.

هدف از انجام جداسازی عوامل [عوامل] مزاحم و با لاجردن حساسیت فرآیند اندازه‌گیری است. از معمولی‌ترین روشهای جداسازی می‌توان، استخراج رانامبرد که چه از نظر تئوری و چه از نظر عملی دارای سابقه علمی عینی‌ای می‌باشد، بعنوان مثال اندازه‌گیری بیسموت را در نظر بگیریم یکی از بهترین روشهای اندازه‌گیری روش فتومتری می‌باشد که در آن بیسموت بصورت کمپلکس رنگی BiI_4^- در می‌آید و سپس جذب آن اندازه‌گیری می‌شود. بقیه روشهای کاربرد حقیقت آشنائی و تسلط بر قانون بیراست. اما همین روش دقیق و حساس دارای مزاحمتهایی است که در عمل این آنالیز را غیرممکن می‌سازد. بعنوان مثال سرب، مس، آهن، پالادیم و پلاتین، تلور، آنتیموان، باریم، نقره، نیکل، کلرید، فلئورید و غیره می‌توانند در امر

اندازه‌گیری مزاحمت ایجا نکنند. لذا برای اندازه‌گیری بیسموت چاره‌ای جز جداسازی این ترکیبات وجود ندارد. همیشه سعی برای این است که تا جایی که امکان دارد، نحوه عمل جداسازی ساده باشد و یا اینکه روشی تکامل‌یافته که بتواند بیسموت را در کنار این مزاحمتها اندازه‌گیری کند. در این مقاله استخراج کمپلکس بیسموت با یدیدو کمپلکس آنتیموان (یا یدیدو توسط دی بنزیل سولفوکسید مورد بررسی قرار گرفته است و هدف از انجام آن همان طوری که گفته شد اندازه‌گیری بیسموت و آنتیموان در کنار این مزاحمتهاست. کلیه پارامترهای موثر در استخراج و تشکیل کمپلکس با استفاده از روشهای آماری مانند طرح فاکتوریل و روش بهینه‌سازی سیمپلکس مورد بررسی قرار گرفت و سپس برای رسم منحنی استاندارد بیسموت در شرایط بهینه، مقدار بیسموت در فاز آلی اندازه‌گیری شد. در این روش سیستم طوری طراحی شد تا عمل استخراج انتخابی باشد و فقط کمپلکس یدیدو بیسموت و آلدفا زالی گردد و یدیدین طریق از مزاحمتها موجود مبرا است. منحنی استاندارد رای گستره خطی از (ppm) ۰/۵ تا (ppm) ۲۵ می‌باشد که در مقایسه با روشهای حساس و گران اندازه‌گیری بیسموت مانند جذب اتمی، قنابل مقایسه‌است. در مورد آنتیموان نیز مانند بیسموت عمل شد و در این مورد برای بررسی آماری از کمپیوتر استفاده گردید. در ضمن طول موج ماکزیمم جدیدی بدست آمد که تاکنون در هیچ مقاله‌ای گزارش نشده است. منحنی استاندارد برای آنتیموان دارای گستره خطی بین (ppm) ۰/۲ تا (ppm) ۱/۸ است که نشان دهنده حساسیت بالای روش مورد بررسی است. روش مورد مطالعه بر روی نمونه‌های واقعی سنتز شده، مورد بررسی قرار گرفت و از گستره اطمینان و انحراف استاندارد مطلوبی برخوردار بود.

مقدمه :

بیسموت در طبیعت بصورت سنگ معدن بیسموت و یا بصورت ناخالصی در سنگ معدن دیگر عناصرنظیر من و سرب، یافت می شود. سنگ معدن بیسموت شامل بیسموت طبیعی، بیسموتیت $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و بیسموتین Bi_2S_3 ، بیسموتوتا نالتیت BiTaO_3 بیسمیت Bi_2O_3 ، بیسموکلیدیت BiOCl ، و ژالونوبیسموتیت PbBi_2S_4 میباشد. اما مهم ترین منبع تجارتي بیسموت، از تصفیه سرب و من بدست می آید.

بیسموت در آلیاژ فلزات با نقطه ذوب پایین نظیر فلزودز (۱)، فلز رز (۲)

و آلیاژ لیبو ویتز (۳)، کاربرد دارد. آلیاژ بیسموت در فیوزها، آب پاشهای اتوماتیک برای کنترل آتش، در پوشهای ایمنی ظروف بخار، لحیم، کاربرد دارد. این حقیقت که بیسموت در لحیم کاری، انبساط می یابد آن را به عنوان یکی از اجزاء مقید لحیم، قرار داده است. آلیاژ اورانیم - بیسموت همواره بعنوان سوخت در راکتورهای اتمی مدنظر بوده است. در اینجا بیسموت به دلیل جذب پایین نوترون های گرم، بعنوان خنک کننده در راکتورها بکار می رود. تعدادی از نمکهای بیسموت در موارد روشنی

بکار می روند.

(۱) Woods

(۲) Rose

(۳) Lipowitz

بیسموت در محلولهای آبی بصورت بیسموت (III) وجود دارد. اکسیدها مدبیسموت II، III و V شناخته شده اند. بیسموت تا ت سدیم (که از واکنش هیدروکسید سدیم غلیظ با بیسموت پنتا اکسید حاصل می شود) یک اکسیدکننده قوی می باشد. این ماده در کارهای تجزیه ای برای اکسید کردن متگنز (II) به پرمنگنات، در محلول اسیدی، بکار می رود. در صورتی که بیسموت در محیط اسیدی نباشد، به نمک کم محلول هیدرولیز می شود و نمکهای نظیر Bi(OH)_3 ، NO ، SO_4 ، $(\text{BiO})_2$ ، BiOCl تشکیل خواهد شد. نمک سولفات آن یعنی SO_4 ، $(\text{BiO})_2$ خیلی کم محلول است و برای رسوب دادن آنالیتکی بیسموت قابل استفاده است. سولفید بیسموت خیلی نامحلول است و رسوب دادن بیسموت بصورت سولفید، حتی در محیط اسیدی قوی، نیز صورت می گیرد. همانند جیوه، سرب، مس، کادمیوم، و برخلاف آرسینک، آنتیموان، و قلع، سولفید بیسموت در محلول سولفید آمونیوم حل نمی شود.

بیسموت براحتی توسط روشهای الکتریکی و یا شیمیایی به فلز بیسموت تبدیل می گردد، این خصوصیت در جدا سازی بیسموت و در تعیین بطریقه بلاروگرافی آن، مفید می باشد. بیسموت در محیط اسیدی با EDTA کمپلکس قوی می دهد. تعدادی از ترکیبات آلی حاوی گوگرد با بیسموت کمپلکس قوی ایجاد می کنند.

(۱-۱) تعیین کیفی بیسموت

روشهای شناسایی بیسموت متنوع و مختلف است که در اینجا به تعدادی از آنها اشاره می گردد، یکی از این روشها رسوب دادن Bi^{3+} بصورت سولفید است. در اثر اضافه کردن اسید نیتریک، رسوب می شکنند و می توان بدین وسیله رسوب را جدا کرد و سپس بیسموت بصورت هیدروکسید توسط اضافه کردن آمونیوم هیدروکسید، رسوب خواهد کرد.

در روش دیگر رسوب بیسموت فلزی سیاه رنگ از اضافه کردن استانیت سدیم حاصل می گردد که این تست تأییدی برای وجود بیسموت می باشد. در این متد، سرب مزاحم است و مزاحمت مس توسط سیانید از بین می رود و جیوه توسط تبخیر کردن جدا می گردد.

شاید انتخابی ترین روش کیفی برای بیسموت، توسط استخراج، مدبیسموت در MIBK باشد. برای این منظور یک قطره از محلول اسید نیتریکی مورد آزمایش

با اسید هیپوفسفر ویدید پتاسیم ترکیب شده و سپس توسط پنج قطره از متیل ایزوبوتیل-کتون استخراج می گردد. رنگ نارنجی مایل به قرمز نشان دهنده حضور بیسموت است. در این متد وجود هیپوفسفر و اسید، از مزاحمت جیوه (II) و سلنیت و تلوریت جلوگیری می کند. اسید گزالیک از مزاحمت آهن، مس، آنتیموان جلوگیری می کند. تنه پلاتین و پالادیم در این متد مزاحمت [۱] همچون بیسموت را می توان توسط متدهای اسپکتروگرافی و توسط روشهای مختلف کروماتوگرافی کاغذی، آنالیز کیفی کرد.

(۱-۲) جداسازی بیسموت

(۱-۲-۱) روشهای رسوبی

(۱-۲-۱-۱) رسوب دهنده های معدنی

رسوبهای بیسموت بصورت اکسی کلرید و یا اکسی برمید، به طور وسیعی برای جداسازی بیسموت بکار می رود. در این روش نقره، آرسنیک، آنتیموان، قلع، تیتان، و زیرکونیوم که با کلرید رسوب می دهند، مزاحمت رسوب مهم دیگر سولفید مس، بیسموت، کادمیوم، آرسنیک، آنتیموان، قلع، مولیبدن، سلنیوم، تلورنیوم و طلا و پلاتین رسوب هیدروژن سولفیدی تولید می کنند. این رسوب ناخالص بود و جدا سازی کمی نیست. در صورتی که عمل رسوب دادن با سولفید آمونیوم صورت گیرد، سولفیدهای آرسنیک، آنتیموان، قلع، مولیبدن، سلنیوم، تلورنیوم، طلا، و پلاتین به دلیل تشکیل نمک "تیوکمپلکس" محلول خواهند بود.

سالاریا (۱) [۴] نشان داد که اضافه کردن سولفید آمونیوم به محلول بیسموتی، که در محیط بقدر کافی اسیدی (برای جلوگیری از هیدرولیز) تهیه شده رسوب خالص از سولفید بیسموت Bi_2S_3 تشکیل خواهد شد. تیواستا میدنیز برای بدست آوردن رسوب خالص و خوب از بیسموت بکار می رود. از این متد برای رسوب دادن کمی بیسموت برای تعیین اورانیم در آلیاژ اورانیم - بیسموت استفاده می شود. بیسموت را می توان در محلول داغ اسیدی، بصورت BiPO_4 رسوب داد و این متد، روش خوبی برای جداسازی بیسموت از آلومینیوم و فلزات دو ظرفیتی است. توریم، زیرکونیوم، هافنیوم، و تیتانیوم و دیگر فلزاتی که تشکیل فسفاتهای خیلی ناسازگار

محلول می دهند، مزاحمند.

روش اختصاصی دیگر برای جدا سازی بیسموت از سرب و دیگر فلزات، توسط رسوب دادن هیدروکسید بیسموت از محلول محتوی EDTA است [۳]. بدین صورت که به محلول اسیدی بیسموت EDTA اضافه می کنیم تا کمپلکس بیسموت و دیگر فلزات با این لیگاند حاصل شود، سپس محلول را توسط هیدروکسید آمونیوم، بازی می کنیم. اضافه کردن Ca^{2+} باعث می شود که EDTA از Bi^{3+} جدا شده و رسوب هیدروکسید بیسموت حاصل گردد. سرب و دیگر فلزات بصورت کمپلکس باقی می مانند و رسوب نخواهند کرد. روش دیگر برای جدا سازی بیسموت، رسوب دادن بیسموت فلزی توسط احیاء با فرم آلدهید یا اسید هیپوفسفر است [۴]. البته با معرف دوم، رسوب در صورت حرارت دادن در محلول (M) ۱ اسید پرکلریک تشکیل می شود. کبالت، آهن، سرب، منگنز، کروم، آلومینیوم، فلزات قلیائی خاکی، نیکل، روی تا مقدار معادل مولاری، مزاحم نخواهند بود.

۱-۲-۱-۲- رسوب دهنده های آلی

کوپفرون (۱)، بیسموت را بصورت کمی از محلول (M) ۱ اسید نیتریکی یا اسید کلریدریکی رسوب می دهد. بوسیله این روش بیسموت از آلومینیوم، آنتیموان، آرسنیک، کادمیوم، کروم، کبالت، سرب، منگنز، نقره، نیکل، پتاسیم، سدیم، و روی جدا می شود.

تیوآنیلید، بیسموت را در محلول ۰/۱N اسید کلریدریک یا اسید سولفوریک در مقابل چندین برابر عناصر گروه اسید هیدروژن سولفید، بطور کمی رسوب می دهد. آرسنیک، آنتیموان، مس، طلا، جیوه، پالادیم، پلاتین، رودیم، روتنیم، نقره، و قلع مزاحمتی ندارند.

لوت و ویتک (۲) [۵] نشان دادند که بیسموت را می توان بطور انتخابی توسط دی متیل گلی اکسیم از محلول قلیائی (pH = ۱۱-۱۱/۵) رسوب داد و از آلومینیوم، آرسنیک، باریم، کلسیم، کادمیوم، کبالت، مس، سرب، منگنز، جیوه، نیکل، پالادیم، پلاتین، نقره، طلا، تنگستن، روی جدا کرد. EDTA و پتاسیم سیانید در این روش برای استتار بعضی از فلزات مزاحم استفاده شده است.

(۱) Cupferron

(۲) Lott and Vitek

بیسموت با ۸- کینولینول در محیط با فری شده استاتی یا محلول آمونیاکی تارتارات، رسوب تولید می کند اما در محیط تارتارات قلیائی رسوب نمی دهد (pH = ۴/۸-۱۰/۵). متاسفانه از این روش نمی توان بیسموت را، از خیلی فلزات جدا نمود.

روش دیگر جدا سازی بیسموت از خیلی از فلزات توسط رسوب داده بیسموت بصورت ۸- کینولینومید بیسموتات $(\text{BiI})^-(\text{C}_9\text{H}_7\text{ONH})^+$ می باشد. در حضور یون سیانید و اسید فنیل آرسنیک، بیسموت از کادمیوم، کبالت، مس، پالادیم، جیوه، نیکل، نقره جدا می گردد و آلومینیوم، برلیم، آهن، تیتانیم، اورانیم، مزاحمهای جدی اند.

(۱-۲-۱) - روش جدا سازی توسط ترسیب الکتریکی (۱)

در جدول (۱-۱) پتانسیلهای استاندارد احیاء بیسموت و دیگر فلزاتی که با بیسموت معمولاً وجود دارند آورده شده است:

جدول (۱-۱)

	$E^\circ, \text{v.}$
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0.522
$\text{Cu}^{+2} + 2e^- = \text{Cu}$	0.344
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0.32
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0.212
$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	0.16
$\text{Pb}^{+2} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{+2} + 2e^- = \text{Sn}$	-0.14

همانطوری که پیداست، جدا سازی الکتریکی بیسموت از سرب و قلع بسهولت امکان پذیر است اما این جدا سازی از آنتیموان و مس مشکل و یا غیر ممکن است. پس از جدا شدن فلزات، بیسموت حل می گردد و بصورت رنگ سنجی انداز گیری می شود. اضافه کردن سیترات و تارتارات، پتانسیلهای احیاء را تغییر می دهد و جدا سازی امکان پذیر می گردد. این عمل توسط جونز و لینگین (۲) در محیط تارتاراتی صورت گرفته است. [۶]

(۱) Electro deposition

(۲) Lingaine and Jones