

دانشگاه علوم پزشکی تهران

دانشکده داروسازی

پایان نامه

برای دریافت درجه دکتری

موضوع

روش اسپکتروفتومتری جدید برای تعیین مقدار نیکل بوسیله معرف

PDTT

براهنمائی

استادارجمندجناب آقای دکترفاضل شمس

نگارش

فرزانه کشور دوست مقدم نیا

شماره پایان نامه ۲۸۸۸

سال تحصیلی ۶۶ - ۱۳۶۵

۹۹۱۱

تقدیم به :

پدرگرانقدر و مادر عزیزم که همواره مشوق من در زندگی بوده اند .

۹۸۸۱

تقدیم ہے :

ہمسر مہربانم ہے پاس ہم یاری بیدریغش .

تقدیم به :

استاد محترم جناب آقای دکتر فاضل شما که در تهیه این

پایان نامه راهنمایم بودند.

تقديم به :

هيئت محترم قضات

با تشكر فراوان از همكاري صميمانه خانم كا رگرنزا دوا قايدان

شهبازي و شيري .

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
	بخش اول :
۴	نیکل ، شناسایی
۶	تعیین مقدار
۶	تهیه و حل کردن نمونه
۹	تفکیک و جداسازی
	روشهای وزنی (تعیین مقدار نیکل)
۱۱	روش آلفا بنزیدیل دی اوکسیم
۱۳	روش دی متیل گلی اوکسیم
۱۶	روش الکترولیز
	روش حجمی
۱۷	روش دی متیل گلی اوکسیم املاح شده
	روش رنگ سنجی
۱۹	روش پتاسیم دی تیواکسالات
	نمونه هایی از تعیین مقدار نیکل در مواد خاص
۲۱	نیکل در فولادها استفاده از روش دی متیل گلی اوکسیم
	روش عمل برای نیکل موجود در فولاد هایی که
۲۴	شامل ۵/۵ تا ۳/۵ % نیکل میباشد
۲۷	روشهای متفرقه
۲۸	نیکل در فولاد به روش تیتراسیون سیاناید
۳۰	تیتراسیون بدنبال استخراج مقدماتی با اتر

فهرست مطالب

مفـهـه	عـنـوان
۳۱	تجزیه نیکل فلزی
۳۳	نیکل ، روش عمل
۳۵	روش اسپکتروفتومتری (تعیین مقدار نیکل) با استفاده از معرف ۴ - کلرو - ۲ - نیتروزو - ۱ - نفتول و کریستال ویوله
۳۵	با استفاده از معرف کینولین - ۲ - آلدهیدتیوسی کار با زون
۳۷	لیستی از معرفهای مورد استفاده در این روش از سال ۱۹۷۴ تا کنون
۳۹	بخش دوم :
۴۵	تعیین مقدار نیکل به روش اسپکتروفتومتری جدید (معرفی)
۴۶	آزمایشها (دستگاهها ، محلول ها)
۴۷	روش کار
۴۷	جستجوی λ_{max}
۵۰	اهمیت حضور اسید تارتاریک برای تشکیل و استخراج کمپلکس
۵۱	عدم استخراج معرف در کلروفرم
۵۱	اثر سود در تشکیل کمپلکس
۵۲	پایداری کمپلکس نیکل و PDTT
۵۴	تعیین ترکیب کمپلکس نیکل و PDTT تعیین مقدار مورد نیاز معرف (روش اشباعی)
۵۶	تعیین ترکیب کمپلکس به روش تغییر پیوسته
۵۹	پیروی از قانون بیر

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۶۱

تعیین مقادیر قابل تحمل یونها در روش اندازه گیری

۶۴

ارزشیابی صحت ودقت روش پیشنهاد شده

۶۷

رفرانس

مقدمه

نیکل با وزن اتمی ۵۸/۷۱ عنصری است که اولین بار بوسیله کرونستت در سنگ معدنی نیکوت کشف شده است. این عنصر بطور گسترده چه بصورت فلز و چه بصورت آلیاژهای آن مورد استفاده قرار میگیرد. موادی که معمولاً نیکل در آنها وجود دارد را میتوان به وسیله واکنش با اسیدها وارد محلول کرد، ولی در مورد بعضی سنگهای معدنی بعد از ذوب کردن نیکل وارد واکنش با اسیدها میشود. برای شناسائی و تعیین مقدار نیکل روشهای مختلفی مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله روشهای وزنی با استفاده از معرفهای آلفا بنزیدیل دی اوکسیم و یا معرف دی متیل گلی اوکسیم. در روش وزنی آلفا بنزیدیل دی اوکسیم هنگامیکه محلول الکلی معرف به محلول آمونیاکال حاوی نیکل اضافه شود رسوب شدیداً "قرمز رنگی" ایجاد میشود که در حجم ۵ میلی لیتر محلول حاوی ۱ قسمت نیکل در ۲۰۰۰۰۰۰ قسمت آب نیکل قابل شناسائی میباشد. روش وزنی دیگر عبارتست از ایجاد رسوب نیکل بادی متیل گلی اوکسیم که برنگ قرمز مایل به زرد میباشد. با این روش یک قسمت نیکل در مخلوط با ۴۰۰۰۰۰ قسمت آب شناسائی میشود. روش دیگر وزنی، ایجاد رسوب نیکل بوسیله الکترولیز میباشد که فلزته نشین شده را دوباره حل کرده و بر روش اوکسیم تعیین مقدار میشود.

روشهای حجمی نیز برای تعیین مقدار نیکل ارائه شده است. از جمله روش دی متیل گلی اوکسیم اصلاح شده که شامل تغییراتی در روش وزنی آن میباشد. روش رسوب گذاری بطور معمول صورت میگیرد، سپس رسوب حاصل را در اسید سولفوریک حل کرده و اضافی اسید با محلول پتاسیم

هیدروکساید تیترا می شود .

روش دیگر تعیین مقدار نیکل ، روش رنگ سنجی پتاسیم دی تیواگزالات - می باشد . که مقادیر خیلی کم از نیکل را میتوان با تشکیل ترکیب نیکل دی تیواگزالات با رنگ قرمز ماژنتا تعیین مقدار کرد . از دیگر روشهای تعیین مقدار نیکل ، روش اسپکتروفتومتریک می باشد . با توجه به این که از نظر وسایل کار و امکانات لازم روشی است که براحتی قابل پیاده شدن در هر آزمایشگاهی می باشد ، و در عین حال روشی است که با اندازه کافی از حساسیت لازم برخوردار می باشد ، در شرایط فعلی قابل توجه می باشد . تاکنون معرفهای مختلفی برای تعیین مقدار نیکل بروش اسپکتروفتومتریک مورد استفاده قرار گرفته اند . در این پایان نامه لیستی از معرفهای مورد استفاده برای تعیین مقدار نیکل به این روش با ذکر λ_{max} و ضریب خاموشی مولی و نیز حلال مورد استفاده ، از سال ۱۹۷۴ تاکنون ارائه شده است . در این پایان نامه نیز به معرفی روش اسپکتروفتومتریک جدید برای تعیین مقدار نیکل می پردازیم . معرف PDTT

(6- phenyl -2,3-dihydro-as-Triazine-3- Thione)

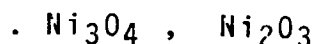
در دانشکده داروسازی دانشگاه تهران سنتز شده و تاکنون برای تعیین مقدار پالادیوم و تالیوم بروش وزنی و تعیین مقدار مس و جیوه به روش - اسپکتروفتومتری مورد استفاده قرار گرفته است . و در این پایان نامه به معرفی کمپلکس PDTT با نیکل و روش اسپکتروفتومتری برای تعیین مقدار نیکل پرداخته میشود .

کمپلکس PDTT - نیکل زرد رنگ بوده و براحتی در کلروفرم استخراج میشود . ترکیب کمپلکس به نسبت ۴ : ۱ می باشد و در مقابل حرارت

وزمان و سودپایدار می باشد. دارای λ_{\max} ۴۱۰ نانومتر می باشد.
کمپلکس در مقادیر ۱۰ تا ۷۰ میکروگرم از قانون بیر Beer's law پیروی میکنند و ضریب خاموشی مولی آن $8/3 \times 10^3$ می باشد. در ضمن در این پایان نامه به بررسی اثرات یونهای اضافی در تشکیل کمپلکس و تعیین مقدار نیکل به این روش پرداخته شده است.

نیکل

نیکل با وزن اتمی ۵۸/۷۱ ، دانسیته ۸/۹ ، نقطه ذوب ۱۴۵۵ درجه سانتیگراد ، نقطه جوش ۲۹۰۰ درجه سانتیگراد ، اکسیدهای آن NiO



نیکل در طبیعت بصورت آهن براق (meteoric iron) و ژوزفینیت های معدنی (minerals Josephinites) $FeNi_3$ و آووریت $FeNi_2$ ، awaurite وجود دارد. همچنین در آرسناتها ، آنتیموان ها ، سیلیکاتها ، سولفیدها و فسفاتها ، همراه با کبالت ، آهن مس ، کروم و روی حضور دارد .

نیکل در سال ۱۷۵۱ بوسیله کروستد Cronstedt در سنگ

معدنی نیکوت (Niccoute) NiAs کشف شده است .

نیکل بطور گسترده ای چه بصورت فلز و چه بصورت آلیاژهای آن مورداستفاده

قرار میگیرد. مواد روکش داده شده با نیکل ، روکشهای نیکل بر روی

آهن و مس ، نمونه هایی هستند که بطور روزانه مورداستفاده قرار

می گیرند. در تقسیم بندی نهایی نیکل بعنوان کاتالیزور با ارزش در

هیدروژناسیون روغن ها بکار میرود. آلیاژها عبارتند از: فلزات

Monel (نیکل ، مس ، آهن و منیزیم) ، نقره آلمانی

German silver (مس ، نیکل و زنگ) ، نیکروم (نیکل و

کروم) و سکه های آمریکایی معارف چندی از این فلز میباشند.

شناسائی

گروه SH_2 را از محلول اسیدی جدا کرده و آهن بحالت سه ظرفیتی

اکسیده میشود ، NiS با سایر عناصر این گروه بوسیله عبور

از محلول آمونیاک رسوب میکند. NiS عملاً در HCl سرد رقیق

نامحلول است ، که این یک خاصیت مفید برای جدا کردن آن ، همراه با CO_2 از سایر عناصر گروه می باشد . سولفید در حضور مقدار زیادی از یسک ماده اکسیدکننده از قبیل KClO_3 حل میشود و سپس نیکل براحتی بوسیله دی متیل گلی اوکسیم و یا بوسیله آلفا - بنزید دی اوکسیم شناسائی میشود . دی متیل گلی اوکسیم ، نیکل را بصورت اوکسیم از محلول اسیداستیکی حاوی استات سدیم رسوب خواهد داد و به این ترتیب آن را از کبالت ، منگنز و روی جدا خواهد ساخت . بعد از رسوب کردن آهن ، آلومینیوم ، کروم و صاف کردن و خارج کردن آنها ، محلول بوسیله اسیدکلریدریک قدری اسیدی میشود ، سپس آنرا با هیدروکسید سدیم خنثی کرده و با اسیداستیک اسیدی میکنیم . محلول دی متیل گلی اوکسیم اضافه میکنیم ، اگر نیکل وجود داشته باشد ، بصورت رسوب فلوکوله انبوه برنگ قرمز ، رسوب خواهد کرد .

نیکل راهمچنین میتوان در حضور کبالت جستجو و شناسایی کرد . برای این منظور محلول هیدروکسید سدیم بمحلول کبالت نیکل اضافه می کنیم تا وقتی که رسوب مختصری تشکیل شود . سپس مقداری پتاسیم سیاناید مقداری بیش از آنچه که برای حل شدن مجدد رسوب لازم است اضافه کرده و بالاخره ۲ حجم آب برم میافزائیم . بملایمت حرارت داده و میگذاریم مدتی بماند . اگر رسوبی از هیدروکسید نیکل جدا شود ، آنرا صاف کرده ، شستشوداده و بادانه های بوراکس آنرا آزمایش میکنیم .

نیکل راهمچنین میتوان در حضور کبالت با رسوب دادن کبالت بصورت نیتريت کبالت شناسایی کرد (۱) .

سپس نیکل را بصورت هیدروکسید نیکل بوسیله سدیم هیدروکسید و آب برم رسوب داده و رسوب را بوسیله دانه های بوراکس آزمایش کرد .

هرگاه آلفا بنزیل دی اوکسیم به محلول آمونیاکال نیکل اضافه شود نمکی برنگ قرمز تند دارای ترکیب $C_{28}H_{22}N_4 O_4 Ni$ رسوب خواهد کرد. این رسوب خیلی حجیم است. نقره، منیزیم، کروم، منگنز و روی با این واکنش تداخلی نمیکنند.

تعیین مقدار

امولا" تعیین مقدار نیکل در آنالیز (تجزیه) ذخایر معدنی نیکل فلزی و آلیاژهای آن لازم میباشد، اما در آنالیز کبالت فلزی و فرآورده های کبالت یا در موارد متفرقه ای که کبالت بعنوان ماده اصلی بکار میرود نیز تعیین مقدار نیکل لازم خواهد آمد.

در اکثر موارد نتایج تعیین مقدار نیکل بصورت نیکل فلزی محاسبه میشود.

در تفکیک تجزیه ای، نیکل بوسیله گروه آمونیوم سولفید رسوب داده میشود. در صورت عدم دقت در جدا کردن نیکل بوسیله رسوب، مقادیر کمی از آن بداخل گروه بعدی جایی که همراه با کلسیم و منیزیم جدا میشود عبور میکند.

اسید نیتریک بهترین حلال برای سنگهای معدنی حاوی نیکل می باشد. توضیحات لازم در بخشهای بعدی داده خواهد شد.

تهیه و حل کردن نمونه

موادیکه معمولاً نیکل در آنها وجود دارد را میتوان معمولاً بوسیله واکنش با اسیدها وارد محلول کرد، ولی در مورد بعضی سنگهای معدنی refractory و آلیاژهایشان، برای تاثیر بیشتر واکنش اسید دیرگداز