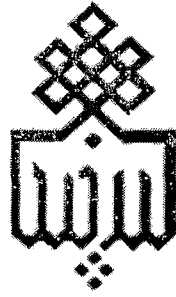


سورة التين



دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه برای اخذ درجه

کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

گونه‌شناسی و اندازه‌گیری نیتريت / نیترات در آب با استفاده از ترکیب
۱- آمینوآنتراکینون به دو روش اسپکتروفتومتری و اسپکتروفلورومتری

استاد راهنما:

دکتر محمد سعید حسینی بجد

استاد مشاور:

دکتر حیدر رئیسی

۱۳۸۸/۱۲/۲۶

پژوهش و نگارش:

سارا کلاهی اهری

استاد مشاور
دکتر

۱۳۳۸۹۴



تاریخ:
شماره:
پیوست:

صور تجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تاییدات خداوند متعال جلسہ دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد خانم سارا کلاهی اهری

به شماره دانشجویی: ۸۵۱۳۱۰۹۰۵۴ رشته: شیمی گرایش: شیمی تجزیه دانشکده: علوم دانشگاه بیرجند

تحت عنوان: " گونه شناسی و اندازه گیری نیترات/نیتريت در آب با استفاده از ترکیب ۱- آمینوآنتراکینون به دو روش اسپکتروفتومتری و اسپکتروفلورومتری "

به ارزش: ۸ واحد در ساعت: ۱۰ روز: یکشنبه مورخ: ۸۷/۱۰/۸

با حضور اعضای محترم جلسہ دفاع و نماینده تحصیلات تکمیلی به شرح ذیل تشکیل گردید:

سمت	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
استاد راهنما	آقای دکتر محمد سعید حسینی بجد	دانشیار	
استاد مشاور	آقای دکتر حیدر رئیسی	استاد یار	
داور اول	آقای دکتر ابراهیم قیامتی	دانشیار	
داور دوم	خانم دکتر سارا سبحانی	استاد یار	
نماینده تحصیلات تکمیلی	آقای مهندس احمد حاجی زاده	مربی	

نتیجه ارزیابی به شرح زیر مورد تایید قرار گرفت:

قبول (با درجه: عالی و امتیاز: ۲۰) دفاع مجدد مردود

۱- عالی (۱۸-۲۰) ۲- بسیار خوب (۱۶-۱۷/۹۹) ۳- خوب (۱۴-۱۵/۹۹) ۴- قابل قبول (۱۲-۱۳/۹۹)

کلیه حقوق اعم از چاپ و تکثیر، نسخه برداری، اقتباس و ...
از پایان نامه کارشناسی ارشد برای دانشگاه بیرجند محفوظ است
نقل مطالب با ذکر مأخذ بلامانع است.

تقدیم به ...

اطمینان بخش بی ادعا و تکیه گاه روزهای سختی، پدر عزیزتر از جانم

آغوش پرمهری که محبتش آموزگار دوست داشتن بود و

دستان نوازشگرش روح بخش جان، مادر عزیزتر از جانم

... و

تقدیم به دریادلی که ساحلش آرامش بخش دل خروشان من است

پاکدلی که تجلی گاه تمام خوبیهاست،

عاشقدلی که جام محبتش سرمست کننده تمام زندگی من است، همسر عزیزتر از جانم

... و

برادر عزیزم علی، که وجودش باعث پشت گرمی من بود.

تقدیر و تشکر

حمد بیکران خداوندی را که استواری، تقدیر خجسته و تئان تلاش را به من ارزانی نمود تا این راه سخت را با موفقیت بپیمایم.

سپاس فراوان نثار پدر و مادر عزیزم که دست گرم و دعای خیرشان راهگشای تمام مشکلاتم بود.

تشکر بی پایان نثار همسر مهربانم که با تمام وجود مرا یاری کرد.

از پدر و مادر همسر که دعاها و حمایت های آنها در طی این راه اطمینان بخش من بود، تشکر می کنم.

از استاد راهنمای محترم و ارجمندم جناب آقای دکتر محمد سعید حسینی بجد که پدران و بی دریغ راهگشای مسائل و مشکلات من بودند کمال قدردانی و سپاس گذاری را دارم.

از استاد مشاور گرامیم جناب آقای دکتر حیدر رئیسی که مرا یاری نمودند نهایت تشکر را دارم.

از اساتید گرانقدر، جناب آقای دکتر ابراهیم قیامتی و سرکار خانم دکتر سارا سبحانی که در داوری و بازنگری این پایان نامه قبول زحمت نمودند تشکر و قدردانی می نمایم.

مراتب سپاسگزاری خود را از تمامی اساتید ارجمند گروه شیمی ابراز می دارم.

از دوست عزیزم، سرکار خانم یلدا تختی که در هشت سال دوستی مان صمیمانه مرا یاری کردند کمال قدردانی را دارم.

از تمامی دوستان عزیزم، خانمها مریم گوهرجو، مریم موسوی، راحله شریعتی، سمیه قدمیه، فروغ بلادر، انیس بنایی، سمانه اکبرزاده، هدی ازدری، معصومه غفوری و آقایان جهانی، ابراهیمی، غفوریان، نیکودل، دولت آبادی و تمامی دوستان آزمایشگاه های شیمی و دوستان عزیزم در خوابگاه دانش که اوقات خوش و دوست داشتنی ای را در کنار آنها سپری کردم تشکر می کنم.

چکیده

در این پژوهش، روشی ساده و حساس برای گونه‌شناسی و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز نیتريت و نیترات در نمونه‌های آبی با استفاده از ترکیب ۱- آمینوآنتراکینون مورد بررسی قرار گرفته است. اساس این روش بر پایه دی‌آزوتنه‌شدن ترکیب ۱- آمینوآنتراکینون حل‌شده در فاز آلی توسط یون نیتريت موجود در آب در محیط اسیدی می‌باشد. به این ترتیب که با اندازه‌گیری کاهش در مقدار جذب و شدت فلورسانس عامل رنگی، با استفاده از روش‌های اسپکتروفتومتری (در طول موج ماکسیمم ۴۵۰ نانومتر) و اسپکتروفلورومتری (در طول موج تهیجی ۴۵۰ نانومتر و طول موج نشری ۵۲۲ نانومتر) غلظت نیتريت موجود در نمونه تعیین گردید. مقادیر نیترات نیز پس از تبدیل نیترات به نیتريت از طریق کاهش در یک محیط اسیدی و با استفاده از پودر روی به همین طریق تعیین شد.

پارامترهای مؤثر روش، از قبیل غلظت اسید، زمان تکان خوردن واکنشگرها و حجم فاز آبی جهت دستیابی به پاسخ مناسب سیستم بهینه‌سازی شدند. از بررسی مزاحمت آنیون‌ها و کاتیون‌هایی که به‌طور عمده در نمونه‌های آب موجود می‌باشند، مشخص شد که این یون‌ها مزاحمتی در پاسخ سیستم ایجاد نمی‌نمایند. محدوده‌های دینامیکی برای اندازه‌گیری نیتريت به روش‌های اسپکتروفتومتری و اسپکتروفلورومتری به ترتیب 10^{-7} تا 5×10^{-7} و 10^{-5} تا 1×10^{-7} مولار می‌باشند. حدتشخیص و تکرارپذیری اندازه‌گیری‌ها در روش اسپکتروفتومتری به ترتیب 5×10^{-8} مولار و ۲/۰۴٪ و در روش اسپکتروفلورومتری به ترتیب $2/9 \times 10^{-8}$ مولار و ۲/۰۷٪ بدست آمد. صحت روش با استفاده از تکنیک افزایش استاندارد بر روی نمونه حقیقی مورد بررسی قرار گرفت و راندمان ۹۶٪ در تعیین مقدار گونه‌های نیتريت افزوده شده به نمونه‌های آب بدست آمد. میزان راندمان تبدیل نیترات به نیتريت، ۹۹/۲٪ حاصل شد. از این روش برای تعیین مقدار نیتريت در نمونه‌های آب معدنی تجاری، آب چاه و یک نمونه آب قنات استفاده گردید که نمونه‌های آب معدنی و آب قنات، فاقد نیتريت تشخیص داده شد.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: اهمیت گونه‌شناسی و تعیین مقادیر نیتريت و نیترات

۲ ۱-۱- مقدمه
۲ ۲-۱- اهمیت اندازه‌گیری نیتريت و نیترات
۲ ۳-۱- شیمی نیتريت و نیترات
۳ ۱-۳-۱- روش‌های تبدیل
۴ ۲-۳-۱- واکنش‌ها
۴ ۱-۲-۳-۱- واکنش با آمین‌های نوع اول
۵ ۲-۲-۳-۱- واکنش با آمین‌های نوع دوم
۶ ۳-۲-۳-۱- واکنش با آمین‌های نوع سوم
۷ ۴-۱- اثرات نیتريت و نیترات
۷ ۱-۴-۱- اثرات نیتريت و نیترات در محیط زیست
۷ ۱-۱-۴-۱- چرخه نیتريت و نیترات در محیط زیست
۹ ۲-۴-۱- مضرات نیتريت و نیترات در سیستم‌های بیولوژی
۱۰ ۵-۱- کاربردها
۱۱ ۱-۵-۱- در صنایع غذایی
۱۲ ۲-۵-۱- در صنعت رنگ
۱۲ ۳-۵-۱- در متالوژی
۱۲ ۴-۵-۱- سایر کاربردها
۱۲ ۶-۱- تکنیک‌های اندازه‌گیری نیتريت و نیترات

- ۱-۶-۱- آشکارسازی طیف‌بینی ۱۳
- ۱-۱-۶-۱- روش‌های طیف‌بینی جذبی ماوراء بنفش- مرئی ۱۴
- ۲-۱-۶-۱- فلوتورسانس‌سنجی ۱۵
- ۳-۱-۶-۱- نورتابی شیمیایی ۱۵
- ۴-۱-۶-۱- طیف‌بینی مادون قرمز و رامان ۱۶
- ۲-۶-۱- آشکارسازی الکتروشیمیایی ۱۶
- ۱-۲-۶-۱- ولتامتری ۱۶
- ۲-۲-۶-۱- آمپرومتری ۱۸
- ۳-۲-۶-۱- پتانسیومتری ۱۹
- ۳-۶-۱- آشکارسازهای کروماتوگرافی ۱۹
- ۴-۶-۱- آشکارسازهای الکتروفورز موئینه ۲۰
- ۵-۶-۱- تکنیک‌های ترکیبی ۲۰
- ۷-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده ۲۰

فصل دوم: شیمی ترکیبات آنتراکینون

۲۶ ۱-۲- مقدمه
۲۶ ۲-۲- تاریخچه
۲۷ ۳-۲- خصوصیات آنتراکینون
۲۸ ۱-۳-۲- خواص فیزیکی
۲۸ ۲-۳-۲- خواص شیمیایی
۳۰ ۴-۳-۲- تولید صنعتی
۳۳ ۴-۲- آمینوآنتراکینون‌ها
۳۳ ۱-۴-۲- خواص فیزیکی
۳۴ ۲-۴-۲- خواص شیمیایی
۳۶ ۳-۴-۲- تولید صنعتی
۳۶ ۱-۴-۴-۲- آمینوآنتراکینون
۳۶ ۱-۴-۴-۲- خواص فیزیکی
۳۷ ۲-۲-۴-۲- روش تهیه
۳۸ ۳-۴-۴-۲- کاربردها

فصل سوم: اندازه‌گیری نیتريت / نیترات در نمونه‌های آبی با استفاده از ترکیب ۱- آمینوآنتراکینون

به روش اسپکتروفتومتری

۴۰ ۱-۳-۱- مقدمه
۴۰ ۲-۳-۲- هدف تحقیق
۴۱ ۳-۳-۳- بخش تجربی
۴۱ ۱-۳-۳-۱- مواد و محلول‌های مورد نیاز
۴۱ ۲-۳-۳-۲- تهیه محلول‌های مورد نیاز
۴۱ ۳-۳-۳-۳- وسایل و دستگاه‌های مورد نیاز
۴۲ ۴-۳-۳-۴- روش آزمایش
۴۲ ۵-۳-۳-۵- بررسی مقدماتی
۴۵ ۶-۳-۳-۶- تعیین مسیر و خصوصیات ساختمانی محصول واکنش
۵۵ ۷-۳-۳-۷- بهینه‌سازی
۵۵ ۱-۷-۳-۳-۱- بهینه‌سازی غلظت اسیدکلریدریک
۵۶ ۲-۷-۳-۳-۲- بهینه‌سازی زمان تکان خوردن محلول
۵۷ ۳-۷-۳-۳-۳- بهینه‌سازی حجم فاز آبی
۵۸ ۴-۷-۳-۳-۴- بررسی اثر نمک
۵۹ ۸-۳-۳-۸- رسم منحنی استاندارد و تعیین محدوده خطی بودن
۶۰ ۹-۳-۳-۹- بررسی تکرارپذیری روش
۶۱ ۱۰-۳-۳-۱۰- تعیین حد تشخیص روش
۶۲ ۱۱-۳-۳-۱۱- بررسی مزاحمت‌ها
۶۳ ۱۲-۳-۳-۱۲- تعیین صحت روش با استفاده از نمونه حقیقی
۶۳ ۱۳-۳-۳-۱۳- اندازه‌گیری نیتريت در نمونه‌های حقیقی
۶۴ ۱۴-۳-۳-۱۴- تبدیل نیترات به نیتريت

۳-۳-۱۴-۱- تبدیل یون نیترات به نیتريت با استفاده از پودر روی در محیط اسیدی ۶۶

فصل چهارم: اندازه‌گیری نیتريت/ نیترات در نمونه‌های آبی با استفاده از ترکیب ۱- آمینوآنتراکینون

به روش اسپکتروفلورومتری

۶۹ ۱-۴- مقدمه
۶۹ ۲-۴- هدف تحقیق
۷۰ ۳-۴- بخش تجربی
۷۰ ۱-۳-۴- مواد و محلول‌های مورد نیاز
۷۰ ۲-۳-۴- تهیه محلول‌های مورد نیاز
۷۰ ۳-۳-۴- وسایل و دستگاه‌های مورد نیاز
۷۱ ۴-۳-۴- روش آزمایش
۷۲ ۵-۳-۴- بررسی مقدماتی
۷۴ ۶-۳-۴- بهینه‌سازی
۷۵ ۷-۳-۴- رسم منحنی استاندارد و تعیین محدوده خطی بودن
۷۶ ۸-۳-۴- بررسی تکرارپذیری روش
۷۷ ۹-۳-۴- تعیین حد تشخیص روش
۷۸ ۱۰-۳-۴- مزاحمت‌ها
۷۸ ۱۱-۳-۴- تعیین صحت روش با استفاده از نمونه حقیقی
۷۹ ۱۲-۳-۴- اندازه‌گیری یون نیترات

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۸۱ خلاصه تحقیق	۱-۵
۸۳ نتیجه‌گیری	۲-۵
۸۴ پیشنهادات	۳-۵
۸۴ پیوست	
۸۹ مراجع	

فهرست تصاویر

صفحه	عنوان
۳	شکل (۱-۱). حالت‌های رزونانسی نیتريت و نیترات ۳
۱۳	شکل (۲-۱). واکنش متداولی که اساس بیشتر روش‌های آشکارسازی نیترات/ نیتريت را تشکیل می‌دهد. ۱۳
۲۷	شکل (۱-۲). ساختار آنتراکینون ۲۷
۳۲	شکل (۲-۲). فرآیندهای تولیدی متفاوت برای آنتراکینون ۳۲
۳۷	شکل (۳-۲). ساختار ۱- آمینوآنتراکینون ۳۷
۴۴	شکل (۱-۳). طیف جذبی ترکیب ۱- آمینوآنتراکینون حل شده در متانول ۴۴
۴۵	شکل (۲-۳). طیف جذبی شاهد در برابر نمونه‌هایی که به ترتیب روش کار با غلظت‌های متفاوت از نیتريت تهیه شد ۴۵
۴۶	شکل (۳-۳). طیف جذبی محلول شاهد قبل از حرارت ۴۶
۴۷	شکل (۴-۳). طیف جذبی محلول شاهد بعد از حرارت ۴۷
۴۷	شکل (۵-۳). طیف جذبی محلول نمونه قبل از حرارت ۴۷
۴۸	شکل (۶-۳). طیف جذبی محلول نمونه بعد از حرارت ۴۸
۴۹	شکل (۷-۳). ساختار ترکیب ۱- آمینوآنتراکینون ۴۹
۴۹	شکل (۸-۳). ساختار ترکیب ۱- نفتیل‌آمین ۴۹
۵۰	شکل (۹-۳). طیف جذبی محصول آجری رنگ حاصل از واکنش نفتیل‌آمین و ترکیب دی‌آزوته ۵۰
۵۱	شکل (۱۰-۳). طیف جذبی محصولات هر مرحله از واکنش ۱- نفتیل‌آمین با محصول واکنش یون نیترو با ۱- آمینوآنتراکینون ۵۱
۵۲	شکل (۱۱-۳). طیف جذبی فاز آلی محلول‌های شاهد و نمونه قبل از تکان خوردن ۵۲
۵۳	شکل (۱۲-۳). طیف جذبی فاز آلی محلول‌های شاهد و نمونه بعد از تکان خوردن ۵۳
۵۴	شکل (۱۳-۳). مکانیسم واکنش بین ترکیب ۱- آمینوآنتراکینون و یون نیتريت ۵۴
۵۴	شکل (۱۴-۳). مکانیسم واکنش ثابت شدن عامل دی‌آزوته با ۱- نفتیل‌آمین ۵۴

- شکل (۳-۱۵). نمودار بهینه‌سازی غلظت اسیدکلریدریک ۵۵
- شکل (۳-۱۶). نمودار بهینه‌سازی زمان تکان خوردن ۵۶
- شکل (۳-۱۷). نمودار بهینه‌سازی حجم فاز آبی ۵۷
- شکل (۳-۱۸). نمودار منحنی استاندارد اندازه‌گیری نیتريت ۵۹
- شکل (۴-۱). طیف تهییجی و طیف نشری شاهد پس از ۱۰ بار رقیق‌سازی ۷۳
- شکل (۴-۲). طیف تهییجی و طیف نشری پس از ۱۰ بار رقیق‌سازی ۷۳
- شکل (۴-۳). نمودار منحنی استاندارد اندازه‌گیری نیتريت ۷۵

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۳۳	جدول (۱-۲). نقاط ذوب آمینوآنتراکینون‌ها
۵۸	جدول (۱-۳). داده‌های مربوط به بررسی اثر غلظت نمک بر روی واکنش
۶۰	جدول (۲-۳). داده‌های مربوط به تکرارپذیری روش
۶۱	جدول (۳-۳). داده‌های مربوط به تعیین حد تشخیص روش
۶۲	جدول (۴-۳). حد تحمل یون‌های مزاحم نسبت به نیتريت
۶۳	جدول (۵-۳). داده‌های مربوط به بررسی صحت روش با استفاده از نمونه حقیقی
۶۴	جدول (۶-۳). داده‌های مربوط به اندازه‌گیری نیتريت در نمونه‌های حقیقی
۶۷	جدول (۷-۳). داده‌های مربوط به راندمان روش تبدیل نیترات به نیتريت
۷۶	جدول (۱-۴). داده‌های مربوط به تکرارپذیری روش
۷۷	جدول (۲-۴). داده‌های مربوط به حد تشخیص روش
۷۸	جدول (۳-۴). حد تحمل یون‌های مزاحم نسبت به نیتريت
۷۸	جدول (۴-۴). داده‌های مربوط به بررسی صحت روش با استفاده از نمونه حقیقی
۷۹	جدول (۵-۴). داده‌های مربوط به راندمان روش تبدیل نیترات به نیتريت
۸۶	جدول (پ-۱). داده‌های مربوط به بهینه‌سازی غلظت اسیدکلریدریک (بر حسب مولار)
۸۶	جدول (پ-۲). داده‌های مربوط به بهینه‌سازی مدت زمان تکان خوردن محلول
۸۷	جدول (پ-۳). داده‌های مربوط به بهینه‌سازی حجم فاز آبی
۸۷	جدول (پ-۴). داده‌های مربوط به رسم منحنی استاندارد اندازه‌گیری نیتريت

فصل اول

اهمیت گونه‌شناسی و تعیین مقادیر نیتريت و نترات

۱-۱- مقدمه

از آنجا که یون نیتريت به عنوان یکی از آنيون‌های مضر در سیستم‌های حیاتی محسوب می‌شود، معرفی برخی خواص، مضرات و روش‌های حذف آن از آب‌های آشامیدنی برای حفظ سلامت انسان مفید می‌باشد. در این فصل علاوه بر موارد ذکر شده سعی می‌شود تا اهمیت اندازه‌گیری، کاربردهای نیتريت و نیترات و انواع روش‌های گزارش شده مختلف برای اندازه‌گیری این دو یون به‌طور اجمال توضیح داده شود.

۱-۲- اهمیت اندازه‌گیری نیتريت و نیترات

نیتريت و نیترات با زندگی روزمره بشر پیوند یافته‌اند و غیر ممکن است که در فعالیت‌های روزانه با این یون‌ها یا محصولات ناشی از استفاده آنها، مواجه نشد. این یون‌ها در همه سیستم‌های زیستی، غذایی، صنعتی و فیزیولوژی وجود دارند و با وجود آنکه دانش ما از نقش آنها در برخی از سیستم‌ها افزایش یافته، حجم عظیمی از نایافته‌ها و مجهولات هنوز باقی‌مانده است. این یون‌ها بطور گسترده‌ای در طول زمان مورد استفاده قرار گرفته‌اند ولی هیچ شکی وجود ندارد که تمایل ما به استفاده از این یون‌ها در طول سال‌های اخیر کاهش یافته است. استفاده پی‌درپی ما از این عامل‌های چندکاره و در واقع تکیه ما بر آنها و مشخص‌شدن پتانسیل سمیت آنها نگرانی‌ها را افزایش داده است [۱ و ۲]. از این‌رو اهمیت اندازه‌گیری و گونه‌شناسی این یون‌ها با استفاده از روش‌های کارا، ضروری به نظر می‌رسد.

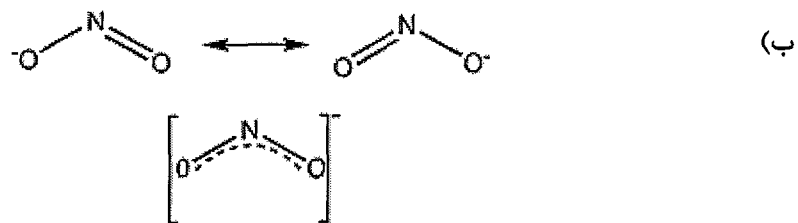
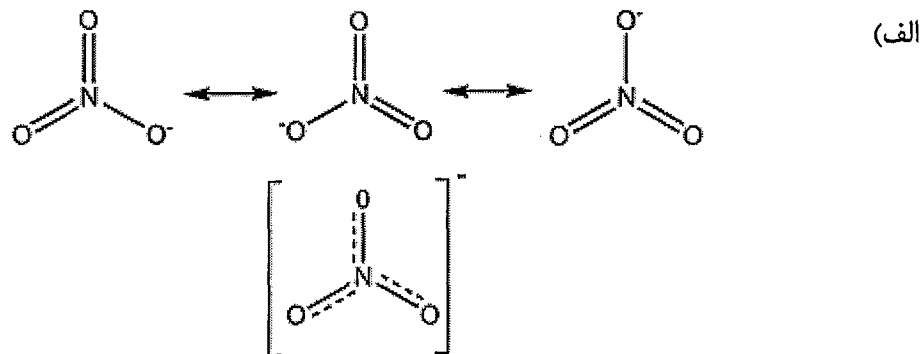
۱-۳- شیمی نیتريت و نیترات

یون‌های نیتريت (NO_2^-) و نیترات (NO_3^-) همه خصوصیات خود را از وجود دو هسته فعال اکسیژن و نیتروژن در ساختمان خویش دارند.

یون نیترات در آب محلول بوده و مولکول آن متقارن و مطابق شکل ۱-۱-الف مسطح است و دارای سه حالت رزونانسی بوده و ظرفیت نیتروژن در نیترات +۵ می‌باشد.

نیتريت‌ها نیز در آب کاملاً محلول هستند. مولکول‌های نیتريت، غیر خطی و مطابق شکل ۱-۱-ب دارای

دو فرم رزونانسی می‌باشند.



شکل (۱-۱). حالت‌های رزونانسی نیتريت و نیترات.

۱-۳-۱- روش‌های تبدیل

برای تبدیل نیترات به نیتريت از چند طریق می‌توان عمل کرد که در ذیل به برخی از آنها اشاره می‌شود.

(الف) از طریق واکنش‌های الکتروشیمیایی طی تبادلات الکترون

(ب) با استفاده از ستون‌های احیاء کننده همانند ستون‌های کادمیم، روی و مس-کادمیم

(ج) از طریق واکنش دی‌آزوتیزاسیون با سولفانیل‌آمید یا سولفانیل‌اسید