

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۳۱ - ۲

۱۳۸۱ / ۴ / ۲۶

وزارت اطلاعات و ارتباطات
جمهوری اسلامی ایران



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

اندازه گیری مقادیر کم روتنیم (III) و آسکوربیک اسید به روش تزریق در
جریان پیوسته (FIA)

۵۰۰

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

مژگان بگلری امنیه

اساتید راهنما:

دکتر علی اصغر انصافی

دکتر بهزاد رضائی

اسفند ماه ۱۳۸۰



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه مژگان بگلری امنیه

تحت عنوان

اندازه گیری مقادیر کم روتنیم و آسکوربیک اسید به روش تزریق در جریان پیوسته
(FIA)

در تاریخ ۱۳۸۰/۱۲/۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای رساله (رئیس هیئت داوران)

۲- استاد راهنمای رساله

۳- استاد داور

۴- استاد داور، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده شیمی

دکتر علی اصغر انصافی

دکتر بهزاد رضائی

دکتر سید حسن قاضی

دکتر جعفر خراسانی

دکتر تقی خیامیان

تشکر و قدردانی

اکنون که به لطف پروردگار بزرگ موفق به اتمام این مقطع از تحصیل گشته ام لازم است از کسانی که در این راه مرا راهنمایی نموده‌اند تشکر نمایم. ابتدا از راهنمائیهای اساتید راهنما، آقایان دکتر علی اصغر انصافی و دکتر بهزاد- رضائی کمال تشکر را دارم.

همین طور از آقای دکتر جعفر خراسانی که قبول زحمت فرمودند و از دانشگاه اصفهان در جلسه دفاعیه شرکت کردند و زحمت خواندن پایان نامه را به عهده گرفتند صمیمانه تشکر می‌نمایم. از آقای دکتر سید حسن قاضی عسگر به خاطر خواندن پایان نامه و شرکت در جلسه دفاعیه تشکر می‌نمایم.

همچنین از آقای دکتر خیامیان سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده و آقای دکتر حسن رحیمی منصور تشکر می‌نمایم. از کلیه دوستان دوران تحصیل خودم نیز تشکر می‌نمایم.

در نهایت از پدر و مادر عزیزم و همسر مهربانم و سایر اعضای خانواده‌ام به خاطر لطف و محبت و تشویق‌هایشان کمال تشکر را دارم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات ،
ابتکارات و نو آوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان
است.

تقدیم به:

پدر و مادر مهربان

و

همسر عزیزم

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب
یازده	فهرست اشکال
سیزده	فهرست جداول
۱	چکیده
۲	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- اهمیت و کاربردها
۲	۱-۱-۱- روتنیم
۲	۲-۱-۱- اسکورییک اسید
۲	۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده
۶	۱-۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری روتنیم
۸	۲-۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری اسکورییک اسید
۱۱	فصل دوم: تئوری
۱۱	۱-۲- اصول تجزیه خودکار
۱۲	۲-۲- روش های تجزیه دستی و جریان پیوسته
۱۳	۲-۲-۲- روش تجزیه ای جریان پیوسته
۱۴	۳-۲-۲- اندازه گیری در جریان منقطع
۱۵	۴-۲-۲- روش تزریق در جریان پیوسته
۱۷	۳-۲- سیستم های دستگاهی (FIA)
۱۷	۱-۳-۲- پمپ ها
۱۸	۲-۳-۲- سیستم های تزریق نمونه و آشکارساز
۱۹	۴-۲- ضریب پاشیدگی
۲۳	فصل سوم: اندازه گیری مقادیر ناچیز روتنیم به روش تزریق در جریان پیوسته
۲۳	۱-۳- مقدمه
۲۳	۲-۳- محلول های مورد استفاده
۲۴	۳-۳- دستگاه های مورد استفاده
۲۵	۴-۳- رسم طیف جذبی
۲۵	۵-۳- روش کار

۲۵	۶-۳- بررسی پارامترها و بهینه سازی شرایط انجام واکنش
۲۷	۱-۶-۳- بررسی اثر pH محیط واکنش
۲۷	۲-۶-۳- بررسی اثر غلظت پیروگالول قرمز
۳۰	۳-۶-۳- بررسی اثر غلظت برومات
۳۲	۴-۶-۳- بررسی اثر طول مسیر انجام واکنش
۳۴	۵-۶-۳- بررسی اثر سرعت جریان
۳۷	۶-۶-۳- بررسی اثر حجم تزریق
۳۷	۷-۶-۳- بررسی اثر دما
۳۹	۸-۶-۳- بررسی اثر قدرت یونی
۴۱	۷-۳- بررسی اثر مزاحمتها
۴۳	۸-۳- رسم منحنی درجه بندی
۴۶	۹-۳- بررسی دقت و صحت روش
۴۶	۱۰-۳- کاربرد روش در تجزیه نمونه های سنتزی
۴۷	۱۱-۳- بحث و نتیجه گیری
۴۷	۱-۱۱-۳- اکسیداسیون پیروگالول قرمز توسط برمات
۴۸	۲-۱۱-۳- بهینه کردن شرایط
۵۰	۳-۱۱-۳- منحنی کالیبراسیون
۵۰	۴-۱۱-۳- کاربرد روش
	فصل چهارم: اندازه گیری اسکوریک اسید بر اساس اثر بازداري آن بر اکسایش پیروگالول قرمز توسط
۵۱	یدات
۵۱	۱-۴- مقدمه
۵۱	۲-۴- محلولهای مورد استفاده در اندازه گیری اسکوریک اسید
۵۲	۳-۴- دستگاه های مورد استفاده
۵۳	۴-۴- بهینه سازی پارامترها در اندازه گیری اسکوریک اسید
۵۳	۱-۴-۴- بررسی اثر غلظت سولفوریک اسید
۵۴	۲-۴-۴- بررسی اثر غلظت پتاسیم یدات
۵۶	۳-۴-۴- بررسی اثر غلظت پیروگالول قرمز
۵۶	۴-۴-۴- بررسی اثر غلظت پتاسیم یدات در غلظت بهینه PGR

- ۶۱..... ۴-۴-۵- بررسی طول ماریپیج اول (RC₁)
- ۶۱..... ۴-۴-۶- بررسی طول ماریپیج واکنش یادات با پیرو گالول فرمز (RC₂)
- ۶۳..... ۴-۴-۷- بررسی اثر سرعت جریان واکنشگرها
- ۶۵..... ۴-۴-۸- بررسی اثر حجم تزریقی اسکورییک اسید
- ۶۷..... ۴-۴-۹- بررسی قدرت یونی
- ۶۹..... ۴-۴-۱۰- بررسی اثر دما
- ۷۱..... ۴-۵-۰- منحنی تنظیم
- ۷۳..... ۴-۶-۷- بررسی دقت و صحت و تشخیص روش
- ۷۵..... ۴-۷-۷- بررسی اثر مزاحمتها
- ۷۶..... ۴-۸-۸- اندازه گیری اسکورییک اسید در نمونه های حقیقی
- ۷۹..... ۴-۹-۹- بحث و نتیجه گیری
- ۷۹..... ۴-۹-۱- اکسیداسیون
- ۸۰..... ۴-۹-۲- بهینه کردن شرایط
- ۸۲..... ۴-۹-۳- منحنی کالیبراسیون
- ۸۲..... ۴-۹-۴- کاربرد روش
- ۸۳..... مراجع
- ۸۷..... چکیده لاتین

فهرست اشکال

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۳.....	شکل (۱-۱) ساختمان ۱- آسکوربیک اسید.....
۱۳.....	شکل (۱-۲) روشهای تجزیه شیمیائی الف) دستی ب) تجزیه گر کمربندی منقطع.....
۱۷.....	شکل (۲-۲) شمای پروفیل غلظتی آنالیت در لحظه تزریق در سمت چپ و خروجی آشکار ساز در سمت راست.....
۱۷.....	شکل (۳-۲) شمائی از یک پمپ پرستالتیک.....
۱۹.....	شکل (۴-۲) هندسه میکروراکتورهای متداول در FIA.....
۲۱.....	شکل (۵-۲) a) شمائی یک سیستم ساده برای اندازه گیری ضریب نفوذ.....
۲۴.....	شکل (۱-۳) شمائی از سیستم FIA استفاده شده در این پروژه.....
۲۶.....	شکل (۲-۳) طیف جذبی سیستم برومات-پیروگالول قرمز-روتیم (III) در زمانهای مختلف.....
۲۹.....	شکل (۳-۳) بررسی اثر pH بر تغییرات جذب.....
۳۱.....	شکل (۴-۳) بررسی اثر پیروگالول قرمز بر تغییرات جذب.....
۳۳.....	شکل (۵-۳) بررسی اثر غلظت برومات بر تغییرات جذب.....
۳۵.....	شکل (۶-۳) بررسی طول مسیر واکنش بر تغییرات جذب.....
۳۶.....	شکل (۷-۳) بررسی اثر سرعت جریان واکنشگرها بر تغییرات جذب.....
۳۸.....	شکل (۸-۳) بررسی اثر حجم تزریق بر تغییرات جذب.....
۴۰.....	شکل (۹-۳) بررسی اثر دما بر تغییرات جذب.....
۴۲.....	شکل (۱۰-۳) بررسی اثر قدرت یونی بر تغییرات جذب.....
۴۵.....	شکل (۱۱-۳) منحنی کالیبراسیون (اثر غلظت های مختلف روتیم بر تغییرات جذب).....
۵۳.....	شکل (۱-۴) سیستم FIA مورد استفاده در اندازه گیری اسکوربیک اسید.....
۵۵.....	شکل (۲-۴) بررسی اثر غلظت سولفوریک اسید بر تغییرات جذب.....
۵۷.....	شکل (۳-۴) بررسی اثر غلظت پتاسیم یدات بر تغییرات جذب.....
۵۹.....	شکل (۴-۴) بررسی اثر غلظت پیروگالول قرمز بر تغییرات جذب.....
۶۰.....	شکل (۵-۴) بررسی اثر غلظت یدات پتاسیم در غلظت بهینه رنگ بر تغییرات جذب.....
۶۲.....	شکل (۶-۴) بررسی اثر طول مسیر واکنش یدات با آسکوربیک اسید (RC _۱) بر تغییرات جذب.....
۶۴.....	شکل (۷-۴) بررسی طول مارپیچ واکنش یدات با پیروگالول قرمز (RC _۲) بر تغییرات جذب.....
۶۶.....	شکل (۸-۴) بررسی سرعت جریان واکنشگرها بر تغییرات جذب.....

- شکل (۹-۴) بررسی اثر حجم تزریق بر تغییرات جذب..... ۶۸
- شکل (۱۰-۴) بررسی اثر قدرت یونی بر تغییرات جذب..... ۷۰
- شکل (۱۱-۴) بررسی اثر دما بر تغییرات جذب..... ۷۲
- شکل (۱۲-۴) منحنی کالیبراسیون..... ۷۴

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۲۸.....	جدول (۱-۳) تاثیر pH بر کاهش جذب.....
۳۰.....	جدول (۲-۳) اثر غلظت پیروگالول قرمز بر کاهش جذب.....
۳۲.....	جدول (۳-۳) نتایج حاصل از بررسی غلظت برومات بر کاهش جذب.....
۳۴.....	جدول (۴-۳) نتایج حاصل از بررسی طول مسیر بر کاهش جذب.....
۳۴.....	جدول (۵-۳) تاثیر سرعت جریان بر کاهش جذب.....
۳۷.....	شکل (۶-۳) بررسی اثر حجم تزریق بر کاهش جذب.....
۳۹.....	جدول (۷-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر دما بر کاهش جذب.....
۴۱.....	جدول (۸-۳) نتایج حاصل از بررسی قدرت یونی.....
۴۳.....	جدول (۹-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر مزاحمت گونه های مختلف در اندازه گیری ۰/۲۰۰ ppm روتنیم (III).....
۴۴.....	جدول (۱۰-۳) تغییرات جذب بر حسب غلظت روتنیم در محدوده غلظتی ppm (۰/۰۰۸-۰/۵۰).....
۴۶.....	جدول (۱۱-۳) نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش.....
۴۷.....	جدول (۱۲-۳) نتایج حاصل از اندازه گیری روتنیم در نمونه های سنتزی با استفاده از روش پیشنهادی.....
۵۴.....	جدول (۱-۴) اثر غلظت سولفوریک اسید بر حساسیت.....
۵۶.....	جدول (۲-۴) اثر غلظت پتاسیم یدات بر حساسیت.....
۵۸.....	جدول (۳-۴) اثر غلظت پیروگالول قرمز بر حساسیت.....
۵۸.....	جدول (۴-۴) اثر غلظت پتاسیم یدات در غلظت بهینه پیروگالول قرمز.....
۶۱.....	جدول (۵-۴) بررسی طول ماریج واکنش یدات با اسید اسکوریک بر حساسیت (RC ₁).....
۶۳.....	جدول (۶-۴) بررسی طول ماریج واکنش یدات با پیروگالول قرمز بر حساسیت (RC ₂).....
۶۵.....	جدول (۷-۴) بررسی اثر سرعت جریان واکشگرها بر حساسیت.....
۶۷.....	جدول (۸-۴) بررسی اثر حجم تزریقی آسکوریک اسید بر حساسیت.....
۶۹.....	جدول (۹-۴) بررسی اثر قدرت یونی.....
۷۱.....	جدول (۱۰-۴) بررسی اثر دما بر حساسیت.....
۷۳.....	جدول (۱۱-۴) منحنی تنظیم.....
۷۳.....	جدول (۱۲-۴) نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش.....
۷۶.....	جدول (۱۳-۴) نتایج حاصل از بررسی مزاحمت گونه های مختلف در اندازه گیری اسید اسکوریک.....
۷۸.....	جدول (۱۴-۴) اندازه گیری ویتامین ث در قرص های ویتامین ث و قرص های مولتی ویتامین.....
۷۹.....	جدول (۱۵-۴) اندازه گیری اسکوریک اسید در آب پر تقال.....

چکیده

در قسمت اول این پروژه یک روش جدید کاتالیزوری تزریق در جریان پیوسته برای اندازه گیری روتنیم (III) بر اساس اثر کاتالیزوری آن روی اکسایش پیروگالول قرمز بوسیله برومات در $\text{pH} = 6.0$ ارائه شده است. واکنش به روش اسپکتروفوتومتری با اندازه گیری جذب رنگ در طول موج 540 نانومتر دنبال می شود. در شرایط بهینه روتنیم در ناحیه غلظتی $500 - 8$ نانوگرم بر میلی لیتر قابل اندازه گیری است. مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای ده اندازه گیری تکراری 80 و 400 نانوگرم روتنیم (III) بر میلی لیتر به ترتیب برابر 2.3% و 2.0% است. حد تشخیص 7 نانوگرم بر میلی لیتر است (با نسبت سیگنال به نویز برابر با 2). تاثیر متغیرهای غلظتی و دستگامی مطالعه و بهینه گردید. روش برای اندازه گیری روتنیم (III) در نمونه های سنتزی به کار گرفته شد.

در قسمت دوم اسکورییک اسید موجود در آب میوه و مواد دارویی به وسیله روش اسپکتروفوتومتری تزریق در جریان پیوسته اندازه گیری شد. روش بر اساس اثر باز دارندگی اسکورییک اسید بر اکسایش پیروگالول قرمز به وسیله یدات در محیط سولفوریک اسیدی می باشد. اثر متغیرهای غلظتی و دستگامی مورد بررسی قرار گرفت و بهینه شد. در شرایط بهینه منحنی درجه بندی در ناحیه $1000 - 400$ میکرومولار خطی است. سرعت نمونه گذاری 20 نمونه بر ساعت و حد تشخیص روش 20 میکرومولار می باشد. انحراف استاندارد نسبی برای ده اندازه گیری تکراری 8 و 50 میکرومولار اسکورییک اسید به ترتیب $3/4$ و $0/6$ درصد است. مزاحمت گونه های مختلف برای این اندازه گیری بررسی شد.

فصل اول

مقدمه

۱-۱ - اهمیت و کار بردها

۱-۱-۱ - روتنیم

روتنیم چهل و چهارمین عنصر جدول تناوبی است که در سال ۱۸۴۴ توسط کک لاس^۱ کشف شد و در سال ۱۸۲۸ جی و یازان^۲ روی رسوبات نامحلول پلاتین خام در محیط آبی مطالعاتی انجام داد و به این نتیجه رسید که این رسوبات شامل سه عنصر جدید پلورنیم، پولنیم و روتنیم می باشد. یکی از دلایل دیگر برای کشف این عنصر شباهت این با هم گروه های خودش می باشد [۱]. روتنیم، عنصری سخت و سفید است که به چهار شکل مختلف وجود دارد [۲] و دارای نقطه ذوب ۲۲۸۲ و نقطه جوش ۴۰۵۰ درجه سانتیگراد و آنالهی تبخیر بسیار بالا می باشد [۳].

این عنصر تحت تاثیر اسیدهای معدنی قرار نمی گیرد اما ترکیب آن با سدیم پراکسید می تواند به سدیم روتنات اکسید شود. روتنیم دارای ده سطح اکسایشی می باشد. روتنیم (VIII) پایداری کمتری نسبت به OsO_4 (VIII) دارد و هر دو بصورت RuO_4 و OsO_4 اکسید می شوند. هر دو تراکسید تشکیل شده از

روتیم و اسمیم بطور گزینشی از میان فلزات نجیب بوسیله روش تقطیر جدا می شوند [۴۵]. RuO_4 تنها ترکیب گزارش شده از Ru(VIII) است. Ru(VII) فقط به صورت یون پروتات گزارش شده است. ترکیبات کمتری برای Ru(VI) نسبت به Os(VI) گزارش شده است و Ru(V) تنها با ترکیب پنتا فلورید و تعدادی کمپلکس های فلورید گزارش شده است. Ru(IV) خیلی راحت از Os(IV) کاهیده می شود. Ru(III) پایدارترین حالت اکسایشی Ru است. Ru(II) شباهتهای یا Fe(II) دارد. سطوح اکسایشی پایین تر (-۲ و ۰ و +۱) بصورت کمپلکس های کربونیل، کربونیل هالیدها و فسفین می باشند [۶]. بطور کلی ساختار و خواص شیمیایی کمپلکس های تشکیل شده از Os و Ru بسیار شبیه می باشد [۸۷]. مهمترین کاربرد روتیم سخت نمودن پلاتین و پالادیم است. این عنصر دارای توان کاتالیزوری بسیار بالا است و در هیدروژن دار کردن ترکیبات بسیار کاربرد دارد [۳]. روتیم از نظر صنعتی بسیار مهم می باشد [۹-۱۱]. فعالیت ضد توموری روتیم نیز به خوبی شناخته شده است [۱۲ و ۱۳]. اخیرا نیز از روتیم و کمپلکسهای کلرید آن در اکسیداسیون کاتالیزوری تعدادی ترکیبات آلی استفاده شده است [۱۴ و ۱۵].

۱-۲-۱- اسکورییک اسید

نامهای دیگر اسکورییک اسید عبارتند از: ویتامین ث، هگزورونیک اسید و ویتامین ضد اسکوروبوت. اغلب حیوانات قادر به بیوسنتز ویتامین ث به مقدار کافی می باشند. استثنائات قابل ذکر شامل انسان، میمون ها، خوکچه هندی، بعضی انواع ماهی و بلبل مقعد سرخ می گردد [۱۶].

برای انسان روزانه سطح ۷۰ میلی گرم ویتامین ث سفارش شده است [۱۷]. در طول تاریخ تمدن بشر، حالات مختلف اسکوروبوت (بیماری ناشی از کمبود اسکورییک اسید) وجود داشته است. در خلال قرون وسطی، اسکوروبوت به عنوان یک بیماری بومی در شمال اروپا رایج بود. در سال ۱۷۵۲، لیند، یک پزشک نیروی دریایی انگلستان، دریافت که اسکوروبوت را می توان با لیمو معالجه کرد. سپس برای مبتلانشدن به اسکوروبوت، مصرف میوه مرکبات در میان ملوانان انگلیسی معمول گشت و به همین دلیل به آنها لقب ((لیمویی)) دادند [۱۸]. هولست و فرولیچ در سال ۱۹۰۷، اسکورییک را به طور آزمایشی ایجاد کردند. تا این زمان هیچ گونه تحقیقات جدی روی اسکورییک صورت نگرفت. بیست و یک سال بعد، زنت - جیورجی در دانشگاه کمبریج انگلستان، هگزورونیک اسید را از آب لیمو جدا کرد. در سال ۱۹۳۳ هاروت دانشمند انگلیسی، هگزورونیک اسید را مشخص کرد [۱۹] و ریجستین دانشمند سوئیسی آن را سنتز نمود. در همان سال، نام هگزورونیک اسید به اسکورییک اسید تغییر یافت [۲۰]. ویتامین ث در بافت های مختلف