

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

عنوان:

گونه‌شناسی و اندازه‌گیری سربیم (IV) با استفاده از ترکیب ۱و۴-دی‌آمینوآنتراکینون به روش  
اسپکتروفلورومتری

استاد راهنما:

دکتر محمدسعید حسینی بجد

استاد مشاور:

دکتر حیدر رئیسی

نگارش:

مریم زنگویی

بهمن ۹۱

کلیه مزایا اعم از چاپ و تکثیر، نسخه برداری، ترجمه، اقتباس و ... از پایان نامه  
کارشناسی ارشد برای دانشگاه بیرجند محفوظ می باشد.  
نقل مطالب با ذکر منبع بلامانع است.

تقدیم به ...

آن ماهی قرمز، در سوگ نوروز

در سرزمین خشک ترک خورده جفا

شیشه نازک دل را شکست، تا بذری آب بنوشد

و بروید.

ریشه در دل ضمیر و زمان زند، کویری آباد گردد،

لبی خشکیده و بسته و باز شود، چهره‌ای درمانده و

خسته لبخند زند، شمعی در گردباد، در شبی تار

تا سحر نفس بکشد

و دامن خود را با مروارید اشک

برای عروس خنده بیاراید

تقدیم به خاک، خاک نور، خاک زیتون،

خاک پاک شقایق، خاک سرخ سرخ لاله

و چنور

تقدیم به اطمینان بخش بی ادعا، تکیه گاه روزهای سختی، پدرم

تقدیم به آب، آب چشم چشمه زلال مادر

و تقدیم به ...

واژه‌های ناب زندگیم:

« یار » و دخترم « ماریا »

به نام آن که جان را فکرت آموخت

چگونه سپاس گزارم خدای را که مرا در طریق علم به پیش راند و بدین منزل رساند تا از منظری رفیع تر، عالم هستی را نظاره کنم.

کاش مرا آن زبان بود برای سپاس از تمامی رسولان طریقت علم، از سال‌های پر عصمت کودکی تا به امروز؛ آنان که به اعجاز عشق جاودانه، نامشان بر جریده عالم به یادگار خواهد ماند.

باین حال بر خود واجب می‌دانم من باب حدیث « من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق » گل‌واژه‌های سپاس و تقدیر را نثار پدر و مادر عزیزم که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان همه مهر، توانشان رفت تا به توانایی برسم، مویشان سپیدی گرفت تا رو سپید بمانم؛ تقدیم کنم. دستان پدرم را با احترام می‌بوسم و سر بر پاهای مادرم می‌سایم و از او که تمام عمر، با اعمال و رفتارش، کونوا دعاء الناس بغیر السننکم را به من آموخت، سپاسگذارم.

بال‌های تواضع را در برابر همسر گرامی‌ام که تعاونوا علی البر و التقوی را برایم معنی نمود و همه‌اش صبر بود و تحمل، می‌گشایم.

عرق شرمندگی را در برابر آرزوی زندگی و محراب دلم « ماریا » می‌ریزم که در حق او تقصیر و کوتاهی نمودم.

در برابر اساتید گرانقدرم زانوی ادب می‌زنم و از آن‌ها که عطش درونم را با باران علم و معرفت سیراب می‌کنند و با صبر و حوصله سؤالات ناشیانه‌ام را پاسخی ماهرانه می‌دهند، سپاسگذارم و بیش از همه آن‌ها از استاد زندگانیم دکتر محمدسعید حسینی‌بجد که با سعه‌صدر و رهنمودهای دلسوزانه مرا مورد لطف خود قرار داده و شخصیت علمی و اخلاقی ایشان الگوی زندگی‌ام گردیده است، کمال تشکر و قدردانی را دارم. خداوند ایشان را در دنیا و آخرت به رستگاری و فلاح برساند.

سزاوار است از استاد مشاور گرامی‌ام آقای دکتر حیدر رئیسی که وجود پر فیض‌شان مایه‌ی سرافرازی و عزت ماست، تشکر و قدردانی کنم.

از اساتید گرانقدر آقای دکتر ابراهیم قیامتی و آقای دکتر ناصری که در داوری و بازنگری این پایان‌نامه قبول زحمت نمودند، سپاسگذارم.

مراتب قدردانی خود را از تمامی اساتید ارجمند گروه شیمی ابراز می‌کنم.

از دوست عزیزم سرکار خانم علوی‌راد که در این دو سال صمیمانه مرا یاری کردند و از تمامی دوستان و همراهانم، همکلاسی‌های عزیزم و دانشجویان آزمایشگاه‌های شیمی تشکر می‌کنم.

## چکیده:

در این پژوهش روشی ساده و حساس برای گونه‌شناسی و اندازه‌گیری مقادیر اندک سریم(IV) در نمونه‌های شیشه با استفاده از ترکیب  $10^{-4}$  دی‌آمینوآنتراکینون مورد بررسی قرار گرفته است. اساس این روش بر پایه اکسایش ترکیب رنگی  $10^{-4}$  دی‌آمینوآنتراکینون حل شده در فاز آلی، توسط سریم(IV) موجود در شیشه در محیط اسیدی می‌باشد. به این ترتیب با اندازه‌گیری کاهش در مقدار شدت فلورسانس عامل رنگی با استفاده از روش اسپکتروفلورومتری (در طول موج تهییجی  $590$  نانومتر و طول موج نشری  $614$  نانومتر) به‌طور مستقیم غلظت سریم(IV) موجود در نمونه تعیین گردید. پارامترهای موثر بر روش از قبیل غلظت اسید، غلظت ترکیب  $10^{-4}$  دی-آمینوآنتراکینون، زمان تکان دادن و حجم فاز آبی جهت دستیابی به پاسخ مناسب بهینه‌سازی شدند. از بررسی مزاحمت آنیون‌ها و کاتیون‌هایی که به‌طور عمده در نمونه‌های شیشه موجود می‌باشند مشخص شد که، این یون‌ها بجز آنیون کروم(VI) مزاحمتی در پاسخ سیستم ایجاد نمی‌نمایند. مزاحمت کروم(VI) با تبدیل آن به کروم(III) توسط آهن(II) مرتفع گردید.

محدوده‌های دینامیکی برای اندازه‌گیری سریم(IV) به روش اسپکتروفلورومتری  $10^{-7}$  تا  $5/0 \times 10^{-6}$  مولار می‌باشد. حد تشخیص و تکرارپذیری اندازه‌گیری‌ها در این روش به ترتیب  $10^{-7}$  و  $2/0 \times 10^{-6}$  مولار و  $1\%$  به دست آمد. با استفاده از روش افزایش استاندارد راندمان بیش از  $90\%$  در تعیین مقدار گونه‌های سریم افزوده شده به نمونه‌های شیشه به دست آمد.

## فهرست مطالب

### فصل اول: سریم و اهمیت اندازه‌گیری آن

۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱	اهمیت اندازه‌گیری سریم	۲
۳-۱	تاریخچه سریم	۳
۴-۱	منابع سریم	۳
۵-۱	نگاهی به شیمی سریم	۴
۶-۱	خواص سریم	۵
۷-۱	ترکیبات سریم	۶
۸-۱	اثرات زیست محیطی سریم	۹
۹-۱	کاربردهای سریم	۱۰
۱۰-۱	روشهای جداسازی سریم	۱۱
۱۱-۱	روشهای اندازه‌گیری سریم	۱۳
۱۴	روش ۸- هیدروکسی کینولین	۱۴

### فصل دوم: شیمی ترکیبات آنتراکینون

۱-۲	مقدمه	۱۹
۲-۲	تاریخچه	۱۹
۳-۲	آنتراکینون‌ها	۱۹
۱-۳-۲	تولید صنعتی آنتراکینون	۲۰
۲-۳-۲	واکنش‌های آنتراکینون	۲۳
۱-۲-۳-۲	سولفوناسیون	۲۳
۲-۲-۳-۲	نیتراسیون	۲۳

- ۲۳..... ۳-۲-۳-۲ هالوژناسیون
- ۲۳..... ۴-۲-۳-۲ آمیناسیون
- ۲۴..... ۳-۳-۲ کاربردهای ترکیبات آنتراکینون
- ۲۴..... ۱-۳-۳-۲ در صنایع دارویی
- ۲۴..... ۲-۳-۳-۲ در صنایع رنگ
- ۲۶..... ۳-۳-۳-۲ در صنایع کاغذ سازی
- ۲۷..... ۴-۳-۳-۲ در تهیه آب اکسیژنه
- ۲۸..... ۵-۳-۳-۲ جلوگیری از خوردگی
- ۲۸..... ۶-۳-۳-۲ سایر کاربردها
- ۲۹..... ۴-۳-۲ آمینوآنتراکینون‌ها
- ۳۱..... ۵-۳-۲ روش‌های سنتز آمینوآنتراکینون‌ها
- ۳۱..... ۱-۵-۳-۲ از نیترو بنزن
- ۳۱..... ۲-۵-۳-۲ از فتالامید
- ۳۲..... ۳-۵-۳-۲ از فتالیک انیدرید و کلرو(یا برم) بنزن
- ۳۲..... ۴-۵-۳-۲ از آنتراکینون
- ۳۳..... ۵-۵-۳-۲ از آمین دار شدن آنتراکینون مونو کربوکسیلیک اسید
- ۳۳..... ۶-۵-۳-۲ از سدیم سولفونات آنتراکینون (جایگزینی گروه سولفونیک اسید)
- ۳۴..... ۷-۵-۳-۲ از آنتراکینون‌های هالوژن دار (جایگزینی گروه هالوژن)
- ۳۴..... ۸-۵-۳-۲ از آزیدو آنتراکینون‌ها
- ۳۴..... ۶-۳-۲ جداسازی کروماتوگرافی و پیوند پل هیدروژنی آمینوآنتراکینون‌ها
- ۳۵..... ۷-۳-۲ واکنش‌های آمینو آنتراکینون‌ها
- ۳۵..... ۱-۷-۳-۲ پروتون دار شدن
- ۳۵..... ۲-۷-۳-۲ آمین زدایی
- ۳۵..... ۳-۷-۳-۲ اکسیداسیون (اکسایش گروه  $\text{NH}_2$ )
- ۳۶..... ۴-۷-۳-۲ واکنش با ترکیبات هالو
- ۳۶..... با ۱-فلورو و ۲-دی نیترو بنزن
- ۳۶..... با ۹-کلرو آکریدین و ۳-دی کلرو-۷-متوکسی-۱-دی هیدرو آکریدین
- ۳۷..... ۵-۷-۳-۲ واکنش با آلکیل هالیدها



۳۷	..... واکنش با فرمالدهید و سیکلوپنتادیان.....
۳۷	..... واکنش با ایزوسیاناتها.....
۳۸	..... واکنش با آمونیوم تیوسیانات.....
۳۹	..... واکنش با سوکسینیک انیدرید.....
۳۹	..... واکنش با اسید کلریدها.....
۳۹	..... واکنش با هگزا دکانوئیل کلرید.....
۴۰	..... واکنش با اتیل کلروفورمات.....
۴۰	..... واکنش با کلرواستیل کلرید.....
۴۲	..... واکنش با برومواستیل کلرید.....
۴۲	..... واکنش با ۳و۵- دی نیتروبنزوئیل کلرید.....
۴۲	..... واکنش تراکمی نووناگل.....
۴۴	..... هالوژن دار شدن.....
۴۴	..... کلردار شدن.....
۴۴	..... یددار شدن.....
۴۴	..... ۱۳-۷-۳-۲ جانشینی نوکلئوفیلی.....
۴۴	..... واکنش های ۲و۲- اتیلن بیس (آنتراپیرازولون).....
۴۵	..... ۱۴-۷-۳-۲ جانشینی نور شیمیایی.....
۴۵	..... ۸-۳-۲ کاربردهای آمینو آنتراکینون ها.....
۴۵	..... ۱-۸-۳-۲ کاربردهای دارویی.....
۴۵	..... ۲-۸-۳-۲ کاربردهای مواد رنگی و رنگری.....
۴۸	..... ۳-۸-۳-۲ کاربردهای متفرقه.....
۴۸	..... ۹-۳-۲ مشخصات ترکیب ۱- آمینو آنتراکینون.....
۴۸	..... ۱-۹-۳-۲ خواص.....
۴۹	..... ۲-۹-۳-۲ روش تهیه.....
۴۹	..... ۳-۹-۳-۲ خالص سازی ترکیب.....
۴۹	..... ۴-۹-۳-۲ برخی واکنش های ۱- آمینو آنتراکینون.....
۴۹	..... الف- سولفوناسیون.....
۵۰	..... ب- هالوژناسیون.....

۵۰	ج- هیدروکسیداسیون
۵۰	۲-۳-۹-۵ کاربردها
۵۱	۲-۳-۱۰ مشخصات ترکیب ۲-آمینوآنتراکینون
۵۱	۲-۳-۱۰-۱ خواص
۵۱	۲-۳-۱۰-۲ روش تهیه
۵۱	- از آنتراکینون
۵۲	- از آنتراکینون-۲-سولفونات
۵۳	- از ۲-(۳-آمینوبنزوئیل)بنزوئیک اسید
۵۳	- از ۱ و ۲ و ۳ و ۴-تتراهیدرو-۲-هیدروکسی-۳-نیتروآنتراکینون
۵۴	۲-۳-۱۰-۳ کاربردها
۵۴	۲-۳-۱۰-۴ خالص سازی
۵۴	۲-۳-۱۱ مشخصات ۱ و ۴-دی آمینوآنتراکینون (1,4-DAAQ)
۵۴	۲-۳-۱۱-۱ خواص
۵۵	۲-۳-۱۱-۲ روش تهیه
۵۶	۲-۳-۱۱-۳ کاربردها

### فصل سوم: اندازه گیری سریم با استفاده از ترکیب ۱ و ۴-دی آمینوآنتراکینون

۵۸	۳-۱ مقدمه (مروری بر فلورسانس)
۶۶	۳-۲ هدف تحقیق
۶۶	۳-۳ بخش تجربی
۶۶	۳-۳-۱ مواد و محلول های مورد نیاز
۶۷	۳-۳-۲ تهیه محلول های مورد نیاز
۶۷	۳-۳-۳ وسایل و دستگاه های مورد نیاز
۶۷	۳-۳-۴ روش آزمایش
۶۸	۳-۳-۵ بررسی مقدماتی
۷۰	۳-۳-۵-۱ تعیین خصوصیات ساختمانی محصول واکنش
۷۲	۳-۳-۶ بهینه سازی

۷۲.....	۱-۶-۳-۳ بهینه‌سازی غلظت اسید
۷۳.....	۲-۶-۳-۳ بهینه‌سازی زمان تکان خوردن
۷۴.....	۳-۶-۳-۳ بهینه‌سازی حجم فاز آبی
۷۵.....	۴-۶-۳-۳ بهینه‌سازی غلظت فاز آلی
۷۶.....	۷-۳-۳ رسم منحنی استاندارد و تعیین محدوده خطی بودن.....
۷۷.....	۸-۳-۳ بررسی تکرارپذیری روش
۷۷.....	۹-۳-۳ تعیین حد تشخیص روش
۷۸.....	۱۰-۳-۳ بررسی مزاحمت‌ها
۷۹.....	۱۱-۳-۳ اندازه‌گیری سریم(IV) در نمونه‌های حقیقی.....
۸۱.....	۴-۳ نتیجه‌گیری
۸۱.....	۵-۳ پیشنهادات

۸۲..... پیوست

۸۶..... مراجع

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲ ساختار آنتراکینون ..... ۲۰
- شکل ۲-۲ فرآیندهای تولید آنتراکینون ..... ۲۲
- شکل ۳-۲ مکانیسم تولید آلیزارین ..... ۲۵
- شکل ۴-۲ تهیه دی‌آمینوآنتراکینون ..... ۲۶
- شکل ۵-۲ تهیه آب اکسیژنه به کمک آنتراکینون ..... ۲۷
- شکل ۶-۲ ساختار چند مشتق اسیدچرب آنتراکینون ..... ۲۸
- شکل ۷-۲ مکانیزم سنتز ۲-آمینوآنتراکینون از نیتروبنزن ..... ۳۱
- شکل ۸-۲ مکانیزم سنتز ۲-آمینوآنتراکینون از فتالامید ..... ۳۲
- شکل ۹-۲ محصول‌های واکنش نوری ۹ و ۱۰-آنتراکینون با پیریدین ..... ۳۳
- شکل ۱۰-۲ اکسایش آمین‌های آروماتیک ..... ۳۵
- شکل ۱۱-۲ اکسایش آمین‌های آلیفاتیک ..... ۳۵
- شکل ۱۲-۲ سنتز ۱ و ۲-دی‌آمینوآنتراکینون از ۲-آمینوآنتراکینون ..... ۳۶
- شکل ۱۳-۲ مکانیزم واکنش ۲-آمینوآنتراکینون با ۹-کلروآکریدین و ۳ و ۹-دی‌کلرو-۷-متوکسی-۱ و ۴-دی‌هیدروآکریدین ..... ۳۷
- شکل ۱۴-۲ سنتز N-substituted-N-benzothiazole تیوره ..... ۳۸
- شکل ۱۵-۲ سنتز بیس-تیواوره ..... ۳۸
- شکل ۱۶-۲ سنتز آمینوتیازول ..... ۳۸
- شکل ۱۷-۲ سنتز آمیدهای جانشین‌شده‌ی آنتراکینون سوکسینامیک‌اسید ..... ۳۹
- شکل ۱۸-۲ مکانیزم واکنش ۲-آمینوآنتراکینون با اتیل کلروفرمات ..... ۴۰
- شکل ۱۹-۲ مکانیزم واکنش ۲-آمینوآنتراکینون با کلرواستیل کلرید ..... ۴۱
- شکل ۲۰-۲ مکانیزم واکنش ۲-آمینوآنتراکینون با ۵-دی‌نیتروبنزوئیل کلرید ..... ۴۲
- شکل ۲۱-۲ سنتز آنتراسن-۹ و ۱۰-دی‌ان‌های استخلاف‌دهنده ..... ۴۳
- شکل ۲۲-۲ محصولات آنتراکینون‌های استخلاف‌دهنده با مالونیتریل ..... ۴۳
- شکل ۲۳-۲ مکانیزم واکنش جانشینی نوکلئوفیلی ۲ و ۲'-اتیلن‌بیس(آنتراپیرازولون) ..... ۴۴
- شکل ۲۴-۲ ساختار رنگ‌های مستقیم آنتراکینونی ..... ۴۶

- شکل ۲-۲۵ ساختار  $N^7, N^2$ -بیس (۹ و ۱۰-دی اکسو-۹ و ۱۰-دی هیدروآنتراسن-۲-یل)-۳-هیدروکسی-  
 نفتالن-۲ و ۷-دی کربوکسامید..... ۴۶
- شکل ۲-۲۶ ساختار ۲-(m- تولیل پتو کربامیدو) آنتراکینون ..... ۴۷
- شکل ۲-۲۷ ساختار n-آلکیل آمین آنتراکینون ها ..... ۴۷
- شکل ۲-۲۸ ساختار ۱-آمینو آنتراکینون ..... ۴۸
- شکل ۲-۲۹ مکانیزم تهیه ۱-آمینو آنتراکینون ..... ۴۹
- شکل ۲-۳۰ ساختار ۲-آمینو آنتراکینون ..... ۵۱
- شکل ۲-۳۱ مکانیزم تهیه ۲-آمینو آنتراکینون از آنتراکینون ..... ۵۲
- شکل ۲-۳۲ ساختار آنتراکینون-۲-سولفونات ..... ۵۳
- شکل ۲-۳۳ مکانیزم تهیه ۱-آمینو آنتراکینون و ۲-آمینو آنتراکینون از ۲-(۳-آمینوبنزوئیل)بنزوئیک-  
 اسید ..... ۵۳
- شکل ۲-۳۴ ساختار ۱ و ۲ و ۳ و ۴-تترا هیدرو-۲-هیدروکسی-۳-نیتر و آنتراکینون ..... ۵۳
- شکل ۲-۳۵ ساختار ۱ و ۴-دی آمینو آنتراکینون ..... ۵۴
- شکل ۲-۳۶ روش تهیه ۱ و ۴-دی آمینو آنتراکینون ..... ۵۵
- شکل ۳-۱ نمودار جابلونسکی و طیف ها ..... ۵۹
- شکل ۳-۲ طیف های برانگیختگی و نشری فلوروفور ..... ۶۱
- شکل ۳-۳ اسپکتروفتومتر فلورسانس ..... ۶۱
- شکل ۳-۴ طیف تهییجی (طول موج ۵۹۱ نانومتر) و نشری (طول موج ۶۱۴ نانومتر) مربوط به شاهد و  
 نمونه ها با غلظت سریم سولفات ( $A=1 \times 10^{-7}$ ,  $B=3 \times 10^{-6}$ ,  $C=4 \times 10^{-6}$ ) ..... ۶۴
- شکل ۳-۵ طیف IR مربوط به ترکیب ۱ و ۴-دی آمینو آنتراکینون ..... ۷۱
- شکل ۳-۶ طیف IR مربوط به محصول واکنش ..... ۷۱
- شکل ۳-۷ نمودار بهینه سازی غلظت اسید ..... ۷۲
- شکل ۳-۸ نمودار بهینه سازی زمان تکان خوردن .. ..... ۷۳
- شکل ۳-۹ نمودار بهینه سازی حجم فاز آبی ..... ۷۴
- شکل ۳-۱۰ نمودار بهینه سازی غلظت فاز آلی ..... ۷۵
- شکل ۳-۱۱ نمودار منحنی استاندارد اندازه گیری سریم ..... ۷۶

## فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱ خواص فیزیکی ترکیبات معروف سریم(+۴) ..... ۷
- جدول ۲-۱ خواص فیزیکی ترکیبات معروف سریم(+۳) ..... ۸
- جدول ۱-۲ نقاط ذوب آمینو آنتراکینون‌ها ..... ۳۰
- جدول ۱-۳ خاموش‌کننده‌های فلوئورسانس... ..... ۶۵
- جدول ۲-۳ داده‌های مربوط به حد تشخیص ..... ۷۸
- جدول ۳-۳ بررسی اثر مزاحمت‌ها با غلظت صد برابر سریم(+۴) ..... ۷۹
- جدول ۴-۳ ترکیبات موجود در سه نوع شیشه ..... ۸۰
- جدول ۵-۳ داده‌های مربوط به اندازه‌گیری سریم در نمونه‌های حقیقی ..... ۸۱
- جدول پ-۱ داده‌های مربوط به بهینه‌سازی غلظت اسیدسولفوریک ..... ۸۳
- جدول پ-۲ داده‌های مربوط به بهینه‌سازی مدت‌زمان تکان خوردن ..... ۸۳
- جدول پ-۳ داده‌های مربوط به بهینه‌سازی حجم فاز آبی ..... ۸۴
- جدول پ-۴ داده‌های مربوط به بهینه‌سازی غلظت فاز آلی ..... ۸۴
- جدول پ-۵ داده‌های مربوط به رسم منحنی استاندارد اندازه‌گیری سریم ..... ۸۵

## فصل اول:

# سریع و اهمیت اندازه‌گیری آن

از آنجا که ترکیبات خاک‌های کمیاب و از جمله ترکیبات سریم<sup>۱</sup> در فراورده‌های صنعتی بسیاری استفاده می‌شوند لذا دانستن برخی اطلاعات در مورد خواص، اهمیت اندازه‌گیری سریم، کاربردهای آن و روش‌های گزارش شده مختلف برای اندازه‌گیری آن حائز اهمیت است که بطور اجمال در این فصل توضیح داده می‌شود.

## ۱-۲ اهمیت اندازه‌گیری سریم :

عناصر گروه خاک‌های کمیاب بطور گسترده‌ای در فراورده‌های صنعتی مثل ابزار فلورسنت، مواد مغناطیس و آلیاژها (برای بالا بردن مقاوت الکتریکی آنها) استفاده می‌شوند.

سریم و دیگر عناصر خاک‌های نادر به عنوان کاتالیزور کراکینگ گازولین، ترکیبات پولیش، قوس‌های کربن و در صنایع آهن و استیل برای خارج کردن سولفور، کربن و عناصر الکترون‌گاتیو دیگر از آهن و استیل استفاده می‌شوند. همچنین برای بهبود کیفیت اپتیکی کریستال‌های پتاسیم هیدروژن فسفات که در مقیاس زیاد به‌عنوان مواد پایه اپتیکی در مهندسی لیزر مورد استفاده قرار می‌گیرند، ترکیبات خاک-های نادر و از جمله ترکیبات سریم به آنها افزوده می‌شود [۱]. سریم در شیشه‌های سیلیکات به‌عنوان معرف برای سخت‌گردانی تابش<sup>۲</sup>، حساس‌کننده نوری<sup>۳</sup>، محافظ UV<sup>۴</sup> و رنگ‌زدایی<sup>۵</sup> توجه زیادی به خود جلب کرده است [۲-۴].

از این‌رو اهمیت اندازه‌گیری و گونه‌شناسی سریم با استفاده از روش‌های کارا ضروری به‌نظر می‌رسد.

---

<sup>1</sup> Cerium

<sup>2</sup> radiation hardening

<sup>3</sup> photo-sensitizing

<sup>4</sup> UV protection

<sup>5</sup> decoloration



### ۳-۱ تاریخچه سریم :

سریم اولین بار در سال ۱۸۰۳ توسط کلپرت<sup>۱</sup>، برزیلیوس<sup>۲</sup> و هیسنگر<sup>۳</sup> دانشمندان سوئدی و آلمانی کشف شد. سریم در سال ۱۸۷۵ توسط نورتون<sup>۴</sup> و هیل برند<sup>۵</sup> تهیه شد. این فلز فراوانترین فلز خاک‌های کمیاب می‌باشد (Hedrick, 2004).

### ۴-۱ منابع سریم :

سریم در تعدادی از سنگ‌های معدنی مثل آلانیت<sup>۶</sup>، مونازیت<sup>۷</sup>، بستنازیت<sup>۸</sup>، سیریت<sup>۹</sup> و ساماسکیت<sup>۱۰</sup> و سنگ‌های سیلیکات<sup>۱۱</sup> یافت می‌شود که مونازیت و بستنازیت مهمترین منابع سریم محسوب می‌شوند [۵]. فرمول ماده معدنی مونازیت به صورت  $(Ce, La, Nd, Th)PO_4$  است که شامل  $ThO_2$  ۵/۹۰٪،  $U_3O_8$  ۰/۴۴٪،  $Ce_2O_3$  ۲۶/۵۵٪،  $RE_2O_3$  ۳۴/۳۵٪ سایر عناصر خاکی کمیاب به صورت است (Osman, 1998). بستنازیت شامل ۵۰٪ سریم،  $(Th)$  ۰/۲-۰/۳٪ توریم و ۸-۱۰٪ فلورین (F) است [۶].

رسوب‌های مونازیت به مقدار زیادی در سواحل هند و سنگ‌های دریا‌های برزیل یافت می‌شود. همچنین رسوب‌های آلانیت و بستنازیت در آمریکا به‌عنوان منابع مهم سریم، توریم<sup>۱۲</sup> و دیگر فلزات کمیاب محسوب می‌شوند.

سریم فلزی به روش‌های احیای متالوترمیک<sup>۱۳</sup> مثل احیای فلئوریدسریم توسط کلسیم و یا الکترولیز کلریدسریم یا هالیدهای دیگر سریم تهیه می‌شود. با استفاده از روش‌های متالوترمیک، سریم با درجه خلوص بسیار بالا تهیه می‌شود.

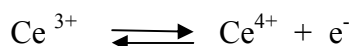
---

<sup>1</sup> Klaproth  
<sup>2</sup> Berzelius  
<sup>3</sup> Hisinger  
<sup>4</sup> Norton  
<sup>5</sup> Hillebrand  
<sup>6</sup> Alanite  
<sup>7</sup> Monazite  
<sup>8</sup> Bastnasite  
<sup>9</sup> Cerite  
<sup>10</sup> Samaskite  
<sup>11</sup> Silicat rocks  
<sup>12</sup> Thorium  
<sup>13</sup> Metallotermic

## ۱-۵ نگاهی به شیمی سریم:

عنصر سریم (Ce) با وزن اتمی ۱۴۰/۱۱۵ و عدد اتمی ۵۸ ارزان‌ترین، فراوان‌ترین و پرکاربردترین فلزات خاک‌های کمیاب است که حدود ۰/۰۰۴۶٪ پوسته زمین را تشکیل می‌دهد [۷] و دارای نقطه ذوب °C ۷۹۸ و نقطه جوش °C ۳۴۲۶ می‌باشد.

سریم به خاطر داشتن ساختار الکترونی متغییر مورد توجه خاصی می‌باشد. انرژی تراز داخلی ۴f آن مشابه انرژی تراز ظرفیت یا ترازهای خارجی آن است و تنها انرژی اندکی لازم است تا این ترازها توسط الکترون اشغال شوند. این امر باعث داشتن دو حالت اکسایش برای سریم شده است؛ ۳+ (cerous) و ۴+ (ceric). ترکیبات سرو از پایداری بیشتری و ترکیبات سربک از قدرت اکسیداسیونی بالایی برخوردارند. Ce(III) به‌عنوان دهنده الکترون به کار می‌رود، چون یک الکترون بیشتر از تراز ۵p دارد. توانایی دادن الکترون یون با ظرفیت پایین‌تر، تهییج الکترون از لایه ۴f به ۵d را سهولت می‌بخشد. از طرف دیگر، توانایی پذیرش الکترون یون‌های با ظرفیت بالاتر انتقال بار (CT) از لیگاندها به یون‌های خاکی کمیاب (RE) را مطلوب می‌سازد. بنابراین، در نتیجه هم انتقالات ۴f-۵d در Ce(III) و هم انتقالات CT در Ce(IV)، یون‌های سریم بر خلاف یون‌های RE که تمایل به اکسایش و کاهش ندارند، خواص جذب UV شدید در شیشه‌ها دارند [۸]. پتانسیل اکسایش برای واکنش زیر



به ماهیت محیط واکنش بستگی دارد و لذا مقادیر متفاوتی برای  $E^0$  گزارش شده است (از ۱/۲۸- تا ۱/۷۰- ولت) [۹].

مشخص شده است که وقتی سریم تحت فشار یا دمای پایین قرار گیرد، حجم آن حدود ۱۰٪ تغییر می‌کند. در ضمن ظرفیت سریم زمانی که سرد شود یا تحت فشار قرار گیرد از ۳ به ۴ تغییر می‌کند. رفتار سریم در دماهای پایین پیچیده است به طوری که چهار آلوتروپ از آن وجود دارد، سریم در دمای اتاق و فشار جو به صورت سریم  $\gamma$  موجود است و هنگامی که آن را تا °C ۱۶- سرد می‌کنیم سریم  $\gamma$  به سریم  $\beta$  تبدیل می‌شود و سریم  $\gamma$  باقی‌مانده وقتی تا °C ۱۷۲- سرد می‌شود به سریم  $\alpha$  تبدیل می‌شود و در دمای °C ۲۶۹- این تبدیلات کامل می‌شود. سریم  $\delta$  فقط در دماهای بالاتر از °C ۷۲۶ موجود است [۱۰، ۱۱].

مزایای استفاده از یون سربک به عنوان یک عامل اکسنده عبارت است از:

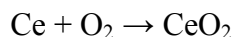
الف) بر اثر کاهش، فقط به یک حالت اکسایش (cerous) می‌رسد و مقدار پتانسیل کاهش آن زیاد است.

ب) اکسندهای بسیار قوی است و قدرت اکسندگی آن به محیط واکنش بستگی دارد.  
 ج) اکسایش آن در یک مرحله انجام می‌شود.  
 د) محلول‌های اسیدی آن بسیار پایدارند، لذا محلول‌های اسیدی آن را در زمان بسیار طولانی بدون تغییر غلظت می‌توان استفاده کرد.  
 ه) محلول‌های غلیظ آن را حتی در حضور آنیون کلرید می‌توان به کار برد. تنها در حالت جوش، کلرید اکسید می‌شود.  
 و) زوج اکسایشی-کاهشی  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  باعث جابجایی اکسید سریم میان دو اکسید  $CeO_2$  و  $Ce_2O_3$  تحت شرایط اکسایش-کاهش می‌شود [۱۲، ۱۳].

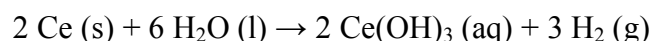
این امتیازها باعث شده که یون سریم(IV) واکنشگری شناخته شده و کارآمد برای اکسایش بسیاری از گروه‌های عاملی در سنتز ترکیبات آلی و در شیمی فلزات واسطه باشد. این واکنشگر در نوآرایی یا تبدیل برخی از گروه‌های عاملی نیز شرکت می‌کند و در تمام این واکنش‌ها از امتیازهایی از جمله شرایط ملایم واکنش، سرعت تبدیل بالا و سهولت استحصال (work-up) نیز برخوردار است [۱۴].

## ۱-۶ خواص سریم:

سریم یک فلز با رنگ خاکستری شفاف شبیه آهن می‌باشد، اما برخلاف آهن این فلز چکش‌خوار و انعطاف‌پذیر نیست. در بین عناصر خاکی کمیاب، تنها اروپیم<sup>۱</sup> واکنش‌پذیرتر از سریم است. در صورت خراش نوع خالص این فلز با چاقو به‌کندی در هوا تیره می‌شود و به‌سرعت در دمای  $150^\circ C$  می‌سوزد و به سریم(IV) اکسید تبدیل می‌شود

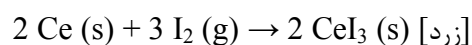
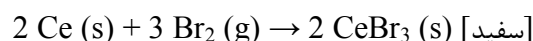
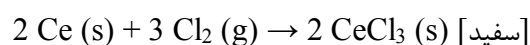
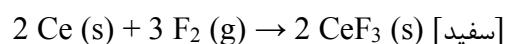


سریم کاملاً الکتروپوزیو است و با آب سرد به‌کندی و با آب داغ به‌سرعت واکنش داده و سریم-هیدروکسید تشکیل می‌شود.

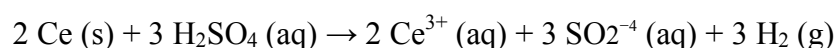


فلز سریم با همه هالوژن‌ها واکنش می‌دهد.

<sup>۱</sup> Europium



سریم به سرعت در اسیدسولفوریک رقیق حل شده و محلول حاوی یون‌های سریم(III) رنگی تشکیل می‌شود که یون‌های سریم(III) به صورت کمپلکس  $[\text{Ce}(\text{OH}_2)_9]^{+3}$  در محلول وجود دارد.



نمک‌های سریک ( $\text{Ce}^{4+}$ ) قرمز، نارنجی یا زرد فام (در محیط اسید سولفوریک یا اسید نیتریک) هستند و علت آن وجود برهمکنش‌های انتقال بار است. در حالی که نمک‌های سرو ( $\text{Ce}^{3+}$ ) معمولاً سفیدند [۱۸-۱۵]. محلولهای قلیایی و اسیدی فلز را شدیداً تخریب می‌کنند.

سریم(III) خواص شیمیایی شبیه سایر لانتانیدهای سه‌والانسی دیگر دارد.

سریم(IV)، توریم، زیرکونیم<sup>۱</sup> و اورانیوم<sup>۲</sup> (IV) در خیلی از خواص شیمیایی شبیه به هم هستند اما سریم(IV) یک اکسیدانت قوی است.

$\text{Ce}(\text{OH})_3$  سفیدرنگ در PH برابر ۷/۵ رسوب می‌دهد در حالی که  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  زردرنگ در PH برابر ۱/۰ رسوب می‌کند. هیچ‌کدام از ئیدروکسیدها خاصیت آمفوتری ندارند.

سریم(III) می‌تواند در محیط اسیدی با بسیموتات، اکسید نقره (II)، پرسولفات (در حضور  $\text{Ag}^+$ ) یا برمات (در حضور اسید نیتریک ۹m) اکسید شود.

## ۷-۱ ترکیبات سریم:

متداولترین ترکیب سریم، سریم‌اکسید ( $\text{CeO}_2$ ) است. جدول‌های (۱-۱) و (۲-۱) خواص فیزیکی سایر ترکیبات معروف سریم را نشان می‌دهد.

<sup>1</sup> Zirconium

<sup>2</sup> Uranium