



کارشناسی ارشد شیمی (تجزیه)

مطالعه اسپکتروفوتومتری ثابتهای تشکیل کمپلکس یونهای Ag^+ و Cu^{2+} ، Hg^{2+} با ترکیب بیس (۴-آمینو-۱،۲،۴-تریآزول پیریدیل سولفونیل) اتان و استخراج نقطه ابری برای پیش تغلیظ مقادیر فراناچیز مس

توسط:

سیده فاطمه میرسالاری

استاد راهنما:

دکتر غلامحسن عظیمی

استاد مشاور:

دکتر محمد رضا سنگی

دانشگاه اراک

تیر ۸۹

چکیده

در بخش اول ، مطالعه اسپکتروفوتومتری جهت بررسی ثابتهای تشکیل کمپلکس یونهای Cu^{2+} ، Hg^{2+} و Ag^+ با ترکیب تازه سنتز شده بیس (۴-آمینو-۱،۲،۴-تری آزول پیریدیل سولفونیل) اتان (به عنوان لیگاند) در محیط اتانول انجام گردیده است. استوکیومتری و ثابت تشکیل این کمپلکسها در ناحیه UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تشخیص بهتر مدلها از هدایت سنجی نیز کمک گرفته شد. محاسبه نتایج با استفاده از برنامههای بر مبنای روش تحلیل بر اساس مدل در محیط Matlab انجام پذیرفت. پروفایلهای غلظتی و طیفی برای گونههای مختلف محاسبه شدند. انتخاب مدل شیمیایی برای هر تعادل، بر مبنای پروفایلهای غلظتی و طیفی و خطای باقیمانده حاصل از برنامه، و نیز دانش ما درباره توانایی تشکیل کمپلکس این ترکیب به عنوان لیگاند صورت گرفت. استوکیومتری یونهای Cu^{2+} و Hg^{2+} با ترکیب ذکر شده به صورت ۱:۱، ۱:۲ و ۲:۱ و یون Ag^+ بصورت ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳ گزارش شدند. یون Hg^{2+} کمپلکس قویتری نسبت به دو کاتیون دیگر ایجاد کرد.

در بخش دوم، تکنیک استخراج نقطه ابری برای پیش تغلیظ یون مس پس از تشکیل کمپلکس با ترکیب تازه سنتز شده بیس (۴-آمینو-۱،۲،۴-تری آزول پیریدیل سولفونیل) اتان و در حضور تریتون X-114 به عنوان سورفکتانت انجام شد. سپس اندازهگیری با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی کوره گرافیتی صورت گرفت. پارامترهای مؤثر بر استخراج مانند pH محلول آبی ، غلظت لیگاند ، مقدار سورفکتانت، دما و زمان حمام ، سرعت و زمان سانتریفیوژ بررسی شدند. تحت شرایط بهینه منحنی کالیبراسیون در محدوده $1 - 20 \mu\text{g L}^{-1}$ بصورت خطی و با ضریب تعیین 0.998 گزارش شد. حد تشخیص $0.04 \mu\text{g L}^{-1}$ و دقت نسبی روش برای ۶ اندازه گیری تکرار شده از غلظت $10 \mu\text{g L}^{-1}$ مس، برابر $2/1$ ٪ بدست آمد. در این کار فاکتور غنی سازی $16/52$ حاصل شد. این روش به طور موفقیت آمیزی برای تعیین مس در نمونه آبهای طبیعی بکار برده شد.

فهرست مطالب

عناوین

صفحه

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱	
۳	۱-۱ فلزات سنگین
۳	۱-۱-۱ جیوه
۴	۲-۱-۱ مس
۵	۳-۱-۱ نقره
۵	۲-۱ تریآزولها
۷	۳-۱ لزوم مطالعه ثابتهای تشکیل کمپلکسها
۷	۴-۱ روشهای تعیین ثابتهای تشکیل کمپلکسها
۸	۵-۱ تعیین ثابتهای تشکیل کمپلکسها به روش پردازش رایانه‌های داده‌های اسپکتروفوتومتری
۹	۱-۵-۱ تعریف کمومتری کس
۹	۲-۵-۱ تحلیل بر اساس مدل
۱۰	۳-۵-۱ داده‌ها
۱۱	۴-۵-۱ مدل
۱۱	۵-۵-۱ پارامترها
۱۲	۶-۵-۱ پروفایل غلظتی
۱۳	۷-۵-۱ برازش
۱۴	۱-۷-۵-۱ الگوریتم نیوتن-گوس
۱۶	۲-۷-۵-۱ الگوریتم نیوتن-رافسون
۱۸	۶-۱ سورفکتانتها
۱۸	۷-۱ استخراج نقطه ابری
۱۹	۸-۱ تقسیم بندی سورفکتانتها
۱۹	۱-۸-۱ سورفکتانتهای آنیونی
۲۰	۲-۸-۱ سورفکتانتهای کاتیونی
۲۰	۳-۸-۱ سورفکتانتهای غیر یونی
۲۱	۴-۸-۱ سورفکتانتهای زوج یونی
۲۱	۹-۱ مقدمهای بر استخراج
۲۲	۱۰-۱ نحوه عملکرد سیستمهای مایسلی
۲۴	۱۱-۱ مزایای روش استخراج نقطه ابری

فصل دوم: تاریخچه

۲۵	
۲۷	۱-۲ مروری بر مطالعات تشکیل کمپلکس ترکیبات ۴,۲,۱-تریآزول
۳۶	۲-۲ مروری بر روشهای اندازهگیری مس پس از استخراج در نقطه ابری
۳۶	۱-۲-۲ جذب اتمی کوره گرافیتی
۳۶	۲-۲-۲ جذب اتمی شعله
۴۰	۳-۲-۲ اسپکتروفوتومتری
۴۲	۴-۲-۲ اسپکتروسکوپی نشر نوری با پلاسمای جفت شده القایی
۴۳	۵-۲-۲ اسپکتروفلوریمتری
۴۳	۶-۲-۲ الکتروفورز موئینهای

فصل سوم: عملیات تجربی

۴۵	
۴۷	۱-۳ بخش اول: تعیین اسپکتروفوتومتری ثابتهای تشکیل کمپلکس یونهای Cu^{2+} , Hg^{2+} و Ag^+ با ترکیب بیس (۴-آمینو-۱,۲,۴-تریآزول پیریدیل سولفونیل) اتان
۴۷	۱-۱-۳ مواد شیمیایی
۴۷	۱-۱-۱-۳ ترکیبات مورد مطالعه
۴۸	۲-۱-۱-۳ سایر واکنشگرها
۴۹	۲-۱-۳ دستگاهها و نرم افزار مورد استفاده
۴۹	۳-۱-۳ روش کار
۴۹	۱-۳-۱-۳ انتخاب حلال مناسب برای لیگاند
۵۰	۲-۳-۱-۳ تیتراسیون اسپکتروفوتومتری لیگاند بیس (۴-آمینو-۱,۲,۴-تریآزول پیریدیل سولفونیل) اتان با یون فلزات Cu^{2+} , Hg^{2+} و Ag^+
۵۰	۳-۳-۱-۳ تیتراسیون هدایتسنجی لیگاند بیس (۴-آمینو-۱,۲,۴-تریآزول پیریدیل سولفونیل) اتان با یون فلزات Cu^{2+} , Hg^{2+} و Ag^+
۵۱	۲-۳ بخش دوم: استخراج نقطه ابری برای پیش تغلیظ مقادیر فرا ناچیز مس
۵۱	۱-۲-۳ تهیه محلولهای استاندارد
۵۱	۲-۲-۳ دستگاهها
۵۲	۳-۲-۳ روش کار استخراج نقطه ابری

فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری

۵۵

- ۵۷ ۱-۴ بخش اول : نتایج مطالعه اسپکتروفوتومتری ثابتهای تشکیل کمپلکس یونهای Hg^{2+} ، Cu^{2+} و Ag^+ با ترکیب بیس (۴-آمینو-۱،۲،۴-تریازول پیریدیل سولفونیل) اتان
- ۵۷ ۱-۴-۱ طیفهای جذبی حاصل از تیتراسیونهای اسپکتروفوتومتری
- ۶۰ ۱-۴-۲ نمودارهای نسبت مولی-هدایت حاصل از تیتراسیونهای هدایتسنجی
- ۶۲ ۱-۴-۳ نتایج محاسبه ثابت تشکیل کمپلکسها
- ۶۲ ۱-۴-۳-۱ مکانیسم محاسبه ثابت تشکیل کمپلکسها توسط روش تحلیل بر اساس مدل
- ۶۶ ۱-۴-۳-۲ پروفایلهای غلظتی و طیفی
- ۶۹ ۱-۴-۳-۳ نتایج حاصل از برنامه
- ۷۰ ۱-۴-۴ بحث و بررسی
- ۷۰ ۱-۴-۴-۱ بررسی سایتهای درگیر در تشکیل کمپلکس
- ۷۲ ۲-۴ بخش دوم : نتایج استخراج نقطه ابری برای پیش تغلیظ مقادیر فرا ناچیز مس
- ۷۲ ۱-۲-۴ تعیین گستره خطی دستگاه جذب اتمی کوره
- ۷۲ ۲-۲-۴ بررسی پارامترها و بهینهسازی عوامل مؤثر بر استخراج مس
- ۷۳ ۱-۲-۲-۴ بهینهسازی pH
- ۷۴ ۲-۲-۲-۴ بهینهسازی غلظت لیگاند
- ۷۶ ۳-۲-۲-۴ بهینهسازی غلظت تریتون X-114
- ۷۸ ۴-۲-۲-۴ بهینهسازی دما
- ۷۹ ۵-۲-۲-۴ بهینهسازی زمان حمام
- ۸۱ ۶-۲-۲-۴ بهینهسازی زمان سانتریفیوژ
- ۸۲ ۷-۲-۲-۴ بهینهسازی سرعت چرخش سانتریفیوژ
- ۸۴ ۳-۲-۴ شرایط بهینه
- ۸۴ ۴-۲-۴ ارقام شایستگی روش
- ۸۴ ۱-۴-۲-۴ منحنی کالیبراسیون
- ۸۵ ۲-۴-۲-۴ حد تشخیص
- ۸۶ ۳-۴-۲-۴ انحراف استاندارد نسبی
- ۸۶ ۴-۴-۲-۴ فاکتور غنی سازی
- ۸۷ ۵-۲-۴ بررسی مزاحمتها
- ۸۸ ۶-۲-۴ اندازهگیری مس در نمونههای حقیقی
- ۸۹ ۷-۲-۴ نتیجهگیری
- ۷۲ ۲-۴ بخش دوم : نتایج استخراج نقطه ابری برای پیش تغلیظ مقادیر فرا ناچیز مس
- ۷۲ ۱-۲-۴ تعیین گستره خطی دستگاه جذب اتمی کوره

پیوستها

۱۰۳

فهرست جدولها

- جدول (۱-۲): مقادیر ثابت تشکیل کمپلکس ۳-آمینو-۱،۲،۴-تریآزول با فلزات کبالت و نیکل ۲۷
- جدول (۲-۲): ثابت های تشکیل کمپلکس ۳-آمینو-۵-مرکاپتو-۱،۲،۴-تریآزول با یونهای فلزی مختلف ۲۸
- جدول (۳-۲): ثابت های تشکیل کمپلکس باز شیف ۲۹
- جدول (۴-۲): نام لیگاند و فرمول اختصاری کمپلکس تیوآمیدو ۳۰
- جدول (۵-۲): ثابتهای تشکیل کمپلکس تیوآمیدو ۳۰
- جدول (۶-۲): نام لیگاندهای بکار برده شده مشتقات ۱،۲،۴-تریآزول ۳۰
- جدول (۷-۲): مقادیر ثابت های تشکیل کمپلکس $P_2B-TRIA$ با برخی فلزات واسطه ۳۱
- جدول (۸-۲): مقادیر ثابت های تشکیل کمپلکس $P_3B-TRIA$ با برخی فلزات واسطه ۳۱
- جدول (۹-۲): مقادیر ثابت های تشکیل کمپلکس $P_4B-TRIA$ با برخی فلزات واسطه ۳۲
- جدول (۱۰-۲): ثابتهای تشکیل کمپلکس مس (II) با ۴-آمینو-۳-اتیل-۱،۲،۴-تریآزول -۵ تیون (AETT) ۳۲
- جدول (۱۱-۲): نام لیگاندهای بکار برده شده مشتقات ۳-آمینو-۱،۲،۴-تریآزول آزودی ۳۳
- جدول (۱۲-۲): ثابتهای تشکیل کمپلکس جیوه (II) با مشتقات ۳-آمینو-۱،۲،۴-تریآزول آزودی ۳۳
- جدول (۱۳-۲): نام لیگاندهای بکار برده شده از مشتقات ۱،۲،۴-تریآزول ۳۴
- جدول (۱۴-۲): ثابتهای تشکیل کمپلکسهای مشتقات تریآزولها ۳۵
- جدول (۱۵-۲): مقادیر ثابت تشکیل کمپلکس مس (II) با AMTT در دمای $25^{\circ}C$ ۳۵
- جدول (۱-۳): ویژگیهای ترکیب بیس (۴-آمینو-۱،۲،۴-تریآزول پیریدیل سولفونیل) اتان ۴۷
- جدول (۲-۳): لیست نمکهای مورد استفاده به همراه جرم مولی آنها ۴۸
- جدول (۳-۳): برنامه دمایی کوره برای اندازهگیری مس ۵۳
- جدول (۱-۴): نتایج محاسبات ثابت تشکیل کمپلکسها ۷۰
- جدول (۲-۴): اثر pH بر میزان استخراج کمپلکس ۷۳
- جدول (۳-۴): تغییرات جذب در غلظتهای مختلف لیگاند ۷۵
- جدول (۴-۴): تغییرات جذب در غلظت تریتونهای مختلف ۷۷
- جدول (۵-۴): تغییرات جذب در دماهای مختلف ۷۹
- جدول (۶-۴): تغییرت جذب در زمان های مختلف در حمام آب گرم ۸۰
- جدول (۷-۴): تغییرات جذب در زمان های سانتریفیوژ مختلف ۸۲
- جدول (۸-۴): تغییرات جذب در سرعت های سانتریفیوژ مختلف ۸۳
- جدول (۹-۴): شرایط بهینه بدست آمده برای استخراج مس ۸۴

- ۸۶ جدول (۴-۱۰): نتایج بدست آمده برای حد تشخیص
- ۸۶ جدول (۴-۱۱): نتایج بدست آمده برای دقت روش
- ۸۸ جدول (۴-۱۲): اثر یون مزاحم روی میزان استخراج مس

فهرست شکلها

- ۶ شکل (۱-۱): ساختار عمومی تریآزولها
- ۶ شکل (۲-۱): واکنش تشکیل ۴،۲،۱-تری آزولها
- ۱۶ شکل (۳-۱): نمودار الگوریتم نیوتن-گوس (p: پارامتر، I(p): باقی ماندهها، mp: پارامتر مارکوات، SSQ: مجموع مربعات، δp : بردار جابجایی)
- ۱۷ شکل (۴-۱): نمودار الگوریتم نیوتن-رافسون
- ۱۸ شکل (۵-۱): ساختار سورفکتانت
- ۲۰ شکل (۶-۱): سورفکتانتهای آنیونی
- ۲۰ شکل (۷-۱): ساختمان اکتیل فنیل اتوکسیلات
- ۲۳ شکل (۸-۱): مراحل استخراج نقطه ابری
- ۴۷ شکل (۱-۳): بیس (۴-آمینو- ۴،۲،۱-تریآزول پیریدیل سولفونیل) اتان
- ۵۷ شکل (۱-۴): طیف جذبی تیتراسیون یون Hg(II) (۰/۰۰۱ M) با لیگاند (2×10^{-5} M) در حلال اتانول، حجم Hg(II) افزوده شده (μl): ۸۰،۷۵،۷۰،۶۵،۶۰،۵۵،۵۰،۴۵،۴۰،۳۵،۳۰،۲۵،۲۰،۱۵،۱۰،۵،۰ : ۱۶۰،۱۵۵،۱۵۰،۱۴۵،۱۴۰،۱۳۵،۱۳۰،۱۲۵،۱۲۰،۱۱۵،۱۱۰،۱۰۵،۱۰۰،۹۵،۹۰،۸۵،
- ۵۸ شکل (۲-۴): طیف جذبی تیتراسیون یون Cu(II) (۰/۰۰۱ M) با لیگاند (2×10^{-5} M) در حلال اتانول، حجم Hg(II) افزوده شده (μl): ۸۰،۷۵،۷۰،۶۵،۶۰،۵۵،۵۰،۴۵،۴۰،۳۵،۳۰،۲۵،۲۰،۱۵،۱۰،۵،۰ : ۱۵۰،۱۴۵،۱۴۰،۱۳۵،۱۳۰،۱۲۵،۱۲۰،۱۱۵،۱۱۰،۱۰۵،۱۰۰،۹۵،۹۰،۸۵،
- ۵۸ شکل (۳-۴): طیف جذبی تیتراسیون یون Ag(I) (۰/۰۰۱ M) با لیگاند (2×10^{-5} M) در حلال اتانول، حجم Hg(II) افزوده شده (μl): ۸۰،۷۵،۷۰،۶۵،۶۰،۵۵،۵۰،۴۵،۴۰،۳۵،۳۰،۲۵،۲۰،۱۵،۱۰،۵،۰ : ۱۵۰،۱۴۵،۱۴۰،۱۳۵،۱۳۰،۱۲۵،۱۲۰،۱۱۵،۱۱۰،۱۰۵،۱۰۰،۹۵،۹۰،۸۵،
- ۵۹ شکل (۴-۴): نمودار نسبت مولی-جذب یون Hg(II) (۰/۰۰۱ M) با لیگاند (2×10^{-5} M) در طول موج nm و حلال اتانول ۳۲۰
- ۵۹ شکل (۵-۴): نمودار نسبت مولی-جذب یون Cu(II) (۰/۰۰۱ M) با لیگاند (2×10^{-5} M) در طول موج nm ۲۷۷ و حلال اتانول
- ۶۰ شکل (۶-۴): نمودار نسبت مولی-جذب یون Ag(I) (۰/۰۰۱ M) با لیگاند (2×10^{-5} M) در طول موج nm ۲۷۷ و حلال اتانول
- ۶۰ شکل (۷-۴): نمودار نسبت مولی-هدایت یون Hg(II) (10^{-4} M) با لیگاند (۰/۰۱ M) در اتانول
- ۶۱ شکل (۸-۴): نمودار نسبت مولی-هدایت یون Cu(II) (10^{-4} M) با لیگاند (۰/۰۱ M) در اتانول

- شکل (۹-۴): نمودار نسبت مولی-هدایت یون Ag(I) (10^{-4} M) با لیگاند ($0/01 \text{ M}$) در اتانول
 شکل (۱۰-۴): پروفایل غلظتی مربوط به تیتراسیون یون Hg(II) با لیگاند در اتانول
 شکل (۱۱-۴): پروفایل طیفی مربوط به تیتراسیون یون Hg(II) با لیگاند در اتانول
 شکل (۱۲-۴): پروفایل غلظتی مربوط به تیتراسیون یون Cu(II) با لیگاند در اتانول
 شکل (۱۳-۴): پروفایل طیفی مربوط به تیتراسیون یون Cu(II) با لیگاند در اتانول
 شکل (۱۴-۴): پروفایل غلظتی مربوط به تیتراسیون یون Ag(I) با لیگاند در اتانول
 شکل (۱۵-۴): پروفایل طیفی مربوط به تیتراسیون یون Ag(I) با لیگاند در اتانول
- شکل (۱۷-۴): نمایش سایت های درگیر در تشکیل کمپلکسهای ترکیبات ۱،۲،۴-تریآزولها
 با یونهای فلزی
- شکل (۱۸-۴): نمودار گستره خطی دستگاه
- شکل (۱۹-۴): نمودار اثر تغییرات pH بر میزان جذب در شرایطی که غلظت لیگاند 10^{-5} M
 $10 \times 7\%$ غلظت تریتون X-114 (v/v) $0/18\%$ و دمای حمام 50°C تنظیم گردید
- شکل (۲۰-۴): نمودار بررسی اثر تغییرات غلظت لیگاند بر میزان جذب در شرایطی که pH
 برابر با ۶، غلظت تریتون X-114 (v/v) $0/18\%$ و دمای حمام 50°C تنظیم گردید
- شکل (۲۱-۴): نمودار اثر تغییرات تریتون بر میزان جذب در شرایطی که غلظت لیگاند 10^{-5} M
 $10 \times 7\%$ pH برابر با ۶ و دمای حمام 50°C تنظیم گردید
- شکل (۲۲-۴): نمودار بررسی تغییرات دمای حمام بر میزان جذب در شرایطی که غلظت
 لیگاند 10^{-5} M ، $10 \times 7\%$ pH برابر با ۶ و غلظت تریتون X-114 (v/v) $0/18\%$ تنظیم گردید
- شکل (۲۳-۴): نمودار بررسی اثر تغییرات زمان سانتریفیوژ بر میزان جذب در شرایطی که غلظت
 لیگاند 10^{-5} M ، $10 \times 7\%$ pH برابر با ۶، غلظت تریتون X-114 (v/v) $0/18\%$ و دمای حمام 50°C
 تنظیم گردید
- شکل (۲۴-۴): نمودار بررسی اثر تغییرات زمان سانتریفیوژ بر میزان جذب در شرایطی که غلظت
 لیگاند 10^{-5} M ، $10 \times 7\%$ pH برابر با ۶، غلظت تریتون X-114 (v/v) $0/18\%$ و دمای حمام 50°C
 تنظیم گردید
- شکل (۲۵-۴): نمودار بررسی اثر تغییرات سرعت سانتریفیوژ بر میزان جذب در شرایطی که
 غلظت لیگاند 10^{-5} M ، $10 \times 7\%$ pH برابر با ۶، غلظت تریتون X-114 (v/v) $0/18\%$ و دمای حمام
 50°C تنظیم گردید
- شکل (۲۶-۴): نمودار کالیبراسیون یون مس

فصل اول

مقدمه

۱-۱ فلزات سنگین

۱-۱-۱ جیوه

جیوه یک عنصر فلزی با نماد Hg و عدد اتمی ۸۰ است که رنگ آن سفید نقره‌ای می‌باشد. جیوه تنها عنصر فلزی است که در دما و فشار استاندارد بصورت مایع است. هدایت الکتریکی آن نسبت به دیگر فلزات متوسط ولی هدایت گرمایی آن کمتر است [۱ - ۲]. جیوه یکی از کم‌یابترین عناصر روی پوسته کره زمین است که میانگین فراوانی جرمی آن در قشر زمین ppm ۰/۰۸ است [۳].

از میان مهمترین آلاینده‌های زیست محیطی، جیوه توجه زیادی را در مقیاس جهانی به خود جلب کرده است. زیرا علی‌رغم اینکه فراوانی آن در پوسته زمین کم است، در سالهای اخیر انتشار گسترده این عنصر در محیط زیست، به دلیل کاربرد وسیع آن در صنایع مختلف مانند تولید سدیم هیدروکسید و گاز کلر (فرایند کلر - قلیا) چوببری و کاغذسازی، صنایع دارویی، تولید باتری، سوئیچ الکتریکی، دماسنج و غیره به یک نگرانی عمده تبدیل شده است.

مهمترین شکل‌های شیمیایی جیوه حالت عنصری (Hg)، جیوه معدنی دو ظرفیتی ((Hg(II)، متیل جیوه (CH_3Hg^+) و دی متیل جیوه ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) میباشد. ترکیبات آلی جیوه از لحاظ شیمیایی پایدار می‌باشند [۴ - ۵].

جیوه یکی از آلوده‌کننده‌های خطرناک محیط زیست است. جیوه به فرم‌های Hg(II) و MeHg^+ با فراوانی بیشتری در محیط‌های بیولوژیکی یافت میشود. غلظت Hg(II) در آب‌های طبیعی غیر آلوده بین ۰/۲ تا ۱۰۰ نانوگرم بر میلیلیتر است در حالی که مقدار متیل جیوه در حدود ۰/۰۵ نانوگرم بر میلیلیتر میباشد.

از طرفی، با وجود غلظت کم، ترکیبات آلی جیوه نسبت به جیوه معدنی سمیت بیشتری دارند. زیرا میتواند در بافت چربی موجودات زنده مثل صدف‌های خوراکی و ماهیها تجمع زیستی^۱ بیابند. مصرف ماهی و صدف آلوده به جیوه، مسیر اصلی ورود آن به انسان است که تقریباً ۸۰٪ آن بصورت متیل

1-Mercaptopyrimidine

جیوه دریافت میشود. برای جیوه معدنی کلیهها مهمترین اندام هدف است در حالی که متیل جیوه عمدتاً سیستم اعصاب مرکزی را تحت تأثیر قرار میدهد [۷ - ۴].

تنفس هوایی که حاوی بخار جیوه است موجب جایگزینی این عنصر در توده مغزی از طریق انتقال در چرخه خون میشود که در نهایت منجر به ناتواناییهای مغزی م ی گردد [۸].

مکانیسم اثر سمی این فلز از نظر بیوشیمیایی، ناشی از تمایل شدید جیوه به اتمهای گوگرد موجود در اسیدهای آمینه و آنزیمهای کنترل سوخت و ساز بدن میباشد. این اتصال فلز - گوگرد فعالیت عادی آنزیم را مختل کرده و سلامت انسان را به خطر میاندازد [۶ - ۴].

۱-۱-۲ مس

مس عنصری با رنگ مایل به قرمز، مقاوم، نرم و قابل مفتول شدن است و بعد از نقره دومین فلزی است که هدایت الکتریکی و حرارتی آن زیاد است [۹].

مس یکی از پرکاربردترین عناصر در صنایع میباشد. مس و آلیاژهای آن به طور وسیعی در ساختن وسایلی مانند لولهها، مخازن، مبدلهای حرارتی و وسایل الکتریکی مورد استفاده قرار می گیرند. به خاطر مقاومت در مقابل خوردگی در جو و محلولهای آبی، مس را در معماری شبکه آبرسانی شهرها بکار میبرند. همچنین در مراحل تصفیه آب شهری، برای جلوگیری از رشد جلبکها در منابع آب از یک ماده دارای مس، به نام کات کبود استفاده میشود [۱۲ - ۱۰].

مس جزو گروه نسبتاً کوچکی از عناصر فلزی است که برای سلامتی انسان و رشد گیاهان ضروری است، به طوریکه نقش کاتالیزوری ترکیبات مس در بدن انسان، شناخته شده است. از طرفی مس برای خیلی از سیستمهای بیولوژیکی سمی است. استنشاق گرد و غبار ترکیبات و املاح مس باعث پرخون شدن مخاط و سوراخ شدن جداربینی میشود [۱۴ - ۱۳].

۱-۱-۳ نقره

نقره^۱ از واژه لاتین آرژنتوم^۲ به معنای نقره گرفته شده، که از دوران گذشته شناخته شده است. این عنصر یک فلز یک ظرفیتی، نرم (کم‌ی سخت تر از طلا)، به رنگ سفید با نماد Ag، عدد اتمی ۴۷، دمای ذوب ۹۶۰/۸ درجه سانتیگراد، بسرکلر شکلیذی و قابل انعطاف با جلائی فلزی سفید و براق می‌باشد. این فلز هدایت الکتریکی و حرارتی بالایی دارد.

فلز نقره به علت خاصیت ضد باکتریی در صنایع دارویی به صورت فلز و لی ترکیبات آن مورد استفاده قرار می‌گیرد و از خصوصیات مهم آن مقاومت زلزله در برابر حلالها ی شیمیایی است. ترکیبات نقره مانند استات، کربنات، کلرید، کرومات، گلیسرولات، لاکتات، منگنات، رتورات، سولفات و همچنین ترکیبات پروتئینی نقره برای معالجه بیماری‌ها کاربرد دارند.

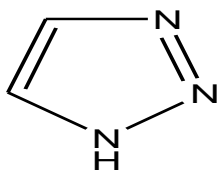
از نقره در دندانپزشکی برای پر کردن دندانها رهن استفاده می‌شود. از محلول رقیق رتورات نقره در درمان زرد زخم، خارش، میخچه، زگیل و درمان انواع سوختگی‌ها استفاده می‌شود.

امروزه کاربرد عمده آن در پزشکی برای از بین بردن باکتری و میکروبها ی بیماری‌زای خاص می‌باشد. ترکیبات متعددی از کمپلکسها ی نقره که از غشای مخاطی جذب می‌شوند، برای ضد عفوری گلو مورد استفاده قرار گرفته است. محلول بسرکلر رقیق رتورات نقره، مدتها ی مدیخ در آلمان برای بیماری‌های احتمالی ناشی از استرپتوکوک در نوزادان تجویز می‌شد [۱۵].

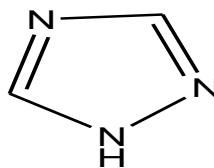
۱-۲ تری آزولها

تری آزولها ترکیباتی هستند که از ی ک حلقه پنج عضوی تشکیل شده‌اند و شامل سه اتم نیتروژن هستند که اتم نیتروژن سوم میتواند نسبت به دو نیتروژن که مجاور هم هستند، در دو موقعیت سه و چهار قرار گیرند. در شکل (۱-۱) دو نمونه ۴،۲،۱-تری آزول و ۳،۲،۱-تری آزول که ساختارهای پایدار دارند، نشان داده شده اند.

1-Silver
2-Argentum



۳،۲،۱-تری آزول

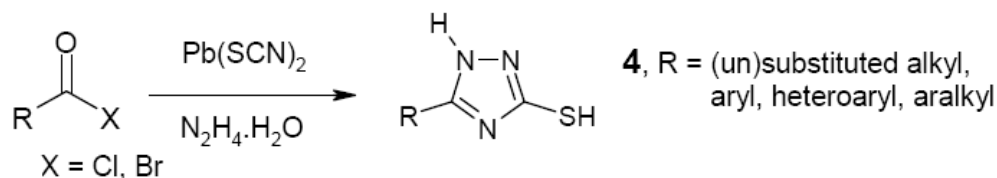


۴،۲،۱-تریآزول

شکل (۱-۱): ساختار عمومی تریآزولها

۴،۲،۱-تری آزول و مشتقات آن، ترکیبات جالبی هستند، زیرا در هندسه خود دارای هر دو ساختار پیرازول و ایمیدازول بر اساس ترتیب قرار گرفتن سه هترو اتم هستند [۱۶].

این ترکیبات با استخلافهایی شامل هترو اتمهای گوگرد و نیتروژن، قابلیت کوئوردینه شدن به یونهای فلزات واسطه از طریق نیتروژن و گوگرد و یا هر دو آنها را دارند. این ترکیبات از طریق واکنشی که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است تهیه میشوند [۱۷ - ۱۹].



شکل (۲-۱): واکنش تشکیل ۴،۲،۱-تری آزولها [۱۷]

به علت خواص مختلف ترکیبات ۴،۲،۱-تریآزول در اتصال به یونهای فلزی و همچنین استفاده از تعدادی از مشتقات این ترکیب در داروهای مهمی همچون ریباویرین^۱ (داروی ضد ویروس)، ریزاتریپتان^۲ (داروی ضد میگرن)، آلپرازولام^۳ (داروی ضد اضطراب) و استفاده از این ترکیب در

- 1-Ribavirin
- 2-Rizatriptan
- 3-Alpra zolam

لیگاندها و کمپلکسهای باز شیف هم بصورت ترکیبات زنجیره باز و هم بصورت ترکیبات حلقوی مورد توجه قرار گرفته است [۲۰-۲۱].

۳-۱ لزوم مطالعه ثابتهای تشکیل کمپلکسها

در سال ۱۹۴۱ جانیک بیروم^۱ با بررسی واکنشهای تعادلی توانست ثابتهای تشکیل مرحله‌های کمپلکسهای فلز-آمین را در محلولهای آبی تعیین کند. بیروم توانست یک روش عملی برای تعیین ثابتهای تشکیل کمپلکس ارائه دهد. با انتشار مقاله بیروم مطالعه و بررسی واکنشهای تعادلی تشکیل کمپلکس آغاز شد [۲۲].

ثابتهای تشکیل کمپلکس، معیارهای کمی مؤثری در تعیین میزان تمایل لیگاند به ایجاد کمپلکس با یون فلز در محلول به شمار می‌آیند. این ثابتها از عوامل مؤثر در توسعه شیمی کوئوردیناسیون محلولها محسوب میشوند [۲۳].

با پیشرفت شیمی تجزیه و تلاشهای تازه در جهت طراحی سیستمهای جدید برای جداسازی و اندازه‌گیری آنالیتها، امکان استفاده از لیگاندها و کمپلکسهای پایدار بالا و کاربردهای خاص گسترش یافت و به دنبال آن تعیین ثابتهای تشکیل کمپلکسها اهمیت ویژه‌ای یافت. گسترش مطالعات در زمینه جداسازی به ویژه در بخش استخراج به کمک فاز ساکن اصلاح شده و نیز تهیه الکترودهای اصلاح شده یونگزین، نیاز به تعیین ثابت تشکیل کمپلکسها را بیشتر مشخص ساخت. از این رو تعیین ثابتهای تشکیل کمپلکسها در شیمی تجزیه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

۴-۱ روشهای تعیین ثابتهای تشکیل کمپلکسها

روشهای مختلفی برای تعیین ثابت تشکیل کمپلکسها ارائه شده است که عموماً بر اساس تهیه یک سری از محلولهایی شامل مقادیر معین از اجزای تشکیل دهنده کمپلکس است که در آن غلظت یک جزء تدریجاً تغییر میکند و غلظت واکنشگر دیگر یا محصول به صورت مستقیم یا غیر مستقیم

1-Janik Bjerrum

توسط یک روش تجزیه‌های مناسب دنبال میشود. معمولاً غلظت یون فلزی ثابت میماند و غلظت لیگاند در محدوده وسیعی تغییر داده میشود. مناسب ترین روشهای تجزیه ای آن هایی هستند که تعادل محلول را به هم نمی زنند و به کمک آنها میتوان غلظتهای پایین اجزای موجود در محلول را با صحت بالایی تعیین کرد.

برخی روشهای عمومی بکار گرفته شده برای تعیین ثابتهای تشکیل کمپلکسها در زیر بیان شده است [۲۴].

- روش مستقیم با اندازهگیری غلظت یون فلزی آزاد

- روشهای بر اساس اندازه گیری pH

- روش تغییرات پیوسته

- روش نسبت مولی

- روش بیروم

۵-۱ تعیین ثابتهای تشکیل کمپلکسها به روش پردازش رایانه‌ای داده‌های

اسپکتروفوتومتری

اسپکتروفوتومتری UV-Visible یکی از قدرتمندترین روشها برای مطالعه تعادلها ی تشکیل کمپلکس در محلول و بررسی برهمکنشهای فلز لیگاند در ناحیه جذبی ۸۰۰-۲۵۰ می باشد [۲۵].

این روشها عموماً بسیار حساس هستند و به همین دلیل روشهای مناسبی برای مطالعه تعادل شیمیایی در محلول میباشد، به ویژه وقتی اجزاء درگیر در تعادل شیمیایی پاسخهای طیفی مشخص و مجزایی داشته باشند، غلظت آنها به طور مستقیم قابل اندازهگیری است و تعیین ثابت تعادل کار جزئی است. اما در بسیاری از موارد پاسخهای طیفی دو یا حتی تعداد بیشتری گونه بصورت قابل ملاحظه‌ای هم پوشانی کرده و آنالیز به سادگی پیش نمیرود [۲۶]. با توجه به اینکه امروزه دسترسی به میکروکامپیوترها و ریزپردازندهها آسان شده است، روش جمع‌آوری دادهها به صورت بر خط به طور

گسترده‌های مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۵]. اسپکتروفوتومترهای آرایه دیودی با سرعت اسکن بالا، جمع آوری سربهای بزرگ طیفهای جذبی را در اندازه‌گیریهای مختلف سهولت می‌بخشد. پیشرفتهای نرم افزاری و ظهور کمومتریکس که یک زمینه نسبتاً جدید در شیمی است کمک بسیار زیادی در تحلیل اطلاعات ثبت شده مینماید [۲۷]. شروع استفاده از روشهای کمومتری کس در اندازه‌گیریهای تعادلی به سال ۱۹۷۱ بر میگردد، زمانی که اولین بار لوتن^۱ و سیلوستر^۲ روشهای کمومتری کس را برای آنالیز طیفی معرفی کردند [۲۸].

۱-۵-۱ تعریف کمومتری کس

اولین تعریف جامع از کمومتری کس بر اساس پیشنهاد کوالسکی^۳ و فرانک^۴ بصورت زیر میباشد، کمومتری کس یک نظام شیمیایی است که جهت طراحی، انتخاب آزمایشها و بهینه‌سازی و همچنین کسب بیشترین اطلاعات شیمیایی از طریق تجزیه دادهها، از ریاضی و آمار و سایر روشهای منطقی استفاده میکند [۲۹].

۱-۵-۲ تحلیل بر اساس مدل

در هر روشی که برای تحلیل دادهها استفاده میشود، از یک مجموعه دادههای اندازه‌گیری شده اطلاعات مفید استخراج میشود هدف روشهای تحلیل براساس مدل، استخراج پارامترهای بنیادی فرایند، از دادههای اندازه‌گیری شده، میباشد یعنی، ثابت سرعت در واکنشهای سینتیکی و ثابت تعادل در بررسیهای تعادلی . این ثابتها مقادیر مهمی هستند که به ما این امکان را میدهند که رفتار شیمیایی سیستم را تحت شرایط بررسی نشده، پیشبینی کنیم . مهمترین پیش نیاز در اینجا، یک مدل، یک توصیف فیزیکی-شیمیایی یا دیگر توصیفات از فرآیند تحت بررسی میباشد . به عنوان مثال،

1-Lawton
2-Sylvester
3-Kowalski
4-Frank

یک سری طیف جذبی از یک محلول، به عنوان داده‌های اندازه‌گیری شده ثبت می‌شود. مدل در یک واکنش درجه دوم به صورت $A + B \rightarrow C$ می‌باشد. پارامتر در اینجا ثابت سرعت واکنش است.

سه جزء متمایز در تحلیلی که براساس مدل انجام می‌شود وجود دارد.

- داده‌های اندازه‌گیری شده

- مدل شیمیایی که برای توصیف فرآیند شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

- برازش^۱ پارامترهای مربوط به مدل.

۱-۵-۳ داده‌ها

برای اینکه بتوانیم یک مجموعه کامل از داده‌های اندازه‌گیری شده را به مدل برازش کنیم، باید حداقل تعداد داده‌ها بیشتر از تعداد پارامترهای مدل باشد. به عنوان مثال، دو جفت داده (X, Y) برای تعریف یک خط راست کافی می‌باشد. علی‌رغم اینکه، یک خط راست محاسبه گردیده است، برازش صورت نگرفته است. هنگامی که سه یا تعداد بیشتری جفت داده برای تعریف یک خط راست استفاده شود، می‌توانیم از برازش آن خط صحبت کنیم. بنابراین، علاوه بر اینکه پارامترهای مدل بهتر تعریف میشوند، اطلاعات آماری نیز در مورد پارامترها بدست خواهیم آورد، که معیاری از اعتبار مدل انتخاب شده خواهد بود. یک مجموعه کامل از داده‌ها از دو جزء تشکیل شده است:

متغیرهای مستقل، مانند مقدار اجزاء افزوده شده (غلظتها) و متغیرهای وابسته، مانند طیف

اندازه‌گیری شده به عنوان تابعی از اجزاء افزوده شده.

با یک دستگاه اسپکتروفوتومتر می‌توان به ازای هر متغیر مستقل یک طیف کامل جذبی بدست

آورد، که مناسب است آنها را بصورت سطری در یک ماتریس Y قرار دهیم. بنابراین ماتریس Y

دارای بعد n در l است جایی که n تعداد نقاط آزمایشگاهی است و l تعداد طول موجهایی است که

در آنها طیف گرفته میشود [۳۰].

۴-۵-۱ مدل

دومین جنبه مهم برازش داده‌ها مدل است، که برای توصیف فرآیند داده‌ها استفاده میشود . دو نوع مدل وجود دارد و خوب است که تمایز بین آنها روشن شود [۳۱].

الف) یک مدل شیمیایی که فرآیند تحت بررسی را توصیف میکند . این مدل غلظت‌های اجزاء واکنش دهنده را به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل، توصیف میکند .

ب) به دلیل اینکه غلظت‌ها به ندرت بصورت مستقیم اندازه‌گیری میشوند، ما به یک مدل ثانویه دیگر احتیاج داریم که غلظت‌های اجزاء را به اندازه‌گیری‌های واقعی ربط دهد . در این بررسی، جذب محلول در یک طول موج خاص توسط جذب‌های مولی^۱ گونه‌های جاذب به غلظت گونه‌ها مربوط می - شود.

۵-۵-۱ پارامترها

هر کدام از مدل‌های ذکر شده پارامترهای مخصوص به خودشان را دارند پارامترهای مدل شیمیایی، ثابت‌های تعادل (در اینجا ثابت تشکیل کمپلکس) هستند، که غلظت‌ها را به عنوان تابعی از متغیرهای مستقل تعیین میکنند . پارامترهای مدل ثانویه، غلظت‌ها را به داده‌های اندازه‌گیری شده ربط میدهند . به گونه‌ای که جذب‌های مولی گونه‌های جاذب پارامترهای مدل هستند و جذب اندازه گیری شده کل را تعیین میکنند .

معمولاً پارامترهایی که مدل شیمیایی را توصیف میکنند، پارامترهای غیرخطی هستند در حالیکه پارامترهای از نوع جذب مولی، خطی میباشند [۳۰].

۱-۵-۶ پروفایل غلظتی^۱

هسته اصلی برازش دادهها براساس مدل، محاسبه پروفایل غلظتی گونههای برهمکنش دهنده می باشد. پروفایلهای غلظتی معمولاً بصورت ستونهایی در ماتریس C قرار میگیرند. هر ستون از C شامل غلظتهای یک گونه خاص است که به عنوان تابعی از تیتراسیون یا پیشرفت واکنش میباشد. به عنوان مثال، اگر به تعداد ns گونه داشته باشیم و تعداد طیف جذبی اندازهگیری شده n باشد، در این صورت ماتریس C با ابعاد ns×nc خواهیم داشت. برای محاسبه C در یک تعادل، به غلظتهای کل یا غلظتهای تجزیهای (متغیرهای مستقل) همراه با یک مدل شیمیایی نیاز میباشد [۳۰].

در این مرحله قانون بیر-لامبرت رابطه بین غلظتها و جذب اندازهگیری شده را تعیین میکند. به طوریکه که جذب کلی محلول، y_λ ، در یک طول موج خاص، λ ، مجموع سهم تمام گونه های جاذب حل شده، A, B, ..., Z با غلظت های [A], [B], ..., [Z]، و جذب مولی های $\epsilon_{A,\lambda}$, $\epsilon_{B,\lambda}$, ..., $\epsilon_{Z,\lambda}$ ، ضربدر طول مسیر، b، میباشد.

$$y_\lambda = ([A] \epsilon_{A,\lambda} + [B] \epsilon_{B,\lambda} + \dots + [Z] \epsilon_{Z,\lambda}) \times b \quad (1-1)$$

معادله (۱-۲)، جذب یک محلول را بصورت برداری نشان میدهد. غلظتها بصورت یک بردار ردیفی، c، جذب های مولی بصورت یک بردارستونی a، با طول یکسان نوشته میشوند. در این صورت جذب، y، حاصلضرب عددی این دو بردار میباشد.

$$y = \frac{nc}{c} \times \begin{vmatrix} nc \\ a \\ r \end{vmatrix} \quad (2-1)$$

عدد r نشاندهنده تفاوت بین داده اندازهگیریشده واقعی (y) و مقدار ایدهال (حاصلضرب c×a) میباشد.

معادله (۲-۱)، که میتواند به فرم ماتریسی نوشته شود. اگر تعداد ns اندازهگیری جذبی، y_{ns} ، برای ns مخلوط از nc جزء داشته باشیم، بنابراین ns معادله از نوع معادله (۲-۱) خواهیم داشت، که فرم ماتریسی آن بصورت زیر میباشد.