

بسمه تعالی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامهء کارشناسی ارشد شیمی (ا.م.ا.س.)

احیاء کاتالیزوری دی بنزیل سولفوکسید توسط یون یئیدید در محیط

اسید کلریدریکی و اندازه گیری جیوه

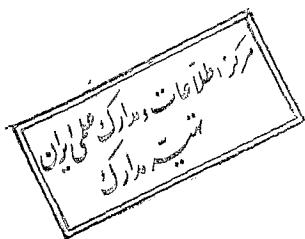
محمد رضا یافتیان

زیر نظر

دکتر علی رضا علی اکبر

زمستان ۱۳۷۰

۱۹۹۵۹



✱ بنام خبدا ✱

احياء کاتالیزوری دی بنزیل سولفوکسید توسط یون یدید
در محیط اسیدکلریدریکی و اندازه گیری جیوه

توسط

محمد رضا یافتیان

این پایان نامه در جلسه مورخ ۲۲/۱۱/۷۸ کمیته پایان نامه متشکل از اساتید ذیل
مورد بررسی و تأیید قرار گرفت:

۱- (استاد راهنما) دکتر علی رضا علی اکبر

۲- (استاد کمیته تخصصی) دکتر مهدی جلالی هروی

۳- (مسئول کمیته کارشناسی ارشد دانشکده) دکتر مهدی میرنصر

بہاؤ:

کہا سطورہ صبر و مقاومت و تلاش است

"مادرم"

جای دارد تا از زحمات آقای دکتر علی اکبر که در کلیه مراحل تحصیلی در دوره
کارشناسی ارشد و انجام پروژه با راهنمایی های خود اینجانب را مورد لطف قرار
می دادند، تشکر و قدردانی کنم .

بر خود لازم می دانم تا از اساتید محترم آقایان دکتر نجفی ، دکتر امیرنصر، دکتر
ملک پور ، دکتر مینوی و کلیه اعضای هیئت علمی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی
اصفهان که در تمامی مراحل تحصیلی یاری دهنده و مشوقم بوده اند، سپاسگزاری
نمایم .

از آقایان دکتر جلالی هروی و دکتر انصافی که قبول زحمت نمودند و در جلسه دفاعیه
شرکت نمودند تشکر می نمایم .

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
۴	فصل اول - روشهای سینتیکی در شیمی تجزیه
۶	۱-۱ برخی از اصطلاحات و علامات در سینتیک شیمیایی
۶	۱-۱-۱ مکانیسم واکنش
۷	۱-۱-۲ غلظت در قوا نین سرعت
۷	۱-۱-۳ مرتبه واکنش
۸	۱-۱-۴ واحدهای ثابت سرعت
۸	۲-۱ انواع روشهای سینتیکی
۱۰	۳-۱ مبانی ریاضی روشهای سینتیکی
۱۰	۱-۳-۱ شرایط شبه مرتبه صفر
۱۲	۲-۳-۱ شرایط مرتبه اول یا شبه مرتبه اول
۱۵	۳-۳-۱ روشهای کاتالیزوری غیر آنزیمی
۱۷	۴-۳-۱ روشهای کاتالیزوری آنزیمی
۲۳	۴-۱ اندازه گیری سرعت واکنش
۲۴	۱-۴-۱ واکنشهای آهسته
۲۵	۲-۴-۱ واکنشهای سریع
۲۷	۵-۱ نحوه بکارگیری اطلاعات سینتیکی در اندازه گیریها

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲۷	۱-۵-۱- روش دیفرانسیلی سرعت واکنش
۲۹	۱-۵-۲- روشهای انتگرالی
۲۹	۱-۵-۳- روش ترسیمی
۲۹	۱-۵-۴- روش زمان ثابت
۳۰	۱-۶- اندازه گیری اجزاء مخلوطها با روش دیفرانسیلی سرعت واکنش
۳۳	۱-۶-۱- روش برون یا بی لگاریتمی
۳۴	۱-۶-۲- روش معادلات متناسب
۳۷	۱-۷- کاربردهای تجزیه‌ای روشهای سینتیکی
۳۷	۱-۷-۱- روشهای کاتالیزوری غیرآزیمی
۳۸	۱-۷-۲- روشهای کاتالیزوری آزیمی
۳۹	۱-۷-۳- روشهای غیرکاتالیزوری
۴۱	فصل دوم - مروری بر مقالات اندازه گیری جیوه بطریق روشهای سینتیکی
۵۰	فصل سوم - بخش تجربی
۵۰	۱-۳ مقدمه
۵۲	۲-۳ وسایل ، دستگاهها و مواد مورد نیاز
۵۳	۳-۳ نحوه انجام کار
۵۴	۴-۳ بهینه کردن شرایط واکنش بین سولفوکسید و یدید
۵۴	۳-۴-۱- طول موج جذب

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۵۶	۳-۴-۲- نوع حلال
۵۶	۳-۴-۳- نوع اسید
۵۷	۳-۴-۴- غلظت اسید
۵۷	۳-۴-۵- غلظت سولفوکسید
۵۹	۳-۴-۶- غلظت یون یدید
۵۹	۳-۴-۷- زمان استخراج
۶۰	۳-۴-۸- نتیجه بهینه کردن شرایط
۶۲	۳-۵- اثر یون جیوه ^۶ دوظرفیتی برواکنش دی بنزیل سولفوکسید ویون یدید در محیط اسیدکلریدریکی و رسم منحنی کالیبراسیون
۶۴	۳-۶- مقایسه ^۶ روش پیشنهادی با روش استاندارد اندازه گیری جیوه با دی تیزون
۷۰	۳-۶-۱- روش کار
۷۱	۳-۶-۲- مقایسه ^۶ دوروش
۷۷	۳-۶-۳- مقایسه ^۶ دقت دوروش
۷۸	۳-۷- اثر مزاحمتها
۷۹	۳-۷-۱- اثر کاتیونها
۸۱	۳-۷-۲- اثر آنیونها
۸۱	۳-۸- اندازه گیری جیوه ^۶ موجود در نمونه سنگ معدن

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۸۷	تعیین ثابت تعادل واکنش دی بنزیل سولفوکسید و دیدید در محیط اسید کلریدریکی
۸۸	بررسی مکانیسم احتمالی تاثیر سینتیکی جیوه
۹۱	بحث و نتیجه گیری
۹۴	ضمائم
۹۹	مراجع

چکیده

از مهمترین وظایف شیمی تجزیه تعیین دقیق و صحیح مواد سمی، بویژه فلزات سنگین است که در میان آنها جیوه از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. شاید عمده‌ترین دلیل این ویژگی اثرات نامطلوبی است که این عنصر بر سلامت انسان دارد و لذا برای نیل به این هدف می‌بایست تحقیقات گسترده‌ای صورت گیرد.

روشهای مختلفی برای تعیین و اندازه‌گیری جیوه در منابع و مراجع عنوان شده است. یک شاخه از روشهای اندازه‌گیری جیوه روشهای سینتیکی است. هرگاه عنصر یا ترکیبی بتواند بطریقی در پروسه انجام یک واکنش شرکت کند بطوریکه میزان این مشارکت تابعی از غلظت بوده و با آن رابطه‌ای خطی داشته باشد، این امکان وجود خواهد داشت تا بتوانیم با دنبال کردن تغییر غلظت یکی از واکنش‌دهنده‌ها یا محصولات به اندازه‌گیری کمی آن عنصر یا ترکیب بپردازیم.

طی آزمایشات مختلف انجام شده دیده شد که جیوه بر روی واکنش اکسیداسیون یون یدید توسط دی بنزیل سولفوکسید در محیط اسید کلریدریکی اثر سینتیکی دارد و موجب افزایش جذب ید حاصل از واکنش (در طی یک زمان مشخص) می گردد و این تا شریب طور مستقیم با غلظت جیوه ارتباط دارد.

شرایط آزمایش نظیر غلظت دی بنزیل سولفوکسید، حلال، غلظت یون یدید، نوع و غلظت اسید، زمان و سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.

روش پیشنهادی با روش اندازه گیری جیوه توسط دی تیزون و با استفاده از سیستم فتومتری مورد مقایسه قرار گرفت. اثر مزاحمت های کاتیونی و آنیونی و چگونگی امکان حذف برخی از آنها بررسی شد. همچنین جیوه موجود در یک نمونه واقعی با دوروش افزایش استاندارد و منحنی استاندارد تعیین شده نتایج هر یک دیگر منطبق بودند.

در بخش انتهایی فصل مربوط به بخش تجربی مکانیسم احتمالی تا شریب جیوه برای یون واکنش گزارش شده است.

مقدمه

بهبود شرایط زیستی از جمله اهدافی است که بشر همواره برای دستیابی به آن تلاش می کند. در این بین نقش یک شیمیست تجزیه نیز از اهمیت ویژه است. شناسایی و اندازه گیری مواد دوعنصری که برای سلامت مضرند و یا آنها بی که به منظور رفاه بیشتر می توانند بکار گرفته شوند از جمله وظایفی است که بر عهده شیمیست تجزیه است. روشی که برای انجام این مهم برگزیده می شود به نام مکانات و توانایی های مرکز تحقیقاتی وابسته است، به همین جهت سعی برای این است تا از مکاناتی که در دسترس هستند به منظور هرچه دقیق تر کردن روشهای شناسایی و اندازه گیری بهره گیرند.

در میان عناصر موادی که سلامت انسانها را تهدید می کند، جیوه جایگاه ویژه ای دارد.

جیوه در گور مصریانی که در حدود سال ۱۶۰۰ قبل از میلاد مرده اند پیدا شده است و در حدود سال

۵۰۰ قبل از میلاد آن برای استخراج فلزات به شکل ملغمه استفاده می شده است. مقدار

متوسط فراوانی این عنصر در تشر زمین حدود 5×10^{-4} درصد است و بدین ترتیب از نظر فراوانی شصت و دومین عنصر خواهد بود. غلظت آن در آب دریا خیلی کم و در حدود 3×10^{-9} درصد است. جیوه و ترکیبات آن بسیار سمی و خطرناک هستند. جیوه ما نندسم برای پروتوپلاسم است و می تواند از طریق معده و روده و همچنین از راه پوست و ریه جذب گردد. پس از جذب در اثر گردش خون به مناطقی نظیر کبد، کلیه، طحال و استخوان رفته و در آنجا تجمع می یابد.

دهان و گلوی افرادی که به مقدار کمی با بخارات جیوه سروکار دارند حالت خشک شدن بخود می گیرند حال آنکه افزایش میزان این بخارات موجب تورم لب و دهان، سست شدن دندانها و ایجاد ناراحتی های روانی می گردد. فراموشی، زودرنجی و از دست دادن اعتماد بنفس از جمله اثرات روانی بخارات جیوه بر روی افراد است. در موارد بحرانی ترجیوه میتواند موجب سکت های ناقص، ایجاد مشکلات روده ای و دراری وحتى مرگ شود. حداکثر غلظت مجاز (m.a.c.) بخار جیوه 0.05 قسمت در میلیون (معادل $1/20$ میلی گرم در مترکعب) است.

جیوه را بد روشهای مختلف مورد اندازه گیری قرار داده اند که از جمله آنها می توان به موارد زیر اشاره داشت :

۱- تشکیل فلز جیوه - یون جیوه توسط روش الکترولیزویا با استفاده از یک عامل شیمیایی احیاء کننده به فلز جیوه تبدیل شده و فلز تشکیل شده بوسیله تبخیر جدا و توزین می گردد. (۱ و ۲)

۲- ایجاد ترکیبات کم محلول جیوه - جیوه می تواند در شرایط مناسب به شکل ترکیبات

کم محلولی نظیر HgS ، $HgCo(SCN)_4$ ، $[Cu(en)_2]HgI_4$ و یا $Hg_5(IO_6)_2$ رسوب

دا ده شده و رسوب حاصل توزین گردد . (۳)

۳- تیتراسیون برگشتی با EDTA (۴)

۴- روشهای رنگ سنجی - در این روش با استفاده از ترکیبات آلی نظیر دی تیزون،

کمپلکسی رنگی از جیوه تهیه می شود و با استفاده از اسکیتروفتومتر مورد اندازه گیری قرار

می گیرد . (۵)

۵- از روشهای دیگر اندازه گیری جیوه می توان کولومتری (۱) ، پلاروگرافی (۲)

فعال سازی نوترون (۱) اشعه ایکس (۱) ، فتومتری شعله ای و اسکیتروسکوپی جذب

اتمی را نام برد . (۶ و ۷)

هدفی که در این پروژه دنبال شده است ، بررسی ثانوی و تجربی اندازه گیری جیوه بروشی

نوین و با استفاده از اسکیتروفتومتر مرئی است . در این روش جیوه بطور غیر مستقیم و

از طریق تأثیری که بر اکسیداسیون یدید توسط دی بنزیل سولفوکسید در محیط اسیید

کلریدریکی دارد ، اندازه گیری می شود .

فصل اول - روشهای سینتیکی در شیمی تجزیه

بخشی از شیمی تجزیه برواکنشهای شیمیائی استوارند و به آن تجزیههای شیمیائی

می گویند. اندازه گیریهای که توسط تجزیههای شیمیائی انجام می شوند بر حسب شرایط

آزمایشی انتخاب شده، ترمودینامیکی (تعادلی) و یا سینتیکی خواهند بود که در اصول

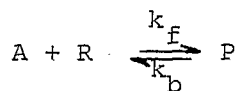
نیز متفاوت از یکدیگرند. اندازه گیریهای سینتیکی در شرایط پویا انجام می گیرند،

در این وضعیت غلظت واکنش دهندهها و محصولات پیوسته تغییر می کند. سرعت پیدا ییش

محصولات و یا نا پدید شدن واکنش دهندهها معیار برای اندازه گیریهای مورد نظر است.

در حالیکه در روشهای ترمودینامیکی (تعادلی) اندازه گیری در زمانهای صورت

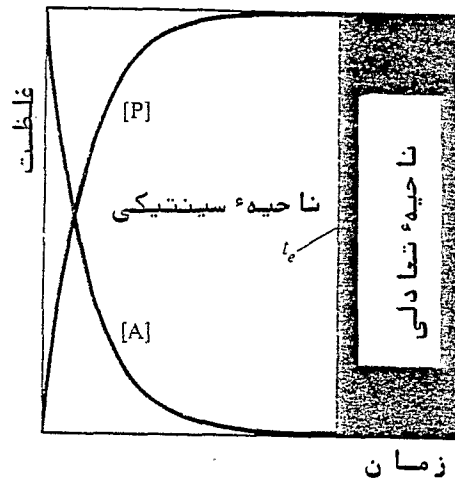
می گیرد که سیستم در حالت تعادل قرار داشته و غلظتها به حالت ایستا رسیده اند.



واکنش فرضی زیر را در نظر بگیرید:

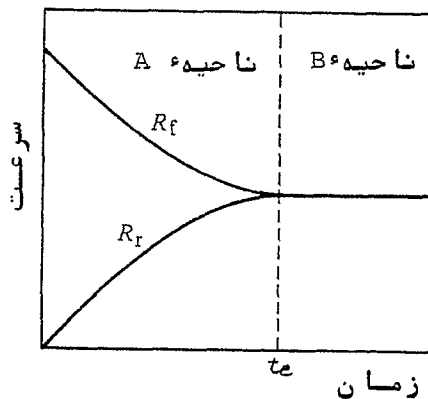
(۱-۱)

که در آن A آنالیت ، R واکنش دهنده و P محصول واکنش است. تغییرات غلظت آنالیت و محصول را بر حسب زمان می توانیم به شکل (۱-۱) نمایش دهیم .



(شکل ۱-۱) تغییر در غلظت آنالیت [A] و محصول [P] بصورت تابعی از زمان

سرعت تشکیل محصول و نا پدید شدن واکنش دهنده ها ابتدا سریعتر از سرعت واکنش معکوس خواهد بود ولی بهر حال هر واکنشی پس از زمانی خاص (زمان تعادل) به تعادل رسیده و سرعت واکنش های مستقیم و معکوس در آنها برابر خواهد شد . لذا می توانیم یک فرایند تعادلی نظیر آنچه در معادله (۱-۱) آمده است را به صورت سرعت واکنش های رفت و برگشت بر حسب زمان نشان دهیم . (شکل ۲-۱)



شکل ۲-۱ نمودار سرعت واکنش بر حسب زمان ، ناحیه A ناحیه سینتیکی ، ناحیه B

ناحیه تعادل ، R_f و R_b سرعت واکنش های رفت و برگشت