

۱۳۰۳



دانشگاه شیراز

۱۳۸۱ / ۱۱ / ۲۰

سازمان اطلاعات و ارتباطات  
جمهوری اسلامی ایران

مجتمع علوم

دانشکده شیمی

## پایان نامه

کارشناسی ارشد شیمی

عنوان:

پیش تغلیظ و جداسازی کبالت با جاذب ۲-نیتروزو-۱-نفتول تثبیت شده بر روی آلومینای پوشیده شده با سورفاکتانت و اندازه گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی

و

روش اسپکتروفتو متری غیر مستقیم برای اندازه گیری هیدرازین و فنیل هیدرازین

استاد راهنما:

دکتر علی محمد حاجی شعبانی

استاد مشاور:

دکتر شایسته دادفر نیا

نگارش:

خلیل دهقان

۹۹۰۴۱

آبان ۱۳۸۰

- تقدیم به آستان پر مهر تو ای موعود مهربان که حضورت را تشنه‌ایم.
- تقدیم به پدرم، او که دستان پرتوانش بهترین حامی و نگاه پرمهرش امیدبخش زندگانیم است.
- تقدیم به مادرم، آن آسوه شکیبایی و گذشت او که زیباترین آهنگ عشق الهی را در جانم نواخت.
- تقدیم به خواهرانم و برادرانم که با وجود نیلی‌شان برایم لحظاتی سبز آفریدند.

## تقدیر:

سپاس آفریدگار هستی را که در پرتو الطاف بیکرانش به اینجانب توانایی بخشید تا دوره کارشناسی ارشد را به خوبی به پایان رسانم.

وظیفه خود میدانم از بزرگواری که در طی این دوره مرا مورد لطف و مرحمت بی دریغ خویش قرار داده‌اند تقدیر و تشکر نمایم.

جناب آقای دکتر علی محمد حاجی شعبانی استاد محترم راهنما که در لحظه لحظه انجام این پایان‌نامه صمیمانه و با حوصله و دقت هرچه تمامتر مرا راهنمایی نموده‌اند.

سرکارخانم دکتر شایسته دادفر نیا استاد محترم مشاور که راهنمایی‌های علمی و محبت‌های دلسوزانه ایشان راهگشای مشکلاتم بود.

جناب آقای دکتر هاشم نجات و جناب آقای دکتر حمیدرضا زارع که زحمت داوری این پایان‌نامه را بعهده داشته‌اند.

از تمام اساتید دانشکده شیمی که افتخار شاگردیشان را داشته‌ام و آرزومندم که سالهای سال سایه فضل و فضایل ایشان بر سر فرهنگ این مرز و بوم گسترده باشد.

کارکنان این دانشگاه که در انجام این پایان‌نامه مرا یاری نمودند. و بالاخره از دوستان ارجمندم آقایان علی محمد سلمان‌زاده و نوید نصیری‌زاده که از محبت و همکاری‌شان برخوردار بودم.

یاری این یاران را قدر میدانم و ارج می‌گذارم واز درگاه خداوند بزرگ اجر شایسته و سعادت دو جهان مسألت دارم.

صور تجلسه دفاع پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

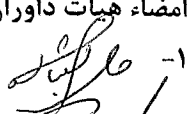

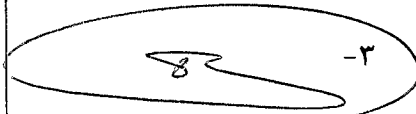
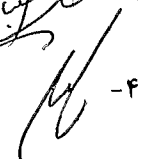


نام و نام خانوادگی دانشجو :  
رشته : **خلیل دهقان چناری**  
عنوان پایان نامه : **شیمی بگرایش شیمی تجزیه**  
جداسازی و پیش تغلیظ کبالت با جاذب آنیتروزو-۱-نفتول تثبیت شده بر روی آلومینا و اندازه گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی و اندازه گیری ...  
استاد مشاور : **دکتر علی محمد حاجی شعبانی**  
متخصص و صاحب نظر از دانشگاه ارومیه  
متخصص و صاحب نظر خارج از گروه : **دکتر حمیدرضا زارع**  
نماینده تحصیلات تکمیلی : **دکتر هاشم نجات دادفرنیاسته**

- امتیازات بدست آمده ( براساس ماده چهار آئین نامه آموزشی ) به شرح ذیل می باشد
- ۱- میزان انطباق محتوی با عنوان پایان نامه امتیاز از ۱ تا ۲۰
  - ۲- اهمیت نظری ، توسعه ای ، کاربردی، موضوع تحقیق امتیاز از ۱ تا ۲۰
  - ۳- نحوه ارائه ، کیفیت دفاع و چگونگی پاسخگوئی به سوالات امتیاز از ۱ تا ۲۰
  - ۴- کیفیت تجزیه و تحلیل و انسجام مطالب امتیاز از ۱ تا ۲۰
  - ۵- توانائی دانشجو در نتیجه گیری و اهمیت نتایج بدست آمده از لحاظ بنیادی ، توسعه ای و کاربردی امتیاز از ۱ تا ۲۰
  - ۶- نحوه نگارش امتیاز از ۱ تا ۲۰

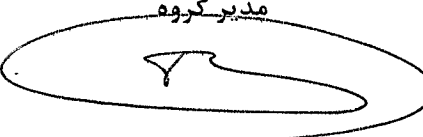
دفاع از پایان نامه مورد تایید هیات داوران قرار گرفت.

و با نمره به عدد با حروف و امتیاز به تصویب رسید.

تاریخ و نیم ۱۹/۵  
امضاء هیات داوران

۱-  -۱  
۲-  -۲  
۳-  -۳  
۴-  -۴  
۵-  -۵  
۶-  -۶

تاریخ دفاع : ۱۰/۸/۲۰۰۸

مدیر گروه  


## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده
۱	پیشگفتار

### فصل اول

پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز کبالت با استفاده از ۲-نیتروزو-۱-نفتول تثبیت شده بر روی آلومینای پوشیده شده با سورفاکتانت

#### بخش اول

استخراج فاز جامد با استفاده از عوامل شلاته کننده تثبیت شده بر روی آلومینای پوشیده شده با سورفاکتانت

۴	۱-۱- مقدمه
۴	۲-۱- انواع جامدات پوشیده شده با سورفاکتانت
۵	۳-۱- آلومینا
۶	۴-۱- مکانیسم جذب سطحی SDS بر روی آلومینا
۱۰	۵-۱- تثبیت عوامل کی‌لیت کننده روی آلومینای پوشیده شده با SDS

#### بخش دوم

پیش تغلیظ کبالت و جداسازی آن از غلظت‌های مختلف کروم (III) با استفاده از ۲-نیتروزو-۱-نفتول تثبیت شده بر روی آلومینای پوشیده شده با سورفاکتانت

۱۲	۱-۲- مقدمه
----	------------

- ۱۲ ۱-۱-۲- تاریخچه و شیمی کبالت
- ۱۳ ۲-۱-۲- موارد استفاده و سمیت کبالت
- ۱۵ ۲-۲- روش‌های اندازه‌گیری کبالت
- ۱۵ ۱-۲-۲- روش وزن سنجی
- ۱۵ ۲-۲-۲- روش کمپلکسومتری
- ۱۵ ۳-۲-۲- روش اسپکتروفوتومتری
- ۱۶ ۴-۲-۲- اسپکترومتری جذب اتمی
- ۱۸ ۵-۲-۲- اسپکترومتری نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی
- ۱۸ ۶-۲-۲- تجزیه فعالسازی با نوترون
- ۱۹ ۷-۲-۲- روش‌های الکتروشیمی
- ۲۰ ۸-۲-۲- روش کمی لومینانس
- ۲۰ ۳-۲- روش‌های جداسازی و پیش تغلیظ
- ۲۰ ۱-۳-۲- استخراج مایع - مایع
- ۲۱ ۲-۳-۲- مبادله یون
- ۲۱ ۳-۳-۲- جاذب‌های شلاته کننده و جذب سطحی
- ۲۲ ۴-۲- خصوصیات ۲-نیتروزو-۱-نفتول و تثبیت آن بر روی پایه‌های جامد
- ۲۵ ۵-۲- قسمت تجربی
- ۲۵ ۱-۵-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
- ۲۵ ۲-۵-۲- مواد و محلول‌های مورد نیاز
- ۲۶ ۳-۵-۲- تهیه آلومینای پوشیده شده با ۲-نیتروزو-۱-نفتول

۲۷	۲-۵-۴- روش پیشنهادی
۲۸	۲-۶- نتایج
۲۸	۲-۶-۱- اثر pH بر روی جذب برخی کاتیون‌های فلزی
۲۸	۲-۶-۲- بازیابی کبالت جذب شده از روی ستون
۳۱	۲-۶-۳- سرعت عبور محلول از داخل ستون
۳۳	۲-۶-۴- اثر سرعت جریان شوینده بر بازیابی کبالت
۳۴	۲-۶-۵- اثر حجم‌های مختلف محلول نمونه در بازیابی کبالت
	۲-۶-۶- ظرفیت جذب کبالت توسط آلومینای پوشیده شده با
۳۶	۲- نیتروزو-۱- نفتول
۳۶	۲-۶-۷- نمودار معیارگیری
۳۸	۲-۶-۸- حد تشخیص
۳۹	۲-۶-۹- بررسی مزاحمت‌ها
۴۰	۲-۷- کاربردها
۴۰	۲-۷-۱- جداسازی کبالت از کروم
۴۰	۲-۷-۲- آنالیز نمونه‌های آب
۴۲	۲-۷-۳- اندازه‌گیری کبالت در نمونه‌های آلیاژ استاندارد
۴۴	۲-۷-۵- اندازه‌گیری کبالت در ویتامین B <sub>12</sub>
۴۵	۲-۸- بحث و نتیجه‌گیری



## بخش سوم

تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز کبالت با استفاده از میکروستون ۲-نیتروزو-۱-نفتول  
تثبیت شده بر روی آلومینای پوشیده شده با سورفاکتانت به روش تزریق در جریان  
پیوسته - طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FI-FAAS)

۵۱	۱-۳- مقدمه
۵۳	۲-۳- سیستم FIA
۵۵	۳-۳- پراکندگی در سیستم‌های تزریق جریان
۵۷	۴-۳- پیش تغلیظ برخط و جداسازی
۵۷	۳-۴-۱- واکنش‌های رسوبی
۵۹	۳-۴-۲- تولید بخارات فرار
۵۹	۳-۴-۳- استخراج مایع - مایع
۵۹	۳-۴-۴- استخراج فاز جامد
۶۱	۳-۵- اندازه‌گیری کبالت با روش تجزیه تزریق در جریان - طیف سنجی جذب اتمی
۶۴	۳-۶- قسمت تجربی
۶۴	۳-۶-۱- دستگاه‌های مورد استفاده
۶۴	۳-۶-۲- مواد شیمیایی و محلول‌های مورد استفاده
۶۴	۳-۶-۳- تهیه آلومینای پوشیده شده با ۲-نیتروزو-۱-نفتول
۶۵	۳-۶-۴- روش تهیه میکروستون
۶۵	۳-۶-۵- روش پیشنهادی

۶۷	۷-۳- بهینه‌سازی عوامل مؤثر در طراحی سیستم
۶۷	۳-۷-۱- انتخاب حامل مناسب
۶۸	۳-۷-۲- اثر pH محلول در جذب کاتیون کبالت (II)
۶۸	۳-۷-۳- طول میکروستون
۷۰	۳-۷-۴- تعیین سرعت بهینه عبور محلول در جذب
۷۲	۳-۷-۵- حجم فاز شوینده
۷۲	۳-۷-۶- تعیین سرعت بهینه شویش
۷۵	۳-۸-۱- عملکرد تجزیه‌ای سیستم
۷۵	۳-۸-۱-۱- ارزیابی کارایی روش
۷۵	۳-۸-۲- نمودار معیارگیری
۷۸	۳-۸-۳- تأثیر زمان نمونه‌برداری بر روی پاسخ آنالیت
۷۸	۳-۸-۴- نمودار معیارگیری برای زمانهای نمونه‌برداری مختلف
۸۱	۳-۸-۵- حد تشخیص
۸۱	۳-۸-۶- دقت روش
۸۱	۳-۸-۷- بررسی مزاحمت‌ها
۸۳	۳-۹- آنالیز نمونه‌ها
۸۳	۳-۹-۱- آنالیز نمونه آب
۸۳	۳-۹-۲- آنالیز آلیاژهای استاندارد
۸۴	۳-۱۰- بحث و نتیجه‌گیری

## فصل دوم

روش اسپکتروفوتومتری غیرمستقیم برای اندازه‌گیری هیدرازین و

### فنیل هیدرازین

- ۸۸ ۱-۱- مقدمه
- ۸۸ ۲-۱- کاربردها و مصارف هیدرازین
- ۸۹ ۳-۱- سمیت و لزوم اندازه‌گیری هیدرازین
- ۹۰ ۴-۱- روش‌های اندازه‌گیری هیدرازین
- ۹۰ ۱-۴-۱- روش حجم‌سنجی
- ۹۲ ۲-۴-۱- روش اسپکتروفوتومتری
- ۹۳ ۳-۴-۱- روش‌های فلوریمتری و کمی لومینسانس
- ۹۴ ۴-۴-۱- روش‌های الکتروشیمی
- ۹۵ ۵-۴-۱- روش‌های کروماتوگرافی
- ۹۶ ۵-۱- قسمت تجربی
- ۹۶ ۱-۵-۱- دستگاه‌های مورد استفاده
- ۹۶ ۲-۵-۱- مواد و واکنشگرهای مورد نیاز
- ۹۷ ۳-۵-۱- روش پیشنهادی
- ۹۷ ۶-۱- بهینه‌سازی غلظت واکنشگرهای مورد استفاده
- ۹۸ ۱-۶-۱- بهینه‌سازی غلظت اسید هیدروکلریک
- ۹۸ ۲-۶-۱- بهینه‌سازی غلظت هیدروکسیل آمین هیدروکلرید

- ۱۰۱ ۳-۶-۱- بهینه‌سازی غلظت اسنید سولفانیلیک
- ۱۰۱ ۴-۶-۱- بهینه‌سازی غلظت NEDA
- ۱۰۱ ۶-۶-۱- اثر دما
- ۱۰۱ ۷-۶-۱- اثر زمان
- ۱۰۶ ۵-۶-۱- تأثیر قدرت یونی
- ۱۰۸ ۷-۱- عملکرد تجزیه‌ای سیستم برای اندازه‌گیری هیدرازین
- ۱۰۸ ۱-۷-۱- نمودار معیارگیری
- ۱۰۹ ۲-۷-۱- طیف جذبی
- ۱۱۱ ۳-۷-۱- حساسیت روش
- ۱۱۱ ۴-۷-۱- حد تشخیص
- ۱۱۲ ۵-۷-۱- بررسی دقت روش
- ۱۱۲ ۶-۷-۱- بررسی مزاحمت‌ها
- ۱۱۳ ۷-۷-۱- اندازه‌گیری هیدرازین در نمونه‌های آب
- ۱۱۵ ۸-۱- عملکرد تجزیه‌ای سیستم برای اندازه‌گیری فنیل هیدرازین
- ۱۱۵ ۱-۸-۱- رسم منحنی کالیبراسیون برای فنیل هیدرازین در شرایط بهینه
- ۱۱۶ ۲-۸-۱- طیف جذبی
- ۱۱۸ ۳-۸-۱- حساسیت روش
- ۱۱۸ ۴-۸-۱- دقت و حد تشخیص روش
- ۱۱۹ ۵-۸-۱- اندازه‌گیری فنیل هیدرازین در نمونه‌های آب
- ۱۲۰ ۹-۱- نتیجه‌گیری

## چکیده

ستون پر شده با جاذب شلاته کننده جدید ۲-نیتروزو-۱-نفتول بارگیری شده بر روی آلومینای پوشیده شده با سورفاکتانت برای پیش تغلیظ کبالت (II) و جداسازی آن از غلظت‌های مختلف کروم (III) استفاده شد. اثر pH در استخراج کبالت (II)، منگنز (II)، آهن (III)، جیوه (II)، نیکل (II)، روی (II) و کروم (III) توسط این جاذب بررسی شد. عوامل مؤثر در بازیابی کبالت (II) از محلول های آبی همچنین مطالعه شدند. کبالت جذب شده بر روی ستون با ۵ ml اتانول شسته شد و با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. فاکتور پیش تغلیظ صد و حد تشخیص (۳S)  $3/8 \times 10^{-2} \text{ ng ml}^{-1}$  برای پانصد میلی‌متر محلول نمونه بدست آمد. روش برای اندازه‌گیری کبالت در نمونه‌های آب، آلیاژهای استاندارد و آمپول‌های ویتامین B<sub>12</sub> بکار برده شد. یک روش ساده و حساس تجزیه تزریق جریان - اسپکترومتری جذب اتمی برای اندازه‌گیری کبالت براساس پیش تغلیظ برخط توسط میکروستون پر شده با ۲-نیتروزو-۱-نفتول تثبیت شده بر روی آلومینای پوشیده شده با سورفاکتانت طراحی شد. کبالت پیش تغلیظ شده با ۲۵۰  $\mu\text{l}$  اتانول شسته و با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. ارقام تجزیه‌ای با ارزش برای اندازه‌گیری کبالت عبارت بودند از: حد تشخیص (۳S)  $2/1 \times 10^{-2} \text{ ng ml}^{-1}$ ، دقت (RSD) برای  $20 \text{ ng ml}^{-1}$ ، ۲/۸٪ و برای  $100 \text{ ng ml}^{-1}$  کبالت ۱/۷٪ و فاکتور تغلیظ ۱۲۵ (با استفاده از ۲۵ ml از نمونه و ۲۵۰  $\mu\text{l}$  شوینده). این روش برای اندازه‌گیری کبالت در نمونه‌های آب و آلیاژهای استاندارد بکار برده شد.

یک روش حساس و غیرمستقیم اسپکتروفوتومتری برای اندازه‌گیری هیدرازین و فنیل هیدرازین ارائه شد. این روش بر پایه اکسیداسیون این ترکیبات بوسیله مقدار مشخص و مازاد یدات در محیط اسید کلریدریکی استوار بود. یدات وارد واکنش نشده برای اکسیداسیون هیدروکسیل آمین بکار برده شد تا نیتريت تولید شود. سولفانيليك اسيد توسط نيتريت توليد شده دی‌آزوتی شده و یون دی‌آزونیوم تولید شده با N-(۱-نفتیل) اتیلن دی آمین دی‌هیدروکلرید جفت شد تا رنگ آزو با ماگزیمم جذب ۵۴۰ nm را تولید کند. قانون بیر از ۰/۰۲ تا ۰/۱۶  $\mu\text{g ml}^{-1}$  و از ۰/۰۵ تا ۱/۸  $\mu\text{g ml}^{-1}$  به ترتیب برای هیدرازین و فنیل هیدرازین صادق بود روش برای اندازه‌گیری هیدرازین و فنیل هیدرازین در آب بکار برده شد.

## پیشگفتار

اهمیت بیولوژیکی یا اثرات سمی عناصر و گونه‌های شیمیایی سبب توسعه روش‌های تجزیه‌ای بخصوص در زمینه تجزیه دستگاهی جهت شناسایی کیفی و اندازه‌گیری کمی مقادیر در حد آثار آنها شده است. در میان روش‌های دستگاهی، اسپکترومتری جذب اتمی وسیله‌ای مهم در تجزیه مقادیر کم فلزات بشمار می‌رود. سهولت آماده‌سازی نمونه، انتخابگری، حساسیت بالا و حد تشخیص مناسب موجب کاربرد گسترده این تکنیک شده است.

برخی از تکنیک‌ها در اسپکترومتری جذب اتمی نظیر اتمیزاسیون الکتروترمال<sup>1</sup> (ETA) و تولید هیدرید<sup>2</sup> (HG) حساسیت بالا برای اندازه‌گیری مستقیم اکثر فلزات در سطوح غلظتی موجود در آبهای طبیعی غیرآلوده را دارا می‌باشند. اما این تکنیک‌ها از مزاحمت‌های پیکره نمونه رنج می‌برند و به تجزیه‌گری با مهارت بالا نیاز دارند.

با جذب اتمی شعله‌ای قبل از اندازه‌گیری اغلب یک مرحله جداسازی و پیش تغلیظ مورد نیاز می‌باشد. در اکثر موارد، مخصوصاً در آبهای طبیعی و نمونه‌های بیولوژیکی، غلظت فلزات بسیار کم است بطوریکه اندازه‌گیری مستقیم آنها در محلول‌های آبی با روش جذب اتمی شعله‌ای امکانپذیر نیست. بهمین دلیل لازم است که قبل از اندازه‌گیری از تکنیک‌های پیش تغلیظ نظیر تبخیر، استخراج مایع - مایع، هم‌رسوبی یا استخراج فاز جامد استفاده شود.

محدودیت اصلی اسپکترومتری جذب اتمی در ارتباط با کاربردهای آن در تجزیه آب، ناشی از اجزاء پیکره می‌باشد که موجب کاهش حساسیت و حد تشخیص عنصر مورد تجزیه می‌شود. در این مورد کلریدها و سولفات‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی بیشترین اثر را دارند. محدودیت دیگر این اسپکترومتری امکان اندازه‌گیری تنها یک عنصر در هر زمان می‌باشد.

1- Electrothermal Atomization

2- Hydrid Generation

امروزه سیستم تجزیه‌ای تزریق در جریان بطور گسترده در شیمی تجزیه مورد استقبال قرار گرفته است. این توفیق به خاطر فراهم آوردن امکان دسترسی به اهداف زیر می‌باشد.

۱- انجام آزمایش‌های پی‌درپی

۲- کوچک نمودن و مجتمع کردن روش‌های تجزیه‌ای

۳- امکان جفت شدن با روش‌های مختلف دستگاهی

۴- کنترل پیوسته فرایندها

۵- انجام برخط واکنش‌های شیمیایی

استفاده از روش‌های پیش تغلیظ برخط نمونه در سیستم‌های تجزیه تزریق جریان - اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای موجب افزایش حساسیت و کاهش زمان تجزیه می‌شود.

فصل اول این پایان‌نامه به توصیف روش استخراج با فاز جامد با استفاده از عوامل شلاته کننده تثبیت شده بر روی آلومینای پوشیده شده با سورفاکتانت اختصاص داده شده است و سپس در فصل دوم کاربرد ۲-نیتروزو-۱-نفتول تثبیت شده بر روی آلومینای پوشیده شده با سورفاکتانت در پیش تغلیظ کبالت از نمونه‌های آب، آلیاژ و نمونه تزریقی ویتامین B<sub>12</sub> و اندازه‌گیری آن با تکنیک جذب اتمی شعله‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است.

در فصل سوم تغلیظ و اندازه‌گیری ناچیز کبالت با استفاده از میکروستون ۲-نیتروزو-۱-نفتول تثبیت شده بر آلومینای پوشیده شده با سورفاکتانت به روش تزریق جریان پیوسته - اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای توصیف شده است.

روش اسپکترومتری جذب مولکولی ماوراء بنفش - مرئی برای اندازه‌گیری بسیاری از گونه‌های مولکولی مناسب می‌باشد. این روش مخصوصاً به خاطر ارزان بودن دستگاه، سهولت دسترسی و همچنین سادگی کار با آن بیش از سایر دستگاه‌های تجزیه‌ای مورد توجه قرار گرفته است. در