

۶۹۵۹

شماره پایان نامه ۱۳۵۷

دانشگاه تهران
دانشکده داروسازی

پایان نامه

برای دریافت درجه دکتری از دانشگاه تهران

موضوع:

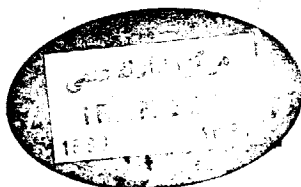
روش اسپکتروفتومتری جدید برای تعیین مقدار مس

با PDTT

استاد راهنما: جناب آقای دکتر رستم مقصودی

نگارش: احمد فوزی

سال تحصیلی ۵۴-۱۳۵۳



۶۹۵۶

تقدیم به :

استاد ارجمند جناب آقای دکتر رستم مقصودی

تقدیم به :

دوستان اران دانش و پژوهش

۶۹۵۶

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱	مقدمه
۲	بخش اول - کلیات
۲	مبانی
۴	رنگ و طیف جذبی
۵	انرژی اسپکتر
۶	دانسیتته اوبتیک محلول و قانون لامبرت
۷	رابطه غلظت و جذب " قانون بیر "
۸	ضریب خاموشی ملکولی
۹	تحیین ترکیب شلات
۱۰	الف - روش اشباعی
۱۳	ب - روش ایزومولار
۱۶	پایداری کمپلکس های رنگی
۱۹	انحراف از قانون بیر در اثر تجزیه
۲۴	تاثیر pH در تشکیل کمپلکس های رنگی

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۲۷	مقدار استخراجی
۳۱	فصل دوم - تعیین مقدار مس بروش PDTT
۳۱	مقدمه
۳۳	آزمایش‌ها
۳۳	دستگاه‌ها
۳۳	محلولها
۳۵	معرف PDTT
۳۵	۱- سنتز
۳۶	۲- حلالیت و خواص
۳۷	روش عمومی
۳۸	نتایج و بحث
۳۸	منحنی جذب
۳۸	تعیین ترکیب کمپلکس
۳۹	۱- روش اشباعی

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۴۱	۲- روش ایزومولار
۴۲	پیروی از قانون بیهودت روش
۴۳	تاثیر pH
۴۴	پایداری کمپلکس های رنگی
۴۵	خواص دیگر کمپلکس
۴۶	حساسیت واکنش
۴۶	تاثیر یونهای خارجی
۴۹	خلاصه
۵۰	رفرانس ها
	مقاله علمی

مقدمه

مس يك فلز کروموزنيك است و با تركيبات آلي بسيارى كمپلكسهاى رنگى ايجاد مينمايد . از اينرو ساليانه دهها گزارش در مورد تعيين مقدار مس بروشهاى اسپكتروفوتومتري ارائه ميشود . ولي تنها اشكال اين روش ها اينست كه اين معرف ها با فلزات ديگر كمپلكسهاى تشكيل ميدهند كه در تعيين مقدار مس مزاحمت هاى غير قابل برطرف ايجاد ميكند ، و علاوه بيشتر آنها احتياج بشرايط پيچيده اى دارند كه ارزش روش را از نقطه نظر علمى از بين ميرند .

جسم 6-Phenyl-2,3-dihydro-as-triazine-3-thione

با نام اختصارى PDTT كه براى اولين بار در سال ۱۹۷۰ توسط آقای دكتور لاله زارى سنتز و گزارش شده است ، با مس كمپلكس اختصاصى قرمز رنگى ميدهد . تعيين مقدار مس بروش اسپكتروفوتومتري با استفاده از اين معرف كه در اين پايان نامه گزارش شده است و توسط انجمن شيمي دانان آمريكا پذيرفته و در مجله Analytical Chemistry

بچاپ رسیده است ، بنظر بنده ، یکی از بهترین و با ارزشترین روشهای

اختصاصی برای تعیین مقدار مس بشماره مهرود .

در بخش اول این پایان نامه تئوری های مطالب عملی را بطور

خلاصه ذکر نموده و از تکرار مطالبی که توسط همکاران محترم گزارش

شده است خودداری شده و در بخش دوم گزارشات و نتایج عملی

تحقیقات مشاهده میشود .

امید وارم دوستان عزیز از مطالب این پایان نامه استفاده نموده

و تحقیقات اینجانب را دنبال کنند .

احمد فوزی

بخش اول

Part One

کلیات

GENERAL PRINCIPLES

مبانی (۱) Basis

تعیین مقدار بروشهای اسپکترو فتومتری مبتنی بر اساس تبدیل
جسم مورد نظر به یک ترکیبی است که جاذب نور باشد، و تعیین مقدار
جسم بوسیله اندازه گیری شدت نور جذب شده انجام میشود .
واکنشهای گوناگونی برای این منظور بکار میروند . در مورد تعیین
مقدار ترکیبات معدنی واکنشهایی برای تشکیل یک کمپلکس و گاهی
شکستن یک کمپلکس بکار میروند . بیشتر فلزات و شبه فلزات قادر به ایجاد
کمپلکسهای رنگی و یا لا اقل قادر به ترکیب با اجسام رنگی هستند .
بنابراین دامنه کاربرد متدهای اسپکترو فتومتری عملاً تا محدود است و
متدهای بسیار ساده ای برای تعیین مقدار بیشتر یا همه عناصر و
ترکیبات آنها وجود دارد .

واکنشهایی که منجر به سنتز ترکیبات رنگی میشوند معمولا " برای تعیین مقدار اجسام آلی بکار میروند ، ولی این واکنش هاگاهی برای تعیین مقدار بعضی از ترکیبات غیر آلی مانند Nitrites, Sulphides مناسب هستند .

رنگ و طیف جذبی (۲) Colour and Absorption Spectra

نور اشعه الکترو ماگنتیک با طول موجهای متفاوتی است ، و پیکان جریانی است از فوتون ها با انرژی های متفاوت . اشعه الکترو ماگنتیک که معمولا " در اسپکترو فتومتری بکار میروند دارای طول موجهای زیراند :

منطقه جذب	طول موج
Vacuum U.V. اولترا وپوله خلاء	پائین تر از ۲۰۰
U.V. اولترا وپوله	۲۰۰ - ۴۰۰
Visible مرئی	۴۰۰ - ۸۰۰
I.R. انفرارید	بالا تر از ۸۰۰

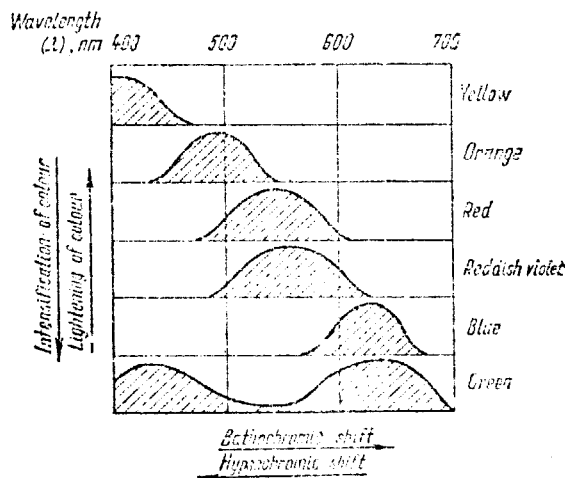
طول موج را معمولا " به نانومتر Nanometer, nm تعیین میکنند

می کنند و قبلا " به میلی میکرون Millimicron, mμ تعیین میکردند .

این دو واحد برابریاند و هر نانومتر برابر با یک میلی میکرون و مساوی است با 10^{-9} سانتی متر .

رنگهای مختلف دارای منطقه جذب مشخصی هستند در شکل (۱)

منطقه جذب رنگ دارا بطور شماتیک مشاهده میکنیم .



شکل ۱- ارتباط طول موج با رنگ

انرژی اسپکتر (۳) Energy of the Spectrum

هراتم یا ملکولی که نور را جذب می کند از یک سطح انرژی به

سطح انرژی بالاتری می رود (E_1) ، انرژی جذب شده ، انرژی فوتون ها ،

متناسب با فرکانس نور ν (ثانیه^{-۱}) است .

$$E_1 - E_0 = h \bar{\nu} \quad (1)$$

h عدد ثابت پلانک و برابر با ۱.۲۷×۱۰^{-۲۷} ارگ ثانیه

است. رابطه بین طول موج λ (nm) و عدد موج $\bar{\nu}$ (cm^{-1})

و انرژی فوتون ΔE برای طیف منطبقه های اولتراویوله و مرئی و

انفرارد نزدیک در شکل (۲) نشان داده شده است.

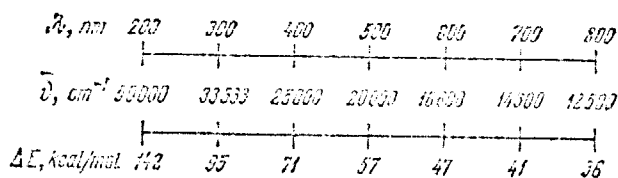


Fig. 2. Relation between wavelength, wave number, and photon energy in the ultra-violet, visible, and near infrared regions of the spectrum

شکل ۲- رابطه بین طول موج و عدد موج و انرژی فوتون ها

دانشیه اوبتیک محلول و قانون لامبرت (۴)

Optical Density of Solutions and Bouguer-Lambert law

در سلول! ریک جسم با غلظتهای متفاوت دارای یک اسپکتراند

ولی شدت رنگ آنها فرق میکند. شدت رنگ بوسیله اندازه گیری شدت

نور جذب شده در یک طول موج مشخص تعیین میشود.

اگر شدت نور اولیه I_0 و شدت نور عبور کرده از محلول I باشد،

شدت نور جذب شده توسط محلول برابر $(I_0 - I)$ خواهد بود .
 در اسپکترومتری شدت نور جذب شده را به دانسیته اوبتیک
 Optical Density (D) یا جذب Absorbance (A) نشان میدهند .

$$A = D = \log \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

دانشمند فرانسوی Pierre Bouguer در سال ۱۷۲۹ و
 دانشمند آلمانی Lambert با وجود آگانه رابطه مستقیم بین
 دانسیته اوبتیک (D) و طول مسیر (l) طی شده بوسیله نور در
 محلول " ضخامت " را پیدا کردند . امروزه این قانون بنام لامبرت
 Lambert's law شناخته میشود .

$$D \propto l \quad (3)$$

بنابراین هرچه طول مسیر " ضخامت " بیشتر باشد نور جذب
 شده بیشتر و دانسیته اوبتیک هم بیشتر خواهد بود .

رابطه بین غلظت و جذب " قانون بیر " (۵)

Relationship between light Absorption and Concentration

" Beer's law"

واضح است که شدت نور رد شده از محلول رابطه معکوس با

تعداد ذرات جذب کننده دارد . و در نتیجه ارتباط مستقیمی بین

غلظت و دانسیته اویتیک وجود دارد .

$$I \propto 1/C \quad (۴)$$

$$D \propto C \quad (۵)$$

اگر دو تا اسطوانه مشابه بگیریم و در هر یک مقدار معینی از یک

جسم رنگی قرار دهیم ، و سپس جسم را در حلال مناسبی حل کنیم - م

بطوریکه دانسیته اویتیک هر دو محلول بدست آمده یکی باشد ،

البته غلظت دو محلول یکی نیست ، چون ارتفاع آنها در دو سیلندر

متفاوت است ، بفرض آنکه این دو محلول دارای غلظتهای C_1 و C_2

و ارتفاعهای b_1 و b_2 باشند بنابراین :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{b_2}{b_1} \quad C_1 b_1 = C_2 b_2 \quad (۶)$$

بیرابطه بالا را در سال ۱۸۵۲ اشتقاق کرد و آن را با

اندازه گیری دانسیته اویتیک گاز کربن در فشارهای متفاوت عملاً ثابت

نمود . از رابطه های ۲ و ۳ و ۵ رابطه زیر بدست میآید :

$$A = D = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon Cl \quad (۷)$$

C - غلظت ملکولی است Molar Concentration

ϵ - ضریب خاموشی ملکولی است " ضریب اکتسیون مولار

Molar Extinction Coefficient این قانون بنام قانون بیر- لامبرت

Beer-lambert law معروف است .

Molar Extinction Coefficient ضریب خاموشی ملکولی (۱)

اگر غلظت محلول یک مولار باشد و طول مسیر نور یک سانتیمتر

باشد ، ϵ برابر با ضریب خاموشی ملکولی خواهد بود . طبق فرمول (۱)

برای محلول یک مولار با ضخامت یک سانتیمتر ضریب خاموشی ملکولی

برابر با دانسیته اوبتیک یا ابزوربانس خواهد بود .

بنابراین واحد ضریب خاموشی ملکولی $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{litre}$

و یا $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ خواهد بود .

$$\epsilon = \frac{D}{Cl} \frac{\text{litre}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} = \frac{D}{Cl} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} = \frac{D}{Cl} (\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$$

تعیین ترکیب شلات " کمپلکس "

Determination of the Composition of the Chelate

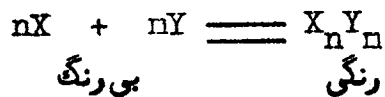
از اطلاعات اسپکتروفتومتری میتوان نسبت عناصر تشکیل دهنده

کمپلکس و پایداری آن را تعیین نمود . لازمه این آزمایشات تشکیل

کمپلکس در شرایط مناسب است . یا بعبارت دیگر ابتدا باید طول

موج ماگزیمم و pH و حلال مناسب " اگر روش استخراجی باشد " و تمام

عوامل موثر در تشکیل کمپلکس را تعیین نمود . در سیستمی که از اجسام
بیرنگ X و Y ترکیب شده باشد ، ترکیب کمپلکس رنگی $X_n Y_n$
را میتوان به دو طریق زیر تعیین کرد .



(الف) روش اشباعی (۱۳۰۷) The Mole Ratio Method

غلظت مناسب برای جسم X انتخاب میکنیم و آن را ثابت
نگه میداریم و در حالیکه غلظت جسم Y را مرتب افزایش میدهیم جذب
کمپلکس بدست آمده را اندازه گیری میکنیم . غلظت X را باید طوری
انتخاب کرد که جذب کمپلکس بدست آمده توسط دستگاه اسپکترو
فتومتر قابل اندازه گیری باشد . غلظت Y را از غلظتهای کمتر از X
تا چند برابر آن بکار میبریم . سپس منحنی $[Y]/[X]$ را در برابر
جذب کمپلکس $X_n Y_n$ رسم میکنیم .

در حالیکه غلظت Y را کم کم بالا میبریم جذب کمپلکس هم کم کم
بالا میرود تا اینکه بنقطه ای میرسیم که جذب کمپلکس ثابت باقی میماند و
از آن نقطه به بعد جذب کمپلکس بیشتر نمیشود . در این نقطه نسبت