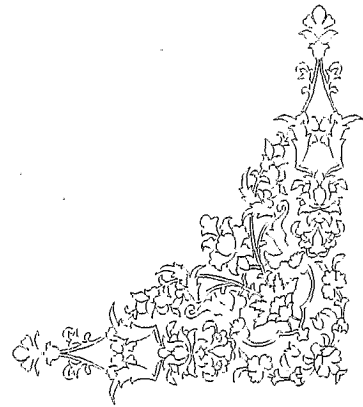
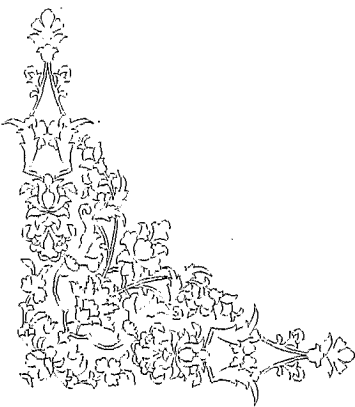
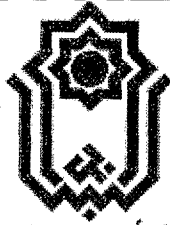


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



١٥١٤٨



دانشگاه تهران

دانشکده شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش تجزیه)

عنوان:

اندازه گیری اسپکتروفتومتری مقادیر کم کروم (III) و (VI) پس از پیش تغلیظ  
به روش استخراج نقطه ابری

۱۳۸۸/۱۱/۱۵

استاد راهنما:

دکتر مهدی هاشمی

استاد مشاور:

پروفسور عباس افخمی

پژوهشگر:

سید مصیب دریانورد

شهریور ۸۷

تست شده است  
تست شده است

۱۳۱۴۵۸

همه امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان نامه در مجلات، کنفرانس ها و یا سخنرانی ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا یا اساتید راهنمای پایان نامه و نام دانشجو با ذکر ماخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.



دانشکده شیمی  
پایان نامه کارشناسی ارشد  
شیمی تجزیه

عنوان:

اندازه گیری اسپکتروفتومتری کروم (III) و (VI) پس از پیش تغلیظ به روش استخراج نقطه ابری

استاد راهنما:

دکتر مهدی هاشمی

استاد مشاور:

پروفسور عباس افخمی


پژوهشگر:

سید مصیب دریانورد

۱۳۸۸/۱۱/۱۵

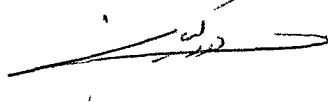
گزارش کارشناسی ارشد  
شیمی تجزیه

کمیته ارزیابی پایان نامه:

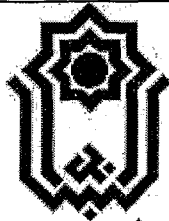
۱- استاد راهنما: دکتر مهدی هاشمی (رئیس کمیته)  استاد یار شیمی تجزیه

۲- استاد مشاور: پروفسور عباس افخمی  استاد شیمی تجزیه

۳- استاد مدعو: پروفسور داود نعمت الهی  استاد شیمی تجزیه

۴- استاد مدعو: دکتر طیبہ مدرکیان  دانشیار شیمی تجزیه

۵- استاد مدعو: دکتر امیر عباس رفعتی  دانشیار شیمی فیزیک



دانشگاه گیلان  
دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد  
سیدمصیب دریانورد در رشته شیمی (گرایش تجزیه)

با عنوان:


اندازه گیری اسپکتروفتومتری کروم (III) و (VI) پس از پیش تغلیظ به روش  
استخراج نقطه ابری

به ارزش ۸ واحد در روز سه شنبه ۱۳۸۷/۶/۲۶ ساعت ۱۰ در سالن

آمفی تئاتر ۲ دانشکده شیمی و با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و

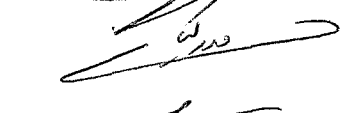
با نمره ۱۹.۳ و درجه عالی به تصویب رسید.


کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱- استاد راهنما: دکتر مهدی هاشمی (رئیس کمیته)  استادیار شیمی تجزیه

۲- استاد مشاور: پروفسور عباس افخمی  استاد شیمی تجزیه

۳- استاد مدعو: پروفسور داود نعمت‌الهی  استاد شیمی تجزیه

۴- استاد مدعو: دکتر طیبه مدرکیان  دانشیار شیمی تجزیه

۵- استاد مدعو: دکتر امیرعباس رفعتی  دانشیار شیمی فیزیک

تقدیم به

پدر بزرگوارم که دستان ناتوانم در دستان او رقیق حیات یافت،

مادر دلسوزم که مهربانی در رخ او پی نمودن راه را آسان نمود و هر چه دارم همه از دعای

خیر اوست،

برادران و خواهران مهربانم، همراهان همیشگی زندگیم که صمیمانه یاریم کردند،

و همسر عزیزم که حضورش موجب عشق و امید و وجودش باعث آرامش خاطر

همیشگی من است...

موفقیّت خود را مرهون محبت و حمایت این عزیزان می دانم.

## سپاس و قدردانی

سزاست که در آخان سرعظیم بر آستان پروردگار بسایم، که فرصت آموختن را به این کمترین عطا نمود و ناهمواری های میر خردورزی را خردمندانه هموار نمود. خدایا تو را با تمام وجود سپاس می گویم که هدایتم کردی و لطف و رحمت را شامل حالم ساختی و از تو مددی گیرم تا پاسم را بر تمامی آنانی که گاهمای استوارشان و دستان پر مهرشان تکیه گاه محسنی را بهم بودند تقدیم کنم.

سپاس بی پایان خود انار پدر، مادر، برادران، خواهران و همسر مهربانم می نمایم که در پناه مهر، محبت و حمایت های ایشان راه زندگی برایم هموار و موفقیت با دست یاقینی گشت.

برپاس حق شناسی بر خود لازم می دانم از استاد راهنمای فرزانه ام، جناب آقای دکتر مهدی هاشمی که هم استاد علم و هم استاد اخلاقم بوده اند به خاطر تمام محبت ها و راهنمایی های ارزنده شان تشکر و قدردانی نمایم.

از استاد مشاور بزرگوارم جناب آقای پروفور افتخاری که افتخار شاگردی ایشان را داشتم و از راهنمایی های ارزنده ایشان استاده نمودم، سپاسگزارم. از استاد بزرگوارم جناب آقای پروفور نعمت الهی، سرکار خانم دکتر دیکلیان و سرکار خانم دکتر حسینی که از کلاس های درس ایشان استاده نموده و از علم ایشان آموختم سپاسگزارم و از جناب آقای دکتر رفعتی که زحمت داوری پایان نامه را بر عهده داشتند تشکر می نمایم.

از دوستان و همکلاسی هایم آقایان خوش سفر، قربانی، موسوی، حبیبی، شوشتری، رحانی، بیات، سلیمانی، جم، ملکی، سیری، آل سید، زارع، مکاری، عادل، دری، اسفندی، اتونی، زنونزبان، نظامی، عزیز، کارگر فرد، مقصودی، امیری، حاج حیدری، شریعتی، نوروزی، ویسی، قادری، خوابجوی، گلبداغی، علوی، چکینی، عبدلی، کرمی، احمدی، اجاقی، عسکری، عبدالملکی، محمدخانی، صادقی، صالح زاده، اطلسی، حاجیان، سلطان بیگی، علیخانی و خانها سلطانی، محمدی، بهزاد، عباسی، حیدری، زارع، بزرگ زاده، امامی، قاضی زاده، اسماعیلی، محمدنژاد، محمدی، ساداتی، حجتی، نظری، ورمغانی، لیاقتی، اشرفی، جهانشاهی، ملکی، صیادی، بیداد و موسوی صمیاده سپاسگزارم. در انتها ارج می نمم زحمت عزیزانی را که این ره آورد از زرفای دانش، برپایه یاری آنان استوار شد ولی نامی از آنها در این مین برده نشد.

نام خانوادگی: دریانورد		نام: سیدمصیب
عنوان پایان نامه: اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری مقادیر کم کروم (III) و (VI) پس از پیش تغلیظ به روش استخراج نقطه ابری		
استاد راهنما: دکتر مهدی هاشمی		استاد مشاور: پروفسور عباس افخمی
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی	گرایش: تجزیه
دانشگاه: بوعلی سینا همدان	دانشکده: شیمی	تعداد صفحه: ۸۹
تاریخ دفاعیه: ۸۷/۶/۲۶		
واژه‌های کلیدی: استخراج نقطه ابری، پیش تغلیظ، کروم (III) و (VI)، اسپکتروفوتومتری		
چکیده:		
<p>اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری مقادیر اندک کروم (III) و (VI) پس از پیش تغلیظ این عنصر توسط استخراج نقطه ابری مورد بررسی قرار گرفته است. سدیم دی اتیل دی تیوکربامات (SDDC) و ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) به ترتیب به عنوان عامل کی لیت دهنده و سورفکتانت استفاده شده‌اند. کمپلکس هیدروفوب کروم (III) با SDDC پس از تشکیل به محیط مایسلی نفوذ کرده و استخراج می‌گردد. اندازه‌گیری کروم کل پس از احیای کامل کروم (VI) به کروم (III) توسط سدیم هیدروژن سولفیت (<math>\text{NaHSO}_3</math>) در محیط اسیدی انجام پذیرفت. بدین ترتیب، مقادیر کروم (VI) از تفاضل کروم کل و کروم (III) موجود در نمونه بدست آمد. گستره خطی <math>10^{-3}</math> تا <math>10^{-1}</math> ng ml<sup>-1</sup> و حد تشخیص <math>4/8</math> ng ml<sup>-1</sup> برای کروم (III) بدست آمد. این روش برای اندازه‌گیری کروم در نمونه های آب استفاده شد. اثر پارامترهای تجربی، اثر مزاحمت ها و خصوصیات تجزیه ای مورد بررسی قرار گرفت.</p> <p>همچنین مقادیر بسیار کم کروم (III) و (VI)، به روش اسپکتروفوتومتری غیرمستقیم، پس از تشکیل کمپلکس تجمع یونی بین تری یدید (<math>\text{I}_3^-</math>) و CTAB در pH = ۱۰ (بافر گلايسين / HCl)، در حضور پتاسیم یدید اضافی و پس از پیش تغلیظ توسط روش استخراج نقطه ابری مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. در محیط اسیدی، کروم (VI) یدید را به <math>\text{I}_2</math> اکسید نموده، <math>\text{I}_2</math> با اتصال به یدید اضافی <math>\text{I}_3^-</math> تشکیل داده که می‌تواند با CTAB کمپلکس تجمع یونی تشکیل دهد. فاکتورهای موثر بر تشکیل کمپلکس و استخراج به منظور بدست آوردن شرایط بهینه، مورد بررسی قرار گرفت. گستره خطی <math>20/0</math> تا <math>40/0</math> ng ml<sup>-1</sup> و حد تشخیص <math>12/0</math> ng ml<sup>-1</sup> برای کروم (VI) بدست آمد. از این روش برای اندازه‌گیری کروم در نمونه های آب و حمام آبکاری استفاده شد.</p>		



## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

.....	مقدمه
فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده	
۲-۱-۱-۱-۱	مقدمه
۳-۱-۲	استخراج نقطه ابری
۳-۱-۲-۱	سیستم مایسلنی
۸-۱-۲-۲	جدایی فاز در نقطه ابری
۹-۱-۲-۳	مزایای روش استخراج نقطه ابری
۱۰-۱-۳	امواج فراصوت
۱۱-۱-۳-۱	امواج صوتی در شیمی تجزیه
۱۳-۱-۴	کروم
۱۳-۱-۴-۱	شیمی کروم
۱۷-۱-۴-۲	کاربردها و مصارف کروم
۱۸-۱-۴-۳	روشهای اندازه گیری کروم
۱۸-۱-۴-۴	مروری بر کارهای انجام شده

### فصل دوم: بخش تجربی

بخش اول: اندازه گیری مقادیر بسیار کم کروم (III) و (VI) بعد از استخراج نقطه ابری در حضور سدیم دی

#### اتیل دی تیو کربامات و سورفکتانت کاتیونی CTAB

۲۶-۱-۱-۱-۱	مقدمه
۲۷-۱-۲	بخش تجربی
۲۷-۱-۲-۱	مواد شیمیایی بکار رفته
۲۸-۱-۲-۲	تهیه محلول ها
۲۹-۱-۲-۳	دستگاههای مورد استفاده
۳۰-۱-۲-۴	آماده سازی نمونه های حقیقی

- ۳۰ ..... ۱-۲-۱-۴-۱-۲ نمونه آب دریای مصنوعی
- ۳۰ ..... ۳-۱-۲-۳ دستور کار تجزیه‌ای
- ۳۰ ..... ۱-۳-۱-۱-۲ اندازه گیری کروم (III) در محیط آبی
- ۳۱ ..... ۲-۳-۱-۲-۲ اندازه گیری کروم (III) پس از استخراج نقطه ابری
- ۳۲ ..... ۳-۳-۱-۲-۳ اندازه گیری کروم کل و کروم (VI)
- ۳۳ ..... ۴-۱-۲-۴ بحث و بررسی نتایج
- ۳۳ ..... ۱-۴-۱-۲-۱ بررسی واکنش و استخراج انجام گرفته
- ۳۳ ..... ۲-۴-۱-۲-۲ مطالعات طیفی
- ۳۳ ..... ۱-۲-۴-۱-۲-۱ بررسی طیف جذبی کمپلکس کروم (III) با SDDC
- ۳۴ ..... ۵-۱-۲-۵ بررسی اثر متغیرها و بهینه سازی شرایط آزمایش
- ۳۵ ..... ۱-۵-۱-۲-۱ اثر pH
- ۳۶ ..... ۲-۵-۱-۲-۲ اثر غلظت سدیم دی اتیل دی تیوکربامات (SDDC)
- ۳۷ ..... ۳-۵-۱-۲-۳ اثر غلظت سورفکتانت
- ۳۹ ..... ۴-۵-۱-۲-۴ اثر غلظت KI
- ۴۰ ..... ۵-۵-۱-۲-۵ اثر زمان قرار گیری در حمام امواج فراصوت و سانتریفیوژ
- ۴۱ ..... ۶-۵-۱-۲-۶ انتخاب حلال مناسب
- ۴۱ ..... ۶-۱-۲-۶ مشخصات تجزیه‌ای
- ۴۱ ..... ۱-۶-۱-۲-۱ منحنی کالیبراسیون برای کروم (III)
- ۴۳ ..... ۲-۶-۱-۲-۲ حد تشخیص
- ۴۴ ..... ۳-۶-۱-۲-۳ بررسی صحت و دقت روش
- ۴۶ ..... ۴-۶-۱-۲-۴ فاکتور بهبود
- ۴۷ ..... ۷-۱-۲-۷ اندازه گیری انتخابی کروم (III) و (VI)
- ۴۹ ..... ۸-۱-۲-۸ بررسی اثر مزاحمت ها

.....	۹-۱-۲- آنالیز نمونه های حقیقی	۵۰
.....	۱-۹-۱-۲- آنالیز نمونه های آب	۵۰
.....	۱۰-۱-۲- نتیجه گیری	۵۱
بخش دوم: اندازه گیری غیرمستقیم مقادیر اندک کروم (VI) و کروم کل موجود در نمونه های آبی به روش اسپکتروفوتومتری UV-Vis پس از پیش تغلیظ به کمک محیط مایسلی CTAB		
.....	۱-۲-۲- مقدمه	۵۴
.....	۲-۲-۲- بخش تجربی	۵۵
.....	۱-۲-۲-۲- مواد شیمیایی بکار رفته	۵۵
.....	۲-۲-۲-۲- تهیه محلول ها	۵۵
.....	۲-۲-۲-۲- دستگاههای مورد استفاده	۵۶
.....	۴-۲-۲-۲- آماده سازی نمونه های حقیقی	۵۶
.....	۱-۴-۲-۲-۲- نمونه پساب حمام آبکاری	۵۶
.....	۳-۲-۲- دستورکار تجزیه ای	۵۷
.....	۱-۳-۲-۲- اندازه گیری کروم (VI)	۵۷
.....	۲-۳-۲-۲- اندازه گیری کروم کل و کروم (III)	۵۸
.....	۴-۲-۲- بحث و بررسی نتایج	۵۸
.....	۱-۴-۲-۲- بررسی واکنش اسپکتروفوتومتری	۵۸
.....	۲-۴-۲-۲- بررسی طیف جذبی کمپلکس تجمع یونی CTAB- تری یدید	۵۹
.....	۵-۲-۲- بررسی اثر متغیرها و بهینه سازی شرایط آزمایش	۵۹
.....	۱-۵-۲-۲- اثر pH	۶۰
.....	۱-۱-۵-۲-۲- بهینه سازی pH	۶۰
.....	۲-۱-۵-۲-۲- انتخاب بافر مناسب	۶۱
.....	۲-۵-۲-۲- اثر زمان قرارگیری در حمام امواج فراصوت	۶۲

۶۴	..... اثر غلظت CTAB ۳-۵-۲-۲
۶۶	..... اثر غلظت KI ۴-۵-۲-۲
۶۷	..... اثر زمان سانتریفیوژ ۵-۵-۲-۲
۶۷	..... انتخاب حلال مناسب ۶-۵-۲-۲
۶۸	..... مشخصات تجزیه‌ای ۶-۲-۲
۶۸	..... منحنی کالیبراسیون برای کروم (VI) ۱-۶-۲-۲
۶۹	..... بررسی صحت و دقت روش ۲-۶-۲-۲
۷۰	..... اندازه‌گیری انتخابی کروم (VI) و (III) ۷-۲-۲
۷۲	..... اثر غلظت سریم (IV) ۱-۷-۲-۲
۷۳	..... اثر مقدار رزین و سرعت جریان عبور محلول از ستون ۲-۷-۲-۲
۷۳	..... اندازه‌گیری کروم در مخلوط‌های سنتزی ۳-۷-۲-۲
۷۴	..... بررسی اثر مزاحمت‌ها ۸-۲-۲
۷۵	..... آنالیز نمونه‌های حقیقی ۹-۲-۲
۷۵	..... آنالیز نمونه‌های آب ۱-۹-۲-۲
۷۶	..... اندازه‌گیری کروم در یک نمونه حمام آبکاری ۲-۹-۲-۲
۷۷	..... نتیجه‌گیری ۱۰-۲-۲
۸۰	..... منابع

## فهرست شکل ها

صفحه

عنوان

- شکل ۱-۱- نمایش تشکیل مایسل با افزایش غلظت سورفکتانت ها ..... ۵
- شکل ۲-۱- انواع ساختارهای تجمعی سورفکتانت ها ..... ۷
- شکل ۳-۱- نمایش جدایی فازها در روش استخراج نقطه ابری ..... ۸
- شکل ۴-۱- نمودار توزیع عدد اکسایش نسبت به پتانسیل برای گونه های کروم در محلول اسیدی ..... ۱۴
- شکل ۵-۱- منحنی برتری گونه های کروم ..... ۱۵
- شکل ۶-۱- فراوانی گونه های کروم (VI) در محلولهای آبی ..... ۱۶
- شکل ۱-۲- ساختار شیمیایی واکنشگر SDDC ..... ۲۷
- شکل ۲-۲- طیف جذبی محلول کمپلکس کروم (III) با SDDC در محیط آبی ..... ۳۱
- شکل ۳-۲- طیف جذبی محلول کمپلکس کروم (III) با SDDC پس از استخراج نقطه ابری ..... ۳۲
- شکل ۴-۲- مقایسه طیف های جذبی کمپلکس در محیط آبی و پس از استخراج نقطه ابری ..... ۳۴
- شکل ۵-۲- اثر pH بر استخراج کروم (III) ..... ۳۶
- شکل ۶-۲- اثر غلظت SDDC بر استخراج کروم (III) ..... ۳۷
- شکل ۷-۲- اثر غلظت CTAB بر استخراج کروم (III) ..... ۳۸
- شکل ۸-۲- اثر غلظت KI بر استخراج کروم (III) ..... ۴۰
- شکل ۹-۲- منحنی کالیبراسیون کروم (III) پس از استخراج با نقطه ابری ..... ۴۲
- شکل ۱۰-۲- منحنی کالیبراسیون برای کروم (III) در محیط مایسلی بدون انجام پیش تغلیظ ..... ۴۶
- شکل ۱۱-۲- مقایسه طیف جذبی کمپلکس و محلول شاهد تجمع یونی  $[CTAB][I_3]$  ..... ۵۹
- شکل ۱۲-۲- اثر pH بر تشکیل کمپلکس  $[CTAB][I_3]$  ..... ۶۱
- شکل ۱۳-۲- مقایسه اختلاف جذب کمپلکس در حضور و عدم حضور امواج فراصوتی ..... ۶۳
- شکل ۱۴-۲- اثر زمان قرارگیری در حمام فراصوتی بر تشکیل کمپلکس  $[CTAB][I_3]$  ..... ۶۳
- شکل ۱۵-۲- اثر غلظت CTAB بر تشکیل کمپلکس  $[CTAB][I_3]$  ..... ۶۵
- شکل ۱۶-۲- اثر غلظت KI بر تشکیل کمپلکس  $[CTAB][I_3]$  ..... ۶۶
- شکل ۱۷-۲- منحنی کالیبراسیون کروم (VI) پس از پیش تغلیظ توسط استخراج با نقطه ابری ..... ۶۸
- شکل ۱۸-۲- اثر غلظت سریم (IV) بر تغییرات جذب کمپلکس ..... ۷۲

## فهرست جدول ها

صفحه

عنوان

جدول ۱-۱- طبقه بندی انواع سورفکتانت ها و مشخصات آنها	۴
جدول ۱-۲- مشخصات تجزیه‌ای روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری مقادیر کم کروم (III)	۴۳
جدول ۲-۲- صحت و دقت روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری کروم (III)	۴۵
جدول ۳-۲- مشخصات منحنی کالیبراسیون کروم (III) در محیط مایسلی بدون پیش تغلیظ	۴۷
جدول ۴-۲- اندازه‌گیری کروم (III) و (VI) در مخلوطهای سنتزی	۴۸
جدول ۵-۲- بررسی اثر مزاحمت گونه‌های مختلف روی اندازه‌گیری کروم (III)	۵۰
جدول ۶-۲- اندازه‌گیری کروم در نمونه‌های آب شهری و آب دریای مصنوعی	۵۱
جدول ۷-۲- مشخصات تجزیه‌ای روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری کروم (VI)	۶۹
جدول ۸-۲- صحت ودقت روش پینهادی برای اندازه‌گیری کروم (VI)	۷۰
جدول ۹-۲- اندازه‌گیری کروم (VI) و (III) در مخلوطهای سنتزی	۷۴
جدول ۱۰-۲- بررسی اثر مزاحمت گونه‌های مختلف روی اندازه‌گیری کروم (VI)	۷۵
جدول ۱۱-۲- اندازه‌گیری کروم در نمونه‌های آب	۷۶
جدول ۱۲-۲- اندازه‌گیری کروم (VI) در نمونه حمام آبکاری	۷۷
جدول ۱۳-۲- مقایسه روش‌های اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری غیرمستقیم کروم (VI)	۷۸

کروم در میان عناصر سمی موجود در طبیعت بخاطر تفاوت در سمیت گونه های خود، خصوصاً کروم(III) و کروم(VI) منحصر بفرد است. تمام دیگر عناصر سمی مانند سرب، کادمیم، آرسنیک بر اساس غلظت کل شان و نه حالت اکسایش به عنوان عناصر سمی طبقه بندی می شود. دو حالت اکسایش معمول کروم یعنی کروم(III) و (VI) به صورت قابل ملاحظه ای در بار، خواص فیزیکی و شیمیایی، فعالیت و واکنش پذیری شیمیایی و زیست شیمیایی متفاوتند. نه تنها سمیت، بلکه تحرک و فراوانی کروم در محیط اساساً به فرم شیمیایی آن وابسته است. ترکیبات کروم(VI) در مقایسه با گونه های کروم(III) معمولاً دارای حلالیت بالایی بوده و تحرک بیشتری دارند. بنابراین، داشتن اطلاعات دقیق در مورد میزان هر کدام از گونه های کروم نسبت به غلظت کل کروم ضروری تر بوده، تا فیزیولوژی و اثرات سمی کروم، تبدیلات شیمیایی آن در آب، خاک و جو، و همچنین توزیع و انتقالات آن در محیط زیست به خوبی مورد ارزیابی قرار گیرد. با توجه غلظت پائین کروم در نمونه های مختلف، استفاده از یک روش جداسازی و پیش تغلیظ قبل از اندازه گیری کروم در نمونه های مختلف امری ضروری به شمار می رود. روش استخراج نقطه ابری، یک روش ساده و موثر برای جداسازی و تغلیظ ترکیبات آلی و کمپلکسهای هیدروفوب یونهای فلزی می باشد.

در بخش اول کارهای تجربی این پروژه تحقیقاتی، اندازه گیری کروم(III) و کروم کل موجود در نمونه به روش اسپکتروفتومتری، مبتنی بر تشکیل کمپلکس هیدروفوب کروم(III) با عامل کی لیت دهنده SDDC و استخراج آن به محیط مایسلی CTAB توسعه داده شده است.

در بخش دوم، از واکنش اکسایش- کاهش بین یونهای کروم(VI) و یدید در محیط اسیدی و تشکیل کمپلکس هیدروفوب تجمع یونی تری یدید - CTAB جهت اندازه گیری غیرمستقیم کروم(VI) و کروم کل موجود در نمونه به روش اسپکتروفتومتری UV-Vis استفاده شده است.

# فصل اول

مقدمه

و

مروری بر کارهای انجام شده



## ۱-۱- مقدمه

در دهه های اخیر توسعه مراحل پیش تغلیظ<sup>۱</sup> که قبل از اندازه گیری های تجزیه ای صورت می پذیرد به میزان قابل توجهی مورد بررسی قرار گرفته است. روشهای جداسازی و پیش تغلیظ از اهمیت زیادی در شیمی تجزیه و شیمی محیط زیست<sup>۲</sup> به ویژه در تعیین مقادیر اندک فلزات برخوردار هستند. این روشها، حذف یا کاهش اثرات بافت نمونه<sup>۳</sup> و همراهان<sup>۴</sup> را میسر نموده، در نتیجه باعث پائین آمدن حد تشخیص و تقویت قدرت آشکارسازی برای اندازه گیری بسیاری از فلزات با تکنیک های مختلف میشوند [۱].

استخراج مایع- مایع<sup>۵</sup> یکی از تکنیکهای موثر و شناخته شده جداسازی و پیش تغلیظ می باشد که کاربردهای بسیاری در تمامی زمینه های شیمی تجزیه پیدا نموده است. با این وجود، این روش دارای دو محدودیت مهم است؛ (۱) این روش بدلیل انجام مراحل طولانی، برای حصول بالاترین بازده جداسازی، بسیار وقت گیر بوده و (۲) این روش مستلزم مصرف مقادیر قابل توجهی از حلالهای آلی است که عموماً سمی می باشند [۲].

از آنجا که حذف کردن و یا به حداقل رساندن مقدار حلال های آلی که در روشهای جداسازی بکار برده می شود مسئله ای بحرانی است، روشهای دیگری مانند استخراج با غشاء<sup>۶</sup>، استخراج فاز جامد<sup>۷</sup>، استخراج مایسلی<sup>۸</sup>، استخراج نقطه ابری<sup>۹</sup> و غیره توسعه داده شدند. یکی از روشهای جداسازی و پیش تغلیظ که امروزه نسبت به استخراج با حلالهای آلی ترجیح داده می شود استخراج نقطه ابری می باشد. محلولهای مایسلی آبی بعضی سورفکتانت ها<sup>۱۰</sup>، هنگامی که تا دمای معینی حرارت داده شوند، یا سرد شوند و یا یک

<sup>1</sup> - Preconcentration

<sup>2</sup> - Environmental Chemistry

<sup>3</sup> - Matrix effect

<sup>4</sup> - Concomitant

<sup>5</sup> - Liquid-Liquid extraction

<sup>6</sup> - Membrane extraction

<sup>7</sup> - Solid phase extraction

<sup>8</sup> - Micellar extraction

<sup>9</sup> - Cloud point extraction

<sup>10</sup> - Surfactants

الکترولیت به محلول آنها اضافه شود کدروی و یا نقطه ابری را نشان می‌دهند. این روش به عنوان استخراج نقطه ابری و یا استخراج محیط مایسلی<sup>۱</sup> شناخته میشود [۳].

استفاده از محیط مایسلی در چند سال اخیر به خاطر مطابقت آن با اصول "شیمی سبز"<sup>۲</sup> بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استخراج نقطه ابری یک روش سبز به شمار می آید زیرا:

(۱) کاربرد آن به عنوان محیط استخراج کننده ارزان بوده، باعث صرفه جویی در مصرف واکنشگرها و تولید مقادیر اندک پس مانده آزمایشگاهی<sup>۳</sup> میشود

(۲) برخلاف حلال های آلی استفاده شده در استخراج مایع - مایع، سورفکتانت ها غیر سمی و غیر فرار<sup>۴</sup> بوده و به آسانی شعله ور نمی شوند [۱].

## ۱-۲- استخراج نقطه ابری

### ۱-۲-۱- سیستم مایسلی

سورفکتانت ها مولکولهایی دوگانه دوست<sup>۵</sup> هستند، یک بخش آنها (سر) ذاتاً قطبی یا آبدوست و قسمت دیگر (دم) آبگریز است. بخش دوم معمولاً یک زنجیره هیدروکربنی با تعداد کربن متفاوت بوده که می تواند خطی یا شاخه دار باشد، و همچنین ممکن است شامل حلقه های آروماتیک باشد [۴ و ۵]. معمول ترین طبقه بندی شیمیایی سورفکتانت ها بر اساس ماهیت گروه آبدوست است. جدول (۱-۱) برخی از ویژگی ها و نمونه هایی از چهار گروه اصلی سورفکتانت ها را نمایش می دهد.

<sup>1</sup> -Micelle-mediated extraction

<sup>2</sup> -Green chemistry

<sup>3</sup> - Laboratory waste

<sup>4</sup> - Nonvolatile

<sup>5</sup> - Amphiphilic

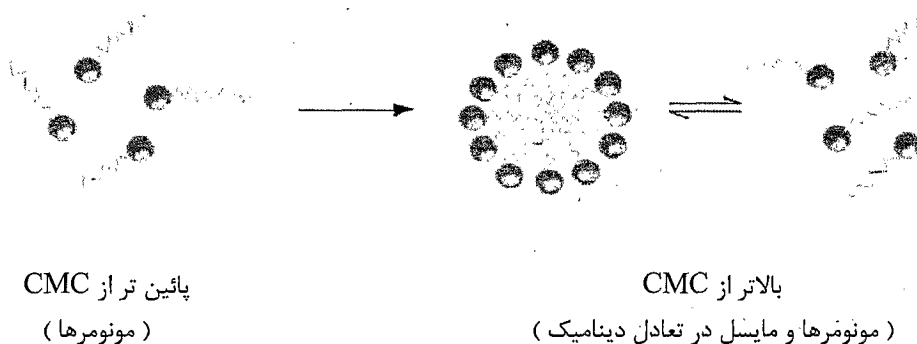
جدول (۱-۱). طبقه بندی انواع سورفکتانت ها و مشخصات آنها [۱].

نوع	مشخصه	مثال
آنیونی	گروه آبدوست دارای بار منفی است، از قبیل گروه کربوکسیل ( $\text{RCOO}^-$ ) سولفونات ( $\text{RSO}_3^-$ ) سولفات ( $\text{ROSO}_3^-$ )	سدیم دو دسیل سولفات <sup>۱</sup> (SDS) با فرمول $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
کاتیونی	گروه آبدوست دارای بار مثبت است از قبیل هالیدهای آمونیوم چهارتایی <sup>۳</sup> ( $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ )	ستیل تری متیل آمونیوم بروماید <sup>۲</sup> (CTAB) با فرمول $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
غیر یونی	گروه آبدوست فاقد بار است، اما حلالیت آن در آب از گروه‌های بسیار قطبی ناشی می‌شود	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$ Polyoxyethylene (23) dodecanol (Brij 35)
زوج یونی <sup>۵</sup> یا آمفوتر <sup>۶</sup>	در مولکول آن هر دو گروه آنیونی و کاتیونی وجود دارد، و بسته به اسیدیته می‌تواند به صورت گونه آنیونی، کاتیونی یا خنثی عمل کند	<sup>۴</sup> -(دودسیل دی متیل آمونیوم) بوتیرات با فرمول $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)\text{COO}^-$

<sup>1</sup> - Sodium dodecyl sulfate<sup>2</sup> - Cetyl trimethyl ammonium bromide<sup>3</sup> - Quaternary ammonium halides<sup>4</sup> - 4-(dodecyl dimethyl ammonium) butyrate<sup>5</sup> - Zwitterionic<sup>6</sup> - Amphoter

در ترکیب سورفکتانت های کاتیونی ، حداقل یکی از زنجیرهای متصل به اتم N دارای ۱۰ یا تعداد بیشتری از اتم کربن میباشد. این ترکیبات نسبت به سایر مواد فعال سطحی<sup>۱</sup> گران قیمت ترند و در باکتری زدایی و مهار خوردگی<sup>۲</sup> فلزات اهمیت بسیاری پیدا کرده اند. سورفکتانت های آنیونی حدود پنجاه درصد از مواد فعال سطحی را به خود اختصاص داده اند. خواص سورفکتانت های زوج یونی ترکیبی از خواص سورفکتانت های یونی و غیر یونی را نشان میدهند [۶].

در محلولهای آبی و در غلظت های پائین ، مولکولهای سورفکتانت بصورت فرم مونومر<sup>۳</sup> یافت میشوند، هرچند دیمرها<sup>۴</sup> و تریمرها<sup>۵</sup> نیز مشاهده شده اند. وقتی غلظت سورفکتانت ها از یک حد آستانه که غلظت مایسلی بحرانی<sup>۶</sup> (CMC) نامیده میشود بالاتر رود، مولکولهای سورفکتانت بصورت دینامیکی بهم نزدیک شده تا تجمعات مولکولی با اندازه کلئیدی را تشکیل دهند (شکل ۱-۱).



شکل (۱-۱). نمایش تشکیل مایسل با افزایش غلظت سورفکتانت ها [۱].

این تجمعات، که شامل تعداد ۶۰ تا ۱۰۰ مونومر هستند، مایسل نامیده شده و در تعادل با مولکولهای سورفکتانت درون محلول، نزدیک به غلظت CMC می باشند. CMC یک سورفکتانت به فاکتورهایی از

<sup>1</sup> - Surface active agents

<sup>2</sup> - Corrosion

<sup>3</sup> - Monomer

<sup>4</sup> - Dimer

<sup>5</sup> - Trimer

<sup>6</sup> - Critical Micelle Concentration