

۳۱۸۵۱

۱۳۷۹ / ۷ / ۲۴



دانشگاه تربیت معلم تهران

دانشکده شیمی

**پایان نامه:**

کارشناسی ارشد

«شیمی - تجزیه»

**موضوع:**

اندازه گیری بریلوم به روش طیف نورسنجی

با استفاده از معرف آنترالین

**استاد راهنما:**

دکتر اسدا... بیرقی

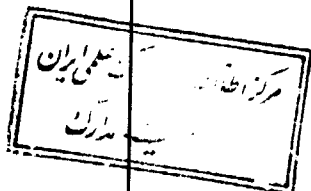
8909

**مؤلف:**

سعید بابائی

تیرماه ۱۳۷۹

۳/۱۵۱



**تقدیم به:**

**پیشگاه مقدس حضرت بقیةا... الاعظم (عج)**

**پدر و مادرم،**

**بزرگ معلمانی که پرتو مهر و گذشت آنها همواره بر**

**جان و اندیشه‌ام خواهد تابید.**

«من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق»

### تقدیر و تشکر:

- از استاد گرامی جناب آقای دکتر اسدا... بیرقی، استاد راهنمای اینجانب، که رشد علمی خود را مدیون ایشان می‌دانم به خاطر راهنمایی‌های ارزشمند و زحمات بی‌شائبه‌شان در طول اجرای پایان‌نامه که با متانت و حوصله فراوان ایشان همراه بود بینهایت سپاسگزارم.

- از اساتید ارجمند آقایان دکتر واقف حسین و دکتر رفوئی که لطف فرموده، زحمت مطالعه پایان‌نامه را بر عهده گرفته و در جلسه دفاعیه اینجانب شرکت نمودند کمال تشکر را دارم.

- از آقای دکتر البرز ریاست محترم دانشکده شیمی به خاطر مساعدت‌هایشان در طول اجرای پایان‌نامه تقدیر می‌نمایم.

- از کلیه مدیران محترم مؤسسه آموزشی تحقیقاتی وزارت دفاع که اینجانب را در راه ادامه تحصیل یاری دادند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

- از کلیه کارمندان زحمت‌کش دانشکده شیمی از جمله آقایان عیسی‌زاده، موسوی، مهدوی و دیگر عزیزان که با همکاری‌هایشان مرا یاری دادند تشکر می‌کنم.

## پیشگفتار

پگماتیت‌های متعددی شامل بعضی از کانی‌های بریلیوم‌دار در طبیعت موجود می‌باشند که در کشور ما نیز معادن بعضی از این پگماتیت‌ها وجود دارد.

بریلیوم به دلیل خواص مهم آن (جرم اتمی کم - دانسیته اتمی زیاد - خصوصیت منحصر به فرد که سبب سبکی، استحکام و مقاوم به خوردگی در آلیاژها می‌گردد) در راکتورهای هسته‌ای و دیگر صنایع (نظامی - غیرنظامی) کاربرد فراوان دارد. بنابراین اندازه‌گیری این عنصر در کانی‌های شامل آن (و یا آلیاژها) خیلی مهم است زیرا ارزیابی اقتصادی (تعیین احتمال مقرون به صرفه بودن) عملیات استحصال و بهره‌برداری از معادن و یا پیشرفت مراحل پروژه‌ای را مشخص می‌کند. با توجه به اینکه کانی‌های مربوطه علاوه بر بریلیوم شامل عناصر مختلف دیگر نیز می‌باشند، لازم است در روش‌های اندازه‌گیری این فلز مزاحمت‌های ناشی از این عناصر نیز برطرف گردد.

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

چکیده

### ● بخش اول: تئوری

۲	۱-۱- تاریخچه .....
۳	۲-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی برلیوم .....
۴	۳-۱- سمیت برلیوم .....
۵	۴-۱- خاستگاه برلیوم در طبیعت .....
۵	۱-۴-۱- کانی شناسی .....
۶	۲-۴-۱- کانی های برلیوم دار .....
۷	۱-۲-۴-۱- بریل .....
۷	۲-۲-۴-۱- فناسیت .....
۸	۳-۲-۴-۱- کریزوبریل .....
۸	۴-۲-۴-۱- برتراندیت .....
۹	۵-۲-۴-۱- هلویت .....
۹	۶-۲-۴-۱- دانالیت .....
۹	۵-۱- کاربرد صنعتی برلیوم .....
۹	۱-۵-۱- فلز برلیوم .....
۹	۱-۱-۵-۱- صنایع هسته ای .....
۱۰	۲-۱-۵-۱- موارد مصرف دیگر .....

۱۱	۱-۵-۲- آلیاژهای برلیوم
۱۱	۱-۲-۵-۱- آلیاژ مس- برلیوم
۱۱	۱-۲-۲-۵- آلیاژ نیکل- برلیوم
۱۱	۱-۲-۳-۵- آلیاژ آلومینیوم- برلیوم
۱۲	۱-۳-۵- اکسیدها و نمک‌های برلیوم
۱۲	۱-۶-۶- روشهای اندازه‌گیری برلیوم
۱۲	۱-۶-۱- جداسازی رسوبی
۱۵	۱-۶-۱-۱- روش رسوبی با آمونیوم هیدروکسید
۱۵	۱-۶-۱-۲- روش رسوبی به صورت پیروفسفات
۱۶	۱-۶-۱-۳- روش تیتراسیون اسید- باز
۱۷	۱-۶-۱-۴- روش تیتراسیون یدومتری
۱۷	۱-۶-۲- روش فلوریمتری
۱۸	۱-۶-۳- روش اسپکتروگرافیک
۱۸	۱-۶-۴- روش رادیوشیمیایی
۱۹	۱-۶-۵- روش جذب اتمی
۱۹	۱-۶-۵-۱- روش جذب اتمی- شعله‌ای
۲۰	۱-۶-۵-۲- روش جذب اتمی- الکتروترمال
۲۱	۱-۶-۶- روش نشر اتمی
۲۳	۱-۶-۷- روشهای طیف نورسنجی
۲۴	۱-۶-۷-۱- مکانیسم واکنش
۲۶	۱-۶-۷-۲- بررسی معرف آنترالین

۲۷ ..... ۱-۶-۷-۳- بررسی چندین معرف دیگر.

۲۹ ..... ۱-۶-۷-۴- بررسی معرف آنتراروفین

● بخش دوم: تجربی

۳۱ ..... ۲-۱- اندازه‌گیری بریلیوم توسط آنترالین و به روش طیف نوسنجی

۳۱ ..... ۲-۱-۱- بررسی طیف‌های معرف آنترالین و کمپلکس آن با بریلیوم

۳۲ ..... ۲-۱-۲- بهینه‌سازی روش بکار رفته

۳۴ ..... ۲-۱-۲-۱- بررسی اثر pH بر روی جذب

۳۴ ..... ۲-۱-۲-۲- بررسی اثر بافر

۳۴ ..... ۲-۱-۲-۲- الف- انتخاب بافر مناسب

۳۵ ..... ۲-۱-۲-۲- ب- تعیین غلظت بهینه بافر

۳۵ ..... ۲-۱-۲-۳- بررسی مقدار معرف

۳۶ ..... ۲-۱-۲-۴- بررسی اثر زمان

۳۶ ..... ۲-۱-۲-۴- الف- پایداری معرف

۳۶ ..... ۲-۱-۲-۴- ب- پایداری کمپلکس

۳۶ ..... ۲-۱-۳- بررسی تکرارپذیری جذب کمپلکس

۳۷ ..... ۲-۱-۴- بررسی گستره خطی

۳۷ ..... ۲-۱-۵- اندازه‌گیری بریلیوم (روش منحنی کالیبراسیون)

۳۸ ..... ۲-۱-۶- بررسی نسبت فلز- لیگاند

۳۸ ..... ۲-۱-۶-۱- روش تغییرات پیوسته (Job)

۳۸ ..... ۲-۱-۶-۲- روش Asmus



- ۲-۲- اندازه گیری برلیوم در نمونه های حقیقی با معرف آنترالین ..... ۳۹
- ۲-۲-۱- بررسی تأثیر اتیلن دی آمین تترااستیک اسید (EDTA) ..... ۳۹
- ۲-۲-۲- بررسی مزاحمت ها ..... ۴۰
- ۲-۲-۱- بررسی تأثیر کاتیون ها (بدون حضور برلیوم) ..... ۴۱
- ۲-۲-۲- بررسی تأثیر کاتیون ها در اندازه گیری برلیوم ..... ۴۲
- ۲-۲-۳- اندازه گیری برلیوم در سنگ بریل، پگماتیت و آلیاژ مس (روش منحنی کالیبراسیون) ..... ۴۳
- ۲-۲-۴- اندازه گیری برلیوم در سنگ بریل، پگماتیت و آلیاژ مس (روش افزایش استاندارد) .. ۴۶
- ۲-۳- اندازه گیری برلیوم در نمونه های حقیقی به روش جذب اتمی (روش منحنی کالیبراسیون) . ۴۶
- ۲-۴- اندازه گیری دیگر عناصر موجود در نمونه های حقیقی به روش فلورسانس اشعه X . ۴۷
- ۲-۵- اندازه گیری برلیوم توسط آنتراروفین و به روش طیف نورسنجی ..... ۴۸
- ۲-۵-۱- بررسی طیف های معرف آنتراروفین و برلیوم- آنتراروفین ..... ۴۸
- ۲-۵-۲- بررسی اثر pH بر جذب محلول برلیوم- آنتراروفین ..... ۴۹

## بخش سوم: نتایج

- ۳-۱- اندازه گیری برلیوم توسط آنترالین و به روش طیف نورسنجی ..... ۵۱
- ۳-۱-۱- بررسی طیف های معرف آنترالین و کمپلکس آن با برلیوم ..... ۵۱
- ۳-۱-۲- بهینه سازی روش بکار رفته ..... ۵۴
- ۳-۱-۲-۱- بررسی اثر pH بر روی جذب ..... ۵۴
- ۳-۱-۲-۲- انتخاب بافر و غلظت بهینه آن ..... ۵۶
- ۳-۱-۲-۳- الف- انتخاب بافر مناسب ..... ۵۶

- ۳-۱-۲-۲-ب- تعیین غلظت بهینه بافر. ۵۷
- ۳-۱-۲-۳- بررسی مقدار معرف ..... ۵۷
- ۳-۱-۲-۴- بررسی اثر زمان ..... ۵۹
- ۳-۱-۲-۴- الف- پایداری معرف ..... ۵۹
- ۳-۱-۲-۴- ب- پایداری کمپلکس ..... ۶۰
- ۳-۱-۳- بررسی تکرارپذیری جذب کمپلکس ..... ۶۱
- ۳-۱-۴- بررسی گستره خطی ..... ۶۱
- ۳-۱-۵- اندازه گیری برلیوم (روش منحنی کالیبراسیون) ..... ۶۳
- ۳-۱-۶- بررسی نسبت فلز- لیگاند ..... ۶۵
- ۳-۱-۶-۱- روش تغییرات پیوسته (Job) ..... ۶۵
- ۳-۱-۶-۲- روش Asmus ..... ۶۷
- ۳-۲- اندازه گیری برلیوم در نمونه های حقیقی با معرف آنترالین ..... ۶۸
- ۳-۲-۱- بررسی اتیلن دی آمین تترااستیک اسید (EDTA) ..... ۶۸
- ۳-۲-۲- بررسی مزاحمت ها ..... ۷۰
- ۳-۲-۲-۱- بررسی تأثیر کاتیون ها (بدون حضور برلیوم) ..... ۷۰
- ۳-۲-۲-۲- بررسی تأثیر کاتیون ها در اندازه گیری برلیوم ..... ۷۶
- ۳-۲-۳- اندازه گیری برلیوم در سنگ بریل، پگماتیت و آلیاژ مس در حضور EDTA (روش منحنی کالیبراسیون) ..... ۸۶
- ۳-۲-۴- اندازه گیری برلیوم در سنگ بریل: پگماتیت و آلیاژ مس در حضور EDTA (روش افزایش استاندارد) ..... ۹۰
- ۳-۳- اندازه گیری برلیوم در نمونه های حقیقی به روش جذب اتمی (روش منحنی کالیبراسیون) ..... ۹۴
- ۳-۴- اندازه گیری دیگر عناصر موجود در نمونه های حقیقی به روش فلورسانس اشعه X ..... ۹۷

۳-۵-امکان اندازه گیری برلیوم توسط آنتراروفین و به روش طیف نورسنجی	۹۸
۳-۵-۱- بررسی طیف های معرف آنتراروفین و برلیوم- آنتراروفین	۹۸
۳-۵-۲- بررسی اثر pH بر جذب محلول برلیوم- آنتراروفین	۱۰۰
بحث و نتیجه گیری	۱۰۱
پیوست	۱۰۵
مراجع	۱۱۰

## فهرست جداول

صفحه

عنوان

جدول ۱-۱: خواص فیزیکی برلیوم.....	۳
جدول ۲-۱: شرایط دستگاهی در اندازه‌گیری برلیوم به روش جذب اتمی - شعله‌ای.....	۲۰
جدول ۳-۱: شرایط دستگاهی در اندازه‌گیری برلیوم به روش جذب اتمی - الکتروترمال.....	۲۱
جدول ۴-۱: خطوط نشری برلیوم و مزاحمت‌های طیفی عناصر همراه.....	۲۲
جدول ۵-۱: تعدادی از معرفهای بکار رفته در اندازه‌گیری برلیوم به روش طیف نوری.....	۲۸
جدول ۱-۳: نتایج حاصل از تأثیر pH بر جذب کمپلکس.....	۵۵
جدول ۲-۳: نتایج حاصل از بافرهای بکار رفته.....	۵۶
جدول ۳-۳: نتایج حاصل از غلظت بهینه بافر.....	۵۷
جدول ۴-۳: نتایج حاصل از بررسی مقدار معرف بر جذب کمپلکس.....	۵۸
جدول ۵-۳: نتایج حاصل از تأثیر زمان بر جذب آنترالین.....	۵۹
جدول ۶-۳: نتایج حاصل از تأثیر زمان بر جذب کمپلکس.....	۶۰
جدول ۷-۳: نتایج تکرارپذیری جذب کمپلکس.....	۶۱
جدول ۸-۳: نتایج حاصل از بررسی گستره خطی.....	۶۲
جدول ۹-۳: جذب محلول‌های استاندارد برلیوم.....	۶۳
جدول ۱۰-۳: نتایج بررسی نسبت برلیوم - آنترالین به روش Job.....	۶۵
جدول ۱۱-۳: نتایج بررسی نسبت برلیوم - آنترالین به روش Asmus.....	۶۷
جدول ۱۲-۳: نتایج حاصل از تأثیر EDTA بر جذب کمپلکس.....	۶۹
جدول ۱۳-۳: نتایج مزاحمت منیزیم بر جذب کمپلکس.....	۸۱
جدول ۱۴-۳: نتایج مزاحمت مس (II) بر جذب کمپلکس.....	۸۲

جدول ۳-۱۵: نتایج مزاحمت آهن (III) بر جذب کمپلکس	۸۲
جدول ۳-۱۶: نتایج مزاحمت کلسیم بر جذب کمپلکس	۸۳
جدول ۳-۱۷: نتایج مزاحمت آلومینیوم بر جذب کمپلکس	۸۳
جدول ۳-۱۸: جذب محلول‌های استاندارد بریلیوم در حضور EDTA	۸۸
جدول ۳-۱۹: نتایج حاصل از اندازه‌گیری بریلیوم در سنگ بریل، پگماتیت و آلیاژ مس (روش منحنی کالیبراسیون)	۹۰
جدول ۳-۲۰: جذب محلول‌های افزایش استاندارد سنگ بریل	۹۱
جدول ۳-۲۱: جذب محلول‌های افزایش استاندارد پگماتیت	۹۲
جدول ۳-۲۲: جذب محلول‌های افزایش استاندارد آلیاژ مس	۹۳
جدول ۳-۲۳: نتایج حاصل از اندازه‌گیری بریلیوم در سنگ بریل، پگماتیت و آلیاژ مس (روش افزایش استاندارد)	۹۴
جدول ۳-۲۴: جذب محلول‌های استاندارد بریلیوم به روش جذب اتمی	۹۵
جدول ۳-۲۵: نتایج حاصل از اندازه‌گیری بریلیوم در نمونه‌های حقیقی به روش جذب اتمی (روش منحنی کالیبراسیون)	۹۷
جدول ۳-۲۶: نتایج حاصل از اندازه‌گیری سایر عناصر موجود در سنگ بریل به روش XRF	۹۸
جدول ۳-۲۷: نتایج حاصل از اندازه‌گیری سایر عناصر موجود در پگماتیت به روش XRF	۹۸
جدول ۳-۲۸: نتایج حاصل از تأثیر pH بر جذب محلول آنتراروفین - بریلیوم	۱۰۰

## فهرست اشکال

صفحه

عنوان

شکل ۱-۱: مراحل پروتون زدایی امودین.....	۲۵
شکل ۲-۱: آنترالین.....	۲۶
شکل ۳-۱: مکانیسم تشکیل کمپلکس برلیوم- آنترالین در محیط بازی.....	۲۷
شکل ۴-۱: آنتراروفین.....	۲۹
شکل ۵-۱: آنتراروفین در محیط اسیدی.....	۲۹
شکل ۶-۱: آنتراروفین در محیط بازی.....	۲۹
شکل ۱-۳: طیف جذبی آنترالین.....	۵۱
شکل ۲-۳: طیف جذبی کمپلکس برلیوم- آنترالین.....	۵۲
شکل ۳-۳: طیف جذبی تصحیح شده کمپلکس برلیوم- آنترالین.....	۵۳
شکل ۴-۳: طیف های جذبی آنترالین، کمپلکس برلیوم- آنترالین و طیف جذبی تصحیح شده کمپلکس برلیوم- آنترالین.....	۵۴
شکل ۵-۳: نمودار تغییرات جذب کمپلکس بر حسب pH.....	۵۵
شکل ۶-۳: نمودار تغییرات جذب کمپلکس بر حسب حجم مصرفی معرف.....	۵۸
شکل ۷-۳: نمودار تغییرات جذب آنترالین نسبت به زمان.....	۵۹
شکل ۸-۳: نمودار تغییرات جذب کمپلکس نسبت به زمان.....	۶۰
شکل ۹-۳: نمودار تغییرات جذب کمپلکس بر حسب غلظت برلیوم.....	۶۲
شکل ۱۰-۳: منحنی کالیبراسیون محلول های استاندارد برلیوم.....	۶۴
شکل ۱۱-۳: نمودار تغییرات جذب کمپلکس بر حسب کسر مولی برلیوم.....	۶۶
شکل ۱۲-۳: نمودار تغییرات $(\frac{1}{\nu})^n$ بر حسب $\frac{1}{Abs}$ کمپلکس.....	۶۸

- شکل ۳-۱۳: نمودار تغییرات جذب کمپلکس بر حسب حجم مصرفی EDTA ..... ۶۹
- شکل ۳-۱۴: طیف جذبی تصحیح شده کمپلکس منیزیم - آنترالین ..... ۷۱
- شکل ۳-۱۵: طیف جذبی تصحیح شده کمپلکس مس (II) - آنترالین ..... ۷۲
- شکل ۳-۱۶: طیف جذبی تصحیح شده کمپلکس آهن (III) - آنترالین ..... ۷۳
- شکل ۳-۱۷: طیف جذبی تصحیح شده کمپلکس کلسیم - آنترالین ..... ۷۴
- شکل ۳-۱۸: طیف جذبی تصحیح شده کمپلکس آلومینیوم - آنترالین ..... ۷۵
- شکل ۳-۱۹: بررسی طیفی مزاحمت منیزیم بر کمپلکس برلیوم - آنترالین ..... ۷۷
- شکل ۳-۲۰: بررسی طیفی مزاحمت مس (II) بر کمپلکس برلیوم - آنترالین ..... ۷۸
- شکل ۳-۲۱: بررسی طیفی مزاحمت آهن (III) بر کمپلکس برلیوم - آنترالین ..... ۷۹
- شکل ۳-۲۲: بررسی طیفی مزاحمت کلسیم بر کمپلکس برلیوم - آنترالین ..... ۸۰
- شکل ۳-۲۳: بررسی طیفی مزاحمت آلومینیوم بر کمپلکس برلیوم - آنترالین ..... ۸۱
- شکل ۳-۲۴: نمودار مزاحمت منیزیم بر جذب کمپلکس برلیوم - آنترالین ..... ۸۴
- شکل ۳-۲۵: نمودار مزاحمت مس (II) بر جذب کمپلکس برلیوم - آنترالین ..... ۸۴
- شکل ۳-۲۶: نمودار مزاحمت آهن (III) بر جذب کمپلکس برلیوم - آنترالین ..... ۸۵
- شکل ۳-۲۷: نمودار مزاحمت کلسیم بر جذب کمپلکس برلیوم - آنترالین ..... ۸۵
- شکل ۳-۲۸: نمودار مزاحمت آلومینیوم بر جذب کمپلکس برلیوم - آنترالین ..... ۸۶
- شکل ۳-۲۹: منحنی کالیبراسیون محلول‌های استاندارد برلیوم در حضور EDTA ..... ۸۸
- شکل ۳-۳۰: منحنی افزایش استاندارد سنگ بریل ..... ۹۱
- شکل ۳-۳۱: منحنی افزایش استاندارد پگماتیت ..... ۹۲
- شکل ۳-۳۲: منحنی افزایش استاندارد آلیاژ مس ..... ۹۳
- شکل ۳-۳۳: منحنی کالیبراسیون محلول‌های استاندارد برلیوم به روش جذب اتمی ..... ۹۵
- شکل ۳-۳۴: طیف‌های جذبی آنتراروفین، آنتراروفین - برلیوم و طیف جذبی تصحیح شده آنتراروفین - برلیوم ..... ۹۹
- شکل ۴-۱: مکانیسم تشکیل کمپلکس برلیوم - آنترالین ..... ۱۰۳