



قال علی ع

من علمنی حرفاً فقد صیرنی عبداً

هر کس به من کلمه‌ای بیاموزد مرا بنده خود ساخته است

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی (ام.اس.)

عنوان:

اندازه گیری سینتیکی - کاتالیتیکی مقادیر ناچیز جیوه و نیتريت
به روش اسپكتروفتومتری

توسط:

محسن نقی زاده

زیر نظر:

دکتر علی اصغر انصافی



دیماه ۱۳۷۱

۱۷۱۹۵

بهدنام خدا

" اندازه گیری سینتیکی - کاتالیتیکی مقادیرنا چیزجیوه ونیتریت "

بهروش اسپکتروفتومتری

توسط :

محسن نقی زاده

این پایان نامه در جلسه مورخ ۷/۱۰/۸ کمیته پایان نامه متشکل از اساتید ذیل مورد بررسی و تأیید قرار گرفت لا

۱- دکتر علی اصغر انصافی (استاد راهنما)

۲- دکتر محمد کاظم مینسی

۳- دکتر مهدی امیرنصر

تقدیم به :

اسوه‌های صبر و مقاومت

پدر و مادرم

آنان که با تحمل رنج و مشقت فراوان
به لحظه، لحظه زندگی طراوت و شادی بخشیدند

محسن نقی زاده



تشکر و قدردانی :

لازم است که از زحمات دکتر انصافی که در انجام این پروژه اینجانب را راهنمایی کرده‌اند، تشکر و قدردانی نمایم.

از اساتید محترم آقایان دکتر نجفی، دکتر امیرنصر، دکتر ملک‌پور، دکتر غیاثی و کلیه اعضای هیئت علمی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان بخاطر زحمات ایشان در دوران تحصیلی اینجانب تشکر می‌نمایم.

از آقای دکتر کاظم امینی که قبول زحمت فرموده و در جلسه دفاعیه شرکت نمودند، تشکر می‌نمایم.

از خانم اکرم عزیززی که زحمت تایپ پایان نامه را تقبل کرده‌اند، تشکر می‌نمایم.

از مهمترین وظایف یک شیمیست تجزیه تعیین دقیق و صحیح موادمی و موادی که غلظت بیش از حد مجاز آن برای سلامت انسان ضرر دارد، می باشد. روشهای مختلفی برای اندازه گیری این گونه ها وجود دارد که شاخه ای از این روشهای اندازه گیری، روشهای سینتیکی هستند. هرگاه عنصر یا ترکیبی بتواند بطریقی در پروسه انجام یک واکنش شرکت کند بطوریکه میزان این مشارکت تا بعضی از غلظت بوده و با آن رابطه ای خطی داشته باشد، این امکان وجود خواهد داشت تا بتوانیم با دنبال کردن تغییر در غلظت یکی از واکنش دهنده ها یا محصولات به اندازه گیری کمی آن جزء یا ترکیب بپردازیم.

این پایان نامه شامل سه فصل است که فصل اول آن مقدمه ای بر سینتیک شیمیایی و بعضی روشهای سینتیکی قابل استفاده برای اندازه گیری گونه های مختلف می باشد. فصل دوم آن شامل معرفی یک روش سینتیکی جدید برای تعیین جیوه یک و دو ظرفیتی می باشد. در این فصل از واکنش بین یون سولفیت و معرف بریلیانت گریین در $pH = 6/5$ استفاده شده است. کاتیون جیوه (I) و (II) بر روی این واکنش یک اثر بازدارندگی دارد و باعث کاهش سرعت واکنش بین سولفیت و معرف بریلیانت گریین می شود. این کاهش سرعت را می توان با دنبال کردن کاهش در میزان تغییرات جذب معرف بریلیانت گریین در طول موج ۶۱۵ نانومتر و در یک فاصله زمانی معین بوسیله یک دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری نمود. در این مورد یک رابطه خطی بین کاهش در میزان تغییرات جذب معرف بریلیانت گریین در فاصله زمانی ۳۰ تا ۱۸۰ ثانیه و غلظت کاتیون جیوه موجود در محیط در یک محدوده غلظتی $1-1300$ ppb وجود دارد. در ادامه کار مراحل انجام شده برای بدست آوردن شرایط بهینه و تعیین دقت و حد تشخیص و محاسبه درجه واکنش برای غلظت مواد درگیر در واکنش برای روش پیشنهادی آورده شده است، و در پایان مزاحمت های احتمالی بعضی گونه ها مورد بررسی قرار گرفته و همچنین کاتیون جیوه موجود در دو نمونه آب سنتزی اندازه گیری شده است.

فصل سوم این پایان نامه به معرفی یک روش جدید سینتیکی - کاتالیتیکی برای تعیین و اندازه گیری آنیون نیتريت می پردازد. این روش پیشنهادی جدید بر اساس اثر کاتالیزوری آنیون نیتريت بر روی واکنش اکسیداسیون معرف نیل بلو A توسط برومات در محیط اسیدی، پایه گذاری شده است. در این روش برومات در محیط

اسیدی با سرعت خیلی کمی معرف نیل بلو A را اکسید می‌کند ولی اگر آنیون نیتريت در محیط حضور داشته باشد این عمل با سرعت خیلی بیشتری انجام می‌شود و میزان افزایش سرعت اکسید شدن معرف نیل بلو A بستگی به میزان آنیون نیتريت موجود در محیط عمل دارد. میزان افزایش سرعت اکسید شدن معرف نیل بلو A را می‌توان با اندازه‌گیری افزایش در تغییرات جذب معرف نیل بلو A در یک فاصله زمانی معین با یک دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۴۵ نانومتر دنبال کرد. در شرایط بهینه در این روش، میزان افزایش در تغییرات جذب معرف نیل بلو A در یک فاصله زمانی ۲۵ تا ۱۸۰ ثانیه نسبت به غلظت آنیون نیتريت در یک محدوده غلظتی ۱-۵۰۰ ppb بطور خطی تغییر می‌کند. در ادامه کار مراحل انجام شده برای بدست آوردن شرایط بهینه و همچنین مراحل انجام یافته برای تعیین دقت روش و حد تشخیص و محاسبه انرژی اکتیواسیون و درجه واکنش نسبت به غلظت مواد درگیر آورده شده است. اثر مزاحمت احتمالی گونه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته و میزان نیتريت موجود در درون نمونه آب سنتزی با این روش اندازه‌گیری شده است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول : روشهای سینتیکی و کاربرد آن در شیمی تجزیه
۱	۱-۱ مقدمه
۳	۱-۲ برخی اصطلاحات در سینتیک شیمیائی
۳	۱-۲-۱ سینتیک شیمیائی
۳	۱-۲-۲ سرعت واکنش
۳	۱-۲-۳ قانون سرعت واکنش
۴	۱-۲-۴ مکانیسم واکنش
۴	۱-۲-۵ درجه یا مرتبه واکنش
۴	۱-۲-۶ نیمه عمر
۵	۱-۲-۷ زمان بی نهایت
۵	۱-۲-۸ واکنشهای همگن و ناهمگن
۵	۱-۳ انواع روشهای سینتیکی
۵	۱-۴ بررسی واکنشهای با درجه مختلف
۵	۱-۴-۱ واکنشهای درجه صفر
۷	۱-۴-۲ واکنشهای درجه اول
۸	۱-۴-۳ واکنشهای درجه دوم
۱۱	۱-۵ بررسی سرعت واکنشها
۱۳	۱-۶ تجزیه یکگونه منفرد
۱۳	۱-۶-۱ روشهای دیفرانسیلی : سرعت اولیه
۱۴	۱-۶-۲ روشهای انتگرالی : الف) زمان ثابت
۱۵	۱-۶-۳ روشهای انتگرالی : ب) زمان متغییر
۱۷	۱-۶-۴ روشهای انتگرالی : ج) سیگنال ثابت
۱۷	۱-۷ مخلوطها : آنالیز همزمان
۱۸	۱-۷-۱ حذف واکنش جزء واکنش دهنده با سرعت آهسته تر
۱۹	۱-۷-۲ روش برون یابی لگاریتمی

۲۰	۱-۷-۳	روش سرعت واکنش
۲۲	۱-۷-۴	روش ریکراسیون یا فیت کردن منحنی
۲۲	۱-۸	کاربردهای تجزیه‌ای روشهای سینتیکی
۲۳	۱-۸-۱	روشهای کاتالیزوری غیرآنزیمی
۲۴	۱-۸-۲	روشهای غیرکاتالیزوری
۲۵	فصل دوم : اندازه‌گیری جیوه به روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری	
۲۵	۲-۱	اهمیت جیوه و مروری بر مطالعات انجام شده روی آن
۳۱	۲-۲	کارهای انجام شده در این پروژه
۳۱	۲-۲-۱	مقدمه
۳۱	۲-۲-۲	محلولهای موردنیاز
۳۲	۲-۲-۳	دستگاههای مورد استفاده
۳۲	۲-۲-۴	طیف جذبی
۳۴	۲-۲-۵	نحوه انجام کار
۳۴	۲-۲-۶	بررسی و بهینه کردن پارامترها
۳۵	۲-۲-۷	اثر pH
۳۷	۲-۲-۸	اثر غلظت سولفیت
۳۹	۲-۲-۹	اثر غلظت معرف بریلیانیت گرین
۴۱	۲-۲-۱۰	اثر قدرت یونی
۴۲	۲-۲-۱۱	اثر دما
۴۶	۲-۲-۱۲	شرایط بهینه شده و روش پیشنهادی
۴۶	۲-۲-۱۳	منحنی کالیبراسیون
۴۷	۲-۲-۱۴	دقت روش
۵۴	۲-۲-۱۵	حد تشخیص
۵۵	۲-۲-۱۶	بررسی مزاحمتها
۵۶	۲-۲-۱۷	رفع مزاحمتها
۵۷	۲-۳	اندازه‌گیری جیوه در نمونه حقیقی

۶۲	۲-۴	بحث و نتیجه گیری
۶۲	۲-۴-۱	روش موردا استفاده برای اندازه گیری سرعت
۶۳	۲-۴-۲	بهینه نمودن شرایط
۶۳	۲-۴-۳	تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت اجزاء واکنش
۶۵	۲-۴-۴	منحنی کالیبراسیون
۷۱	۲-۴-۵	اثر سایر یونها
۷۱	۲-۴-۶	واکنش بریلیانت گرین با سولفیت در حضور جیوه و مکا نیزم پیشنها دی
۷۳		فصل سوم : اندازه گیری نیتريت به روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری
۷۳	۳-۱	اهمیت نیتريت و مروری بر مطالعات انجام شده روی آن
۸۱	۳-۲	اندازه گیری نیتريت
۸۱	۳-۲-۱	مقدمه
۸۱	۳-۲-۲	محلولهای مورد نیاز
۸۲	۳-۲-۳	دستگاههای موردا استفاده
۸۲	۳-۲-۴	طیف جذبی
۸۴	۳-۲-۵	نحوه انجام کار
۸۴	۳-۲-۶	بررسی و بهینه کردن پارامترها
۸۵	۳-۲-۷	اثر غلظت اسید سولفوریک
۸۷	۳-۲-۸	اثر غلظت معرف نیل بلو A
۹۰	۳-۲-۹	اثر غلظت برومات سدیم
۹۲	۳-۲-۱۰	اثر قدرت یونی
۹۳	۳-۲-۱۱	اثر دما
۹۷	۳-۲-۱۲	شرایط بهینه شده و روش پیشنها دی
۹۸	۳-۲-۱۳	منحنی کالیبراسیون
۱۰۲	۳-۲-۱۴	دقت روش
۱۰۳	۳-۲-۱۵	حد تشخیص

۱۰۵	۳-۲-۱۶	بررسی مزاحمتها
۱۰۵	۳-۲-۱۷	رفع مزاحمتها
۱۰۷	۳-۳	اندازه گیری نیتريت در نمونه حقیقی
۱۰۹	۳-۴	بحث و نتیجه گیری
۱۰۹	۳-۴-۱	روش مورد استفاده برای اندازه گیری سرعت
۱۱۳	۳-۴-۲	بهینه نمودن شرایط
۱۱۴	۳-۴-۳	اثر دما
۱۱۴	۳-۴-۴	انرژی فعال سازی
۱۱۵	۳-۴-۵	اثر غلظت مواد اولیه
۱۱۵	۳-۴-۶	تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت اجزاء واکنش
۱۱۶	۳-۴-۷	منحنی کالیبراسیون
۱۱۶	۳-۴-۸	واکنش معرف نیل بلو A با برومات و مکا نیزم پیشنهادی

فصل اول

روشهای سینتیکی و کاربرد آن در شیمی تجزیه

۱-۱- مقدمه

یک واکنش شیمیائی دارای دو صفت مهم و عمومی، یکی وضعیت تعادلی و دیگری سرعت واکنش است. تعادل شیمیائی منحصر "مربوط به پایداری نسبی فرآورده‌ها و مواد اولیه و غلظت‌های آنها نسبت به گذشت زمان می‌باشد و کوچکترین ارتباطی با حالات حد واسط که واکنش از آنها عبور می‌نماید، ندارد. ولی سرعت واکنش مربوط به سرعت تبدیل مواد اولیه به فرآورده‌های واکنش بوده و بعلاوه چگونگی پدیده‌های فیزیکی یا شیمیائی این تبدیل را توجیه می‌کنند. در حقیقت سرعت واکنش تصویر کاملی از عمل دو جانبه مولکولها موقعی که بر روی یکدیگر اثر می‌کنند، می‌دهد.

اندازه‌گیری‌هایی که توسط تجزیه‌های شیمیائی انجام می‌شوند، می‌توانند بر حسب شرایط انتخاب شده، ترمودینامیکی (تعادلی) و یا سینتیکی باشند، که در اصول این دو نوع اندازه‌گیری متفاوت از یکدیگر هستند. اندازه‌گیری‌های سینتیکی در شرایط پویا^۱ انجام می‌گیرند، در این وضعیت غلظت واکنش دهنده‌ها و محصولات پیوسته تغییر

می‌کند. سرعت پیدایش محصولات و یا ناپدید شدن واکنش دهنده‌ها معیاری برای اندازه‌گیری جزء یا اجزاء مورد نظر است. در صورتیکه در روشهای ترمودینامیکی اندازه‌گیری در زمانهایی صورت می‌گیرد که سیستم در حالت تعادل قرار داشته و غلظت‌ها به حالت ایستا رسیده‌اند.

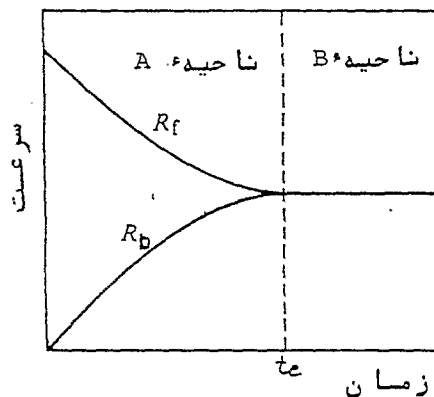
اگر واکنش فرضی زیر را در نظر بگیریم:



سرعت تشکیل محصول و ناپدید شدن واکنش دهنده‌ها در ابتدا سریعتر از سرعت واکنش معکوس خواهد بود، ولی بهر حال هر واکنشی پس از زمان خاصی (زمان تعادل) به تعادل رسیده و سرعت واکنشهای رفت و برگشت در آنها برابر خواهد شد.

اگر سرعت واکنشهای رفت و برگشت را بر حسب زمان برای واکنش (1-1) رسم

کنیم:



شکل (1-1): نمودار سرعت واکنش بر حسب زمان، ناحیه A

ناحیه سینتیکی، ناحیه B ناحیه تعادل، R_F و R_D

سرعت واکنشهای رفت و برگشت.

پس از عبور واکنش از مرز زمانی t_e (زمان تعادل)، غلظت واکنش دهنده‌ها و محصولات ثابت شده و سیستم به حالت تعادل درمی‌آید. اندازه‌گیریهای ترمودینامیکی در زمانهای t_e و پس از آن قابل اجرا هستند. در محدوده زمانی صفر تا t_e غلظت واکنش دهنده‌ها و محصولات پیوسته تغییر می‌کنند و از این محدوده زمانی، می‌توان

برای انجام اندازه‌گیری‌های سینتیکی استفاده کرد.

امروزه روش‌های سینتیکی بخاطر حساسیت خوب، انتخاب پذیری بالا و قابلیت بکارگیری آنها برای تعیین مقدار گونه‌هایی که در واکنش‌های خیلی کند شرکت دارند، کاربردهای فراوانی پیدا کرده‌اند.

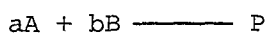
۱-۲-۱- برخی اصطلاحات در سینتیک شیمیائی

۱-۲-۱-۱ سینتیک شیمیائی

غالباً " سینتیک شیمیائی " بصورت سینتیک مختصر شده و بمعنی مطالعه کمی تغییرات غلظت نسبت به زمان، به علت انجام واکنش‌های شیمیائی و مکانیسم انجام آنها می‌باشد.

۱-۲-۲- سرعت واکنش

سرعت واکنش شیمیائی عبارت از کمیت مثبتی است که چگونگی تغییرات غلظت مواد اولیه و یا محصولات واکنش را بر حسب زمان بیان می‌کند. برای مثال در واکنش،



سرعت واکنش را می‌توان بصورت زیر نوشت :

$$\frac{d[P]}{dt}, -\frac{d[B]}{dt}, -\frac{d[A]}{dt}$$

علامت منفی از بین رفتن یک ترکیب و علامت مثبت بوجود آمدن یک ترکیب را بر حسب زمان بیان می‌کند.

۱-۲-۳- قانون سرعت واکنش

معادله‌ای که سرعت واکنش را به غلظت مواد ترکیب شونده، محصولات و یا حد واسط‌ها ارتباط می‌دهد، به نام قانون سرعت واکنش یا معادله سرعت واکنش معروف است. این معادله از طریق تجربی تعیین می‌شود.