

۱۵۴۵۸

بسمه تعالی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامهء کارشناسی ارشد شیمی (ا.م.ا.س.)

احیاء کاتالیزوری دی بنزیل سولفو کسید توسط یون یئدید در محیط

اسید کلریدریکی و اندازه گیری جیوه

محمد رضا یافقیان

زیر نظر

دکتر علی رضا علی اکبر

زمستان ۱۳۷۰

\* بنام خدا \*

احیاء کاتالیزوری دی بنزیل سولفوکسید توسط یون یدید  
در محیط اسیدکلریدیکی و اندازه گیری جیوه

توسط

محمد رضا یافتیان

این پایان نامه در جلسه مورخ ۱۳۸۷/۱۱/۱۷ کمیته پایان نامه متشکل از اساتید ذیل  
مورد بررسی و تأیید قرار گرفت :

۱- ( استاد راهنما ) دکتر علی رضا علی اکبر

۲- ( استاد کمیته تخصصی ) دکتر مهدی جلالی هروی

۳- ( مسئول کمیته کارشناسی ارشد دانشکده ) دکتر مهدی میرنصر

بہاؤ:

کہا سطورہ صبر و مقاومت و تلاش است

"مادرم"

جای دارد تا از زحمات آقای دکتر علی اکبر که در کلیه مراحل تحصیلی در دوره  
کارشناسی ارشد و انجام پروژه با راهنمایی های خود اینجانب را مورد لطف قرار  
می دادند، تشکر و قدردانی کنم .

برخود لازم می دانم تا از اساتید محترم آقایان دکتر نجفی ، دکتر امیرنصر، دکتر -  
ملک پور، دکتر امینی و کلیه اعضاء هیئت علمی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی  
اصفهان که در تمامی مراحل تحصیلی یاری دهنده و مشوقم بوده اند، سپاسگزاری  
نمایم .

از آقایان دکتر جلالی هروی و دکتر انصافی که قبول زحمت نموده و در جلسه دفاعیه  
شرکت نمودند تشکر می نمایم .

## فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱	مقدمه
۴	فصل اول - روشهای سینتیکی در شیمی تجزیه
۶	۱-۱ برخی از اصطلاحات و علامات در سینتیک شیمیایی
۶	۱-۱-۱ مکا نیسم واکنش
۷	۱-۱-۲ غلظت در قوا نین سرعت
۷	۱-۱-۳ مرتبه واکنش
۸	۱-۱-۴ واحدهای ثابت سرعت
۸	۲-۱ انواع روشهای سینتیکی
۱۰	۳-۱ مبانی ریاضی روشهای سینتیکی
۱۰	۱-۳-۱ شرایط شبه مرتبه صفر
۱۲	۲-۳-۱ شرایط مرتبه اول یا شبه مرتبه اول
۱۵	۳-۳-۱ روشهای کاتالیزوری غیر آنزیمی
۱۷	۴-۳-۱ روشهای کاتالیزوری آنزیمی
۲۳	۴-۱ اندازه گیری سرعت واکنش
۲۴	۱-۴-۱ واکنشهای آهسته
۲۵	۲-۴-۱ واکنشهای سریع
۲۷	۵-۱ نحوه بکارگیری اطلاعات سینتیکی در اندازه گیریها

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲۷	۱-۵-۱- روش دیفرا نسیلی سرعت واکنش
۲۹	۱-۵-۲- روشهای انگرالی
۲۹	۱-۵-۳- روش ترسیمی
۲۹	۱-۵-۴- روش زمان ثابت
۳۰	۶-۱ اندازه گیری اجزاء مخلوطها با روش دیفرا نسیلی سرعت واکنش
۳۳	۱-۶-۱- روش برون یا بی لگا ریتمی
۳۴	۱-۶-۲- روش معادلات متناسب
۳۷	۷-۱ کاربردهای تجزیه ای روشهای سینتیکی
۳۷	۱-۷-۱- روشهای کاتالیزوری غیر آنزیمی
۳۸	۱-۷-۲- روشهای کاتالیزوری آنزیمی
۳۹	۱-۷-۳- روشهای غیر کاتالیزوری
۴۱	فصل دوم - مروری بر مقالات اندازه گیری جیوه بطریق روشهای سینتیکی
۵۰	فصل سوم - بخش تجربی
۵۰	۱-۳ مقدمه
۵۲	۲-۳ وسایل ، دستگاهها و مواد مورد نیاز
۵۳	۳-۳ نحوه انجام کار
۵۴	۴-۳ بهینه کردن شرایط واکنش بین سولفو کسید و یدید
۵۴	۳-۴-۱- طول موج جذب

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۵۶	۳-۴-۲- نوع حلال
۵۶	۳-۴-۳- نوع اسید
۵۷	۳-۴-۴- غلظت اسید
۵۷	۳-۴-۵- غلظت سولفوکسید
۵۹	۳-۴-۶- غلظت یون یدید
۵۹	۳-۴-۷- زمان استخراج
۶۰	۳-۴-۸- نتیجه بهینه کردن شرایط
۶۲	۳-۵ اثریون جیوه <sup>۶</sup> دوظرفیتی برواکنش دی بنزیل سولفوکسید ویون یدید در محیط اسیدکلریدریکی و رسم منحنی کالیبراسیون
۶۴	۳-۶ مقایسه <sup>۶</sup> روش پیشنهادی با روش استاندارد اندازه گیری جیوه با دی تیزون
۷۰	۳-۶-۱- روش کار
۷۱	۳-۶-۲- مقایسه <sup>۶</sup> دوروش
۷۷	۳-۶-۳- مقایسه <sup>۶</sup> دقت دوروش
۷۸	۳-۷ اثرمزا حمتها
۷۹	۳-۷-۱- اثرکاتیونها
۸۱	۳-۷-۲- اثرآنیونها
۸۱	۳-۸ اندازه گیری جیوه <sup>۶</sup> موجود در نمونه سنگ معدن

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۸۷	۹-۳ تعیین ثابت تعادل واکنش دی بنزیل سولفوکسید و دیدید در محیط اسید کلریدریکی
۸۸	۱۰-۳ بررسی مکانیسم احتمالی تاثیر سینتیکی جیوه
۹۱	۱۱-۳ بحث و نتیجه گیری
۹۴	ضمائم
۹۹	مراجع



## چکیده

از مهمترین وظایف شیمی تجزیه تعیین دقیق و صحیح مواد سمی، بویژه فلزات سنگین است که در میان آنها جیوه از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. شاید عمده‌ترین دلیل این ویژگی اثرات نامطلوبی است که این عنصر بر سلامت انسان دارد و لذا برای نیل به این هدف می‌بایست تحقیقات گسترده‌ای صورت گیرد.

روشهای مختلفی برای تعیین و اندازه‌گیری جیوه در منابع و مراجع عنوان شده است. یک شاخه از روشهای اندازه‌گیری جیوه روشهای سینتیک است. هرگاه عنصر یا ترکیبی بتواند بطریقی در پروسه انجام یک واکنش شرکت کند بطوریکه میزان این مشارکت تابعی از غلظت بوده و با آن رابطه‌ای خطی داشته باشد، این امکان وجود خواهد داشت تا بتوانیم با دنبال کردن تغییر غلظت یکی از واکنش دهنده‌ها یا محصولات به اندازه‌گیری کمی آن عنصر یا ترکیب بپردازیم.

طی آزمایشات مختلف انجام شده دیده شد که جیوه بر روی واکنش اکسیداسیون یون یدید توسط دی بنزیل سولفوکسید در محیط اسید کلریدریکی اثر سینتیکی دارد و موجب افزایش جذب ید حاصل از واکنش (در طی یک زمان مشخص) می گردد و این تا شریطور مستقیم با غلظت جیوه ارتباط دارد.

شرایط آزمایش نظیر غلظت دی بنزیل سولفوکسید، حلال، غلظت یون یدید، نوع و غلظت اسید، زمان و سایر پارامترها مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.

روش پیشنهادی با روش اندازه گیری جیوه توسط دی تیزون و با استفاده از سیستم فتومتری مورد مقایسه قرار گرفت. اثر مزاحمت های کاتیونی و آنیونی و چگونگی امکان حذف برخی از آنها بررسی شد. همچنین جیوه موجود در یک نمونه واقعی با دوروش افزایش استاندارد و منحنی استاندارد تعیین شده نتایج هر یک دیگر منطبق بودند.

در بخش انتهایی فصل مربوط به بخش تجربی مکانیسم احتمالی تا شریطور جیوه برای یون واکنش گزارش شده است.

## مقدمه

بهبود شرایط زیستی از جمله اهدافی است که بشر همواره برای دستیابی به آن تلاش می کند. در این بین نقش یک شیمیست تجزیه نیز حائز اهمیت و توجه است. شناسایی و اندازه گیری مواد و عناصری که برای سلامت مضرند و یا آنها بی که به منظور رفاه بیشتر می توانند بکار گرفته شوند از جمله وظایفی است که بر عهده شیمیست تجزیه است. روشی که برای انجام این مهم برگزیده می شود به امکانات و توانایی های مرکز تحقیقاتی وابسته است، به همین جهت سعی برای این است تا از امکاناتی که در دسترس هستند به منظور هر چه دقیق تر کردن روشهای شناسایی و اندازه گیری بهره گیرند.

در میان عناصر و مواد دی که سلامت انسانها را تهدید می کند، جیوه جایگاه ویژه ای دارد.

جیوه در گور مصریانی که در حدود سال ۱۶۰۰ قبل از میلاد مرده اند پیدا شده است و در حدود سال

۵۰۰ قبل از میلاد آن برای استخراج فلزات به شکل ملغمه استفاده می شده است. مقدار

متوسط فراوانی این عنصر در قشر زمین حدود  $5 \times 10^{-5}$  درصد است و بدین ترتیب با ز نظر فراوانی شمت و دومین عنصر خواهد بود. غلظت آن در آب دریا خیلی کم و در حدود  $3 \times 10^{-9}$  درصد است جیوه و ترکیبات آن بسیار سمی و خطرناک هستند. جیوه ما نندسم برای پروتوپلاسم است و می تواند از طریق معده و روده و همچنین از راه پوست و ریه جذب گردد. پس از جذب در اثر گردش خون به مناطقی نظیر کبد، کلیه، طحال و استخوان رفته و در آنجا تجمع می یابد. دهان و گلوئی افرادی که به مقدار کمی با بخارات جیوه سروکار دارند حالت خشک شدن بخود می گیرند حال آنکه افزایش میزان این بخارات موجب تورم لب و دهان، سست شدن دندانها و ایجاد ناراحتی های روانی می گردد. فراموشی، زودرنجی و از دست دادن اعتماد بنفس از جمله اثرات روانی بخارات جیوه بر روی افراد است. درموار دبحرانی ترجیوه میتوانند موجب سکنه های ناقص، ایجاد مشکلات رودهای و دراری وحتى مرگ شود. حداکثر غلظت مجاز ( m.a.c. ) بخار جیوه  $0.1$  قسمت در میلیون ( معادل  $1/10$  میلی گرم در مترکعب ) است.

جیوه را به روشهای مختلف مورداندا زه گیری قرار داده اند که از جمله آنها می توان به موارد زیر اشاره داشت :

۱- تشکیل فلز جیوه - یون جیوه توسط روش الکترولیزویا با استفاده از یک عامل شیمیائی احیاء کننده به فلز جیوه تبدیل شده و فلز تشکیل شده بوسیله تبخیر جدا و توزین می گردد. ( ۱ و ۲ )

۲- ایجاد ترکیبات کم محلول جیوه - جیوه می تواند در شرایط مناسب به شکل ترکیبات

کم محلولی نظیر  $HgS$ ,  $HgCo(SCN)_4$ ,  $[Cu(en)_2]HgI_4$  ویا  $Hg_5(IO_6)_2$  رسوب

دا ده شده و رسوب حاصل توزین گردد . (۳)

۳- تیتراسیون برگشتی با EDTA (۴)

۴- روشهای رنگ سنجی - در این روش با استفاده از ترکیبات آلی نظیر دی تیزون،

کمپلکسی رنگی از جیوه تهیه می شود و با استفاده از اسکپتروفتومتر مورد اندازه گیری قرار

می گیرد . (۵)

۵- از روشهای دیگر اندازه گیری جیوه می توان کولومتری (۱) ، پلازموگرافی (۲)

فعال سازی نوترون<sup>۱</sup> (۱) اشعه ایکس (۱) ، فتومتری شعله ای و اسکپتروسکوپی جذب

اتمی را نام برد . ( ۶ و ۷ )

هدفی که در این پروژه دنبال شده است ، بررسی تئوری و تجربی اندازه گیری جیوه بروشی

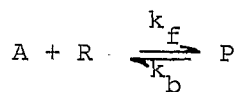
نوین و با استفاده از اسکپتروفتومتری مرئی است . در این روش جیوه بطور غیر مستقیم و

از طریق تأثیری که بر اکسیداسیون یدید توسط دی بنزیل سولفوکسید در محیط اسیسد

کلریدریکی دارد ، اندازه گیری می شود .

## فصل اول - روشهای سینتیکی در شیمی تجزیه

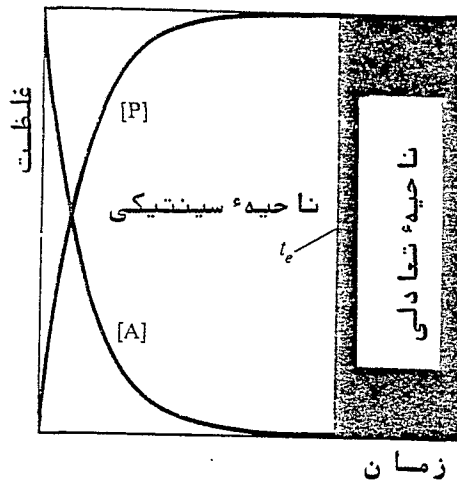
بخشی از شیمی تجزیه برواکنشهای شیمیائی استوارند و به آن تجزیه‌های شیمیائی می‌گویند. اندازه‌گیریهای که توسط تجزیه‌های شیمیائی انجام می‌شوند بر حسب شرایط آزمایشی انتخاب شده، ترمودینامیکی (تعادلی) و یا سینتیکی خواهند بود که در اصول نیز متفاوت از یکدیگرند. اندازه‌گیریهای سینتیکی در شرایط پویا<sup>۱</sup> انجام می‌گیرند، در این وضعیت غلظت واکنش دهنده‌ها و محصولات پیوسته تغییر می‌کند. سرعت پیدایش محصولات و یا نا پدید شدن واکنش دهنده‌ها معیاری برای اندازه‌گیریهای مورد نظر است. در حالیکه در روشهای ترمودینامیکی (تعادلی) اندازه‌گیری در زمانهایی صورت می‌گیرد که سیستم در حالت تعادل قرار داشته و غلظتها به حالت ایستا رسیده‌اند<sup>۲</sup>.



واکنش فرضی زیر را در نظر بگیرید:

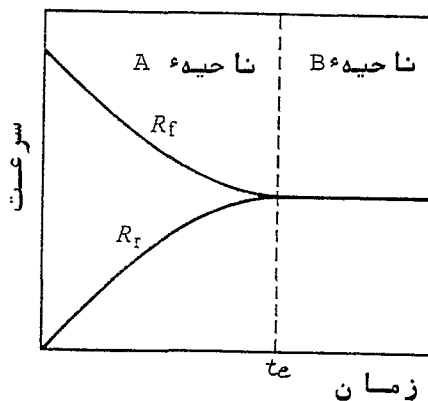
(۱-۱)

که در آن A آنالیت، R واکنش دهنده و P محصول واکنش است. تغییرات غلظت آنالیت و محصول را بر حسب زمان می توانیم به شکل (۱-۱) نمایش دهیم.



(شکل ۱-۱- تغییر در غلظت آنالیت [A] و محصول [P] بصورت تابعی از زمان)

سرعت تشکیل محصول و نا پدید شدن واکنش دهنده ها ابتدا سریعتر از سرعت واکنش معکوس خواهد بود ولی بهر حال هر واکنشی پس از زمانی خاص (زمان تعادل) به تعادل رسیده و سرعت واکنش های مستقیم و معکوس در آنها برابر خواهد شد. لذا می توانیم یک فرایند تعادلی نظیر آنچه در معادله (۱-۱) آمده است را به صورت سرعت واکنش های رفت و برگشت بر حسب زمان نشان دهیم. (شکل ۲-۱)



شکل ۲-۱- نمودار سرعت واکنش بر حسب زمان، ناحیه A ناحیه سینتیکی، ناحیه B

ناحیه تعادل،  $R_f$  و  $R_b$  سرعت واکنش های رفت و برگشت