

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (تجزیه)

اندازه‌گیری مولیبدن (VI) به روش اسپکتروفوتومتری پس از پیش تغلیظ به  
وسیله استخراج نقطه ابری

توسط

علی افتخاری

استاد راهنما

دکتر بهزاد آیباقی اصفهانی

شهریور ۱۳۹۱



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (تجزیه)

اندازه‌گیری مولیبدن (VI) به روش اسپکتروفوتومتری پس از پیش تغلیظ به  
وسیله استخراج نقطه ابری

توسط

علی افتخاری

استاد راهنما

دکتر بهزاد آیباقی اصفهانی

شهریور ۱۳۹۱







## عنوان پایان نامه:

اندازه‌گیری مولیبیدن (VI) به روش اسپکتروفوتومتری پس از پیش‌تغلیظ به وسیله استخراج نقطه ابری

## به وسیله‌ی:

علی افتخاری

یک روش جدید برای اندازه‌گیری مولیبیدن به روش اسپکتروفوتومتری بعد از پیش‌تغلیظ به وسیله روش استخراج نقطه ابری بررسی شد. این روش بر پایه تشکیل کمپلکس مولیبیدن (V)-تیوسیانات و اندازه‌گیری جذب بعد از استخراج نقطه ابری انجام گردید. شرایط بهینه برای واکنش و استخراج بررسی گردید. مقدار حد تشخیص روش  $0.68 \text{ ng.mL}^{-1}$  و محدوده خطی غلظت برای آن  $0.8-125 \text{ ng.mL}^{-1}$  به دست آمد. مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای غلظت‌های  $20 \text{ ng.mL}^{-1}$  و  $80 \text{ ng.mL}^{-1}$  مولیبیدن به ترتیب برابر با  $3.6\%$  و  $2.2\%$  به دست آمد. اثر مزاحمت کاتیون و آنیون‌های متفاوت بررسی شد. این روش برای اندازه‌گیری مولیبیدن در نمونه‌های دارویی، گیاهی و آب استفاده شد.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۱	۱-۱- مقدمه
۲	۲-۱- سورفکتانت‌ها
۴	۱-۲-۱- طبقه‌بندی سورفکتانت‌ها
۶	۲-۲-۱- حلالیت سورفکتانت‌ها
۱۰	۳-۲-۱- جدایی فاز در نقطه ابری
۱۸	۳-۱- کاربردهای رفتار جدایی فاز در آنالیز شیمیایی و جداسازی
۱۸	۴-۱- استخراج نقطه ابری
۱۹	۵-۱- کاربردهای استخراج نقطه ابری
۱۹	۱-۵-۱- کاربرد استخراج نقطه ابری برای استخراج و پیش‌تغلیظ ترکیبات آلی
۲۳	۲-۵-۱- کاربرد استخراج نقطه ابری برای گونه‌های زیستی و بالینی
۲۵	۳-۵-۱- استخراج و پیش‌تغلیظ مواد آلی از نمونه‌های جامد
۲۶	۴-۵-۱- کاربرد CPE در آنالیز عناصر
۲۸	۱-۴-۵-۱- مزیت‌های استخراج نقطه ابری برای کیلیت‌های فلزی
۲۸	۲-۴-۵-۱- معایب استخراج نقطه ابری برای کیلیت‌های فلزی
۲۹	۶-۱- بهینه‌سازی شرایط استخراج
۲۹	۱-۶-۱- pH
۲۹	۲-۶-۱- سورفکتانت
۳۱	۳-۶-۱- لیگاند



۳۲	۴-۶-۱- دما و زمان تعادل گرمائی
۳۳	۵-۶-۱- قدرت یونی
۳۳	۷-۱- توزیع واکنش دهنده‌ها و محصولات بین فازها
۳۴	۸-۱- محیط سورفکتانتی در اسپکتروسکوپی مولکولی
۳۴	۹-۱- محیط سورفکتانتی در اسپکتروسکوپی اتمی
۳۴	۱-۹-۱- اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)
۳۵	۲-۹-۱- اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال (ETAAS)
۳۶	۳-۹-۱- پلاسما
۳۷	۱۰-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مولیبدن
۴۱	<b>فصل دوم: مواد و روش کار</b>
۴۲	۱-۲- کارهای تجربی
۴۲	۱-۱-۲- دستگاه‌ها و لوازم مورد نیاز
۴۲	۲-۱-۲- مواد شیمیایی
۴۳	۳-۱-۲- تهیه محلول‌های مورد استفاده
۴۴	۴-۱-۲- روش کار در شرایط بهینه
۴۵	<b>فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری</b>
۴۶	۱-۳- مولیبدن
۴۶	۱-۱-۳- مشخصات عمومی و کلی مولیبدن
۴۷	۲-۱-۳- کاربردهای مولیبدن
۴۸	۳-۱-۳- بیولوژی و تأثیرات زیست محیطی
۴۹	۴-۱-۳- بیماری‌های ناشی از قرارگیری در معرض مولیبدنیم
۵۰	۵-۱-۳- مسمومیت‌زایی
۵۱	۶-۱-۳- مولیبدن و تغذیه
۵۲	۲-۳- بحث و نتیجه‌گیری
۵۵	۱-۲-۳- بهینه‌سازی غلظت اسید کلریدریک

۵۷	.....انتخاب سورفکتانت.....	۲-۲-۳
۵۷	.....بهینه سازی غلظت سورفکتانت.....	۳-۲-۳
۵۹	.....بهینه سازی غلظت آهن(III).....	۴-۲-۳
۶۰	.....بهینه سازی غلظت پتاسیم تیوسیانات.....	۵-۲-۳
۶۲	.....بهینه سازی غلظت قلع(II).....	۶-۲-۳
۶۳	.....بهینه سازی غلظت آلکوات.....	۷-۲-۳
۶۵	.....بهینه سازی تأثیر دما بر اختلاف جذب.....	۸-۲-۳
۶۶	.....بهینه سازی زمان گرم کردن محلول.....	۹-۲-۳
۶۸	.....شرایط بهینه.....	۱۰-۲-۳
۶۸	.....منحنی کالیبراسیون.....	۱۱-۲-۳
۷۰	.....ارقام شایستگی.....	۱۲-۲-۳
۷۲	.....بررسی اثر یونهای مزاحم.....	۱۳-۲-۳
۷۳	.....اندازه گیری مولیبدن(VI) در نمونه های حقیقی.....	۱۴-۲-۳
۷۷	.....نتیجه گیری.....	۱۵-۲-۳
۷۹	.....مراجع.....	

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳	شکل (۱-۱): تشکیل مایسل‌ها.....
۴	شکل (۲-۱): انواع اشکال مایسل‌ها.....
۱۱	شکل (۳-۱): دیاگرام فازي سورفکتانت PONPE-7.5.....
۱۲	شکل (۴-۱): دیاگرام فازي سورفکتانت Triton x-114.....
۱۳	شکل (۵-۱): نمودار فازي برای محلول‌های آبی سورفکتانت‌های زوج یونی.....
۱۶	شکل (۶-۱): ساختار شیمیائی $\beta$ -سیکلودکسترین.....
۱۷	شکل (۷-۱): نمودار فازي محلول پرمیتیل‌هیدروکسی‌پروپیل- $\beta$ -سیکلودکسترین.....
۱۹	شکل (۸-۱): نمایش شماتیک روش استخراج نقطه ابری.....
۵۵	شکل (۱-۳): طیف جذبی نمونه زوج یون تیوسیانات مولیدن-آلیکوات.....
۵۶	شکل (۲-۳): بررسی اثر غلظت HCl بر روی اختلاف جذب.....
۵۸	شکل (۳-۳): اثر غلظت Triton X-100 بر روی اختلاف جذب.....
۶۰	شکل (۴-۳): اثر غلظت Fe(III) بر روی اختلاف جذب.....
۶۱	شکل (۵-۳): اثر غلظت KSCN بر روی اختلاف جذب.....
۶۳	شکل (۶-۳): اثر غلظت Sn(II) بر روی اختلاف جذب.....
۶۴	شکل (۷-۳): اثر غلظت Aliquate بر روی اختلاف جذب.....
۶۶	شکل (۸-۳): اثر دما بر روی اختلاف جذب.....
۶۷	شکل (۹-۳): اثر زمان بر روی اختلاف جذب.....
۶۹	شکل (۱۰-۳): منحنی کالیبراسیون برای مولیدن بعد از پیش‌تغلیظ.....

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱): ساختار و غلظت بحرانی مایسلی تعدادی از سورفکتانت‌های غیر یونی.....	۷
جدول (۲-۱): دمای نقطه ابری تعدادی از سورفکتانت‌های غیر یونی .....	۱۱
جدول (۳-۱): دمای نقطه ابری تعدادی از سورفکتانت‌های زوج یونی .....	۱۵
جدول (۴-۱): ثابت‌های اتصال یا ضرایب توزیع حل‌شونده‌های آلی به مایسل‌ها .....	۲۱
جدول (۵-۱): کاربردهای تجزیه‌ای CPE قبل از جداسازی با HPLC.....	۲۲
جدول (۶-۱): خلاصه‌ای از کاربردهای استخراج نقطه ابری با سورفکتانت‌های زوج یونی و PONPE-7.5.....	۲۵
جدول (۷-۱): کاربردهای CPE در استخراج یون‌های فلزی .....	۲۷
جدول (۸-۱): ضرایب توزیع اکسین(۸-هیدروکسی کینولین) .....	۳۴
جدول (۱-۳): بررسی اثر غلظت HCl بر روی اختلاف جذب .....	۵۶
جدول (۲-۳): بررسی اثر نوع سورفکتانت بر روی اختلاف جذب .....	۵۷
جدول (۳-۳): بررسی اثر غلظت Triton X-100 بر روی اختلاف جذب .....	۵۸
جدول (۴-۳): بررسی اثر غلظت Fe(III) بر روی اختلاف جذب .....	۵۹
جدول (۵-۳): بررسی اثر غلظت پتاسیم تیوسیانات بر روی اختلاف جذب .....	۶۱
جدول (۶-۳): بررسی اثر غلظت Sn(II) بر روی اختلاف جذب .....	۶۲
جدول (۷-۳): بررسی اثر غلظت Aliquat بر روی اختلاف جذب .....	۶۴
جدول (۸-۳): بررسی اثر دما بر روی اختلاف جذب .....	۶۵

- جدول (۳-۹): بررسی اثر زمان بر روی اختلاف جذب ..... ۶۷
- جدول (۳-۱۰): اختلاف جذب محلول برای غلظت‌های مختلف مولیبدن ..... ۶۹
- جدول (۳-۱۱): مقادیر جذب اندازه‌گیری شده برای محلول بلانک ..... ۷۰
- جدول (۳-۱۲): غلظت  $20 \text{ ng.mL}^{-1}$  مولیبدن ..... ۷۱
- جدول (۳-۱۳): غلظت  $80 \text{ ng.mL}^{-1}$  مولیبدن ..... ۷۲
- جدول (۳-۱۴): بررسی گونه‌های مزاحم بر جذب مولیبدن ..... ۷۳
- جدول (۳-۱۵): اندازه‌گیری مولیبدن در نمونه آمپول آدامل - N ..... ۷۴
- جدول (۳-۱۶): اندازه‌گیری مولیبدن در نمونه قرص مولتی کامپلیت ..... ۷۵
- جدول (۳-۱۷): اندازه‌گیری مولیبدن در نمونه آب دریا ..... ۷۶
- جدول (۳-۱۸): اندازه‌گیری مولیبدن در نمونه آب چشمه ..... ۷۶
- جدول (۳-۱۹): اندازه‌گیری مولیبدن در نمونه برگ گیاه چغندر ..... ۷۷

# فصل اول

## مقدمه

## فصل اول

### ۱-۱- مقدمه

هدف از مرحله جداسازی، انجام آماده‌سازی مناسب برای مرحله بعدی آنالیز است و شامل جداسازی آنالیت از بافت نمونه، تغلیظ و طبقه‌بندی به اجزاء و یا ترکیبی از اینها می‌باشد. در گذشته ساده‌ترین روش برای آماده‌سازی نمونه، استخراج مایع-مایع<sup>۱</sup> بوده است. از معایب استخراج مایع-مایع می‌توان به، استفاده از حجم زیاد حلال‌های آلی با خلوص بالا، استفاده از وسایل شیشه‌ای سنگین، پردردسر بودن و غیر اقتصادی بودن روش و نیاز به حجم زیاد نمونه اشاره کرد. همچنین تشکیل امولسیون پایدار را باید بر مشکلات آن افزود. از سوی دیگر، اتوماتیک کردن استخراج مایع-مایع کاری مشکل و در اکثر موارد غیرممکن می‌باشد. امروزه به منظور حذف یا کاهش مصرف حلال‌ها روش‌هایی مانند استخراج غشایی<sup>۲</sup> [۱-۳]، استخراج فاز جامد<sup>۳</sup> [۴-۷]، میکرو استخراج فاز جامد<sup>۴</sup> [۸-۱۰]، میکرو استخراج مایع<sup>۵</sup> [۱۱-۱۳]، استخراج نقطه ابری<sup>۶</sup> [۱۴-۱۶]، به کمک سورفکتانت‌ها توسعه یافته‌اند.

<sup>1</sup> Liquid – liquid extraction

<sup>2</sup> Membrane-extraction

<sup>3</sup> Solid phase extraction

<sup>4</sup> Solid phase micro extraction

<sup>5</sup> Liquid micro extraction

<sup>6</sup> Cloud point extraction

سیستم‌های آبی مایسلی سورفکتانت‌ها<sup>۱</sup> به طور موفقیت‌آمیزی در بسیاری از زمینه‌های شیمی تجزیه به کار رفته‌اند که از مهم‌ترین و کاربردی‌ترین این زمینه‌ها علم جداسازی است [۱۸-۱۲]، برای مثال، محلول آبی مایسلی به عنوان فاز متحرک در کروماتوگرافی لایه نازک<sup>۲</sup>، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>۳</sup> و الکتروفورز به کار می‌روند. همچنین در زمینه جداسازی استخراجی، پیش‌تغلیظ و خالص‌سازی از رفتار جدایی فاز محلول سورفکتانت‌ها استفاده می‌گردد.

## ۱-۲- سورفکتانت‌ها

سورفکتانت‌ها مولکول‌های آمفی‌فیلیکی<sup>۴</sup> هستند که سر آنها قطبی یا آبدوست و دنباله آنها غیر قطبی یا آب‌گریز می‌باشد. دنباله سورفکتانت‌ها یک زنجیره هیدروکربنی با تعدادی اتم کربن با آرایش خطی یا شاخه‌دار می‌باشد و ممکن است که حلقه‌های آروماتیک نیز داشته باشد. در محلول‌های آبی و در غلظت‌های پایین، مولکول‌های سورفکتانت‌ها به صورت مونومر، دی‌مر یا تری‌مر وجود دارند و زمانی که غلظت سورفکتانت‌ها بالای یک آستانه خاص به نام غلظت بحرانی مایسلی<sup>۵</sup> (CMC) برسد، مولکول‌های سورفکتانت اجتماعات مولکولی که حاوی ۶۰ تا ۱۰۰ مونومر هستند و مایسل نامیده می‌شوند را تشکیل می‌دهند (شکل ۱-۱). این مایسل‌ها در تعادل با محلول حاوی مولکول‌های سورفکتانت با غلظت نزدیک به CMC می‌باشند. بسته به نوع و غلظت سورفکتانت، حلال مورد استفاده و نوع یون‌های احاطه‌کننده،

<sup>1</sup> Aqueous surfactant micellar systems

<sup>2</sup> Thin layer chromatography

<sup>3</sup> High performance liquid chromatography

<sup>4</sup> Amphiphilic

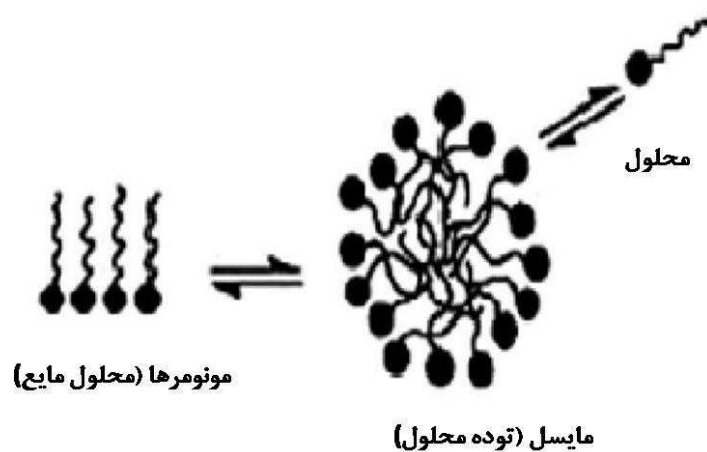
<sup>5</sup> Critical micellar concentration



ساختارهای منظم مولکولی دیگر نظیر میکروامولسیون<sup>۱</sup>، مایسل‌های معکوس<sup>۲</sup>، مایسل دولایه-

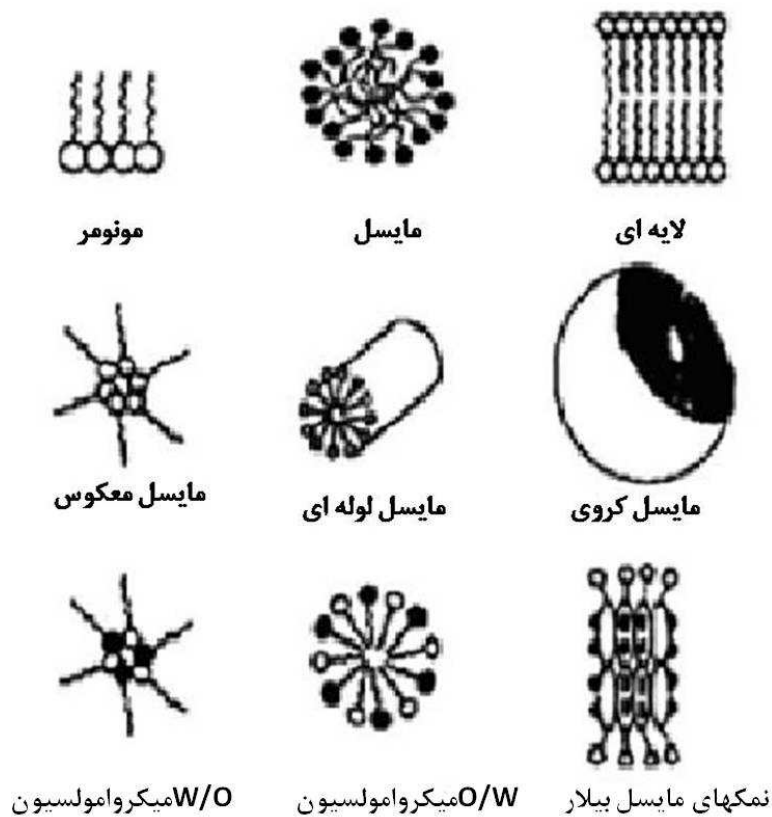
ای<sup>۳</sup> شکل می‌گیرد (شکل ۱-۲) [۲۲-۲۴].

از لحاظ تجزیه‌ای مسأله قابل توجه، برهم‌کنش‌های این ساختارهای منظم با ترکیبات مختلف است. برهم‌کنش بین حل‌شونده و مایسل‌ها می‌تواند از نوع الکترواستاتیک<sup>۴</sup>، هیدروفوبیک<sup>۵</sup> و یا ادغامی از هر دو باشد.



شکل (۱-۱): تشکیل مایسل‌ها

<sup>1</sup> Microemulsion  
<sup>2</sup> Reverse micelles  
<sup>3</sup> Bilayers  
<sup>4</sup> Electrostatic  
<sup>5</sup> Hydrophobic



شکل (۱-۲): انواع اشکال مایسل‌ها

### ۱-۲-۱- طبقه‌بندی سورفکتانت‌ها

روش‌های متعددی جهت طبقه‌بندی سورفکتانت‌ها وجود دارد. یک نوع طبقه‌بندی بر اساس نوع کاربرد آنهاست، به گونه‌ای که این مواد به عنوان امولسیفایر<sup>۱</sup>، عوامل مرطوب‌کننده، پخش‌کننده و غیره تقسیم‌بندی می‌شوند. گاهی طبقه‌بندی بر اساس برخی خصوصیات فیزیکی همچون حلالیت در آب یا حلال‌های آلی، یا پایداری در محیط‌های سخت صورت می‌گیرد. بهترین و ساده‌ترین تقسیم‌بندی، بر اساس طبیعت آبدوست یا زیرگروه‌هایی بر پایه طبیعت آگریز انجام می‌شود. چهار گروه عمده سورفکتانت‌ها به صورت زیر تعریف می‌شوند [۲۱-۱۹]:

<sup>1</sup> Emulsifier

(الف) سورفکتانت‌های آنیونی:

دارای گروه آبدوست با بار منفی، همچون کربوکسیل ( $\text{RCOO}^-\text{M}^+$ )، سولفونات ( $\text{M}^+\text{RSO}_3^-$ ) و یا سولفات ( $\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$ ).

(ب) سورفکتانت‌های کاتیونی:

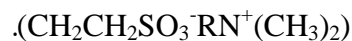
دارای گروه آبدوست با بار مثبت، مثل نمک‌های آمونیوم نوع چهارم ( $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ ).

(ج) سورفکتانت‌های غیر یونی:

دارای گروه آبدوست بدون بار که حلالیت آن ناشی از گروه‌های بسیار قطبی همچون پلی-اکسی اتیلن ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) یا پلی‌ال است.

(د) سورفکتانت‌های آمفوتریک:

مولکول شامل هم بار منفی و هم بار مثبت است، مانند سولفابتایین‌ها



طبقه‌بندی انواع ساختارهای گروه‌های آگریز نیز به صورت زیر می‌باشد:

(۱) گروه‌های آلکیل با زنجیر مستقیم و طولانی  $\text{C}_8-\text{C}_{20}$  (گروه سر در انتهای زنجیر

استخلاف شده است)

(۲) گروه‌های آلکیل با زنجیر شاخه دار  $\text{C}_8-\text{C}_{20}$  و استخلاف میانی

(۳) آلکیل بنزن‌ها  $\text{C}_8-\text{C}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4$  با طرح‌های استخلافی متفاوت

(۴) آلکیل نفتالین‌ها (آلکیل معمولا  $\text{C}_3$  یا بزرگتر)

(۵) گروه‌های فلوئورو آلکیل (فلوئوردار شده به طور جزئی یا کلی)

(۶) پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ( $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ )

(۷) مشتقات پلی‌اکسی اتیلن پروپیلن با وزن مولکولی بالا.

### ۱-۲-۲- حلالیت سورفکتانت‌ها

وجود گروه‌های آبدوست و آبگریز در یک مولکول سورفکتانت سبب می‌شود که این مولکول‌ها در جهت ایجاد پایداری ترمودینامیکی سیستم محلول، گرد یکدیگر جمع شده و تولید مایسل کنند تا گروه‌های آبگریز کمترین و گروه‌های آبدوست بیشترین برهم‌کنش را با آب انجام دهند. تولید مایسل در غلظت خاصی از سورفکتانت صورت می‌گیرد که به آن غلظت بحرانی (CMC) یعنی غلظت معینی که در غلظت بالاتر از آن مولکول‌های سورفکتانت اجتماعات مایسلی تشکیل می‌دهند، می‌گویند. در جدول (۱-۱) ساختار و غلظت بحرانی مایسلی تعدادی از سورفکتانت‌های غیریونی خلاصه شده است.

ترکیبات آلی با قطبیت‌های متفاوت در چهار ناحیه مایسل، می‌توانند حل شوند که میزان حلالیت به درجه خلوص، یکنواختی و طبیعت سورفکتانت و ترکیب اضافه‌شده به سیستم وابسته است [۲۵].