

دانشگاه علوم پزشکی تهران

دانشکده داروسازی

پایان نامه:

برای دریافت درجه دکترا از دانشگاه تهران

موضوع:

تعیین مقدار سیانوربیه روش اسپکتروفتومتری جدید

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر فاضل شمس

نگارش:

زهره حمیان اتفحاق

سال تحصیلی: ۱۳۶۶-۶۷

شماره پایان نامه: ۲۵۴۳

۹۹۷۵

تقدیم به :

" روح مطهر گل پریر خانواده ، برادر عزیزتر از جانم ،  
شهید مجید (غلامرضا) حمصیان ، او که دوستی با وفا ، یآوری  
دلسوز و برادری مهربان بود ."

تقدیم به :

" پدر و مادر عزیزم که تمام موفقیتها و ایم را در زندگی مرهون  
فداکاریها و از خودگذشتگیهای ایشان میدانم. "

تقدیم به :

" یکسانه برادرم وحید "

تقدیم به :

" خواهرم مهر با منمنا هید، با تقدیر از زحمات بی دریغش "

تقدیم به :

" خواهرنا زینم لیلیا "

تقدیم به :

" استاد محقق و دانشمند، جناب آقای دکتر فاضل شمساکه  
در تهیه و تنظیم این رساله اینجانب را تشویق و راهنمایی  
نمودند. "

تقدیم به :

" جناب آقای مهندس حسین مغزیان و خانواده محترمشان "

تقدیم به :

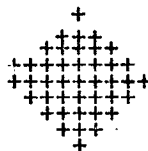
" دوستان با صفا ایم خانم دکتر ثریا شاه حسینی ، خانم دکتر  
شیوا غلام نژاد ، خانم دکتر سیما صحرائی . "

## فهرست مطالب

| صفحه    | عنوان   |
|---------|---|
| ۱       | مقدمه   |
| ۵       | بخش ۱ : سیانور  |
| ۵       | منابع ایجاد   |
| ۶       | کاربرد هیدروژن سیانید   |
| ۷       | مکانیسم مسمومیت با هیدروژن سیانید                                     |
| ۸       | علائم مسمومیت با هیدروژن سیانید                                       |
| ۹       | درمان مسمومیت   |
| ۱۲      | تشخیص و تعیین مقدار هیدروژن سیانید                                    |
| ۱۵      | تعیین مقدار سیانورها  |
| ۱۸      | بخش دوم : تعیین مقدار برپروش اسپکتروفتومتری                           |
| ۲۱      | دستگاه هپسا   |
| ۲۳      | جستجوی کمپلکس ( کلرور کبالت - الفانیتروزوبتانفتل )<br>$\lambda_{max}$ |
| ۲۴ مکرر | تعیین میزان معرف مورد نیاز جهت تجزیه کبالت                            |
| ۲۶      | انتخاب مقدار مناسب معرف الفانیتروزوبتانفتل برای تجزیه سیانور          |

## فهرست مطالب

| صفحه | عنوان   |
|------|---|
| ۲۸   | پیروی از قانون پیر  |
| ۳۰   | روش عمومی تجزیه سیانوربا استفاده از کمپلکس کبالت<br>الفانیتروزوبتا نفتل |
| ۳۱   | تعیین مقدار قابل تحمل یونهای دیگر در روش اندازه گیری                    |
| ۳۴   | ارزش یابی صحت ودقت روش پیشنهاد شده                                      |
| ۳۷   | ارزیابی بازیابی ( Recovery ) سیانورسدیم از محلول                        |
| ۳۹   | تعیین مقدار سیانور موجود در هوا   |
| ۴۰   | گلوکزیدهای سیانوفور   |
| ۴۱   | ارزیابی مقدار آمیگدالین در هسته هلو                                     |





## مقدمه :

از آنجا که استفاده از سیانورها در صنعت مواد شیمیائی وسیع است و درستتر مواد داروئی استفاده میگردد و به علت سمی بودن شدید آن ، لذا همیشه کنترل محیط که در آن بکار میرود ، ضروری بنظر میسرسد . چون تعیین مقادیر نا چیز سیانور ضروری است ، لذا بدست آوردن روشهای ساده و حساس مفید خواهند بود . در گذشته روشهای مختلف تجزیه کمی برای تجزیه سیانور بکار برده شده اند . روشهای گراویمتری بر اساس تبدیل سیانور به سیانور نقره بنا شده اند . روشهای حجمی مختلف مانند استفاده از پارادی متیل آمینو بنزین یلیدی — رودانین بعنوان معرف (۱) ، یا روشهای Leibig و Denig که بر اساس تیتراسیون سیانور با نیترات نقره در حضور امونیاک و یدورپتاسیم میباشد و تشخیص نقطه پایان واکنش بر اساس تشکیل یدوزنقره که بصورت رسوب زرد — رنگ میباشد بنا شده است . واضح است که روشهای حجمی و گراویمتری فاقد حساسیت هستند و برای تجزیه مقادیر میکرو مناسب نیستند . برای بدست آوردن روشهای حساس برای تجزیه سیانور ساده ترین روشها ، همان روشهای اسپکتروفوتومتری هستند که در حدود ۱۰۰ روش مختلف ارائه شده است . در این مورد روشهای متعددی ارائه شده اند مانند احیای پیکرات سدیم و تشکیل

فرآورده رنگی، که حساسیت روش 1 PPM و انحراف از صحت آن تا ۲٪ است (۲)، روش دیگری برای تجزیه سیانور حاصل از بادام تلخ به این ترتیب پیشنهاد گردیده است که کلرامین T، سیانور را به  $CNC1$  تبدیل نموده که با پیریدین وارد واکنش کرده تا جسم  $Cyanopyridinium\ chloride$  تشکیل شود جسم اخیر را به  $glutaconic\ aldehyde$  هیدرولیز نموده و سپس با جسم  $1\text{-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone}$  وارد واکنش نموده، تا رنگ آبی بدست آید، جذب را در طول موج مناسب میخوانیم (۳).

یک روش دیگر برای تجزیه سیانور در فاضلاب با این ترتیب انجام گرفته است: پس از اینکه pH مقداری از نمونه را با فراستات به ۵ میرسانیم، توسط آب برم، بروم نموده و ماژاد برم را توسط محلول  $Na_3AsO_4$  از بین میبریم، مخلوط حاصل را با مقداری استن و مخلوطی شامل بنزیدین کلراید، اسید کلریدریک و پیریدین وارد واکنش مینمائیم، رنگ نارنجی بوجود میآید که پس از ۳ دقیقه در طول موج ۵۳۰ نانومتر خواننده میشود (۴).

روشی که توسط Okutani پیشنهاد شده است بترتیب ذیل انجام میگردد: محلول سیانور توسط  $HNO_3$  اسیدی نموده و سپس مخلوطی از نیترات مر -

کوریک ویدورپتاسیم اضافه میکنیم، سپس ۱۰ میلی لیتر بنزن و محلول دی - فنیل کاربا زون اضافه میکنیم و بمدت یک دقیقه مخلوط و جذب لایه آلی را در طول موج ۵۶۲ نانومتر میخوانیم (۵).

اصول روشی که توسط Nomura ارائه گردیده است بر مبنای تشکیل

کمپلکس Mixed ligand complex میباشد. بدین معنی که یون  $CN^-$  با کمپلکس

Hg(II)- methyl thymol blue کمپلکس مزدوج بوجود می آورد. چون

جذب کمپلکس مزدوج بیشتر از کمپلکس Hg(II)- methyl thymol blue

میشود، بنابراین میتوانیم سیانور را از این طریق مقدار رنما شیم. (۶).  
تعیین

یک روش دیگری که پیشنهاد شده است استفاده از ۲-آمینوبنزنوئیک اسید به

جای بنزیدین که سرطانزا است و یا P-Phenylenediamine که

آلرژی زا است میباشد (۷). روش دیگری برای تجزیه سیانور، بر اساس کاهش

رنگ قرمز کمپلکس کبالت با جسم Na P-(mercapto acetamido)benzen

sulfonate در  $pH = 7$  میباشد. خطای این روش تا ۲/۵ درصد برای

تعیین مقدار ۲/۵ PPM - ۰/۰۲ سیانور میباشد (۸). تعیین مقدار سیانور در

شراب بر اساس واکنش با Pyrazolone,isonicotinic acid میباشد. اتانول

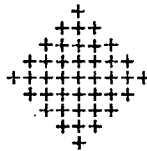
با این روش تداخل میکنند (۹).

نظریه اهمیت موضوع تجزیه سیانورها، بر آن شدیم که روش اسپکتروفتومتری

ساده جهت تجزیه سیانورها بدست آوریم . روش پیشنهادی بر اساس جلوگیری

از تشکیل کمپلکس رنگی بین کبالت و معرف  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -Naphthol

میباشد .



## سیانور :

مشخصات : هیدروسیانیک اسید - هیدروژن سیانید - اسیدپروسیک ،  
 HCN بیرنگ ، فرار ، گازیا مایع آن تا اندازه ای بوی شبیه بادام تلخ  
 دارد. گاز آن از هوا سبکتر و بنا بر این سرعت بالارفته و سرعت انتشار  
 می یابد. در درجه حرارت زیر ۲۶/۵ درجه سانتیگراد یک مایع بیرنگ صاف و  
 شفاف میباشد. وزن مخصوص هیدروژن سیانید مایع ۰/۶۹۷۰ و هیدروژن سیانید  
 نیدگاز ۰/۹۳۴۸ میباشد. نقطه جوش آن ۲۶/۵ درجه سانتیگراد میباشد. در  
 اثر واکنش نمک سیانید با اسیدسولفوریک رقیق بدست می آید. گاز آن خیلی  
 محلول در آب و الکل است اما بعلت ضعیف بودن اسید هیدروسیانیک کا غلظت  
 تورنسل قرمز نمیشود.  
 دزکشنده HCN حدود ۵۰ میلی گرم و سیانیدها حدود ۲۵۰ میلی گرم میباشد  
 ماکزیمم غلظت مجازا تمسفر HCN ، PPM ۱۰ میباشد، غلظت دود سیانور  
 غبار سیانید ۵ میلی گرم در هر متر مکعب قرار داده شد.

منابع ایجاد HCN:

مهمترین علت سمیت آن میگذالین بر اساس گلیکوزیدسیانوزیک آن میباشد.

سیتوکرم P-450 وابسته به منواکسیژناز، سیانیدرا از نیتريت‌های آلی آزاد میکند، همانطور که گلو تاتیون-S- ترانسفرازا زتیوسیانات‌های آلی آزاد می‌نماید همچنین سیانیدیک متابولیت سدیم نیتروپروسید

ت  
 $(Na_2Fe(CN)_5NO)$  می‌باشد یون فرودرملکول نیتروپروسید سریعاً " با ترکیبات

حای سولفیدریل در گلبول قرمز خون وارد واکنش می‌شود و یون سیانید تولید می‌شود که در کبد به یون تیوسیانات احیا می‌شود. سوختن پلاستیک‌های حاوی نیتروژن ممکن است تولید HCN نماید. از نظر تجاری سیانید ممکن است از

یک راه غیر مستقیم بدست آید که در آن متانول با کربن مونوکسید واکنش می‌دهد

و تولید متیل فورمات می‌شود  $(HCOOCH_3)$  که بعداً " بوسیله واکنش

با آمونیاک تبدیل به فرما مید  $HCONH_2$  و سرانجام فرما می‌دهیدراته

شده و به HCN تبدیل می‌شود، به جهت در زمان حاضر مهم‌ترین مرحله

تجاری برای تولید هیدروژن سیانید مورد استفاده قرار دادن سدیم فلزی

و ذغال سنگ می‌باشد.

#### کاربرد هیدروژن سیانید:

هیدروژن سیانید استفاده مهمی در ساخت اکریلونیتریل دارد که برای تولید

لاستیکهای سنتتیک مقاوم روغنی و پلاستیک بکار میرود. هیدروژن سیانید با استن برای تشکیل ماده واسط استن سیان هیدرین بکار میرود که استن سیان هیدرین ضروری برای تولیدرزین متاکریلات میباشد. هیدروژن سیانید استفاده زیادی در ضد عفونی کردن کارخانه های آرد، کشتیها و ساختمانها، مواد غذایی و گیاهان پرورشی و استریل کردن خاک بکار میرود همچنین در تهیه نیتریلها، استخراج آب دادن طلا و دیگر فلزات و تهیه مواد رنگی بکار میرود (۱۰).

بعلت توانائی آن در تشکیل کمپلکس با فلزات، سیانید در استخراج، ذوب، آب دادن و تمیز کردن فلزات بکار میرود، در خانه سیانیدها در دانه های میوه، حشره کشها و جونده کشها حضور دارد، سیانید مستقیماً "روی مراحل سلولی اثر کرده و باعث وقفه و یا نابودی عمل اکسیداسیون میشود و به همین دلیل هیدروژن سیانید مقدار زیادی برای ضد عفونی کردن بکار میرود. هم چنین از سیانید برای اعدام در اتاقهای گاز استفاده میشود (۱۱).

مکانیسم مسمومیت با هیدروژن سیانید:

سیانوربا جذب اکسیژن سلول بوسیله مهار آنزیم سیتوکروم اکسیداز ضروری،