

## روش اسپکتروفتومتری جدید برای تعیین مقادیر ناچیز سیانور

دکتر سید فاضل شمس، دکتر زهره حمصیان اتفاق  
دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تهران

خلاصه:

روش اسپکتروفتومتری جدید برای تعیین مقادیر ناچیز سیانور گزارش میگردد. اصول روش، جلوگیری از تشکیل کمپلکس بین یون کبالت و معرف الفانیتروزوبتانفتل میباشد. کمپلکس نارنجی رنگ بین یون کبالت و معرف در محیط قلیایی تشکیل و توسط کلروفرم قابل استخراج است. این کمپلکس در کلروفرم دارای حداکثر جذب در طول موج ۴۱۰ نانومتر میباشد. مقادیر ۲۴-۴ میکروگرم سیانور سدیم از قانون بیر-لامبرت پیروی مینمایند. اثرکاتیونها و آنیونهای مختلف بر تعیین مقدار سیانور به روش پیشنهادی ارائه میگردد.

مقدمه:

مانند احیای پیکرات سدیم برای تجزیه سیانور (۲)، و تجزیه سیانور حاصل از بادام تلخ (۳). تجزیه سیانور فاضلاب که تیوسیانات و فنل ایجاد مزاحمت میکنند واز ماده سمی  $\text{Na}_2\text{ASO}_4$  استفاده میشود (۴). ویاواکنش بانیترات مرکوریک ویدور پتاسیم که متعاقبا" دی فنیل کار بازون اضافه میشود و اگر چه این روش خیلی حساس است ( $0.2-6 \text{ ug CN}^-$ ) ولی یونهای کلرور، برومور و تیوسیانات تداخل میکنند (۵)، روش دیگری توسط Nomura ارائه گردیده است (۶) که نه چندان حساس است ( $15-80 \text{ ug CN}^-$ )، و استفاده از ۲- آمینوبنزیئیک اسید، بجای بنزیدین که سرطان زاست ویا P-Phenylenediamine که آلرژی زاست گزارش شده است (۷) و اگر چه این روش خیلی حساس است ولی متاسفانه روش عمل طولانی و وقت

استفاده گسترده از سیانورها در صنایع شیمیائی، داروئی و نظامی و سمیت شدید این مواد لزوم کنترل مداوم محیطی این مواد را مطرح می سازد. لذا تعیین مقادیر ناچیز سیانور ضروری است و بدست آوردن روشهای ساده و حساس مفید خواهند بود. تا بحال روشهای مختلف تجزیه کمی سیانور ارائه شده است. روشهای گراویمتری بر اساس تبدیل سیانور به سیانور نقره و روشهای حجمی مختلف مانند استفاده از پارادی متیل آمینو بنزیدین رودانین بعنوان معرف (۱) گزارش شده اند، واضح است که روشهای حجمی و گراویمتری فاقد حساسیت میباشد و برای تجزیه مقادیر میکرو مناسب نیستند. در بین روشهای حساس تجزیه سیانور، روشهای اسپکتروفتومتری ساده ترین هستند که در حدود یکصد روش مختلف ارائه شده است.

## معرف الفانیتروزوبتانفتل

ج- محلول الفانیتروزوبتانفتل ۰/۰۰۱ مولار.  
 ۱۷۳/۱۷ میلی گرم الفانیتروزوبتانفتل بدقت  
 توزین و توسط سود یک نرمال بدفعات مختلف  
 حل و به بالن ژوژه یک لیتری منتقل و سپس توسط  
 سود یک نرمال به حجم رسانده شد. این محلول  
 باید یک روز قبل از آزمایش تهیه شود تا کاملاً  
 حل گردد.

د - محلول ۰/۲ نرمال سود برای  
 شستشوی کمپلکس استخراج شده.

و- محلول ۱ درصد کاتیونها و آنیونهای مورد  
 بررسی:

محلول نمک های زیر برای بررسی اثر کاتیون  
 و آنیون بر آنالیز سیانور بروش پیشنهادی تهیه  
 گردیده اند. نیترات نیکل ، سولفات روی ،  
 کلرورمس ، سولفات کادمیوم ، کلرور کلسیم ،  
 سولفات منیزیم ، کلرور فریک ، کلرور فرو،  
 کلرات پتاسیم ، یدورسدیم ، کرومات پتاسیم ،  
 برومورسدیم ، کلرورسدیم ، فلورسدیم،  
 تیوسولفات سدیم، نیترات سدیم ، سولفیت  
 سدیم ، تیوسیانات پتاسیم و سولفات سدیم.

## روش عمومی تجزیه:

برای تجزیه کمی سیانور ، نمونه که حاوی  
 ۲۴-۴ میکروگرم سیانور سدیم یا معادل آن  
 میباشد به آمپول دکانتاسیون ۱۰۰ میلی لیتری  
 منتقل و به آن ۶ میلی لیتر محلول کلرور کبالت  
 $10^{-4}$  مولار اضافه و بمدت ۱۰ دقیقه بحال  
 خود گذاشته شد تا واکنش بین سیانور و کبالت  
 کامل گردد. سپس ۲ میلی لیتر از محلول معرف  
 الفانیتروزوبتانفتل  $10^{-3}$  مولار به آن اضافه  
 و بخوبی مخلوط و بمدت ۳۰ دقیقه کنار گذاشته  
 شد تا واکنش بین کبالت باقیمانده و معرف بطور

شده است (۷) و اگر چه این روش خیلی حساس  
 است ولی متأسفانه روش عمل طولانی و وقت  
 گیر است. همچنین مهار تشکیل کمپلکس قرمز  
 کبالت با جسم

## Na-p-(mercaptoacetamidobenzene)

استفاده شده که یک روش حساس بشمار  
 می رود و در حضور تعدادی از آنیونها قابل انجام  
 است ولیکن دارای محدودیت  
 pH (۷/۲-۷) میباشد. (۸) برای تعیین مقدار  
 سیانور در شراب ، اگر چه حساس است ولی  
 چون اتانول در تجزیه سیانور دخالت میکند  
 (۹) نمی توان توصیه کرد. نظر به اهمیت موضوع  
 تجزیه سیانورها و کمبودهای موجود در روشهای  
 سابق که در بالا ذکر شده است روش تشکیل  
 کمپلکس رنگی بین کبالت و معرف  $\beta$ -introso  
 naphthol که جدید ، آسان و حساس است  
 و از معرف های غیر سرطان زا و یا آلرژی زا استفاده  
 میشود برای تعیین مقدار سیانور بروش  
 اسپکتروفتومتری مورد بحث و بررسی قرار بگیرد.

## بخش تجربی

دستگاهها: جذب محلولها توسط دستگاه  
 اسپکتروفتومتری Bausch and lomb مدل  
 Spectronic 20 اندازه گیری شده و ترازوی مورد  
 استفاده از نوع Mettler H31AR میباشد.

محلولها: الف- محلول کلرور کبالت ۰/۰۰۰۱  
 مولار

۲۳۷/۹۵ میلی گرم کلرور کبالت  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  به  
 دقت توزین و در بالن ژوژه یک لیتری در آب  
 مقطر حل و به حجم رسانده شد، محلولهایی  
 با غلظت های مختلف از آن تهیه میشود.

ب - محلول سود ۱ نرمال برای حل کردن

ساختمان کمپلکس کبالت و معرف الفنا -  
نیتروزوبتانفتل و اثر مهار یون سیانور بر تشکیل  
آن

بر اساس گزارشات موجود (۱۰) میتوان  
واکنش تشکیل و ساختمان کمپلکس کبالت - الفنا  
نیتروزوبتانفتل را به ترتیب شکل ۱ نوشت. این  
معرف شلات کننده از نوع دودندانه است  
(Bidentate) بعلت اینکه هر دو گروه هیدروکسیل  
و نیتروزو ایجاد باند با کبالت می نمایند. گروه  
هیدروکسیل ایجاد باند (covalent) و گروه  
نیتروزو ایجاد باند (coordinate-covalent) توسط  
الکترونها ی آزاد می نمایند (باند نقطه چین). و از  
آنجائیکه سیانور بر اساس واکنش شکل ۲ با کبالت  
کمپلکس ایجاد می کند (۱۱، ۱۲، ۱۳) لذا حضور  
سیانور به همراه یون کبالت موجب جلوگیری  
از تشکیل کمپلکس کبالت با الفنا نیتروزوبتانفتل  
میشود.

بر اساس آزمایشات انجام پذیرفته میتوان این  
نتیجه را گرفت که ثابت پایداری کمپلکس کبالت -  
سیانور بزرگتر از ثابت پایداری کمپلکس کبالت -  
الفنا نیتروزوبتانفتل است و در غیر این صورت  
سیانور نمی تواند جلو تشکیل کمپلکس کبالت -  
الفنا نیتروزوبتانفتل را بگیرد. سیانور یک کمپلکس  
دهنده یک دندانه (monodentate) بحساب  
می آید. و بعلت احاطه ۵ مولکول سیانور  
در اطراف اتم کبالت عمل پوشاندگی (Masking)  
ایجاد میشود.

انتخاب مقدار مناسب معرف الفنا نیتروزوبتانفتل  
جهت تجزیه سیانور:

اگر چه مقدار معرف برای تشکیل حداکثر  
کمپلکس از روش اشباعی بدست میاید، ولی این

کامل انجام گیرد. کمپلکس کبالت - معرف  
تشکیل شده به ترتیب با ۳، ۵ و ۲ میلی لیتر  
کلروفورم استخراج و دوبار هر بار با ۱۰ میلی لیتر  
سود ۲/۰ نرمال شستشو داده شد. لایه کلروفورمی  
به بالن ژوژه ۱۰ میلی لیتری منتقل و به حجم  
رسانده شد. جذب محلول رادر طول موج ۴۱۰  
نانومتر تعیین و از روی منحنی استاندارد  
که به روش فوق و با مقادیر مشخص سیانور تهیه  
گردیده، سپس سیانور موجود در نمونه محاسبه  
میگردد.

### نتایج و بحث:

در اثر واکنش بین یون کبالت و معرف الفنا -  
نیتروزوبتانفتل در محیط قلیائی کمپلکس نارنجی  
رنگ قابل استخراج توسط کلروفورم بوجود میاید  
که در حضور مقادیر بین ۲۰-۹۰ میکروگرم یون -  
کبالت از قانون بیر پیروی می نماید. اگر چه  
کمپلکس کبالت - الفنا نیتروزوبتانفتل در برابر  
حرارت، تغییر غلظت یون هیدروژن و حضور  
برخی مواد شیمیائی پایدار است ولی در حضور  
یون سیانور حساس است. بدین معنی که مقادیر  
ناچیز سیانور، از تشکیل کمپلکس کبالت با معرف  
ممانعت می نماید که از این اثر بر مبنای عمل بی  
رنگ کردن (Bleaching) برای تجزیه سیانور  
استفاده گردیده است. در حضور مقدار مناسب  
معرف الفنا نیتروزوبتانفتل مقادیر متفاوت سیانور  
سبب مهار (متناسب با غلظت) تشکیل کمپلکس  
نمیشوند. و همین مهار متناسب با غلظت اجازه  
تعیین مقدار سیانور را میدهد.

با این روش مقادیری بین ۲۴-۴ میکروگرم سیانور  
ساده به آسانی تعیین مقدار میشوند و سیانور  
حاصل از نیدرولیز برخی گلوکوزیدها را میتوان  
با این روش تعیین مقدار کرد.

آزمایش تغییراتی در مقدار جذب متناسب با غلظت استفاده شده موجب شود. برای انجام این آزمایش مقادیر متفاوت سیانور (۲، ۴، ۸، ۱۲، ۱۶، ۲۰، ۲۴ و ۲۸ میکروگرم) به چند آمپول دکانتاسیون ۱۰۰ میلی لیتری نمونه برداری کرده و به آن ۶ میلی لیتر محلول کلرور کبالت  $10^{-4}$  مولار اضافه نموده، مخلوط و بمدت ۱۰ دقیقه کنار گذاشته تا سیانور و کبالت با هم وارد واکنش کامل شوند. سپس ۲ میلی لیتر از محلول معرف الفانیتروز بوتانفتل  $10^{-3}$  مولار اضافه نموده و طبق روش عمومی ادامه داده شد. جذب محلولهای بدست آمده را در طول موج ۴۱۰ نانومتر خوانده و در مقابل میکروگرم سیانور سدیم رسم شده‌اند (شکل ۴). از این شکل میتوان نتیجه گرفت که کاهش جذب ترکیب کبالت - الفانیتروز بوتانفتل در اثر حضور سیانور متناسب با مقادیر مختلف سیانور اضافه شده می‌باشد.

#### بررسی اثر یونهای دیگر بر روش اندازه‌گیری

برای بررسی اثر یونهای دیگر در این روش به محلولی از نمک یون مورد نظر ۱۶ میکروگرم سیانور سدیم و ۴ میلی لیتر کلرور کبالت  $10^{-4}$  مولار و ۲ میلی لیتر معرف  $10^{-3}$  مولار اضافه نموده و پس از ۳۰ دقیقه آزمایش را طبق روش عمومی ادامه داده شد. و پس از اندازه‌گیری جذب محلول کلروفومی مقدار سیانور سدیم باقیمانده محاسبه میشود. در جدول ۱ بازیابی سیانور در حضور یونهای مورد آزمایش ملاحظه میشود.

از جدول ۱ چنین نتیجه‌گیری میشود که حضور آنیونهای یدور، برومور، فلورونیترات بی‌اثر است و آنیونهایی چون کرومات، کلرور،

مقدار هنگام تجزیه سیانور جواب مناسبی نمی‌دهد. لذا مقادیر متفاوت معرف را در حضور سیانور و کلرور کبالت بررسی و مقدار مناسب معرف بطور دقیق تعیین گردید.

#### روش عمل:

ده نمونه هر کدام حاوی ۶ میلی لیتر کلرور کبالت با غلظت  $10^{-4}$  مولار و مقادیر متفاوت سیانور سدیم (۰ تا ۳۶ میکروگرم) تهیه گردیده و بعد از ۱۰ دقیقه مقدار ۵ میلی لیتر معرف الفانیتروز بوتانفتل با غلظت  $10^{-3}$  مولار اضافه و تکان داده شد و بمدت ۳۰ دقیقه برای کامل شدن کمپلکس کنار گذاشته شد. کمپلکس حاصل با کلروفورم استخراج و با سود ۰/۲ نرمال مقدار اضافی معرف را شسته، جذب محلول را در طول موج ۴۱۰ نانومتر در برابر شاهد اندازه‌گیری میشود. آزمایش نیز با مقادیر ۴، ۳ و ۲ میلی لیتر محلول معرف  $10^{-3}$  مولار تکرار شد.

نتایج بدست آمده برای مقادیر ۳ و ۵ میلی لیتر معرف در شکل (۳) منعکس گردیده است. حالت تناسب بین مقدار سیانور اضافه شده و جذب رنگ باقیمانده وجود ندارد و لذا مقادیر ۵، ۴ و ۳ میلی لیتر مناسب تعیین مقدار سیانور نخواهد بود. ولی با کاهش مقدار معرف به ۲ میلی لیتر ملاحظه شد که یک مهار متناسب با غلظت بوجود می‌آید و لذا ۲ میلی لیتر معرف  $10^{-3}$  مولار در تمام مراحل تعیین مقدار مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۴).

#### پیروی از قانون بیر:

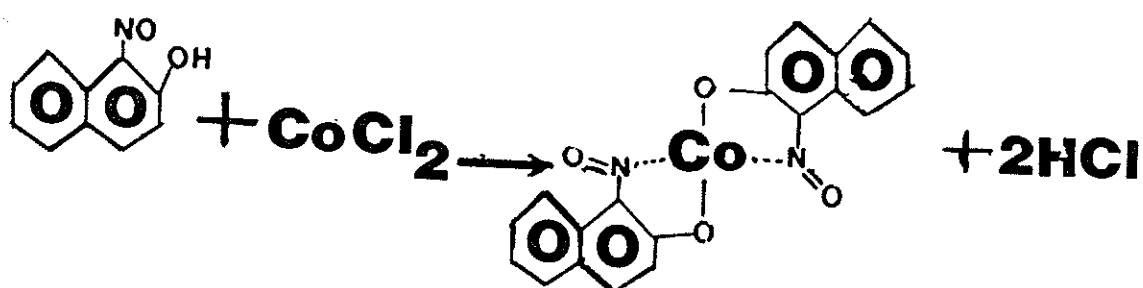
برای اثبات صحت یک روش اسپکتروفتومتری جدید باید غلظت‌های مختلف جسم مورد

پیشنهاد شده ، تعداد ۱۰ نمونه از محلول سیانور سدیم که هر کدام دارای ۱۲ میکروگرم و ۱۰ نمونه دیگر که دارای ۲۴ میکروگرم سیانور بوده که به روش پیشنهادی تجزیه شده اند.

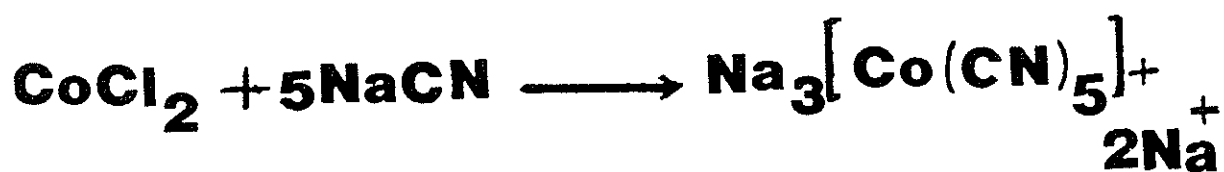
نتایج رامورد آنالیز آماری قرارداد، صحت روش بین ۹۵/۳ و ۹۹/۲ درصد بوده ودقت روش بین ۹۶/۹ تا ۹۷/۱۶ درصد می باشد.

باسیانور مانند نیکل ، روی ، مسن و کادمیوم و یاد اثر واکنش با سود و ایجاد رسوب و تداخل فیزیکی مانند کلسیم ، منیزیم و آهن ، ایجاد مزاحمت در تجزیه می نمایند.

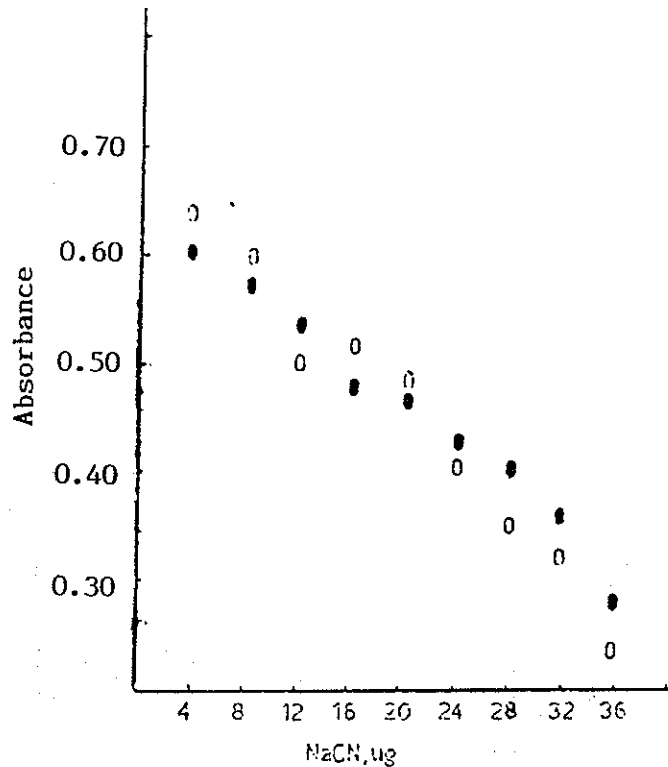
ارزشیابی صحت ودقت روش پیشنهادی  
برای ارزشیابی صحت ودقت روش



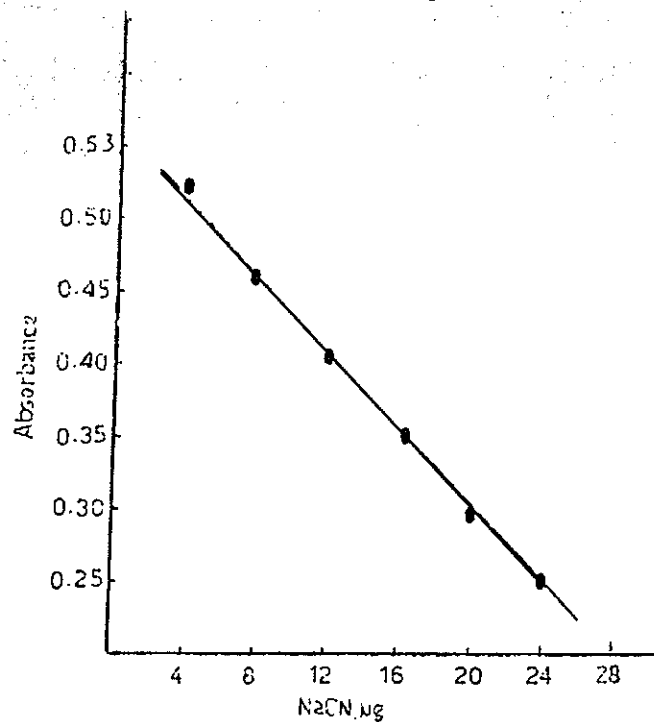
شکل ۱: واکنش کلرور کبالت بامعرف آلفا- نیتروزوبتافتل و تشکیل کمپلکس ۲:۱ کبالت - آلفا نیتروزوبتافتل که توسط کلروفورم استخراج میشود و دارای جذب ماکزیمم در طول موج ۴۱۰ نانومتر است .



شکل ۲: واکنش سیانور سدیم و کلرور کبالت و تشکیل کمپلکس پنتاسیانور کبالت بعنوان کمپلکس پایدار کبالت نتیجه اثر پوشانندگی (Masking) توسط سیانور ، مهار توانائی کبالت در واکنش بامعرف آلفا نیتروزوربتافتل است .



شکل ۳: منحنی آنالیز مقادیر متفاوت سیانور سدیم با استفاده از ۳ میلی لیتر معرف الف-نیتروزو-بتانفتل  $10^{-3}$  مولار (●-●-●) و ۵ میلی لیتر معرف  $10^{-3}$  مولار (○-○-○) در طول موج ۴۱۰ نانومتر، نتیجه بدست آمده نشان می دهد که مقادیر استفاده شده معرف مناسب آنالیز نمی باشد.



شکل ۴: منحنی استاندارد آنالیز سیانور سدیم با استفاده از ۲ میلی لیتر معرف الف-نیتروزو-بتانفتل  $10^{-3}$  مولار و در طول موج ۴۱۰ نانومتر، نتیجه بدست آمده نشان می دهد که ۲ میلی لیتر معرف  $10^{-3}$  مولار مناسب آنالیز سیانور با این روش می باشد (جذب در مقابل مقدار سیانور خط مستقیم نشان می دهد).

جدول ۱: بررسی اثر حضور یونها بروش آنالیز پیشنهادی سیانور

سیانورسدیم درصد	میکروگرم سیانورسدیم		نسبت وزنی نمک به سیانور	نمک استفاده شده	یون مورد آزمایش
	بدست آمده	اضافه شده			
۱۰۲/۹	۱۶/۴۷	۱۶/۰۰	یک	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ni <sup>2+</sup>
۷۰/	۱۱/۱	۱۶/۰۰	ده	"	Ni <sup>2+</sup>
۹۳/۷۵	۱۵/	۱۶/۰۰	یک	ZnSO <sub>4</sub>	Zn <sup>2+</sup>
۸۷/۵	۱۴/	۱۶/۰۰	یک	CuCl <sub>2</sub>	Cu <sup>2+</sup>
۱۰۹/۴	۱۷/۵	۱۶/۰۰	یک	CdSO <sub>4</sub>	Cd <sup>2+</sup>
۱۲۰/۷	۱۹/۳	۱۶/۰۰	ده	CaCl <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>
۱۱۴/۵	۱۸/۲۴	۱۶/۰۰	یک	MgSO <sub>4</sub>	Mg <sup>2+</sup>
۱۲۹/۶	۲۰/۷	۱۶/۰۰	یک	FeCl <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>
۱۱۲/۹	۱۸/۱	۱۶/۰۰	یک	FeCl <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>
۱۱۶/۷	۱۸/۷	۱۶/۰۰	ده	KClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
۱۰۰/۰	۱۶/	۱۶/۰۰	ده	NaI	I <sup>-</sup>
۱۰۶/۰	۱۶/۹۶	۱۶/۰۰	ده	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
۱۰۰/۰	۱۶/	۱۶/۰۰	ده	NaBr	Br <sup>-</sup>
۱۰۶/۰	۱۶/۹۶	۱۶/۰۰	ده	NaCl	Cl <sup>-</sup>
۱۰۰/۰	۱۶/	۱۶/۰۰	ده	NaF	F <sup>-</sup>
۱۰۶/۰	۱۶/۹۶	۱۶/۰۰	ده	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>=</sup>
۱۰۰/۰	۱۶/	۱۶/۰۰	ده	NaNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
۱۰۶/۰	۱۶/۹۶	۱۶/۰۰	ده	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> <sup>=</sup>
۱۰۹/۰	۱۷/۴۲	۱۶/۰۰	ده	KSCN	SCN <sup>-</sup>
۹۵/۰	۱۵/۲۰	۱۶/۰۰	ده	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>



## References

1. Ryan, J.A. and Culshaw, G.W., *Analyst*, 1944, 69, 370-371
2. Fisher, F.B. and Brown, J.S., *Anal. Chem.*, 1952, 24, 1440-1444
3. Wokes, F. and Willimott, S.G., *J. Pharm. Pharmacol.*, 1951, 3, 905-916
4. Knie, K. and Gams H., *Oster. Wasser wirtsch*, 1956, 8, 282-284 corresp to C.A. Vol. 51:14173 c
5. Okutani, T. and Utsumi, S., *Nippon Kagaku Zasshi*, 1966 87 (s), 444-449 corresp to C.A. 65:6300 g
6. Nomura, T., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1968, 41 (7), 1619-1621 corresp to C.A. vol. 69: 83166 g
7. Nahrstedt, A., *Dtsch. Apoth-Ztg.*, 1977, 117 (34), 1357-1359, corresp to C.A. 88: 31553 d
8. Bajaj, A.V.; Porwal, P.k.; kumar, J. and kumar, C., *Univ. Indore Res. J. Sci.*, 1987, 5 (1-2), 16-17 (eng), corresp to C.A. 91, 150698 b
9. Medical Technology Group, *Zhonghua Yufangyixue Zazhi*, 1983, 17(4), 248 (Chinese), correspon to C.A. 100: 49969
10. Babko A. and Pilipenko A." *Photometric Analysis " General Principles and Working tools.* The English version by A. Roskin, Mir Publisher, Moscow, 1971, P. 307,
11. Vogel A.I. " *A Textbook of Quatitative Inorganic Analysis* ", Longman, 1961 3rd edition, p. 964.
12. Mondain M.P. and Paris R., *Compt. rend.*, 1934, 198, 1154-6 corresp to C.A. : 28:3022<sup>4</sup>
13. Kalani D.K., *Lab. Pract*, 1969, 18(6), 632-7, corresp to C.A. 71:43857

**Title: A New Spectrophotometric Procedure for the determination of Cyanide**

**Authors: F. Shamsa , Z. Hemmaceyan-Ettifak**

**Address: Department of Pharmaceutical chemistry,  
Faculty of Pharmacy, Tehran University of Medical  
Sciences, Tehran The Islamic Republic of IRAN**

**Abstract:**

A new spectrophotometric procedure for the determination of cyanide is reported. The principle of the procedure is the bleaching of the cobalt -  $\lambda$  - nitroso- $\beta$  - naphthol complex. The orange colored complex between the cobalt and the reagent is formed in an alkaline pH and is extractable by chloroform. Beer's law is obeyed at 4-24 ug sodium cyanide. The effect of various cations and anions on the analytical procedure is also reported.