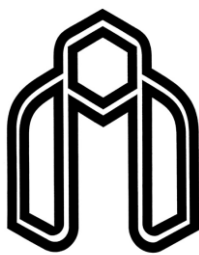


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

www.KitaboSunnat.com



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : علوم پایه

گروه: شیمی

گرایش شیمی تجزیه

پیش تغلیظ و اندازه گیری پیوسته مقادیر کم کادمیوم (II) به روش اسپکترومتري جذب اتمي

دانشجو: سمیه طالب زاده فاروجی

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور:

دکتر ناصر گودرزی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۸۷

دانشجو تایید می نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آنرا ذکر نموده است.

کلیه حقوق مادی مرتبط از نتایج مطالعات ، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد.

بهمن ۱۳۸۷

سپاسگزاری:

سپاس بی کران خداوند یکتا را که باغ وجود ما را به ضیاء دانایی و پرتو روشنایی بخش آگاهی، زینت و طراوت بخشید.

خداوند متعال را شاکرم که با لطف و عنایات بی پایان خویش تحمل سختیها و مرارتها را در مسیر تحقیق برایم آسان ساخت و امید به موفقیت را در من زنده نگه داشت و انجام این تحقیق را برایم ممکن ساخت.

من در نوشتن این اثر تحقیقی، مدیون همه آموزگاران، دبیران و استادان بزرگواری هستم که در مقاطع مختلف تحصیلی از خرمن دانش ایشان خوشه چینی کردم و بیش از همه بر خود لازم می دانم مراتب سپاس و قدردانی خویش را از زحمات استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی ابراز دارم که از ابتدا تا انتهای این پژوهش همواره مرا با راهنماییهای ارزشمند خود هدایت نمودند.

از جناب آقای دکتر ناصر گودرزی بخاطر کمکهایشان در امر مشاوره پایان نامه تشکر می نمایم. از جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی و جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که زحمت داوری و بازخوانی این پایان نامه را تقبل فرمودند بی نهایت سپاسگزارم.

همچنین از زحمات کارشناسان محترم آزمایشگاه شیمی، آقایان وحید کلی، حسین قربانی و سرکار خانم برنجی تشکر می کنم. همچنین از دوستان عزیزم خانمها کثیری، نبی زاده، غیور، صدیقی، شیرپور، و سایر دوستان در گروه تجزیه کمال قدردانی را دارم.

پیش تغلیظ و اندازه گیری پیوسته مقادیر بسیار کم کادمیوم به روش اسپکترومتری جذب اتمی

چکیده:

در این پایان نامه یک روش ساده و حساس برای پیش تغلیظ بر-خط و اندازه گیری مقادیر بسیار کم کادمیوم (II) با استفاده از روش تزریق در جریان پیوسته کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ارائه شده است. ستون پر شده با پلی استیرن کلرومتیله اصلاح شده با N,N -بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین (PS-NAPdien) برای پیش تغلیظ بر-خط کادمیوم (II) در نمونه هایی با محیط بافری ($pH=7/0$)، مورد استفاده قرار گرفت. شویش کادمیوم بازداري شده در ستون بوسیله نیتریک اسید $1/0$ مولار صورت گرفت. به منظور بررسی پیش تغلیظ کمی و اندازه گیری کادمیوم (II) متغیرهای شیمیایی و دستگاهی موثر در سیستم طراحی شده بهینه سازی شدند. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $1/00-30/0$ میکروگرم بر لیتر خطی است. مقدار حد تشخیص برای پیش تغلیظ 10 میلی لیتر، از نمونه $0/25$ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. فاکتور پیش تغلیظ روش در حجم پیش تغلیظ 10 میلی لیتر، 50 می باشد. انحراف استاندارد نسبی برای 7 اندازه گیری تکراری کادمیوم (II) در سطح غلظتی $2/00$ ، $5/0$ ، $10/0$ و $20/0$ میکروگرم بر لیتر، به ترتیب، $5/0$ ، $4/0$ ، $3/0$ و $2/0$ ٪ است. تأثیر سایر گونه های مزاحم موجود در بیشتر نمونه های حقیقی مورد بررسی قرار گرفت. صحت روش پیشنهاد شده بوسیله آنالیز نمونه های آبی مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

لغات کلیدی: اسپکترومتری جذب اتمی، پیش تغلیظ بر-خط، پلی استیرن، کادمیوم (II).

فهرست

فصل اول

مقدمه

- ۱-۱- کادمیوم ۱
- ۲-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی کادمیوم ۱
- ۳-۱- کاربرد های کادمیوم ۲
- ۴-۱- اثرات کادمیوم بر روی انسان ۳
- ۵-۱- اثرات زیست محیطی کادمیوم ۴
- ۶-۱- مروری بر روشهای اندازه گیری کادمیوم به کمک تکنیک پیش تغلیظ و اسپکترومتری جذب اتمی شعله ۶

فصل دوم

تئوری

- ۱-۲- استخراج فاز جامد (SPE) ۱۹
- ۱-۱-۲- معرفی روش SPE ۲۰
- ۲-۱-۲- بازداری عناصر در سطح غلظتی بسیار پایین بر روی جاذب ۲۲
- ۱-۲-۱-۲- جذب ۲۲
- ۲-۲-۱-۲- کی لیت شدن ۲۲
- ۳-۱-۲- شویش عناصر از سطح جاذب ۲۴
- ۴-۱-۲- انواع فازهای جامد ۲۴
- ۱-۴-۱-۲- میکروستون ها ۲۵
- ۲-۴-۱-۲- کارتریج ها و لوله های سرنگی مصرفی ۲۶
- ۳-۴-۱-۲- دیسکها ۲۶
- ۵-۱-۲- مزایای SPE ۲۷
- ۱-۵-۱-۲- پیش تغلیظ ۲۷
- ۲-۵-۱-۲- نگه داری و ذخیره سازی گونه ها ۲۸
- ۳-۵-۱-۲- گزینش پذیری بالا ۲۹
- ۴-۵-۱-۲- اتوماسیون و امکان اتصال بر-خط به تکنیک های تجزیه ای ۲۹
- ۶-۱-۲- اتصال بر-خط به اسپکترومتری جذب اتمی ۳۰
- ۲-۲- آنالیز با تزریق در جریان (FIA) ۳۱

۳۱	 تاریخچه ۱-۲-۲
۳۲	 دستگاهوری ۲-۲-۲
۳۳	 اجزای اساسی در سیستم FIA ۳-۲-۲
۳۳	 وسایل انتقال دهنده نمونه و واکنشگرها ۱-۳-۲-۲
۳۵	 مارپیچ واکنش ۲-۳-۲-۲
۳۵	 سیستمهای تزریق نمونه ۳-۳-۲-۲
۳۶	 آشکار سازها ۴-۳-۲-۲
۳۶	 وسیله‌ای برای انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه FIA ۴-۲-۲
۳۸	 روش پیش تغلیظ بر - خط نمونه به روش FIA ۵-۳-۲
۴۱	 طیف جذب اتمی ۳-۲
۴۱	 تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی ۱-۳-۲
۴۱	 دستگاهوری جذب اتمی ۲-۳-۲
۴۲	 منابع تابش اولیه ۳-۳-۲
۴۳	 اتم سازها در جذب اتمی ۴-۳-۲
۴۴	 اتم سازهای شعله ای ۱-۴-۳-۲
۴۵	 مه پاش ۲-۴-۳-۲
۴۶	 مه پاش بادی ۳-۴-۳-۲
۴۶	 فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه های اتمی ۵-۳-۲
۴۷	 اصول اندازه گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی ۶-۳-۲

فصل سوم

تجربی

۴۹	 پیش تغلیظ و اندازه گیری پیوسته مقادیر بسیار کم کادمیوم به روش جذب اتمی
۴۹	 ۱- مواد شیمیایی و محلول های مورد استفاده و طرز تهیه ی آنها
۵۰	 ۲- تهیه لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین
۵۰	 ۳- واکنش لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی استیرن
۵۳	 ۴- تهیه ستون پیش تغلیظ

۵-۳	وسایل و دستگاه های لازم	۵۳
۶-۳	طراحی سیستم پیش تغلیظ جریان پیوسته	۵۴
۷-۳	روش بهینه سازی عوامل مؤثر بر سیستم	۵۶
۱-۷-۳	بررسی و بهینه سازی pH محیط	۵۷
۲-۷-۳	بررسی و بهینه سازی حجم بافر	۵۸
۳-۷-۳	بررسی و بهینه سازی نوع شوینده	۵۹
۴-۷-۳	بررسی و بهینه سازی غلظت شوینده	۶۰
۵-۷-۳	بررسی و بهینه سازی سرعت جریان نمونه	۶۱
۶-۷-۳	بررسی و بهینه سازی سرعت جریان شوینده	۶۳
۷-۷-۳	بررسی و بهینه سازی حجم پیش تغلیظ	۶۴
۸-۷-۳	بررسی و بهینه سازی طول ستون (مواد پرکننده ستون)	۶۶
۹-۷-۳	بررسی قدرت یونی (اثر نمک)	۶۷
۸-۳	شرایط بهینه	۶۹
۹-۳	کالیبراسیون	۶۹
۱۰-۳	دقت و صحت روش	۷۱
۱۱-۳	حد تشخیص روش	۷۲
۱۲-۳	بررسی اثر مزاحمت یونها	۷۳
۱۳-۳	فاکتور پیش تغلیظ	۷۴
۱۴-۳	درصد بازیابی روش	۷۶
۱۵-۳	بررسی ظرفیت ستون	۷۷
۱۶-۳	سرعت نمونه گیری، ضریب مصرف و غلظت موثر روش	۷۸
۱۷-۳	اندازه گیری کادمیوم در نمونه های سنتزی	۷۸

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

۱-۴	سیستم شیمیایی مورد استفاده	۸۰
۲-۴	بهینه سازی متغیر های تجربی	۸۱
۳-۴	ارقام شایستگی روش	۸۵
۴-۴	مقایسه روش با سایر روشهای انجام شده	۸۶
۵-۴	آینده نگری	۸۸

فصل اول

مقدمه

۱-۱- کادمیوم

کادمیوم عنصری فلزی و سمی است که یکی از اجزای موجود در پوسته زمین می باشد. این عنصر اولین بار در آلمان و در سال ۱۸۱۷ توسط فردریش استرومیر^۱ کشف شد و نام آن از نام لاتین کادمیا^۲ مشتق شده است. کادمیوم موجود در طبیعت حاصل فرسایش و ساینده‌گی صخره‌ها و یا وقایع نادری مثل فوران آتشفشانهاست. جدول (۱-۱) میزان کادمیوم را به طور طبیعی در هوا، آب و پوسته زمین نشان می دهد[۱].

جدول (۱-۱) - میزان کادمیوم در محیط زیست

۰/۱-۵/۰ نانوگرم بر متر مکعب	اتمسفر
۰/۵ - ۰/۱ میکروگرم بر گرم	پوسته زمین
۱ میکروگرم بر گرم	رسوب کف دریا
۰/۱ میکروگرم بر لیتر	آب دریا

۱-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی کادمیوم

کادمیوم در گروه IIb جدول تناوبی بین عناصر روی و جیوه قرار داشته و از نظر خواص شیمیایی عمدتاً خواصی بین جیوه و روی از خود نشان می دهد. کادمیوم مانند روی در اثر هوای مرطوب شفافیت خود را از دست می دهد. این عنصر به وسیله ی گاز آمونیاک و دیواکسید گوگرد خورده می شود و به آسانی تحت تاثیر اغلب اسیدها قرار می گیرد. کادمیوم در کلیه ترکیبات پایدار خود دو ظرفیتی بوده و در این حالت به رنگ نقره ای براق با ته رنگی از آبی که کمی هم خاصیتی مفتول شدن را دارد مشاهده می شود.

این عنصر بیشتر در سنگ معدن روی یافت می شود و از این رو در بسیاری از جهات شبیه روی می باشد ولی نسبت به روی نرمتر بوده و دارای خاصیت چکش خواری بیشتری است. کادمیوم دارای

^۱ - Friedrich Stromeyer

^۲ - Cadmia

هشت ایزوتوپ طبیعی و بسیاری رادیو ایزوتوپهای مصنوعی است که تا کنون سنتز شده است [۲].

جدول (۲-۱) خواص فیزیکی و شیمیایی کادمیوم نشان می دهد.

جدول (۲-۱) - ویژگی های فیزیکی و شیمیایی کادمیوم

Cd	نشانه شیمیایی
فلزی نرم و سفید رنگ	شکل
چکش خوار ، مفتول شونده ، انعطاف پذیر	ویژگیها
۳۲۱ درجه سانتی گراد	نقطه ذوب
۷۶۷ درجه سانتی گراد	نقطه جوش
۸/۶۴ گرم بر سانتیمتر مکعب	چگالی
۴۸	عدد اتمی
۱۱۲/۴۱	وزن اتمی

۳-۱- کاربرد های کادمیوم

تقریباً سه چهارم کادمیوم مصرفی در باتریها، به ویژه باتریهای نیکل - کادمیوم استفاده می گردد و بیشتر یک چهارم باقی مانده عمدتاً جهت رنگها، پوششها، آبکاری و بعنوان مواد تثبیت کننده در پلاستیکها بکار می رود. برخی از کاربرد های دیگر کادمیوم به صورت زیر می باشد:

۱- در بعضی از آلیاژهای زود ذوب به کار می رود.

۲- به علت ضریب اصطکاک پائین و مقاومت بسیار خوب در برابر خستگی ، در آلیاژهای بلبرینگ از آن استفاده می شود.

۳- ۶۰٪ از کادمیوم یافت شده در آبکاری الکتریکی به کار می رود.

۴- انواع بسیاری از لحیم ها حاوی این فلز هستند.

۵- ترکیبات حاوی کادمیوم در مواد درخشان تلویزیونهای سیاه و سفید و نیز در مواد درخشان آبی و سبز در لامپ تصویر تلویزیونهای رنگی بکار می روند.

۶- کادمیوم نمکهای مختلفی را بوجود می آورد که معمول ترین آنها سولفات کادمیوم است. از سولفید آن بعنوان رنگدانه زرد استفاده می شود.

۷- در برخی نیمه هادی ها کاربرد دارد.

۸- بعضی از ترکیبات کادمیوم بعنوان تثبیت کننده در پلی وینیل کلراید^۲ بکار می رود[۲].

۱-۴-۱ اثرات کادمیوم بر روی انسان

کادمیوم در پوسته زمین و معمولا در ترکیب با روی یافت می شود. به علاوه کادمیوم در صنعت به عنوان محصول فرعی و اجتناب ناپذیر در استخراج روی، سرب و مس می باشد. کادمیوم عمدتا از راه غذا وارد بدن انسان می شود. غذاهایی که میزان کادمیوم موجود در آنها بالاست، باعث می شوند که غلظت کادمیوم در بدن انسان به شدت افزایش یابد. از جمله این غذاها، جگر، قارچ، صدف، صدفهای رودخانه ای، پودر کاکائو و جلبک دریایی خشک شده هستند . سیگار کشیدن هم باعث می شود که میزان کادمیوم در بدن انسان افزایش می یابد. دود توتون، کادمیوم را وارد ریه می کند. خون این کادمیوم را در بقیه بدن به گردش در می آورد و اثرات آن را در بدن افزایش می دهد .

در سایر موارد افزایش میزان کادمیوم در افرادی مشاهده می شود که در نزدیکی محل دفع زباله های خطرناک و یا در نزدیکی کارخانه هایی زندگی می کنند که کادمیوم را وارد هوا می کنند. در افرادی که در صنعت تصفیه فلز کار می کنند نیز افزایش میزان کادمیوم مشاهده می شود. تنفس کادمیوم به ریه آسیب شدیدی وارد می کند و حتی ممکن است باعث مرگ شود.

کادمیوم در ابتدا توسط خون به کبد می رود. در کبد کادمیوم به پروتئین ها متصل می شود و کمپلکسی را تشکیل می دهد که به کلیه می رود. کادمیوم در کلیه تجمع یافته و باعث اختلال فرآیند تصفیه می شود. این امر باعث دفع پروتئینهای ضروری و قند از بدن می شود و به کلیه آسیب

³ - Polyvinyl choloride

می رساند. دفع کادمیوم تجمع یافته در کلیه مدت زیادی طول می کشد. عوارض دیگری که به وسیله

کادمیوم ایجاد می شود عبارتند از:

۱- اسهال، شکم درد و استفراغ شدید

۲- شکستگی استخوان

۳- عقیم شدن و نازایی

۴- آسیب سیستم عصبی مرکزی

۵- آسیب سیستم ایمنی

۶- ناهنجاریهای روانی

۷- آسیب احتمالی DNA یا سرطان [۲].

۱-۵- اثرات زیست محیطی کادمیوم

به طور طبیعی سالانه مقدار بسیار زیادی کادمیوم، حدود ۲۵۰۰۰ تن در سال، وارد محیط زیست می شود. حدود نیمی از این کادمیوم از طریق هوازدگی سنگها وارد رودخانه ها می شود و بخشی از کادمیوم از طریق آتش سوزیهای جنگل و آتشفشانها وارد هوا می شود. بقیه کادمیوم از طریق فعالیتهای بشری مانند کارهای صنعتی وارد محیط زیست می شود.

کادمیوم موجود در شیرابه زباله های صنعتی وارد خاک می شود. عامل ایجاد این شیرابه ها، تولید روی، کانسار فسفات و کود بیوشیمیایی است. شیرابه های حاوی کادمیوم از طریق سوزاندن زباله و سوخته های فسیلی وارد هوا می شود. به خاطر قوانین جدید، در حال حاضر تنها مقدار اندکی کادمیوم از طریق زباله های خانگی یا صنعتی وارد آب می شود.

یکی دیگر از منابع اصلی منتشر کننده کادمیوم تولید کودهای فسفاته مصنوعی است. بعد از این که این کود در مزارع مورد استفاده قرار گرفت، بخشی از کادمیوم وارد خاک می شود و بقیه آن، در حین انهدام زباله های حاصل از تولید کود توسط شرکتهای تولید کننده، وارد آبهای سطحی می شود.

وقتی کادمیوم توسط گل و لای جذب شود، می تواند مسافت زیادی را طی کند. این گل و لای حاوی کادمیوم آبهای سطحی را هم مانند خاک آلوده می کنند. کادمیوم جذب مواد آلی موجود در خاک می شود. وقتی در خاک کادمیوم وجود داشته باشد، بسیار خطرناک است و جذب آن از طریق غذا افزایش می یابد. در خاکهای اسیدی، گیاهان کادمیوم بیشتری را جذب می کنند. در نتیجه زندگی و بقای جانورانی که از این گیاهان تغذیه می کنند به خطر می افتد. به همین علت میزان کادمیوم در کلیه گاوها افزایش می یابد.

کرمهای خاکی و دیگر ارگانسیمهای خاک به سم کادمیوم بسیار حساسند. غلظت بسیار کم این ماده هم آنها را از بین می برد و در نتیجه ساختار خاک تغییر می کند. هنگامی که غلظت کادمیوم در خاک بالا باشد، فرآیندهایی که میکروارگانسیمها در خاک انجام می دهند، مختل می شود و کل اکوسیستم خاک در معرض خطر قرار می گیرد.

در اکوسیستمهای آبی، کادمیوم در صدفهای رودخانه ای، صدفها، میگوها، خرچنگها و ماهی ها تجمع می یابد. حساسیت جانداران مختلف آبی نسبت به کادمیوم متفاوت است. جانداران آب شور نسبت به سم کادمیوم مقاومتر از جانداران آب شیرین هستند. جانورانی که کادمیوم را می خورند یا می نوشند، دچار فشار خون بالا، بیماریهای کبد و صدمات مغزی و نخاعی می شوند [۲].

۱-۶- مروری بر روشهای اندازه گیری کادمیوم به کمک تکنیک پیش تغلیظ و

اسپکترومتري جذب اتمي شعله

استخراج فاز جامد^۴ (SPE)، به عنوان یک روش پیش تغلیظ-جداسازی کوپل شده با تکنیکهای مختلف اسپکترومتري اتمي شامل اسپکترومتري جذب اتمي شعله (FAAS) اسپکترومتري جذب اتمي با کوره الکتروترمال (ETAAS) [۹ - ۳]، پلاسمای القایی جفت شده با اسپکترومتري نشری نوری (ICP-OES) [۱۴-۱۰]، و پلاسمای القایی جفت شده با اسپکترومتري جرمی (ICP-MS) [۱۸-۱۵]، کوپل شده و به صورت وسیعی در اندازه گیری عناصر سنگین از جمله کادمیوم در نمونه های مختلف آبی (آب شهر و دریا، پساب های صنعتی)، خاک، غذا، دارو، رسوبات دریایی و نمونه های بیولوژیکی مورد استفاده قرار می گیرد. از میان تکنیک های جذب اتمي، اسپکترومتري جذب اتمي شعله بدلیل داشتن مزایایی نظیر امکان وارد سازی بالای نمونه، هزینه پایین، دقت و انتخاب پذیری بالا از روشهای متداول در اندازه گیری این دسته از عناصر است. اما بواسطه میزان بسیار کم این عناصر و پیچیدگی بافت نمونه های حقیقی و محدودیتهای اسپکترومتري جذب اتمي شعله که حد تشخیص بالاو مزاحمت شیمیایی بافت نمونه می باشد مقادیر خیلی کم این عناصر با استفاده از این روش قابل تعیین نیستند. این مشکل با بکارگیری یک مرحله پیش تغلیظ قابل حل است. زیرا در پیش تغلیظ همزمان با جداسازی آنالیت از بافت نمونه غلظت آنالیت افزایش می یابد. روشهای زیادی به صورت دستی^۵ یا بر- خط^۶ شامل همرسوبی، استخراج مایع- مایع، استخراج فاز جامد و استخراج نقطه ابری^۷ برای پیش تغلیظ این عناصر بکار برده می شود. از میان این روشها استخراج فاز جامد به دلیل داشتن مزایایی نظیر سادگی روش، گستره وسیع انتخاب فاز جامد، فاکتور پیش تغلیظ بالا، زمان استخراج کوتاه، و توانایی جداسازی چند عنصری بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند. مزیت مهم این

4 - Solid phase extraction

5 - Batch

3 - On - line

4 - Cloud point extraction

روش پیش تغلیظ این است که به آسانی می‌تواند با سیستم‌های تزریق پیوسته بکارگرفته شود و بنابراین از آن می‌توان در پیش تغلیظ و اندازه‌گیری بر- خط عناصر استفاده کرد. امروزه یافتن مواد جدید به عنوان استخراج کننده فاز جامد به عنوان یک زمینه تحقیقاتی مهم در سیستم‌های پیش تغلیظ مطرح می‌باشد.

با توجه به اینکه سیستم بکارگرفته شده در این پروژه پیش تغلیظ کادمیوم و اندازه‌گیری بر- خط آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله با استفاده از یک نوع جاذب جدید سنتزی می‌باشد، در این قسمت توضیح مختصری درباره گزارشهای موجود در اندازه‌گیری کادمیوم به روش پیش تغلیظ بر- خط با FAAS ارائه می‌شود.

در سال ۱۹۹۱ فانگ^۱ و همکارانش برای اندازه‌گیری کادمیوم و مس در نمونه‌های آب دریا و آب شرب در مقادیر میکروگرم بر لیتر از سیستم استخراج فاز جامد تزریق پیوسته با FAAS استفاده کردند. در فرایند پیش تغلیظ عنصر بر روی سیلیکا با گروه عاملی اکتادسیل به صورت کمپلکس دی اتیل دی تیو کربامات در میکروستون با ظرفیت ۱۰۰ میکرولیتر در مدت ۲۰ دقیقه با سرعت جریان ۳/۳ میلی‌لیتر بر دقیقه تغلیظ می‌شود. فاکتور پیش تغلیظ در محدوده ۱۹ تا ۲۵ قرار دارد و فرکانس نمونه‌برداری ۱۲۰ نمونه بر ساعت به دست آمده است. مقدار RSD برای ۱۱ اندازه‌گیری تکراری و حد تشخیص کادمیوم به ترتیب ۱/۴٪ و ۰/۳۰ میکروگرم بر لیتر و دامنه‌ی بازیابی ۱۰۲٪ - ۹۵٪ گزارش شده است [۱۹].

در سال ۱۹۹۹، علی^۲ و همکارانش برای پیش تغلیظ کادمیوم از یک میکروستون پر شده توسط ^{۱۸}C با عامل کی لیت دهنده ۱۰،۱- فنانترولین^۳ استفاده کردند. در شرایط بهینه ۵/۰ - ۶/۰ pH با زمان تثبیت ۳۰ ثانیه و زمان شوی ۱۵ ثانیه با ۱ تانول، مقادیر حد تشخیص، فاکتور غنی‌سازی و

¹ - Fang

² - Ali

³ - 1,10-Phenanthroline

RSD برای کادمیوم به ترتیب ۰/۵۰ میکروگرم بر لیتر، ۳۲ و ۳/۰ گزارش شدند. در این روش فرکانس نمونه برداری ۹۰ نمونه بر ساعت است. این روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در صدف های دریایی و رودخانه ای و نمونه‌های برنج بکار گرفته شده است [۲۰].

در سال ۱۹۹۹، کارلوس بورن^{۱۱} و همکارانش با استفاده از ستون پر شده از سیلیکای پیوند شده با گروههای اکتادسیل، پیش تغلیظ فاز جامد و اندازه گیری بر خط کادمیوم با FAAS را گزارش دادند. در این گزارش بهینه سازی به روش چند متغیره انجام شده است. حد تشخیص روش ۰/۷ میکروگرم بر لیتر و فرکانس نمونه‌برداری روش ۴۰ نمونه در ساعت است. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه‌های مختلف خون مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱].

در سال ۲۰۰۰، لموس^{۱۲} و همکارانش از اسفنج پلی اورتان^{۱۳} اصلاح شده با ۲- (۲- بنزو لیدازو) - ۲- پارا- سرزول^{۱۴} (BTAC) به عنوان پرکننده ستون پیش تغلیظ در استخراج فاز جامد استفاده کرده اند. در این گزارش محدوده خطی برای اندازه گیری کادمیوم با شوینده هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار، ۱۴۰ - ۳۰۰ میکروگرم بر لیتر بوده و pH مناسب در محدوده ۹/۰ - ۶/۵ pH می باشد. فاکتور پیش تغلیظ و حد تشخیص روش به ترتیب ۴۱ و ۰/۲۷ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه‌های بیولوژیکی مختلف استفاده شده است [۲۲].

در گزارش دیگری در سال ۲۰۰۰، ملو^{۱۵} و همکارانش با استفاده از ستون پر شده با آمبرلیت XAD-۲^{۱۶} که با لیگاند ۲- (۲- تیازو لیل آزو) - ۵- دی متیل آمین فنل^{۱۷} پیوند داده شده است عمل پیش تغلیظ و اندازه‌گیری برخط کادمیوم با FAAS را انجام داده اند. با استفاده از شوینده هیدروکلریک اسید ۰/۵ مولار، حد تشخیص روش در محدوده خطی ۲۰۰ - ۰/۰۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم، ۱/۲ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. فاکتور پیش تغلیظ روش ۱۰۸ گزارش شده و

1 - Carlose Bruhn

12- Lemos

13 - Polyuretane foam

14 - 2-(2-Benzothiazolylazo)-2-p-cresol

15- Melo

16 - Amberlit XAD-2

17 - 2-(2-Thiazolylazo)-5 dimethylaminephenol

فرکانس نمونه برداری آن ۴۰ نمونه در ساعت است. این روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه های برنج و صدفهای دریایی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۳].

در سال ۲۰۰۱ دی پنا^{۱۸} و همکارانش از پلی (اکتادسیل دی تاکونات) ^{۱۹} (PDI-۱۸) اصلاح شده با آمونیوم پیرولیدین دی تیوکربامات^{۲۰} (ADPC) برای پیش تغلیظ مقادیر ناچیز کادمیوم استفاده نموده اند. با استفاده از شوینده ایزوبوتیل متیل کتون^{۲۱} (IBMK) حد تشخیص و فاکتور پیش تغلیظ به ترتیب ۵/۵۸ میکروگرم بر لیتر و ۱/۵ به دست آمده است. فرکانس نمونه برداری روش ۲۴ نمونه بر ساعت به دست آمده است. کادمیوم موجود در جانداران دریایی با این روش اندازه‌گیری شد [۲۴].

در سال ۲۰۰۲ یبرا^{۲۲} و همکارانش با استفاده از ستون پر شده با آمبرلیت XAD-۴ پیوند شده با عامل کمپلکس دهنده ۱- (۲- پیریدیل آزو) -۲- نفتول^{۲۳} (PAN)، کادمیوم را پیش تغلیظ نموده اند. از مخلوط اتانول و هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده استفاده شده است. فاکتور پیش تغلیظ ۱۰۵۰ و حد تشخیص ۳/۸ نانوگرم بر لیتر را به دست آمده است. با این سیستم خطا برای مقادیر مختلف کادمیوم در محدوده غلظتی ۲۵/۰-۱۰۰ نانو گرم بر لیتر کادمیوم، ۴/۱٪ تا ۶/۵٪ گزارش شده است. فرکانس نمونه برداری روش ۰/۷ نمونه در ساعت است. این روش بر روی نمونه‌های آب دریا از جمله آب دریای گالیسیا در اسپانیا مورد استفاده قرار گرفته است [۲۵].

در ۲۰۰۳ دگودوی^{۲۴} و همکارانش با استفاده از هیومیک اسید^{۲۵} به عنوان پر کننده ستون پیش تغلیظ، اندازه گیری کادمیوم را گزارش کرده اند. در این روش فاکتور پیش تغلیظ و حد تشخیص به ترتیب، ۴۶ و ۰/۸۰ میکرو گرم بر لیتر بدست آمده است. فرکانس نمونه برداری این روش در نمونه های مختلف آب، ۱۵ نمونه در ساعت است [۲۶].

¹⁸ - De pena

¹⁹ - Poly(octadecyl ditaconate)

²⁰ - Amoniumpyrolidinedithiocarbamate

²¹ - Methylisobutylketone

²² - Yebra

⁶ - 1-(2-Pyridylazo) 2-naphtol

²⁴ - De godoi

²⁵ - Humic acide

در سال ۲۰۰۳، ابراهیم^{۲۶} و همکارانش رزین دی وینیل بنزن پلی استایرن^{۲۷} پیوند داده شده با ۱- (۲- پیریدیل آزو) ۲- نفتول (PAN) را به عنوان یک ماده جدید که توانایی تشکیل کمپلکس با کادمیوم را دارد به عنوان پر کننده ستون پیش تغلیظ سنتز نموده و برای پیش تغلیظ کادمیوم استفاده کرده اند. بازیابی کادمیوم در این روش بیشتر از ۹۵٪ بوده و فاکتور پیش تغلیظ روش ۲۰۰ و حد تشخیص کادمیوم ۰/۰۵۶ میکروگرم بر لیتر است. میزان خطای روش در این اندازه گیری کمتر از ۸٪ به دست آمده است [۲۷].

در سال ۲۰۰۴ مارتینز^{۲۸} و همکارانش از رزین کمپلکس دهنده جدید که از اصلاح کیتین دی استیله^{۲۹} با ۵- سولفونیک اسید ۸ هیدروکسی کینولین^{۳۰} تهیه شده است، برای پیش تغلیظ کادمیوم و مس و اندازه گیری بر خط آن با FAAS استفاده نموده اند. در این روش بیشترین بازداری کادمیوم بر روی رزین در $pH = 7/0$ اتفاق افتاده و بهترین شوینده نیتریک اسید و بهترین سرعت جریان عبور نمونه از ستون ۷/۲ میلی لیتر بر دقیقه است. انحراف استاندارد نسبی روش برای ۷ بار اندازه گیری تکراری در غلظت ۱۵ میکرو گرم بر لیتر ۶/۰٪ به دست آمده است. حد تشخیص، فاکتور پیش تغلیظ و فرکانس نمونه برداری روش به ترتیب ۰/۲۰ میکرو گرم بر لیتر، ۱۹/۱ و ۲۶ گزارش شده است. درصد بازیابی کادمیوم بین ۹۷٪ تا ۱۰۷٪ می باشد [۲۸].

در سال ۲۰۰۴، تارلی^{۳۱} و همکارانش از جاذب طبیعی سبوس برنج^{۳۲} برای پیش تغلیظ کادمیوم و سرب استفاده کردند. در این روش و در شرایط بهینه (۴ دقیقه پیش تغلیظ در سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه نمونه و حجم ۲۰۰ میکرو لیتر از شوینده نیتریک اسید ۱/۰ مولار) حد تشخیص، فاکتور پیش تغلیظ و سرعت نمونه برداری برای کادمیوم به ترتیب ۱/۱ میکرو گرم بر لیتر، ۷۲ و ۱۴

26 - Ibrahim

27 - Divynile benzen polystyrene

28 - Martins

29 - Chitosan-

30 - 5- Sulfonic acid 8 – hidroxyquinoline

31 - Tarley

32 - Rice husk

نمونه در ساعت به دست آمده است. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های آب بکار گرفته شده است [۲۹].

در سال ۲۰۰۴ پور رضا و همکارانش یک روش بسیار حساس و ساده برای پیش تغلیظ کادمیوم با فاز جامد ارائه داده اند. این روش بر اساس جذب کادمیوم به صورت CdI_4^{2-} بر روی نفتالن - متیل تری اکتیل آمونیوم کلراید^{۳۳} به عنوان فاز جامد پایه گذاری شده است. در این روش نیتریک اسید به عنوان شوینده مورد استفاده قرار گرفته است و در شرایط بهینه فاکتور پیش تغلیظ ۴۰ بوده و منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظت ۱۰۰ - ۱/۰ نانوگرم بر میلی لیتر خطی است. حد تشخیص روش ۰/۶۰ نانوگرم بر میلی لیتر و RSD برای دو غلظت ۵/۰ و ۴۰ نانوگرم بر میلی لیتر به ترتیب ۳/۹٪ و ۱/۵٪ به دست آمده است. این روش به خوبی برای اندازه گیری کادمیوم در آب شهر و آب رودخانه مورد استفاده قرار گرفته است [۳۰].

در سال ۲۰۰۴ مارتینز و همکارانش بر روی پیش تغلیظ کادمیوم توسط کیتین دی استیله که با عامل کمپلکس دهنده ۸- هیدروکسی کینولین^{۳۴} و اندازه گیری بر خط آن با FAAS تحقیقاتی انجام داده اند. در این روش در محیط با pH = ۷/۰ و با شوینده نیتریک اسید ۰/۵۰ مولار، فاکتور پیش تغلیظ و حد تشخیص روش به ترتیب ۲۴/۲ و ۰/۱۰ میکرو گرم بر لیتر بدست آمده است. RSD برای ۷ اندازه گیری تکراری ۲۰ میکرو گرم بر لیتر کادمیوم، ۱/۵٪ بوده و فرکانس نمونه برداری ۲۶ نمونه بر ساعت می باشد. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های مختلف آب مورد استفاده قرار گرفته است [۳۱].

در گزارش دیگری در سال ۲۰۰۴ دا سیلوا^{۳۵} و همکارانش با استفاده از میکروستون پر شده با سیلیکاژل که با تثبیت نیوبیوم (VII) اکساید ($Nb_5O_5-SiO_2$) بر روی آن، اصلاح شده است کادمیوم را پیش تغلیظ و اندازه گیری کرده اند. با استفاده از نیتریک اسید به عنوان شوینده مقادیر حد

¹ - Naphthalene-methyltriocetyl ammonium chloride

³⁴ - 8-hydroxyquinolin

³⁵ - Da silva

تشخیص ۰/۱۰ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۳۳ و فرکانس نمونه برداری ۲۰ نمونه در ساعت به دست آمده است. این سیستم برای اندازه گیری کادمیوم نمونه های مختلف آب استفاده شده است [۳۲].

در سال ۲۰۰۵ سویلک مصطفی^{۳۶} و همکارانش یک روش بسیار حساس، ساده و کم هزینه برای اندازه گیری کادمیوم ارائه دادند. روش بر اساس بازداري کادمیوم بر روی مینی ستون پر شده با کیلکس-۳۷۱۰۰ می باشد. پس از بررسی تاثیر پارامترهای مختلف شیمیایی و دستگاهی بر روی سیستم حد تشخیص، درصد بازیابی و فاکتور پیش تغلیظ روش به ترتیب ۱۷/۰ نانو گرم بر لیتر، ۱۰۴٪ - ۱۰۰٪ و ۵۰ گزارش شده است. در بررسی اثر سایر یونها، آهن (II) و کروم (III) در محیط مزاحم می باشند. این روش در اندازه گیری کادمیوم در نمونه های آب دریا مورد استفاده قرار گرفته است [۳۳].

در سال ۲۰۰۵ توزن مصطفی^{۳۸} و همکارانش با استفاده از ستون استخراج فاز جامد با ماده پر کننده کروموزوب^{۳۹} ۱۰۸ و عامل کیلیت دهنده کوپروئین دی سولفونیک اسید^{۴۰} در محدوده pH=۸/۰ - ۹/۵ پیش تغلیظ کادمیوم را گزارش داده اند. در محدوده خطی غلظت، ۲۰-۲۰۰۰ میکرو گرم بر لیتر است. فاکتور پیش تغلیظ و حد تشخیص روش به ترتیب ۸ و ۰/۲۴ میکرو گرم بر لیتر به دست آمده است. در بررسی اثر سایر یونها گونه های منگنز (II)، مس (II)، آهن (III)، آلومینیوم (III)، کروم (III)، سرب (II)، کبالت (II)، نیکل (II)، روی (II)، نقره (I)، در اندازه گیری کادمیوم مزاحم می باشند. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های آب شهر، رودخانه، چای، برنج، مشروب، عسل به کار گرفته شده است [۳۴].

³⁶- Soy lak Mustafa

³⁷ - Celex-100

³⁸ - Tuzen Mustafa

³⁹ - Chromosorb 108

⁴⁰ - Bathocuproinedisulfonic acide

در سال ۲۰۰۵، دو سانتوس^{۴۱} و همکارانش یک روش جدید برای پیش تغلیظ بر خط کادمیوم بر اساس تشکیل کمپلکس آن با نمک آمونیوم ۰,۰-O- اتیل دی تیو فسفات^{۴۲} (DDTP) با استفاده از آمبرلیت ۴ - XAD به عنوان پر کننده میکرو ستون پیشنهاد کرده اند. در این روش فاکتور پیش تغلیظ و حد تشخیص روش به ترتیب ۲۰ و ۱/۵ میکروگرم بر لیتر می باشند. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های مختلف بیولوژیکی استفاده شده است [۳۵].

در سال ۲۰۰۵، دینزیو^{۴۳} و همکارانش با استفاده از دی تیازون به عنوان پر کننده ستون برای استخراج فاز جامد کادمیوم استفاده کردند. دی تیازون با تشکیل کمپلکس با کادمیوم عمل پیش تغلیظ را انجام می دهد. محدوده خطی منحنی کالیبراسیون ۳۰۰-۶/۰ میکروگرم بر لیتر می باشد. حد تشخیص روش ۵/۴ میکرو گرم بر لیتر بوده، RSD روش برای ۱۱ اندازه گیری تکراری ۳/۷٪ و فرکانس نمونه برداری ۱۱/۴ نمونه بر ساعت می باشد. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در چند نمونه آب شرب مورد استفاده قرار گرفته است [۳۶].

در سال ۲۰۰۵، لموس و همکارانش با استفاده از آمبرلیت ۲-XAD که با ۲-آمینوتیو فنول^{۴۴} (AT-XAD) به عنوان عامل کمپلکس دهنده با کادمیوم پیوند داده شده است پیش تغلیظ کادمیوم و اندازه گیری بر خط آن با FAAS را گزارش داده اند. در این کار هیدروکلریک اسید یا نیتریک اسید ۱۰/۰ مولار به عنوان شوینده مورد استفاده قرار گرفته است. فاکتور پیش تغلیظ روش در زمان پیش تغلیظ ۶۰ و ۱۸۰ ثانیه به ترتیب ۲۸ و ۷۴۰ به دست آمده است. حد تشخیص روش در زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه ۰/۱۴ میکروگرم بر لیتر می باشد. کارایی روش در تجزیه نمونه های مختلف آب شرب و آب شهر بررسی شده است [۳۷].

⁴¹ - Dos santos

⁴² - O, O - diethyldithiophosphate

⁴³- De nezio

4 - 2-Aminothio phenol

در گزارش دیگری در سال ۲۰۰۵، توزن مصطفی و همکارانش با استفاده از کروموزوب ۱۰۶ که با عامل کمپلکس دهنده ۱- (۲-پیریدیل آزو) ۲- نفتول (PAN) پیوند داده شده است، پیش تغلیظ کادمیوم را انجام داده اند و با استفاده از نیتریک اسید به عنوان شوینده مقادیر حد تشخیص ۰/۱۹ میکروگرم بر لیتر، فاکتور پیش تغلیظ ۲۵۰ و فرکانس نمونه برداری ۱/۷ نمونه بر ساعت به دست آمده است. در بررسی اثر سایر یونها گونه های منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کبالت (II)، روی (II)، آلومینیوم (III)، آهن (III)، و کروم (III) به عنوان مزاحم گزارش شده اند. کادمیوم موجود در نمونه های مختلف آب با این روش اندازه گیری شده است [۳۸].

در سال ۲۰۰۶ والتر^{۴۵} همکارانش در گزارشی از میکروستون پر شده با اسفنج پلی اورتان بارگذاری شده با ۴- (۲- پیریدیل آزو) - رزورسینول^{۴۶} (PAR) برای اندازه گیری کادمیوم در آب شرب و آبهای طبیعی استفاده نموده اند. در شرایط بهینه به دست آمده به صورت $pH = 8/2$ و سرعت جریان نمونه ۸/۵ میلی لیتر در دقیقه) حد تشخیص روش ۲۰ نانوگرم در لیتر به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای غلظتهای ۵/۰ و ۴۰ میکروگرم بر لیتر به ترتیب ۵/۰٪ و ۴/۷٪ می باشد. در حجم پیش تغلیظ ۲۰ میلی لیتر فاکتور پیش تغلیظ ۱۵۸ گزارش شده است [۳۹].

در گزارشی در سال ۲۰۰۶ پراساد^{۴۷} و همکارانش با استفاده از عامل کیلیت دهنده ۵،۷- دی برمو کینولین ۸-ال^{۴۸} (DBQ) و جاذب بنزوفنون، پیش تغلیظ کادمیوم رادر محدوده $pH = 6/0 - 8/0$ گزارش کرده اند. محدوده خطی غلظت برای این روش ۵۰-۰/۱۰ میکرو گرم بر لیتر است. فاکتور پیش تغلیظ و حد تشخیص روش به ترتیب ۲۰۰ و ۰/۱۰ میکرو گرم بر لیتر گزارش شده است. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های آب دریا و پساب های صنعتی و نمونه های خاک استفاده شده است [۴۰].

⁴⁵ - Walter

2- 4-(2-Pyridyl azo)-resorcinol

3 - Prasad

4 - 7, 5 - Diboromo quinoline 8-ol

در سال ۲۰۰۶ موریرا^{۴۷} همکارانش با استفاده از ۲-(۶-متیل-۲-بنزوتیازولیل آزو) کلروموتروپیک اسید^{۴۸} (Me-BTANC) به عنوان عامل کیلیت دهنده و اسفنج پلی اورتان به عنوان ماده جاذب، پیش تغلیظ کادمیوم و سرب و اندازه گیری بر خط آن با FAAS را انجام داده اند. حد تشخیص روش برای کادمیوم ۳/۷۵ میکرو گرم بر لیتر به دست آمده و دقت روش برای غلظت ۱۰ میکرو گرم بر لیتر کادمیوم ۳/۱٪ گزارش شده است. در زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه فاکتور پیش تغلیظ روش ۳۷ است. در بررسی اثر یونها آهن (II) به عنوان مزاحم گزارش شده است. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های آب شهر، اسفناج و چای مورد استفاده قرار گرفته است [۴۱].

در سال ۲۰۰۶ هو ونگ^{۴۹} و همکارانش ازاکریلیک اسید پیوند داده شده با پلی تترا فلئورواتیلن^{۵۰} (PTFE) به عنوان یک ماده جدید پر کننده ستون، برای پیش تغلیظ و اندازه گیری بر-خط کادمیوم و سرب با FAAS در نمونه های بیولوژیکی و محیطی استفاده نموده اند. در این روش پیش تغلیظ که در ناحیه $pH = 3/5 - 6/5$ انجام شده است، هیدروکلریک اسید ۰/۵۰ مولار به عنوان شوینده استفاده شده است و در سرعت جریان ۲۰ میلی لیتر بر دقیقه برای نمونه حد تشخیص، فاکتور پیش تغلیظ و فرکانس نمونه برداری روش به ترتیب ۰/۱۰ میکروگرم بر لیتر، ۷۳، ۵۵ نمونه در ساعت گزارش شده است. RSD روش برای ۱۱ اندازه گیری تکراری در غلظت ۱۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم ۰/۹٪ گزارش شده است [۴۲].

در گزارش دیگری در سال ۲۰۰۶ کندزلیز^{۵۱} و همکارانش یک روش ساده و قابل اطمینان برای پیش تغلیظ و اندازه گیری بر خط کادمیوم با FAAS در نمونه های مختلف آب شهر، آب شرب و خاک ارائه نموده اند. روش بر اساس جذب کادمیوم بر روی رزین تعویض کاتیونی آمبرلیت ۳۶ و شویش آن با ۵/۰ میلی لیتر از هیدرو کلریک اسید ۳/۰ مولار استوار است. در این روش حد تشخیص

⁴⁷ - Moreira

2 - 2-(6-Methyl 2-benzothiazolyl azo)cloromotropic acid

3 - Hui wang

4 - Polytetrafluoroethylene

⁵¹ - Kenduzler

اندازه گیری کادمیوم ۰/۵۱ میکرو گرم بر لیتر، RSD روش ۲/۹٪ و فاکتور پیش تغلیظ ۲۰۰ و ظرفیت ستون ۱۹۲ میلی گرم کادمیوم به ازای هر گرم از رزین می باشد [۴۳].

در گزارشی در سال ۲۰۰۶، بورگس^{۵۲} و همکارانش با استفاده از تفاله های نیشکر^{۵۳} به عنوان جاذب در پیش تغلیظ فاز جامد مقادیر کم کادمیوم و اندازه گیری بر-خط آن با FAAS استفاده کرده اند. در این روش کادمیوم پس از تشکیل کمپلکس با آمونیوم دی اتیل تیو فسفات و عبور از روی جاذب ذکر شده در بالا بوسیله آن بازداري می شود. در زمان پیش تغلیظ ۱۲۰ ثانیه فاکتور پیش تغلیظ روش ۲۰/۵ و فرکانس نمونه برداری روش ۲۵ نمونه در ساعت به دست آمده است. منحنی کالیبراسیون روش در ناحیه ۴۰ - ۱۰ میکرو گرم بر لیتر خطی می باشد و حد تشخیص روش ۰/۶۹۷ میکرو گرم بر لیتر می باشد. انحراف استاندارد نسبی روش برای غلظت ۳۰/۰ میکرو گرم بر لیتر برای ۱۲ اندازه گیری ۰/۹۶٪ به دست آمده است. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های بیولوژیکی مختلفی مورد استفاده قرار گرفته است [۴۴].

سال ۲۰۰۷ علی انصافی و همکارانش با استفاده از جذب سطحی کادمیوم برروی کربن اصلاح شده با متیل تیمول آبی^{۵۴} پیش تغلیظ کادمیوم را انجام دادند. در این روش از نیتریک اسید ۰/۵۰ مولار به عنوان شوینده استفاده شده است. در pH بهینه ۹/۰، حد تشخیص روش ۱/۰ نانوگرم بر میلی لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۱۰۰۰ می باشد. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های آب دریا و پساب کارخانجات مورد استفاده قرار گرفته است [۴۵].

در سال ۲۰۰۸، لموس و همکارانش برای اندازه گیری میزان کادمیوم در نمونه های تنباکو، از ستون پر شده با رزین آمبرلیت XAD-۴ که بوسیله لیگاند ۲-آمینوتیوفنول^{۵۵} اصلاح شده است، استفاده کرده اند. هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده مورد استفاده قرار گرفته است. مقادیر حد تشخیص ۰/۳۰ میکروگرم بر لیتر، فاکتور پیش تغلیظ ۹۹ و فرکانس نمونه برداری ۱۸ نمونه بر ساعت

⁵² - Borges

⁵³ - Sugar cane bagasse

⁵⁴ - Methyl thymol blue

⁵⁵ - 2-Aminothio phenol

گزارش شده است. در این روش گونه های روی (II)، سرب (II)، آهن (III)، مس (II) و کبالت (II) مزاحم گزارش شده اند [۴۶].

در گزارش دیگری سال ۲۰۰۸ سیلوا^{۵۶} و همکارانش یک روش جدید برای اندازه گیری کادمیوم در محلول های آبی ارائه کرده اند. در این روش کادمیوم بر روی ستون پر شده از Al_2O_3 بازداری می شود. دامنه خطی روش ۱/۰ تا ۱۰۰ میکرو گرم است. حد تشخیص روش ۰/۰۸ میکرو گرم بر لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۲۱/۹ به دست آمده است. RSD روش بین ۲/۶٪ تا ۵/۹٪ گزارش شده است [۴۷].

در سال ۲۰۰۸ طیبه مدرکیان و همکارانش روشی برای پیش تغلیظ تعدادی از عناصر واسطه در مقادیر نا چیز شامل نیکل، کبالت، روی و کادمیوم پیشنهاد کردند. در این روش یون های فلزی بر روی ۲، ۴، ۶- تری مورفولینو-۱، ۲، ۵- تریازین^{۵۷} که برای اصلاح سیلکسکازل به عنوان ماده پر کننده ستون بکار رفته است جذب می شود. کادمیوم بازداری شده بوسیله هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار از روی جاذب شسته شده و برای اندازه گیری وارد FAAS می شود. این روش که حد تشخیص آن برای اندازه گیری کادمیوم ۰/۲۳ نانو گرم بر میلی لیتر می باشد، برای اندازه گیری همزمان این عناصر نیز بکار برده شد. این روش برای تعیین میزان کادمیوم در نمونه های آب شهر، آب رود خانه و ادرار مورد استفاده قرار گرفته است [۴۸].

در سال ۲۰۰۸ آنتیمیدیس^{۵۸} و همکارانش در گزارشی، روشی برای پیش تغلیظ و اندازه گیری بر- خط کادمیوم با FAAS ارائه دادند که در آن کمپلکس بدون بار کادمیوم با دی اتیل- دی تیو فسفات بر روی جاذب پلی کلرو تری فلوئو رو اتیلن^{۵۹} (PCTFE) بازداری می شود. در این روش ایزو بوتیل کتون به عنوان شوینده مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش و در سرعت جریان ۲/۴ میلی لیتر بر دقیقه نمونه فاکتور پیش تغلیظ ۳۹ و فرکانس نمونه برداری ۵۰ نمونه در ساعت به

⁵⁶ - Silva

⁵⁷- 2,4,6-Trimorpholino-1,3,5-triazin

⁵⁸ - Anthemidis

⁵⁹ - Poly-chlorotrifluoroethylene

دست آمده است. در زمان پش تغلیظ ۳۰ ثانیه حد تشخیص روش ۰/۳ میکرو گرم بر لیتر می باشد. دامنه خطی این روش در ناحیه ۰/۸۰-۴۰/۰ میکرو گرم بر لیتر قرار دارد و انحراف استاندارد نسبی در غلظت ۰/۵۰ میکرو گرم بر لیتر برای کادمیوم ۲/۹٪ به دست آمده است. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های مختلف آب مورد استفاده قرار گرفته است [۴۹].

فصل دوم

تئوری

۲-۱- استخراج فاز جامد (SPE)

با وجود اینکه تکنیک‌های تجزیه‌ای همانند اسپکترومتری جذب اتمی و اسپکترومتری پلاسمای جفت شده القایی دارای گزینش پذیری و حساسیت خوبی هستند ولی برای آنالیز مقادیر بسیار کم آنالیت‌ها در نمونه‌های مختلف (بویژه نمونه‌های آبی) به یک مرحله پیش تغلیظ نیاز است. علاوه بر این از آنجاییکه معمولاً غلظت بالایی از ترکیبات مزاحم همراه آنالیت‌ها وجود دارند لذا یک مرحله تمیز سازی^{۶۰} قبل از اندازه گیری لازم است.

استخراج مایع- مایع^{۶۱} (LLE) یک روش کلاسیک برای پیش تغلیظ یونهای فلزی و یا حذف مزاحمت‌های بافتی است. استخراج با فاز جامد (SPE) یکی دیگر از روش‌های پیش تغلیظ است که مزیت‌های مهمی نسبت به روش‌های استخراج مایع- مایع دارد. در این روش مصرف حلال‌های آلی سمی و گران قیمت به حداقل رسیده و زمان لازم برای آماده سازی نمونه کاهش می‌یابد. همچنین فاکتور پیش تغلیظ روش SPE بالاتر از روش LLE است.

استخراج با فاز جامد یکی از روش‌های آماده سازی نمونه است که در آن آنالیت‌ها از طریق جذب بر روی فاز جامد تغلیظ و خالص سازی شده و سپس آنالیت‌های جذب شده با استفاده از یک حلال مناسب شسته می‌شوند. در سال‌های اخیر SPE بطور موفقیت آمیزی برای جداسازی و اندازه گیری یونهای فلزی در غلظت‌های بسیار پایین استفاده شده است [۵۰].

سالیان زیادی از کشف خاصیت پیوند شدن مولکول‌های ترکیبات آلی به سطوح جاذب می‌گذرد ولی اولین کاربردهای تجربی SPE از پنج دهه پیش شروع شده است. ایده استخراج با فاز جامد از سیستم‌های کروماتوگرافی کلاسیک گرفته شده است. این تکنیک به طور گسترده ای در پنجاه سال

⁶⁰ - Clean-up

⁶¹ - Liquid-liquid extraction

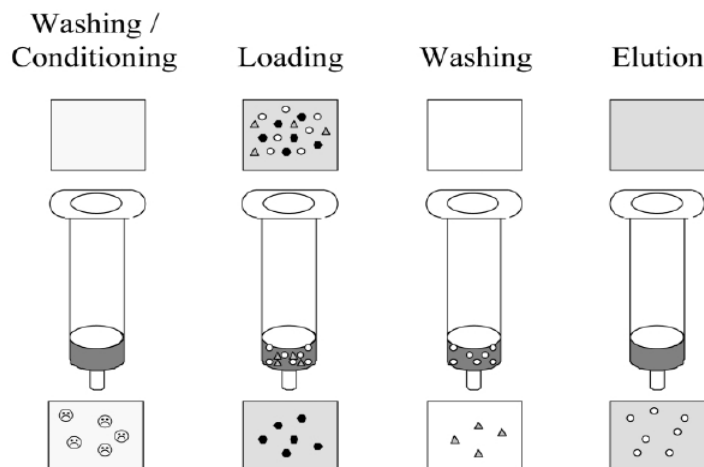
پیش برای پیش تغلیظ ریزآلاینده های آلی، بویژه حشره کش ها، در نمونه های آبی به کار گرفته شد. رشد چشمگیر SPE به عنوان یک روش آماده سازی نمونه از اواسط دهه ۱۹۷۰ شروع شده و تا کنون مقالات زیادی در زمینه توسعه و کاربردهای SPE در مجلات علمی به چاپ رسیده اند [۵۱].

اساس SPE مشابه روش استخراج مایع- مایع شامل توزیع نمونه ها بین دو فاز است، با این تفاوت که در LLE توزیع بین دو فاز مایع امتزاج ناپذیر است ولی در SPE توزیع بین فاز مایع (بافت نمونه) و فاز جامد (جاذب) انجام می شود. این روش آماده سازی نمونه می تواند آنالیت های موجود در محلول را از طریق جذب بر روی فاز جاذب تغلیظ و خالص سازی کند. در این روش نمونه از داخل یک کارتریج، یک لوله یا یک دیسک حاوی فاز جاذب عبور می کند و آنالیت ها بازداری می شوند سپس آنالیت های جذب شده با استفاده از یک شوینده مناسب بازیافت می شوند [۵۰].

۲-۱-۱- معرفی روش SPE

روش SPE معمولاً از سه الی چهار مرحله متوالی به صورتیکه در شکل (۲-۱) نشان داده شده تشکیل شده است. ابتدا جاذب جامد توسط یک حلال مناسب آماده سازی^{۶۲} می شود. این مرحله بسیار ضروری است زیرا سبب مرطوب شدن مواد پرکننده شده و گروه های عاملی را حلال پوشی می کند. به علاوه در این مرحله ناخالصی های موجود در مواد جاذب حذف می شوند. همچنین حبابهای هوای موجود در ستون خالی شده و فضاهای خالی داخل ستون توسط حلال پر می شوند. نوع حلال آماده سازی به طبیعت جاذب بستگی دارد. بعد از عبور حلال، آب یا محلول بافری با pH و قدرت یونی مشابه نمونه از داخل فاز جامد عبور می کند. باید دقت شود تا فاز جاذب بین مرحله آماده سازی و مرحله عبور نمونه خشک نشود در غیر این صورت آنالیت ها به خوبی بازداری نشده و بازیافت های ضعیفی بدست می آید. اگر جاذب برای بیش از چند دقیقه خشک شود باید مرحله آماده سازی مجدداً انجام شود.

⁶² -Conditioning



شکل (۱-۲) - مراحل مختلف استخراج با فاز جامد

مرحله دوم عبور نمونه از داخل فاز جامد است. بسته به نوع سیستم مورد استفاده، حجم های نمونه می تواند بین یک میلی لیتر تا یک لیتر تغییر کند. نمونه ممکن است با استفاده از نیروی جاذبه، پمپ کردن و یا ایجاد خلاء، از داخل ستون عبور نماید. سرعت جریان عبوری نمونه از داخل جاذب باید به اندازه کافی پایین باشد تا با بازداري موثر آنالیت ها بر روی جاذب تغلیظ شوند. اگر چه اجزای بافت می تواند توسط فاز جامد بازداري شود ولی اکثر آنها از داخل فاز جامد عبور می کنند و در نتیجه خالص سازی نمونه امکان پذیر می شود.

مرحله سوم ممکن است شستن جامد جاذب با یک حلال مناسب و دارای قدرت شویش پایین باشد. اجزای بافت جذب شده بر روی فاز جامد توسط حلال شسته می شوند بدون اینکه آنالیت ها واجذاب شوند. همچنین اگر آب در آنالیز آنالیت استخراج شده مشکل ساز باشد آنگاه یک مرحله خشک کردن جهت حذف آب از سطح فاز جامد توصیه می شود.

مرحله نهایی شامل شستن آنالیت های مورد نظر با حلال مناسب است بدون اینکه اجزای بافت بازداري شده واجذب شوند. حجم حلال شوینده باید طوری انتخاب شود تا بازیافت کمی آنالیت ها همراه با حداقل رقیق سازی امکان پذیر شود. بعلاوه سرعت جریان شوینده برای اطمینان از شویش کامل باید بدقت تنظیم شود [۵۰].

۲-۱-۲- بازداري عناصر در سطح غلظتي بسيار پايين بر روي جاذب

برای پیش تغلیظ عناصر در سطح غلظتی بسیار پایین باید آنها را بر روی فاز جاذب جذب نمود. مکانیسم جذب به طبیعت جاذب بستگی دارد و ممکن است شامل جذب ساده، کی‌لیت شدن یا مبادله یونی باشد. همچنین ممکن است از فرایند استخراج با فاز جامد زوج – یونی استفاده شود.

۲-۱-۲-۱- جذب

عناصر در حد غلظتی بسیار کم معمولاً از طریق نیروهای واندروالسی و یا برهم کنش های آگریزی بر روی فاز جامد بسیار غیر قطبی (فاز معکوس) باشد. اکتا دسیل سیلیکا (C₁₈-silica) متداول ترین جاذب فاز معکوس است. اخیراً فازهای پلیمری معکوس بویژه کوپلیمر استیرن-دی وینیل بنزن ارائه شده است. هنگامی که الکترون های π در آنالیت موجود باشند، این نوع پلیمرها امکان برهم کنش های $\pi-\pi$ اضافی را فراهم می سازند. معمولاً چنین برهم کنش هایی برای سیستم های بر- خط مناسب هستند، زیرا چندان قوی نیستند و به سرعت شکسته می شوند. با وجود این چون گونه های فلزی به شکل یونی هستند لذا بر روی چنین جاذب های بازداري نمی شوند. معمولاً در این نوع جاذب ها فرایند شستشو با استفاده از حلال های آلی همانند متانول یا استونیتریل انجام می شود.

۲-۲-۱-۲- کی‌لیت شدن

اتم های گروه های عاملی توانایی کی‌لیت شدن با عناصر فلزی را دارند. اتم هایی که غالباً از آنها به عنوان عامل کی‌لیت دهنده استفاده می شود عبارتند از نیتروژن (N موجود در آمینها، گروه های آزو، آمیدها و نیتریلها)، اکسیژن (به عنوان مثال O موجود در گروه های کربوکسیل، هیدروکسیل، فنولیک اتر، کربونیل و فسفوریل) و گوگرد (مانند گوگرد موجود در تیولها، تیوکارباماتها و تیواترها). طبیعت گروه های عاملی گزینش پذیری لیگاند نسبت به عناصر مختلف را تعیین خواهد کرد. عوامل کی‌لیت

دهنده ممکن است برای تشکیل کمپلکس مستقیماً به نمونه اضافی شده، سپس کمپلکس‌های تشکیل شده بر روی جاذب مناسب بازداري شوند. روش ديگر وارد کردن گروه‌های عاملی کی لیت دهنده به داخل جاذب است. برای این منظور سه روش وجود دارد:

- ۱- سنتز جاذب‌های جدید حاوی عوامل کی لیت دهنده
- ۲- پیوند شیمیایی گروه‌های عاملی بر روی جاذب (یا جاذب‌های عامل دار شده)
- ۳- پیوند فیزیکی گروه‌های عاملی بر روی جاذب از طریق اشباع‌سازی فاز جامد با محلولی از لیگاند کی لیت دهنده.

مشکل اصلی در استفاده از جاذب‌های نوع سه، کنده شدن عامل کی لیت دهنده از روی جاذب جامد در طی مراحل عبور نمونه و شویش است که سبب کاهش عمر جاذب تهیه شده می‌شود. روش‌های مختلف تثبیت لیگاند بطور موفقیت‌آمیزی در پیش تغلیظ، جداسازی مقدار یون‌های فلزی استفاده شده اند [۵۵ - ۵۲].

پیوند یون‌های فلزی به گروه‌های عاملی کی لیت دهنده به فاکتورهای متعددی وابسته است که این فاکتورها عبارتند از:

- ۱- طبیعت، بار و اندازه یون‌های فلزی
- ۲- طبیعت اتم‌های دهنده لیگاند
- ۳- شرایط بافری که در آن استخراج فلز و پیوند شدن به گروه‌های دهنده لیگاند صورت می‌گیرد.
- ۴- طبیعت فاز جامد (همانند درجه پیوند عرضی برای پلیمرها).

در بعضی از موارد با دانستن مقادیر ثابت‌های تشکیل کمپلکس فلز با عامل کی لیت دهنده می‌توان رفتار جاذب‌های اصلاح شده با عوامل کی لیت دهنده را در پیش تغلیظ عناصر پیشگویی کرد. با وجود این نوع جامد جاذب نیز در فرایند کی لیت شدن موثر است و گاهی اوقات منجر به تشکیل کمپلکس‌هایی با استوکیومتری غیر از استوکیومتری مشاهده شده در واکنش همگن می‌شود [۵۶، ۵۷].

۲-۱-۳- شویس عناصر از سطح جاذب

نوع شوینده بر اساس تمایل بیشتر عنصر جذب شده به حلال شوینده، در مقایسه با جامد جاذب انتخاب می شود تا از شکسته شدن بر همکنش با جاذب اطمینان حاصل شود. بنابراین اگر بازداری بر روی فاز جاذب در اثر کی لیت شدن باشد آنگاه حلال می تواند حاوی یک عامل کی لیت دهنده با ثابت تشکیل کمپلکس قویتر باشد. همچنین فرایند شویس ممکن است با استفاده از یک اسید انجام شود که به موجب آن کی لیت شکسته شده و یون های فلزی آزاد می شوند. اگر بازداری از طریق فرآیند مبادله یونی صورت گیرد آنگاه بدلیل وابسته بودن فرایند مبادله یونی به pH ممکن است از شوینده هایی با pH های مختلف همانند محلول های اسیدی استفاده شود. شویس گزینشی گونه مورد نظر بسیار حائز اهمیت است. بنابراین اگر یون های فلزی قوی تر از ترکیبات مزاحم بازداری شده باشند، باید از حلالی با قدرت شویس متوسط، قبل از شستشوی گونه های مورد نظر استفاده شود [۵۰].

۲-۱-۴- انواع فازهای جامد

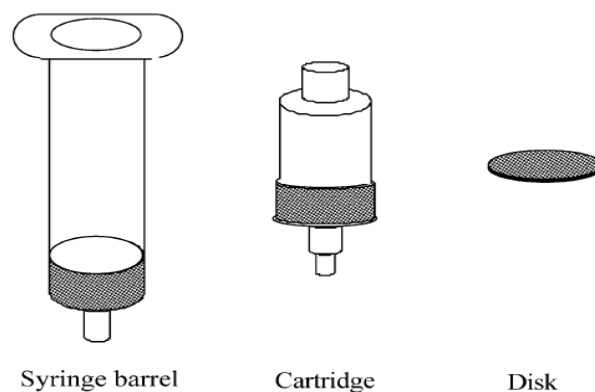
جاذب های جامد معمولاً به فرمهای تجاری مختلف همانند میکروستون^{۶۳}، کارتریج^{۶۴}، لوله سرنگی^{۶۵} و دیسک^{۶۶} وجود دارند [۶۰-۵۸]. سه نوع از پرکاربردترین جاذب ها در شکل (۲-۲) آورده شده است.

⁶³ - Micro -Column

⁶⁴ - Cartridge

⁶⁵ - Syringe barrel

⁶⁶ - Disk



شکل (۲-۲) - انواع مختلف فاز جامد مصرفی

۲-۱-۴-۱- میکروستون ها

معمولاً از میکروستون ها برای استخراج مقادیر بسیار کم عناصر از نمونه های مختلف استفاده می شود. امکان پر کردن میکروستون ها با جاذب های مختلف وجود دارد لذا محدوده وسیع تری از جاذب ها را می توان در مقایسه با کارتریج ها و دیسک های تجاری و مصرفی انتخاب نمود. همچنین اندازه ستون (یعنی وزن جاذب) می تواند بر اساس حجم نمونه انتخاب شود. با توجه به اینکه این ستون ها می توانند برای حجم زیاد نمونه استفاده شوند، در نتیجه پیش تغلیظ یون های فلزی با غلظت بسیار کم امکان پذیر می گردد. از آنجائیکه چنین ستون هایی باید مجدداً استفاده شوند لذا شستشوی کامل آنها بسیار مهم است. بعلاوه قطر داخلی میکروستون ها باریک است و کاربردشان به سرعت جریان هایی در حد ۱۰-۱ میلی لیتر بر دقیقه محدود می شود. در نتیجه برای حجم های زیاد نمونه به زمان پیش تغلیظ طولانی نیاز است.

۲-۴-۱-۲- کارتریج ها و لوله های سرنگی مصرفی

امروزه کارتریج ها و لوله های سرنگی جزء پر کاربردترین طرح های مورد استفاده در استخراج با فاز جامد هستند و معمولاً از جنس پلی پروپیلن و پلی اتیلن هستند و از مواد پرکننده ای با گروه های عاملی مختلف پر شده اند.

جاذب های جامد بین دو فیلتر پلی پروپیلن با منافذ ۲۰ میکرومتری قرار داده می شوند (گاهی اوقات از فیلترهایی از جنس شیشه استفاده می شود) وزن فاز جامد درون کارتریج ها از ۱۰۰ میلی گرم تا یک گرم و بیشتر تغییر می کند. حجم لوله های سرنگی بین ۱ تا ۲۵ میلی لیتر بوده و وزن پر کننده های آن بین ۱۰ میلی گرم تا ۵۰ گرم است. لوله های سرنگی دارای نوک استاندارد در قسمت انتهایی هستند که قابلیت اتصال به انواع پمپ های خلاء SPE را دارند.

کارتریج ها علاوه بر نوک تحتانی دارای نوک فوقانی نیز هستند. بنابراین در این طرح امکان استفاده از فشار مثبت و فشار منفی وجود دارد که از فشرده شدن فاز جاذب جلوگیری می کند. از مهمترین معایب کارتریج ها و لوله های سرنگی می توان به سرعت های پایین آماده سازی نمونه و گرفتگی شان بوسیله ذرات و ترکیبات موجود در بافت نمونه به علت سطح مقطع پایین اشاره نمود. ایجاد کانال در داخل کارتریج، ظرفیت بازداري آنالیت ها را کاهش می دهد و سبب آلوده شدن آنالیت های پیش تغلیظ شده به ناخالصی های موجود در مواد پر کننده می شود [۶۱-۶۲].

۲-۴-۱-۳- دیسکها

در صورت استفاده از دیسک های تخت با سطح مقطع بالا مشکلات مربوط به ستون ها، کارتریج ها و لوله ها را نخواهیم داشت [۶۰]. در تهیه دیسکها مواد پر کننده در یک بافت پلی تترافلورواتیلن (PTFE) با ترکیب درصد ۹۰٪ وزنی - وزنی جاذب و ۱۰٪ وزنی - وزنی فیبرهای PTFE

جا داده می شوند[۶۳]. در انواع دیگر دیسکها از بافت فیبر شیشه ای برای نگه داری ذرات جاذب استفاده می شود که این ذرات عبور جریان های بالا را امکان پذیر می سازند.

دیسک ها در قطرهای مختلف بین ۴ تا ۹۰ میلی متر در دسترس هستند. دیسک هایی با قطر ۴۷ میلی متر جزء پر استفاده ترین نوع دیسک ها هستند. به علت فضای خالی کم، سطح مقطع بالا و اندازه کوچک ذرات، توزیع آنالیت ها در دیسک ها بهتر از کارتریج ها انجام می شود. بنابراین جرم کمتری از ماده جاذب برای حجم مشابه ای از نمونه لازم است. بنابراین دیسک ها به حجم کمتری از حلال هم در مرحله آماده سازی و هم در مرحله شویش نیاز دارند. بعلاوه فشار برگشتی پایین دیسکها امکان استفاده از آنها در سرعت جریان های بالا را فراهم می سازد و سطح گسترده دیسک ها احتمال گرفتگی را به حداقل می رساند. همچنین تکنیک های جدید نشان دادن فاز جاذب در داخل دیسک از ایجاد کانال در آن جلوگیری می کند و انتقال جرم را بهبود می بخشد.

یکی از معایب استفاده از دیسک ها کاهش حجم حد است (حجم حد بیشترین حجم عبوری نمونه از روی دیسک است بدون اینکه آنالیت مورد نظر از دیسک خارج شود). همچنین ظرفیت دیسک کمتر از کارتریج است بنابراین برای نمونه های حقیقی (همانند آب رودخانه یا دریا دارای مقادیر زیاد مواد آلی طبیعی) گونه های فلزی بطور کامل و کمی بازداري نمی شوند. دیسک ها برای آنالیت هایی توصیه می شوند که برهم کنش قوی با فاز جاذب داشته باشند.

۲-۱-۵- مزایای SPE

استخراج های مایع - مایع برای پیش تغلیظ عناصر در غلظت های بسیار پایین معمولاً وقت گیر و پرمهنگ هستند. بعلاوه به کنترل شدید شرایط استخراجی همانند دما، pH و قدرت یونی نیاز است. در نتیجه امروزه روش SPE جایگزین روش های کلاسیک استخراج مایع- مایع شده است. این تکنیک به علت کاستن مصرف حلال آلی، قیمت و زمان استخراج بسیار جالب است[۶۴]. همچنین رسیدن به درصد های بازیافت و فاکتورهای تغلیظ بالا در این روش امکان پذیر می باشد[۶۵]. SPE می تواند

بطور بر- خط به تکنیکهای تجزیه ای همانند کروماتوگرافی مایع، اسپکترومتری جذب اتمی و یا اسپکترومتری پلاسمای جفت شده القایی (ICP) متصل شود. کاربردهای SPE به علت وجود جاذب های جامد متعدد وسیع تر از روش LLE هستند. مزایای SPE در قسمت ذیل آورده شده است.

۲-۱-۵-۱- پیش تغلیظ

چون در روش LLE از حجم های بالای حلال آلی استفاده می شود، لذا فاکتور های پیش تغلیظ در این روش پایین است. فرآیند SPE امکان پیش تغلیظ همزمان عناصر با غلظت کم همراه با حذف مزاحمت های بافتی را فراهم می سازد و مصرف حلالهای آلی سمی و آلاینده محیط زیست در این روش به حداقل می رسد. تغلیظ بالای آنالیت استخراج شده به سادگی از طریق شستن ترکیبات جذب شده با حجمی بسیار کمتر از حجم نمونه حاصل می شود. بنابراین دسترسی به فاکتور تغلیظ در حد هزار امکان پذیر می شود.

۲-۱-۵-۲- نگه داری و ذخیره سازی گونه ها

با استفاده از SPE می توان آنالیت های مورد نظر را در محل نمونه برداری بر روی فاز جامد جذب نمود، سپس نمونه های ذخیره شده را جهت آنالیز به آزمایشگاه منتقل نموده و یا برای مدت چند روز گونه های فلزی را نگهداری کرد [۶۷-۶۶، ۶۲-۶۰]. این کاربرد SPE برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم عناصر بسیار حائز اهمیت است. زیرا انتقال مستقیم نمونه به آزمایشگاه و نگهداری آن تا زمان آنالیز مشکلاتی را به همراه خواهد داشت از جمله اینکه ممکن است آنالیت در طی این زمان دستخوش تغییراتی شود. بعلاوه فضای اشغال شده توسط جاذب های جامد بسیار کم است و از نگهداری ظروف حجیم اجتناب می شود.

۲-۱-۵-۳- گزینش پذیری بالا

گاهی اوقات SPE استخراج گزینش پذیر و پیش تغلیظ یک عنصر خاص را امکان پذیر می سازد. به عنوان مثال در هنگام آشکار سازی اسپکترومتری فلزات سنگین درآبه‌های سطحی باید فلزات غیر سمی همانند آهن و روی حذف شوند در صورتی که این عناصر در غلظت های بالایی در این آب ها وجود دارند [۶۸]. همچنین ممکن است بعضی از گونه های یک فلز بر روی فاز جامد بازداري شده و سایر گونه های آن عبور کنند، در نتیجه گونه شناسی با استفاده از SPE میسر می شود [۶۹]. بعلاوه از این گزینش پذیری بالا می توان در جهت حذف ترکیبات مزاحم در تعیین فلزات (همانند ترکیبات چربی در نمونه های بیولوژیکی) استفاده نمود [۷۰].

۲-۱-۵-۴- اتوماسیون و امکان اتصال بر-خط به تکنیک های تجزیه ای

SPE می تواند به آسانی بصورت خودکار درآید و اخیرا سیستم های خودکار شده متعددی به صورت تجاری ارائه شده اند.

علاوه بر این، SPE می تواند بصورت بر-خط به تکنیک های تجزیه ای متصل شود. در روش بر-خط از دستکاری کردن نمونه در بین مراحل پیش تغلیظ و آنالیز ممانعت به عمل می آید. در نتیجه خطر از دست دادن آنالیت و آلوده شدن نمونه به حداقل رسیده و تکرار پذیری بالا میسر می شود. در سیستم های بر-خط چون تمام حجم آنالیز می شود، لذا حجم نمونه مورد نیاز برای SPE کاهش می یابد. با وجود این برای نمونه های پیچیده، سیستم های بر-خط SPE ترجیح داده می شوند. زیرا انعطاف پذیری این روش بالا بوده و امکان آنالیز نمونه استخراج شده با روش های مختلف آنالیزی وجود دارد [۷۱].

۲-۱-۶- اتصال بر- خط به اسپکترومتری جذب اتمی

اولسن و همکارانش [۷۲] و فانگ و همکارانش [۷۳، ۷۴] برای اولین بار سیستم پیش تغلیظ تزریق جریان بر- خط متصل به اسپکترومتری جذب اتمی شعله (F-AAS) را گزارش کردند. آن ها از میکروستون های پر شده با مبادله کننده کاتیونی استفاده کردند. بعدها این محققین همین سیستم را به دستگاه ET-AAS متصل کردند [۷۱]. از آن به بعد مقالات متعددی در زمینه پیش تغلیظ بر- خط با اسپکترومتری جذب اتمی با سیستمهای تجزیه ای تزریق در جریان^{۶۷} گزارش شده است. جاذب هایی که در سیستم پیش تغلیظ تزریق پیوسته استفاده می شوند باید آنالیتها را سریعاً جذب کرده و به دنبال آن فرایند و جذبشان نیز سریع باشد. به علاوه گزینش پذیری جاذب ها باید به اندازه کافی بالا باشد. در عمل جاذب $C_{18} - Silica$ یکی از پر استفاده ترین جاذب های مورد استفاده در این سیستم است. معمولاً برای شستشو از حلال های آلی (همانند متانول) استفاده می شود. همچنین برای بالا بردن کارایی بازداري فلزات، عوامل کمپلکس دهنده به محلول نمونه اضافه می شوند. در این سیستم ها مبنای انتخاب عوامل کمپلکس دهنده واکنش سریع آنها با فلزات است.

⁶⁷ - Flow injection analysis

۲-۲- آنالیز با تزریق در جریان (FIA)

در چندین سال گذشته یکی از پیشرفتهای مهم در شیمی تجزیه که تحول زیادی در تجزیه مواد مختلف ایجاد کرده است، ابداع سیستمهای تجزیه خود کار بوده است. این سیستمها که قادرند نتایج تجزیه ای زیادی را با کمترین دخالت نیروی انسانی فراهم آورند در ابتدا برای استفاده در آزمایشگاههای تشخیص طبی طراحی شدند در این آزمایشگاهها باید تعداد بسیار زیاد تجزیه با قیمت ارزان انجام شود در واقع دو عامل کثرت تعداد نمونه و نیاز به کاهش هزینه، سبب تکمیل و پیشرفت تدریجی روشهای تجزیه خودکار شدند. امروزه دستگاههای تجزیه خودکار، کاربردهای زیادی در زمینه های مختلف پیدا کرده اند. در کنترل کیفی فرآیندهای صنعتی و برای اندازه گیری روزمره انواع مختلفی از ذرات و گونه های شیمیایی موجود در هوا، خاک و محصولات دارویی و کشاورزی از روشهای تجزیه خودکار استفاده می شود [۷۵].

روش تجزیه ای تزریق در جریان یکی از انواع روشهای تجزیه خودکار می باشد که در سالهای اخیر مقالات مختلفی در این باره به چاپ رسیده است. در اینجا سعی شده است توضیحات مختصری برای آشنایی کلی با این روش ارائه شود.

۲-۲-۱- تاریخچه

روش تجزیه ای تزریق در جریان برای اولین بار در سال ۱۹۷۵ توسط روزیکا و هانسن و با انتشار مقاله ای معرفی شد [۷۶]، این روش از روشهای آنالیز جریانی قطعه قطعه^{۶۸} که در سالهای ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰ رایج شده بودند، منتج شد. در سیستمهای جریانی قطعه قطعه، نمونه ها بوسیله جریان یک محلول حاوی حبابهای حاوی هوا تا آشکار ساز حمل می شوند. در این سیستمها حبابهای هوا دو نقش مهم دارند: اول اینکه وجود حبابها، مانع از آلودگی جانبی نمونه ها می شوند و دیگر اینکه حبابها از پخش نمونه ها جلوگیری می کنند. طراحان سیستم تزریق در جریان نشان دادند که در صورتیکه

⁶⁸ - Segmented continuous analysis

یک سیستم از این نوع به خوبی طراحی شود، بدون استفاده از حباب نیز، دو مزیت فوق به دست می آید. علاوه بر این، عدم استفاده از حباب هوا مزایای دیگری نیز برای این روش ایجاد می کند، از جمله این مزایا می توان به چند مورد زیر اشاره کرد:

الف- سرعت تجزیه بیشتر (تا ۱۰۰ نمونه در ساعت)

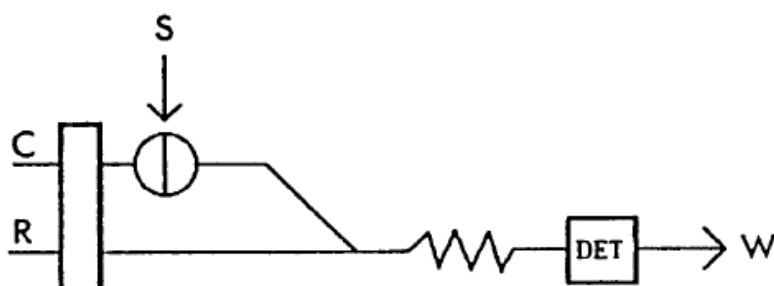
ب- ساده و انعطاف پذیر بودن قسمتهای سیستم (به جز قسمت تزریق نمونه)

ج- اختلاط تکرار پذیر نمونه و واکنشگر (به دلیل عدم حضور هوا) [۷۵].

۲-۲-۲- دستگاهوری^{۶۹}

طرحی از یک سیستم بسیار ساده تجزیه ای تزریق در جریان در شکل (۲-۳) نشان داده شده

است.



شکل (۲-۳) - طرح کلی یک سیستم FIA ، C: حامل ، R : واکنشگر ، S : نمونه ، DET : آشکار ساز ، W: پساب

در اینجا نمونه از طریق یک سیستم تزریق، به سیال غیر واکنشگر که نقش حامل را دارد، وارد می شود. معمولاً حامل ممکن است محلول بافر، محلولی از یک نمک و یا آب باشد. توده نمونه درون لوله حرکت کرده و در محل لوله T شکل (ناحیه اختلاط) با محلول واکنشگر، که از طریق لوله دیگری و توسط یک پمپ (معمولاً پمپ پرستالتیک^{۷۰}) به طرف ناحیه اختلاط^{۷۱} انتقال می یابد، ترکیب

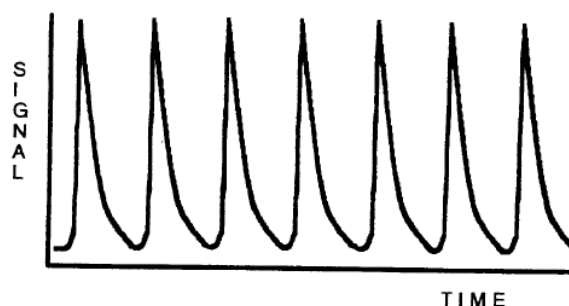
⁶⁹ - Instrumentation

⁷⁰ - Peristaltic pump

⁷¹ - Mixing coil

می‌شود. مخلوط نمونه و واکنشگر از درون لوله مارپیچی مخلوط کننده گذشته و به آشکارساز می‌رسد، تا علامت خاص مربوط به واکنش بین نمونه و واکنشگر ثبت گردد. در مدت عبور نمونه و واکنشگر از مارپیچ مخلوط کننده توده نمونه به تدریج به درون سیال واکنشگر نفوذ کرده و در ضمن این عمل واکنش مورد نظر انجام می‌گیرد و نتیجه حاصل در آشکارساز مشخص می‌شود. محلول پس از عبور از آشکارساز به طرف فاضلاب هدایت می‌شود [۷۷].

همچنان که در بخش (۲-۲-۱) بیان شد یکی از مزایای FIA تکرارپذیری بالای این سیستم تجزیه‌ای است. شکل (۲-۴) پاسخ یک آشکارساز نوعی را در یک سیستم FIA، برای یک محلول رنگی که به صورت تکرار پذیر به سیستم تزریق شده نشان می‌دهد. از روی این شکل تکرار پذیری بسیار عالی سیستمهای FIA به خوبی مشخص است [۷۷].



شکل (۲-۴) - پاسخ یک آشکارساز نوعی به محلول رنگی که به طور متوالی به سیستم تزریق شده است

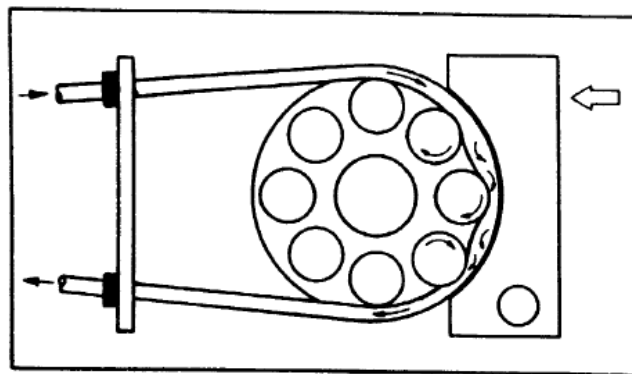
۲-۲-۳- اجزای اساسی در سیستم FIA

در این قسمت اجزای متفاوت بکار رفته در یک سیستم معمولی FIA را معرفی می‌کنیم.

۲-۳-۱- وسایل انتقال دهنده نمونه و واکنشگرها

انتقال محلول در سیستم تجزیه‌ای تزریق در جریان، دارای اهمیت زیادی است. محلولها باید در یک سرعت جریان ثابت و با کمترین ضربان، در سیستم جریان یابند. روش‌های گوناگونی برای انتقال

محلولها در سیستمهای جریانی وجود دارند. استفاده از پمپ پرستالتیک معمولی ترین روش انتقال نمونه و واکنشگرها در این سیستم ها می باشد. پمپ پرستالتیک، وسیله‌ای است که با غلطکهای خود سیال را در داخل لوله‌های پلاستیکی فشرده و به جلو می‌راند. اساس کاریک پمپ پرستالتیک در شکل (۲-۵) نشان داده شده است. همان طوریکه در شکل دیده می‌شود، در هر لحظه حداقل سه غلطک با لوله‌ها در تماس بوده و فشار ناشی از آنها می‌تواند جریان پیوسته‌ای از سیالها را درون لوله‌ها ایجاد کند



شکل (۲-۵) - نمایش اثر متقابل غلطکهای پمپ پرستالتیک و لوله های آن

پمپ های جدید معمولاً ۸ تا ۱۰ غلطک دارند که در یک آرایش دایره‌ای قرار گرفته‌اند و هر لحظه نیمی از غلطکها با لوله‌ها در تماس هستند، این امر باعث می‌شود که جریان ایجاد شده در داخل لوله‌ها تقریباً فاقد ضربان باشد. سرعت جریان محلولها را می‌توان با تنظیم سرعت موتور و انتخاب قطر داخلی لوله‌ها کنترل کرد امروز لوله‌هایی با قطرهای داخلی متنوع از ۰/۲۵-۴ میلی‌متر در دسترس هستند که امکان ایجاد جریانهایی از ۰/۰۰۵-۴۰ میلی‌لیتر بر دقیقه را فراهم می‌کنند، در پمپ‌های پرستالتیک معمولاً غلطکها دارای طول کافی هستند و می‌توانند به طور همزمان در چندین لوله جریان ایجاد کنند.

لوله‌های مورد استفاده در پمپ پرستالتیک از جنس‌های مختلفی ساخته می‌شوند. معمولاً لوله‌ها از جنس پلی وینیل کلراید، سیلیکون و دیگر مواد پلاستیکی ساخته می‌شوند. نوع لوله مورد استفاده

با توجه به سیال جاری باید انتخاب شود. برای سیالهای آبی و الکلی، می‌توان از لوله‌های پلی وینیل کلراید^{۷۲} استفاده کرد ولی برای حلالهای خیلی اسیدی و یا قلیایی و همچنین محلولهای آلی، باید از لوله‌های مخصوص استفاده کرد[۷۵].

۲-۲-۳-۲- مارپیچ واکنش^{۷۳}

همچنان که در شکل (۲-۳) نشان داده شده است، در اغلب سیستمهای تزریق در جریان، یک لوله مارپیچی وجود دارد که به مارپیچ مخلوط کننده یا مارپیچ واکنش معروف است و هدف از آن، افزایش اختلاط شعاعی نمونه و واکنشگر با همدیگر می‌باشد تا علامت ایجاد شده از این اختلاط بزرگتر و مشخص‌تر باشد[۷۵].

۲-۲-۳-۳- سیستمهای تزریق نمونه^{۷۴}

سیستمهای تزریق نمونه در روشهای تجزیه‌ای تزریق در جریان، مشابه سیستمهای تزریقی کروماتوگرافی مایع به خصوص HPLC می‌باشند. برای یک تجزیه موفق لازم است که محلول نمونه با سرعت و به صورت یک توده واحد از مایع تزریق شده و در هنگام تزریق در جریان حاصل اغتشاش ایجاد نکند، به همین دلیل مطمئن‌ترین راه تزریق نمونه در جریان پیوسته استفاده از شیر تزریق چرخان^{۷۵} و مدار نمونه برداری^{۷۶} است. شکل ساده‌ای از یک سیستم تزریق شش قسمتی در شکل (۲-۶) نشان داده شده است. در این شکل، دو مرحله پر شدن مدار نمونه برداری و سپس تزریق نمونه مشخص شده است. حجم مدار نمونه برداری بسته به حجم تزریق قابل تغییر است و معمولاً در محدوده ۲۰۰-۵ میکرو لیتر قرار دارد[۷۵].

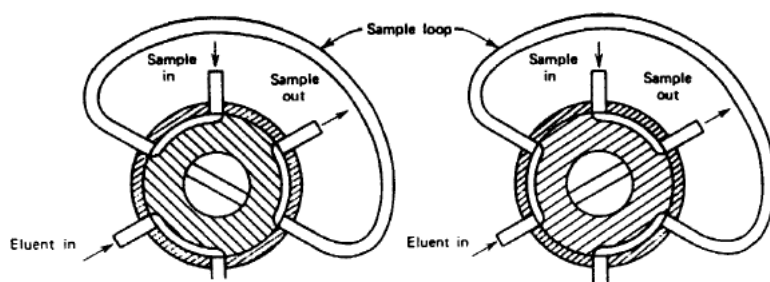
⁷² - Poly vinyl chloride

⁷³ - Reaction coil

⁷⁴ - Injectors

⁷⁵ - Rotatory injection valve.

⁷⁶ - Sampling loop



شکل (۶-۲) - سیستم تزریق شش قسمتی [۷۷]

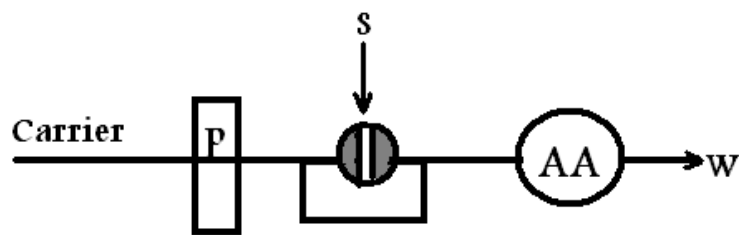
۲-۲-۴- آشکار سازها^{۷۷}

آشکار سازهایی که در سیستم‌های تزریق جریانی استفاده می‌شوند، مشابه آشکار سازهای HPLC می‌باشند. انواع آشکار سازهایی که مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارتند از : جذب و نشر اتمی، جذب ملکولی، فلوئورسانس ملکولی، روشهای الکتروشیمیایی، شکست سنجی، کدرسنجی، طیف سنجی زیرقرمز با تبدیل فوریه، طیف سنجی رامان، طیف سنجی جرمی و روشهای رنگ سنجی می‌باشند [۷۵].

۲-۲-۴- FIA وسیله‌ای برای انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه

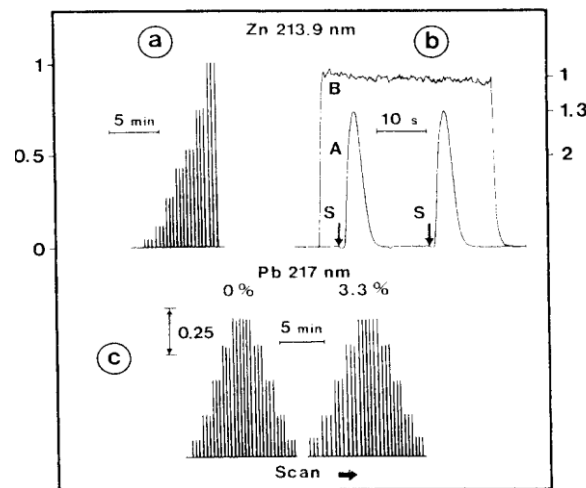
یکی از کاربردهای روش FIA استفاده از آن به منظور انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه به سمت یک آشکار ساز ویژه است. در استفاده از FIA این اطمینان وجود دارد که تمامی شرایط در چرخه اندازه‌گیری به خوبی ثابت نگه داشته می‌شود.

مثالی از کاربرد FIA در انتقال نمونه، ترکیب آن با اسپکترومتری جذب اتمی است. اسپکترومتری جذب اتمی یکی از چندین دستگاههای تجزیه‌ای است که کارایی آن در ترکیب با FIA بسیار افزایش می‌یابد. شکل (۷-۲) یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله را نشان می‌دهد.



شکل (۷-۲) - یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله

طرح نشان داده شده در شکل (۷-۲) امکان دستیابی به انتقال تکرارپذیر و مکرر نمونه را فراهم می‌کند که این امر در شکل (۸-۲) نشان داده شده است.



شکل (۸-۲) - از سیستم ساده تزریق در جریان پیوسته با آشکار ساز اسپکترومتری جذب اتمی برای تعیین یون های فلزات استفاده می‌شود. آزمایش در شرایط: سرعت جریان ۴/۹ میلی لیتر بر دقیقه و حجم تزریقی نمونه ۱۵۰ میکرو لیتر انجام شده است. a - منحنی درجه بندی فلز روی در گستره ۰/۱ - ۲/۰ میکرو گرم بر میلی لیتر b - پاسخ ثبت شده به ازای ۱/۵ میکرو گرم بر میلی لیتر روی c - منحنی درجه بندی مربوط به سرب در گستره ۲-۲ میکرو گرم بر میلی لیتر

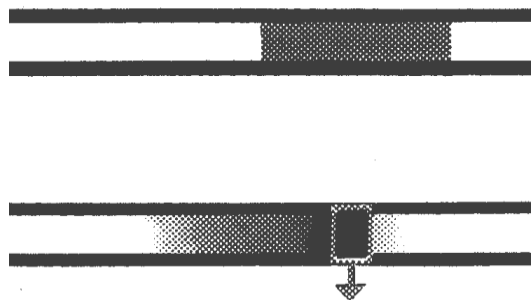
از دیگر مزایای این ترکیب روش FIA با روش جذب اتمی افزایش فرکانس نمونه برداری است. آنچه که دارای اهمیت است این است که در طی زمان لازم برای تزریق یک نمونه به روش تزریق معمولی، با روش FIA امکان تزریق دو نمونه جداگانه وجود دارد. بعلاوه همانگونه که در شکل (۸-۲) قابل مشاهده است روش FIA دقت و صحت روش را بالا می‌برد.

مزیت دیگر این روش این است که آشکارساز نیاز به مدت زمان کوتاهی برای نمایش سیگنال نمونه دارد و در بقیه‌ی زمان آشکارساز، توسط محلول حاصل تمیز می‌شود، بنابراین نسبت زمان شستشو به نمونه گذاری بسیار بالا بوده و در نتیجه امکان مسدود شدن شعله به واسطه میزان نمک بالا بسیار کاهش یافته یا به صفر می‌رسد.

یکی دیگر از کاربردهای FIA استفاده از آن برای انتقال و پیش تغلیظ نمونه به صورت بر - خط است. این هدف هنگامی قابل دستیابی است که FIA باراکتورهای ستونی مناسب همراه شود. با توجه به اینکه در این پروژه از روش FIA برای پیش تغلیظ و وارد سازی نمونه و AAS به صورت برخط استفاده شده است لذا در بخش‌های بعدی مروری بر این کاربرد FIA می‌کنیم [۷۸].

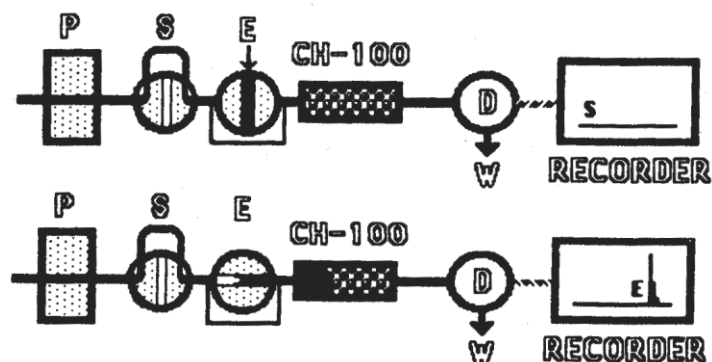
۲-۳-۵- روش پیش تغلیظ بر - خط نمونه به روش FIA

قواعد تکنیک بیش تغلیظ بوسیله روش FIA در شکل (۲-۹) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود به وسیله‌ی یک ستون کوچک پر شده غلظت آنالیت در ستون افزایش می‌یابد و سپس به وسیله‌ی حجم کوچکی از محلول شسته می‌شود. بعلاوه چگونگی ایجاد پراکندگی کمتر برای نمونه با وارد کردن مقدار نسبتاً زیاد محلول نمونه نشان داده شده است.



شکل (۲-۹) - قاعده روش پیش تغلیظ توسط FIA

این روش برای دست یابی به حساسیت در اندازه‌گیری مقادیر خیلی کم کاتیون عناصر در محلول‌های خیلی رقیق با آشکارسازی توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله استفاده می‌شود. هر چرخه نمونه‌گیری شامل دو عملیات جداگانه است: پیش‌تغلیظ و شویش.



شکل (۲-۱۰) - سیستم ساده تک کاناله با دو دریچه FIA برای پیش‌تغلیظ بر - خط مقادیر بسیار کم یونهای فلزی

ساده‌ترین روش، سیستم FIA تک کاناله که دارای دو دریچه است، می‌باشد. در ابتدا حجم زیادی از نمونه (مثلاً ۵ میلی‌لیتر) توسط دریچه‌ی (S) به درون جریان حامل تزریق می‌شود و به جلو رانده می‌شود. سپس حجمی کوچک از شوینده (همانند ۵۰ میکرولیتر از نیتریک اسید ۱ مولار) توسط دریچه‌ی دوم (E) تزریق می‌شود و آنالیتی را که در حدود ۱۰۰ برابر پیش‌تغلیظ شده است به سمت آشکارساز می‌برد. مهمترین مزیت پیش‌تغلیظ به صورت بر - خط این است که نمونه و استانداردها متحمل رفتار مشابهی از زمان تزریق تا زمان آشکارسازی می‌شوند و ستون تبادلگر یون صورت مشابه برای همه‌ی نمونه‌ها و استانداردها استفاده می‌گردد و در نتیجه هندسه‌ی جریان و واکنش‌هایی که به دنبال آن رخ می‌دهد در سیستم FIA به صورت دقیق و تکرارپذیر انجام می‌شود. در این روش جذب کمی آنالیت از محلول شرط لازم نمی‌باشد اما شستشوی پس از آن بایستی به صورت کمی انجام شود.

افراد دیگر طرح موجود در شکل (۲-۱۰) را اصطلاح کردند و سیستمی با دو پمپ پیش‌تغلیظ ارائه دادند که به طور متناوب کار می‌کنند. مزیت این طرح این است که هنگامی که یک ستون در

مرحله‌ی پیش تغلیظ است ستون دیگر در مرحله شویش است یا برعکس. همان‌گونه که چرخه‌ی عملکرد هر یک از ستون‌ها شامل مرحله بارگیری (زمانی که نمونه به درون حلقه داخلی نمونه تزریق می‌شود)، مرحله تبادل یون و مرحله شویش می‌باشد. مرحله شویش بسیار سریعتر از مرحله بارگذاری است. در نتیجه با این طرح تنها هدف دست یافتنی اصلاح فرکانس نمونه گذاری می‌باشد. نمی‌توان اصلاحاتی در مرحله شویش انجام داد زیرا مراحل تعیین کننده سرعت مراحل بارگیری و تبادل یون است [۷۹].

۲-۳- طیف جذب اتمی

۲-۳-۱- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی

تجزیه ی مقادیر کم با پیشرفت علم و تکنولوژی روز به روز اهمیت بیشتری پیدا کرده و روش ها و دستگاه های ویژه ای را برای تجزیه ی سریع و حساستر غلظت های پایین فلزات در محلول های آبی می طلبد. روش جذب اتمی با شعله و یا کوره گرافیتی یکی از این تکنیک ها بوده و می تواند برای تجزیه ی حدود ۷۰ عنصر با دقت و حساسیت عالی و انحراف استاندارد بهتر از ۱٪ به کار رود. تاریخچه ی طیف سنجی نوری به سال ۱۶۷۲ بر می گردد. در آن زمان نیوتن مشاهده نمود وقتی که نور خورشید از داخل منشور عبور می کند به رنگ های گوناگونی تجزیه می گردد. در سال های ۱۸۰۲ و ۱۸۱۷ به ترتیب ولاستون^{۷۸} و فرانیهوفر^{۷۹} خطوط جذبی سیاهی را در طیف خورشید مشاهده کردند. اصول بنیادی طیف های جذب اتمی توسط بونزن^{۸۰} و کیرشهف^{۸۱} در سال ۱۸۶۰ توصیف گردید. در طی نیمه ی اول قرن بیستم روش های جذب به طور گسترده ای توسط ستاره شناسان برای مطالعه ی فلزات در ستاره ها به کار گرفته شد. کاربرد واقعی جذب اتمی برای تجزیه ی شیمیایی اولین بار در سال ۱۹۵۵ توسط والش^{۸۲}، آلکیمید^{۸۳}، میلالتز^{۸۴} انجام گرفت. والش طرح جذب اتمی را در سال ۱۹۵۳ ارائه داد و این دستگاه به صورت تجاری در سال ۱۹۵۹ وارد بازار شد [۸۰].

۲-۳-۲- دستگاهوری جذب اتمی

اجزای سازنده ی دستگاههای اسپکتروسکوپی جذب اتمی عبارتند از :

۱. منبع تابش

۲. نگهدارنده ی نمونه

78 - Welaston
79 - Fraunhofer
80 - Bunsen
81 - Kirchoff
82 - Walsh
83 - Alkemade
84 - Milatz

۳. طول موج گزین

۴. آشکار ساز

۵. تقویت کننده

۶. پردازشگر علامت

۲-۳-۳- منابع تابش اولیه

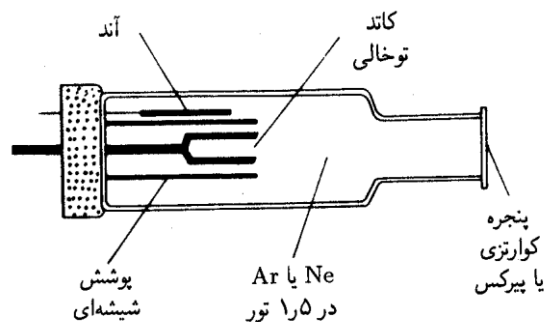
متداولترین منابع تابش مقدماتی مورد استفاده لامپ کاتدی توخالی^{۸۵} (HCL) و لامپ تخلیه بدون الکتروود (EDL)^{۸۶} هستند. هر دو این لامپ ها بر اساس تخلیه در فشار پایین می باشند. لامپ های کاتدی تو خالی (HCLs) متداولترین منبع برای اندازه گیری های جذب اتمی، است. تصویر این لامپ در شکل (۲-۱۱) نشان داده شده است. این لامپ متشکل از یک لوله شیشه ای با دیواره ی ضخیم است که در یک سر آن پنجره ای شفاف تعبیه شده است. دو سیم تنگستن در داخل سر دیگر لوله لحیم شده اند. یکی از این سیم ها به عنوان آند عمل می کند. به انتهای سیم دیگر یک استوانه ی تو خالی فلزی وصل شده است. این استوانه به عنوان کاتد عمل کرده و از جنس فلزی است که طیف آن مورد نظر است و یا برای نگهداری لایه ای از این فلز عمل می کند. لوله با گاز خالص نئون و یا آرگون پر می شود. یونش گاز بی اثر هنگامی اتفاق می افتد که پتانسیلی به بزرگی ۳۰۰ ولت بین دو الکتروود اعمال و جریانی در حدود ۱۵-۵ میلی آمپر در اثر مهاجرت یونها و الکترونها تولید شود. اگر پتانسیل به اندازه ی کافی بزرگ باشد، کاتیون های گازی انرژی جنبشی کافی برای کندن بعضی از اتم های فلزی از سطح کاتد را کسب و یک ابر اتمی تولید می کنند. این فرایند را بیرون اندازی^{۸۷} می نامند. بخشی از اتم های فلزی بیرون انداخته شده در حالت های برانگیخته اند و بنابراین تابش ویژه

^{۸۵} - Hollow Cathod Lamp(HCL)

^{۸۶} - Electrodeless Discharge Lamp

^{۸۷} - Sputtering

ی خود را هم چنان که به حالت پایه بر می گردند نشر می کنند. در نهایت اتم های فلزی مجدداً به سطح کاتد یا دیواره های شیشه ای لوله نفوذ می کنند و ته نشین می شوند [۸۱].



شکل (۱۱-۲) - سطح مقطع شمایی یک لامپ کاتدی تو خالی [۸۱]

۲-۳-۴- اتم سازها در جذب اتمی

در یک تجزیه اتمی عناصر موجود در نمونه باید به صورت ذرات اتمی و خنثی کاهیده شده و تبخیر گردند و به طریقی در مسیر پرتو تابش پاشیده شوند که تعداد اتم ها به نحو تکرار پذیری متناسب با غلظت آنها در نمونه باشد. انواع اتم سازها در جدول (۱-۲) فهرست شده است. از بین اتم سازهای ذکر شده در این جدول، اتم سازهای شعله ای به دلیل کاربرد در اینجا توضیح داده می شود [۸۱].

جدول (۱-۲) - انواع اتم سازهای به کار گرفته شده برای اسپکتروفتومتری اتمی

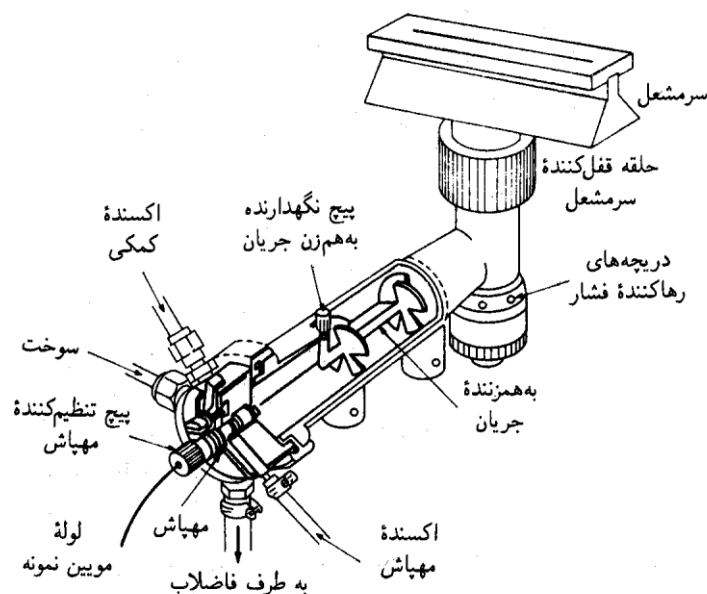
نوع اتم ساز	دمای اتم سازی نوعی ($\dot{C}$)
شعله	۱۷۰۰ تا ۳۱۵۰
تبخیر الکترو گرمایی	۱۲۰۰ تا ۳۰۰۰
پلاسمای جفت شده ی القایی	۴۰۰۰ تا ۶۰۰۰
پلاسمای آرگون با جریان مستقیم	۴۰۰۰ تا ۶۰۰۰
پلاسمای آرگون القایی ریز موج	۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰
پلاسمای تخلیه ای افروزشی	نا گرمایی
قوس الکتریکی	۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰
جرقه ی الکتریکی	۴۰۰۰

۲-۳-۴-۱- اتم سازهای شعله ای

اتم سازهای شعله ای در اسپکتروفتومتری جذب اتمی، فلوئورسانی و نشری به کار گرفته می شوند. از نظر رفتار تکرارپذیری، به نظر میرسد که اتم سازی با شعله بر روش هایی مانند تبخیر الکتروگرمایی، قوس الکتریکی، جرقه الکتریکی و ... به استثنای پلاسمای جفت شده القایی برتری دارد. از نظر کارایی نمونه برداری و بنابراین حساسیت، سایر روش های اتم سازی خیلی بهترند. علت این عیب روش های شعله ای کوتاه بودن زمان توقف اتم های آزاد در مسیر جذب بوده در نتیجه موجب بازده پایین سیستم مشعل - مه پاش می شود. عامل دیگر رقیق سازی اتم های آن با گازهای احتراقی می باشد.

در جذب اتمی بیشتر، از دو نوع مشعل تمام مصرف کن و پیش مخلوط کن استفاده می شود. در مشعل تمام مصرف کن محلول نمونه، سوخت و اکسیدان از داخل کانال های جدا انتقال داده می شود. سپس در دهانه پایه مشعل شعله با یکدیگر مخلوط می شوند. در مشعل پیش مخلوط کن نمونه به داخل یک محفظه بزرگ به وسیله جریانی از اکسنده مکیده می شود (اثر برنولی)^{۸۸} سپس مه رقیق نمونه، اکسنده و سوخت مخلوط می شوند و سپس به طرف دهانه مشعل رانده می شوند. مشعل های پیش مخلوط کن، مشعل هایی با جریان آرام، شعله ای نسبتاً بی صدا و با طول مسیر بلند فراهم می کنند. این خواص سبب بهتر شدن حساسیت و تکرار پذیری می شوند. در این نوع مشعل محفظه پیش مخلوط کن حاوی مخلوطی از گازهای منفجره است. که اگر سرعت های جریان کافی نباشند، ممکن است با پس زدن شعله مشتعل شود. به همین دلیل سیستم به دریچه رها کننده ی فشار مجهز شده است. در عمل به دلیل حساسیت و تکرار پذیری بالا و مسدود شدن کمتر دهانه شعله و غیره مشتعل پیش مخلوط کن بر مشعل تمام مصرف کن ترجیح داده می شود [۸۱].

تصویر یک مشعل پیش مخلوط کن در شکل (۲-۱۲) نشان داده شده است [۸۱].



شکل (۲-۱۲) - تصویر یک مشعل پیش مخلوط کن [۸۱]

۲-۳-۴-۲- مه پاش

تشکیل اتم های آزاد در شعله و پلاسما به خصوصیات سیستم انتقال دهنده مه پاش - اتمی کننده وابسته است. نوع مه پاش استفاده شده بر روی بازده مه پاشی، حلال زدایی و تبخیر تاثیر می گذارد. در اینجا متداول ترین انواع مه پاش های مورد استفاده در اسپکترومتری اتمی ذکر شده و به جهت کاربرد وسیع مه پاش های بادی این نوع مه پاش ها توضیح داده می شوند [۸۱].

۱- مه پاش های بادی^{۸۹}

۲- مه پاش متخلخل^{۹۰}

۳- مه پاش مافوق صوت^{۹۱}

۴- مه پاش برای مواد جامد معلق زیاد^{۹۲}

۵- مه پاش مولد قطرات مجزا^{۹۳}

^{۸۹} - Pneumatic Nebulizer

^{۹۰}- Frit Nebulizer

^{۹۱}- Ultrasonic Nebulizer

^{۹۲}- High Solid Nebulizer

^{۹۳}- Isolated Droplet Generator Nebulizer

۲-۳-۴-۳- مه پاش بادی

متداولترین مه پاش ها، مه پاش بادی است . این مه پاش ها به دو صورت مه پاش های بادی متحدالمرکز^{۹۴} و مه پاش های بادی عمومی^{۹۵} وجود دارند. در این مه پاش ها یک جریان متراکم گاز (اکسیدان) ، محلول را به صورت مه یا افشانه در می آورد[۸۱].

سرعت و راندمان مه پاشی به پارامترهای زیر وابسته است :

۱. میزان افت فشار در طول لوله های موئینه نمونه
۲. قطر لوله موئینه (سرعت مکش با عکس توان چهارم قطر لوله ی موئینه ارتباط دارد .)
۳. ویسکوزیته محلول (اثر معکوس)

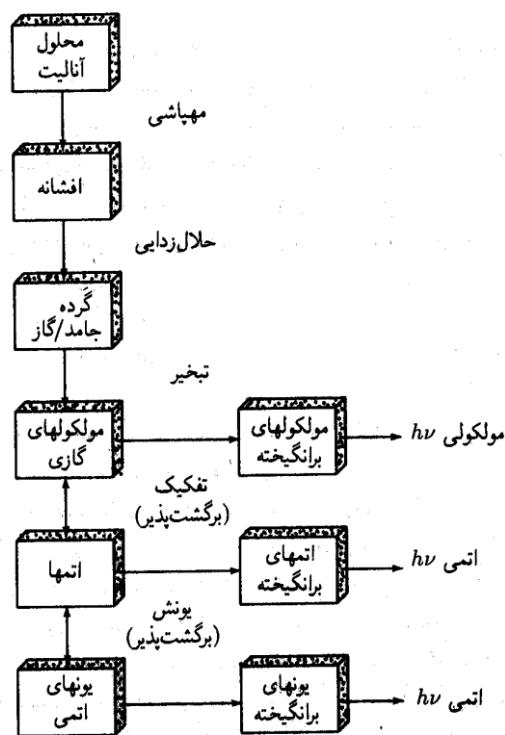
۲-۳-۵- فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه های اتمی

فرآیندهای لازم برای تبدیل محلول نمونه به بخار اتمی با وارد کردن پیوسته نمونه به اتم ساز ، در شکل (۲-۱۴) نشان داده شده است .

همانطور که مشاهده می شود سیستم وارد کننده نمونه ، نمونه را به صورت افشانه ای با قطرات بسیار ریز به محیط شعله وارد می کند. چنین فرآیندی به اصطلاح مه پاشی نامیده می شود. دمای بالای شعله باعث تبخیر حلال و سپس تبخیر آئروسول خشک باقیمانده می شود. هنگامی که اتم های آزاد شکل می گیرند می توانند توسط برخورد با تابش برانگیخته شوند تا خطوط طیفی حاصل شود و با اینکه با تشکیل اتم های آزاد این اتم ها در معرض تابش منبع برانگیخته شده و باعث کاهش در شدت تابش منبع می شوند[۸۱] .

⁹⁴ - Concentric Pneumatic Nebulizer

⁹⁵ - Angular or Cross Flow Pnumatic Nebulizer



شکل (۲-۱۳) - فرایندهای انجام شده طی اتمسازی

۲-۳-۶- اصول اندازه گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی

فرآیند تجزیه ای در اسپکتروسکوپی جذب اتمی شامل تبدیل مولکول ها با یون ها به اتم های

آزاد و سپس اندازه گیری میزان جذب تابش به وسیله این اتم های آزاد می باشد .

بر اساس رابطه ی (۱-۱) جذب در اتم ها از قانون بیر پیروی می کند :

$$I_1 = I_0 e^{-a \cdot b \cdot c}$$

در این رابطه I_1 مقدار نور خارج شده از یک محلول، I_0 شدت نور وارد شده به محلول a ضریب

جذب، b طول مسیر نور، C غلظت محلول می باشند.

اگر چه اصول پایه ای قانون بیر - لامبرت در اسپکتروسکوپی جذب اتمی به کار برده می شود، در

عمل به کار بردن این رابطه به صورتی که هست برای اندازه گیری غلظت آنالیت، امکانپذیر

نمی باشند. این بدان جهت است که در اسپکتروسکوپی مولکولی محلول های مورد تجزیه یکنواخت

بوده و غلظت مولکولی در تمام طول مسیر جذب نور ثابت می باشد. لیکن در یک سیستم از اتم های

آزاد، غلظت اتم های آزاد در طول مسیر جذب نور ثابت نمی ماند. به این دلیل قانون بیر – لامبرت را نمی توان مستقیماً برای تعیین غلظت اتم های آزاد از محلول نمونه به کار برد. تعداد اتم ها در مسیر نور در حالت تعادل ترمودینامیکی با محلول نمونه و با محصولات احتراق می باشد. این تعداد اتم های آزاد، به غلظت فلزی که در نمونه تعیین می شود، بستگی دارد. بنابراین می توان یک منحنی استاندارد که میزان جذب را به غلظت ارتباط می دهد رسم کرد. در درجه حرارت هایی که معمولاً در اتم کننده های شعله ای با آن مواجه هستیم، قسمت اعظم اتم های آزاد در حالت پایه به سر می برند. حتی اگر تعداد اتم های برانگیخته شدیداً افزایش یابد، تعداد کل اتم های غیر برانگیخته تقریباً به طور غیر قابل محسوسی تغییر می کند. برای یک مجموعه داده شده از اتم ها، حالت پایه پرجمعیت ترین حالت بوده و در محدوده خطای تجربی مستقل از درجه حرارت می باشد. همچنین هیچ عاملی که ارتباط طول موج جذب را به جذب کل نشان دهد، وجود ندارد. برخلاف نشر، مقدار کل جذب مستقل از طول موج جذب می باشد. [۸۲].

فصل سوم

تجربی

پیش تغلیظ و اندازه گیری پیوسته مقادیر بسیار کم کادمیوم به روش جذب اتمی

با توجه به اینکه کادمیوم عنصری سمی است و حتی در مقادیر بسیار کم آن هم ایجاد سمیت می نماید اندازه گیری دقیق و صحیح آن در نمونه های مختلف محیطی از اهمیت زیادی برخوردار است. در این پروژه یک روش بسیار حساس برای اندازه گیری کادمیوم بر اساس پیش تغلیظ جریان پیوسته و اسپکترومتری جذب اتمی ارائه خواهد شد.

۳-۱- مواد شیمیایی و محلول های مورد استفاده و طرز تهیه ی آنها

جدول (۳-۱) - مواد شیمیایی مورد نیاز در تهیه محلولها و مواد استفاده شده

ماده	فرمول	شرکت
کادمیوم نیترات سه آبه	$Cd(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	مرک
نیتریک اسید	HNO_3	مرک
دی پتاسیم هیدروژن فسفات	$K_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	مرک
سدیم دی هیدروژن فسفات	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	مرک
۲ - هیدروکسی نفتالدهید	$C_8H_{11}O_2$	مرک
دی اتیلن تری آمین	$C_4H_{13}N_3$	مرک
پلی استیرن کلرو متیله	C_9H_9Cl	مرک
دی اکسان	C_4H_8O	مرک
متانول	CH_3OH	مرک

در تهیه ی تمام محلول ها از آب دو بار تقطیر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه ای استفاده شد.

محلول کادمیوم با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از انحلال ۰/۲۷۴۸ گرم از نمک کادمیوم (II) نیترات سه آبه ۹۹/۰ درصد در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول های با غلظت کمتر در هر روز از محلول غلیظ تهیه می شد.

محلول نیتریک اسید ۱/۰ مولار از انحلال ۷/۰ میلی لیتر نیتریک اسید غلیظ در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

محلول بافر با $\text{pH}=7/0$ از اختلاط حجم های معین از محلول های $1/15$ مولار سدیم دی هیدروژن فسفات و $1/15$ مولار دی پتاسیم هیدروژن فسفات و تنظیم pH محلول به کمک pH متر تهیه شد.

۳-۲- تهیه لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین

لیگاند طبق روش ذکر شده در مراجع [۸۳-۸۴] تهیه شد. $17/2$ گرم ($0/1$ مول) ۲- هیدروکسی نفتالدهید در $75/0$ میلی لیتر متانول حل شده و قطره قطره به محلول حاوی $5/15$ گرم ($0/50$ مول) دی اتیلن تری آمین حل شده در $25/0$ میلی لیتر متانول در یک بالن رفلاکس $250/0$ میلی لیتری اضافه گردید. سپس مخلوط واکنش به مدت یک ساعت رفلاکس گردید. بعد از کاهش حجم محلول به 50 میلی لیتر، اضافی حلال تحت جریان هوا تبخیر شد. در نهایت مایع ویسکوز زرد رنگ حاصل شده در شرایط خلأ خشک گردید. نتایج حاصل از طیف IR و UV-Vis به صورت زیر می باشد:

IR(KBr): $750, 845, 1045, 1145, 1215, 1280, 1460, 1583, 1635, 2885, 2950, 3450 \text{ cm}^{-1}$
UV-Vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}): 220, 247, 285, 310, 400$

۳-۳- واکنش لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی

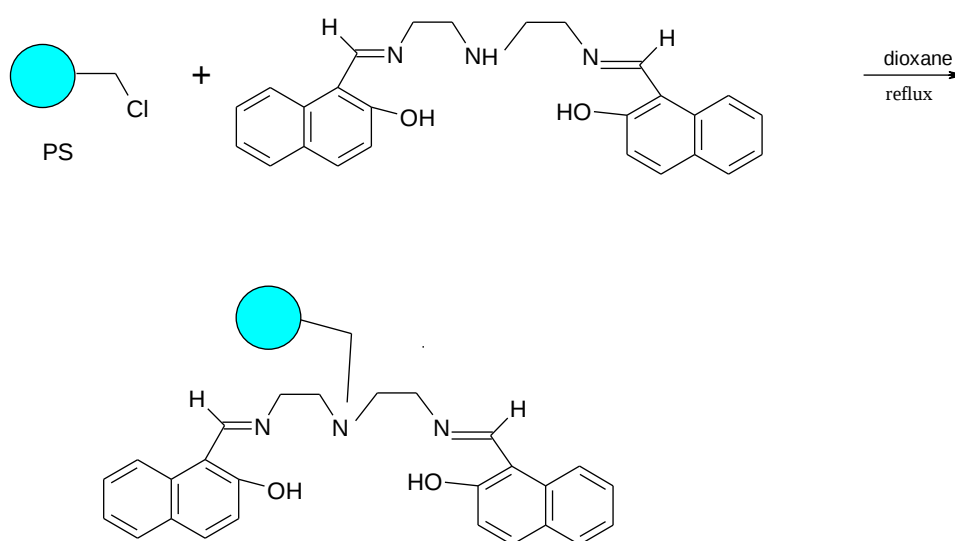
استیرن کلرو متیله

در یک بالن 100 میلی لیتری مقدار $5/0$ گرم از پلی استیرن کلرومتیله به 50 میلی لیتر دی اکسان اضافه شد. سپس مقدار $2/0$ گرم از لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت دو روز رفلاکس شد. پس از آن محتوی بالن را دکانته کرده و ابتدا چند بار با دی اکسان و سپس چندین بار با متانول شستشو داده شد و جهت خشک

کردن به مدت دو ساعت در 100°C قرار داده شد. مقدار نیتروژن بر اساس آنالیز عنصری برابر ۳/۴۵٪ بدست آمد. نتایج حاصل از طیف IR و به صورت زیر می باشد:

IR(KBr): ۳۴۲۵, ۳۰۲۵, ۲۹۱۵, ۱۶۳۵, ۱۵۸۶, ۱۴۷۷, ۱۴۵۲, ۱۴۲۶, ۱۳۴۹, ۱۲۸۰, ۱۲۱۰, ۱۱۵۰, ۱۰۷۰, ۱۰۵۰, ۹۸۵, ۹۰۵, ۸۶۵, ۸۴۵, ۷۵۰, ۶۹۷, ۵۶۳, ۴۹۰ cm^{-1}

واکنش لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی استیرن در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



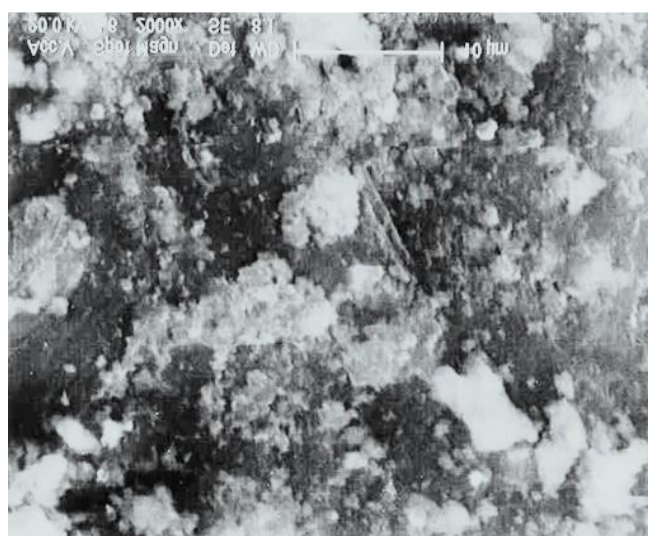
شکل (۱-۳)- واکنش لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی استیرن

به منظور تأیید اتصال لیگاند بر روی پلیمر طیف IR آن در نواحی $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. پیک مربوط به C-Cl گروه های CH_2Cl پلیمر در ناحیه ی 1264 cm^{-1} ظاهری گردد و بعد از اتصال لیگاند به پلی استیرن این پیک حذف می گردد و همچنین پیک در ناحیه 1635 cm^{-1} مربوط به پیوند ایمینی C=N- لیگاند در طیف IR پلیمر اصلاح شده با لیگاند ظاهر می شود در حالیکه این پیک در طیف IR پلیمر به تنهایی ظاهر نمی گردد. این شواهد بیانگر اتصال کمپلکس بر روی پلیمر است. تصاویر میکروسکوپ پوششی الکترونی^{۹۶} لیگاند آن در شکل (۲-۳) نشان می دهد که وجود ناهموازی سطح در پلیمر اصلاح شده در مقایسه با پلی استیرن افزایش یافته است که حاکی از اتصال لیگاند آزاد

به پلیمر می باشد. بر اساس آنالیز عنصری مقدار نیتروژن برابر ۳/۴۵٪ (۰/۸۲ میلی مول بر گرم) به دست آمده است، که نشان می دهد تنها ۵۸ درصد از کل اتم های کلر در پلیمر توسط اتم های آمین لیگاند استخلاف شده است.



(الف)



(ب)

شکل (۳-۲)- تصویر SEM: (الف) پلی استایرن کلرومتیله (ب) لیگاند متصل به پلی استایرن

۳-۴- تهیه ستون پیش تغلیظ

برای تهیه ستون پیش تغلیظ از لوله های پلی اتیلنی با قطر داخلی ۲ میلی متر استفاده شد. مقدار معینی از پلی استیرن اصلاح شده توسط لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین برای پر کردن ستون به طول ۵/۰ سانتی متر به روش خشک استفاده شد. به منظور خارج نشدن ماده پر کننده ستون دو انتهای آن توسط پشم شیشه مسدود شد. پس از پر کردن و آماده سازی ستون، ابتدا به مدت ۱ دقیقه آب دوبار تقطیر و سپس به مدت ۳۰ ثانیه نیتریک اسید ۲/۰ مولار برای شستشو عبور داده شد. مقدار اضافی اسید با عبور آب دوبار تقطیر تا نزدیک به خنثی شدن شسته شد.

۳-۵- وسایل و دستگاه های لازم

تمامی اندازه گیری ها توسط دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله ای شیمادزو AA-670 مجهز به لامپ کاتدی تو خالی کادمیوم و شعله ی هوا- استیلن انجام شد. پارامترهای دستگاهی مطابق با شرایط مطابق با جدول (۳-۲) تنظیم گردید.

جدول (۳-۲) - تنظیمات دستگاهی اسپکترومتر جذب اتمی شعله

عنصر	کادمیوم
طول موج (nm)	۲۲۸/۸
جریان لامپ (mA)	۴
پهنای شکاف (nm)	۰/۳
سرعت جریان استیلن (L/min)	۱/۸
سرعت جریان هوا (L/min)	۸
ارتفاع شعله (mm)	۶
طول مشعل (cm)	۱۰

برای تنظیم pH محلول های بافری از دستگاه pH متر مدل ۷۴۴ ساخت شرکت متراهم^{۹۷} مجهز به الکتروود شیشه ی ترکیبی استفاده شد. برای پمپ محلول نمونه از یک پمپ پرستالتیک مدل ۵۲۰۱

(شرکت هایدولف^{۹۸}) مجهز به لوله های با جنس تایگون^{۹۹} با قطرهای داخلی متفاوت و سرعت چرخش موتور قابل تنظیم استفاده گردید. سرعت جریان موردنظر از نمونه با بکارگیری لوله های تایگون با قطر مناسب و تنظیم سرعت چرخش موتور پمپ تنظیم گردید. شیر انتخاب^{۱۰۰} شش راهه رؤداین^{۱۰۱} مدل ۵۰۱۱ ساخت شرکت سابلکو برای مراحل پیش تغلیظ و شویش استفاده شد. لوله های پلی اتیلنی با قطر ۲ میلی متر برای تهیه ی ستون فاز جامد استفاده گردید. تصاویر SEM بوسیله ی SEM مدل ۳۰ XL ساخت شرکت فیلیپس به دست آمد. طیف UV-Vis بوسیله ی اسپکتروفتومتر شیمادزو مدل UV-۱۶۰ و طیف های IR بوسیله ی اسپکتروفتومتر شیمادزو مدل IR-۴۷۰ به دست آمد.

۳-۶- طراحی سیستم پیش تغلیظ جریان پیوسته

سیستم پیش تغلیظ پیوسته که برای اندازه گیری مقادیر ناچیز کادمیوم مورد استفاده قرار گرفت سعی شد تا حد ممکن ساده و بدون پیچیدگی باشد. در شکل (۳-۳) طرح کلی این سیستم به در دو حالت پیش تغلیظ و شویش به صورت جداگانه نشان داده شده است.

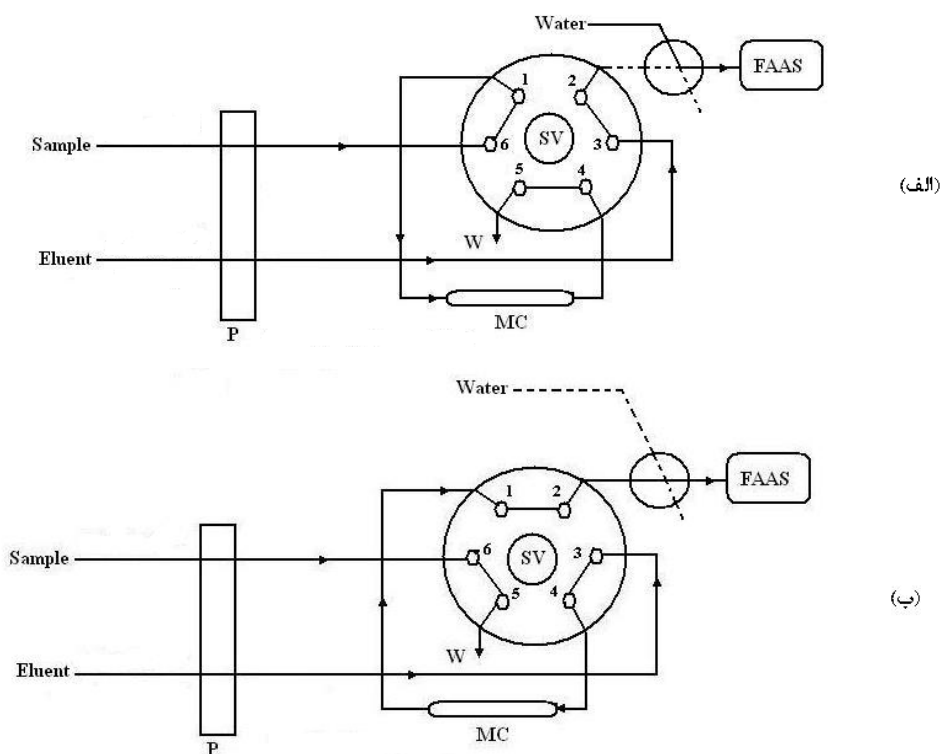
97 - Metrohm

98 - Hidolph

99 - Tygon

100 - Selection Valve (SV)

101 - Rheodyne



شکل (۳-۳) - طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در این پروژه. الف) طرح شیر انتخاب در حالت پیش تغلیظ (Preconcentration). ب) طرح شیر انتخاب در حالت شویش ستون (Elution)

بر اساس سیستم طراحی شده ستون پیش تغلیظ مستقیماً به شیر انتخاب متصل شده و مقدار نمونه مورد نظر برای پیش تغلیظ بر اساس زمان عبور نمونه از ستون تنظیم می شود. به این صورت که ابتدا شیر انتخاب در حالت پیش تغلیظ قرار می گیرد و نمونه به کمک پمپ و تحت سرعت جریان مشخصی از ستون عبور داده می شود تا اینکه کادمیوم موجود در نمونه بر روی ستون جذب شود. پس از گذشت زمان معینی (بسته به حجم مورد نظر برای پیش تغلیظ) با چرخش شیر انتخاب محلول شوینده از ستون عبور می کند و کادمیوم بازدارنده شده توسط ستون، بوسیله جریانی از شوینده شسته شده و وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی می شود و سیگنالهای تجزیه ای نمونه در این حالت بوسیله دستگاه جذب اتمی ثبت می شود. در این سیستم همانطور که مشاهده می شود نمونه گیری با استفاده از جریان تولید شده به وسیله پمپ صورت می گیرد. مزیت این حالت اتلاف زمان کم بین دو تزریق متوالی نمونه و سرعت بیشتر آنالیز است.

۳-۷- روش بهینه سازی عوامل مؤثر بر سیستم

کلیه روشهای تجزیه ای تابعی از عوامل مختلفی هستند که هر کدام به نحوی در مکانیزم عمل و در پاسخ دخالت دارند. در بهینه سازی این عوامل در یک سیستم تجزیه ای از روشهای مختلفی می توان استفاده کرد. ساده ترین آنها روش تک عاملی می باشد. در این روش کلیه عوامل دخیل، به جز یکی از آنها ثابت در نظر گرفته می شوند و تغییرات یک عامل روی پاسخ سیستم بررسی می شود و با انتخاب پاسخ بهینه در این حالت، بقیه عوامل به همین ترتیب بهینه می شوند.

روش تک عاملی نیاز به زمان، امکانات و تعداد آزمایشات کمتری دارد و به همین دلیل در این تحقیق برای بهینه سازی سیستم از روش تک عاملی استفاده شده است. در این کار به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، پارامترهای مختلف شیمیایی و دستگاهی مؤثر بر روی عملکرد سیستم که مورد بررسی قرار گرفتند که به ترتیب عبارتند از :

۱- pH نمونه

۲- حجم بافر

۳- نوع شوینده

۴- غلظت شوینده

۵- سرعت جریان نمونه و شوینده در حجم پیش تغلیظ ثابت

۶- حجم پیش تغلیظ

۷- طول ستون (مقدار مواد پر کننده ی ستون)

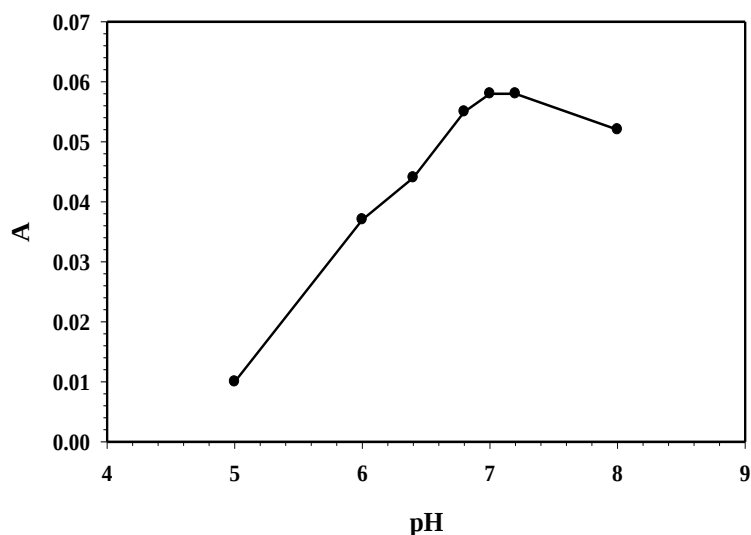
۸- قدرت یونی (اثر نمک)

۳-۷-۱- بررسی و بهینه سازی pH محیط

در این بررسی ابتدا محلولهای بافر، شامل بافر استاتی $\text{pH} = 4/0 - 6/0$ و فسفاتی در محدوده $8/0 - 6/4$ تهیه شد. در مرحله اندازه گیری ۱۰ میلی لیتر از محلول $0/010$ میلی گرم بر لیتر کادمیوم که توسط هر یک از بافرهای تهیه شده ($1/0$ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۱۰۰) در pH مورد نظر بافری شده است با عبور از ستون $5/0$ سانتی متری در سرعت جریان $3/3$ میلی لیتر بر دقیقه پیش تغلیظ شد. پس از گذشت ۱۸۰ ثانیه زمان پیش تغلیظ، مطابق با سیستم طراحی شده در شکل (۳-۳) با چرخش شیر انتخاب در موقعیت عبور شوینده، هیدروکلریک اسید $2/0$ مولار با سرعت $3/3$ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون که شامل کادمیوم بازداري شده در ستون است وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی گردید. سیگنال های تجزیه ای برای محلول های نمونه با pH های مختلف توسط FAAS اندازه گیری و ثبت شدند. سیگنالهای حاصل در جدول (۳-۳) گزارش شده و نمودار حاصل از تغییرات جذب با pH در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود در محدوده $6/8 - 7/2$ $\text{pH} =$ مقدار سیگنال بیشتر بوده و تقریباً ثابت می باشد که شرایط $\text{pH} = 7/0$ به عنوان pH بهینه برای مطالعات بعدی در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH نمونه

pH	جذب
5/0	0/010
6/0	0/037
6/4	0/044
6/8	0/055
7/0	0/058
7/2	0/058
8/0	0/052



شکل (۳-۴) - بررسی اثر pH نمونه. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت کادمیوم ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۱ میلی لیتر بافر مورد نظر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۵/۰ سانتی متر و هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه

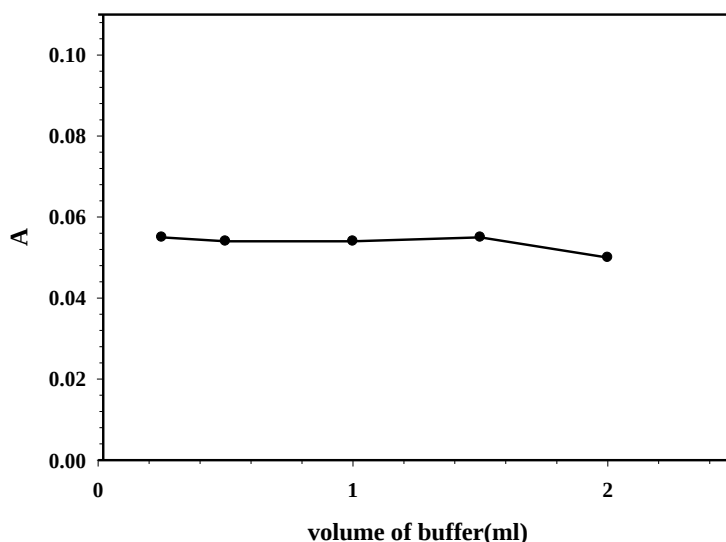
۳-۷-۲- بررسی و بهینه سازی حجم بافر

در این مطالعه، با اضافه کردن بافر با pH=۷/۰ در محدوده حجمی ۲/۰-۰/۲۵ میلی لیتر به ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم، تاثیر حجم بافر بر روی سیگنال تجزیه ای بررسی شد. روش کار به این صورت بود:

۱۰ میلی لیتر از هر یک از محلول های تهیه شده که حاوی حجم های متفاوتی از محلول بافر pH= ۷/۰ بودند با سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه از ستون ۵/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از گذشت ۱۸۰ ثانیه زمان پیش تغلیظ با چرخش شیر انتخاب، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شده و سیگنال جذب هر یک از محلولها ثبت شد. نتایج و نمودار حاصل از این بررسی در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۵) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که حجم بافر تاثیر زیادی بر سیگنال تجزیه ای به دست آمده ندارد. لذا حجم بافر ۱/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۴) - نتایج حاصل از بررسی حجم بافر فسفاتی pH=۷/۰

جذب (۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر)	حجم بافر (میلی لیتر)
۰/۰۵۵	۰/۲۵
۰/۰۵۴	۰/۵۰
۰/۰۵۴	۱/۰
۰/۰۵۵	۱/۵
۰/۰۵۰	۲/۰



شکل (۳-۵) - بررسی اثر حجم بافر. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت جریان آنالیت ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۵/۰ سا نتی متر، هیدرو کلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه

۳-۷-۳- بررسی و بهینه سازی نوع شوینده

در بررسی نوع شوینده، محلولهای هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار، نیتریک اسید ۲/۰ مولار و سولفوریک اسید ۲/۰ مولار را تهیه کرده و از هریک از آنها به صورت جداگانه برای مرحله شویش کادمیوم بازداری شده در ستون در مرحله پیش تغلیظ استفاده شد. ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم در شرایط pH= ۷/۰ (۰/۵۰ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتر) و سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت در ستون ۵/۰ سا نتی متری پیش تغلیظ شد. پس از

گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۸۰ ثانیه) شیر انتخاب در موقعیتی قرار گرفت که امکان عبور شوینده از ستون فراهم شود. در این حالت خروجی ستون حاصل از شویش به وسیله هر یک از محلولهای شوینده در سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه وارد مه پاش دستگاه جذب اتمی شده و سیگنال های حاصل ثبت شدند. نتایج ثبت شده در جدول (۳-۵) نشان می دهد که قدرت شویندگی نیتریک اسید نسبت به دو شوینده دیگر بیشتر بوده و در نتیجه سیگنال تجزیه ای حاصل از آن بیشتر است. لذا، نیتریک اسید به عنوان شوینده مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۳-۵) - نتایج حاصل از بررسی نوع شوینده

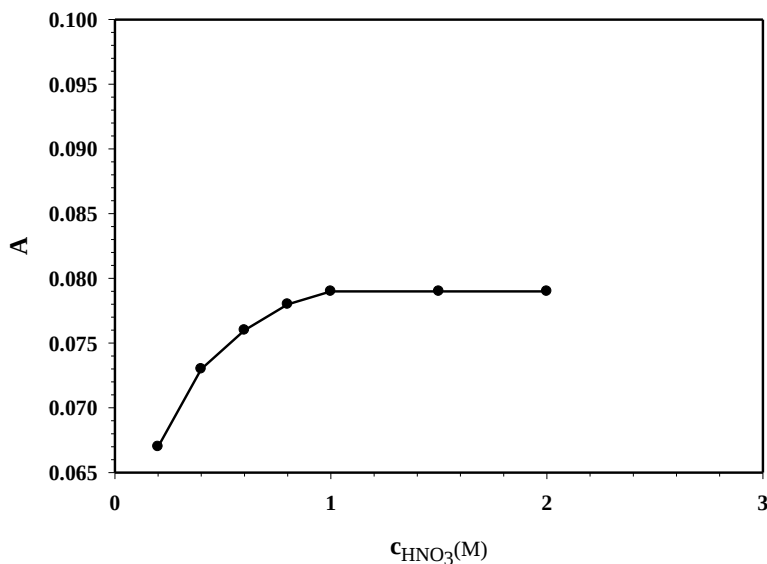
نوع شوینده	جذب
HCl (۲M)	۰/۰۵۶
HNO ₃ (۲M)	۰/۰۷۸
H ₂ SO ₄ (۱M)	۰/۰۶۳

۳-۷-۴ - بررسی و بهینه سازی غلظت شوینده

در این مرحله غلظت های مختلف از نیتریک اسید در محدوده غلظتی ۰/۲ تا ۲/۰ مولار تهیه شد. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم در محیط بافر فسفاتی با pH= ۷/۰ (۰/۵۰ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰) در ستون ۵/۰ سانتی متری و سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه را در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه پیش تغلیظ شد. سپس با قراردادن شیر انتخاب در موقعیت عبور شوینده، کادمیوم بازداري شده بوسیله محلول های نیتریک اسید با غلظت های مختلف و با سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه از شوینده شسته شده و وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شد و جذب حاصل از شویش توسط هر یک از محلول ها اندازه گیری و ثبت شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۶) آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود در غلظت ۰/۶ مولار به بالا از اسید نیتریک سیگنال تقریباً ثابت شده است و لذا غلظت ۱/۰ مولار نیتریک اسید به عنوان بهینه در نظر گرفته می شود.

جدول (۳-۶) - نتایج حاصل از بررسی غلظت شوینده

غلظت شوینده (مولار)	جذب
۰/۲۰	۰/۰۶۷
۰/۴۰	۰/۰۷۳
۰/۶۰	۰/۰۷۶
۰/۸۰	۰/۰۷۸
۱/۰	۰/۰۷۹
۱/۵	۰/۰۷۹
۲/۰	۰/۰۷۹



شکل (۳-۶) - بررسی اثر غلظت شوینده نیتریک اسید بر حساسیت. شرایط : حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۵۰ میلی لیتر بافر فسفاتی pH=۷/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت، سرعت جریان شوینده ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۵/۰ سانتی متری، زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه

۳-۷-۵ - بررسی و بهینه سازی سرعت جریان نمونه

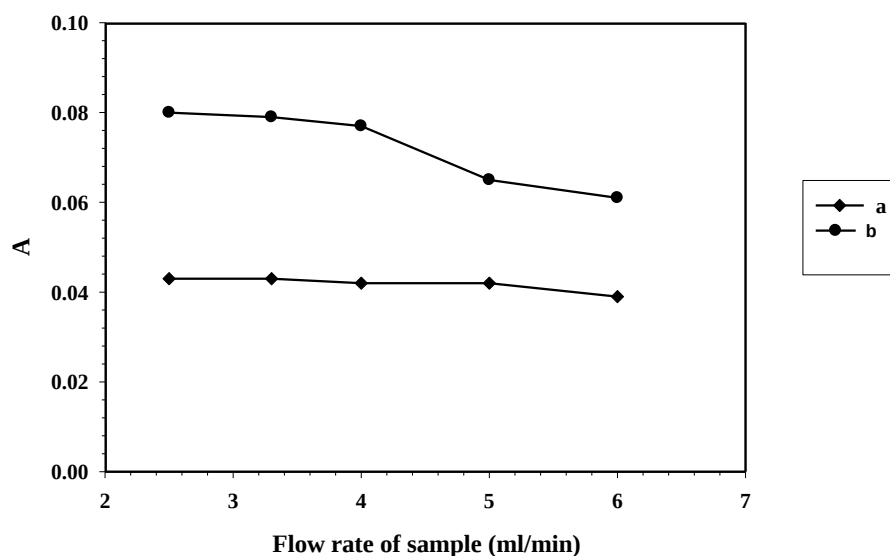
در این بررسی، سرعت جریان عبور نمونه از ستون در محدوده ۲/۵ تا ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه تنظیم شده و سرعت جریان شویش ثابت و برابر با ۳/۳ میلی لیتر در نظر گرفته شد. این بررسی بر روی حجم ۱۰ میلی لیتر از محلولهای با غلظت های ۰/۰۱۰ و ۰/۰۰۵۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم، در

محیط با بافر فسفاتاتی $\text{pH} = 7/0$ ($0/50$ میلی لیتر در بالن 50 میلی لیتری) و با استفاده از ستون $5/0$ سانتی متری پیش تغلیظ انجام گرفت.

در این مطالعه با توجه به سرعت در نظر گرفته شده برای عبور نمونه، مدت زمان لازم برای پیش تغلیظ حجم 10 میلی لیتر از نمونه محاسبه گردید و پس از گذشت زمان محاسبه شده شیر انتخاب در موقعیت عبور شوینده نیتریک اسید $1/0$ مولار، با سرعت جریان ثابت $3/3$ میلی لیتر بر دقیقه قرار گرفته و خروجی ستون وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شد. سیگنالهای حاصل از نمونه اندازه گیری و ثبت شد که نتایج و نمودارهای حاصل از هر دو غلظت در جدول (۷-۳) و شکل (۷-۳) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش سرعت جریان آنالیت میزان سیگنال تجزیه ای کاهش می یابد. اما به دلیل اینکه در سرعت جریان های خیلی پایین فرکانس نمونه برداری کاهش می یابد، سرعت جریان $4/0$ میلی لیتر در دقیقه به عنوان سرعت جریان بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

جدول (۷-۳) - نتایج حاصل از بررسی سرعت جریان نمونه

سرعت جریان آنالیت (میلی لیتر بر دقیقه)	جذب ($0/050$ میلی گرم بر لیتر)	جذب ($0/010$ میلی گرم بر لیتر)
$2/5$	$0/043$	$0/080$
$3/3$	$0/043$	$0/079$
$4/0$	$0/043$	$0/077$
$5/0$	$0/042$	$0/065$
$6/0$	$0/039$	$0/061$



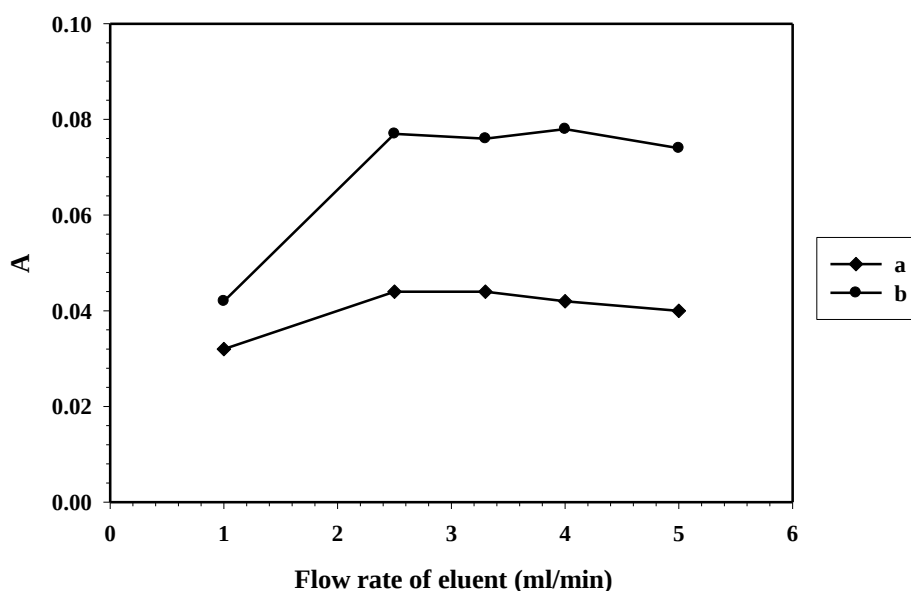
شکل (۷-۳) - بررسی اثر سرعت جریان نمونه در حجم پیش تغلیظ ثابت. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفاتی pH= ۷/۰ (۰/۵۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۵/۰ سانتی متری، سرعت جریان شوینده ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، زمان شویش ۳۰ ثانیه (a) غلظت ۰/۰۰۵۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم (b) غلظت ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم

۳-۷-۶- بررسی و بهینه سازی سرعت جریان شوینده

در این مطالعه، سرعت جریان نمونه در مقدار بهینه ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه تنظیم شده و سرعت جریان شوینده در محدوده ۱/۰ - ۵/۰ میلی لیتر بر دقیقه تغییر داده شد. روش کار مشابه بهینه سازی سرعت جریان نمونه بود و در دو غلظت ۰/۰۱۰ و ۰/۰۰۵۰ میلی گرم بر لیتر بررسی صورت گرفت. نتایج حاصل در جدول (۸-۳) و شکل (۸-۳) نشان داده شد. با توجه به نتایج سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه که حداکثر سیگنال را ایجاد می کند و با سرعت مکش مهباش دستگاه تطابق دارد مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۳-۸) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت شوینده

سرعت جریان شوینده (میلی لیتر بر دقیقه)	جذب (0.0050 میلی گرم بر لیتر)	جذب (0.010 میلی گرم بر لیتر)
۱/۰	۰/۰۳۲	۰/۰۴۲
۲/۵	۰/۰۴۴	۰/۰۷۷
۳/۳	۰/۰۴۴	۰/۰۷۶
۴/۰	۰/۰۴۲	۰/۰۷۸
۵/۰	۰/۰۴۰	۰/۰۷۴



شکل (۳-۸) - بررسی اثر سرعت جریان شوینده در حجم پیش تغلیظ ثابت. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفات $pH=7.0$ (میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۵/۰ سانتی متری، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه. (a) غلظت 0.0050 میلی گرم بر لیتر کادمیوم (b) غلظت 0.010 میلی گرم بر لیتر کادمیوم

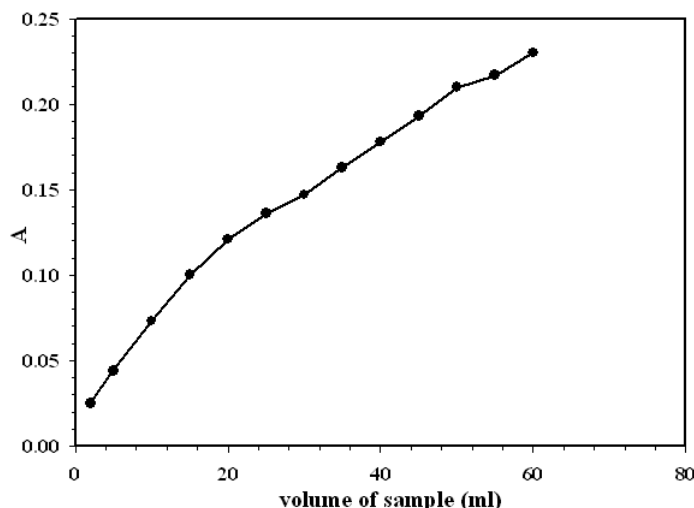
۳-۷-۷ - بررسی و بهینه سازی حجم پیش تغلیظ

در این مرحله به منظور بهینه کردن حجم پیش تغلیظ، با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترهای بهینه شده در مراحل قبل، در سرعت جریان ثابت عبور نمونه از ستون و با تنظیم زمان، اجازه عبور حجم های مشخص و متفاوتی از محلول نمونه از ستون فراهم شد.

در این بررسی محلول ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر از کادمیوم در محیط با بافر فسفاتی ۰/۰ pH=۷ در (۵۰/۰ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) با سرعت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه از ستون ۵/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از گذشت زمان لازم برای عبور حجم در نظر گرفته شده، با تغییر موقعیت شیر انتخاب محلول نیتریک اسید ۱/۰ مولار از ستون عبور داده شد. خروجی ستون در این حالت وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شده و سیگنال تجزیه ای ثبت شد. نتایج و نمودار حاصل از این بررسی به ترتیب در جدول (۹-۳) و شکل (۹-۳) گزارش شده است. بنابراین در بررسی های بعدی برای کاهش زمان پیش تغلیظ و افزایش زمان نمونه گذاری حجم ۱۰ میلی لیتر (زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه) برای پیش تغلیظ استفاده شد.

جدول (۹-۳)- نتایج حاصل از حجم نمونه پیش تغلیظ

حجم پیش تغلیظ (میلی لیتر)	جذب (۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر)
۲/۰	۰/۰۲۵
۵/۰	۰/۰۴۴
۱۰	۰/۰۷۳
۱۵	۰/۱۰۰
۲۰	۰/۱۲۴
۲۵	۰/۱۳۶
۳۰	۰/۱۴۳
۳۵	۰/۱۶۳
۴۰	۰/۱۷۸
۴۵	۰/۱۹۳
۵۰	۰/۲۱۰
۵۵	۰/۲۱۷
۶۰	۰/۲۳۰



شکل (۳-۹) - بررسی اثر حجم نمونه پیش تغلیظ شده. شرایط: بافر فسفات $\text{pH}=7/0$ (۵/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت و ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه شوینده، ستون پیش تغلیظ ۵/۰ سانتی متری و زمان شویش ۳۰ ثانیه

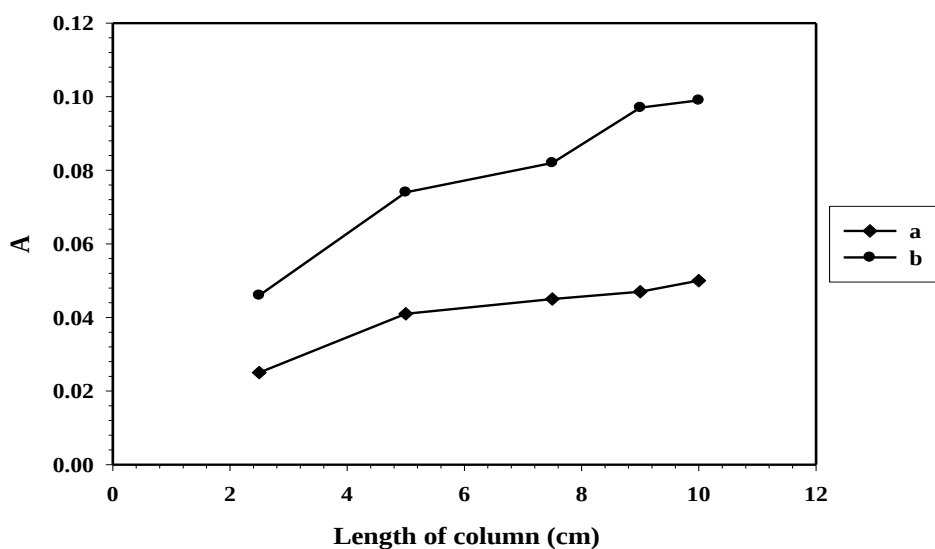
۳-۷-۸ - بررسی و بهینه سازی طول ستون (مواد پرکننده ستون)

برای بهینه سازی طول ستون، ستون هایی در محدوده طولی ۲/۵ تا ۱۰ سانتی متری که شامل مقادیر مختلف برای ماده پر کننده بودند تهیه شد و با شرایط بهینه شده قبل، اثر مقدار ماده پر کننده (طول ستون) بر سیگنال تجزیه ای در دو غلظت متفاوت از کادمیوم بررسی شد. در این بهینه سازی به صورت زیر عمل شد:

حجم ۱۰ میلی لیتر از هر یک از محلولهای ۰/۰۱۰ و ۰/۰۰۵۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم، بافری شده در محیط فسفات $\text{pH}=7/0$ با سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتری بر دقیقه از هر یک از ستون های تهیه شده عبور داده شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۵۰ ثانیه) با چرخش شیر انتخاب محلول نیتریک اسید ۱/۰ مولار با سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه به مدت زمان ۳۰ ثانیه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی گردید. جذب محلول شسته شده بوسیله FAAS اندازه گیری و ثبت شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۰) گزارش شده است با بررسی نتایج به دست آمده مقدار بهینه طول ستون ۹/۰ سانتی متری با ۱۳۵ میلی گرم از جاذب انتخاب شد.

جدول (۳-۱۰) - نتایج حاصل از بررسی طول ستون

طول ستون (سانتی متر)	جذب (0.0050 میلی گرم بر لیتر)	جذب (0.010 میلی گرم بر لیتر)
۲/۵	۰/۰۲۵	۰/۰۴۶
۵/۰	۰/۰۴۱	۰/۰۷۴
۷/۵	۰/۰۴۵	۰/۰۸۲
۹/۰	۰/۰۴۷	۰/۰۹۷
۱۰	۰/۰۵۰	۰/۰۹۹



شکل (۳-۱۰) - بررسی اثر طول ستون. شرایط : بافر فسفاتی $\text{pH}=7.0$ (0.05 میلی لیتر در بالن حجمی 50 میلی لیتری)، سرعت جریان $4/0$ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت و $3/3$ میلی لیتر بر دقیقه شوینده، زمان پیش تغلیظ 150 ثانیه و زمان شویش 30 ثانیه. (a) غلظت 0.0050 میلی گرم بر لیتر کادمیوم با حجم پیش تغلیظ 10 میلی لیتر (b) غلظت 0.010 میلی لیتر کادمیوم با حجم پیش تغلیظ 10 میلی لیتر

۳-۷-۹ - بررسی قدرت یونی (اثر نمک)

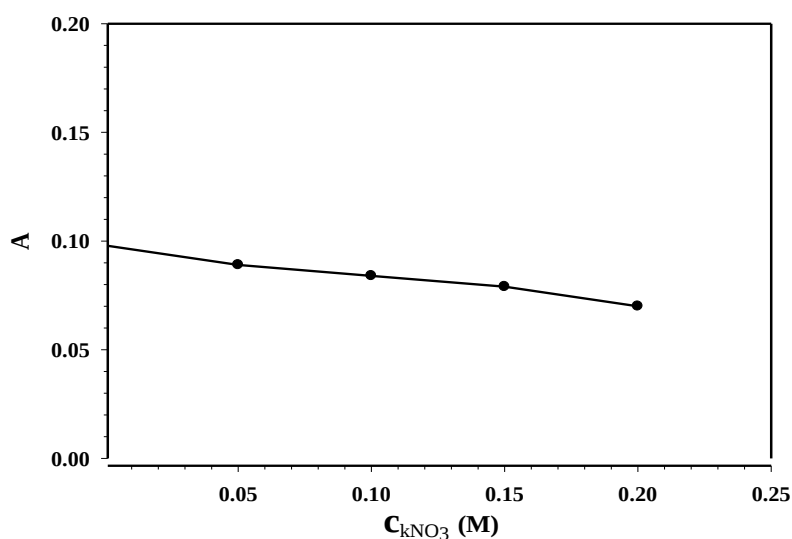
در این بررسی برای تهیه محیط هایی با قدرت یونی مختلف از نمک پتاسیم نیترات $2/0$ مولار استفاده شد. روش کار به این صورت می باشد:

محلولهای کادمیوم با غلظت 0.010 میلی گرم بر لیتر بافری شده بوسیله بافر فسفاتی در $\text{pH}=7.0$ که قدرت یونی آنها بوسیله پتاسیم نیترات در محدوده غلظتی $0.00-0.20$ مولار تنظیم

شده است تهیه شد. سپس ۱۰ میلی لیتر از هریک از محلولها در سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت با عبور از ستون ۹/۰ سانتی متری پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۵۰ ثانیه) با تغییر موقعیت شیر انتخاب محلول نیتریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور کرده و خروجی ستون شامل شوینده و کادمیوم باز داری شده وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شد و سیگنال جذب حاصل از آنها اندازه گیری و ثبت شد. نتایج حاصل در جدول (۱۱-۳) و شکل (۱۱-۳) گزارش شده است. این بررسی نشان می دهد که تغییر قدرت یونی، میزان کادمیوم باز داری شده در ستون و در نتیجه سیگنال جذبی ایجاد شده در ستون را کاهش می دهد.

جدول (۱۱-۳) - بررسی اثر قدرت یونی

غلظت پتاسیم نیترات (مولار)	جذب (۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر)
۰/۰۰	۰/۰۹۸
۰/۰۵	۰/۰۸۹
۰/۱۰	۰/۰۸۴
۰/۱۵	۰/۰۷۹
۰/۲۰	۰/۰۶۹



شکل (۳-۱۱)- بررسی اثر قدرت یونی برای محلول ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم، حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر کادمیوم، بافر فسفاتی ۷/۰ pH (۰/۵۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۹/۰ سانتی متری؛ سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

۳-۸- شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر عملکرد سیستم

شرایط بهینه زیر در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت:

- ۱- ۱/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با pH=۷/۰ در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری
- ۲- نیتریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده
- ۳- سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه نمونه برای و ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه برای شوینده
- ۴- حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر
- ۵- طول ستون ۹/۰ سانتی متری

۳-۹- کالیبراسیون

کالیبراسیون مهمترین مرحله در توسعه یک روش تجزیه ای می باشد. با استفاده از کالیبراسیون،

می توان رابطه ی مناسب بین غلظت نمونه مورد آنالیز و سیگنال ثبت شده در آشکار ساز را به دست

آورد. ارزش و کارایی یک روش آنالیز با توجه به گستره دامنه خطی آن و حساسیت و تکرار پذیری نتایج در آن قابل ارزیابی می باشد. این پارامترها با توجه به منحنی کالیبراسیون برای یک روش قابل استخراج می باشد.

برای کالیبراسیون این روش غلظت‌های مختلفی از محلول کادمیوم در محدوده غلظتی ۰/۰۰۱۰ تا ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شدند. سپس به صورت متوالی از غلظت‌های کم تا زیاد با استفاده از سیستم طراحی شده در شکل (۳-۳) و در شرایط بهینه غلظتی و دستگاهی، سیگنال تجزیه ای برای ۱۰ میلی لیتر از هر محلول ثبت گردید. برای هر غلظت سه اندازه گیری تکراری انجام شد. جدول (۱۲-۳) و نمودار شکل (۱۲-۳) تغییرات شدت سیگنال‌های ثبت شده توسط دستگاه جذب اتمی برای غلظت‌های متفاوت را نشان می دهد.

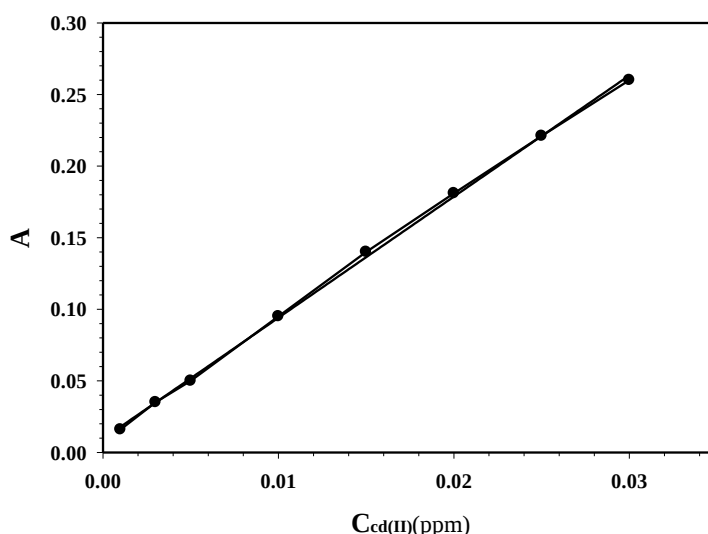
با پردازش داده ها به روش حداقل مربعات، معادله ی رگرسیون برای حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر در محدوده غلظتی ۰/۰۳۰ - ۰/۰۰۱۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم به صورت زیر به دست آمد

$$A = ۸/۴۶ C_{Cd(II)} + ۰/۰۰۹ \quad r = ۰/۹۹۹۴ \quad (n=۷)$$

که در آن A سیگنال جذب و $C_{Cd(II)}$ غلظت کادمیوم بر حسب میلی گرم بر میلی لیتر است.

جدول (۱۲-۳) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون برای حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر

جذب	غلظت کادمیوم (میلی گرم بر لیتر)
۰/۰۱۶	۰/۰۰۱
۰/۰۳۵	۰/۰۰۳
۰/۰۵۰	۰/۰۰۵
۰/۰۹۵	۰/۰۱۰
۰/۱۴۰	۰/۰۱۵
۰/۱۸۱	۰/۰۲۰
۰/۲۲۱	۰/۰۲۵
۰/۲۵۰	۰/۰۳۰



شکل (۳-۱۲) - منحنی کالیبراسیون. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر کادمیوم، بافر فسفاتی ۷/۰ pH = ۴/۰ (۵۰/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۹/۰ سانتی متری، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه

۳-۱۰- دقت و صحت روش

برای محاسبه درصد انحراف معیار نسبی (RSD) روش، محلولهایی با غلظت های متفاوت در دامنه خطی به دست آمده برای منحنی کالیبراسیون، تهیه شدند. برای ۱۰ میلی لیتر از محلول های تهیه شده ۷ بار اندازه گیری تکراری در شرایط بهینه شده انجام شده و سیگنالهای حاصل ثبت گردید. با استفاده از سیگنالهای به دست آمده و با توجه به منحنی کالیبراسیون، غلظت معادل هر سیگنال به دست آمد و سپس مقدار انحراف استاندارد نسبی برای هر غلظت طبق رابطه زیر محاسبه گردید.

$$S = \sqrt{\frac{\sum (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \quad \text{رابطه (۳-۱)}$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{C}} \times 100 \quad \text{رابطه (۳-۲)}$$

که نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۳) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۳) - بررسی دقت و صحت

مقدار کادمیوم موجود (میلی گرم بر لیتر)	مقدار کادمیوم اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	% RSD	درصد بازیابی
۰/۰۰۲۰	$0.00197 \pm 0.0001^*$	۵	۹۸
۰/۰۰۵۰	0.0049 ± 0.0002	۴	۹۸
۰/۰۱۰	0.010 ± 0.0003	۳	۱۰۰
۰/۰۲۰	0.0203 ± 0.0004	۲	۱۰۱

*انحراف استاندارد ۷ بار اندازه گیری تکراری

۳-۱۱- حد تشخیص روش

حد تشخیص تئوری با استفاده از رابطه (۳-۳) محاسبه می شود

$$L.O.D = \frac{kS_b}{m} \quad \text{رابطه (۳-۳)}$$

که در این رابطه k ضریب اطمینان، S_b انحراف استاندارد سیگنالهای تکرار اندازه گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر نشان داد که مقدار منطقی برای k برابر ۳ است [۸۵].

برای به دست آوردن حد تشخیص روش، شاهد آب دو باره تقطیر در محیط بافر فسفاتی $pH=7/0$ استفاده شد و سیگنال جذبی آن ۱۰ بار به صورت تکراری با حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر و شویشت تحت شرایط بهینه اندازه گیری شده و انحراف استاندارد حاصل از این ۱۰ اندازه گیری تکراری محاسبه شد. با توجه به انحراف استاندارد $7/0 \times 10^{-4}$ بدست آمده برای شاهد و شیب ۸/۴۶ در منحنی کالیبراسیون، مقدار حد تشخیص روش برای این حجم پیش تغلیظ، ۰/۲۵ میکرو گرم بر لیتر کادمیوم به دست آمد.

۳-۱۲- بررسی اثر مزاحمت یونها

علیرغم گزینش پذیری ذاتی در اندازه گیری توسط FAAS، با انتخاب نمونه با غلظت ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر مزاحمت احتمالی کاتیون ها و آنیون ها توسط روش پیش تغلیظ بر- خط و اندازه گیری با FAAS بررسی شد. روش کار به صورت زیر بود:

ابتدا میزان جذب اتمی نمونه در غیاب گونه ی مزاحم در شرایط بهینه برای ۵ بار تکراری اندازه گیری شد و انحراف استاندارد جذب های حاصل محاسبه گردید. محدوده ی اطمینان با توجه به رابطه ی $\bar{A} \pm 3S$ به دست آمد که در این محدوده $\bar{A}$ میانگین سیگنالهای به دست آمده برای غلظت ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم و S انحراف استاندارد آنها می باشد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت هر یون، یون موردنظر به میزان ۱۰۰۰ برابر وزنی- وزنی نسبت به کادمیوم (II) به محلول اضافه شد. جذب اتمی محلول حاصل پس از پیش تغلیظ به صورت بر- خط اندازه گیری شد. اگر مقدار جذب در فاصله ی اطمینان $\bar{A} \pm 3S$ قرار داشت به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود مزاحم نیست در غیر این صورت نسبت گونه ی مزاحم به یون کادمیوم مرتباً کم می شد تا دیگر مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۴) آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده معلوم گردید که تعداد زیادی از کاتیونها و آنیونها بررسی شده در این روش مزاحمتی نداشته اند (۱۰۰۰ تا ۲۵ برابر غلظتی برای کادمیوم ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر). بیشترین اثر مزاحمت برای عناصری مانند روی (II) و جیوه (II) می باشد. مزاحمت یون جیوه (II) در ۱۰۰۰ برابر وزنی- وزنی کادمیوم (II) با افزایش محلول سیترات با غلظت ۶/۰۰ میلی گرم بر لیتر (۶۰۰ برابر وزنی- وزنی کادمیوم) بر طرف شد. مزاحمت یون روی (II) نیز تا حد ۵۰ برابر وزنی- وزنی کادمیوم (II) با استفاده از یون سیترات و با غلظت ۶/۰ میلی گرم بر لیتر (۶۰۰ برابر وزنی- وزنی کادمیوم) رفع شد.

جدول (۳-۱۴) - بررسی اثر مزاحمت گونه های مزاحم و حد مجاز آنها نسبت به کادمیوم (۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر)

حد مجاز گونه مزاحم	گونه مزاحم
۱۰۰۰ برابر	$K^+, Na^+, Al^{3+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, As^{3+}, NH_4^+, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, C_2O_4^{2-}$ تارتارات و استات
۶۰۰ برابر	سیترات و تیوسولفات، Mn^{2+}
۲۰۰ برابر	$Ba^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ag^+, SO_4^{2-}$
۱۰۰ برابر	Fe^{2+}
۵۰ برابر	Ni^{2+}, Fe^{3+}
۲۵ برابر	Cu^{2+}
۵ برابر	$Hg^{2+}, Zn^{2+}, EDTA$

۳-۱۳- فاکتور پیش تغلیظ^{۱۰۲}

فاکتور تغلیظ برای یک گونه به صورت زیر تعریف می شود:

نسبت غلظت دو آنالیت که اولی بدون پیش تغلیظ و دومی با پیش تغلیظ عدد جذب یکسانی داشته باشند [۸۶].

برای بررسی توانایی ستون استفاده شده در روش پیشنهادی در میزان پیش تغلیظ یون کادمیوم به

روش زیر عمل شد:

محلول هایی با غلظت های معین و متفاوت از کادمیوم در محیط با فر فسفاتی $pH=7/0$ تهیه شد.

ابتدا میزان جذب هر یک از محلول ها بدون انجام عمل پیش تغلیظ و توسط مکش مستقیم با سیستم

FAAS اندازه گیری شد و سیگنال های مورد نظر توسط ثبات، ثبت شد. سپس حجم های ۱۰/۰

میلی لیتری از محلول های تهیه شده تحت شرایط بهینه پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش

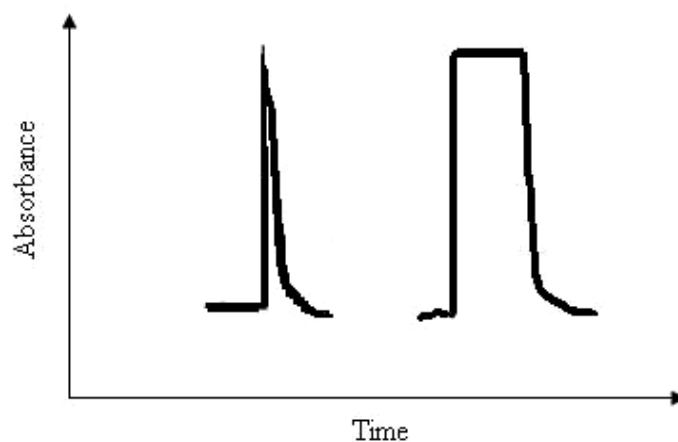
تغلیظ (۱۵۰ ثانیه) با چرخش شیر انتخاب محلول شوینده ی نیتریک اسید از داخل ستون عبور داده

¹⁰² - Preconcentration factor

شد. سپس جذب محلول حاصل از شویش توسط سیستم تزریق در جریان پیوسته- اسپکترومتری جذب اتمی به صورت بر- خط اندازه گیری شد. در این مرحله نیز سیگنال ها توسط ثبات، ثبت گردید. با مقایسه ارتفاع پیک های به دست آمده در دو مرحله مشخص شد که ارتفاع پیک محلول ۰/۵۵ میلی گرم بر لیتر کادمیوم بدون انجام پیش تغلیظ با ارتفاع پیک محلول ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم پیش تغلیظ شده تحت شرایط بهینه با یکدیگر برابرند.

با این توضیحات فاکتور پیش تغلیظ توسط رابطه ی (۳-۴)، برابر با ۵۵ به دست آمد. در این رابطه C_1 غلظت کادمیوم بدون انجام فرآیند پیش تغلیظ و C_2 غلظت کادمیوم تحت فرآیند پیش تغلیظ می باشد. نتایج حاصل در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است.

$$PF = \frac{C_1}{C_2} \quad \text{رابطه (۳-۴)}$$



شکل (۳-۱۳)- تعیین فاکتور پیش تغلیظ. مقایسه ی سیگنال های حاصل از محلول ۰/۵۵۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم در اندازه گیری با مکش مستقیم مه پاش و محلول ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم با استفاده از پیش تغلیظ بر- خط تحت شرایط بهینه.

فاکتور پیش تغلیظ را همچنین می توان از نسبت شیبهای منحنی های کالیبراسیون به دست آمده، با پیش تغلیظ و بدون پیش تغلیظ محاسبه کرد [۸۷].

با توجه به اینکه معادله ی خط به دست آمده بدون پیش تغلیظ و با اندازه گیری مستقیم با دستگاه جذب اتمی به صورت $A = 0.001 C_{Cd(II)} - 0.17$ می باشد، نسبت بین شیب این خط با شیب منحنی کالیبراسیون به دست آمده برای روش، فاکتور پیش تغلیظ روش ۵۰ به دست می آید.

۳-۱۴- درصد بازیابی^{۱۰۳} روش

درصد بازیابی یک روش به صورت نسبت مقدار آنالیت شسته شده از ستون پس از پیش تغلیظ به مقدار آنالیت موجود در محلول اولیه (قبل از پیش تغلیظ) تعریف می شود. درصد بازیابی که برای یک روش طراحی شده انتظار می رود توسط رابطه (۳-۵) بیان می شود:

$$\%R = \frac{V_{eluent}}{V_{sample}} \times PF \times 100 \quad \text{رابطه (۳-۵)}$$

که در آن PF فاکتور پیش تغلیظ روش، V_{sample} حجم نمونه پیش تغلیظ شده و V_{eluent} حجم شوینده مصرفی می باشد.

با توجه به اینکه زمان مورد نیاز برای شویش کامل آنالیت بازداری شده در ستون با سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه شوینده، ۳ تا ۴ ثانیه می باشد، حجم شوینده مصرفی محاسبه شده ۰/۱۹۰ میلی لیتر است و در حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۵۰ درصد بازیابی با توجه به رابطه (۳-۴)، ۹۵٪ به دست آمد.

همچنین برای بدست آوردن درصد بازیابی تجربی در این روش به صورت زیر عمل شد: محلولهایی با غلظتهای معین و متفاوت از کادمیوم در محیط با بافر فسفاتی $pH=7.0$ تهیه شد. ابتدا میزان جذب هر یک از محلولها بدون انجام عمل پیش تغلیظ و توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه گیری شد و سیگنالهای مورد نظر توسط ثبات ثبت شده و با توجه به این سیگنالها منحنی کالیبراسیون حاصل رسم شد. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم

¹⁰³ - Recovery factor

(۰/۲۰ میکروگرم کادمیوم) تحت شرایط بهینه پیش تغلیظ شد و در مرحله شویش، کادمیوم بازداری شده در ستون توسط نیتریک اسید و با تنظیم زمان شویش (با توجه به سرعت ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه شوینده) در ۲/۰ میلی لیتر از شوینده جمع آوری شد.

سیگنال محلول جمع آوری شده از ستون در این حالت توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه گیری شد. با توجه به سیگنال ۰/۰۱۵ بدست آمده برای محلول جمع آوری شده و قرار دادن آن در منحنی کالیبراسیون در حالت اندازه گیری مستقیم کادمیوم و بدون تغلیظ، میزان کادمیوم موجود در محلول حاصل از پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم در ۲/۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۰/۱۸۸ میکرو گرم به دست آمد. نسبت بین مقدار به دست آمده با مقدار واقعی کادمیوم در محلول اولیه درصد بازیابی ۹۴٪ را برای روش نشان می دهد.

۳-۱۵- بررسی ظرفیت ستون

ظرفیت ستون پر شده با پلی استیرن اصلاح شده با لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین به صورت دستی محاسبه گردید. به این منظور ۱۰۰ میلی گرم از این رزین که ابتدا به مدت ۵ دقیقه با نیتریک اسید شسته شده و در آب دو بار تقطیر خنثی شده بود، با ۲۵ میلی لیتر محلول با غلظت ۱/۰ میلی گرم بر لیتر از کادمیوم (II) و در محیط با بافر فسفاتی $pH=7.0$ در یک بشر همزده شد. پس از گذشت ۱ ساعت، میزان کادمیوم موجود در محلول توسط مکش مستقیم با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. از اختلاف کادمیوم موجود در محلول اولیه و کادمیوم موجود در محلول پس از جذب روی رزین، ظرفیت ستون محاسبه گردید. با توجه به نتایج ظرفیت ستون ۱۷۵ میکروگرم کادمیوم به ازای هر گرم رزین به دست آمد.

۳-۱۶- سرعت نمونه گیری^{۱۰۴}، ضریب مصرف^{۱۰۵} و غلظت موثر^{۱۰۶} روش [۸۷]

سرعت نمونه گیری، تعداد اندازه گیری های قابل انجام توسط روش را در یک ساعت نشان می دهد. بیشتر بودن تعداد اندازه گیریها نشان دهنده کارایی بیشتر روش است. در این روش با توجه به زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه در حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر از محلول نمونه، سرعت نمونه گیری روش، ۲۰ نمونه بر ساعت است.

ضریب مصرف (CI) در یک روش پیش تغلیظ به صورت حجمی از محلول در میلی لیتر تعریف می شود که فاکتور پیش تغلیظ را یک واحد افزایش می دهد. کمتر بودن این ضریب در یک روش پیش تغلیظ، کارایی بیشتر روش را نشان می دهد. با توجه به اینکه در حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، فاکتور پیش تغلیظ روش ۵۰ به دست آمده است، ضریب مصرف این روش ۰/۲۰ بر میلی لیتر محاسبه می گردد.

کارایی غلظت (CE) به صورت حاصل ضرب فاکتور پیش تغلیظ در سرعت نمونه گیری روش در دقیقه تعریف می شود. با توجه به فاکتور پیش تغلیظ ۵۰ و سرعت نمونه گیری ۲۰ نمونه در ساعت (۰/۳۳ نمونه در دقیقه) برای روش، غلظت موثر این روش ۱۶/۶ بر دقیقه به دست می آید. غلظت موثر بیشتر برای مقایسه روشهای مختلف پیش تغلیظ و اندازه گیری بر- خط که فاکتور پیش تغلیظ و فرکانس نمونه گیری متفاوت دارند، بکار برده می شود.

۳-۱۷- اندازه گیری کادمیوم در نمونه های سنتزی

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی در اندازه گیری کادمیوم از چند نمونه ی سنتزی استفاده شد. برای تهیه ی نمونه های سنتزی از آب شهر و آب چشمه ی شاهرود استفاده شد. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از یون کادمیوم به حجم ثابتی از آب شهر و آب چشمه اضافه گردید تا

¹⁰⁴ - Sampling rate

¹⁰⁵ - Consumption Index

¹⁰⁶ - Concentration efficiency

نمونه های سنتزی به دست آید. نمونه های سنتزی حاصل به روش پیشنهادی پیش تغلیظ و اندازه گیری شد. هر اندازه گیری ۳ بار تکرار شد. در اندازه گیری ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از اندازه گیری ها در جدول های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) آمده است. مقدار $t_{critical}$ در سطح اطمینان ۹۵٪ و برای ۳ اندازه گیری ۴/۳۰ گزارش شده است.

جدول (۳-۱۵)- اندازه گیری کادمیوم در نمونه آب شهرشاهرود

مقدار کادمیوم اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار کادمیوم اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	درصد بازیابی	نتایج آزمون t	%RSD
۰/۰۰۴۰	$0.0037 \pm 0.0002^*$	۹۳	۲/۵۹	۵
۰/۰۰۸۰	0.0075 ± 0.0003	۹۴	۲/۸۸	۴
۰/۰۱۲	0.013 ± 0.001	۱۰۸	۱/۷۳	۷
۰/۰۱۸	0.017 ± 0.001	۹۴	۱/۴۱	۵
۰/۰۲۰	0.019 ± 0.002	۹۵	۰/۸۶	۱۰

*انحراف استاندارد ۳ اندازه گیری تکراری

جدول (۳-۱۶)- اندازه گیری کادمیوم در نمونه های آب چشمه شاهرود

مقدار کادمیوم اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار کادمیوم اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	درصد بازیابی	نتایج آزمون t	%RDS
۰/۰۰۶۰	$0.0062 \pm 0.0003^*$	۱۰۳	۱/۱۵	۵
۰/۰۱۰	0.010 ± 0.0005	۱۰۰	-	۵
۰/۰۱۴	0.014 ± 0.0004	۱۰۰	-	۲

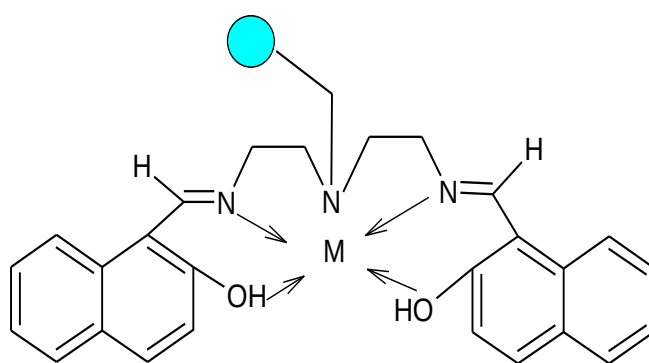
*انحراف استاندارد ۳ اندازه گیری تکراری

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

۴-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده

در این پروژه از پلی استیرن که به عنوان یک فاز جامد پلیمری در استخراج فاز جامد مورد استفاده قرار می گیرد برای پر کردن ستون پیش تغلیظ استفاده شده است. برخی از مزایای استفاده از فازهای جامد پلیمری شامل هزینه پایین، آماده سازی آسان، تخلخل بالا و در نتیجه سطح تماس مناسب، و پایداری در محیط های اسیدی و بازی می باشد. هنگام استفاده از پلی استیرن به عنوان فاز جامد افزایش یک عامل کمپلکس دهنده با آنالیت به محلول نمونه، یا به صورت تثبیت شده بر روی پلیمر مورد نیاز می باشد. عامل کمپلکس دهنده استفاده شده در این پروژه لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین است که توسط پیوندهای شیمیایی بر روی پلی استیرن قرار گرفته است. لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین یک لیگاند شیف باز و چهار دندانه است که توانایی زیادی برای تشکیل کمپلکس با تعدادی از فلزات واسطه از جمله کبالت، مس و کادمیوم دارد [۸۸، ۸۹]. این لیگاند دارای ۲ گروه اکسیژن و ۳ گروه نیتروژن دهنده است. ساختار احتمالی کمپلکس کادمیوم- لیگاند با نسبت استوکیومتری ۱:۱ M:L در شکل (۴-۱) آورده شده است.



شکل (۴-۱)- ساختار پیشنهادی کمپلکس لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین با کادمیوم (II)

۴-۲- بهینه سازی متغیر های تجربی

ظرفیت تشکیل کمپلکس توسط گروههای کی لیت دهنده جاذب پلیمری به pH محیط وابسته است. لذا اثر pH در محدوده $pH=5/0-8/0$ و بوسیله بافرهای تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۵) نشان می دهد که در محدوده $pH=6/8-7/2$ سیگنال تجزیه ای حاصل از شویش شویش ستون بیشتر بوده و در pH های کمتر و بیشتر از این ناحیه سیگنال تجزیه ای کمتر می باشد. این پدیده را به این صورت می توان توجیه کرد که پروتونه شدن گروههای کی لیت دهنده لیگاند N,N بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین در محیط اسیدی زیاد بوده ، در نتیجه احتمال تشکیل کمپلکس کم می شود و در نتیجه بازداري کادمیوم در محیط های اسیدی کامل نمی باشد. در pH های بالاتر از این ناحیه نیز رقابت بین گروههای هیدروکسیل موجود در محیط و لیگاند برای تشکیل کمپلکس با کادمیوم وجود دارد و در نتیجه بازداري این فلز بر روی لیگاند کاهش می یابد. لذا pH خنثی ($pH=7/0$) بهترین محیط برای تشکیل کمپلکس کادمیوم با لیگاند مورد نظر است.

اثر حجم بافر فسفاتی $pH=7/0$ بر حساسیت روش در گستره حجمی $2/0-25/0$ میلی لیتر بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۴) نشان می دهد که حجم بافر اضافه شده تاثیر زیادی بر سیگنال به دست آمده ندارد و در حجم بافر اضافه شده بیشتر از $1/5$ سیگنال به مقدار بسیار کمی کاهش می یابد.

انتخاب یک شوینده مناسب برای بهبود عملکرد سیستم پیش تغلیظ بر خط کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله به سه دلیل مورد بررسی قرار می گیرد. ۱- توانایی آن در شویش کامل آنالیت بازداري شده در ستون ۲- گزینش پذیری در شویش آنالیت مورد نظر ۳- سازگاری شوینده با تکنیک تجزیه ای بکار گرفته شده در اندازه گیری آنالیت پیش تغلیظ شده. علاوه بر این دلایل شوینده مناسب بایستی توانایی شویش کامل آنالیت جذب شده در ستون با حجم کمتر را دارا باشد تا فاکتور پیش تغلیظ بزرگتری حاصل شود.

در این روش از شوینده اسیدی استفاده گردید تا پروتونهای آن با زوج الکترونهای غیر پیوندی لیگاند برهم کنش داده، پیوند لیگاند و فلز شکسته شود و فلز از ستون خارج شود. به این منظور شوینده‌های هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار، نیتریک اسید ۲/۰ مولار و سولفوریک اسید ۱/۰ مولار برای بررسی میزان بازیابی روش مورد استفاده قرار گرفتند. که نتایج آن در جدول (۳-۵) نشان داده شده است. با توجه به این نتایج، نیتریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده بهینه انتخاب گردید. زیرا با توجه به سیگنالهای بدست آمده توانایی شویش کادمیوم بازداري شده با این شوینده بیشتر از هیدروکلریک اسید است و سولفوریک اسید نیز سیگنال آن با نیتریک اسید برابر است. ولی به علت اینکه توانایی انجام واکنشهای جانبی توسط نیترات کمتر بوده و از دیدگاه سازگاری شوینده با تکنیک تجزیه‌ای بکار گرفته شده، یون نیترات یک بافت پذیرفته شده برای بررسی‌های جذب اتمی شعله است. لذا نیتریک اسید بعنوان شوینده انتخاب گردید. اثر غلظت شوینده ی نیتریک اسید بر حساسیت در ناحیه غلظتی ۰/۲ تا ۲/۰ مولار نیتریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. در نتایج حاصل در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۶) نشان می‌دهد که میزان شویش و در نتیجه سیگال تجزیه ای کادمیوم تا غلظت ۰/۸۰ مولار نیتریک اسید افزایش یافته و پس از آن تقریباً ثابت می‌شود. لذا غلظت ۱/۰ مولار از این اسید به عنوان شوینده انتخاب گردید تا از شویش کامل آنالیت بازداري شده در ستون اطمینان حاصل شود. غلظتهای بالاتر از شوینده بعلا اثرات تخریبی آن بر دستگاه جذب اتمی مورد استفاده قرار نگرفت.

بهینه سازی سرعت جریان نمونه به منظور کسب اطمینان از بازداري کمی کامل نمونه بر روی فاز جامد صورت می‌گیرد. مقدار بهینه این پارامتر باید به گونه ای انتخاب شود که حداقل زمان مورد نیاز برای این میزان بازداري در حجم مورد نظر تعیین شود و دستیابی به فرکانس نمونه برداری بیشتر امکان پذیر گردد. لذا به این منظور در حالیکه همه شرایط بهینه قبلی ثابت نگه داشته شده، سرعت جریان نمونه در محدوده ۶/۰-۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه، برای دو غلظت ۰/۰۵ و ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر و در حجم پیش تغلیظ ثابت ۱۰ میلی لیتر، تغییر داده شد و اثر آن بر حساسیت روش مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج آن در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۷) آورده شده است. همان طور که

مشاهده می شود برای غلظت ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم در محدوده سرعت جریان ۴/۰ - ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه میزان مورد بررسی میزان جذب تقریباً ثابت می باشد. این نتایج نشان می دهد، سینتیک واکنش کادمیوم با لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین سریع می باشد. از طرفی افزایش حساسیت روش با بکارگیری سرعت جریان های کمتر باعث افزایش زمان نمونه گیری و در نتیجه کاهش فرکانس نمونه برداری روش می گردد. در نتیجه سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه به عنوان سرعت جریان بهینه برای عبور نمونه از ستون انتخاب شد.

در سیستم پیش تغلیظ بکار گرفته شده سرعت جریان شوینده باید به اندازه کافی بالا باشد تا از شویش اضافی ستون جلوگیری شود و از طرفی سرعت باید به اندازه کافی پایین باشد تا از شویش کامل آنالیت بازداري شده در سطح جاذب اطمینان حاصل شود. به این منظور، برای غلظت ۰/۰۵۰ و ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر در حالیکه سرعت جریان آنالیت در ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه ثابت بود، سرعت جریان شوینده در محدوده ۱/۰ تا ۵/۰ میلی لیتر بر دقیقه تغییر داده شد و اثر این تغییر در سیگنال تجزیه ای به دست آمده بررسی شد. همان طور که در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۸) مشاهده می شود، در سرعت جریان های کمتر از ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه و سرعت جریان بالا (۵/۰ میلی لیتر بر دقیقه) برای شوینده، میزان سیگنال تجزیه ای پایین است و در محدوده ۲/۵ تا ۴ میلی لیتر بر دقیقه این سیگنال بالا بوده و تقریباً ثابت است. با توجه به این مشاهدات می توان نتیجه گرفت در سرعت جریان پایین به دلیل عدم تطابق سرعت جریان شوینده با سرعت مکش مهپاش دستگاه جذب اتمی، میزان ورود نمونه به داخل مهپاش کم بوده و در نتیجه سیگنال تجزیه ای کم است. کاهش سیگنال در سرعت جریان بالا به دلیل کافی نبودن زمان برای شویش کامل کادمیوم جذب شده در سطح لیگاند است. بنابراین سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه از شوینده به عنوان بهینه انتخاب شد زیرا در این شرایط بیشترین تطابق با سرعت مکش مهپاش وجود دارد. از طرفی در این سرعت جریان حجم کمتری از شوینده برای شویش کامل کادمیوم بازداري شده به کار گرفته می شود و در

نتیجه فاکتور پیش تغلیظ بهتری به دست می آید (چون با افزایش سرعت جریان شوینده حجم مورد نیاز برای شویش کامل افزایش می یابد).

اثر حجم نمونه پیش تغلیظ شده در سرعت جریان $4/0$ میلی لیتر بر دقیقه نمونه بر روی حساسیت واکنش در دامنه حجمی $60 - 2/0$ میلی لیتر (بازه زمانی $15 - 0/5$ دقیقه) بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۹-۳) و شکل (۹-۳) نشان می دهد که با افزایش حجم پیش تغلیظ، میزان انتقال جرم آنالیت از فاز مایع به فاز جامد افزایش یافته و مطابق با آن سیگنال تجزیه ای نیز افزایش می یابد. از این رو به منظور کاهش زمان آنالیز و افزایش سرعت نمونه گیری حجم 10 میلی لیتر نمونه برای پیش تغلیظ در مراحل بعد انتخاب گردید. در مواردی که نیاز به حد تشخیص خیلی پایین باشد می توان از حجم های پیش تغلیظ بالاتر استفاده کرد.

اثر طول ستون (مقدار ماده پر کننده) برای دو غلظت $0/0050$ و $0/010$ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در جدول (۱۰-۳) و شکل (۱۰-۳) نشان داده شده است برای غلظت $0/0050$ میلی گرم بر لیتر کادمیوم تا طول ستون $5/0$ سانتی متر سیگنال تجزیه ای افزایش می یابد و در طول ستونهای بیشتر سیگنال تقریباً ثابت می شود و برای غلظت $0/010$ میلی گرم بر لیتر، افزایش سیگنال تا طول ستون $9/0$ سانتی متر وجود دارد و بعد از آن ثابت می شود. افزایش سیگنال را می توان به دلیل افزایش عوامل کی لیت دهنده و ثابت شدن آن را به دلیل افزایش میزان پخش نمونه در طول های بیشتر توجیه کرد. لذا برای افزایش دامنه خطی منحنی کالیبراسیون و همچنین برای جلوگیری از پرشدن سریع ستون، ستون $9/0$ سانتی متری به عنوان طول ستون بهینه انتخاب شد.

اثر قدرت یونی بر حساسیت در ناحیه غلظتی $20 - 0/0$ مولار پتاسیم نترات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۱۱-۳) و شکل (۱۱-۳) نشان می دهد که با افزایش قدرت یونی میزان بازداری کادمیوم توسط لیگاند مورد نظر کاهش می یابد.

۴-۳- ارقام شایستگی روش

بررسی ها نشان داد در محدوده غلظتی ۱/۰۰ - ۳۰/۰ میکرو گرم بر لیتر کادمیوم برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، بین غلظت کادمیوم و سیگنال تجزیه ای رابطه خطی وجود دارد. معادله مربوطه و ضریب همبستگی در بخش (۸-۳) آمده است.

مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای ۷ اندازه گیری تکراری برای غلظت های ۰/۰۰۲۰، ۰/۰۰۵۰، ۰/۰۱۰ و ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر به ترتیب ۵/۰٪، ۴/۰٪، ۳/۰٪ و ۲/۰٪ می باشد که نشان دهنده دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۱۳-۳) بیانگر صحت روش است.

نتایج نشان داده شده در جدول (۱۴-۳) بیان می کند که بیشتر کاتیون ها و آنیونها در اندازه گیری کادمیوم مزاحم نیستند و روش نسبت به بیشتر روش های ارائه شده در بخش (۱-۶) از گزینش پذیری بالایی برخوردار است.

مقدار حد تشخیص برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، ۰/۲۵ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. نتایج و محاسبات نشان می دهد که ستون حاوی ۱۰۰ میلی گرم پلیمر عامل دار شده قادر به بازداری ۱۷/۵ میکروگرم کادمیوم بوده، بنابراین ظرفیت بازداری ستون ۱۷۵ میکروگرم کادمیوم به ازای هر گرم پلیمر به دست می آید. از طرفی ستون مورد نظر، کارایی حداقل ۱۰۰۰ اندازه گیری را داراست.

فاکتور پیش تغلیظ و درصد بازیابی روش تحت شرایط بهینه به ترتیب ۵۰ و ۹۵٪ به دست آمد. فرکانس نمونه برداری برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر (با زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه) ۲۰ نمونه در ساعت به دست آمده است. نتایج حاصل از اندازه گیری در نمونه های سنتزی تهیه شده از آب شهر و آب چشمه شاهرود در جدول های (۱۵-۳) و (۱۶-۳) آمده است. این نتایج نشان می دهد که روش پیشنهادی دقت و صحت خوبی در اندازه گیری کادمیوم در نمونه های حقیقی دارد.

۴-۴- مقایسه روش با سایر روشهای انجام شده

این روش کارایی سیستم پیش تغلیظ بر- خط کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله با استفاده از یک ستون پر شده با پلی استیرن اصلاح شده با لیگاند N, N - بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری امین که از طریق پیوندهای شیمیایی بر روی پلی استیرن تثبیت شده است را برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های مختلف آبی نشان می دهد. رزین سنتز شده جدید در تمامی بررسی های انجام شده پایداری شیمیایی خوبی را نشان می دهد و مشکلاتی نظیر متورم شدن جاذب و افزایش حجم آن که باعث ایجاد فشار زیادی در ستون می شود را ندارد به طوریکه می توان بدون تعویض ستون یا استفاده از جاذب جدید آزمایشات زیادی را انجام داد. کار انجام شده، یک روش موثر برای بهبود حساسیت جذب اتمی برای اندازه گیری کادمیوم است.

سیستم بکار گرفته شده بسیار ساده، سریع، دارای شرایط استفاده آسان، کاملاً خودکار و دارای حساسیت و انتخاب پذیری خوبی برای اندازه گیری کادمیوم است. در جدول (۴-۱) مقایسه بین روش پیشنهادی با تعدادی دیگر از روشهای موجود که در آنها از جاذب های اصلاح شده با لیگاندهای مختلف که از طریق پیوند شیمیایی بر روی جاذب تثبیت شده اند نشان داده شده است. ویژگیهای تجزیه ای مختلف، نظیر فاکتور پیش تغلیظ، حد تشخیص، فرکانس نمونه برداری، ضریب مصرف و غلظت موثر برای مقایسه این روش ها بکار گرفته شده است.

جدول (۴-۱) - روشهای پیش تغلیظ بر- خط کادمیوم با استفاده از جاذب های اصلاح شده شیمیایی

جاذب	لیگاند	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	EF	CE (min^{-1})	CI (ml^{-1})	Sampling Rate (h^{-1})	ref
XAD-16	PAN	۰/۰۵۶	۲۰۰	-	-	-	[۲۷]
Chitosan	5-Sulphonic acid- 8-hydroxy quiniline	۰/۲۰	۱۹/۱	۸/۳	۰/۳۹	۲۶	[۲۸]
Chitosan	8-hydroxy quiniline	۰/۱۰	۲۴/۲	۱۰/۵	۰/۴۵	۲۶	[۳۱]
SiO ₂	Nb ₂ O ₅	۰/۱۰	۳۳	۱۱	۰/۴۲	۴۰	[۳۲]
XAD-2	2-Amino-thio phenol	۰/۱۴	۷۴۰	۲۲/۲	۰/۲۴	۱۸	[۳۷]
Chromosob- 106	PAN	۰/۱۹	۲۵۰	۷/۳	۰/۰۸	۱/۷	[۳۸]
XAD-4	2-Amino- thiophenol	۰/۳۰	۹۹	۲۹/۷	۰/۲۱	۱۸	[۴۶]
SiO ₂	2, 4,6- tnimopholino- 1,2,5-triazin	۰/۲۳	-	-	-	-	[۴۸]
Polystyrene	N-N- bis(Naphti lidin-imino) ethylene thriamine	۰/۲۵	۵۰	۱۶/۶	۰/۲	۲۰	کار موجود

با توجه به جدول (۴-۱) حد تشخیص به دست آمده توانایی این روش در اندازه گیری مقادیر بسیار کم کادمیوم را نشان می دهد. به دلیل سینتیک جذب و واجذب سریع کادمیوم بر روی سطح جاذب سنتز شده روش، دارای فرکانس نمونه برداری خوبی است و با توجه به فاکتور پیش تغلیظ به دست آمده، فاکتور غلظت موثر برای روش، قابل مقایسه با روش های کار شده قبلی و در بعضی موارد بهتر می باشد.

همانطور که مشاهده می شود ضریب مصرف این روش در مقایسه با بیشتر روش های ارائه شده پایین تر و در نتیجه بهتر است، و از آنجائیکه در روش های پیش تغلیظ بر - خط با تزریق در جریان پیوسته حجم پیش تغلیظ پارامتر بسیار مهمی است کمتر بودن این فاکتور کارایی بالای این روش را در پیش تغلیظ مقادیر کم کادمیوم را نشان می دهد.

۴-۵- آینده نگری

با توجه به اینکه در برخی مواقع امکان دسترسی سریع به دستگاه جذب اتمی شعله و اندازه گیری دقیق وجود ندارد، همچنین به دلیل جذب سطحی شدید نمونه با مقادیر کم بر دیواره ظرف انتقال نمونه، در چنین مواردی می توان پمپ و ستون را به محل نمونه برداری انتقال و عمل پیش تغلیظ تحت شرایط بهینه را انجام داد. بررسی امکان انجام فرایند پیش تغلیظ میدانی با بکار گیری روش ارائه شده پیشنهاد می شود.

با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی قابل قبول برای پلی استیرن به عنوان فاز جامد می توان با تثبیت عوامل کمپلکس دهنده دیگری بر روی آن کارایی این پلیمر را در سیستم بکار گرفته شده برای اندازه گیری مقادیر کم کادمیوم و تعدادی دیگر از یونهای فلزی بررسی کرد.

- [1] – www.cadmium.org
- [2] – www.ngdir.com
- [3] - Long, X., Chomchoei, R., Ga" a, P., Hansen, E.H., (2004). "Evaluation of a novel PTFE material for use as a means for separation and preconcentration of trace levels of metal ions in sequential injection (SI) and sequential injection lab-on-valve (SI-LOV) systems. Determination of cadmium(II) with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)". *Anal.Chim. Acta* ,523, pp 279–286.
- [4] - Xingguang, S., Meijia,W., Yihua, Z., Jiahua, J., Hanqi, Z., Qinhan, J., (2003). "Semi-online preconcentration of Cd, Mn and Pb on activated carbon for GFAAS." *Talanta*, 59, pp 989–997.
- [5] - Ferna' ndez, F.M., Stripeikis, J.D., Tudino, M.B., Troccoli, O.E., (1997)."Fully automated on-line separation preconcentration system for electrothermal atomic absorption spectrometry: determination of cadmium and lead in sea-water". *Analyst* ,122, pp679–684.
- [6] - Xu, Z.R., Pan, H.Y., Kun, S.K., Fang, Z.L., (2000). "A sequential injection on-line column preconcentration system for determination of cadmium by electrothermal atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta Part B* , 55, pp 213–219.
- [7] - Su, P.G., Huang, S.D., (1998). "Use of 4-(2-pyridylazo)resorcinol or 2- (2-pyridylazo)--dimethylaminophenol as chelating agent for determination of cadmium in sweater by atomic absorption spectrometry with on-line flow-injection sorbent extraction.*Anal". Chim. Acta* , 376,pp 305–311.
- [8] - Welz, B, Sperling, M, Sun, X, (1993) "Analysis of high-purity reagents using automatic on-line column preconcentrationseparation and electrothermal atomic absorption spectrometry" *J. Anal. Chem.* 346, pp 550–555.
- [9] - Sung, Y.H., Huang, S.D., (2003). "On-line preconcentration system coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of bismuth, cadmium and lead in urine ". *Anal. Chim. Acta* ,495,pp 165–176.
- [10] - Cerutti, S., Silva, M.F., Ga'squez, J.A., Olsina, R.A., Martinez, L.D., (2003)." On-line preconcentration/determination of cadmium in drinking water on activated carbon using 8-hydroxyquinoline in a flow injection system coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer ". *Spectrochim. Acta Part B* ,58, pp. 43–50
- [11] - Acevedo, H.A., Vazquez, F.A., Wuilloud, R.G., Olsina, R.A., Martinez, L.D., (2001). " On-line preconcentration using an Amberlite XAD-16 resin and determination of cadmium by flow-injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry " *Chem. Anal.* 46,pp 59–67.

- [12] - Zougagh, M., Garcia de Torres, A., Cano Pavo' n, J.M., (2002).: “ Determination of cadmium in water by ICP-AES with on-line adsorption preconcentration using DPTH-gel and TS-gel microcolumns “. *Talanta* 56,pp 753–761.
- [13] - Menega' rio, A.A., Gine' , M.F., (2001). “Micro-scale flow system for online multielement preconcentration from saliva digests and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. *Spectrochim. Acta Part B* ,56,pp 1917–1925.
- [14] - Vassileva, E., Furuta, N., (2003). “Application of iminodiacetate chelating resin Muromac A-1 in on-line preconcentration and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace elements in natural waters.” *Spectrochim. Acta Part B* ,58,pp 1541–1552.
- [15] - Lee, K.H., Oshima, M., Motomizu, S., (2002). “ Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of heavy metals in sea-water samples after pre-treatment with a chelating resin disk by an on-line flow injection method” . *Analyst* ,127,pp 769–774.
- [16] - Hirata, S., Kajiya, T., Takano, N., Aihara, M., Honda, K., Shikino, O., Nakayama, E., (2003). “ Determination of trace metals in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry using metal alkoxide glass immobilized 8-quinolinol” . *Anal. Chim. Acta* ,499, pp 157–165.
- [17] - Yin, J., Jiang, Z., Chang, G., Hu, B., (2005). “Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using a nanometer-sized alumina packed micro-column” . *Anal. Chim. Acta* ,540,pp 333–339.
- [18] - Hirata, S., Ishida, Y., Aihara, M., Honda, K., Shikino, O., (2001) .”Determination of trace metals in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry” .*Anal. Chim. Acta* ,438,pp 205–214.
- [19] – Fang, Z., Gao, T. and Welz , B., (1991) *Talanta* , 38 , pp 637
- [20] – Akbar Ali, Xuefeng Yin, Hong Shen, Yingxue Ye, Xue Gu (1999) “ 1,10-Phenanthroline as a complexing agent for on-line sorbent extraction/preconcentration for flow injection–flame atomic absorption spectrometry “*Analytica Chimica Acta* ,392³ ,pp 283-389
- [21] - Carlos G. Bruhn, Carolina Vilches and Hernan J. CID (1999) “ optimization of flame atomic absorption spectrometry with preconcentration by flow-injection on-line sorption extraction of cadmium and lead in biological material “ *Bolet de la Sociedad Chilena de Qu mica* ,44 ,pp321-335
- [22] - Valfredo A. Lemos, Ricardo E. Santelli, Marcelo S. de Carvalho, Sérgio L. C. Ferreira (2000) “ Application of polyurethane foam loaded with BTAC in an on-line preconcentration system: cadmium determination by FAAS “*Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* ,55⁹ ,pp1497-1503

- [23] - Maria H. A. Melo, Sérgio L. C. Ferreira, Ricardo E. Santelli (2000) “ Determination of cadmium by FAAS after on-line enrichment using a mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM “*Microchemical Journal* ,65, pp 59-65
- [24] - Y. Petit De Peña, W. López, M. Burguera, J. L. Burguera, López-Carrasquero, M. Carrillo (2001) “ Flow injection system for cadmium preconcentration on poly(octadecyl diitaconate) (PDI-18) and atomic absorption spectrometry detection “ *Analytica Chimica Acta* ,438¹⁻² ,pp259-266
- [25] - M. C. Yebra, A. García, N. Carro, A. Moreno-Cid, L. Puig (2002) “ Design of a field flow preconcentration system for cadmium determination in seawater by flow-injection-atomic absorption spectrometry “*Talanta* 56, pp 777-785
- [26] - Madson de Godoi Pereira¹ and Marco Aurélio Zezzi Arruda (2003) ”Preconcentration of Cd(II) and Pb(II) Using Humic Substances and Flow Systems Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry “*Microchimica Acta* , 1453-4 ,pp 215-222
- [27] -Narin Ibrahim, Soylak Mustafa, Kayakirilmaz Kadriye, Elci Latif ;Dogan Mehmet (2003) “ Preparation of a chelating resin by immobilizing 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol on amberlite XAD-16 and its application of solid phase extraction of Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Cr(III) in natural water samples “*Analytical letters* ,36⁰³ ,pp641-658
- [28] - Amarildo Otavio Martins, Edson Luiz da Silva, Eduardo Carasek, Mauro C.M Laranjeira, Valfredo T de Fávere (2004) “ Sulphoxine immobilized onto chitosan microspheres by spray drying: application for metal ions preconcentration by flow injection analysis “*Talanta* ,63² ,pp397-403
- [29] - César Ricardo Teixeira Tarley, Sérgio Luis Costa Ferreira, Marco Aurélio Zezzi Arruda (2004) “ natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS “*Microchemical Journal* ,77² ,pp163-175
- [30] – pyrreza N.; zavvar musavi H. (2004) ” Determination of cadmium by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on naphthalene-methyltriocetylammmonium chloride adsorbent as tetraiodocadmiate (II) ions “*Analytica chimica acta* ,503⁰² ,pp279-282
- [31] - Amarildo Otavio Martins, Edson Luiz da Silva, Eduardo Carasek, Norberto S. Gonçalves, Mauro C. M. Laranjeira, Valfredo T. de Fávere (2004) “ Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ions on line preconcentration system “*Analytica Chimica Acta* ,521² ,pp157-162
- [32] - Edson Luiz da Silva, Edgard Moreira Ganzarolli, Eduardo Carasek (2004) “Use of Nb₂O₅-SiO₂ in an automated on-line preconcentration system for determination of copper and cadmium by FAAS “*Talanta* ,63⁴ ,pp727-733
- [33] – Soylak Mustafa ; Narin Ibrahim (2005) ” On-line preconcentration system for cadmium determination in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry “ *Chemia analityczna* ,50⁰⁴ ,pp 705-715

- [34] – Tuzen Mustafa; Soylak Mustafa; ElciLatif, (2005) “ Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108 “*Analytica chimica acta* ,548⁰¹ ,pp101-108
- [35] - Dos Santos Eder José, Herrmann Amanda Beatriz ,Schwingel Ribeiro Anderson ,Curtius Adilson José (2005) “Determination of Cd in biological samples by flame AAS following on-line preconcentration by complexation with O, O-diethyldithiophosphate and solid phase extraction with Amberlite XAD-4 “*Talanta* ,65⁰² ,pp593-597
- [36] - Di Nezio, M.S, Palomeque, M.E , Fernández Band, B.S .(2005) “Automated flow-injection method for cadmium determination with pre-concentration and reagent preparation on-line” *Quimica Nova* 28¹,pp 145-148
- [37] - Valfredo Azevedo Lemos, Patrícia Xavier Baliza (2005) “ Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper “ *Talanta* ,67³ ,pp564-570
- [38] - Tuzen Mustafa, Parlar Kurban, Soylak Mustafa ,(2005) “Enrichment/separation of cadmium(II) and lead(II) in environmental samples by solid phase extraction “*Journal of hazardous materials* ,121⁰¹ ,pp70-87
- [39] - Walter N.L. dos Santos, Jorge L.O. Costa, Rennan G.O. Araujo, Djane S. de Jesus, Antônio C.S. Costa (2006) “ An on-line pre-concentration system for determination of cadmium in drinking water using FAAS “*Journal of Hazardous Materials* ,137³⁻¹¹,pp1357-1361
- [40] - K. Prasad, P. Gopikrishna, R. Kala, T. Prasada Rao and G.R.K. Naidu (2006) “ Solid phase extraction vis-à-vis coprecipitation preconcentration of cadmium and lead from soils onto 5,7-dibromoquinoline-8-ol embedded benzophenone and determination by FAAS “ *Talanta* ,69⁴ ,pp 938-945
- [41] - Gama Ednilton Moreira , da silva lima Adriana , lemos valfredo Azevedo (2006) “ Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/Me-BTANC “ *Journal of hazardous materials* ,136⁰³ ,pp757-762
- [42] - Zhao-Hui Wang, Zheng-Pu Zhang, Zhi-Peng Wang, Li-Wen Liu, Xiu-Ping Yan (2004) “ Acrylic acid grafted polytetrafluoroethylene fiber as new packing for flow injection on-line microcolumn preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry for determination of lead and cadmium in environmental and biological samples “*Analytica Chimica Acta* ,514² ,pp151-157
- [43] - Erdal Kendüzler (2006) “ Determination of Cadmium(II) in Water and Soil Samples after Preconcentration with a New Solid Phase Extractor “*Analytical Chemistry* ,418 ,pp1645-1659
- [44] - Lima Borges, E.C . Paiva De Oliveira, A. De Moraes, M, Gomes Neto, J.A , (2006) “Use of sugar cane bagasse as solid phase extractor for cadmium determination by FAAS “27⁵, pp 139-145

- [45] - Ali A. Ensafi, Ali R. Ghaderi (2007) “ On-line solid phase selective separation and preconcentration of Cd(II) by solid-phase extraction using carbon active modified with methyl thymol blue “*Journal of Hazardous Materials* ,148¹⁻³ ,pp319-325
- [46] - Valfredo Azevedo Lemos, Cleber Galvão Novaes, Adriana da Silva Lima, Daniel Rodrigues Vieira (2007) “ Flow injection preconcentration system using a new functionalized resin for determination of cadmium and nickel in tobacco samples “*Journal of Hazardous Materials* ,155¹⁻² ,pp128-134
- [47] - Érica Silva Souza, Amarildo Otavio Martins, Humberto Vieira Fajardo, Luiz Fernando Dias Probst, Eduardo Carasek (2008) “ Use of Al₂O₃ in an automated on-line preconcentration system for determination of cadmium(II) by FAAS “*Journal of Hazardous Materials* ,150²⁻³¹ ,pp328-334
- [48] - Tayyeb Madrakian, Mohammad Ali Zolfigol, Mohammad Solgi (2008) “ Solid-phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in environmental samples using silica gel modified by 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin “*Journal of Hazardous Materials* ,160²⁻³ ,pp 468-473
- [49] - [Anthemidis, A.N.](#) Karapatouchas, C.-P.P (2008) . “Flow injection on-line hydrophobic sorbent extraction for flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium in water samples “ *Microchimica acta* , 160⁴ ,pp 455-460
- [50] – Valerie Camel (2003) “ Solid phase extraction of trace elements “ *Spectrochimica Acta Part B* ,58 , pp 1177 – 1233
- [51] - I. Liska, (2000) “ Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview” , *J. Chromatogr.A* 885 ,pp 3 - 16
- [52] - M. Chikuma, M. Nakayama, T. Itoh, H. Tanaka, K. Itoh (1980) ” Chelate-forming resins prepared by modification of anion-exchange resins” , *Talanta* ,27 ,pp 807 - 810.
- [53] - H. Akaiwa, H. Kawamoto, K. Ogura(1981), “ Kinetic studies of ion-exchange of cobalt(II) and nickel(II) on a resin loaded with 5-sulfo-8-quinolinol” , *Talanta* , 28 pp 337 - 339
- [54] - K.S. Lee, W. Lee, D.W. Lee(1978), “ Selective separation of metal ions by a chelating agent-loaded anion exchanger” , *Anal. Chem*, 50,pp 255 - 258
- [55] - K. Kilian, K. Pyrzynska (2001), “ Preconcentration of metal ions on porphyrin-modified sorbents as pretreatment step in AAS determination” , *Fresenius J. Anal. Chem.* 371,pp 1076.
- [56] - M. Pesavento, R. Biesuz, M. Gallorini, A. Profumo(1993), “ Sorption mechanism of trace amounts of divalent metal ions on a chelating resin containing iminodiacetate groups” , *Anal. Chem*, 65,pp 2522 - 2527

- [57] - M. Pesavento, R. Biesuz, J.L. Cortina (1994), “ Sorption of metal ions on a weak acid cation-exchange resin containing carboxylic groups” , *Anal. Chim. Acta* ,298 pp 225 - 232
- [58] - C.F. Poole(2000), “ Solid-phase extraction” , *Encyclopedia of Separation Science*, 3 , Academic Press, pp. 1405.
- [59] - E.M. Thurman, K. Snavely (2000), “ Advances in solid-phase extraction disks for environmental chemistry” , *Trends Anal. Chem*, 19,pp 18–26
- [60] - C.F. Poole(2000), “ Solid-phase extraction with disks” , *Encyclopedia of Separation Science*, 9, Academic Press, pp 4141.
- [61] - G.A. Junk, M.J. Avery, J.J. Richard (1988), “ Interferences in solid-phase extraction using C-18 bonded porous silica cartridges” , *Anal. Chem*, 60,pp 1347-1350
- [62] - O. Evans, B.J. Jacobs, A.L. Cohen (1991), “ Liquid–solid extraction of tributyltin from marine sediments” , *Analyst* ,116,pp 15
- [63] - D.F. Hagen, C.G. Markell, G.A. Schmitt, D.D. Blevins (1990), “ Membrane approach to solid-phase extractions” , *Anal.Chim. Acta* ,236 ,pp 157-164
- [64] - R.E. Majors (1989), “ Sample preparation for HPLC and gas chromatography using solid-phase extraction” , *LG-GC* ,4 ,pp 972.
- [65] - R.E. Sturgeon, S.S. Berman, A. Desaulniers, D.S. Russell (1980), “ Pre-concentration of trace metals from sea-water for determination by graphite-fumace atomic-absorption spectrometry” , *Talanta* ,27 ,pp 85-94
- [66] - D.M. Sanchez, R. Martin, R. Morante, J. Marin, M.L.Munuera, (2000)“ Preconcentration speciation method for mercury compounds in water samples using solid phase extraction followed by reversed phase high performance liquid chromatography” , *Talanta* ,52 ,pp 671-679
- [67] - M.C. Yebra, N. Carro, M.F. Enriquez, A. Moreno-Cid, A. Garcia (2001), “ Field sample pre-concentration of copper in sea water using chelating minicolumns subsequently incorporated on a flow-injection-flame atomic absorption spectrometry system” , *Analyst* ,126 ,pp 933-937
- [68] - E. Castillo, J.-L. Cortina, J.-L. Beltran, M.-D. Prat, M.Granados(2001), “Simultaneous determination of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) in surface waters by solid phase extraction and flow injection analysis with spectrophotometric detection” , *Analyst* ,126 ,pp 1149-1153
- [69] - M. Shamsipur, A.R. Ghiasvand, H. Sharghi, H. Naeimi(2000), " Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base" , *Anal. Chim. Acta* ,408 ,pp 271-277

- [70] - E. Gonzalez-Toledo, M. Benzi, R. Compano, M. Granados, M.D (2001). " Prati, Speciation of organotin compounds in shellfish by liquid chromatography–fluorimetric detection" , *Anal. Chim. Acta* ,443 ,pp 183-190
- [71] - O. Keil, J. Dahmen, D.A. Volmer (1999), " Automated matrix separation and preconcentration for the trace level determination of metal impurities in ultrapure inorganic salts by high-resolution ICP–MS" , *Fresenius J. Anal. Chem*,364 ,pp 694.
- [72] - S. Olsen, L.C.R. Pessenda, J. Ruzicka, E.H. Hansen (1983), " Combination of flow injection analysis with flame atomic absorption spectrophotometry: determination of trace amounts of heavy metals in polluted seawater " ,*Analyst*,108 ,pp 905.
- [73] - Z. Fang, J. Ruzicka, E.H. Hansen (1984), " An efficient flow injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry" , *Anal. Chim. Acta* ,164 ,pp 23-39
- [74] - Z. Fang, Z. Zhu, S. Zhang, S. Xu, L. Guo, L. Sun (1988), " Online separation and preconcentration in flow injection analysis" , *Anal. Chim. Acta* ,214 ,pp 41-55

[۷۵] - محمد رضا الماسیان (۱۳۷۴) "اندازه گیری تلوریم به روش تزریق در جریان پیوسته " دانشگاه تربیت مدرس، ص ۳۵-۱

- [76] – Ruzika j. and Hansen . E.H . (1975) , "Flow injection analyses : Part I. A new concept of fast continuous flow analysis " *Anal .chim . Acta* ,78, pp 145 -157
- [77] – Karlberg B., pacey G.E, (1989) " Flow injection analysis, A partial guide " Elsevier science publishers B.V., pp13-90
- [78] – Kellender, R., Mermet, j. –M., Otto, M., Varcalcel, M. and Widmer, H.M., (2004) " Analytical chemistry " , WILEY-VCH,
- [79] – Ruzika, j. and Hansen, E. H., (1987) "Flow injection Analysis " , pp 62

[۸۰] - نوروز اصل، ر.، (۱۳۷۲) " مطالعه فلزات سنگین در تالاب انزلی به روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی و کروماتوگرافی "، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، پایان نامه کارشناسی ارشد

[۸۱] - داگلاس ای. اسکوگ، جیمز جی لری، (۱۳۸۰)، " اصول تجزیه دستگاهی "، جلد اول، ترجمه ژیل آزاد، کارگشا، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی تهران، ص ۱۷۰-۱۵۸

[۸۲]- رابینسون، ج. د.، (۱۳۷۱) " اسپکتروسکوپی جذب اتمی " ، پوررضا، ن، چاپ اول، دانشگاه شهید چمران اهواز، ص ۹-۱۰

[83] - W.M. Coleman, R.K. Boggess, J.W. Hughes, L.T. Taylor,(1981) “ Electrochemical studies of manganese(II) complexes containing pentadentate ligands with O_2N_3 , O_3N_2 , and O_2SN_2 donor sets“, *Inorg. Chem.* 20, pp 700-706

[84] - T. Benabdallah, A.H. Al-taiar and H. Reffas, (2004) “ Spectrophotometric studies of the behaviour of multidentate schiff base ligands with copper(II) in methanol solution” *S. Afr. J. Chem* , 57 ,pp 33–36

[85] – kaisor, (1987), *Analytical chemistry*, 42, pp100

[86] - Pinto, C. G., Pavon, j. L. P., Cardero, B. M., Beato, E. R. and Sanches, S. S., j. (1996) *Anal. At. Spect.*, 11, pp 37

[87] – Krystyna Pyrzynska, Krzysztof Kilian, (2007) “On line sorption- based systems for derermination of cadmium with atomic spectrometry detectors “ *Water research*, 41, pp 2839-2851

[۸۸]- کلوانی نیتلی، س، (۱۳۸۶)، "اندازه گیری همزمان مس (II) و نیکل (II) به روش اسپکترومتری با استفاده از کالیبراسیون چند متغیره PLS و اندازه گیری مقادیر کم مس (II) به روش اسپکترومتری جذب اتمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی شاهرود

[۸۹] - شریف رضویان، ل، (۱۳۸۶)، " اندازه گیری مقادیر کم اگزالات به روش اسپکتروفتومتری و اندازه گیری و اندازه گیری مقادیر بسیار کم کبالت به روش جذب اتمی"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی شاهرود

On-line preconcentration and determination of ultra trace amount of cadmium by atomic absorption method

Abstract

A simple and sensitive flow injection-flame atomic absorption spectrometric (FI-FAAS) procedure was developed for the on-line preconcentration and determination of trace levels of cadmium(II). A mini-column packed with a chloromethylated polystyrene functionalized with N,N-bis(naphthylideneimino)diethylenetriamine (PS-NAPdein) was used for the on-line enrichment of cadmium(II) from samples at pH=7.0. The cadmium was eluted from the mini-column using of 1.0M nitric acid. Chemical and flow injection variables were optimized for the quantitative preconcentration and determination of cadmium(II). Under the optimum conditions, calibration graph was linear over the optimum concentration range of 1.00-30.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ for the preconcentration volume of 10.0 ml sample solution. The detection limit (DL) value for the preconcentration of 10.0 ml of sample solution was 0.25 $\mu\text{g L}^{-1}$. An enrichment factor of 50-fold for a sample volume of 10.0 ml was obtained. The relative standard deviation for 7 replicate determination of cadmium (II) at the 2.00, 5.00, 10.0 and 20.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ level were 5.0%, 4.0%, 3.0% and 2.0%, respectively. The effect of the presence of various species commonly associated with real samples was also investigated. The accuracy of the proposed method was demonstrated by analyzing different water samples.

Keywords: Atomic absorption spectrometry; on-line preconcentration; polystyrene; cadmium(II)



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

On-line preconcentration and determination of ultra trace
amount of cadmium by atomic absorption method

Somayeh talebzadeh farugi

Supervisor:

Dr.Mansur arab chamjangali

February 2009