





دانشکده: شیمی
گرایش: شیمی تجزیه

اندازه گیری مقادیر کم مس با استفاده از اسپکترومتری
جذب اتمی شعله ای بعد از میکرو استخراج با حلال

دانشجو: الهه وطن خواهان

استاد راهنما:
دکتر ناصر گودرزی

استاد مشاور:
دکتر منصور عرب چم جنگلی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

اسفند ۱۳۸۸

پروردگارا

**چگونه، با کدامین زبان و در قالب
کدامین کلام از عهده سپاسی برآیم که
تو شایسته آنی. پس فقط در پیشگاه حق و
عدالتت خالصانه و خاضعانه سر تسلیم فرود
می آورم.**

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

آن دو فرشته ای که من، برادر و خواهرانم تمام
آرزوهای بزرگشان بوده ایم. در فراز و نشیب زندگی
صدایشان اعتبارم می بخشید و هیچ گاه ذره ای از خوبی
هایشان را سپاس نتوانم گفت.

سپاس گذاری

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 کرده ام و بر خود لازم می دانم مراتب سپاس و قدردانی خویش را از زحمات استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر ناصر گودرزی ابراز دارم که از ابتدا تا انتهای این پژوهش همواره مرا با راهنمایی های ارزشمند خود هدایت نمودند.

از جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی به خاطر کمک هایشان در امر مشاوره پایان نامه بسیار سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی و بهرام بهرامیان که زحمت داوری و باز خوانی این پایان نامه را تقبل فرمودند، تشکر می نمایم.

از آقایین وحید کلی، قربانی و سر کار خانم برنجی و جعفری که کمال همکاری را با اینجانب داشتند، تشکر می نمایم.

همچنین از دوستان بزرگواری، دانشجویان ارشد شیمی ۸۶ و ارشد ریاضی ۸۶ که دلگرمی هایشان همواره باعث امیدواری من بودند، بسیار متشکرم.

تعیین مقادیر کم مس با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای بعد از میکرو استخراج با حلال

چکیده

در این پایان نامه یک روش ساده و حساس میکرو استخراج مستقیم با قطره معلق در محلول برای پیش تغلیظ مس (II) با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ارائه شده است. روش تجزیه ای بر اساس تشکیل کمپلکس مس (II) با لیگاند ۱- فنیل- ۱،۲- پروپان دی ان- ۲- اکسیم تیو سمی کاربازون می باشد که پس از استخراج کمپلکس تشکیل شده با اکتانول غلظت مس در قطره حلال به روش اسپکترومتری جذب اتمی تعیین مقدار می گردد. تاثیر پارامترهایی مانند pH، غلظت لیگاند، نوع بافر، نوع و حجم حلال آلی، حجم فاز آبی، زمان استخراج، سرعت هم زدن محلول نمونه، دما و قدرت یونی بررسی شده است. همچنین تاثیر یون های مزاحم بررسی شده است. تحت شرایط بهینه شیمیایی و دستگاهی دامنه خطی منحنی کالیبراسیون در گسترده ۰/۲۶-۰/۰۵۰ میلی گرم بر لیتر، حد تشخیص ۲/۸ میکرو گرم بر لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۲۵/۶ بدست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای شش اندازه گیری تکراری با غلظت های ۰/۰۱۵، ۰/۰۳۰ و ۰/۰۲۲ میلی گرم بر لیتر به ترتیب ۶/۴۵٪، ۳/۴۵٪ و ۳/۷۴٪ بدست آمده است. این روش برای اندازه گیری مس در نمونه های سنتزی با موفقیت بکار برده شده است.

کلمات کلیدی: لیگاند ۱- فنیل- ۱،۲- پروپان دی ان- ۲- اکسیم تیو سمی کاربازون، میکرو استخراج مستقیم با قطره معلق در محلول، اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای.

فهرست مطالب

چکیده

فصل اول

۱-۱- اهمیت و کاربرد مس.....	۲
۱-۱-۱- تاریخچه.....	۲
۲-۱-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی مس.....	۳
۳-۱-۱- کاربردهای مس.....	۴
۴-۱-۱- اثرات زیست محیطی مس.....	۶
۱-۴-۱-۱- فواید مس در بدن.....	۶
۲-۴-۱-۱- مضرات استفاده از مس.....	۷
۵-۱-۱- مروری بر کارهای انجام شده در اندازه گیری مس.....	۷

فصل دوم

۱-۲- مقدمه ای بر روش های آماده سازی نمونه.....	۱۶
۲-۲- استخراج.....	۱۷
۳-۲- روش های میکرو استخراج.....	۱۸
۱-۳-۲- میکرو استخراج با فاز جامد.....	۱۹
۲-۳-۲- روش های میکرو استخراج با فاز مایع.....	۲۰
۱-۲-۳-۲- روش های میکرو استخراج فاز مایع بدون استفاده از غشای هالو فیبر.....	۲۳
۱-۲-۳-۲- مروری بر روش های میکرو استخراج فاز مایع مبتنی بر قطره استاتیک.....	۲۳
۲-۱-۲-۳-۲- مروری بر روش های میکرو استخراج فاز مایع مبتنی بر فیلم آلی دینامیک.....	۳۳
۳-۱-۲-۳-۲- میکرو استخراج جریانای مداوم (CFME).....	۳۶
۲-۲-۳-۲- روش های میکرو استخراج فاز مایع با استفاده از غشای هالو فیبر.....	۳۷
۳-۲-۳-۲- روش های میکرو استخراج مایع- مایع پراکنده شده (DLLME).....	۳۸
۴-۲- طیف سنجی جذب اتمی.....	۳۹
۱-۴-۲- دستگاهوری جذب اتمی.....	۳۹
۲-۴-۲- منابع تابش.....	۳۹
۱-۲-۴-۲- لامپ های تخلیه ای بدون الکتروود.....	۴۰
۲-۲-۴-۲- لامپ های کاتد توخالی.....	۴۰
۳-۴-۲- اتم ساز ها در جذب اتمی.....	۴۱
۱-۳-۴-۲- اتم ساز های شعله ای.....	۴۲
۲-۳-۴-۲- انواع شعله ها.....	۴۳
۳-۳-۴-۲- مه پاشی.....	۴۴
۴-۴-۲- فرایند های لازم برای تشکیل گونه های اتمی.....	۴۵

۴۶ ۲-۴-۵- اصول اندازه گیری در طیف سنجی جذب اتمی.....

فصل سوم

۳-۱- تعیین مقادیر کم یون مس (II) با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای بعد از پیش تغلیظ با میکرو استخراج

..... ۴۸ حلال

..... ۴۸ ۳-۱-۱- محلول هلی مورد استفاده و طرز تهیه آن ها.....

..... ۴۹ ۳-۱-۲- تهیه لیگاند ۱- فنیل- ۱،۲ پروپان دی ان- ۲- اکسیم تیو سمی کاربازون.....

..... ۵۰ ۳-۱-۳- وسایل و دستگاه های لازم.....

..... ۵۱ ۳-۱-۴- سرعت تشکیل کمپلکس.....

..... ۵۳ ۳-۱-۵- بررسی های اولیه برای استخراج.....

..... ۵۵ ۳-۱-۶- بررسی و بهینه سازی متغیرهای موثر بر روش اندازه گیری مس.....

..... ۵۶ ۳-۱-۷- بررسی و بهینه سازی متغیرهای موثر بر حساسیت روش بکار رفته جهت اندازه گیری مس.....

..... ۵۷ ۳-۱-۷-۱- بررسی اثر pH.....

..... ۵۹ ۳-۱-۷-۲- بررسی نوع بافر با (pH=۵).....

..... ۶۰ ۳-۱-۷-۳- بررسی حجم بافر.....

..... ۶۲ ۳-۱-۷-۴- بررسی اثر غلظت لیگاند.....

..... ۶۴ ۳-۱-۷-۵- بررسی اثر سرعت هم زدن.....

..... ۶۶ ۳-۱-۷-۶- بررسی اثر زمان استخراج و نوع حلال.....

..... ۶۸ ۳-۱-۷-۷- بررسی اثر حجم حلال آلی.....

..... ۷۰ ۳-۱-۷-۸- بررسی اثر حجم فاز آبی.....

..... ۷۳ ۳-۱-۷-۹- بررسی اثر دما.....

..... ۷۵ ۳-۱-۷-۱۰- بررسی اثر قدرت یونی.....

..... ۷۷ ۳-۱-۸- شرایط بهینه میکرو استخراج با حلال.....

..... ۷۷ ۳-۱-۹- رسم منحنی کالیبراسیون.....

..... ۷۹ ۳-۱-۱۰- بررسی اثر مزاحمت.....

..... ۸۱ ۳-۱-۱۱- حد تشخیص.....

..... ۸۲ ۳-۱-۱۲- دقت و صحت.....

..... ۸۳ ۳-۱-۱۳- تعیین فاکتور پیش تغلیظ و درصد بازیابی.....

..... ۸۵ ۳-۱-۱۴- کاربرد روش.....

..... ۸۵ ۳-۱-۱۴-۱- اندازه گیری مس در نمونه های سنتزی.....

فصل چهارم

..... ۸۸ ۴-۱- سیستم شیمیایی مورد بهینه ازی متغیرهای تجربی.....

..... ۸۹ ۴-۲- بهینه سازی متغیرهای تجربی.....

..... ۸۹ ۴-۱-۲- اثر pH.....

..... ۸۹ ۴-۲-۲- اثر نوع بافر.....

..... ۹۰ ۴-۲-۳- اثر حجم بافر.....

..... ۹۰ ۴-۲-۴- اثر غلظت لیگاند ۱- فنیل- ۱،۲ پروپان دی ان- ۲- اکسیم تیو سمی کاربازون.....

..... ۹۰ ۴-۲-۵- اثر سرعت هم زدن.....

۹۱	۴-۲-۶- اثر زمان استخراج و نوع حلال
۹۲	۴-۲-۷- اثر حجم حلال آلی
۹۳	۴-۲-۸- اثر حجم فاز آبی
۹۳	۴-۲-۹- اثر دما
۹۳	۴-۲-۱۰- اثر قدرت یونی
۹۴	۴-۲-۱۱- ارقام شایستگی روش
۹۵	۴-۳- نتیجه گیری
۹۵	۴-۴- آینده نگری
۹۶	مراجع
	چکیده

فهرست جداول

فصل اول

- ۱-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی مس ۴

فصل دوم

- ۱-۲- انواع اتم سازهای به کار گرفته شده برای طیف سنجی اتمی ۴۲
- ۲-۲- سوخت ها و اکسند ه های متداول در طیف سنجی شعله ای و گستره ی تقریبی دمای مرتبط به هر یک از مخلوط ها ۴۳

فصل سوم

- ۱-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده ۴۸
- ۲-۳- شرایط پارامترهای دستگاهی برای اندازه گیری Cu ۵۰
- ۳-۳- نتایج حاصل از بررسی اثر pH ۵۸
- ۴-۳- نتایج حاصل از بررسی نوع بافر ۵۹
- ۵-۳- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر ۶۱
- ۶-۳- نتایج حاصل از بررسی غلظت لیگاند ۶۳
- ۷-۳- نتایج حاصل از بررسی سرعت هم زدن ۶۵
- ۸-۳- نتایج حاصل از بررسی زمان استخراج با حلال اکتانول ۶۷
- ۹-۳- نتایج حاصل از بررسی زمان استخراج با حلال دکانول ۶۷
- ۱۰-۳- نتایج حاصل از بررسی زمان استخراج با حلال ۱-ان دکانول ۶۷
- ۱۱-۳- نتایج حاصل از بررسی حجم حلال آلی ۶۹
- ۱۲-۳- نتایج حاصل از بررسی حجم فاز آبی ۷۱
- ۱۳-۳- نتایج حاصل از بررسی اثر دما ۷۴
- ۱۴-۳- نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی ۷۶
- ۱۵-۳- شرایط بهینه میکرو استخراج با حلال ۷۷
- ۱۶-۳- سیگنال های تجزیه ای بدست آمده برای غلظت های مختلف مس در محدوده ۰/۲۶-۰/۰۵۰ میلی گرم بر لیتر ۷۸
- ۱۷-۳- نتایج حاصل از بررسی اثر گونه های مزاحم در اندازه گیری یون مس با غلظت ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر ۸۰
- ۱۸-۳- نتایج حاصل از دقت و صحت روش ۸۲
- ۱۹-۳- سیگنال های مستقیم بدست آمده غلظت های ۱۰-۰/۶۰ میلی گرم بر لیتر مس (II) ۸۳
- ۲۰-۳- نتایج محاسبه درصد بازیابی مس (II) ۸۵
- ۲۱-۳- نتایج حاصل از بررسی نمونه سنتزی ۸۶

فهرست اشکال

فصل دوم

۱۷	۱-۲- مراحل یک فرایند آنالیز شامل مرحله آماده سازی نمونه.....
۲۰	۲-۲- میکرواستخراج با فاز جامد.....
۲۲	۳-۲- تقسیم بندی انواع روش های میکرو استخراج فاز مایع.....
۲۴	۴-۲- سیستم میکرو استخراج قطره در قطره.....
۲۴	۵-۲- سیستم میکرو استخراج به کمک میله تفلونی.....
۲۵	۶-۲- سیستم میکرو استخراج قطره در تماس با محلول با استفاده از میکروسرنگ.....
۲۶	۷-۲- میکروسرنگ با سوزن اصلاح شده در مقایسه با میکروسرنگ با سوزن مخروطی.....
۲۸	۸-۲- شمای سیستم DSDME.....
۳۰	۹-۲- سیستم میکرواستخراج سه فازی با استفاده از حلقه تفلونی.....
۳۱	۱۰-۲- سیستم میکرواستخراج سه فازی با استفاده از بالن حجم سنجی.....
۳۲	۱۱-۲- سیستم میکرواستخراج قطره در فضای فوقانی محلول با استفاده از میکروسرنگ.....
۳۴	۱۲-۲- مراحل مختلف LPME دینامیک.....
۳۷	۱۳-۲- سیستم میکرواستخراج جریانی مداوم.....
۴۰	۱۴-۲- لامپ تخلیه ای بدون الکتروود.....
۴۱	۱۵-۲- لامپ کاتدی تو خالی.....
۴۵	۱۶-۲- مراحل اتمی شدن بیوسته.....

فصل سوم

۵۲	۱-۳- طیف جذبی محلول کمپلکس مس با لیگاند PPDOT
۵۲	۲-۳- طیف جذبی محلول شاهد
۵۳	۳-۳- بررسی اثر زمان بر کامل شدن واکنش مس با لیگاند PPDOT
۵۸	۴-۳- بررسی اثر pH
۶۰	۵-۳- بررسی اثر نوع بافر
۶۲	۶-۳- بررسی اثر حجم بافر
۶۳	۷-۳- بررسی اثر غلظت لیگاند
۶۵	۸-۳- بررسی اثر سرعت هم زدن
۶۸	۹-۳- بررسی اثر زمان استخراج و نوع حلال
۷۰	۱۰-۳- بررسی اثر حجم حلال آلی
۷۲	۱۱-۳- بررسی اثر حجم فاز آبی
۷۲	۱۲-۳- بررسی اثر حجم فاز آبی
۷۴	۱۳-۳- بررسی اثر دما
۷۶	۱۴-۳- بررسی اثر قدرت یونی

۷۹	Cu	۱۵-۳- منحنی کالیبراسیون برای
۸۴	Cu	۱۶-۳- منحنی سیگنال مستقیم مس
فصل چهارم		
۸۸	PPDOT	۱-۴- ساختار گسترده ی لیگاند

فصل اول

مقدمه

۱-۱- اهمیت و کاربرد مس

با توجه به اهمیت مس در منابع مختلف آلیاژی، دارویی، غذایی، بیولوژیکی و همچنین حضور ترکیبات آن در آب و خاک ابتدا مروری بر خواص فیزیکی و شیمیایی این عنصر، اهمیت، کاربرد و کارهای گزارش شده در زمینه ی اندازه گیری مس به روش جذب اتمی خواهد شد.

۱-۱-۱- تاریخچه

یکی از اندیشه های انسان اولیه استفاده از فلزات مختلف جهت تسهیل امور روزمره خود بوده است. مس برای تعدادی از تمدنهای قدیمی شناخته شده بود و تاریخ استفاده از آن حداقل به ۱۰۰۰۰ سال پیش می رسد. یک آویزه مسی متعلق به ۸۷۰۰ سال قبل از میلاد در شمال عراق پیدا شده است. نشانه هایی مبنی بر ذوب و خالص کردن مس از اکسیدهای آن مانند [مالاکیت](#) و [آزوریت](#) تا ۵۰۰۰ سال قبل از میلاد وجود دارد. در عوض اولین نشانه های استفاده از [طلا](#) تقریباً به ۴۰۰ سال قبل از میلاد بر می گردد. این فلز را یونانیان تحت عنوان چالکوس^۱ و رومی ها به اسم آیس^۲ می شناختند. چون مقدار بسیار زیادی از این فلز در جزیره قبرس^۳ استخراج و به رم فرستاده می شد، رومیان آنرا آیس کیپروم^۴ می نامیدند. بعدها این کلمه به فرم ساده تر کوپروم^۵ درآمد و در نهایت به لغت انگلیسی کوپر^۶ تبدیل شد.

مصریان دریافته بودند که افزودن مقدار کمی [قلع](#) قالب گیری مس را آسان تر می کند. لذا آلیاژهای برنزی که در مصر کشف می شوند، تقریباً قدمتی همانند مس دارند. در [چین](#) باستان نیز استفاده از مس حداقل به ۲۰۰۰ سال قبل از میلاد مربوط بوده و تا ۱۲۰۰ سال قبل از میلاد در

^۱- Chalkos

^۲- Aes

^۳- Cyprus

^۴- aes Cyprium

^۵- cuprum

^۶- Copper

این کشور برنز مرغوب ساخته می شد. در اروپا مرد یخی که متعلق به ۳۲۰۰ سال قبل از میلاد است، تبری با نوک مسی در دست دارد که درجه خلوص فلز آن ۹۹/۷٪ می باشد. مقدار زیاد [آرسنیک](#) موجود در موهای او نشان دهنده فعالیت او در پالایش مس می باشد.

بر اساس شواهد و نوشته ها ایرانیان قدیم به صنعت استخراج و ذوب این فلز آشنایی کامل داشته اند. قدیمی ترین منطقه ای که ابزارآلات مسی در آن کشف شده، تپه باستانی سیلک در کاشان است. استخراج مس در ایران پس از ظهور اسلام ادامه داشته است و اوج شکوفایی استخراج و ذوب فلزات در ایران در دوره سلجوقیان بوده است.

ایران از نظر منابع و ذخایر مس در دنیا به سبب شرایط زمین شناسی ویژه ای که دارد، جایگاهی خاص دارد. به ویژه آن که بخشی از کمربند جهانی مس از کشور عبور می کند. از مهمترین معادن واقع بر روی این کمربند می توان به معادن سرچشمه، میدوک، دره زارو در استان کرمان و سونگون اهر و ... اشاره کرد [۱].

۱-۱-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی مس

مس بیست و نهمین عنصر جدول تناوبی و جزء عناصر ردیف اول واسطه است. مس یک عنصر [فلزی](#) نسبتاً قرمز رنگ، دارای جلای فلزی، مقاوم در برابر خوردگی و دیامغناطیس است و از خاصیت هدایت الکتریکی و حرارتی بسیار بالایی برخوردار می باشد.

متداول ترین حالات اکسیداسیون مس شامل مس یک ظرفیتی^۱ و دو ظرفیتی^۲ می باشد. علاوه بر تعداد زیادی از رادیوایزوتوپ ها، دو ایزوتوپ پایدار ^{63}Cu و ^{65}Cu موجود است. تعداد بسیار زیادی از این رادیوایزوتوپها دارای نیمه عمری به مقیاس دقیقه یا کمتر هستند. طولانی ترین نیمه عمر متعلق به ^{64}Cu است به مدت ۱۲/۷ ساعت، با دو حالت فرسایشی که منجر به محصولات جداگانه می شود.

^۱- Cuprous

^۲- Cupric

بیش از ۲۰۰ نوع کانی مس تا به حال شناخته شده است ولی کانی هایی که اهمیت تجاری دارند، بیشتر از ۱۷ مورد نمی باشند. از مهمترین این کانی ها می توان به مس فلزی (Cu)، آزوریت $(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3)$ ، مالاکیت $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، کالکوپریت (CuFeS_2) ، کولین (CuS)، کالکوزین (Cu_2S) و کوپریت (Cu_2O) اشاره نمود. برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی مس در جدول (۱-۱) ذکر شده است [۱].

جدول (۱-۱): خواص فیزیکی و شیمیایی مس

عدد اتمی	۲۹
وزن اتمی	۶۳/۵۴۶
تعداد ایزوتوپ های طبیعی	۲
آرایش الکترونی	$1s^2, 4d^9[\text{Ar}]$
الکترون گاتیویته (درجه ی پائولینگ)	۱/۹
نقطه ی ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	۱۰۸۳
نقطه ی جوش ($^{\circ}\text{C}$)	۲۵۶۷
دانسیته در 20°C (g/cm^3)	۸/۹۶

۱-۱-۳- کاربردهای مس

در قدیم از سولفات مس در فرآیند رنگ سازی، ساختن پمادهای دارویی، درمان بیماری های ریوی و همچنین به عنوان نگهدارنده استفاده می شد. در قرن ۱۸ این ماده کاربرد وسیعی در پزشکی برای مداوای نارسایی های ذهنی و ریوی نزد پزشکان دنیای غرب پیدا کرد. جالب توجه است که سولفات مس هیچ کدام از اثرات خود را در طی قرن ها از دست نداده و هیچ نوع ضرری از آن گزارش نشده است. این ترکیب در حال حاضر نیز در قبایل بدوی آفریقا برای درمان بیماری های پوستی استفاده می شود. کاربرد دیگر مس به عنوان عامل ضد انگل های زیستی مانند قارچ و حشرات است.

از سال ۱۸۳۸ سولفات مس برای حفظ الوارهای چوب استفاده می‌شد و هم اکنون نیز جزء مواد اصلی نگهدارنده های چوب است. دو نوع از آلیاژ های مس شامل برنج (آلیاژ مس- روی) و آلیاژ برنز (آلیاژ مس- قلع) می باشند. مس با درصد خلوص ۹۹/۹۹۹۹ به صورت تجاری در دسترس است. در قرن اخیر، مس به عنوان دومین فلز پرمصرف پس از فولاد مکان خود را به فلز آلومینیم واگذار نموده و به سومین فلز تنزل یافته است. با این وجود، مس و آلیاژهای آن در بسیاری از کاربردها کماکان بی‌رقیب مانده است.

به طور کلی در مواردی که خواص انتقال الکتریکی و حرارتی زیاد با طول عمر و مقاومت قابل توجه نسبت به فرسودگی مورد نیاز است، مس و آلیاژهای آن قابل کاربرد هستند. این کاربردها مرهون حداقل چهار ویژگی فیزیکی - شیمیایی برتر مس است که به تنهایی و یا به صورت مجموع در انتخاب این فلز نقش دارد. مس در میان فلزاتی که کاربردهای وسیع صنعتی دارند، هادی‌ترین فلز هم از نظر هدایت الکتریکی و هم انتقال حرارتی است و نزدیک‌ترین فلز هادی به مس، آلومینیم است که از نظر الکتریکی کمی بیش از نصف و از نظر حرارتی نصف مس، خاصیت هادی بودن را دارد.

مس ضمن آن که از خاصیت نرمی و شکل‌پذیری خوبی برخوردار است، قابلیت آلیاژ شدن با درجات مختلف سختی را دارا می‌باشد. ویژگی‌های مذکور آن چنان دامنه وسیعی از کاربرد برای مس و آلیاژهای آن ایجاد کرده است که در کلیه ماشین‌آلات، تجهیزات صنعتی و خانگی، وسایل حمل و نقل و صنایع نظامی بکار برده می‌شود و مقدار مصرف آن در طی کمتر از یک قرن در حدود ۲۰ برابر افزایش یافته است. بیش از ۷۰٪ مس تولیدشده‌ی جهان در صنعت الکتریسیته و الکترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این مس در صنعت کشاورزی و زیست‌شناسی نیز کاربرد فراوانی دارد[۲].

۱-۱-۴- تاثیرات زیست محیطی مس

گیاهان مس مورد نیاز خود را از خاک بدست می آورند. بخشی از مس به واسطه ی واکنش باران با خاک حل می شود و بدین ترتیب در محیط زیست قابل دریافت می شود. زمانی که مس محلول به داخل محیط رها می شود به سرعت با ترکیبات آلی پیوند برقرار می کند. گیاهان و جانوران قادرند مس مازاد خود را از طریق مکانیزم های دفع موثر یا سیستم های ذخیره سازی (مثل برگ گیاهان) کنترل کنند. مس می تواند با احتراق سوخت های فسیلی نیز وارد هوا شود و به مدت زمان طولانی در آن جا باقی بماند. اما بعد از بارش باران خاک حاوی مقادیر زیادی مس می شود.

طبق استانداردهای سازمان بهداشت جهانی سال ۱۹۷۱، مناسب ترین غلظت مس در آب آشامیدنی ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر بوده و بالاترین میزان مجاز آن ۱/۵ میلی گرم بر لیتر می باشد. از طرفی طبق دستورالعمل های مجمع اروپایی مقدار مجاز مس برای آب های تصفیه شده ۰/۰۱ میلی گرم بر لیتر می باشد ولی تا میزان ۳ میلی گرم بر لیتر برای آب هایی که به مدت ۱۲ ساعت در لوله های مسی قرار گرفته باشند، مجاز است و بیش از این مقدار مسائلی چون مزه، خوردگی و ایجاد رنگ سبز را به دنبال خواهد داشت [۲].

۱-۱-۴-۱- فواید مس در بدن

مس یکی از عناصر تشکیل دهنده بافت های زیستی است که برای رشد عادی و مناسب گیاهان و جانوران مورد نیاز می باشد و مقدار کم آن برای سلامتی انسان نیز لازم است که این مقدار از طریق آب و غذا جذب بدن می شود. طبق مطالعات انجام شده مس به عنوان کاتالیزور در تشکیل هموگلوبین دخالت دارد. اطفال روزانه به ازای هر کیلوگرم وزن بدنشان به ۰/۱ میلی گرم مس نیاز دارند. بیشترین غلظت مس موجود در بدن، در کبد و قسمت های اصلی سیستم عصبی مرکزی مخصوصا مغز یافت

می شود. مس در کبد ذخیره شده و از طریق اسیدهای صفراوی دفع می شود. این ریز مغذی یک عنصر ضروری برای تولید ملانین در پوست انسان می باشد. ملانین مسئول ایجاد رنگ در چشم، مو و پوست می باشد [۳].

۱-۴-۲- مضرات استفاده از مس

دریافت بالای مس منجر به سردرد، کاهش قند خون، افزایش ضربان قلب و تهوع می شود. مس اضافی در مغز و کبد ته نشین شده، به کلیه ها آسیب می رساند و مانع از تولید ادرار می شود. این فلز در حالت پودری خطر آتش زایی دارد. آلودگی حاصل از دود کارخانه های مس هم یک معضل است. قرار گرفتن در معرض گازها، غبارها و دودهای ناشی از کارخانه های تولید مس باعث بروز تب مس شده و به غشای مخاطی بینی آسیب می رساند. مسمومیت ناشی از مس حاد باعث بروز بیماری ویلسون می شود که علائم مشخصه ی آن سیروز کبد، صدمه ی مغزی، صدمه به نیام عصب، بیماری کلیوی و ته نشین شدن مس در قرنیه ی چشم می باشد. مقدار بالای مس با عنصر روی که برای ساخت آنزیم های گوارشی لازم است، تداخل می کند. در بسیاری از مقالات علمی رابطه میان قرار گرفتن در غلظت بالای مس برای مدت طولانی و کاهش هوش در نوجوانان مشخص شده است و از لحاظ علمی ثابت شده است که خوردن حداقل ۳۰ گرم سولفات مس کشنده است [۳].

۱-۵-۱- مروری بر کارهای انجام شده در اندازه گیری مس

مس برای بسیاری از سیستم های بیولوژیکی عنصری حیاتی و از طرفی یک عنصر سمی است. بنابراین تعیین مقادیر بسیار کم مس اهمیت زیادی دارد. با استفاده از طیف سنجی جذب اتمی الکترو ترمال، شعله و دیگر روش های اسپکترومتري می توان مقدار کم مس در آب های محیطی و فاضلاب ها را تعیین نمود. اما از آن جایی که تعیین مقادیر بسیار کم مس در آب از طریق

اندازه گیری مستقیم امکان پذیر نیست، بایستی از روش های پیش تغلیظ و جداسازی قبل از اندازه گیری استفاده کرد. در زیر به برخی از روش های پیش تغلیظ مس اشاره می شود.

رسوب گیری و تعیین آن به وسیله FAAS^۱ [۴]، پیش تغلیظ به وسیله شناورسازی^۲ و تعیین مقدار به وسیله جذب اتمی شعله [۵]، استخراج بر روی فاز جامد^۳ [۶، ۷]، استخراج در حلال^۴ [۸]، استخراج مایع- مایع^۵ [۹، ۱۰]، استخراج با غشاء^۶ [۱۱]، استخراج بر روی نانو لوله های کربن و تعیین آن به وسیله FAAS [۱۲]، استخراج حلال غیر پراکندگی با استفاده از هالو فیبر^۷ [۱۳]، کروماتوگرافی یونی کی لیت ساز^۸ [۱۴، ۱۵].

با توجه به این که اندازه گیری مس با روش میکرواستخراج با قطره^۹ تا به حال انجام نگرفته است لذا در اینجا به بررسی کارهای انجام شده در اندازه گیری مس به صورت روش های استخراج نقطه ابری^{۱۰} و مایع- مایع پراکنده شده^{۱۱} جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای می پردازیم.

در سال ۲۰۰۱ منظوری و همکارانش، از روش استخراج نقطه ابری برای پیش تغلیظ Cu(II) استفاده نمودند. در این روش ابتدا آنالیت در محلول اولیه با اسید کلریدریک اسیدی شده و سپس با لیگاند O,O- دی اتیل دی تیو فسفات^{۱۲} کمپلکس داد و از تریتون ۱۰۰-X^{۱۳} به عنوان سورفکتانت استفاده شد. استخراج در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد انجام گرفت و فاز غنی از سورفکتانت با متانول رقیق شد. آنالیت غنی شده توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله اندازه گیری شد. تحت شرایط بهینه حد تشخیص ۰/۹۴ نانوگرم بر میلی لیتر، دامنه خطی ۲۰۰-۵/۰ نانوگرم بر میلی لیتر و انحراف

¹- Flame atomic absorption spectrometry

²- Flootation

³- Solid phase extraction (SPE)

⁴- Solvent extraction

⁵- Liquid-liquid extraction

⁶- Membrane extraction

⁷- Non-dispersive solvent extraction (NDSX) with hollow fibres

⁸- Chelation ion chromatography

⁹- Single drop microextraction

¹⁰- Cloud-point extraction

¹¹-Dispersive liquid-liquid extraction (DLLME)

¹²- O,O-Diethyldithiophosphate

¹³- Triton X-100

استاندارد نسبی کمتر از ۳ درصد بدست آمده است. از این روش برای تعیین مقادیر مس در آب نوشیدنی، آب باران، سرم و نمونه ی موی انسان استفاده شده است [۱۶].

در سال ۲۰۰۳ کولیچنکو^۱ و همکارانش، از اسیدهای منوکربوکسیلیک و مخلوط های آن با آمین ها برای تغلیظ مس با استفاده از روش استخراج مایسلی در دمای نقطه ابری و تعیین آن به وسیله FAAS استفاده نمودند. تحت شرایط بهینه، پیش تغلیظ ۱۰۰ میلی لیتر نمونه ی آب در حضور سورفکتانت غیر یونی OP-۱۰ (۱ درصد وزنی- حجمی)، ۰/۰۰۵۰ مولار اسید کاپریک^۲ و ۰/۰۱۰ مولار اکتیل آمین^۳ انجام گرفت. حد تشخیص ۰/۰۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر و دامنه خطی ۲/۰-۰/۰۰ میکرو گرم بر میلی لیتر بدست آمد. این روش برای تعیین مس به وسیله FAAS در نمونه های آبی بکار برده شده است [۱۷].

در سال ۲۰۰۴ شمیرانی^۴ و همکارانش از روش استخراج نقطه ابری و طیف سنجی جذب اتمی شعله برای پیش تغلیظ و تعیین مقادیر کم سرب و مس در نمونه های مختلف آب استفاده نمودند. در این روش ابتدا آنالیت درون محلول اولیه در حضور محلول ۰/۱ درصد وزنی - حجمی تریتون X-۱۱۴ با پیروگالول^۵ کمپلکس داد. استخراج در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد انجام گرفت و فاز غنی از سورفکتانت با متانول اسیدی شده رقیق شد. تحت شرایط بهینه حد تشخیص روش برای عنصر سرب ۰/۴۰ میکروگرم بر لیتر، فاکتور پیش تغلیظ ۷۲، دامنه خطی ۱۸۵-۰/۴۰ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ اندازه گیری تکراری با غلظت ۱۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۵ درصد گزارش شده است. برای عنصر مس نیز فاکتور پیش تغلیظ ۸۵، حد تشخیص ۰/۰۵۰ میکروگرم بر لیتر، دامنه خطی ۵۰-۰/۰۵۰ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ اندازه گیری تکراری با غلظت ۱۰ میکروگرم بر لیتر، ۱/۹ درصد بدست آمده است [۱۸].

^۱- Kulichenko

^۲- Capric acid

^۳- Octylamin

^۴- Shemirani

^۵- Pyrogallol

در سال ۲۰۰۴ دینز^۱ و همکارانش یک سیستم خودکار استخراج مایع- مایع را برای پیش تغلیظ Cu(II) پیشنهاد دادند که بر پایه استفاده از یک محفظه ریز استخراج ناپیوسته^۲ استوار بود. در این سیستم کمپلکس Cu(II) و ۱- (۲-پیریدیلازو) نفتول^۳ توسط یک پمپ پرستالتیک و با استفاده از هوا به عنوان حامل به داخل محفظه تزریق وارد شد. در این بررسی از ایزو بوتیل متیل کتون^۴ به عنوان حلال استفاده شد و تحت شرایط بهینه ی زمان هم زدن ۳۰ ثانیه، برای نسبت حجمی ۱:۱۰ فاز آبی به آلی، مقادیر دامنه خطی ۲۵ تا ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۵/۰ میکروگرم بر لیتر، فاکتور پیش تغلیظ ۱۰ و انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه گیری تکراری با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، ۶٪ محاسبه گردید. برای نسبت حجمی ۱:۲ فاز آبی به آلی، مقادیر دامنه خطی ۱۶۰۰-۱۰۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۲۰ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی ۲٪ برای ۵ اندازه گیری تکراری با غلظت ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر بدست آمده است. از این روش برای تعیین مقادیر مس در آب دریاچه زار^۵، کبد خوک و آب رودخانه نگرو^۶ استفاده شده است [۱۹].

در سال ۲۰۰۷ قاعدی از روش استخراج نقطه ابری برای پیش تغلیظ یون های مس، نیکل و کبالت در نمونه های مختلف استفاده نمود. در این روش از متیل - ۲- پیریدیل کتون اکسیم^۷ به عنوان لیگاند و از تریتون X-۱۱۴ به عنوان سورفکتانت استفاده شد. تشکیل کمپلکس در محیط بازی انجام شد و یون های آنالیت به طور کمی به فاز غنی از سورفکتانت استخراج شدند. بعد از جداسازی، فاز غنی از سورفکتانت با محلول ۰/۱۰ مولار اسید نیتریک در متانول رقیق گردید و مقدار مس توسط FAAS اندازه گیری شد. دامنه خطی برای یون های کبالت و نیکل ۰/۲۰-۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر و برای یون مس دامنه خطی ۰/۲۵-۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر بدست آمده است. مقادیر حد تشخیص ۱/۶، ۲/۱ و ۱/۹ نانوگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۱/۲، ۱/۳ و ۱/۴

¹- Diniz

²- Micro batch1-(2-Pyridylazo) naphthol (PAN)

³- 1-(2-Pyridylazo) naphthol (PAN)

⁴- Isobutyl methyl ketone (IBMK)

⁵- Zara

⁶- Negro

⁷- Methyl-2-pyridylketone oxim

درصد به ترتیب برای یون های مس، کبالت و نیکل گزارش شده است. همچنین در این روش فاکتور پیش تغلیظ ۳۰ برای هر سه یون بدست آمد. از این روش برای تعیین مقادیر مس، کبالت و نیکل در نمونه های بیولوژیکی، محیطی، نمونه های خون و خاک استفاده شده است [۲۰].

در سال ۲۰۰۷ گودرزی از یک روش پیش تغلیظ نقطه ابری برای تعیین مس استفاده نمود. در این روش واکنشگر ۱و۵- دی فنیل- بنزوپین^۱ (کوپرن)^۲ به عنوان عامل کمپلکس دهنده و تریتون X-۱۱۴ به عنوان سورفکتانت استفاده شد. بعد از جداسازی فازها، فاز غنی از سورفکتانت با استفاده از متانول اسیدی شسته شده و مقدار مس اندازه گیری شد. بعد از بهینه کردن شرایط استخراج و کمپلکس، فاکتور پیش تغلیظ ۸۸، حد تشخیص ۰/۰۴۰ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی روش برای ۱۰ اندازه گیری تکراری با غلظت ۱۰ میکروگرم بر لیتر، ۱/۹ درصد بدست آمده است. از این روش برای تعیین مقادیر مس در نمونه ای آب رودخانه و دریا استفاده شده است [۲۱].

در سال ۲۰۰۸ لموس^۳ و همکارانش از روش پیش تغلیظ نقطه ابری برای جداسازی و پیش تغلیظ عناصر مس و نیکل استفاده نمودند. این دو عنصر به همراه ۲- (۲- بنزو تیازو لیلازو)-۵- (N,N- دی اتیل) آمینو فنول^۴ و تریتون محلول آبی اولیه را تشکیل دادند. بعد از جداسازی، فاز غنی از سورفکتانت توسط متانول اسیدی شده شسته و مقادیر مس و نیکل توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله اندازه گیری شدند. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص برای نمونه مس ۰/۱۰ و برای نمونه نیکل ۰/۴۰ میکروگرم بر لیتر و دقت روش برای ۱۰ اندازه گیری تکراری در غلظت ۷۵ میکروگرم بر لیتر برای هر کدام از عناصر مس و نیکل به ترتیب ۶/۴ و ۱/۰ درصد بدست آمده است. دامنه خطی در این روش برای مس ۱۰-۱/۰ میکروگرم بر لیتر و برای نیکل ۱۰-۵/۰ میکروگرم بر لیتر و مقادیر فاکتور پیش تغلیظ برای نمونه مس و نیکل به ترتیب ۲۹ و ۲۵ گزارش شده است. این روش برای تعیین مقادیر مس و نیکل در نمونه های مواد غذایی بکار رفته است [۲۲].

¹- 1,5-Diphenyl-benzoin

²- Cupron

³- Lemos

⁴- 2-(2-benzothiazolylazo)-5-(N,N-diethyl) aminophenol (BDAP)

در سال ۲۰۰۸ سات اقلو^۱ و همکارانش از روش استخراج نقطه ابری و دستگاه FAAS، برای پیش تغلیظ Cu(II) و اندازه گیری آن در نمونه های آبی استفاده نمودند. در این روش ابتدا آنالیت با لیگاند ۲،۱- دی هیدروکسی آنتراکوینن-۳- سولفونیک اسید^۲ کمپلکس داد. در این واکنش اکتیل فنوکسی پلی اتوکسی اتانول^۳ به عنوان سورفکتانت اضافه شد. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص روش ۱/۰۷ نانو گرم بر میلی لیتر، فاکتور پیش تغلیظ ۲۱، دامنه خطی ۲۰۰-۵/۰ نانو گرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی روش برای ۹ اندازه گیری تکراری با غلظت ۱۰۰ نانو گرم بر میلی لیتر ۲/۱٪ بدست آمده است [۲۳].

در سال ۲۰۰۸ کندیر^۴ و همکارانش از روش استخراج نقطه ابری و دستگاه FAAS برای تعیین مقادیر کم یون های کروم، سرب، مس، نیکل، بیسموت و کادمیم استفاده نمودند. در این گزارش استخراج نقطه ابری بر اساس استخراج یون های فلز آنالیت بدون کمپلکس با لیگاند با استفاده از توئین ۸۰^۵ به عنوان سورفکتانت بود. برای کاهش ویسکوزیته، فاز غنی از سورفکتانت با ۱/۰ میلی لیتر متانول اسیدی شده با نیتریک اسید ۱/۰ مولار رقیق شد. تحت شرایط بهینه فاکتور پیش تغلیظ ۱۰ برای تمامی عناصر بدست آمده است. حد تشخیص ۲/۸، ۷/۲، ۰/۴۰، ۱/۱، ۰/۸۰ و ۱/۷ میکرو گرم بر لیتر به ترتیب برای یون های کروم، سرب، مس، نیکل، بیسموت و کادمیم بدست آمده است. همچنین دامنه خطی برای یون های کروم، سرب و بیسموت ۱/۵-۰/۵۰ میکرو گرم بر لیتر، برای یون های مس و نیکل ۰/۶۰-۰/۲۰ میکرو گرم بر لیتر و برای کادمیم ۲/۰-۰/۲۰ گزارش شده است [۲۴].

در سال ۲۰۰۸ فرجزاده و همکارانش از روش استخراج مایع- مایع پراکنده شده و دستگاه FAAS برای پیش تغلیظ و تعیین Cu(II) استفاده نمودند و ماده ۸- هیدروکسی کوئینولین^۶ به عنوان عامل کی لیت کننده قبل از استخراج بکار رفت. در این بررسی در شرایط بهینه حجم نمونه ۵/۰

¹- Satughlu

²- 1,2- Dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid

³- Octyl phenoxy polyethoxy ethanol

⁴- Candir

⁵- Tween 80

⁶- 8-Hydroxy quinoline

میلی لیتر، ۱/۵ میلی لیتر متانول به عنوان حلال پخش کننده، ۲۵۰ میکرولیتر کلروفرم به عنوان حلال استخراج کننده، دامنه خطی ۲۰۰۰-۵۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۳/۰ میکروگرم بر لیتر، فاکتور پیش تغلیظ ۴۲ و انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه گیری تکراری در غلظت ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر، ۵/۱ درصد بدست آمده است. از این روش برای تعدادی از نمونه های محیطی و بیولوژیکی استفاده شده است [۲۵].

در سال ۲۰۰۹ فتحی^۱ و همکارانش از روش استخراج نقطه ابری و دستگاه FAAS برای پیش تغلیظ و تعیین مقادیر کم مس در نمونه های آب استفاده نمودند. در این روش از باز شیف چربی دوست N,N- بیس (۲- هیدروکسی استوفنون)- ۲و۱- پروپان- دی ایمین^۲ به عنوان لیگاند استفاده شد. فرایند بر اساس تشکیل کمپلکس محلول در فاز مایسلی به وسیله سورفکتانت تریتون X-۱۱۴ بود. تحت شرایط بهینه آزمایش، دامنه خطی ۱۳۰۰-۰/۱۰ نانوگرم بر میلی لیتر، حد تشخیص ۰/۰۶۰ نانوگرم بر میلی لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۲۰ بدست آمده است. دقت روش برای ۵ اندازه گیری در غلظت ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۸ درصد بدست آمده است. این روش برای تعیین مس در نمونه های آبی بکار برده شده است [۲۶].

در سال ۲۰۰۹ آنتمیدی^۳ از روش استخراج مایع- مایع پراکنده شده به صورت تزریق مرحله ای پیوسته با دستگاه FAAS برای جداسازی و پیش تغلیظ عناصر سرب و مس با استفاده از استخراج حلال در حجم میکرولیتر استفاده نمود. در این روش مخلوطی از متانول به عنوان حلال پخش کننده به همراه زایلن^۴ ۲ درصد حجمی- حجمی به عنوان حلال استخراج کننده و آمونیوم دی اتیل دی تیو فسفات^۵ ۳ درصد وزنی- حجمی به عنوان عامل کی لیت کننده به فاز آبی که آنالیت در آن قرار دارد، تزریق شد و یک محلول ابری شکل ایجاد گردید که ناشی از پخش شدن فاز آلی به صورت قطرات ریز

^۲- Fathi

^۳- N,N-bis(2-hydroxyacetophenone)-1,2-propanediimine

^۴- Antemidi

^۱- Xylene

^۲- Ammonium diethyldithiophosphate

در فاز آبی بود. پس از جداسازی، قطرات آب گریز فاز آلی به درون یک میکرو ستون پر شده با تراشه های پلی تترا فلوئورو کربن^۱ انتقال یافت. ۳۰۰ میکرولیتر ایزو بوتیل متیل کتون^۲ برای شویش آنالیت استفاده شد و آنالیت مستقیماً به مه پاش FAAS منتقل شد. تمامی پارامترها از قبیل نوع حلال استخراج کننده، سرعت جریان حلال پخش کننده، نمونه و همچنین زمان استخراج مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه فاکتور غنی سازی برای مس و سرب به ترتیب ۵۶۰ و ۲۶۵ بدست آمده است. برای مس حد تشخیص و دقت به ترتیب ۰/۰۴۰ میکروگرم بر لیتر و ۲/۱ درصد در غلظت ۲/۰ میکروگرم بر لیتر بدست آمده است. در حالی که برای سرب حد تشخیص و دقت به ترتیب ۰/۰۵۴ میکروگرم بر لیتر و ۱/۹ درصد در غلظت ۳۰ میکروگرم بر لیتر حاصل شد. این روش برای آنالیز نمونه های آب بکار گرفته شده است [۲۷].

^۳- Poly tetra fluoro carbon (PTFC)

^۳- Isobutyl methyl ketone

فصل دوم

تئوری

۲-۱- مقدمه ای بر روش های آماده سازی نمونه

در طی چند دهه اخیر رشد بی نظیری در تکنیک های اندازه گیری کمی صورت گرفته است. توسعه دستگاه هایی از قبیل کروماتوگرافی، اسپکتروسکوپی، میکروسکوپی و همین طور حسگرها و ابزارهای میکرو تحت تاثیر همین پیشرفت ها بوده است. علی رغم پیشرفت ابزارهای تجزیه ای هنوز هم در بسیاری از موارد، اندازه گیری های کاملاً غیر تخریبی وجود ندارد.

در اغلب اندازه گیریها، یک یا چند مرحله آماده سازی نمونه ضروری و لازم است. هدف این مراحل پاک سازی و عاری سازی^۱ یا افزایش و بهبود بخشیدن سیگنال دستگاهی است. آماده سازی نمونه یکی از مراحل اساسی در فرایندهای اندازه گیری است به طوری که اندازه گیری ها را به سمت کند کردن و پر زحمت کردن سوق می دهد. به همین دلیل آماده سازی نمونه توجه زیادی را تا همین اواخر به خود جلب نکرده بود.

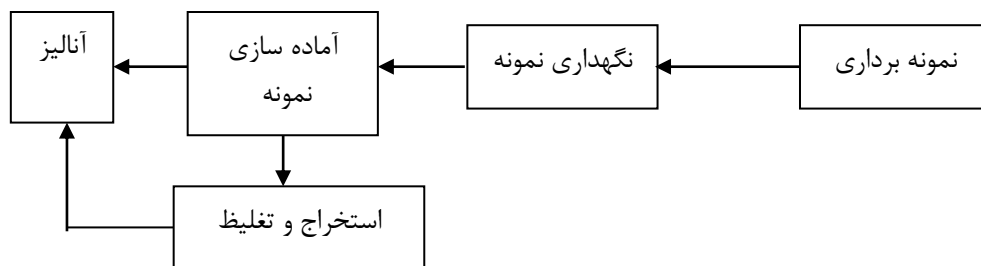
به هر حال آماده سازی نمونه در طی این دو دهه آخر به سرعت تغییر یافته و رشد زیادی در این صنعت دیده شده است. این مرحله یکی از نیازهای صنایع داروسازی و زیست محیطی است که به تعداد زیادی آماده سازی نمونه قبل از تجزیه نیاز دارند [۲۸]. آماده سازی نمونه معمولاً اهداف زیر را دنبال می کند:

- تغلیظ آنالیت به منظور اندازه گیری مقادیر کم آن.
- حذف مزاحمت های بالقوه در مراحل جداسازی و تشخیص آنالیت و در نتیجه افزایش گزینش پذیری روش.
- در صورت لزوم، تبدیل گونه به فرم مناسب تر برای جداسازی و تشخیص بهتر.
- فراهم کردن یک روش تکرارپذیر و قوی، که مستقل از تغییرات ماتریکس نمونه عمل نماید.

1- Clean-up

از آنجایی که تکرارپذیری در روشهای آماده سازی نمونه اهمیت بسیار زیادی دارد، تکنیک های خودکار که در آن ها نمونه بدون دخالت فردی مورد سنجش قرار می گیرد هر روز در حال افزایش است [۲۹].

برخی از مراحل رایج همراه با فرایند آنالیز که شامل مرحله آماده سازی نمونه نیز می باشند در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل (۱-۲): مراحل یک فرایند آنالیز شامل مرحله آماده سازی نمونه

۲-۲- استخراج

مرحله آماده سازی نمونه در یک روش تجزیه ای معمولاً شامل یک فرایند استخراج است که منجر به تغلیظ گونه های مورد نظر از بافت نمونه می شود. استخراج می تواند در میزان گزینش پذیری، سرعت و سهولت متفاوت باشد. روش های متعددی از قبیل استخراج توسط حلال از جامدات و استخراج مایع- مایع از محلول ها و استخراج گازها مورد استفاده قرار می گیرند. حلال های مورد استفاده شامل مایعات آلی و سیالات فوق بحرانی می باشند.

با تغییر دادن شرایط فشار، دما، pH و انتخاب صحیح حلال می توان گزینش پذیری روش استخراج را بهبود بخشید. کلیه روش های استخراج از مفاهیم اساسی مشابهی برای تغلیظ گونه و متمرکز کردن آن در یک فاز بهره می جویند. هر گونه بر اساس پارامترهایی نظیر ثابت توزیع، دما و حجم نسبی فازها بین دو فاز توزیع می شود.

توجه زیاد به تحقیقات در زمینه ی آماده سازی نمونه سبب ایجاد و معرفی تکنیک های استخراج غیر کلاسیک گشته است. این تکنولوژی ها مواردی چون کاهش مصرف حلال، خودکار نمودن و همچنین پیدا کردن روش سازگار با محیط زیست را در نظر دارند [۳۰]. استخراج به صورت های مختلف انجام می شود که در قسمت های بعدی به بررسی مهمترین این تکنیک ها که مرتبط با میکرو استخراج بوسیله فاز مایع است، پرداخته خواهد شد.

۲-۳- روش های میکرو استخراج

اکثر روش های نمونه برداری و آماده سازی نمونه نظیر سوکسوله^۱ و غیره، بر اساس فناوری های قرن نوزدهم پایه گذاری شده اند. این روش ها غالبا وقت گیر بوده و اغلب به دلیل چند مرحله ای بودن، خطر از دست رفتن بخشی از نمونه در آنها وجود دارد. همچنین در این روش ها از حلال های آلی در حجم های بالا استفاده می شود. این ویژگی ها، روش های مذکور را با مشکل عدم خودکار شدن و ارائه مستقیم به سیستم های مدرن نمونه برداری و جداسازی مواجه ساخته است. از سوی دیگر مصرف بالای حلال های آلی علاوه بر این که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی باشد، به دلیل خطرات تهدید کننده بر روی سلامت آزمایشگر و اثرات سوء آن بر محیط زیست، یکی دیگر از معضلات جدی روش های کلاسیک آماده سازی نمونه است. لذا در دهه اخیر تلاش های زیادی در جهت مینیاتوری کردن روش های مذکور انجام شده است [۳۱]. دو روش عمده مینیاتوری شده استخراج عبارتند از:

- میکرو استخراج با فاز جامد^۲

- میکرو استخراج با فاز مایع^۳

^۱- Soxhlet

^۲- Solid phase microextraction (SPME)

^۳- Liquid Phase microextraction (LPME)

۲-۳-۱- میکرو استخراج با فاز جامد

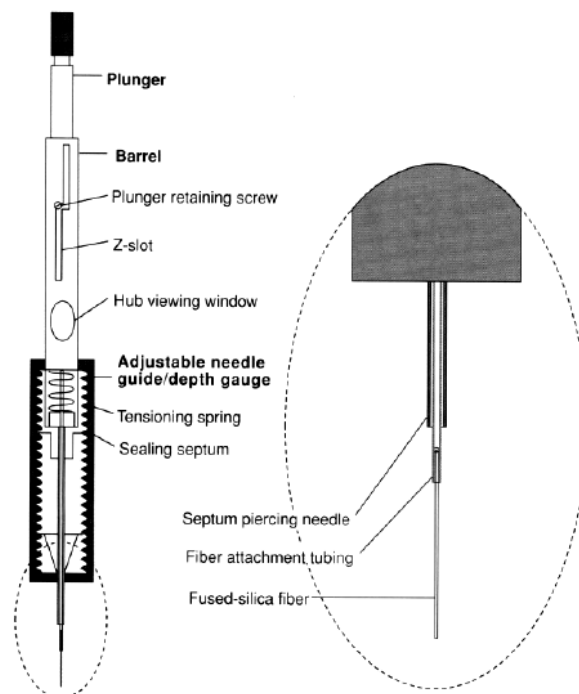
میکرو استخراج با فاز جامد یک فناوری بسیار ساده در مقیاس کوچک می باشد که در اواخر دهه ۱۹۸۰ به وسیله بلاردی^۱ و پائولیزین^۲ معرفی شد [۳۲]. اصولاً وسیله استفاده شده برای میکرو استخراج با فاز جامد یک سرنگ اصلاح شده است که در شکل (۲-۲) نمایش داده شده است. در این روش یک فاز جامد در حجم بسیار کوچک از جنس پلی سیلوکسان^۳ یا پلیمرهای دیگر بر روی فیبرهایی از جنس سیلیکا نشانده می شود. فیبر با استفاده از چسب های مخصوص به یک تیوپ از جنس فولاد ضد زنگ متصل می شود که این تیوپ قادر است داخل سرنگ حرکت نماید. در ابتدا برای محافظت از فیبر شکننده، تیوپ و فیبر متصل به آن داخل سرنگ قرار دارد. بعد از این که قسمت سوزنی شکل سرنگ داخل ظرف نمونه قرار گرفت، فیبر را از داخل سرنگ خارج نموده و برای یک مدت زمان معین (۱۵-۲ دقیقه برای نمونه های مایع) درون محلول نمونه قرار می گیرد تا آنالیت بر روی آن تغلیظ گردد. سپس فیبر به داخل سرنگ کشیده می شود. در این زمان می توان سوزن استخراج را مستقیماً به داخل اتاقک تزریق با دمای بالا در دستگاه GC وارد نمود که این مسئله سبب واجذب حرارتی آنالیت از سطح فیبر می گردد [۳۴، ۳۳].

موارد مورد تجزیه بسته به نوع پوشش فیبر، بر روی آن جذب می شوند تا زمانی که تعادل حاصل شود. زمان مورد نیاز برای اینکه آنالیت بین رشته پوشش داده شده و نمونه به تعادل برسد نسبتاً کوتاه است و آنالیت به صورت گرمایی در یک دستگاه کروماتوگرافی گازی دچار واجذبی می شوند که این مسئله منجر به ایجاد پیک های متقارن تیز می گردد [۳۵].

¹- Blardi

²- Pawliszyn

³ - Polysiloxane



شکل (۲-۲): میکرو استخراج با فاز جامد [۳۳]

۲-۳-۲- روش های میکرو استخراج با فاز مایع

متداولترین روش تهیه نمونه برای آنالیت های مایع روش استخراج مایع- مایع می باشد. مشکل اصلی این روش نیاز به مقادیر زیادی از حلال های خالص و گران قیمت است که اغلب سمی هستند و بقایای آزمایشگاهی آنها محیط زیست را آلوده می کند. اگر چه این روش از مزایای تکرارپذیری و ظرفیت پذیرش نمونه ی بالایی برخوردار است ولی دارای معایبی مانند وقت گیر بودن و عدم پتانسیل لازم جهت خودکار شدن می باشد. همچنین این یک روش چند مرحله ای است و اغلب بخشی از نمونه در طول فرایند استخراج از دست می رود و باعث می شود که این روش آماده سازی نمونه، خود به یک منبع جدی خطای تجزیه ای تبدیل شود. لذا نیاز اساسی به تغییر فرایندهای تجزیه ای آماده سازی نمونه منجر به توسعه روش های جدیدتری گردیده است که از مزایای متعددی مانند سرعت بالا، مصرف اندک حلال های آلی و حد تشخیص های بسیار پایین برخوردارند. در چند سال اخیر این

تلاش ها به سمت مینیاتوری کردن این روش نیز مانند روش های دیگر پیش رفته است، به طوری که نسبت حجم حلال آلی به حلال آبی مورد مصرف در این فرایند کاهش یافته و منجر به ابداع روش های جدید میکرو استخراج توسط حلال گردیده است.

میکرو استخراج توسط حلال نیز همانند میکرو استخراج با فاز جامد یک روش کامل نیست و تمام آنالیت جهت تجزیه، استخراج و پیش تغلیظ نمی گردد. در این روش از یک حلال آلی غیر قابل امتزاج با فاز آبی (فاز استخراج کننده) استفاده می شود و حجم فاز آلی بسیار کمتر از نمونه است. همچنین تمایل آنالیت به انحلال در فاز استخراج کننده بسیار زیادتر از محلول نمونه می باشد. از آنجا که در این روش ماتریکس نمونه و فاز استخراج کننده در طول فرایند استخراج ثابت هستند، درجه توزیع و همچنین درصد آنالیت استخراج شده نیز ثابت خواهد بود و چون توزیع، تابع غلظت آنالیت نیست لذا تعیین کمی نمونه از روی مقدار خالص استخراج شده قابل محاسبه می باشد [۳۶، ۳۷].

از زمان ارائه اولیه روش میکرو استخراج فاز مایع، فرم های متفاوتی از آن به منظور بهبود عملکرد، توسعه یافته است. شاید بتوان انواع روش های LPME را به سه دسته کلی زیر تقسیم کرد:

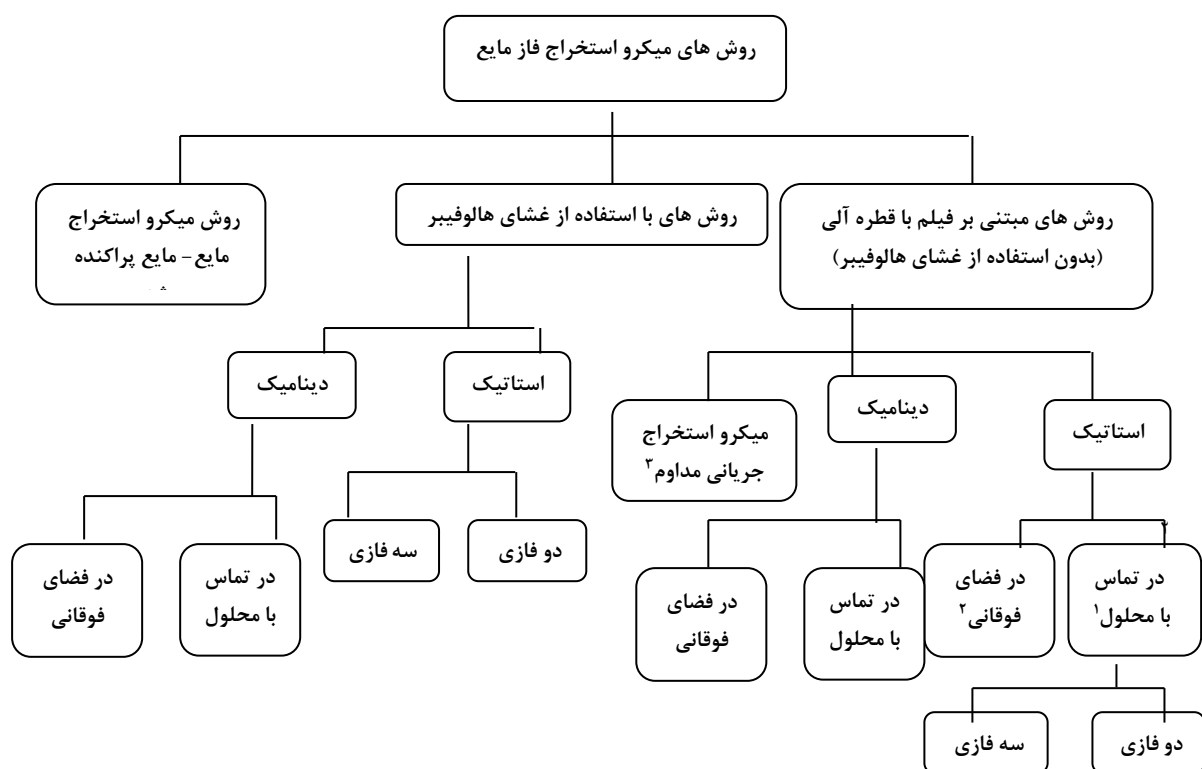
۱- میکرو استخراج فاز مایع با استفاده از غشاء هالو فیبر^۱

۲- میکرو استخراج فاز مایع بدون استفاده از غشاء هالو فیبر

۳- میکرو استخراج مایع- مایع پراکنده شده.

تقسیم بندی انواع روش های میکرو استخراج فاز مایع در شکل (۲-۳) نشان داده شده است.

^۱ - Hollow fiber liquid phase microextraction (HF-LPME)



شکل (۲-۳): تقسیم بندی انواع روش های میکرو استخراج فاز مایع

تفاوت اصلی دو دسته اول وجود یا عدم وجود غشا بین دو فاز آبی و آلی است که هر یک مزایا و معایب مخصوص به خود را دارد. اما تکنیک آخر به دلیل استفاده از یک سیستم سه تایی حلال با دیگر روش های میکرو استخراج فاز مایع تفاوت اساسی دارد.

¹- Direct immersion single drop microextraction (DI-SDME)

²- Head space single drop microextraction (HS-SDME)

³- Continuous- Flow microextraction (CFME)

۲-۳-۱- روش های میکرو استخراج فاز مایع بدون استفاده از غشای هالو فیبر

۲-۳-۲-۱- مروری بر روش های میکرو استخراج فاز مایع مبتنی بر قطره استاتیک

روش های میکرو استخراج فاز مایع مبتنی بر قطره استاتیک خود به دو بخش تقیسم بندی می شوند که عبارتند از:

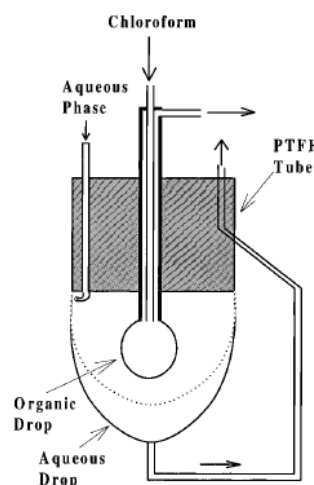
الف- در تماس با محلول (DI-SDME):

سیستم های دو فازی:

در سال ۱۹۹۶ لیو^۱ و داسگوپتا^۲ برای اولین بار سیستم قطره در قطره را برای استخراج سدیم دو دسیل سولفات ارائه نمودند. در این گزارش یک قطره ۱/۳ میکرولیتری از یک حلال غیر قابل امتزاج با آب را درون یک قطره آبی بزرگتر حاوی نمونه قرار دادند. قطره آبی توسط یک مجرای خارجی به محفظه نمونه وصل بوده و این قطره بطور پیوسته از یک سمت به داخل محفظه نمونه وارد شده و از سمت دیگر خارج می گردد که در شکل (۲-۴) نشان داده شده است. پس از اتمام عمل استخراج و تغلیظ گونه توسط قطره آلی در یک بازه زمانی بهینه، سیگنال جذبی این قطره آلی توسط یک سیستم دستگاهی مناسب اندازه گیری شده و از این طریق غلظت آنالیت مشخص می گردد. این سیستم قطره در قطره دارای مزایای متعددی از جمله مصرف کم حلال آلی و امکان خودکار شدن روش می باشد [۳۸].

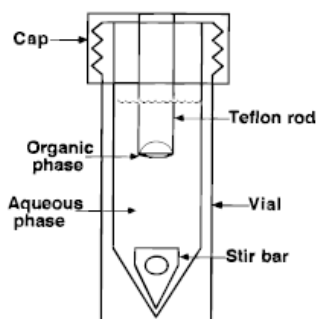
^۱- Liu

^۲- Dasgupta



شکل (۲-۴): سیستم میکرو استخراج قطره در قطره [۳۸]

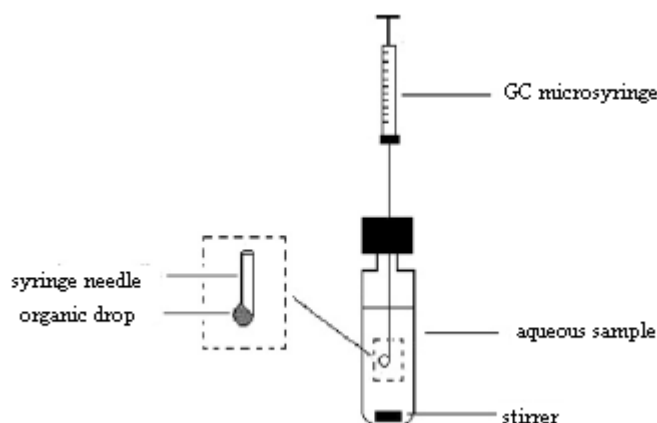
در همان زمان جین نات^۱ و کانت ول^۲ نیز روش جدید میکرو استخراج با حلال را با استفاده از یک قطره ۸ میکرولیتری حلال آلی که حاوی مقدار مشخصی محلول استاندارد داخلی بود، گزارش نمودند. در این روش همان طور که در شکل (۲-۵) مشاهده می شود، قطره در انتهای یک میله تفلونی آویزان بوده و داخل محلول آبی حاوی نمونه که در حال هم زدن است، غوطه ور می گردد. پس از این که طی یک زمان بهینه نمونه برداری توسط قطره انجام شد، میله تفلونی از داخل محلول حاوی آنالیت خارج شده و به کمک میکرو سرنگ بخشی از این حلال جهت تجزیه به دستگاه GC تزریق می گردد [۳۹].



شکل (۲-۵): سیستم میکرو استخراج به کمک میله تفلونی [۳۹]

¹- Geannot
²- Cantwell

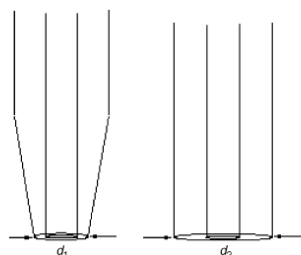
در دو تکنیک فوق، دو مرحله استخراج و تزریق به صورت جداگانه و با استفاده از دو وسیله مجزا صورت می گیرد که این امر یکی از معایب این دو روش محسوب می شود. برای غلبه بر این مشکل گروه مذکور شیوه دیگری را در مورد کاربرد استخراج توسط قطره ارائه نمودند. در این روش مطابق شکل (۲-۶) از یک میکروسرنگ به عنوان نگهدارنده فاز آلی به جای میله تفلونی استفاده کردند. یک میکرولیتر حلال آلی ابتدا به درون میکروسرنگ کشیده می شود و سپس سوزن میکروسرنگ با عبور از سپتوم ویال در درون محلول نمونه قرار می گیرد. بعد از اتمام استخراج، فاز آلی به درون میکروسرنگ کشیده می شود و از همان سرنگ برای تزریق به GC استفاده می گردد. بنابراین میکروسرنگ هم به عنوان نگهدارنده و هم به عنوان تزریق کننده حلال آلی به کار می رود و استخراج و تزریق می تواند با استفاده از یک وسیله انجام پذیرد [۴۰].



شکل (۲-۶): سیستم میکرو استخراج قطره در تماس با محلول با استفاده از میکروسرنگ [۴۱]

یکی از محدودیت های DI-SDME ناپایداری قطره در سرعت های بالای هم زدن است. اما همان طور که می دانیم افزایش سرعت هم زدن می تواند به افزایش راندمان استخراج کمک نماید. برای غلبه بر این مشکل اسدی و همکارانش مطابق شکل (۲-۷) از یک میکروسرنگ ۱ میکرولیتری به جای میکروسرنگ های ۱۰ میکرولیتری مرسوم GC استفاده نمودند. آنها با اصلاح سوزن این میکروسرنگ توانستند سطح مقطع بزرگتری را ایجاد کنند، این سطح مقطع بزرگتر باعث افزایش

نیروی چسبندگی بین قطره و نوک سرنگ می شود. با این کار قطره آلی می تواند حتی تا سرعت های هم زدن ۱۷۰۰ دور بر دقیقه به صورت پایدار باقی بماند که این امر به افزایش انتقال جرم کمک می کند و سبب افزایش فاکتورهای تغلیظ تا حد ۵۴۰ تا ۸۳۰ برای آفت کش های فسفردار شده است [۴۲]. در این مقاله از قطره آلی تتراکلرید کربن به حجم ۰/۹ میکرولیتر به عنوان حلال استخراج کننده استفاده شده است و سرعت هم زدن نیز ۱۳۰۰ دور بر دقیقه و زمان استخراج ۴۰ دقیقه بوده است.



شکل (۷-۲) - میکروسرنج با سوزن اصلاح شده در مقایسه با میکروسرنج با سوزن مخروطی [۴۲]

همان طور که اشاره شد، DI-SDME معایبی دارد که می توان به افتادن قطره از تکیه گاهش به دلیل وجود نیروی جاذبه اشاره کرد. همچنین محدودیت استفاده از سرعت های بالای هم زدن نیز باعث کاهش راندمان استخراج در این روش می شود. این عیوب تا حدودی با اصلاح نوک سوزن میکروسرنج برطرف شد.

از محدودیت های دیگر روش DI-SDME می توان به کم بودن حجم قطره آلی (۵ میکرولیتر) اشاره نمود که این عامل به سازگاری کمتر این روش با بعضی از دستگاه ها نظیر HPLC که به حجم تزریق بیشتری نیاز دارند، منجر می گردد.

برای رفع مجموع این عیوب بود که میکرواستخراج فاز مایع با استفاده از هالوفیبر معرفی شد. روش میکرواستخراج فاز مایع با استفاده از هالوفیبر به خوبی توانست محدودیت های روش قطره را رفع نماید. علاوه بر آن غشای باریک و بلند هالوفیبر سطح تماس ویژه بزرگتری را در مقایسه با روش

قطره فراهم کرد. اما علی رغم همه این مزایا به علت ایجاد مقاومت در برابر انتقال جرم در حضور غشای هالوفیبر، از کارایی این روش کاسته می شود. به علاوه عدم یکنواختی قطعات هالوفیبر به لحاظ ساختمان باعث ایجاد خطاهای تجزیه ای بزرگتری در مقایسه با روش قطره می شود.

با در نظر گرفتن ملاحظات فوق و با توجه به سادگی روش میکرو استخراج فاز مایع توسط قطره، یانگ چنگ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۶ تکنیک جدیدی از DI-SDME با نام اختصاصی میکرو استخراج مستقیم با قطره معلق در محلول^۲ (DSDME) را ارائه نمودند. شمایی از این سیستم در شکل (۸-۲) نشان داده شده است.

در فصل سوم از کار حاضر از این روش در اندازه گیری مس استفاده کرده ایم، لذا به توضیح جامع تری از این روش خواهیم پرداخت:

❖ میکرو استخراج مستقیم با قطره معلق در محلول

یانگ چنگ و همکارانش از این اصل در ارائه مدل خود بهره جستند که در یک سیستم مایع-مایع غیر قابل امتزاج با کشش سطحی مناسب، قطره می تواند حتی بدون حمایت یک میکروسرنگ و یا یک قطعه پلیمری به صورت پایدار بایستد. در این روش حلال آلی انتخاب شده باید حلالیت کمی در آب داشته باشد تا سبب انحلال آن در نمونه آبی نشود و همچنین فشار بخار کمی داشته باشد تا از تبخیر سریع آن جلوگیری شود. اگر $p^o > p^{aq}$ دانسیته حلال آلی و p^{aq} دانسیته محلول آبی باشد، وقتی مقداری از حلال آلی به سطح سیستم آبی اضافه شود (در صورتی که سیستم آبی ساکن باشد)، یکی از دو حالت زیر ایجاد خواهد شد:

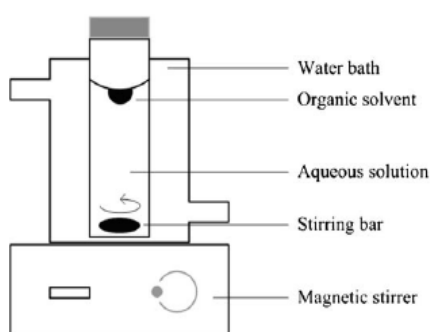
(i) $p^o < p^{aq}$ ، در این حالت حلال آلی روی سطح آب شناور و پخش می شود، که در این حالت نمونه برداری حلال آلی مشکل خواهد شد.

¹- Yangcheng

²- Directly suspended droplet microextraction

(ii) $\rho^o > \rho^{aq}$ ، حلال آلی به سمت ته ویال می رود و در تماس با هم زن مغناطیسی (مگنت) قرار می گیرد.

در حالت ۱، اگر یک مگنت که در ته یک ویال استوانه ای قرار گرفته است با یک سرعت مشخص در حال هم زدن نمونه آبی باشد، یک میدان جریان چرخشی پایدار شکل می گیرد. از آن جایی که محلول نزدیکتر به مگنت در حال چرخش نسبت به سایر قسمت های محلول سرعت حرکت بیشتری دارد، یک گرادیان سرعتی از قسمت بالا تا ته ویال به وجود می آید که باعث ایجاد یک فشار تفاضلی می شود و حلال آلی را به سمت نمونه آبی می کشد. در نتیجه حلال آلی سبک تر از آب که روی سطح آب پخش می شد، در حضور یک مگنت در حال چرخش می تواند به فرم یک قطره چندین میکرولیتری در آید. با توجه به دینامیک سیالات، بهتر است که سل نمونه به فرم استوانه ای باشد.



شکل (۲-۸) - شمای سیستم DSDME [۴۳]

همچنین به دلیل ایجاد جریان گردابی در نمونه آبی، قطره ایجاد شده دارای یک حرکت خود چرخشی می شود که این امر انتقال جرم به درون قطره را تسهیل می کند. بعد از گذشت زمان مورد نیاز برای استخراج دور هم زدن کاهش داده می شود و بعد قطره توسط یک میکروسرنج برداشته شده و به دستگاه های اندازه گیری تزریق می گردد. از مزایای این روش می توان به دستگاهوری بسیار ساده، کم هزینه بودن (نیاز نبودن به مواد جاذب چون فیبر های متخلخل)، سرعت بالای رسیدن به حالت تعادل، استفاده ناچیز از حلال های سمی و گران قیمت، ترکیب مراحل استخراج، پیش

تغلیظ و تزریق را نام برد. این روش شاید بازیافت آنالیت ضعیف تری را دارا باشد اما پیش تغلیظ آنالیت به طور قابل قبولی بالاست.

در مقایسه با روش های میکرو استخراج با حلال، این روش وسعت انتخاب بیشتر و عملکرد راحت تری در بهینه سازی پارامتر دارد. به خصوص در مورد پارامترهای حجم حلال آلی و سرعت هم زدن محدودیتی وجود ندارد. به دلیل وسعت انتخاب در مورد حجم های حلال آلی این روش به یک تکنیک مناسب برای استفاده در دستگاه های اندازه گیری مانند GC و HPLC تبدیل شده است. عیب اصلی روش DSDME این است که میکرو قطره های کوچک را به سختی می توان جمع کرد. با استفاده از میکرو سرنگ جمع آوری کامل میکرو قطره امکان پذیر نیست و ممکن است کمی آب وارد سرنگ شود که باعث مشکلاتی برای دستگاه های اندازه گیری می گردد [۴۳].

سیستم های سه فازی

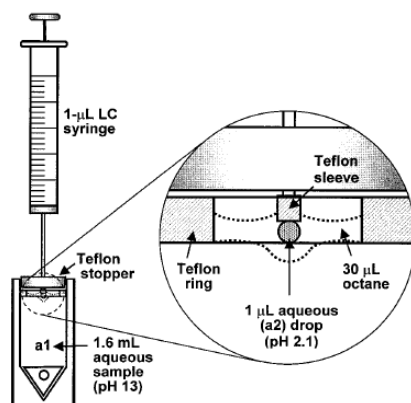
در سال ۱۹۹۶ ما^۱ و کانت ول برای ترکیبات قابل یونیزه شدن، یک روش جدید استخراج با قطره را معرفی کردند. آنها در این روش از یک مرحله اضافی به نام «استخراج برگشتی»^۲ در ترکیب با روش میکرو استخراج با حلال جهت تغلیظ و تصفیه همزمان نمونه ها، استخراج آنها به داخل قطره و در نهایت اندازه گیری توسط HPLC یا الکتروفورز استفاده کردند.

در این کار که در شکل (۲-۹) نشان داده شده است، ۳۰ میکرولیتر اکتان نرمال به عنوان فاز مایع آلی در قسمت میانی یک حلقه تفلونی روی محلول آبی حاوی نمونه به حجم ۱/۶ میلی لیتر قرار داده شد. سپس pH محلول آبی روی ۱۳ تنظیم شده و یک قطره آبی به حجم ۰/۵ یا ۱ میکرولیتر با pH حدود ۲/۱ در داخل فاز مایع آلی به صورت آویزان قرار می گیرد. چهار ترکیب با خاصیت بازی در ابتدا در فاز آلی (به صورت ترکیبات خنثی) و در مرحله دوم به صورت ترکیبات پروتونه شده در قطره استخراج می شوند. بعد از اتمام استخراج، قطره به کمک میکروسرنگ جمع آوری شده و به دستگاه

^۱- Ma

^۲- Back extraction

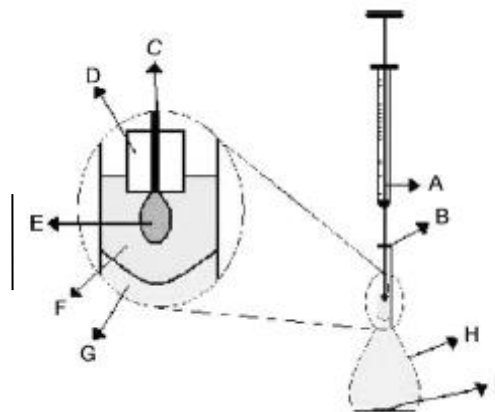
HPLC تزریق می شود. این روش علاوه بر فاکتور تغلیظ نسبتا بالا از مزایای متعدد دیگری نیز برخوردار است که می توان به پایداری نسبتا خوب قطره که امکان هم زدن محلول را فراهم می سازد، اشاره نمود. اما این سیستم دارای چند عیب نیز می باشد، از جمله این که محل حلقه باید دقیقا تنظیم شود تا سطح پایینی آن در تماس با سطح فوقانی نمونه قرار گیرد. کنترل این شرایط با توجه به این که ظرف بعد از هر بار استخراج شسته می شود، بسیار مشکل است و می تواند باعث ایجاد خطا شود [۴۴].



شکل (۲-۹) - سیستم میکرواستخراج سه فازی با استفاده از حلقه تفلونی [۴۴]

این معایب در سیستم طراحی شده توسط سرافراز و همکارانش برطرف شده است. در این روش همان طور که در شکل (۲-۱۰) مشاهده می شود، به جای ویال معمولی از یک بالن حجم سنجی ۵ میلی لیتری به عنوان ظرف نمونه استفاده شده است که حلال آلی در قسمت گردنه باریک این بالن روی محلول آبی قرار می گیرد. شکل مخصوص بالن حجم سنجی باعث می شود فصل مشترک بین محلول نمونه و حلال آلی به یک سطح کوچک محدود شود. هنگامی که محلول ساکن است، قطر این سطح مشترک تقریبا برابر قطر داخلی قسمت باریک گردن بالن است. در اثر هم زدن محلول سطح مشترک به علت ایجاد جریان گردابی افزایش یافته، در نتیجه فرایند انتقال جرم و به دنبال آن میزان

استخراج زیاد می شود. مزیت دیگر این روش استفاده از وسایل ارزان قیمت و در دسترس است [۴۶،۴۵].

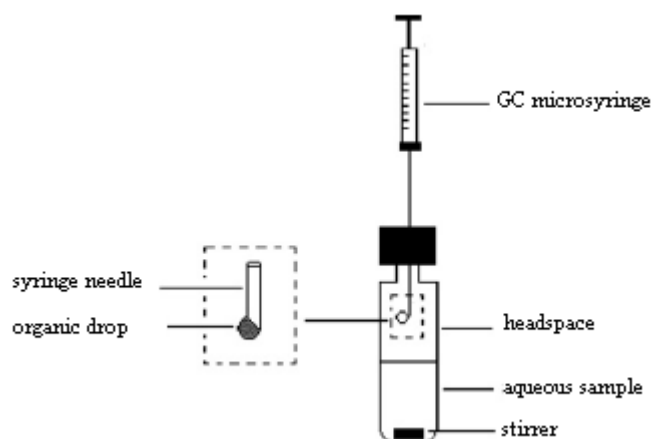


شکل (۲-۱۰) - سیستم میکرواستخراج سه فازی با استفاده از بالن حجم سنجی، a- میکروسرنج، b- ورقه آلومینیم، c- سوزن سرنج، d- واشر تفلونی، e- قطره (فاز گیرنده)، f- فاز آلی، g- محلول نمونه (فاز دهنده)، h- بالن، i- مگنت [۴۶].

ب- میکرو استخراج قطره در فضای فوقانی (HS-SDME)

روش میکرو استخراج قطره در فضای فوقانی مختص ترکیبات فرار یا نیمه فرار است. در این روش، قطره آلی در فضای فوقانی سطح نمونه آبی نگه داشته می شود. اولین بار تهیس^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۱ از این روش برای اندازه گیری ترکیبات خانواده BTEX (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن) در محیط آبی استفاده کردند. آنها از قطره ۱ میکرولیتری ۱- اکتانول ترکیبات فوق از فضای فوقانی محلول نمونه استفاده کردند. فشار بخار پایین ۱- اکتانول باعث می شود مقدار حلالی که در طی استخراج در اثر تبخیر از دست میرود، ناچیز باشد. در همه ی استخراج ها دکان به عنوان استاندارد داخلی به قطره افزوده شده است [۴۷]. شمایی از این روش استخراج در شکل (۲-۱۱) نشان داده شده است.

^۱- Theis



شکل (۲-۱۱) - سیستم میکرواستخراج قطره در فضای فوقانی محلول با استفاده از میکروسرنج [۴۱]

این روش به خاطر مزایایی که دارد، استفاده از آن تا به امروز ادامه پیدا کرده است [۴۸-۵۲]. برای مثال در این روش استفاده از سرعت های بالای هم زدن بدون هیچ تاثیر منفی در پایداری قطره امکانپذیر است. علاوه بر آن اثرات گونه های مزاحم غیر فرار موجود در ماتریکس کاهش می یابد. در این تکنیک گونه ها در واقع بین سه فاز نمونه آبی، فضای فوقانی و قطره آلی توزیع می شوند. همان طور که تهیس توضیح داده است، مرحله تعیین کننده سرعت، مرحله انتقال جرم در فاز آبی است. بنابراین استفاده از سرعت های بالای هم زن انتقال جرم در بین هر سه فاز را تسهیل خواهد کرد.

روش HS-SDME از لحاظ دقت و سرعت آنالیز به روش میکرو استخراج فاز جامد فضای فوقانی^۱ شباهت دارد. اما این روش دو مزیت ویژه دارد: اول این که، دامنه انتخاب حلال در این روش در مقایسه با تعداد فازهای متداول در دسترس برای میکرو استخراج فاز جامد، بسیار گسترده است. دوم این که هزینه حلال (چند میکرولیتر) در مقایسه با قیمت بالای فیبر های SPME قابل صرف نظر است. اما به هر حال استفاده از SDME به روش HS کمی مشکل به نظر می رسد زیرا حلال هایی با فشار بخار نسبتا پایین برای کاهش سرعت تبخیر در طول استخراج مطلوب تر خواهند بود. این در حالی است که بیشتر حلال های مناسب برای GC باید فشار بخار نسبتا بالایی داشته باشند.

^۱- Head space solid phase microextraction (HS-SPME)

با در نظر گرفتن این امر، در می یابیم که در انتخاب حلال برای این روش نیز عملاً با محدودیت روبرو هستیم. به تازگی تکنیک جدید HS-SDME چند مرحله ای با نام اختصاری MHS-SDME^۱ در استخراج و اندازه گیری کمی استایرن در پلی استایرن معرفی شده است. این فرایند استخراج شامل چندین استخراج پشت سر هم از یک محلول نمونه می باشد. بنابراین از لحاظ تئوری فرایند استخراج می تواند تا انتقال کامل آنالیت ها از نمونه به فاز آلی ادامه پیدا کند که این امر منجر به بازیابی کامل آنالیت ها خواهد شد [۵۳].

فرم جدیدی از HS-SDME بدون استفاده از حلال آلی توسط گروه لی^۲ ارائه شد. در این روش یک محلول هیدروکسید سدیم آبی به عنوان فاز گیرنده به جای یک حلال آلی با نقطه جوش بالا استفاده گردید. این روش در اندازه گیری ترکیبات فرار یا نیمه فرار یونش پذیر (فنول ها) به کار گرفته شد، که می توان از الکتروفورز موئینه نیز در اندازه گیری ها استفاده نمود. لازم به ذکر است این روش فاکتور تغلیظ نسبتاً بالایی را دارد [۵۴].

۲-۳-۲- روش های میکرو استخراج فاز مایع مبتنی بر فیلم آلی دینامیک

این روش های میکرو استخراج نیز مانند روش های میکرو استخراج فاز مایع مبتنی بر قطره استاتیک به دو روش در تماس با محلول و فضای فوقانی تقسیم بندی می شود.

الف- در تماس با محلول

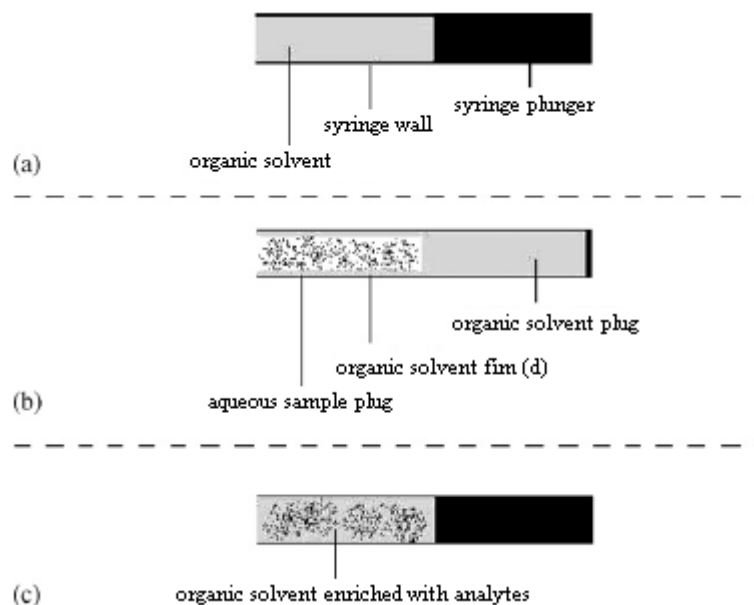
هی^۳ و لی به منظور افزایش راندمان استخراج DI-SDME یک نوع LPME دینامیکی را طراحی نمودند. در این روش نمونه آبی به داخل میکروسرنگی که از قبل حاوی حجم مشخصی از حلال آلی (تولون) است، کشیده می شود (شکل ۲-۱۲-a). ترتیب کشیدن محلول آبی و بیرون راندن آن به صورت زیر است:

^۱- Mutiple head space single drop microextraction

^۲- Lee

^۳- Hee

کشیدن ۳ میکرولیتر نمونه آبی در عرض ۲ ثانیه؛ زمان دادن ۳ ثانیه ای به منظور استخراج آنالیت به لایه نازک حلال آلی که در اثر عقب راندن توده حلال آلی با کشیدن پیستون به سمت انتها در دیواره سرنگ ایجاد شده بود (شکل ۲-۱۲-b). بیرون راندن نمونه آبی در عرض ۲ ثانیه و ادغام شدن توده حلال با لایه نازک آلی دیواره سرنگ؛ زمان دادن ۳ ثانیه ای (شکل ۲-۱۲-c). این چرخه برای ۲۰ بار در طول ۳ دقیقه تکرار می شود. سپس حلال آلی تولوئن غنی شده از آنالیت جهت آنالیز به دستگاه GC تزریق می شود. در واقع در این روش، میکروسرنگ مشابه یک کیف جدا کننده عمل می کند و پیستون سرنگ به صورت تکراری حرکت رفت و برگشتی را در داخل بدنه شیشه ای آن انجام می دهد [۵۵].



شکل (۲-۱۲) - مراحل مختلف LPME دینامیک [۴۱]

در مقایسه با مدل استاتیک DI-SDME، حرکت مکرر پیستون میکروسرنگ و تشکیل لایه نازک آلی همانند تاثیر هم زدن سریع محلول باعث تسهیل انتقال جرم و افزایش استخراج می شود. LPME دینامیکی فاکتور تغلیظ بیشتری را در مقایسه با روش استاتیک DI-SDME در اندازه گیری برخی کلروبنزن ها ایجاد کرده است ولی تکرارپذیری آن کمتر است. بعدها به منظور خودکار کردن روش،

یک پمپ سرنگ قابل برنامه ریزی طراحی شد. در این کار فاکتورهای تغلیظ بالاتر تا حدود ۲۸۰ در اندازه گیری هیدروکربن های آروماتیک حلقه ای در آب های محیطی بدست آمد [۵۶].

در مطالعات بعدی که توسط مییونج^۱ و همکارانش صورت گرفت، حرکت پیستون سرنگ تحت کنترل کامپیوتری در آمد. علاوه بر راحت شدن فرایند استخراج، بکارگیری این تکنیک در اندازه گیری مشتقات بنزن اتیل آمین در مایعات بیولوژیکی بدن نتایج خوبی را نشان داد [۵۷].

ب- در فضای فوقانی

شن^۲ و لی به منظور رفع مشکل تبخیر قطره آلی روش فضای فوقانی دینامیکی را ارائه دادند. مراحل کار به صورت زیر است:

الف- ۲ میکرولیتر حلال آلی به درون میکروسرنگ کشیده می شود.

ب- سوزن سرنگ از سپتوم ویال گذشته و وارد فضای فوقانی نمونه می شود.

ج- ۵ میکرولیتر از نمونه گازی با سرعت ۱ میکرولیتر در ثانیه، با عقب کشیدن پیستون سرنگ به داخل سرنگ وارد می شود و سپس پیستون سرنگ به سرعت به محل اولیه خود باز می گردد، ۵ ثانیه زمان داده می شود و بعد از آن این چرخه تکرار می شود.

مانند LPME دینامیکی که قبلا توضیح داده شد، وقتی پیستون سرنگ به عقب کشیده می شود و نمونه گازی وارد سرنگ می شود، یک لایه نازک از حلال آلی در دیواره داخلی سرنگ شکل می گیرد و هنگامی که پیستون سرنگ به محل اولیه خود بر می گردد و نمونه گازی را بیرون می راند، آنالیت های کلرو بنزنی بین لایه نازک آلی و بخار نمونه توزیع می شوند. وقتی بخار نمونه به بیرون رانده می شود، لایه نازک حلال آلی در حالی که نسبت به آنالیت ها تغلیظ شده است با توده حلال آلی ادغام می شود. در این روش مقدار کمی از حلال آلی می تواند سطح تماس زیادی را ایجاد کند، که این امر به افزایش راندمان استخراج کمک می کند [۵۸].

^۱- Myunge

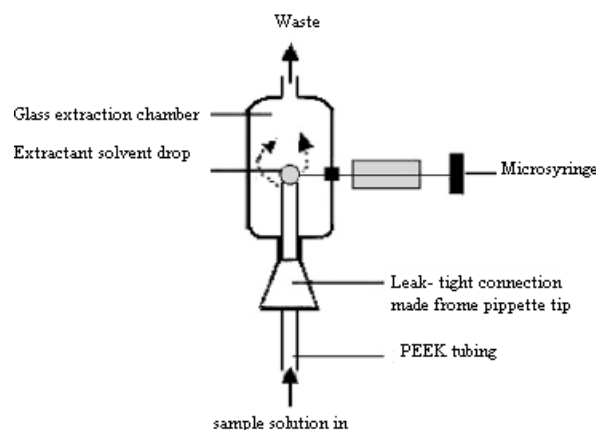
^۲- Shen

در سال ۲۰۰۵ سراجی با هدف افزایش تکرارپذیری یک وسیله نیمه خودکار با موتوری که قابلیت تنظیم سرعت های مختلف را داشت، طراحی نمود. اما متاسفانه هدف افزایش دقت، به خوبی حاصل نشد [۵۹]. گاهی اوقات از این روش به عنوان HS-SDME دینامیکی نیز نامبرده می شود ولی از آنجا که اصلا در این روش قطره آلی شکل نمی گیرد، اطلاق این نام بر این روش زیاد صحیح به نظر نمی رسد.

۲-۳-۱-۲-۳- میکرو استخراج جریانی مداوم (CFME)

این روش اولین بار در سال ۲۰۰۰ توسط لیو^۱ و لی معرفی شد. همان طور که در شکل (۲-۱۳) ملاحظه می شود، حجم مشخصی از نمونه آبی (۳ میلی لیتر یا کمتر) بطور پیوسته با سرعت مشخصی از طریق یک لوله رابط به یک محفظه شیشه ای ۰/۵ میلی لیتری وارد می شود. پس از پر شدن این قسمت قطره آلی از طریق یک شیر تزریق معمولی HPLC وارد سیستم می شود و همراه جریان نمونه به سمت بیرون لوله حرکت کرده و به صورت یک قطره در بالای لوله جمع می شود. محلول نمونه به طور مداوم اطراف قطره پمپ می شود و اجازه می دهد آنالیت به طور موثری به داخل قطره استخراج شود. در نهایت سوزن میکروسرنج به محفظه شیشه ای وارد می شود و حلال آلی را جمع آوری می کند. با استفاده از یک دریچه تزریق HPLC می توان حجم قطره آلی را به خوبی کنترل کرد و همچنین از ایجاد حباب هوا جلوگیری نمود. در این روش به دلیل تماس دائم قطره آلی با محلول تازه آبی، راندمان استخراج افزایش می یابد [۶۰].

¹- Liu



شکل (۲-۱۳) - سیستم میکرواستخراج جریانی مداوم [۴۱]

زیا^۱ و همکارانش در روش CFME اصلاحاتی را انجام دادند، به این ترتیب که با طراحی یک سیستم جریان چرخشی توانستند محلول زائد را که از محفظه شیشه ای خارج می شود، دوباره به مخزن نمونه وارد کنند. در این سیستم به حجم کمتری از نمونه آبی احتیاج است. علاوه بر این کنترل مخزن نمونه به منظور جلوگیری از خشک ماندن آن دیگر لازم نیست [۶۱، ۶۲].

۲-۲-۳-۲- روش های میکرو استخراج فاز مایع با استفاده از غشای هالو فیبر

برای اولین بار پدرس^۲ و همکارانش روش میکرو استخراج به وسیله هالو فیبر را معرفی نمودند. در این روش فاز استخراج کننده (فاز گیرنده) درون مجرای یک فیبر توخالی متخلخل قرار می گیرد. لذا ماده استخراج کننده مستقیماً در تماس با محلول نمونه قرار ندارد. در نتیجه نمونه می تواند توسط هم زدن سریع کاملاً همگن شود، بدون این که خطر از بین رفتن فاز گیرنده وجود داشته باشد [۶۳]. لذا از زمان ارائه این روش در سال ۱۹۹۹ تا به حال مقالات کاربردی بسیار زیادی در این زمینه منتشر شده است [۶۴-۶۶]. همان طور که در تقسیم بندی شکل ۲-۱۰ نشان داده شده است، روش های میکرو استخراج با استفاده از هالو فیبر نیز به دو شیوه استاتیک و دینامیک به کار می روند [۷۰-۶۷].

¹- Xia
²- Pedersen

۳-۲-۳-۲-۳-۲ - روش میکرو استخراج مایع - مایع پراکنده شده (DLLME)

در سال ۲۰۰۶ اسدی و همکارانش یک روش جدید در زمینه میکرواستخراج فاز مایع بر اساس یک سیستم حلال سه تایی ارائه نمودند که بسیار کم هزینه، ساده، سریع و دارای فاکتور پیش تغلیظ فوق العاده بالاست. این روش شامل یک حلال آلی استخراج کننده است که علی رغم اکثر روش های میکرو استخراج فاز مایع بایستی دانسیته بیشتر از آب داشته باشد. جزء دوم یک حلال آلی پراکنده کننده است که بایستی قابلیت انحلال در هر دو فاز آبی و آلی را دارا باشد و جزء سوم هم که محلول آبی نمونه است.

روش کار بدین صورت است که ابتدا حجم مشخصی (چندین میکرولیتر) از حلال آلی استخراج کننده به حجم مشخصی (بین ۰/۵ تا ۲ میلی لیتر) از حلال پراکنده کننده افزوده می شود. سپس این مخلوط به سرعت به ۵ میلی لیتر نمونه آبی که در یک لوله سانتریفیوژ با نوک مخروطی قرار دارد، اضافه می شود و یک محلول ابر مانند ایجاد می شود. این محلول ابری شکل برای مدت کوتاهی تحت سانتریفیوژ قرار می گیرد. بعد از سانتریفیوژ، حلال آلی استخراج کننده که اکنون غنی از آنالیت است، از توده محلول جدا شده و به صورت یک فاز جداگانه و شفاف در ته مخروطی شکل لوله سانتریفیوژ قرار می گیرد. با استفاده از یک میکروسرنگ تزریق می توان بخشی از حلال آلی را جهت آنالیز به GC تزریق کرد. این روش برای اندازه گیری هیدروکربن های چند حلقه ای آروماتیک استفاده شد و فاکتور تغلیظ برای این مواد بین ۶۰۳ و ۱۱۱۳ بدست آمد [۷۱].

روش DLLME به خاطر زمان بسیار اندک استخراج و همچنین فاکتور تغلیظ بسیار بالا بر سایر روش های LPME برتری دارد که آن را مدیون استفاده از حلال واسطه پراکنده کننده است. این حلال واسطه که هم در فاز آبی و هم در فاز آلی حل می شود، حلال آلی استخراج کننده را با خود به همراه دارد و بنابراین می تواند آن را با خود در سراسر محلول آبی نمونه پخش کند. به این ترتیب سطح تماس فاز آبی و آلی استخراج کننده بی نهایت زیاد می شود که این امر انتقال آنالیت از فاز آبی به آلی را تسهیل می نماید. این سیستم می تواند حتی در عرض چند ثانیه به تعادل برسد [۷۲].

۲-۴- 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 حساس تر 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 حدود ۷۰ عنصر با دقت و حساسیت عالی و انحراف استاندارد بهتر از ۱٪ به کار رود [۷۳].

۲-۴-۱- دستگاهوری جذب اتمی

اجزای سازنده ی دستگاه های اسپکتروسکوپی جذب اتمی عبارت اند از [۷۴]:

- ۱- منبع تابش
- ۲- نگهدارنده نمونه
- ۳- طول موج گزین
- ۴- آشکارساز
- ۵- یک تقویت کننده
- ۶- پردازشگر علامت و قرائت

۲-۴-۲- منابع تابش

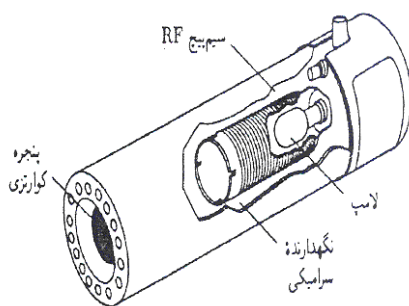
متداولترین منابع تابش مورد استفاده لامپ تخلیه ای بدون الکتروود^۱ و لامپ کاتدی توخالی^۲ هستند. هر دو این لامپ ها بر اساس تخلیه در فشار پایین می باشند [۷۴].

^۱-Hallow cathode lamp (HCL)

^۲- Electroless Discharge lampe (EDL)

۲-۴-۲-۱- لامپ های تخلیه ای بدون الکتروود

EDLs شامل یک لوله ی کوآرتزی مسدود شده حاوی عنصر مورد تجزیه (فلز خالص یا نمک فلز) همراه با گاز بی اثری مانند آرگون می باشد. تصویر این لامپ در شکل (۲-۱۴) نشان داده شده است. تخلیه توسط یک میدان رادیو فرکانسی اعمال شده توسط یک آنتن یا سیم پیچ انجام می گردد. انرژی رادیو فرکانس باعث تبخیر و برانگیختگی عنصر می شود. نشر حاصل از EDL به طور معمول دارای شدت بیشتری نسبت به نشر HCL است [۷۴].

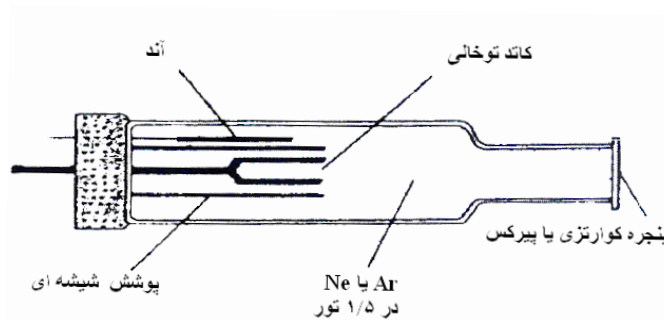


شکل (۲-۱۴): لامپ تخلیه ای بدون الکتروود [۷۴]

۲-۴-۲-۲- لامپ های کاتدی تو خالی

متداولترین منبع برای اندازه گیری های جذب اتمی، HCLs است. تصویر این لامپ در شکل (۲-۱۵) نشان داده شده است. این لامپ متشکل از یک لوله ی شیشه ای با دیواره 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 سیم ها به عنوان آند عمل می کند. به انتهای سیم دیگر یک استوانه ی توخالی 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 هلیوم 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 ۵ تا ۱۵ میلی آمپر در اثر مهاجرت یون ها و الکترون ها 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^۱ می نامند. بخشی از اتم های فلزی بیرون انداخته شده در حالت های برانگیخته اند و بنابراین تابش ویژه ی خود را همچنان 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 [۷۴].



شکل (۲-۱۵): لامپ کاتدی تو خالی [۷۴]

۲-۴-۳- اتم سازها در جذب اتمی

در یک تجزیه ی اتمی عناصر موجود در نمونه باید به صورت ذرات اتمی و خنثی کننده کاهیده شده و تبخیر گردند و به طریقی در مسیر پرتو تابش پاشیده شوند که تعداد اتم ها به نحو تکرارپذیری متناسب با غلظت آنها در نمونه باشد. انواع اتم سازها در جدول (۲-۱) 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 [۷۴].

^۱- Sputtering

جدول (۱-۲): انواع اتم سازهای به کار گرفته شده برای طیف سنجی اتمی

نوع اتم ساز	دمای اتم سازی نوعی (°C)
شعله	۱۷۰۰ تا ۳۱۵۰
تبخیر الکترو گرمایی	۱۲۰۰ تا ۳۰۰۰
پلاسمای جفت شده ی القایی	۴۰۰ تا ۶۰۰۰
پلاسمای آرگون با جریان مستقیم	۴۰۰۰ تا ۶۰۰۰
پلاسمای آرگون القایی ریز موج	۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰
پلاسمای تخلیه ی افروزی	نا گرمایی
قوس الکتریکی	۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰
جرقه ی الکتریکی	۴۰۰۰۰

۲-۴-۳-۱- اتم ساز های شعله ای

اتم ساز های شعله ای در طیف سنجی جذب اتمی، فلئورسانی و نشری به کار گرفته می شوند. از نظر رفتار تکرارپذیری به نظر می رسد که اتم سازی با شعله بر روش هایی مانند تبخیر الکترو گرمایی، 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 گاز های 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 ی پایه ی مشعل شعله با یکدیگر مخلوط می شوند. در مشعل پیش مخلوط کن نمونه به داخل یک محفظه ی بزرگ به وسیله ی جریانی از اکسنده مکیده می شود (اثر برنولی)، سپس مه رقیق نمونه، اکسنده و سوخت مخلوط می شوند و به طرف دهانه ی مشعل رانده می شوند. شعل های پیش مخلوط کن، مشعل هایی با جریان آرام، شعله ی نسبتا بی صدا و با طول بسیار بلند فراهم می کنند. این خواص سبب بهتر شدن حساسیت و تکرارپذیری می شوند. در این نوع مشعل

محفظه ی پیش مخلوط کن حاوی مخلوطی منفجره است که اگر سرعت های جریان کافی نباشند، ممکن است با پس زدن شعله مشتعل شود. به همین دلیل سیستم به دریچه ی رها کننده فشار مجهز شده است. در عمل به دلیل حساسیت و تکرارپذیری بالا و مسدود شدن کمتر دهانه ی شعله و غیره مشعل پیش مخلوط کن بر مشعل تمام مصرف کن ترجیح داده می شود [۷۴].

۲-۴-۳-۲- انواع شعله ها

سوخت ها و اکسنده های متداول به کار برده شده در طیف سنجی شعله ای و گستره ی تقریبی دمای مربوط به هر یک از مخلوط ها در جدول (۲-۲) فهرست شده است.

جدول (۲-۲): سوخت ها و اکسنده های متداول در طیف سنجی شعله ای و گستره ی تقریبی دمای مربوط به هر یک از مخلوط ها

سوخت	اکسنده	دما (°C)	ماکزیمم سرعت سوخت (cm/s)
گاز طبیعی	هوا	۱۷۰۰ تا ۱۹۰۰	۳۹ تا ۴۳
گاز طبیعی	اکسیژن	۲۷۰۰ تا ۲۸۰۰	۳۷۰ تا ۳۹۰
هیدروژن	هوا	۲۰۰۰ تا ۲۱۰۰	۳۰۰ تا ۴۴۰
هیدروژن	اکسیژن	۲۵۵۰ تا ۲۷۰۰	۹۰۰ تا ۱۴۰۰
استیلن	هوا	۲۱۰۰ تا ۲۴۰۰	۱۵۸ تا ۲۶۶
استیلن	اکسیژن	۳۰۵۰ تا ۳۱۵۰	۱۱۰۰ تا ۲۴۸۰
استیلن	نیتروز اکسید	۲۶۰۰ تا ۲۸۰۰	۲۸۵

سرعت های سوختن فهرست شده در ستون چهارم جدول از این نظر از اهمیت زیادی برخوردارند که شعله ها در گستره های معینی از سرعت جریان پایدارند. اگر سرعت جریان سوختن بیشتر از سرعت سوخت باشد، شعله خود را به داخل مشعل عقب می کشد و پس زدن شعله اتفاق می افتد. با افزایش سرعت سوخت، شعله تا نقطه ای در بالای مشعل صعود می کند که در آن سرعت جریان سوختن با سرعت سوخت برابر می شود. این ناحیه جایی است که شعله پایدار است. در

سرعت های جریان بیشتر سوخت، شعله صعود می کند و در نهایت به نقطه ای می رسد که در آن جا خاموش می شود. واضح است که سرعت جریان مخلوط سوخت- اکسنده یک متغیر مهم است که باید کنترل شود و میزان این سرعت سوخت و اکسیدان تا حد زیادی به نوع سوخت و اکسنده ی استفاده شده بستگی دارد [۷۴].

۲-۴-۳- مه پاش

تشکیل اتم های آزاد در شعله و پلاسما به خصوصیات سیستم انتقال دهنده ی 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 متداولترین 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 [۷۴].

۱- مه پاش های بادی^۱

۲- مه پاش متخلخل^۲

۳- مه پاش ما فوق صوت^۳

۴- مه پاش برای مواد جامد معلق زیاد^۴

۵- مه پاش مولد قطرات مجزا^۵

متداولترین مه پاش ها، نوع بادی آن هاست. این مه پاش ها به صورت مه پاش های بادی متحد المركز و مه پاش های عمودی می باشند. در این مه پاش ها یک جریان متراکم گاز (اکسیدان)، محلول را به صورت مه یا افشانه در می آورد. سرعت و راندمان مه پاشی به پارامتر های زیر وابسته است:

^۱- Pneumatic nebulizer

^۲- Frit nebulizer

^۳- Ultrasonic nebulizer

^۴- High solid nebulizer

^۵- Isolated droplet generator nebulizer

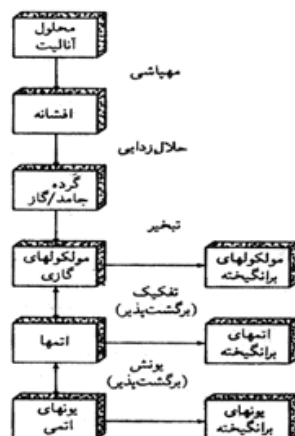
۱- میزان افت فشار در طول موئینه نمونه

۲- قطر لوله ی موئینه (سرعت مکش با عکس توان چهارم قطر لوله ی موئینه ارتباط دارد)

۳- ویسکوزیته ی محلول (اثر معکوس)

۲-۴-۴- فرایند های لازم برای تشکیل گونه های اتمی

در ابتدا محلولی از نمونه بوسیله جریانی از گاز فشرده به توده ای از قطرات بسیار ریز تبدیل می شود. این فرایند را مهپاشی می نامند. سپس جریان گاز، نمونه را به ناحیه گرم شده منتقل می نماید، یعنی جایی که اتمسازی انجام می شود. مجموعه پیچیده ای از رویدادها که در فرایند اتم سازی اتفاق می افتد در شکل (۲-۱۶) نشان داده شده است. اولین مرحله شامل حلال زدایی است که در آن حلال تبخیر می شود تا گردی از ذرات مولکولی جامد ریز تولید کند. سپس تفکیک مولکول ها به تشکیل یک گاز اتمی منجر می شود، اتم ها به نوبه خود می توانند به یون ها و الکترون ها تبدیل شوند. سپس در نهایت مخلوطی از اتم ها و یون های آنالیت، مولکول های نمونه، مولکول های اکسید آنالیت و تعدادی گونه های مولکولی و اتمی دیگر که ناشی از واکنش بین سوخت، اکسنده و نمونه هستند، تولید خواهند شد. به دلیل فرایند های پیچیده ای که در مرحله اتم سازی پیوسته وجود دارد می توان گفت که این مرحله بحرانی ترین مرحله در طیف سنجی شعله ای است [۷۴].



شکل (۲-۱۶): مراحل اتمی شدن پیوسته [۷۴].

۲-۴-۵- اصول اندازه گیری در طیف سنجی جذب اتمی

فرایند تجزیه ای در طیف سنجی جذب اتمی شامل تبدیل مولکول ها یا یون ها به اتم های آزاد و سپس اندازه گیری میزان جذب تابش به وسیله ی این اتم ها ی آزاد می باشد. بر اساس رابطه ی (۱-۲) جذب در اتم ها از قانون بیر پیروی می کند:

$$I_l = I_0 e^{-abc} \quad (1-2)$$

در این رابطه I_l مقدار نور خارج شده از یک محلول، I_0 شدت نور تابیده شده به محلول، a ضریب جذب، b طول مسیر نور، C غلظت محلول می باشند. اگر چه اصول پایه ای قانون بیر- لامبرت در طیف سنجی جذب اتمی به کار برده می شود، در عمل به کار بردن این رابطه به صورتی که هست برای اندازه گیری غلظت آنالیت امکان پذیر نمی باشد. این بدان جهت است که در طیف سنجی 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 شده 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 پایدار به سر می برند. حتی اگر تعداد اتم های برانگیخته شده شدیداً افزایش یابد، تعداد کل اتم های غیر برانگیخته تقریباً به طور غیر محسوسی تغییر می کند. برای یک مجموعه داده شده از اتم ها، حالت پایدار پر جمعیت ترین حالت بوده و در محدوده ی خطای تجربی مستقل از درجه حرارت می باشد [۷۳].

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- تعیین مقادیر کم یون مس (II) با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای بعد از پیش

تغلیظ با میکرو استخراج حلال

با توجه به تاثیرات بیولوژیکی و زیست محیطی مس و اهمیت آن که در فصل اول به آن اشاره گردید، ارائه روشی حساس، ساده و گزینش پذیر برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم آن لازم به نظر می رسد. در این بخش نتایج تجربی حاصل از روش میکرو استخراج با حلال برای اندازه گیری مقادیر کم یون مس (II) و اندازه گیری آن بوسیله طیف سنجی جذب اتمی شعله ای ارائه خواهد شد.

۳-۱-۱- محلول های مورد استفاده و طرز تهیه آن ها

در تهیه تمام محلول ها از آب دو بار تقطیر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه ای استفاده شده است که در جدول (۳-۱) آمده است.

جدول (۳-۱): مواد شیمیایی مورد استفاده

ماده	فرمول	شرکت سازنده
پودر مس	Cu	مرک ^۱
نیتریک اسید	HNO ₃	مرک
استیک اسید	CH ₃ COOH	مرک
سدیم هیدروکسید	NaOH	مرک
اتانول	C ₂ H ₅ OH	مرک
اکتانول	C ₈ H ₁₇ OH	مرک
دکانول	C ₁₀ H ₂₁ OH	مرک
۱-ان دکانول	C ₁₁ H ₂₃ OH	مرک
بوتیل استات	C ₆ H ₁₂ O ₂	مرک
سیکلو هگزانول	C ₆ H ₁₂ O	مرک

^۱ - Merck

محلول مس (II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر (1000 mg.L^{-1})، از انحلال ۰/۱۰۰۰ گرم از پودر مس در ۶ تا ۸ قطره اسید نیتریک غلیظ و رقیق کردن با آب دو بار تقطیر، در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول های رقیق تر در هر روز با رقیق سازی از محلول غلیظ تهیه شد. محلول بافر استاتی با $\text{pH}=5/0$ از مخلوط کردن حجم های معین از محلول های ۱/۰ نرمال استیک اسید و ۱/۰ نرمال سود تهیه شد و سپس توسط pH -متر تنظیم گردید.

۳-۱-۲- تهیه لیگاند ۱- فنیل- ۱،۲- پروپان دی ان- ۲- اکسیم تیو سمی کاربازون^۱

لیگاند طبق روش ذکر شده در مرجع [۷۵] تهیه شد. ۵/۰۰۰ گرم (۰/۰۳۰ مول) ۱- فنیل- ۱،۲- پروپان دی ان- ۲- اکسیم حل شده در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱ درصد اسید هیدروکلریک در اتانول، به محلول حاوی ۲/۸۰۰ گرم (۰/۰۳۰ مول) تیو سمی کاربازون حل شده در آب داغ در یک بالن رفلاکس ۲۵۰/۰ میلی لیتری اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت سه ساعت رفلاکس گردید. پس از خنک شدن، محصول زرد کم رنگی تشکیل گردید. این محصول با آب داغ و کمی متانول سرد شسته شد و در نهایت در شرایط خلاء خشک گردید. طیف IR بدست آمده ساختار لیگاند را تایید می کند. نتایج حاصل از طیف IR به صورت زیر می باشد:

IR (KBr): $3348, 3251, 1610, 1199 \text{ cm}^{-1}$

سپس محلول ۰/۰۰۲۰ مولار از لیگاند فوق با انحلال ۰/۴۷۲۰ گرم از ترکیب مورد نظر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری با استفاده از حلال N,N- دی متیل فرمامید تهیه گردید.

^۱ - 1- Phenyl- 1,2- propandione- 2- oxime- thiosemicarbazone (PPDOT)

۳-۱-۳- وسایل و دستگاه های لازم

برای اندازه گیری جذب محلول های مورد نظر از یک دستگاه طیف سنج جذب اتمی شعله شیمادزو^۱ مدل AA-670 مجهز به لامپ هالو کاتد مس و شعله هوا- استیلن استفاده شد. پارامترهای دستگاهی نیز مطابق جدول (۲-۳) تنظیم گردید.

جدول (۲-۳): شرایط پارامترهای دستگاهی برای اندازه گیری Cu

۳۲۴/۸	طول موج (nm)
۳	جریان لامپ (mA)
۰/۵	پهنای شکاف (nm)
۱/۸	سرعت جریان استیلن (L/min)
۸	سرعت جریان هوا (L/min)
۶	ارتفاع شعله (cm)
۱۰	طول مشعل (cm)

برای ثبت طیف های جذبی در ناحیه مرئی و فرابنفش از دستگاه شیمادزو^۲ مدل UV-160 مجهز به سل شیشه ای ۱/۰ سانتیمتری استفاده شد.

برای اندازه گیری pH محلول های بافری از دستگاه pH- متر، متر، مترهم^۳ با مدل ۷۴۴ مجهز به یک الکتروود غشاء شیشه ای ترکیبی استفاده شد.

برای هم زدن و گرم نمودن محلول نمونه و دست یابی به دمای مود نظر در طی استخراج از یک دستگاه هم زن- گرم کن هایدولف^۴ مدل MR 3001 استفاده گردید.

برای برداشتن حجم مشخصی از حلال آلی از یک میکرو پیپت ساخت شرکت اپندورف^۵ استفاده شد.

^۱- Shimadzo AA670

^۲- Shimadzo UV 160

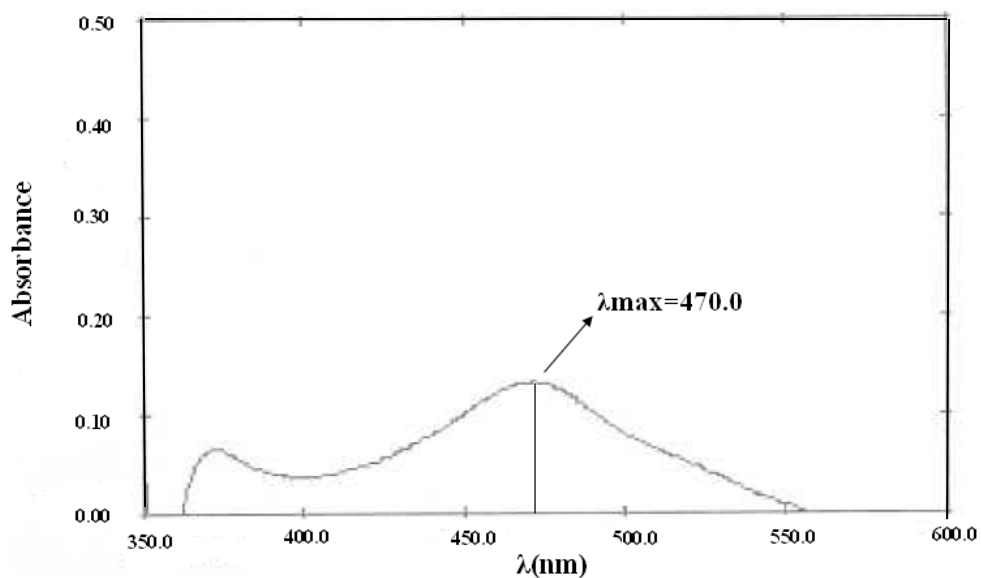
^۳- Metrohm

^۴- Heidolf MR 3001

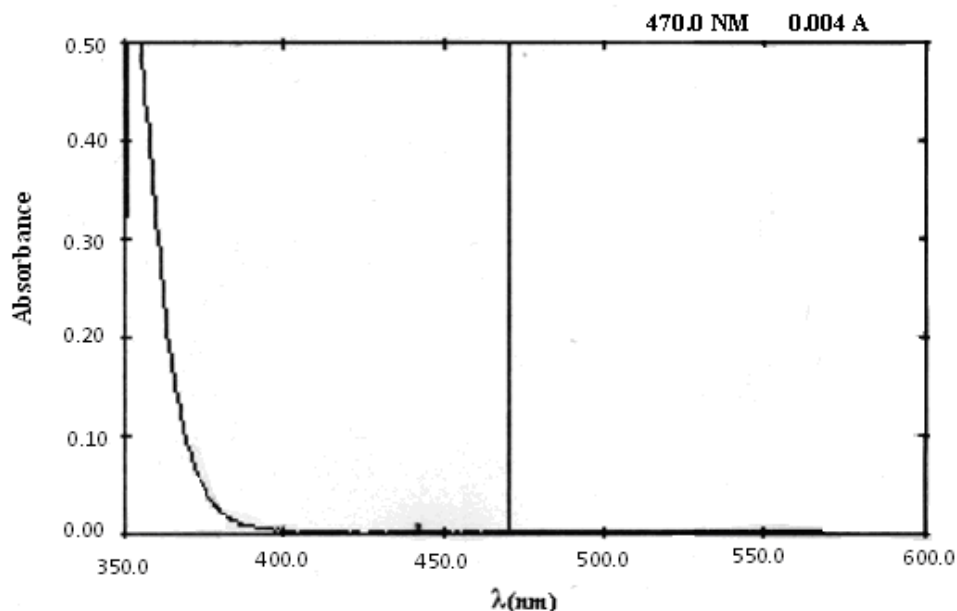
^۵- Eppendorf

۳-۱-۴- سرعت تشکیل کمپلکس

برای بررسی تشکیل کمپلکس مس با لیگاند PPDOT طیف جذبی از محصول ایجاد شده گرفته و بررسی شد. برای ثبت این طیف جذبی از محلول نمونه به این ترتیب عمل شد که در یک بالن ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر محلول مس (II) با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۱/۰ میلی لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت $4/0 \times 10^{-3}$ مولار و ۴/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $pH=5/0$ اضافه گردید. سپس محلول حاصل تا حجم ۱۰ میلی لیتر با آب مقطر رقیق گردید. پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول، مقدار معینی از آن به داخل سل اسپکتروفتومتر منتقل و طیف جذبی آن در ناحیه ۳۵۰-۶۰۰ نانومتر، ثبت شد. جزئیات طیف کمپلکس مس با لیگاند PPDOT در شکل (۱-۳) نشان داده شده است. کمپلکس Cu- PPDOT دارای یک ماکزیمم جذبی در طول موج ۴۷۰ نانومتر است. برای گرفتن طیف جذبی شاهد، نیز به همان ترتیب عمل شد با این تفاوت که مس (II) اضافه نگردید. همان طور که در شکل (۲-۳) مشخص است، طیف جذبی شاهد دارای یک ماکزیمم جذبی در طول موج ۳۵۰ نانومتر می باشد. بررسی طیف جذبی محلول کمپلکس نشان می دهد که ماکزیمم جذب کمپلکس نسبت به ماکزیمم جذب لیگاند جابه جا شده است که این امر نشان دهنده ی تشکیل کمپلکس می باشد. ثابت تشکیل این کمپلکس برابر با $8/25 \times 10^7$ است [۷۵].



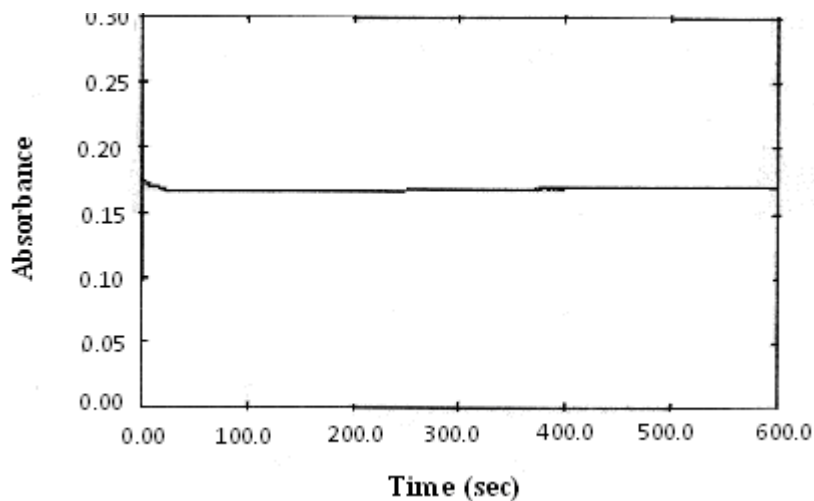
شکل (۳-۱): طیف جذبی محلول کمپلکس مس با لیگاند PPDOT، شرایط: ۱/۰ میلی لیتر محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر Cu(II)، ۱/۰ میلی لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت 4×10^{-3} مولار، ۴/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۵/۰، دما ۲۵/۰ درجه سانتیگراد.



شکل (۳-۲): طیف جذبی محلول شاهد، شرایط: ۱/۰ میلی لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت 4×10^{-3} مولار، ۴/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۵/۰، دما ۲۵/۰ درجه سانتیگراد.

همچنین از کمپلکس ساخته شده با شرایط بالا برای بررسی تاثیر زمان بر کامل شدن واکنش بین مس و لیگاند استفاده گردید. نحوه ی کار بدین صورت بود که مقدار معینی از محلول فوق به داخل سل اسپکتروفتومتر منتقل شد و طیف جذبی آن در عرض ۶۰۰ ثانیه پس از آغاز واکنش در

طول موج ماکزیمم ۴۷۰ نانومتر ثبت شد. نتایج حاصل از شکل (۳-۳) نشان می دهد که با افزایش زمان مقدار جذب کمپلکس تغییر محسوسی نمی نماید و بنابراین زمان بر روی تشکیل کمپلکس بی اثر است.



شکل (۳-۳): بررسی اثر زمان بر کامل شدن واکنش مس با لیگاند PPDOT

۳-۱-۵- بررسی های اولیه برای استخراج

در روش میکرو استخراج مستقیم با قطره معلق در محلول حالت ایده آل آن است که تمام حلال به صورت کامل و تکرار پذیر برداشته شود. اما همان طور که قبلا بیان شد جمع آوری کامل میکرو قطره امکان پذیر نیست. بنابراین بایستی در تمام مراحل بهینه سازی حجم های تکرارپذیر از حلال برداشته شود. به همین منظور بررسی هایی انجام گرفت تا مشخص گردد چه مقدار از حجم حلال آلی را می توان به صورت کاملا تکرارپذیر از محلول نمونه جمع آوری نمود.

ابتدا روش میکرو استخراج با قطره برای چندین حجم فاز آبی متفاوت انجام گرفت. در این بررسی محلول نمونه به لوله استخراج منتقل و هم زن مغناطیسی بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. سپس ۱۵۰/۰ میکرولیتر حلال آلی اکتانول به محلول آبی اضافه و استخراج به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. با کم کردن دور هم زن، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی

برداشته و با اتانول رقیق شد. سپس محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و جذب مربوط به عنصر مس گرفته شد. تحت همین شرایط دوباره استخراج تکرار گردید با این تفاوت که ۵۰/۰ میکرولیتر از قطره آلی برداشته شد. بررسی ها نشان داد که با افزایش حجم فاز آبی برداشتن قطره در حجم های بالاتر به مراتب مشکل تر می شود. با توجه به این که در بررسی اثر حجم فاز آبی احتمال انتخاب حجم های بالاتری نیز وجود دارد، بنابراین برداشتن قطره های کوچک تر با وجود کاهش حساسیت ترجیح داده شد.

فرایند میکرو استخراج با حلال هپتانول نیز مورد بررسی قرار گرفت و بررسی ها نشان داد که برداشتن قطره در حجم ۵۰/۰ میکرولیتر راحت تر از حجم ۱۰۰/۰ میکرولیتر می باشد. زیرا در زمان های بالا هپتانول روی سطح آب به صورت شناور پخش می شد. بنابراین در تمامی پارامتر های موثر بر روش، برای اطمینان از تشکیل قطره ای تکرارپذیر حجم حلال آلی برداشته شده ۵۰/۰ میکرولیتر انتخاب گردید.

همچنین حجم اتانول اضافه شده نیز در محدوده ۱/۰-۰/۰ میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی محلول نمونه به لوله استخراج منتقل و هم زن مغناطیسی بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. سپس ۱۵۰/۰ میکرولیتر حلال آلی اکتانول به محلول نمونه اضافه گردید. استخراج به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت. با کم کردن دور هم زدن، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیپت برداشته و سپس با حجم های متفاوتی از اتانول در محدوده ۱/۰-۰/۰ میلی لیتر رقیق شد. در مرحله بعد محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه گیری شد. نتایج حاصل از این بررسی نشان می دهد که تا حجم ۰/۲ میلی لیتر اتانول، سیگنال به دلیل کاهش ویسکوزیته و بالا رفتن راندمان مه پاشی افزایش و پس از آن به خاطر رقیق شدن کاهش می یابد. در واقع در نسبت حجمی ۱:۲ اتانول به حلال آلی، ماکزیمم سیگنال مشاهده می شود. با توجه به اینکه در تمامی پارامترها حجم برداشته شده ۵۰/۰ میکرولیتر انتخاب گردید و دستگاه جذب اتمی شعله هم قادر به اندازه گیری نمونه در حجم های خیلی پایین

نمی باشد لذا نسبت حجمی ۱:۴ اتانول به حلال آلی انتخاب گردید و برای افزایش حساسیت، قطره آلی برداشته شده با حجم ۰/۲ میلی لیتر اتانول رقیق شد.

۳-۱-۶- بررسی و بهینه سازی متغیرهای موثر بر روش اندازه گیری مس

به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، پارامترهای مختلف شیمیایی و متغیرهای دستگاهی که بر روی حساسیت روش بکار رفته موثرند، مورد بررسی قرار گرفتند. در تمامی متغیرها از روش بهینه سازی یک متغیر در یک زمان^۱ استفاده گردید. در این روش تمام متغیرها ثابت در نظر گرفته می شوند و متغیری که بایستی بهینه شود تغییر داده می شود تا مقدار بهینه آن مشخص گردد. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

۱- pH نمونه

۲- نوع بافر

۳- حجم بافر

۴- غلظت لیگاند

۵- سرعت هم زدن

۶- زمان استخراج و نوع حلال آلی

۷- حجم حلال آلی

۸- حجم فاز آبی

۹- دما

۱۰- قدرت یونی

¹ - One at time

۳-۱-۷- بررسی و بهینه سازی متغیرهای مؤثر بر حساسیت روش بکار رفته جهت

اندازه گیری مس

برای بهینه سازی تمام متغیرها به صورت زیر عمل شد:

کلیه محلول ها قبل از انجام آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب ۲۵/۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. محلول نمونه با رقیق سازی از محلول مس (II) ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر، افزودن مقدار مشخصی از محلول لیگاند PPDOT و افزودن ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر در pH مورد نظر در بالن حجمی ۲۰ میلی لیتری تهیه شد. پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول نمونه، این محلول به داخل یک لوله استخراج به طول ۱۵ سانتی متر و قطر ۲/۵ سانتی متر منتقل شد. یک مگنت به طول ۱/۵ سانتی متر در انتهای ظرف قرار داده شد. لوله توسط گیره فلزی بر روی مرکز دستگاه گرم کن- هم زن قرار گرفت و سرعت چرخش هم زن نیز بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم گردید. در مرحله بعد حجم مشخصی از حلال آلی توسط میکرو پیپت به مرکز گردابی تشکیل شده در محلول که در اثر هم زدن محلول ایجاد شده بود، اضافه گردید. پس از گذشت زمان معین، استخراج به درون فاز آلی انجام شد. با کم کردن دور هم زدن، قسمتی از حلال آلی که نمونه موجود در فاز آبی در آن استخراج شده بود، توسط میکرو پیپت برداشته شده و به درون یک ویال منتقل و تا حجم ۲۵۰/۰ میکرو لیتر با اتانول رقیق شد. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و جذب مربوط به عنصر مس در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر و در شرایط ذکر شده در جدول (۳-۲) اندازه گیری شد.

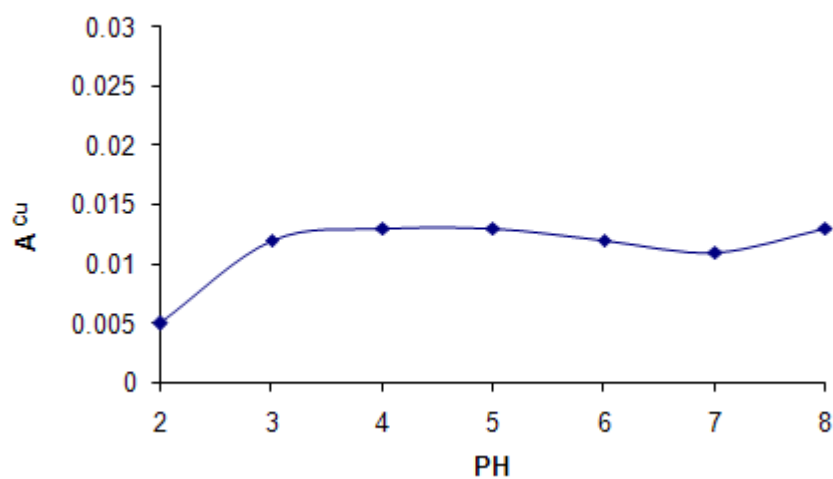
محلول شاهد نیز همانند روش فوق تهیه شد با این تفاوت که به محلول شاهد یون های مس (II) اضافه نمی شد و جذب آن نیز همانند شرایط نمونه اندازه گیری شد. قابل ذکر است که سیگنال تجزیه نهایی از تفاوت سیگنال مربوط به نمونه و شاهد بدست آمده است. در تمامی پارامترها هر اندازه گیری دو بار تکرار شد و از میانگین اندازه گیری ها به عنوان سیگنال تجزیه ای استفاده شد که این سیگنال متناسب با غلظت مس بصورت کمپلکس استخراج شده درون قطره می باشد.

۳-۱-۷-۱- بررسی اثر pH

اثر pH بر روی سیگنال تجزیه ای محلول مس مورد آزمایش، در ناحیه ۸/۰-۲/۰ مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی ۲/۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۳۰ میلی گرم بر لیتر، ۲/۰ میلی لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت $۲/۰ \times ۱۰^{-۴}$ و ۲/۰ میلی لیتر بافر سیتراتی در $pH=۲/۰$ ، بافر استاتی در محدوده $pH=۳/۰-۶/۰$ و بافر فسفاتی در محدوده $pH=۷/۰-۸/۰$ وارد بالن حجمی ۲۰ میلی لیتری شد و با آب دوبار تقطیر به حجم رسید. این محلول به لوله استخراج منتقل شد و هم زن مغناطیسی بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم گردید. سپس مقدار ۱۵۰/۰ میکرولیتر حلال آلی اکتانول به محلول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه استخراج در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم زن، ۵۰/۰ میکرو لیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیپت برداشته شد و با اتانول به حجم ۲۵۰/۰ میکرو لیتر رسید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و جذب مربوط به اتم مس در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر و در شرایط دستگاهی ذکر شده در جدول (۲-۳) اندازه گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون مس بدست آمد و سیگنال تجزیه ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد بدست آمد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۴) نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهد که با افزایش pH مقادیر جذب در ناحیه ۸/۰-۳/۰ ثابت می باشد. با توجه به ثابت بودن pH و ماکزیمم ظرفیت بافری در $pH=۵/۰$ برای مطالعات و بررسی های بعدی محلول بافری با $pH=۵/۰$ انتخاب گردید.

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

pH	A _{Cu}
۲/۰	۰/۰۰۵
۳/۰	۰/۰۱۲
۴/۰	۰/۰۱۳
۵/۰	۰/۰۱۲
۶/۰	۰/۰۱۲
۷/۰	۰/۰۱۱
۸/۰	۰/۰۱۳



شکل (۴-۳): بررسی اثر pH، شرایط: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر، محلول لیگاند PPDOT با غلظت $2/0 \times 10^{-5}$ مولار، ۲/۰ میلی لیتر بافر، دما ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، ۱۵۰/۰ میکرو لیتر حلال آلی اکتانول، دور هم زدن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، زمان استخراج ۳۰ دقیقه.

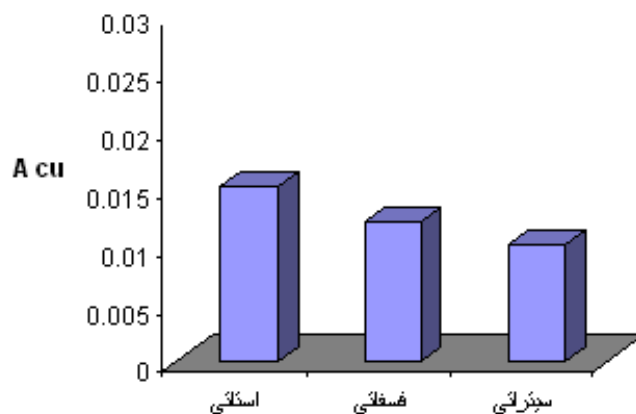
۳-۱-۷-۲- بررسی نوع بافر با (pH=۵/۰)

پس از بررسی pH محلول، برای دست یابی به حساسیت بیشتر، نوع بافر شامل بافرهای استاتی، فسفاتی و سیتراتی مورد بررسی قرار گرفت و روش کار نیز بصورت زیر بود.

۲/۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۳۰ میلی گرم بر لیتر، ۲/۰ میلی لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت $2/0 \times 10^{-4}$ مولار و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر، یک بار از نوع استاتی با pH=۵/۰، بار دیگر بافر فسفاتی با pH=۵/۰ و در نهایت بافر سیتراتی با pH=۵/۰ وارد بالن حجمی ۲۰ میلی لیتری شد و محلول مورد نظر با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. این محلول ها به طور جداگانه به لوله استخراج منتقل و هم زن مغناطیسی بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. سپس مقدار ۱۵۰/۰ میکرولیتر حلال آلی اکتانول به محلول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه استخراج در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کرن دور هم زدن، ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیپت برداشته شد و با اتانول به حجم ۲۵۰/۰ میکرولیتر رسید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون مس بدست آمد و سیگنال تجزیه ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد بدست آمد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۵) نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهد که میزان سیگنال تجزیه ای در حضور دو نوع بافر فسفاتی، استاتی با pH=۵/۰ تقریباً ثابت است. لذا بافر استاتی برای بررسی های بعدی انتخاب گردید.

جدول (۳-۴): نتایج حاصل از بررسی نوع بافر

نوع بافر	A _{Cu}
استاتی	۰/۰۱۵
فسفاتی	۰/۰۱۲
سیتراتی	۰/۰۱۰



شکل (۳-۵): بررسی اثر نوع بافر، شرایط: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت 2×10^{-5} مولار، ۲/۰ میلی لیتر بافر با $pH=5/0$ ، دما ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، ۱۵۰/۰ میکرو لیتر حلال آلی اکتانول، دور هم زدن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، زمان استخراج ۳۰ دقیقه.

۳-۷-۱-۳- بررسی حجم بافر

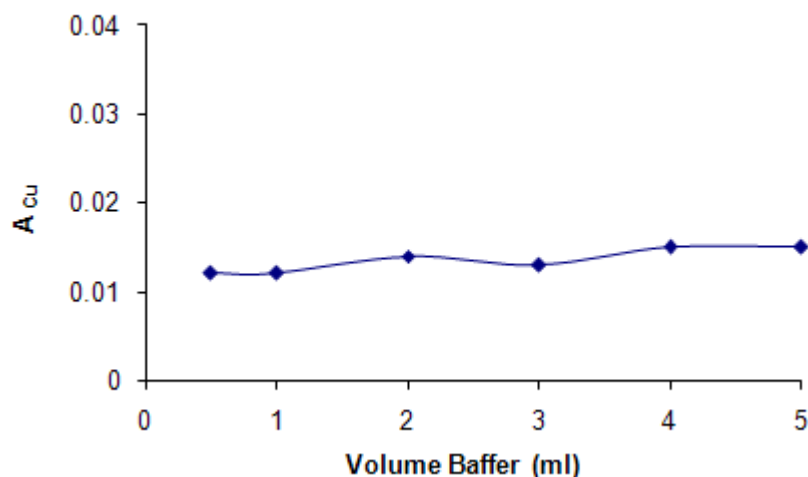
اثر حجم بافر استاتی با $pH=5/0$ در محدوده ۵/۰ - ۰/۵۰ میلی لیتر از بافر مورد بررسی قرار گرفت و روش کار نیز بصورت زیر بود:

۲/۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر، ۲/۰ میلی لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت 2×10^{-4} مولار و حجم های مختلفی از بافر استاتی با $pH=5/0$ وارد بالن حجمی ۲۰ میلی لیتری شد و محلول مورد نظر با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. این محلول ها به طور جداگانه به لوله استخراج منتقل و هم زن مغناطیسی بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. سپس مقدار ۱۵۰/۰ میکرو لیتر حلال آلی اکتانول به محلول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه استخراج در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کرن دور هم زدن، ۵۰/۰ میکرو لیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیپت برداشته شد و با اتانول به حجم ۲۵۰/۰ میکرو لیتر رسید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون مس بدست آمد و سیگنال تجزیه ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد بدست آمد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۵) و

شکل (۳-۶) نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهد که میزان سیگنال تجزیه ای در کل دامنه ی غلظتی مورد استفاده ی بافر استاتی با $\text{pH}=5/0$ ثابت است. بنابراین حجم $2/0$ میلی لیتر از بافر برای مطالعات بعدی انتخاب شد. غلظت گونه های بافری کننده CH_3COOH و NaOH به ترتیب برابر با $1/47 \times 10^{-2}$ مولار و $0/010$ مولار در حجم بهینه بافر بدست آمده است.

جدول (۳-۵): نتایج حاصل از بررسی حجم بافر

حجم بافر	A_{Cu}
$0/5$	$0/013$
$1/0$	$0/012$
$2/0$	$0/014$
$3/0$	$0/013$
$4/0$	$0/015$
$5/0$	$0/015$



شکل (۳-۶): بررسی اثر حجم بافر، شرایط: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت $2/0 \times 10^{-5}$ مولار، بافر استاتی با pH=۵/۰، دما ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، ۱۵۰/۰ میکرو لیتر حلال آلی اکتانول، دور هم زدن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، زمان استخراج ۳۰ دقیقه.

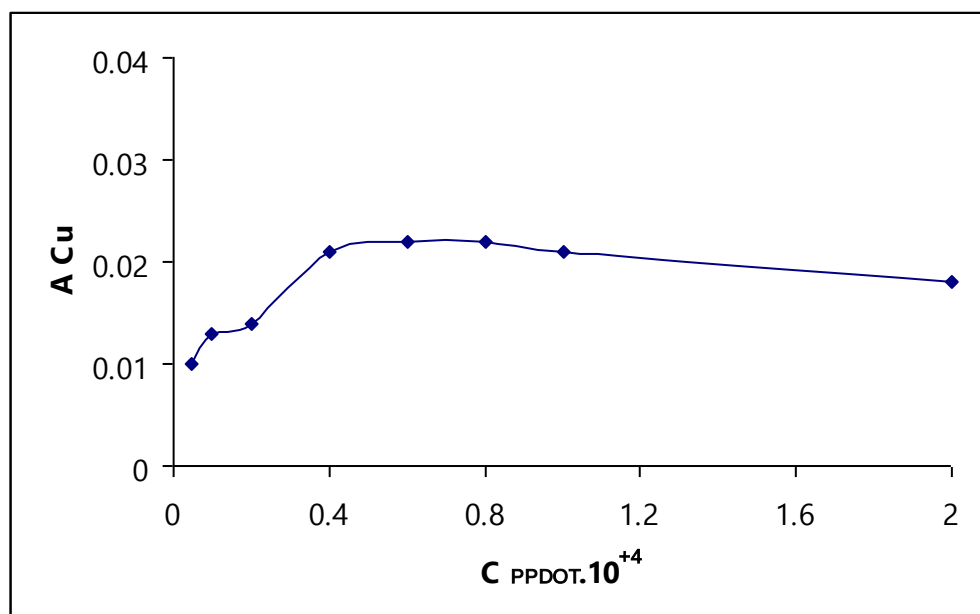
۳-۱-۷-۴- بررسی اثر غلظت لیگاند

پس از بهینه کردن حجم بافر به بررسی اثر غلظت لیگاند در محدوده $2/0 \times 10^{-4}$ - $4/8 \times 10^{-6}$ مولار پرداخته شد. روش کار به این ترتیب بود که محلول هایی با غلظت مختلف لیگاند به همراه ۲/۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۳۰ میلی گرم بر لیتر، ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۵/۰ وارد بالن حجمی ۲۰ میلی لیتری شد و با آب دوبار تقطیر تا خط نشانه رقیق شد. در مرحله بعد این محلول به لوله استخراج منتقل و هم زن مغناطیسی بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. سپس مقدار ۱۵۰/۰ میکرو لیتر حلال آلی اکتانول به محلول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه استخراج در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم زدن، ۵۰/۰ میکرو لیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیت برداشته شد و با اتانول به حجم ۲۵۰/۰ میکرو لیتر رسید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون مس بدست آمد و سیگنال تجزیه ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد بدست آمد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۶) و

شکل (۷-۳) نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت لیگاند تا $6/0 \times 10^{-5}$ مولار مقدار سیگنال تجزیه ای افزایش یافته و سپس ثابت شده است. بنابراین غلظت $6/0 \times 10^{-5}$ مولار لیگاند PPDOT به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد و در بررسی های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۶-۳): نتایج حاصل از بررسی غلظت لیگاند

غلظت PPDOT (M)	A_{Cu}
$4/8 \times 10^{-6}$	۰/۰۱۰
$۱/۰ \times 10^{-5}$	۰/۰۱۳
$۲/۰ \times 10^{-5}$	۰/۰۱۴
$۴/۰ \times 10^{-5}$	۰/۰۲۱
$۶/۰ \times 10^{-5}$	۰/۰۲۲
$۸/۰ \times 10^{-5}$	۰/۰۲۲
$۱/۰ \times 10^{-4}$	۰/۰۲۱
$۲/۰ \times 10^{-4}$	۰/۰۱۸



شکل (۷-۳): بررسی اثر غلظت لیگاند، شرایط: محلول $Cu(II)$ با غلظت $0/۰۳۰$ میلی گرم بر لیتر، $۲/۰$ میلی لیتر بافر استاتی با $pH=5/۰$ ، دما $۲۵/۰$ درجه سانتی گراد، $۱۵۰/۰$ میکرو لیتر حلال آلی اکتانول، دور هم زدن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، زمان استخراج ۳۰ دقیقه.

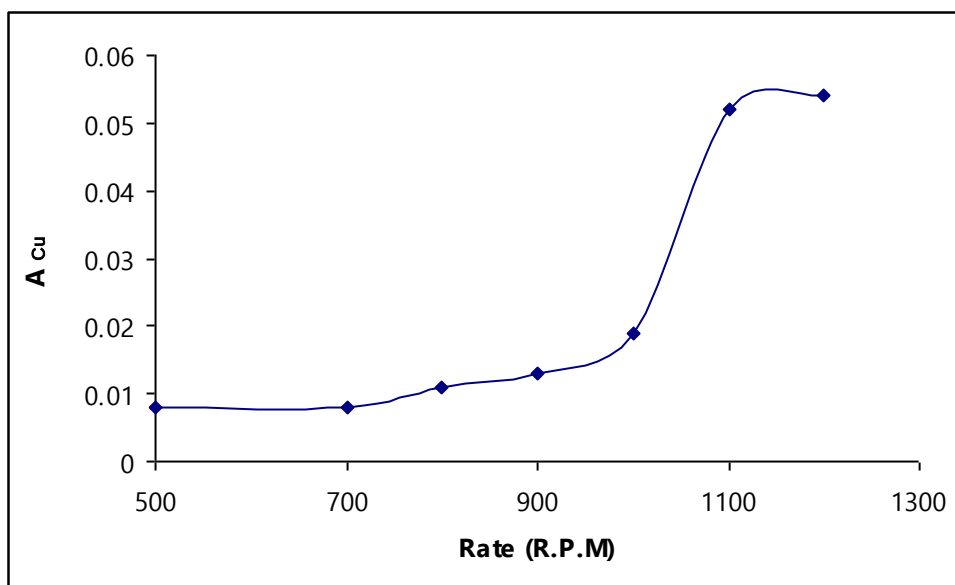
۳-۱-۷-۵- بررسی اثر سرعت هم زدن

پس از بررسی غلظت لیگاند، سرعت هم زدن در محدوده ۵۰۰-۱۲۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و روش کار نیز به صورت زیر بود:

۲/۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۳۰ میلی گرم بر لیتر، ۲/۰ میلی لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت 10^{-4} مولار و ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۵/۰ به درون یک بالن حجمی ۲۰/۰ میلی لیتر منتقل شد و توسط آب دوبار تقطیر به حجم رسید. این محلول به لوله استخراج منتقل شد و هم زن مغناطیسی در محدوده ۵۰۰-۱۲۰۰ دور بر دقیقه تنظیم گردید. سپس ۱۵۰/۰ میکرولیتر حلال آلی اکتانول به محلول در حال هم زدن اضافه شد. استخراج به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم زدن، ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیپت برداشته شد و با اتانول به حجم ۲۵۰/۰ میکرولیتر رسید. سپس محلول حاصله به دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون مس بدست آمد و سیگنال تجزیه ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد بدست آمد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۸) نشان داده شده است. این نتایج نشان می دهد که با افزایش میزان سرعت هم زدن، میزان استخراج افزایش یافته و در ۱۱۰۰ دور بر دقیقه مقدار سیگنال تجزیه ای به بیشترین مقدار خود می رسد. لذا ۱۱۰۰ دور بر دقیقه به عنوان سرعت بهینه استخراج برای بررسی های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۷-۳): نتایج حاصل از بررسی سرعت هم زدن

سرعت هم زدن (RPM)	
۵۰۰	۰/۰۰۸
۷۰۰	۰/۰۰۸
۸۰۰	۰/۰۱۱
۹۰۰	۰/۰۱۳
۱۰۰۰	۰/۰۱۹
۱۱۰۰	۰/۰۵۲
۱۲۰۰	۰/۰۵۴



شکل (۸-۳): بررسی اثر سرعت هم زدن، شرایط: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت 6×10^{-5} مولار، ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۵/۰، دما ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، ۱۵۰/۰ میکرو لیتر حلال آلی اکتانول، زمان استخراج ۳۰ دقیقه.

۳-۱-۷-۶- بررسی اثر زمان استخراج و نوع حلال

در این مرحله زمان استخراج برای شش نوع حلال آلی مختلف که شامل سیکلو هگزانول، بوتیل استات، هپتانول، اکتانول، دکانول و ۱- آن دکانول به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی ۲/۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۳۰ میلی گرم بر لیتر، ۲/۰ میلی لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت $6/0 \times 10^{-4}$ مولار و ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH}=5/0$ به درون یک بالن حجمی ۲۰ میلی لیتری منتقل شد و توسط آب دوبار تقطیر به حجم رسید. این محلول به لوله استخراج منتقل و هم زن مغناطیسی بر روی ۱۱۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. سپس هر یک از حلال های آلی به طور جداگانه با حجم ۱۵۰/۰ میکرولیتر به محلول اضافه شد و در محدوده زمانی ۲-۳۰ دقیقه و دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد استخراج انجام گرفت. پس از گذشت زمان مورد نظر ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکروپیپت برداشته شد و با اتانول به حجم ۲۵۰/۰ میکرولیتر رسید.

در ادامه هر یک از محلول های حاصل از استخراج به دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون مس بدست آمد و سیگنال تجزیه ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد بدست آمد. لازم به ذکر است امکان استفاده از حلال های سیکلو هگزانول و بوتیل استات (به دلیل تشکیل ندادن قطره در فاز آبی) نبود. همچنین حلال هپتانول نیز کنار گذاشته شد زیرا نمی توانست در زمان های بالا به فرم یک قطره معلق درآید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول های (۳-۸)، (۳-۹)، (۳-۱۰) و شکل (۳-۹) نشان داده شده است. بررسی نتایج نشان می دهد که ماکزیمم سیگنال تجزیه ای برای هر سه نوع حلال آلی در مدت زمان ۱۵ دقیقه بدست می آید و در زمان های بیشتر از ۱۵ دقیقه ثابت باقی می ماند. همچنین نتایج بیانگر این هستند که ماکزیمم سیگنال تجزیه ای در حضور اکتانول بدست می آید. لذا در مراحل بعدی مدت زمان استخراج ۱۵ دقیقه با حلال آلی اکتانول در نظر گرفته شد.

جدول (۸-۳): نتایج حاصل از بررسی زمان استخراج با حلال اکتانول

زمان استخراج (دقیقه)	A_{Cu}
۲	۰/۰۱۱
۵	۰/۰۳۸
۱۰	۰/۰۴۷
۱۵	۰/۰۴۸
۲۰	۰/۰۵۱
۳۰	۰/۰۵۱

جدول (۹-۳): نتایج حاصل از بررسی زمان استخراج با حلال دکانول

زمان استخراج (دقیقه)	A_{Cu}
۲	۰/۰۱۳
۵	۰/۰۱۸
۱۰	۰/۰۲۱
۱۵	۰/۰۲۰
۲۰	۰/۰۱۹
۳۰	۰/۰۲۰

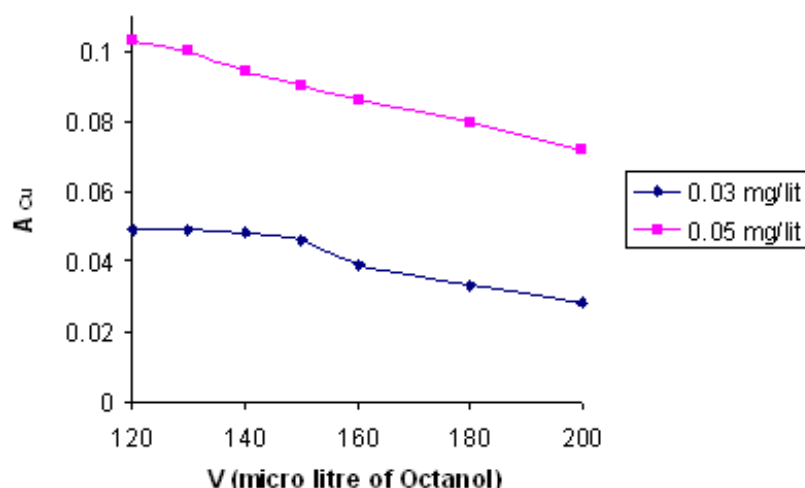
جدول (۱۰-۳): نتایج حاصل از بررسی زمان استخراج با حلال ۱-ان دکانول

زمان استخراج (دقیقه)	A_{Cu}
۲	۰/۰۱۶
۵	۰/۰۲۲
۱۰	۰/۰۲۳
۱۵	۰/۰۲۵
۲۰	۰/۰۲۵
۳۰	۰/۰۲۸

غلظت ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر نیز انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که در محدوده ۲۰۰/۰-۱۲۰/۰ میکرولیتر اکتانول، سیگنال تجزیه ای برای محلول مس (II) با غلظت ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر روند کاهشی دارد و برای محلول مس (II) با غلظت ۰/۰۳ میلی گرم بر لیتر سیگنال تجزیه ای تا حجم های حدود ۱۵۰/۰ میکرو لیتر تقریبا ثابت است و در حجم های بالاتر کاهش می یابد. لذا حجم بهینه ی حلال آلی برای بررسی های بعدی ۱۵۰/۰ میکرو لیتر در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۱۱): نتایج حاصل از بررسی حجم حلال آلی

حجم حلال آلی (میکرولیتر)	A _{cu} (غلظت ۰/۰۳ میلی گرم بر لیتر)	A _{cu} (غلظت ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر)
۱۲۰/۰	۰/۰۴۹	۰/۱۰۳
۱۳۰/۰	۰/۰۴۹	۰/۱۰۰
۱۴۰/۰	۰/۰۴۸	۰/۰۹۴
۱۵۰/۰	۰/۰۴۶	۰/۰۹۰
۱۶۰/۰	۰/۰۳۹	۰/۰۸۶
۱۸۰/۰	۰/۰۳۳	۰/۰۸۰
۲۰۰/۰	۰/۰۲۸	۰/۰۷۲



شکل (۳-۱۰): بررسی اثر حجم حلال آلی، شرایط: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت $6/0 \times 10^{-5}$ مولار، ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۵/۰، دور هم زدن ۱۱۰۰ دور بر دقیقه، دما ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، ۱۵۰/۰ میکرو لیتر حلال آلی، زمان استخراج ۱۵ دقیقه.

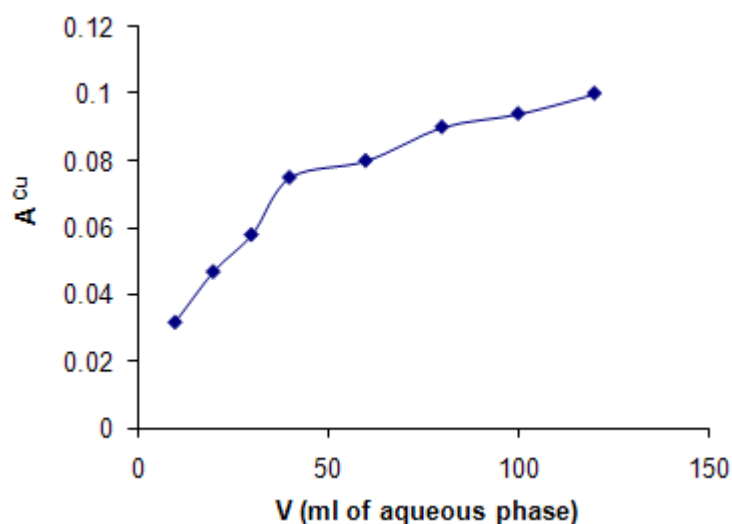
۳-۱-۷-۸- بررسی اثر حجم فاز آبی

پارامتر بعدی که مورد بررسی قرار گرفت، حجم فاز آبی بود که در محدوده ۱۰/۰ - ۱۲۰/۰ میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی حجم های معینی از محلول های Cu(II) با غلظت ۰/۳۰ میلی گرم بر لیتر و لیگاند PPDOT با غلظت $6/0 \times 10^{-4}$ مولار به همراه ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر استاتی با pH=۵/۰ وارد ظرف های حجمی در محدوده ۱۰/۰ - ۱۲۰/۰ میلی لیتری شدند و سپس هر یک از محلول ها با آب دوبار تقطیر به حجم رسید. این محلول ها هر کدام به طور جداگانه به لوله استخراج منتقل شدند و سرعت هم زن مغناطیسی بر روی ۱۱۰۰ دور بر دقیقه تنظیم گردید. سپس ۱۵۰/۰ میکرو لیتر حلال آلی اکتانول به محلول های آبی اضافه شد و استخراج به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم زدن، ۵۰/۰ میکرو لیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیپت برداشته شد و با اتانول به حجم ۲۵۰/۰ میکرو لیتر رسید. سپس محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون مس بدست آمد و سیگنال

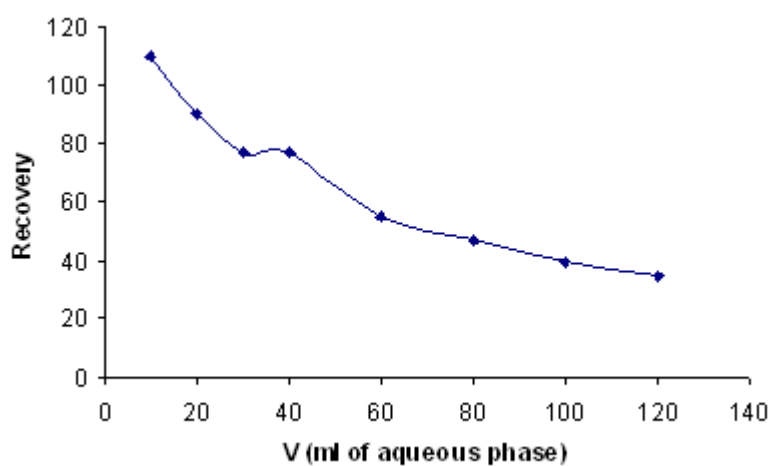
تجزیه ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد بدست آمد. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۳-۱۲)، شکل (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش حجم فاز آبی سیگنال تجزیه ای افزایش می یابد اما درصد بازیابی که یکی از پارامترها در استخراج می باشد، کاهش پیدا می کند. لذا حجم بهینه ی فاز آبی در بررسی های بعدی ۲۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. برای بدست آوردن درصد بازیابی میزان سیگنال تجزیه ای در معادله منحنی کالیبراسیون مستقیم قرار داده شد و غلظت مس (II) بدست آمد. سپس مقدار میکروگرم مس در محلول اولیه و بعد از بهینه حجم فاز آبی محاسبه شد. در نهایت از تقسیم مقدار نمونه بازیافت شده به مقدار اولیه درصد بازیابی محاسبه شد.

جدول (۳-۱۲): نتایج حاصل از بررسی حجم فاز آبی

درصد بازیابی	A_{Cu}	حجم فاز آبی (میلی لیتر)
۱۰۹/۸	۰/۰۳۲	۱۰
۹۰/۰	۰/۰۴۷	۲۰
۷۶/۸	۰/۰۵۸	۳۰
۷۶/۵	۰/۰۷۵	۴۰
۵۴/۸	۰/۰۸۰	۶۰
۴۶/۷	۰/۰۹۰	۸۰
۳۹/۱	۰/۰۹۴	۱۰۰
۳۴/۸	۰/۱۰۰	۱۲۰



شکل (۳-۱۱): بررسی اثر حجم فاز آبی، شرایط: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت $6/0 \times 10^{-5}$ مولار، ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $pH=5/0$ ، دور هم زدن ۱۱۰۰ دور بر دقیقه، دما ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، زمان استخراج ۱۵ دقیقه.



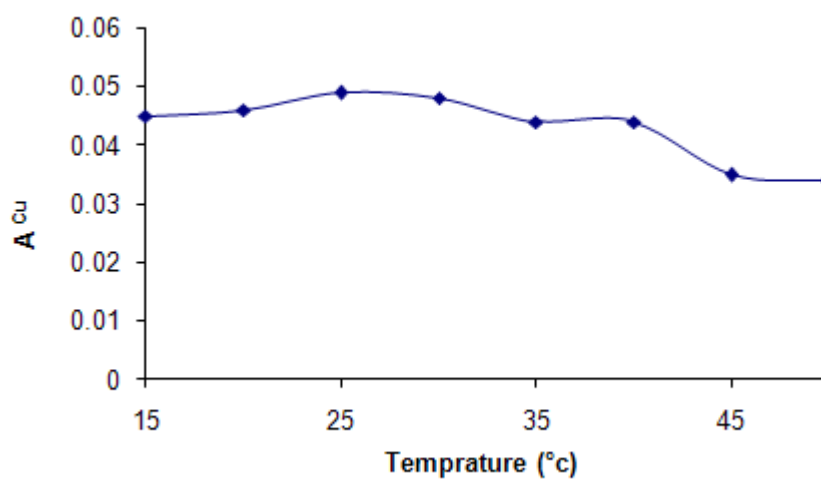
شکل (۳-۱۲): بررسی اثر حجم فاز آبی، شرایط: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت $6/0 \times 10^{-5}$ مولار، ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $pH=5/0$ ، دور هم زدن ۱۱۰۰ دور بر دقیقه، دما ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، زمان استخراج ۱۵ دقیقه.

۳-۱-۷-۹- بررسی اثر دما

در این مرحله به بررسی اثر دما در محدوده ۵۰/۰-۱۵۰/۰ درجه سانتیگراد پرداخته شد. در این بررسی ۲/۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۳۰ میلی گرم بر لیتر، ۲/۰ میلی لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت $6/0 \times 10^{-4}$ مولار و ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۵/۰ به بالن حجمی ۲۰ میلی لیتری منتقل شد و با آب دوبار تقطیر به حجم رسید. بعد از به حجم رساندن و یکنواخت کردن، محلول به درون لوله استخراج انتقال داده شد و سرعت هم زن مغناطیسی بر روی ۱۱۰۰ دور بر دقیقه تنظیم گردید. سپس ۱۵۰/۰ میکرولیتر حلال آلی اکتانول به محلول آبی اضافه گردید و استخراج به مدت ۱۵ دقیقه در محدوده ۴۰/۰-۱۵۰/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم زدن، ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیت برداشته شد و با اتانول به حجم ۲۵۰/۰ میکرولیتر رسید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون مس بدست آمد و سیگنال تجزیه ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد بدست آمد. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۳-۱۳) و شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است. نتایج حاصل از این بررسی نشان می دهد که مقدار استخراج آنالیت توسط حلال آلی در دامنه ی دمایی ۴۰/۰-۱۵۰/۰ درجه سانتیگراد تقریباً ثابت می باشد و در دماهای بالاتر کاهش می یابد. لذا در بررسی های بعدی از دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد که دمای محیط نیز می باشد، استفاده شد.

جدول (۳-۱۳): نتایج حاصل از بررسی اثر دما

دما (°C)	A_{Cu}
۱۵/۰	۰/۰۴۵
۲۰/۰	۰/۰۴۶
۲۵/۰	۰/۰۴۹
۳۰/۰	۰/۰۴۸
۳۵/۰	۰/۰۴۴
۴۰/۰	۰/۰۴۴
۴۵/۰	۰/۰۳۵
۵۰/۰	۰/۰۳۴



شکل (۳-۱۳): بررسی اثر دما: محلول $Cu(II)$ با غلظت ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت $۶/۰ \times ۱۰^{-۵}$ مولار، ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $pH=۵/۰$ ، دور هم زدن ۱۱۰۰ دور بر دقیقه، ۱۵۰/۰ میکرو لیتر اکتانول، زمان استخراج ۱۵ دقیقه.

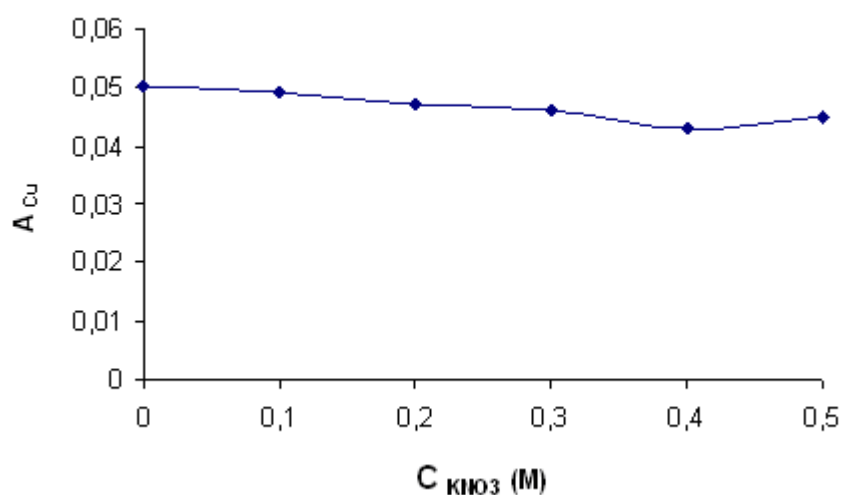
۳-۱-۷-۱۰- بررسی اثر قدرت یونی

تأثیر قدرت یونی بر حساسیت و جذب محلول استخراج شده با استفاده از پتاسیم نیترات در ناحیه ی غلظتی ۰/۵۰-۰/۰۰ مولار (برای تثبیت قدرت یونی) مورد بررسی قرار گرفت. روش کار نیز بصورت زیر بود.

۲/۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۳۰ میلی گرم بر لیتر، ۲/۰ میلی لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت $6/0 \times 10^{-4}$ مولار و ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۵/۰ به همراه غلظت های مختلف نمک پتاسیم نیترات در گستره غلظتی (۰/۵۰-۰/۰۰) مولار در بالن حجمی ۲۰ میلی لیتری با آب دوبار تقطیر به حجم رسید. بعد از به حجم رساندن و یکنواخت کردن، محلول به درون لوله استخراج منتقل شد و سرعت هم زن مغناطیسی بر روی ۱۱۰۰ دور بر دقیقه تنظیم گردید. سپس ۱۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی اکتانول به محلول آبی اضافه گردید و استخراج به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتی گراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم زدن، ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکرو پیپت برداشته شد و با اتانول به حجم ۲۵۰/۰ میکرولیتر رسید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون مس بدست آمد و سیگنال تجزیه ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد بدست آمد. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. نتایج حاصل از این بررسی نشان می دهد که با تغییر قدرت یونی سیگنال تجزیه ای تغییر قابل ملاحظه ای نمی کند.

جدول (۳-۱۴): نتایج حاصل از بررسی اثر دما

غلظت پتاسیم نیترات (مولار)	A_{Cu}
۰/۰۰	۰/۰۵۱
۰/۱۰	۰/۰۴۹
۰/۲۰	۰/۰۴۷
۰/۳۰	۰/۰۴۷
۰/۴۰	۰/۰۴۳
۰/۵۰	۰/۰۴۵



شکل (۳-۱۴): بررسی اثر قدرت یونی: محلول $Cu(II)$ با غلظت ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر، محلول لیگاند PPDOT با غلظت $6/0 \times 10^{-5}$ مولار، ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $pH=5/0$ ، دور هم زدن ۱۱۰۰ دور بر دقیقه، ۱۵۰/۰ میکرو لیتر اکتانول، دما ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، زمان استخراج ۱۵ دقیقه.

۳-۱-۸- شرایط بهینه میکرو استخراج با حلال

با توجه به بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر میکرو استخراج محلول آبی مس، شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت که در جدول (۳-۱۵) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۵): شرایط بهینه میکرو استخراج با حلال

۵/۰	pH
استاتی	نوع بافر استفاده شده
$6/0 \times 10^{-5}$ مولار	غلظت لیگاند PPDOT
۱۵ دقیقه	زمان استخراج
اکتانول	نوع حلال آلی
۱۱۰۰ دور بر دقیقه	سرعت هم زدن
۱۵۰/۰ میکرو لیتر	حجم حلال آلی
۲۰/۰ میلی لیتر	حجم فاز آبی
۲۵/۰ درجه سانتی گراد	دمای استخراج

۳-۱-۹- رسم منحنی کالیبراسیون

در شرایط بهینه از پارامترهای شیمیایی و دستگاهی، منحنی کالیبراسیون برای اندازه گیری یون مس بدست آمد و روش کار نیز بصورت زیر بود.

محلول هایی با غلظت های متفاوت از یون مس در گستره ی غلظتی ۰/۲۶ - ۰/۰۰۵۰ میلی گرم بر لیتر ساخته شد. تمامی این محلول ها در حضور ۲/۰ میلی لیتر محلول لیگاند با غلظت $6/0 \times 10^{-4}$ مولار و ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۵/۰ در بالن حجمی ۲۰ میلی لیتری تهیه شد. سپس استخراج تحت شرایط بهینه برای هر کدام از غظت ها صورت گرفت و سیگنال تجزیه ای حاصله بر حسب غلظت اولیه گونه در فاز آبی رسم گردید. نتایج بدست آمده از این بررسی در جدول (۳-۱۶) و

شکل (۳-۱۵) نشان می دهد که در این گستره ی غلظتی ۰/۲۶ - ۰/۰۵۰ میلی گرم بر لیتر، رابطه ی خطی بین سیگنال تجزیه ای اندازه گیری شده و غلظت یون مس در محلول وجود دارد. معادله بهترین خط از روش رگرسیون حداقل مربعات برای مقادیر غلظت و سیگنال تجزیه ای مربوط به استخراج یون مس بصورت زیر بدست آمد.

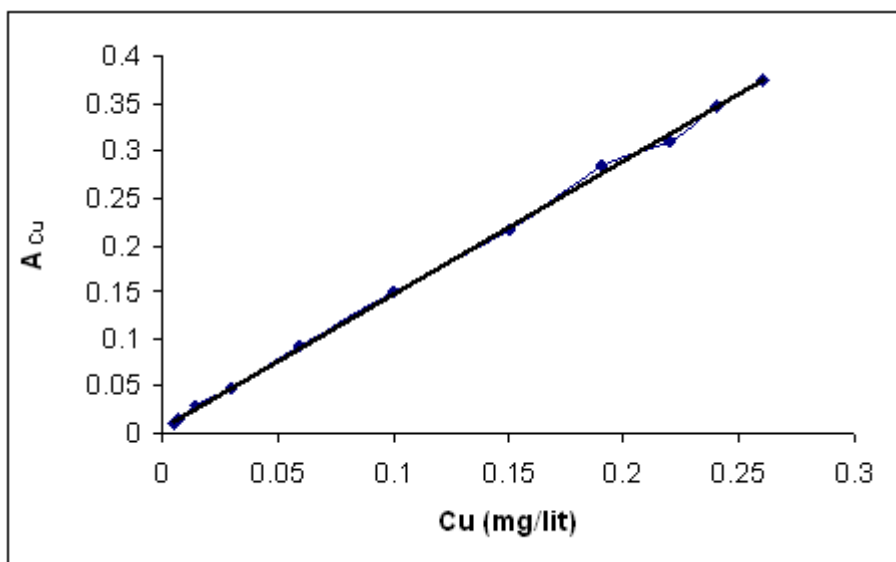
$$y = 1/41 C_{Cu} + 0/064 \quad r = 0/9997$$

C_{Cu} : غلظت Cu(II) در فاز آبی بر حسب میلی گرم بر لیتر

y : سیگنال جذبی مس در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر

جدول (۳-۱۶): سیگنال های تجزیه ای بدست آمده برای غلظت های مختلف مس در محدوده ۰/۲۶-۰/۰۵۰ میلی گرم بر لیتر

A_{Cu}	Cu) میلی گرم بر لیتر)
۰/۱۱	۰/۰۵۰
۰/۱۵	۰/۰۷۰
۰/۲۹	۰/۱۵
۰/۴۹	۰/۳۰
۰/۹۳	۰/۶۰
۰/۱۵۰	۰/۱۰
۰/۲۱۷	۰/۱۵
۰/۲۸۰	۰/۱۹
۰/۳۱۰	۰/۲۲
۰/۳۴۸	۰/۲۴
۰/۳۷۵	۰/۲۶



شکل (۳-۱۵): منحنی کالیبراسیون برای Cu: غلظت لیگاند PPDOT $6/0 \times 10^{-5}$ مولار، $2/0$ میلی لیتر بافر استاتی با $pH=5/0$ ، دور هم زدن 1100 دور بر دقیقه، $150/0$ میکرو لیتر اکتانول، دما $25/0$ درجه سانتی گراد، زمان استخراج 15 دقیقه.

۳-۱-۱۰- بررسی اثر مزاحمت

برای بررسی قابلیت کاربرد روش میکرو استخراج با حلال، در اندازه گیری مس (II) در نمونه های حقیقی، اثر مزاحمت های احتمالی کاتیون ها و آنیون های مختلف در پیش تغلیظ عنصر مس با استفاده از این روش و اندازه گیری آن توسط دستگاه جذب اتمی شعله مورد استفاده قرار گرفت.

روش کار در بررسی اثر مزاحمت ها به صورت زیر بود:

ابتدا سیگنال محلول نمونه در غیاب گونه مزاحم اندازه گیری شد. به این صورت که در یک بالن حجمی 20 میلی لیتری، $2/0$ میلی لیتر مس (II) با غلظت $0/30$ میلی گرم بر لیتر، $2/0$ میلی لیتر محلول PPDOT با غلظت $6/0 \times 10^{-4}$ مولار و $2/0$ میلی لیتر محلول بافر استاتی با $pH=5/0$ اضافه گردید و با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. در مرحله بعد عمل استخراج بر روی این محلول ها و تحت شرایط بهینه انجام گرفت. سیگنال تجزیه ای بدست آمده 6 بار اندازه گیری شد و میانگین سیگنال ها و انحراف استاندارد محاسبه شد. محدوده قابل قبول برای نوسان سیگنال، با توجه به رابطه $\bar{A} \pm 3S$ بدست آمد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت احتمالی هر گونه، یون مورد نظر با نسبت

۱۰۰۰ برابر وزنی- وزنی، نسبت به یون مس (II) به محلول اولیه اضافه شد. در مرحله بعد بر روی این محلول عمل استخراج صورت گرفت و سیگنال تجزیه ای مربوط به آن بدست آمد. اگر سیگنال تجزیه ای بدست آمده در حضور گونه مزاحم در دامنه ی $\bar{A} \pm 3S$ قرار می گرفت، به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست. در غیر این صورت نسبت وزنی گونه ی مزاحم آنقدر کاهش داده می شد تا سیگنال تجزیه در دامنه $\bar{A} \pm 3S$ قرار گیرد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۷) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که تعداد زیادی از گونه ها هنگامی که به اندازه ۱۰۰۰ برابر مس در نمونه حضور داشته باشند در تعیین آن مزاحمت جدی ایجاد نمی کنند.

جدول (۳-۱۷): نتایج حاصل از بررسی اثر گونه های مزاحم در اندازه گیری یون مس با غلظت ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر

حد مجاز گونه مزاحم (w/w)	گونه مورد بررسی
۱۰۰۰	فسفات، تاتاریک اسید I^- , Cl^- , CN^- , $S_2O_8^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, CH_3COO^- , ClO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Li^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Al^{+3} , NH_4^+ , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mo^{+6} , Zn^{+2} , Sn^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2}
۸۰۰	سیترات NO_2^- , $C_2O_4^{2-}$, Ba^{+2} , Ca^{+2} , SCN^- , CO_3^{2-} , Cr^{+6} , Ag^+
۶۰۰	Co^{+2}
۸۰	Ni^{+2} , Hg^{+2}

۳-۱-۱۱- حد تشخیص^۱

حد تشخیص تئوری روش را می توان با استفاده از معادله کیزر (۳-۱) بدست آورد.

$$LOD = \frac{KS_b}{m} \quad (۳-۱)$$

که در این معادله K ضریب اصمینان، S_b انحراف استاندارد سیگنال های تکراری اندازه گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر^۲ نشان داد که مقدار منطقی برای K برابر ۳ است. برای بدست آوردن حد تشخیص بصورت زیر عمل شد.

به یک بالن حجمی ۲۰ میلی لیتری، ۲/۰ میلی لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت $10^{-4} \times 6/0$ مولار و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر استاتی با $pH=5/0$ منتقل شد و با آب دوبار تقطیر به حجم رسید. این محلول به لوله استخراج منتقل شد و هم زن مغناطیسی بر روی ۱۱۰۰ دور بر دقیقه تنظیم گردید. سپس ۱۵۰/۰ میکرولیتر حلال آلی اکتانول به محلول در حال هم زدن اضافه شد. استخراج به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم زدن، ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیپت برداشته شد و با اتانول به حجم ۲۵۰/۰ میکرولیتر رسید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال شاهد ۱۰ بار اندازه گیری تکراری شد سپس با استفاده از معادله (۳-۲) انحراف استاندارد شاهد بدست آمد و مقدار حد تشخیص روش با استفاده از رابطه ی بالا محاسبه گردید.

$$S_b = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (۳-۲)$$

$LOD = ۲/۸$ میکرو گرم بر لیتر

^۱- Limit of detection

^۲- Kaiser

۳-۱-۱۲- دقت و صحت

برای بررسی دقت و صحت روش، غلظت های متفاوتی از مس در محدوده دامنه خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شد و محلول هایی با غلظت های انتخاب شده ی مس، در شرایط بهینه ساخته و عمل استخراج بر روی آن انجام گرفت. برای هر یک از غلظت های انتخاب شده ۶ بار اندازه گیری تکراری انجام گرفت و با استفاده از سیگنال های تجزیه ای بدست آمده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون، مقدار مس معادل با هر سیگنال تجزیه ای محاسبه شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۸) نشان داده شده است. مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۰.۹۵، برای ۶ اندازه گیری ۲/۵۷ می باشد. مقادیر RSD و درصد بازیابی به ترتیب نشان دهنده ی دقت و صحت خوب روش است. همچنین بررسی آزمون t نشان می دهد که بین مقدار مس اندازه گیری شده و مقدار مس واقعی اختلاف معنی داری وجود ندارد و روش فاقد خطای سیستماتیک است.

جدول (۳-۱۸) : نتایج حاصل از دقت و صحت روش

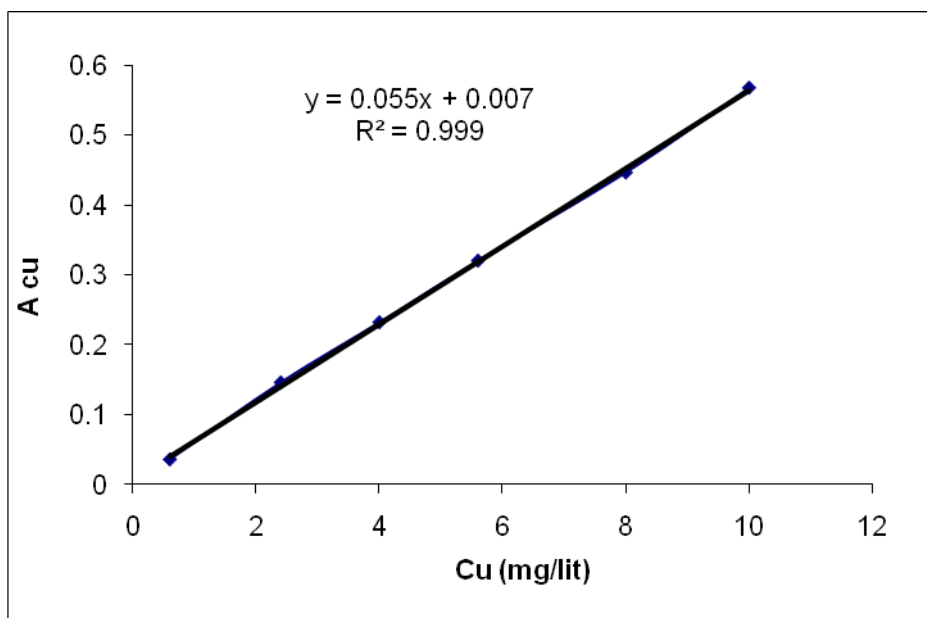
میزان مس موجود (میلی گرم بر لیتر)	مقدار مس اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	%RSD n=6	نتایج آزمون t	درصد بازیابی
۰/۰۱۵۰	۰/۰۱۵۵±۰/۰۰۱۰	۶/۴۵	۱/۲۲	۱۰۳/۳
۰/۰۳۰	۰/۰۲۹±۰/۰۰۱۰	۳/۴۵	۲/۴۵	۹۶/۷
۰/۲۲۰	۰/۲۱۴±۰/۰۰۸۰	۳/۷۴	۱/۸۴	۹۷/۳

۳-۱-۱۳- تعیین فاکتور پیش تغلیظ و درصد بازیابی

برای تعیین مقدار فاکتور پیش تغلیظ به یک منحنی درجه بندی مستقیم نیاز است. برای این کار ابتدا با رقیق سازی از محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر مس (II) محلول هایی با غلظت متفاوت تهیه کردیم. سپس ۲/۰ میلی لیتر از محلول های فوق برای تهیه ی محلول هایی در محدوده غلظتی ۱۰-۰/۶۰ میلی گرم بر لیتر برداشته شد و به بالن حجمی ۵/۰ میلی لیتری منتقل گشت. بمنظور یکسان بودن شرایط این محلول های استاندارد با قطره حلال آلی ۰/۶۰ میلی لیتر اتانول نیز به آن ها اضافه گشت و با اتانول به حجم رسید. سپس سیگنال جذبی هر یک از محلول ها توسط دستگاه خوانده شد و منحنی سیگنال نمونه بر حسب غلظت مس (II) رسم گردید. نتایج در جدول (۱۹-۳) و شکل (۱۶-۳) آمده است.

جدول (۱۹-۳): سیگنال های مستقیم بدست آمده غلظت های ۱۰-۰/۶۰ میلی گرم بر لیتر مس (II)

A_{Cu}	Cu (میلی گرم بر لیتر)
۰/۰۳۶	۰/۶۰
۰/۱۴۶	۲/۴
۰/۲۳۲	۴/۰
۰/۳۲۰	۵/۶
۰/۴۴۶	۸/۰
۰/۵۶۷	۱۰



شکل (۳-۱۶): منحنی سیگنال مستقیم مس (II)

$$y = 0.055 C_{Cu} + 0.007 \quad r = 0.9995$$

C_{Cu} : غلظت $Cu(II)$ در فاز آبی بر حسب میلی گرم بر لیتر

y : سیگنال جذبی مس در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر

بعد از رسم این منحنی درجه بندی بمنظور محاسبه فاکتور پیش تغلیظ، شیب منحنی پیش تغلیظ به شیب منحنی درجه بندی تقسیم گشت [۷۶]. در رابطه (۳-۳)، M_1 شیب منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ و m_2 شیب منحنی کالیبراسیون مستقیم است. با استفاده از این رابطه مقدار فاکتور پیش تغلیظ ۲۵/۶ بدست آمد.

$$EF = \frac{M_1}{m_2} = 25/6 \quad (3-3)$$

برای بدست آوردن درصد بازیابی روش نیز بصورت زیر عمل شد. با قرار دادن میزان سیگنال تجزیه ای بعد از پیش تغلیظ در معادله منحنی درجه بندی مستقیم، میزان غلظت مس (II) بدست آمد. سپس مقدار میکرو گرم مس بعد از عمل پیش تغلیظ و در محلول اولیه محاسبه شد. از تقسیم مقدار نمونه بازیافت شده به مقدار اولیه، درصد بازیابی محاسبه شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۰) نشان داده شده است.

جدول (۳-۲۰) : نتایج محاسبه درصد بازیابی مس (II)

غلظت مس (II) (میلی گرم بر لیتر)	میکرو گرم اولیه	میکرو گرم بازیافت شده	درصد بازیابی
۰/۰۱۵	۰/۳۰	۰/۳۰۰	۱۰۰/۰
۰/۰۳۰	۰/۶۰	۰/۵۷۳	۹۵/۵
۰/۱۰	۲/۰	۱/۹۵	۹۷/۵
۰/۱۵	۳/۰	۲/۸۶	۹۵/۳
۰/۲۲	۴/۴	۴/۱۳	۹۳/۷
۰/۲۶	۵/۲	۵/۰۲	۹۶/۵

۹۶/۴ = میانگین درصد بازیابی

۳-۱-۱۴- کاربرد روش

۳-۱-۱۴-۱- اندازه گیری مس در نمونه های سنتزی

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی در اندازه گیری مس از نمونه سنتزی استفاده شد. برای تهیه این نمونه ها از آب شهر شاهرود به عنوان بافت ثابت استفاده گردید. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از یون مس به حجم ثابتی از آب شهر اضافه گردید تا نمونه های سنتزی تهیه شوند. نمونه های حاصل به روش پیشنهادی استخراج و اندازه گیری شدند. هر اندازه گیری سه بار تکرار شد. در اندازه گیری ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از بررسی در

جدول (۳-۲۱) نشان داده شده است. مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۳ اندازه گیری ۴/۰۳ می باشد.

جدول (۳-۲۱): نتایج حاصل از بررسی نمونه سنتزی

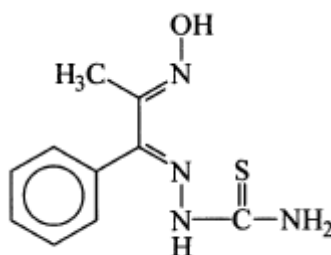
درصد بازیابی	نتایج آزمون t	RSD ($n=3$)	مس اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	مس اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	نمونه آب
-	-	-	<LOD	-	آب شهر
۱۰۴/۰	۱/۷۳	۳/۸۵	$۰/۰۵۲ \pm ۰/۰۰۲۰$	۰/۰۵۰	آب شهر
۱۰۷/۰	۳/۰۳	۳/۷۴	$۰/۱۰۷ \pm ۰/۰۰۴۰$	۰/۱۰۰	آب شهر
۹۶/۷	۲/۲۸	۲/۶۲	$۰/۱۴۵ \pm ۰/۰۰۳۸$	۰/۱۵۰	آب شهر

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

۴-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده

در این پروژه از روش میکرو استخراج مستقیم با قطره معلق در محلول کوپل شده با طیف سنجی جذب اتمی شعله برای اندازه گیری مقادیر کم مس استفاده شده است. لیگاند مورد استفاده در این روش واکنشگر ۱- فنیل- ۱،۲ پروپان دی ان- ۲- اکسیم تئو سمی کاربازون (PPDOT) می باشد که ساختار گسترده ی آن در شکل (۴-۱) نشان داده شده است. در این ساختار دو گروه عاملی اکسیم و تئو سمی کاربازون در یک ترکیب مشاهده می شود.



شکل (۴-۱): ساختار گسترده ی لیگاند PPDOT

PPDOT یک لیگاند غیر ویژه است که با بسیاری از کاتیون های فلزات واسطه نظیر مس(II)، نیکل(II)، روی(II)، کبالت(II)، نقره(I)، آهن(II) و آهن(III) کمپلکس تشکیل می دهد. نسبت استوکیومتری مس (II) با لیگاند PPDOT بصورت $M:L=1:2$ می باشد. لیگاند PPDOT در دامنه pH ۲/۰ تا ۸/۰ با $Cu(II)$ کمپلکس تشکیل می دهد [۷۵،۷۷].

بررسی طیف جذبی کمپلکس نشان می دهد که ماکزیمم جذب کمپلکس در طول موج ۴۷۰ نانومتر می باشد که نسبت به ماکزیمم جذب لیگاند ۱۲۰ نانومتر جابه جا شده است. پس از تشکیل کمپلکس در فاز آبی استخراج به درون حلال آلی مناسب انجام گرفت و با استفاده از یک میکروپیت

حجم معینی از حلال برداشته و با اتانول رقیق گردید. سپس محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و جذب مربوط به عنصر مس اندازه گیری شد.

۲-۴- بهینه سازی متغیرهای تجربی

۲-۴-۱- اثر pH

اثر pH بر روی استخراج در ناحیه ۸/۰-۲/۰ مورد بررسی قرار گرفت. در pH های بسیار پایین به دلیل پروتونه شدن نقاط کئوردینه دهنده لیگاند میزان تشکیل کمپلکس در فاز آبی کاهش می یابد که باعث کاهش غلظت این کمپلکس در فاز آلی نیز خواهد شد. در نتیجه سیگنال تجزیه ای تا pH=۳/۰ روند افزایشی را نشان می دهد. از pH=۳/۰ به بعد مقادیر جذب ثابت می باشد که این امر ناشی از ثابت تشکیل بالای کمپلکس است [۷۵]. لذا محلول بافری با pH=۵/۰ برای مطالعات و بررسی های بعدی انتخاب گردید.

۲-۴-۲- اثر نوع بافر

اثر نوع بافر بر روی سیگنال تجزیه ای در حضور سه نوع بافر مختلف استاتی، سیتراتی و فسفاتتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان می دهد که در حضور بافر سیتراتی به خاطر تشکیل کمپلکس سیترات با Cu(II)، احتمال تشکیل کمپلکس با لیگاند کمتر شده و نهایتاً راندمان استخراج کاهش می یابد. سیگنال تجزیه ای در حضور دو نوع بافر استاتی و فسفاتتی با pH=۵/۰ تقریباً ثابت است و با توجه به این که مزاحمت احتمالی ماتریکس برای یون استات کمتر می باشد و ظرفیت بافری آن نیز ماکزیمم مقدار است بنابراین بافر استاتی برای بررسی های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۲-۳- اثر حجم بافر

اثر حجم بافر استاتی در $\text{pH}=5/0$ بر روی راندمان استخراج در محدوده $0/50-5/0$ میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۶)، نشان می دهد که میزان سیگنال تجزیه ای در کل دامنه مورد نظر ثابت است. برای اطمینان بیشتر از تثبیت pH ، حجم $2/0$ میلی لیتر بافر برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

۴-۲-۴- اثر غلظت لیگاند PPDOT

اثر غلظت لیگاند در ناحیه غلظتی $(2/0 \times 10^{-4} - 4/8 \times 10^{-6})$ مولار بر میزان جذب کمپلکس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۷) نشان می دهد که با افزایش غلظت لیگاند تا $6/0 \times 10^{-5}$ مولار سیگنال تجزیه ای افزایش یافته و سپس ثابت شده است. افزایش ابتدایی در استخراج، امری کاملاً طبیعی است زیرا با افزایش غلظت لیگاند، میزان تشکیل کمپلکس در فاز آبی افزایش می یابد و در نتیجه، باعث افزایش غلظت کمپلکس در فاز آلی می شود. سپس با افزایش غلظت لیگاند به علت مستقل شدن تشکیل کمپلکس از غلظت لیگاند و کامل شدن واکنش تشکیل کمپلکس، مقدار استخراج تقریباً ثابت باقی می ماند. به همین دلیل از غلظت $6/0 \times 10^{-5}$ مولار لیگاند PPDOT در بررسی های بعدی استفاده شد.

۴-۲-۵- اثر سرعت هم زدن

در انواع روش های میکرو استخراج هم زدن محلول راندمان استخراج را افزایش می دهد. در DSDME نیز سرعت هم زدن تاثیری مستقیم هم بر روی شکل قطره و هم انتقال جرم دارد. با

افزایش سرعت مگنت قطره به سمت محور چرخش جمع می شود و در امتداد آن کشیده می شود. این حالت جریان گردابی عمیق تری را ایجاد می نماید که باعث افزایش سطح تماس بین دو فاز آبی و آلی می گردد و میزان استخراج افزایش می یابد. اما در سرعت های همزدن خیلی بالا قطره درون فاز آبی پخش می گردد و یا قطره در فاز آبی حل می شود و مرحله نمونه برداری را با مشکل مواجه می سازد [۴۲]. در بررسی انجام شده که در جدول (۷-۳) و شکل (۸-۳) نشان داده شده است، با افزایش سرعت هم زدن تا ۱۱۰۰ دور بر دقیقه میزان سیگنال افزایش می یابد. لذا ۱۱۰۰ دور بر دقیقه به عنوان سرعت بهینه استخراج برای بررسی های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۲-۶- بررسی اثر زمان و نوع حلال

روش میکرو استخراج فاز مایع مبتنی بر قطره، فرایندی تعادلی است و در اکثر کاربردهای میکرو استخراج با قطره، بازده استخراج با افزایش زمان استخراج افزایش می یابد. انتخاب حلال آلی مناسب نیز یکی از پارامترهای مهم در میکرو استخراج با حلال است که بطور کلی باید ویژگی های زیر را دارا باشد:

- ۱- با آب امتزاج پذیر نباشد و یا حلالیت کمی در آب داشته باشد.
- ۲- فشار بخار کمی داشته باشد.
- ۳- از نظر خواص فیزیکی یعنی دانسیته و کشش سطحی طوری باشد که بتواند در سرعت مناسب هم زدن به فرم یک قطره پایدار درآید [۷۸].

زمان استخراج به طور جداگانه برای شش نوع حلال آلی مختلف مورد بررسی قرار گرفت که از میان آن ها سیکلو هگزانول، بوتیل استات و هپتانول کنار گذاشته شدند. حلال های سیکلو هگزانول و بوتیل استات به علت این که قادر به تشکیل قطره به عنوان فاز آلی نبودند و درون فاز آبی حل می شدند در استخراج استفاده نشدند. همچنین هپتانول نیز در زمان های بالا نمی توانست به فرم

یک قطره معلق در آید و روی سطح آب به صورت شناور پخش می شد که این امر مرحله نمونه برداری بعد از اتمام استخراج را بسیار مشکل می ساخت.

نتایج حاصل از بررسی در جدول های (۳-۸)، (۳-۹)، (۳-۱۰) و شکل (۳-۹) نشان می دهد که ماکزیمم سیگنال تجزیه ای برای هر سه نوع حلال آلی (اکتانول، دکانول و ۱-ان دکانول) در مدت زمان ۱۵ دقیقه بدست می آید و در زمان های بیشتر از ۱۵ دقیقه ثابت می ماند. همچنین نتایج بیانگر این هستند که از میان این سه حلال استفاده شده، حلال اکتانول بیشترین مقدار سیگنال تجزیه ای را داراست. امتزاج پذیری بیشتر اکتانول نسبت به دیگر حلال های مورد بررسی احتمالا باعث افزایش ضریب انتقال جرم در فاز آلی شده و باعث افزایش سطح تماس بین فاز آبی و آلی می شود. در نتیجه راندمان استخراج افزایش می یابد. لذا در مراحل بعدی مدت زمان استخراج ۱۵ دقیقه با حلال آلی اکتانول در نظر گرفته شد.

۴-۲-۷- اثر حجم حلال آلی

در بررسی حجم حلال آلی، استخراج آنالیت (غلظت های ۰/۰۳۰ و ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر) با حجم های مختلف حلال آلی اکتانول در محدوده ۲۰۰/۰-۱۲۰/۰ میکرولیتر مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی اثر حجم حلال آلی در DSDME به عنوان یک استخراج مایع-مایع، ابتدا فاکتور پیش تغلیظ بصورت زیر تعریف می گردد.

$$E = \frac{C^o}{C_0^{aq}} = \frac{K_t}{1 + K_t \frac{V^o}{V^{aq}}} \quad (۱-۴)$$

که C^o غلظت آنالیت در فاز آلی، C_0^{aq} غلظت اولیه فاز آبی، $\frac{V^o}{V^{aq}}$ نسبت حجم فاز آلی به فاز آبی و K_t ضریب توزیع در زمان t است. با در نظر گرفتن معادله (۴-۱)، متوجه می شویم که فاکتور پیش تغلیظ با $\frac{V^o}{V^{aq}}$ رابطه عکس دارد. لذا طبیعی است که کاهش حجم فاز آلی باعث زیاد شدن فاکتور

تغلیظ و در نتیجه افزایش سیگنال تجزیه ای می شود [۷۹]. نتایج بدست آمده در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۰) نشان می دهد که سیگنال تجزیه ای برای محلول مس (II) با غلظت ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر در محدوده ۲۰۰/۰-۱۲۰/۰ میکرولیتر اکتانول روند کاهشی دارد. اما برای محلول مس (II) با غلظت ۰/۰۳ میلی گرم بر لیتر تا حجم ۱۵۰/۰ میکرو لیتر تقریباً ثابت و در حجم های بالاتر کاهش پیدا می کند. با توجه به این که در بررسی اثر حجم فاز آبی احتمال انتخاب حجم های بالاتری نیز وجود دارد لذا برای تشکیل قطره ای تکرارپذیر حجم ۱۵۰/۰ میکرولیتر به عنوان حجم بهینه برای حلال آلی انتخاب گردید.

۴-۲-۸- اثر حجم فاز آبی

حجم فاز آبی در محدوده ۱۲۰/۰ - ۱۰/۰ میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۳-۱۲)، شکل (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۲) نشان می دهد که با افزایش حجم فاز آبی سیگنال تجزیه ای افزایش می یابد اما درصد بازیابی به دلیل کم شدن شدت جریان گردابی در حجم های بالا کاهش پیدا خواهد کرد. به همین خاطر حجم بهینه ی فاز آبی در بررسی های بعدی ۲۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد.

۴-۲-۹- اثر دما

اثر دما در محدوده ۵۰/۰-۱۵/۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در جدول (۳-۱۳) و شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است، سیگنال تجزیه ای در محدوده ی دمایی ۴۰/۰-۱۵/۰ درجه سانتیگراد تغییر محسوسی نمی کند. اما در دماهای بالاتر از ۴۰ /۰ درجه سانتیگراد سیگنال تجزیه ای کاهش می یابد که می تواند ناشی از ناپایداری حلال استخراج کننده به خاطر افزایش حلالیت آن در فاز آبی در دماهای بالا باشد.

۴-۲-۱۰- بررسی اثر قدرت یونی

برای بررسی اثر قدرت یونی نیترات پتاسیم در محدوده غلظتی (۰/۵۰-۰/۰۰) مولار به محلول نمونه افزوده می شود نتایج این بررسی در جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. به طور معمول از اثر نمک خارجی برای افزایش راندمان استخراج در استخراج های مایع-مایع استفاده می شود. به این ترتیب که نمک با کاهش حلالیت آنالیت ها در فاز آبی می تواند باعث افزایش توزیع آن ها به درون فاز آلی شود. به عبارت دیگر نمک، آب اطراف آنالیت را جذب کرده و بدین صورت آنالیت راحت تر می تواند به فاز آلی انتقال یابد.

حضور نمک می تواند اثرات دیگری نیز داشته باشد که عبارتند از:

- تغییر خواص فیزیکی لایه نفوذی نرنست که این امر سبب کاهش سرعت نفوذ آنالیت به داخل قطره می شود [۸۰، ۸۱].

- شرکت مولکول های قطبی آنالیت در اندرکنش الکتروستاتیک با یون های نمک که باعث کاهش حرکت آن ها به فاز آلی استخراج کننده می شود [۸۲].

- افزایش ویسکوزیته توده محلول به دلیل افزایش غلظت نمک که این امر سبب کاهش سرعت نفوذ آنالیت از توده محلول به فاز آلی خواهد شد [۸۳]. این اثرات ذکر شده می توانند اثر افزایشی سیگنال را خنثی نموده و باعث شوند که با تغییر قدرت یونی، سیگنال تجزیه ای تغییر قابل ملاحظه ای نداشته باشد.

۴-۲-۱۱- ارقام شایستگی روش

بررسی ها نشان داد که در محدوده ی غلظتی ۰/۲۶ - ۰/۰۰۵۰ میلی گرم بر لیتر مس، بین غلظت مس (II) و سیگنال تجزیه ای رابطه ی خطی وجود دارد. معادلات مربوطه و مقادیر ضریب همبستگی در بخش (۳-۱-۹) آمده است.

مقادیر انحراف استاندارد برای ۶ اندازه گیری تکراری برای غلظت های ۰/۰۱۵، ۰/۰۳۰ و ۰/۲۲ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۶/۴۵، ۳/۴۵ و ۳/۷۴ می باشد که نشان دهنده ی دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۱۸) بیانگر صحت روش است.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۱۷) بیان می کند که بیشتر کاتیون ها و آنیون ها در اندازه گیری مس مزاحم نیستند و روش از گزینش پذیری بالایی برخوردار است. فاکتور پیش تغلیظ روش پیشنهادی ۲۵/۶ بدست آمد. نتایج حاصل از اندازه گیری مس در نمونه های سنتزی در آب شهر در جدول (۳-۲۱) آمده است. این نتایج نشان می دهد که روش پیشنهادی دقت و صحت خوبی در اندازه گیری مس در نمونه های حقیقی دارد.

۳-۴- نتیجه گیری

تا کنون هیچ گونه روش میکرو استخراج با قطره برای اندازه گیری مس گزارش نشده است. روش پیشنهادی در این پروژه، یک روش آماده سازی نمونه بسیار راحت، ساده، ارزان قیمت و بدون نیاز به وسیله خاص می باشد که می تواند فاکتور تغلیظ نسبتا بالایی را فراهم کند. محدوده خطی روش نیز نسبتا زیاد است و مشکل اثر آزمایش قبلی در بین آزمایشات وجود ندارد. علاوه بر این DSDME روشی بسیار انعطاف پذیر است و هیچ محدودیتی برای نگهداری قطره های بزرگتر ندارد و از این جهت شخص آزمایش گر در انتخاب دستگاه مورد استفاده برای آنالیز دارای قدرت انتخاب بیشتری است.

۴-۴- آینده نگری

مقادیر کم مس را می توان با استفاده از روش میکرو استخراج فاز جامد و دیگر روش های میکرو استخراج با حلال مانند میکرو استخراج مایع- مایع پراکنده شده استخراج نمود. همچنین با

استفاده از دستگاه های کروماتوگرافی حساس مانند HPLC می توان از روش میکرو استخراج با قطره معلق در محلول برای اندازه گیری مس جهت دستیابی به حد تشخیص های پایین استفاده نمود.

[1]- <http://daneshnameh.roshd.ir>

[2]- www.ngdir.com

[3]- www.tebyan.com

[4]- D. Citak, M. Tuzan, M. Soylak. (2009) "Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium(IV) hydroxide prior to their flame atomic absorption spectrometric determination" **Food chem. Toxicol.**, 47, pp 2302-2307.

[5]- H. Karimi, M. Ghaedi, A. Shokrollahi, H.R. Rajabi, M. Soylak, B. Karami. (2008) "Development of a selective and sensitive flotation method for determination of trace amounts of cobalt, nickel copper and iron in invironmental samples" **J. Hazard. Mater.**, 151, pp 26-32.

[6]- B. Rezaei, E. Sadeghi, S. Meghdadi. (2009) "Nano-level determination of copper with atomic absorption spectrometry after pre-concentration on N,N-(4-methyl-1,2-phenylene) diquinoline-2-carboxamide-naphthalene" **J. Hazard. Mater.**, 168, pp 787-792.

[7]- P.K. Sharma, P. Pant. (2009) "Preconcentration and determination of trace metal ions from samples by newly developed garlic acid modified Amberlit XAD-16 chelating resin" **J. Hazard. Mater.**, 163, pp 295-301.

[8]- A. Kumar, G.L. Cortina, A.M. Sastra. (1999) "Solvent extraction of copper(II) from chloride media using N-(thiocarbamoyl) benzamidine and N-benzaoylthiourea derivatives" **Anal. Chim. Acta.**, 382, pp 205-213.

[9]- B. Gupta, A. Deep, V. Singh, S.N. Tandon. (2003) "Recovery of cobalt, nickel and copper from sea nodules by their extraction with alkyphosphines" **Hydrometallurgy.**, 70, pp121-129.

[10]- M.N. Gandhi, S.M. Khopkar. (1993) "Liquid-liquid extraction of copper(II) with cryptand 222 with erythrosine B as the counter-ion" **Micochimi. Acta.**, 111, pp 93-101.

[11]- J. Strazelbicki, W. Charewicz. (1980) "The liquid surfactant membrane separation of copper, cobalt and nickel from ulticomponent aqueous solutions" **Hydrometallurgy.**, 5, pp 243-254.

[12]- M. Soylak, O. Ercan. (2009) "Selective separation and preconcentration of copper(II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes" **J. Hazard. Mater.**, 168, pp 1527-1531.

- [13]- F.J. Alguacil, P. Mavarro. (2002) "Non-dispersive solvent extraction of Cu(II) by LIX 973N from ammoniacal/ammonium carbonate aqueous solutions" *Hydrometallurgy.*, 65, pp77-82.
- [14]- X. Ding, S. Mou, K. Liu, Y. Yan. (2000) "Improved scheme of chelation ion chromatography with a mixed eluent for the simultaneous analysis of transition metals at $\mu\text{g L}^{-1}$ levels" *J. Chromatogr. A.*, 883, pp 127-136.
- [15]- H. Lu, S. Mou, S. Tong, Y. Yan, J.M. Riviello. (1998) "On-line pretreatment and determination of Pb, Cu and Cd at the $\mu\text{g L}^{-1}$ levels in drinking water by chelation ion chromatography" *J. Chromatogr. A.*, 880, pp 247-255.
- [16]- J. Manzoori, A. Bavili-Tabrizi. (2002) "The application of cloud point preconcentration for the determination of Cu in real samples by flame atomic absorption spectrometry" *J. Microchem.*, 72, pp 1-7.
- [17]- S.A. Kulichenko, V.O. Doroschuk, S.O. Lelyushok. (2003) "The cloud point extraction of copper(II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase" *Talanta.*, 59, pp 767-773.
- [18]- F. Shemirani, Sh. Dehghan, A. Khatouni. (2004) "Determination of trace amounts of lead and copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction" *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25, pp 1133-1136.
- [19]- M. Diniz, O. Filho, J. Rohwedder. (2004) "An automated system for liquid-liquid extraction based on a new micro-batch extraction chamber with on-line detection preconcentration and determination of copper(II)" *Anal. Chim. Acta.*, 525, pp 281-287.
- [20]- M. Ghaedi A. Shokrollahi, F. Ahmadi, H.R. Rajabi, M. Soylak. (2007) "Cloud point extraction for the determination of copper, nickel and cobalt ions in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry" *J. Hazard. Mater.*, 150, pp 533-540
- [21]- N. Goudarzi. (2007) "Determination of trace amounts of copper in river and sea water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) after cloud-point preconcentration" *J. Braz. Chem. Soc.*, 18, pp 1348-1352.
- [22]- V.A. Lemos, M. Santos, D. Graciete, M. Maciel, M. Bezerra. (2008) "Development of a cloud-point extraction method for copper and nickel determination on food samples" *J. Hazard. Mater.*, 159, pp 245-251.
- [23]- N. Satioglu, C. Arpa. (2008) "cloud-point extraction for the determination of trace copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry" *Microchim. Acta.*, 162, pp 107-112.
- [24]- S. Candir, I. Narin, M. Soylak. (2008) "Ligandless cloud point extraction of Cr(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination" *Talanta.*, 77, pp 289-293.

[25]- M.A. Farajzadeh, M.B. Ghorbani mehr, J.A. Jasson. (2008) "Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction of copper(II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate: Application to determination of copper in different water samples" *Talanta.*, 75, pp 832-840.

[26]- S.A.M. Fathi, M.R. Yaftian. (2009) "Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry determination of trace amounts of copper(II) ions in water samples" *J. colloid Interface Sci.*, 334, pp 167-170.

[27]- A.N. Anthemidi, K.I.G Joannou. (2009) "On-line sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples" *Talanta.*, 79, pp 86-91.

[28]- S. Mitra, R. Brukh. (2003), "**Sample preparation techniques in analytical chemistry**", Gohn Wiley & Sons Inc, New York.

[29]- R.A. Smith. (2003) "Before the injection-modern method of sample preparation for separation techniques" *J. Chromatogr. A.*, 1000, pp 3-27.

[۳۰]- قلی زاده. ا، (۱۳۸۶)، پایان نامه ارشد: "اندازه گیری فنتانیل به روش میکرو استخراج فاز مایع"، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی. HPLC-UV به همراه استخراج برگشتی ترکیب شده با

[31]- M. Ma, S. Kang, Q. Zhao, J. Pharm. (2006) "Liquid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of local anaesthetics in human urine" *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 40, pp 128.

[32]- G.A. Mills, V. Walker. (2000) "Headspace solid-phase microextraction procedures for gas chromatographic analysis of biological fluids and materials" *J. Chromatogr. A.*, 902, pp 267-287.

[33] - Z. Zhang, M.J. Yang, J. Pawliszyn. (1994) "Solid phase microextraction" *Anal. Chem.*, 66, pp 844-852.

[34]- Z. Mester, R. Sturycen, J. Pawliszyn. (2001) "Solid phase microextraction as a tool for trace element separation" *Spectrochim. Acta Part B.*, 56, pp 233-260.

[35]- J.S. Fritz. (1999), "**Analytical solid-phase extraction**", John Wiley, New York.

[36]- E. Psillakis, N. Kalgerki. (2003) "Developments in liquid-phase microextraction" *Trends Anal. Chem.*, 22, pp 565-574.

[37]- T.S. Ho, J.L.E. Reubsaet, H.S. Anthonsen, S. Pedersen-Bjergaard, K.E. Rasmussen. (2005) "Liquid-phase microextraction based on carrier mediated transport combined with liquid chromatography-mass spectrometry new concept for the determination of polar drugs in a single drop of human plasma" *J. Chromatogr. A.*, 1072, pp 29-36.

- [38]- H. Liu, P.K. Dasgupta. (1996) "Analytical chemistry in a drop: Solvent extraction in a microdrop" *Anal. Chem.*, 87, pp 1817-1821.
- [39]- M.A. Jeannot, F.F. Cantwell. (1996) "Solvent microextraction into a single drop" *Anal. Chem.*, 68, pp 2236-2240.
- [40]- M.A. Jeannot, F.F. Cantwell. (1997) "Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle" *Anal. Chem.*, 69, pp 235-239.
- [41]- L. Xu, C. Basheer, H.K. Lee. (2007) "Development in single-drop microextraction" *J. Chromatogr. A.*, 1152, pp 184-194.
- [42]- F. Ahmadi, Y. Assadi, S.M.R. Milani Hosseini, M. Rezaee. (2006) "Determination of organophosphorus pesticides in water sample by single drop microextraction and gas chromatography-flame photometric detector" *J. Chromatogr. A.*, 1101, pp 307-312.
- [43]- L. Yangcheng, L. Quan, L. Guangsheng, D. Youyuan. (2006) "Directly suspended droplet microextraction" *Anal. Chim. Acta.*, 566, pp 259-264.
- [44]- M. Ma, F.F. Cantwell. (1999) "Solvent microextraction with simultaneous back-extraction for sample clean up and preconcentration: Preconcentration into a single microdrop" *Anal. Chem.*, 71, pp 388-393.
- [45]- A. Sarafraz-Yazdi, D. Beiknejad, Z. Es'haghi. (2005) "LC determination of mono-substituted phenols in water using liquid-liquid phase microextraction" *Chromatographia.*, 62, pp 49-54.
- [46]- A. Sarafraz-Yazdi, Z. Es'haghi. (2005) "Liquid-liquid phase microextraction of aromatic amines in water using crown ethers by high-performance liquid chromatography with monolithic column" *Talanta.*, 66, pp 664-669.
- [47]- A.L. Theis, A.J. Waldack, S.M. Hansen, M.A. Jeannot. (2001) "Headspace solvent microextraction" *Anal. Chem.*, 73, pp 5651-5654.
- [48]- S. Sarafraz-Yazdi, H. Assadi. (2004) "Determination of trace of methyl tert-butyl ether in water using liquid drop headspace sampling and GC" *Chromatographia.*, 60, pp 699-702.
- [49]- M. Chamsaz, M.H. Arab-zavar, S. Nazeri. (2003) "Determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry using headspace liquid phase microextraction after in situ hydride generation" *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, pp 1279-1282.
- [50]- S. Shariati-Feizabadi, Y. Yamini, N. Bahramifar. (2003) "Headspace solvent microextraction and gas chromatographic determination of some polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples" *Anal. Chim. Acta.*, 489, pp 21-31.

- [51]- Y. Yamini, M. Hojjati, M. Haji-Hosseini, M. Shamsipur. (2004) "Headspace solvent microextraction a new method applied to the preconcentration of 2-butoxyethanol from aqueous solutions into a single microdrop" *Talanta.*, 62, pp 265-270.
- [52]- M. Khajeh, Y. Yamini, J. Hassan. (2006) "Trace analysis of chlorobenzenes in water samples using headspace solvent microextraction and gas chromatography-electron capture detection" *Talanta.*, 69, pp 1088-1094.
- [53]- E. Hansson, M. Hakkarainen. (2006) "Multiple headspace single-drop microextraction a new technique for quantitative determination of styrene in polystyrene" *J. Chromatogr. A.*, 1102, pp 91-95.
- [54]- J. Zhang, T. Su, H.K. Lee. (2005) "Headspace water-based liquid-phase microextraction" *Anal. Chem.*, 77, pp 1988-1992.
- [55]- Y. He, H.K. Lee. (1997) "Liquid-phase microextraction in a single drop of organic solvent by using a conventional microsyringe" *Anal. Chem.*, 69, pp 4634-4640.
- [56]- L. Hou, H.K. Lee. (2002) "Application of static and dynamic liquid-phase microextraction in the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons" *J. Chromatogr. A.*, 976, pp 377-385.
- [57]- S.W. Myung, S.H. Yoon, M. Kim. (2003) "Analysis of benzene ethylamine derivatives in urine using the programmable dynamic liquid-phase microextraction (LPME) device" *Analyst.*, 128, pp 1443-1446.
- [58]- G. Shen, H.K. Lee.(2003)"Headspace liquid-phase microextraction of chlorobenzenes in sol with gas chromatography-electron capture detection" *Anal. Chem.*, 75,pp 98-103.
- [59]- M. Saraji. (2005) "Dynamic headspace liquid-phase microextraction of alcohols" *J. Chromatogr. A.*, 1062, pp 15-21.
- [60]- W. Liu, H.K. Lee. (2000) "Continuous-flow microextraction exceeding 1000-fold concentration of dilute analytes" *Anal. Chem.*, 72, pp 4462-4467.
- [61]- L. Xia, B. Hu, Z. Jiang, Y. Wu, L. Li, R. Chen.(2005)"8-Hydroxyquinoline-chloroform single drop microextraction and electrothermal vaporization ICP-MS for the fractionation of aluminium in natural waters and drinks" *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 20, pp 441-446.
- [62]- L. Xia, B. Hu, Z. Jiang, Y. Wu, Y. Linag. (2004) "Single-drop microextraction combined with low-temperature electrothermal vaporization ICP-MS for the determination of trace Be, Co, Pd nad Cd in biological samples" *Anal. Chem.*, 76, pp 2910-2915.

[63]-S. Pedersen-Bjergaard, K.E. Rasmussen. (1999) "Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids to capillary electrophoresis" *Anal. Chem.*, 71, pp 2650-2656.

[64]- A. Bjorhovde, T.G. Halvorsen, K.E. Rasmussen, S. Pedersen- Bjergaard. (2003) "Liquid-phase microextraction of drugs from human breast milk" *Anal. Chim. Acta.*, 491, pp 155-161.

[65]- T.G. Halvorsen, K.E. Rasmussen, S. Pedersen- Bjergaard. (2001) "Liquid-phase microextraction and capillary electrophoresis of citalopram, an antidepressant drug", *J. Chromatogr. A.*, 909, pp 87-93.

[66]- S. Andersen, T.G. Halvorsen, S. Pedersen- Bjergaard, K.E. Rasmussen. (2002) "Liquid-phase microextraction combined with capillary electrophoresis, a promising tool for the determination of chiral drugs in biological matrices" *J. Chromatogr. A.*, 909, pp 87-93.

[67]- K.E. Rasmussen, S. Pedersen- Bjergaard, M. Krogh. H.G. Ugland, T. Graonhaug. (2000) "Development of a simple in-vial liquid-phase microextraction device for drug analysis compatible with capillary gas chromatography, capillary electrophoresis and high-performance liquid chromatography" *J. Chromatogr. A.*, 873, pp 3-8.

[68]- H.G. Ugland, M. Krogh, L. Reubsaet. (2003) "Three-phase liquid-phase microextraction of weakly basic drugs from whole blood" *J. Chromatogr. B.*, 798, pp 127-135.

[69]- L. Zhao, H.K. Lee. (2002) "Liquid-phase microextraction combined with hollow fiber as sample preparation technique prior to gas chromatography/mass spectrometry" *Anal. Chem.*, 74, pp 2486-2492.

[70]- L. Hou, G. shen, H.K. Lee. (2003) "Automated hollow fiber-protected dynamic liquid-phase microextraction of pesticides for gas chromatography-mass spectrometric analysis" *J. Chromatogr. A.*, 985, pp 107-116.

[71]- M. Rezaee, Y. Assadi, M.R. Milani hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani. (2006)"Determination of organic compound in water using dispersive liquid-liquid microextraction"*J. Chromatogr. A.*, 1116, pp 1-9.

[72]- S. Berijani, Y. Assadi, M. Anbia, M.R. Milani hosseini, E.Aghaee. (2006) "Dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water" *J. Chromatogr. A.*, 1123, pp 1-9.

رابینسون، (۱۳۷۱) "اسپکتروسکوپی جذب اتمی" ترجمه ن. پوررضا، دانشگاه شهید چمران اهواز. [۷۳]- ج.د.

[۷۴]- د.ا. اسکوک، د.م. وست، (۱۳۶۹) "اصول تجزیه دستگاهی" ترجمه ژ. آزاد، ع. سلاجقه، م. شمسی پور، ک. کارگشا، مرکز نشر دانشگاهی، تهران.

[75]- K.H. Reddy, N.B.L. Prasad, T.S. Reddy. (2003) "Analytical properties of 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone: Simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds" *Talanta.*, 59, pp 425-433.

[76]- K. Pyrzynska, K. Kilian. (2007) "On line sorption-based systems for the determination on of cadmium with atomic spectrometry detectors" *Water Research.*, 41, pp 2839-2851.

[77]- M. Arab. Chamjangali, S. Soltanpanah, N. Goudarzi. (2009). "Development and characterization of a copper optical sensor based on immobilization of synthesized 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone on a triacetylcellulose membrane" *Sens. Actuators B.*, 138, pp 251-256.

[78]- A. Sarafraz-Yazdi, S. Raouf-Yazdinejad, Z. Es'haghi. (2007) "Directly suspended droplet microextraction and analysis of amitriptyline and nortriptyline by GC" *Chromatographia.*, 66, pp 613-617.

[79]- A. Sarafraz-Yazdi, A.H. Amiri, Z. Es'haghi. (2009) "Separation and determination of benzene, toluene, ethylbenzene and O-xylene compounds in water using directly suspended droplet microextraction coupled with gas chromatography-flame ionization detector" *Talanta.*, 78, pp 936-941.

[80]- E.M. Gioti, D.C. Skalkos, Y.C. Fiamegos, C.D. Stalikas. (2005) "Single-drop liquid-phase microextraction for the determination of hypericin, pseudohypericin and hyperforin in biological fluids by high performance liquid chromatography" *J. Chromatogr. A.*, 1093, pp 1-10.

[81]- E. Psillakis, N.kalogerakis. (2001) "Application of solvent microextraction to the analysis of nitroaromatic explosives in water samples" *J. Chromatogr. A.*, 907, pp 211-219.

[82]- P.S. Chen, S.D. Huang.(2006)"Determination of ethoprop, diazinon, disulfoton and fenthion using dynamic hollow fiber-protected liquid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry"*Talanta.*, 69, pp 669-675.

[83]- B.W. Lai, B.M. Liu, P.K. Malik, H.F. Wu. (2006) "Combination of liquid-phase hollow fiber membrane microextraction with gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry for the determination of dichlorophenol isomers in water and urine" *Anal. Chim. Acta.*, 576, pp 61-66.

Determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) after solvent microextraction

Abstract

In this study a simple and sensitive directly suspended droplet microextraction (DSDME) method for preconcentration and determination Cu(II) by flame atomic absorption spectrometry was proposed. The analytical procedure based on the formation of a complex between Cu(II) with 1- Phenyl- 1,2- propandione- 2- oxime- thiosemicarbazone (PPDOT) as a complexing agent. After extraction of the complex by octanol, copper concentration in solvent drop was determined by flame atomic absorption spectrometry. The effect of different parameters such as pH, concentration of ligand, kind of buffer, kind and volume of organic solvent, volume of aqueous phase, extraction time, stirring rate of sample solution, temperature and ionic strength were investigated. Also, the effects of foreign ions were investigated. Under the optimized chemical and instrumental conditions, a linear calibration curve in the range of 0.0050-0.26 mg.L⁻¹, with detection limit of 2.8 µg.L⁻¹ and enrichment factor of 25.6 were achieved. The relative standard deviations for six replicate determinations of 0.015, 0.030 and 0.22 mg.L⁻¹ of copper(II) were %6.45, %3.45 and %3.74, respectively. This method was successfully applied for determination of copper(II) in the spiked water samples.

Keywords: Copper, 1- Phenyl- 1,2- propandione- 2- oxime- thiosemicarbazone, Directly suspended droplet microextraction, Flame atomic absorption spectrometry.

