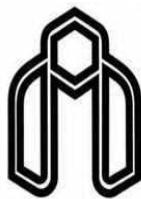


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

عنوان :

کاربرد روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد جهت پیش تغلیظ مقادیر کم
مس در نمونه‌های محیطی قبل از اندازه‌گیری با اسپکترومتری جذب اتمی

دانشجو:

سیامک ناظری

استاد راهنما:

دکتر ناصر گودرزی

استاد مشاور:

دکتر فاطمه مصدرا لامور

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به آنان که مهر آسمانی‌شان آرام‌بخش آلام زمینی‌ام است.

به استوارترین تکیه‌گاهم، دستان پر مهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بلو شتم قطره‌ای از دریای بی‌کران مهربانیتان را سپاس نتوانم بگویم.

امروز، هستی‌ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما

ره‌وردی کران سنگ تراز این ارزان نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد که حاصل تلاشم نسیم کوزه‌خوار محسنتان را بروداید.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

تقدیر و تشکر:

حمد و سپاس پروردگاریمتار که لطف و کرم بی‌کرانش اینجانب را نیز در برگرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در گستره علم و معرفت بردارم. حال که به یاری پروردگار، این دوره از تحصیلات خود را به پایان رساندم، بر خود لازم می‌دانم از زحمات بی‌شائبه‌ی پدر و مادر عزیزم و برادر و خواهر نازنینم که همواره مشوق و پشتیبان من بوده‌اند و ادامه این راه را برایم هموار نمودند، تشکر کنم.

از استاد راهنمای فریخته و بزرگوارم، جناب آقای دکتر ناصر کوردزی که اولین روشنی‌بخش و راهنمای این راه بود و بدون رهنمودهای ارزنده ایشان، به پایان رساندن این تحقیق ممکن نبود کمال تشکر و سپاس‌گذاری را دارم. همچنین از سرکار خانم دکتر مصدرا لاسور، استاد مشاور عزیزم که در انجام این پایان‌نامه کمال همکاری را باینده داشته‌اند تشکر و قدردانی می‌کنم. از تمام اساتیدی که در طول دوران تحصیل به نحوی افتخارناکردی در محضرشان راداشتم کمال تشکر را دارم.

همچنین از دوستان عزیزم آقایان کوهستانی، فیضی، قلی‌زاده، عباسی، دانشی‌نژاد، پوربهرامیان و خانم‌ها، حاجیان، کجباغ، دوستی، فارسی‌مدان و احمدی و تمام دانشجویان کارشناسی ارشد ورودی ۹۰ که مایه دلگرمی من بوده‌صمیمانه قدردانی می‌کنم و بهترین سرنوشت‌ها را برای آنان آرزو دارم.

در پایان نیز از مساعدت‌های مسئولین گروه شیعی آقایان کللی، یزدانی و مومنی و سرکار خانم برنجی که همکاری صمیمانه‌ای را با اینجانب داشته‌اند، تشکر و قدردانی می‌کنم.

تعهد نامه

اینجانب سیامک ناظری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه کاربرد روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد جهت پیش تغلیظ مقادیر کم مس در نمونه‌های محیطی قبل از اندازه‌گیری با اسپکترومتری جذب اتمی تحت راهنمایی دکتر ناصر گودرزی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پایان نامه، یک روش ساده و حساس از میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره حلال آلی جامد شده برای پیش تغلیظ مقادیر جزئی مس قبل از اندازه‌گیری بوسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای بکار برده شد. برای تشکیل کمپلکس مس از لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم استفاده گردید. در این روش، چند میکرولیتر از حلال ۱- آندکانول به سطح محلول حاوی مقادیر کم کمپلکس مس افزوده گردید. پس از هم‌زدن در مدت زمان معینی، ظرف محتوی محلول نمونه در زمان کوتاهی در حمام یخ قرار داده شد. سپس ۱- آندکانول منجمد جدا گردید و درون ویال فوراً ذوب و بوسیله اتانول تا حجم ۳۰۰ میکرولیتر رقیق شد. مس استخراج شده در حلال ۱- آندکانول سپس بوسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای تعیین مقدار گردید. اثر پارامترهای مختلف مانند pH، نوع و حجم بافر، غلظت لیگاند، نوع و حجم حلال استخراج کننده، حلال رقیق کننده، زمان استخراج، قدرت یونی و حجم نمونه آبی مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون خطی در محدوده ۰/۰-۱۲۰/۰ - ۳/۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۸ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۶۷/۰ بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه‌گیری تکراری غلظت‌های ۷/۰۰، ۵۰/۰ و ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر از مس (II)، به ترتیب ۴/۳۵٪، ۱/۰۱٪ و ۰/۵۰٪ بدست آمد. این روش برای تعیین غلظت مس در نمونه‌های حقیقی متفاوت بکار برده شد.

واژه‌های کلیدی: مس، ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم، ۱- آندکانول، میکرواستخراج قطره آلی شناور جامد شده، اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای.

مقاله:

Application of liquid phase microextraction based on solidified organic solvent drop for preconcentration of trace amount of copper in environmental samples prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry.

بیستمین سمینار شیمی تجزیه ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، اسفند ۱۳۹۲

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول : مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۲	۱-۲- تاریخچه عنصر مس
۳	۱-۳- خواص فیزیکی و شیمیایی مس
۴	۱-۴- کاربردهای مس
۴	۱-۵- روش‌های مختلف اندازه‌گیری مس
۵	۱-۵-۱- اسپکترومتری جذب اتمی شعله
۵	۱-۶- اثرات مس بر روی سلامتی
۶	۱-۷- مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری مس

فصل دوم: بخش تئوری

۱۴	۱-۲- مقدمه‌ای بر روش‌های آماده‌سازی نمونه
۱۵	۲-۲- استخراج
۱۶	۲-۲-۱- استخراج مایع- مایع (LLE)
۱۶	۲-۳- روش‌های میکرواستخراج
۱۷	۲-۲-۲- میکرواستخراج با فاز مایع (LPME)
۱۹	۲-۲-۲-۱- میکرواستخراج به وسیله انجماد قطره آلی شناور (SFO-DME)

- ۳-۲- روابط تئوری حاکم بر SFO-DME ۲۱
- ۴-۲- مزایا و معایب روش SFO-DME ۲۲
- ۵-۲- ویژگی حلال استخراج کننده ۲۲
- ۶-۲- کاربرد میکرواستخراج به وسیله انجماد قطره آلی شناور ۲۴

فصل سوم: بخش تجربی

- ۱-۳- مقدمه ۲۸
- ۲-۳- بخش تجربی ۲۸
- ۱-۲-۳- محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیه آنها ۲۸
- ۲-۲-۳- روش سنتز لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم ۳۰
- ۳-۲-۳- دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده ۳۲
- ۴-۲-۳- طیف جذبی ۳۳
- ۵-۲-۳- روش کار در بهینه‌سازی متغیرهای موثر در اندازه‌گیری مس ۳۵
- ۶-۲-۳- بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر در اندازه‌گیری مس ۳۷
- ۱-۶-۲-۳- بررسی اثر PH فاز آبی بر میزان استخراج ۳۸
- ۲-۶-۲-۳- بررسی اثر نوع بافر ۴۱
- ۳-۶-۲-۳- بررسی اثر حجم بافر ۴۲
- ۴-۶-۲-۳- بررسی اثر غلظت لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم ۴۴
- ۵-۶-۲-۳- بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده ۴۶
- ۶-۶-۲-۳- بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده ۴۸
- ۷-۶-۲-۳- بررسی اثر نوع حلال رقیق کننده ۵۰
- ۸-۶-۲-۳- بررسی اثر زمان استخراج ۵۲
- ۹-۶-۲-۳- بررسی اثر قدرت یونی ۵۴
- ۱۰-۶-۲-۳- بررسی اثر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج ۵۶
- ۷-۲-۳- شرایط بهینه میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد ۵۹
- ۸-۲-۳- رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ ۶۰

- ۶۲..... ۹-۲-۳- بررسی اثر یونهای مزاحم
- ۶۵..... ۳-۳- ارقام شایستگی روش
- ۶۵..... ۱-۳-۳- حد تشخیص
- ۶۶..... ۲-۳-۳- دقت و صحت
- ۶۷..... ۳-۳-۳- فاکتور پیش تغلیظ و درصد بازیابی
- ۶۹..... ۴-۳-۳- شاخص مصرف
- ۷۰..... ۴-۳- اندازه گیری مس در نمونه های حقیقی
- ۷۰..... ۱-۴-۳- اندازه گیری مس در نمونه آب شاهرود
- ۷۱..... ۲-۴-۳- اندازه گیری مس در نمونه خاک
- ۷۲..... ۳-۴-۳- اندازه گیری مس در نمونه برنج

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

- ۷۶..... ۱-۴- سیستم شیمیایی مورد استفاده
- ۷۷..... ۲-۴- ارقام شایستگی روش
- ۷۸..... ۳-۴- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش های موجود
- ۷۹..... ۴-۴- نتیجه گیری
- ۸۰..... ۵-۴- آینده نگری

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۲) : مراحل یک فرآیند تجزیه شامل مرحله آماده‌سازی نمونه..... ۱۵
- شکل (۲-۲) : تقسیم‌بندی انواع روش‌های میکرواستخراج فاز مایع..... ۱۸
- شکل (۳-۲) : استخراج به روش انجماد قطره آلی شناور..... ۲۰
- شکل (۱-۳) : طیف FT-IR لیگاند HAP-2..... ۳۱
- شکل (۲-۳) : طیف جذبی محلول کمپلکس مس با لیگاند HAP-2..... ۳۴
- شکل (۳-۳) : طیف جذبی محلول شاهد..... ۳۴
- شکل (۴-۳) : بررسی سینتیک واکنش مس با لیگاند HAP-2..... ۳۵
- شکل (۵-۳) : منحنی کالیبراسیون مستقیم مس (II)..... ۳۷
- شکل (۶-۳) : نمودار تاثیر PH فاز آبی بر میزان استخراج..... ۴۰
- شکل (۷-۳) : نمودار تاثیر نوع بافر بر میزان استخراج..... ۴۲
- شکل (۸-۳) : نمودار تاثیر حجم بافر بر میزان استخراج..... ۴۴
- شکل (۹-۳) : نمودار تاثیر غلظت لیگاند بر میزان استخراج..... ۴۶
- شکل (۱۰-۳) : نمودار تاثیر نوع حلال استخراج بر میزان استخراج..... ۴۸
- شکل (۱۱-۳) : نمودار تاثیر حجم حلال استخراج بر میزان استخراج..... ۵۰
- شکل (۱۲-۳) : نمودار تاثیر نوع حلال رقیق‌کننده بر میزان استخراج..... ۵۱
- شکل (۱۳-۳) : نمودار تاثیر زمان استخراج بر میزان استخراج..... ۵۳
- شکل (۱۴-۳) : نمودار تاثیر قدرت یونی بر میزان استخراج..... ۵۵
- شکل (۱۵-۳) : نمودار تاثیر حجم نمونه آبی با مقادیر مختلف آنالیت بر میزان استخراج..... ۵۷
- شکل (۱۶-۳) : نمودار تاثیر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج مس در میکروگرم ثابت..... ۵۸
- شکل (۱۷-۳) : منحنی کالیبراسیون پیش‌تغلیظ..... ۶۲
- شکل (۱-۴) : ساختار گسترده لیگاند HAP-2..... ۷۶
- شکل (۲-۴) : واکنش کلی تهیه اکسیم..... ۷۶
- شکل (۳-۴) : ساختار پیشنهادی لیگاند HAP-2 و مس..... ۷۷

فهرست جدول

- جدول (۱-۱) : خواص فیزیکی و شیمیایی عنصر مس..... ۳
- جدول (۱-۲) : حلال‌های مورد استفاده برای روش SFODME..... ۲۳
- جدول (۲-۲) : کاربرد هایی از SFODME برای تعیین فلزات ۲۵
- جدول (۱-۳) : مواد شیمیایی مورد استفاده ۲۹
- جدول (۲-۳) : پارامترهای دستگاهی برای اندازه‌گیری جذب مس ۳۲
- جدول (۳-۳) : سیگنال‌های مستقیم بدست آمده برای محلول‌های مس (II) با غلظت‌های متفاوت..... ۳۷
- جدول (۴-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر PH بر میزان استخراج مس ۴۰
- جدول (۵-۳) : نتایج حاصل از بررسی نوع بافر بر میزان استخراج مس ۴۲
- جدول (۶-۳) : نتایج حاصل از بررسی حجم بافر بر میزان استخراج مس..... ۴۳
- جدول (۷-۳) : نتایج حاصل از بررسی غلظت لیگاند بر میزان استخراج مس ۴۵
- جدول (۸-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال استخراج‌کننده..... ۴۷
- جدول (۹-۳) : نتایج حاصل از بررسی حجم حلال استخراج‌کننده..... ۴۹
- جدول (۱۰-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال رقیق‌کننده ۵۱
- جدول (۱۱-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر زمان استخراج..... ۵۳
- جدول (۱۲-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی ۵۵
- جدول (۱۳-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی با مقادیر مختلف آنالیت..... ۵۷
- جدول (۱۴-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی با مقادیر ثابت آنالیت..... ۵۸
- جدول (۱۵-۳) : شرایط بهینه روش SFO-DME در اندازه‌گیری مس ۶۰
- جدول (۱۶-۳) : داده‌های مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون پیش‌تغلیظ ۶۱
- جدول (۱۷-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر یون‌های مزاحم در غلظت ۰/۰۱۸ میکروگرم بر میلی‌لیتر ۶۴
- جدول (۱۸-۳) : نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش..... ۶۷

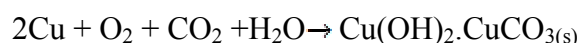
- جدول (۳-۱۹) : نتایج حاصل از درصد بازیابی روش.....۶۸
- جدول (۳-۲۰) : ارقام شایستگی مربوط به اندازه‌گیری مس ۶۹
- جدول (۳-۲۱) : اندازه‌گیری مس در نمونه آب شهر شاهرود..... ۷۰
- جدول (۳-۲۲) : اندازه‌گیری مس در نمونه خاک کشاورزی..... ۷۲
- جدول (۳-۲۳) : اندازه‌گیری مس در نمونه برنج..... ۷۳
- جدول (۴-۱) : مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روش‌های گزارش شده برای تعیین مقدار مس..... ۷۹

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

مس (Cu) فلزی است، نسبتاً نرم و قرمز رنگ و می‌توان آن را بصورت ورق و مفتول در آورد. مس یکی از فلزات واسطه در جدول تناوبی می‌باشد که در ترکیبات خود دارای اعداد اکسایش +۱، +۲ و +۳ می‌باشد، ولی این عنصر در مهم‌ترین ترکیب‌های خود، عدد اکسایش +۲ دارد [۱]. سطح مس در هوای مرطوب از یک لایه کربنات بازی سبزرنگ پوشیده شده است، که واکنش مربوطه به صورت زیر است:



محلول‌های رقیق هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید بر مس که در سری الکتروشیمیایی در زیر هیدروژن قرار دارد، اثر نمی‌کنند، اما مس در نیتریک اسید رقیق و غلیظ و همچنین سولفوریک اسید غلیظ به واسطه اثر اکسیدکنندگی آن‌ها حل می‌شود [۲]. یک نکته جالب توجه این است که مس می‌تواند از هیدروسیانیک اسید غلیظ (HCN) هیدروژن آزاد کند و احتمالاً عامل انجام این واکنش، تمایل زیاد مس (I) برای تشکیل کمپلکس با یون سیانید است [۳].

۱-۲- تاریخچه عنصر مس

یکی از اندیشه‌های انسان اولیه استفاده از فلزات مختلف جهت تسهیل امور روزمره خود بوده است. عنصر مس اولین عنصر شناخته شده‌ای است که حدود ۳۰۰۰ سال پیش از میلاد توسط انسان ذوب و مورد استفاده قرار گرفته است. بر اساس شواهد و نوشته‌ها، ایرانیان اولین کسانی بودند که سنگ‌های دارای مس را ذوب نموده‌اند [۴].

۳-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی مس

مس در طبیعت به حالت آزاد و به صورت سولفید، اکسید و کربنات یافت می‌شود. از کانی‌های اصلی آن می‌توان به کالکوسیت^۱، کالکوپیریت^۲ (۵۰ درصد ذخایر طبیعی مس را تشکیل می‌دهد)، کوپریت^۳ و مالاکیت^۴ اشاره نمود [۵]. با ترکیبات مس باید طوری رفتار شود که گویی سمی هستند (مگر خلاف آن مشخص باشد). مس موجود در آب آشامیدنی با غلظتی بیش از ۱ میلی‌گرم بر لیتر موجب لک‌شدن لباس‌ها و اشیاء در آب می‌گردد. مقدار مجاز مس در آب آشامیدنی بر حسب منبع آن متفاوت بوده، اما مرز آن بین ۱/۵ تا ۲ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد [۶].

فلز مس رسانایی الکتریکی و گرمایی زیادی دارد و پس از نقره بیشترین رسانایی الکتریکی را در میان فلزات دارا می‌باشد [۷]. در جدول (۱-۱) تعدادی از خواص فیزیکی و شیمیایی مس ذکر شده است.

جدول (۱-۱): خواص فیزیکی و شیمیایی عنصر مس		
واحد	عدد	خواص
g/mol	۶۳/۵۲۹	وزن اتمی
-	۲۹	عدد اتمی
A ⁰	۱/۲۲۷	شعاع اتمی
g/cm ³	۸/۹۳	دانسیته در ۲۰°C
°C	۱۰۸۳	نقطه ذوب
°C	۲۵۹۵	نقطه جوش
-	۲	تعداد ایزوتوپ‌های طبیعی
J/g ⁰ k	۰/۳۵۸۹	گرمای ویژه در ۲۵°C

- 1- Chalcosite
- 2- Chalcopyrite
- 3- Cuprite
- 4- Malachite

۴-۱- کاربردهای مس

از جمله کاربردهای مس می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- ❖ سیم‌های مسی، لوله‌های مسی، دستگیره‌های درب و سایر وسایل منزل
- ❖ مجسمه‌سازی
- ❖ آهنرباهای الکتریکی
- ❖ موتورها، به خصوص موتورهای الکترومغناطیسی
- ❖ کلیدها و تقویت‌کننده‌های الکتریکی
- ❖ لامپ‌های خلاء، لامپ‌های پرتوی کاتدی و مگنترون‌های اجاق‌های مایکروویو [۸]
- ❖ هدایت‌کننده موج برای تشعشع مایکروویو
- ❖ به علت خاصیت هدایت بهتر آن نسبت به آلومینیوم، کاربرد مس در ICها به جای آلومینیوم رو به افزایش است.
- ❖ به عنوان جزئی از سکه‌ها [۹]
- ❖ به صورت سولفات مس که به عنوان سم و تصفیه‌کننده آب کاربرد دارد [۶].

۵-۱- روش‌های مختلف اندازه‌گیری مس

روش‌های مختلفی نظیر اسپکتروفلوریمتری^۱، اسپکترومتری جذب اتمی شعله^۲ (FAAS) و اسپکتروفتومتری^۳ برای اندازه‌گیری فلز مس مورد بررسی قرار گرفته است که در میان این روش‌ها، اسپکترومتری جذب اتمی شعله بیشترین کاربرد را دارد.

1- Spectrofluorimetry
2- Flame atomic absorption spectrometry
3- Spectrophotometry

۱-۵-۱- اسپکترومتری جذب اتمی شعله

روش‌های طیف‌بینی تجزیه بر اساس تولید و یا برهمکنش تابش الکترومغناطیس با ماده استوار می‌باشد که از بین این روش‌ها، روش جذبی بر پایه تضعیف یک دسته پرتو تابش الکترومغناطیس و در نتیجه برهمکنش آن با آنالیت و جذب قسمتی از آن توسط آنالیت استوار است.

آنالیز جذب اتمی وابسته به ایجاد اتم‌های آنالیت آزاد در حالت پایه و در معرض قرارگرفتن این جمعیت اتمی در مقابل نوری با طول موج مشخصه عنصر مورد نظر است، لذا جهت اتمی کردن می‌توان از اتمسازهای شعله‌ای، کوره گرافیتی و ... استفاده کرد [۱۱۰ و ۱۱۱].

سیستم‌های اتمی کردن شعله‌ای در جذب اتمی استفاده می‌شود و آنالیت را تبدیل به اتم‌های آزاد می‌کند که این اتم‌ها در مسیر عبور نور فرودی جهت جذب قرار می‌گیرند و بیشتر نمونه‌ها در این روش به ذرات ریز مه‌پاش می‌شوند. ذرات ریز، بسیار سریع حلال‌زدایی شده و ذره جامد حاصله ذوب یا تبخیر شده و سپس تجزیه می‌شود و عناصر در مدت زمان بسیار کوتاهی اتمی می‌شوند [۱۱۲].

۱-۶- اثرات مس بر روی سلامتی

مس در انواع مختلف غذاها، آب آشامیدنی و هوا وجود دارد و به همین دلیل ما روزانه مقدار قابل توجهی از مس را از طریق خوردن، آشامیدن و نفس کشیدن دریافت می‌کنیم. جذب مس برای بدن انسان حیاتی است، زیرا مس جزء عناصر کمیابی است که بدن انسان به آن نیاز دارد [۱۱۳]. اگرچه بدن انسان می‌تواند مقدار زیاد مس را تحمل کند، اما مقدار زیاد آن برای سلامت انسان مضر است. بسیاری از ترکیبات مس در رسوبات یا ذرات خاک ته نشین شده یا به این ذرات می‌چسبند. مقدار مس موجود در هوا بسیار کم است، بنابراین تنفس مس خیلی ناچیز است. اما افرادی که در نزدیکی مناطقی که به ذوب مس می‌پردازند، زندگی می‌کنند، ممکن است مقدار بیشتری مس در مقایسه با افراد عادی از طریق

استنشاق دریافت نمایند. بنابراین اندازه‌گیری مس در نمونه‌های مختلف از اهمیت بالایی برخوردار است [۱۴].

۷-۱- مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری مس

امروزه روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم مس گزارش شده است. در این روش‌ها، ابتدا مس با روش‌های مختلف پیش‌تغلیظ شده و سپس با استفاده از روش‌های دستگاهی اندازه‌گیری می‌شود. از جمله روش‌هایی که برای پیش‌تغلیظ مس بکار برده شده است، می‌توان به روش‌های استخراج فاز جامد^۱ [۱۵]، استخراج نقطه ابری^۲ [۱۶]، میکرواستخراج مایع-مایع پخششی^۳ (DLLME) [۱۷]، روش‌های الکتروشیمیایی^۴ [۱۸] و قطره آلی شناور جامد^۵ (SFO) [۱۹] اشاره کرد. در زیر خلاصه‌ای از کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری مس آورده شده است.

در سال ۲۰۰۷، گودرزی، اندازه‌گیری مقادیر جزئی مس در نمونه‌های آب دریا و رودخانه را پس از پیش‌تغلیظ نقطه ابری بوسیله FAAS مورد بررسی قرار داد. در این روش از ۱ و ۵- دی فنیل- بنزوئین^۶ به عنوان عامل کمپلکس‌کننده و تریتون X-۱۱۴^۷ نیز به عنوان سورفاکتانت استفاده شد. پس از جداسازی فاز غنی از سورفاکتانت و رقیق کردن آن با متانول اسیدی، مس موجود در آن توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. فاکتور غنی‌سازی و حد تشخیص روش به ترتیب برابر ۸۸ و ۰/۰۴ میکروگرم بر لیتر بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای روش ۱/۹٪ و منحنی کالیبراسیون در محدوده ۵۰/۰-۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر بصورت خطی بدست آمد [۲۰].

-
- 1- Solid phase extraction
 - 2- Cloud point extraction
 - 3- Dispersive Liquid-liquid microextraction
 - 4- Electrochemical methods
 - 5- Solidified floating organic drop
 - 6- 1,5-diphenyl- benzoin
 - 7- Triton X- 114

در سال ۲۰۰۸، سات اقلو^۱ و همکاران، برای پیش‌تغلیظ مس (II) و اندازه‌گیری آن در نمونه‌های آبی از روش استخراج نقطه ابری و دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای استفاده کردند. در این بررسی ابتدا آنالیت با لیگاندهای ۲،۱- دی هیدروکسی آنتراکینون-۳- سولفونیک اسید^۲ تشکیل کمپلکس داده و از اکتیل فنوکسی پلی اتوکسی اتانول به عنوان سورفکتانت استفاده شده است. در شرایط بهینه آزمایش، حدتشخیص ۱/۰۷ نانوگرم بر میلی‌لیتر، فاکتور پیش‌تغلیظ ۲۱، دامنه خطی ۲۰۰-۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر و انحراف استاندارد نسبی روش برای ۹ بار اندازه‌گیری تکراری با غلظت ۱۰۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر ۲/۱٪ بدست آمده است [۲۱].

در سال ۲۰۰۹، حاجی‌شعبانی و همکاران برای اندازه‌گیری مس و کادمیوم در سطح میکروگرم بر میلی‌لیتر، روش استخراج با فاز جامد جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای را ارائه دادند. در این تحقیق، آنالیت در یک میکروستون پر شده با آلومینای اصلاح‌شده با سدیم دودسیل سولفات^۳ (SDS) و ۱۰ و ۱- فنانترویلین بازدارنده و از اتانول به عنوان شوینده استفاده شده است. مقادیر انحراف استاندارد نسبی در غلظت ۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مس ۱/۴٪ و حد تشخیص روش ۰/۰۴ میکروگرم بر لیتر بدست آمده است [۲۲].

در سال ۲۰۱۰، شاهین^۴ و همکاران از روش میکرواستخراج قطره آلی شناور جامد شده برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری یون‌های مس بوسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای استفاده کردند. در این روش ۵ و ۱- دی فنیل کاربازید^۵ به عنوان عامل کمپلکس‌کننده و ۱- آندکانول^۶ به عنوان حلال استخراج‌کننده استفاده شده است. تحت شرایط بهینه دامنه خطی ۲۵-۱ نانوگرم بر میلی‌لیتر، فاکتور پیش‌تغلیظ

1- Satughlu

2- 1,2-Dihydroxy anthy aquinone-3-sulfonic acid

3- Sodium dodecyl sulfate

4- Şahin

5- 1,5-Diphenyl carbazid

6- 1- Undecanol

۳۳۳، فاکتور غنی‌سازی ۳۲۴، حد تشخیص ۰/۴ نانوگرم در میلی‌لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری از ۱۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر ۰/۹٪ بدست آمده است [۲۳].

در سال ۲۰۱۰، فرج‌زاده و همکاران از روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی جفت شده با کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا^۱ برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری روی (II) و مس (II) در آب استفاده کردند. در این روش، از ۸- هیدروکسی کینولین، کلروفرم و متانول به ترتیب به عنوان عامل کی‌لیت‌کننده، حلال استخراج‌کننده و حلال پخش‌کننده استفاده شده است. در شرایط بهینه محدوده خطی ۱۰-۴۰۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۳ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ۶ بار اندازه‌گیری تکراری غلظت ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر برای مس و روی به ترتیب ۲/۹٪ و ۵/۷٪ بدست آمده است [۲۴].

در سال ۲۰۱۰، یمینی و همکاران، برای جداسازی همزمان، غنی‌سازی و تشخیص مس، کبالت، کروم و منگنز در آب‌های سطحی و دریا از روش میکرواستخراج قطره آلی شناور جامد شده همراه با ICP-OES^۲ استفاده کردند. در این روش از ۱- (۲- تنویل) ۳-۳-۳ تری فلئورواستون^۳ با غلظت ۰/۵ مول بر لیتر در متانول و ۱- آندکانول به میزان ۱۴۰ میکرولیتر و استون به مقدار ۲ میلی‌لیتر به ترتیب به عنوان عامل کمپلکس‌کننده، حلال استخراج‌کننده و حلال پخش‌کننده استفاده شده است. استخراج در pH=۶/۰ و بدون افزایش نمک انجام شد و فاکتور غنی‌سازی در محدوده ۵۷ تا ۹۶ بدست آمد [۲۵].

در سال ۲۰۱۱، دوروکان^۴ و همکاران برای اندازه‌گیری مقادیر جزئی مس در نمونه‌های آب بوسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله از یک روش جدید میکرواستخراج قطره آلی شناور جامد شده استفاده کردند. در این بررسی از ۳- آمینو-۷- دی متیل آمینو-۲- متیل فنازین^۵ به عنوان عامل کمپلکس‌کننده و ۱- دودکانول^۶ به عنوان حلال استخراج‌کننده و اتانول به عنوان حلال رقیق‌کننده استفاده شده است. در

- 1- High-performance liquid chromatography
- 2- Inductively coupled plasma- optical emission spectrometry
- 3- 1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoracetone (TTA)
- 4- Durukan
- 5- 3 Amino-7- dimethyl amino-2- methyl phanazine
- 6- 1- Dodecanol

شرایط بهینه، دامنه خطی ۲۰-۰/۵ نانوگرم بر میلی لیتر، حد تشخیص ۰/۱۸ نانوگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ اندازه گیری تکراری غلظت ۱۰ نانوگرم بر میلی لیتر مس ۲/۷٪ بدست آمده است [۱۰].

در سال ۲۰۱۱، ونگ^۱ و همکاران، با استفاده از میکرواستخراج مایع- مایع پخشی به روش انجماد قطره آلی شناور (SFO-DLLME)، مس را پس از پیش تغلیظ توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای اندازه گیری کردند. در این روش از ۸- هیدروکسی کینولین ، ۱- دودکانول و متانول به ترتیب به عنوان عامل کی لیت کننده، حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده استفاده شده است. در شرایط بهینه فاکتور تغلیظ ۱۲۲، حد تشخیص ۰/۱ نانوگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۳/۹٪ بدست آمده است. همچنین محدوده خطی برای مس در این روش ۳۰۰-۰/۵ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۲۶].

در سال ۲۰۱۱، دوروکان و همکاران برای اندازه گیری آهن و مس، از روش استخراج نقطه ابری و اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای در نمونه های غذا استفاده کردند. در این بررسی از تریتون X-۱۱۴ به عنوان سورفاکتانت غیر یونی و اریوکرومسیانین (ECR)R به عنوان عامل کی لیت ساز استفاده شده است. تحت شرایط بهینه حد تشخیص ۰/۳۳ و ۰/۵۷ نانوگرم بر میلی لیتر همراه با فاکتورهای غنی سازی ۱۴۱ و ۹۹ به ترتیب برای آهن و مس بدست آمده است. همچنین کالیبراسیون خطی برای آهن و مس به ترتیب ۱/۵-۲۵ و ۱-۳۵ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۲۷].

در سال ۲۰۱۲، گودرزی و همکاران برای تعیین مقادیر بسیار کم مس (I) در نمونه های آب و خاک بطور مستقیم از روش میکرواستخراج قطره معلق با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله ای (DSDME-FAAS) استفاده کردند. در این روش نئوکوپروئین هیدروکلراید (NC)^۲ به عنوان یک عامل کی لیت کننده استفاده گردید. بعد از کامل شدن استخراج، بخشی از فاز آلی با یک میکروپیپت برداشته شده و مس آن توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. در شرایط بهینه، فاکتور غنی سازی ۵۲/۴ و میزان بازیابی

1- Wang

2- Neocuproine hydrochloride (NC)

۹۸/۰۶ بدست آمد. منحنی کالیبراسیون نیز در محدوده ۰/۲۴ - ۰/۰۰۸ میلی گرم بر لیتر خطی بوده و حد تشخیص روش ۰/۸۲ میکروگرم بر لیتر بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه گیری تکراری غلظت های ۰/۰۰۸، ۰/۰۷۲ و ۰/۱۴۴ میلی گرم بر لیتر از مس به ترتیب برابر با ۶/۱۳٪، ۳/۶۹٪ و ۲/۷۸٪ بدست آمد [۲۸].

در سال ۲۰۱۲، بهار و همکاران برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مس از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به روش انجماد قطره آلی شناور (SFO-DLLME) با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای، استفاده کردند. در این روش از ۸- هیدروکسی کینولین به عنوان عامل کی لیت کننده استفاده شده است. منحنی کالیبراسیون در محدوده ۲۰۰-۵ نانوگرم بر میلی لیتر خطی بوده، حد تشخیص روش ۳/۴ نانوگرم بر میلی لیتر، انحراف استاندارد نسبی ۰/۷٪ و فاکتور پیش تغلیظ ۲۸ بدست آمده است [۱۹].

در سال ۲۰۱۳، استانیس^۱ و همکاران از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و مایعات یونی برای اندازه گیری مس در نمونه های آب بوسیله اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال استفاده کردند. از ۱- هگزیل-۳- متیل ایمیدازولیوم بیس (تری فلوئورو متیل سولفونیل) آمید^۲ (HMIMNTF₂) به عنوان حلال استخراج به مقدار ۸ میکرولیتر استفاده شد. تحت شرایط بهینه، بازده استخراج بالا برای مس، برای استخراج از ۰/۷ میکروگرم بر لیتر در ۱۰ میلی لیتر از محلول نمونه بدست آمده است. همچنین حد تشخیص ۰/۰۰۴ میکروگرم بر لیتر، فاکتور غنی سازی ۲۰۰ و انحراف استاندارد نسبی برای هفت اندازه گیری تکراری غلظت ۰/۷ میکروگرم بر لیتر از مس در محلول نمونه ۴٪ گزارش شده است [۲۹].

در سال ۲۰۱۳، شریواز^۳ و همکاران، از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی برای اندازه گیری مس در غلات و نمونه های غذای گیاهی با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای استفاده کردند. در شرایط بهینه محدوده خطی ۲۰-۰/۲ نانوگرم بر میلی لیتر مس با درصد انحراف استاندارد نسبی

1- Stanisz

2- 1-hexyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl) sulfonyl]imide

3- Shrivastava

(/RSD) از ۱/۵ تا ۳/۵٪ گزارش شده است. در این روش حد تشخیص (LOD) و حد کمی (LOQ) به

ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۱۶ نانوگرم بر میلی‌لیتر بدست آمده است [۳۰].

در این پژوهش برای اولین بار از عامل کی‌لایت کننده ۲- هیدروکسی استوفنون‌اکسیم^۱ (2-HAP) در اندازه‌گیری مس، با استفاده از روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد جهت پیش‌تغلیظ مقادیر کم این عنصر جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای استفاده شده است که به بررسی آن پرداخته می‌شود.

فصل دوم
بخش تئوری

۱-۲- مقدمه‌ای بر روش‌های آماده‌سازی نمونه

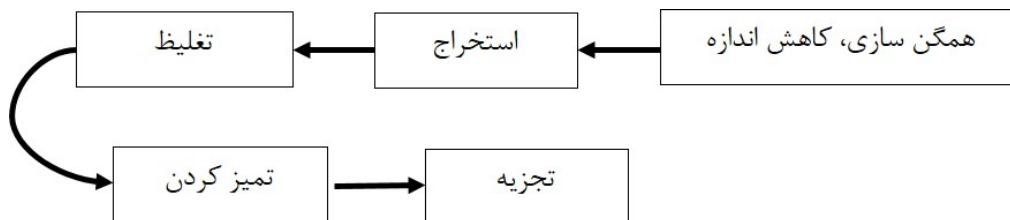
تجزیه نمونه‌های زیستی بدون آماده‌سازی آن، به علت پیچیده بودن بافت، حجم محدود نمونه و غلظت پایین ترکیبات مورد بررسی بسیار مشکل است. بنابراین انجام یک مرحله پیش‌تغلیظ و همچنین استخراج ترکیب مورد نظر از بافت نمونه ضروری می‌باشد [۳۱].

با وجود پیشرفت‌های زیادی که در زمینه تکنیک‌های اندازه‌گیری صورت گرفته است، هنوز در بسیاری از موارد امکان اندازه‌گیری مستقیم نمونه وجود ندارد، که این امر ناشی از پیچیدگی بافت نمونه و نیز غلظت پایین آنالیت است. بنابراین اصولاً به یک مرحله جداسازی و پیش‌تغلیظ قبل از اندازه‌گیری مقادیر کم عناصر نیاز است [۳۲].

اهداف عمومی روش‌های آماده‌سازی نمونه به شرح زیر است:

- ❖ تغلیظ نمونه به منظور اندازه‌گیری مقادیر کم آنالیت.
- ❖ حذف مزاحمت‌های ناشی از بافت نمونه در مراحل جداسازی و شناسایی آنالیت و در نتیجه افزایش گزینش‌پذیری.
- ❖ در صورت لزوم تبدیل آنالیت به فرم مناسب‌تر برای تشخیص و جداسازی بهتر.
- ❖ فراهم کردن یک روش تکرارپذیر و کارآمد، که مستقل از تغییرات بافت نمونه باشد.

برخی از مراحل متداول همراه با فرآیند تجزیه که شامل مرحله آماده‌سازی نمونه نیز می‌باشد در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱): مراحل یک فرآیند تجزیه شامل مرحله آماده‌سازی نمونه [۳۳]

۲-۲- استخراج

یکی از اساسی‌ترین مراحل آماده‌سازی نمونه در روش‌های تجزیه‌ای، مرحله استخراج است که منجر به تغلیظ گونه‌های مورد نظر و جداسازی آنها از بافت نمونه می‌گردد. آماده‌سازی نمونه تاثیر مستقیمی بر روی صحت، دقت و حد کمی عناصر دارد [۳۴]. اغلب آماده‌سازی نمونه‌های آبی به منظور جداسازی و تغلیظ آنالیت‌ها از بافت نمونه صورت گرفته تا این که، نمونه‌ی با شرایط مناسب برای اندازه‌گیری با روش دستگاهی بدست آید. اگرچه اهمیت آماده‌سازی نمونه اغلب نادیده گرفته می‌شود، اما در واقع آماده‌سازی نمونه مهمترین مرحله در فرآیندهای تجزیه‌ای محسوب می‌شود. چالش عمده شیمیدان‌های تجزیه‌ای دستیابی به شیوه‌هایی از آماده‌سازی نمونه است که از نظر اجرا سریع‌تر، آسان‌تر و ارزان‌تر باشند. امروزه نیز تحقیقات گسترده‌ای به منظور دستیابی به روش‌هایی با صحت و دقت بالا به همراه حدود کمی قابل قبول صورت می‌گیرد. استخراج مایع-مایع^۱، استخراج با فاز جامد و استخراج نقطه ابری از اولین روش‌های استخراج بودند، که برای جداسازی یک گونه از محلول، مورد استفاده قرار گرفتند.

1- Liquid- liquid extraction

۲-۲-۱- استخراج مایع - مایع (LLE)

استخراج مایع- مایع (LLE) تکنیک آماده‌سازی نمونه، چندمنظوره ولی قدیمی است که برای بسیاری از روش‌های تجزیه‌ای استاندارد توصیه می‌شود. اگرچه (LLE) بطور گسترده‌ای در حال استفاده می‌باشد ولی متأسفانه در این تکنیک مقادیر زیادی از حلال‌های آلی سمی که اغلب گران و خطرناک هستند به کار گرفته می‌شود [۳۵]. این روش یک فرآیند چند مرحله‌ای است، که این امر آلودگی و از دست رفتن بخشی از نمونه در هر مرحله را به دنبال دارد. همچنین این روش دارای اشکالاتی نظیر حجم بالایی از حلال‌های بسیار خالص و گران قیمت، تشکیل امولسیون و کف در هنگام استخراج و زمان گیر بودن می‌باشد [۳۶ و ۳۷].

۲-۳- روش‌های میکرواستخراج

بیشتر روش‌های مرسوم نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه نظیر سوکسوله^۱ و غیره، براساس فناوری‌های قرن نوزدهم پایه‌گذاری شده‌اند. این روش‌ها معمولاً وقت گیر بوده و به علت چند مرحله‌ای بودن، خطر اتلاف قسمتی از نمونه در آنها وجود دارد و همچنین در این روش‌ها از حجم زیادی از حلال‌های آلی استفاده می‌شود. از مشکلات روش‌های سنتی آماده‌سازی نمونه می‌توان به صرف هزینه بالا، خطرات تهدید کننده برای سلامت شخص آزمایشگر و اثرات سوء آن بر محیط زیست به دلیل مصرف زیاد حلال‌های آلی اشاره نمود. بنابراین، در دو دهه اخیر تلاش‌های زیادی در جهت کوچک‌سازی روش‌های ذکر شده انجام شده است [۳۸].

1- Soxhlet

۲-۲-۲- میکرواستخراج با فاز مایع^۱

روش میکرواستخراج فاز مایع (LPME) ویژگی‌های منحصر به فردی چون قابلیت پیش‌تغلیظ عالی، سادگی، هزینه پایین و پاک‌سازی نمونه را نشان می‌دهد. روش‌های LPME تقریباً امکان ترکیب با هر نوع تکنیک تجزیه‌ای را دارند. تهیه نمونه، در فرآیند تجزیه‌ای جزء وقت‌گیرترین مرحله و مرحله‌ای که مستعد خطاست در نظر گرفته می‌شود [۳۹]. در این روش حجم فاز آلی بسیار کمتر از نمونه است. در مواردی از میکرواستخراج که مقدار آنالیت استخراج شده نسبت به مقدار اولیه موجود در نمونه بسیار کم باشد تغییر مهمی در غلظت گونه در طی استخراج حاصل نمی‌شود و در این مورد مقدار استخراج مستقل از حجم نمونه می‌باشد. از آنجایی که بافت نمونه و فاز استخراج‌کننده در طول فرآیند استخراج ثابت هستند، درجه توزیع و همچنین درصد آنالیت استخراج‌شده نیز ثابت خواهد بود و چون توزیع، تابع غلظت آنالیت نیست لذا تعیین کمی نمونه از روی مقدار خالص استخراج‌شده قابل محاسبه می‌باشد [۴۰].

از زمان ارائه اولیه روش میکرواستخراج فاز مایع، فرم‌های متفاوتی از آن به منظور بهبود عملکرد، ارائه شده است. می‌توان انواع روش‌های میکرواستخراج با فاز مایع را به سه دسته کلی زیر تقسیم نمود:

۱- میکرواستخراج فاز مایع با استفاده از غشاء فیبر متخلخل^۲

۲- میکرواستخراج فاز مایع بدون استفاده از غشاء فیبر متخلخل^۳

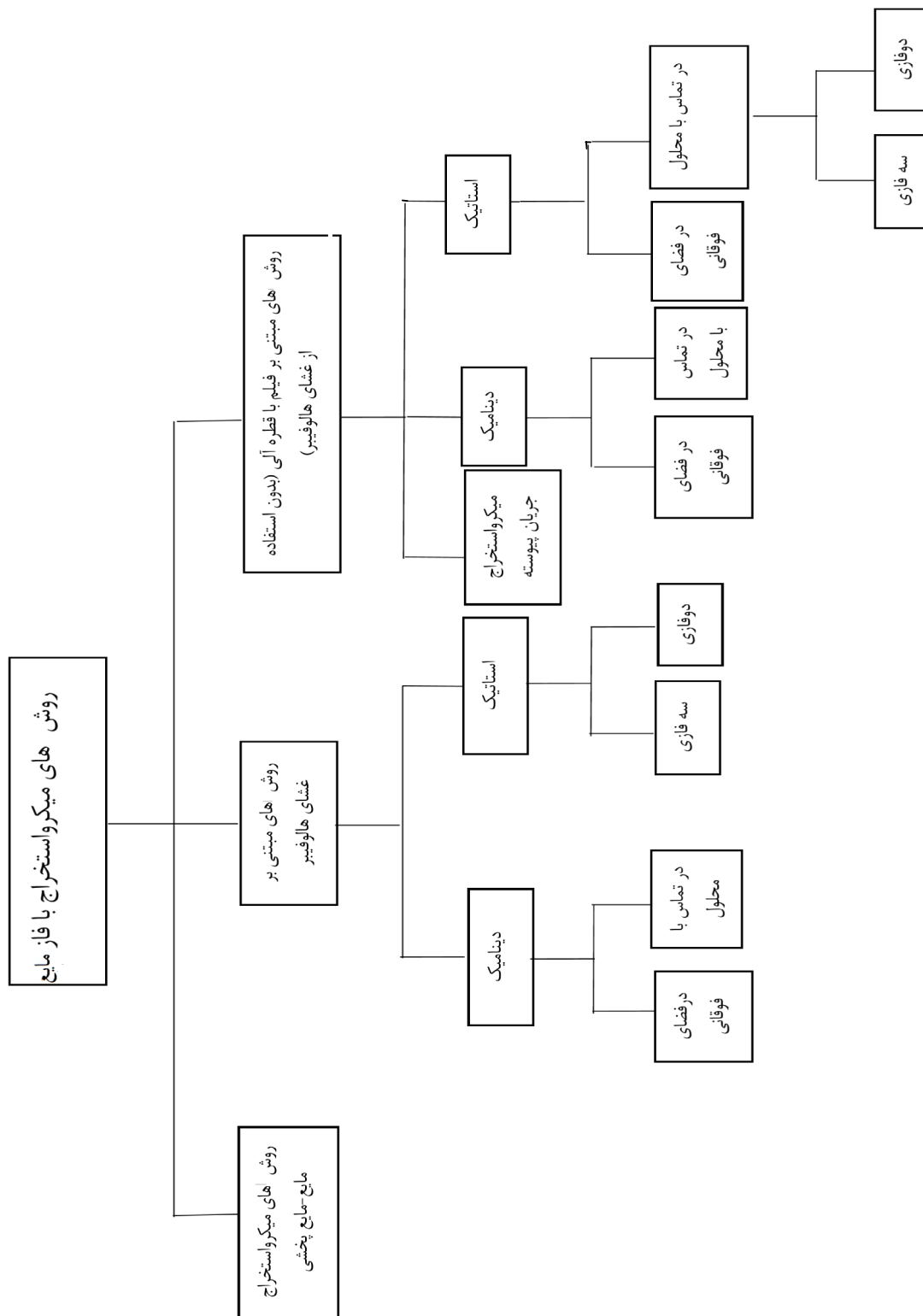
۳- میکرواستخراج مایع- مایع پخشی

تقسیم‌بندی انواع روش‌های میکرواستخراج فاز مایع در شکل (۲-۲) نشان داده شده است.

1- Liquid phase microextraction

2- Hollow-fiber liquid-phase microextraction (HF-LPME)

3- Liquid phase microextraction without hollow-fiber



شکل (۲-۲) : تقسیم بندی انواع روش های میکرو استخراج فاز مایع [۳۳]

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 روش‌های میکرواستخراج فاز مایع تفاوت اساسی دارد [۳۳]. روش بکار برده شده در این تحقیق، میکرواستخراج به وسیله انجماد قطره آلی شناور می‌باشد که جزء روش‌های بدون استفاده از غشای هالوفیبر و استاتیک بوده و همچنین در تماس با محلول و دوفازی می‌باشد. در قسمت بعد فقط در مورد روش میکرواستخراج بوسیله انجماد قطره آلی شناور توضیح داده می‌شود.

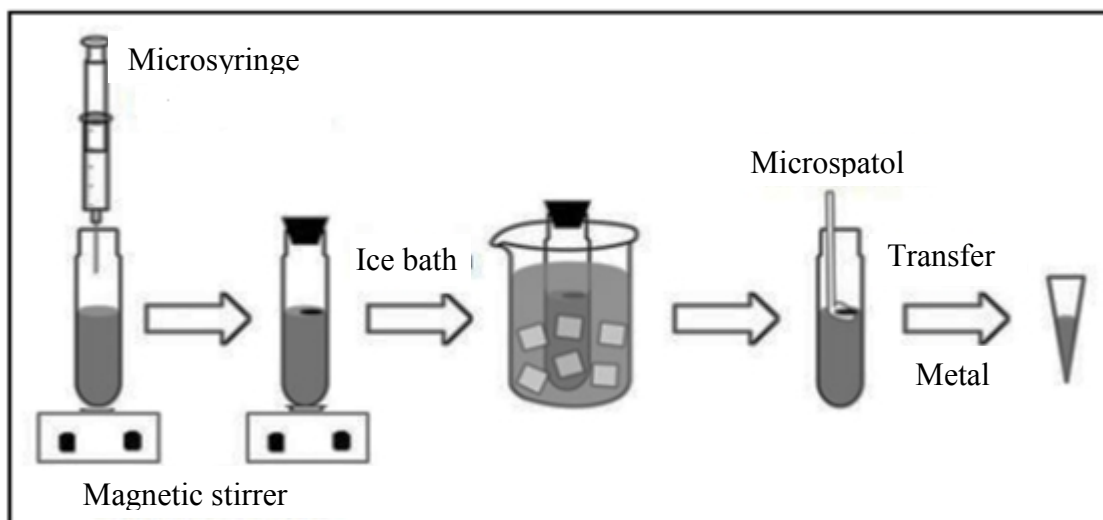
۲-۲-۳- میکرواستخراج به وسیله انجماد قطره آلی شناور (SFO-DME)

در سال ۲۰۰۷، زنجانی و همکاران یک روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس انجماد قطره آلی شناور را ارائه دادند که در آن از حلال استخراج با چگالی پائین‌تر از آب و دارای سمیت پائین و نقطه ذوب نزدیک به دمای محیط ($30^{\circ}\text{C} - 10$) استفاده شده است. در این روش حجم کمی از حلال استخراج بر روی سطح محلول آبی شناور است و محلول نمونه آبی برای مدت زمانی همزده می‌شود و پس از استخراج قطره جامد شده را می‌توان به راحتی به وسیله اسپاتول جمع‌آوری کرد. حلال استخراج منجمد شده در دمای محیط به سرعت ذوب شده و نهایتاً می‌توان آن را توسط هر دو روش کروماتوگرافی یا اسپکترومتری اندازه‌گیری کرد [۴۱].

از مزایای این روش نسبت به روش DLLME می‌توان به سادگی، مصرف کم حلال‌های سمی، تکرارپذیری خوب، هزینه کم و فاکتور پیش‌تغلیظ بالا اشاره کرد. در این روش از حلال‌های استخراج با نقطه ذوب نزدیک به دمای محیط استفاده می‌شود در حالیکه نقطه جوش این ترکیبات بالا می‌باشد. همچنین این روش بطور گسترده برای اندازه‌گیری آفت‌کش‌ها و فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است. از عوامل موثر در استخراج می‌توان به pH، نوع و حجم حلال استخراج، حجم نمونه آبی و زمان استخراج اشاره نمود. از این روش می‌توان به عنوان

یک روش آماده‌سازی نمونه در ترکیب با کروماتوگرافی گازی^۱، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا و AAS استفاده کرد.

در این روش حلال استخراج مورد استفاده باید دارای نقطه ذوب نزدیک به دمای محیط بوده و در آب نامحلول باشد. گزارش‌های اولیه این روش، درباره یک گروه از هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای^۲ (PAHS) بوده است که از نمونه آبی استخراج شده و توسط کروماتوگرافی گازی- آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای^۳ (GC-FID) تعیین شدند [۴۱]. شمای از این روش استخراج در شکل (۲-۳) نمایش داده شده است.



شکل (۲-۳): استخراج به روش انجماد قطره آلی شناور [۴۲]

در سال ۲۰۰۸، لئونگ و هوانگ^۴ [۴۳]، یک توصیف متفاوت از SFO-DME ارائه کردند. آنان به جای استفاده از یک قطره کوچک استخراج‌کننده در نمونه، از انتشار قطرات کوچک مناسب که توسط تزریق یک محلول با نسبت ثابت از حلال استخراج‌کننده و پراکنده‌کننده بدست می‌آید، استفاده کردند. در این شرایط

- 1- Gas chromatography
- 2- Polycyclic aromatic hydrocarbons
- 2- Gas chromatography- flame ionization detector
- 4- Leong and Huang

سطح تماس بزرگی میان حلال استخراج کننده و نمونه ایجاد می شود که موجب انتقال جرم سریع تر و زمان استخراج کوتاه تر می شود. این دو روش، سرعت، سادگی و کارایی بالایی را هنگام استفاده از حجم بسیار کمی از حلال آلی نشان داده اند. اما در روش پراکنده کننده، زمان های استخراج کوتاه تری نسبت به غیر پراکنده کننده ایجاد می شود. در کار تحقیقاتی حاضر این روش جهت استخراج مس مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه توضیح بیشتری در مورد این روش داده شده است.

۲-۳- روابط تئوری حاکم بر SFO-DME

در روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد، آنالیت بین حلال استخراج و بافت نمونه آبی شناور است. فاکتور غنی سازی^۱ (EF) به صورت نسبت غلظت آنالیت در حلال آلی ($C_{o,f}$) به غلظت اولیه آنالیت در فاز آبی (C_{aq}) تعریف می شود که به صورت زیر محاسبه می شود:

$$EF = \frac{C_{o,f}}{C_{aq}} \quad (\text{رابطه ۱-۲})$$

همچنین برای بدست آوردن درصد بازیابی استخراج^۲ از رابطه زیر استفاده می شود که در آن $V_{o,f}$ و V_{aq} به ترتیب حجم فاز آلی و حجم نمونه آبی می باشد [۴۱].

$$ER\% = 100 \times \frac{C_{o,f} V_{o,f}}{C_{aq} V_{aq}} \quad (\text{رابطه ۲-۲})$$

1- Enrichment factor

2- Percent extraction recovery

۴-۲- مزایا و معایب روش SFO-DME [۴۱]

مزایا:

- ❖ سادگی
- ❖ مصرف کم حلال آلی
- ❖ تکرارپذیری خوب
- ❖ هزینه پایین
- ❖ فاکتور پیش تغلیظ بالا
- ❖ مناسب برای تجزیه نمونه‌های با بافت پیچیده
- ❖ راندمان بالا

معایب:

- ❖ این روش برای آنالیت‌های با درجه‌ی چربی‌دوستی زیاد و متوسط می‌باشد و برای آنالیت‌های خنثی مورد استفاده قرار نمی‌گیرد.
- ❖ محدودیت در انتخاب نوع حلال استخراج کننده.

۵-۲- ویژگی حلال استخراج کننده

در هنگام استفاده از این تکنیک، چگالی فاز مایع استخراج کننده نقش کلیدی داشته و چگالی آن باید از چگالی آب کمتر باشد. علاوه بر این، حلال‌های آلی مورد استفاده در این روش، باید نقطه ذوبی نزدیک به دمای محیط داشته باشند زیرا این مساله برای انجام استخراج از طریق روش SFO-DME و نهایتاً جداسازی حلال

استخراج کننده از نمونه ضروری است. در جدول (۱-۲) حلال هایی که در این روش استفاده می شوند همراه با نقطه ذوب آن ها آورده شده است.

بطور کلی حلال استخراج کننده در SFO-DME باید خصوصیات زیر را داشته باشد [۴۴].

- ۱- فراریت پایینی داشته باشد تا در زمان استخراج پایدار بماند.
- ۲- انحلال پذیری کمی در آب داشته باشد تا بهره استخراج خوبی بدست آید.
- ۳- نقطه ذوب آن نزدیک به دمای محیط باشد.
- ۴- نباید در تکنیک های تجزیه ای استفاده شده برای شناسایی و اندازه گیری آنالیت ها ایجاد مزاحمت کند.

جدول (۱-۲) : حلال های مورد استفاده برای روش SFO-DME [۴۴]	
نقطه ذوب (°C)	حلال استخراج
۱۳-۱۵	۱- آندکانول
۱۷-۱۸	۲- دودکانول
۲۲-۲۴	۱- دودکانول
۱۷-۱۸	۱- برم هگزادکان
۱۸	هگزادکان
۱۴-۱۶	۱ و ۱۰ دی کلرودکان
۲۰-۲۳	۱- کلرواکتادکان

۲-۶- کاربرد میکرواستخراج به وسیله انجماد قطره آلی شناور

یک سال بعد از معرفی روش SFO-DME برای استخراج ترکیبات آلی، از این روش برای استخراج کمی سرب با استفاده از ۲۰ میکرولیتر حلال ۱- آندکانول همراه با دی‌تیزون^۱ به عنوان عامل کمپلکس‌ساز در روش اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال^۲ (ETAAS) استفاده گردید [۴۵].

در این روش قطره استخراج جامد شده به ویال مخروطی منتقل و از طریق اسپکترومتری جذب اتمی کوره گرافیتی^۳ (GFAAS) اندازه‌گیری شد. همچنین زمان استخراج ۵ دقیقه و فاکتور غنی‌سازی ۵۰۰ برای آن بدست آمد. بعدها این روش برای پیش‌تغلیظ چند عنصر دیگر گسترش داده شد به نحوی که این روش همراه با ETAAS برای تعیین و جداسازی همزمان نیکل و کبالت در آب دریا و آب‌های سطحی با استفاده از ۱- (۲- پیریدیل‌لازو) ۲- نفتول^۴ به عنوان عامل کمپلکس‌کننده مورد استفاده قرار گرفت [۴۶].

اخیراً، امکان استخراج آنالیت به عنوان زوج یون در حلال مورد استفاده برای SFO-DME به دنبال تشخیص آن با FAAS مورد توجه قرار گرفته و یک روش برای تشخیص کادمیم در نمونه‌های آبی و سنگ معدن ارائه شده است. یون کادمیم (Cd^{+2}) توسط ۴۰ میکرولیتر از ۱- آندکانول حاوی سورفاکتانت کاتیونی متیل‌تری‌اکتیل‌آمونوم کلرید استخراج گردیده و محصول استخراج شده بعد از جداسازی و رقیق‌سازی با اتانول از طریق اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شده است [۴۷]. جدول (۲-۲) تعدادی از کاربردهای روش SFO-DME برای تعیین فلزات را نشان می‌دهد.

1- Dithizone

2- Electrothermal atomic absorption spectrometry

3- Graphite furnace atomic absorption spectrometry

4- 1-(2-Pyridylazo) 2-Naphtol (PAN)

جدول (۲-۲) : کاربردهایی از SFO-DME برای تعیین فلزات

مرجع	درصد انحراف استاندارد نسبی	حد تشخیص (ng/lit)	فاز استخراج	روش تجزیه‌ای	آنالیت
[۴۸]	۲	۰/۶	APDC- 1- Undecanol	SFODME- FAAS	Pd
[۴۶]	۴/۶	۰/۳	PAN- 1- Undecanol	SFODME- ETAAS	Co
[۴۶]	۳/۶	۰/۴	PAN- 1- Undecanol	SFODME- ETAAS	Ni
[۴۷]	-	۰/۷	Methyltnocyl ammonium- chloride-1- undecanol	SFODME- FI-FAAS	Cd
[۴۹]	۲/۶۵-۳/۸۳	۰/۷۶	PAN- 1-undecanol	USAE- SFODME- FAAS	Cu
[۵۰]	۲/۸۱-۴/۰۲	۰/۷۹	PAN- 1- dodecanol	USAE- SFODME- FAAS	Zn

فصل سوم
بخش تجربی

۳-۱- مقدمه

با توجه به اهمیت و کاربرد گسترده مس و راههای مختلف ورود آن به محیط زیست و تاثیرات زیست‌محیطی آن که در فصل اول اشاره شد، ارائه روشی حساس، ساده و گزینش‌پذیر برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم آن ضروری به نظر می‌رسد. در این کار پژوهشی، امکان استفاده از روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد برای جداسازی و پیش‌تغلیظ مقادیر کم یون مس (II) با استفاده از لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم (2-HAP) در نمونه‌های حقیقی و اندازه‌گیری آن‌ها به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است.

۳-۲- بخش تجربی

۳-۲-۱- محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیه آن‌ها

در تهیه تمام محلول‌ها از آب مقطر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای استفاده شد که مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در جدول (۳-۱) آمده است.

محلول مس (۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر) از انحلال ۰/۳۸۰۲ گرم از نمک مس(II) نیترات سه آب، ساخت شرکت مرک^۱ در آب و به حجم رساندن آن در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. محلول‌های رقیق‌تر بطور روزانه از رقیق کردن این محلول تا غلظت دلخواه تهیه شدند.

1- Merck

جدول (۳-۱): مواد شیمیایی مورد استفاده		
شرکت سازنده	فرمول	ماده
مرک	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	مس (II) نترات سه آبه
مرک	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	سدیم دی هیدروژن فسفات دو آبه
مرک	K_2HPO_4	پتاسیم هیدروژن فسفات
مرک	CH_3COOH	استیک اسید
مرک	H_3PO_4	فسفریک اسید
شرکت بیدستان	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	اتانول
مرک	CH_3OH	متانول
مرک	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	استون
مرک	CH_3CN	استونیتریل
مرک	NaOH	سود
مرک	HCl	هیدروکلریک اسید
مرک	CH_3COONa	سدیم استات
مرک	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	سیتریک اسید
مرک	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	تری سدیم سترات دی هیدرات

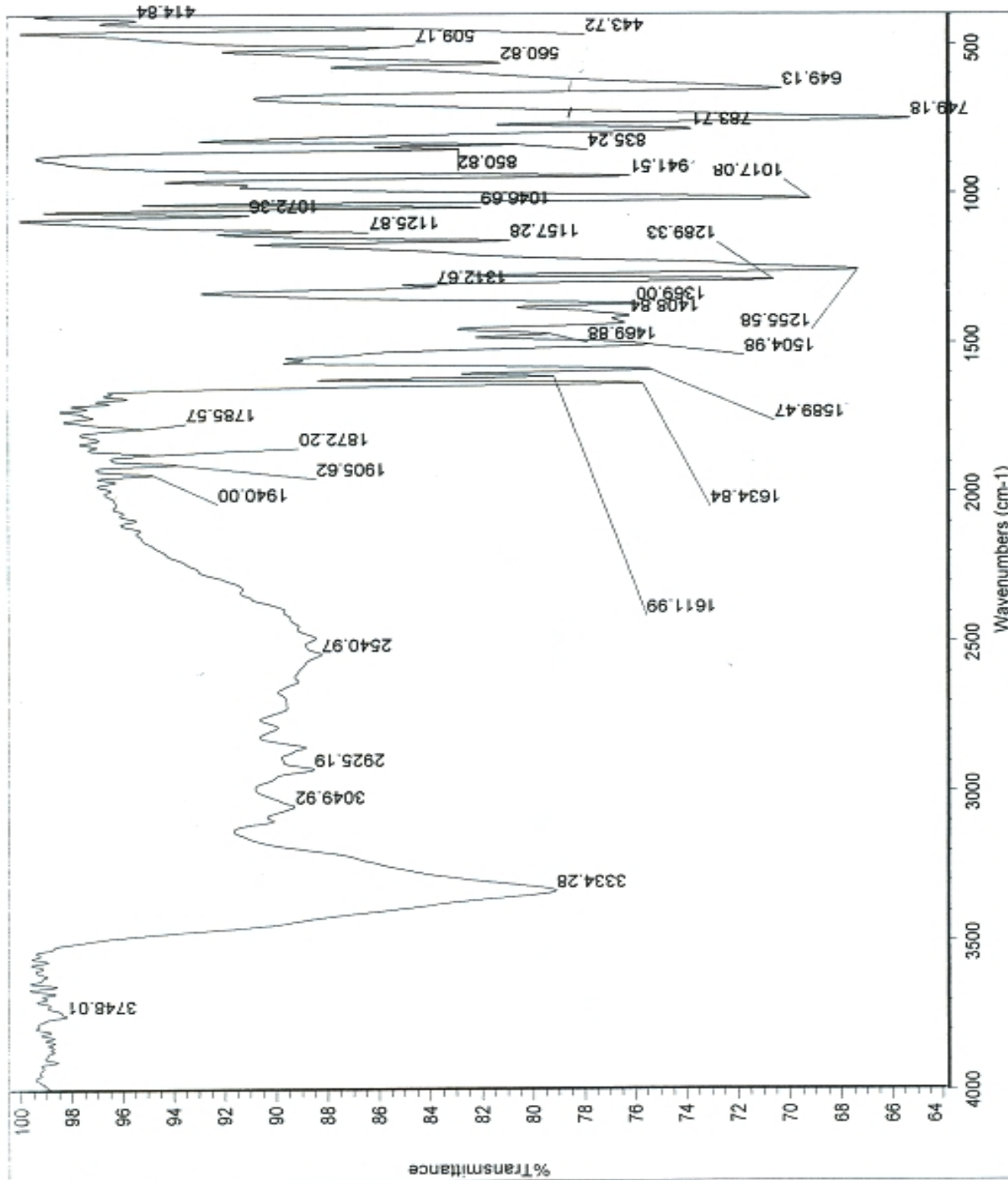
محلول‌های بافر فسفاتی با $\text{pH} = ۴/۰۰ - ۸/۰۰$ از مخلوط کردن حجم‌های معینی از محلول‌های پتاسیم دی هیدروژن فسفات دو آبه $۰/۰۶۷$ مولار و پتاسیم هیدروژن فسفات $۰/۰۶۷$ مولار تهیه شدند. برای تهیه محلول بافر فسفاتی با $\text{pH} = ۳/۰۰$ نیز از محلول‌های پتاسیم دی هیدروژن فسفات دو آبه $۰/۰۶۷$ مولار و فسفریک اسید $۰/۱۰۰$ مولار استفاده شد.

بافر استاتی از اختلاط حجم‌های معینی از محلول‌های استیک اسید ۰/۱۰ مولار و سدیم استات ۰/۱۰ مولار و بافر سیتراتی نیز از اختلاط حجم‌های معینی از سیتریک اسید ۰/۱۰ مولار و تری سدیم سیترات دی‌هیدرات ۰/۱۰ مولار بدست آمد.

۳-۲-۲- روش سنتز لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم

لیگاند طبق روش ذکر شده در مرجع [۵۱] تهیه شد. نحوه عمل بدین صورت بود که در یک ارلن، ۲/۴۳ گرم (۰/۳۵ مول) از هیدروکسیل آمین در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۱۰ میلی‌لیتر اتانول حل شد و سپس ۳۰ میلی‌لیتر لیتر کربنات سدیم ۱۰٪ به آن افزوده گردید. ۴ قطره از ۲- هیدروکسی استوفنون به محتویات ارلن اضافه و محلول حدود ۳ ساعت هم‌زده شد. سپس با افزودن ۳ میلی‌لیتر اسید استیک غلیظ pH به حدود ۴ رسانده شد که پس از ۱۲ ساعت در ارلن مقدار زیادی بلور سفید تشکیل شد. نقطه ذوب بلورهای حاصل ۱۱۶-۱۱۹ درجه سانتی‌گراد بدست آمد.

محلول لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم (2-HAP) ۰/۱۰ مولار از انحلال ۰/۱۵۱۵ گرم از این ترکیب در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری در اتانول تهیه شد. محلول‌های رقیق‌تر نیز، هر روز با رقیق‌سازی محلول‌های غلیظ‌تر با اتانول تهیه می‌شدند.



شکل (۳-۱) : طیف FT-IR لیگاند 2-HAP

۳-۲-۳- دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده

برای اندازه‌گیری جذب محلول مس از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای شیمادزو^۱ مدل AA-670 ساخت کشور ژاپن مجهز به لامپ کاتدی توخالی مس و شعله استیلن- هوا (به عنوان سوخت و اکسنده) استفاده شد. پارامترهای دستگاهی مطابق با جدول (۲-۳) تنظیم گردید.

جدول (۲-۳): پارامترهای دستگاهی برای اندازه‌گیری جذب مس

۳۲۴/۸	طول موج (nm)
۳	جریان لامپ (mA)
۰/۲	پهنای شکاف (nm)
۱/۸	سرعت جریان استیلن (L/min)
۸	سرعت جریان هوا (L/min)
۶	ارتفاع شعله (mm)
۱۰	طول مشعل (cm)

جهت اندازه‌گیری pH محلول‌ها از دستگاه pH متر دیجیتالی ساخت شرکت متراهم مدل ۷۴۴ با دقت ۰/۰۱ مجهز به الکتروود شیشه‌ای کالومل (۳/۰ مولار) استفاده شد. همچنین برای همزدن محلول‌ها از دستگاه همزن مغناطیسی ساخت شرکت هایدولف^۲ مدل MR Hei-standard استفاده گردید.

برای ثبت طیف جذبی در ناحیه مرئی- ماوراءبنفش از دستگاه اسپکتروفتومتر ریلی^۳ مدل UV-2601 مجهز به سل کوارتزی ۱/۰ سانتی‌متری استفاده شد.

1- Shimadzo AA-670

2- Heidolph

3- Rayleigh

برای وزن کردن جرم معینی از مواد شیمیایی از ترازوی تجزیه‌ای با دقت ۰/۱ میلی‌گرم ساتریوس^۱ مدل A200 S ساخت کشور آلمان استفاده شد.

برای برداشتن حجم معینی از لیگاند و حلال آلی از میکروپیپت‌های ۱۰۰۰/۰ و ۱۰۰/۰ میکرولیتری با حجم قابل تنظیم ساخت شرکت اپندورف^۲ مدل Research 100 استفاده شد.

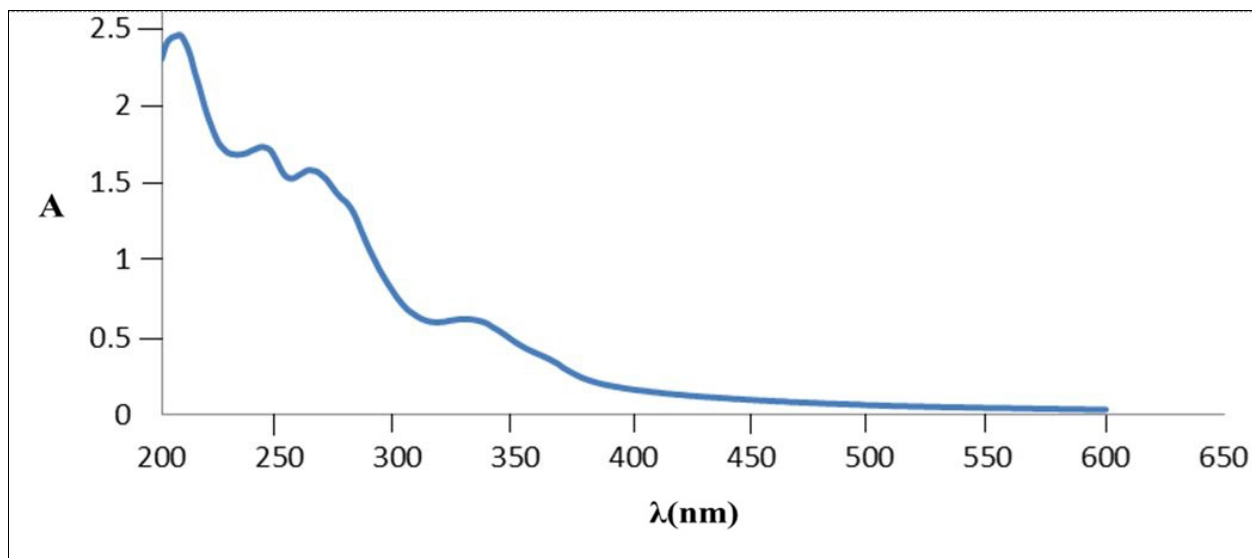
۳-۲-۴- طیف جذبی

برای بررسی طیف جذبی تشکیل کمپلکس مس(II) با لیگاند 2-HAP به صورت زیر عمل شد:

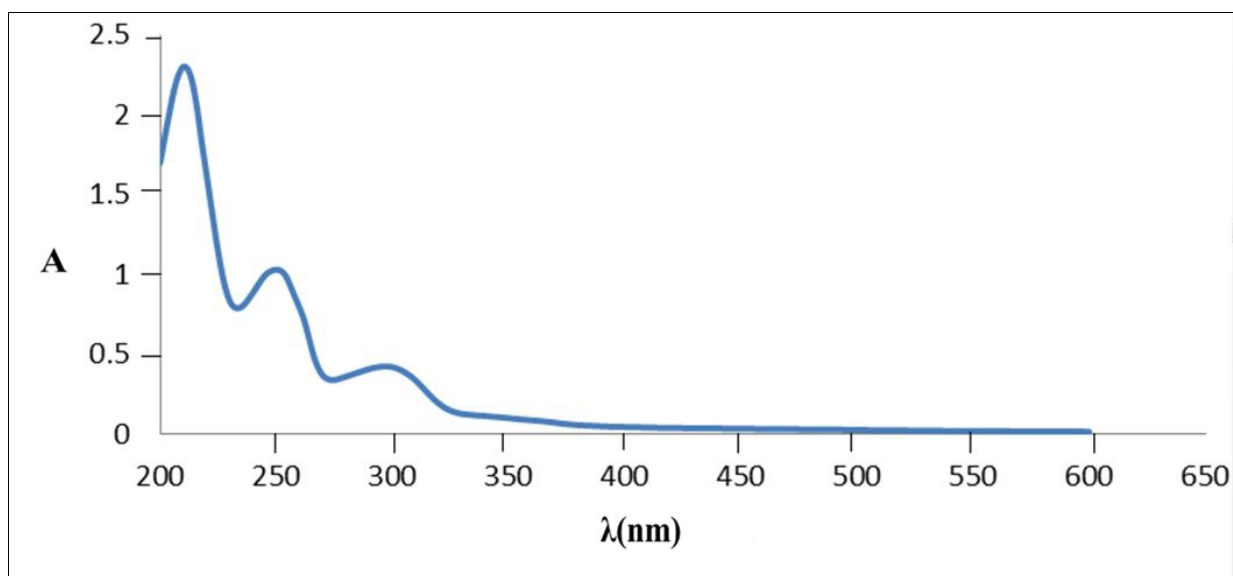
در یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۵۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مس (II)، ۱۰۰ میکرولیتر محلول لیگاند 2-HAP با غلظت ۰/۰۱۰ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول بافر فسفاتی با pH= ۵/۰ اضافه و با اتانول به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول، مقدار معینی از آن به داخل سل اسپکتروفتومتر منتقل و طیف جذبی آن نسبت به اتانول در ناحیه ۶۰۰-۲۰۰ نانومتر ثبت شد (شکل ۳-۲). طیف جذبی محلول شاهد (طیف لیگاند 2-HAP) مانند نمونه ثبت گردید با این تفاوت که محلول مس(II) به آن اضافه نشد (شکل ۳-۳). در طیف لیگاند، انتقالات مربوط به ناحیه $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ می‌باشد در حالی که با بررسی طیف کمپلکس یک باند جذبی اضافه شده است و باندهای دیگر نیز تغییر جابجایی در طول موج آن‌ها مشاهده شده است که این جابجایی می‌تواند مربوط به کئوردینه شدن لیگاند به فلز باشد و باند جذبی جدید را می‌توانیم به انتقالات الکترونی $d \rightarrow d$ در کمپلکس که مربوط به آرایش الکترونی d^9 مس است ارتباط داد.

1- Sartorius

2- Eppendorf, model Research 100

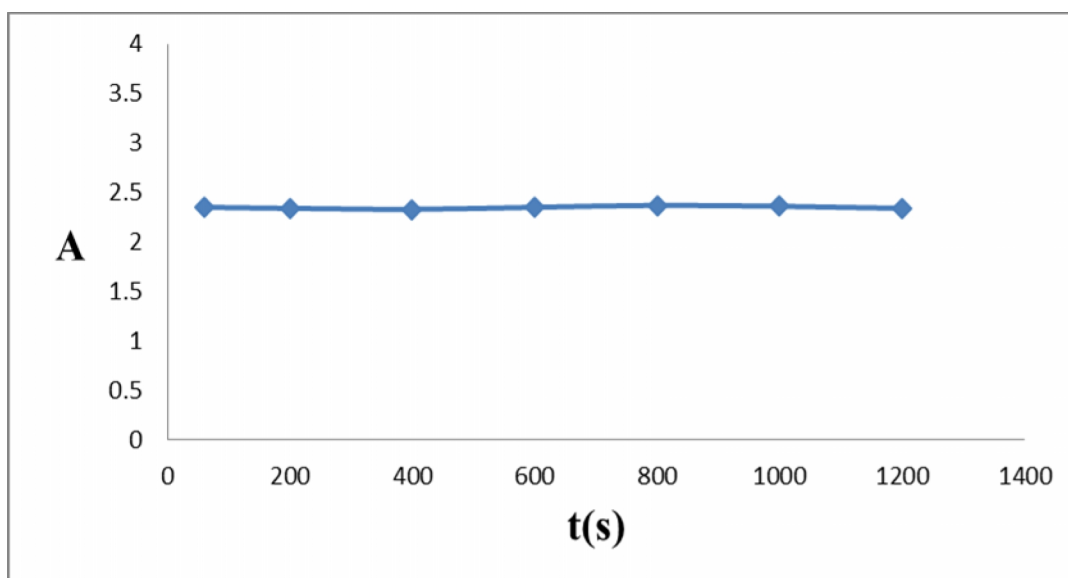


شکل (۳-۲): طیف جذبی محلول کمپلکس مس با لیگاند 2-HAP، شرایط: حلال اتانول، غلظت مس ($5/0 \mu\text{g mL}^{-1}$)، غلظت لیگاند $0/0001$ مولار، بافری شده با بافر فسفاتی در $\text{pH} = 5/0$.



شکل (۳-۳): طیف جذبی محلول شاهد، شرایط: حلال اتانول، غلظت لیگاند 2-HAP $0/0001$ مولار، بافری شده با بافر فسفاتی در $\text{pH} = 5/0$.

همچنین به منظور بررسی اثر زمان بر روند تشکیل کمپلکس مس با لیگاند 2-HAP، جذب محلول نمونه در فاصله زمانی ۶۰-۱۲۰۰ ثانیه پس از آغاز واکنش در طول موج ماکزیمم ۲۰۸ نانومتر ثبت شد و نتایج آن در شکل (۳-۴) آورده شده است. نتایج حاصل از شکل (۳-۴) نشان می‌دهد که با افزایش زمان، مقدار جذب کمپلکس تغییر محسوسی نمی‌کند و بنابراین زمان تاثیری بر روی تشکیل کمپلکس ندارد و این بدین معنا است که تشکیل کمپلکس مس با لیگاند 2-HAP سریع است.



شکل (۳-۴): بررسی سینتیک واکنش مس با لیگاند 2-HAP، شرایط: غلظت مس $5/0 (\mu\text{g mL}^{-1})$ ، غلظت لیگاند 2-HAP $0/0001$ مولار، بافری شده با بافر فسفاتی در $\text{pH} = 5/0$ ، طول موج ۲۰۸ نانومتر.

۳-۲-۵- روش کار در بهینه‌سازی متغیرهای موثر در اندازه‌گیری مس

برای میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد نمونه‌های حاوی مس بدین صورت عمل شد:

ابتدا $20/0$ میلی‌لیتر محلول مس (II) با غلظت $0/020$ میکروگرم بر میلی‌لیتر، حجم مشخصی از محلول لیگاند 2-HAP با غلظت $0/010$ مولار و محلول بافر فسفاتی با pH مورد نظر به استوانه مدرج منتقل شد

(استوانه مدرج با حجم ۱۰۰/۰ میلی لیتری به عنوان ظرف استخراج استفاده شد). در مرحله بعد ۲۰/۰ میکرولیتر از حلال استخراج را به آن اضافه کرده و محلول‌های مورد نظر برای مدت زمان مشخصی بر روی همزن با سرعت ۱۰۰۰ rpm قرار داده شد. پس از اتمام عمل استخراج، ظرف استخراج به یخچال منتقل گردید. بعد از مدت زمان کوتاهی قطره آلی منجمد، توسط اسپاتول به ویال منتقل و با ۲۸۰/۰ میکرولیتر اتانول رقیق شد. برای محلول شاهد نیز به طور مشابه عمل شد با این تفاوت که به جای محلول مس (II) حجم مساوی از آب اضافه گردید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و جذب آن مطابق با شرایط ذکر شده در جدول (۳-۲) اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه‌ای ثبت گردید.

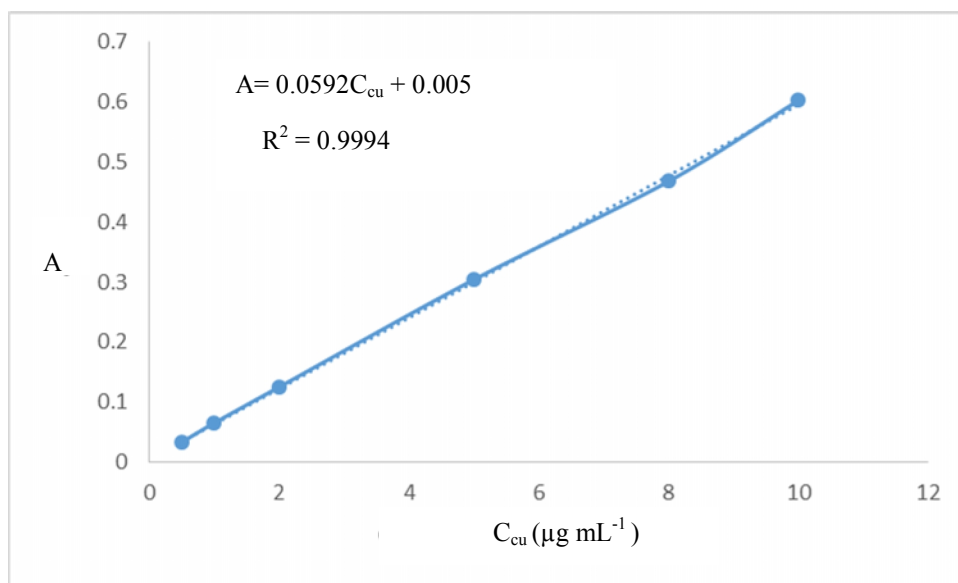
برای بدست آوردن درصد بازیابی نیز به شیوه زیر عمل شد:

ابتدا محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از مس در محدوده غلظتی ۰/۵-۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر با رقیق‌سازی از محلول ۱۰۰۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) تهیه شد. پس از آماده‌سازی، محلول‌ها به یک ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و جذب این محلول‌ها با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. منحنی کالیبراسیون نیز از رسم تغییرات سیگنال آنالیت بر حسب غلظت مس (II) بدست آمد، که نتایج آن در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۵) آمده است. سپس با قرار دادن سیگنال تجزیه‌ای هر نمونه پیش‌تغلیظ شده، در منحنی کالیبراسیون مستقیم، میکروگرم مس بعد از پیش‌تغلیظ به دست آمد و از تقسیم میکروگرم مس بعد از پیش‌تغلیظ به میکروگرم آن در محلول اولیه، درصد بازیابی محاسبه شد.

فصل سوم: بخش تجربی

جدول (۳-۳) : سیگنال‌های مستقیم بدست آمده برای محلول‌های مس (II) با غلظت‌های متفاوت

غلظت مس (میکروگرم بر میلی لیتر)	جذب مس در محیط آبی	جذب مس در محیط اتانول
۰/۵	۰/۰۳۲	۰/۰۳۳
۱	۰/۰۶۳	۰/۰۶۵
۲	۰/۱۲۱	۰/۱۲۵
۵	۰/۳۰۴	۰/۳۰۴
۸	۰/۴۷۱	۰/۴۶۸
۱۰	۰/۶۰۶	۰/۶۰۳



شکل (۳-۵) : منحنی کالیبراسیون مستقیم مس (II)

۳-۲-۶- بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر در اندازه‌گیری مس

به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، پارامترهای مختلف شیمیایی و متغیرهای دستگاهی که بر روی حساسیت موثرند مورد بررسی قرار گرفتند. برای بهینه‌سازی پارامترها از روش

یک متغیر در یک زمان^۱ استفاده شد. در این روش بدین صورت عمل می‌شود که تمام متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و متغیری که باید بهینه شود تغییر داده می‌شود تا بهترین مقدار بهینه برای 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- نوع حلال استخراج کننده

۶- حجم حلال استخراج کننده

۷- نوع حلال رقیق کننده

۸- زمان استخراج

۹- قدرت یونی

۱۰- حجم نمونه آبی

۳-۲-۶-۱- بررسی اثر pH فاز آبی بر میزان استخراج

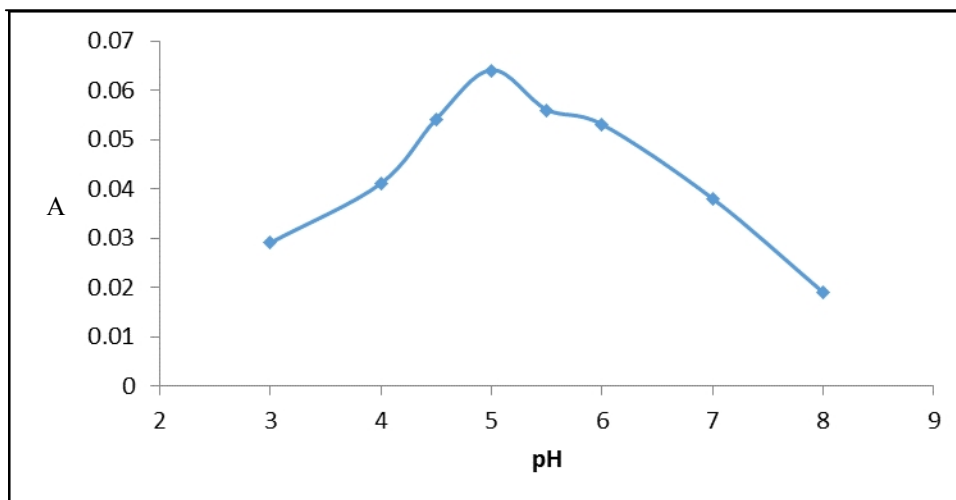
جداسازی و استخراج یون‌های فلزی به وسیله میکرواستخراج فاز مایع در محل نیازمند تشکیل یک کمپلکس با آب‌گریزی مناسب می‌باشد. این کمپلکس باید تمایل زیادی به حلال استخراج کننده داشته باشد تا بتوان آن را به درون حجم کوچکی از فاز آلی استخراج کرد. pH نقش مهمی در تشکیل کمپلکس کاتیون‌های فلزی و پایداری آن‌ها ایفا می‌کند.

1- One at a time

اثر pH فاز آبی بر روی تشکیل کمپلکس و سیگنال تجزیه‌ای محلول مس، در محدوده ۸/۰ - ۳/۰ pH مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی روش کار به صورت زیر بود:

۲۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مس (II)، ۲۰۰/۰ میکرولیتر محلول لیگاند 2-HAP با غلظت ۰/۰۱۰ مولار و ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر فسفاتی در محدوده ۸/۰ - ۳/۰ pH به یک استوانه مدرج منتقل گردید. برای انجام استخراج ۲۰/۰ میکرولیتر از حلال استخراج ۱- آندکانول به محتوی استوانه مدرج اضافه و به مدت زمان ۲۰ دقیقه روی همزن با سرعت ۱۰۰۰ rpm قرار داده شد. سپس ظرف نمونه در یخچال گذاشته شد و بعد از مدت زمان کوتاهی قطره آلی منجمد با اسپاتول برداشته شد و با اتانول تا حجم ۳۰۰/۰ میکرولیتر رقیق گردید. سپس جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد، با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۴) و در شکل (۳-۶) آورده شده است. همانطور که در شکل (۳-۶) مشاهده می‌شود بیشترین سیگنال در pH= ۵/۰ بدست آمد. در pH های پائین احتمالاً بدلیل پروتونه‌شدن نقاط کئوردینه دهنده لیگاند، میزان تشکیل کمپلکس در فاز آبی کاهش می‌یابد که باعث کاهش غلظت این کمپلکس در فاز آلی نیز خواهد شد. در pH های بالاتر، کاهش سیگنال احتمالاً به دلیل تشکیل مس (II) هیدروکسید و کاهش میزان تشکیل کمپلکس به حلال آلی می‌باشد. بنابراین در بررسی‌های بعدی pH= ۵/۰ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۴): نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر میزان استخراج مس		
pH	جذب مس	راندمان استخراج (%)
۳/۰	۰/۰۲۹	۳۵
۴/۰	۰/۰۴۱	۴۹
۴/۵	۰/۰۵۴	۶۴
۵/۰	۰/۰۶۴	۷۶
۵/۵	۰/۰۵۶	۶۶
۶/۰	۰/۰۵۳	۶۳
۷/۰	۰/۰۳۸	۴۵
۸/۰	۰/۰۱۹	۲۳



شکل (۳-۶): نمودار تاثیر pH فاز آبی بر میزان استخراج

شرایط آزمایش: غلظت مس ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ۰/۰۲۰، غلظت لیگاند (mM) ۰/۰۹۰، حجم محلول نمونه ۲۰/۰ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (۱- آندکانول) ۲۰/۰ میکرولیتر، زمان استخراج ۲۰/۰ دقیقه، حجم حلال رقیق کننده (اتانول) ۲۸۰/۰ میکرولیتر.

۳-۲-۶-۲- بررسی اثر نوع بافر

پس از بررسی اثر pH، با توجه به pH بهینه، برای دستیابی به حساسیت بیشتر، نوع بافر شامل بافرهای فسفاتی، استاتی و سیتراتی مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی روش کار به شیوه زیر بود:

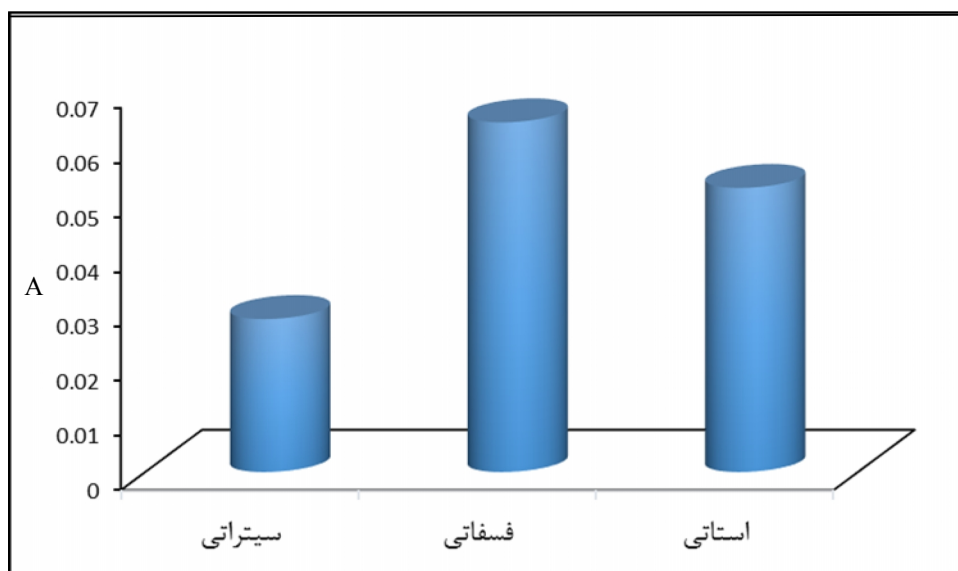
۲۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II)، ۲۰۰/۰ میکرولیتر از محلول لیگاند 2-HAP با غلظت ۰/۰۱۰ مولار به یک استوانه مدرج به عنوان ظرف استخراج منتقل گردید و هر بار ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر از نوع فسفاتی، استاتی و سیتراتی با pH= ۵/۰ به آن اضافه شد. محلول شاهد هم مانند محلول نمونه تهیه گردید، با این تفاوت که مس به آن افزوده نشد. عمل استخراج روی محلول شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در قسمت (۳-۲-۶-۱) انجام شد و سپس قطره آلی منجمد با اتانول تا حجم ۳۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد.

با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای جذب محلول شاهد و نمونه اندازه‌گیری شده و اختلاف جذب آنها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۵) و در شکل (۳-۷) آورده شده است.

مطابق شکل (۳-۷) بیشترین سیگنال تجزیه‌ای در حضور بافر فسفاتی و کمترین سیگنال تجزیه‌ای در حضور بافر سیتراتی مشاهده می‌شود. علت کاهش سیگنال در حضور بافر سیتراتی را احتمالاً می‌توان به رقابت یونهای سیترات و لیگاند برای تشکیل کمپلکس با مس (II) نسبت داد که موجب کاهش تشکیل کمپلکس لیگاند 2-HAP و مس (II) و کاهش سیگنال می‌شود. در مورد بافر استاتی وجود ناخالصی یون مس در استیک‌اسید به کار برده شده (کد مرک ۱۰۰۰۶۳ شامل ناخالصی‌های فلزی مختلف از جمله مس به میزان ۰/۰۲ درصد) باعث بزرگ‌شدن سیگنال شاهد شده است. بنابراین بافر فسفاتی به عنوان بافر بهینه در بررسی‌های بعدی در نظر گرفته شد.

فصل سوم: بخش تجربی

جدول (۳-۵): نتایج حاصل از بررسی نوع بافر بر میزان استخراج مس				
نوع بافر	جذب شاهد	جذب نمونه	جذب مس	راندمان استخراج (%)
استاتی	۰/۰۱۹	۰/۰۷۱	۰/۰۵۲	۶۲
فسفاتی	۰/۰۱۲	۰/۰۷۶	۰/۰۶۴	۷۶
سیتراتی	۰/۰۰۹	۰/۰۳۷	۰/۰۲۸	۳۳



شکل (۳-۷): نمودار تاثیر نوع بافر بر میزان استخراج

شرایط آزمایش: غلظت مس ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ۰/۰۲۰، غلظت لیگاند (mM) ۰/۰۹۰، حجم محلول نمونه ۲۰/۰ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (۱- آندکانول) ۲۰/۰ میکرولیتر، زمان استخراج ۲۰/۰ دقیقه، حجم حلال رقیق کننده (اتانول) ۲۸۰/۰ میکرولیتر.

۳-۲-۳-۶-۳- بررسی اثر حجم بافر

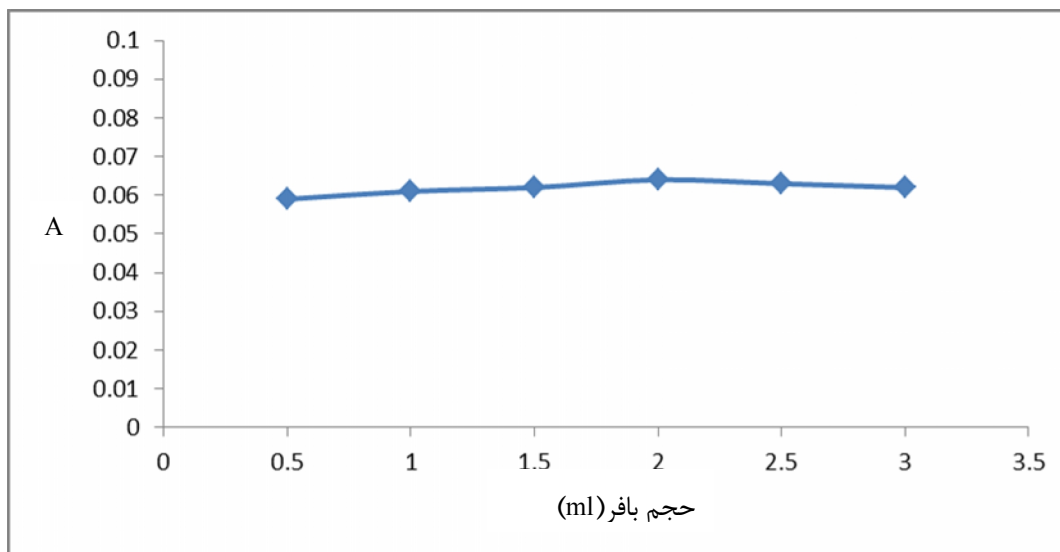
در این قسمت بعد از بررسی نوع بافر، اثر حجم بافر فسفاتی با $\text{pH} = 5.0$ در محدوده ۳/۰-۵/۰

میلی لیتر از بافر مورد بررسی قرار گرفت. روش کار در این بررسی به صورت زیر بود:

۲۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II)، ۲۰۰/۰ میکرولیتر از محلول لیگاند 2-HAP با غلظت ۰/۰۱۰ مولار و حجم‌های مختلفی از بافر فسفاتی با pH= ۵/۰ در محدوده ۰/۵۰-۳/۰ میلی لیتر، به ظرف استخراج اضافه و سپس عمل استخراج روی آن همانند روش ارائه شده در قسمت (۳-۲-۶-۱) انجام شد. محلول شاهد نیز مثل محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که مس به آن افزوده نشد. سپس قطره آلی منجمد با اتانول تا ۳۰۰/۰ میکرولیتر رقیق گردید. جذب محلول شاهد و نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری و اختلاف جذب آنها به عنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۶) و در شکل (۳-۸) آورده شده است. همانطور که نتایج نشان می‌دهد سیگنال تجزیه‌ای و راندمان استخراج در محدوده حجمی ۱/۰-۳/۰ میلی لیتری بافر، بیشترین مقدار را دارد. بنابراین حجم ۲/۰ میلی لیتر از بافر فسفاتی با pH= ۵/۰ به عنوان حجم بهینه بافر در بررسی‌های بعدی در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۶): نتایج حاصل از بررسی حجم بافر بر میزان استخراج مس

حجم بافر (میلی لیتر)	جذب مس	راندمان استخراج (%)
۰/۵	۰/۰۵۹	۷۰
۱	۰/۰۶۱	۷۳
۱/۵	۰/۰۶۲	۷۴
۲	۰/۰۶۴	۷۶
۲/۵	۰/۰۶۳	۷۵
۳	۰/۰۶۲	۷۴



شکل (۳-۸) : نمودار تاثیر حجم بافر بر میزان استخراج

شرایط آزمایش: غلظت مس ($0.20 \mu\text{g mL}^{-1}$)، غلظت لیگاند (0.90 mM)، حجم حلال استخراج کننده (۱- آندکانول) ۲۰٪، میکرولیتر، زمان استخراج ۲۰٪ دقیقه، حجم حلال رقیق کننده (اتانول) ۲۸۰٪ میکرولیتر.

۳-۲-۶-۴- بررسی اثر غلظت لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم

تاثیر غلظت لیگاند ۲- هیدروکسی استوفنون اکسیم بر میزان استخراج در محدوده غلظتی

۰/۱۸۰-۰/۴۵ میلی مولار، مورد بررسی قرار گرفت. روش کار در این بررسی به صورت زیر بود:

۲۰٪ میلی لیتر از محلول ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر از مس (II)، ۲۰٪ میکرولیتر از لیگاند 2-HAP با

غلظت‌های متفاوت در محدوده ۰/۱۸۰-۰/۴۵ میلی مولار و نیز ۲/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با pH= ۵/۰ به داخل

استوانه مدرج منتقل گردید. محلول شاهد هم مانند محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که مس به آن افزوده

نشد. عمل استخراج روی محلول‌های شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در قسمت (۳-۲-۶-۱) انجام شد.

سپس قطره آلی منجمد با اتانول تا ۳۰٪ میکرولیتر رقیق گردید و با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای

جذب محلول شاهد و نمونه اندازه‌گیری شده و اختلاف جذب آنها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای مس در نظر گرفته

شد که نتایج آن در جدول (۳-۷) و در شکل (۳-۹) آورده شده است. همانطور که نتایج نشان می‌دهد با افزایش

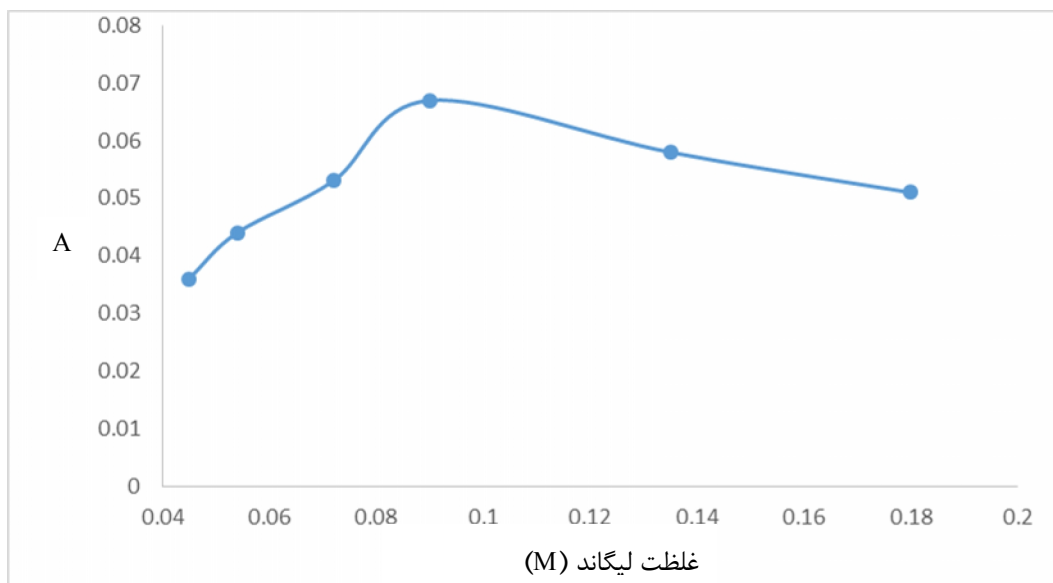
غلظت لیگاند تا ۰/۹۰ میلی مولار سیگنال تجزیه‌ای و راندمان استخراج به تدریج افزایش یافته و در غلظت‌های

فصل سوم: بخش تجربی

بالاتر از آن کاهش می‌یابد. افزایش درصد بازیابی تا غلظت ۰/۰۹۰ میلی‌مولار لیگاند می‌تواند مربوط به افزایش میزان تشکیل کمپلکس در فاز آبی و در نتیجه باعث افزایش غلظت کمپلکس در فاز آلی باشد. در غلظت‌های بالاتر از ۰/۰۹۰ میلی‌مولار احتمالاً لیگاند اضافی با کمپلکس تشکیل شده جهت استخراج به درون حلال آلی رقابت نموده و لذا ممکن است مقداری لیگاند جایگزین کمپلکس در حلال آلی شده و باعث کاهش سیگنال تجزیه‌ای گردد. بنابراین برای بررسی‌های بعدی غلظت ۰/۰۹۰ میلی‌مولار لیگاند به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد.

جدول (۷-۳) : نتایج حاصل از بررسی غلظت لیگاند بر میزان استخراج مس

غلظت لیگاند (میلی‌مولار)	جذب مس	راندمان استخراج (%)
۰/۰۴۵	۰/۰۳۶	۴۳
۰/۰۵۴	۰/۰۴۴	۵۲
۰/۰۷۲	۰/۰۵۳	۶۳
۰/۰۹۰	۰/۰۶۷	۸۰
۰/۱۳۵	۰/۰۵۸	۶۹
۰/۱۸۰	۰/۰۵۱	۶۱



شکل (۳-۹): نمودار تاثیر حجم بافر بر میزان استخراج

شرایط آزمایش: غلظت مس ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ۰/۰۲۰، حجم محلول نمونه ۲۰/۰ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (۱- آندکانول) ۲۰/۰ میکرولیتر، زمان استخراج ۲۰/۰ دقیقه، حجم حلال رقیق کننده (اتانول) ۲۸۰/۰ میکرولیتر.

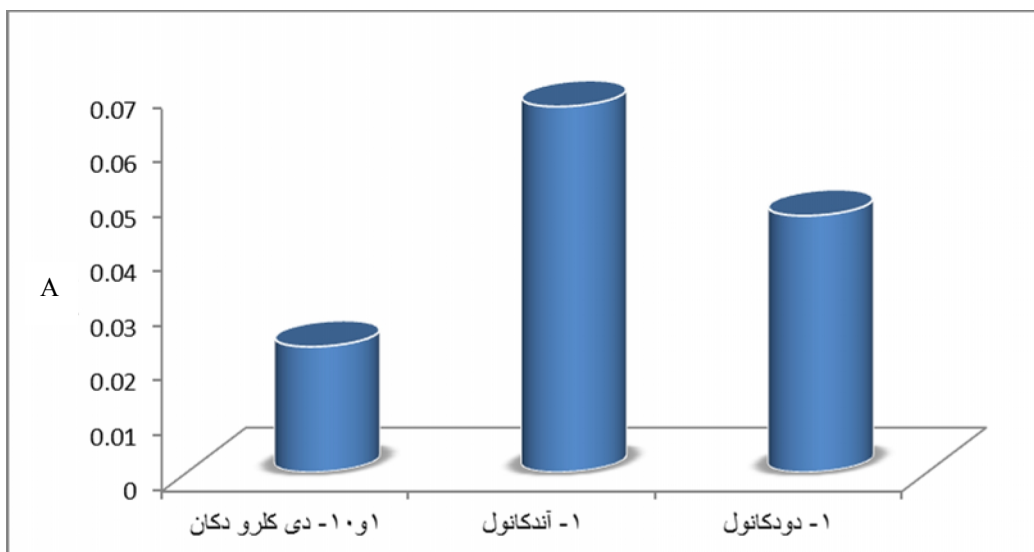
۳-۲-۶-۵- بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده

انتخاب مناسبترین حلال استخراج، اهمیت اساسی برای دستیابی به گزینش پذیری خوب ترکیبات استخراج شونده دارد. حلال استخراج بایستی با آب غیر قابل امتزاج باشد و توانایی انحلال نمونه‌ها در این حلال نیز بیشتر از فاز دهنده (فاز آبی) باشد و نیز قابلیت استخراج آنها را داشته باشد تا کارایی استخراج بیشتر شود. حلال‌های استخراج در روش میکرواستخراج قطره آلی شناور جامد شده علاوه بر اینکه بایستی شرایط فوق را داشته باشند، لازم است شرایط موجود در بخش (۲-۵) نیز در آنها صدق کند.

در بررسی اثر نوع حلال استخراج، حلال‌های ۱۰-۱ دی کلرودکان، ۱- آندکانول و ۱- دودکانول مورد بررسی قرار گرفتند. در این بررسی، ۲۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر از مس (II)، ۲۰۰/۰ میکرولیتر از محلول لیگاند 2-HAP با غلظت ۰/۰۱۰ مولار و نیز ۲/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH} = 5/0$ به داخل

استوانه مدرج منتقل گردید. محلول شاهد هم مانند محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که مس به آن افزوده نشد. عمل استخراج روی محلول‌های شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در قسمت (۳-۲-۶-۱) انجام شد با این تفاوت که در هر مورد از حلال‌های استخراج متفاوتی که در بالا ذکر شده است، استفاده گردید. سپس جذب محلول نمونه و شاهد در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد و اختلاف جذب آنها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای مس در نظر گرفته شد که نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در حضور حلال ۱- آندکانول بیشترین میزان جذب و راندمان استخراج حاصل می‌شود. با توجه به اینکه ساختار کمپلکس تشکیل شده بین مس (II) و 2-HAP دارای گروه‌های قطبی می‌باشد و اینکه حلال ۱ و ۱۰- دی‌کلرودکان غیرقطبی‌تر از دو حلال دیگر است، لذا سیگنال حاصله در این حلال از بقیه کمتر است. قابل ذکر است که تشکیل قطره جامد زمانی که از ۱- آندکانول استفاده می‌شود بهتر از حالتی است که از ۱- دودکانول به عنوان حلال استخراج استفاده می‌شود و به همین دلیل سیگنال تجزیه‌ای در حضور حلال ۱- آندکانول بهتر از ۱- دودکانول می‌باشد. بنابراین در بررسی‌های بعدی از حلال ۱- آندکانول به عنوان حلال استخراج استفاده گردید.

جدول (۳-۸) : نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال استخراج‌کننده		
راندمان استخراج (%)	جذب مس	نوع حلال استخراج‌کننده
۳۱	۰/۰۲۶	۱ و ۱۰- دی‌کلرودکان
۸۰	۰/۰۶۷	۱- آندکانول
۶۳	۰/۰۵۳	۱- دودکانول



شکل (۳-۱۰): نمودار تاثیر نوع حلال استخراج بر میزان استخراج

شرایط آزمایش: غلظت مس ($0.20 \mu\text{g mL}^{-1}$)، غلظت لیگاند (0.90 mM)، حجم محلول نمونه $20/0$ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده $20/0$ میکرو لیتر، زمان استخراج $20/0$ دقیقه، حجم حلال رقیق کننده (اتانول) $280/0$ میکرو لیتر.

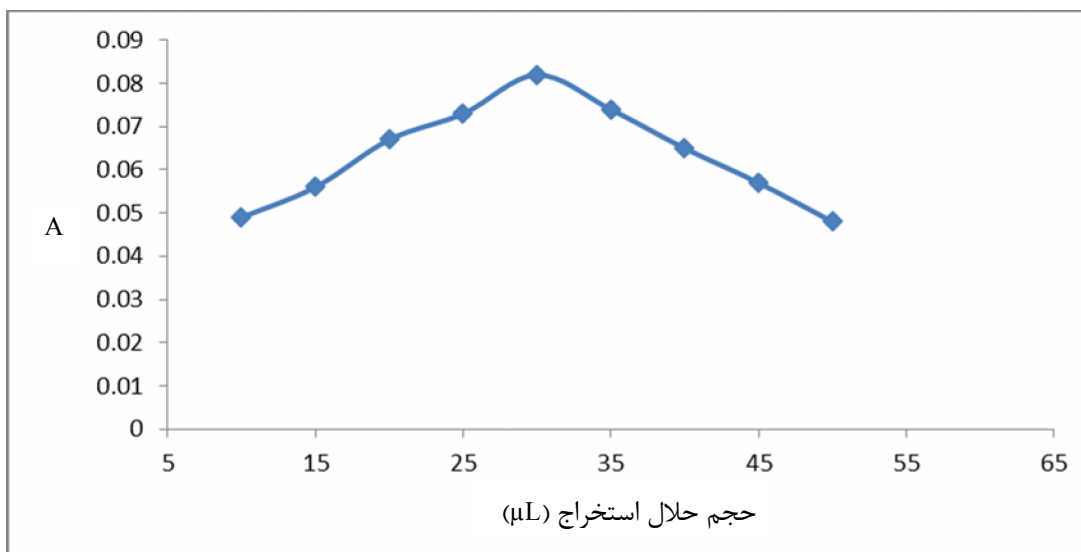
۳-۲-۶-۶- بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده

پس از انتخاب ۱- آندکانول به عنوان حلال استخراج کننده، اثر حجم آن در محدوده $50/0 - 10/0$ میکرو لیتر بر سیگنال تجزیه ای مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی، $20/0$ میلی لیتر محلول $0.20 \mu\text{g mL}^{-1}$ میکروگرم بر میلی لیتر از مس (II)، $200/0$ میکرو لیتر از لیگاند 2-HAP با غلظت 0.10 M مولار و نیز $2/0$ میلی لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH} = 5/0$ به داخل استوانه مدرج به عنوان ظرف استخراج منتقل گردید. برای انجام استخراج، حجم های مختلف از حلال استخراج به محتوی استوانه مدرج اضافه گردید و برای مدت زمان مشخصی روی همزن با سرعت 1000 rpm قرار داده شد. سپس عمل استخراج بر روی محلول های شاهد و نمونه مطابق با روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۶-۱) صورت گرفت و در نهایت جذب محلول های شاهد و نمونه با دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد و اختلاف جذب آنها به عنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۹) و در شکل (۳-۱۱) آورده شده است. در حجم های پائین از حلال استخراج، تمام آنالیت موجود در فاز آبی به دلیل اشباع شدن حلال استخراج بازیابی نمی شود لذا با افزایش حجم حلال استخراج

فصل سوم: بخش تجربی

تا ۳۰/۰ میکرولیتر جذب مس و نیز راندمان استخراج افزایش می‌یابد. از طرفی در حجم‌های بالاتر از ۳۰/۰ میکرولیتر از حلال استخراج به دلیل افزایش سیگنال شاهد، سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. بنابراین با توجه به اینکه بیشترین سیگنال تجزیه‌ای در حجم ۳۰ میکرولیتر از ۱- آندکانول به دست آمد، حجم بهینه حلال استخراج برای بررسی‌های بعدی ۳۰ میکرولیتر انتخاب شد.

جدول (۳-۹): نتایج حاصل از بررسی اثر حجم حلال استخراج‌کننده		
راندمان استخراج (%)	جذب مس	حجم حلال استخراج (میکرولیتر)
۵۸	۰/۰۴۹	۱۰/۰
۶۷	۰/۰۵۶	۱۵/۰
۸۰	۰/۰۶۷	۲۰/۰
۸۷	۰/۰۷۳	۲۵/۰
۹۸	۰/۰۸۲	۳۰/۰
۸۸	۰/۰۷۴	۳۵/۰
۷۷	۰/۰۶۵	۴۰/۰
۶۸	۰/۰۵۷	۴۵/۰
۵۷	۰/۰۴۸	۵۰/۰



شکل (۳-۱۱): نمودار تاثیر حجم حلال استخراج بر میزان استخراج
 شرایط آزمایش: غلظت مس ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ۰/۰۲۰، غلظت لیگاند (mM) ۰/۰۹۰، حجم محلول نمونه ۲۰/۰ میلی لیتر، حلال استخراج کننده (۱- آندکانول)، زمان استخراج ۲۰/۰ دقیقه، حلال رقیق کننده (اتانول).

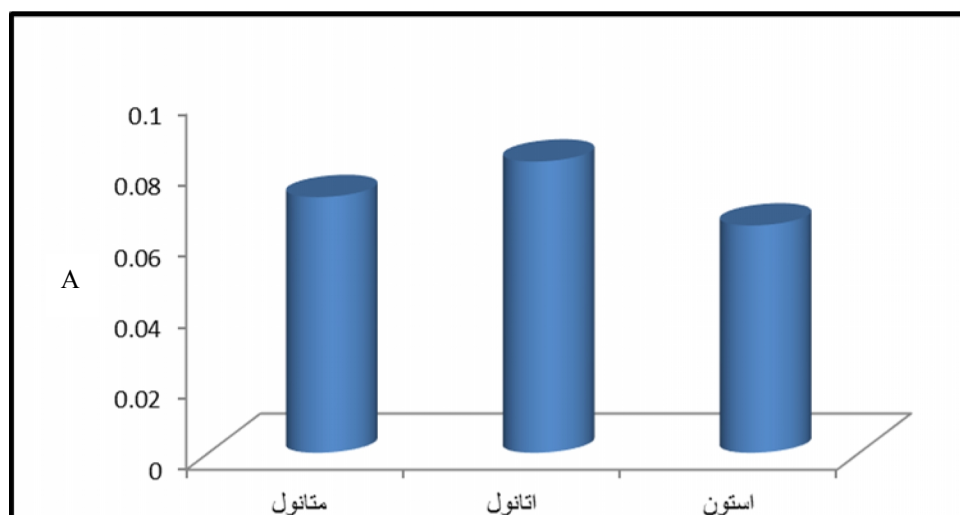
۳-۲-۶-۷- بررسی اثر نوع حلال رقیق کننده

پس از بررسی حجم حلال استخراج کننده، نوع حلال رقیق کننده مورد بررسی قرار گرفت. برای انتخاب نوع حلال رقیق کننده بدین صورت عمل شد که در یک استوانه مدرج به میزان ۲۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II)، ۲۰۰/۰ میکرولیتر لیگاند 2-HAP با غلظت ۰/۰۱۰ مولار و ۲/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH} = 5/0$ ریخته شد. سپس برای انجام استخراج ۳۰/۰ میکرولیتر از حلال استخراج ۱- آندکانول به محتوی استوانه مدرج اضافه کرده و به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن با سرعت ۱۰۰۰ rpm قرار داده شد. بعد از اتمام عمل استخراج، ظرف استخراج در یخچال گذاشته شد و بعد از طی مدتی قطره آلی منجمد با اسپاتول برداشته شد و با ۲۷۰/۰ میکرولیتر از هر یک از حلال های رقیق کننده اتانول، متانول و استون رقیق گردید. سیگنال مربوط به محلول های شاهد نیز همانند شرایط فوق در غیاب یون مس به دست آمد و سیگنال تجزیه ای از تفاوت سیگنال محلول نمونه و شاهد حاصل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. بررسی نتایج نشان می دهد که متانول و اتانول دارای جذب مس بالاتری نسبت به

فصل سوم: بخش تجربی

استون بوده و از طرفی به دلیل سیگنال شاهد بیشتر در متانول، جذب مس کمتر بوده است. بنابراین حلال اتانول به دلیل سیگنال شاهد کمتر و راندمان استخراج بالاتر به عنوان حلال رقیق کننده در بررسی های بعدی انتخاب گردید.

جدول (۳-۱۰) : نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال رقیق کننده				
نوع حلال رقیق کننده	جذب شاهد	جذب نمونه	جذب مس	راندمان استخراج (%)
اتانول	۰/۰۱۲	۰/۰۹۴	۰/۰۸۲	۹۸
متانول	۰/۰۲۴	۰/۱۰۲	۰/۰۷۸	۹۳
استون	۰/۰۳۰	۰/۰۹۶	۰/۰۶۶	۷۹



شکل (۳-۱۲) : نمودار تاثیر نوع حلال رقیق کننده بر میزان استخراج
شرایط آزمایش: غلظت مس ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ۰/۰۲۰، غلظت لیگاند (mM) ۰/۰۹۰، حجم محلول نمونه ۲۰/۰ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (۱- آندکانول) ۳۰/۰ میکرولیتر، زمان استخراج ۲۰/۰ دقیقه، حجم حلال رقیق کننده ۲۷۰/۰ میکرولیتر.

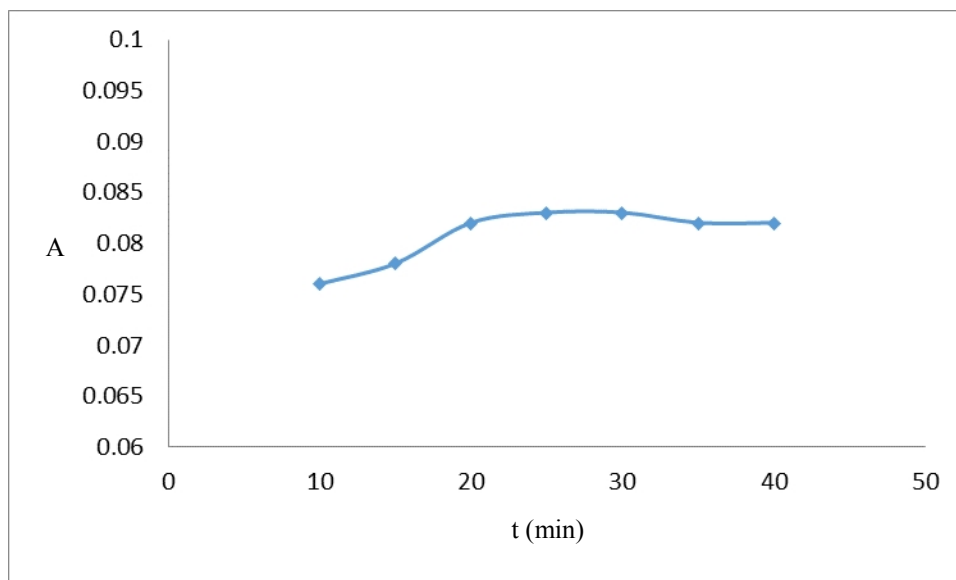
۳-۲-۶-۸- بررسی اثر زمان استخراج

پس از بررسی نوع حلال رقیق کننده، زمان استخراج که یکی از پارامترهای مهم در اکثر روش‌های استخراج است مورد بررسی قرار گرفت. مقدار آنالیت استخراج شده در یک زمان معین بستگی به انتقال جرم آنالیت از فاز آبی به فاز آلی دارد. برای افزایش تکرارپذیری استخراج به انتخاب زمان استخراج مناسب، که در طی آن تعادل بین فاز آبی و آلی برقرار شده است لازم است. در این روش زمان استخراج به عنوان فاصله زمانی تزریق حلال استخراج تا زمانی که نمونه در یخچال گذاشته می‌شود در نظر گرفته شد. بر این اساس استخراج مس در یک سری محلول در زمان‌های ۱۰ تا ۴۰ دقیقه و با ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها در مقادیر بهینه مورد بررسی قرار گرفت. عمل استخراج بر روی محلول‌های شاهد و نمونه مطابق با روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۶-۱) در مقادیر بهینه پارامترها صورت گرفت. سپس جذب محلول‌های شاهد و نمونه با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است.

زمان استخراج یکی از عوامل مهم در روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد می‌باشد که روی راندمان استخراج، دقت، حساسیت و تکرارپذیری داده‌ها تاثیر می‌گذارد. انتخاب زمان استخراج مناسب می‌تواند تضمینی برای تعادل بین فاز آبی و آلی باشد تا حداکثر میزان استخراج از آنالیت حاصل شود [۴۱]. با افزایش زمان استخراج تا ۲۰ دقیقه راندمان استخراج به مقدار کمی افزایش یافت ولی در زمان‌های بیشتر از ۲۰ دقیقه راندمان استخراج تقریباً ثابت بود. بنابراین در بررسی‌های بعدی زمان استخراج ۲۰ دقیقه، به عنوان زمان استخراج بهینه انتخاب گردید.

جدول (۳-۱۱): نتایج حاصل از بررسی اثر زمان استخراج

درصد بازیابی	جذب مس	زمان استخراج (دقیقه)
۹۱	۰/۰۷۶	۱۰
۹۳	۰/۰۷۸	۱۵
۹۸	۰/۰۸۲	۲۰
۹۹	۰/۰۸۳	۲۵
۹۹	۰/۰۸۳	۳۰
۹۸	۰/۰۸۲	۳۵
۹۸	۰/۰۸۲	۴۰



شکل (۳-۱۳): نمودار تاثیر زمان استخراج بر میزان استخراج

شرایط آزمایش: غلظت مس ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ۰/۰۲۰، غلظت لیگاند (mM) ۰/۰۹۰، حجم محلول نمونه ۲۰/۰ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (۱- آندکانول) ۳۰/۰ میکرو لیتر، حجم حلال رقیق کننده (اتانول) ۲۷۰/۰ میکرو لیتر.

۳-۲-۶-۹- بررسی اثر قدرت یونی

تأثیر قدرت یونی بر حساسیت و جذب محلول پیش‌تغلیظ شده با استفاده از پتاسیم نترات در گستره غلظتی ۰/۵۰-۰/۰ مولار (برای تثبیت قدرت یونی) مورد بررسی قرار گرفت. روش کار در این بررسی به شیوه زیر بود:

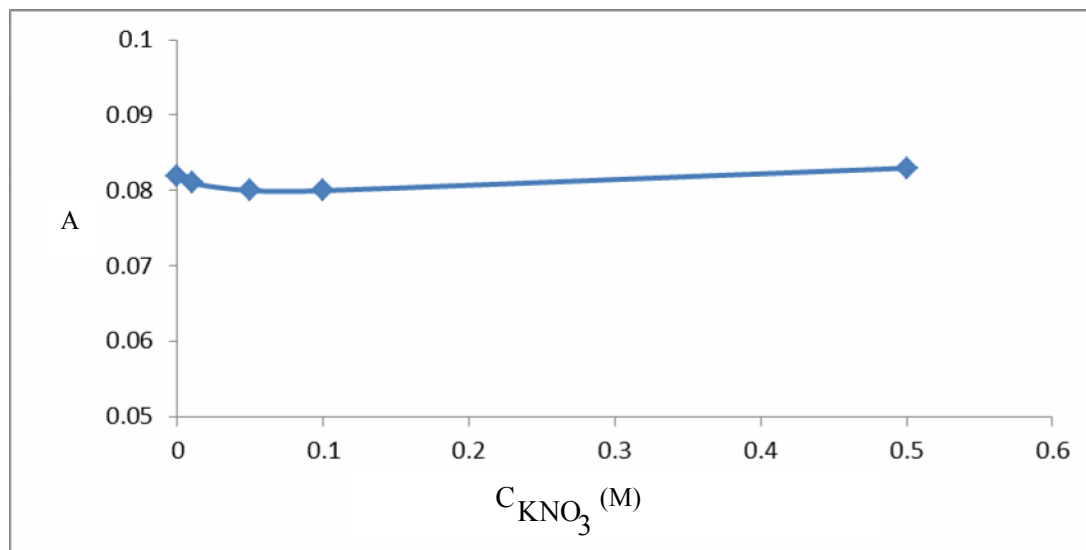
۲۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مس (II)، ۲۰۰/۰ میکرولیتر محلول لیگاند 2-HAP با غلظت ۰/۰۱۰ مولار و ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر فسفاتی pH= ۵/۰ و مقادیر مختلفی از نمک پتاسیم نترات برای ایجاد غلظت‌های ۰/۵۰-۰ مولار، به استوانه مدرج منتقل گردید. برای انجام استخراج ۳۰/۰ میکرولیتر از حلال استخراج ۱- آندکانول به محتوی استوانه مدرج اضافه شد. ظرف استخراج به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن با سرعت ۱۰۰۰ rpm قرار داده شد و پس از اتمام عمل استخراج به یخچال منتقل گردید. بعد از طی مدتی قطره آلی جامد شده توسط اسپاتول به ویال منتقل گردید و با اتانول تا حجم ۳۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. سپس جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد نیز مانند محلول نمونه اندازه‌گیری شد، با این تفاوت که به آن مس (II) و نمک پتاسیم نترات افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۱۲) و در شکل (۳-۱۴) آورده شده است.

نتایج نشان می‌دهد که قدرت یونی تأثیری بر میزان جذب اتمی مس و راندمان استخراج آن بعد از پیش‌تغلیظ با روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد ندارد. تأثیر قدرت یونی بر راندمان استخراج را می‌توان تحت تأثیر دو نیروی مختلف بررسی کرد. در حالت اول با افزایش نمک پدیده Salting-out اتفاق می‌افتد. به این ترتیب که نمک با کاهش حلالیت آنالیت در فاز آبی سبب افزایش توزیع آن به درون فاز آلی می‌شود و در حالت دوم با افزایش قدرت یونی تعادل تشکیل کمپلکس به سمت چپ جا به جا می‌شود که این

امر سبب کاهش غلظت کمپلکس در فاز آبی شده و در نتیجه استخراج کمپلکس به درون فاز آلی را کاهش می‌دهد. اثر همزمان این دو نیرو در دو جهت مخالف با عدم تاثیر قدرت یونی بر میزان جذب مس آشکار می‌شود.

جدول (۳-۱۲) : نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی

غلظت پتاسیم نیترات (مولار)	جذب مس	راندمان استخراج (%)
۰/۰۰	۰/۰۸۲	۹۸
۰/۰۱	۰/۰۸۱	۹۶
۰/۰۵	۰/۰۸۰	۹۵
۰/۱۰	۰/۰۸۰	۹۵
۰/۵۰	۰/۰۸۳	۹۹



شکل (۳-۱۴) : نمودار تاثیر قدرت یونی بر میزان استخراج

شرایط آزمایش: غلظت مس ($0.20 \mu\text{g mL}^{-1}$)، غلظت لیگاند (0.90 mM)، حجم محلول نمونه $20/0$ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده ($1 - \text{آندکانول}$) $30/0$ میکرولیتر، زمان استخراج $20/0$ دقیقه، حجم حلال رقیق کننده (اتانول) $270/0$ میکرولیتر.

۳-۲-۶-۱۰- بررسی اثر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج

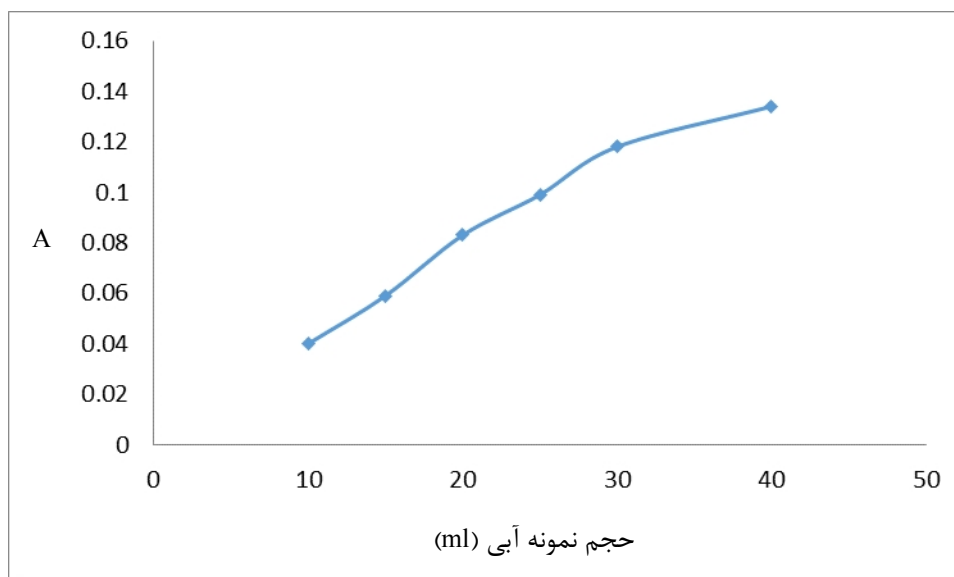
یکی دیگر از پارامترهای مهمی که بر روی درصد بازیابی تاثیر قابل توجهی دارد، حجم فاز آبی است که در محدوده ۴۰/۰-۱۰/۰ میلی لیتر به دو صورت بررسی شد.

در بررسی اول به گونه‌ای عمل شد که مقدار میکروگرم مس در محلول‌ها متغیر باشد. برای این منظور محلول‌هایی از نمونه با حجم‌هایی در ناحیه ۴۰/۰-۱۰/۰ میلی لیتر از محلول مس (II) حاوی ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲۰۰/۰ میکرولیتر لیگاند 2-HAP با غلظت ۰/۱۰ مولار به همراه محلول بافر فسفاتی با pH=۵/۰ به استوانه مدرج منتقل شد. برای انجام استخراج ۳۰/۰ میکرولیتر از حلال استخراج ۱- آندکانول به محتوی استوانه مدرج اضافه شد. ظرف استخراج به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن با سرعت ۱۰۰۰ rpm قرار داده شد و پس از اتمام عمل استخراج به یخچال منتقل گردید. بعد از طی مدتی قطره آلی منجمد توسط اسپاتول به ویال منتقل گردید و با اتانول تا حجم ۳۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. سپس جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد نیز مانند نمونه اندازه‌گیری شد، با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۱۳) و در شکل (۳-۱۵) آورده شده است.

در بررسی دوم به گونه‌ای عمل شد که مقدار میکروگرم مس در محلول‌ها ثابت باشد. برای این منظور محلول‌هایی از نمونه با غلظت‌های متفاوت و حجم‌هایی در محدوده ۴۰/۰-۱۰/۰ میلی لیتر، حاوی ۰/۴۰ میکروگرم مس، ۲۰۰/۰ میکرولیتر از لیگاند 2-HAP با غلظت ۰/۱۰ مولار به همراه ۲/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با pH= ۵/۰ به استوانه مدرج منتقل شد. سپس طبق بررسی اول عمل استخراج روی آن‌ها انجام شد که نتایج آن در جدول (۳-۱۴) و در شکل (۳-۱۶) آورده شده است.

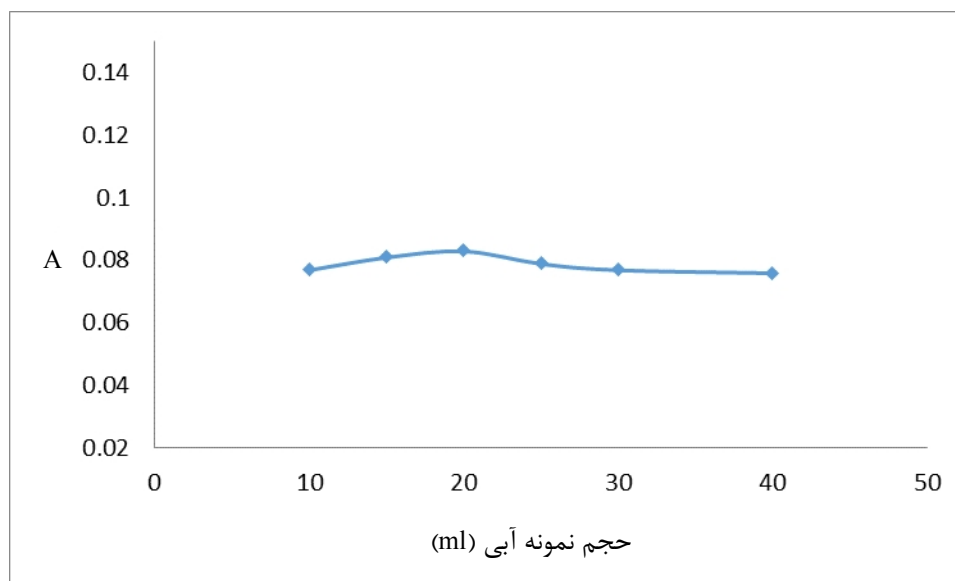
جدول (۳-۱۳): نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی با مقادیر مختلف آنالیت

حجم نمونه آبی (میلی لیتر)	میکروگرم نمونه	جذب مس	راندمان استخراج (%)
۱۰/۰	۰/۲۰	۰/۰۴۰	۹۵
۱۵/۰	۰/۳۰	۰/۰۵۹	۹۴
۲۰/۰	۰/۴۰	۰/۰۸۳	۹۸
۲۵/۰	۰/۵۰	۰/۰۹۹	۹۴
۳۰/۰	۰/۶۰	۰/۱۱۸	۹۴
۴۰/۰	۰/۸۰	۰/۱۳۴	۸۰



شکل (۳-۱۵): نمودار تاثیر حجم نمونه آبی با مقادیر مختلف آنالیت بر میزان استخراج شرایط آزمایش: غلظت مس ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ۰/۲۰، غلظت لیگاند (mM) ۰/۰۹۰، حجم حلال استخراج کننده (۱- آندکانول) ۳۰/۰ میکرولیتر، زمان استخراج ۲۰/۰ دقیقه، حجم حلال رقیق کننده (اتانول) ۲۷۰/۰ میکرولیتر.

جدول (۳-۱۴): نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی با مقادیر ثابت آنالیت			
حجم نمونه آبی (میلی لیتر)	میکروگرم نمونه	جذب مس	راندمان استخراج (%)
۱۰/۰	۰/۴۰	۰/۰۷۷	۹۲
۱۵/۰	۰/۴۰	۰/۰۸۱	۹۶
۲۰/۰	۰/۴۰	۰/۰۸۳	۹۸
۲۵/۰	۰/۴۰	۰/۰۷۹	۹۴
۳۰/۰	۰/۴۰	۰/۰۷۷	۹۲
۴۰/۰	۰/۴۰	۰/۰۷۶	۹۱



شکل (۳-۱۶): نمودار تاثیر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج مس در میکروگرم ثابت شرایط آزمایش: غلظت مس ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ۰/۰۲۰، غلظت لیگاند (mM) ۰/۰۹۰، حجم حلال استخراج کننده (۱- آندکانول) ۳۰/۰ میکرولیتر، زمان استخراج ۲۰/۰ دقیقه، حجم حلال رقیق کننده (اتانول) ۲۷۰/۰ میکرولیتر.

با توجه به نتایج حاصل از این دو بررسی می‌توان گفت که در حالی که از میکروگرم‌های ثابت استفاده می‌شود، با توجه به اینکه سیگنال‌ها و راندمان‌های استخراج در حجم‌های ۱۰/۰ تا ۴۰/۰ میلی‌لیتر تقریباً ثابت

است، در نتیجه حجم اثری بر راندمان استخراج ندارد. اما زمانی که غلظت مس ثابت باشد، در حجم‌های ۱۰/۰ تا ۳۰/۰ به علت اینکه راندمان استخراج ثابت است، می‌توان حجم‌های مختلف نمونه را تغلیظ نمود. در حجم‌های بیش از ۳۰/۰ میلی‌لیتر احتمالاً به علت اشباع شدن قطره آلی، راندمان استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین حجم نمونه آبی ۲۰/۰ میلی‌لیتر با بیشترین درصد بازیابی به عنوان حجم بهینه در بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

۳-۲-۷- شرایط بهینه میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد

با توجه به بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد محلول آبی مس (II)، شرایط بهینه زیر انتخاب و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت که در جدول (۳-۱۵) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۵): شرایط بهینه روش SFO-DME در اندازه گیری مس

۵/۰	pH
فسفاتی	نوع بافر
۲/۰ میلی لیتر	حجم بافر
۰/۰۹۰ میلی مولار	غلظت لیگاند
۱- آندکانول	نوع حلال استخراج کننده
۳۰/۰ میکرو لیتر	حجم حلال استخراج کننده
اتانول	نوع حلال رقیق کننده
۲۰ دقیقه	زمان استخراج
۲۰/۰ میلی لیتر	حجم نمونه آبی

۳-۲-۸- رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ

به منظور رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ، محلول های نمونه با غلظت های متفاوت از مس تهیه شد. به این ترتیب که در یک استوانه مدرج، حجم های معینی از محلول ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس برای ایجاد گستره غلظتی ۱۲۰-۳/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲۰۰/۰ میکرو لیتر محلول لیگاند 2-HAP با غلظت ۰/۰۱۰ مولار و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی با pH= ۵/۰ اضافه شد. محلول شاهد نیز همانند نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن مس اضافه نشد. سپس عمل استخراج تحت شرایط بهینه بر روی این محلول ها انجام شد. پس از

فصل سوم: بخش تجربی

جداسازی، قطره استخراج شناور با ۲۷۰/۰ میکرولیتر اتانول رقیق شد و جذب محلول شاهد و نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری و اختلاف جذب آنها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای ثبت شد.

در مرحله بعد سیگنال تجزیه‌ای بر حسب غلظت اولیه مس در فاز آبی رسم شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۱۶-۳) و شکل (۱۷-۳) نشان داده شده است.

جدول (۱۶-۳): داده‌های مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون پیش‌تغلیظ		
غلظت مس (میکروگرم بر لیتر)	جذب مس	راندمان استخراج (%)
۳/۰	۰/۰۰۹	۷۵
۵/۰	۰/۰۱۷	۸۱
۷/۰	۰/۰۲۵	۸۶
۹/۰	۰/۰۳۲	۸۴
۲۰	۰/۰۸۴	۹۸
۵۰	۰/۱۹۱	۹۰
۷۰	۰/۲۶۸	۹۰
۱۰۰	۰/۳۹۸	۹۳
۱۲۰	۰/۴۷۵	۹۳
۱۳۰	۰/۴۷۲	۸۵
۱۴۰	۰/۴۶۸	۷۸
۱۷۰	۰/۴۵۴	۶۳

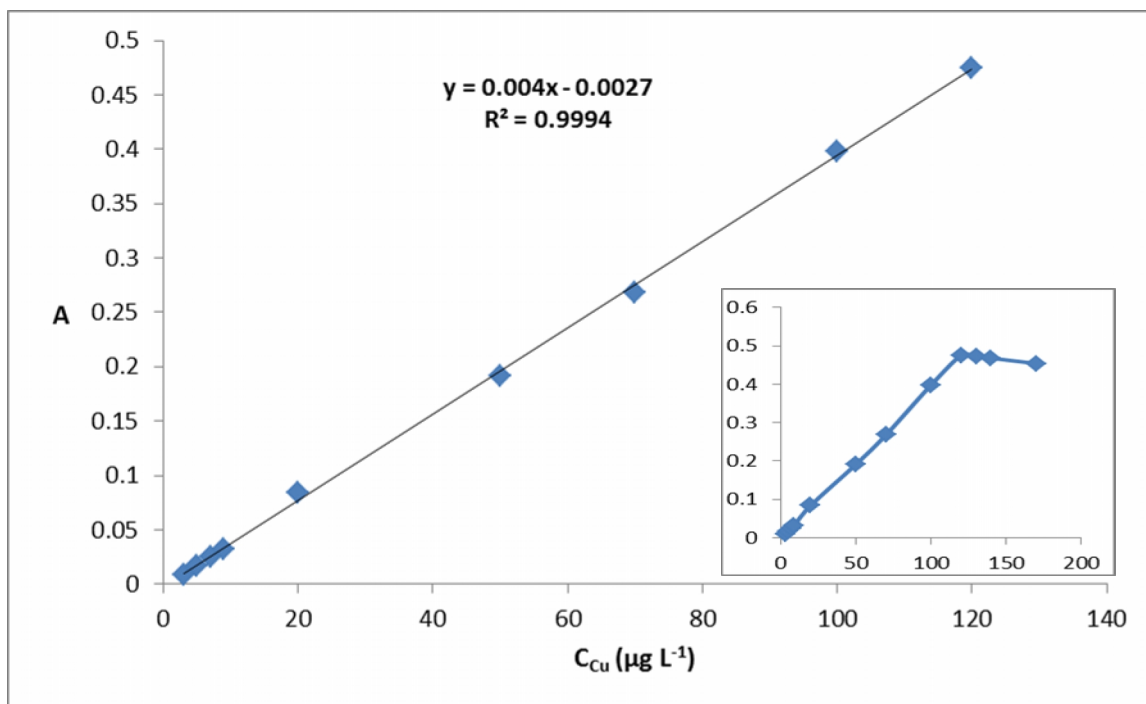
همانطور که مشاهده می‌شود منحنی کالیبراسیون پیش‌تغلیظ دارای دامنه خطی در محدوده ۳/۰-۱۲۰ میکروگرم بر لیتر با ضریب تعیین $R^2 = ۰/۹۹۹۴$ ^۱ می‌باشد.

1- Determination coefficient

معادله بهترین خط برای مقادیر غلظت و سیگنال تجزیه‌ای مربوط به استخراج یون مس به صورت زیر به دست آمد.

$$A = 0.004 C_{Cu} - 0.0027 \quad R^2 = 0.9994$$

که در آن C_{Cu} ، غلظت مس (II) در فاز آبی بر حسب میکروگرم بر لیتر و A ، سیگنال جذب اتمی مس در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر می‌باشند.



شکل (۳-۱۷): منحنی کالیبراسیون پیش‌تغلیظ

۳-۲-۹- بررسی اثر یون‌های مزاحم

برای بررسی قابلیت کاربرد روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد در اندازه‌گیری مس(II) در نمونه‌های حقیقی، اثر مزاحمت‌های احتمالی در پیش‌تغلیظ عنصر مس با استفاده از این روش و اندازه‌گیری آن

توسط دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله مورد استفاده قرار گرفت. روش کار در این بررسی به صورت زیر بود:

ابتدا سیگنال محلول نمونه تحت شرایط بهینه و در غیاب یون‌های مزاحم اندازه‌گیری شد. به این صورت که ۲۰/۰ میلی‌لیتر محلول مس (II) با غلظت ۰/۰۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۲۰۰/۰ میکرولیتر از محلول لیگاند 2-HAP با غلظت ۰/۰۱۰ مولار و نیز ۲/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی با pH= ۵ را به داخل استوانه مدرج منتقل شد. در مرحله بعد عمل استخراج بر روی این محلول‌ها تحت شرایط بهینه انجام گرفت. این عمل ۳ بار تکرار شد و از روی آن میانگین سیگنال‌ها و انحراف استاندارد آنها محاسبه شد. محدوده قابل قبول برای نوسان سیگنال، با توجه به رابطه $\bar{A} \pm 3S_A$ (که در این رابطه \bar{A} میانگین و S_A انحراف استاندارد سیگنال‌های اندازه‌گیری شده است) به دست آمد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت احتمالی هر گونه، یون مورد نظر با نسبت ۱۰۰۰۰ 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 تجزیه‌ای مربوط به آن بدست آمد. اگر سیگنال تجزیه‌ای بدست آمده در حضور گونه مورد نظر در دامنه $\bar{A} \pm 3S_A$ قرار می‌گرفت به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست. در غیر این صورت نسبت وزنی گونه مزاحم آنقدر کاهش داده می‌شد تا سیگنال تجزیه‌ای در دامنه $\bar{A} \pm 3S_A$ قرار گیرد. در بررسی اثر یون‌های مزاحم، اصولاً کاهش سیگنال تجزیه‌ای، ناشی از رقابت سایر یون‌ها در تشکیل کمپلکس یا رسوب با عامل کمپلکس دهنده و یا آنالیت است. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۷) نشان داده شده است.

نسبت وزنی گونه به مس	گونه مورد بررسی
۱۰۰۰۰	$K^+, Li^+, Mg^{2+}, Na^+, Co^{2+}, NO_3^-, F^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}$
۵۰۰۰	$Ca^{2+}, I^-, Br^-, Cl^-, Br^-, HCOO^-, CH_3COO^-$
۱۰۰۰	$Cd^{2+}, SCN^-, ClO_4^-, ClO_3^-$
۵۰۰	$Ni^{2+}, C_2O_4^{2-}, CO_3^{2-}$
۲۰۰	$Ba^{2+}, Hg^{2+}, Cr^{6+}$
۱۰۰	$Mn^{2+}, Ag^+, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}$
۵۰	$Pd^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که یون‌های $Pd^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$ در غلظت ۵۰ برابر وزنی- وزنی نسبت به مس ایجاد مزاحمت می‌کنند.

برای حذف اثر یون Pd^{2+} ابتدا مخلوطی شامل ۲۰٪ میلی لیتر محلول مس (II) با غلظت ۰/۰۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۰/۴۰ میلی لیتر محلول ۵۰۰٪ میکروگرم بر میلی لیتر Pd^{2+} و ۰/۸۰ میلی لیتر محلول SCN^- با غلظت ۵۰۰٪ میکروگرم بر میلی لیتر تهیه و مطابق با روش کار محلول نمونه، آماده‌سازی و عمل استخراج بر روی آن صورت گرفت و جذب اندازه‌گیری شد. به این ترتیب یون Pd^{2+} تا ۵۰۰ برابر رفع مزاحمت شد. همچنین برای حذف اثر یون Al^{3+} ابتدا مخلوطی شامل ۲۰٪ میلی لیتر محلول مس (II) با غلظت ۰/۰۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۰/۴۰ میلی لیتر محلول ۱۰۰۰٪ میکروگرم بر میلی لیتر Al^{3+} و ۰/۸۰ میلی لیتر محلول NaF با غلظت ۵۰۰٪ میکروگرم بر میلی لیتر تهیه و مطابق روش کار محلول نمونه، آماده‌سازی و عمل استخراج بر روی آن صورت گرفت و جذب آن اندازه‌گیری شد. این روش باعث رفع مزاحمت یون Al^{3+} تا ۱۰۰۰ برابر گردید.

برای کمتر شدن ایجاد مزاحمت یون Fe^{3+} بدین صورت عمل شد که ۲۰٪ میلی لیتر محلول مس (II) با غلظت ۰/۰۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۰/۴۰ میلی لیتر محلول ۲۰۰٪ میکروگرم بر میلی لیتر Fe^{3+} و ۰/۸۰ میلی لیتر محلول SCN^- با غلظت ۵۰۰٪ میکروگرم بر میلی لیتر تهیه و مطابق با روش بالا عمل شد. به این ترتیب یون Fe^{3+} تا ۲۰۰ برابر رفع مزاحمت شد.

۳-۳ ارقام شایستگی روش

۳-۳-۱- حد تشخیص

حد تشخیص یک روش، حداقل غلظت یا وزنی از آنالیت است که می تواند با سطح اطمینان مشخص آشکارسازی شود. برای محاسبه حد تشخیص از رابطه (۳-۱) استفاده شد:

$$LOD = \frac{KS_b}{m} \quad (\text{رابطه ۳-۱})$$

S_b = انحراف استاندارد مربوط به پاسخ شاهد^۱

m = شیب منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ

K = ضریب اطمینان

بر طبق استدلال کیزر^۲، مقدار منطقی و قابل قبول برای این ضریب ثابت عدد $K=۳/۰$ است [۵۲].

با ۱۰٪ بار اندازه گیری تکراری روی محلول شاهد (فاقد مس) طبق شرایط بهینه و با قرار دادن مقادیر، در رابطه (۳-۱) مقدار حد تشخیص روش، برابر ۰/۸۰ میکروگرم بر لیتر بدست آمد.

1- Blank

2- Kaiser

۳-۳-۲- دقت و صحت

دقت نشان دهنده میزان تکرارپذیری نتایج است و به صورت درصد انحراف استاندارد نسبی^۱ بیان می شود که تابعی از غلظت نمونه نیز می باشد. درصد انحراف استاندارد نسبی (%RSD) از رابطه زیر محاسبه می شود:

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

$\%RSD =$ درصد انحراف استاندارد نسبی غلظت

$S_c =$ انحراف استاندارد غلظت

$\bar{C} =$ میانگین غلظت

برای بررسی دقت و صحت روش، غلظت‌های متفاوتی از یون مس در محدوده دامنه خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب و در شرایط بهینه، عمل استخراج بر روی آنها انجام گرفت. برای هر یک از غلظت‌های انتخاب شده، ۶ بار اندازه‌گیری تکراری انجام گرفت و با استفاده از سیگنال‌های تجزیه‌ای به دست آمده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون، مقدار مس معادل با هر سیگنال تجزیه‌ای محاسبه شد. همانطور که در جدول (۳-۱۸) نشان داده شده است، مقادیر t و درصد انحراف استاندارد نسبی به ترتیب نشان‌دهنده صحت و دقت خوب روش می باشد. لازم به ذکر است که در سطح اطمینان ۹۵٪ مقدار t بحرانی برای پنج درجه آزادی برابر ۲/۵۷ است.

3- Relative standard deviation

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

درصد بازیابی	مقدار t	RSD% (n=۶)	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر میلی‌لیتر)	مس موجود در محلول آبی (میکروگرم بر میلی‌لیتر)
۹۸/۶	۰/۸۲	۴/۳۵	۰/۰۰۶۹±۰/۰۰۰۳*	۰/۰۰۷۰
۹۹/۲	۱/۹۶	۱/۰۱	۰/۰۴۹۶±۰/۰۰۰۵	۰/۰۵۰۰
۱۰۰/۲	۰/۹۸	۰/۵۰	۰/۱۰۰۲±۰/۰۰۰۵	۰/۱۰۰۰

*انحراف استاندارد ۶ اندازه‌گیری تکراری

۳-۳-۳- فاکتور پیش‌تغلیظ و درصد بازیابی

فاکتور پیش‌تغلیظ^۱ (PF)، به صورت نسبت شیب منحنی کالیبراسیون پیش‌تغلیظ بر شیب منحنی کالیبراسیون مستقیم تعریف می‌شود [۵۳]. در رابطه (۳-۳)، m_1 شیب منحنی کالیبراسیون پیش‌تغلیظ و m_2 شیب منحنی کالیبراسیون مستقیم است. با استفاده از این رابطه و مقادیر m_1 و m_2 که به ترتیب در قسمت (۳-۲-۸) و قسمت (۳-۲-۵) محاسبه شده است، مقدار فاکتور پیش‌تغلیظ، ۶۷/۰ به دست آمد.

$$PF = \frac{m_1}{m_2} = \frac{۳/۹۶۷۹}{۰/۰۵۹۲} = ۶۷ \quad (\text{رابطه ۳-۳})$$

1- Preconcentration Factor

برای بدست آوردن درصد بازیابی روش که به صورت درصد کل آنالیت در قطره ایجاد شده به مقدار آنالیت در نمونه اولیه تعریف می‌شود به این صورت عمل شد که جذب محلول‌های مس (II) در غلظت‌های متفاوت با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای به طور مستقیم گرفته شد و نمودار کالیبراسیون آن رسم گردید (شکل ۳-۵). سپس غلظت‌های متفاوتی از مس که در جدول زیر آمده است در محدوده دامنه خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب و عمل پیش‌تغلیظ بر روی آنها انجام شد و در نهایت با قرار دادن سیگنال تجزیه‌ای بعد از پیش‌تغلیظ در معادله منحنی کالیبراسیون مستقیم، غلظت مس به دست آمد. سپس مقدار میکروگرم مس بعد از پیش‌تغلیظ محاسبه شد. از تقسیم مقدار آنالیت بازیافت شده به مقدار اولیه درصد بازیابی به دست آمد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۹) نشان داده شده است. لازم به ذکر است که میانگین درصد بازیابی ۹۱/۰ به دست آمد.

جدول (۳-۱۹): نتایج حاصل از درصد بازیابی روش

غلظت مس (میکروگرم بر لیتر)	میکروگرم اولیه	میکروگرم بازیافت شده	راندمان استخراج (%)
۷/۰	۰/۱۴۰	۰/۱۲۱	۸۶
۹/۰	۰/۱۸۰	۰/۱۵۱	۸۴
۲۰	۰/۴۰۰	۰/۳۹۳	۹۸
۵۰	۱/۰۰۰	۰/۸۹۶	۹۰
۷۰	۱/۴۰۰	۱/۲۵۴	۹۰
۱۰۰	۲/۰۰۰	۱/۸۶۲	۹۳
۱۲۰	۲/۴۰۰	۲/۲۲۵	۹۳

۳-۳-۴- شاخص مصرف^۱

در یک روش پیش‌تغلیظ، شاخص مصرف به صورت نسبت حجم محلول پیش‌تغلیظ به فاکتور پیش‌تغلیظ تعریف می‌شود [۵۳]. هر چه این شاخص کمتر باشد، بازده روش بالاتر است. در روش حاضر، با توجه به اینکه حجم محلول پیش‌تغلیظ برابر با ۲۰/۰ میلی‌لیتر و فاکتور پیش‌تغلیظ ۶۷/۰ می‌باشد، بنابراین شاخص مصرف روش برابر با ۰/۳ میلی‌لیتر بدست آمد.

جدول (۳-۲۰): ارقام شایستگی مربوط به اندازه‌گیری مس

پارامتر	مقدار تجزیه‌ای
محدوده خطی (میکروگرم بر لیتر)	۳/۰-۱۲۰
معادله منحنی کالیبراسیون مستقیم	$A = 0.0592 C_{Cu} + 0.005$
معادله منحنی کالیبراسیون پیش‌تغلیظ	$A = 0.004 C_{Cu} - 0.0027$
ضریب تعیین نمودار کالیبراسیون (R^2)	۰/۹۹۹۴
حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	۰/۸۰
انحراف استاندارد نسبی (%) برای غلظت ۰/۰۵ (n=۶)	٪۱/۰۱
فاکتور پیش‌تغلیظ	۶۷/۰
میانگین درصد بازیابی	۹۱/۰
شاخص معرف	۰/۳

۳-۴- اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی توانایی روش پیشنهادی برای استفاده در نمونه‌های حقیقی با بافت‌های مختلف، این روش برای جداسازی، پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آب، خاک و برنج با اعمال شرایط بهینه به کار گرفته شد.

۳-۴-۱- اندازه‌گیری مس در نمونه آب شاهرود

برای اندازه‌گیری مس در نمونه آب شاهرود از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. بدین منظور ابتدا آب شهر با کاغذ صافی، صاف گردید. سپس مقادیر معینی از یون مس به حجم ثابتی از آب شهر اضافه شد. نمونه‌های سنتزی حاصل به روش پیشنهادی استخراج و اندازه‌گیری گردید. هر اندازه‌گیری ۴ بار تکرار شد. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری‌ها در جدول (۳-۲۱) نشان داده شده است. مقادیر t و درصد بازیابی نشان دهنده‌ی صحت خوب روش برای تعیین مقدار مس (II) در نمونه آب می‌باشد. لازم به ذکر است که در سطح اطمینان ۹۵٪ مقدار t بحرانی برای سه درجه آزادی برابر ۳/۱۸ است.

جدول (۳-۲۱) : اندازه‌گیری مس در نمونه آب شهر شاهرود			
مس اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	مس اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر لیتر)	بازیابی (%)	t محاسبه شده
-	< DL	-	-
۱۰/۰	$9/9 \pm 0/1^*$	۹۹/۰	۲/۰
۲۰/۰	$20/2 \pm 1/2$	۱۰۱/۰	۰/۳۳
۳۰/۰	$30/2 \pm 1/6$	۱۰۰/۷	۰/۲۵

* انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری

۳-۴-۲- اندازه‌گیری مس در نمونه خاک کشاورزی

در این پروژه میزان مس موجود در نمونه خاک کشاورزی به روش پیشنهادی اندازه‌گیری شد. روش کار به صورت زیر بود:

از یک قطعه زمین کشاورزی واقع در شهرستان شاهرود، بطور تصادفی در چند نقطه نمونه‌ی خاک برداشته شد و با یکدیگر مخلوط گردید. سپس ۱۰/۰ گرم از آن توزین و به داخل یک بشر منتقل گردید و به آن ۱۵/۰ میلی‌لیتر تیزاب سلطانی (مخلوط نیتریک اسید غلیظ و هیدروکلریک اسید غلیظ به نسبت ۱ به ۳) افزوده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای 70°C هم زده شد. عمل هم زدن با افزایش ۱۵/۰ میلی‌لیتر دیگر تیزاب سلطانی به محلول فوق به مدت ۶ ساعت دیگر ادامه یافت. سپس به نمونه ۵۰/۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و مخلوط حاصل با کاغذ صافی واتمن با درجه‌ی ۴۲ صاف گردید و توسط محلول سود غلیظ تا $\text{pH} = 4/0$ خنثی گردید. محلول حاصل به یک بالن حجمی ۲۵۰/۰ میلی‌لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شد [۵۴]. ۱۰/۰ میلی‌لیتر از محلول درون بالن به استوانه مدرج منتقل شد و به آن ۲/۰ میلی‌لیتر از محلول بافر فسفاتی با $\text{pH} = 5/0$ و ۲۰۰/۰ میکرولیتر از محلول لیگاند 2-HAP ۰/۰۱۰ مولار و ۱۰/۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس طبق روش پیشنهادی استخراج انجام گرفت و میزان جذب مس اندازه‌گیری شد. همچنین محلول شاهد همانند محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول مس (II) و نمونه خاک اضافه نشد. سپس مقادیر مشخصی از مس (II) به ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول نمونه خاک در استوانه مدرج اضافه و طبق روش پیشنهادی و با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت مس در آنها اندازه‌گیری شد که نتایج در جدول (۳-۲۲) آورده شده است. هر اندازه‌گیری ۴ بار تکرار شد. مقادیر t و درصد بازیابی، صحت خوب روش پیشنهادی برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقدار مس (II) در نمونه خاک را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در سطح اطمینان ۹۵٪ مقدار t بحرانی برای سه درجه آزادی برابر ۳/۱۸ است.

جدول (۳-۲۲): اندازه‌گیری مس در نمونه خاک کشاورزی

مقدار مس اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر لیتر)	بازیابی (%)	t محاسبه شده	میکروگرم مس در یک گرم نمونه خاک کشاورزی شهر شاهرود
-	$12/0 \pm 0/9^*$	-	-	-
۱۰/۰	$22/4 \pm 0/6$	۱۰۴/۰	۱/۳۳	۰/۶۷
۲۰/۰	$32/4 \pm 0/7$	۱۰۲/۰	۱/۱۴	
۳۰/۰	$43/3 \pm 1/1$	۱۰۴/۰	۲/۳۶	

* انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری

۳-۴-۳- اندازه‌گیری مس در نمونه برنج

برای آماده‌سازی نمونه برنج به صورت زیر عمل گردید:

۲۰/۰ گرم برنج سفید شمال ایران که در یک هاون چینی کاملاً پودر شده بود، توزین و به داخل یک بشر حاوی ۱۰/۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه گردید و حرارت داده شد تا خشک شود. در این مرحله ۱۰/۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه و تا حد خشک شدن حرارت داده شد. سپس تا زمانی که محلول شفاف شود قطره قطره هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد به آن اضافه شد. در مرحله بعد به محلول فوق آب مقطر اضافه گردید و حرارت داده شد تا هیدروژن پراکسید از محلول خارج شود. محلول حاصل پس از سرد شدن در یک بالن ۲۵۰/۰ میلی‌لیتری با آب مقطر به حجم رسانده شد [۵۵]. ۱۰/۰ میلی‌لیتر از محلول درون بالن به استوانه مدرج منتقل شد و به آن ۲/۰ میلی‌لیتر از محلول بافر فسفاتی با pH= ۵/۰ و ۲۰۰/۰ میکرولیتر از محلول لیگاند 2-HAP ۰/۰۱۰ مولار و ۱۰/۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس طبق روش پیشنهادی استخراج انجام گرفت و میزان جذب مس اندازه‌گیری شد. همچنین محلول شاهد همانند محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول مس (II) و نمونه برنج اضافه نشد. سپس مقادیر مشخصی از مس (II) به ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول نمونه برنج در

فصل سوم: بخش تجربی

استوانه مدرج اضافه و طبق روش پیشنهادی و با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت مس در آنها اندازه‌گیری شد که نتایج در جدول (۳-۲۳) آورده شده است. مقادیر t و درصدهای بازیابی نشان می‌دهند که می‌توان روش پیشنهادی را با صحت خوب برای اندازه‌گیری مس در نمونه‌های برنج بکار برد. لازم به ذکر است که در سطح اطمینان ۹۵٪ مقدار t بحرانی برای سه درجه آزادی برابر ۳/۱۸ است.

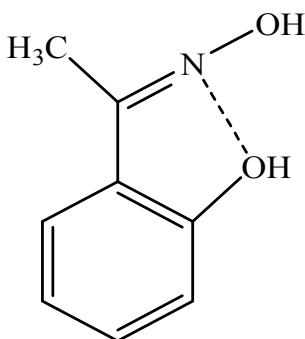
جدول (۳-۲۳): اندازه‌گیری مس در نمونه برنج				
مس اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	مس اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر لیتر)	بازیابی (%)	t محاسبه شده	میکروگرم بر لیتر مس در یک گرم نمونه برنج
-	$4.0 \pm 0.3^*$	-	-	-
۱۰/۰	13.9 ± 0.3	۹۹/۰	۰/۶۷	۰/۱۱۱
۲۰/۰	24.8 ± 0.6	۱۰۴/۰	۲/۶۷	
۳۰/۰	34.6 ± 0.5	۱۰۲/۰	۲/۴	
* انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری				

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

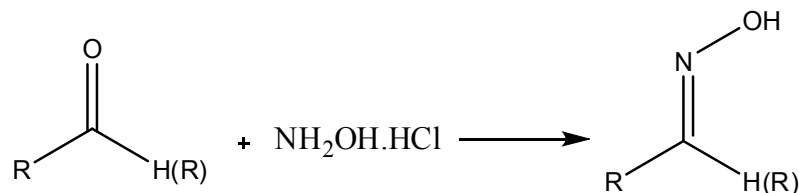
۴-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده

در این تحقیق، با استفاده از روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد و دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای مقادیر کم مس (II) اندازه‌گیری شد. لیگاند مورد استفاده در این روش ۲- هیدروکسی استوفنون‌اکسیم (2-HAP) می‌باشد که ساختار گسترده آن در شکل (۴-۱) نشان داده شده است. در ساختار این ترکیب دو گروه عاملی هیدروکسی و اکسیمی مشاهده می‌شود.



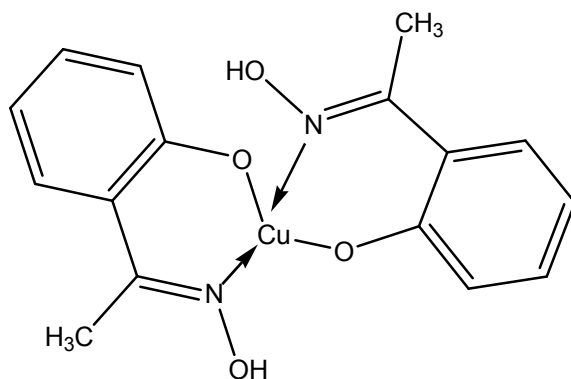
شکل (۴-۱): ساختار گسترده لیگاند 2-HAP

برای تهیه این لیگاند اکسیمی از پیش ماده کتون (۲- هیدروکسی استوفنون) استفاده شده است. واکنش کلی تبدیل کتون به اکسیم در شکل (۴-۲) نمایش داده شده است [۵۱].



شکل (۴-۲): واکنش کلی تهیه اکسیم

لیگاند 2-HAP با مس به صورت گزینش‌پذیر کمپلکس می‌دهد که نسبت استوکیومتری مس(II) با این لیگاند بصورت ۲ : ۱ (۱ مول مس (II) با ۲ مول لیگاند) بوده و ساختار پیشنهادی کمپلکس این لیگاند با مس در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. همانطور که در شکل زیر مشاهده می‌شود این لیگاند از طرف گروه‌های O و N به مس متصل می‌شود.



شکل (۳-۴): ساختار پیشنهادی کمپلکس لیگاند 2-HAP و مس

۴-۲- ارقام شایستگی روش

بررسی‌ها نشان می‌دهد که در ناحیه غلظتی ۱۲۰/۰ - ۳/۰ میکروگرم بر لیتر مس، بین غلظت مس(II) و سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. معادلات مربوطه و نیز مقادیر ضریب تعیین در جدول (۳-۲۰) آمده است.

مطابق جدول (۳-۱۸)، مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای شش اندازه‌گیری تکراری در غلظت‌های ۰/۰۰۷، ۰/۰۵۰ و ۰/۱۰۰ به ترتیب برابر با ۴/۳۵، ۱/۰۱ و ۰/۵۰ می‌باشد که نشان‌دهنده دقت خوب روش است. همچنین مقادیر درصد بازیابی برای غلظت‌های ذکر شده در این جدول به ترتیب برابر با ۹۸/۶، ۹۹/۲ و ۱۰۰/۲

می‌باشد که بیانگر صحت خوب روش است. مقدار حد تشخیص روش $0/80$ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش‌تغلیظ نیز تحت شرایط بهینه $67/0$ بدست آمد.

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۳-۱۷) بیشتر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در اندازه‌گیری مس مزاحم نیستند و روش از گزینش پذیری بالایی برخوردار است.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آب شهر شاهرود، خاک کشاورزی و برنج سفید شمال ایران در جدول‌های (۳-۲۱)، (۳-۲۲) و (۳-۲۳) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که می‌توان روش پیشنهادی را با دقت و صحت خوبی در اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی به کار گرفت.

۳-۴- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش‌های موجود

در جدول (۴-۱) فهرستی از برخی از این روش‌های پیش‌تغلیظ برای اندازه‌گیری مس آورده شده است که در آن‌ها ویژگی‌های تجزیه‌ای مختلف، نظیر حد تشخیص، دامنه خطی و فاکتور پیش‌تغلیظ برای مقایسه این روش‌ها به کار گرفته شد که روش پیشنهادی نسبت به برخی از روش‌های گزارش شده بهتر می‌باشد. مقایسه ارقام شایستگی گزارش شده برای این روش‌ها در اندازه‌گیری مس با روش پیشنهادی نشان می‌دهد که روش پیشنهاد شده در این پروژه در برخی از ارقام شایستگی مطلوب‌تر از سایر روش‌ها است.

لازم به ذکر است که لیگاند به کار رفته در این پروژه از ساختار ساده‌ای برخوردار بوده و همچنین روش تهیه آن نیز ساده می‌باشد.

جدول (۴-۱): مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روش‌های گزارش شده برای تعیین مقدار مس

مرجع	فاکتور پیش تغلیظ	دامنه خطی (میکروگرم بر لیتر)	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	روش اندازه‌گیری	روش پیش تغلیظ
[۲۱]	۲۱	۵-۲۰۰	۱/۰۷	FAAS	CPE
[۲۲]	۳۳۳	۱-۲۵	۰/۴۰	FAAS	SFO-DME
[۲۴]	-	۱۰-۴۰۰	۳/۰۰	HPLC	DLLME
[۱۰]	-	۰/۵-۲۰	۰/۱۸	FAAS	SFO-DME
[۱۹]	۲۸	۵-۲۰۰	۳/۴۰	FAAS	SFO-DLLME
[۳۰]	-	۰/۲-۲۰	۰/۰۵	FAAS	DLLME
کار حاضر	۶۷	۳-۱۲۰	۰/۸۰	FAAS	SFO-DME

۴-۴- نتیجه‌گیری

❖ اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای از روش‌های اندازه‌گیری با حساسیت بالا است که به دلیل عواملی نظیر زمان تجزیه سریع، قیمت پایین و مصرف حجم کم نمونه جهت آنالیز مقادیر کم عناصر مورد توجه قرار می‌گیرد.

❖ امکان استفاده از روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد و لیگاند 2-HAP به عنوان عامل کمپلکس‌کننده برای جداسازی و پیش‌تغلیظ یون‌های مس و اندازه‌گیری به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله برای اولین بار در کار تحقیقاتی حاضر مورد بررسی قرار گرفته است.

- ❖ استفاده کم از حلال استخراج در حد چند میکرولیتر با استفاده از روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد از مزایای این روش می‌باشد.
- ❖ استفاده از این روش هزینه کمی دارد.

۴-۵- آینده‌نگری

- ❖ کاربرد لیگاند 2-HAP برای میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد یون‌های فلزی دیگر.
- ❖ استفاده از اسپکتروفتومتر مرئی- ماوراءبنفش به جای اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای برای اندازه‌گیری محلول پیش‌تغلیظ شده یون‌ها با روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد.
- ❖ اندازه‌گیری قطره جامد شده به طور مستقیم و بدون نیاز به رقیق‌سازی با روش اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال بعد از پیش‌تغلیظ یون مورد نظر به روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد.
- ❖ مطالعه استخراج یون مس (II) با استفاده از لیگاندهای دیگر شبیه به لیگاند 2-HAP با روش میکرواستخراج فاز مایع بر اساس قطره جامد.
- ❖ استفاده از سایر روش‌های میکرواستخراج با فاز مایع برای جداسازی و پیش‌تغلیظ مقادیر کم مس با لیگاند 2-HAP

منابع

- [1]. N. N. Greenwood, A. Earnshaw. (1998) "**Chemistry of the elements**" Part 28: pp 1364-1394.
- [2]. B. I. Rickett, J. H. Payer. (1995) "Composition of copper tarnish products formed in moist air with trace levels of pollutant gas: sulfur dioxide and sulfur dioxide/nitrogen dioxide" **Journal of The Electrochemical Society**, 142, pp 3713-3722.
- [3]. K. Saalwächter, W. Burchard, P. Klüfers, G. Kettenbach, P. Mayer, D. Klemm, & S. Dugarmaa. (2000) "Cellulose solutions in water containing metal complexes" **Macromolecules**, 33, pp 4094-4107.
- [4]. R. W. Hesse. (2007) **Jewelrymaking through history: An encyclopedia**, Greenwood Publishing Group.
- [5]. C. R. Hammond. (2004) **The elements, in handbook of chemistry and Physics 81st edition**, CRC Press, pp 45-49.
- [6]. www.daneshnameh.roshd.ir.
- [7]. www.usbr.gov/niwqp/guidelines.
- [8]. J. Emsley. (2003) **Nature's building blocks: an A-Z guide to the elements**. Oxford University Press, pp 121-125
- [9]. W. R. Walker, D. M. Keats. (1976) "An investigation of the therapeutic value of the 'copper bracelet'-dermal assimilation of copper in arthritic/rheumatoid conditions" **Agents and actions**, 6, pp 454-459.
- [10]. I. Durukan, Ç. A. Şahin, S. Bektaş. (2011) "Determination of copper traces in water samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using a novel solidified floating organic drop microextraction method" **Microchemical Journal**, 98, pp 215-219.
- [11]. S. L. Ferreira, M. A. Bezerra, W. N. dos Santos, B. B. Neto. (2003) "Application of Doehlert designs for optimisation of an on-line preconcentration system for copper determination by flame atomic absorption spectrometry" **Talanta**, 61, pp 295-303.
- [12]. L. Ebdon. (1982) "An introduction to atomic absorption spectrometry, Heyden" **Spectrochimica Acta**, part b: Atomic spectroscopy, 37, pp 1089.
- [13]. H. E. I. N. Z. Decker, N. O. R. A. Terwilliger. (2000) "Cops and robbers: putative evolution of copper oxygen-binding proteins" **Journal of Experimental Biology**, 203, pp 1777-1782.
- [14]. M. Bonham, J. M. O Connor, B. M. Hannigan, J. J. Strain. (2002) "The immune system as a physiological indicator of marginal copper status?". **British Journal of Nutrition**, 87, pp 393-403.
- [15]. V. Camel. (2003) "Solid phase extraction of trace elements" **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 58, pp 1177-1233.
- [16]. E. L. Silva, P. D. S. Roldan, M. F. Giné. (2009) "Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-

pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry" **Journal of Hazardous Materials**, 171, pp1133-1138.

[17]. M. Farajzadeh, M. Bahram, B. Ghorbani Mehr, J. Å. Jönsson. (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.

[18]. B. C. Janegitz, L. H. Marcolino-Junior, S. P. Campana-Filho, R. C. Faria, O. Fatibello-Filho. (2009). "Anodic stripping voltammetric determination of copper (II) using a functionalized carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan" **Sensors and Actuators B: Chemical**, 142, pp 260-266.

[19]. S. Bahar, R. Zakerian. (2012) "Determination of copper in human hair and tea samples after dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop (DLLME-SFO)" **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 23, pp 1166-1173.

[20]. 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" **JOURNAL-BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY**, 18, pp 1348-1352.

[21]. N. Şatıroğlu, Ç. Arpa. (2008) "Cloud point extraction for the determination of trace copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry" **Microchimica Acta** 162, pp 107-112.

[22]. A. M. Haji Shabani, S. Dadfarnia, Z. Dehghani. (2009) "On-line solid phase extraction system using 1, 10-phenanthroline immobilized on surfactant coated alumina for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper and cadmium" **Talanta**, 79, pp 1066-1070.

[23]. C. A. Şahin, I. Tokgöz. (2010) "A novel solidified floating organic drop microextraction method for preconcentration and determination of copper ions by flow injection flame atomic absorption spectrometry" **Analytica chimica acta**, 667, pp 83-87.

[24]. A. Farajzadeh, M. A. Bahram, M. Zorita, S. Mehr, B. G. (2009) **Journal of Hazardous Materials**, 161, pp 1535-1543.

[25]. Y. Yamini, M. Rezaee, A. Khanchi, M. Faraji, A. Saleh. (2010) "Dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry as a fast technique for the simultaneous determination of heavy metals" **Journal of Chromatography A**, 1217, pp 2358-2364.

[26]. C. X. Wu, Q. H. Wu, C. Wang, Z. Wang. (2011) "A novel method for the determination of trace copper in cereals by dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop coupled with flame atomic absorption spectrometry" **Chinese Chemical Letters**, 22, pp 473-476.

[27]. I. Durukan, Ç. A. Şahin, N. Şatıroğlu, S. Bektaş. (2011) "Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry" **Microchemical Journal**, 99, pp 159-163.

[28]. N. Goudarzi, K. H. Aghajanoor, G. Bagherian, A. H. Amin. (2012) "Determination of Trace Amounts of Copper (I) in Water and Soil Samples Using Directly Suspended Droplet

Microextraction-flame Atomic Absorption Spectrometry (DSDME-FAAS)" **Analytical Chemistry Letters**, 2, pp 103-113.

[29]. E. Stanisz, A. Zgoła-Grześkowiak. (2013) "In situ metathesis ionic liquid formation dispersive liquid-liquid microextraction for copper determination in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry" **Talanta**, 115, pp 178-183.

[30]. K. Shrivastava, K.J. Nitin. (2013) "Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of copper in cereals and vegetable food samples using flame atomic absorption spectrometry" **Food Chemistry**, 141, pp 2263-2268.

[31]. Z. Es'haghi, M. Ahmadi Golsefidi, A.Saify, A. A. Tanha, Z. Rezaeifar, Z. Alian-Nezhadi. (2010) "Carbon nanotube reinforced hollow fiber solid/liquid phase microextraction: A novel extraction technique for the measurement of caffeic acid in *Echinacea purpurea* herbal extracts combined with high-performance liquid chromatography" **Journal of Chromatography A**, 1217, pp 2768-2775.

[32]. M. T. Naseri, P. Hemmatkhan, M. R. Milani Hosseini, Y. Assadi. (2008) "Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction for determination of lead in water samples" **Analytica chimica acta**, 610, pp 135-141.

[۳۳]. وطن خواهان. ا، (۱۳۸۸)، پایان نامه ارشد: "اندازه گیری مقادیر کم مس با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای بعد از میکرواستخراج با حلال"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[34]. C. Nerin. (2007) "Focus on sample handling" **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 388, pp 1001-1002.

[35]. Us Environmental protection Agency, (1986) "The methods for evaluating solid waste: Physical/Chemical methods" 3rd ed, Us gpo, Washington, Dc, USA. Pp 677-846.

[36]. Y. He, K. L. Hian. (1997) "Combination of solid phase extraction and field amplified concentration for trace analysis of organonitrogen pesticides by micellar electrokinetic chromatography" **Electrophoresis**, 18, pp 2036-2041.

[37]. E.Psillakis, N. K. Trends. (2002) **Analytical Chemistry**, 21, pp 53-63.

[38]. M. Ma, S. Kang, Q.Zhao, Bo Chen, S. Yao. (2006) "Liquid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of local anaesthetics in human urine" **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, 40, pp 128-135.

[39]. T. Hyotylainen, (2009). Critical evaluation of sample pretreatment technique, **Anal. Bioanal.Chem**, 394, pp 743-758.

[40]. T. S. Ho, J. L. E. Reubsaet, H. S. Anthonsen, S. P. Bjergaard, K. E. Ramussen, (2005), **Journal of Chromatography A**, 1072, pp 29-36.

[41]. M. R. Khalili Zanjani, Y. Yamini, Sh. Shariati, J. Å. Jönsson. (2007) "A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop" **Analytica chimica acta**, 585, pp 286-293.

[42]. J. Ma, W Lu, L. Chen. (2012) "Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for organic compounds analysis in environmental water: a review" **Current Analytical Chemistry** 8, pp 78-90.

[43]. M. Leong, Sh.Huang. (2008) "Dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic drop combined with gas chromatography with electron-capture or mass spectrometry detection", **Journal of Chromatography A**, 1211, pp 8-12.

[44]. M. S. Bidabadi, S. Dadfarnia, A.M. Haji Shabani. (2009) "Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) for simultaneous separation/preconcentration and determination of cobalt and nickel by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS)" **Journal of Hazardous Materials** 166, pp 291-296.

[45]. S. Dadfarnia, , A. M. Salmanzadeh, A. M. Haji Shabani. (2008) "A novel separation/preconcentration system based on solidification of floating organic drop microextraction for determination of lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry" **Analytica Chimica Acta**, 623, pp 163-167.

[46]. M. S. Bidabadi, S. Dadfarnia, A. M. Haji Shabani. (2009) "Solidified floating organic drop microextraction (SFODME) for simultaneous separation/preconcentration and determination of cobalt and nickel by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS)" **Journal of Hazardous Materials**, 166, pp 291-296.

[47]. S. Dadfarnia, A. M. Haji Shabani, E. Kamranzadeh. (2009) "Separation/preconcentration and determination of cadmium ions by solidification of floating organic drop microextraction and FI-AAS" **Talanta**, 79, pp 1061-1065.

[48]. M. Mohamadi, A. Mostafavi. (2010) "A novel solidified floating organic drop microextraction based on ultrasound-dispersion for separation and preconcentration of palladium in aqueous samples" **Talanta**, 81, pp 309-313.

[49]. Q. Chang, J. Zhang, X. Du, J. Ma, J. Li. (2010) "Ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for the determination of trace amounts of copper in water samples" **Frontiers of Environmental Science & Engineering in China**, 4, pp 187-195.

[50]. J. Ma, J. ingwen, X. Du, X. Lei, J. Li. (2010) "Solidified floating organic drop microextraction for determination of trace amounts of zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry" **Microchimica Acta**, 168, pp 153-159.

[51]. دوستی. ر، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد: "تهیه و شناسایی برخی از کمپلکس‌های آلکوکسیدهای آلومینیوم و نیوبیوم با لیگاندهای دارای گروه اکسیمی"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[52]. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman.(1983) "**Principles of Instrumental analysis** ", 5th edition, Saunders college pub, pp13.

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

[54]. B.J. Mason. (1992) "Preparation of soil sampling protocols: sampling techniques and strategies" **U.S. Environmental Protection Agency Las Vegas, Nevada**.

[55]. M. Zeeb, M. R. Ganjali, P. Norouzi, M. R. Kalae. (2011) "Separation and preconcentration system based on microextraction with ionic liquid for determination of copper in water and food samples by stopped-flow injection spectrofluorimetry" **Food and Chemical Toxicology**, 49, pp 1086-1091.

Abstract

In this research, a simple and sensitive method of liquid phase microextraction based on solidified organic solvent droplet was applied for the preconcentration of trace amount of copper prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). 2-Hydroxy acetophenoxime was used as complexing agent. In this method, a few microliters of 1- undecanol was delivered to the surface of solution containing trace amounts of copper and the solution was stirred for a desired time. Then sample vial was cooled by inserting it into an ice bath for a short time. The solidified 1- undecanol was transferred into a suitable vial and immediately melted, it was diluted by ethanol to 300 μ l volume and copper content was determined by FAAS. Effects of different parameters such as pH, type and volume of buffer, ligand concentration, type and volume of extraction solvent, dilution solvent, extraction time, ionic strength and volume of the sample solution were investigated. Under the optimized conditions; a linear calibration curve in the range of 3.0- 120.0 μ g.L⁻¹, with detection limit of 0.8 μ g.L⁻¹ and preconcentration factor of 67.0 were achieved. The relative standard deviation for six replicate determinations of 7.00, 50.0 and 100 mg.L⁻¹ of copper (II) were 4.35%, 1.01% and 0.50%, respectively. This method was applied successfully for determination of Cu in different real samples.

Keywords: Copper, 2- Hydroxy acetophenoxime, 1- undecanol, Solidified floating organic drop microextraction, Flame atomic absorption spectrometry



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Analytical Chemistry

**Application of liquid phase microextraction based on solid drop for
preconcentration of trace amount of copper in environmental samples to
prior its determination by flame atomic absorption spectrometry**

Siamak Nazeri

Supervisor:

Dr. N. Goudarzi

Advisor:

F. Masdarolomoor

February 2014