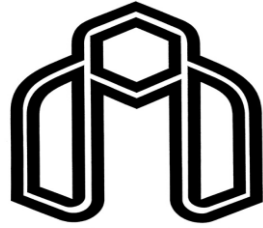


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

رساله دکتری شیمی تجزیه

ارائه روش‌های جدید تزریق در جریان پیوسته (FIA) برای
اندازه‌گیری برخی ترکیبات آلی و معدنی

نگارنده:

سمیرا برومند

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

بهمن ۹۶

ب


پیوست شماره ۲


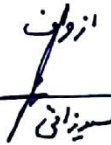

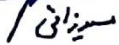
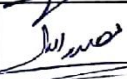
دانشکده : شیمی

گروه : کجریه

پایان نامه رساله دکتری خانمسمیرا برومند.....

تحت عنوان: ارائه روش‌های جدید تزریق در جریان پیوسته (FIA) برای اندازه‌گیری برخی ترکیبات آلی و معدنی در تاریخ ...۹۶/۱۱/۲..... توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک رساله دکتری ارزیابی گردید و با درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی: دکتر قدمعلی باقریان دهقی		نام و نام خانوادگی: دکتر منصور عرب چم جنگلی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی: دکتر حسین نصر اصفهانی		نام و نام خانوادگی: دکتر علیرضا اصغری
			نام و نام خانوادگی: دکتر مریم رجبی
			نام و نام خانوادگی: دکتر فاطمه مصدرالامور

تقدیم بہ:

آنکہ علم او، محیط بہ آنچه در پیش رو و آنچه در پشت سر است؛

پدر بزرگوارم، کہ در ہمہ حال ہمراہی ام نمود؛

مادر فداکارم، او کہ دعای خیرش را بدرقہ راہم کرد؛

برادران عزیزم، ہمراہان سخات تلخ و شیرین زندگی ام؛

استاد ارجمندم کہ اندیشیدن را بہ من آموختند نہ اندیشہا؛

و آنہایی کہ معتقدن بستی وجود ندارد و بر این باورند کہ یاراہی خوانند یافت، یاراہی خوانند ساخت.

شکر و قدردانی

تخت، حمد و سپاس خدای را که به من سعادت گذر از مرحله دیگری از دوران آموزش و توفیق کسب دانش و معرفت را عطا فرمود.

دوم سخن، سپاس از پدر و مادر عزیزم که هر چه، سهم از آنهاست، عشق و محبتشان امید و اشتیاقم به ادامه راه است و حمایت بی دریغشان

استوارکننده قدم هایم با سرخسوخ، در برابرشان خم می کنم، و دست های همیشه گرم و پر مهرشان را می بوسم، برادران مهربانم که وجودشان دگر می

همیشگی و حمایت شان تکیه گاه بی بدیل زندگی ام است.

و حال سپاس از مقام مقدس معلم و شکر فراوان از اساتید ارجمندم جناب آقای دکتر عرب جم، جنلی و جناب آقای دکتر باقریان

دهم می که در تهیه این تحقیق هدایت و راهنمایی این جانب را بر عهده داشتند و همواره با نظرات سازنده خود که از کارهای فروخته این پژوهش کشف نمودند.

و همین طور بر خود واجب می دانم که از زحمات سرکار خانم دکتر رجبی و دکتر مصدرالامور و جناب آقای دکتر اصغری برای داوری

این رساله صمیمانه شکر کنم.

و در آخر شکر می کنم، از بهکلاسی هایم خانم اشرفی و آقای دانشی نژاد و دوستانم خانم صفری، خانم اسدی، خانم یوسفی، خانم محمدی

و خانم ستاری که در این دوران، در شادبها و غم هایم، پیوسته همچون خواهران و برادرانم دست مهربانی و یاری را از من دریغ نکرده اند، از ایشان

سپاس گذارم، از حضور کریشان در شادی ها و تلخی هایی که باهم گذرانیم.

تعهد نامه

اینجانبسمیرا برومند... دانشجوی دوره دکتری رشته ...شیمی تجزیه... دانشکده ...شیمی... دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده رساله .. ارائه روش‌های جدید تزریق در جریان پیوسته (FIA) برای اندازه‌گیری برخی ترکیبات آلی و معدنی.....تحت راهنمایی..... دکتر منصور عرب چم جنگلی.....متعهد می شوم:

- 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 می باشد 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 می گردد.
- 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، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها 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 نمی‌باشد.

چکیده

در این پروژه سیستم‌های جریان با آشکارسازهای اسپکتروفتومتری و الکتروشیمی طراحی و برای اندازه‌گیری ترکیبات آلی و معدنی مورد استفاده قرار گرفت.

برای اولین بار سیستم تزریق در جریان پیوسته (FIA)-اسپکتروفتومتر بر پایه واکنش سینتیکی ساده جهت اندازه‌گیری هم‌زمان اوریک اسید و آسکوربیک اسید طراحی شد. سیستم FIA بر اساس تفاوت سرعت واکنش اوریک اسید و آسکوربیک اسید با Fe^{3+} در حضور واکنشگر ۱ و ۱۰ - فنانترولین طراحی گردید. جذب کمپلکس آهن (II) - ۱ و ۱۰ - فنانترولین در ۵۱۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. روش مدل‌های تصمیم‌گیری چند معیاره (MCDM) جهت انتخاب مناسب‌ترین شرایط بهینه (نامزدها) با توجه به معیارهای مورد نیاز، به کار گرفته شد. وزن‌ها با استفاده از روش آنتروپی، فرایند تحلیل سلسله‌مراتبی (AHP) و روش توافقی تعیین شدند. شرایط بهینه تجربی (نامزدها) به کمک تکنیک ترجیح بر اساس مشابهت به راه حل ایده‌آل (TOPSIS) رتبه‌بندی و انتخاب شدند. تحت شرایط بهینه سیگنال تجزیه‌ای در دامنه ۰/۵-۴/۰ و ۰/۵-۵/۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برای اوریک اسید و آسکوربیک اسید خطی بود. حد تشخیص روش برای اوریک اسید و آسکوربیک اسید به ترتیب ۰/۱۴ و ۰/۰۷ میلی‌گرم بر لیتر بود. روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری آنالیت‌ها در قرص ویتامین C، آب پرتقال، سرم خون و آب شهر استفاده شد که نتایج رضایت‌بخشی را در بر داشت.

تکنیک FIA همراه با آشکارسازی اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری سینتیکی هم‌زمان هیدروکینون و کتکول پیشنهاد شد. روش بر اساس تفاوت سرعت واکنش بین هیدروکینون و کتکول با Fe^{3+} در حضور ۱ و ۱۰ - فنانترولین بود. جذب کمپلکس آهن (II) - ۱ و ۱۰ - فنانترولین در ۵۱۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. روش MCDM به عنوان تکنیک انتخاب متغیر چند معیاره، به منظور انتخاب بهترین شرایط بهینه مطابق با شش معیار در این تحقیق به کار گرفته شد. AHP و TOPSIS به ترتیب برای ارزیابی وزن معیارهای مختلف و رتبه‌بندی نامزدهای متفاوت استفاده شد. تحت شرایط بهینه انتخاب شده، شبکه عصبی مصنوعی تنظیم‌بازین (BR-ANN) با روش پس انتشار خطا آموزش داده شد و برای تهیه مدل غیر خطی سیگنال‌های گذرای جریان در دامنه خطی ۰/۵-۳/۰ میلی‌گرم بر لیتر برای هیدروکینون و کتکول به کار گرفته شد. حد تشخیص‌ها برای هیدروکینون و کتکول به ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۰۷ میلی‌گرم بر لیتر بود. روش پیشنهادی به صورت موفقیت‌آمیز

جهت اندازه‌گیری هیدروکینون و کتکول در نمونه‌های آب حقیقی به کار برده شد.

ولتامتری برهنه سازی آندی بر خط برای اندازه‌گیری هم‌زمان Pb^{2+} و Cd^{2+} پیشنهاد شد. سطح الکتروود کربن شیشه به صورت هم‌زمان با روش ولتامتری چرخه‌ای با نانو لوله‌های کربنی و پلیمر آلزارین قرمز S (MWCNTs-PARS/GCE) اصلاح گردید. تحت شرایط بهینه پاسخ خطی $5/0-115/0$ و $16/0-5/0$ حاصل $5/0$ میکرو گرم بر لیتر با حد تشخیص $0/50$ و $0/48$ میکرو گرم بر لیتر به ترتیب برای Pb^{2+} و Cd^{2+} حاصل شد. الکتروود اصلاح شده MWCNTs-PARS/GCE برای اندازه‌گیری هم‌زمان Pb^{2+} و Cd^{2+} در نمونه‌های حقیقی مانند خاک، پساب صنعتی و نمونه آب شهر مورد استفاده قرار گرفت. نتایج با مقادیر آنالیز حاصل از جذب اتمی مطابقت داشت که نشان می‌دهد اندازه‌گیری هم‌زمان Pb^{2+} و Cd^{2+} با MWCNT-PARS/GCE دارای صحت می‌باشد.

برای اولین بار سیستم FIA-آمپرومتری برای اندازه‌گیری هم‌زمان هیدروکینون و کتکول طراحی شد. الکتروود کربن شیشه با استفاده از آلورا قرمز در محیط بازی (سدیم هیدروکسید) اصلاح شد. دو پله پتانسیل $+0/18$ و $+0/26$ ولت به صورت متوالی اعمال گردید. هیدروکینون در پتانسیل $+0/18$ ولت به صورت گزینش پذیر اکسید می‌شود. و هر دو گونه هیدروکینون و کتکول در پتانسیل $+0/26$ ولت اکسید و اندازه‌گیری می‌شوند. تفریق جریان‌های اندازه‌گیری شده در دو پله پتانسیل، برای تعیین گزینش پذیر کتکول استفاده شد. با استفاده از روش پیشنهادی، دامنه خطی کالیبراسیون برای هیدروکینون و کتکول به ترتیب $0/2-300/0$ و $0/2-600/0$ میکرو مول بر لیتر به دست آمد و حد تشخیص روش آمپرومتری $0/15$ میکرو مول بر لیتر برای هر دو گونه حاصل گردید. این روش به صورت موفقیت آمیز برای اندازه‌گیری هم‌زمان هیدروکینون و کتکول در نمونه‌های آب حقیقی به کار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: تزریق در جریان پیوسته (FIA)، نانو لوله کربنی، سیستم جریان، تکنیک MCDM، آلورا قرمز، فعال سازی با سدیم هیدروکسید، هیدروکینون، کتکول، اوریک اسید، آسکوربیک اسید، Pb^{2+} ، Cd^{2+} ، آلزارین قرمز S، شبکه عصبی مصنوعی.

لیست مقاله‌های مستخرج از این رساله که در مجلات ISI و همایش‌ها ارائه شده است:

- [1] Boroumand S., Chamjangali M. A. and Bagherian G. (2017) "Double injection/single detection asymmetric flow injection manifold for spectrophotometric determination of ascorbic acid and uric acid: Selection the optimal conditions by MCDM approach based on different criteria weighting methods" **Spectrochim. Acta, Part A, 174**, pp. **203**.
- [2] Chamjangali M. A., Boroumand S., Bagherian G. and Goudarzi N. (2017) "Construction and characterization a non-amalgamation voltammetric flow sensor for online simultaneous determination of lead and cadmium ions" **Sens. Actuators, B., 253**, pp **124**.
- [3] Kinetic flow injection determination of catechol with spectrophotometric detection, Samira Boroumand, Mansour Arab Chamjangali, Ghadamali Bagherian, **18th Iranian chemistry congress, Iran, semnan, semnan university, August 30-September 1, 2015**.
- [4] An on-line spectrophotometric detection of trace amounts of uric acid in water and biological samples, Samira Boroumand, Mansour Arab Chamjangali, Ghadamali Bagherian, **18th Iranian chemistry congress, Iran, semnan, semnan university, August 30-September 1, 2015**.

فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱- انواع سیستم‌های تجزیه خودکار	۲
۱-۱-۱- تجزیه کننده‌های گسسته	۲
۱-۱-۲- تجزیه کننده‌های پیوسته	۳
۲-۱- روش آنالیز تزریق در جریان (FIA)	۴
۱-۲-۱- اجزای اصلی سیستم FIA	۴
۲-۲-۱- مزیت‌های سیستم FIA	۵
۳-۲-۱- روش‌های آشکارسازی در FIA	۶
۴-۲-۱- تقسیم‌بندی سیستم‌های FIA با سیستم آشکارسازی اسپکتروفتومتری	۶
۳-۱- سینتیک و کاربرد آن در سیستم‌های FIA	۸
۴-۱- الکتروشیمی	۹
۱-۴-۱- تکنیک‌های آشکارسازی الکتروشیمیایی	۱۱
۱-۱-۴-۱- آمپرومتری	۱۱
۲-۱-۴-۱- ولتامتری برهنه سازی	۱۲
۲-۴-۱- الکتروود کار و روش‌های اصلاح آن	۱۴
۱-۲-۴-۱- اصلاح الکتروود به روش جذبی	۱۵
۲-۲-۴-۱- اصلاح الکتروود به روش پیوند کووالانس	۱۶
۳-۲-۴-۱- اصلاح الکتروود به روش هتروژن	۱۷
۴-۲-۴-۱- اصلاح الکتروود به روش هموژن	۱۷
۵-۱- تصمیم‌گیری چند معیاره	۱۸
۱-۵-۱- روش AHP	۱۹
۲-۵-۱- روش آنترابی	۲۱
۳-۵-۱- روش توافقی	۲۲
۴-۵-۱- TOPSIS	۲۲
۶-۱- کالپیراسیون	۲۴
۱-۶-۱- روش معادلات متناسب	۲۴
۲-۶-۱- شبکه عصبی مصنوعی	۲۵
فصل دوم: تجربی	۲۷
۱-۲- مواد شیمیایی، محلول‌ها و دستگاه‌های مورد نیاز	۲۸
۱-۱-۲- مواد شیمیایی	۲۸
۲-۱-۲- دستگاه‌ها و نرم افزارهای مورد استفاده	۲۹
۳-۱-۲- آماده‌سازی محلول‌ها	۳۲

۲-۲-۲- اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری هم‌زمان اوریک اسید و آسکوربیک اسید به روش تزریق در جریان پیوسته	۳۵
با به کارگیری سیستم دو تزریق متوالی و یک آشکارساز	۳۵
۲-۲-۲-۱- اهمیت اندازه‌گیری اوریک اسید و آسکوربیک اسید و مروری بر مطالعات پیشین	۳۸
سیستم شیمیایی مورد استفاده	۳۹
۲-۲-۲-۳- طیف زمانی	۴۰
۲-۲-۲-۴- طراحی سیستم FIA	۴۲
۲-۲-۲-۵- روش به کارگیری سیستم FIA طراحی شده در بهینه‌سازی پارامترها و سایر بررسی‌ها	۴۳
۲-۲-۲-۶- چگونگی انتخاب شرایط بهینه به روش تصمیم‌گیری چند معیاره	۴۴
۲-۲-۲-۷- بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر بر واکنش به روش یک متغیر در یک زمان و انتخاب شرایط بهینه با استفاده از روش MCDM	۴۴
۲-۲-۲-۷-۱- اثر pH	۴۹
۲-۲-۲-۷-۲- بررسی غلظت بافر و نوع بافر	۵۰
۲-۲-۲-۷-۳- تأثیر غلظت ۱ و ۱۰ - فنانترولین	۵۱
۲-۲-۲-۷-۴- تأثیر غلظت آهن (III)	۵۲
۲-۲-۲-۷-۵- تأثیر مارپیچ واکنش	۵۳
۲-۲-۲-۷-۶- تأثیر سرعت جریان واکنشگرها و حامل	۵۵
۲-۲-۲-۷-۷- تأثیر حجم نمونه تزریقی	۵۶
۲-۲-۲-۷-۸- تأثیر قدرت یونی	۵۸
۲-۲-۲-۸- منحنی کالیبراسیون و تعیین پارامترهای آماری	۶۳
۲-۲-۲-۹- بررسی دقت و صحت روش	۶۳
۲-۲-۲-۱۰- بررسی مزاحمت‌ها	۶۴
۲-۲-۲-۱۱- به کارگیری روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA در نمونه‌های حقیقی	۶۷
۲-۲-۲-۱۲- نتیجه‌گیری	۶۹
۲-۳-۲- طراحی سیستم تزریق در جریان پیوسته-اسپکتروفوتومتر جهت اندازه‌گیری هم‌زمان هیدروکینون و کتکول	۶۹
با به کارگیری شبکه عصبی مصنوعی	۶۹
۲-۳-۲-۱- اهمیت اندازه‌گیری HQ و CC و مروری بر مطالعات پیشین	۷۲
سیستم شیمیایی مورد استفاده	۷۳
۲-۳-۲-۳- طیف زمانی	۷۴
۲-۳-۲-۴- طراحی سیستم FIA	۷۶
۲-۳-۲-۵- روش به کارگیری سیستم FIA طراحی شده در بهینه‌سازی پارامترها و سایر بررسی‌ها	۷۷
۲-۳-۲-۶- چگونگی رسیدن به انتخاب شرایط بهینه به روش تصمیم‌گیری چند معیاره	۷۸
۲-۳-۲-۷- بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر بر واکنش به روش یک متغیر در یک زمان و انتخاب شرایط بهینه با استفاده از روش MCDM	۷۸
۲-۳-۲-۷-۱- بررسی اثر pH	۸۱
۲-۳-۲-۷-۲- بررسی غلظت بافر و نوع بافر	

- ۸۲..... ۳-۷-۳-۲- اثر غلظت ۱ و ۱۰ - فنانتروپین
- ۸۳..... ۳-۷-۴-۲- تأثیر غلظت آهن (III)
- ۸۴..... ۳-۷-۵-۲- تأثیر مارپیچ واکنش
- ۸۶..... ۳-۷-۶-۲- تأثیر سرعت جریان واکنشگرها و حامل
- ۸۷..... ۳-۷-۷-۲- تأثیر حجم نمونه تزریقی
- ۸۸..... ۳-۷-۸-۲- تأثیر قدرت یونی
- ۹۰..... ۳-۸-۲- منحنی کالیبراسیون
- ۹۴..... ۳-۹-۲- بهینه‌سازی پارامترهای شبکه
- ۹۵..... ۳-۹-۱- انتخاب تعداد گره‌های لایه پنهان، نوع تابع آموزش و نوع تابع انتقال
- ۹۶..... ۳-۹-۲- انتخاب تعداد دوره‌های آموزش
- ۹۸..... ۳-۹-۳-۲- ارزیابی مدل
- ۹۹..... ۳-۱۰-۲- تعیین حد تشخیص و دامنه خطی
- ۱۰۰..... ۳-۱۱-۲- بررسی مزاحمت‌ها
- ۱۰۱..... ۳-۱۲-۲- به کارگیری روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC در نمونه‌های حقیقی
- ۱۰۱..... ۳-۱۳-۲- نتیجه‌گیری
- ۱۰۲-۴-۲- طراحی سیستم جریان همراه با آشکارساز DPASV به منظور تعیین هم‌زمان یون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} با به کارگیری الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر آلیزارین قرمز S و نانو لوله‌ی کربنی
- ۱۰۳..... ۲-۴-۱- اهمیت اندازه‌گیری سرب و کادمیم و مروری بر مطالعات پیشین
- ۱۰۸..... ۲-۴-۲- تهیه الکتروود کربن شیشه اصلاح شده (MWCNTs-PARS/GCE و PARS/GCE)
- ۱۱۰..... ۳-۴-۲- مشخصه‌یابی سطح الکتروود
- ۱۱۰..... ۳-۴-۱- بررسی مورفولوژی سطح الکتروود
- ۱۱۱..... ۳-۴-۲- بررسی پاسخ الکتروشیمیایی الکتروودهای اصلاح شده و اصلاح نشده
- ۱۱۲..... ۴-۴-۲- طراحی سیستم جریان و به کارگیری آن در بهینه‌سازی پارامترها و سایر بررسی‌ها
- ۱۱۴..... ۴-۵-۲- بهینه‌سازی شرایط آزمایش
- ۱۱۴..... ۴-۵-۱- بررسی اثر pH
- ۱۱۷..... ۴-۵-۲- بررسی نوع بافر و غلظت آن
- ۱۱۹..... ۴-۵-۳- بررسی اثر غلظت ARS
- ۱۲۲..... ۴-۵-۴-۲- بررسی اثر غلظت MWCNTs
- ۱۲۴..... ۴-۵-۵-۲- بررسی تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر
- ۱۲۵..... ۴-۵-۶-۲- تأثیر سرعت جریان (حجم ثابت نمونه)
- ۱۲۷..... ۴-۵-۷-۲- تأثیر زمان پیش تغلیظ (سرعت جریان ثابت)
- ۱۲۹..... ۴-۵-۸-۲- تأثیر پتانسیل پیش تغلیظ
- ۱۳۰..... ۴-۵-۹-۲- تأثیر ارتفاع پالس
- ۱۳۲..... ۴-۵-۱۰-۲- تأثیر سرعت روبش
- ۱۳۳..... ۴-۵-۱۱-۲- تأثیر KCl

- ۶-۴-۲- رسم منحنی کالیبراسیون و تعیین ارقام شایستگی ۱۳۵
- ۷-۴-۲- بررسی دقت و صحت ۱۴۱
- ۸-۴-۲- بررسی پایداری الکتروود اصلاح شدهی MWCNTs-PARS/GCE ۱۴۱
- ۹-۴-۲- بررسی تکرار پذیری و تکثیرپذیری الکتروود ۱۴۲
- ۱۰-۴-۲- بررسی اثر مزاحمت یون‌ها ۱۴۳
- ۱۱-۴-۲- اندازه‌گیری Pb^{2+} و Cd^{2+} در نمونه‌های حقیقی ۱۴۴
- ۱۲-۴-۲- نتیجه‌گیری ۱۴۶
- ۵-۲- ساخت سنسور آمپرومتری با اعمال دو پله پتانسیل برای اندازه‌گیری هم‌زمان هیدروکینون و کتکول ۱۴۹
- ۱-۵-۲- اهمیت اندازه‌گیری هیدروکینون و کتکول و مروری بر مطالعات پیشین ۱۴۹
- ۲-۵-۲- اصلاح الکتروود کربن شیشه با استفاده از AR در محیط بازی ۱۵۲
- ۱-۲-۵-۲- مطالعات طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی سطح الکتروودهای مختلف ۱۵۳
- ۲-۲-۵-۲- مطالعه مورفولوژی سطح الکتروود ۱۵۴
- ۳-۲-۵-۲- اندازه‌گیری مساحت سطح الکتروود ۱۵۴
- ۳-۵-۲- معرفی سیستم الکتروشیمیایی مورد استفاده در اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC ۱۵۶
- ۴-۵-۲- طراحی سیستم تزریق در جریان پیوسته با آشکارساز آمپرومتری و به کارگیری آن در بهینه‌سازی پارامترها و سایر بررسی‌ها ۱۵۶
- ۵-۵-۲- رفتار الکتروشیمیایی الکتروودهای اصلاح شده و مقایسه آن با الکتروود اصلاح نشده (الکتروود GC برهنه) ۱۵۸
- ۶-۵-۲- بررسی رفتار آمپرومتری الکتروود GC اصلاح شده و الکتروود GC برهنه با استفاده از سیستم FIA پیشنهادی ۱۶۰
- ۷-۵-۲- بررسی تأثیر تغییر pH محیط بر اکسایش هیدروکینون و کتکول در سطح الکتروود GC اصلاح شده ۱۶۱
- ۸-۵-۲- بهینه‌سازی شرایط آزمایش ۱۶۳
- ۱-۸-۵-۲- تأثیر pH ۱۶۴
- ۲-۸-۵-۲- بررسی نوع بافر و غلظت آن ۱۶۵
- ۳-۸-۵-۲- بررسی اثر غلظت سدیم هیدروکسید در فرایند اصلاح الکتروود ۱۶۸
- ۴-۸-۵-۲- بررسی اثر غلظت AR ۱۶۹
- ۵-۸-۵-۲- بررسی اثر تعداد چرخه‌های اصلاح الکتروود ۱۷۰
- ۶-۸-۵-۲- تأثیر سرعت جریان حامل ۱۷۲
- ۷-۸-۵-۲- تأثیر حجم نمونه تزریقی ۱۷۴
- ۸-۸-۵-۲- تأثیر قدرت یونی ۱۷۵
- ۹-۸-۵-۲- تأثیر پتانسیل اعمالی ۱۷۶
- ۹-۵-۲- رسم منحنی کالیبراسیون و تعیین ارقام شایستگی ۱۷۹
- ۱۰-۵-۲- بررسی دقت و صحت ۱۸۲
- ۱۱-۵-۲- بررسی پایداری الکتروود GC اصلاح شده ۱۸۳

۱۸۳.....	۱۲-۵-۲- بررسی تکرار پذیری و تکثیرپذیری الکتروود
۱۸۴.....	۱۳-۵-۲- مطالعه مزاحمت‌ها
۱۸۵.....	۱۴-۵-۲- اندازه‌گیری HQ و CC در نمونه‌های حقیقی
۱۸۶.....	۱۵-۵-۲- نتیجه‌گیری
۱۸۹	فصل سوم: نتیجه‌گیری و آینده‌نگری
۱۹۰.....	نتیجه‌گیری
۱۹۴.....	آینده‌نگری
۱۹۵.....	پیوست
۲۰۳	مراجع

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۱) - مقیاس ارزیابی مقایسه‌ی زوجی گزینه‌ها [۴۰]..... ۲۰
- جدول (۲-۱) - مقادیر RI با توجه به تعداد معیارها [۴۰]..... ۲۱
- جدول (۱-۲) - فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده..... ۲۸
- ادامه جدول (۱-۲) - فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده..... ۲۹
- جدول (۲-۲) - سیگنال جذبی حاصل از تزریق ۳/۰ میلی‌گرم بر لیتر از UA و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از AA و مخلوط آن‌ها. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانتروлін: 0.06 mol L^{-1} ، آهن (III): 200 mg L^{-1} ، مارپیچ واکنش: ۳۰/۰ cm، حجم تزریقی: $140 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: 30 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانتروлін، آهن (III)): 10 mL h^{-1} و دما: 25°C ۴۱
- جدول (۳-۲) - ماتریس مقایسه جفتی..... ۴۴
- جدول (۴-۲) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی pH در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانتروлін: 0.06 mol L^{-1} ، آهن (III): 200 mg L^{-1} ، مارپیچ واکنش: ۳۰/۰ cm، حجم تزریقی: $140 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: 30 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانتروлін، آهن (III)): 10 mL h^{-1} و دما: 25°C ۴۵
- جدول (۵-۲) - وزن معیارها در بهینه‌سازی pH به سه روش AHP، آنتروپی و توافقی..... ۴۶
- جدول (۶-۲) - جدول ماتریس نرمال در بهینه‌سازی pH..... ۴۶
- جدول (۷-۲) - ماتریس نرمال موزون در بهینه‌سازی pH (AHP)..... ۴۷
- جدول (۸-۲) - ماتریس نرمال موزون در بهینه‌سازی pH (آنتروپی)..... ۴۷
- جدول (۹-۲) - ماتریس نرمال موزون در بهینه‌سازی pH (توافقی)..... ۴۷
- جدول (۱۰-۲) - ایده‌آل مثبت و منفی در بهینه‌سازی pH..... ۴۸
- جدول (۱۱-۲) - فاصله از ایده‌آل مثبت و منفی در بهینه‌سازی pH..... ۴۸
- جدول (۱۲-۲) - نتایج نهایی حاصل از رتبه‌بندی به روش TOPSIS در بهینه‌سازی pH..... ۴۹
- جدول (۱۳-۲) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی غلظت بافر (pH: ۵/۵) در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانتروлін: 0.06 mol L^{-1} ، آهن (III): 200 mg L^{-1} ، مارپیچ واکنش: ۳۰/۰ cm، حجم تزریقی: $140 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: 30 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانتروлін، آهن (III)): 10 mL h^{-1} و دما: 25°C ۵۰
- جدول (۱۴-۲) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی غلظت ۱ و ۱۰ - فنانتروлін در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: آهن (III): 200 mg L^{-1} ، بافر استات (pH=۵/۵) 0.12 mol L^{-1} ، مارپیچ واکنش: ۳۰/۰ cm، حجم تزریقی: $140 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: 30 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانتروлін، آهن (III)): 10 mL h^{-1} و دما: 25°C ۵۱
- جدول (۱۵-۲) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی غلظت آهن (III) در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانتروлін: 0.08 mol L^{-1} ، بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، 0.12 mol L^{-1} ، مارپیچ واکنش: ۳۰/۰ cm، حجم تزریقی: $140 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: 30 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانتروлін، آهن (III)): 10 mL h^{-1} و دما: 25°C ۵۲

جدول (۲-۱۶) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی طول مارپیچ واکنش در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۰۸ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، 0.12 mol L^{-1} ، آهن (III): ۲۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، حجم تزریقی: $140.0 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: 3.0 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III): 1.0 mL h^{-1} و دما: 25°C ۵۳

جدول (۲-۱۷) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی سرعت جریان حامل در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۰۸ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، 0.12 mol L^{-1} ، آهن (III): ۲۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، حجم تزریقی: $140.0 \mu\text{L}$ ، طول مارپیچ واکنش: ۵۰/۰ cm، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III): 1.0 mL h^{-1} و دما: 25°C ۵۴

جدول (۲-۱۸) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی سرعت جریان واکنشگرها در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۰۸ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، 0.12 mol L^{-1} ، آهن (III): ۲۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، حجم تزریقی: $140.0 \mu\text{L}$ ، طول مارپیچ واکنش: ۵۰/۰ cm، سرعت جریان حامل: 2.0 mL h^{-1} و دما: 25°C ۵۵

جدول (۲-۱۹) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی حجم تزریقی نمونه در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۰۸ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، 0.12 mol L^{-1} ، آهن (III): ۲۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، طول مارپیچ واکنش: ۵۰/۰ cm، سرعت جریان حامل: 2.0 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III): 7.5 mL h^{-1} و دما: 25°C ۵۶

جدول (۲-۲۰) - نتایج حاصل از تأثیر قدرت یونی بر روی حساسیت در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA ۵۷

جدول (۲-۲۱) - اطلاعات مربوط به جدول کالیبراسیون حاصل از اندازه‌گیری تک UA و AA ۶۱

جدول (۲-۲۲) - معادله کالیبراسیون و پارامترهای آماری مربوطه حاصل از اندازه‌گیری تک UA و AA ... ۶۱

جدول (۲-۲۳) - بررسی دقت و صحت روش در شرایط منحنی کالیبراسیون ۶۳

جدول (۲-۲۴) - نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی گرم بر لیتر از UA و AA ۶۴

جدول (۲-۲۵) - نتایج اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA در نمونه‌های حقیقی ۶۷

جدول (۲-۲۶) - مقایسه روش پیشنهادی با مطالعات پیشین ۶۸

جدول (۲-۲۷) - سیگنال جذبی حاصل از تزریق ۲/۰ میلی گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.08 mol L^{-1} ، آهن (III): 250.0 mg L^{-1} ، مارپیچ واکنش ۱: 2.0 cm ، مارپیچ واکنش ۲: 5.0 cm ، حجم تزریقی: $220.0 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: 2.0 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III): 1.0 mL h^{-1} و دما: 25°C ۷۵

جدول (۲-۲۸) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی pH در تعیین هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.008 mol L^{-1} ، آهن (III): $250/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مارپیچ واکنش ۱: $20/0 \text{ cm}$ ، مارپیچ واکنش ۲: $50/0 \text{ cm}$ ، حجم تزریقی: $220/0 \text{ }\mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: $20/0 \text{ mLh}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ و دما: 25°C ۷۹

جدول (۲-۲۹) - وزن معیارها در بهینه‌سازی pH به سه روش AHP..... ۷۹

جدول (۲-۳۰) - جدول ماتریس نرمال در بهینه‌سازی pH..... ۸۰

جدول (۲-۳۱) - ماتریس نرمال موزون در بهینه‌سازی pH..... ۸۰

جدول (۲-۳۲) - ایده‌آل مثبت و منفی در بهینه‌سازی pH..... ۸۰

جدول (۲-۳۳) - فاصله از ایده‌آل مثبت منفی در بهینه‌سازی pH..... ۸۱

جدول (۲-۳۴) - نتایج نهایی حاصل از رتبه‌بندی به روش TOPSIS در بهینه‌سازی pH..... ۸۱

جدول (۲-۳۵) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی غلظت بافر در تعیین هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.008 mol L^{-1} ، آهن (III): $250/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مارپیچ واکنش ۱: $20/0 \text{ cm}$ ، مارپیچ واکنش ۲: $50/0 \text{ cm}$ ، حجم تزریقی: $220/0 \text{ }\mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: $20/0 \text{ mLh}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ و دما: 25°C ۸۲

جدول (۲-۳۶) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی غلظت ۱ و ۱۰ - فنانترولین در تعیین هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): $250/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مارپیچ واکنش ۱: $20/0 \text{ cm}$ ، مارپیچ واکنش ۲: $50/0 \text{ cm}$ ، حجم تزریقی: $220/0 \text{ }\mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: $20/0 \text{ mLh}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ و دما: 25°C ۸۳

جدول (۲-۳۷) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی غلظت Fe^{3+} در تعیین هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.010 mol L^{-1} ، مارپیچ واکنش ۱: $20/0 \text{ cm}$ ، مارپیچ واکنش ۲: $50/0 \text{ cm}$ ، حجم تزریقی: $220/0 \text{ }\mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: $20/0 \text{ mLh}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ و دما: 25°C ۸۴

جدول (۲-۳۸) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی مارپیچ واکنش ۱ در تعیین هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): $300/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.010 mol L^{-1} ، مارپیچ واکنش ۲: $50/0 \text{ cm}$ ، حجم تزریقی: $220/0 \text{ }\mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: $20/0 \text{ mLh}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ و دما: 25°C ۸۵

جدول (۲-۳۹) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی مارپیچ واکنش ۲ در تعیین هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): $300/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.010 mol L^{-1} ، مارپیچ واکنش ۱: $30/0 \text{ cm}$ ، حجم تزریقی: $220/0 \text{ }\mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: $20/0 \text{ mLh}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ و دما: 25°C ۸۶

جدول (۲-۴۰) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی سرعت جریان حامل در تعیین هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): $300/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.010 mol L^{-1} ، مارپیچ واکنش ۱: $30/0 \text{ cm}$ ، مارپیچ واکنش ۲: $30/0 \text{ cm}$ ، حجم تزریقی: $220/0 \text{ }\mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: $20/0 \text{ mLh}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ و دما: 25°C ۸۷

جدول (۲-۴۱) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی سرعت جریان واکنشگر در تعیین هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): $300/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، ۱ و ۱۰ - فنانترولین: $0/010 \text{ mol L}^{-1}$ ، ماریپیج واکنش ۱: $30/0 \text{ cm}$ ، ماریپیج واکنش ۲: $30/0 \text{ cm}$ ، حجم تزریقی: $220/0 \text{ } \mu\text{L}$ ، سرعت جریان حامل: $30/0 \text{ mL h}^{-1}$ و دما: 25°C	۸۷
جدول (۲-۴۲) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی حجم تزریقی نمونه در تعیین هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): $300/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، ۱ و ۱۰ - فنانترولین: $0/010 \text{ mol L}^{-1}$ ، ماریپیج واکنش ۱: $30/0 \text{ cm}$ ، ماریپیج واکنش ۲: $30/0 \text{ cm}$ ، سرعت جریان حامل: $30/0 \text{ mL h}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگر: mL h^{-1} و دما: 25°C	۸۸
جدول (۲-۴۳) - نتایج حاصل از تأثیر قدرت یونی.....	۸۹
جدول (۲-۴۴) - نتایج حاصل از تزریق نمونه‌های مخلوط از HQ و CC با غلظت‌های مختلف.....	۹۳
جدول (۲-۴۵) - مینیمم خطای حاصل از ارزیابی تفاعلی سری آموزش برای HQ.....	۹۶
جدول (۲-۴۶) - مینیمم خطای حاصل از پیش‌بینی سری آموزش به روش ارزیابی تفاعلی برای CC.....	۹۶
جدول (۲-۴۷) - نتایج حاصل از پیش‌بینی سری تست به وسیله ANN.....	۹۹
جدول (۲-۴۸) - نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC.....	۱۰۰
جدول (۲-۴۹) - نتایج اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC در نمونه‌های حقیقی.....	۱۰۱
جدول (۲-۵۰) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH.....	۱۱۶
جدول (۲-۵۱) - نتایج حاصل از بررسی اثر نوع بافر.....	۱۱۸
جدول (۲-۵۲) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت بافر.....	۱۱۹
جدول (۲-۵۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت ARS.....	۱۲۱
جدول (۲-۵۴) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت MWCNTs.....	۱۲۳
جدول (۲-۵۵) - نتایج حاصل از بررسی اثر تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر.....	۱۲۵
جدول (۲-۵۶) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت جریان عبوری.....	۱۲۶
جدول (۲-۵۷) - نتایج حاصل از بررسی زمان پیش تغلیظ.....	۱۲۸
جدول (۲-۵۸) - نتایج حاصل از بررسی اثر پتانسیل پیش تغلیظ.....	۱۳۰
جدول (۲-۵۹) - نتایج حاصل از بررسی اثر ارتفاع پالس.....	۱۳۱
جدول (۲-۶۰) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت روبش.....	۱۳۲
جدول (۲-۶۱) - نتایج حاصل از بررسی اثر KCl.....	۱۳۴
جدول (۲-۶۲) - داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $5/0 - 150/0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ از Pb^{2+} و $5/0 - 160/0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ از Cd^{2+}	۱۳۷
جدول (۲-۶۳) - داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $5/0 - 160/0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ از Cd^{2+}	۱۳۹
جدول (۲-۶۴) - داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $5/0 - 150/0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ از Pb^{2+}	۱۴۰
جدول (۲-۶۵) - بررسی دقت و صحت روش در شرایط منحنی کالیبراسیون.....	۱۴۱
جدول (۲-۶۶) - نتایج تکرارپذیری الکترودهای مختلف برای اندازه‌گیری هم‌زمان Pb^{2+} و Cd^{2+} به روش بر خط DPASV.....	۱۴۲

جدول (۶۷-۲) - تحلیل واریانس داده‌های مربوط به اندازه‌گیری Pb^{2+} و Cd^{2+} به وسیله‌ی الکترودهای مختلف در روزهای مختلف.	۱۴۳
جدول (۶۸-۲) - نتایج حاصل از بررسی تأثیر گونه‌های مختلف بر روی اندازه‌گیری همزمان ۵۰٪ میکرو گرم بر لیتر از Pb^{2+} و Cd^{2+}	۱۴۴
جدول (۶۹-۲) - نتایج اندازه‌گیری همزمان Pb^{2+} و Cd^{2+} در نمونه‌های حقیقی.	۱۴۶
جدول (۷۰-۲) - مقایسه‌ی روش پیشنهادی با روش‌های گزارش شده مشابه.	۱۴۸
جدول (۷۱-۲) - نتایج حاصل از بررسی pH.	۱۶۵
جدول (۷۲-۲) - نتایج حاصل از بررسی غلظت بافر.	۱۶۶
جدول (۷۳-۲) - نتایج حاصل از بررسی نوع بافر.	۱۶۷
جدول (۷۴-۲) - نتایج حاصل از بررسی غلظت سدیم هیدروکسید مورد استفاده طی فرایند اصلاح.	۱۶۸
جدول (۷۵-۲) - نتایج حاصل از بررسی غلظت AR.	۱۷۰
جدول (۷۶-۲) - نتایج حاصل از بررسی تعداد چرخه اصلاح الکترو.	۱۷۱
جدول (۷۷-۲) - نتایج حاصل از بررسی تأثیر سرعت جریان.	۱۷۳
جدول (۷۸-۲) - نتایج حاصل از بررسی تأثیر حجم تزریقی نمونه.	۱۷۴
جدول (۷۹-۲) - نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی.	۱۷۶
جدول (۸۰-۲) - نتایج حاصل از بررسی پتانسیل اعمالی به الکتروود کار.	۱۷۷
جدول (۸۱-۲) - داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $0.2-1000.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ برای HQ و CC.	۱۸۰
جدول (۸۲-۲) - بررسی دقت و صحت روش در شرایط منحنی کالیبراسیون.	۱۸۳
جدول (۸۳-۲) - نتایج تکرارپذیری الکترودهای مختلف برای اندازه‌گیری همزمان HQ و CC به روش FIA-آمپرومتری.	۱۸۴
جدول (۸۴-۲) - تحلیل واریانس داده‌های مربوط به اندازه‌گیری همزمان HQ و CC به وسیله‌ی الکترودهای مختلف در روزهای مختلف.	۱۸۴
جدول (۸۵-۲) - نتایج حاصل از بررسی تأثیر گونه‌های مختلف بر روی اندازه‌گیری همزمان ۲۰٪ میکرو مول بر لیتر از HQ و CC.	۱۸۵
جدول (۸۶-۲) - نتایج اندازه‌گیری همزمان HQ و CC در نمونه‌های حقیقی.	۱۸۶
جدول (۸۷-۲) - مقایسه روش پیشنهادی با روش‌های گزارش شده مشابه.	۱۸۷

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) - شماتیک از سیستم دستگای روش دستی (الف) و تجزیه کننده‌های گسسته (ب) [۲]. ۳.....
- شکل (۱-۲) - شماتیک ساده از سیستم دستگای FIA. (۱) : واحد پیشران، (۲) : دستگاه تزریق، (۳) : واحد انتقال، مخلوط، واکنش، (۴) : واحد آشکارسازی و پردازش سیگنال. C: جریان حامل، P: پمپ (واحد پیشران) S: نمونه، IV: شیر تزریق نمونه، RC: ماریپیچ واکنش D: آشکارساز [۴]. ۵.....
- شکل (۱-۳) - سل جریان اسپکتروفتومتر. الف) ساختار Z شکل. ب) ساختار U شکل. [۴]. ۶.....
- شکل (۱-۴) - ساختار شیمیایی ۱ و ۱۰ - فنانترولین [۸]. ۸.....
- شکل (۱-۵) - انواع سل جریان. الف) جت-دیواره [۲۴]، ب) لایه نازک [۲۵]، ج) جریان-سراسری [۲۶]. ۱۰.....
- شکل (۱-۶) - شماتیک شکل موج پتانسیل اعمالی در پالس آمپرومتری [۲۸]. ۱۲.....
- شکل (۱-۷) - برنامه پتانسیل-زمان در ولتامتری برهنهسازی [۳۲]. ۱۴.....
- شکل (۱-۸) - انواع روش‌های آماده‌سازی الکترودهای اصلاح شده شیمیایی [۳۴]. ۱۵.....
- شکل (۱-۹) - ساختار مولکولی ARS [۳۵]. ۱۸.....
- شکل (۲-۱) - ساختار شیمیایی اوریک اسید ۳۵.....
- شکل (۲-۲) - ساختار شیمیایی آسکوربیک اسید ۳۶.....
- شکل (۲-۳) - نمودار طیفی مخلوط UA و AA برای نمونه‌های استاندارد مخلوط به ترتیب با غلظت (a) ۱/۰ و (b) ۲/۰ و (c) ۳/۰ و (d) ۴/۰ و (e) ۵/۰ میلی گرم بر لیتر از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۲ mol L⁻¹ (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵)، آهن (III): ۲۵۰/۰ mg L⁻¹، دما: ۲۵°C ۳۹.....
- شکل (۲-۴) - نمودار جذب/زمان برای UA، AA و مخلوط UA و AA (۳/۰ mg L⁻¹). شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۲ mol L⁻¹ (بافری شده در pH: ۵/۵)، آهن (III): ۲۵۰/۰ mg L⁻¹، دما: ۲۵°C و ۵۱۰ nm = λ_{max} ۴۰.....
- شکل (۲-۵) - سیستم FIA جهت اندازه‌گیری UA و AA به صورت هم‌زمان. C: حامل (آب مقطر)، R₁: واکنشگر (۱ و ۱۰ - فنانترولین)، R₂: واکنشگر ۲ (آهن (III))، RC: ماریپیچ واکنش، P: پمپ پرستالتیک، IV₁: شیر تزریق ۱، IV₂: شیر تزریق ۲. ۴۱.....
- شکل (۲-۶) - تأثیر قدرت یونی بر روی حساسیت در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۰۸ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، mol L⁻¹، آهن (III): ۲۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، طول ماریپیچ واکنش: ۵۰/۰ cm، سرعت جریان حامل: mL h⁻¹، ۲۰/۰ سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): ۷/۵ mL h⁻¹، حجم تزریقی: ۲۲۰/۰ μ L و دما: ۲۵°C ۵۷.....
- شکل (۲-۷) - مراحل اندازه‌گیری با استفاده از سیستم FIA طراحی شده. الف) مرحله بارگیری شیرهای تزریق. ب) مرحله تزریق نمونه از محل شیر تزریق ۱. ج) مرحله تزریق نمونه از محل شیر تزریق ۲. RC: ماریپیچ واکنش، IV₁ و IV₂: شیرهای تزریق ۱ و ۲، S: نمونه، W: فاضلاب، C: حامل (آب مقطر)، D: آشکارساز، P: پمپ پرستالتیک. ۶۰.....
- شکل (۲-۸) - منحنی کالیبراسیون تک در محدوده‌ی غلظتی ۰/۵-۵/۰ و ۰/۵-۴/۰ میلی گرم بر لیتر برای AA

(الف) و UA (ب) در دو مسیر کوتاه و بلند. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانتروولین: ۰/۰۰۸ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، 0.012 mol L^{-1}), آهن (III): ۲۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، طول مارپیچ واکنش: ۵۰/۰ cm، سرعت جریان حامل: 20.0 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانتروولین، آهن (III)): 1 mL h^{-1} ، حجم تزریقی: $7.5 \mu\text{L}$ و دما: 25°C ۶۱

شکل (۲-۹) - منحنی FIA مربوط سیگنال‌های A_1 و A_2 برای نمونه‌های استاندارد مخلوط از UA و AA به ترتیب با غلظت‌های (a) 1.0 ، (b) 1.5 ، (c) 2.0 ، (d) 2.5 ، (e) 3.0 ، (f) 3.5 ، (g) 4.0 ، (h) 4.5 ، (i) 5.0 ، 5.0 mL h^{-1} ، آهن (III): 250.0 میلی گرم بر لیتر، طول مارپیچ واکنش: ۵۰/۰ cm، سرعت جریان حامل: 20.0 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانتروولین، آهن (III)): 1 mL h^{-1} ، حجم تزریقی: 7.5 mL h^{-1} و دما: 25°C ۶۲

شکل (۲-۱۰) - ساختار شیمیایی کتکول ۶۹

شکل (۲-۱۱) - ساختار شیمیایی هیدروکینون ۶۹

شکل (۲-۱۲) - نمودار طیفی مخلوط HQ و CC برای نمونه‌های استاندارد مخلوط به ترتیب با غلظت (a) 1.0 و (b) 2.0 و (c) 3.0 و (d) 4.0 و (e) 5.0 و 5.0 mL h^{-1} ، آهن (III): 250.0 mg L^{-1} ، pH: ۵/۵، شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانتروولین: 0.02 mol L^{-1} (بافری شده در pH: ۵/۵)، آهن (III): 250.0 mg L^{-1} ، دما: 25°C ۷۳

شکل (۲-۱۳) - نمودار جذب/ زمان برای CC، HQ و CC، آهن (III): 250.0 mg L^{-1} ، pH: ۵/۵، شرایط: ۱، ۱۰ - فنانتروولین: 0.01 mol L^{-1} (بافری شده در pH: ۵/۵)، آهن (III): 300.0 mg L^{-1} ، دما: 25°C ۷۴

شکل (۲-۱۴) - سیستم FIA پیشنهادی جهت اندازه‌گیری HQ و CC به صورت هم‌زمان. C: حامل (آب مقطر)، R_1 : واکنشگر (۱ و ۱۰ - فنانتروولین)، R_2 : واکنشگر (آهن (III))، RC_1 و RC_2 : مارپیچ واکنش ۱ و ۲، P: پمپ پرستالتیک، IV_1 : شیر تزریق ۱، IV_2 : شیر تزریق ۲ ۷۵

شکل (۲-۱۵) - تأثیر قدرت یونی در تعیین هم‌زمان 2.0 میلی گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): 300.0 mg L^{-1} ، ۱ و ۱۰ - فنانتروولین: 0.01 mol L^{-1} ، مارپیچ واکنش ۱: 30.0 cm ، مارپیچ واکنش ۲: 30.0 cm ، سرعت جریان حامل: 30.0 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگر: 1.0 mL h^{-1} ، حجم تزریقی نمونه: $7.5 \mu\text{L}$ و دما: 25°C ۸۹

شکل (۲-۱۶) - مراحل اندازه‌گیری با استفاده از سیستم FIA طراحی شده. (الف) مرحله بارگیری شیرهای تزریق. (ب) مرحله تزریق نمونه از محل شیر تزریق ۱. (ج) مرحله تزریق نمونه از محل شیر تزریق ۲. RC_1 و RC_2 : مارپیچ واکنش ۱ و ۲، IV_1 و IV_2 : شیر تزریق ۱ و ۲، S: نمونه، W: فاضلاب، C: حامل (آب مقطر)، D: آشکارساز، P: پمپ پرستالتیک ۹۲

شکل (۲-۱۷) - وابستگی بین سیگنال‌ها. (الف) A_1 و A_2 . (ب) A_1 و A_2-A_1 ۹۳

شکل (۲-۱۸) - منحنی FIA مربوط سیگنال‌های A_1 و A_2 برای نمونه‌های استاندارد مخلوط از HQ و CC به ترتیب با غلظت (a) 0.5 و (b) 1.0 ، (c) 1.5 ، (d) 2.0 ، (e) 2.5 ، (f) 3.0 ، (g) 3.5 ، (h) 4.0 ، (i) 4.5 ، (k) 5.0 ، (l) 5.5 ، (m) 6.0 ، 6.0 mL h^{-1} ، شرایط: آهن (III): 300.0 mg L^{-1} ، ۱ و ۱۰ - فنانتروولین: 0.01 mol L^{-1} ، مارپیچ واکنش ۱: 30.0 cm ، مارپیچ واکنش ۲: 30.0 cm ، سرعت جریان حامل: 30.0 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگر: 1.0 mL h^{-1} ، حجم تزریقی نمونه: $7.5 \mu\text{L}$ و دما: 25°C ۹۴

شکل (۲-۱۹) - نمودار میانگین مربع خطای حاصل از ارزیابی تقاطعی سری آموزش در تعداد دورهای آموزش متفاوت. ۹۷.....

شکل (۲-۲۰) ساختار شبکه عصبی مصنوعی بهینه ۹۸.....

شکل (۲-۲۱) - ساختار مولکولی ARS ۱۰۸.....

شکل (۲-۲۲) - الکتروپلیمریزاسیون MWCNTs-ARS روی سطح GCE در بافر فسفات (pH ۶/۰) حاوی 0.50 mmol L^{-1} از ARS و 0.15 mg mL^{-1} از MWCNTs با سرعت 100 mV s^{-1} طی ۲۵ چرخه متوالی. ۱۱۰.....

شکل (۲-۲۳) - نه چرخه متوالی در بافر استات pH=۴/۵ در سطح الکتروود MWCNTs-ARS با سرعت 100 s^{-1} . ۱۱۰.....

شکل (۲-۲۴) - تصاویر SEM (الف) GCE برهنه (ب) PARS/GCE و (ج) MWCNTs-PARS/GCE. ۱۱۱.....

شکل (۲-۲۵) - ولتاموگرام پالس تفاضلی برای محلول حاوی یونهای Cd^{2+} و Pb^{2+} به ترتیب با غلظت‌های ۸/۰ و ۹/۰ میکروگرم بر لیتر در سطح GCE، PARS/GCE، MWCNTs-PARS/GCE در محلول بافر استاتی pH: ۴/۵. شرایط: زمان پیش تغلیظ: ۲۴۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ: ۱۲۰۰ mV، ارتفاع پالس: ۹۰ mV، سرعت روبش: 40 mV s^{-1} ، پتاسیم کلرید: 0.02 mol L^{-1} . ۱۱۲.....

شکل (۲-۲۶) - سیستم جریان طراحی شده برای اندازه‌گیری بر خط Cd^{2+} و Pb^{2+} . CE: الکتروود مقابل، WE: الکتروود کار، RF: الکتروود رفرنس، SV: شیر انتخاب، P: پمپ پرستالتیک. ۱۱۴.....

شکل (۲-۲۷) - تأثیر pH بر روی جریان آندی برهنه‌سازی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یونهای کادمیم و سرب. شرایط: زمان پیش تغلیظ: ۴۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ: ۱۲۰۰ mV، سرعت روبش: 20 mV s^{-1} ، ارتفاع پالس: ۵۰ mV، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: $4/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت ARS: $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: 0.15 mg mL^{-1} ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۱۵. ۱۱۷.....

شکل (۲-۲۸) - تأثیر نوع بافر بر روی جریان آندی برهنه‌سازی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یونهای کادمیم و سرب. شرایط: pH: ۴/۵، زمان پیش تغلیظ: ۴۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ: ۱۲۰۰ mV، سرعت روبش: 20 mV s^{-1} ، ارتفاع پالس: ۵۰ mV، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: $4/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت ARS: $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: 0.15 mg mL^{-1} ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۱۵. ۱۱۸.....

شکل (۲-۲۹) - تأثیر غلظت بافر بر روی جریان آندی برهنه‌سازی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یونهای کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی pH: ۴/۵، زمان پیش تغلیظ: ۴۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ: ۱۲۰۰ mV، سرعت روبش: 20 mV s^{-1} ، ارتفاع پالس: ۵۰ mV، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: $4/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت ARS: $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: 0.15 mg mL^{-1} ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۱۵. ۱۱۹.....

شکل (۲-۳۰) - تأثیر غلظت ARS بر روی جریان آندی برهنه‌سازی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یونهای کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی pH: ۴/۵، زمان پیش تغلیظ: ۴۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ: ۱۲۰۰ mV، سرعت روبش: 20 mV s^{-1} ، ارتفاع پالس: ۵۰ mV، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: $4/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: 0.15 mg mL^{-1} ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۱۵. ۱۲۲.....

شکل (۲-۳۱) - تأثیر غلظت MWCNTs در محلول پلیمریزاسیون بر روی جریان آندی برهنه‌سازی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یونهای کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی pH: ۴/۵، زمان پیش تغلیظ: ۴۰۰ s،

پتانسیل پیش تغلیظ: 1200 mV ، سرعت روبش: 20 mV s^{-1} ، ارتفاع پالس: 50 mV ، زمان اعمال پالس: 40 ms ، سرعت جریان: $4/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت ARS: $0/5 \text{ mmol L}^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: $15 \dots 124$

شکل (۲-۳۲) - تأثیر تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر بر روی جریان آندی برهنه‌سازی $50/0$ و $30/0$ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی $4/5$ pH، زمان پیش تغلیظ: 400 s ، پتانسیل پیش تغلیظ: 1200 mV ، سرعت روبش: 20 mV s^{-1} ، ارتفاع پالس: 50 mV ، زمان اعمال پالس: 40 ms ، سرعت جریان: $4/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت ARS: $0/5 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: $0/15 \text{ mg mL}^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: $25 \dots 125$

شکل (۲-۳۳) - تأثیر سرعت جریان عبوری بر روی جریان آندی برهنه‌سازی $50/0$ و $30/0$ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی $4/5$ pH، زمان پیش تغلیظ: 400 s ، پتانسیل پیش تغلیظ: 1200 mV ، سرعت روبش: 20 mV s^{-1} ، ارتفاع پالس: 50 mV ، زمان اعمال پالس: 40 ms ، غلظت ARS: $0/5 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: $0/15 \text{ mg mL}^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: $25 \dots 127$

شکل (۲-۳۴) - تأثیر زمان پیش تغلیظ بر روی جریان آندی برهنه‌سازی $50/0$ و $30/0$ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی $4/5$ pH، پتانسیل پیش تغلیظ: 1200 mV ، سرعت روبش: 20 mV s^{-1} ، ارتفاع پالس: 50 mV ، زمان اعمال پالس: 40 ms ، سرعت جریان: $7/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت ARS: $0/5 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: $0/15 \text{ mg mL}^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: $25 \dots 129$

شکل (۲-۳۵) - تأثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی جریان آندی برهنه‌سازی $50/0$ و $30/0$ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی $4/5$ pH، زمان پیش تغلیظ: 240 s ، سرعت روبش: 20 mV s^{-1} ، ارتفاع پالس: 50 mV ، زمان اعمال پالس: 40 ms ، سرعت جریان: $7/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت ARS: $0/5 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: $0/15 \text{ mg mL}^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: $25 \dots 130$

شکل (۲-۳۶) - تأثیر ارتفاع پالس بر روی جریان آندی برهنه‌سازی $50/0$ و $30/0$ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی $4/5$ pH، زمان پیش تغلیظ: 240 s ، پتانسیل پیش تغلیظ: 1200 mV ، سرعت روبش: 20 mV s^{-1} ، زمان اعمال پالس: 40 ms ، سرعت جریان: $7/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت ARS: $0/5 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: $0/15 \text{ mg mL}^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: $25 \dots 131$

شکل (۲-۳۷) - تأثیر سرعت روبش پتانسیل، بر روی جریان آندی برهنه‌سازی $50/0$ و $30/0$ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی $4/5$ pH، زمان پیش تغلیظ: 240 s ، ارتفاع پالس: 90 mV ، زمان اعمال پالس: 40 ms ، سرعت جریان: $7/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت ARS: $0/5 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: $0/15 \text{ mg mL}^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: $25 \dots 133$

شکل (۲-۳۸) - تأثیر KCl بر روی جریان آندی برهنه‌سازی $50/0$ و $30/0$ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی $4/5$ pH، زمان پیش تغلیظ: 240 s ، ارتفاع پالس: 90 mV ، سرعت روبش: 40 s^{-1} ، زمان اعمال پالس: 40 ms ، سرعت جریان: $7/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت ARS: $0/5 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: $0/15 \text{ mg mL}^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: $25 \dots 134$

شکل (۲-۳۹) - سیستم جریان طراحی شده برای اندازه‌گیری بر خط هم‌زمان Cd^{2+} و Pb^{2+} . (الف) مرحله پیش تغلیظ. (ب) مرحله برهنه‌سازی. (ج) مرحله تمیز کردن. CE: الکترود مقابل، WE: الکترود کار، RF: الکترود رفرنس، SV: شیر انتخاب، P: پمپ پرستالتیک. $137 \dots$

شکل (۲-۴۰) - ولتاموگرام کالبراسیون در ناحیه غلظتی $5/0-160/0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ از Cd^{2+} و Pb^{2+} . شرایط: شرایط:

بافر استاتی ۴/۵ pH: زمان پیش تغلیظ: ۲۴۰ s، ارتفاع پالس: ۹۰ mV، سرعت روبش: ۴۰ mV s⁻¹، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: ۷/۵ mL min⁻¹، پتاسیم کلرید: ۰/۰۲ mol L⁻¹، غلظت ARS: ۱۳۸ mmol L⁻¹، غلظت MWCNTs: ۰/۱۵ mg mL⁻¹، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۲۵..... ۱۳۸

شکل (۲-۴۱) - نمودار کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۵/۰-۱۵۰/۰ μg L⁻¹ از Pb²⁺ و ۵/۰-۱۶۰/۰ μg L⁻¹ از Cd²⁺..... ۱۳۸

شکل (۲-۴۲) - (الف) - نمودار کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۵/۰-۱۶۰/۰ μg L⁻¹ از Cd²⁺. شرایط: شرایط: بافر استاتی pH = ۴/۵، زمان پیش تغلیظ: ۲۴۰ s، ارتفاع پالس: ۹۰ mV، سرعت روبش: ۴۰ mV s⁻¹، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: ۷/۵ mL min⁻¹، پتاسیم کلرید: ۰/۰۲ mol L⁻¹، غلظت ARS: ۰/۵ mmol L⁻¹، غلظت MWCNTs: ۱۳۹ mmol L⁻¹، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۲۵..... ۱۳۹

شکل (۲-۴۳) - (الف) - نمودار کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۵/۰-۱۵۰/۰ μg L⁻¹ از Pb²⁺. شرایط: شرایط: بافر استاتی pH = ۴/۵، زمان پیش تغلیظ: ۲۴۰ s، ارتفاع پالس: ۹۰ mV، سرعت روبش: ۴۰ mV s⁻¹، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: ۷/۵ mL min⁻¹، پتاسیم کلرید: ۰/۰۲ mol L⁻¹، غلظت ARS: ۰/۵ mmol L⁻¹، غلظت MWCNTs: ۱۴۰ mmol L⁻¹، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۲۵..... ۱۴۰

شکل (۲-۴۴) - ساختار مولکولی AR..... ۱۵۱

شکل (۲-۴۵) - اصلاح الکتروود GC با استفاده از ۱۰/۰ mL محلول سدیم هیدروکسید ۰/۵ mol L⁻¹ حاوی ۱۵۳ mmol L⁻¹ از AR، سرعت روبش ۱۰۰ mV s⁻¹..... ۱۵۳

شکل (۲-۴۶) - نمودار نیکوتیست در سطح الکترودهای GC برهنه و الکتروود GC اصلاح شده. شرایط: محلولی حاوی ۵/۰ mmol L⁻¹ از [Fe(CN)₆]^{3-/4-} و ۰/۱ mol L⁻¹ از KCl، فرکانس: ۱۰۰۰۰۰ Hz (۰/۱). (ب) طرح مدار معادل به کار برده شده..... ۱۵۴

شکل (۲-۴۷) - تصاویر SEM (الف) الکتروود GC برهنه، (ب) الکتروود GC اصلاح شده..... ۱۵۴

شکل (۲-۴۸) - (الف) ولتاموگرام چرخه‌ای GC برهنه در محلولی حاوی ۱/۰ mM از K₄Fe(CN)₆ و ۰/۱ M از KCl در سرعت روبشهای مختلف (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه). (ب) نمودار تغییرات شدت جریان آندی بر حسب جذر شدت روبش..... ۱۵۵

شکل (۲-۴۹) - (الف) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود GC اصلاح شده با AR در محلولی حاوی ۱/۰ mM از K₄Fe(CN)₆ و ۰/۱ M از KCl در سرعت روبشهای مختلف (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه). (ب) نمودار تغییرات شدت جریان آندی بر حسب جذر شدت روبش..... ۱۵۵

شکل (۲-۵۰) - طرح شماتیک اکسیداسیون HQ و CC [۱۱۹]..... ۱۵۶

شکل (۲-۵۱) - (الف) شماتیکی از سیستم تزریق در جریان پیوسته جهت اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به روش آمپرومتری با استفاده از الکتروود GC اصلاح شده. (ب) نحوه اعمال پتانسیل طی اندازه‌گیری‌های آمپرومتری (a: مخلوط نمونه HQ و CC هر یک با غلظت ۱/۰ میکرو مول بر لیتر، b: مخلوط نمونه HQ و CC هر یک با غلظت ۵/۰ میکرومول بر لیتر). P: پمپ، IV: شیر تزریق، RF: الکتروود مرجع، WE: الکتروود کار، CE: الکتروود کمکی..... ۱۵۸

شکل (۲-۵۲) - ولتاموگرام چرخه‌ای متوالی ۱۰۰/۰ میکرو مول بر لیتر HQ و CC در سطح سه الکتروود GC..... ۱۵۸

شرایط: بافر فسفاتتی pH: ۶/۰، سرعت روبش: 100 mV s^{-1} ۱۵۹

شکل (۲-۵۳) - ولتاموگرام پالس تفاضلی $100/0$ میکرو مول بر لیتر HQ و CC در سطح سه الکتروود GC. شرایط: بافر فسفاتتی pH: ۶/۰، سرعت روبش: 50 mV s^{-1} ، ارتفاع پالس: 50 V ، زمان اعمال پالس: 50 ms ۱۵۹

شکل (۲-۵۴) - ولتاموگرام آمپرومتری حاصل از تزریق‌های متوالی از $70/0$ میکرومول بر لیتر HQ و CC در دو پله پتانسیل متوالی الف) - الکتروود GC اصلاح شده با AR در محیط بازی. ب) الکتروود GC اصلاح شده در محیط بازی بدون حضور AR. ج) الکتروود GC برهنه. شرایط: بافر فسفاتتی با pH: $(0.33 \text{ mol L}^{-1})$ ، سرعت جریان: $5/6 \text{ mL min}^{-1}$ ، حجم نمونه: $170/0 \text{ } \mu\text{L}$ ، $E_{\text{app}1}: 0/18 \text{ V}$ ، $E_{\text{app}2}: 0/26 \text{ V}$ ۱۶۱

شکل (۲-۵۵) - ولتاموگرام چرخه‌ای $100/0$ میکرو مول بر لیتر HQ و CC در سطح الکتروود GC اصلاح شده با سرعت اسکن 100 میلی ولت بر ثانیه الف) در pHهای مختلف از بافر فسفاتتی (pH: $9/0-3/0$) و ب) تنها در دو pH $7/0$ و $3/0$ (ج) نمودار تغییرات پتانسیل اکسایش HQ و CC بر حسب pH در محلول ذکر شده در سطح الکتروود GC اصلاح شده ۱۶۳

شکل (۲-۵۶) - تأثیر pH بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفاتتی pH: $3/0-9/0$ ، $E_{\text{app}1}: (+0/33)-(+0/03) \text{ V}$ ، $E_{\text{app}2}: (+0/43)-(+0/13) \text{ V}$ ، حجم نمونه: $170/0 \text{ } \mu\text{L}$ ، سرعت جریان عبوری: $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت AR: $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت NaOH: $0/2 \text{ mol L}^{-1}$ ، تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵ ۱۶۵

شکل (۲-۵۷) - تأثیر غلظت بافر بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفاتتی pH: ۶/۰، $E_{\text{app}1}: 0/18 \text{ V}$ ، $E_{\text{app}2}: 0/26 \text{ V}$ ، حجم نمونه: $170/0 \text{ } \mu\text{L}$ ، سرعت جریان عبوری: $2/5 \text{ min}^{-1}$ ، غلظت AR: $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت NaOH: $0/2 \text{ mol L}^{-1}$ ، تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵ ۱۶۶

شکل (۲-۵۸) - تأثیر نوع بافر بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر با pH: $(0.33 \text{ mol L}^{-1})$ ، $E_{\text{app}1}: 0/18 \text{ V}$ ، $E_{\text{app}2}: 0/26 \text{ V}$ ، حجم نمونه: $170/0 \text{ } \mu\text{L}$ ، سرعت جریان عبوری: $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت AR: $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت NaOH: $0/2 \text{ mol L}^{-1}$ ، تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵ ۱۶۷

شکل (۲-۵۹) - تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید مورد استفاده طی فرایند اصلاح الکتروود بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفاتتی با pH: $(0.33 \text{ mol L}^{-1})$ ، $E_{\text{app}1}: 0/18 \text{ V}$ ، $E_{\text{app}2}: 0/26 \text{ V}$ ، حجم نمونه: $170/0 \text{ } \mu\text{L}$ ، سرعت جریان عبوری: $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت AR: $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵ ۱۶۹

شکل (۲-۶۰) - تأثیر غلظت AR بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفاتتی با pH: $(0.33 \text{ mol L}^{-1})$ ، $E_{\text{app}1}: 0/18 \text{ V}$ ، $E_{\text{app}2}: 0/26 \text{ V}$ ، حجم نمونه: $170/0 \text{ } \mu\text{L}$ ، سرعت جریان عبوری: $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$ ، تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵ ۱۷۰

شکل (۲-۶۱) - تأثیر تعداد چرخه اصلاح الکتروود بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفاتتی با pH: $(0.33 \text{ mol L}^{-1})$ ، $E_{\text{app}1}: 0/18 \text{ V}$ ، $E_{\text{app}2}: 0/26 \text{ V}$ ، حجم نمونه: $170/0 \text{ } \mu\text{L}$ ، سرعت جریان عبوری: $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت AR: $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$ ، تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵ ۱۷۲

شکل (۶۲-۲)- تأثیر سرعت جریان حامل بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفات با pH: $6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$), $E_{\text{app1}}: 0/18 \text{ V}$, $E_{\text{app2}}: 0/26 \text{ V}$, حجم نمونه: $170/0 \mu\text{L}$, غلظت AR: $2/0 \text{ mmol L}^{-1}$, غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$, تعداد چرخه اصلاح الکترو: ۲۵. ۱۷۳

شکل (۶۳-۲)- تأثیر حجم نمونه تزریقی بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفات با pH: $6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$), $E_{\text{app1}}: 0/18 \text{ V}$, $E_{\text{app2}}: 0/26 \text{ V}$, سرعت جریان: $5/6 \text{ mL min}^{-1}$, غلظت AR: $2/0 \text{ mmol L}^{-1}$, غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$, تعداد چرخه اصلاح الکترو: ۲۵. ۱۷۵

شکل (۶۴-۲)- تأثیر قدرت یونی بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفات با pH: $6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$), $E_{\text{app1}}: 0/18 \text{ V}$, $E_{\text{app2}}: 0/26 \text{ V}$, سرعت جریان: $5/6 \text{ mL min}^{-1}$, حجم نمونه: $170/0 \mu\text{L}$, غلظت AR: $2/0 \text{ mmol L}^{-1}$, غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$, تعداد چرخه اصلاح الکترو: ۲۵. ۱۷۶

شکل (۶۵-۲)- نمودار حاصل از بررسی پتانسیل اعمالی به الکتروود کار. شرایط: محلول تک HQ یا CC با غلظت $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$, بافر فسفات با pH: $6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$), سرعت جریان: $5/6 \text{ mL min}^{-1}$, حجم نمونه: $170/0 \mu\text{L}$, غلظت KCl: $0/15 \text{ mol L}^{-1}$, غلظت AR: $2/0 \text{ mmol L}^{-1}$, غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$, تعداد چرخه اصلاح الکترو: ۲۵. ۱۷۸

شکل (۶۶-۲)- شماتیکی از سیستم تزریق در جریان پیوسته جهت اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به روش آمپرومتری با استفاده از الکتروود GC اصلاح شده. P: پمپ، IV: شیر تزریق، RF: الکتروود مرجع، WE: الکتروود کار، CE: الکتروود کمکی. ۱۸۰

شکل (۶۷-۲)- ولتاموگرام آمپرومتری حاصل از تزریق غلظت‌های مختلف از HQ و CC در دو پله پتانسیل (الف-د): $1000/0-0/2$ میکرو مول بر لیتر. شرایط: بافر فسفات با pH: $6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$), سرعت جریان: $5/6 \text{ mL min}^{-1}$, حجم نمونه: $170/0 \mu\text{L}$, غلظت KCl: $0/15 \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{app1}}: 0/18 \text{ V}$, $E_{\text{app2}}: 0/26 \text{ V}$, غلظت AR: $2/0 \text{ mmol L}^{-1}$, غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$, تعداد چرخه اصلاح الکترو: ۲۵. ۱۸۱

شکل (۶۸-۲)- الف) منحنی کالیبراسیون CC در محدوده $1000/0-0/2 \mu\text{mol L}^{-1}$ (ب) منحنی کالیبراسیون HQ در محدوده $1000/0-0/2 \mu\text{mol L}^{-1}$. شرایط: بافر فسفات با pH: $6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$), سرعت جریان: $5/6 \text{ mL min}^{-1}$, حجم نمونه: $170/0 \mu\text{L}$, غلظت KCl: $0/15 \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{app1}}: 0/18 \text{ V}$, $E_{\text{app2}}: 0/26 \text{ V}$, غلظت AR: $2/0 \text{ mmol L}^{-1}$, غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$, تعداد چرخه اصلاح الکترو: ۲۵. ۱۸۲

فهرست علائم اختصاری

علامت اختصاری	معادل انگلیسی	معادل فارسی
AA	Ascorbic acid	آسکوربیک اسید
UA	Uric acid	اوریک اسید
D	Detector	آشکارساز
CME	Chemically modified electrode	الکتروود اصلاح شده شیمیایی
WE	Working electrode	الکتروود کار
GCE	Glassy carbon electrode	الکتروود کربن شیشه
MWCNTs-PARS/GCE	Glassy carbon modified with MWCNTs and poly alizarin red s	الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانو لوله کربنی و پلیمر آلیزارین قرمز S
RF	Reference electrode	الکتروود مرجع
RC	Counter electrode	الکتروود مقابل
SD	Standard deviation	انحراف استاندارد
TOPSIS	Technique for Order of Preference by Similarity to Ideal Solution	ترجیح بر اساس مشابهت به راه حل ایده آل
BR	Bayesian regularized	تنظیم بایزین
W _{Ep}	Entropy weighting method	روش وزن دهی آنترپی
W _{Cp}	Compromised weighting method	روش وزن دهی توافقی
LOD	Limit of detection	حد تشخیص
MAE	Mean Absolute Error	خطای مطلق میانگین
FIA	Flow injection analysis	روش تزریق در جریان پیوسته
ANN	Artificial neural network	شبکه عصبی مصنوعی
IV	Injection valve	شیر تزریق
SV	Selection valve	شیر انتخاب
R ²	Determination coefficient	ضریب تعیین
AHP	Analytic hierarchy process	فرایند تحلیل سلسله مراتبی
CC	Catechol	کتکول
LM	Levenberg–Marquardt	لونبرگ - مارکوارت
RC	Reaction coil	مارپیچ واکنش
MCDM	Multiple-criteria decision-making	مدل های تصمیم گیری چند معیاره
MAE	Mean Square Error	میانگین مربع خطاها
SEM	Scanning electron microscopy	میکروسکوپ الکترونی روبشی
LDR	Linear dynamic range	ناحیه خطی
CR	Consistency ratio	نسبت سازگاری
DPASV	Differential pulse anodic stripping voltammetry	ولتامتری برهنه سازی آندی پالس تفاضلی
CV	Cyclic voltammetry	ولتامتری چرخه ای
HQ	Hydroquinone	هیدروکینون



فصل اول

مقدمه

امروزه تقاضای روزافزون آنالیز نمونه در بخش‌های مختلف بالینی، پزشکی، دارویی، کشاورزی، صنعت و ... منجر به توسعه‌ی دستگاه‌های آنالیز نمونه به صورت اتوماتیک شده است. گسترش دستگاه‌های آنالیز اتوماتیک و روش‌های مربوط به آن دارای یک سری مزایا از جمله افزایش دقت و کاهش هزینه‌های آنالیز می‌باشند [۱].

۱-۱- انواع سیستم‌های تجزیه خودکار

به طور کلی سیستم‌های تجزیه خودکار به دو دسته زیر تقسیم‌بندی می‌شوند:

۱- تجزیه کننده‌های گسسته^۱

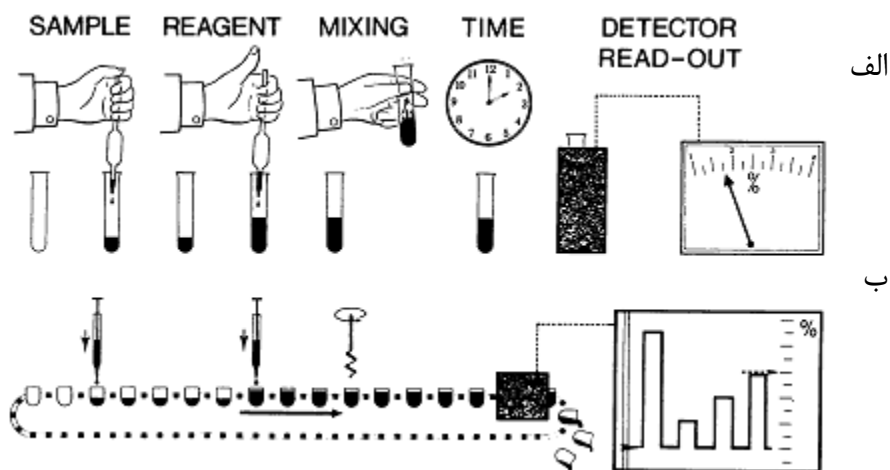
۳- تجزیه کننده‌های پیوسته^۲

۱-۱-۱- تجزیه کننده‌های گسسته

روش آنالیز شیمیایی ساده که به صورت دستی انجام می‌شود، شامل مخلوط کردن حجم مشخصی از نمونه به همراه حجم مشخصی از واکنشگرها می‌باشد. پس از زمان مورد نیاز جهت انجام واکنش، مخلوط واکنش به آشکارساز منتقل و سیگنال مورد نظر ثبت می‌شود (شکل ۱-۱-الف). در تجزیه‌گرهای گسسته، هر نمونه درون یک ظرف ریخته می‌شود سپس نمونه به صورت مکانیکی به نقاط مختلف تجزیه کننده منتقل می‌شود که در آنجا مراحل مختلف تجزیه مثل پذیرش نمونه، رقیق کردن، افزودن واکنشگرها، مخلوط کردن، گرم کردن و غیره انجام می‌شود. سپس نمونه به آشکارساز منتقل می‌شود و علامت تجزیه‌ای ثبت می‌شود (شکل ۱-۱-ب) [۲].

^۱ - Discrete Analyzer

^۲ - Continuous Analyzer



شکل (۱-۱) - شماتیکی از سیستم دستگاهی روش دستی (الف) و تجزیه کننده‌های گسسته (ب) [۲].

۱-۱-۲- تجزیه کننده‌های پیوسته

در آنالیزهایی که از تجزیه کننده‌های پیوسته استفاده می‌شود نمونه به صورت پیوسته در جریان از مایع (گاز) اندازه‌گیری می‌شود. در این نوع تجزیه کننده‌ها نمونه به صورت پیوسته به درون یک لوله وارد شده و به صورت هم‌زمان با واکنشگرها مخلوط شده و در لوله به جلو رانده می‌شود تا مراحل تجزیه کامل گردد. مخلوط نهایی واکنش به درون آشکارساز هدایت می‌شود و به محض رسیدن به آشکارساز، یک علامت تجزیه‌ای ایجاد می‌کند [۲].

تکنیک‌های تجزیه‌ای بر پایه‌ی تجزیه کننده‌های جریان پیوسته، به چهار دسته‌ی اصلی زیر

تقسیم‌بندی می‌شوند [۳]:

۱- روش هوا-منقطع^۱

۲- روش جریان پیوسته غیر منقطع^۲

۳- روش آنالیز تزریق در جریان^۳ (FIA)

۴- روش آنالیز تزریق متوالی^۴

^۱ - Air-segmented

^۲ - Unsegmented continuous flow

^۳ - Flow Injection Analysis

^۴ - Sequential Injection Analysis

۱-۲- روش آنالیز تزریق در جریان (FIA)

تکنیک FIA برای اولین بار در سال ۱۹۷۵ توسط روزیکا و هانسن^۱ ارائه شد. طبق تعریف هانسن، " FIA روشی بر اساس تزریق نمونه‌ی مایع به یک جریان پیوسته غیر منقطع می‌باشد. نمونه تزریق شده به سمت آشکارساز هدایت می‌شود و سیگنالی به صورت جذب، پتانسیل الکتروود یا دیگر پارامترهای فیزیکی در اثر عبور نمونه از سل جریان مشاهده می‌شود" [۲].

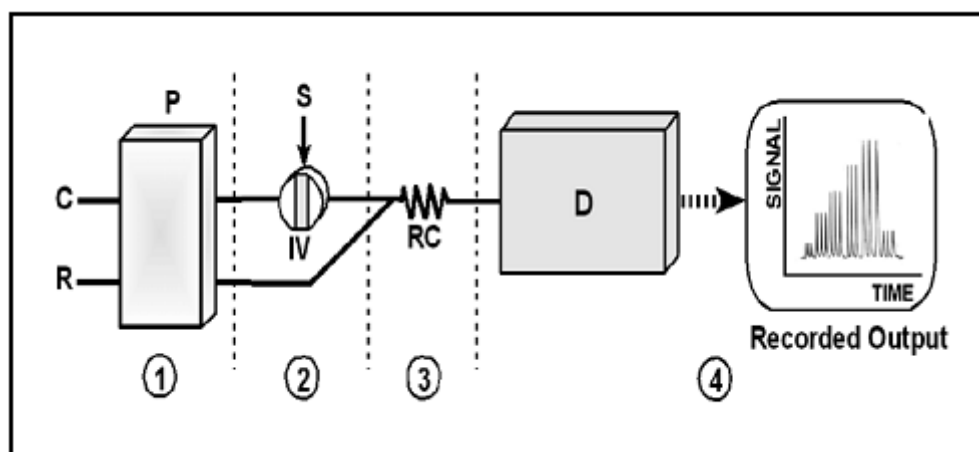
۱-۲-۱- اجزای اصلی سیستم FIA

عبارت " چند راهه"^۲ به مجموعه‌ای مونتاژ شده از لوله‌های جریان، مارپیچ مخلوط کننده، شیرهای تزریق و... اشاره دارد (شکل ۱-۲). اجزای اصلی چند راهه‌ها در سیستم‌های FIA عبارتند از [۴]:

- واحد پیشران به منظور حرکت جریان حامل در داخل لوله‌های نازک.
- دستگاه تزریق جهت تزریق تکرارپذیر نمونه به داخل جریان حامل.
- مارپیچ واکنش منطقه‌ای است که در آن ناحیه نمونه پخش شده و با دیگر اجزای جریان حامل تشکیل گونه‌هایی را می‌دهند که به صورت پیوسته تولید سیگنال می‌کنند.
- آشکارساز به همراه دستگاه ثبات.

¹ -Ruzicka and Hansen

² - Manifold



شکل (۱-۲) - شماتیکی ساده از سیستم دستگاهی FIA. (۱): واحد پیشران، (۲): دستگاه تزریق، (۳): واحد انتقال، مخلوط، واکنش، (۴): واحد آشکارسازی و پردازش سیگنال. C: جریان حامل، P: پمپ (واحد پیشران) S: نمونه، IV: شیر تزریق نمونه، RC: مارپیچ واکنش D: آشکارساز [۴].

۱-۲-۲- مزیت‌های سیستم FIA

از سال ۱۹۵۷ روش‌های FIA در بسیاری از رشته‌های آنالیز به سرعت گسترش یافته است. امروزه این روش به عنوان یک روش معمول برای تعیین بسیاری از آنالیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله مزایای این روش می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱- حداقل میزان مصرفی نمونه و واکنشگر

۲- امکان دست‌کاری نمونه‌ها به صورت بر خط^۱ مانند پیش تغلیظ و جداسازی به وسیله

کروماتوگرافی و غشاء

۳- امکان تعیین گونه‌های ناپایدار مانند اندازه‌گیری بر اساس نشر لومینسانس گونه‌ها

۴- سرعت و دقت بالای آنالیز نمونه

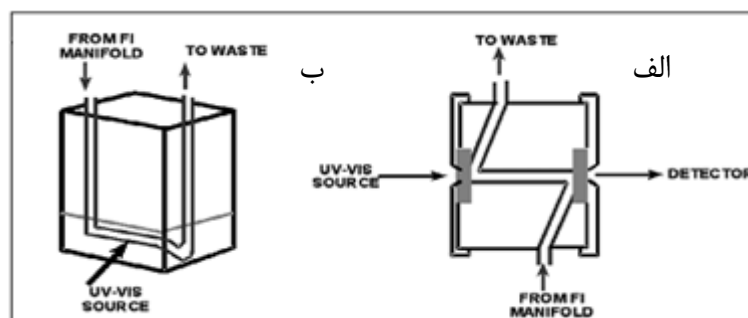
مزایای مذکور باعث گسترش تحقیقات در زمینه‌ی آنالیز ترکیبات دارویی و اندازه‌گیری کمی

آن‌ها با استفاده از روش‌های FIA شده است، تاکنون بیش از ۱۲/۰۰۰ مقاله در این زمینه به چاپ رسیده است [۵].

^۱ - On line

۱-۲-۳- روش‌های آشکارسازی در FIA

امروزه روش‌های آشکارسازی مختلفی که در سیستم‌های FIA مورد استفاده قرار می‌گیرد، کاربرد گسترده‌ی آن را در تکنیک‌های متداول آنالیز امکان‌پذیر کرده است. به منظور ایجاد سیگنال مورد نظر، آشکارسازهای بر خط بایستی بعد از سیستم چند راهه FIA قرار بگیرند. حد واسط سیستم FIA و آشکارسازهای غیر تخریبی، سل جریان^۱ تجارتمی و یا ساخته شده در آزمایشگاه می‌باشد (شکل ۱-۳). در آشکارسازهای تخریبی مانند اسپکتروسکوپی جذب اتمی^۲ (AAS)، سل جریان لازم نمی‌باشد و چند راهه FIA به صورت مستقیم به مه‌پاش اسپکترومتر جذب اتمی متصل می‌شود. اسپکتروفتومتری جذبی، فلوئورسانس، لومینسانس شیمیایی، پتانسیومتری برخی از تکنیک‌های متداول مورد استفاده در FIA می‌باشد. چند راهه‌ها در FIA می‌توانند با سیستم‌های کروماتوگرافی (مانند HPLC) نیز جفت شوند [۴].



شکل (۱-۳) - سل جریان اسپکتروفتومتر. الف) ساختار Z شکل. ب) ساختار U شکل. [۴].

۱-۲-۴- تقسیم‌بندی سیستم‌های FIA با سیستم آشکارسازی اسپکتروفتومتری

سیستم‌های FIA با سیستم آشکارسازی اسپکتروفتومتری را می‌توان به سه دسته زیر تقسیم-

بندی نمود [۶]:

۱- سیستم‌های FIA هموزن

^۱ - Flow Cell

^۲ - Flame Atomic Absorption Spectrometry

۲- سیستم‌های FIA هتروژن

۳- سیستم‌های FIA با قابلیت پیش آماده‌سازی نمونه به صورت اتوماتیک

به اختصار روش‌های FIA هموزن توضیح داده خواهد شد.

۱- سیستم‌های FIA هموزن

۱-۱- روش‌های FIA بر اساس آشکارسازی UV مستقیم

ساده‌ترین راه جهت تعیین ترکیبات دارویی با استفاده از اسپکتروفتومتری UV، بر پایه اندازه‌گیری جذب ذاتی گونه‌هایی با خواص نوری می‌باشد. در این تکنیک‌ها، انتخاب نوع حلال به دلیل جلوگیری از اثرات ماتریس و احتمال رسوب آنالیت و گرفتگی کانال‌ها از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد. برخی از حلال‌های مورد استفاده در این روش متانول و اتانول می‌باشد. سیستم اندازه‌گیری در این روش فقط نیازمند یک کانال جهت عبور آنالیت به همراه حامل می‌باشد.

۲-۱- روش‌های FIA بر پایه برهمکنش فلز-دارو

گروه بزرگی از روش‌های FIA برای تعیین ترکیبات دارویی بر پایه برهمکنش بین فلز و داروها می‌باشد. این روش را می‌توان به دو گروه عمده دسته‌بندی کرد:

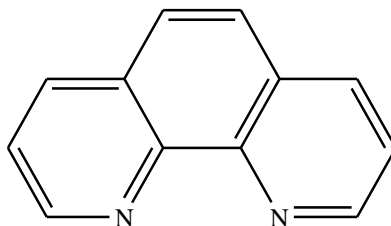
گروه اول - این گروه بر پایه واکنش‌های اکسایش و کاهش می‌باشد. یکی از پرکاربردترین این

نوع واکنش‌ها، اکسیداسیون آنالیت به وسیله Fe^{3+} می‌باشد [۶]. Fe^{2+} تولید شده طی یک واکنش ثانویه با استفاده از یک واکنشگر مناسب همانند ۱ و ۱۰ - فنانترولین^۱ و ۲ و ۲-دی پیریدیل-۲-پیریدیل هیدرازون^۲ (DPPH) تعیین می‌شود. Fe^{3+} به عنوان یک اکسنده ملایم، با حمله به ترکیبات آلی طی یک مرحله، تبدیل به Fe^{2+} می‌شود. محصول احیایی، Fe^{2+} ، از پایداری شیمیایی خوبی برخوردار می‌باشد که از مزایای Fe^{3+} به عنوان اکسنده محسوب می‌شود [۷]. ۱ و ۱۰ - فنانترولین (شکل ۱-۴) به عنوان یک لیگاند دو دندانه‌ای برای یون‌های فلزی، نقش مهمی در گسترش شیمی کئوردینه دارد [۸]. تعیین

^۱ - 1,10-phenanthroline

^۲ - 2,2'-dipyridyl-2-pyridylhydrazone

گونه‌هایی نظیر کاپتوپریل^۱ [۹] و سفالوسپورین‌ها^۲ [۱۰] به وسیله این روش انجام شده است.



شکل (۴-۱) - ساختار شیمیایی ۱ و ۱۰ - فنانترولین [۸].

گروه دوم- این گروه از روش‌های FIA بر پایه‌ی تشکیل مستقیم یک کمپلکس رنگی بین

ترکیبات دارویی و یون‌های فلزی می‌باشد. کمپلکس‌هایی نظیر اپی نفرین^۳ و ایزوپروترونول^۴ با Fe^{2+} [۱۱]، متیل دوپا-مولیبدن(IV) [۱۲]° مثال‌هایی از این گروه می‌باشند.

۱-۳- روش‌های FIA بر پایه واکنش‌های تشکیل ترکیبات رنگی

روش‌های FIA بر پایه‌ی واکنش‌های هموزن امروزه کاربرد وسیعی در زمینه‌ی آنالیز ترکیبات دارویی دارند. انتخاب نوع سیستم شیمیایی بستگی به ساختار و خواص ترکیبات دارویی مورد آنالیز دارد. یکی از روش‌های FIA بر پایه‌ی واکنش هگزاسیانوفرات (III)^۶ می‌باشد. به عنوان مثال دیکلوفناک و مفنامیک اسید^۷ به وسیله‌ی هگزاسیانوفرات (III) تحت شرایط جریان تولید محصولات رنگی می‌کنند که می‌توانند به وسیله اسپکتروفتومتری دنبال شوند [۱۳].

۱-۳- سینتیک و کاربرد آن در سیستم‌های FIA

نیاز به اندازه‌گیری هم‌زمان چند گونه در یک نمونه باعث گسترش روش‌های آنالیز اتوماتیک در مدهای پیوسته و غیر پیوسته شده است. اولین کاربرد روش‌های FIA برای آنالیز نمونه‌های چند تایی به صورت هم‌زمان، در سال ۱۹۸۰ همراه با روشی برای تعیین کمی مخلوطی از داروها در نمونه‌های

1 - Captopril

2 - Cephalosporins

3 - Epinephrine

4 - Isoproterenol

5 - Methyl dopa—Mo(VI)

6 - Hexacyano-ferrate(III)

7 - Diclofenac and mefenamic acid

دارویی محلول گزارش شده است. در اندازه‌گیری‌های هم‌زمان، طراحی مناسب چند راهه، کانال‌ها و محل تزریق و بهینه کردن شرایط واکنش جهت رسیدن به گزینش پذیری بالا نیاز است. گرادیان شیمیایی-فیزیکی متغیرها (دما، pH، غلظت واکنشگرها) و اختلاف سینتیکی یکی از روش‌های تعیین دو گونه یا بیشتر در یک نمونه به صورت هم‌زمان بدون جداسازی قبلی می‌باشد. بیشترین نوع گرادیان غلظت مورد استفاده، گرادیان pH می‌باشد که گونه‌ها بر اساس خاصیت اسیدی و یا بازی وارد واکنش شده و از یکدیگر جدا می‌شوند [۱۴].

تعیین هم‌زمان آنالیت‌های مختلف با به کارگیری سرعت واکنش آنالیت‌های مختلف به همراه یک واکنشگر معمولی امکان‌پذیر است. بدین منظور استراتژی‌های آشکارسازی مختلف به همراه پیکربندی متفاوت از چند راهه‌ها به کار گرفته شده است. از جمله این نوع طراحی‌ها می‌توان به تقسیم جریان/ادغام جریان^۱، تقسیم جریان با به کارگیری دو آشکارساز متفاوت^۲، تعویض مارپیچ واکنش^۳، آشکارسازی چند مکانی^۴ اشاره نمود [۱۵].

۱-۴- الکتروشیمی

امروزه توجه محققان به استفاده از سیستم‌های اتوماتیک جفت شده با انواع روش‌های آشکارسازی، معطوف شده است. آشکارساز الکتروشیمی یکی از پرکاربردترین آشکارسازها می‌باشد. ویژگی ذاتی تکنیک‌های الکتروشیمی تطبیق آشکارسازهای این روش با سیستم‌های جریان می‌باشد. حساسیت و رنج غلظتی بالا به طور ضمنی خود باعث افزایش گزینش پذیری می‌شود. این امر باعث ساده شدن ساختار چندراهه جریان می‌شود. از جمله تکنیک‌های الکتروشیمی جفت شده با سیستم‌های جریان می‌توان به آمپرومتری [۱۶]، پالس آمپرومتری [۱۷]، ولتامتری برهنه سازی [۱۸]، ولتامتری موج مربعی [۱۹]، ولتامتری پالسی [۲۰]، امپدانس [۲۱]، ولتامتری چرخه‌ای [۲۲]، پتانسیومتری [۲۳]

¹ - Stream splitting/merge stream

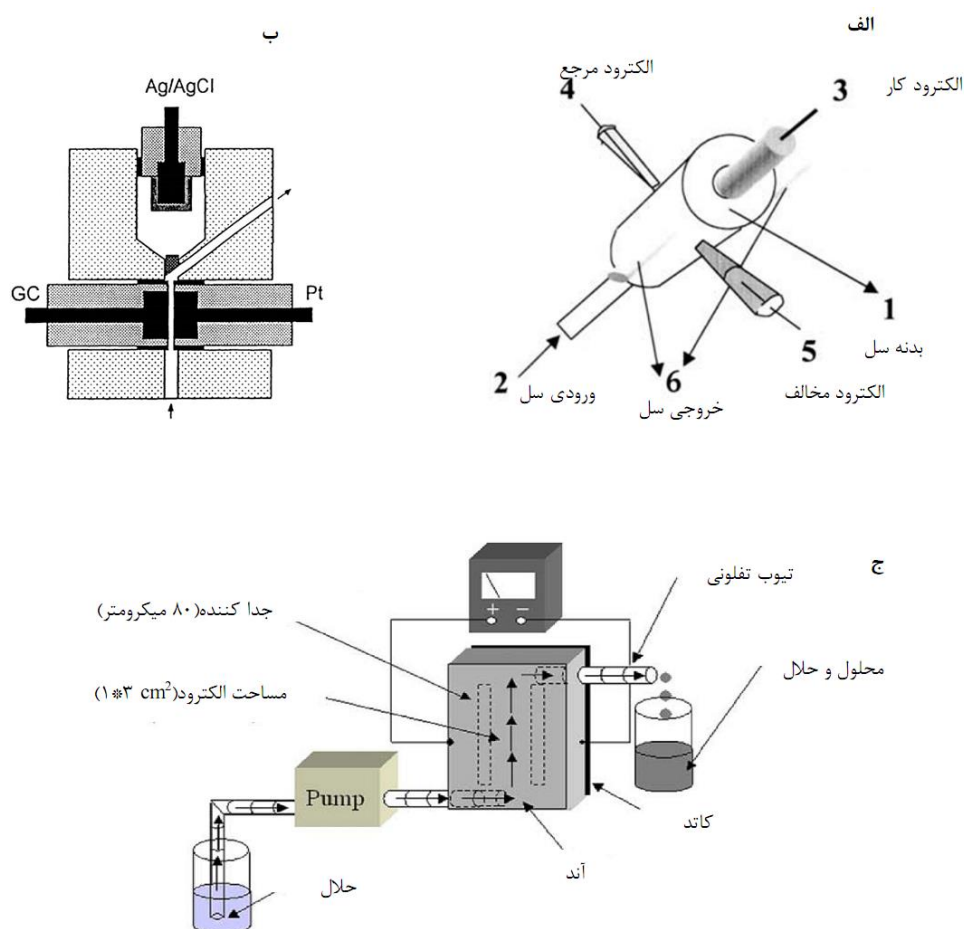
² - stream splitting towards two different detectors

³ - reactor replacement

⁴ - multi-site detection

اشاره نمود. اساس برخی از این روش‌ها در بخش بعدی توضیح داده خواهد شد.

عموماً یک سیستم جریان همراه با آشکارساز الکتروشیمی به دلیل عدم نیاز به واکنشگر جهت تولید محصول رنگی تک کاناله می‌باشند. مهم‌ترین بخش سیستم‌های جریان-الکتروشیمی، سل جریان آن‌ها می‌باشد. سل جریان الکتروشیمی انواع مختلفی دارند از جمله آن‌ها می‌توان به جت-دیواره^۱، لایه نازک^۲ و جریان سراسری^۳ اشاره نمود (شکل ۱-۵).



شکل (۱-۵) - انواع سل جریان. الف) جت-دیواره [۲۴]، ب) لایه نازک [۲۵]، ج) جریان-سراسری [۲۶].

- 1 - Wall-jet
- 2 - Thin-layer
- 3 - Flow-through

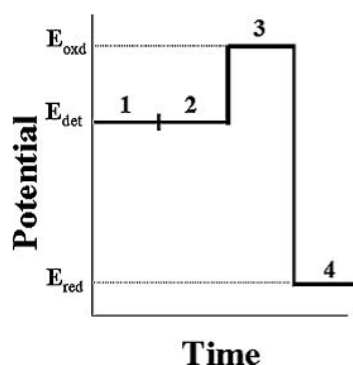
۱-۴-۱- تکنیک‌های آشکارسازی الکتروشیمیایی

۱-۴-۱-۱- آمپرومتری

آمپرومتری به عنوان یکی از شاخه‌های ولتامتری یکی از پرکاربردترین تکنیک‌های الکتروشیمی می‌باشد که به صورت گسترده به همراه سیستم‌های جریان مورد استفاده قرار می‌گیرد. دلیل این امر آسان بودن کار با آن‌ها و پایین بودن جریان زمینه می‌باشد. در این تکنیک یک پتانسیل ثابت به الکتروود کار اعمال و جریان به صورت تابعی از زمان اندازه‌گیری و ثبت می‌شود. واکنش‌های اکسایش-کاهش آنالیت در سطح الکتروود کار به وسیله پتانسیل اعمالی پیش می‌رود و جریان خروجی متناسب با غلظت آنالیت‌ها می‌باشد. در روش آمپرومتری گزینه‌پذیری مطلوب به واسطه انتخاب پتانسیل اعمالی مناسب حاصل می‌شود. انتخاب پتانسیل نیز با استفاده از ولتاموگرام هیدرودینامیک صورت می‌گیرد. اولین سنسور آمپرومتری توسط ال. سی کلارک^۱ در سال ۱۹۵۶، به منظور اندازه‌گیری اکسیژن حل شده در خون تهیه شد [۲۷]. ساده‌ترین فرم آشکارسازی آمپرومتری، تک پتانسیل آمپرومتری می‌باشد که جهت شناسایی ترکیباتی نظیر آنیون اسیدهای ضعیف مانند سیانیدها و سولفیدها مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش توسعه یافته‌ی تک-پتانسیل آمپرومتری، پالس-آمپرومتری^۲ (PAD) می‌باشد. در بسیاری از ترکیبات آلی گونه‌ی حاصل از اکسیداسیون و کاهش ممکن است جذب سطح الکتروود شود و یا با آن واکنش دهد که این امر باعث کاهش پاسخ سنسور می‌شود. جهت حل این مشکل پتانسیل اعمالی به صورت چند پالس متوالی به الکتروود اعمال می‌شوند. شکل موج پتانسیل اعمالی به الکتروود کار مهم است که معمولاً از سه پالس متوالی تشکیل شده است (شکل ۱-۶): اولین پالس پتانسیل مناسب جهت اکسایش/کاهش و اندازه‌گیری آنالیت می‌باشد. دومین پالس اعمالی به منظور حذف آلودگی از سطح الکتروود می‌باشد که به طور معمول مثبت‌تر از پتانسیل مرحله اول است. نهایتاً سومین پالس پتانسیل برگشتی می‌باشد [۲۸].

^۱ - L.C. Clark

^۲ - Pulsed amperometric detection



شکل (۱-۶) - شماتیک شکل موج پتانسیل اعمالی در پالس آمپرومتری [۲۸].

جفت شدن روش‌های FIA با آشکارسازهای آمپرومتری دارای یکسری مزایا می‌باشد. از جمله مزایا می‌توان به نمونه‌برداری بالا، حساسیت و صحت بالا، رنج خطی گسترده، تکرارپذیری خوب و حجم مصرفی کم نمونه اشاره نمود [۲۹-۳۱].

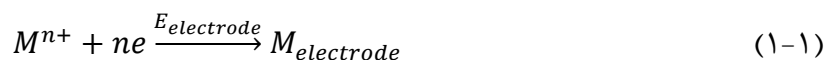
۱-۴-۲- ولتامتری برهنه سازی

در ولتامتری یک اسکن پتانسیل به الکتروود کار اعمال می‌شود. گونه در سطح الکتروود کار اکسید و احیاء و خروجی جریان ثبت می‌شود. این تکنیک در مقایسه با پتانسیومتری کمتر تحت تأثیر اختلالات الکتریکی می‌باشد که این خود باعث افزایش سیگنال به نویز در روش‌های ولتامتری می‌شود. از انواع روش‌های ولتامتری می‌توان به ولتامتری خطی، چرخه‌ای، برهنه سازی و پالسی اشاره نمود. بسته به تکنیک مورد استفاده اطلاعات متفاوتی حاصل می‌شود.

امروزه، ولتامتری برهنه سازی یکی از پرکاربردترین و حساس‌ترین تکنیک‌ها در زمینه اندازه‌گیری مقادیر ناچیز فلزات سنگین می‌باشد. حساسیت بالای روش‌های ولتامتری در نتیجه وجود مرحله‌ی پیش تغلیظ (تجمع) در این روش‌ها می‌باشد. ولتامتری با برهنه سازی آندی^۱ (ASV) از حساس‌ترین و متداول‌ترین روش‌های تجزیه برهنه سازی به شمار می‌آید. در این روش در مرحله پیش تغلیظ، فلزات با ترسیب الکتریکی کاتدی در پتانسیل (معمولاً ۰/۳ تا ۰/۵ ولت منفی‌تر از E^0 فلز) و زمان کنترل شده بر روی الکتروود کار نشانده می‌شوند. یون‌های آنالیت در طی این فرایند از طریق انتشار

^۱ - Anodic Stripping Voltammetry

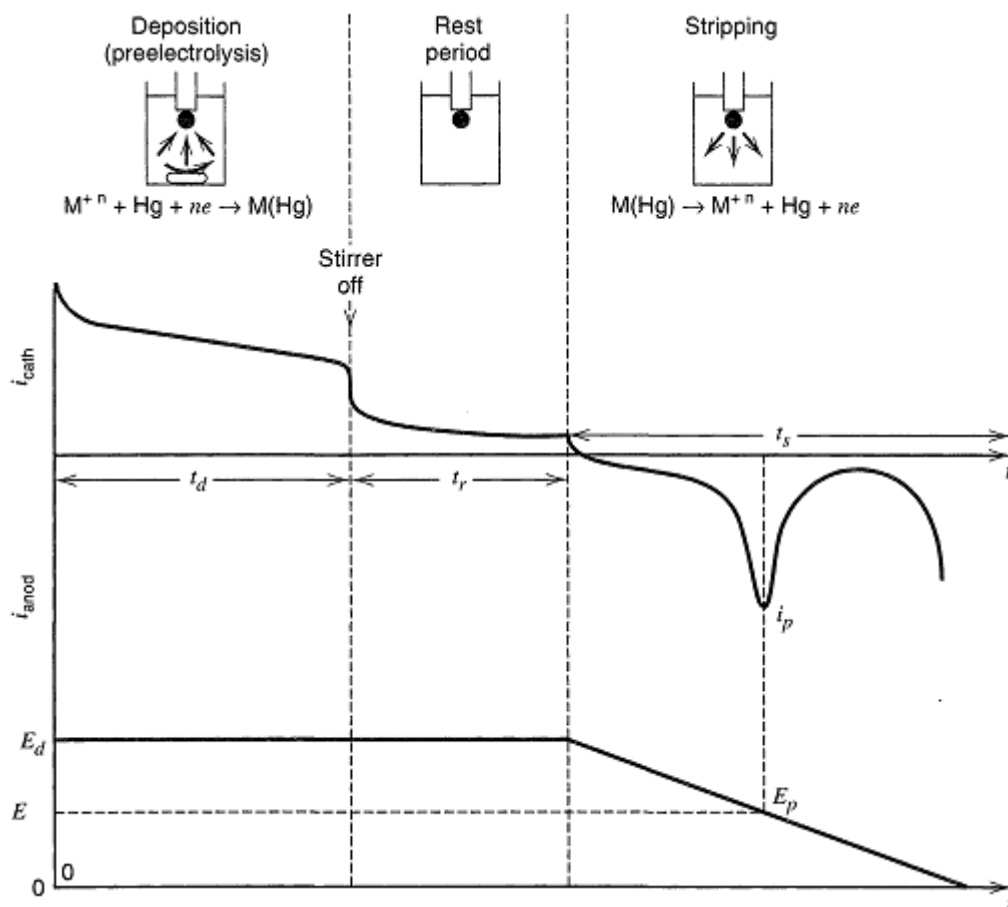
خود را به سطح الکتروود می‌رسانند. می‌توان از طریق همرفت تقویت شده (با هم زدن محلول یا چرخاندن الکتروود) زمان مورد نیاز برای ترسیب کمی فلز را کاهش داد. در نهایت در این مرحله آنالیت بر روی الکتروود احیاء و پیش تغلیظ می‌شود:



در ادامه عملیات پیش تغلیظ در زمان مشخصی، همرفت تقویت شده متوقف می‌شود و پتانسیل در آند به صورت خطی و یا برنامه پتانسیل-زمان بسیار حساس (به صورت پالس) بر روی الکتروود اعمال می‌شود، نوع تحریک پتانسیلی (معمولاً به صورت پتانسیل شیب‌دار، موج مربعی یا پالس تفاضلی) به گونه‌ای هست که جریان باردار زمینه را حذف می‌کند. در اثر روبش آندی، فلزات پیش تغلیظ شده در مرحله‌ی اول، مجدداً اکسید شده و فلزات مختلف با توجه به پتانسیل استاندارد هر فلز، الکتروود را برهنه می‌سازند و جریانی را تولید می‌کنند (شکل ۷-۱):



جفت شدن سیستم‌های جریان با ASV دارای مزیت‌هایی از جمله سرعت، دقت و صحت بالا، هزینه کم و نتیجه‌ی مطلوب را به همراه دارد. به همین دلیل بسیاری از مطالعات به سمت استفاده از روش‌های ASV جفت شده با سیستم‌های جریان می‌باشد [۳۲، ۳۳].



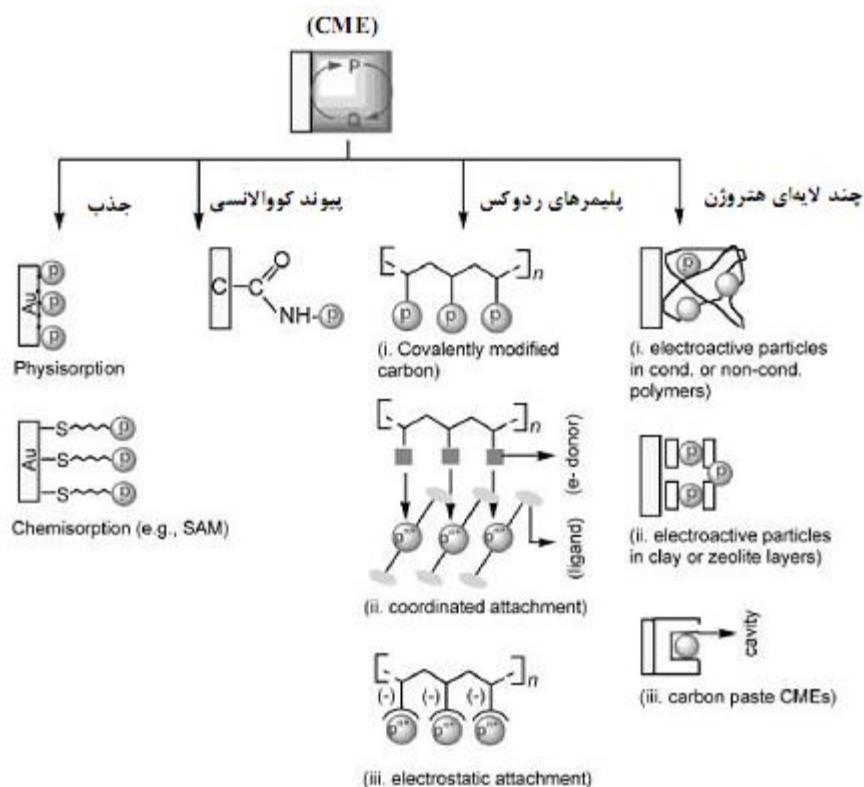
شکل (۷-۱) - برنامه پتانسیل-زمان در ولتامتری برهنه‌سازی [۳۲].

۱-۴-۲- الکتروود کار و روش‌های اصلاح آن

اجرای تکنیک‌های الکتروشیمی به شدت تحت تأثیر جنس الکتروود کار قرار می‌گیرند. الکتروود کار بایستی ویژگی‌های مناسبی مانند نسبت سیگنال به نویز بزرگ و نیز پاسخ تکرارپذیر را فراهم کنند. الکتروودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی^۱ (CME)، نگرش جدیدی به سیستم‌های الکتروودی است. این الکتروودها به قرار دادن یک معرف بر روی سطح با هدف استفاده از رفتار آن معرف در سطح الکتروود مربوط می‌شوند. الکتروودهای اصلاح شده می‌توانند کاربردهای مفید تجزیه‌ای داشته باشند که تسریع واکنش‌های انتقال الکترون، پیش تغلیظ و یا نفوذپذیری انتخابی از آن جمله می‌باشند. شکل (۸-۱) انواع روش‌های آماده‌سازی الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی که شامل روش‌های جذبی، روش اصلاح

^۱ - Chemically modified electrode

سطح کربن با پیوند کووالانس، روش پوشش سطح با پلیمرهای ردوکس و روش چند لایه‌ای هتروژن می‌باشد را نشان می‌دهد [۳۴].



شکل (۸-۱) - انواع روش‌های آماده‌سازی الکترودهای اصلاح شده شیمیایی [۳۴].

۱-۲-۴-۱- اصلاح الکترودها به روش جذبی

هنگامی که الکترودها به روش جذب اصلاح می‌شوند از خواص برهم کنش شیمیایی و فیزیکی جهت تشکیل تک لایه روی سطح الکترودها کمک می‌گیرد. جهت اصلاح سطح الکترودها بر پایه‌ی جذب سطحی، مواد آلی خالص یا کمپلکس‌های اورگانومتالیک، با استفاده از روش قطره گذاری بر روی الکترودهای کربنی متخلخل مانند کربن شیشه^۱، گرافیت^۲، گرافیت‌های پیرولیت معمولی^۳ و گرافیت

^۱ - Glassy carbon

^۲ - Graphite

^۳ - Ordinary pyrolytic graphite

پیرولیتی صفحه‌ای بازال^۱ قرار می‌گیرند. یکی از مواد پرکاربرد در این روش نانو لوله‌های کربنی^۲ (CNT) می‌باشد. نانو لوله‌های کربنی (CNT)، گروهی از نانو مواد با آرایش هندسی، خواص مکانیکی، الکترونیکی و شیمیایی منحصر به فرد در حال حاضر کاربرد فراوانی در الکتروآنالیز پیدا کرده‌اند. نانو لوله‌ها در دو نوع نانو لوله تک دیواره^۳ (SWCNT) و نانو لوله‌های چند دیواره^۴ (MWCNT) موجود می‌باشند. خواص منحصر به فرد CNT، مواد جالبی برای اهداف اصلاح سطح الکترودها و تشخیص‌های الکتروشیمیایی به وجود می‌آورد. نانو لوله‌های کربنی چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید (نانو لوله-COOH) به علت خوب پخش شدن از کارایی بالاتری برخوردار هستند.

با وجود اینکه سیستم‌های جذب فیزیکی روش‌های اصلاح مفید و پرکاربردی هستند پایداری کم آن‌ها یک مشکل برای الکترودهای اصلاح شده به وسیله‌ی آن‌ها می‌باشد. جهت رفع این مشکل از روش‌های جذب شیمیایی می‌توان استفاده نمود. خود سامان‌های تیول^۵ (SAM) که به صورت جذب شیمیایی بر روی سطح طلا قرار می‌گیرند از پرکاربردترین و معروف‌ترین مطالعات جذبی می‌باشند. با این حال محدودیت وجود تک لایه روی سطح الکترودها باعث محدود شدن مقدار سایت‌های قابل دسترس در سطح الکترودها می‌شود. از طرف دیگر الکترودهای اصلاح شده چند لایه پلیمری، روشی مناسب جهت حذف این محدودیت می‌باشد که امروزه در بسیاری از تکنیک‌های الکتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۴].

۱-۴-۲-۲-اصلاح الکترودها به روش پیوند کووالانس

نشاندن گروه‌های عاملی روی سطح الکترودها می‌تواند به روش سنتزی و یا روش اعمال پتانسیل اکسایش-کاهش در یک محیط مناسب انجام داد. الکترودهای بر پایه‌ی کربن با قابلیت عامل دار شدن، در بسیاری از بررسی‌های الکتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند. ترکیبات آمین، آریل دی

¹ - basal plane pyrolytic graphite

² - Carbon Nano tube

³ - Single Walled Carbon Nano tube

⁴ - Multi Walled Carbon Nano tube

⁵ - Self-assembled monolayers

آزونیوم و آریل استات بیشترین ترکیبات مورد استفاده در روش اصلاح پیوند کووالانس می‌باشند. این ترکیبات همراه با گروه‌های فعال اکسایش-کاهش کاربرد ویژه‌ای در الکتروآنالیز دارند [۳۴].

۱-۴-۲-۳- اصلاح الکتروود به روش هتروژن

در سیستم‌های هتروژن، الکتروود اصلاح شده‌ی شیمیایی در بستری هتروژن مانند خاک رس، زئولیت، SiO_2 ، فسفومولیبدیک اسید، خمیر کربن و ... تهیه می‌شود. ویژگی‌های ذاتی زئولیت و خاک رس مانند فعالیت کاتالیستی و خاصیت تعویض یونی باعث کاربردهای ویژه آن‌ها در تکنیک‌های الکتروشیمی شده است. خمیر کربن معمول‌ترین ماتریکس مورد استفاده جهت تهیه‌ی الکتروود اصلاح شده به روش هتروژن می‌باشد. خمیر کربن از مخلوط کردن گرافیت و چسب خمیر و حد واسط ردوکس تهیه می‌شود. از برخی حد واسط‌های معمول می‌توان به متیلن بلو^۱، متیل ویولوژن^۲ و HgO اشاره نمود. الکتروود کربن سرامیک نمونه‌ای دیگر از الکتروودهای اصلاح شده‌ی هتروژن می‌باشد. در الکتروود کربن سرامیک، حد واسط با یک آغازگر از جنس SiO_2 (مانند متوکسی سیلان) با یک نسبت مناسب از اتانول و هیدروکلریک اسید مخلوط و سپس به آن پودر کربن اضافه می‌شود [۳۴].

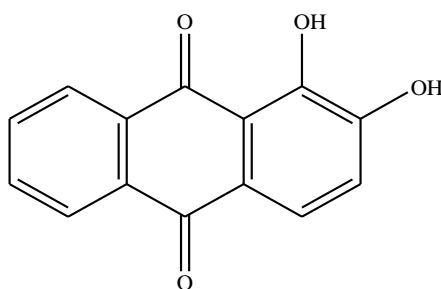
۱-۴-۲-۴- اصلاح الکتروود به روش هموژن

یکی از راه‌های متداول جهت وارد کردن یک اصلاح کننده در سطح، پوشش دادن آن با یک فیلم مناسب پلیمری می‌باشد. الکتروودهای اصلاح شده‌ی پلیمری اغلب از نشاندن پلیمر حل شده در حلال روی سطح و سپس تبخیر حلال، ایجاد روکش با فرو بردن یا چرخاندن الکتروود درون محلول پلیمری و یا از طریق الکتروپلیمریزاسیون در حضور مونومر حل شده، حاصل می‌شوند. روش اخیر کنترل دقیق ضخامت فیلم را ممکن می‌سازد. یکی از انواع پلیمرها، پلیمرهای دارای لیگاند می‌باشند. این نوع از پلیمرها دارای گروه‌هایی هستند که قابلیت کئوردینه کردن یون‌های فلزی را دارا هستند. بدین ترتیب با کمک این پلیمرها می‌توان یون‌های فلزی را کئوردینه کرده و آن‌ها را وارد ساختار پلیمر نمود [۳۴].

^۱ - Methylene blue

^۲ - Methyl viologen

نمونه‌ای از این نوع پلیمرها آلیزارین قرمز S^۱ (ARS) می‌باشد. ARS، ۱،۲-دی هیدروکسی آنتراکینون، جزء دسته‌ای از رنگ‌های آنتراکینون و فعال الکتروشیمی می‌باشد که به عنوان یک عامل کمپلکس دهنده‌ی قوی با یون‌های فلزی شناخته شده است [۳۵]. ساختار این رنگ در شکل (۱-۹) آورده شده است. اخیراً تلاش‌های زیادی جهت تولید کامپوزیت پلیمرهای هادی با پایداری بالا به واسطه اضافه کردن نانو ذراتی همانند گرافن [۳۶] و نانو لوله کربنی [۳۷] صورت گرفته است.



شکل (۱-۹) - ساختار مولکولی ARS [۳۵].

۱-۵- تصمیم‌گیری چند معیاره

تصمیم‌گیری شامل بیان درست اهداف، تعیین راه‌حل‌های مختلف و ممکن، ارزیابی امکان‌پذیری آنان، ارزیابی عواقب و نتایج ناشی از اجرای هر یک از راه‌حل‌ها و بالاخره انتخاب و اجرای آن می‌باشد. در اکثر موارد تصمیم‌گیری‌ها وقتی مطلوب و مورد رضایت تصمیم‌گیرنده است که تصمیم‌گیری بر اساس چندین معیار مورد بررسی قرار گرفته باشد. معیارها ممکن است کمی یا کیفی باشند. در روش‌های تصمیم‌گیری چند معیاره که در دهه‌های اخیر مورد توجه محقق قرار گرفته است به جای استفاده از یک معیار سنجش از چند معیار سنجش استفاده می‌شود.

مدل‌های تصمیم‌گیری چند معیاره^۲ (MCDM) به منظور انتخاب گزینه برتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. روش‌های MCDM عموماً متشکل از دو مرحله شامل وزن‌دهی معیارها و مراحل رتبه بندی می‌باشد [۳۸، ۳۹]. از جمله روش‌های وزن‌دهی معیارها می‌توان به فرایند تحلیل سلسله

^۱ - Alizarin Red S

^۲ - Multiple Criteria Decision Making

مراتبی^۱ (AHP)، روش آنترپی^۲ و روش وزن‌دهی توافقی^۳ (CW) می‌باشد. از روش‌های رتبه‌بندی نیز می‌توان به روش ترجیح بر اساس مشابهت به راه حل ایده‌آل^۴ (TOPSIS) اشاره نمود [۳۹].

۱-۵-۱- روش AHP

روش AHP توسط فردی به نام ساتی^۵ در سال ۱۹۸۰ ارائه گردید. علت سلسله مراتبی خواندن این روش آن است که ابتدا باید از اهداف و راهبردهای سازمان در رأس هرم آغاز کرد و با گسترش آن‌ها معیارها را شناسایی کرد تا به پایین هرم برسیم.

فرایند تحلیل سلسله مراتبی به صورت زیر می‌باشد:

۱- ساخت سلسله مراتبی

انتخاب معیارها^۶ بخش اول تجزیه و تحلیل AHP است. بخش دوم کار انتخاب کاندیداها یا گزینه‌ها است. سلسله مراتبی یک نمایش گرافیکی از مسأله پیچیده واقعی می‌باشد که در رأس آن هدف کلی مسأله و در سطوح بعدی معیارها و گزینه‌ها قرار دارند.

۲- مقایسه‌های زوجی و تشکیل ماتریس مقایسه‌ای

از آنجایی که انسان نمی‌تواند یک مسأله را به طور کلی فهم و درک نماید، بنابراین مسأله را به ساختارهای کوچک‌تر تقسیم کرده و با توجه به معیارهای مشخص بین آن‌ها مقایسات زوجی انجام می‌دهد. بنابراین روش AHP به جای ماتریس تصمیم^۷ که در روش‌هایی مانند TOPSIS استفاده می‌شود، از ماتریس مقایسات زوجی بهره می‌گیرد. برای انجام این کار معمولاً از مقایسه گزینه‌ها با شاخص‌های i ام نسبت به گزینه‌ها یا شاخص‌های j ام استفاده می‌شود که در جدول (۱-۱) آورده شده است. بعد از اینکه مقایسه‌ها انجام شد داده‌ها را به ماتریسی مانند زیر (A) منتقل می‌کنند. این ماتریس

^۱ - Analytic Hierarchy Process

^۲ - Entropy method

^۳ - Compromised weighting

^۴ - Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution

^۵ - Saaty

^۶ - Criteria

^۷ - Decision matrix

را ماتریس مقایسه‌ای گویند.

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1j} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} & \dots & a_{ij} & \dots & a_{in} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nj} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \quad (3-1)$$

که در آن $a_{ii} = 1, a_{ji} = \frac{1}{a_{ij}}, a_{ij} \neq 0$ می‌باشد [۳۹].

جدول (۱-۱) - مقیاس ارزیابی مقایسه‌ی زوجی گزینه‌ها [۴۰].

ارزش ترجیحی	وضعیت مقایسه i نسبت به j	توضیح
۱	اهمیت برابر	گزینه یا شاخص i نسبت به j اهمیت برابر دارند و یا ارجحیتی نسبت به هم ندارند.
۳	نسبتاً مهم‌تر	گزینه یا شاخص i نسبت به j کمی مهم‌تر است.
۵	مهم‌تر	گزینه یا شاخص i نسبت به j مهم‌تر است.
۷	خیلی مهم‌تر	گزینه یا شاخص i دارای ارجحیت خیلی بیشتری از j است.
۹	کاملاً مهم	گزینه یا شاخص مطلقاً i از j مهم‌تر و قابل مقایسه با j نیست.
۲ و ۴ و ۶ و ۸	بینابین	ارزش‌های میانی بین ارزش‌های ترجیحی را نشان می‌دهد مثلاً ۸، بیانگر اهمیتی زیادتر از ۷ و پایین‌تر از ۹ برای i است.

وزن‌های نسبی برای هر معیار با محاسبه بردار ویژه^۱ به صورت زیر محاسبه می‌شود [۴۱]:

$$W_{AHP,j} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{a_{ij}}{\sum_{i=1}^n a_{ij}}; \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (4-1)$$

تقریباً تمامی محاسبات مربوط به فرایند تحلیل سلسله مراتبی بر اساس قضاوت اولیه تصمیم

گیرنده که در قالب ماتریس مقایسات زوجی ظاهر می‌شود، صورت می‌پذیرد و هر گونه خطا و ناسازگاری

در مقایسه و تعیین اهمیت بین گزینه‌ها و شاخص‌ها نتیجه نهایی به دست آمده از محاسبات را مخدوش

می‌سازد. نسبت سازگاری^۲ (CR) از تقسیم شاخص سازگاری^۳ (CI) بر شاخص سازگاری تصادفی^۴ (RI)

طبق رابطه زیر به دست می‌آید:

¹ - Eigenvectors

² - Consistency Ratio

³ - Consistency Index

⁴ - Random consistency Index

$$CI = \frac{(\lambda_{max} - n)}{(n-1)} \quad (5-1)$$

$$CR = \frac{CI}{RI} \quad (6-1)$$

که در آن n تعداد معیارها و λ_{max} بیشترین مقدار ویژه ماتریس مقایسات زوجی می باشد. شاخص تصادفی نیز با توجه به تعداد معیارها (n) از جدول (۲-۱) استخراج می شود. نسبت سازگاری ۰/۱ یا کمتر، سازگاری در مقایسات را بیان می کند [۳۹].

جدول (۲-۱) - مقادیر RI با توجه به تعداد معیارها [۴۰].

n	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰
RI	۰	۰	۰/۵۸	۰/۹	۱/۱۲	۱/۲۴	۱/۳۲	۱/۴۱	۱/۴۵	۱/۵۱

۱-۵-۲- روش آنتروپی

روش تعیین وزن به روش AHP یک روش ذهنی^۱ می باشد که از محدودیت های این روش محسوب می شود. تعیین وزن معیارها به روش آنتروپی، روش عینی^۲ می باشد. به طور کلی در حل یک مسئله با m گزینه و n معیار، ماتریس تصمیم گیری X به صورت زیر خواهد بود:

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{m1} & x_{m2} & \dots & x_{mn} \end{pmatrix} \quad (7-1)$$

که در آن ($n, \dots, 2, 1$ و $m, \dots, 2, 1$) x_{ij} مقادیر عملکرد برای i th گزینه به j th معیار می باشد. به منظور ایجاد یک ماتریس با عناصر بدون واحد ماتریس تصمیم گیری با استفاده از نرمال کردن طبق رابطه زیر، به ماتریس نرمال (n_{ij}) تبدیل می شود:

$$n_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sqrt{\sum_{i=1}^m x_{ij}^2}} \quad (8-1)$$

وزن j th معیار به روش آنتروپی ($w_{EP,j}$) طبق معادله (۹-۱) به دست می آید [۳۹]:

¹ - Subjective weighting method

² - Objective weighting method

$$w_{EP,j} = \frac{|1-E_j|}{\sum_{j=1}^n |1-E_j|} \quad (9-1)$$

$$E_j = -\frac{1}{\ln(m)} \sum_{i=1}^m n_{ij} \ln(n_{ij}) \quad (10-1)$$

۱-۵-۳- روش توافقی

روش تعیین وزن توافقی ترکیبی از روش AHP و آنتروپی می‌باشد که در آن وزن‌ها، ترکیبی از وزن‌های ذهنی و عینی می‌باشند. تعیین وزن معیارها در این روش به وسیله معادله‌ی (۱۱-۱) حاصل می‌شود:

$$w_{CP,j} = \frac{w_{AHP,j} \times w_{EP,j}}{\sum_{j=1}^n w_{AHP,j} \times w_{EP,j}} \quad j = 1, \dots, n \quad (11-1)$$

که در آن $w_{EP,j}$ و $w_{AHP,j}$ وزن j th معیار حاصل از روش AHP و آنتروپی می‌باشند [۳۹].

۱-۵-۴- TOPSIS

این مدل توسط هوانگ و یون^۱ در سال ۱۹۸۱ پیشنهاد شد. در این روش m گزینه به وسیله n معیار ارزیابی می‌شود. منطق اصولی این مدل بر اساس راه‌حل ایده‌آل مثبت و راه‌حل ایده‌آل منفی می‌باشد. در رتبه‌بندی گزینه‌ها به روش TOPSIS گزینه‌هایی که بیشترین تشابه را با راه‌حل ایده‌آل داشته باشند، رتبه بالاتری کسب می‌کنند [۳۸]. فرایند TOPSIS شامل مراحل زیر است:

۱- تشکیل ماتریس تصمیم‌گیری^۲

در تکنیک TOPSIS با استفاده از n معیار به ارزیابی m گزینه پرداخته می‌شود. بنابراین به هر گزینه بر اساس هر معیار امتیازی داده می‌شود. این امتیازات می‌تواند بر اساس مقادیر کمی و واقعی باشد یا اینکه کیفی و نظری باشد. در هر صورت باید یک ماتریس تصمیم $m \times n$ تشکیل شود.

۲- نرمال کردن ماتریس تصمیم

مانند سایر روش‌های تصمیم‌گیری چند معیاره ماتریس تصمیم باید نرمال شود

^۱ - Hwang and Yoon

^۲ - Decision matrix

(معادله ۱-۱۴).

۳ - تشکیل ماتریس تصمیم نرمال موزون^۱

گام بعدی تشکیل ماتریس نرمال موزون بر اساس وزن معیارها است. بنابراین باید از پیش اوزان معیارها (W_{Cp} , W_{Ep} , W_{AHP}) محاسبه شده باشد.

$$V_{ij} = n_{ij} w_j; \quad j = 1, 2, \dots, n; \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (۱۲-۱)$$

۴ - محاسبه ایده آل‌های مثبت و منفی

در این گام برای هر شاخص یک ایده آل مثبت (A_b) و یک ایده آل منفی (A_w) محاسبه می‌شود. برای معیارهایی که بار مثبت دارند ایده آل مثبت بزرگ‌ترین مقدار و ایده آل منفی کوچک‌ترین مقدار آن معیار است. برای معیارهایی که بار منفی دارند ایده آل مثبت کوچک‌ترین مقدار آن معیار و ایده آل منفی بزرگ‌ترین مقدار آن معیار است. به طور خلاصه معادلات (۱-۱۳) و (۱-۱۴) نحوه محاسبه ایده آل‌های مثبت و منفی را نشان می‌دهد.

$$A_b = \{a_1^+, a_2^+, \dots, a_n^+\} = \{(Max_i a_{ij} | j \in K) (Min_i a_{ij} | j \in K') | i = 1, 2, \dots, m\} \quad (۱۳-۱)$$

$$A_w = \{a_1^-, a_2^-, \dots, a_n^-\} = \{(Min_i a_{ij} | j \in K) (Max_i a_{ij} | j \in K') | i = 1, 2, \dots, m\} \quad (۱۴-۱)$$

K و K' به ترتیب شاخص معیارها همراه با تأثیر مثبت و منفی می‌باشد.

۵- فاصله از ایده آل‌های مثبت و منفی

در این گام میزان نزدیکی نسبی هر گزینه به راه حل ایده آل حساب می‌شود. فاصله هر گزینه از ایده آل مثبت ($d_{i,b}$) و منفی ($d_{i,w}$) با فرمول زیر محاسبه خواهد شد.

$$d_{i,b} = \sqrt{\sum_{j=1}^n (a_{ij} - a_j^+)^2}; \quad j = 1, 2, \dots, n; \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (۱۵-۱)$$

$$d_{i,w} = \sqrt{\sum_{j=1}^n (a_{ij} - a_j^-)^2}; \quad j = 1, 2, \dots, n; \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (۱۶-۱)$$

۶- گام نهایی محاسبه راه حل ایده آل است. در این گام میزان نزدیکی نسبی هر گزینه به راه حل ایده آل

^۱ - Normalized decision matrix

حساب می‌شود. برای این کار از فرمول (۱۷-۱) استفاده می‌کنیم.

$$C_i = \frac{d_{i,w}}{d_{i,b} + d_{i,w}} ; \quad i = 1, 2, \dots, m; \quad 0 \leq C_i \leq 1 \quad (17-1)$$

مقدار C_i بین صفر و یک است. هرچه این مقدار به یک نزدیکتر باشد راه کار به جواب ایده‌آل نزدیکتر است و راه کار بهتری می‌باشد [۳۹، ۴۰].

۱-۶-۱- کالیبراسیون

روش‌های سینتیکی معمولاً برای تعیین هم‌زمان مخلوط‌هایی حاوی نمونه‌های چند تایی به کار برده می‌شوند. در این روش گونه‌های مشابه با یک واکنشگر یکسان واکنش می‌دهند. تفاوت در سرعت-های واکنش به عنوان معیاری به منظور تعیین اجزاء موجود در مخلوط به کار برده می‌شود. در سال‌های اخیر، کالیبراسیون تک متغیره و کالیبراسیون چند متغیره با استفاده از روش‌های کمومتریکس به منظور تعیین مقدار هر یک از اجزاء موجود در یک مخلوط به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از جمله این روش‌ها می‌توان به معادلات متناسب^۱ [۴۲]، شبکه عصبی مصنوعی^۲ (ANN)، روش حداقل مربعات جزئی^۳ (PLS)، رگرسیون مؤلفه‌های اصلی^۴ (PCR) [۴۳-۴۵]، فیلتر کالمان^۵ (KF) [۴۶] و ... اشاره نمود. روش‌هایی نظیر ANN دارای مزیت‌هایی نظیر عدم نیاز به مدل سینتیکی دقیق و اطلاعات نیم واکنش‌ها یا ثابت سیستم مورد مطالعه اشاره کرد. همچنین این روش‌ها امکان حذف یا کاهش تأثیرات بر همکنش آنالیت-آنالیت، اثر جمع پذیری فرایندهای چند مرحله‌ای و هر عامل غیر خطی ناشناخته‌ی دیگری را حذف می‌کند [۴۵].

۱-۶-۱-۱- روش معادلات متناسب

روش معادلات متناسب برای اولین بار توسط گارمن^۶ و ریلی^۷ به عنوان یک روش ریاضی در

¹ - Proportional equations

² - Artificial neural network

³ - Principal component regression

⁴ - Principal component regression

⁵ - Kalman filter

⁶ - Garmen

⁷ - Raily

تعیین گونه‌های موجود در مخلوط شیمیایی به کار برده شد. هنگامی که چندین ترکیب با یک واکنشگر خاص وارد واکنش می‌شوند جذب کلی مخلوط واکنش با تبعیت از قانون بیر لامبرت به صورت زیر خواهد بود:

$$A = K_1[C_1] + K_2[C_2] + \dots + K_n[C_n] \quad (18-1)$$

برای محاسبه‌ی غلظت n جزء، نیاز به n معادله مستقل می‌باشد. به وسیله اندازه‌گیری A ، که در آن k_1, k_2, \dots, k_n ثابت‌هایی تحت شرایط مشخص می‌باشند. نمودار $A_i - [C_i]$ حاصل می‌شود. موقعی که دو جزء در واکنش حضور دارند معادله (18-1) به صورت مختصر به شکل زیر خواهد بود:

$$A_1 = {}^1K_1[C_1] + {}^1K_2[C_2] \quad (19-1)$$

$$A_2 = {}^2K_1[C_1] + {}^2K_2[C_2] \quad (20-1)$$

با نوآرایی معادلات فوق خواهیم داشت:

$$[C_1] = \frac{(A_1 {}^2K_2 - A_2 {}^1K_2)}{({}^1K_1 {}^2K_2 - {}^1K_2 {}^2K_1)} \quad (21-1)$$

$$[C_2] = \frac{(A_2 {}^1K_1 - A_1 {}^2K_1)}{({}^1K_1 {}^2K_2 - {}^1K_2 {}^2K_1)} \quad (22-1)$$

با اندازه‌گیری A_1 و A_2 غلظت اجزاء ($[C_1]$ و $[C_2]$) را می‌توان به صورت کمی تعیین نمود [42].

۱-۶-۲- شبکه عصبی مصنوعی

شبکه عصبی یک برنامه نرم افزاری است که می‌تواند همانند مغز انسان عمل نماید. در واقع یک شبکه عصبی مصنوعی ایده‌ای است برای پردازش اطلاعات که از سیستم عصبی زیستی الهام گرفته شده است. شبکه عصبی از نظر برگشت‌پذیری شامل شبکه‌های پیشخور^۱ و شبکه‌های برگشتی^۲ می‌باشد. شبکه‌های پیشخور (مورد استفاده در این پروژه)، شبکه‌هایی هستند که مسیر پاسخ در آن‌ها همواره رو به جلو پردازش می‌شود و به نرون‌های لایه قبل باز نمی‌گردد. در این نوع شبکه‌ها به سیگنال اجازه

^۱ - Feed forward

^۲ - Recurrent

می‌دهد که در مسیر یکطرفه عبور کند یعنی از ورودی تا خروجی. بنابراین بازخوردی^۱ وجود ندارد بدین معنی که خروجی هر لایه تأثیری بر همان لایه و همچنین لایه‌های قبلی ندارد. پس انتشار خطا یک روش متداول آموزش با ناظر برای شبکه‌های پیشخور است یعنی برای به دست آوردن ارتباط بین متغیرهای ورودی و خروجی در یادگیری به الگوی آموزشی نیاز است. بنابراین، باید داده‌های آموزشی (زوج ورودی-هدف) به شبکه ارائه شود. در نهایت برای اطمینان از اینکه مدل به دست آمده، مدل مناسبی است که توانایی پیشگویی نمونه‌های مختلفی از یک جمعیت را داراست، باید مدل را ارزیابی کرد. این ارزیابی از طریق شاخص‌های کمی است که به وسیله آن‌ها صحت نتایج ارائه شده توسط مدل مورد سنجش قرار می‌گیرند. برخی از این شاخص‌های کمی شامل ضریب تعیین^۲ (R^2)، خطای مطلق میانگین^۳ (MAE) و میانگین مربع خطاها^۴ (MSE) می‌باشد [۴۷].

1- Feedback

2 - Determination coefficient

3 - Mean Absolute Error

4 - Mean Square Error

فصل دوم

تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی، محلول‌ها و دستگاه‌های مورد نیاز

۲-۱-۱- مواد شیمیایی

مواد مورد نیاز در این پژوهش دارای درجه‌ی خلوص تجزیه‌ای بوده و در تهیه‌ی تمام محلول‌ها

از آب دو بار تقطیر استفاده شد. لیست کلیه مواد مورد استفاده در جدول (۲-۱) آورده شده است.

جدول (۲-۱) - فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده

کشور سازنده	شرکت	درصد خلوص	فرمول شیمیایی	ماده
سوئیس	فلوکا ^۱	۹۹/۰	C ₁₂ H ₈ N ₂ .H ₂ O	۱ و ۱۰ - فنانترولین. یک آبه
آلمان	مرک ^۲	۹۸/۰	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	آهن (III) نیترات. نه آبه
آلمان	مرک	۹۹/۰	C ₆ H ₈ O ₆	آسکوربیک اسید
آلمان	مرک	۹۹/۰	C ₅ H ₄ N ₄ O ₃	اوریک اسید
آلمان	مرک	۹۹/۵	HAuCl ₄ .3H ₂ O	تترا کلورواُتوریک اسید سه آبه
امریکا	سیگما-آلدریچ ^۳	۵۰/۰	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₁₁ S ₃	راکتیو بلو ۱۹
امریکا	سیگما-آلدریچ	۶۰/۰	C ₁₆ H ₆ ClN ₂ Na ₂ O ₉ S ₂	CDDA ^۴
آلمان	مرک	>۹۸/۰	C ₈ H ₁₁ NO ₂	دوپامین
آلمان	مرک	>۹۹/۰	C ₆ H ₆ O ₂	هیدروکینون
آلمان	مرک	>۹۹/۰	C ₆ H ₆ O ₂	کتکول
آلمان	مرک	۹۹/۵	Pb(NO ₃) ₂	سرب نیترات
آلمان	مرک	۹۹/۰	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	کادمیم نیترات. چهار آبه
امریکا	شرکت نانو مواد تحقیقاتی امریکا ^۵	>۹۵/۰	-	نانو لوله کربنی چند دیواره عامل دار
امریکا	سیگما-آلدریچ	۹۹/۰	C ₁₄ H ₈ O	آلیزارین قرمز S

¹ - Fluka

² - Merck

³ - Sigma-Aldrich

⁴ - 3-(5-chloro-2-hydroxyphenyl-azo)-4, 5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid disodium

⁵ - US Research Nanomaterials, Inc.

ادامه جدول (۱-۲) - فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده

کشور سازنده	شرکت	درصد خلوص	فرمول شیمیایی	ماده
امریکا	سیگما-آلدريج	۹۹/۰	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$	آلورا قرمز
آلمان	مرک	۹۹/۰	Na_2HPO_4	سدیم هیدروژن فسفات
امریکا	سیگما-آلدريج	۹۹/۰	KH_2PO_4	پتاسیم دی هیدروژن فسفات
آلمان	مرک	۶۵/۰	HNO_3	نیتریک اسید
آلمان	مرک	۳۷/۰	HCl	هیدروکلریک اسید
آلمان	مرک	۹۹/۰	CH_3COOH	استیک اسید
سوئیس	فلوکا	۹۹/۰	KCl	پتاسیم کلرید
آلمان	مرک	۹۹/۵	C_2H_5OH	اتانول
آلمان	مرک	>۹۹/۰	$K_3Fe(CN)_6$	پتاسیم هگزا سیانو فرات
آلمان	مرک	>۹۹/۰	$K_4Fe(CN)_6$	پتاسیم هگزا سیانو فریت
آلمان	مرک	۹۷/۰	$NaOH$	سدیم هیدروکسید
آلمان	مرک	۹۹/۵	$C_6H_8O_7$	سیتریک اسید
آلمان	مرک	۹۹/۵	$C_8H_5KO_4$	پتاسیم هیدروژن فتالات

۲-۱-۲- دستگاه‌ها و نرم افزارهای مورد استفاده

آشکارساز UV/Vis مدل SFD3210 ساخت کشور آلمان مجهز به سل جریان (حجم داخلی ۲۰ میکرو لیتر) و منبع نور تنگستن در ناحیه‌ی مرئی جهت آشکارسازی جذب در یک طول موج ثابت در اندازه‌گیری‌های FIA به کار برده شد. دستگاه مذکور مجهز به دستگاه ثبات سیستم داده کروماتوگرافی پیک سیمپل^۱ (مدل SRI, model 302) جهت انتقال و ثبت داده‌ها در کامپیوتر می‌باشد.

^۱ - Peak simple chromatography data system

پتانسیو استات-گالوانو استات ایویوم^۱ (مدل compactstat)، ساخت کشور هلند، مجهز به الکتروود مرجع (۳/۰ مول بر لیتر) Ag/AgCl، الکتروود کربن شیشه (GC^۲) (ساخت شرکت آذر الکتروود) و الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی (ساخت شرکت مترواهم کشور سوئیس) جهت مطالعات الکتروشیمیایی سطح الکتروود اصلاح شده استفاده شد.

گالوانو استات پالم سنس^۳ (مدل Em stat 3) جهت اصلاح الکتروود کربن شیشه با آلورا قرمز و اندازه‌گیری‌های آمپرومتری به کار برده شد.

دستگاه مترواهم (مدل 746 VA trace analyzer) جهت اصلاح الکتروود کربن شیشه با کامپوزیت MWCNTs /ARS و اندازه‌گیری‌های برهنه سازی ولتامتری مورد استفاده قرار گرفت.

سل جریان الکتروشیمی ساخته شده در آزمایشگاه با بدنه تفلون (۵/۰ میلی متر قطر داخلی، ۲/۳ سانتی متر قطر بیرونی، ۱/۷ سانتی متر طول بیرونی و ۶/۰ میلی متر طول داخلی) و حجم داخلی ۱۲۰/۰ میکرولیتر با ساختار جت-دیواره^۴ در اندازه‌گیری‌های بر خط الکتروشیمی مورد استفاده قرار گرفت. این سل به سیستم سه الکتروودی شامل الکتروود کار کربن شیشه، الکتروود مرجع (۳/۰ مول بر لیتر) Ag/AgCl و الکتروود کمکی پلاتین ساخته شده در آزمایشگاه مجهز بود. استوانه‌ای به قطر ۱/۰ سانتی متر از جنس تفلون حاوی سیم نقره پوشانده شده با رسوب نقره کلرید و محلول KCl (۳/۰ مول بر لیتر) به عنوان الکتروود مرجع تهیه و در سل جریان به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد.

پمپ ۱۲-کاناله هایدولف^۵ (مدل ۵۲۰۱) مجهز به لوله‌های با جنس سیلیکون با قطرهای داخلی متفاوت و پمپ پرستالتیک الکتروولب^۶ (مدل pp-203v) مجهز به شیلنگ‌های سیلیکونی (قطر داخلی

1 - Ivium
2 - Glassy carbon
3 - Palm sens
4 - wall-jet
5 - Heidolph
6 - Electrolab

۳/۰ mm و قطر خارجی ۶/۰ mm میلی متر) با سرعت چرخش موتور قابل تنظیم جهت هدایت محلول - های واکنشگر و نمونه به سل جریان به کار برده شد.

شیر تزریق ۶-راهه و شیر انتخابی ۶-راهه ساخت شرکت رئوداین^۱ (مدل ۵۰۱۱) جهت تزریق و هدایت نمونه و واکنشگرها به سل جریان مورد استفاده قرار گرفت.

شیلنگ‌های تفلون با قطر ۰/۸ میلی متر برای لوپ نمونه، مارپیچ واکنش و انتقال نمونه به سل‌های جریان مورد استفاده قرار گرفت.

حمام آب گرم ان-بایوتک^۲ (مدل NB-301) جهت کنترل دمای محلول‌ها، مورد استفاده قرار گرفت.

جهت ثبت طیف‌های ماوراء بنفش - مرئی از دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی ریلی^۳ مدل UV-2610 با یک جفت سل کوارتز ۱/۰۰ سانتی‌متری استفاده شد.

اندازه‌گیری‌های pH به وسیله‌ی دستگاه pH- متر مترواهم^۴ مدل ۷۴۴ مجهز به یک الکتروود مرکب شیشه- کالومل (۳/۰۰ مول بر لیتر) انجام گرفت.

جهت توزین مواد از ترازوی سارتریوس^۵ مدل S 200 A با دقت ۰/۱ میلی گرم استفاده شد. همزن مغناطیسی هایدولف مدل MR Hei-standard برای هم زدن مخلوط واکنش استفاده شد.

اندازه‌گیری زمان با یک زمان سنج صورت گرفت. به منظور خشک کردن نمونه‌ها از آون حرارتی ممرت^۶ مدل UNB 400 استفاده شد. جهت جداسازی نمونه‌ی رسوب از محلول آن، دستگاه سانتریفیوژ بنیامین طب استفاده گردید.

¹ - Rheodyne
² - n-BIOTEK
³ - Rayleigh
⁴ - Metrohm
⁵ - Sartorius
⁶ - Memmert

جهت بررسی مورفولوژی سطح الکترودهای کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر آلیزاین قرمز / نانولوله کربنی و الکتروده کربن شیشه اصلاح شده با آلورا قرمز در محیط بازی به ترتیب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM)، TESCAN^۲ (مدل میرا II) و هیتاچی^۳ مدل S-4160 استفاده شد.

به منظور تعیین مقدار سرب و کادمیم در نمونه‌های حقیقی به روش استاندارد، از دستگاه جذب اتمی شیمادزو^۴ مدل AA-670 استفاده شد.

محاسبات مربوط به تصمیم‌گیری چند متغیره و شبکه عصبی مصنوعی با استفاده از نرم افزار متلب^۵ ۲۰۱۳ (Math Work, Inc., Natick, MA, USA) و کامپیوتر پنتیوم^۶ انجام گرفت.

۲-۱-۳- آماده‌سازی محلول‌ها

محلول مادر ۱ و ۱۰ - فنانترولین (0.04 mol L^{-1}) از حل کردن $1/9823$ گرم ۱ و ۱۰ - فنانترولین در اتانول در یک بالون حجمی ۲۵۰ میلی لیتری تهیه گردید.

محلول مادر Fe^{3+} ($1000/0 \text{ mg L}^{-1}$) از حل کردن $1/8036$ g نمک $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در $3/0 \text{ ml}$ نیتریک اسید $1/0 \text{ mol L}^{-1}$ و به حجم رساندن آن با آب مقطر در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری تهیه شد.

محلول مادر آسکوربیک اسید ($100/0 \text{ mg L}^{-1}$)، از حل کردن $0/0100$ گرم از آسکوربیک اسید (AA) در آب مقطر در بالن ۱۰۰ میلی لیتری به طور روزانه تهیه شد.

محلول مادر اوریک اسید ($100/0 \text{ mg L}^{-1}$) از حل کردن $0/0100$ گرم از اوریک اسید (UA) در $3/0 \text{ ml}$ سدیم هیدروکسید $1/0 \text{ mol L}^{-1}$ و سپس به حجم رساندن آن با آب مقطر در بالن ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

¹- Field Emission Scanning Electron Microscope

²- TESCAN (model Mirra II)

³- Hitachi

⁴- Shimadzu

⁵- MATLAB

⁶- Pentium

محلول مادر هیدروکینون ($100/0 \text{ mg L}^{-1}$) از حل کردن $0/0100 \text{ g}$ هیدروکینون در آب مقطر و سپس به حجم رساندن در یک بالن 100 میلی لیتری تهیه شد.

محلول مادر کتکول ($100/0 \text{ mg L}^{-1}$) از حل کردن $0/0100 \text{ g}$ کتکول در آب مقطر و سپس به حجم رساندن در یک بالن 100 میلی لیتری تهیه شد.

محلول استاندارد سرب ($1000/0 \text{ mg L}^{-1}$) از حل کردن $0/1598 \text{ g}$ نمک کادمیم نیترات . چهار آبه آن در آب مقطر در بالن حجمی 100 میلی لیتری و سپس به حجم رساندن آن تهیه شد.

محلول استاندارد کادمیم ($1000/0 \text{ mg L}^{-1}$) از حل کردن $0/2744 \text{ g}$ نمک نیترات آن در آب مقطر در بالن حجمی 100 میلی لیتری و سپس به حجم رساندن آن تهیه شد.

محلول سدیم هیدروکسید $1/0 \text{ mol L}^{-1}$ ، از حل کردن $4/0 \text{ g}$ سدیم هیدروکسید در آب مقطر در یک بالن 100 میلی لیتری و به حجم رساندن آن تهیه شد.

محلول استیک اسید $1/0 \text{ mol L}^{-1}$ از افزودن $5/7 \text{ mL}$ استیک اسید غلیظ به بالن 100 میلی لیتری و سپس به حجم رساندن آن با آب مقطر تهیه شد.

بافر استاتی در محدوده $\text{pH}=3/8-6/3$ ، از مخلوط کردن مقادیر مناسب از محلول‌های استیک اسید $1/0 \text{ mol L}^{-1}$ و سدیم هیدروکسید $1/0 \text{ mol L}^{-1}$ و سپس کنترل pH محلول با pH -متر تهیه گردید.

بافرهای فسفاتی در pH های مختلف ($\text{pH}=4/0-9/0$) با استفاده از مقادیر مناسب محلول‌های پتاسیم دی هیدروژن فسفات و دی پتاسیم هیدروژن فسفات هر کدام با غلظت $0/067 \text{ mol L}^{-1}$ تهیه شدند و سپس pH محلول‌های بافر تهیه شده به وسیله‌ی دستگاه pH -متر کنترل گردید.

بافر سیتراتی در محدوده $\text{pH}=5/0-6/0$ با مخلوط کردن حجم‌های معینی از محلول‌های سدیم هیدروکسید $0/1 \text{ mol L}^{-1}$ و سدیم سیترات ($0/1 \text{ mol L}^{-1}$) و تنظیم pH با pH -متر آماده شد.

هم‌چنین مخلوط کردن حجم‌های مناسبی از محلول‌های سدیم سیترات $0/1 \text{ mol L}^{-1}$ و هیدروکلریک اسید $0/1 \text{ mol L}^{-1}$ برای تهیه بافر سیترات با $\text{pH}=4/5$ استفاده شد.

بافر فتالاتی در محدوده $\text{pH}=4/0-6/0$ با مخلوط کردن حجم‌های مناسبی از محلول‌های

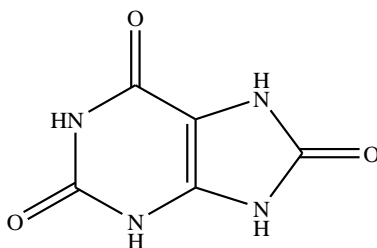
پتاسیم هیدروژن فتالات 0.2 mol L^{-1} و سدیم هیدروکسید 0.1 mol L^{-1} تهیه شد و سپس pH

محلول‌های بافر تهیه شده به وسیله‌ی دستگاه pH-متر کنترل گردید.

۲-۲- اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری هم‌زمان اوریک اسید و آسکوربیک اسید به روش تزریق در جریان پیوسته با به کارگیری سیستم دو تزریق متوالی و یک آشکارساز

۲-۲-۱- اهمیت اندازه‌گیری اوریک اسید و آسکوربیک اسید و مروری بر مطالعات پیشین

اوریک اسید^۱ (UA) با ساختاری هتروسیکلیک، جزء اصلی ترکیبات نیتروژن دار در ادرار و یکی از ترکیبات معمول در سرم خون می‌باشد (شکل ۱-۲). بالا رفتن سطح کلسترول خون، فشار خون بالا، بیماری نقرس و بیماری‌های کلیوی باعث افزایش UA می‌شود؛ لذا تعیین و نظارت بر مقدار UA در بدن دارای اهمیت می‌باشد [۴۸-۵۱].



شکل (۱-۲) - ساختار شیمیایی اوریک اسید

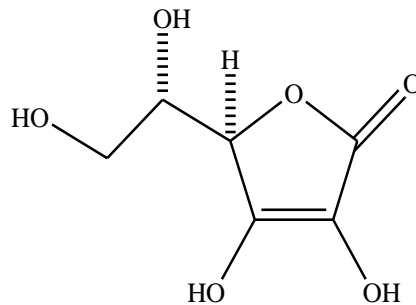
آسکوربیک اسید^۲ (AA) به عنوان یک گونه‌ی فعال دارویی همراه با خواص آنتی‌اکسیدان، نقش مهمی در فرایندهای اکسایش و کاهش در بدن انسان دارد. ساختار شیمیایی این ترکیب در شکل (۲-۲) آورده شده است. این ترکیب به عنوان افزودنی در مواد غذایی به منظور جلوگیری از فاسد شدن آن‌ها و به طور عمده برای درمان آسکوربوت، بیماری‌های کلیوی و ... به کار می‌رود. به دلیل نقش بالقوه آن در درمان و پیشگیری از بیماری‌ها و فساد مواد غذایی مورد توجه محققان و متخصصان تغذیه قرار گرفته است [۵۲-۵۵].

UA و AA به صورت هم‌زمان در بدن وجود دارند. لذا به دلیل عوارض ناشی از افزایش مقدار

¹ - Uric Acid

² - Ascorbic Acid

آن‌ها در بدن، گسترش یک روش گزینش‌پذیر و حساس جهت اندازه‌گیری آن‌ها مهم می‌باشد [۵۶-۵۹]. روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA گزارش شده است که در زیر به برخی از آن‌ها اشاره شده است.



شکل (۲-۲) - ساختار شیمیایی آسکوربیک اسید

در سال ۱۹۹۲، آلا‌دین^۱ و همکارانش اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA را به روش FIA انجام داده‌اند. در این تحقیق دو آشکارساز اسپکتروفتومتری و آمپرومتری به صورت متوالی به یکدیگر متصل شد. تعیین هم‌زمان UA و AA بر پایه اندازه‌گیری جذب UA در ۳۹۳ نانومتر و تعیین هم‌زمان دو گونه به صورت آمپرومتری صورت گرفته است. دامنه خطی ۴/۰-۸۰/۰ و ۵/۰-۷۰/۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برای AA و UA حاصل شد. حد تشخیص روش به کار گرفته شده برای این دو آنالیت ۰/۱۵ میلی گرم بر لیتر گزارش شد [۶۰].

در سال ۲۰۱۱ دادفرنیا^۲ و همکارانش یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری هم‌زمان AA، UA و دوپامین^۳ (DO) گزارش داده‌اند. این روش بر پایه‌ی تفاوت در سرعت سینتیک واکنش‌های آنالیت‌ها با آهن (III) و تشکیل یک کمپلکس رنگی با ۱ و ۱۰ - فنانترولین بود. داده‌های حاصل با ANN و PLS پردازش شدند. تحت شرایط بهینه دامنه خطی ۰/۸-۱۳/۰ و ۰/۷-۱۳/۲ میلی گرم بر لیتر و حد تشخیص ۰/۱۴ و ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برای AA و UA گزارش شد [۶۱].

¹ - ALA'DDIN

² - Dadfarnia

³ - Dopamine

علاوه بر روش اسپکتروفتومتری مذکور تکنیک‌های دیگری نظیر الکتروشیمی [۵۸، ۵۹] و HPLC [۶۲] نیز به منظور تعیین هم‌زمان UA و AA به کار گرفته شده است:

در سال ۲۰۰۸ یو^۱ و همکارانش با استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با کربن نانو فیبر و پالادیم اندازه‌گیری هم‌زمان UA، AA و DO را با تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی انجام دادند. طبق نتایج تحت شرایط بهینه دامنه خطی برای UA، DO و AA به ترتیب در ۰/۰۸-۲۴/۵، ۰/۰۳-۳۳/۶ و ۰/۴/۵-۷۰/۸ میلی گرم بر لیتر حاصل شد. حد تشخیص ۰/۰۳، ۰/۱۲ و ۲/۶ میلی گرم بر لیتر برای DO، UA و AA با استفاده از روش فوق حاصل شد [۵۸].

در سال ۲۰۰۸ شائو^۲ و همکارانش از الکتروود GC اصلاح شده با نانوذرات طلا برای اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA استفاده کردند. تحت شرایط بهینه با استفاده از الکتروود اصلاح شده و تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی دامنه خطی ۰/۱-۱۴۲/۹ و ۱/۴-۹۶۸/۷ میلی گر بر لیتر همراه با حد تشخیص ۰/۰۳ و ۰/۵۳ میلی گر بر لیتر به ترتیب برای UA و AA حاصل شد [۵۹].

در سال ۲۰۱۳ فرین^۳ و همکارانش با استفاده از HPLC طرد یونی به همراه آشکارساز UV اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA را انجام دادند. حد تشخیص ۰/۰۷ و ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر همراه با دامنه خطی ۱/۷-۸۴/۰ و ۰/۹-۳۵/۲ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برای UA و AA با استفاده از روش پیشنهادی حاصل شد [۶۲].

طبق مطالعه گزارش‌های پیشین تاکنون روشی مبنی بر اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA با استفاده از سیستم FIA تک آشکارساز اسپکتروفتومتر صورت نگرفته است. از طرفی روش‌های فوق [۵۸-۶۲] به علت به کار بردن دو آشکارساز به صورت هم‌زمان، مواد و تجهیزات پیچیده از نظر هزینه مقرون به صرفه نمی‌باشد. هم‌چنین نحوه آنالیز اکثر روش‌های مذکور به صورت دستی^۴ می‌باشد که دارای معایبی نظیر سرعت و تکرار پذیری پایین و حجم مصرفی بالای نمونه می‌باشد. لذا در این پروژه

¹ - You

² - Shao

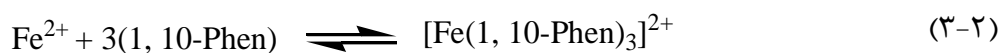
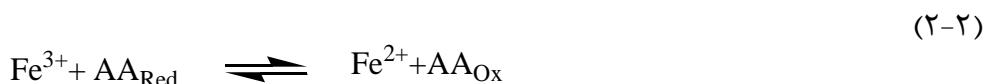
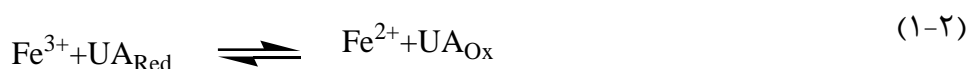
³ - Ferin

⁴ - Batch

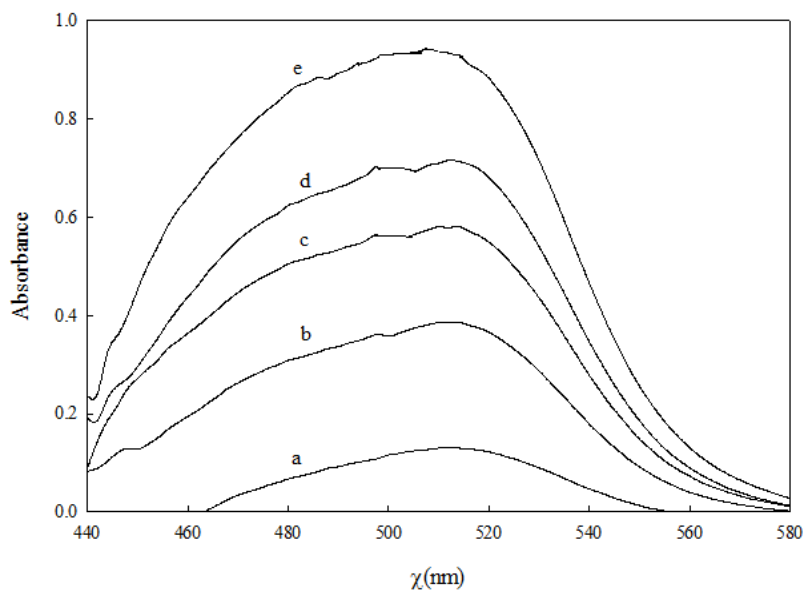
برای اولین مرتبه با به کارگیری تفاوت رفتار سینتیکی دو گونه UA و AA، سیستم FIA - اسپکتروفوتومتر ساده، طراحی و برای اندازه‌گیری هم‌زمان این دو گونه به کار گرفته شد. هم‌چنین تاکنون روشی مبنی بر به کارگیری تکنیک MCDM طی فرایند بهینه‌سازی پارامترها در آنالیزهای کمی گزارش نشده است. برای اولین مرتبه تکنیک MCDM جهت انتخاب شرایط بهینه به منظور رسیدن به بالاترین صحت در اندازه‌گیری سینتیکی به روش FIA پیشنهادی، به کار گرفته شد. وزن‌ها با استفاده از روش آنروپی، AHP و توافقی تعیین و سپس شرایط بهینه (نامزدها) به کمک تکنیک TOPSIS رتبه‌بندی و انتخاب شدند.

۲-۲-۲- سیستم شیمیایی مورد استفاده

روش پیشنهادی جهت اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA، یک روش اسپکتروفوتومتری-سینتیکی بر پایه‌ی جفت شدن یک واکنش اکسایش-کاهش بین آهن (III) و آنالیت و سپس واکنش تشکیل کمپلکس (معادلات (۱-۲)-(۳-۲)) می‌باشد [۶۳، ۸، ۷]. در نهایت کمپلکس رنگی $[Fe(1,10\text{ phen})_3]^{2+}$ تشکیل می‌شود که دارای حداکثر جذب در ناحیه مرئی می‌باشد.



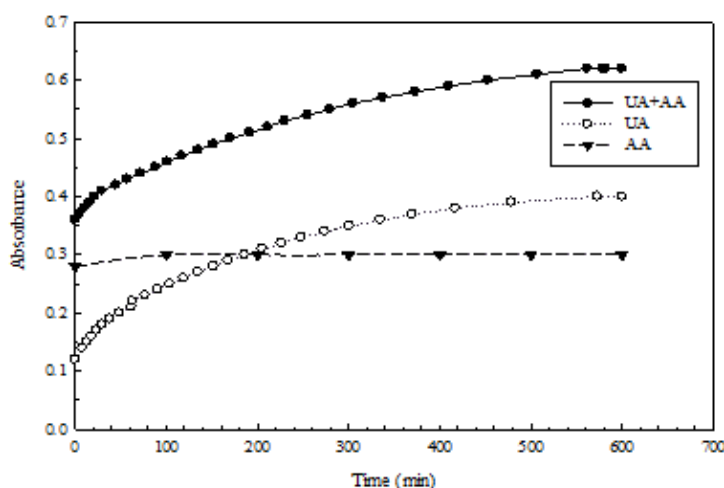
برای تعیین دقیق طول موج جذبی سیستم واکنش، طیف جذبی مخلوط UA و AA در غلظت-های مختلف از UA و AA ثبت گردید. همان‌گونه که در شکل (۳-۲) مشاهده می‌شود مخلوط واکنش دارای حداکثر جذب در طول موج ۵۱۰ nm بوده که میزان جذب با افزایش غلظت UA و AA افزایش می‌یابد. لذا مقدار جذب مخلوط واکنش در طول موج ۵۱۰ nm برای اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (۳-۲) - نمودار طیفی مخلوط AA و UA برای نمونه‌های استاندارد مخلوط به ترتیب با غلظت (a) ۱/۰ و ۱/۰ - (b) ۲/۰ و ۲/۰ (c) ۳/۰ و ۳/۰ (d) ۴/۰ و ۴/۰ (e) ۵/۰ و ۵/۰ میلی گرم بر لیتر از AA و UA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانتروлін: ۰/۰۲ mol L⁻¹ (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، آهن (III): ۲۵۰/۰ mg L⁻¹، دما: ۲۵°C.

۲-۲-۳- طیف زمانی

برای طراحی سیستم تزریق در جریان پیوسته مناسب جهت اندازه‌گیری هم‌زمان AA و UA باید اطلاعاتی در مورد سرعت واکنش دو گونه با Fe³⁺ به دست آید. به این منظور طیف‌های جذب-زمان مخلوط واکنش در شرایط ۱ و ۱۰ - فنانتروлін با غلظت ۰/۰۲ mol L⁻¹ (بافری شده در بافر استاتی pH=۵/۵) و آهن (III) با غلظت ۲۵۰/۰ mg L⁻¹ برای محلول‌هایی که حاوی فقط UA، AA و یا مخلوط آن‌ها بودند ثبت گردید. نتایج حاصل در شکل (۲-۴) آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود UA و AA هر دو به وسیله‌ی Fe³⁺ اکسید می‌شوند. ولی واکنش بین UA و Fe³⁺ کند و تحت کنترل سینتیک می‌باشد؛ در حالی که واکنش بین AA و Fe³⁺ سریع و تحت کنترل ترمودینامیک است. بنابراین می‌توان یک سیستم تزریق در جریان پیوسته موازی و نامتقارن برای اندازه‌گیری هم‌زمان دو گونه بر اساس معادلات سینتیک تفاضلی طراحی نمود.



شکل (۲-۴) - نمودار جذب/زمان برای UA، AA و مخلوط UA و AA ($3/0 \text{ mg L}^{-1}$). شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانتروлін:

0.2 mol L^{-1} (بافری شده در pH: ۵/۵)، آهن (III): $250/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، دما: 25°C و $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$.

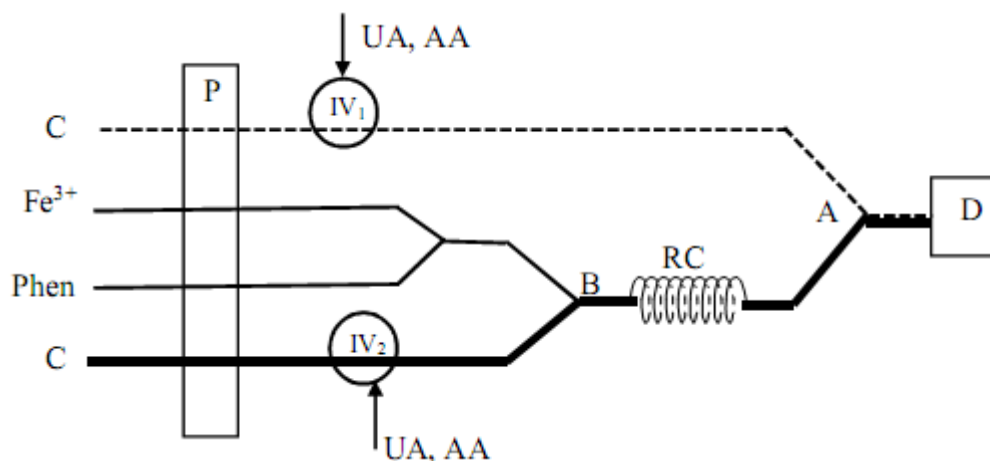
۲-۲-۴ - طراحی سیستم FIA

با توجه به اطلاعات حاصل از نمودار طیف زمانی، سیستم FIA نشان داده شده در شکل (۲) - (۵) با کمترین پیچیدگی طراحی گردید. در سیستم طراحی شده آب مقطر به عنوان جریان حامل از دو کانال و واکنشگرها شامل ۱ و ۱۰ - فنانتروлін و آهن (III) از دو کانال مجزا هر یک به وسیله‌ی پمپ پرستالتیک پمپ می‌شوند. این سیستم FIA یک سیستم نامتقارن از نظر طول ماریپیج واکنش^۱ (RC) بوده و در آن دو مسیر جهت انجام واکنش وجود دارد که هر مسیر مجهز به یک شیر تزریق^۲ (IV) شش راهه مجزا جهت تزریق متوالی (دو مرتبه) مخلوط UA و AA با یک فاصله زمانی از پیش تعیین شده می‌باشد:

مسیر ۱ یا مسیر کوتاه (خطوط نقطه چین): نمونه پس از تزریق و اختلاط با واکنشگرها در نقطه T، وارد آشکارساز^۳ (D) می‌شود و سیگنال مربوطه ثبت می‌شود. لذا به دلیل کوتاه بودن مسیر گونه‌هایی همانند AA که تحت کنترل ترمودینامیک هستند و سریع واکنش می‌دهند در این مسیر دارای سیگنال می‌باشند.

¹ - Reaction coil
² - Injection valve
³ - Detector

مسیر ۲ یا مسیر طولانی (خطوط پر رنگ): در این مسیر با قرار دادن ماریپیج، نمونه تزریق شده فرصت بیشتری جهت انجام واکنش قبل از رسیدن به آشکارساز را دارد؛ بنابراین گونه‌هایی نظیر UA و AA که به ترتیب تحت کنترل سینتیک و ترمودینامیک هستند در این مسیر دارای سیگنال می‌باشند. جدول (۲-۲) سیگنال حاصل از تزریق ۳/۰ و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از UA و AA و مخلوط آن‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود UA سیگنال جذبی بیشتری در مسیر بلند دارد در حالی که AA در هر دو مسیر دارای سیگنال تقریباً یکسانی می‌باشد. سیگنال جذبی نمونه‌ی مخلوط UA و AA نیز، با اختلاف ناچیزی تقریباً برابر با مجموع سیگنال جذبی تک هر یک از آن‌ها در مسیر کوتاه و بلند می‌باشد.



شکل (۲-۵) - سیستم FIA جهت اندازه‌گیری UA و AA به صورت هم‌زمان. C^۱: حامل (آب مقطر)، R_۱: واکنشگر ۱) و ۱۰ - فنانترولین، R_۲: واکنشگر ۲ (آهن III)، RC: ماریپیج واکنش، P: پمپ پرستالتیک، IV_۱: شیر تزریق ۱، IV_۲: شیر تزریق ۲.

جدول (۲-۲) - سیگنال جذبی حاصل از تزریق ۳/۰ میلی‌گرم بر لیتر از UA و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از AA و مخلوط آن‌ها. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۰۶ mol L^{-۱} آهن III: ۲۰۰/۰ mg L^{-۱}، ماریپیج واکنش: ۳۰/۰ cm^۳ حجم تزریقی: ۱۴۰/۰ μL، سرعت جریان آب: ۳/۰ mLh^{-۱}، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن III): ۱۰/۰ mL h^{-۱} و دما: ۲۵°C

آنالیت	سیگنال جذبی در مسیر کوتاه (۱)	سیگنال جذبی در مسیر بلند (۲)
AA	۰/۰۵۲	۰/۰۵۳
UA	۰/۰۰۳	۰/۰۳۱
مخلوط UA و AA	۰/۰۶۰	۰/۰۷۹

^۱ - Carrier

با توجه به سیستم FIA طراحی شده می‌توان نوشت:

$$A_1 = A_{UA1} + A_{AA1} \quad (4-2)$$

$$A_2 = A_{UA2} + A_{AA2} \quad (5-2)$$

که در آن A_1 و A_2 به ترتیب سیگنال جذبی کل در مسیر ۱ (کوتاه) و ۲ (بلند) است. A_{UA1} و A_{UA2} سیگنال جذبی UA در مسیر ۱ و ۲ و A_{AA1} و A_{AA2} سیگنال جذبی AA در مسیر ۱ و ۲ می‌باشد. چنانچه سیگنال آسکوربیک در هر دو کانال یکسان باشد و سیگنال اوریک اسید در مسیر کوتاه برابر صفر باشد، سیگنال تجزیه‌ای اوریک اسید را می‌توان از تفریق دو سیگنال (A_1 و A_2) در مسیر کوتاه و بلند محاسبه کرد. غلظت نمونه‌ها (UA و AA) را می‌توان با حل هم‌زمان دو معادله زیر، محاسبه نمود:

$$A_1 = (K_{1AA} C_{AA} + a_{1AA}) + (K_{1UA} C_{UA} + a_{1UA}) \quad (6-2)$$

$$A_2 = (K_{2AA} C_{AA} + a_{2AA}) + (K_{2UA} C_{UA} + a_{2UA}) \quad (7-2)$$

C_{AA} و C_{UA} : غلظت UA و AA A_1 و A_2 : سیگنال جذبی کل در مسیر ۱ و ۲

K_{1UA} و K_{2UA} : شیب منحنی کالیبراسیون UA در مسیر ۱ و ۲

K_{1AA} و K_{2AA} : شیب منحنی کالیبراسیون AA در مسیر ۱ و ۲

a_{1UA} و a_{2UA} : عرض از مبدأ منحنی کالیبراسیون UA در مسیر ۱ و ۲

a_{1AA} و a_{2AA} : عرض از مبدأ منحنی کالیبراسیون AA در مسیر ۱ و ۲

۲-۲-۵- روش به کارگیری سیستم FIA طراحی شده در بهینه سازی پارامترها و سایر بررسی‌ها

تمامی محلول‌های مورد استفاده و مارپیچ‌های واکنش قبل از هر آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب $25/0^\circ\text{C}$ قرار گرفتند. ابتدا لوپ تزریق ۱ و ۲ (IV_1 و IV_2) با حجم مشخصی از محلول نمونه‌های UA و AA (محلول استاندارد یا محلول نمونه) بارگیری شدند. هم‌زمان با بارگیری نمونه در لوپ‌ها، حامل (آب مقطر) و محلول واکنشگرها شامل ۱ و ۱۰- فنانترولین (بافری شده بوسیله‌ی بافر با غلظت مشخص) و آهن (III) با غلظت مشخص به ترتیب با سرعت جریان‌های معینی به وسیله‌ی پمپ

پریستالتیک پمپ شدند. پس از اختلاط واکنشگرها با یکدیگر و با جریان حامل در نقطه T (شکل (۲-۵))، محلول به سمت سل جریان آشکارساز اسپکتروفتومتر حرکت کرده تا جذب ثابتی در طول موج ۵۱۰ نانومتر ایجاد گردد. پس از ثابت شدن جذب، محلول نمونه توسط سیستم تزریق (IV₁) به جریان آبی تزریق شد، جریان حامل نمونه را به صورت کامل از لوپ شسته و پس از مخلوط شدن با واکنشگرها به سمت سل جریان برده و سیگنال گذرا در ۵۱۰ نانومتر (A₁) ثبت شد. ۴۰ ثانیه پس از تزریق اول، شیر تزریق دوم (IV₂) از حالت بارگیری به حالت تزریق چرخانده شد. نمونه پس مخلوط شدن با واکنشگرها و عبور از ماریپچ واکنش وارد سل جریان شد و سیگنال مربوطه (A₂) در ۵۱۰ نانومتر حاصل و ثبت شد. هر اندازه گیری سه بار تکرار شد و میانگین سیگنالها ثبت گردید.

۲-۲-۶- چگونگی انتخاب شرایط بهینه به روش تصمیم گیری چند معیاره

با توجه به اینکه غلظت گونه‌های UA و AA از حل معادلات (۲-۶) و (۲-۷) به دست می‌آید برای رسیدن به بهترین حساسیت و صحت بایستی فرض‌های مرتبط با حل این معادلات صادق باشد (یکسان بودن سیگنال AA در دو مسیر، صفر بودن سیگنال UA در مسیر کوتاه). بنابراین بهینه‌سازی به روش تک متغیره (یک متغیر در یک زمان^۱) انجام گرفت و بهترین شرایط، شرایطی در نظر گرفته شد که شش هدف زیر به صورت هم‌زمان در آن شرایط فراهم باشد:

۱- بیشترین مقدار سیگنال جذبی در مسیر کوتاه، A₁، (حساسیت بالا)

۲- بیشترین مقدار سیگنال جذبی در مسیر بلند، A₂، (حساسیت بالا)

۳- جمع پذیری سیگنال‌های جذبی در مسیر بلند ($\Delta A_2 = |A_2 - (A_{AA2} + A_{UA2})|$)

۴- جمع پذیری سیگنال‌های جذبی در مسیر کوتاه ($\Delta A_1 = |A_1 - (A_{AA1} + A_{UA1})|$)

۵- بیشترین تفاوت سیگنال تجزیه‌ای UA در دو مسیر کوتاه و بلند ($\Delta A_{UA} = A_{UA2} - A_{UA1}$)

۶- کم‌ترین تفاوت سیگنال تجزیه‌ای AA در دو مسیر کوتاه و بلند ($\Delta A_{AA} = A_{AA2} - A_{AA1}$)

¹ - One at a time

به عبارت دیگر انتخاب شرایط بهینه با توجه به چند معیار شبیه مسایل تصمیم‌گیری چند معیاره صورت گرفت. به منظور بررسی جمع‌پذیری سیگنال‌ها، در طی بررسی هر پارامتر، اندازه‌گیری محلول UA و AA به صورت مخلوط و تک انجام شد. در طول بهینه‌سازی پارامترها، از UA و AA با غلظت به ترتیب ۳/۰ و ۲/۰ میلی گرم بر لیتر به صورت تک و مخلوط آن‌ها استفاده شد. وزن معیارهای ارزیابی به وسیله‌ی روش AHP، آنالیز و توافقی تعیین شد. محاسبه وزن‌ها بر اساس روش AHP با استفاده از ماتریس مقایسه جفتی (جدول ۲-۳) صورت گرفت. مقدار CR برابر با 0.035 ($RI=1/240$) و $CI=0.044$ حاصل شد که مؤید سازگاری در مقایسات بود. در نهایت پارامترهای تجربی (نامزدها) با استفاده از وزن‌های حاصل و روش TOPSIS رتبه‌بندی و تعیین شدند. پارامتر بهینه در طی هر بررسی مربوط به پارامتری بود که بالاترین امتیاز را در رتبه‌بندی داشت.

جدول (۲-۳) - ماتریس مقایسه جفتی

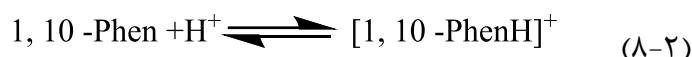
ΔA_{AA}	ΔA_{UA}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۶	۵	۴	۴	۱	۱	A_1
۶	۵	۴	۴	۱	۱	A_2
۴	۳	۱	۱	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	ΔA_1
۴	۳	۱	۱	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	ΔA_2
۲	۱	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{5}$	ΔA_{UA}
۱	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	ΔA_{AA}

۲-۲-۷- بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر بر واکنش به روش یک متغیر در یک زمان و انتخاب شرایط بهینه با استفاده از روش MCDM

۲-۲-۷-۱- اثر pH

تأثیر pH بر روی سیستم واکنش مورد مطالعه با استفاده از محلول ۱ و ۱۰ - فنانترولین (0.006 mol L^{-1}) بافری شده در $pH=3.0-9.0$ مورد مطالعه قرار گرفت. در این بررسی آب مقطر به عنوان جریان حامل از دو کانال مربوطه با سرعت 30.0 mL h^{-1} و واکنشگرها شامل محلول بافری شده

۱ و ۱۰ - فنانترویلین ($0/006 \text{ mol L}^{-1}$) در pH مورد نظر و آهن (III) (200 mg L^{-1}) از کانال‌های مربوطه به وسیله پمپ پرستالتیک با سرعت $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ پمپ شدند. پس از ثابت شدن خط پایه در 510 نانومتر همانند روش توضیح داده شده در بخش (۲-۲-۵) عمل شد. ابتدا هر یک از لوپ‌های تزریق با $140 \mu\text{L}$ نمونه حاوی $3/0$ و $2/0$ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA بارگیری شدند. در مرحله بعد شیر تزریق اول چرخانده شد و نمونه با عبور از مسیر کوتاه و مخلوط شدن با واکنشگرها وارد سل جریان شد و سیگنال A_1 ثبت گردید. در مرحله بعد شیر تزریق دوم از حالت بارگیری به حالت تزریق چرخانده شد و نمونه پس از مخلوط شدن با واکنشگرها و عبور از ماریپیچ واکنش (مسیر بلند) وارد سل جریان شد و سیگنال جذبی A_2 ثبت شد. سیگنال ثبت شده برای pHهای مختلف به عنوان ماتریس تصمیم‌گیری برای هشت نامزد متفاوت از pH تشکیل شد. نتایج در جدول (۲-۴) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود pHهای خیلی اسیدی و بازی تأثیر منفی بر روی معیارهای حساسیت (A_1 و A_2) دارد. ۱ و ۱۰- فنانترویلین در pHهای پایین طبق معادله (۲-۸) پروتونه می‌شود [۶۴] و به دنبال آن احتمالاً امکان تشکیل کمپلکس کاهش می‌یابد. در pHهای بازی نیز امکان رسوب دادن آهن (II) وجود دارد که در نتیجه امکان تشکیل کمپلکس کاهش می‌یابد.



جدول (۲-۴) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی pH در تعیین هم‌زمان $3/0$ و $2/0$ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترویلین: $0/006 \text{ mol L}^{-1}$ ، آهن (III): $200/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، ماریپیچ واکنش: $30/0 \text{ cm}$ ، حجم تزریقی: $140 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: $30/0 \text{ mLh}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترویلین، آهن (III)): mL $10/0 \text{ h}^{-1}$ و دما: 25°C

معیارهای انتخاب						نامزدها
ΔA_{AA}	ΔA_{UA}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	(pH)
۰/۰۲۶	۰/۰۱۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۶۵	۰/۰۲۴	۳/۰
۰/۰۰۷	۰/۰۲۳	۰/۰۰۸	۰/۰۰۶	۰/۰۷۲	۰/۰۵۶	۴/۰
۰/۰۰۱	۰/۰۲۴	۰/۰۰۳	۰/۰۰۸	۰/۰۷۷	۰/۰۶۵	۵/۰
۰/۰۰۱	۰/۰۲۸	۰/۰۰۴	۰/۰۰۵	۰/۰۷۹	۰/۰۶۰	۵/۵
۰/۰۰۲	۰/۰۲۸	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۷۹	۰/۰۵۹	۶/۰
۰/۰۰۱	۰/۰۲۶	۰/۰۰۶	۰/۰۰۳	۰/۰۷۶	۰/۰۵۲	۷/۰
۰/۰۰۳	۰/۰۲۵	۰/۰۰۷	۰/۰۰۲	۰/۰۷۳	۰/۰۵۰	۸/۰
۰/۰۰۲	۰/۰۱۷	۰/۰۰۳	۰/۰۰۷	۰/۰۷۳	۰/۰۵۰	۹/۰

مراحل بعدی جهت تعیین pH بهینه با استفاده از تکنیک MCDM به صورت زیر بود:

۱- وزن معیارهای مورد ارزیابی با به کارگیری معادلات (۴-۱)، (۹-۱) و (۱۱-۱) تعیین شد. جزییات محاسبه هر یک از وزن‌ها در پیوست (۱-۲)، پیوست (۲-۲) و پیوست (۳-۲) آورده شده است. وزن نهایی حاصل از هر یک از روش‌ها در جدول (۵-۲) آورده شده است.

جدول (۵-۲) - وزن معیارها در بهینه‌سازی pH به سه روش AHP، آنتروپی و توافقی

معیار	AHP	آنتروپی	توافقی
A ₁	۰/۳۳۳۴	۰/۱۷۲۵	۰/۳۳۲۰
A ₂	۰/۳۳۳۴	۰/۱۹۰۲	۰/۳۶۵۹
ΔA ₁	۰/۱۱۸۱	۰/۱۴۷۹	۰/۱۰۰۸
ΔA ₂	۰/۱۱۸۱	۰/۱۵۶۷	۰/۱۰۶۸
ΔA _{UA}	۰/۰۵۷۸	۰/۱۷۸۳	۰/۰۵۹۵
ΔA _{AA}	۰/۰۳۹۳	۰/۱۵۴۴	۰/۰۳۵۰

۲- پس از تعیین وزن معیارها، نامزدهای مختلف برای pH بر اساس وزن‌های محاسبه شده با

روش TOPSIS رتبه‌بندی شدند. بدین منظور ابتدا ماتریس تصمیم‌گیری با استفاده از معادله (۸-۱) نرمال شد (جدول ۶-۲).

جدول (۶-۲) - جدول ماتریس نرمال در بهینه‌سازی pH

معیارهای انتخاب نامزدها						نامزدها (pH)
ΔA _{AA}	ΔA _{UA}	ΔA _۲	ΔA _۱	A _۲	A _۱	
۰/۹۵۲۶	۰/۲۲۳۹	۰/۳۲۷۶	۰/۳۲۴۸	۰/۳۰۹۰	۰/۱۵۹۲	۳/۰
۰/۲۵۶۵	۰/۳۴۳۳	۰/۵۲۴۱	۰/۳۸۹۷	۰/۳۴۲۳	۰/۳۷۱۵	۴/۰
۰/۰۳۶۶	۰/۳۵۸۲	۰/۱۹۶۵	۰/۵۱۹۷	۰/۳۶۶۰	۰/۴۳۱۲	۵/۰
۰/۰۳۶۶	۰/۴۱۸۰	۰/۲۶۲۰	۰/۳۲۴۸	۰/۳۷۵۵	۰/۳۹۸۰	۵/۵
۰/۰۷۳۳	۰/۴۱۸۰	۰/۳۲۷۶	۰/۳۲۴۸	۰/۳۷۵۵	۰/۳۹۱۴	۶/۰
۰/۰۳۶۶	۰/۳۸۸۱	۰/۳۹۳۱	۰/۱۹۴۹	۰/۳۶۱۳	۰/۳۴۵۰	۷/۰
۰/۱۰۹۹	۰/۳۷۳۲	۰/۴۵۸۶	۰/۱۲۹۹	۰/۳۴۷۰	۰/۳۳۱۷	۸/۰
۰/۰۷۳۳	۰/۲۵۳۸	۰/۱۹۶۵	۰/۴۵۴۷	۰/۳۴۷۰	۰/۳۳۱۷	۹/۰

۳- در این مرحله ماتریس نرمال موزون با ضرب ماتریس نرمال در وزن معیارها با استفاده از

معادله (۱۲-۱) محاسبه شد (جدول‌های (۷-۲) تا (۹-۲)).

جدول (۲-۷) - ماتریس نرمال موزون در بهینه‌سازی pH (AHP)

معیارهای انتخاب نامزدها						نامزدها (pH)
ΔA_{AA}	ΔA_{UA}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۰۳۷۴	۰/۰۱۲۹	۰/۰۳۸۷	۰/۰۳۸۴	۰/۱۰۳۰	۰/۰۵۳۱	۳/۰
۰/۰۱۰۱	۰/۰۱۹۸	۰/۰۶۱۹	۰/۰۴۶۰	۰/۱۱۴۱	۰/۱۲۳۸	۴/۰
۰/۰۰۱۴	۰/۰۲۰۷	۰/۰۲۳۲	۰/۰۶۱۴	۰/۱۲۲	۰/۱۴۳۷	۵/۰
۰/۰۰۱۴	۰/۰۲۴۱	۰/۰۳۱۰	۰/۰۳۸۴	۰/۱۲۵۲	۰/۱۳۲۷	۵/۵
۰/۰۰۲۹	۰/۰۲۴۱	۰/۰۳۸۷	۰/۰۳۸۴	۰/۱۲۵۲	۰/۱۳۰۵	۶/۰
۰/۰۰۱۴	۰/۰۲۲۴	۰/۰۴۶۴	۰/۰۲۳۰	۰/۱۲۰۴	۰/۱۱۵۰	۷/۰
۰/۰۰۴۳	۰/۰۲۱۶	۰/۰۵۴۲	۰/۰۱۵۳	۰/۱۱۵۷	۰/۱۱۰۶	۸/۰
۰/۰۰۲۹	۰/۰۱۴۷	۰/۰۲۳۲	۰/۰۵۳۷	۰/۱۱۵۷	۰/۱۱۰۶	۹/۰

جدول (۲-۸) - ماتریس نرمال موزون در بهینه‌سازی pH (آنتروپی)

معیارهای انتخاب نامزدها						نامزدها (pH)
ΔA_{AA}	ΔA_{UA}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۱۴۷۱	۰/۰۳۹۹	۰/۰۵۱۳	۰/۰۴۸۰	۰/۰۵۸۸	۰/۰۲۷۵	۳/۰
۰/۰۳۹۶	۰/۰۶۱۲	۰/۰۸۲۱	۰/۰۵۷۶	۰/۰۶۵۱	۰/۰۶۴۱	۴/۰
۰/۰۰۵۷	۰/۰۶۳۹	۰/۰۳۰۸	۰/۰۷۶۹	۰/۰۶۹۶	۰/۰۷۴۴	۵/۰
۰/۰۰۵۷	۰/۰۷۴۵	۰/۰۴۱۱	۰/۰۴۸	۰/۰۷۱۴	۰/۰۶۸۷	۵/۵
۰/۰۱۱۳	۰/۰۷۴۵	۰/۰۵۱۳	۰/۰۴۸	۰/۰۷۱۴	۰/۰۶۷۵	۶/۰
۰/۰۰۵۷	۰/۰۶۹۲	۰/۰۶۱۶	۰/۰۲۸۸	۰/۰۶۸۷	۰/۰۵۹۵	۷/۰
۰/۰۱۷	۰/۰۶۶۵	۰/۰۷۱۸	۰/۰۱۹۲	۰/۰۶۶۰	۰/۰۵۷۲	۸/۰
۰/۰۱۱۳	۰/۰۴۵۳	۰/۰۳۰۸	۰/۰۶۷۳	۰/۰۶۶۰	۰/۰۵۷۲	۹/۰

جدول (۲-۹) - ماتریس نرمال موزون در بهینه‌سازی pH (توافقی)

معیارهای انتخاب نامزدها						نامزدها (pH)
ΔA_{AA}	ΔA_{UA}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۰۳۳۳	۰/۰۱۳۳	۰/۰۳۵	۰/۰۳۲۸	۰/۱۱۳۱	۰/۰۵۲۹	۳/۰
۰/۰۰۹	۰/۰۲۰۴	۰/۰۵۶	۰/۰۳۹۳	۰/۱۲۵۲	۰/۱۲۳۳	۴/۰
۰/۰۰۱۳	۰/۰۲۱۳	۰/۰۲۱	۰/۰۵۲۴	۰/۱۳۳۹	۰/۱۴۳۱	۵/۰
۰/۰۰۱۳	۰/۰۲۴۹	۰/۰۲۸	۰/۰۳۲۸	۰/۱۳۷۴	۰/۱۳۲۱	۵/۵
۰/۰۰۲۶	۰/۰۲۴۹	۰/۰۳۵	۰/۰۳۲۸	۰/۱۳۷۴	۰/۱۲۹۹	۶/۰
۰/۰۰۱۳	۰/۰۲۳۱	۰/۰۴۲	۰/۰۱۹۷	۰/۱۳۲۲	۰/۱۱۴۵	۷/۰
۰/۰۰۳۸	۰/۰۲۲۲	۰/۰۴۹	۰/۰۱۳۱	۰/۱۲۷۰	۰/۱۱۰۱	۸/۰
۰/۰۰۲۶	۰/۰۱۵۱	۰/۰۲۱	۰/۰۴۵۹	۰/۱۲۷۰	۰/۱۱۰۱	۹/۰

۴- در این مرحله ایده‌آل مثبت و منفی با کمک معادلات (۱-۱۳) و (۱-۱۴) و با در نظر گرفتن

هدف‌های ذکر شده در بخش (۲-۲-۶) محاسبه شدند (جدول ۲-۱۰).

جدول (۲-۱۰) - ایده‌آل مثبت و منفی در بهینه‌سازی pH

معیارهای انتخاب						روش
ΔA_{AA}	ΔA_{UA}	ΔA_r	ΔA_1	A_r	A_1	
۰/۰۰۱۴	۰/۰۲۴۱	۰/۰۲۳۲	۰/۰۱۵۳	۰/۱۲۵۲	۰/۱۴۳۷	A_b
۰/۰۳۷۴	۰/۰۱۲۹	۰/۰۶۱۹	۰/۰۶۱۴	۰/۱۰۳۰	۰/۰۵۳۱	A_w
۰/۰۰۵۷	۰/۰۷۴۵	۰/۰۳۰۸	۰/۰۱۹۲	۰/۰۷۱۴	۰/۰۷۴۴	A_b
۰/۱۴۷۱	۰/۰۳۹۹	۰/۰۸۲۱	۰/۰۷۶۹	۰/۰۵۸۸	۰/۰۲۷۵	A_w
۰/۰۰۱۳	۰/۰۲۴۹	۰/۰۲۱۰	۰/۰۱۳۱	۰/۱۳۷۴	۰/۱۴۳۱	A_b
۰/۰۳۳۳	۰/۰۱۳۳	۰/۰۵۶۰	۰/۰۵۲۴	۰/۱۱۳۱	۰/۰۵۲۹	A_w

۵- فاصله از ایده‌آل مثبت و منفی با به کارگیری معادلات (۱-۱۵) و (۱-۱۶) به دست آمد

(جدول ۲-۱۱). جزئیات مربوط به محاسبه‌ی فاصله از ایده‌آل مثبت به روش AHP در پیوست (۲-۴)

آورده شده است.

جدول (۲-۱۱) - فاصله از ایده‌آل مثبت و منفی در بهینه‌سازی pH

توافقی	آنتروپی	AHP		توافقی	آنتروپی	AHP	
۰/۰۲۸۸	۰/۰۴۲۲	۰/۰۳۲۷	$d_{1,w}$	۰/۱۰۲۴	۰/۱۵۷۵	۰/۱۰۴۴	$d_{1,b}$
۰/۰۷۷۰	۰/۱۱۷۳	۰/۰۷۸۵	$d_{2,w}$	۰/۰۵۰۳	۰/۰۷۴۷	۰/۰۵۵۲	$d_{2,b}$
۰/۱۰۴۴	۰/۱۵۹۸	۰/۱۰۶۹	$d_{3,w}$	۰/۰۳۹۶	۰/۰۵۸۶	۰/۰۴۶۳	$d_{3,b}$
۰/۰۹۶۰	۰/۱۵۹۹	۰/۰۹۸۷	$d_{4,w}$	۰/۰۲۳۶	۰/۰۳۱۱	۰/۰۲۶۷	$d_{4,b}$
۰/۰۹۱۹	۰/۱۵۲۲	۰/۰۹۴۲	$d_{5,w}$	۰/۰۲۷۵	۰/۰۳۶۵	۰/۰۳۰۸	$d_{5,b}$
۰/۰۸۱۰	۰/۱۵۷۲	۰/۰۸۵	$d_{6,w}$	۰/۰۳۶۵	۰/۰۳۶۰	۰/۰۳۸۱	$d_{6,b}$
۰/۰۷۷۵	۰/۱۴۸۳	۰/۰۸۲۶	$d_{7,w}$	۰/۰۴۴۷	۰/۰۴۶۹	۰/۰۴۶۵	$d_{7,b}$
۰/۰۷۵۴	۰/۱۴۸۷	۰/۰۷۸۹	$d_{8,w}$	۰/۰۴۸۷	۰/۰۵۹۳	۰/۰۵۲۵	$d_{8,b}$

۶- در نهایت میزان نزدیکی نسبی هر نامزد به راه‌حل ایده‌آل (معادله ۱-۱۷) حساب شد. نتایج

رتبه‌بندی در جدول (۲-۱۲) آورده شده است. طبق نتایج، بافر استات با $pH=5/5$ ($0/012 \text{ mol L}^{-1}$) با

داشتن اولین امتیاز در رتبه‌بندی با هر سه روش به کار گرفته شده، برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۱۲) - نتایج نهایی حاصل از رتبه‌بندی به روش TOPSIS در بهینه سازی pH

نامزدها (pH)	نتایج رتبه‌بندی	
	AHP	آنتروپی
۳/۰	۰/۲۳۸۵	۰/۲۱۱۲
۴/۰	۰/۵۸۶۹	۰/۶۱۰۸
۵/۰	۰/۶۹۷۹	۰/۷۳۱۵
۵/۵	۰/۷۸۷۱	۰/۸۳۷۰
۶/۰	۰/۷۵۳۷	۰/۸۰۶۶
۷/۰	۰/۶۹۰۷	۰/۸۱۳۶
۸/۰	۰/۶۳۹۶	۰/۷۵۹۷
۹/۰	۰/۶۰۰۴	۰/۷۱۴۸

۲-۷-۲- بررسی غلظت بافر و نوع بافر

غلظت بافر به عنوان پارامتر مؤثر دیگری در تعیین هم‌زمان اوریک اسید و آسکوربیک اسید در محدوده‌ی ۰/۰۴۶-۰/۰۰۶ مول بر لیتر مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور محلول ۱ و ۱۰ - فنانتروپین (۰/۰۰۶ mol L⁻¹)، بافری شده با غلظت‌های مختلف بافر استات (pH ۵/۵) تهیه شد و با سرعت ۱۰/۰ mL h⁻¹ از کانال مربوطه پمپ شد. آب مقطر از دو کانال مربوطه با سرعت ۳۰/۰ mL h⁻¹ و آهن (III) نیز با غلظت ۲۰۰/۰ mg L⁻¹ با سرعت ۱۰/۰ mL h⁻¹ به سمت سل جریان هدایت شدند. پس از ثابت شدن جذب در ۵۱۰ نانومتر همانند روش توضیح داده شده در بخش (۲-۲-۵) عمل شد. لوپ‌های تزریق با ۱۴۰ μL نمونه حاوی ۳/۰ و ۲/۰ mg L⁻¹ به ترتیب از UA و AA بارگیری شدند. با به کارگیری روش انجام شده در بررسی pH (بخش ۲-۲-۷-۱)، معیارهای انتخاب با استفاده از داده‌های تجربی و ماتریس تصمیم‌گیری تشکیل داده شد (جدول ۲-۱۳). پس از طی مراحل ۱ تا ۶ ذکر شده در بررسی نوع pH، بافر استاتی با غلظت ۰/۰۱۲ مول بر لیتر با بالاترین رتبه برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد. نوع بافر به عنوان پارامتر مؤثر دیگری مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور محلول ۱ و ۱۰- فنانتروپین با بافرهای مختلفی نظیر استات، سیترات و فسفات با غلظت ۰/۰۱۲ mol L⁻¹ در pH=۵/۵ تهیه و با به کارگیری آن در سیستم آنالیز جریان طراحی شده تأثیر هر کدام تحت شرایط بهینه قبل و مطابق روش بخش (۲-۲-۵) مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج (پیوست ۲-۵) بافر سیترات و فسفات به دلیل تشکیل کمپلکس با آهن (III) نتایج خوبی نشان ندادند [۶۵، ۶۶]. لذا بافر

استات به عنوان بافر بهینه برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۱۳) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی غلظت بافر (pH: ۵/۵) در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانتروлін: 0.006 mol L^{-1} ، آهن (III): 200 mg L^{-1} ، ماریپیج واکنش: 30 cm^3 حجم تزریقی: $140 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: 30 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانتروлін، آهن (III)): 10 mL h^{-1} و دما: 25°C

نتایج رتبه‌بندی			معیارهای انتخاب						نامزدها (غلظت بافر/ mol L^{-1})
توافقی	آنتروپی	AHP	ΔA_{AA}	ΔA_{UA}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۳۸۵۵	۰/۲۵۰۴	۰/۲۶۶۹	۰/۰۰۳	۰/۰۲۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰۶	۰/۰۷۴	۰/۰۵۹	۰/۰۰۶
۰/۷۶۹۵	۰/۷۷۱۱	۰/۶۸۸۹	۰/۰۰۱	۰/۰۲۵	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۷۸	۰/۰۶۱	۰/۰۱۲
۰/۶۰۶۷	۰/۴۲۷۲	۰/۴۳۸۵	۰/۰۰۲	۰/۰۲۴	۰/۰۰۳	۰/۰۰۵	۰/۰۷۸	۰/۰۶۴	۰/۰۲۳
۰/۴۹۸۱	۰/۴۰۷۲	۰/۵۹۲۳	۰/۰۰۱	۰/۰۲۰	۰/۰۰۱	۰/۰۰۶	۰/۰۷۳	۰/۰۶۰	۰/۰۳۵
۰/۱۶۰۰	۰/۲۱۷۹	۰/۱۴۶۲	۰/۰۰۳	۰/۰۲۰	۰/۰۰۳	۰/۰۰۵	۰/۰۷۳	۰/۰۵۱	۰/۰۴۶

۲-۲-۷-۳- تأثیر غلظت ۱ و ۱۰ - فنانتروлін

تأثیر غلظت ۱ و ۱۰ - فنانتروлін بر روی سیگنال تجزیه‌ای UA و AA در رنج غلظتی $0.002-0.20$ مول بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. شش سطح غلظتی از ۱ و ۱۰ - فنانتروлін (بافری شده در بافر استات pH=۵/۵ با غلظت 0.12 mol L^{-1}) به عنوان نامزدها در نظر گرفته شد. در این بررسی آب مقطر به عنوان جریان حامل از دو کانال مربوطه با سرعت 30 mL h^{-1} و واکنشگرها شامل ۱ و ۱۰ - فنانتروлін و آهن (III) (200 mg L^{-1}) از کانال‌های مربوطه به وسیله پمپ پرستالتیک با سرعت 10 mL h^{-1} پمپ شدند. پس از ثابت شدن جذب در 510 نانومتر همانند روش توضیح داده شده در بخش (۲-۲-۵) عمل شد و لوپ‌های تزریق با $140 \mu\text{L}$ نمونه حاوی $3/0$ و $2/0 \text{ mg L}^{-1}$ به ترتیب از UA و AA بارگیری شدند. نتایج تجربی در جدول (۲-۱۴) آورده شده است. مراحل MCDM همانند مراحل انجام شده در بررسی pH (بخش ۲-۲-۷-۱)، بر روی داده‌های تجربی اعمال شد. بر طبق انتظار با افزایش غلظت ۱ و ۱۰ - فنانتروлін معیار سیگنال‌های تجزیه‌ای در دو مسیر (A_2 و A_1) افزایش یافت. تأثیر منفی تغییر غلظت بر روی معیارهای ΔA_{AA} و ΔA_{UA} در غلظت‌های کم از واکنشگر به دلیل کاهش سیگنال UA و AA به ترتیب در مسیر بلند و کوتاه می‌باشد. با کاهش میزان غلظت

۱ و ۱۰ - فنانترولین میزان تشکیل کمپلکس آهن (II) - ۱ و ۱۰ - فنانترولین کم می شود و به دنبال آن سیگنال تجزیه ای نیز کاهش می یابد. طبق نتایج جدول (۲-۱۴)، رتبه بندی غلظت ۰/۰۰۸ مول بر لیتر از ۱ و ۱۰ - فنانترولین با بالاترین رتبه بندی، جهت انجام بررسی های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۱۴) - ماتریس تصمیم گیری در بهینه سازی غلظت ۱ و ۱۰ - فنانترولین در تعیین هم زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: آهن (III): ۲۰۰/۰ mg L⁻¹، بافر استات pH=۵/۵ (۰/۰۱۲ mol L⁻¹)، مارپیچ واکنش: ۳۰/۰ cm، حجم تزریقی: ۱۴۰ μL، سرعت جریان آب: ۳۰/۰ mL h⁻¹، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): ۱۰/۰ mL h⁻¹ و دما: ۲۵°C

نتایج رتبه بندی		معیارهای انتخاب							نامزدها
توافقی	آنتروپی	AHP	ΔA _{AA}	ΔA _{UA}	ΔA ₂	ΔA ₁	A ₂	A ₁	(غلظت (mol L ⁻¹))
۰/۱۲۶۲	۰/۱۱۰۳	۰/۳۳۳۲	۰/۰۲۱	۰/۰۱۳	۰/۰۰۴	۰/۰۰۱	۰/۰۴۰	۰/۰۱۰	۰/۰۰۲
۰/۶۰۸۸	۰/۸۲۵۵	۰/۶۳۵۷	۰/۰۰۳	۰/۰۲۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۶۵	۰/۰۴۰	۰/۰۰۴
۰/۸۴۱۹	۰/۸۹۴۰	۰/۸۴۰۷	۰/۰۰۱	۰/۰۲۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۷۸	۰/۰۶۱	۰/۰۰۶
۰/۸۶۴۹	۰/۹۰۵۸	۰/۸۵۳۵	۰/۰۰۱	۰/۰۲۵	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۸۰	۰/۰۶۳	۰/۰۰۸
۰/۸۵۶۴	۰/۷۸۷۸	۰/۷۹۲۵	۰/۰۰۵	۰/۰۲۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۵	۰/۰۸۳	۰/۰۶۳	۰/۰۱۰
۰/۸۲۳۹	۰/۶۴۲۴	۰/۶۵۵۹	۰/۰۰۹	۰/۰۲۴	۰/۰۰۱	۰/۰۱۰	۰/۰۸۶	۰/۰۶۱	۰/۰۲۰

۲-۲-۷-۴- تأثیر غلظت آهن (III)

غلظت آهن یکی از فاکتورهای مؤثر بر واکنش اکسیداسیون UA و AA می باشد. لذا اثر آن در رنج غلظتی ۵۰/۰-۵۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر در حضور ۰/۰۰۸ مول بر لیتر از ۱ و ۱۰ - فنانترولین (بافری شده در pH=۵/۵ استاتی) مورد مطالعه قرار گرفت. آب مقطر به عنوان جریان حامل از دو کانال مربوطه با سرعت ۳۰/۰ mL h⁻¹ و واکنشگرها از کانال های مربوطه به وسیله پمپ پرستالتیک با سرعت ۱۰/۰ mL h⁻¹ پمپ شدند. پس از ثابت شدن جذب در ۵۱۰ نانومتر، ۱۴۰ μL نمونه حاوی ۳/۰ و ۲/۰ mg L⁻¹ به ترتیب از UA و AA به وسیله ی لوپ های تزریق بارگیری شدند سپس همانند روش توضیح داده شده در بخش (۲-۲-۵) عمل شد. جدول (۲-۱۵) نتایج تجربی و نتایج روش MCDM اعمال شده بر داده های تجربی را نشان می دهد. تأثیر مثبت افزایش غلظت آهن (III) بر روی دو معیار A₁ و A₂ مشاهده شد. همچنین غلظت های کم از آهن (III) و به دنبال آن کاهش میزان آهن (II) جهت

تشکیل کمپلکس، کاهش سیگنال UA در مسیر بلند را به دنبال داشت که باعث تأثیر منفی بر روی ΔA_{UA} (کاهش تفاوت سیگنال UA در دو مسیر کوتاه و بلند) شد. طبق نتایج حاصل، غلظت ۲۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر از آهن (III) با اولین رتبه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۱۵) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی غلظت آهن (III) در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۰۸ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): ۱۰/۰ mL h⁻¹ و دما: ۲۵°C، ماریپیچ واکنش: ۳۰/۰ cm، حجم تزریقی: ۱۴۰ μL، سرعت جریان آب: ۳۰/۰ mL h⁻¹، سرعت جریان

نتایج رتبه‌بندی			معیارهای انتخاب						نامزدها
توافقی	آنتروپی	AHP	ΔA_{AA}	ΔA_{UA}	ΔA_T	ΔA_1	A_T	A_1	غلظت (mg L ⁻¹)
۰/۴۸۹۰	۰/۶۲۰۸	۰/۵۹۰۰	۰/۰۰۱	۰/۰۱۷	۰/۰۰۳	۰/۰۰۱	۰/۰۶۵	۰/۰۵۰	۵۰/۰
۰/۶۰۰۹	۰/۵۵۵۹	۰/۶۴۶۴	۰/۰۰۴	۰/۰۱۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۱	۰/۰۶۹	۰/۰۶۲	۱۰۰/۰
۰/۶۴۵۰	۰/۵۶۰۷	۰/۶۴۴۹	۰/۰۰۴	۰/۰۱۸	۰/۰۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۷۶	۰/۰۶۴	۱۵۰/۰
۰/۵۷۷۶	۰/۵۰۱۵	۰/۵۱۱۵	۰/۰۰۱	۰/۰۲۳	۰/۰۰۵	۰/۰۰۴	۰/۰۸۰	۰/۰۶۵	۲۰۰/۰
۰/۷۹۸۵	۰/۷۷۶۸	۰/۸۱۰۳	۰/۰۰۱	۰/۰۳۲	۰/۰۰۳	۰/۰۰۱	۰/۰۸۵	۰/۰۶۴	۲۵۰/۰
۰/۷۳۲۱	۰/۶۹۳۸	۰/۷۴۳۴	۰/۰۰۱	۰/۰۳۲	۰/۰۰۴	۰/۰۰۱	۰/۰۸۹	۰/۰۶۳	۳۰۰/۰
۰/۶۵۱۴	۰/۶۵۳۲	۰/۵۶۳۹	۰/۰۰۳	۰/۰۲۶	۰/۰۰۱	۰/۰۰۴	۰/۰۸۷	۰/۰۵۵	۳۵۰/۰
۰/۵۴۵۶	۰/۶۱۱۷	۰/۶۰۳۳	۰/۰۱۲	۰/۰۲۹	۰/۰۰۳	۰/۰۰۱	۰/۰۸۴	۰/۰۴۶	۴۰۰/۰
۰/۲۹۷۲	۰/۳۱۲۴	۰/۳۳۸۲	۰/۰۲۴	۰/۰۲۶	۰/۰۰۵	۰/۰۰۲	۰/۰۸۱	۰/۰۳۴	۵۰۰/۰

۲-۲-۷-۵- تأثیر ماریپیچ واکنش

طول ماریپیچ واکنش پارامتری مهم در مدت زمان ماندگاری مخلوط واکنش می‌باشد. اگرچه هم‌زمان با زمان ماندگاری مخلوط واکنش در ماریپیچ واکنش، حساسیت افزایش می‌یابد ولی از طرف دیگر افزایش زمان ماندگاری باعث کاهش ارتفاع پیک و پاشیدگی مخلوط واکنش می‌شود. هم‌چنین با کاهش طول ماریپیچ واکنش زمان کافی برای انجام واکنش وجود ندارد. لذا بررسی طول ماریپیچ واکنش از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد. بدین منظور سطوح مختلفی از ماریپیچ واکنش در رنج ۱۰۰/۰-۱۰/۰ سانتی‌متر انتخاب و تأثیر آن‌ها بر معیارهای مورد نظر بررسی شد. آب مقطر به عنوان جریان حامل از دو کانال مربوطه با سرعت ۳۰/۰ mL h⁻¹، آهن (III) با غلظت ۲۵۰/۰ mg L⁻¹ و ۱ و ۱۰ - فنانترولین با غلظت ۰/۰۰۸ mol L⁻¹ (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، ۰/۰۱۲ mol L⁻¹)، از کانال‌های مربوطه به وسیله پمپ پرستالتیک با سرعت ۱۰/۰ mL h⁻¹ پمپ شدند. پس از ثابت شدن

جذب در ۵۱۰ نانومتر، ۱۴۰ μL نمونه حاوی $3/0$ و $2/0$ به ترتیب از UA و AA به وسیله‌ی لوپ‌های تزریقی بارگیری شد و همانند روش توضیح داده شده در بخش (۲-۲-۵) سیگنال‌های جذبی ثبت گردید. ماتریس تصمیم‌گیری برای شش نامزد انتخابی و نتایج حاصل از روش MCDM (همانند مراحل در بهینه‌سازی pH در بخش ۲-۲-۷-۱) در جدول (۲-۱۶) آورده شده است. ΔA_{AA} و ΔA_{UA} از معیارهای تحت تأثیر در بررسی طول مارپیچ واکنش بودند. در طول‌های کم از مارپیچ واکنش (کاهش زمان واکنش) سیگنال تجزیه‌ای UA در مسیر بلند کم شده و به دنبال آن تفاوت سیگنال تجزیه‌ای در دو مسیر برای UA کم می‌شود (کاهش ΔA_{UA}). نتایج نشان داد مارپیچ واکنش با طول ۵۰٪ سانتی‌متر اولین رتبه‌بندی را در هر سه روش مورد مطالعه دارد لذا این طول از مارپیچ واکنش برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۱۶) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی طول مارپیچ واکنش در تعیین هم‌زمان $3/0$ و $2/0$ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: $0/008$ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، 12 mol L^{-1} / ۰/۰)، آهن (III): $250/0$ میلی‌گرم بر لیتر، حجم تزریقی: $140 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: $30/0 \text{ mL h}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ و دما: 25°C

نتایج رتبه‌بندی			معیارهای انتخاب						نامزد (طول مارپیچ (cm))
توافقی	آنتروپی	AHP	ΔA_{AA}	ΔA_{UA}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۶۴۴۴	۰/۸۱۶۶	۰/۶۲۰۷	۰/۰۰۱	۰/۰۲۳	۰/۰۰۹	۰/۰۰۱	۰/۰۸۱	۰/۰۶۷	۲۰/۰
۰/۶۰۲۵	۰/۷۹۵۲	۰/۴۰۵۰	۰/۰۰۱	۰/۰۲۵	۰/۰۰۷	۰/۰۰۳	۰/۰۸۵	۰/۰۶۵	۳۰/۰
۰/۶۲۲۹	۰/۸۰۸۹	۰/۴۸۷۹	۰/۰۰۱	۰/۰۳۱	۰/۰۱۰	۰/۰۰۲	۰/۰۸۸	۰/۰۶۵	۴۰/۰
۰/۷۵۷۳	۰/۸۸۰۹	۰/۷۱۷۶	۰/۰۰۱	۰/۰۳۶	۰/۰۰۸	۰/۰۰۱	۰/۰۹۲	۰/۰۶۴	۵۰/۰
۰/۴۸۶۵	۰/۳۰۱۴	۰/۶۷۳۱	۰/۰۱۱	۰/۰۳۵	۰/۰۰۴	۰/۰۰۱	۰/۰۸۱	۰/۰۶۰	۷۰/۰
۰/۳۶۰۵	۰/۲۰۸۸	۰/۴۹۰۲	۰/۰۱۳	۰/۰۳۵	۰/۰۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۷۵	۰/۰۵۹	۱۰۰/۰

۲-۷-۶- تأثیر سرعت جریان واکنشگرها و حامل

سرعت جریان واکنشگرها و حامل یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در زمان انجام واکنش می‌باشد. در این بررسی اثر سرعت جریان واکنشگرها و سرعت جریان حامل بر سیگنال تجزیه‌ای جداگانه بررسی شد. در ابتدا سرعت جریان حامل بر سیگنال تجزیه‌ای بررسی شد در حالی که سرعت جریان واکنشگرها ثابت و برابر با $10/0$ میلی‌لیتر بر ساعت بود. در این بررسی سرعت جریان حامل بر روی سیگنال تجزیه‌ای

در محدوده‌ی ۳۰/۰-۷/۵ میلی‌لیتر بر ساعت در شرایط ثابت از غلظت ۲۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر از آهن (III)، ۰/۰۰۸ میلی‌مول بر لیتر از ۱ و ۱۰ - فنانترولین (بافری شده در بافر استاتی pH=۵/۵، 10^{-12} mol L⁻¹)، طول مارپیچ واکنش ۵۰/۰ سانتی‌متر، حجم تزریقی ۱۴۰ میکرولیتر از نمونه حاوی $2/0$ و $3/0$ mg L⁻¹ به ترتیب از UA و AA با اعمال روش MCDM مورد مطالعه قرار گرفت. طبق نتایج (جدول ۲-۱۷)) تجربی در سرعت جریان‌های کم به دلیل بالا رفتن میزان پاشیدگی و پهن شدن پیک‌ها، سیگنال‌های A₁ و A₂ و همچنین تفاوت سیگنال AA در دو مسیر (ΔA_{AA}) به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابند. همچنین به دلیل افزایش زمان واکنش در سرعت جریان‌های پایین، سیگنال تجزیه‌ای UA در مسیر کوتاه افزایش می‌یابد که باعث کاهش تفاوت سیگنال تجزیه‌ای در دو مسیر می‌شود (کاهش ΔA_{UA}). به طور کلی سرعت جریان‌های پایین پهن‌شدگی پیک‌ها و سرعت جریان‌های بالا نوسان در خط پایه را به همراه دارند. نتایج رتبه‌بندی (جدول ۲-۱۷) نشان داد سرعت جریان حامل ۲۰/۰ میلی‌لیتر بر ساعت دارای بیشترین امتیاز رتبه‌بندی به دو روش AHP و توافقی می‌باشد از طرفی دیگر با توجه به این‌که سرعت جریان‌های پایین پهن‌شدگی پیک‌ها و سرعت جریان‌های بالا نوسان در خط پایه را به همراه دارند سرعت جریان ۲۰/۰ میلی‌لیتر بر ساعت به عنوان سرعت جریان حامل بهینه در بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۱۷) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی سرعت جریان حامل در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۰۸ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، 10^{-12} mol L⁻¹)، آهن (III): ۲۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر، حجم تزریقی: ۱۴۰ μ L، طول مارپیچ واکنش: ۵۰/۰ cm، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): $10/0$ mL h⁻¹ و دما: ۲۵°C

نامزدها (سرعت جریان حامل (mL h ⁻¹))		معیارهای انتخاب						
A _۱	A _۲	ΔA_1	ΔA_2	ΔA_{AA}	AHP	آنتروبی	توافقی	نتایج رتبه‌بندی

۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۰۸	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۲۳	۰/۰۰۸۳	۰/۰۰۴۹	۷/۵
۰/۸۷۵۶	۰/۹۵۸۳	۰/۷۰۹۷	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۳۳	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۸۸	۰/۰۰۵۳	۱۰/۰
۰/۵۷۰۲	۰/۶۴۹۲	۰/۶۷۱۲	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۳۹	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۹۳	۰/۰۰۶۹	۱۵/۰
۰/۹۱۲۷	۰/۹۲۴۴	۰/۷۸۳۴	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۳۹	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۰۳	۰/۱۰۰۰	۰/۰۰۷۱	۲۰/۰
۰/۹۰۵۷	۰/۹۵۳۴	۰/۶۶۰۴	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۳۴	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۸۸	۰/۰۰۶۲	۳۰/۰

در بررسی دیگری تحت شرایط بهینه‌ی به دست آمده از مراحل قبل، سرعت جریان واکنشگرها در محدوده‌ی ۶/۵-۱۵/۰ میلی‌لیتر بر ساعت مورد بررسی قرار گرفت، در حالیکه سرعت جریان حامل ثابت و برابر با ۲۰/۰ میلی‌لیتر بر ساعت بود. نتایج (جدول (۲-۱۸)) نشان داد که سرعت جریان‌های پایین به دلیل زمان انجام واکنش بیشتر اثر منفی بر روی معیار ΔA_{AA} و اثر مثبت بر روی معیار A_2 را دارد. از طرفی دیگر هم‌زمان با بالا رفتن سرعت جریان به دلیل زمان انجام واکنش کمتر اثر منفی بر روی معیار ΔA_{UA} مشاهده می‌شود. طبق نتایج رتبه‌بندی (جدول (۲-۱۸))، ۷/۵ میلی‌لیتر بر ساعت با بالاترین امتیاز رتبه‌بندی به عنوان سرعت جریان واکنشگر بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب گردید. جدول (۲-۱۸) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی سرعت جریان واکنشگرها در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانتروپین: ۰/۰۰۸ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، 0.12 mol L^{-1})، آهن (III): ۲۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر، حجم تزریقی: ۱۴۰ μL ، طول مارپیچ واکنش: ۵۰/۰ cm، سرعت جریان حامل: ۲۰/۰ mL h^{-1} و دما: ۲۵°C

نتایج رتبه‌بندی			معیارهای انتخاب						نامزدها (سرعت جریان واکنشگر (mL h^{-1}))
توافقی	آنتروپی	AHP	ΔA_{AA}	ΔA_{UA}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۴۶۳۹	۰/۲۱۶۹	۰/۴۹۸۶	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۳۹	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۹۹	۰/۰۰۶۸	
۱/۰۰۰۰	۱/۰۰۰۰	۱/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۴۱	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۱	۰/۱۱۰	۰/۰۰۷۲	
۰/۷۰۸۴	۰/۸۸۶۹	۰/۶۸۱۰	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۴۲	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۱	۰/۱۰۰	۰/۰۰۶۹	
۰/۴۲۲۶	۰/۷۲۳۴	۰/۴۵۶۳	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۳۵	۰/۰۰۱۵	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۸۵	۰/۰۰۶۸	
۰/۳۱۹۶	۰/۳۵۲۱	۰/۵۹۰۸	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۲۶	۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۸۱	۰/۰۰۶۶	

۲-۷-۷- تأثیر حجم نمونه تزریقی

میزان حجم کم مصرفی نمونه از مزایای روش FIA می‌باشد و هر چه مقدار نمونه مصرفی کمتر باشد روش از اهمیت بیشتری برخوردار است. لوپ تزریق برای اندازه‌گیری نمونه‌هایی با حجم تزریقی کم مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی حجم نمونه‌ی تزریقی بر روی معیارهای انتخابی، از

لوپ‌هایی با حجم‌های متفاوت در گستره ۱۰۰/۰ تا ۳۷۰/۰ میکرولیتر استفاده شد. آب مقطر به عنوان جریان حامل از دو کانال مربوطه با سرعت $20/0 \text{ mL h}^{-1}$ و واکنشگرها (آهن (III) و ۱ و ۱۰ - فنانترولین به ترتیب با غلظت $0/008 \text{ mol L}^{-1}$ و $250/0 \text{ mg L}^{-1}$) از کانال‌های مربوطه به وسیله پمپ پرستالتیک با سرعت $7/5 \text{ mL h}^{-1}$ پمپ شدند. پس از ثابت شدن جذب در ۵۱۰ نانومتر، حجم‌های مختلف از محلول نمونه حاوی $3/0$ و $2/0 \text{ mg L}^{-1}$ به ترتیب از UA و AA به وسیله لوپ‌های تزریق بارگیری شدند و سپس همانند روش توضیح داده شده در بخش (۲-۲-۵) عمل شد. بر طبق انتظار با افزایش حجم تزریقی نمونه، شدت سیگنال افزایش پیدا کرد. از طرفی دیگر افزایش حجم تزریقی پهن شدن پیک‌ها را به دنبال دارد. با تشکیل ماتریس تصمیم‌گیری و به کارگیری روش MCDM (جدول ۲-۱۹) لوپ تزریق با حجم ۲۲۰/۰ میکرولیتر به عنوان حجم بهینه تزریق انتخاب شد.

جدول (۲-۱۹) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی حجم تزریقی نمونه در تعیین هم‌زمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: $0/008$ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، $0/012 \text{ mol L}^{-1}$ ، آهن (III): $250/0$ میلی‌گرم بر لیتر، طول مارپیچ واکنش: $50/0 \text{ cm}$ ، سرعت جریان حامل: mL h^{-1} ۲۰/۰، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): $7/5 \text{ mL h}^{-1}$ و دما: 25°C

نامزد (حجم تزریقی) ((μl))	معیارهای انتخاب						نتایج رتبه‌بندی		
	ΔA_{AA}	ΔA_{UA}	ΔA_r	ΔA_1	A_2	A_1	AHP	آنتروپی	توافقی
۱۰۰	۰/۰۰۵	۰/۰۳۳	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۸۸	۰/۰۵۸	۰/۶۲۸۴	۰/۶۰۰۰	۰/۴۵۶۲
۱۴۰	۰/۰۰۱	۰/۰۴۳	۰/۰۰۱	۰/۰۰۵	۰/۱۰۹	۰/۰۷۰	۰/۴۹۵۸	۰/۴۱۱۷	۰/۵۲۸۹
۱۸۰	۰/۰۰۱	۰/۰۴۸	۰/۰۰۴	۰/۰۰۲	۰/۱۱۲	۰/۰۷۰	۰/۶۵۶۶	۰/۶۷۷۹	۰/۷۳۵۹
۲۲۰	۰/۰۰۱	۰/۰۵۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰۱	۰/۱۱۹	۰/۰۷۰	۰/۸۰۹۹	۰/۸۴۹۱	۰/۸۸۳۴
۲۶۰	۰/۰۰۱	۰/۰۵۲	۰/۰۰۶	۰/۰۰۲	۰/۱۱۶	۰/۰۶۷	۰/۵۴۸۸	۰/۶۱۶۹	۰/۶۸۰۵
۳۰۰	۰/۰۰۱	۰/۰۵۱	۰/۰۰۶	۰/۰۰۳	۰/۱۱۵	۰/۰۶۶	۰/۴۶۵۷	۰/۵۱۴۹	۰/۶۰۲۶
۳۷۰	۰/۰۰۴	۰/۰۵۴	۰/۰۰۶	۰/۰۰۳	۰/۱۱۵	۰/۰۶۶	۰/۴۳۳۱	۰/۵۳۳۲	۰/۶۰۴۷

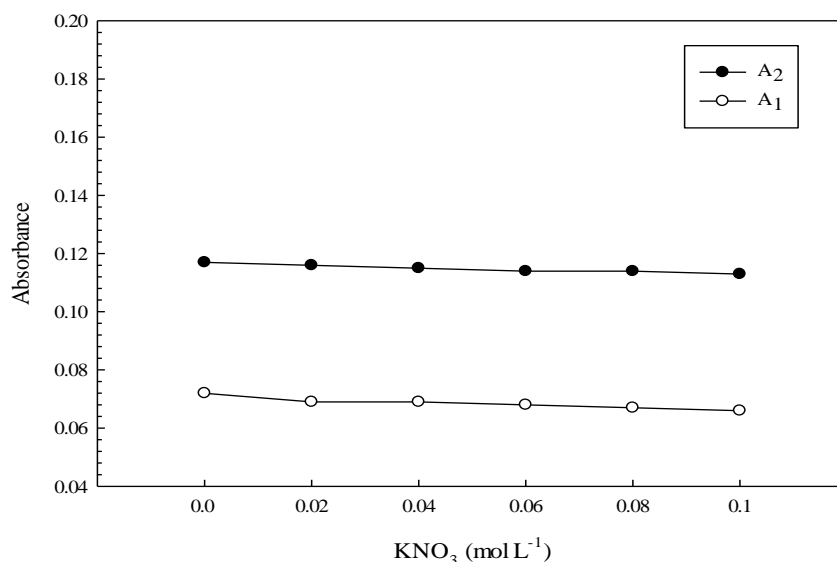
۲-۲-۷-۸- تأثیر قدرت یونی

با توجه به اینکه نمونه‌های حقیقی مختلف دارای قدرت یونی متفاوتی هستند، تأثیر قدرت یونی بر روی حساسیت روش مورد مطالعه قرار گرفت. آب مقطر به عنوان جریان حامل از دو کانال مربوطه با سرعت $20/0 \text{ mL h}^{-1}$ و واکنشگرها (آهن (III) و ۱ و ۱۰ - فنانترولین به ترتیب با غلظت‌های $0/008 \text{ mol L}^{-1}$ و $250/0 \text{ mg L}^{-1}$) از کانال‌های مربوطه به وسیله پمپ پرستالتیک با سرعت

$7/5 \text{ mL h}^{-1}$ پمپ شدند. پس از ثابت شدن جذب در 510 نانومتر، $220/0 \mu\text{L}$ نمونه حاوی mg L^{-1} $3/0$ و $2/0$ به ترتیب از UA و AA و غلظت‌های مختلف از پتاسیم نیترات تهیه شد و همانند روش توضیح داده شده در بخش (۲-۲-۵) اندازه‌گیری صورت گرفت. نتایج نشان داد (جدول (۲-۲۰) و شکل (۲-۶)) که تغییر قدرت یونی محلول تأثیر چندانی بر سیگنال تجزیه‌ای ندارد که می‌تواند به دلیل وجود گونه خنثی در مرحله تعیین کننده سرعت باشد.

جدول (۲-۲۰) - نتایج حاصل از تأثیر قدرت یونی بر روی حساسیت در تعیین هم‌زمان $3/0$ و $2/0$ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA

A_1	A_2	غلظت پتاسیم نیترات (mol L^{-1})
$0/072$	$0/117$	$0/00$
$0/069$	$0/116$	$0/02$
$0/069$	$0/115$	$0/04$
$0/068$	$0/114$	$0/06$
$0/067$	$0/114$	$0/08$
$0/066$	$0/112$	$0/10$



شکل (۲-۶) - تأثیر قدرت یونی بر روی حساسیت در تعیین هم‌زمان $3/0$ و $2/0$ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از UA و AA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: $0/008$ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، $\text{pH}: 5/5$ ، $0/012 \text{ mol L}^{-1}$)، آهن (III): $250/0$ میلی‌گرم بر لیتر، طول مارپیچ واکنش: $50/0 \text{ cm}$ ، سرعت جریان حامل: $20/0 \text{ mL h}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): $7/5 \text{ mL h}^{-1}$ ، حجم تزریقی: $220 \mu\text{L}$ و دما: 25°C .

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر عملکرد سیستم شرایط بهینه زیر در رسم منحنی کالیبراسیون و سایر مطالعات مورد استفاده قرار گرفت:

غلظت ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۰۸ مول بر لیتر

بافر استاتی: pH=۵/۵ (۰/۰۱۲ مول بر لیتر)

غلظت آهن (III): ۲۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر

طول مارپیچ واکنش: ۵۰/۰ cm

سرعت جریان حامل: ۲۰/۰ mL h⁻¹

سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): ۷/۵ mL h⁻¹

حجم تزریقی: ۲۲۰ μL

۲-۲-۸- منحنی کالیبراسیون و تعیین پارامترهای آماری

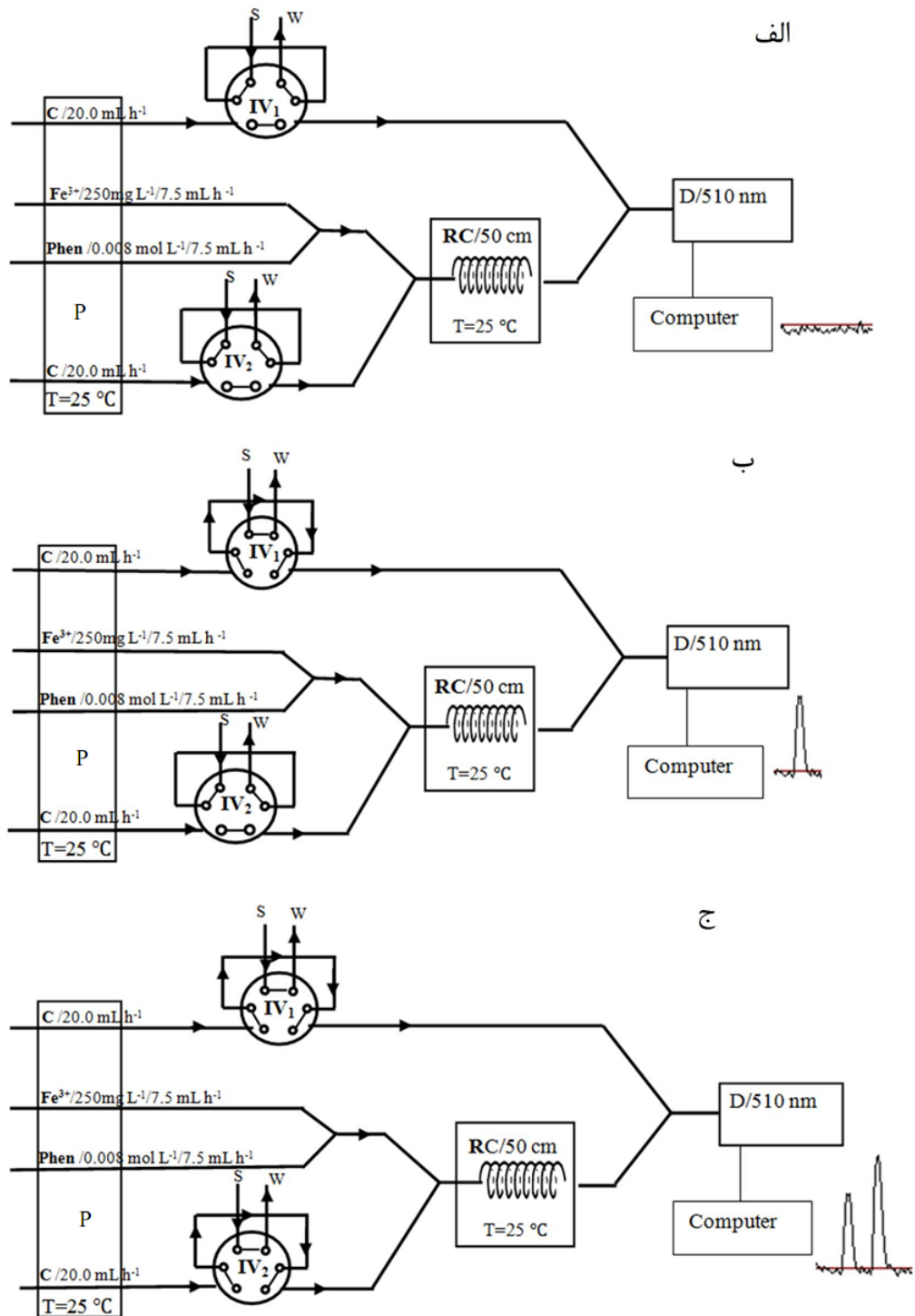
پس از دستیابی به شرایط بهینه برای اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA منحنی کالیبراسیون رسم گردید. در شرایط بهینه دستگاهی و غلظتی محلول‌های استاندارد با غلظت‌های متفاوت از UA و AA، به صورت مجزا تهیه شد. سپس برای اندازه‌گیری سیگنال‌های جذبی (A₁ و A₂) به صورت زیر عمل شد:

مرحله اول: هر یک از لوپ‌های تزریق (IV₁ و IV₂) با ۲۲۰/۰ μL از محلول نمونه‌های UA و AA (محلول استاندارد) بارگیری شدند. هم‌زمان با بارگیری نمونه در لوپ‌ها، حامل (آب مقطر) و محلول واکنشگرها شامل ۱ و ۱۰ - فنانترولین (۰/۰۰۸ mol L⁻¹) بافری شده در بافر استات (۵/۵ pH، mol L⁻¹ ۰/۰۱۲) و آهن (III) (۲۵۰/۰ mg L⁻¹) به ترتیب با سرعت جریان ۲۰/۰ mL h⁻¹ و ۷/۵ mL h⁻¹ به وسیله‌ی پمپ پرستالتیک پمپ شدند، تا جذب ثابتی در طول موج ۵۱۰ نانومتر ایجاد گردد (شکل ۲-۷-الف).

مرحله دوم: پس از ثابت شدن جذب، محلول نمونه توسط سیستم تزریق (IV₁) به جریان آبی تزریق

شد، جریان حامل نمونه را به صورت کامل از لوپ شسته و پس از مخلوط شدن با واکنشگرها به سمت سل جریان برده و سیگنال گذرا در ۵۱۰ نانومتر (A_1) ثبت شد (در این مرحله شیر تزریق دوم (IV_2) در حالت بارگیری باقی ماند) (شکل ۲-۷-ب).

مرحله سوم: ۴۰ ثانیه پس از تزریق اول، شیر تزریق دوم (IV_2) از حالت بارگیری به حالت تزریق چرخانده شد. نمونه پس مخلوط شدن با واکنشگرها و عبور از ماریپیچ واکنش وارد سل جریان شد و سیگنال مربوطه (A_2) در ۵۱۰ نانومتر حاصل و ثبت شد (شکل ۲-۷-ج). هر اندازه گیری سه مرتبه تکرار شد و میانگین سیگنالها ثبت گردید.



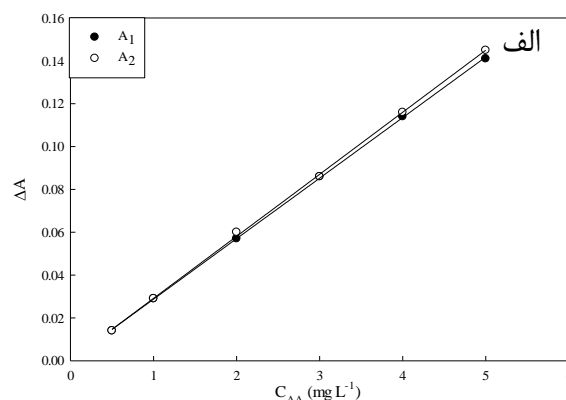
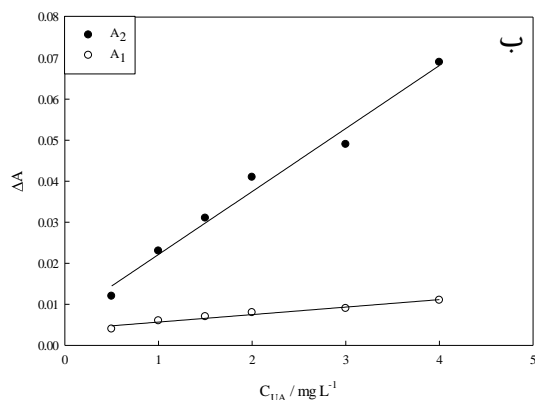
شکل (۲-۷) - مراحل اندازه‌گیری با استفاده از سیستم FIA طراحی شده. (الف) مرحله بارگیری شیرهای تزریق. (ب) مرحله تزریق نمونه از محل شیر تزریق ۱. (ج) مرحله تزریق نمونه از محل شیر تزریق ۲. RC: مارپیچ واکنش، IV₁ و IV₂: شیرهای تزریق ۱ و ۲، S: نمونه، W: فاضلاب، C: حامل (آب مقطر)، D: آشکارساز، P: پمپ پرستالتیک.

با استفاده از داده‌های حاصل (جدول (۲-۲۱)) منحنی کالیبراسیون تک برای هر یک از آنالیت‌ها

در هر دو مسیر کوتاه و بلند رسم شد (جدول (۲-۲۲) و شکل (۲-۸)).

جدول (۲-۲۱) - اطلاعات مربوط به جدول کالیبراسیون حاصل از اندازه‌گیری تک UA و AA

$C_{AA} (mg L^{-1})$	A_1	A_2	$C_{UA} (mg L^{-1})$	A_1	A_2
۰/۵	۰/۰۱۴	۰/۰۱۴	۰/۵	۰/۰۰۴	۰/۰۱۲
۱/۰	۰/۰۲۹	۰/۰۲۹	۱/۰	۰/۰۰۶	۰/۰۲۳
۲/۰	۰/۰۵۷	۰/۰۶۰	۱/۵	۰/۰۰۷	۰/۰۳۱
۳/۰	۰/۰۸۶	۰/۰۸۶	۲/۰	۰/۰۰۸	۰/۰۴۱
۴/۰	۰/۱۱۴	۰/۱۱۶	۳/۰	۰/۰۰۹	۰/۰۴۹
۵/۰	۰/۱۴۱	۰/۱۴۵	۴/۰	۰/۰۱۱	۰/۰۶۹



شکل (۲-۸) منحنی کالیبراسیون تک در محدوده‌ی غلظتی ۰/۵-۵/۰ و ۰/۵-۴/۰ میلی‌گرم بر لیتر برای AA (الف) و UA (ب) در دو مسیر کوتاه و بلند. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۰۸ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، 0.12 mol L^{-1})، آهن (III): ۲۵۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر، طول ماریچ واکنش: ۵۰/۰ cm، سرعت جریان حامل: ۲۰/۰ mL h⁻¹، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): ۷/۵ mL h⁻¹، حجم تزریقی: ۲۲۰ μL و دما: ۲۵°C.

جدول (۲-۲۲) - معادله کالیبراسیون و پارامترهای آماری مربوطه حاصل از اندازه‌گیری تک UA و AA

حد تشخیص ($mg L^{-1}$)	دامنه خطی ($mg L^{-1}$)	r^2	معادله‌ی کالیبراسیون تک	آنالیت
۰/۱۴	۰/۵-۴/۰	۰/۹۵۸	$A_{1UA} = 0.0018 C_{UA}^* + 0.0039$	UA
		۰/۹۸۲	$A_{2UA} = 0.0154 C_{UA} + 0.068$	
۰/۰۷	۰/۵-۵/۰	۰/۹۹۹	$A_{1AA} = 0.028 C_{AA}^{**} + 0.0005$	AA
		۰/۹۹۹	$A_{2AA} = 0.029 C_{AA} + 0.0002$	

C_{UA}^* : غلظت اوریک اسید، C_{AA}^{**} : غلظت آسکوربیک اسید.

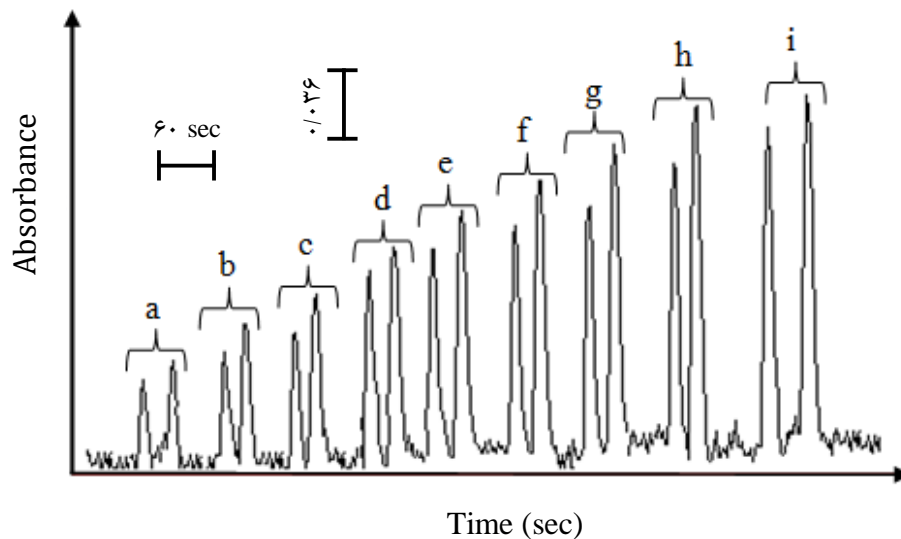
با اعمال عملیات ریاضی بر روی نتایج جدول (۲-۲۲)، معادلات متناسب برای هر مسیر (مسیر کوتاه و

بلند (به صورت زیر حاصل شد:

$$A_1 = 0.0018 C_{UA} + 0.028 C_{AA} + 0.0044 \quad (9-2)$$

$$A_2 = 0.0154 C_{UA} + 0.029 C_{AA} + 0.0070 \quad (10-2)$$

منحنی FIA مربوط به نمونه‌های استاندارد مخلوط UA و AA در شکل (۹-۲) آورده شده است.



شکل (۹-۲) - منحنی FIA مربوط سیگنال‌های A_1 و A_2 برای نمونه‌های استاندارد مخلوط از UA و AA به ترتیب با غلظت‌های (a) ۱/۰، ۱/۰ (b) ۱/۵، ۱/۵ (c) ۲/۰، ۲/۰ (d) ۲/۵، ۲/۵ (e) ۳/۰، ۳/۰ (f) ۳/۵، ۳/۵ (g) ۴/۰، ۴/۰ (h) ۴/۵، ۴/۵ (i) ۵/۰، ۵/۰ میلی گرم بر لیتر. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۰۸ مول بر لیتر (بافری شده در بافر استات، ۵/۵ mL، pH: ۰/۰۱۲ mol L⁻¹)، آهن (III): ۲۵۰/۰ میلی گرم بر لیتر، طول مارپیچ واکنش: ۵۰/۰ cm، سرعت جریان حامل: ۲۰/۰ h⁻¹، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): ۷/۵ mL h⁻¹، حجم تزریقی: ۲۲۰ μL و دما: ۲۵°C.

طبق نتایج حاصل (جدول (۲۱-۲)) دامنه خطی برای UA و AA به ترتیب ۰/۵-۴/۰ و

۰/۵-۵/۰ میلی گرم بر لیتر حاصل شد. حد تشخیص روش برای هر دو آنالیت با استفاده از معادله

(۱۱-۲) محاسبه شد. در این رابطه $K=3$ و S_b انحراف استاندارد شش با اندازه‌گیری تکراری

شاهد ($S_b=0.0007$) و m شیب منحنی کالیبراسیون تک آنالیت (AA یا UA) می‌باشد. با توجه به شیب

منحنی کالیبراسیون ($m_{UA}=0.0154$ ، $m_{AA}=0.028$) حد تشخیص روش برای UA و AA به ترتیب

۰/۱۴ و ۰/۰۷ میلی گرم بر لیتر به دست آمد.

$$LOD = KS_b/m \quad (11-2)$$

۹-۲-۲- بررسی دقت و صحت روش

به منظور بررسی صحت و دقت روش و تعیین دامنه خطی در تعیین هم‌زمان UA و AA چند نمونه‌ی مخلوط استاندارد همراه با غلظت‌های متفاوتی از UA و AA در محدوده دامنه خطی منحنی کالیبراسیون تک هر آنالیت تهیه گردید و تحت شرایط بهینه حاصل، چهار اندازه‌گیری تکراری از محلول‌های مورد نظر در دو مسیر کوتاه و بلند (A_1 و A_2) ثبت و با کمک معادلات متناسب (۹-۲) و (۱۰-۲) غلظت هر کدام از آن‌ها محاسبه شد. سپس انحراف استاندارد (SC) به کمک معادله (۱۲-۲) محاسبه گردید.

$$S_C = \left[\frac{\sum(C_i - \bar{C})^2}{n-1} \right]^{0.5} \quad (12-2)$$

که در آن C_i غلظت اندازه‌گیری شده در هر مرحله، \bar{C} میانگین غلظت‌ها در n تکرار و n تعداد دفعات اندازه‌گیری می‌باشد. همچنین بررسی آزمون t نشان می‌دهد که بین مقدار UA و AA اندازه‌گیری شده و مقدار واقعی آن‌ها اختلاف معنی‌داری وجود ندارد و روش دارای خطای سیستماتیک (معین) نمی‌باشد. با توجه به انحراف استانداردها و نتایج آزمون t (با در نظر گرفتن $3/2$ برای t بحرانی با سه درجه آزادی در سطح اطمینان ۹۵٪) روش از دقت و صحت خوب برخوردار می‌باشد.

جدول (۲۳-۲)- بررسی دقت و صحت روش در شرایط منحنی کالیبراسیون

شماره	نمونه استاندارد (mg L^{-1})		غلظت اندازه‌گیری شده (mg L^{-1})		بازیابی (%)	مقدار t محاسبه شده **	
	UA	AA	UA	AA		UA	AA
۱	۱/۰۰	۱/۰۰	1.07 ± 0.06	$1.04 \pm 0.04^*$	۱۰۷/۰	۱۰۴/۰	۲/۳
۲	۱/۵۰	۱/۵۰	1.49 ± 0.06	1.51 ± 0.02	۹۹/۳	۱۰۰/۷	۰/۳
۳	۳/۰۰	۲/۰۰	3.08 ± 0.08	2.12 ± 0.09	۱۰۲/۶	۱۰۶/۰	۲/۰
۴	۲/۰۰	۰/۲۵	2.00 ± 0.05	0.24 ± 0.07	۱۰۰/۰	۹۶/۰	۰/۰
۵	۱/۵۰	۲/۵۰	1.51 ± 0.09	2.61 ± 0.08	۱۰۰/۷	۱۰۴/۴	۰/۲

انحراف استاندارد چهار اندازه‌گیری تکراری * t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ ($n=4$) برابر با $3/2$ می‌باشد.

۱۰-۲-۲- بررسی مزاحمت‌ها

یکی از مهم‌ترین مراحل در توسعه‌ی یک روش تجزیه‌ای بررسی مزاحمت‌های احتمالی گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری گونه مورد نظر به منظور استفاده از آن در تجزیه‌ی نمونه‌های حقیقی است. به منظور تعیین میزان گزینش‌پذیری روش، اثر گونه‌های مختلف بر روی سیگنال حاصل از تزریق محلولی

حاوی ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از UA و AA بررسی شد. اثر مزاحمت گونه‌های مختلف (جدول (۲-۲۴)) در شرایط بهینه غلظتی و دستگاهی مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی مزاحمت‌ها مطابق روش ذکر شده در بخش (۲-۲-۸) عمل شد. ابتدا شش محلول حاوی UA و AA (۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر) به سیستم تزریق و سیگنال مربوط به هر یک ثبت شد و میانگین (\bar{X}) و انحراف استاندارد (S) سیگنال‌های جذبی (معادله ۲-۱۲) در غیاب گونه‌ی مزاحم محاسبه گردید. سپس هر گونه‌ی مزاحم به میزان هزار برابر وزنی UA و AA تهیه و به سیستم تزریق شد و سیگنال مربوطه ثبت گردید. چنانچه سیگنال جذبی در این حالت، در محدوده‌ی $\bar{X} \pm 3S$ باشد به این معناست که گونه‌ی مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست در غیر این صورت نسبت گونه‌ی مزاحم به آنالیت (UA یا AA) کم می‌شود تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۲۴) آورده شده است. با توجه با نتایج حاصل مشخص گردید که بسیاری از گونه‌های مورد بررسی حتی هنگامی که به میزان هزار برابر UA و AA حضور داشتند مزاحم نیستند که مؤید گزینش پذیری روش می‌باشد.

جدول (۲-۲۴)- نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از UA و AA.

گونه‌ی مزاحم	حد مجاز غلظت گونه‌ی مزاحم به غلظت AA*	حد مجاز غلظت گونه‌ی مزاحم به غلظت UA*
اوره، تیواوره، N-آلانین ClO_3^- , Al^{3+} , Cl^- , Mg^{2+}	۱۰۰۰	۱۰۰۰
Na^+ , NO_3^- , K^+ , Br^- , Cr^{3+}	۵۰۰	۵۰۰
گلوکز	۳۵۰	۳۵۰
تارتاریک اسید	۵۰۰	۲۵۰
HCO_3^-	۱۵۰	۵۰۰

*حداکثر نسبت اندازه‌گیری شده.

۲-۲-۱۱- به کارگیری روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA در نمونه‌های حقیقی

کارایی روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA در نمونه‌های حقیقی مانند نمونه-

ی سرم خون، قرص ویتامین C، آب‌میوه پرتقال و نمونه‌ی آب شهر مورد بررسی قرار گرفت.

نمونه‌ی قرص ویتامین C (۲۵۰/۰ میلی گرم AA به ازای هر قرص) از شرکت داروسازی اسوه^۱ تهیه گردید. چهار عدد قرص در یک هاون پودر و یکدست شد. یک چهارم از پودر قرص حاصل (۳/۹۸۲۵ گرم) از پودر حاصل به یک بشر منتقل و با آب مقطر حل شد. بعد از حل شدن کامل قرص محلول حاصل با کاغذ صافی واتمن^۲ صاف و محلول زیر صافی به بالن ۱۰۰۰ میلی لیتری منتقل شد و به حجم رسانده شد. ۳/۰ میلی لیتر از محلول فوق به بالن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل و پس از به حجم رساندن به سیستم FIA تزریق و همانند روش ذکر شده در بخش (۸-۲-۲) اندازه‌گیری انجام گرفت. سپس حجم‌های مشخص و متفاوتی از نمونه‌های استاندارد UA و AA به محلول فوق افزوده شد. پس از تهیه محلول‌ها، اندازه‌گیری به روش ذکر شده در بخش (۸-۲-۲) صورت گرفت. هر اندازه‌گیری چهار بار تکرار گردید و با استفاده از معادلات متناسب (۹-۲) و (۱۰-۲) غلظت‌های آنالیت در نمونه‌ی حقیقی محاسبه شد. نتایج در جدول (۲۵-۲) آورده شده است.

نمونه ۱۰۰ میلی‌لیتری آب‌میوه طبیعی پرتقال (بدون پالپ) از شرکت تکدانه^۳ تهیه شد. به منظور جداسازی ذرات معلق، آب‌میوه به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ بر دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس ۱/۰ mL از محلول شفاف حاصل جدا و پس از انتقال به بالن ۱۰۰ میلی لیتری به حجم رسانده شد و به سیستم FIA تزریق و همانند روش ذکر شده در بخش (۸-۲-۲) اندازه‌گیری صورت گرفت. سپس حجم‌های مشخص و متفاوتی از نمونه‌های استاندارد UA و AA به محلول فوق افزوده شد. پس از تهیه محلول‌ها اندازه‌گیری به روش ذکر شده در بخش (۸-۲-۲) صورت گرفت. هر اندازه‌گیری چهار بار تکرار گردید و با استفاده از معادلات متناسب (۹-۲) و (۱۰-۲) غلظت‌های آنالیت در نمونه‌ی حقیقی محاسبه شد. نتایج در جدول (۲۵-۲) آورده شده است.

نمونه‌ی سرم خون مورد استفاده، از مرکز انتقال خون (شاهرود) فرد سالم تهیه شد. جهت آماده‌سازی، به ۱/۰ mL از نمونه سرم، ۰/۵ mL استونیتریل جهت جداسازی پروتئین‌های موجود در

^۱ - OSVAH- IRAN Co

^۲ - Whatman

^۳ - Takdaneh .Co

سرم اضافه شد و سپس حجم مشخصی از نمونه استاندارد UA و AA اضافه به بالن اضافه شد. محلول به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ بر دقیقه سانتریفیوژ شد. بعد از جداسازی پروتئین، محلول حاصل به بالن حجمی ۱۰/۰ mL منتقل شد [۶۷]. پس از تهیه محلول‌ها، اندازه‌گیری به روش ذکر شده در بخش (۸-۲-۲) صورت گرفت. هر اندازه‌گیری چهار بار تکرار گردید و با استفاده از معادلات متناسب (۹-۲) و (۱۰-۲) غلظت‌های آنالیت در نمونه‌ی حقیقی محاسبه شد. نتایج در جدول (۲-۲۵) آورده شده است.

نمونه حقیقی آب شهر شاهرود بعد از عبور از کاغذ صافی بدون نیاز به آماده سازی بیشتر مورد آنالیز قرار گرفت. ۲۰/۰ mL آب شهر به یک بالن ۲۵ میلی‌لیتر منتقل شد و حجم‌های مشخص و متفاوتی از نمونه‌های استاندارد UA و AA به آن اضافه و به حجم رسانده شد. سپس طبق روش ذکر شده در بخش (۸-۲-۲) اندازه‌گیری انجام شد و هر اندازه‌گیری چهار مرتبه تکرار شد.

مقادیر t (با در نظر گرفتن ۳/۲ برای t در سطح اطمینان ۹۵٪ برای سه درجه آزادی) و درصد‌های بازیابی نشانگر صحت خوب روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA می‌باشد. مقدار AA در آب‌میوه و قرص با استفاده از روش‌های گزارش شده پیشین به عنوان یک روش معیار [۶۸، ۶۹] نیز اندازه‌گیری شد. در این روش‌ها الکتروود کربن شیشه با استفاده از نانو لوله کربنی و راکتیو بلو ۱۹ [۶۸] و در روش دیگر الکتروود کربن شیشه با استفاده از پلیمر^۱ CDDA [۶۹] اصلاح شد و برای آنالیز نمونه قرص و آب‌میوه مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آزمون t (با در نظر گرفتن ۳/۲ و ۲/۴ برای t در سطح اطمینان ۹۵٪ به ترتیب برای سه و شش درجه آزادی) نشان می‌دهد که تفاوت معناداری بین روش‌های گزارش شده قبلی و روش پیشنهادی وجود ندارد که مؤید صحت روش می‌باشد.

^۱ - 3-(5-chloro-2-hydroxyphenylazo)-4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonicacid

جدول (۲-۲۵) - نتایج اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA در نمونه‌های حقیقی.

مقدار اضافه شده (mg L^{-1})		مقدار اندازه‌گیری شده (mg L^{-1}) (n=۴)		بازیابی (%)		مقدار t محاسبه شده**		نمونه
UA	AA	UA	AA	UA	AA	UA	AA	
قرص ویتامین C								
-	-	-	-	-	۲/۹۷±۰/۰۴	-	-	۱
۰/۳	۰/۸	۱۰۰/۳	۹۶/۰	۳/۰۱±۰/۰۷	۰/۴۸±۰/۰۵*	۳/۰۰	۰/۵۰	۲
۰/۸	۰/۵	۱۰۲/۰	۹۹/۰	۱/۰۲±۰/۰۵	۰/۹۹±۰/۰۴	۱/۰۰	۱/۰۰	۳
۰/۸	۰/۷	۱۰۱/۰	۹۹/۰	۲/۰۲±۰/۰۵	۱/۹۸±۰/۰۶	۲/۰۰	۲/۰۰	۴
آب پرتقال								
-	-	-	-	-	۱/۰۰±۰/۰۳	-	-	۱
۰/۵	۲/۷	۱۰۰/۵	۱۰۸/۰	۲/۰۱±۰/۰۴	۱/۰۸±۰/۰۶	۲/۰۰	۱/۰۰	۲
۲/۰	۳/۰	۱۰۲/۰	۱۰۴/۵	۱/۰۳±۰/۰۳	۲/۰۹±۰/۰۶	۱/۰۰	۲/۰۰	۳
سرم								
-	-	-	-	مشاهده نشد	مشاهده نشد	-	-	۱
۲/۵	۱/۰	۱۰۵/۰	۱۰۳/۰	۱/۰۵±۰/۰۴	۱/۰۳±۰/۰۶	۱/۰۰	۱/۰۰	۲
۰/۲۵	۰/۸	۰/۹۹	۹۹/۳	۰/۹۹±۰/۰۸	۲/۹۸±۰/۰۵	۱/۰۰	۳/۰۰	۳
۲/۰	۱/۲	۱۰۵/۰	۹۷/۰	۲/۱۰±۰/۱۰	۰/۹۷±۰/۰۵	۲/۰۰	۱/۰۰	۴
آب شهر								
۰/۴	۰/۲	۹۹/۰	۹۹/۵	۱/۹۸±۰/۱۰	۱/۹۹±۰/۱۰	۲/۰۰	۲/۰۰	۱
۱/۵	۲/۷	۱۰۳/۰	۹۸/۷	۲/۰۶±۰/۰۸	۲/۹۶±۰/۰۳	۲/۰۰	۳/۰۰	۲
۱/۷	۱/۲۵	۹۸/۰	۹۸/۳	۲/۹۴±۰/۰۷	۲/۹۵±۰/۰۸	۳/۰۰	۳/۰۰	۳
مقدار t محاسبه شده		AA در آب میوه ($\text{mg}/100\text{mL}$) (n=۴)		مقدار t محاسبه شده**		AA (قرص/ mg) (n=۴)		
۲/۲		روش معیار [۶۹]		روش پیشنهادی		روش معیار [۶۸]		روش پیشنهادی
		۱۰/۱۰±۰/۰۸		۱۰/۰۰±۰/۰۴		۲۴۸/۶۰±۰/۹۰		۲۴۷/۵۰±۰/۰۶

انحراف استاندارد چهار اندازه‌گیری تکراری *t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای سه و شش درجه آزادی به ترتیب برابر با ۳/۲ و ۲/۴ می‌باشد.

۲-۲-۱۲- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، یک سیستم FIA جدید بر پایه‌ی روش سینتیکی-اسپکتروفتومتری جهت اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA طراحی و به کار برده شد. روش MCDM با در نظر گرفتن شش معیار به منظور تعیین شرایط بهینه به کار گرفته شد. تحت شرایط بهینه دستگاهی و غلظتی حاصل از روش فوق، حد تشخیص روش برای UA و AA به ترتیب ۰/۱۴ و ۰/۰۷ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. همان‌طور که در بخش (۲-۲-۱) ذکر شد تنها یک روش اسپکتروفتومتری جفت شده با روش FIA، جهت تعیین هم‌زمان UA و AA به گزارش شده است. اگرچه روش گزارش شده نسبت به روش پیشنهادی دارای دامنه‌ی خطی بیشتری می‌باشد، اما بهبود حد تشخیص روش پیشنهادی نسبت به روش گزارش شده‌ی قبل قابل مشاهده می‌باشد (جدول (۲-۲۶)). از طرف دیگر به کار بردن دو آشکارساز

به صورت هم‌زمان از نظر هزینه مقرون به صرفه نمی‌باشد.

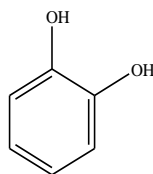
جدول (۲-۲۶) - مقایسه روش پیشنهادی با مطالعات پیشین.

مرجع	دامنه خطی		حد تشخیص		اساس جداسازی سیگنال	روش اندازه‌گیری	شماره
	AA	UA	AA	UA			
[۶۰]	۴/۰-۸۰/۰	۵/۰-۷۰/۰	۰/۱۵	۰/۱۵	دو آشکارساز هم‌زمان	اسپکتروفتومتری- الکتروشیمی	۱
کار حاضر	۰/۵-۵/۰	۰/۵-۴/۰	۰/۰۷	۰/۱۴	اختلاف در سینتیک واکنش / دو تزریق هم‌زمان	اسپکتروفتومتری	۲

۳-۲- طراحی سیستم تزریق در جریان پیوسته-اسپکتروفتومتر جهت اندازه‌گیری هم‌زمان هیدروکینون و کتکول با به کارگیری شبکه عصبی مصنوعی

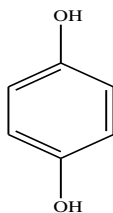
۳-۲-۱- اهمیت اندازه‌گیری HQ و CC و مروری بر مطالعات پیشین

امروزه ترکیبات فنولی به طور گسترده‌ای در محصولات صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. کتکول^۱ (CC) به عنوان یکی از مهم‌ترین ترکیبات فنولی، به راحتی از دستگاه گوارش جذب و باعث انقباض عروق، کاهش عملکرد کبد، سرطان و... می‌شود [۷۰، ۷۱]. ساختار شیمیایی این ترکیب در شکل (۲-۱۰) آورده شده است.



شکل (۲-۱۰)- ساختار شیمیایی کتکول

هیدروکینون^۲ (HQ)، یک ترکیب آلی متعلق به گروه فنول می‌باشد (شکل ۲-۱۱). این ترکیب به عنوان آنتی‌اکسیدان در چربی‌ها و روغن‌ها، مهارکننده‌های پلیمریزاسیون و به عنوان تثبیت‌کننده در رنگ، روغن جلا و... کاربرد دارد. علاوه بر کاربرد و مزایای آن دارای یکسری معایب و عوارض از جمله تحریک چشم، گلو، سرگیجه، سرطان و... می‌باشد [۷۲].



شکل (۲-۱۱) - ساختار شیمیایی هیدروکینون

تعیین این دو گونه به دلیل ساختار و خواص فنولی مشابه دشوار است؛ لذا توسعه یک روش

^۱ - Catechol

^۲ - Hydroquinone

تجزیه‌ای حساس، ارزان، سریع جهت تعیین هم‌زمان HQ و CC که به صورت گزینش پذیر عمل کند از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد [۷۳]. از طرفی دیگر HQ و CC دو ایزومر شناخته شده دی هیدروکسی بنزن به عنوان مواد اولیه شیمیایی در صنعت کاربرد فراوانی دارند [۷۴-۷۸] و به عنوان آلاینده زیست محیطی از طرف اتحادیه اروپا^۱ (EU) و سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا^۲ (EPA) شناخته شده‌اند [۷۵].

تاکنون روش FIA برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC گزارش نشده است. تنها برخی روش‌های دستی مختلفی نظیر اسپکتروفتومتری [۸۳-۷۹]، HPLC با سیستم آشکارسازی کمی لومینسانس [۸۴] و الکتروشیمیایی [۸۵-۸۸] برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC گزارش شده است. که در زیر به برخی از آن‌ها اشاره شده است.

در سال ۱۹۹۹ سو^۳ و همکارانش با استفاده HPLC مجهز به آشکارساز کمی لومینسانس اندازه‌گیری هم‌زمان پلی فنول‌ها را انجام دادند. طبق نتایج HQ و CC به ترتیب در ناحیه‌ی $0.1/3 - 10^{-2} * 0.5$ و $0.5/0 - 5 * 10^{-2}$ میلی گرم بر لیتر خطی بودند. حد تشخیص $10^{-2} * 0.2$ و $10^{-2} * 0.3$ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برای HQ و CC حاصل شد [۸۴].

در سال ۲۰۰۹ زانگ^۴ و همکارانش الکتروود کربن شیشه را با استفاده از پلیمر آمیدو سولفونیک^۵ اسید و نانولوله‌های کربنی اصلاح کردند و با به کارگیری تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC را انجام شد. حد تشخیص $0.1/1$ میلی گرم بر لیتر برای هر دو آنالیت و دامنه خطی $0.1/0 - 10^{-2} * 0.66$ و $0.66/80 - 10^{-2} * 0.66$ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برای HQ و CC حاصل شد [۸۵].

در سال ۲۰۱۱ لی^۶ و همکارانش تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی را با به کارگیری الکتروود کربن

¹ - European Union

² - Environmental Protection Agency

³ - Cui

⁴ - Zhang

⁵ - Amidosulfonic acid

⁶ - Lee

شیشه اصلاح شده با پلیمر تیونین^۱ برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC استفاده کردند. طبق نتایج HQ و CC با دامنه خطی ۰/۱۱-۱۳/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب دارای حد تشخیص ۰/۲۰ و ۰/۱۳ میلی‌گرم بر لیتر بودند [۸۶].

در سال ۲۰۱۱ لیو^۲ و همکارانش الکتروود کربن شیشه را با استفاده از مایع یونی و نانو لوله کربنی اصلاح کردند. الکتروود اصلاح شده با به کارگیری روش ولتامتری پالس تفاضلی برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC استفاده شد. تحت شرایط بهینه دامنه خطی ۳/۸۵-۱۰^{-۲}*۱/۹۸ و ۳/۸۵-۰/۰۲ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب CC و HQ حاصل شد. حد تشخیص روش پیشنهادی برای HQ و CC به ترتیب ۱۰^{-۳}*۷/۴ و ۱۰^{-۳}*۶/۶ میلی‌گرم بر لیتر بود [۸۷].

در سال ۲۰۱۶ تاشخوریان^۳ و همکارانش الکتروود خمیر کربن را با نانو ذرات طلا و سیلیکای متخلخل^۴ اصلاح کردند. تحت شرایط بهینه با استفاده از تکنیک ولتامتری موج مربعی دامنه خطی ۱۱۰/۰-۱/۱ و ۱۱۰/۰-۳/۳ میلی‌گرم بر لیتر همراه با حد تشخیص ۰/۱۳ و ۰/۱۲ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برای HQ و CC حاصل شد [۸۸].

اگرچه این روش‌ها دارای نتایج مطلوبی هستند اما دارای یکسری معایب نظیر زمان آنالیز بالا، عدم اتوماتیک بودن و هزینه بالای روش می‌باشند. تاکنون روشی برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC با تکنیک اسپکتروفتومتری جفت شده با سیستم FIA صورت نگرفته است. در این مطالعه اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به روش سینتیکی جفت شده با تکنیک FIA برای اولین بار انجام شد. روش MCDM به عنوان روش انتخاب متغیر بر اساس چند معیار، به منظور انتخاب شرایط بهینه در این پروژه مورد استفاده قرار گرفت. همان‌طور که قبلاً گفته شد کالیبراسیون‌های چند متغیره به منظور تعیین مقدار هر یک از اجزاء موجود در یک مخلوط به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴۳-۴۵]. در تحقیق حاضر از ANN به عنوان یک مدل غیر خطی جهت پیش‌بینی غلظت HQ و CC

¹ - Thionine

² - Liu

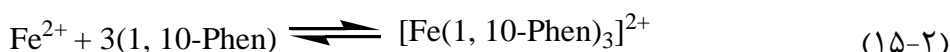
³ - Tashkhourian

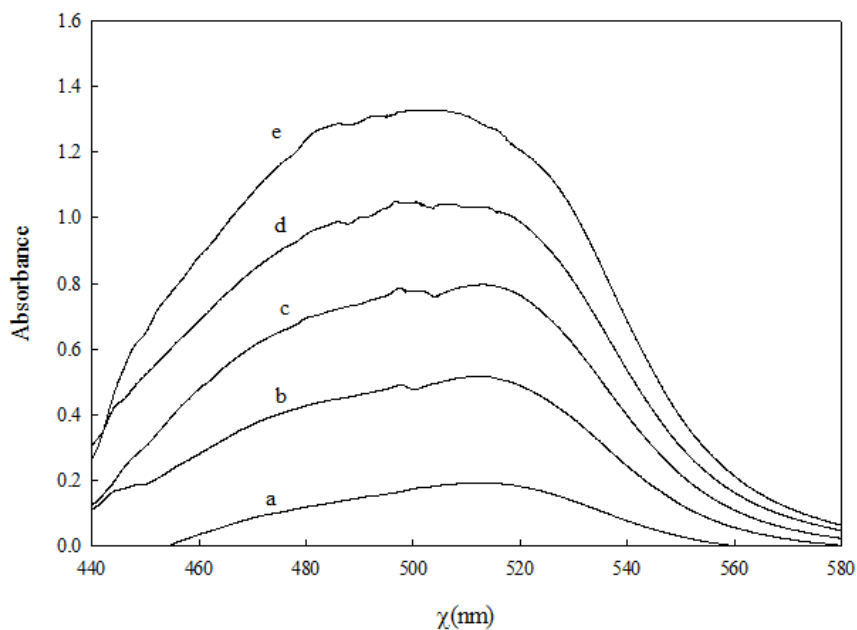
⁴ - Mesoporous

استفاده شد.

۲-۳-۲- سیستم شیمیایی مورد استفاده

روش پیشنهادی جهت تعیین کمی HQ و CC روش سینتیکی بر اساس تفاوت سرعت واکنش HQ و CC با Fe^{3+} در حضور واکنشگر ۱۰- فنانترولین هست که مراحل آن طبق معادلات (۱۳-۲)-(۱۵-۲) پیشنهاد می‌شود. HQ و CC با آهن (III) وارد واکنش شده و آهن (III) موجود را تبدیل به آهن (II) می‌کنند. در مرحله بعد کمپلکس ۱۰- فنانترولین کمپلکس رنگی $[Fe-(1,10\ phen)_3]^{2+}$ تولید شده دارای حداکثر جذب در ناحیه مرئی می‌باشد [۸۹]. طیف جذبی سیستم شیمیایی مورد استفاده به منظور تعیین دقیق طول موج جذبی ثبت گردید. همانطور که در شکل (۱۲-۲) مشاهده می‌شود ماکسیمم جذب مربوط به طول موج ۵۱۰ نانومتر می‌باشد که با افزایش غلظت HQ و CC مقدار آن افزایش می‌یابد. لذا مقدار جذب مخلوط واکنش در طول موج ۵۱۰ nm جهت اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC مورد استفاده قرار گرفت.

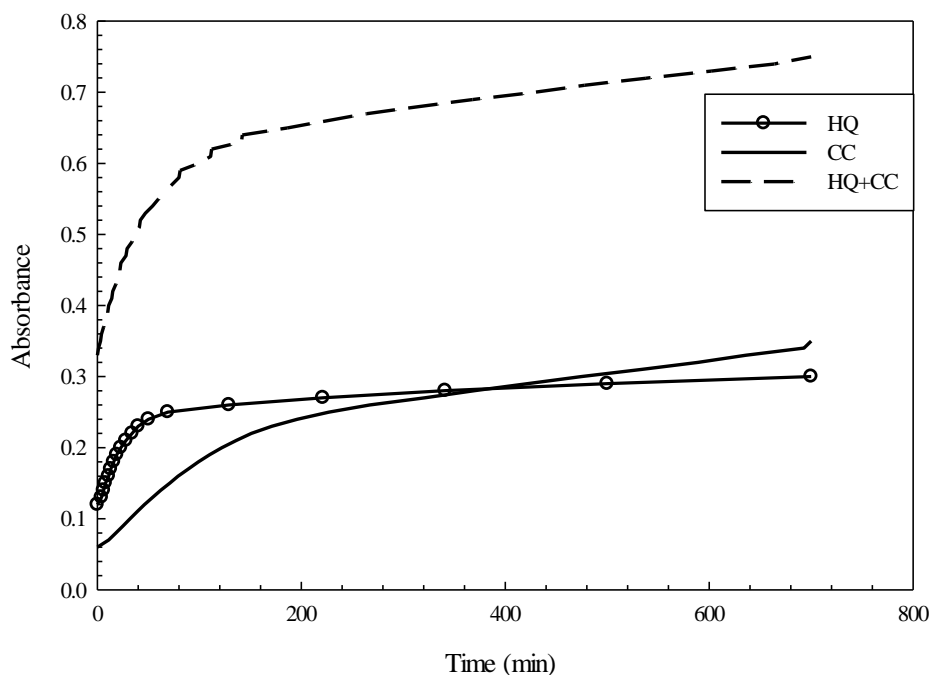




شکل (۲-۱۲) - نمودار طیفی مخلوط HQ و CC برای نمونه‌های استاندارد مخلوط به ترتیب با غلظت (a) ۱/۰ و ۱/۰ - (b) ۲/۰ و ۲/۰ (c) ۳/۰ و ۳/۰ (d) ۴/۰ و ۴/۰ (e) ۵/۰ و ۵/۰ میلی گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.02 mol L^{-1} (بافری شده در pH: ۵/۵)، آهن (III): 250.0 mg L^{-1} ، دما: 25°C .

۲-۳-۳- طیف زمانی

طراحی سیستم FIA مناسب جهت اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC ملزم کسب اطلاعاتی در زمینه سرعت واکنش بین آنالیت‌ها و واکنشگرها می‌باشد. بدین منظور طیف‌های جذب-زمان مخلوط واکنش در شرایط ۱ و ۱۰ - فنانترولین با غلظت 0.01 mol L^{-1} (بافری شده در pH=۵/۵)، آهن (III) با غلظت 300.0 mg L^{-1} ، برای محلول‌هایی که فقط حاوی CC، HQ و مخلوط آن‌ها بودند ثبت گردید. نتایج حاصل در شکل (۲-۱۳) آمده است. طبق نتایج CC و HQ به ترتیب دارای سرعت واکنش نسبتاً کند و تند با Fe^{3+} می‌باشند.



شکل (۲-۱۳) - نمودار جذب/ زمان برای HQ، CC و مخلوط HQ و CC ($2/0 \text{ mg L}^{-1}$). شرایط: ۱، ۱۰ - فنانترولین: 0.1 mol L^{-1} (بافری شده در $\text{pH}: 5/5$)، آهن (III): $300/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، دما: 25°C .

۲-۳-۴- طراحی سیستم FIA

با توجه به اطلاعات حاصل سیستم تزریق در جریان پیوسته موازی و نامتقارن برای اندازه‌گیری هم‌زمان دو گونه HQ و CC طراحی شد (شکل (۲-۱۴)). در سیستم طراحی شده آب مقطر به عنوان جریان حامل از دو کانال واکنشگرها شامل ۱ و ۱۰ - فنانترولین و آهن (III) نیز از دو کانال مجزا هر یک به وسیله‌ی پمپ پرستالتیک پمپ می‌شوند. سیستم طراحی شده دارای دو مسیر متفاوت از نظر طول مسیر واکنش جهت هدایت نمونه به آشکارساز می‌باشد که هر مسیر مجهز به یک شیر تزریق شش راهه مجزا جهت تزریق متوالی (دو مرتبه) مخلوط HQ و CC با یک فاصله زمانی از پیش تعیین شده می‌باشد:

مسیر ۱ یا مسیر کوتاه (خطوط نقطه چین): همان‌طور که مشاهده شد HQ دارای سرعت

واکنش نسبتاً تند می‌باشد. لذا جهت انجام کامل واکنش آن با واکنشگر مارپیچ واکنش کوتاهی (RC_1)

در این مسیر تعبیه شد. HQ و CC هر دو واکنش می‌دهند. با این تفاوت که HQ به دلیل اینکه از سرعت واکنش بالاتری نسبت به CC برخوردار می‌باشد واکنش کامل‌تر انجام می‌شود.

مسیر ۲ یا مسیر طولانی (خطوط پر رنگ): گونه‌ها (HQ, CC) هنگام عبور از این مسیر با

گذشتن از دو ماریپچ، RC_1 و RC_2 ، فرصت کافی جهت انجام واکنش به طور کامل را دارا می‌باشند.

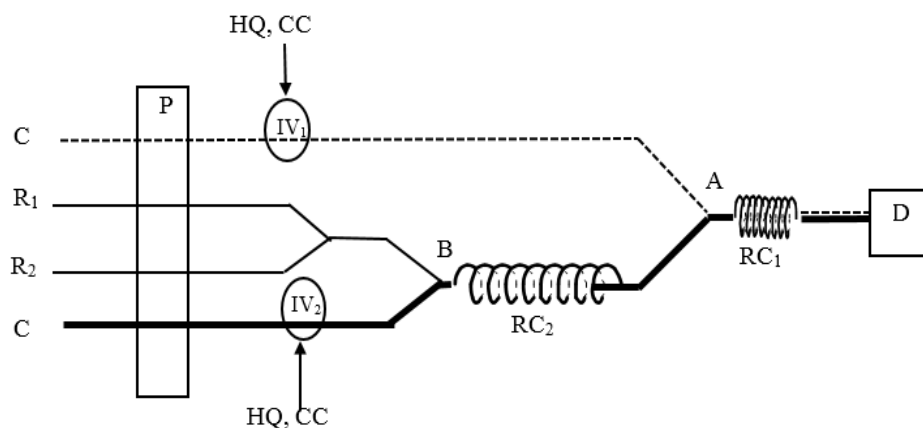
جدول (۲-۲۷) سیگنال حاصل از تزریق ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC و مخلوط آن‌ها را

نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر دو گونه HQ و CC دارای سیگنال جذبی در مسیر

کوتاه می‌باشند. سیگنال جذبی HQ در هر دو مسیر تقریباً برابر است و CC دارای سیگنال جذبی

بیشتری در مسیر بلند نسبت به مسیر کوتاه می‌باشد. سیگنال جذبی نمونه‌ی مخلوط CC و HQ نیز، با

اختلاف ناچیزی تقریباً برابر با مجموع سیگنال جذبی تک هر یک از آن‌ها در دو مسیر می‌باشد.



شکل (۲-۱۴) - سیستم FIA پیشنهادی جهت اندازه‌گیری HQ و CC به صورت هم‌زمان. C: حامل (آب مقطر)، R_1 : واکنشگر ۱ (۱۰ - فنانترولین)، R_2 : واکنشگر ۲ (آهن III)، RC_1 و RC_2 : ماریپچ واکنش ۱ و ۲، P: پمپ پرستالتیک، IV_1 : شیر تزریق ۱، IV_2 : شیر تزریق ۲.

جدول (۲-۲۷) - سیگنال جذبی حاصل از تزریق ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.008 mol L^{-1} آهن III، ماریپچ واکنش ۱: 250.0 mg L^{-1} ، ماریپچ واکنش ۲: 50.0 cm ، حجم تزریقی: $220 \text{ } \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: 20.0 mLh^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن III): 10.0 mL h^{-1} و دما: 25°C

آنالیت	سیگنال جذبی در مسیر کوتاه	سیگنال جذبی در مسیر بلند
HQ	۰/۰۳۸	۰/۰۴۶
CC	۰/۰۱۸	۰/۰۴۰
مخلوط HQ و CC	۰/۰۵۷	۰/۰۸۳

با توجه به سیستم FIA طراحی شده می‌توان نوشت:

$$A_1 = A_{HQ1} + A_{CC1} \quad (2-16)$$

$$A_2 = A_{HQ2} + A_{CC2} \quad (2-17)$$

که در آن A_1 و A_2 به ترتیب سیگنال جذبی کل در مسیر ۱ و ۲ است. A_{HQ1} و A_{HQ2} سیگنال جذبی HQ در مسیر ۱ و ۲ و A_{CC1} و A_{CC2} سیگنال جذبی CC در مسیر ۱ و ۲ می‌باشد.

۲-۳-۵- روش به کارگیری سیستم FIA طراحی شده در بهینه‌سازی پارامترها و سایر بررسی‌ها

محلول‌های مورد استفاده و مارپیچ‌های واکنش قبل از هر آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب $25/0^\circ\text{C}$ قرار گرفتند. جهت اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC با استفاده از سیستم FIA طراحی شده (شکل ۲-۱۴) به صورت زیر عمل شد: لوپ‌های تزریق تعبیه شده در سیستم (IV_1 و IV_2) با حجم مشخصی از محلول نمونه‌های HQ و CC (محلول استاندارد یا محلول نمونه) بارگیری شدند. هم‌زمان با آن حامل (آب مقطر) و محلول واکنشگرها شامل آهن (III) و ۱ و ۱۰ - فنانترولین بافری شده (بافر با حجم و pH مشخص) با سرعت جریان تنظیم شده به وسیله‌ی پمپ پریستالتیک به سمت سل جریان اسپکتروفوتومتری هدایت شدند. پس از اختلاط واکنشگرها با یکدیگر و با جریان حامل، محلول پس از عبور از مارپیچ واکنش ۱ به سمت سل جریان آشکارساز اسپکتروفوتومتر حرکت کرده تا جذب ثابتی در طول موج ۵۱۰ نانومتر ایجاد گردد. پس از ثابت شدن جذب، محلول نمونه توسط سیستم تزریق (IV_1) به جریان آبی تزریق شد، جریان حامل نمونه را به صورت کامل از لوپ شسته و پس از مخلوط شدن با واکنشگرها و عبور از مارپیچ واکنش ۱ به سمت سل جریان برده و سیگنال گذرا در ۵۱۰ نانومتر (A_1) ثبت شد (در این مرحله شیر تزریق دوم (IV_2) در حالت بارگیری باقی ماند). حدود ۴۰ ثانیه پس از اولین تزریق، شیر تزریق دوم (IV_2) از حالت بارگیری به حالت تزریق چرخانده شد. نمونه پس مخلوط شدن با واکنشگرها و عبور از مارپیچ واکنش ۱ و ۲ وارد سل جریان شد و سیگنال مربوطه (A_2) در ۵۱۰ نانومتر حاصل و ثبت شد. هر اندازه‌گیری سه مرتبه تکرار شد و میانگین سیگنال‌ها ثبت گردید.

۲-۳-۶- چگونگی رسیدن به انتخاب شرایط بهینه به روش تصمیم‌گیری چند معیاره

جهت رسیدن به حداکثر حساسیت، تأثیر پارامترهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت و به روش یک متغیر در یک زمان بهینه شدند. روش MCDM به منظور انتخاب شرایط بهینه استفاده شد. معیارهای مورد ارزیابی در تعیین انتخاب شرایط بهینه به صورت زیر بود:

۱- بیشترین مقدار سیگنال جذبی در مسیر کوتاه، A_1 ، (حساسیت بالا)

۲- بیشترین مقدار سیگنال جذبی در مسیر بلند، A_2 ، (حساسیت بالا)

۳- جمع پذیری سیگنال‌های جذبی در مسیر بلند $(\Delta A_2 = |A_2 - (A_{HQ2} + A_{CC2})|)$

۴- جمع پذیری سیگنال‌های جذبی در مسیر کوتاه $(\Delta A_1 = |A_1 - (A_{HQ1} + A_{CC1})|)$

۵- بیشترین تفاوت سیگنال تجزیه‌ای CC در دو مسیر کوتاه و بلند $(\Delta A_{CC} = A_{CC2} - A_{CC1})$

۶- کم‌ترین تفاوت سیگنال تجزیه‌ای HQ در دو مسیر کوتاه و بلند $(\Delta A_{HQ} = A_{HQ2} - A_{HQ1})$

بررسی جمع پذیری سیگنال‌ها در طی بررسی هر پارامتر، با اندازه‌گیری محلول HQ و CC به صورت مخلوط و تک مورد انجام شد. شش معیار ارزیابی فوق در طی بررسی پارامترها مورد توجه و ارزیابی قرار گرفت. در طول بهینه‌سازی پارامترها، از HQ و CC با غلظت‌های ۲/۰ میلی گرم بر لیتر به صورت تک و مخلوط استفاده شد. در پروژه حاضر از روش AHP به عنوان تکنیک تعیین وزن معیارها استفاده شد. محاسبه وزن‌ها بر اساس روش AHP با استفاده از ماتریس مقایسه جفتی (جدول ۲-۳) صورت گرفت. در نهایت پارامترهای تجربی (نامزدها) با استفاده از وزن‌های حاصل و روش TOPSIS رتبه‌بندی و تعیین شدند. پارامتر بهینه در طی هر بررسی مربوط به پارامتری بود که بالاترین امتیاز را در رتبه‌بندی داشت.

۲-۳-۷- بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر بر واکنش به روش یک متغیر در یک زمان و انتخاب شرایط بهینه با استفاده از روش MCDM

۲-۳-۷-۱- بررسی اثر pH

تأثیر pH به عنوان یک عامل مهم بر روی سیگنال تجزیه‌ای حاصل از واکنش HQ و CC با Fe^{3+} و تشکیل کمپلکس (Fe^{2+} -Phen) مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور محلول بافری شده 0.008 mol L^{-1} از ۱ و ۱۰ - فنانترولین در بافر استات با pHهای مختلف (۳/۰-۱۰/۰) و محلول Fe^{3+} با غلظت $250/0 \text{ mg L}^{-1}$ تهیه شدند و از کانال‌های مربوطه به وسیله پمپ پرستالتیک با سرعت $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ پمپ شدند. آب مقطر به عنوان جریان حامل از دو کانال مربوطه با سرعت $20/0 \text{ mL h}^{-1}$ پمپ شد. پس از ثابت شدن جذب در 510 نانومتر همانند روش توضیح داده شده در بخش (۲-۳-۵) عمل شد. ابتدا هر یک از لوپ‌های تزریق با $220 \mu\text{L}$ نمونه حاوی $2/0$ میلی گرم بر لیتر از HQ و CC بارگیری شدند. در مرحله بعد شیر تزریق اول چرخانده شد و نمونه با عبور از مارپیچ واکنش ۱ و مخلوط شدن با واکنشگرها وارد سل جریان شد و سیگنال A_1 ثبت گردید. در مرحله بعد شیر تزریق دوم از حالت بارگیری به حالت تزریق چرخانده شد و نمونه پس از مخلوط شدن با واکنشگرها و عبور از مارپیچ‌های واکنش ۱ و ۲ وارد سل جریان شد و سیگنال جذبی A_2 ثبت گردید. سیگنال ثبت شده برای pHهای مختلف به عنوان ماتریس تصمیم‌گیری برای هشت نامزد متفاوت از pH تشکیل شد. نتایج در جدول (۲-۲۸) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود کاهش سیگنال تجزیه‌ای در محیط‌های اسیدی نسبت به سایر محیط‌ها بیشتر است. با توجه به اینکه با افزایش میزان H^+ (کاهش pH) میزان پروتونه شدن ۱ و ۱۰- فنانترولین افزایش می‌یابد (معادله ۲-۸) در نتیجه میزان ۱ و ۱۰- فنانترولین آزاد در محیط کم شده و احتمالاً میزان تشکیل کمپلکس کاهش می‌یابد و سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. در pHهای بازی نیز امکان رسوب آهن (II) وجود دارد که در نهایت امکان تشکیل کمپلکس کاهش می‌یابد و سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. مراحل زیر جهت تعیین pH بهینه انجام شد:

جدول (۲-۲۸) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی pH در تعیین هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.008 mol L^{-1} (بافری شده در بافر استات، 0.12 mol L^{-1})، آهن (III): 25.0 mg L^{-1} ، مارپیچ واکنش ۱: 2.0 cm ، مارپیچ واکنش ۲: 5.0 cm ، حجم تزریقی: $220 \text{ } \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: 2.0 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): 1.0 mL h^{-1} و دما: 25°C

معیارهای انتخاب						نامزدها (pH)
ΔA_{HQ}	ΔA_{CC}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۰۱۴	۰/۰۱۳	۰/۰۰۵	۰/۰۰۸	۰/۰۶۹	۰/۰۴۹	۳/۰
۰/۰۱۱	۰/۰۲۸	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۷۲	۰/۰۴۶	۴/۰
۰/۰۰۸	۰/۰۲۳	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۷۶	۰/۰۵۴	۵/۰
۰/۰۰۸	۰/۰۲۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۸۳	۰/۰۵۷	۵/۵
۰/۰۱	۰/۰۲۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰۱	۰/۰۸۱	۰/۰۵۶	۶/۰
۰/۰۰۶	۰/۰۲۵	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۸۰	۰/۰۵۷	۷/۰
۰/۰۰۴	۰/۰۲۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۰/۰۸۰	۰/۰۵۶	۸/۰
۰/۰۰۶	۰/۰۲۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۷۸	۰/۰۵۶	۱۰/۰

۱- وزن معیارهای مورد ارزیابی با به کارگیری معادله (۱-۴) تعیین شد. جزییات محاسبه وزن

در پیوست (۲-۱) آورده شده است. نتایج نهایی وزن در جدول (۲-۲۹) آورده شده است.

جدول (۲-۲۹) - وزن معیارها در بهینه‌سازی pH به سه روش AHP

وزن	معیار
۰/۳۳۳۴	A_1
۰/۳۳۳۴	A_2
۰/۱۱۸۱	ΔA_1
۰/۱۱۸۱	ΔA_2
۰/۰۵۷۸	ΔA_{CC}
۰/۰۳۹۳	ΔA_{HQ}

۲- نامزدهای مختلف برای pH بر اساس وزن AHP محاسبه شده با روش TOPSIS رتبه‌بندی

شدند. بدین منظور ابتدا ماتریس تصمیم‌گیری با استفاده از معادله (۱-۸) نرمال شد (جدول ۲-۳۰).

جدول (۲-۳۰) - جدول ماتریس نرمال در بهینه‌سازی pH

معیارهای انتخاب						نامزد (pH)
ΔA_{HQ}	ΔA_{CC}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۵۵۶۵	۰/۲۰۰۰	۰/۵۴۵۵	۰/۸۱۶۵	۰/۳۱۴۸	۰/۳۲۰۷	۳/۰
۰/۴۳۷۲	۰/۴۳۰۸	۰/۴۳۶۴	۰/۳۰۶۲	۰/۳۲۸۴	۰/۳۰۱۱	۴/۰
۰/۳۱۸۰	۰/۳۵۳۸	۰/۲۱۸۲	۰/۲۰۴۱	۰/۳۴۶۷	۰/۳۵۳۵	۵/۰
۰/۳۱۸۰	۰/۳۳۸۵	۰/۱۰۹۱	۰/۱۰۲۱	۰/۳۷۸۶	۰/۳۷۳۱	۵/۵
۰/۳۹۷۵	۰/۳۵۳۸	۰/۳۲۷۳	۰/۱۰۲۱	۰/۳۶۹۵	۰/۳۶۶۶	۶/۰
۰/۲۳۸۵	۰/۳۸۴۶	۰/۲۱۸۲	۰/۲۰۴۱	۰/۳۶۴۹	۰/۳۷۳۱	۷/۰
۰/۱۵۹۰	۰/۳۵۳۸	۰/۳۲۷۳	۰/۲۰۴۱	۰/۳۶۴۹	۰/۳۶۶۶	۸/۰
۰/۲۳۸۵	۰/۳۶۹۲	۰/۴۳۶۴	۰/۳۰۶۲	۰/۳۵۵۸	۰/۳۶۶۶	۱۰/۰

۳- ماتریس نرمال موزون با ضرب ماتریس نرمال در وزن معیارها با استفاده از معادله (۱۲-۱)

محاسبه شد (جدول ۲-۳۱).

جدول (۲-۳۱) - ماتریس نرمال موزون در بهینه‌سازی pH

معیارهای انتخاب						نامزدها (pH)
ΔA_{AA}	ΔA_{UA}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۰۲۱۸	۰/۰۱۱۶	۰/۰۶۴۴	۰/۰۹۶۴	۰/۱۰۴۹	۰/۱۰۶۹	۳/۰
۰/۰۱۷۲	۰/۰۲۴۹	۰/۰۵۱۶	۰/۰۳۶۲	۰/۱۰۹۵	۰/۱۰۰۴	۴/۰
۰/۰۱۲۵	۰/۰۲۰۴	۰/۰۲۵۸	۰/۰۲۴۱	۰/۱۱۵۶	۰/۱۱۷۸	۵/۰
۰/۰۱۲۵	۰/۰۱۹۶	۰/۰۱۲۹	۰/۰۱۲۱	۰/۱۲۶۲	۰/۱۲۴۴	۵/۵
۰/۰۱۵۶	۰/۰۲۰۴	۰/۰۳۸۷	۰/۰۱۲۱	۰/۱۲۳۲	۰/۱۲۲۲	۶/۰
۰/۰۰۹۴	۰/۰۲۲۲	۰/۰۲۵۸	۰/۰۲۴۱	۰/۱۲۱۷	۰/۱۲۴۴	۷/۰
۰/۰۰۶۲	۰/۰۲۰۴	۰/۰۳۸۷	۰/۰۲۴۱	۰/۱۲۱۷	۰/۱۲۲۲	۸/۰
۰/۰۰۹۴	۰/۰۲۱۳	۰/۰۵۱۶	۰/۰۳۶۲	۰/۱۱۸۶	۰/۱۲۲۲	۱۰/۰

۴- ایده‌آل مثبت و منفی با کمک معادلات (۱۳-۱) و (۱۴-۱) و با در نظر گرفتن هدف‌های

ذکر شده در بخش (۲-۳-۶) محاسبه شدند (جدول ۲-۳۲).

جدول (۲-۳۲) - ایده‌آل مثبت و منفی در بهینه‌سازی pH

معیارهای انتخاب						
ΔA_{HQ}	ΔA_{CC}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۰۰۶۲	۰/۰۲۴۹	۰/۰۱۲۹	۰/۰۱۲۱	۰/۱۲۶۲	۰/۱۲۴۴	A_b
۰/۰۲۱۸	۰/۰۱۱۶	۰/۰۶۴۴	۰/۰۹۶۴	۰/۱۰۴۹	۰/۱۰۰۴	A_w

۵- در این مرحله فاصله از ایده‌آل مثبت و منفی با استفاده از معادلات (۱۵-۱) و (۱۶-۱) به

دست آمدند (جدول ۲-۳۳).

جدول (۲-۳۳) - فاصله از ایده آل مثبت منفی در بهینه سازی pH

مقدار	فاصله از ایده آل منفی	مقدار	فاصله از ایده آل مثبت
۰/۰۰۶۵	$d_{1,w}$	۰/۱۰۴۷	$d_{1,b}$
۰/۰۶۳۴	$d_{2,w}$	۰/۰۵۵۲	$d_{2,b}$
۰/۰۸۵۵	$d_{3,w}$	۰/۰۲۲۹	$d_{3,b}$
۰/۱۰۴۷	$d_{4,w}$	۰/۰۰۸۲	$d_{4,b}$
۰/۰۹۳۳	$d_{5,w}$	۰/۰۲۸	$d_{5,b}$
۰/۰۸۸۶	$d_{6,w}$	۰/۰۱۸۷	$d_{6,b}$
۰/۰۸۳۵	$d_{7,w}$	۰/۰۲۹۲	$d_{7,b}$
۰/۰۶۸۷	$d_{8,w}$	۰/۰۴۶۵	$d_{8,b}$

۶- در مرحله آخر، میزان نزدیکی نسبی هر نامزد به راه حل ایده آل (معادله ۱-۱۷) حساب شد. نتایج رتبه بندی در جدول (۲-۳۴) آورده شده است. نتایج رتبه بندی نشان داد محیط های اسیدی پایین ترین رتبه را نسبت به سایر pH ها دارند. طبق نتایج، بافر استات با $pH=5/5$ ($0/012 \text{ mol L}^{-1}$) با داشتن بالاترین رتبه، برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۳۴) - نتایج نهایی حاصل از رتبه بندی به روش TOPSIS در بهینه سازی pH

نتایج رتبه بندی	نامزدها (pH)
۰/۰۵۸۹	۳/۰
۰/۵۳۴۴	۴/۰
۰/۷۸۸۵	۵/۰
۰/۹۲۷۳	۵/۵
۰/۷۶۹	۶/۰
۰/۸۲۵۹	۷/۰
۰/۷۴۰۷	۸/۰
۰/۵۹۶۳	۱۰/۰

۲-۳-۲-۲- بررسی غلظت بافر و نوع بافر

پس از بررسی pH بهینه غلظت بافر مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور محلول هایی از ۱ و ۱۰- فنانترولین بافری شده با غلظت های مختلف از بافر استات ($0/006-0/046 \text{ mol L}^{-1}$) با $pH=5/5$ تهیه شد. محلول Fe^{3+} با غلظت $250/0 \text{ mg L}^{-1}$ نیز تهیه شد و هر یک واکنشگرها از کانال های

مربوطه به وسیله پمپ پریستالتیک با سرعت $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ پمپ شدند. $220 \mu\text{L}$ از محلول نمونه حاوی $2/0 \text{ mg L}^{-1}$ از HQ و CC به حامل جریان (آب با سرعت $20/0 \text{ mL h}^{-1}$) تزریق شد و همانند روش ذکر شده در بخش (۲-۳-۵) اندازه‌گیری FIA صورت گرفت. نتایج روش MCDM نشان داد بافر استاتی با غلظت $0/012 \text{ mol L}^{-1}$ بالاترین رتبه (جدول (۲-۳۵)) را دارا می‌باشد لذا این غلظت از بافر برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

در مرحله بعد نوع بافر مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور محلول ۱ و ۱۰- فنانترولین با بافرهای مختلفی مانند استاتی، فسفاتی و سیتراتی pH برابر ۵/۵ ($0/012 \text{ mol L}^{-1}$) بافری شد و اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به روش پیشنهادی صورت گرفت. طبق نتایج (پیوست ۲-۶) بافر سیتراتی و فسفاتی به دلیل تشکیل کمپلکس با آهن (III) نتایج خوبی نداشتند [۶۶، ۶۵]. لذا بافر استات $5/5 \text{ pH} =$ برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۳۵) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی غلظت بافر در تعیین هم‌زمان $2/0$ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: $0/008 \text{ mol L}^{-1}$ (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، آهن (III): $0/012 \text{ mol L}^{-1}$)، آهن (III): $0/008 \text{ mol L}^{-1}$ ، ماریپیج واکنش ۱: $20/0 \text{ cm}$ ، ماریپیج واکنش ۲: $50/0 \text{ cm}$ ، حجم تزریقی: $220 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: 10 mL h^{-1} و دما: 25°C

نتایج رتبه‌بندی	معیارهای انتخاب						نامزدها (غلظت بافر) (mol L^{-1})
	ΔA_{HQ}	ΔA_{CC}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۶۳۹۱	۰/۰۰۳	۰/۰۲۲	۰/۰۰۳	۰/۰۰۷	۰/۰۹۴	۰/۰۶۵	۰/۰۰۶
۰/۸۲۱۲	۰/۰۰۶	۰/۰۲۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۴	۰/۰۸۹	۰/۰۵۹	۰/۰۱۲
۰/۵۷۳۳	۰/۰۰۸	۰/۰۱۵	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۷۹	۰/۰۵۷	۰/۰۲۳
۰/۶۳۶۲	۰/۰۰۹	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۷۶	۰/۰۵۴	۰/۰۳۵
۰/۰۸۸۷	۰/۰۱۱	۰/۰۱۲	۰/۰۰۸	۰/۰۰۶	۰/۰۷۱	۰/۰۴۹	۰/۰۴۶

۲-۳-۷-۳- اثر غلظت ۱ و ۱۰ - فنانترولین

غلظت ۱ و ۱۰ - فنانترولین به عنوان عامل کمپلکس دهنده در دامنه $0/002-0/020$ مول بر لیتر مورد بررسی آزمایش قرار گرفت. سطوح مختلف غلظت ۱ و ۱۰ - فنانترولین (بافری شده در بافر استات pH=۵/۵ با غلظت $0/012 \text{ mol L}^{-1}$) به عنوان نامزدها در نظر گرفته شدند و ماتریس تصمیم‌گیری

تشکیل گردید. جریان حامل از دو کانال مربوطه با سرعت $20/0 \text{ mL h}^{-1}$ و واکنشگرها شامل ۱ و ۱۰ - فنانترولین و آهن (III) ($250/0 \text{ mg L}^{-1}$) از کانال‌های مربوطه به وسیله پمپ پرستالتیک با سرعت $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ پمپ شدند. پس از ثابت شدن جذب در 510 نانومتر همانند روش توضیح داده شده در بخش (۲-۳-۵) عمل شد و $220 \mu\text{L}$ نمونه حاوی $2/0 \text{ mg L}^{-1}$ از HQ و CC به سیستم تزریق و اندازه‌گیری انجام شد. مراحل MCDM همانند مراحل انجام شده در بررسی pH (بخش ۲-۳-۷-۱)، بر روی داده‌های تجربی (جدول (۲-۳۶)) اعمال شد. نتایج نشان داد هم‌زمان با افزایش غلظت ۱ و ۱۰ - فنانترولین به عنوان عامل کمپلکس دهنده، سیگنال تجزیه‌ای در دو مسیر (A_1 و A_2) افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج رتبه‌بندی، غلظت $0/010$ مول بر لیتر از ۱ و ۱۰ - فنانترولین با بالاترین رتبه‌بندی، در مطالعات بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۲-۳۶) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی غلظت ۱ و ۱۰ - فنانترولین در تعیین هم‌زمان $2/0$ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): $250/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، مارپیچ واکنش ۱: $20/0 \text{ cm}$ ، مارپیچ واکنش ۲: $50/0 \text{ cm}$ ، حجم تزریقی: $220 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: $20/0 \text{ mL h}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): mL 25°C و $10/0 \text{ h}^{-1}$ و دما: 25°C

نتایج رتبه‌بندی	معیارهای انتخاب						غلظت (mol L^{-1})
	ΔA_{HQ}	ΔA_{CC}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۲۸۸۶	۰/۰۳۱	۰/۰۲۲	۰/۰۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۵۳	۰/۰۱۱	۰/۰۰۴
۰/۵۴۹۵	۰/۰۱۸	۰/۰۲۶	۰/۰۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۷۷	۰/۰۳۶	۰/۰۰۶
۰/۶۲۰۶	۰/۰۰۸	۰/۰۲۳	۰/۰۰۵	۰/۰۰۶	۰/۰۸۲	۰/۰۵۹	۰/۰۰۸
۰/۹۸۱۶	۰/۰۰۵	۰/۰۲۳	۰/۰۰۱	۰/۰۰۲	۰/۰۸۲	۰/۰۶۲	۰/۰۱۰
۰/۸۵۳۹	۰/۰۱۰	۰/۰۲۰	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۷۷	۰/۰۵۹	۰/۰۱۲
۰/۹۱۲۲	۰/۰۱۰	۰/۰۱۸	۰/۰۰۱	۰/۰۰۲	۰/۰۷۶	۰/۰۶۰	۰/۰۱۴

۲-۳-۷-۴ - تأثیر غلظت آهن (III)

آهن (III) به عنوان عامل اکسندة نقش مهمی را در واکنش اکسیداسیون دارد. اثر آن با انتخاب ۷ سطح غلظتی در محدوده $50/0-50/0$ میلی‌گرم بر لیتر در حضور $0/010$ مول بر لیتر از ۱ و ۱۰ - فنانترولین (بافری شده در $\text{pH}=5/5$ استات، $0/012 \text{ mol L}^{-1}$) مورد بررسی قرار گرفت. جریان حامل از دو کانال مربوطه با سرعت $20/0 \text{ mL h}^{-1}$ و واکنشگرها از کانال‌های مربوطه به وسیله پمپ پرستالتیک با سرعت $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ پمپ شدند. پس از ثابت شدن جذب در 510 نانومتر، $220 \mu\text{L}$

نمونه حاوی $2/0 \text{ mg L}^{-1}$ از HQ و CC به سیستم تزریق و همانند روش توضیح داده شده در بخش (۲) - (۳-۵) اندازه‌گیری انجام شد. نتایج حاصل در جدول (۲-۳۷) آورده شده است. در غلظت‌های کم از آهن (III) (عامل اکسنده) تأثیر منفی بر روی دو معیار A_1 و A_2 دارد که به دلیل کاهش عامل اکسنده در محیط و تولید کمتر آهن (II) جهت تشکیل کمپلکس آهن (II) - ۱ و ۱۰ - فنانترولین می‌باشد. طبق نتایج به دست آمده، غلظت $30/0$ میلی گرم بر لیتر از آهن (III) بیشترین رتبه را دارا می‌باشد، لذا برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۳۷) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی غلظت Fe^{3+} در تعیین هم‌زمان $2/0$ میلی گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: $0/010 \text{ mol L}^{-1}$ (بافری شده در بافر استات، $\text{pH}: 5/5$ ، $0/012 \text{ mol L}^{-1}$)، مارپیچ واکنش ۱: $20/0 \text{ cm}$ ، مارپیچ واکنش ۲: $50/0 \text{ cm}$ ، حجم تزریقی: $220 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: $20/0 \text{ mL h}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ و دما: 25°C

نتایج رتبه‌بندی	معیارهای انتخاب						غلظت (mg L^{-1})
	ΔA_{HQ}	ΔA_{Acc}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۲۷۷۲	۰/۰۳۷	۰/۰۰۸	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۵۸	۰/۰۱۶	۱۰۰/۰۰
۰/۲۸۳۶	۰/۰۳۴	۰/۰۱۰	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۰/۰۶۷	۰/۰۲۹	۱۵۰/۰۰
۰/۵۷۵۵	۰/۰۱۳	۰/۰۱۸	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰۷۷	۰/۰۵۱	۲۰۰/۰۰
۰/۶۹۳۹	۰/۰۰۷	۰/۰۲۳	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	۰/۰۸۲	۰/۰۶۳	۲۵۰/۰۰
۰/۹۷۴۷	۰/۰۰۲	۰/۰۲۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۸۵	۰/۰۶۷	۳۰۰/۰۰
۰/۸۴۰۹	۰/۰۰۲	۰/۰۲۰	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۸۵	۰/۰۶۸	۳۵۰/۰۰
۰/۶۶۷۲	۰/۰۰۶	۰/۰۲۰	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۸۶	۰/۰۶۶	۴۰۰/۰۰

۲-۳-۷-۵- تأثیر مارپیچ واکنش

ارتفاع پیک (سیگنال تجزیه‌ای) تحت تأثیر زمان انجام واکنش و ماندگاری مخلوط واکنش در مارپیچ می‌باشد و از این رو طول مارپیچ واکنش دارای اهمیت است. تأثیر مارپیچ واکنش ۱ و ۲ در هشت سطح متفاوت به صورت جداگانه مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا طول مارپیچ واکنش ۱ در محدوده‌ی $6/0-70/0$ سانتی متر تغییر داده شد و اثر آن بر روی معیارهای انتخاب شده مورد مطالعه قرار گرفت. آب مقطر به عنوان جریان حامل از دو کانال مربوطه با سرعت $20/0 \text{ mL h}^{-1}$ و واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین بافری شده در بافر استات و آهن (III)) و به ترتیب با غلظت $0/010 \text{ mol L}^{-1}$ و $300/0 \text{ mg L}^{-1}$ از کانال‌های مربوطه به وسیله پمپ پریستالتیک با سرعت $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ پمپ شدند.

پس از ثابت شدن جذب در ۵۱۰ نانومتر، ۲۲۰ μL نمونه حاوی $3/0$ و $2/0$ از HQ و CC همانند روش توضیح داده شده در بخش (۲-۳-۵) اندازه گیری صورت گرفت. طبق مشاهدات (جدول (۲-۳۸)) با افزایش طول مارپیچ واکنش (زمان انجام واکنش بیشتر)، سیگنال تجزیه‌ای در هر دو مسیر افزایش می‌باید و تأثیر مثبت آن بر روی این دو معیار مشخص است. هم چنین طول کم از مارپیچ واکنش تأثیر مثبت و منفی به ترتیب بر روی دو معیار ΔA_{CC} و ΔA_{HQ} به دلیل کاهش زمان انجام واکنش داشته است. با توجه به نتایج MCDM، طول مارپیچ واکنش $30/0$ سانتی‌متر برای مطالعات بعدی انتخاب شد. در بررسی طول مارپیچ واکنش ۲، طول مارپیچ واکنش در دامنه $6/0-70/0$ سانتی‌متر تغییر داده شد و اندازه‌گیری $2/0$ mg L⁻¹ از HQ و CC به روش FIA پیشنهادی در شرایط بهینه قبل انجام شد. نتایج نشان داد بیشترین اثر طول مارپیچ واکنش ۲ بر روی ΔA_{CC} بوده طوری که با افزایش طول مارپیچ واکنش زمان انجام واکنش بیشتر شده و اثر مثبت بر روی ΔA_{CC} دارد. طبق نتایج (جدول (۲-۳۹)) طول مارپیچ واکنش $30/0$ سانتی‌متر دارای بیشترین رتبه بوده و برای آزمایشات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۳۸) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی مارپیچ واکنش ۱ در تعیین هم‌زمان $2/0$ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): $300/0$ mg L⁻¹، ۱ و ۱۰ - فنانترولین: $0/010$ mol L⁻¹ (بافری شده در بافر استات، $5/5$ pH: $0/012$ mol L⁻¹، مارپیچ واکنش ۲: $50/0$ cm، حجم تزریقی: 220 μL ، سرعت جریان آب: $20/0$ mL h⁻¹، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): $10/0$ mL h⁻¹ و دما: 25°C

نتایج رتبه‌بندی	معیارهای انتخاب						طول مارپیچ واکنش (cm)
	ΔA_{HQ}	ΔA_{CC}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۱۳۳۳	۰/۰۱۷	۰/۰۳۱	۰/۰۱۴	۰/۰۱۱	۰/۰۸۶	۰/۰۵۰	۶/۰
۰/۵۸۷۳	۰/۰۱۲	۰/۰۲۶	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۸۹	۰/۰۶۰	۱۰/۰
۰/۷۰۹۳	۰/۰۰۷	۰/۰۲۳	۰/۰۰۵	۰/۰۰۳	۰/۰۸۶	۰/۰۶۷	۲۰/۰
۰/۸۴۶۷	۰/۰۰۳	۰/۰۲۰	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۸۴	۰/۰۷۲	۳۰/۰
۰/۸۱۷۰	۰/۰۰۱	۰/۰۱۷	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۸۴	۰/۰۷۶	۴۰/۰
۰/۷۹۲۷	۰/۰۰۱	۰/۰۱۶	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۸۴	۰/۰۷۸	۵۰/۰
۰/۸۴۲۷	۰/۰۰۱	۰/۰۱۳	۰/۰۰۴	۰/۰۰۱	۰/۰۸۳	۰/۰۸۴	۶۰/۰
۰/۸۴۵۵	۰/۰۰۱	۰/۰۱۱	۰/۰۰۳	۰/۰۰۱	۰/۰۸۱	۰/۰۸۲	۷۰/۰

جدول (۲-۳۹) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی مارپیچ واکنش ۲ در تعیین هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): 300 mg L^{-1} ، ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.10 mol L^{-1} (بافری شده در بافر استات، $5/5 \text{ pH}$: 0.12 mol L^{-1}) مارپیچ واکنش ۱: 30 cm ، حجم تزریقی: $220 \text{ } \mu\text{L}$ ، سرعت جریان آب: 2.0 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ فنانترولین، آهن (III)): 1.0 mL h^{-1} و دما: 25°C

نتایج رتبه‌بندی	معیارهای انتخاب						طول مارپیچ واکنش (cm)
	ΔA_{HQ}	ΔA_{CC}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۴۴۱۷	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۳	۰/۰۰۶	۰/۰۸۶	۰/۰۸۲	۶/۰
۰/۵۱۴۷	۰/۰۰۲	۰/۰۰۵	۰/۰۰۳	۰/۰۰۵	۰/۰۸۳	۰/۰۸۱	۱۰/۰
۰/۶۹۳۲	۰/۰۰۳	۰/۰۱۱	۰/۰۰۲	۰/۰۰۴	۰/۰۸۷	۰/۰۷۸	۲۰/۰
۰/۸۹۵۲	۰/۰۰۳	۰/۰۱۳	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۸۷	۰/۰۷۸	۳۰/۰
۰/۶۹۶۱	۰/۰۰۳	۰/۰۱۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۸۴	۰/۰۷۶	۴۰/۰
۰/۵۰۷۷	۰/۰۰۶	۰/۰۱۵	۰/۰۰۶	۰/۰۰۲	۰/۰۸۳	۰/۰۷۳	۵۰/۰
۰/۴۵۵۱	۰/۰۰۳	۰/۰۱۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۴	۰/۰۸۲	۰/۰۷۲	۶۰/۰
۰/۷۲۲۳	۰/۰۰۴	۰/۰۱۴	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۰/۰۸۱	۰/۰۷۱	۷۰/۰

۲-۳-۷-۶- تأثیر سرعت جریان واکنشگرها و حامل

سرعت جریان یک عامل مؤثر در میزان پهن شدگی پیک‌های FIA و زمان انجام واکنش را ایفا می‌کند. از طرف دیگر چون بر میزان زمان ماندگاری در مارپیچ واکنش (زمان انجام واکنش) اثر می‌گذارد، سیگنال تجزیه‌ای نیز تحت تأثیر قرار می‌گیرد. از این جهت ابتدا اثر سرعت جریان حامل در دو کانال در بازه‌ی $1.0/0 - 4.0/0 \text{ mL h}^{-1}$ مورد مطالعه قرار گرفت. واکنشگرها (آهن (III) با غلظت و 300 mg L^{-1} و ۱ و ۱۰ - فنانترولین بافری شده به وسیله بافر استات $5/5 \text{ pH}$ با غلظت 0.10 mol L^{-1}) با سرعت $1.0/0 \text{ mL h}^{-1}$ پمپ شدند. 220 میکرو لیتر نمونه حاوی 2.0 mg L^{-1} از HQ و CC به سیستم جریان تزریق شد و اندازه‌گیری همانند قبل صورت گرفت. داده‌های تجربی با روش MCDM مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد در سرعت جریان‌های کم به دلیل پاشیدگی نمونه، پیک FIA حاصل پهن می‌شود که باعث کاهش سیگنال تجزیه‌ای A_1 و A_2 می‌شود. از طرفی دیگر کاهش سرعت جریان، باعث زمان ماند بیشتر در مارپیچ واکنش می‌شود و تأثیر منفی بر روی معیار ΔA_{CC} دارد. طبق داده‌های حاصل (جدول (۲-۴۰)) سرعت جریان $3.0/0 \text{ mL L}^{-1}$ به عنوان سرعت جریان حامل در دو مسیر انتخاب شد.

جدول (۲-۴۰) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی سرعت جریان حامل در تعیین هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): 300 mg L^{-1} ، ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.10 mol L^{-1} (بافری شده در بافر استات، $\text{pH}: 5/5$ ، 0.12 mol L^{-1})، مارپیچ واکنش ۱: 30 cm ، مارپیچ واکنش ۲: 30 cm ، حجم تزریقی: $220 \text{ } \mu\text{L}$ ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): 10 mL h^{-1} و دما: 25°C

نتایج رتبه‌بندی	معیارهای انتخاب						سرعت جریان (mL h^{-1})
	ΔA_{HQ}	ΔA_{CC}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۴۳۹۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۴	۰/۰۰۷	۰/۰۰۱	۰/۰۶۵	۰/۰۷۱	۱۰/۰
۰/۶۶۶۸	۰/۰۰۲	۰/۰۰۴	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۷۸	۰/۰۷۴	۱۵/۰
۰/۵۷۶۵	۰/۰۰۲	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۸۷	۰/۰۷۸	۲۰/۰
۰/۷۲۲۷	۰/۰۰۱	۰/۰۱۸	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۰/۰۹۳	۰/۰۷۴	۳۰/۰
۰/۶۳۳۵	۰/۰۰۱	۰/۰۱۸	۰/۰۰۵	۰/۰۰۲	۰/۰۹۳	۰/۰۷۸	۳۵/۰
۰/۵۹۵۷	۰/۰۱۷	۰/۰۲۳	۰/۰۰۵	۰/۰۰۱	۰/۰۹۸	۰/۰۶۳	۴۰/۰

در بررسی بعدی تحت شرایط بهینه حاصل، اثر سرعت جریان واکنشگرها در محدوده‌ی $6/5-15/0 \text{ mL h}^{-1}$ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد سرعت جریان پایین واکنشگر اثر منفی بر روی معیار ΔA_{HQ} و اثر مثبت بر روی معیار A_2 دارد. هم‌زمان با بالا رفتن سرعت جریان به دلیل زمان انجام واکنش کمتر اثر منفی بر روی معیار ΔA_{CC} مشاهده می‌شود. پس از کسب نتایج تجربی و آنالیز داده‌ها به روش MCDM (جدول (۲-۴۱))، سرعت جریان $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ به عنوان سرعت جریان بهینه واکنشگر (Fe^{3+} و $10-1$ - فنانترولین) انتخاب شد.

جدول (۲-۴۱) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی سرعت جریان واکنشگر در تعیین هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): 300 mg L^{-1} ، ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.10 mol L^{-1} (بافری شده در بافر استات، $\text{pH}: 5/5$ ، 0.12 mol L^{-1})، مارپیچ واکنش ۱: 30 cm ، مارپیچ واکنش ۲: 30 cm ، حجم تزریقی: $220 \text{ } \mu\text{L}$ ، سرعت جریان حامل: $30/0 \text{ mL h}^{-1}$ و دما: 25°C

نتایج رتبه‌بندی	معیارهای انتخاب						سرعت جریان (mL h^{-1})
	ΔA_{HQ}	ΔA_{CC}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۴۸۷۲	۰/۰۰۶	۰/۰۱۹	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	۰/۰۹۹	۰/۰۷۳	۶/۵
۰/۲۶۳۰	۰/۰۰۴	۰/۰۱۸	۰/۰۰۳	۰/۰۰۴	۰/۰۹۳	۰/۰۷۰	۸/۵
۰/۷۹۴۸	۰/۰۰۱	۰/۰۲۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۲	۰/۰۹۵	۰/۰۷۵	۱۰/۰
۰/۷۳۸۴	۰/۰۰۱	۰/۰۱۷	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۸۹	۰/۰۷۵	۱۲/۰
۰/۲۰۵۶	۰/۰۰۲	۰/۰۱۲	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۸۷	۰/۰۷۳	۱۵/۰

۲-۳-۷-۷-۷- تأثیر حجم نمونه تزریقی

یکی از مزایای تکنیک FIA، میزان مصرفی کم نمونه می‌باشد و هر چه مقدار آن کمتر باشد

روش از اهمیت بیشتری برخوردار است. در این مرحله حجم نمونه تزریقی در محدوده‌ی $100/0-430/0 \mu\text{L}$ مورد مطالعه قرار گرفت. شرایط بهینه به دست آمده از مراحل قبل شامل $10/0-10/0 \text{ mol L}^{-1}$ از ۱ و ۱۰-فنانترولین بافری شده بافر استاتی $\text{pH } 5/5$ ، Fe^{3+} با غلظت $300/0 \text{ mg L}^{-1}$ و سرعت جریان واکنشگر $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ ، سرعت جریان حامل برابر با $30/0 \text{ mL h}^{-1}$ ، طول مارپیچ واکنش ۱ و ۲ برابر با $30/0 \text{ cm}$ در این بررسی مورد استفاده قرار گرفت. پس از انجام اندازه‌گیری و ثبت سیگنال‌های جذبی (A_1 و A_2)، روش MCDM بر روی داده‌های تجربی اعمال شد. طبق انتظار با افزایش حجم تزریقی نمونه، میزان سیگنال تجزیه‌ای A_1 و A_2 بیشتر شد (جدول (۲-۴۲)). از طرفی دیگر افزایش حجم تزریقی نمونه به دلیل بالا رفتن میزان آنالیت و بالا بودن زمان انجام واکنش در مسیر بلند نسبت به مسیر کوتاه، اثر منفی بر روی معیار ΔA_{HQ} می‌گذارد. طبق نتایج بالاترین امتیاز متعلق به حجم $260/0 \mu\text{L}$ است؛ لذا این حجم از نمونه به عنوان حجم تزریقی بهینه انتخاب شد.

جدول (۲-۴۲) - ماتریس تصمیم‌گیری در بهینه‌سازی حجم تزریقی نمونه در تعیین هم‌زمان $2/0$ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): $300/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، ۱ و ۱۰-فنانترولین: $10/0 \text{ mol L}^{-1}$ (بافری شده در بافر استات، $\text{pH}: 5/5$ ، $12/0 \text{ mol L}^{-1}$)، مارپیچ واکنش ۱: $30/0 \text{ cm}$ ، مارپیچ واکنش ۲: $30/0 \text{ cm}$ ، سرعت جریان حامل: $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ ، 25°C دما: $30/0$ ، سرعت جریان واکنشگر: $10/0 \text{ mL h}^{-1}$

نتایج رتبه‌بندی	معیارهای انتخاب						حجم نمونه (μL)
	ΔA_{HQ}	ΔA_{CC}	ΔA_2	ΔA_1	A_2	A_1	
۰/۵۴۸۷	۰/۰۰۱	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۶۶	۰/۰۶۱	۱۰۰
۰/۴۸۹۲	۰/۰۰۲	۰/۰۱۷	۰/۰۰۷	۰/۰۰۱	۰/۰۸۱	۰/۰۷۰	۱۴۰
۰/۵۳۲۰	۰/۰۰۲	۰/۰۱۷	۰/۰۰۵	۰/۰۰۲	۰/۰۸۵	۰/۰۷۲	۱۸۰
۰/۶۰۴۰	۰/۰۰۱	۰/۰۲۲	۰/۰۰۵	۰/۰۰۲	۰/۰۹۴	۰/۰۷۵	۲۲۰
۰/۸۶۷۹	۰/۰۰۲	۰/۰۱۷	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۹۹	۰/۰۸۰	۲۶۰
۰/۴۵۶۲	۰/۰۰۲	۰/۰۲۰	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۱۰۰	۰/۰۷۸	۳۰۰
۰/۵۱۴۳	۰/۰۰۷	۰/۰۱۹	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۱۰۲	۰/۰۷۶	۳۷۰
۰/۵۵۴۸	۰/۰۰۶	۰/۰۲۵	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۱۰۸	۰/۰۷۷	۴۳۰

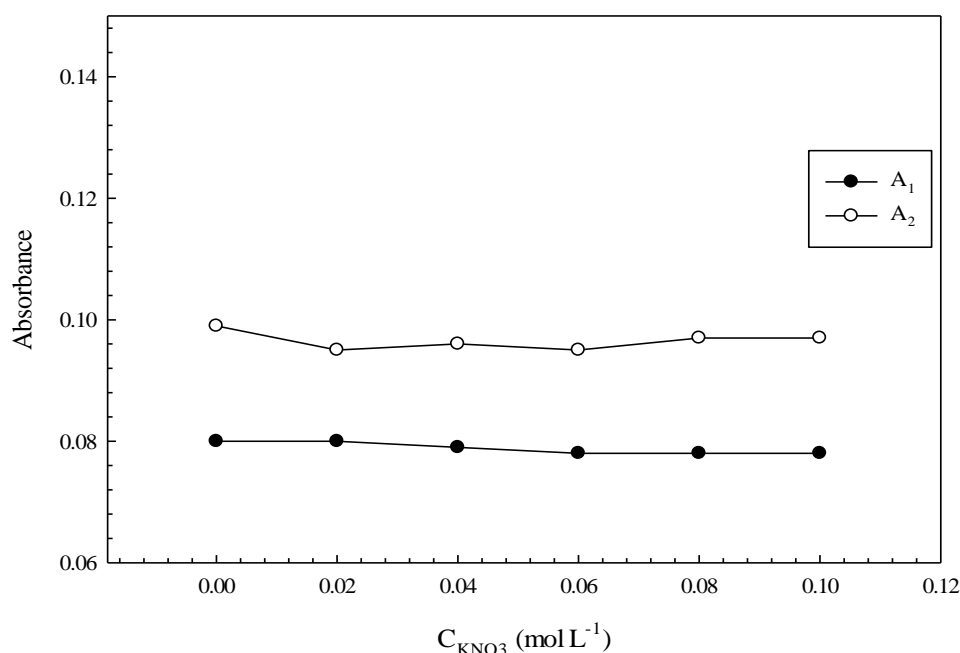
۲-۳-۷-۸- تأثیر قدرت یونی

به منظور بررسی قدرت یونی، محلول‌هایی از نمونه حاوی $2/0 \text{ mg L}^{-1}$ از HQ و CC و غلظت‌های مختلف از KNO_3 ($0/02-0/2 \text{ mol L}^{-1}$) تهیه شدند. ۱ و ۱۰-فنانترولین ($10/0 \text{ mol L}^{-1}$) بافری

شده در بافر استات pH ۵/۵ و $(300/0 \text{ L}^{-1} \text{ mg}) \text{Fe}^{3+}$ با سرعت $10/0 \text{ mL h}^{-1}$ و آب مقطر با سرعت $30/0 \text{ mL h}^{-1}$ در کانالها جریان یافتند تا خط پایه ثابت حاصل شد. $260/0 \mu\text{L}$ از نمونه‌های تهیه شده به سیستم جریان تزریق شد و اندازه‌گیری به روش ذکر شده در بخش (۲-۳-۵) صورت گرفت. نتایج نشان داد (جدول (۲-۴۳) و شکل (۲-۱۵)) قدرت یونی تأثیری بر روی حساسیت روش ندارد که می‌تواند به دلیل وجود گونه خنثی در مرحله تعیین کننده سرعت باشد.

جدول (۲-۴۳) - نتایج حاصل از تأثیر قدرت یونی

A ₂	A ₁	غلظت پتاسیم نیترات (mol L^{-1})
۰/۰۹۹	۰/۰۸۰	۰/۰۰
۰/۰۹۵	۰/۰۸۰	۰/۰۲
۰/۰۹۶	۰/۰۷۹	۰/۰۴
۰/۰۹۵	۰/۰۷۸	۰/۰۶
۰/۰۹۷	۰/۰۷۸	۰/۰۸
۰/۰۹۷	۰/۰۷۸	۰/۱۰



شکل (۲-۱۵) - تأثیر قدرت یونی در تعیین هم‌زمان $2/0$ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC. شرایط: آهن (III): $300/0 \text{ mg L}^{-1}$ ، $10/0$ فنانترویلین: $0/010 \text{ mol L}^{-1}$ (بافری شده در بافر استات، pH: $5/5$ ، $0/012 \text{ mol L}^{-1}$)، مارپیچ واکنش ۱: $30/0 \text{ cm}$ ، مارپیچ واکنش ۲: $30/0 \text{ cm}$ ، سرعت جریان حامل: $30/0 \text{ mL h}^{-1}$ ، سرعت جریان واکنشگر: $10/0 \text{ h}^{-1}$ ، حجم تزریقی نمونه: $260/0 \mu\text{L}$ و دما: 25°C

نتایج کلی حاصل از بهینه‌سازی با استفاده از تکنیک MCDM که در بررسی‌های بعدی مورد

استفاده قرار گرفت به صورت زیر بود:

غلظت ۱ و ۱۰ - فنانترولین: ۰/۰۱۰ مول بر لیتر

بافر استاتی: pH=۵/۵ (۰/۰۱۲ مول بر لیتر)

غلظت آهن (III): ۳۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر

طول مارپیچ واکنش ۱ و ۲: ۳۰/۰ cm

سرعت جریان حامل: ۳۰/۰ mL h⁻¹

سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): ۱۰/۰ mL h⁻¹

حجم تزریقی: ۲۶۰/۰ μL

۲-۳-۸- منحنی کالیبراسیون

روش معادله متناسب یک روش ساده در اندازه‌گیری‌های سنیتکی چند گونه به صورت هم‌زمان است؛ با این حال، این روش برای سیستم‌های غیر خطی نتایج نادرست را در بردارد. روش غیر خطی مبتنی بر شبکه عصبی مصنوعی (ANN) یک جایگزین قدرتمند برای مدلسازی سیستم‌های غیر خطی در تعیین سینتیک چند گونه به صورت هم‌زمان می‌باشد. در مطالعه حاضر ANN جهت پیش بینی غلظت HQ و CC در نمونه مخلوط، تحت شرایط بهینه دستگاهی و غلظتی به کار گرفته شد. ۲۴ نمونه استاندارد حاوی مخلوط HQ و CC با غلظت‌های مختلف (محدوده‌ی ۰/۵-۳/۰ mg L⁻¹) تهیه شد. محلول‌های مورد استفاده و مارپیچ‌های واکنش قبل از هر آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه به حمام آب °C ۲۵/۰ منتقل گردید تحت شرایط بهینه روش زیر جهت ثبت سیگنال‌های A₁ و A₂ نمونه‌ها به کار گرفته شد:

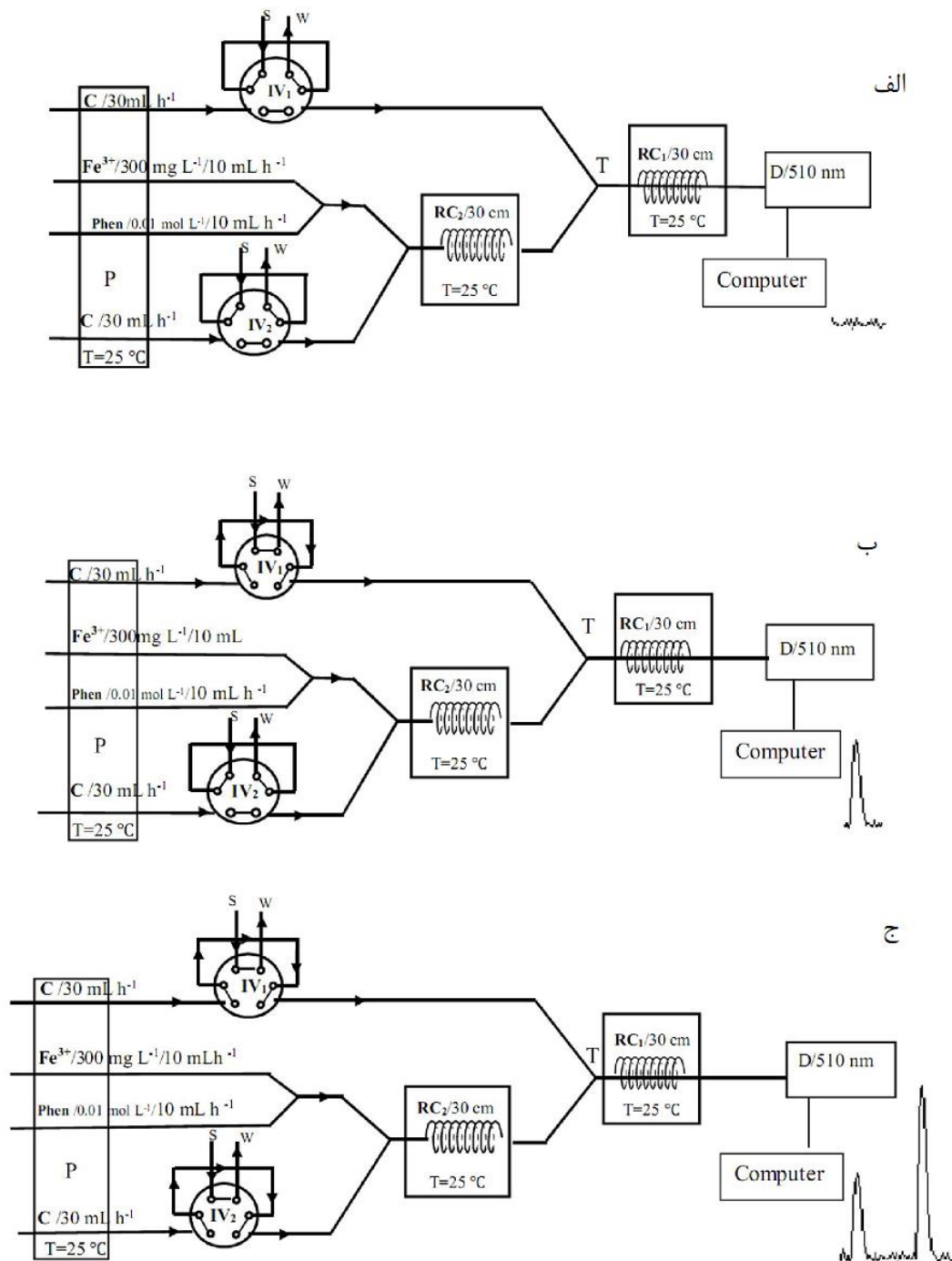
مرحله اول: هر یک از لوپ‌های تزریق (IV₁ و IV₂) با ۲۶۰/۰ μL از محلول نمونه‌های HQ و

CC (محلول استاندارد یا محلول نمونه) بارگیری شدند. هم‌زمان با بارگیری نمونه در لوپ‌ها، حامل (آب مقطر) و محلول واکنشگرها شامل ۱، ۱۰ - فنانترولین (0.10 mol L^{-1}) بافری شده در بافر استات (0.12 mol L^{-1} , pH ۵/۵) و آهن (III) (30.0 mg L^{-1}) به ترتیب با سرعت جریان 30.0 mL h^{-1} و 10.0 mL h^{-1} به وسیله‌ی پمپ پریستالتیک پمپ شدند. پس از اختلاط واکنشگرها با یکدیگر و با جریان حامل در نقطه T، محلول پس از عبور از مارپیچ واکنش ۱ به سمت سل جریان آشکارساز اسپکتروفوتومتر حرکت کرده تا جذب ثابتی در طول موج 510 نانومتر ایجاد گردد. (شکل ۲-۱۶-الف).

مرحله دوم: پس از ثابت شدن جذب، محلول نمونه توسط سیستم تزریق (IV_1) به جریان آبی تزریق شد، جریان حامل نمونه را به صورت کامل از لوپ شسته و پس از مخلوط شدن با واکنشگرها و عبور از مارپیچ واکنش ۱ به سمت سل جریان برده و سیگنال گذرا در 510 نانومتر (A_1) ثبت شد (در این مرحله شیر تزریق دوم (IV_2) در حالت بارگیری باقی ماند) (شکل ۲-۱۶-ب).

مرحله سوم: ۴۰ ثانیه پس از تزریق اول، شیر تزریق دوم (IV_2) از حالت بارگیری به حالت تزریق چرخانده شد. نمونه پس مخلوط شدن با واکنشگرها و عبور از مارپیچ واکنش ۱ و ۲ وارد سل جریان شد و سیگنال مربوطه (A_2) در 510 نانومتر حاصل و ثبت شد (شکل ۲-۱۶-ج). هر اندازه‌گیری سه مرتبه تکرار شد و میانگین سیگنال‌ها ثبت گردید.

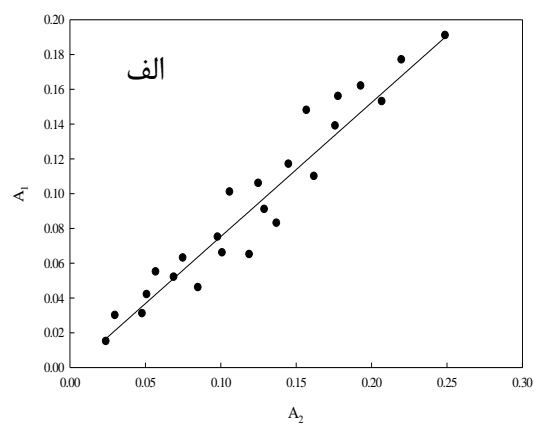
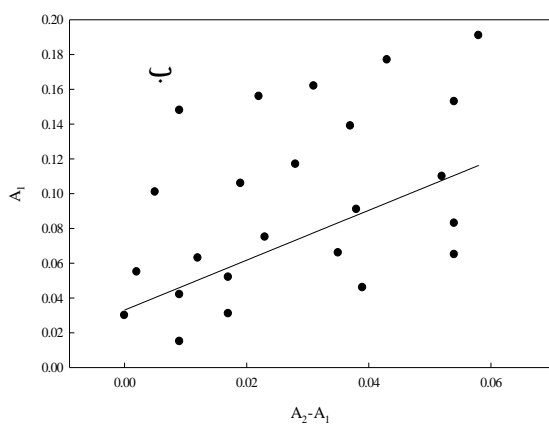
نتایج حاصل از اندازه‌گیری ۲۴ نمونه مخلوط استاندارد در جدول (۲-۴۴) آورده شده است. هر سیگنال جذبی میانگین سه تزریق می‌باشد. شکل (۲-۱۷) وابستگی سیگنال‌های A_1 ، A_2 و A_2-A_1 را نشان می‌دهد. طبق مشاهدات، دو متغیر A_1 و A_2-A_1 به صورت مستقل عمل می‌کنند در حالی که دو متغیر A_1 و A_2 به یکدیگر وابسته هستند. با توجه به نتایج، دو متغیر A_1 و A_2-A_1 به عنوان ورودی شبکه عصبی در نظر گرفته شدند. منحنی FIA مربوط به نمونه‌های استاندارد مخلوط HQ و CC در شکل (۲-۱۸) آورده شده است.

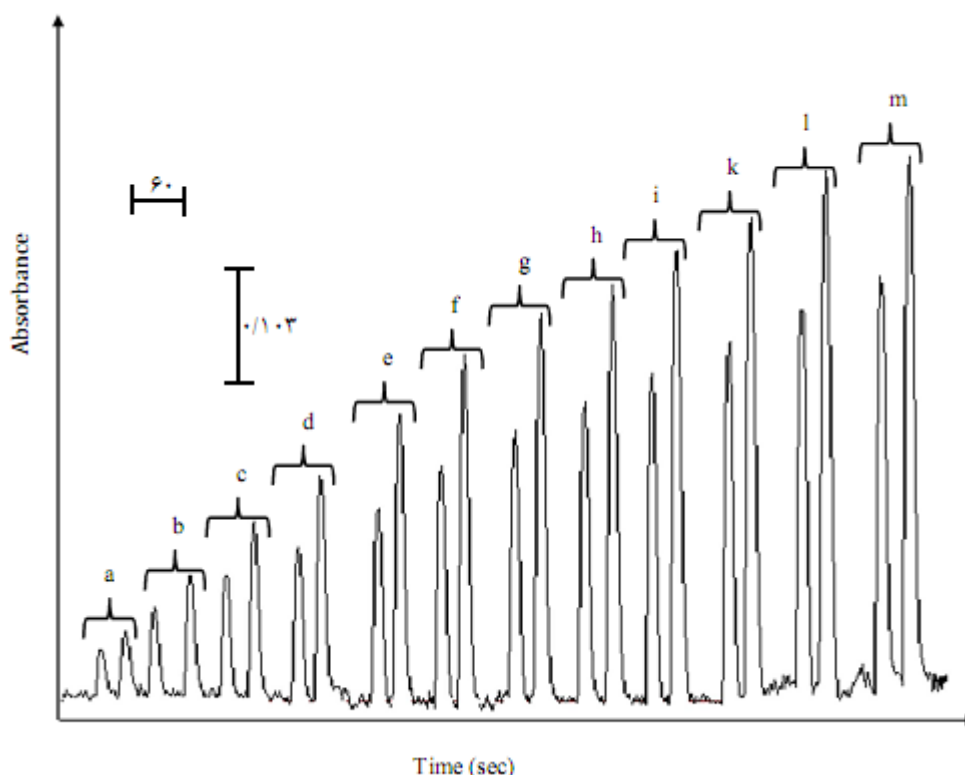


شکل (۲-۱۶) - مراحل اندازه‌گیری با استفاده از سیستم FIA طراحی شده. (الف) مرحله بارگیری شیرهای تزریق. (ب) مرحله تزریق نمونه از محل شیر تزریق ۱. (ج) مرحله تزریق نمونه از محل شیر تزریق ۲. RC_1 و RC_2 : ماریپیج واکنش ۱ و ۲، IV_1 و IV_2 : شیر تزریق ۱ و ۲، S: نمونه، W: فاضلاب، C: حامل (آب مقطر)، D: آشکارساز، P: پمپ پرستالتیک.

جدول (۲-۴۴) - نتایج حاصل از تزریق نمونه‌های مخلوط از HQ و CC با غلظت‌های مختلف

جذب			غلظت (mg L^{-1})	
A_2-A_1	A_2	A_1	CC	HQ
۰/۰۰۹	۰/۰۲۴	۰/۰۱۵	۰/۵۰	۰/۰۰
۰/۰۱۷	۰/۰۴۸	۰/۰۳۱	۱/۰۰	۰/۰۰
۰/۰۳۹	۰/۰۸۵	۰/۰۴۶	۲/۰۰	۰/۰۰
۰/۰۵۴	۰/۱۱۹	۰/۰۶۵	۳/۰۰	۰/۰۰
۰/۰۰۰	۰/۰۳۰	۰/۰۳۰	۰/۰۰	۰/۵۰
۰/۰۰۹	۰/۰۵۱	۰/۰۴۲	۰/۵۰	۰/۵۰
۰/۰۱۷	۰/۰۶۹	۰/۰۵۲	۱/۰۰	۰/۵۰
۰/۰۳۵	۰/۱۰۱	۰/۰۶۶	۲/۰۰	۰/۵۰
۰/۰۵۴	۰/۱۳۷	۰/۰۸۳	۳/۰۰	۰/۵۰
۰/۰۰۲	۰/۰۵۷	۰/۰۵۵	۰/۰۰	۱/۰۰
۰/۰۱۲	۰/۰۷۵	۰/۰۶۳	۰/۵۰	۱/۰۰
۰/۰۲۳	۰/۰۹۸	۰/۰۷۵	۱/۰۰	۱/۰۰
۰/۰۳۸	۰/۱۲۹	۰/۰۹۱	۲/۰۰	۱/۰۰
۰/۰۵۲	۰/۱۶۲	۰/۱۱۰	۳/۰۰	۱/۰۰
۰/۰۰۵	۰/۱۰۶	۰/۱۰۱	۰/۰۰	۲/۰۰
۰/۰۱۹	۰/۱۲۵	۰/۱۰۶	۰/۵۰	۲/۰۰
۰/۰۲۸	۰/۱۴۵	۰/۱۱۷	۱/۰۰	۲/۰۰
۰/۰۳۷	۰/۱۷۶	۰/۱۳۹	۲/۰۰	۲/۰۰
۰/۰۵۴	۰/۲۰۷	۰/۱۵۳	۳/۰۰	۲/۰۰
۰/۰۰۹	۰/۱۵۷	۰/۱۴۸	۰/۰۰	۳/۰۰
۰/۰۲۲	۰/۱۷۸	۰/۱۵۶	۰/۵۰	۳/۰۰
۰/۰۳۱	۰/۱۹۳	۰/۱۶۲	۱/۰۰	۳/۰۰
۰/۰۴۳	۰/۲۲۰	۰/۱۷۷	۲/۰۰	۳/۰۰
۰/۰۵۸	۰/۲۴۹	۰/۱۹۱	۳/۰۰	۳/۰۰

شکل (۲-۱۷) - وابستگی بین سیگنال‌ها. الف) A_1 و A_2 . ب) A_1 و A_2-A_1



شکل (۲-۱۸) - منحنی FIA مربوط سیگنال‌های A₁ و A₂ برای نمونه‌های استاندارد مخلوط از HQ و CC به ترتیب با غلظت (a) ۰/۵ و ۰/۵ (b) ۱/۰، ۱/۰ (c) ۱/۵، ۱/۵ (d) ۲/۰، ۲/۰ (e) ۲/۵، ۲/۵ (f) ۳/۰، ۳/۰ (g) ۳/۵، ۳/۵ (h) ۴/۰، ۴/۰ (i) ۴/۵، ۴/۵ (k) ۵/۰، ۵/۰ (l) ۵/۵، ۵/۵ (m) ۶/۰، ۶/۰. شرایط: آهن (III): ۳۰۰/۰، ۱ و ۱۰ - فنانترویلین: ۰/۰۱۰ mol L⁻¹ (بافری شده در بافر استات، pH: ۵/۵، ۰/۰۱۲ mol L⁻¹)، مارپیچ واکنش ۱: ۳۰/۰ cm مارپیچ واکنش ۲: ۳۰/۰ cm، سرعت جریان حامل: ۳۰/۰ mL h⁻¹، سرعت جریان واکنشگر: ۱۰/۰ mL h⁻¹، حجم تزریقی نمونه: ۲۶۰/۰ و دما: ۲۵°C.

۲-۳-۹- بهینه‌سازی پارامترهای شبکه

شبکه عصبی انتخاب شده در این مطالعه یک شبکه پیشخور با الگوریتم یادگیری پس انتشار با ناظر می‌باشد که الگوریتم آن با استفاده از نرم افزار متلب نوشته شد. شبکه دارای سه لایه می‌باشد. اولین لایه با دو گره که مربوط به متغیرهای ورودی شبکه است، به عنوان لایه ورودی شناخته شده است متغیرهای ورودی بایستی مستقل باشند. با توجه به نتایج و توضیحات بخش (۲-۳-۸) دو متغیر A₁ و A₂ به عنوان ورودی شبکه عصبی در نظر گرفته شدند. لایه بعدی (که تعداد گره‌ها باید بهینه گردد)، لایه پنهان نامیده می‌شود و آخرین لایه با یک گره، لایه خروجی می‌باشد. ارتباط نرون‌های هر

لایه با لایه بعدی توسط پارامتر قابل تنظیمی که وزن نام دارد، انجام می‌شود.

به طور کلی ارائه یک مدل پیشگوی مناسب توسط شبکه عصبی وابسته به مقادیر پارامترهای مؤثر بر آموزش شبکه می‌باشد. این پارامترها شامل تعداد لایه‌ها و گره‌های لایه پنهان، نوع تابع آموزش، نوع تابع انتقال و تعداد دوره‌های آموزش می‌باشد. جهت آموزش شبکه برای محاسبه‌ی گرادیان و به روز کردن اوزان و بایاس‌های شبکه از روش ارزیابی تقاطعی^۱ استفاده شد. در این روش، یک ترکیب از سری آموزش حذف شد، شبکه با ۲۳ ترکیب باقی‌مانده آموزش داده شد و سپس برای پیش‌بینی ترکیب کنار گذاشته شده، استفاده گردید. این فرایند برای هر ترکیب در سری آموزش تکرار شد به طوری که در طی فرایند آموزش، میانگین مربع خطا بر طبق رابطه (۲-۱۸) محاسبه گردید و معیار بهینه سازی، به حداقل رساندن مقدار این تابع در نظر گرفته شد.

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{n} \quad (2-18)$$

در این رابطه \hat{y}_i غلظت پیش‌بینی شده به وسیله‌ی شبکه، y_i غلظت واقعی و n تعداد کل نمونه‌ها است [۴۷].

۲-۳-۹-۱- انتخاب تعداد گره‌های لایه پنهان، نوع تابع آموزش و نوع تابع انتقال

پس از طراحی اولیه شبکه، برای این که شبکه قدرت پیشگویی مناسبی داشته باشد باید به طور مناسب آموزش دیده باشد و با توجه به اینکه فرایند آموزش وقت‌گیر است، انتخاب الگوریتم آموزشی سریع‌تر امری مهم است. از میان الگوریتم‌های آموزشی متفاوت که در جعبه ابزار متلب وجود دارد، الگوریتم لونیبرگ - مارکوارت^۲ (LM) و تنظیم بایزین^۳ (BR) دارای سرعت مناسب، قابلیت پیشگویی و تعمیم پذیری بهتری نسبت به سایر روش‌های معمول مانند روش نزول گرادیانی می‌باشند. بر این اساس شبکه با دو ورودی به وسیله‌ی دو الگوریتم آموزشی لونیبرگ - مارکوارت و تنظیم بایزین، با تعداد گره متفاوت در لایه پنهان (۲ تا ۱۰) و همچنین توابع لگاریتم سیگموئیدی (logsig) و تانژانت سیگموئیدی

^۱ - Cross validation

^۲ - Levenberg-Marquardt

^۳ - Bayesian regularized

(tansig)، به عنوان توابع انتقال لایه پنهان، به روش ارزیابی تقاطعی آموزش داده شد. در تمامی این شبکه‌ها تعداد دوره‌های آموزش ثابت و برابر ۲۰ در نظر گرفته شد. همچنین از تابع انتقال خطی (purelin) در لایه خروجی استفاده شد. معیار نیز به حداقل رساندن میانگین مربع خطا (MSE) در نظر گرفته شد. در جداول (۲-۴۵) و (۲-۴۶) مقادیر حداقل MSE با توابع آموزش و انتقال متفاوت آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ساختاری از شبکه که دارای تابع آموزش تنظیم بایزین و تابع انتقال تانژانت سیگموئیدی (tansig) می‌باشد، کم‌ترین خطا را در پیش‌بینی غلظت HQ و CC نشان می‌دهد.

جدول (۲-۴۵) - مینیمم خطای حاصل از ارزیابی تقاطعی سری آموزش برای HQ

شماره	تعداد گره ورودی	تعداد گره لایه پنهان	تابع آموزش	تابع انتقال	تعداد دور آموزش	MSE
۱	۲	۳	BR	Tansig	۲۰	۰/۰۱۱۳
۲	۲	۲	BR	Logsig	۲۰	۰/۰۱۳۱
۳	۲	۲	LM	Tansig	۲۰	۰/۰۱۳۳
۴	۲	۲	LM	Logsig	۲۰	۰/۰۱۳۳

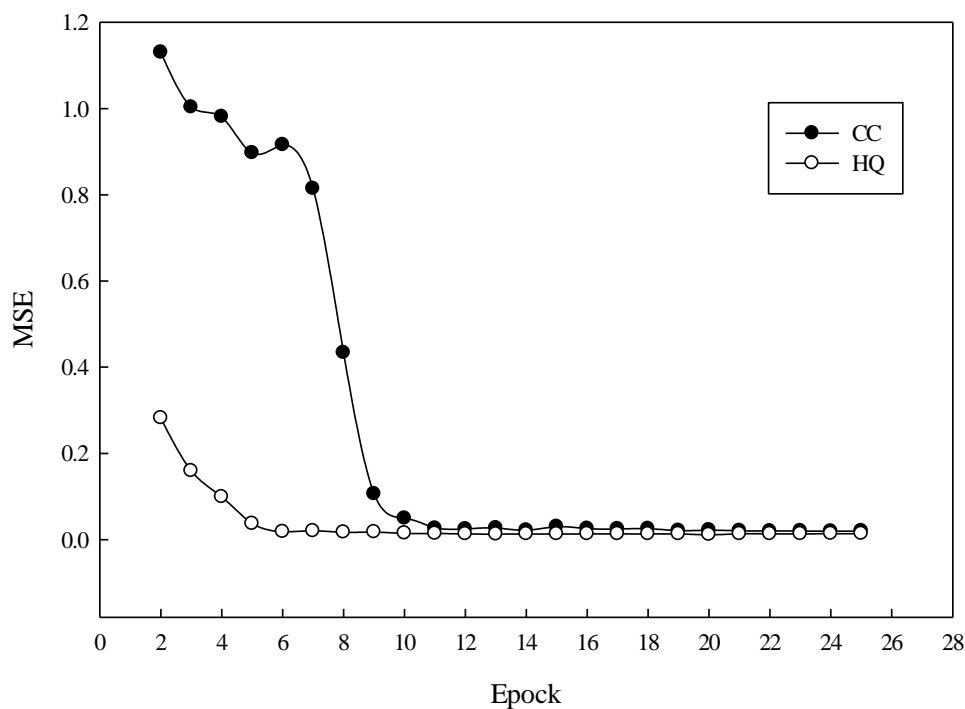
جدول (۲-۴۶) - مینیمم خطای حاصل از پیش‌بینی سری آموزش به روش ارزیابی تقاطعی برای CC

شماره	تعداد گره ورودی	تعداد گره لایه پنهان	تابع آموزش	تابع انتقال	تعداد دور آموزش	MSE
۱	۲	۳	BR	Tansig	۲۰	۰/۰۲۱۹
۲	۲	۳	BR	Logsig	۲۰	۰/۰۲۹۴
۳	۲	۲	LM	Tansig	۲۰	۰/۰۲۷۰
۴	۲	۳	LM	Logsig	۲۰	۰/۰۳۱۶

۲-۳-۹-۲- انتخاب تعداد دوره‌های آموزش

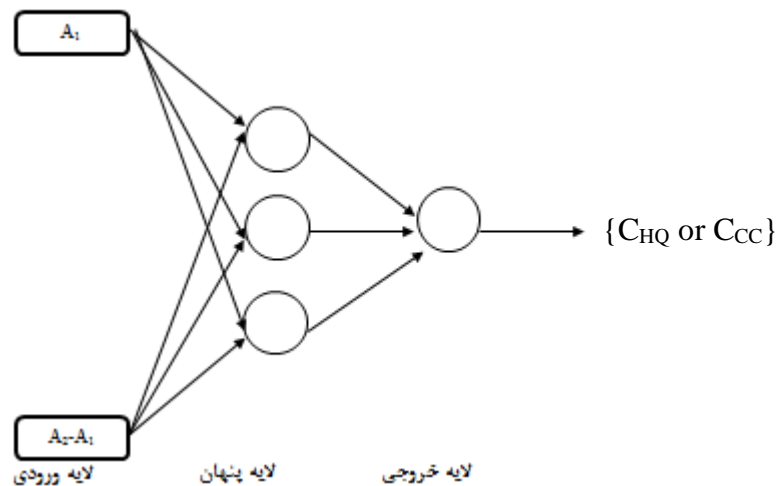
با توجه به اینکه اگر دفعات تکرار کم باشد خطای زیادی داریم و اگر تعداد تکرار زیاد باشد، آموزش بیش از حد رخ می‌دهد که در این حالت خطا برای سری آموزش کوچک است در حالیکه برای سری تست بزرگ می‌باشد؛ بنابراین باید تعداد چرخه‌هایی که طی آن زوج‌های ورودی-هدف در شبکه وارد می‌شوند، بهینه شود [۴۷]. به این منظور شبکه با الگوریتم بایزین، ۲ ورودی و تابع انتقال تانژانت

سیگموئیدی برای هر دو آنالیت به صورت مجزا در تعداد دوره‌های متفاوت به روش ارزیابی تقاطعی آموزش داده شد و میانگین مربع خطاها برای سری آموزش ثبت گردید. شکل (۲-۱۹) نشان می‌دهد که برای هر دو آنالیت با افزایش تعداد دوره‌های آموزش MSE کاهش می‌یابد تا جایی ۱۷ دور تکرار برای CC و HQ خطا حداقل است و بعد از این مقادیر افزایش بیشتر تعداد دوره‌های یادگیری، تأثیر چندانی بر بهبود کارایی مدل ندارد. با توجه به نتایج، تعداد دور تکرار ۱۷ به عنوان بهینه برای CC و HQ انتخاب شد.



شکل (۲-۱۹) - نمودار میانگین مربع خطای حاصل از ارزیابی تقاطعی سری آموزش در تعداد دوره‌های آموزش متفاوت.

با توجه به نتایج به دست آمده در بهینه‌سازی شبکه، شبکه عصبی سه لایه پس انتشار با الگوریتم آموزشی تنظیم بایزین و تابع انتقال تانژانت سیگموئیدی با ۳ گره در لایه پنهان و ۱۷ دوره تکرار به عنوان شبکه بهینه برای CC و HQ انتخاب شد که ساختار آن در شکل (۲-۲۰) نشان داده شده است.



شکل (۲-۲۰) ساختار شبکه عصبی مصنوعی بهینه

۲-۳-۹-۳-۲- ارزیابی مدل

اعتبار و اهمیت معادلات پیشگویی وقتی مشخص می‌گردد که غلظت‌هایی که جزء سری تست نمی‌باشند را پیشگویی کند. مقادیر MSE با استفاده از معادله (۲-۱۸) و MAE با استفاده از روابط زیر محاسبه شد:

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|}{n} \quad (۲-۱۹)$$

در این رابطه \hat{y}_i غلظت پیش‌بینی شده توسط شبکه، y_i غلظت واقعی و n تعداد کل نمونه‌ها است [۴۷]. جدول (۲-۴۷) نتایج حاصل از سری تست به همراه محدوده اطمینان برای چهار مرتبه اندازه‌گیری را نشان می‌دهد. نتایج پیش‌بینی و پارامترهای آماری حاصل نشان می‌دهد مدل ارائه شده از قدرت پیشگویی مناسبی برخوردار است.

جدول (۲-۴۷) - نتایج حاصل از پیش‌بینی سری تست به وسیله ANN

نتایج پیش‌بینی						
E (%)		غلظت پیش‌بینی شده (mg L^{-1})		غلظت واقعی (mg L^{-1})		شماره
CC	HQ	CC	HQ	CC	HQ	
-۳/۲	۲/۰	$۲/۴۲ \pm ۰/۰۹^*$	$۰/۵۱ \pm ۰/۰۵^*$	۲/۵۰	۰/۵۰	۱
-۱۶/۰	۱/۳	$۰/۶۳ \pm ۰/۰۵$	$۰/۷۶ \pm ۰/۰۲$	۰/۷۵	۰/۷۵	۲
۹/۳	-۷/۳	$۱/۶۴ \pm ۰/۰۳$	$۱/۳۹ \pm ۰/۰۳$	۱/۵۰	۱/۵۰	۳
۳/۶	۲/۸	$۲/۵۹ \pm ۰/۰۵$	$۲/۵۷ \pm ۰/۰۲$	۲/۵۰	۲/۵۰	۴
-۰/۸	۱/۳	$۲/۴۸ \pm ۰/۰۶$	$۰/۷۶ \pm ۰/۰۵$	۲/۵۰	۰/۷۵	۵
-۴۰/۰	۸/۰	$۰/۳۰ \pm ۰/۰۵$	$۱/۶۲ \pm ۰/۰۳$	۰/۵۰	۱/۵۰	۶
پارامترهای آماری						
آموزش			تست			
CC	HQ	CC	HQ	MAE	MSE	R
۰/۱۱۳۸	۰/۰۹۶۸	۰/۱۱۰۰	۰/۰۵۵۰			
۰/۰۲۴۸	۰/۰۱۳۳	۰/۰۱۴۸	۰/۰۰۵۰			
۰/۹۸۹۲	۰/۹۹۴۲	۰/۹۹۴۲	۰/۹۹۵۴			

* : محدوده‌ی اطمینان در سطح اطمینان ۹۵٪ ($n=4$).

۲-۳-۱۰ - تعیین حد تشخیص و دامنه خطی

حد تشخیص به عنوان یکی از ارقام مهم شایستگی روش از اهمیت بسزایی برخوردار است. به منظور بررسی حد تشخیص روش پیشنهادی، چهار اندازه‌گیری تکراری برای شاهد انجام شد و سیگنال آن ثبت گردید. سپس غلظت HQ و CC با استفاده از مدل ANN بهینه به دست آمد. حد تشخیص روش پیشنهادی، سه برابر انحراف استاندارد غلظت اندازه‌گیری شده برای هر جزء در نظر گرفته شد [۹۰]. حد تشخیص ۰/۰۵ و ۰/۰۷ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برای HQ و CC برای روش پیشنهادی حاصل شد. دامنه خطی روش با توجه به نتایج حاصل از پیش‌بینی در محدوده‌ی ۰/۵-۳/۰ میلی گرم بر لیتر برای هر دو آنالیت می‌باشد.

۲-۳-۱۱- بررسی مزاحمت‌ها

انواع گونه‌های مزاحم به منظور بررسی میزان گزینش پذیری روش پیشنهادی در تعیین هم-زمان HQ و CC مورد مطالعه قرار گرفت. روش کار بدین صورت بود که ابتدا شش مرتبه محلولی حاوی HQ و CC (۱ میلی‌گرم بر لیتر) به سیستم در شرایط بهینه غلظتی و دستگاهی تزریق و سیگنال مربوط به هر یک ثبت شد. میانگین (\bar{X}) و انحراف استاندارد (S) سیگنال‌های جذبی (معادله ۲-۱۲) در غیاب گونه‌ی مزاحم محاسبه گردید. سپس هر گونه‌ی مزاحم به میزان هزار برابر وزنی HQ و CC تهیه و به سیستم تزریق شد و سیگنال مربوطه ثبت گردید. چنانچه سیگنال جذبی در این حالت، در محدوده‌ی $\bar{X} \pm 3S$ بود گونه به عنوان مزاحم در نظر گرفته نمی‌شد. در غیر این صورت نسبت گونه‌ی مزاحم به آنالیت (HQ یا CC) کم می‌شد تا مزاحمت رفع شود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۴۸) آورده شده است. نتایج نشان داد که بسیاری از گونه‌های مورد بررسی حتی هنگامی که به میزان هزار برابر HQ و CC حضور داشتند مزاحم نیستند که مؤید گزینش‌پذیری روش می‌باشد.

جدول (۲-۴۸) - نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری هم‌زمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از HQ و CC

گونه مزاحم	حد مجاز غلظت گونه‌ی مزاحم به غلظت *CC	حد مجاز غلظت گونه‌ی مزاحم به غلظت *HQ
Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , Cl ⁻ , Al ³⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , ClO ₃ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , Br ⁻ , Pb ²⁺ , HCO ₃ ⁻ , Na ⁺ , CH ₃ COO ⁻ متیونین، L-آلانین، تیو اوره، گلوکز	۱۰۰۰	۱۰۰۰
I ⁻	۷۰۰	۷۰۰
SO ₄ ²⁻	۵۰۰	۵۰۰
EDTA	۲۰۰	۲۰۰
Cd ²⁺ , Cr ³⁺ , C ₂ O ₄ ²⁻	۱۰۰	۱۰۰

* حداکثر نسبت اندازه‌گیری شده.

۲-۳-۱۲- به کارگیری روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC در نمونه‌های حقیقی

کارایی روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC، در نمونه‌های حقیقی آب شهر شاهرود و آب چشمه فرحزاد (سمنان) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ی حقیقی تهیه شده نیازی به آماده‌سازی نداشتند و تنها برای حذف مواد نامحلول در آن‌ها از کاغذ صافی عبور داده شدند. ۲۰/۰ mL آب شهر به یک بالن ۲۵ میلی‌لیتر منتقل شد و حجم‌های مشخصی و متفاوتی از نمونه‌های استاندارد HQ و CC به آن اضافه و به حجم رسانده شد. سپس تحت شرایط بهینه دستگاهی و غلظتی و طبق روش ذکر شده در بخش (۲-۳-۸) اندازه‌گیری انجام شد. هر اندازه‌گیری چهار بار تکرار گردید و با استفاده از مدل ANN غلظت هر گونه محاسبه گردید. نتایج به دست آمده در جدول (۲-۴۹) گزارش شده است. مقادیر t (با در نظر گرفتن ۳/۲ برای t در سطح اطمینان ۹۵٪ برای چهار اندازه‌گیری) و درصد بازیابی‌ها مؤید صحت خوب روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC می‌باشد.

جدول (۲-۴۹)- نتایج اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC در نمونه‌های حقیقی

مقدار t محاسبه شده**		بازیابی (%)		مقدار اندازه‌گیری شده (mg L ⁻¹)		مقدار اضافه شده (mg L ⁻¹)		نمونه
CC	HQ	CC	HQ	CC	HQ	CC	HQ	
آب شهر								
۲/۰	۳/۱	۱۱۰/۰	۸۹/۰	۱/۱۰±۰/۱۰ ^a	۰/۸۹±۰/۰۷*	۱/۰۰	۱/۰۰	۱
۱/۷	۰/۷	۹۲/۵	۱۰۰/۵	۱/۸۹±۰/۱۳	۲/۰۱±۰/۰۳	۲/۰۰	۲/۰۰	۲
۱/۱	۰/۸	۱۰۱/۶	۹۹/۳	۳/۰۵±۰/۰۹	۲/۹۸±۰/۰۵	۳/۰۰	۳/۰۰	۳
۱/۳	۲/۰	۹۸/۰	۱۰۷/۰	۲/۹۴±۰/۰۹	۱/۰۷±۰/۰۷	۳/۰۰	۱/۰۰	۴
آب چشمه								
۱/۵	۱/۵	۹۷/۳	۹۶/۵	۰/۹۷±۰/۰۴	۰/۹۷±۰/۰۴	۱/۰۰	۱/۰۰	۱
۱/۶	۲/۹	۹۶/۰	۱۰۴/۸	۱/۹۲±۰/۱۰	۲/۱۰±۰/۰۷	۲/۰۰	۲/۰۰	۲
۲/۸	۲/۰	۹۶/۷	۹۸/۰	۲/۹۰±۰/۰۷	۲/۹۴±۰/۰۶	۳/۰۰	۳/۰۰	۳

*انحراف استاندارد چهار اندازه‌گیری تکراری **t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ (n=۴) برابر با ۳/۲ می‌باشد.

۲-۳-۱۳- نتیجه‌گیری

طبق مطالعات پیشین، تاکنون روشی مبنی بر اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به روش FIA-

اسپکتروفتومتری گزارش نشده است. در این پروژه برای اولین بار، اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به

روش مذکور صورت گرفت و روش MCDM جهت رسیدن به بیشترین حساسیت و گزینش پذیری در فرایند بهینه‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت شرایط بهینه شامل آهن (III) و ۱ و ۱۰ - فنانترولین به ترتیب با غلظت 300 mg L^{-1} و 0.10 mol L^{-1} ، مارپیچ واکنش ۱ و ۲ به طول 30 cm ، سرعت جریان حامل 30 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگر 10 mL h^{-1} ، حجم تزریقی نمونه $260 \text{ }\mu\text{L}$ حاصل شد. ANN (تانزانن سیگموئید با تابع آموزش BR، ۳ گره و ۱۷ دوره تکرار) به عنوان مدلی برای پیش‌بینی غلظت HQ و CC در نمونه مخلوط به کار گرفته شد. نتایج حاصل از پیش‌بینی نشان داد مدل بهینه از قدرت پیشگویی مناسبی برخوردار است. هم‌چنین نتایج حاصل از بررسی مزاحمت‌ها و اندازه‌گیری در نمونه‌های حقیقی مؤید گزینش پذیری و صحت خوب روش می‌باشد.

۲-۴- طراحی سیستم جریان همراه با آشکارساز DPASV به منظور تعیین همزمان یون های Pb^{2+} و Cd^{2+} با به کارگیری الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر آلزارین قرمز S و نانو لوله ی کربنی

۲-۴-۱- اهمیت اندازه گیری سرب و کادمیم و مروری بر مطالعات پیشین

کادمیم عنصری فلزی است که در جدول تناوبی با نشان Cd و عدد اتمی ۴۸ وجود دارد. در سال های اخیر الگوی مصرف کادمیم و کاربردهای مختلف آن به طور فزاینده ای از بازار رنگدانه ها، پایدار کننده ها و اندود کننده های کادمیم به سمت استفاده در باتری های نیکل-کادمیم (Ni-Cd) انتقال یافته است. غلظت بالای این فلز سبب نارسایی کلیه، فشار خون، تأثیر بر روی استخوان ها، سیستم تنفسی و عوارض مزمن دیگری بر روی بدن می گردد. حد مجاز کادمیم در آب آشامیدنی برای انسان بر اساس آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده آمریکا^۱ (EPA) و سازمان غذا و دارو^۲ (FDA) $0/005$ میلی گرم بر لیتر است. سرب عنصری فلزی است که در جدول تناوبی با نشان Pb و عدد اتمی ۸۲ وجود دارد. در تهیه ی لعاب سرامیک و لوله های انتقال آب، سوخت وسایل نقلیه، باطری های سربی و ... از سرب استفاده می شود. اثرات کوتاه مدت (ضعف عضلانی، سردرد و ...) و بلند مدت (آسیب به شبکه عصبی و مغز) سرب سلامتی انسان را تهدید می کند. بنا بر اساس اعلام EPA، میزان مجاز غلظت سرب در آب آشامیدنی به $0/015$ میلی گرم بر لیتر محدود شده است [۹۱].

بدین سبب از جمله اهداف مهم پژوهشگران، توسعه ی روش های تجزیه ای حساس و ویژه برای سنجش فلزات سنگین نظیر سرب و کادمیم و تعیین مقادیر آن در بافت انسانی، مایعات بدن، فضولات حیوانات و غیره است [۹۱]. روش های مختلفی نظیر روش طیف سنجی جذب اتمی [۹۲، ۹۳] و روش ICP-MS [۹۴] به عنوان روش های متداول برای اندازه گیری فلزات سنگین استفاده شده اند، اما این روش ها بسیار گران قیمت می باشند. امروزه روش های الکتروشیمی یکی از پرکاربردترین آشکارسازها در

¹ - Environmental Protection Agency

² - Food and Drug Administration

تعیین و اندازه‌گیری ترکیبات آلی و معدنی محسوب می‌شوند. روش‌های ولتامتری دستی، زمان‌بر می‌باشند و مقدار مصرفی واکنشگر در آن‌ها معمولاً بالا می‌باشد. جفت شدن روش‌های الکتروشیمی با سیستم‌های جریان علاوه بر حل این مشکلات به صورت ذاتی باعث افزایش حساسیت و دامنه خطی غلظت آنالیت‌ها می‌شود. مطالعات زیر جهت اندازه‌گیری هم‌زمان سرب و کادمیم با استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمی جفت شده با سیستم جریان پیوسته^۱ گزارش شده است:

بینرور^۲ و همکارانش در سال ۱۹۹۹ با استفاده از الکتروکود متخلخل آبکاری شده با جیوه و روش برهنه سازی کرونوپتانسیومتری، اندازه‌گیری هم‌زمان روی، کادمیم، سرب و مس را انجام دادند. در شرایط بهینه حد تشخیص و دامنه خطی حاصل برای سرب و کادمیم به ترتیب برابر با ۰/۰۲ و ۰/۰۱ میکرو گرم بر لیتر و ۵۰۰۰/۰-۰/۰۶ و ۵۰۰۰/۰-۰/۰۳ میکرو گرم بر لیتر بود [۹۵].

در سال ۲۰۰۰ استند^۳ به همراه همکارانش با استفاده از روش DPASV^۴ جفت شده با سیستم جریان و الکتروکود کربن شیشه، اندازه‌گیری هم‌زمان سرب، کادمیم، مس و روی را گزارش داده‌اند. حد تشخیص ۹/۶ و ۱۶/۶ میکرو گرم بر لیتر به ترتیب برای سرب و کادمیم و دامنه خطی ۵۰/۰-۵۰۰/۰ میکرو گرم بر لیتر برای هر دو آنالیت با روش پیشنهادی حاصل شد [۹۶].

در سال ۲۰۰۱ جاکمنی^۵ و همکارانش جیوه را به صورت بر خط بر روی سطح الکتروکود کربن شیشه نشاندهند و با طراحی سیستم آنالیز جریان با آشکارساز ولتامتری^۶ SWASV اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های مس، سرب روی و کادمیم را انجام دادند. با استفاده از روش پیشنهادی حد تشخیص ۱/۰ و ۴/۰ میکرو گرم بر لیتر به ترتیب برای سرب و کادمیم و دامنه خطی ۵/۰-۱۰۰/۰ میکرو گرم بر لیتر برای هر دو آنالیت حاصل شد [۹۷].

1 - Continuous-flow system

2 - Beinrohr

3 - Staden

4 - Differential pulse anodic stripping voltammetry

5 - Jukumnee

6 - Square wave anodic stripping voltammetric

در سال ۲۰۰۲ مونز^۱ و همکارانش روشی را با به کار گیری الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با فیلم جیوه با روش سیستم جریان پیوسته جفت شده با آنالیز برهنه‌سازی پتانسیومتری (CFSPSA^۲) را ارائه داده‌اند. روش ارائه شده حد تشخیص ۰/۰۱۹ و ۰/۰۹۷ میکروگرم بر لیتر و با دامنه خطی ۰/۰۸۷-۰/۰۴۴ و ۰/۰۲۴-۰/۰۴۷ میکروگرم بر لیتر را به ترتیب برای سرب و کادمیم نشان داد [۲۴].

در سال ۲۰۰۲ جاکمنی^۳ و همکارانش الکتروود دیسکی کربن شیشه را با فیلم جیوه اصلاح نموده‌اند. سپس با استفاده از الکتروود اصلاح شده اندازه‌گیری هم‌زمان سرب، کادمیم، روی و مس با دو سیستم آنالیز تزریق در جریان/برهنه‌سازی آندی موج مربعی^۴ (FIA/SWASV) و آنالیز تزریق پی در پی/برهنه‌سازی آندی موج مربعی^۵ (SIA/SWASV) انجام شد. حد تشخیص ۲/۰ و ۱/۰ به همراه دامنه خطی ۱۰۰/۰-۱۰/۰ و ۱۰/۰-۳۰/۰ میکرو گرم بر لیتر به ترتیب برای سرب و کادمیم برای سیستم FIA/SWASV به دست آمد. هم چنین در شرایط بهینه سیستم الکتروشیمی بر خط SIA/SWASV حد تشخیص ۱۰/۰ و ۶/۰ میکرو گرم بر لیتر و دامنه خطی ۱۰۰/۰-۱۰/۰ و ۱۰/۰-۷۰/۰ میکرو گرم بر لیتر به ترتیب برای سرب و کادمیم حاصل شد [۹۸].

در سال ۲۰۰۶ اکونومو^۶ و همکارانش با به کار گیری الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با پلیمر نافیون^۷ و فیلم بیسموت اندازه‌گیری هم‌زمان سرب، کادمیم و روی را با روش SIA/SWASV انجام دادند. نتایج حد تشخیص ۲/۰ و دامنه خطی ۲/۰-۶۰/۰ میکروگرم بر لیتر را برای سرب و کادمیم نشان داد [۹۹].

در سال ۲۰۰۶ سانتوس^۸ و همکارش روشی را برای اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های مس و سرب

^۱ - Munoz

^۲ - Continuous-flow system potentiometric stripping analysis

^۳ - Jakmune

^۴ - Flow injection analysis/ Anodic stripping voltammetry Square wave

^۵ - Sequential injection analysis/ Anodic stripping voltammetry Square wave

^۶ - Economou

^۷ - Nafion

^۸ - Santos

و کادمیم به روش DPASV جفت شده با روش بر خط SIA گزارش داده‌اند. الکتروود به کار برده شده در این روش الکتروود قطره آویزان جیوه بوده است که با به کارگیری آن در روش مذکور حد تشخیص روش، ۰/۰۹ و ۰/۰۶ میکروگرم بر لیتر برای به ترتیب برای سرب و کادمیم و دامنه خطی ۰/۲-۹/۰ میکرو گرم بر لیتر برای هر دو آنالیت حاصل شد [۱۰۰].

در سال ۲۰۰۷ اکونومو^۱ و همکارانش روشی را جهت اندازه‌گیری هم‌زمان سرب و کادمیم با استفاده از Bi/GCE^۲ و روش SWASV جفت شده با سیستم ترکیبی FIA/SIA گزارش داده‌اند. حد تشخیص ۱/۰ و ۲/۰ میکرو گرم بر لیتر و دامنه خطی ۰/۰-۷۰/۰ و ۰/۰-۵۶/۰ میکرو گرم بر لیتر به ترتیب برای سرب و کادمیم گزارش شد [۱۰۱].

در سال ۲۰۰۸ موتومیزو^۳ و همکارانش روش بر خط بر اساس SIA-SWASV را جهت اندازه‌گیری هم‌زمان سرب، روی و کادمیم را به کار بردند. در این روش از الکتروود کربن صفحه‌چاپی^۴ با لایه‌ای از فیلم بیسموت استفاده کردند. طبق نتایج گزارش شده حد تشخیص ۰/۸۹ و ۰/۶۹ میکروگرم بر لیتر برای به ترتیب برای سرب و کادمیم و دامنه خطی ۰/۰-۷۰/۰ میکرو گرم بر لیتر برای هر دو آنالیت حاصل شده است [۱۰۲].

در سال ۲۰۱۰ چیلا پاکول^۵ و همکارانش الکتروود صفحه‌چاپی اصلاح شده با نانو لوله کربنی را به کمک SIA-ASV برای اندازه‌گیری هم‌زمان سرب و روی و کادمیم به کار گرفتند. تحت شرایط بهینه حد تشخیص ۰/۲ و ۰/۸ میکرو گرم بر لیتر به ترتیب برای سرب و کادمیم به همراه دامنه خطی ۰/۰-۱۰۰/۰ میکرو گرم بر لیتر برای سرب و کادمیم گزارش شد [۱۰۳].

در سال ۲۰۱۲ چیلا پاکول و همکارانش الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با گرافن و فیلم بیسموت را تهیه کرده‌اند. الکتروود اصلاح شده با به کارگیری SIA/SWASV جهت اندازه‌گیری هم‌زمان

¹ - Anastasios Economou

² - bismuth/glassy carbon electrode

³ - MotoMizu

⁴ - Screen-printed electrode

⁵ - Chailapakul

سرب و کادمیم به کار گرفته شد. حد تشخیص $0/04$ و $0/07$ میکرو گرم بر لیتر همراه با دامنه خطی $0/10-50/0$ میکرو گرم بر لیتر برای دو یون فلزی تحت شرایط بهینه به دست آمد [104].

در سال 2012 چوان واتانکل¹ و همکارانش پیش تغلیظ و اندازه‌گیری هم‌زمان کادمیم و سرب را به روش SWASV جفت شده با SIA را انجام داده‌اند. در این روش الکتروود نانو لوله کربنی صفحه-چاپی با فیلم بیسموت اصلاح و با استفاده از یک ستون جاذب حاوی رزین پیش تغلیظ یون‌های فلزی را انجام گردید. با روش پیشنهادی حد تشخیص $0/01$ میکرو گرم بر لیتر همراه با دو دامنه خطی $15/0-70/0$ و $0/5$ و $15/0-70/0$ میکرو گرم بر لیتر برای هر دو یون فلزی سرب و کادمیم حاصل شده است [105].

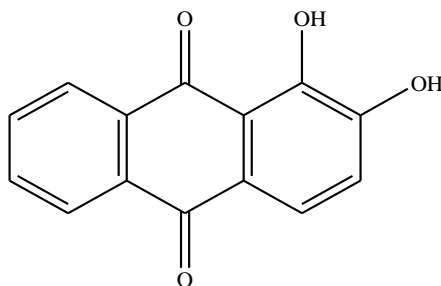
در سال 2012 چیلا پاکول و همکارانش الکتروود خمیر کربن را با فیلم بیسموت اصلاح کرده‌اند و آن را با استفاده از سیستم جریان طراحی شده با آشکارساز SWASV جهت اندازه‌گیری هم‌زمان سرب و کادمیم به کار برده‌اند. با استفاده از روش پیشنهادی حد تشخیص $0/07$ و $0/08$ میکرو گرم بر لیتر همراه با دامنه خطی $0/25-250/0$ و $0/5-100/0$ به ترتیب برای سرب و کادمیم حاصل شد [106].

اساس بیشتر روش‌های مذکور اصلاح الکتروود با یون‌های فلزی نظیر جیوه و بیسموت و تشکیل ملغمه بین آن‌ها و یون آنالیت می‌باشد [106-104، 102-98، 97، 95، 24]. اگرچه پیش تغلیظ با ملغمه تشکیل شده باعث افزایش حساسیت در اندازه‌گیری می‌شود اما سمیت جیوه و محدود بودن دامنه کار آندی بیسموت به دلیل اکسید شدن آن، از جمله مشکلاتی می‌باشد که کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند. هم‌چنین تکرارپذیری پایین و پایداری کم الکتروود کار (که از اهمیت ویژه‌ای در سیستم‌های جریان پیوسته برخوردار می‌باشد) از معایب روش‌های مذکور می‌باشد. در پروژه حاضر به منظور رفع این مشکل، برای اولین بار از پلیمر کثوردینه کننده آلیزارین قرمز S² (ARS) (شکل 2-21)، به عنوان جایگزین مناسب ملغمه استفاده شد. در این تحقیق با توجه به ساختار مولکولی ویژه ARS و توانایی آن برای برهمکنش با MWCNTs از طریق پیوندهای غیر کووالانس و حل کردن آن در محیط‌های آبی

¹ - Chuanuwatanakul

² - Alizarin Red S

اقدام به اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه با پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی ARS موجود در محلول MWCNTs-ARS شد. سپس با به کارگیری الکتروود اصلاح شده در سیستم جریان طراحی شده، اندازه‌گیری هم‌زمان سرب و کادمیم با تکنیک DPASV صورت گرفت.



شکل (۲-۲۱) - ساختار مولکولی ARS

۲-۴-۲- تهیه الکتروود کربن شیشه اصلاح شده (MWCNTs-PARS/GCE و PARS/GCE)

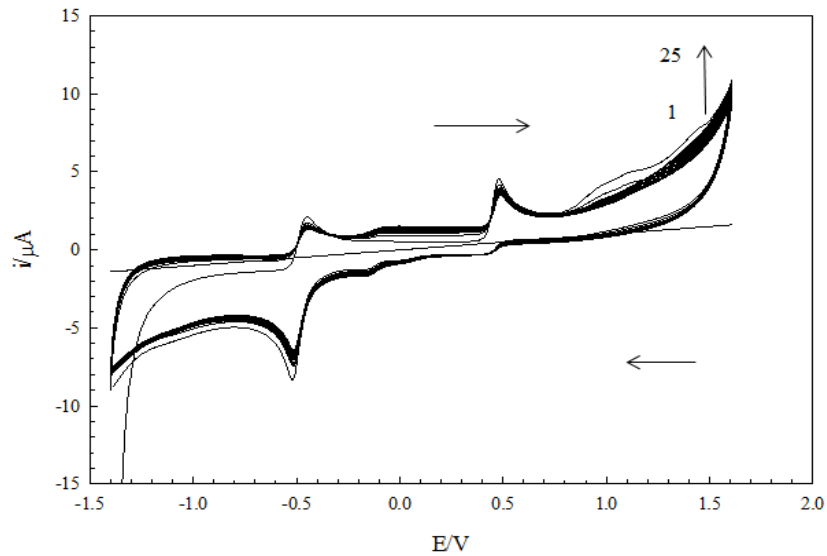
جهت اصلاح الکتروود کربن شیشه با نانو لوله کربن و پلیمر آلیزارین قرمز S (MWCNTs-PARS/GCE)، ابتدا سطح الکتروود کربن شیشه به منظور دسترسی به یک سطح صیقلی و صاف، با استفاده از دوغابی از پودر آلومینا (با میانگین اندازه ذرات ۰/۰۵ میکرومتر) در سطح صفحه مخصوص پولیش الکتروود، به صورت مکانیکی آماده شد. سپس با آب مقطر و اتانول شسته تا سطح الکتروود از ذرات آلومینای باقی‌مانده و سایر ناخالصی‌های باقی‌مانده تمیز گردد. الکتروود اصلاح شدهی MWCNTs-PARS/GCE با به کارگیری روش گزارش شده توسط وانکینگ یو و همکارانش^۱ [۳۷] تهیه شد. به صورت خلاصه مخلوطی از ۰/۱۵ mg mL⁻¹ از MWCNTs و ۰/۵ mmol L⁻¹ از ARS در بافر فسفات (pH ۶/۰) تهیه گردید. به منظور تهیهی محلول همگنی از MWCNTs-ARS، مخلوط فوق به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد. محلول همگن حاصل به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. به منظور تهیهی الکتروود اصلاح شده با MWCNTs-ARS، الکتروود کربن شیشه در سل حاوی محلول فوق قرار گرفت و پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی از طریق تکنیک ولتامتری چرخه‌ای با

^۱ - Wanqing Yue et al.

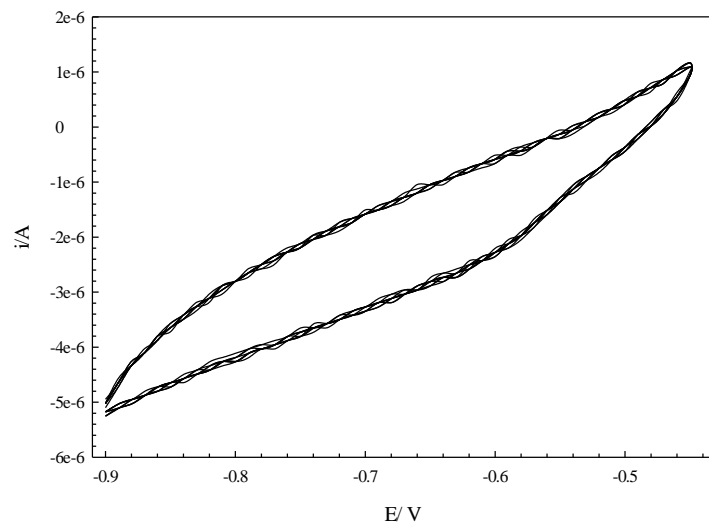
رویش پتانسیل طی ۲۵ چرخه متوالی در گستره‌ی ۱۴۰۰- تا ۱۶۰۰+ میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl (پتاسیم کلرید ۳/۰ مول بر لیتر) با سرعت رویش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه انجام شد. ولتاموگرام مربوط به الکتروپلیمریزاسیون در شکل (۲-۲۲) نشان داده شده است. پس از الکتروپلیمریزاسیون، الکتروود اصلاح شده با آب دو بار تقطیر شسته شد تا هر گونه ناخالصی از سطح آن پاک شود. سپس به منظور اطمینان از عدم حضور منومر یا دیمرها‌ی باقی‌مانده و پلیمریزه نشده در سطح الکتروود کربن شیشه، الکتروود اصلاح شده‌ی MWCNTs-PARS/GCE در محلول بافر فسفاتی pH=۶/۰ قرار داده شد و رویش پتانسیل در محدوده‌ی تشکیل پلیمر به تعداد ۱۵ چرخه متوالی انجام شد. سپس به منظور افزایش پایداری و تکرارپذیری الکتروود، الکتروود اصلاح شده به تعداد ۹ چرخه متوالی دیگر در محلول بافر استاتی pH=۴/۵ قرار داده شد و رویش پتانسیل در محدوده‌ی اندازه‌گیری DPASV (۹۰۰- تا ۴۵۰- میلی ولت) صورت گرفت (شکل (۲-۲۳)).

الکتروود کربن شیشه‌ی اصلاح شده با پلیمر ARS (PARS/GCE) نیز همانند روش ذکر شده در بالا تهیه گردید با این تفاوت که در محلول پلیمریزاسیون فقط حاوی منومر ARS بود و MWCNTs اضافه نگردید.

همان‌طور که در شکل (۲-۲۲) دیده می‌شود یک جفت دماغه‌ی اکسایش-کاهش در $E_{pa} = -0/50 \text{ V}$ و $E_{pc} = -0/56 \text{ V}$ به همراه یک دماغه اکسایش در پتانسیل $0/47 \text{ V}$ در چرخه اول دیده می‌شود. دماغه ردوکس اول مربوط به واکنش اکسایش-کاهش آنتراکینون است در حالی که پیک اکسایش در پتانسیل‌های مثبت‌تر ($E_{pa} = 0/47 \text{ V}$) می‌تواند مربوط به بخش کتکولی باشد [۱۰۷]. در چرخه‌های بعدی یک دماغه اکسایشی در $0/05 \text{ V}$ - و دو دماغه کاهش‌ی در پتانسیل‌های $0/02 \text{ V}$ - و $0/20 \text{ V}$ - مشاهده می‌شود که به تدریج با افزایش چرخه‌های الکتروپلیمریزاسیون افزایش می‌یابند. دلیل این امر می‌تواند محصول واکنش شیمیایی مربوط به گونه‌های فعال اورتوکینونی باشند دلیل این امر می‌تواند تشکیل فیلم پلیمری در سطح الکتروود باشد [۱۰۸].



شکل (۲-۲۲) - الکتروپلیمریزاسیون MWCNTs-ARS روی سطح GCE در بافر فسفات (pH ۶/۰) حاوی MWCNTs از 0.15 mg mL^{-1} و ARS از 0.50 mmol L^{-1} با سرعت 100 mV s^{-1} طی ۲۵ چرخه متوالی.



شکل (۲-۲۳) - نه چرخه متوالی در بافر استات pH=۴/۵ در سطح الکتروود MWCNTs-ARS با سرعت 100 mV s^{-1} .

۲-۴-۳ - مشخصه‌یابی سطح الکتروود

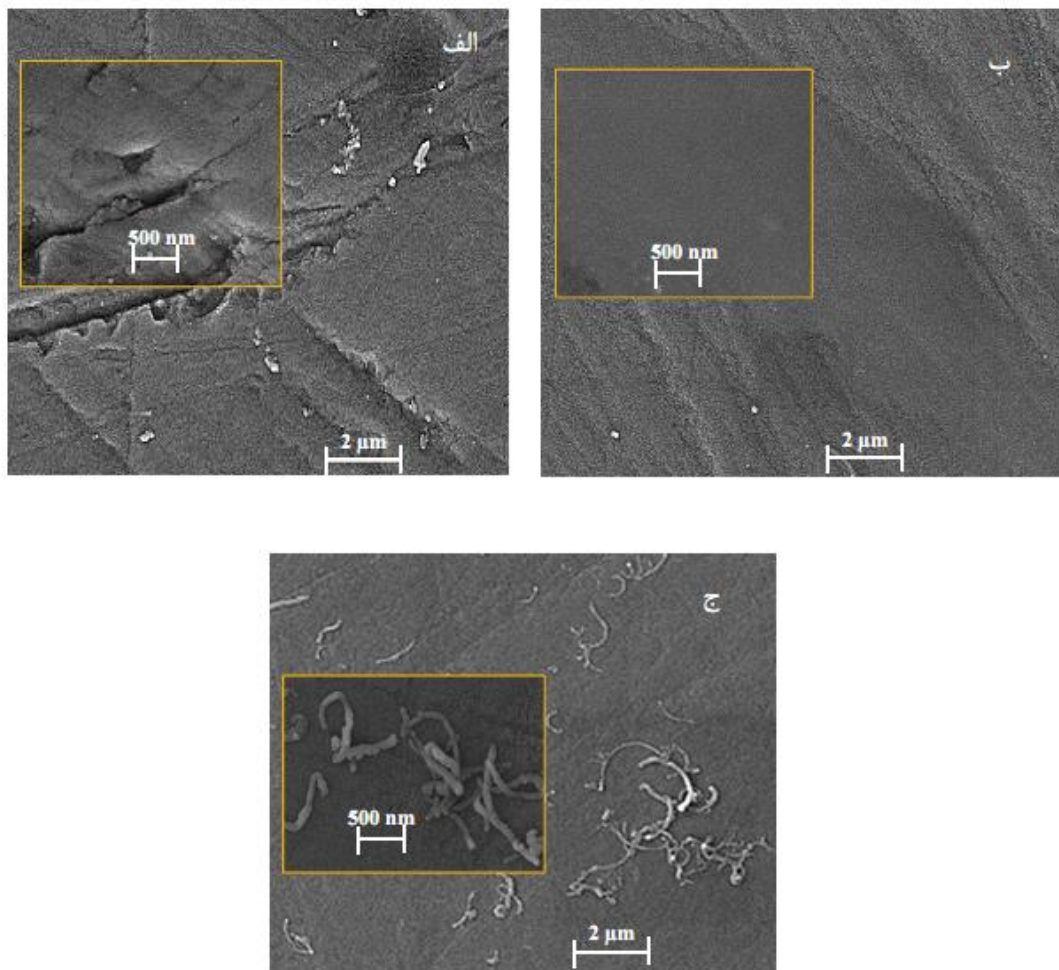
۲-۴-۳-۱ - بررسی مورفولوژی سطح الکتروود

به منظور بررسی تغییرات ایجاد شده در سطح به هنگام اصلاح الکتروود طی فرایند

الکتروپلیمریزاسیون از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۱) استفاده شد. شکل (۲-۲)

^۱ - Scanning electron microscopy

۲۴-الف) سطح GCE برهنه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۲-۲۴-ب) مشاهده می‌شود پس از پلیمریزاسیون سطح الکتروود کربن شیشه به صورت یکنواخت با پلیمر پوشانده و سطحی یکدست و هموار ایجاد می‌شود. شکل (۲-۲۴-ج) نیز مؤید رشد MWCNTs در سطح الکتروود به همراه پلیمر ARS می‌باشد.

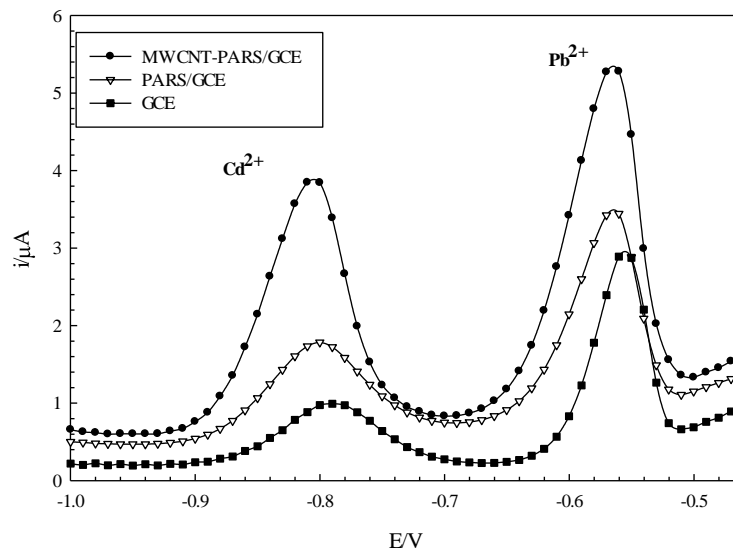


شکل (۲-۲۴) - تصاویر SEM (الف) GCE برهنه (ب) PARS/GCE و (ج) MWCNTs-PARS/GCE

۲-۳-۴-۲- بررسی پاسخ الکتروشیمیایی الکتروودهای اصلاح شده و اصلاح نشده

تکنیک DPASV به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروودهای اصلاح شدهی مختلف به کار برده شد. بدین منظور الکتروودهای اصلاح شده را در محلول بافر استاتی با $\text{pH}=4/5$ حاوی یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) به ترتیب با غلظت $8/0$ و $9/0$ میکروگرم بر لیتر، پتاسیم کلرید 0.2 mol L^{-1}

قرار داده سپس به کمک روش DPASV با اعمال پتانسیل پیش تغلیظ 1200 mV ، زمان تغلیظ 240 s ، ثانیه، سرعت روبش 40 mV s^{-1} و ارتفاع پالس 90 mV سیگنال‌های تجزیه‌ای اندازه‌گیری شد. نتایج در شکل (۲-۲۵) آورده شده است. مقایسه‌ی پاسخ الکترودهای اصلاح شده نشان می‌دهد که بیشترین سیگنال تجزیه‌ای مربوط به الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با MWCNTs-PARS می‌باشد؛ لذا با توجه با نتایج حاصل الکتروود MWCNTs-PARS/GCE برای مطالعات بعدی انتخاب شد. ARS به عنوان یک عامل کمپلکس دهنده با یون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} با افزایش سطح الکتروود باعث افزایش حساسیت می‌شود.



شکل (۲-۲۵) - ولتاموگرام پالس تفاضلی برای محلول حاوی یون‌های Cd^{2+} و Pb^{2+} به ترتیب با غلظت‌های 10^{-8} و 10^{-9} میکروگرم بر لیتر در سطح GCE, PARS/GCE, MWCNTs-PARS/GCE در محلول بافر استاتی $\text{pH}: 4/5$. شرایط: زمان پیش تغلیظ: 240 s ، پتانسیل پیش تغلیظ: 1200 mV ، ارتفاع پالس: 90 mV ، سرعت روبش: 40 mV s^{-1} ، پتانسیل کلرید: 0.2 mol L^{-1} .

۲-۴-۴- طراحی سیستم جریان و به کارگیری آن در بهینه‌سازی پارامترها و سایر بررسی‌ها

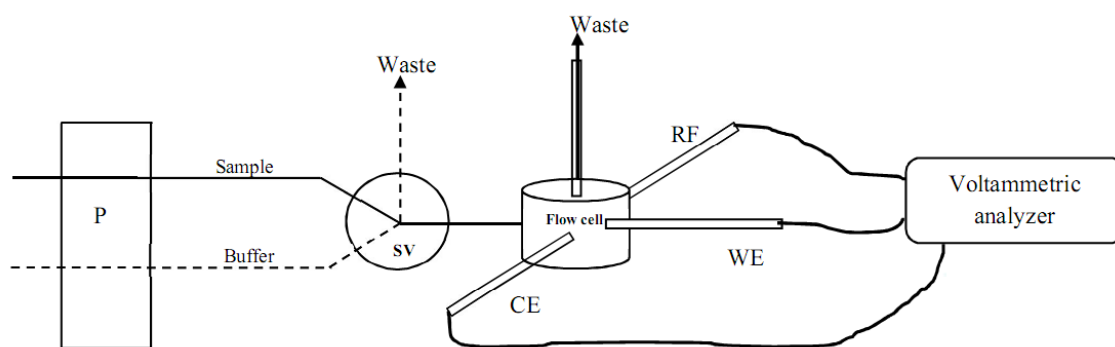
سیستم جریان نشان داده شده در شکل (۲-۲۶) جهت اندازه‌گیری بر خط الکتروشیمی یون‌های سرب و کادمیم به روش DPASV طراحی و به کار گرفته شد. سیستم جریان طراحی شده از دو کانال (کانال محلول نمونه و محلول بافر)، سل جریان سه الکتروودی، شیر انتخاب و دستگاه ولتامتری تشکیل

شده است. سل جریان الکترودی با حجم داخلی $120/0 \mu\text{L}$ شامل سه الکتروود کار^۱ (WE) (الکتروود اصلاح شده کربن شیشه به روش ذکر شده در بخش (۲-۴-۲)، الکتروود مقابل^۲ (CE) و الکتروود مرجع Ag/AgCl (پتانسیم کلرید $3/0$ مول بر لیتر))^۳ (RF)، ساخته شده در آزمایشگاه، می‌باشد. شیر انتخابی تعبیه شده به منظور عبور و هدایت جریان محلول مورد نظر (محلول نمونه یا محلول بافر) به سل جریان است که با چرخاندن آن فقط یکی از دو محلول به سمت سل جریان هدایت می‌شود. الکتروود کربن شیشه به روش توضیح داده شده در بخش (۲-۴-۲) اصلاح و در سل جریان الکتروشیمیایی تعبیه شد. اندازه‌گیری شامل سه مرحله کلی پیش تغلیظ، برهنه سازی و تمیز کردن بود. در مرحله پیش تغلیظ حجم مشخصی از محلول حاوی Cd^{2+} و Pb^{2+} (محلول نمونه یا استاندارد) بافری شده در pH معین با سرعت جریان تنظیم شده و مدت زمان مشخصی به سمت سل جریان هدایت شد. هم‌زمان با آن پتانسیل پیش تغلیظ (نسبت به Ag/AgCl) به الکتروود کار اصلاح شده اعمال شد و پس از اتمام زمان پیش تغلیظ پمپ خاموش شد. ۱۵ ثانیه پس از خاموش شدن پمپ (زمان استراحت)، روبش به سمت پتانسیل‌های مثبت در ارتفاع و زمان پالس مشخص و سرعت روبش معین در دامنه -900 تا -450 میلی ولت انجام شد و ولتاموگرام ثبت گردید. در مرحله بعد به منظور حذف یون‌های باقی‌مانده در سطح الکتروود و سایر ناخالصی‌ها، شیر انتخاب چرخانده شد و جریانی از محلول بافر با pH و سرعت جریان مشخص به مدت 90 s به سمت سل جریان هدایت شد و هم‌زمان با آن پتانسیل -350 mV به الکتروود کار اعمال شد. برای محلول شاهد نیز همانند روش فوق عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد یون‌های Cd^{2+} و Pb^{2+} اضافه نگردید. هر آزمایش سه مرتبه تکرار شد. در پتانسیل‌های -780 و -550 میلی ولت (نسبت به Ag/AgCl) به ترتیب میانگین یون‌های Cd^{2+} و Pb^{2+} برای محلول شاهد و نمونه ثبت و اختلاف آن‌ها در هر پتانسیل به عنوان سیگنال تجزیه‌ای برای یون مورد نظر، در نظر گرفته شد.

¹ - Working electrode

² - Counter electrode

³ - Reference electrode



شکل (۲-۲۶) - سیستم جریان طراحی شده برای اندازه‌گیری بر خط Cd^{2+} و Pb^{2+} . CE: الکتروود مقابل، WE: الکتروود کار، RF: الکتروود رفرنس، SV^1 : شیر انتخاب، P: پمپ پرستالتیک.

۲-۴-۵- بهینه‌سازی شرایط آزمایش

به منظور دسترسی به بهترین حساسیت و تکرارپذیری جهت اندازه‌گیری هم‌زمان Cd^{2+} و Pb^{2+} اثر عوامل مختلف دستگاهی و غلظتی بررسی گردید. طی بهینه‌سازی از روش یک متغیر در یک زمان استفاده شد. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته شد و فقط پارامتری که بایستی بهینه شود تغییر داده می‌شود. برای بهینه‌سازی تمام متغیرها و سایر بررسی‌های دیگر از روش ذکر شده در بخش (۲-۴-۴) استفاده گردید. نقاط شروع در بررسی و بهینه‌سازی پارامترها شامل محلول پلیمریزاسیون حاوی $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ آلیزارین قرمز S و $0/15 \text{ mg mL}^{-1}$ از MWCNTs در بافر فسفات $(\text{pH } 6/0)$ ، 15 چرخه پلیمریزاسیون، ارتفاع پالس 50 mV ، سرعت روبش 20 mV s^{-1} ، زمان اعمال پالس 40 ms ، سرعت جریان $4/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، زمان پیش تغلیظ 400 s و پتانسیل پیش تغلیظ 1200 mV - بود.

۲-۴-۵-۱- بررسی اثر pH

به منظور بررسی اثر pH بر شدت جریان یون‌های آنالیت، محلول‌های بافر فسفات در محدوده $3/0$ - $8/0$ تهیه شد. سپس محلول‌هایی حاوی Cd^{2+} و Pb^{2+} به ترتیب با غلظت‌های $50/0$ و $30/0$ میکروگرم بر لیتر و بافر فسفات $(0/25 \text{ mol L}^{-1})$ در دامنه $\text{pH} = 3/0 - 8/0$ تهیه گردید. اصلاح الکتروود به روش توضیح داده شده در بخش (۲-۴-۲) انجام شد. مخلوط همگنی حاوی $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ آلیزارین

¹ - Selection valve

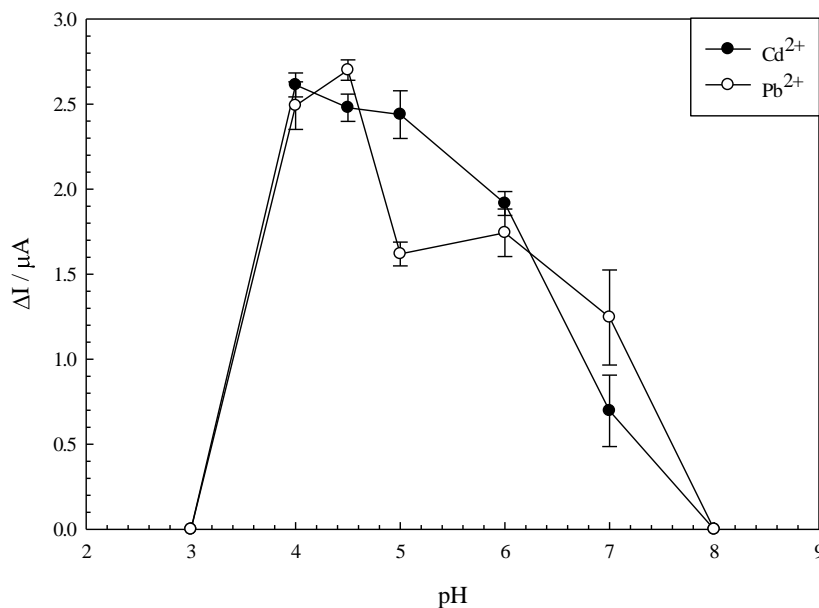
قرمز S و 0.15 mg mL^{-1} از MWCNTs در بافر فسفاتی (pH 6/0) تهیه و به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. الکترودها در سل قرار داده شدند و برای پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی ARS و تشکیل فیلم MWCNTs-PARS در سطح الکترودها کربن شیشه ۱۵ روبش متوالی در گستره پتانسیل ۱۴۰۰- تا ۱۶۰۰ میلی ولت نسبت به الکتروده مرجع Ag/AgCl (پتاسیم کلرید ۳/۰ مول بر لیتر) با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در محلول فوق انجام شد. پس از الکتروپلیمریزاسیون، الکتروده اصلاح شده با آب دو بار تقطیر شسته شد تا هر گونه ناخالصی از سطح آن پاک شود. سپس به منظور اطمینان از عدم حضور منومر یا دیمرها باقی مانده و پلیمریزه نشده در سطح الکتروده کربن شیشه، الکتروده اصلاح شدهی MWCNTs-PARS/GCE در محلول بافر فسفاتی pH=6/0 قرار داده شد و روبش پتانسیل در محدودهی تشکیل پلیمر به تعداد ۱۵ چرخه متوالی انجام شد. همچنین سپس به منظور افزایش پایداری و تکرارپذیری الکتروده، الکتروده اصلاح شده به تعداد ۹ چرخه متوالی دیگر در محلول بافر فسفات pH=4/5 قرار داده شد و روبش پتانسیل در محدودهی پلیمریزاسیون صورت گرفت. سپس الکتروده کربن شیشه اصلاح شده در سل جریان الکتروشیمیایی قرار داده شد و اندازه‌گیری هم‌زمان ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های Cd^{2+} و Pb^{2+} با تکنیک ولتامتری برهنه سازی به روش ذکر شده در بخش (۲-۴-۴) انجام شد. بدین صورت که در مرحله پیش تغلیظ، $30/0 \text{ mL}$ محلول نمونه با سرعت ۴/۵ میلی لیتر بر دقیقه به مدت ۴۰۰ ثانیه از سل جریان عبور داده و هم‌زمان با آن، پتانسیل معادل با ۱۲۰۰- میلی ولت به الکتروده کار اعمال شد. پس از ۱۵ ثانیه به عنوان زمان استراحت، در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت، با سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه و مدت زمان اعمال پالس ۴۰ میلی ثانیه در دامنه ۹۰۰- تا ۴۵۰- میلی ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش انجام شد و ولتاموگرام ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد با این تفاوت که به محلول، Cd^{2+} و Pb^{2+} اضافه نشد. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شد. در پتانسیل‌های ۷۸۰- و ۵۵۰- میلی ولت (نسبت به Ag/AgCl) به ترتیب میانگین سیگنال یون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} برای محلول شاهد و نمونه ثبت و اختلاف آن‌ها در هر پتانسیل به عنوان سیگنال تجزیه‌ای بر حسب تغییرات pH (در گستره ۳/۰ - ۸/۰) رسم گردید. نتایج حاصل از این بررسی

در جدول (۲-۵۰) و شکل (۲-۲۷) آورده شده است. نتایج نشان داد که سیگنال تجزیه‌ای با افزایش pH از ۳/۰ به ۴/۵ افزایش می‌یابد و سپس در pH‌های بالاتر از آن کاهش می‌یابد. با افزایش pH از ۳/۰ تا ۴/۵، انباشتگی بیشتری صورت گرفته و سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد. در حالی که در pH‌های بالاتر از ۴/۵، با توجه به تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسید سرب و کادمیم که مانع از انباشتگی بیشتر سرب و کادمیم در مرحله پیش تغلیظ می‌شوند، سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد [۱۰۹]؛ لذا با در نظر گرفتن حساسیت روش، محلول بافری با pH=۴/۵ برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۵۰) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH

pH	سیگنال تجزیه‌ای Cd^{2+} (μA) *	سیگنال تجزیه‌ای Pb^{2+} (μA) *
۳/۰	۰/۰	۰/۰
۴/۰	۲/۶	۲/۵
۴/۵	۲/۵	۲/۷
۵/۰	۲/۴	۱/۶
۶/۰	۱/۹	۱/۷
۷/۰	۰/۷	۱/۲
۸/۰	۰/۰	۰/۰

* میانگین سه اندازه‌گیری



شکل (۲-۲۷) - تأثیر pH بر روی جریان آندی برهنه‌سازی ۵۰٪ و ۳۰٪ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: زمان پیش تغلیظ: ۴۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ: ۱۲۰۰ mV، سرعت روبش: ۲۰ mV s⁻¹، ارتفاع پالس: ۵۰، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: ۴/۵ mL min⁻¹، غلظت ARS: ۱/۰ mmol L⁻¹، غلظت MWCNTs: ۰/۱۵ mg mL⁻¹، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۱۵.

۲-۴-۵-۲- بررسی نوع بافر و غلظت آن

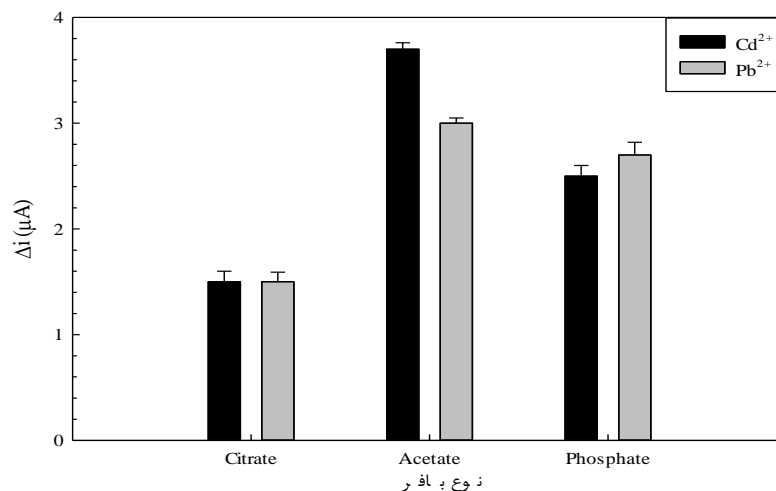
با توجه به اهمیت نقش الکترولیت حامل در واکنش‌های الکتروشیمیایی، علاوه بر فسفات ۰/۰۲۵ مول بر لیتر، الکترولیت‌های حامل مختلفی نظیر بافر استات و سیترات در pH=۴/۵ مورد بررسی قرار گرفتند. محلول نمونه با بافرهای مختلف تهیه شد. الکتروود اصلاح شده (بخش ۲-۴-۲) در سل جریان قرار داده گرفت. ۳۰٪ میلی لیتر از محلول نمونه حاوی ۵۰٪ و ۳۰٪ میکروگرم بر لیتر از Cd²⁺ و Pb²⁺ با سرعت ۴/۵ mL min⁻¹ به مدت ۴۰۰ ثانیه از سل جریان عبور داده شد و با اعمال پتانسیل ۱۲۰۰ mV - پیش تغلیظ صورت گرفت. ۱۵ ثانیه پس از خاموش شدن پمپ در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت، با سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه و مدت زمان اعمال پالس ۴۰ میلی ثانیه در دامنه ۹۰۰- تا ۴۵۰ میلی ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش انجام شد و ولتاموگرام ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد با این تفاوت که به محلول، Cd²⁺ و Pb²⁺ اضافه نشد. هر اندازه‌گیری

سه بار تکرار شد. در پتانسیل‌های -780 و -550 میلی‌ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) به ترتیب میانگین یون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} برای محلول شاهد و نمونه ثبت و اختلاف آن‌ها در هر پتانسیل به عنوان سیگنال تجزیه‌ای ثبت شد. نتایج به دست آمده در جدول (۲-۵۱) و شکل (۲-۲۸) نشان می‌دهد که بافر استات نسبت به بافر سیترات و فسفات دارای بیشترین سیگنال تجزیه‌ای برای هر دو یون آنالیت می‌باشد. کاهش سیگنال در بافر سیترات و فسفات می‌تواند ناشی از توانایی فسفات [۱۱۱، ۱۱۰] و سیترات [۱۱۳، ۱۱۲] در ماسک کردن سرب و کادمیم باشد؛ لذا بافر استاتی برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۵۱) - نتایج حاصل از بررسی اثر نوع بافر

نوع بافر	سیگنال تجزیه‌ای Cd^{2+} (μA) *	سیگنال تجزیه‌ای Pb^{2+} (μA) *
سیترات	۱/۵	۱/۵
استات	۳/۷	۳/۰
فسفات	۲/۵	۲/۷

* میانگین سه اندازه‌گیری



شکل (۲-۲۸) - تأثیر نوع بافر بر روی جریان آندی برهنه‌سازی $50/0$ و $30/0$ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: pH: ۴/۵، زمان پیش تغلیظ: ۴۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ: -1200 mV، سرعت روبش: 20 mV s⁻¹، ارتفاع پالس: ۵۰ mV، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: $4/5$ mL min⁻¹، غلظت ARS: $1/0$ mmol L⁻¹، غلظت MWCNTs: $0/15$ mg mL⁻¹، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۱۵.

اثر غلظت بافر بهینه (استات) در محدوده‌ی $0/124$ - $0/10$ مول بر لیتر در شرایط بهینه حاصل

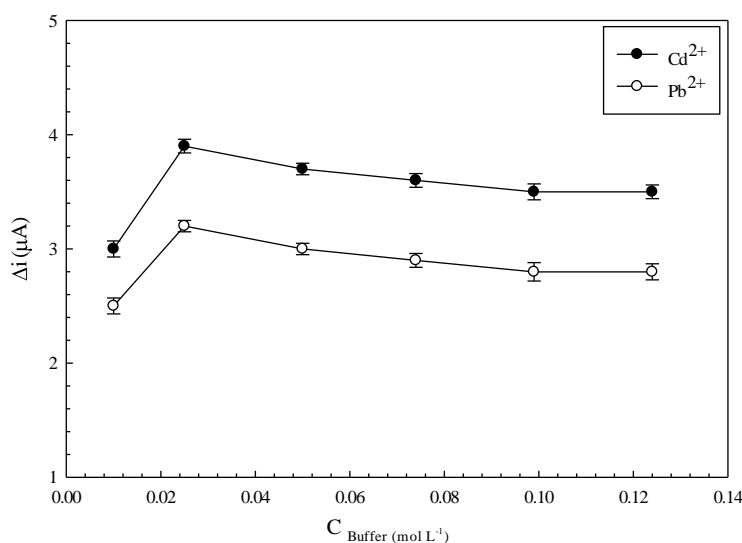
از قبل، مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده (جدول (۲-۵۲)) و مطابق شکل

(۲-۲۹) سیگنال تجزیه‌ای برای هر دو یون آنالیت با افزایش غلظت بافر تا غلظت ۰/۰۲۵ مول بر لیتر افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌شود. برای توجیه این مشاهده می‌توان گفت که احتمالاً با افزایش غلظت بافر هدایت محلول زیاد شده، مقاومت درونی آن کاهش یافته و در نتیجه جریان افزایش می‌یابد؛ لذا در ادامه کار از بافر استاتی با غلظت ۰/۰۲۵ مول بر لیتر به عنوان غلظت بهینه بافر استفاده شد.

جدول (۲-۵۲) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت بافر

غلظت بافر (mol L^{-1})	سیگنال تجزیه‌ای Cd^{2+} (μA) *	سیگنال تجزیه‌ای Pb^{2+} (μA) *
۰/۰۱۰	۳/۰	۲/۵
۰/۰۲۵	۳/۹	۳/۲
۰/۰۵۰	۳/۷	۳/۰
۰/۰۷۴	۳/۶	۲/۹
۰/۰۹۹	۳/۵	۲/۸
۰/۱۲۴	۳/۵	۲/۸

* میانگین سه اندازه‌گیری



شکل (۲-۲۹) - تأثیر غلظت بافر بر روی جریان آندی برهنه‌سازی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی pH: ۴/۵، زمان پیش تغلیظ: ۴۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ: ۱۲۰۰ mV-، سرعت روبش: 20 mV s^{-1} ، ارتفاع پالس: ۵۰ mV، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: $4/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت ARS: 1 mmol L^{-1} ، غلظت MWCNTs: $0/15 \text{ mg mL}^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۱۵.

۳-۵-۴-۲ - بررسی اثر غلظت ARS

غلظت ARS یکی از عوامل مؤثر در تعیین ضخامت فیلم الکتروپلیمریزاسیون می‌باشد و به

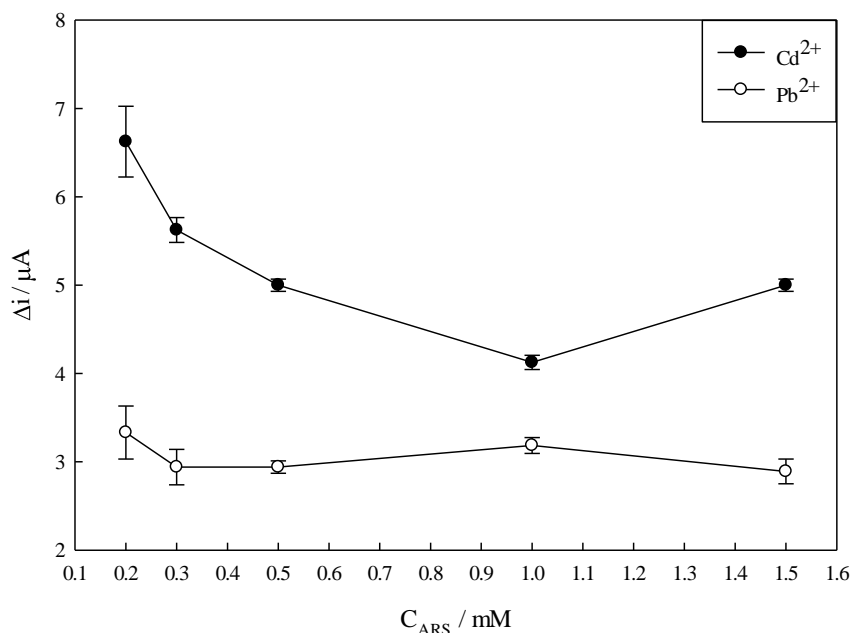
دنبال آن غلظت ARS یکی از عوامل مؤثر بر حساسیت سیگنال تجزیه‌ای است لذا بررسی آن دارای اهمیت می‌باشد. بدین منظور تأثیر مقادیر متفاوتی از ARS در گستره ۱/۵۰-۰/۲۰ میلی مول بر لیتر در حضور مقدار ثابتی از MWCNTs (0.15 mg mL^{-1}) در محلول بافر فسفاتی (pH ۶/۰) تهیه شد. پس از قرار دادن مخلوط پلیمریزاسیون در حمام التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه، مخلوط حاصل به سل الکتروشیمیایی منتقل شد و اصلاح الکتروود با روبش پتانسیل طی ۱۵ چرخه متوالی در محدوده‌ی ۱۴۰۰- تا ۱۶۰۰ میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع انجام شد. همانند قبل، پس از پایان پلیمریزاسیون، ۱۵ و ۹ روبش متوالی به ترتیب در بافر فسفاتی (pH ۶/۰) و بافر استاتی (pH ۴/۵) در محدوده‌ی تشکیل پلیمر بر روی الکتروود اصلاح شده انجام شد. پس از قرار دادن الکتروود اصلاح شده در سل جریان، روش پیشنهادی در بخش (۲-۴-۴) جهت اندازه‌گیری هم‌زمان ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های Cd^{2+} و Pb^{2+} با تکنیک ولتامتری برهنه سازی انجام شد. به صورت خلاصه، در مرحله پیش تغلیظ 3.0 mL محلول نمونه (۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های Cd^{2+} و Pb^{2+}) بافری شده در بافر استاتی (pH ۴/۵، 0.025 mol L^{-1}) با سرعت ۴/۵ میلی لیتر بر دقیقه به مدت ۴۰۰ ثانیه از سل جریان عبور داده شد. پس از زمان پیش تغلیظ (اعمال پتانسیل ۱۲۰۰- میلی ولت به مدت ۴۰۰ ثانیه به الکتروود کار) و به دنبال آن پس از ۱۵ ثانیه به عنوان زمان استراحت، در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت، مدت زمان اعمال پالس ۴۰ میلی ثانیه و با سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه، در دامنه ۹۰۰- تا ۴۵۰- میلی ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش انجام شد و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد با این تفاوت که به محلول، Cd^{2+} و Pb^{2+} اضافه نشد. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شد. در پتانسیل‌های ۷۸۰- و ۵۵۰- میلی ولت (نسبت به Ag/AgCl) به ترتیب میانگین یون‌های Cd^{2+} و Pb^{2+} برای محلول شاهد و نمونه ثبت و اختلاف آن‌ها در هر پتانسیل به عنوان سیگنال تجزیه‌ای ثبت شد. بر اساس نتایج حاصل (جدول (۲-۵۳)) و شکل (۲-۳۰) همراه با افزایش غلظت ARS از ۰/۲ تا ۰/۵ میلی مول بر لیتر سیگنال تجزیه‌ای برای هر دو یون Cd^{2+} و Pb^{2+} کاهش و پس از آن در غلظت‌های بالاتر ثابت می‌ماند. دلیل این امر را می‌توان این‌گونه توضیح داد که با افزایش غلظت

منومر، ضخامت لایه‌ی پلیمری در سطح الکتروود افزایش می‌یابد و این امر می‌تواند منجر به عایق شدن سطح الکتروود و در نهایت کاهش سیگنال تجزیه‌ای شود. با توجه به نتایج حاصل اگرچه در غلظت‌های کمتر از ۰/۵ میلی مول بر لیتر سیگنال تجزیه‌ای بالاتر است ولی پایداری و تکرارپذیری الکتروود اصلاح شده با ۰/۵ میلی مول بر لیتر از غلظت ARS بیشتر بوده، لذا این غلظت از ARS به عنوان غلظت بهینه برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۵۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت ARS

سیگنال تجزیه‌ای Pb^{2+} (μA) *	سیگنال تجزیه‌ای Cd^{2+} (μA) *	غلظت ARS ($mmol L^{-1}$)
۳/۳	۶/۶	۰/۲
۲/۹	۵/۶	۰/۳
۲/۹	۵/۰	۰/۵
۳/۲	۴/۱	۱/۰
۲/۹	۵/۰	۱/۵

* میانگین سه اندازه‌گیری



شکل (۲-۳) - تأثیر غلظت ARS بر روی جریان آندی برهنه‌سازی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی ۴/۵ pH، زمان پیش تغلیظ: ۴۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ: -۱۲۰۰ mV، سرعت روبش: ۲۰ mV s⁻¹، ارتفاع پالس: ۵۰ mV، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: ۴/۵ mL min⁻¹، غلظت MWCNTs: ۰/۱۵ mg mL⁻¹، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۱۵.

۲-۴-۵-۴- بررسی اثر غلظت MWCNTs

غلظت MWCNTs یکی دیگر از عوامل مؤثر بر سیگنال تجزیه‌ای و حساسیت روش می‌باشد؛

لذا به منظور تعیین مقدار بهینه‌ی MWCNTs، الکترودهای اصلاح شده به صورت زیر تهیه شدند:

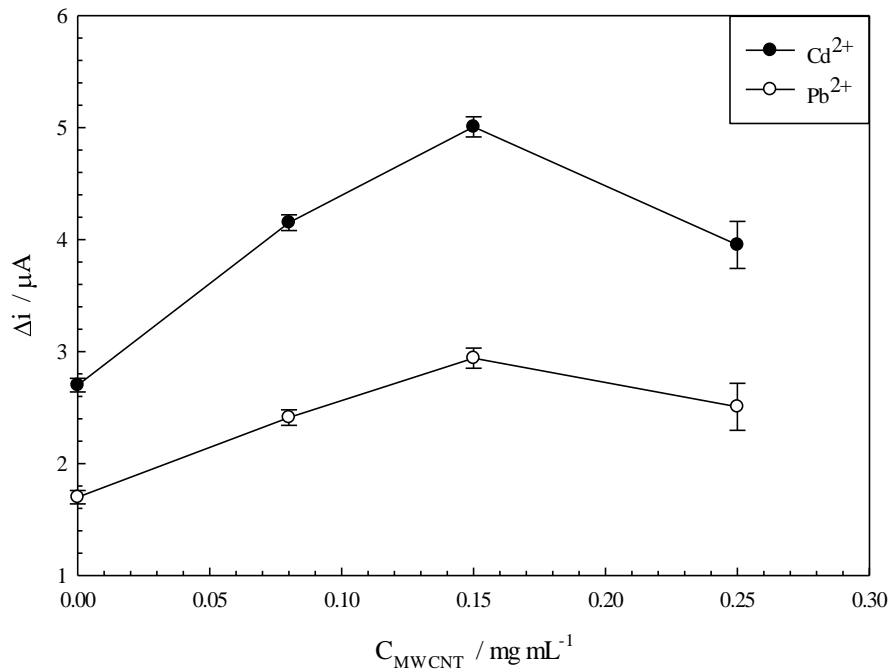
مخلوط‌های پلیمریزاسیون همگنی با مقادیر مختلفی از MWCNTs در گستره ۰/۳۵-۰/۰۸ میلی گرم بر لیتر و مقدار ثابتی از ARS (۰/۵ mmol L⁻¹) در بافر فسفاتی pH=۶/۰ تهیه شدند. اصلاح الکترودهای همانند روش ذکر شده در بخش (۲-۴-۲) و تحت شرایط بهینه بدست آمده در مراحل قبل در حضور محلول‌های فوق با تعداد چرخه روبش ثابت (۱۵ چرخه) انجام شد. الکترودهای اصلاح شده با به کارگیری روش DPASV در بخش (۲-۴-۴) جهت اندازه‌گیری هم‌زمان محلولی حاوی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های Cd²⁺ و Pb²⁺ بافری شده در بافر استاتی (۴/۵ pH، ۰/۰۲۵ mol L⁻¹) به کار گرفته شد. در مرحله پیش تغلیظ ۳۰/۰ mL محلول نمونه با سرعت ۴/۵ میلی لیتر بر دقیقه به مدت ۴۰۰

ثانیه از سل جریان عبور داده و همزمان با آن، پتانسیل معادل با ۱۲۰۰- میلی ولت به الکتروود کار اعمال شد. پس از ۱۵ ثانیه به عنوان زمان استراحت، در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت، مدت زمان اعمال پالس ۴۰ میلی ثانیه و با سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه، در دامنه ۹۰۰- تا ۴۵۰- میلی ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش انجام شد و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد با این تفاوت که به محلول، Cd^{2+} و Pb^{2+} اضافه نشد. پس از سه مرتبه تکرار اختلاف سیگنال‌های آنالیت و شاهد در پتانسیل‌های ۷۸۰- و ۵۵۰- به عنوان سیگنال تجزیه‌ای ثبت گردید. نتایج در جدول (۲-۵۴) آورده شده است. همان‌طور که در شکل (۲-۳۱) مشاهده می‌شود با افزایش مقدار MWCNTs تا ۰/۱۵ میلی گرم بر میلی لیتر حساسیت افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. گزارش‌های پیشین [۱۱۴] نشان‌دهنده‌ی افزایش جریان زمینه همزمان با افزایش میزان MWCNTs می‌باشد. در مطالعه حاضر، علت کاهش سیگنال تجزیه‌ای در غلظت‌های بالا از MWCNTs (با توجه به ثابت ماندن سیگنال شاهد)، احتمالاً ناشی از کاهش مقدار ARS پلیمره در سطح الکتروود همراه با افزایش غلظت MWCNTs باشد. از این رو مقدار ۰/۱۵ میلی گرم بر میلی لیتر از MWCNTs برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۵۴) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت MWCNTs

غلظت MWCNTs (mg mL^{-1})	سیگنال تجزیه‌ای Cd^{2+} (μA) *	سیگنال شاهد Cd^{2+}	سیگنال تجزیه‌ای Pb^{2+} (μA) *	سیگنال شاهد Pb^{2+}
۰/۰	۲/۷	۱/۳	۱/۷	۱/۳
۰/۰۸	۴/۲	۱/۵	۲/۴	۱/۳
۰/۱۵	۵/۰	۱/۰	۲/۹	۰/۷
۰/۲۵	۴/۰	۱/۲	۲/۵	۱/۰
۰/۳۵	۲/۱	۱/۳	۱/۳	۱/۱

* میانگین سه اندازه‌گیری



شکل (۲-۳۱) - تأثیر غلظت MWCNTs در محلول پلیمریزاسیون بر روی جریان آندی برهنه‌سازی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی pH: ۴/۵، زمان پیش تغلیظ: ۴۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ: ۱۲۰۰ mV، سرعت روبش: ۲۰ mV s⁻¹، ارتفاع پالس: ۵۰ mV، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: ۴/۵ mL min⁻¹، غلظت ARS: ۰/۵ mmol L⁻¹، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۱۵.

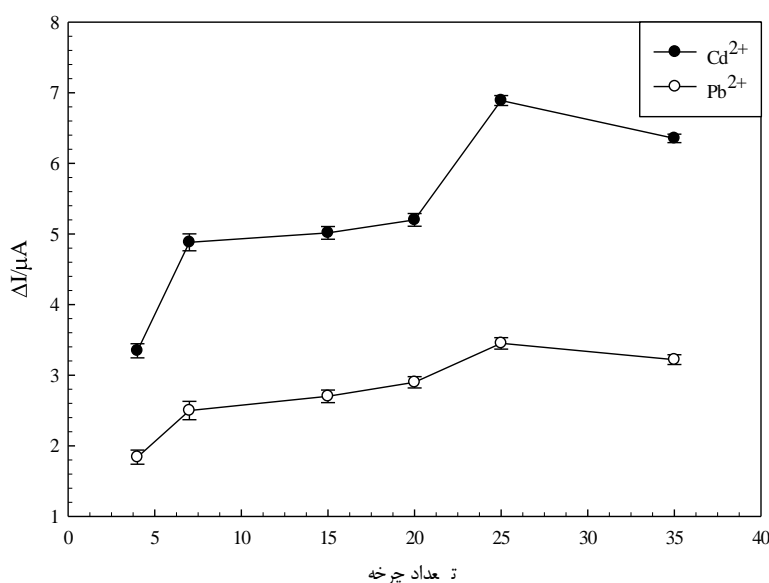
۲-۴-۵- بررسی تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر

تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر یکی دیگر از عوامل مؤثر بر ضخامت فیلم پلیمری و حساسیت الکتروود اصلاح شده می‌باشد [۱۱۵]. با توجه به اهمیت این پارامتر و به منظور بررسی اثر آن بر شدت جریان پیک آندی Cd^{2+} و Pb^{2+} ، پس از تعیین مقدار بهینه MWCNTs و ARS پلیمریزاسیون الکتروود اصلاح شده با تعداد چرخه‌های روبش متوالی پتانسیل در گستره ۴ تا ۳۵ چرخه و با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه صورت گرفت. داده‌های حاصل در جدول (۲-۵۵) و شکل (۲-۳۲) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد با افزایش تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر تا ۲۵ چرخه سیگنال تجزیه‌ای افزایش و پس از آن کاهش می‌یابد. علت کاهش سیگنال می‌تواند مربوط به افزایش ضخامت بیش از حد فیلم پلیمری باشد که باعث عایق شدن سطح الکتروود می‌شود؛ لذا با توجه به نتایج حاصل، تعداد ۲۵ چرخه روبش پتانسیل به دلیل حساسیت بالاتر برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۵۵) - نتایج حاصل از بررسی اثر تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر

تعداد چرخه	سیگنال تجزیه‌ای Cd^{2+} (μA) *	سیگنال تجزیه‌ای Pb^{2+} (μA) *
۴	۳/۳	۱/۸
۷	۴/۹	۲/۵
۱۵	۵/۰	۲/۷
۲۰	۲۵	۲/۹
۲۵	۶/۹	۳/۵
۳۵	۶/۴	۳/۲

* میانگین سه اندازه‌گیری



شکل (۲-۳۲) - تأثیر تعداد چرخه‌های تشکیل پلیمر بر روی جریان آندی برهنه‌سازی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی ۴/۵ pH، زمان پیش تغلیظ: ۴۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ: mV ۱۲۰۰-، سرعت روبش: 20 mV s^{-1} ، ارتفاع پالس: ۵۰ mV، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: $4/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت ARS: $0/5 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: $0/15 \text{ mg mL}^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۲۵.

۲-۴-۵-۶- تأثیر سرعت جریان (حجم ثابت نمونه)

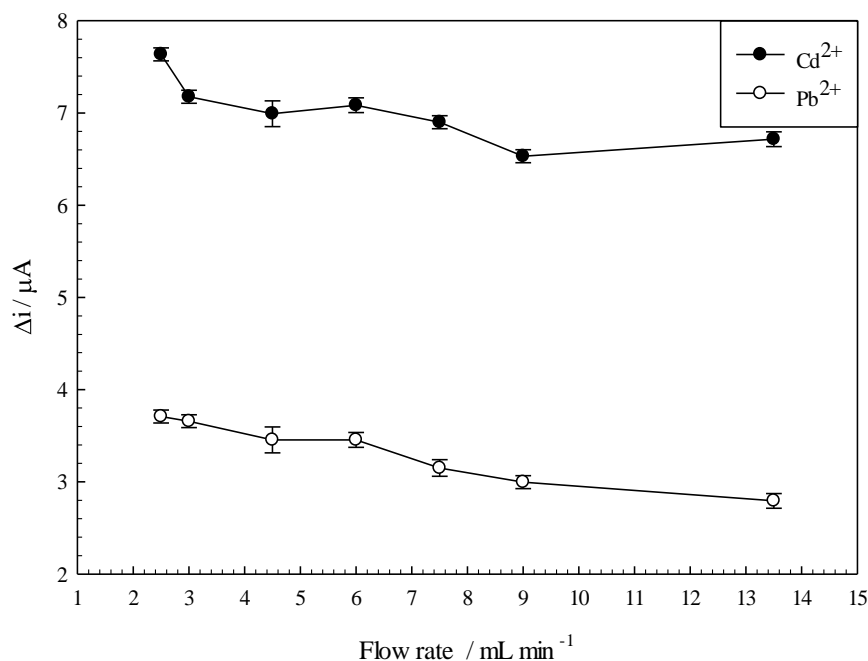
تحت شرایط بهینه‌ی حاصل از مراحل قبل، تأثیر سرعت جریان بر روی پاسخ‌های DPASV یون‌های Cd^{2+} و Pb^{2+} به وسیله‌ی تغییر دادن سرعت جریان در رنج ۲/۵-۱۳/۵ میلی لیتر بر دقیقه (زمان‌های پیش تغلیظ متفاوت و حجم عبوری ثابت ۳۰/۰ میلی‌لیتر) مورد ارزیابی قرار گرفت. الکتروود اصلاح شده MWCNTs-PARS/GCE در شرایط بهینه ($0/15 \text{ mg mL}^{-1}$ از MWCNTs و $0/5 \text{ mmol L}^{-1}$ از ARS در بافر فسفات (pH ۶/۰) و ۲۵ چرخه پلیمریزاسیون) آماده شد. سپس

۳۰/۰ mL محلول نمونه (۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های Cd^{2+} و Pb^{2+}) بافری شده در بافر استاتی (۴/۵ pH، 0.025 mol L^{-1}) با سرعت جریان مشخص ($2/5-13/5 \text{ mL min}^{-1}$) طی یک زمان معین (۷۸۰-۱۳۵ s) از سل جریان عبور داده و هم‌زمان با آن، پتانسیل معادل با ۱۲۰۰ میلی ولت به الکتروود کار اعمال شد. پس از ۱۵ ثانیه به عنوان زمان استراحت، در ارتفاع پالس ۵۰ میلی ولت، مدت زمان اعمال پالس ۴۰ میلی ثانیه و با سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه، در دامنه ۹۰۰ تا ۴۵۰- میلی ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش انجام شد و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد با این تفاوت که به محلول، Cd^{2+} و Pb^{2+} اضافه نشد. پس از سه مرتبه تکرار اختلاف سیگنال‌های آنالیت و شاهد در پتانسیل‌های ۷۸۰- و ۵۵۰- به عنوان سیگنال تجزیه‌ای ثبت گردید. همان‌طور که در شکل (۲-۳۳) و جدول (۲-۵۶) دیده می‌شود سیگنال‌های تجزیه‌ای برای هر دو یون Cd^{2+} و Pb^{2+} در سرعت جریان‌های بالا کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش سرعت جریان عبوری نمونه، فرصت انتقال جرم کاهش و غلظت یون‌های آنالیت در سطح الکتروود کم می‌شود لذا میزان انباشتگی یون‌های Cd^{2+} و Pb^{2+} در سطح الکتروود کم و به دنبال آن میزان سیگنال تجزیه‌ای نیز کم می‌شود. هم‌چنین اگرچه در سرعت جریان‌های پایین میزان سیگنال تجزیه‌ای بالا است ولی از طرف دیگر زمان پیش تغلیظ (t_{acc}) در سرعت جریان‌های کم بالا بوده که باعث افزایش زمان اندازه‌گیری و میزان مزاحمت‌های احتمالی یون‌هایی غیر از یون آنالیت، می‌شود. با توجه با توضیحات فوق و نتایج حاصل (جدول (۲-۵۶))، سرعت جریان عبوری ۷/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه با زمان پیش تغلیظ ۲۴۰ ثانیه و حجم عبوری ۳۰/۰ میلی لیتر، برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۵۶) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت جریان عبوری

سیگنال تجزیه‌ای Pb^{2+} (μA) [*]	سیگنال تجزیه‌ای Cd^{2+} (μA) [*]	t_{acc} (s)	$V(\text{mL min}^{-1})$
۳/۷	۷/۶	۷۸۰	۲/۵
۳/۷	۷/۲	۵۵۵	۳/۰
۳/۵	۷/۰	۴۰۰	۴/۵
۳/۵	۷/۱	۳۱۵	۶/۰
۳/۱	۶/۹	۲۴۰	۷/۵
۳/۰	۶/۵	۱۹۵	۹/۰
۲/۸	۶/۷	۱۳۵	۱۳/۵

* میانگین سه اندازه‌گیری.



شکل (۲-۳۳) - تأثیر سرعت جریان عبوری بر روی جریان آندی برهنه‌سازی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی ۴/۵ pH، زمان پیش تغلیظ: ۴۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ: -۱۲۰۰ mV، سرعت روبش: ۲۰ mV s⁻¹، ارتفاع پالس: ۵۰ mV، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، غلظت ARS: ۰/۵ mmol L⁻¹، غلظت MWCNTs: ۰/۱۵ mg mL⁻¹، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۲۵.

۲-۴-۵-۷- تأثیر زمان پیش تغلیظ (سرعت جریان ثابت)

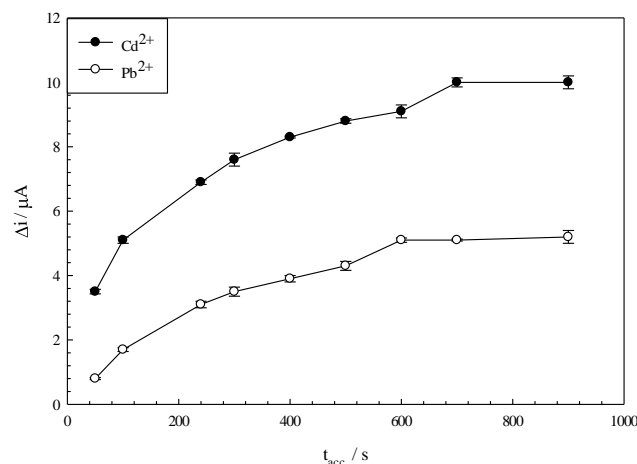
یکی از عوامل مؤثر در میزان انباشت و افزایش سیگنال تجزیه‌ای، زمان پیش تغلیظ است. بدین منظور زمان‌های پیش تغلیظ متفاوت با عبور حجم‌های مختلف نمونه و ثابت نگه‌داشتن سرعت جریان عبوری (۷/۵ mL min⁻¹) تنظیم شد. سپس در شرایط بهینه به دست آمده از مراحل قبل، همانند روش ذکر شده در بخش (۲-۴-۴) عمل شد. پیش تغلیظ حجم مشخصی از نمونه (۱۱۲/۵-۶/۳ mL) در پتانسیل پیش تغلیظ -۱۲۰۰ mV و زمان‌های پیش تغلیظ ۵۰ تا ۹۰۰ ثانیه بر روی الکتروود اصلاح شده‌ی MWCNTs-PARS/GCE با سرعت ۷/۵ mL min⁻¹ انجام شد. پس از زمان استراحت (۱۵ ثانیه)، در ارتفاع پالس ۵۰ mV s⁻¹، مدت زمان اعمال پالس ۴۰ میلی ثانیه و سرعت روبش ۲۰ mV s⁻¹ در دامنه ۹۰۰- تا -۴۵۰ میلی ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش شد و شدت جریان ثبت گردید.

برای محلول شاهد نیز همانند بالا عمل شد با این تفاوت که به آن Pb^{2+} و Cd^{2+} اضافه نشد. پس از ثبت اختلاف شدت جریان‌های محلول شاهد و نمونه به عنوان سیگنال تجزیه‌ای ثبت گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۵۷) و شکل (۲-۳۴) آورده شده است. نتایج نشان داد تا زمان ۳۰۰ ثانیه شدت جریان افزایش یافته و پس از آن شیب افزایش کم می‌شود. دلیل این امر افزایش فرصت انباشت یون‌های فلزی آنالیت بر روی سطح الکتروود در زمان‌های پیش تغلیظ بالا و به دنبال آن افزایش شدت جریان می‌باشد. در زمان‌های بالای پیش تغلیظ و هم‌زمان با آن افزایش حجم مصرفی نمونه، به علت رسیدن به سطح اشباع یا دست‌یابی به تعادل بین یون‌های فلزی و یون‌های آزاد در محلول، شدت جریان تقریباً ثابت می‌شود؛ لذا به منظور دست‌یابی به حساسیت مطلوب و از طرفی کاهش زمان اندازه‌گیری و حجم مصرفی نمونه، زمان ۲۴۰ ثانیه با حجم عبوری ۳۰/۰ میلی لیتر به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۵۷) - نتایج حاصل از بررسی زمان پیش تغلیظ

سیگنال تجزیه‌ای Pb^{2+} (μA) *	سیگنال تجزیه‌ای Cd^{2+} (μA) *	v (mL)	t _{acc} (s)
۰/۸	۳/۵	۶/۳	۵۰
۱/۷	۵/۱	۱۲/۵	۱۰۰
۳/۱	۶/۹	۳۰/۰	۲۴۰
۳/۵	۷/۶	۳۷/۵	۳۰۰
۳/۹	۸/۳	۴۹/۵	۴۰۰
۴/۳	۸/۸	۶۲/۵	۵۰۰
۵/۱	۹/۱	۷۵/۰	۶۰۰
۵/۱	۱۰/۰	۸۷/۵	۷۰۰
۵/۲	۱۰/۰	۱۱۲/۵	۹۰۰

* میانگین سه اندازه‌گیری.



شکل (۳۴-۲) - تأثیر زمان پیش تغلیظ بر روی جریان آندی برهنه‌سازی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی pH: ۴/۵، پتانسیل پیش تغلیظ: -1200 mV، سرعت روبش: 20 mV s⁻¹، ارتفاع پالس: 50 mV، زمان اعمال پالس: 40 ms، سرعت جریان: $7/5$ mL min⁻¹، غلظت ARS: $0/5$ mmol L⁻¹، غلظت MWCNTs: $0/15$ mg mL⁻¹، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۲۵.

۲-۴-۵-۸- تأثیر پتانسیل پیش تغلیظ

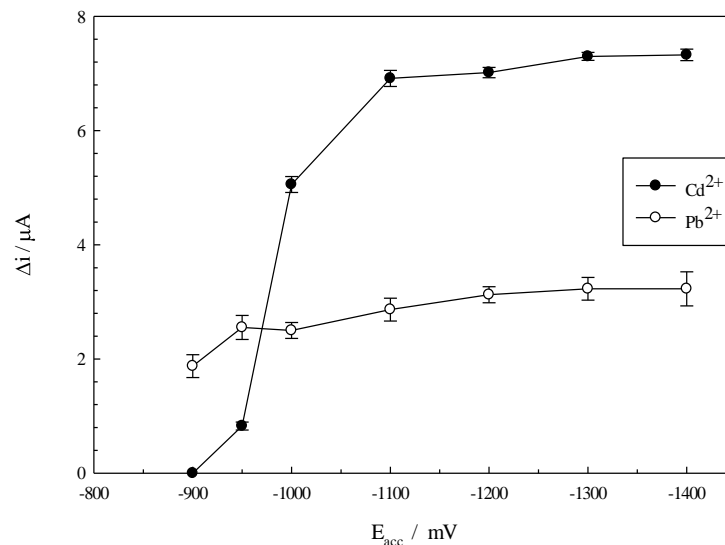
در تکنیک DPASV، پتانسیل تغلیظ یکی از عوامل مؤثر در میزان انباشت یون‌های آنالیت می‌باشد. ابتدا الکتروود کربن شیشه به روش ذکر شده در بخش (۲-۴-۲) تحت شرایط بهینه اصلاح شد. اثر پتانسیل پیش تغلیظ بر شدت جریان پیک آندی در گستره 900 تا 1600 میلی ولت مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود: $30/0$ میلی‌لیتر محلول حاوی $50/0$ و $30/0$ میکروگرم بر لیتر از یون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} بافری شده در بافر استاتی (pH ۴/۵، $0/025$ mol L⁻¹) با سرعت $7/5$ mL min⁻¹ به مدت 240 ثانیه از سل جریان عبور داده شده هم‌زمان با آن پتانسیل پیش تغلیظ بر روی الکتروود اصلاح شده‌ی MWCNTs-PARS/GCE اعمال شد. پس از زمان استراحت (۱۵ ثانیه)، در ارتفاع پالس 50 mV s⁻¹، زمان اعمال پالس 40 میلی ثانیه و با سرعت روبش 20 mV s⁻¹ در دامنه 900 تا 450 میلی ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش انجام شد و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز همانند بالا عمل شد با این تفاوت که به آن Pb^{2+} و Cd^{2+} اضافه نشد. طبق نتایج حاصل (جدول (۲-۵۸) و شکل (۲-۳۵)) سیگنال تجزیه‌ای از 900 تا 1200 میلی ولت افزایش می‌یابد. پس از آن ثابت است. علت افزایش حساسیت در پتانسیل‌های منفی‌تر، کاهش بیش‌تر یون‌های فلزی و

افزایش میزان انباشت آن‌ها در سطح الکتروود کار می‌باشد [۱۰۹]. با توجه به این‌که قله پیک آندی Cd^{2+} و Pb^{2+} به ترتیب در -780 و -550 میلی ولت است پتانسیل پیش تغلیظ اثر بیشتری بر روی حساسیت Cd^{2+} داشت. پتانسیل‌های با توجه به نتایج حاصل برای رسیدن به بالاترین حساسیت، پتانسیل پیش تغلیظ -1200 میلی ولت (نسبت به الکتروود مرجع $Ag/AgCl$) به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۵۸) - نتایج حاصل از بررسی اثر پتانسیل پیش تغلیظ

$E_{acc}(mV)$	سیگنال تجزیه‌ای Cd^{2+} (μA)	سیگنال تجزیه‌ای Pb^{2+} (μA)
-900	0/0	1/9
-950	0/8	2/6
-1000	5/1	2/5
-1100	6/9	2/9
-1200	7/0	3/1
-1300	7/3	3/2
-1400	7/3	3/2

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل (۲-۳۵) - تأثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی جریان آندی برهنه‌سازی $50/0$ و $30/0$ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی $pH: 4/5$ ، زمان پیش تغلیظ: $240 s$ ، سرعت روبش: $20 mV s^{-1}$ ، ارتفاع پالس: $50 mV$ ، زمان اعمال پالس: $40 ms$ ، سرعت جریان: $7/5 mL min^{-1}$ ، غلظت ARS: $0/5 mmol L^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: $0/15 mg mL^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: 25 .

۲-۴-۵-۹ - تأثیر ارتفاع پالس

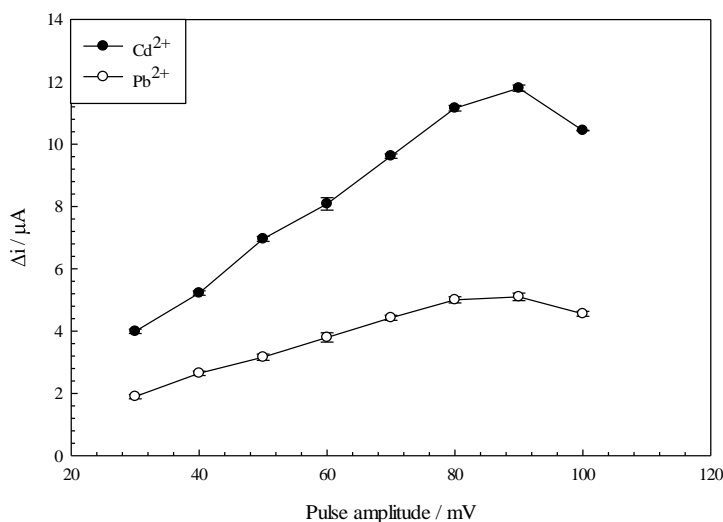
تأثیر ارتفاع پالس بر پاسخ‌های DPASV یون‌های آنالیت، در دامنه $100-30$ میلی ولت تحت

شرایط بهینه شامل سرعت روبش 20 mV s^{-1} ، سرعت جریان $7/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، زمان پیش تغلیظ 240 s ، پتانسیل پیش تغلیظ 1200 mV - و زمان اعمال پالس 40 ms مطابق روش ذکر شده در بخش (۲-۴-۴) مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در جدول (۲-۵۹) و شکل (۲-۳۶) مشاهده می شود با افزایش ارتفاع پالس تا 90 میلی ولت شدت جریان افزایش یافته و سپس کاهش می یابد؛ بنابراین ارتفاع پالس 90 میلی ولت جهت رسیدن به بیشترین حساسیت به عنوان شرایط بهینه برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۵۹) - نتایج حاصل از بررسی اثر ارتفاع پالس

ارتفاع پالس (mV)	سیگنال تجزیه ای Cd^{2+} (μA)	سیگنال تجزیه ای Pb^{2+} (μA)
30	4/0	1/9
40	5/2	2/6
50	7/0	3/2
60	8/1	3/8
70	9/6	4/4
80	11/2	5/0
90	11/8	5/1
100	10/4	4/6

* میانگین سه اندازه گیری



شکل (۲-۳۶) - تأثیر ارتفاع پالس بر روی جریان آندی برهنه سازی $50/0$ و $30/0$ میکروگرم بر لیتر از یون های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی $\text{pH}: 4/5$ ، زمان پیش تغلیظ: 240 s ، پتانسیل پیش تغلیظ: 1200 mV ، سرعت روبش: 20 mV s^{-1} ، زمان اعمال پالس: 40 ms ، سرعت جریان: $7/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت $\text{ARS}: 0/5 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت $\text{MWCNTs}: 0/15 \text{ mg mL}^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: 25 .

پس از به دست آوردن مقدار بهینه ارتفاع پالس، زمان پالس نیز در دامنه ۲۰-۶۰ میلی ثانیه مورد مطالعه قرار گرفت. طبق نتایج حاصل (نتایج آورده نشده است) زمان پالس ۴۰ ms به عنوان شرایط بهینه برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

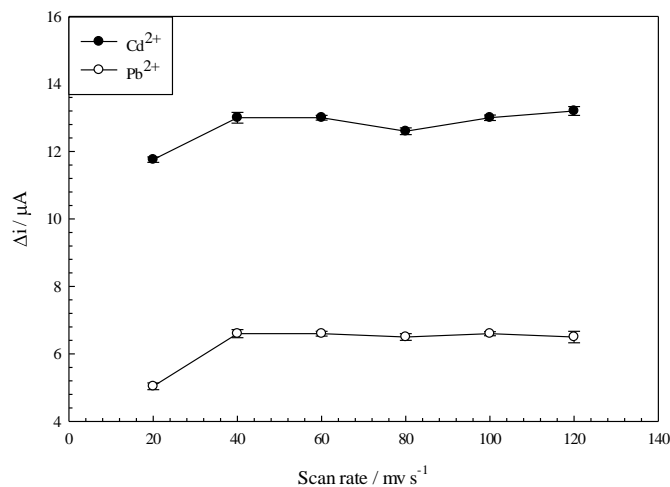
۲-۴-۵-۱۰- تأثیر سرعت روبش

جهت بررسی سرعت روبش در DPASV بر شدت جریان حاصل، سرعت روبش ۲۰ تا ۱۲۰ میلی ولت بر ثانیه مطابق روش ذکر شده در بخش (۲-۴-۴) تحت شرایط بهینه حاصل از مراحل قبل انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۶۰) و شکل (۲-۳۷) آورده شده است. نتایج نشان داد با افزایش سرعت روبش تا ۴۰ میلی ولت بر ثانیه شدت جریان افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌شود. با توجه به نتایج، سرعت روبش ۴۰ میلی ولت بر ثانیه به عنوان بهینه برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۶۰) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت روبش

سیگنال تجزیه‌ای Pb^{2+} (μA) *	سیگنال تجزیه‌ای Cd^{2+} (μA) *	سرعت روبش ($mV s^{-1}$)
۵/۰	۱۱/۸	۲۰
۶/۶	۱۳/۰	۴۰
۶/۶	۱۳/۰	۶۰
۶/۵	۱۲/۶	۸۰
۶/۶	۱۳/۰	۱۰۰
۶/۵	۱۳/۲	۱۲۰

* میانگین سه اندازه‌گیری



شکل (۲-۳۷) - تأثیر سرعت روبش پتانسیل، بر روی جریان آنودی برهنه‌سازی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی ۴/۵ pH، زمان پیش تغلیظ: ۲۴۰ s، ارتفاع پالس: ۹۰ mV، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: ۷/۵ mL min⁻¹، غلظت ARS: ۰/۵ mmol L⁻¹، غلظت MWCNTs: ۰/۱۵ mg mL⁻¹، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۲۵.

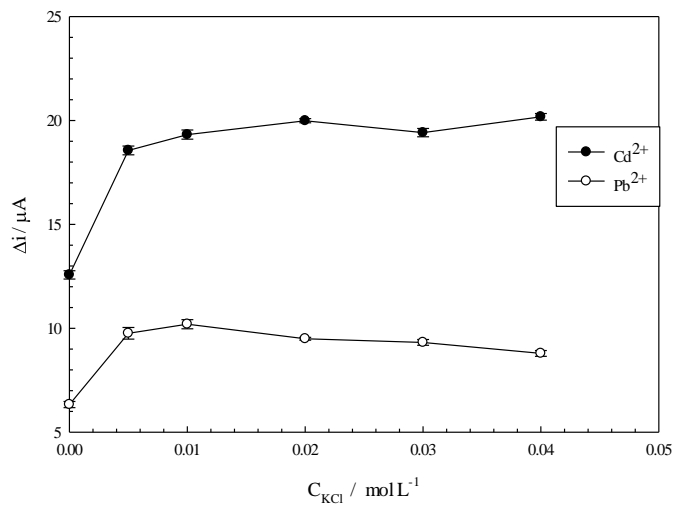
۲-۴-۵-۱۱- تأثیر KCl

بررسی اثر یون هالید با استفاده از نمک KCl به صورت زیر مورد بررسی قرار گرفت: ۳۰/۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} بافری شده در بافر استاتی (۴/۵ pH، ۰/۲۵ mol L⁻¹) و غلظت‌های متفاوت از پتاسیم کلرید (۰/۰۵-۰/۰۶ مول بر لیتر) تهیه و با سرعت ۷/۵ mL min⁻¹ به مدت ۲۴۰ ثانیه از سل جریان عبور داده شده هم‌زمان با آن پتانسیل پیش تغلیظ ۱۲۰۰ mV- بر روی الکتروود اصلاح شده‌ی MWCNTs-PARS/GCE اعمال شد. پس از زمان استراحت (۱۵ ثانیه)، در ارتفاع پالس ۹۰ mV s⁻¹ با سرعت روبش ۴۰ mV s⁻¹ در دامنه ۹۰۰- تا ۴۵۰ میلی‌ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش شد و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز همانند بالا عمل شد با این تفاوت که به آن Pb^{2+} و Cd^{2+} اضافه نشد. طبق نتایج حاصل (جدول (۲-۶۱) و شکل (۲-۳۸)) با افزایش قدرت یونی محلول سیگنال تجزیه‌ای هر دو یون فلزی تا ۰/۰۲ مول بر لیتر افزایش و پس از آن ثابت می‌شود. یون کلرید باعث جذب بیشتر یون‌های آنالیت بر روی سطح الکتروود و به دنبال آن افزایش سیگنال می‌شود [۱۰۹]. با توجه به نتایج حاصل غلظت ۰/۰۲ mol L⁻¹ از پتاسیم کلرید برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۶۱) - نتایج حاصل از بررسی اثر KCl

غلظت KCl (mol L^{-1})	سیگنال تجزیه‌ای Cd^{2+} (μA)	سیگنال تجزیه‌ای Pb^{2+} (μA)
۰/۰۰	۱۲/۶	۶/۳
۰/۰۰۵	۱۸/۶	۹/۸
۰/۰۱۰	۱۹/۳	۱۰/۲
۰/۰۲۰	۲۰/۰	۹/۵
۰/۰۳۰	۱۹/۴	۹/۳
۰/۰۴۰	۲۰/۲	۸/۸

*میانگین سه اندازه‌گیری



شکل (۲-۳۸) - تأثیر KCl بر روی جریان آندی برهنه‌سازی ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های کادمیم و سرب. شرایط: بافر استاتی pH: ۴/۵، زمان پیش تغلیظ: ۲۴۰ s، ارتفاع پالس: ۹۰ mV، سرعت روبش: ۴۰ mV s^{-1} ، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: ۷/۵ mL min^{-1} ، غلظت ARS: ۰/۵ mmol L^{-1} ، غلظت MWCNTs: ۰/۱۵ mg mL^{-1} ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۲۵.

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر شدت جریان کاتیون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون و سایر مطالعات مورد استفاده قرار گرفت:

- بافر استاتی ۰/۰۲۵ mol L^{-1} مول بر لیتر، pH=۴/۵
- محلول پلیمریزاسیون حاوی ARS با غلظت ۰/۵ mmol L^{-1} و MWCNTs با غلظت ۰/۱۵ mg mL^{-1}
- تعداد چرخه‌های پلیمریزاسیون برابر با ۲۵ چرخه

- سرعت جریان نمونه $7/5 \text{ mL min}^{-1}$
- پتانسیل پیش تغلیظ 1200 mV - (نسبت به الکتروود مرجع Ag-AgCl)
- زمان پیش تغلیظ 240 s
- ارتفاع پالس 90 mV
- زمان اعمال پالس 40 ms
- سرعت روبش 40 mV s^{-1}
- KCl با غلظت $0/02 \text{ mol L}^{-1}$

۲-۴-۶- رسم منحنی کالیبراسیون و تعیین ارقام شایستگی

کالیبراسیون مهم‌ترین مرحله در توسعه روش تجزیه‌ای می‌باشد. ارزش و کارایی یک روش آنالیز با توجه به دامنه خطی و حساسیت و تکرارپذیری روش که با استفاده از منحنی کالیبراسیون قابل استخراج است، تعیین می‌شود. اندازه‌گیری‌ها DPASV در طی رسم منحنی کالیبراسیون به صورت زیر انجام شد:

مرحله اول (پیش تغلیظ): در این مرحله با چرخاندن شیر انتخابی، محلول نمونه یا محلول استاندارد ($30/0 \text{ mL}$) حاوی هر دو یون Pb^{2+} و Cd^{2+} بافری شده در محلولی با $\text{pH}=4/5$ و غلظت پتاسیم کلرید $0/02 \text{ mol L}^{-1}$ با سرعت جریان $7/5 \text{ mL min}^{-1}$ به مدت 240 s به سمت سل جریان هدایت شد. هم‌زمان با آن پتانسیل پیش تغلیظ 1200 V - (نسبت به Ag/AgCl) به الکتروود کار اصلاح شده اعمال شد و پس از آن پمپ خاموش شد (شکل ۲-۳۹-الف).

مرحله دوم (برهنه سازی): ۱۵ ثانیه پس از خاموش شدن پمپ (زمان استراحت)، در ارتفاع پالس 90 mV ، سرعت روبش 40 mV s^{-1} و زمان پالس 40 ms در دامنه 900 - تا 450 میلی ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش انجام شد و ولتاموگرام ثبت گردید (شکل ۲-۳۹-ب).

مرحله سوم (تمیز کردن): در این مرحله به منظور حذف یون‌های باقی‌مانده در سطح الکتروود و سایر

ناخالصی‌ها، شیر انتخاب چرخانده شد و جریانی از محلول بافر استاتی (pH ۴/۵) و پتاسیم کلرید با سرعت جریان $7/5 \text{ mL min}^{-1}$ به مدت ۹۰ s به سمت سل جریان هدایت شد و هم‌زمان با آن پتانسیل 350 mV به الکتروود کار اعمال شد (شکل ۲-۳۹-ج). برای محلول شاهد نیز همانند روش فوق عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد یون‌های Cd^{2+} و Pb^{2+} اضافه نگردید. هر آزمایش سه مرتبه تکرار شد و میانگین شدت سیگنال یون‌های Cd^{2+} و Pb^{2+} در پتانسیل‌های 780 و 550 برای محلول شاهد و نمونه ثبت و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد.

تحت شرایط بهینه به دست آمده و با به کارگیری روش فوق سه حالت زیر جهت رسم منحنی

کالیبراسیون در نظر گرفته شد:

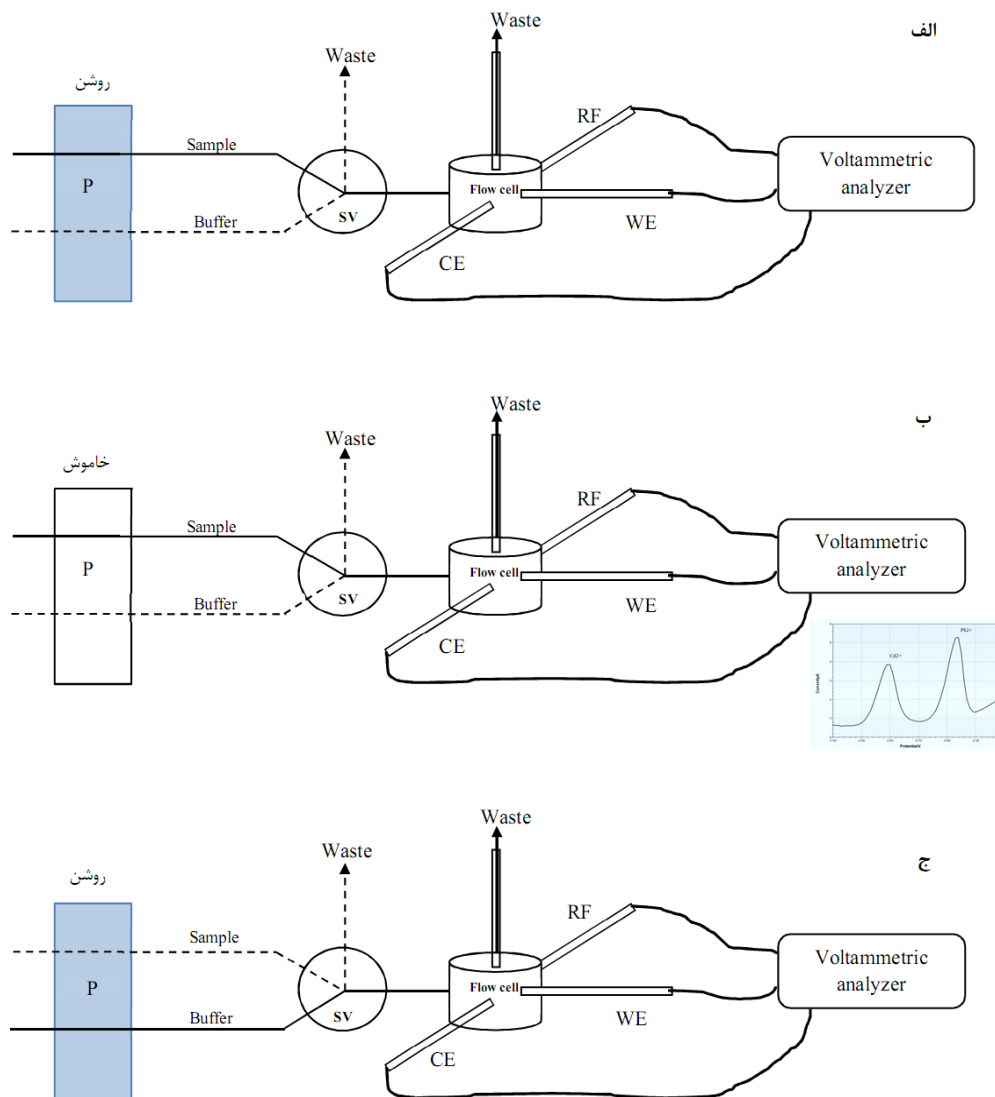
حالت اول: $30/0$ میلی‌لیتر محلول Cd^{2+} و Pb^{2+} با غلظت‌های $5/0$ تا $160/0$ میکروگرم بر

لیتر، بافر استاتی $0/025 \text{ mol L}^{-1}$ (pH ۴/۵) و پتاسیم کلرید $0/02 \text{ mol L}^{-1}$ تهیه شد. و به روش ذکر شده در بالا اندازه‌گیری صورت گرفت. شکل (۲-۴۰) ولتاموگرام‌های پالس تفاضلی ثبت شده در غلظت‌های مختلف Cd^{2+} و Pb^{2+} با استفاده از الکتروود GCE/MWCNTs/PARS را نشان می‌دهد. نتایج حاصل (جدول (۲-۶۲) و شکل (۲-۴۱)) نشان می‌دهد که در شرایط بهینه رابطه خطی بین سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده و غلظت Cd^{2+} در گستره غلظتی $5/0$ تا $160/0$ میکروگرم بر لیتر و رابطه خطی بین سیگنال اندازه‌گیری شده و غلظت Pb^{2+} در گستره غلظتی $5/0$ تا $150/0$ میکروگرم بر لیتر وجود دارد. با پردازش داده‌ها به روش حداقل مربعات معادله‌ی منحنی کالیبراسیون برای گستره غلظتی هر آنالیت به صورت زیر خواهد بود:

$$\Delta i_{\text{Pb}^{2+}} (\mu\text{A}) = 0.3419 C_{\text{Pb}^{2+}} - 1.2855 \quad R^2 = 0.9968 \quad (n = 7) \quad (20-2)$$

$$\Delta i_{\text{Cd}^{2+}} (\mu\text{A}) = 0.3521 C_{\text{Cd}^{2+}} - 0.7341 \quad R^2 = 0.9944 \quad (n = 8) \quad (21-2)$$

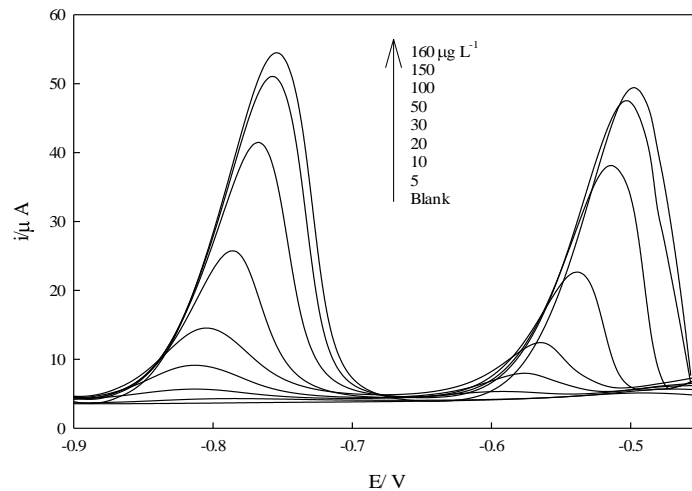
که در آن Δi اختلاف شدت جریان محلول نمونه و شاهد، سیگنال تجزیه‌ای، بر حسب میکرو آمپر و $C_{\text{Pb}^{2+}}$ و $C_{\text{Cd}^{2+}}$ به ترتیب غلظت Pb^{2+} و Cd^{2+} بر حسب میکروگرم بر لیتر می‌باشد.



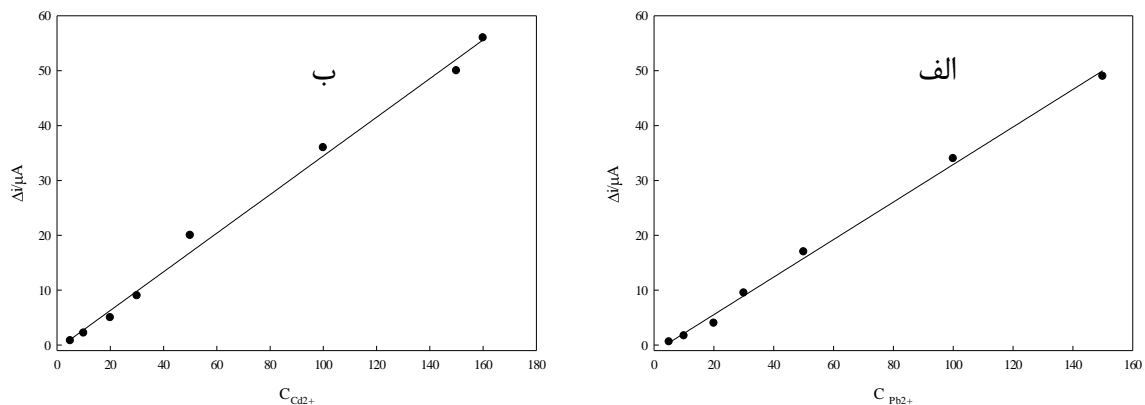
شکل (۲-۳۹) - سیستم جریان طراحی شده برای اندازه‌گیری بر خط هم‌زمان Cd^{2+} و Pb^{2+} . (الف) مرحله پیش تغلیظ. (ب) مرحله برهنه سازی. (ج) مرحله تمیز کردن. CE: الکترود مقابل، WE: الکترود کار، RF: الکترود رفرنس، SV: شیر انتخاب، P: پمپ پرستالتیک.

جدول (۲-۶۲) - داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $5.0-150.0 \mu\text{g L}^{-1}$ از Pb^{2+} و $5.0-160.0 \mu\text{g L}^{-1}$ از Cd^{2+}

$\text{C}_{\text{Cd}^{2+}} (\mu\text{g L}^{-1})$	$\Delta i (\mu\text{A})$	$\text{C}_{\text{Pb}^{2+}} (\mu\text{g L}^{-1})$	$\Delta i (\mu\text{A})$
۵/۰	۰/۸	۵/۰	۰/۶
۱۰/۰	۲/۲	۱۰/۰	۱/۷
۲۰/۰	۵/۰	۲۰/۰	۴/۰
۳۰/۰	۹/۰	۳۰/۰	۹/۵
۵۰/۰	۲۰/۰	۵۰/۰	۱۷/۰
۱۰۰/۰	۳۶/۰	۱۰۰/۰	۳۴/۰
۱۵۰/۰	۵۰/۰	۱۵۰/۰	۴۹/۰
۱۶۰/۰	۵۶/۰	۱۶۰/۰	۵۰/۰



شکل (۲-۴) - ولتاموگرام کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $5/0-160/0 \mu\text{g L}^{-1}$ از Cd^{2+} و Pb^{2+} . شرایط: بافر استاتی $\text{pH}: 4/5$ ، زمان پیش تغلیظ: 240 s ، ارتفاع پالس: 90 mV ، سرعت روبش: 40 mV s^{-1} ، زمان اعمال پالس: 40 ms ، 40 mL min^{-1} ، سرعت جریان: $0/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، پتاسیم کلرید: $0/02 \text{ mol L}^{-1}$ ، غلظت ARS: $0/5 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: $0/15 \text{ mg mL}^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: 25 .



شکل (۲-۴۱) - نمودار کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $5/0-150/0 \mu\text{g L}^{-1}$ از Pb^{2+} و $5/0-160/0 \mu\text{g L}^{-1}$ از Cd^{2+} .

در مرحله‌ی بعد، به منظور بررسی بیشتر تأثیر Pb^{2+} و Cd^{2+} بر یکدیگر دو حالت دیگر در نظر گرفته شد که در آن غلظت یک آنالیت ثابت و غلظت آنالیت دیگر تغییر داده شد.

حالت دوم: در این مرحله، غلظت Pb^{2+} ثابت ($30/0 \mu\text{g L}^{-1}$) و غلظت Cd^{2+} در محدوده‌ی

$5/0-160/0 \mu\text{g L}^{-1}$ تغییر داده شد. $30/0$ میلی‌لیتر محلول حاوی غلظت‌های متفاوت از Cd^{2+} و غلظت

ثابت از Pb^{2+} حاوی $0/02 \text{ mol L}^{-1}$ پتاسیم کلرید بافری شده در بافر استاتی $0/025 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} 4/5$)

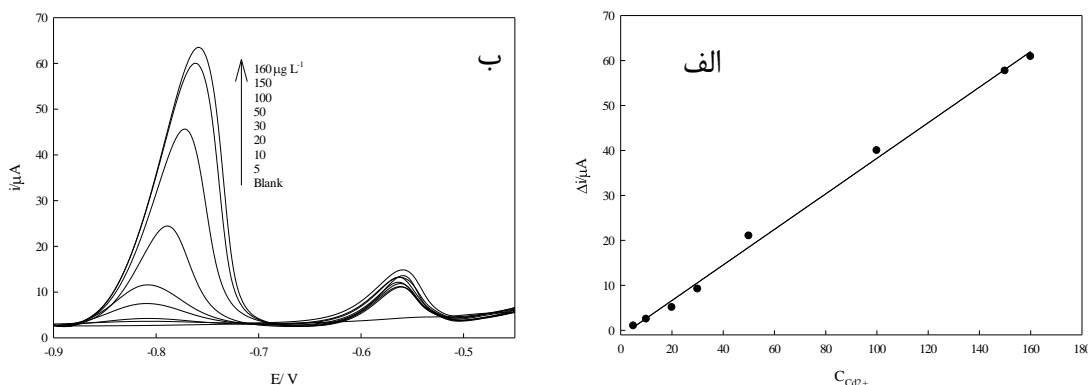
تهیه شد و اندازه‌گیری همانند روش توضیح داده شده در فوق (حالت اول) صورت گرفت. نتایج در جدول

(۶۳-۲) و شکل (۴۲-۲) آورده شده است. طبق نتایج با افزایش غلظت Cd^{2+} از ۵/۰ تا ۱۶۰/۰ میکروگرم بر لیتر، سیگنال تجزیه‌ای به صورت خطی افزایش می‌یابد. معادله منحنی کالیبراسیون حاصل از داده‌ها به صورت زیر می‌باشد:

$$\Delta i_{Cd^{2+}} (\mu A) = 0.3954 C_{Cd^{2+}} - 1.2748 \quad R^2 = 0.9965 \quad (n = 8) \quad (۲۲-۲)$$

جدول (۶۳-۲) - داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $۵/۰-۱۶۰/۰ \mu g L^{-1}$ از Cd^{2+}

$C_{Cd^{2+}} (\mu g L^{-1})$	$\Delta i (\mu A)$	$C_{Cd^{2+}} (\mu g L^{-1})$	$\Delta i (\mu A)$
۵/۰	۱/۰	۵۰/۰	۲۱/۰
۱۰/۰	۲/۵	۱۰۰/۰	۴۰/۰
۲۰/۰	۵/۱	۱۵۰/۰	۵۷/۷
۳۰/۰	۹/۲	۱۶۰/۰	۶۰/۹



شکل (۴۲-۲) - نمودار کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $۵/۰-۱۶۰/۰ \mu g L^{-1}$ از Cd^{2+} . (ب) - ولتاموگرام کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $۵/۰-۱۶۰/۰ \mu g L^{-1}$ از Cd^{2+} . شرایط: بافر استاتی $pH = ۴/۵$ ، زمان پیش تغلیظ: $۲۴۰ s$ ، ارتفاع پالس: $۹۰ mV$ ، سرعت روبش: $۴۰ mV s^{-1}$ ، زمان اعمال پالس: $۴۰ ms$ ، سرعت جریان: $۷/۵ mL min^{-1}$. پتاسیم کلرید: $۰/۰۲ mol L^{-1}$ ، غلظت ARS: $۰/۵ mmol L^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: $۰/۱۵ mg mL^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۲۵.

حالت سوم: برای مشخص کردن تأثیر Pb^{2+} و Cd^{2+} بر یکدیگر، غلظت ثابت Cd^{2+} ($\mu g L^{-1}$)

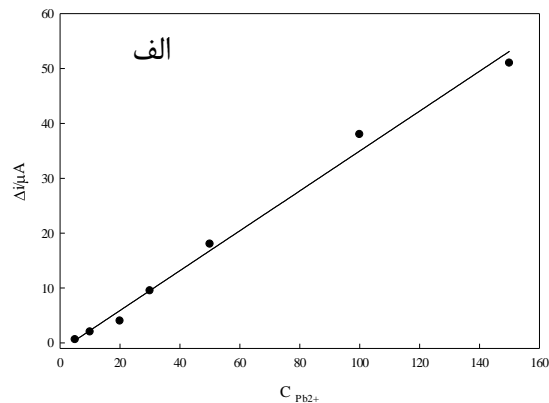
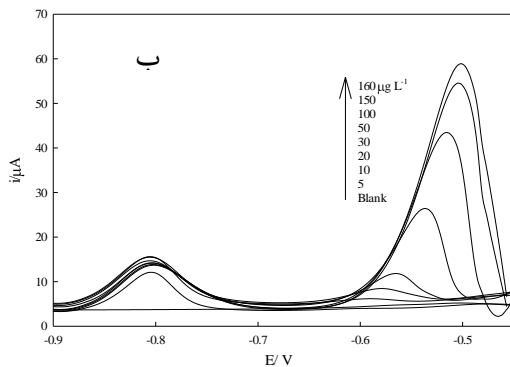
$۳۰/۰$ و غلظت Pb^{2+} در محدوده‌ی $۵/۰-۱۵۰/۰ \mu g L^{-1}$ تغییر داده شد. $۳۰/۰$ میلی‌لیتر محلول حاوی غلظت‌های متفاوت از Pb^{2+} و غلظت ثابت از Cd^{2+} حاوی $۰/۰۲ mol L^{-1}$ پتاسیم کلرید بافری شده در بافر استاتی $۰/۰۲۵ mol L^{-1}$ ($pH ۴/۵$) تهیه شد و اندازه‌گیری همانند روش توضیح داده شده در طی سه مرحله تحت شرایط بهینه صورت گرفت. نتایج در جدول (۶۴-۲) و شکل (۴۳-۲) آورده شده است. طبق نتایج با افزایش غلظت Pb^{2+} از ۵/۰ تا ۱۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر، سیگنال تجزیه‌ای به صورت خطی

افزایش می‌یابد. معادله منحنی کالیبراسیون حاصل از نتایج به صورت زیر می‌باشد:

$$\Delta i_{Pb^{2+}} (\mu A) = 0.3633 C_{Pb^{2+}} - 1.359 \quad R^2 = 0.9918 \quad (n = 7) \quad (23-2)$$

جدول (۲-۶۴) - داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $5.0 - 150.0 \mu g L^{-1}$ از Pb^{2+}

$C_{Pb^{2+}} (\mu g L^{-1})$	$\Delta i (\mu A)$	$C_{Pb^{2+}} (\mu g L^{-1})$	$\Delta i (\mu A)$
5.0	0.6	50.0	18.0
10.0	2.0	100.0	38.0
20.0	4.0	150.0	51.0
30.0	9.5	160.0	52.0



شکل (۲-۴۳) - (الف) - نمودار کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $5.0 - 150.0 \mu g L^{-1}$ از Pb^{2+} (ب) - ولتاموگرام کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $5.0 - 160.0 \mu g L^{-1}$ از Pb^{2+} . شرایط: بافر استاتی $pH = 4.5$ ، زمان پیش تغلیظ: $240 s$ ، ارتفاع پالس: $90 mV$ ، سرعت روبش: $40 mV s^{-1}$ ، زمان اعمال پالس $40 ms$ ، زمان اعمال پالس: $40 ms$ ، سرعت جریان: $7.5 mL min^{-1}$ ، پتاسیم کلرید: $0.02 mol L^{-1}$ ، غلظت ARS: $0.5 mmol L^{-1}$ ، غلظت MWCNTs: $0.15 mg mL^{-1}$ ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: 25.

نتایج رسم منحنی کالیبراسیون در سه حالت متفاوت فوق نشان داد که اندازه‌گیری Cd^{2+} و

Pb^{2+} با استفاده از روش پیشنهادی مستقل از یکدیگر بوده و تأثیری بر یکدیگر ندارند.

حد تشخیص روش پیشنهادی برای Pb^{2+} و Cd^{2+} به کارگیری روش DPASV و به کارگیری

معادله (۲-۱۱) محاسبه شد. در این مطالعه برای محاسبه انحراف استاندارد شاهد، محلول شاهد حاوی

بافر استات $0.025 mol L^{-1}$ ($pH = 4.5$) و $0.02 mol L^{-1}$ پتاسیم کلرید تهیه گردید و شدت جریان

محلول شاهد تحت شرایط بهینه، در پتانسیل‌های -780 و -550 میلی ولت ثبت شد. با استفاده از

محلول‌های جدید شاهد این عمل ۶ بار تکرار شد. انحراف استاندارد این اندازه‌گیری‌ها (Sb) ۰/۰۵۷ به دست آمد. با استفاده از شیب معادلات منحنی کالیبراسیون هر آنالیت (معادلات ۲-۲۰ و ۲-۲۱) حد تشخیص روش برای Pb^{2+} و Cd^{2+} به ترتیب ۰/۵۰ و ۰/۴۸ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.

۲-۴-۷- بررسی دقت و صحت

بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی از طریق اندازه‌گیری هم‌زمان Pb^{2+} و Cd^{2+} با غلظت‌های متفاوت در محدوده خطی کالیبراسیون هر کدام به وسیله الکتروود اصلاح شدهی MWCNTs-PARS/GCE با به کارگیری روش DPASV انجام شد. به این منظور چهار اندازه‌گیری تکراری از محلول مورد نظر در شرایط کالیبراسیون انجام و شدت جریان هر یک از یون‌ها در پتانسیل‌های ۷۸۰- و ۵۵۰- میلی ولت ثبت شد. با استفاده از میانگین سیگنال‌های تجزیه‌ای به دست آمده و با توجه به منحنی کالیبراسیون (معادلات ۲-۲۰ و ۲-۲۱) غلظت معادل هر سیگنال به دست آمد و سپس مقدار انحراف استاندارد نسبی برای هر غلظت محاسبه گردید. نتایج به دست آمده از آزمون t (مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای چهار اندازه‌گیری ۳/۲ می‌باشد) نشان می‌دهد (جدول ۲-۶۵) که بین مقدار Cd^{2+} و Pb^{2+} اندازه‌گیری شده و مقدار واقعی آن‌ها اختلاف معناداری وجود ندارد. با توجه به مقادیر t و RSD، روش از دقت و صحت خوبی برخوردار است.

جدول (۲-۶۵)- بررسی دقت و صحت روش در شرایط منحنی کالیبراسیون

مقدار t محاسبه شده**		RSD (%)		بازیابی (%)		غلظت اندازه‌گیری شده ($\mu\text{g L}^{-1}$)		نمونه استاندارد ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
۲/۷	۲/۰	۰/۴۳	۰/۶۶	۹۹/۴	۱۰۰/۷	۶۹/۶±۰/۳۰*	۳۰/۲±۰/۲۰	۷۰/۰	۳۰/۰
۲/۹	۲/۷	۰/۴۹	۰/۳۱	۹۹/۳	۹۹/۶	۶۹/۵±۰/۳۴	۶۹/۷±۰/۲۲	۷۰/۰	۷۰/۰
۲/۶	۱/۱	۰/۷۶	۰/۵۱	۱۰۱/۰	۱۰۰/۳	۳۰/۳±۰/۲۳	۷۰/۲±۰/۳۶	۳۰/۰	۷۰/۰

انحراف استاندارد چهار اندازه‌گیری تکراری *t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ (n=۴) برابر با ۳/۲ می‌باشد.

۲-۴-۸- بررسی پایداری الکتروود اصلاح شدهی MWCNTs-PARS/GCE

برای بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده، پس از این که الکتروود MWCNTs-PARS/GCE طبق شرایط بهینه تهیه شد، اندازه‌گیری هم‌زمان ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های Cd^{2+}

Pb²⁺ به روش بر خط DPASV (بخش ۲-۴-۶) انجام شد. پس از اولین اندازه‌گیری، الکتروود با آب مقطر شسته و سپس در بافر استاتی pH=۴/۵ نگهداری شد. در روزهای متوالی به مدت یک هفته تحت شرایط بهینه اندازه‌گیری هم‌زمان ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از Cd²⁺ و Pb²⁺ صورت گرفت. نتایج نشان داد (پیوست ۲-۷) که سیگنال تجزیه‌ای پس از یک هفته ثابت بوده و فقط به میزان ۵٪ کاهش سیگنال نسبت به سیگنال تجزیه‌ای روز اول وجود داشت. طی آزمایش دیگری تحت شرایط بهینه، تعداد دفعات استفاده از الکتروود مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که پس از ۴۵ مرتبه از اولین بار استفاده در طول یک روز، پاسخ الکتروودی آن تنها به میزان ۶٪ کاهش می‌یابد. نتایج حاصل نشان‌دهنده‌ی پایداری خوب و بالای حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده می‌باشد.

۲-۴-۹- بررسی تکرار پذیری و تکثیرپذیری الکتروود

به منظور اطمینان از تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکتروودهای ساخته شده، اندازه‌گیری هم‌زمان ۵۰/۰ و ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر از یون‌های Cd²⁺ و Pb²⁺ به روش بر خط DPASV در سطح الکتروود MWCNTs-PARS/GCE توسط سه الکتروود مختلف (ساخته شده در سه روز متفاوت) تحت شرایط بهینه و روش (۲-۴-۲) صورت گرفت. با هر الکتروود ۴ اندازه‌گیری تکراری انجام شد. نتایج به دست آمده در جدول (۲-۶۶) به صورت آماری با کمک روش تحلیل واریانس در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد بررسی قرار گرفت. کوچک‌تر بودن مقدار F محاسبه شده (۳/۸ و ۱/۲ به ترتیب برای Pb²⁺ و Cd²⁺) از مقدار F بحرانی (۵/۷۱۵) برای آزمون دو طرفه نشانگر این است که الکتروودهای ساخته شده تفاوت معنی‌داری با هم ندارند (جدول (۲-۶۷)).

جدول (۲-۶۶) - نتایج تکرارپذیری الکتروودهای مختلف برای اندازه‌گیری هم‌زمان Cd²⁺ و Pb²⁺ به روش بر خط

میانگین سیگنال تجزیه‌ای (n=۴) (μA)		الکتروود اصلاح شده
Pb ²⁺	Cd ²⁺	
۹/۳۲±۰/۰۵	۲۰/۹۵±۰/۱۲	الکتروود اول (روز اول)
۹/۴۵±۰/۰۶	۲۱/۱۰±۰/۱۸	الکتروود دوم (روز دوم)
۹/۴۰±۰/۰۸	۲۱/۰۰±۰/۰۹	الکتروود سوم (روز سوم)

جدول (۲-۶۷) - تحلیل واریانس داده‌های مربوط به اندازه‌گیری Cd^{2+} و Pb^{2+} به وسیله‌ی الکترودهای مختلف در روزهای مختلف

منبع تغییرات	مجموع مربعات		واریانس		درجه آزادی		F
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	
درون گروه	۰/۱۷۷	۰/۳۷۵	۰/۰۱۹۶	۰/۰۰۴۲	۹		
بین گروه	۰/۰۴۷	۰/۰۳۱۷	۰/۰۲۳۳	۰/۰۱۵۸	۲	۳/۸	۱/۲
کل	۰/۲۲۳	۰/۰۶۹۲	۰/۰۲۰۳	۰/۰۰۶۳	۱۱		

۲-۴-۱۰- بررسی اثر مزاحمت یون‌ها

از آنجایی که نمونه‌های حقیقی مختلف دارای ترکیبات معدنی و آلی مختلف هستند، بررسی میزان مزاحمت گونه‌های مختلف دارای اهمیت است. از این رو، بعد از به دست آوردن شرایط بهینه برای اندازه‌گیری Pb^{2+} و Cd^{2+} ، تأثیر حضور گونه‌های مختلف بر روی شدت جریان پیک آندی آنالیت‌های فوق مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، پنج اندازه‌گیری تکراری محلول حاوی $\mu\text{g L}^{-1}$ از Pb^{2+} و Cd^{2+} در سطح الکترودهی اصلاح شده‌ی MWCNTs-PARS/GCE به روش ذکر شده در بخش (۲-۴-۶) انجام شد. میانگین (\bar{x}) و انحراف استاندارد (S) سیگنال‌های تجزیه‌ای در غیاب گونه‌ی مزاحم در پتانسیل‌های مربوطه محاسبه شد. سپس گونه‌ی مزاحم به میزان ۱۰۰۰ برابر وزنی Cd^{2+} و Pb^{2+} به محلول حاوی یون‌های آنالیت اضافه شد و سیگنال تجزیه‌ای در حضور گونه‌ی مزاحم ثبت شد. در صورتی که شدت جریان سیگنال تجزیه‌ای در این حالت در محدوده‌ی ($\bar{x} \pm 3S$) باشد به این معناست که ترکیب مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست. در غیر این صورت نسبت گونه‌ی مزاحم به یون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} کاهش می‌یافت تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۶۸) آورده شده است. نتایج نشان داد که حضور بسیاری از گونه‌ها مورد بررسی حتی هنگامی که به میزان هزار برابر Pb^{2+} و Cd^{2+} حضور داشتند مزاحم نیستند که مؤید گزینش‌پذیری روش می‌باشد. بیش‌ترین اثر مزاحمت برای یون‌های Hg^{2+} و Fe^{3+} می‌باشد که در غلظت‌های ۱ برابر غلظت Cd^{2+} و Pb^{2+} ایجاد مزاحمت می‌نمایند. یون Hg^{2+} به دلیل تشکیل ملغمه، سیگنال را افزایش می‌دهد. یون

Cu^{2+} نیز احتمالاً به دلیل تشکیل ترکیب میان فلزی^۱ با یون‌های آنالیت و یون‌های Ni^{2+} و Fe^{3+} به دلیل رقابت با یون‌های آنالیت در مرحله پیش تغلیظ جهت احیاء در سطح الکتروود ایجاد مزاحمت می‌کنند. اثر مزاحمت Hg^{2+} در حضور اسید سیتریک و SCN^- تا سطح ۵۰ برابر غلظت سرب و کادمیم کاهش یافت. اثر مزاحمت Fe^{3+} در حضور تارتاریک اسید تا سطح ۲۰۰ و ۱۰۰ به ترتیب برای Cd^{2+} و Pb^{2+} کاهش یافت.

جدول (۲-۶۸) - نتایج حاصل از بررسی تأثیر گونه‌های مختلف بر روی اندازه‌گیری هم‌زمان ۵۰/۰ میکرو گرم بر لیتر از Pb^{2+} و Cd^{2+}

گونه‌ی مورد بررسی	حد مجاز غلظت گونه‌ی مزاحم به غلظت Cd^{2+} *	حد مجاز غلظت گونه‌ی مزاحم به غلظت Pb^{2+} *
Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , HSO_4^- , Li^+ , ClO_3^- , F^- , CO_3^{2-} , CN^- , SCN^- , Thiourea	۱۰۰۰	۱۰۰۰
تارتاریک اسید، سیتریک اسید	۷۰۰	۷۰۰
Mn^{2+}	۵۰۰	۵۰۰
NO_3^-	۲۵۰	۷۰۰
H_2PO_4^-	۳۰۰	۳۰۰
Mg^{2+}	۳۰۰	۵۰۰
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	۱۰۰	۲۵۰
Cr^{3+}	۲۵۰	۲۵۰
Zn^{2+}	۲۰۰	۲۰۰
Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}	۱	۱

* حداکثر نسبت اندازه‌گیری شده.

۲-۴-۱۱- اندازه‌گیری Pb^{2+} و Cd^{2+} در نمونه‌های حقیقی

کارایی الکتروود اصلاح شده و روش توسعه یافته برای اندازه‌گیری هم‌زمان Cd^{2+} و Pb^{2+} به روش بر خط، در نمونه‌های حقیقی مانند خاک، پساب کارخانه باتری سازی و نمونه‌ی آب شهر مورد بررسی قرار گرفت.

^۱ - Intermetallic

۵/۰۰۰۰ گرم نمونه خاک (گل مرداب) پس از تهیه به وسیله هاون پودر و یکدست شد سپس به آن ۴۰/۰ mL تیزاب سلطانی طی دو مرحله اضافه و در هر مرحله مخلوط حاصل تا مرحله خشک شدن به وسیله هیتر حرارت داده شد. پس از مرحله هضم، محلول باقی مانده با کاغذ صافی واتمن صاف گردید و به بالن حجمی ۱۰۰۰ میلی لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس ۱/۵ mL از محلول پس از خنثی شدن با سدیم هیدروکسید ۱/۰ مول بر لیتر به بالن ۱۰۰۰ میلی لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شد. ۵/۰ mL از محلول فوق به بالن ۱۰۰ میلی لیتری حاوی بافر استاتی $(\text{pH}=6/0) \cdot 0/025 \text{ mol L}^{-1}$ و پتاسیم کلرید $0/02 \text{ mol L}^{-1}$ منتقل و به حجم رسانده شد [۱۱۶]. محلول حاصل طبق روش پیشنهادی تحت شرایط بهینه مورد آنالیز قرار گرفت. سپس حجم‌های مشخص و متفاوتی از نمونه‌های استاندارد Cd^{2+} و Pb^{2+} به محلول فوق افزوده شد و اندازه‌گیری به روش DPASV صورت گرفت. در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده شد. هر اندازه‌گیری سه مرتبه تکرار شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها در جدول (۲-۶۹) آمده است.

نمونه آب شهر شاهرود و پساب کارخانه باتری‌سازی (کارخانه باتری سازی پاسارگارد، گرمسار) تهیه شده، بعد از عبور از کاغذ صافی بدون نیاز به آماده سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور قرار گرفتن غلظت Pb^{2+} موجود در پساب در دامنه خطی، ۲/۰ mL پساب به بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس ۵/۰ mL از محلول فوق به بالن ۱۰۰ میلی لیتری حاوی بافر استاتی $(\text{pH}=6/0) \cdot 0/025 \text{ mol L}^{-1}$ و پتاسیم کلرید $0/02 \text{ mol L}^{-1}$ منتقل و به حجم رسانده شد. محلول حاصل طبق روش توضیح داده شده در بخش (۲-۴-۶) تحت شرایط بهینه مورد آنالیز قرار گرفت. سپس حجم‌های مشخص و متفاوتی از نمونه‌های استاندارد Cd^{2+} و Pb^{2+} به محلول فوق افزوده شد و به روش افزایش استاندارد، اندازه‌گیری DPASV در شرایط بهینه با الکتروود اصلاح شده MWCNTs-PARS/GCE صورت گرفت. هر اندازه‌گیری سه مرتبه تکرار شد.

۷۵/۰ میلی لیتر از نمونه آب شهر به بالن ۱۰۰ میلی لیتری حاوی بافر استاتی $(\text{pH}=6/0) \cdot 0/025 \text{ mol L}^{-1}$ و پتاسیم کلرید $0/02 \text{ mol L}^{-1}$ منتقل و به حجم رسانده شد و همانند روش

ذکر شده برای نمونه پساب و نمونه خاک مورد آنالیز قرار گرفت.

مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای سه اندازه‌گیری برابر با ۴/۳ می‌باشد. نتایج مقادیر t و درصد‌های بازیابی نشانگر صحت خوب روش برای اندازه‌گیری هم‌زمان Pb^{2+} و Cd^{2+} می‌باشد. به منظور تأیید صحت روش، مقدار یون Pb^{2+} در نمونه خاک و پساب کارخانه، به روش استاندارد اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای^۱ (FAAS) نیز مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. نتایج آزمون t (با در نظر گرفتن ۲/۸ برای سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۴ درجه آزادی) نشان داد که تفاوت معناداری بین روش استاندارد و پیشنهادی وجود ندارد که مؤید صحت روش می‌باشد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری هم‌زمان Pb^{2+} و Cd^{2+} در نمونه‌های حقیقی در جدول (۲-۶۹) آمده است.

جدول (۲-۶۹) - نتایج اندازه‌گیری هم‌زمان Pb^{2+} و Cd^{2+} در نمونه‌های حقیقی

مقدار اضافه شده ($\mu g L^{-1}$)		مقدار اندازه‌گیری شده ($\mu g L^{-1}$) (n=3)		بازیابی (%)		مقدار t محاسبه شده**		نمونه
Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	
نمونه آب شهر								
-	-	-	-	مشاهده نشد	مشاهده نشد	-	-	۱
۳/۰	۲/۲	۹۷/۳	۹۸/۰	$29/20 \pm 0/45$	$29/40 \pm 0/45^*$	۳۰/۰۰	۳۰/۰۰	۲
۲/۰	۰/۴	۱۰۰/۷	۱۰۰/۲	$60/40 \pm 0/33$	$60/10 \pm 0/40$	۶۰/۰۰	۶۰/۰۰	۳
پساب کارخانه								
-	-	-	-	$8/60 \pm 0/23$	مشاهده نشد	-	-	۱
۱/۶	۱/۵	۱۰۱/۳	۹۹/۷	$30/40 \pm 0/42$	$29/90 \pm 0/11$	۳۰/۰۰	۳۰/۰۰	۲
۳/۲	۳/۴	۹۹/۴	۱۰۰/۶	$69/60 \pm 0/21$	$70/40 \pm 0/20$	۷۰/۰۰	۷۰/۰۰	۳
نمونه خاک								
-	-	-	-	$7/00 \pm 0/10$	مشاهده نشد	-	-	۱
۳/۵	۲/۰	۱۰۳/۰	۹۹/۰	$20/60 \pm 0/29$	$19/80 \pm 0/17$	۲۰/۰۰	۲۰/۰۰	۲
۲/۷	۰/۶	۱۰۱/۶	۹۹/۴	$50/80 \pm 0/50$	$49/70 \pm 0/80$	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۳
مقدار t محاسبه شده		Pb^{2+} (g Kg ⁻¹) (نمونه خاک)		مقدار t محاسبه شده**		Pb^{2+} (mg L ⁻¹) (نمونه پساب)		
۲/۴	روش استاندارد (FASS)	روش پیشنهادی	روش استاندارد (FASS)	۱/۰	روش استاندارد (FASS)	روش پیشنهادی	روش استاندارد (FASS)	
	$17/28 \pm 0/10$	$17/50 \pm 0/12$	$21/35 \pm 0/15$		$21/50 \pm 0/20$			

*انحراف استاندارد سه اندازه‌گیری تکراری **t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای درجه آزادی ۲ و ۴ به ترتیب برابر با ۴/۳ و ۲/۸ می‌باشد.

۲-۴-۱۲ - نتیجه‌گیری

در این مطالعه برای اولین بار حسگر الکتروشیمیایی MWCNTs-PARS/GCE تهیه و به روش

¹ - Flame atomic absorption spectrometry

بر خط DPASV جهت اندازه‌گیری هم‌زمان Pb^{2+} و Cd^{2+} به کار برده شد. نتایج صحت، دقت و تکثیرپذیری نشان داد که الکتروود اصلاح شده از تکرار پذیری و گزینش‌پذیری خوبی برخوردار است. در نهایت روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان Pb^{2+} و Cd^{2+} در نمونه‌های حقیقی به کار گرفته شد. مقایسه نتایج روش پیشنهادی با روش استاندارد FAAS صحت روش را تأیید کرد. همان‌طور که در بخش (۷-۱) ذکر شد حسگرهای الکتروشیمیایی مختلفی جهت تعیین هم‌زمان Pb^{2+} و Cd^{2+} گزارش شده است. همان‌طور که در جدول (۲-۷۰) مشاهده می‌شود اگرچه برخی روش‌ها دارای حد تشخیص بهتر [۱۰۶-۱۰۳، ۱۰۰، ۹۵، ۲۴] و دامنه خطی بهتری [۱۰۶، ۹۶، ۹۵] نسبت به روش پیشنهادی می‌باشند ولی دارای محدودیت‌های زیر نیز می‌باشند: جیوه و بیسموت با تشکیل ملغمه باعث افزایش حساسیت می‌شوند اما سمیت جیوه و محدود بودن دامنه کار آندی بیسموت به دلیل اکسید شدن آن از جمله مشکلاتی می‌باشد که کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند. هم‌چنین فیلم بیسموت نشانده شده روی سطح الکتروود به دلیل آبکشی زیاد الکتروود در محلول الکتروولیت از بین رفته و باعث کاهش تکرارپذیری الکتروود اصلاح شده می‌شود.

جدول (۲-۷۰) - مقایسه‌ی روش پیشنهادی با روش‌های گزارش شده مشابه

رفرنس	دامنه خطی ($\mu\text{g L}^{-1}$)		حد تشخیص ($\mu\text{g L}^{-1}$)		تکنیک جریان	تکنیک الکتروشیمی	الکتروود
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺			
[۲۴]	۰/۰۲-۰/۰۴	۰/۰۲-۰/۰۵	۰/۱۰	۰/۰۲	سیستم جریان پیوسته	DPASV	Hg film/GCE
[۹۵]	۰/۰۳-۵۰۰/۰	۰/۰۶-۵۰۰/۰	۰/۰۲	۰/۰۱	سیستم جریان	برهنه سازی کروئوپتانسیومتری	الکتروود متخلخل آبکاری شده با جیوه
[۹۶]	۵۰/۰-۱۵۰۰/۰	۵۰/۰-۱۵۰۰/۰	۹/۶	۱۶/۶	سیستم جریان	DPASV	GCE
[۹۷]	۵/۰-۱۰۰/۰	۵/۰-۱۰۰/۰	۱/۰	۴/۰	سیستم جریان پیوسته	SWASV	Hg film/GCE
[۹۸]	۱۰/۰-۱۰۰/۰	۱۰/۰-۳۰/۰	۲/۰	۱/۰	FIA	SWASV	Hg film/GCE
	۱۰/۰-۱۰۰/۰	۱۰/۰-۷۰/۰	۱۰/۰	۶/۰	SIA		
[۹۹]	۲/۰-۶۰/۰	۲/۰-۶۰/۰	۲/۰	۲/۰	SIA	SWASV	Poly nafion-Bi filme/GCE
[۱۰۰]	۰/۲-۹/۰	۰/۲-۹/۰	۰/۰۹	۰/۰۶	SIA	ASV	HMDE
[۱۰۱]	۰/۰-۷۰/۰	۰/۰-۵۶/۰	۱/۰	۲/۰	FIA/SIA	SWASV	Bi film/GCE
[۱۰۲]	۰/۰-۷۰/۰	۰/۰-۷۰/۰	۰/۸۹	۰/۶۹	SIA	SWASV	Bi/SPCE
[۱۰۳]	۲/۰-۱۰۰/۰	۲/۰-۱۰۰/۰	۰/۲	۰/۸	SIA	SWASV	Bi- SPCNTE
[۱۰۴]	۰/۱-۵۰/۰	۰/۱-۵۰/۰	۰/۰۴	۰/۰۷	SIA	SWASV	Bi-GCPE
[۱۰۵]	۰/۵-۱۵/۰	۰/۵-۱۵/۰	۰/۰۱	۰/۰۱	SIA	ASV	Bi-SPCNTE
[۱۰۶]	۰/۲۵-۲۵۰/۰	۰/۵-۱۰۰/۰	۰/۰۷	۰/۰۸	سیستم جریان پیوسته	SWASV	Bi film/ CPE
روش پیشنهادی	۵/۰-۱۵۰/۰	۵/۰-۱۶۰/۰	۰/۵۰	۰/۴۸	سیستم جریان پیوسته	DPASV	MWCNT-PARS/GCE

GCPE: الکتروود خمیر کربن - گرافن. HMDE: الکتروود قطره جیوه آویزان. SPCE: الکتروود کربن صفحه-چاپی. SPCNTE: الکتروود نانو لوله کربنی صفحه-چاپی.

۲-۵- ساخت سنسور آمپرومتری با اعمال دو پله پتانسیل متوالی برای اندازه‌گیری هم‌زمان هیدروکینون و کتکول

۲-۵-۱- اهمیت اندازه‌گیری هیدروکینون و کتکول و مروری بر مطالعات پیشین

ترکیبات فنولی به عنوان آلاینده‌های زیست محیطی به دلیل مقاومت در برابر تخریب زیستی و غیر زیستی به صورت عمده گسترش یافته‌اند. همان‌طور که در بخش (۲-۳-۱) ذکر شد هیدروکینون (HQ) و کتکول (CC) دو ایزومر شناخته شده دی هیدروکسی بنزن به عنوان مواد اولیه شیمیایی در صنعت (داروسازی، تولید رنگ، آنتی اکسیدان و ...) کاربرد فراوانی دارند. لذا توسعه یک روش تجزیه‌ای حساس، ارزان، سریع جهت تعیین هم‌زمان HQ و CC که به صورت گزینش پذیر عمل کند از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد [۷۶]. روش‌های متعددی نظیر HPLC [۸۶] و کمی لومینسانس [۱۱۷] برای اندازه‌گیری هم‌زمان این دو گونه به کار گرفته شده است. اکثر این روش‌ها زمان بر بوده و از نظر اقتصادی به صرفه نیستند. الکتروشیمی در مقایسه با سایر روش‌ها دارای حساسیت بهتری می‌باشد. تکنیک آمپرومتری یکی از تکنیک‌های رایج و پرکاربرد در الکتروشیمی می‌باشد که به صورت گسترده به صورت جفت شده با سیستم‌های FIA مورد استفاده قرار می‌گیرد. طبق بررسی مطالعات پیشین تاکنون روشی مبنی بر اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به روش آمپرومتری جفت شده با سیستم FIA گزارش نشده است. تنها چند روش زیر با به کارگیری تکنیک آمپرومتری به صورت دستی برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC گزارش شده است:

در سال ۲۰۰۹ بای^۱ و همکارانش با استفاده از الکتروود کربن اصلاح شده با کربن مزوپر منظم^۲ (OMC) و روش آمپرومتری اندازه‌گیری هم‌زمان CC و HQ را انجام داده‌اند. حد تشخیص ۰/۰۷۶ و ۰/۱۰، ناحیه خطی ۱۰/۰-۲۰۰/۰ و ۱۰/۰-۳۰۰/۰ میکرومول بر لیتر به ترتیب برای HQ و CC گزارش

^۱- Bai

^۲- Ordered mesoporous carbon

شد [۱۱۸].

در سال ۲۰۰۹ زانگ^۱ و همکارانش با استفاده از روش آمپرومتری و به کمک آرایه‌های چند الکترودی اصلاح شده با نانو لوله‌ی کربنی، دو ایزومر HQ و CC را به صورت هم‌زمان اندازه‌گیری کرده‌اند. تحت شرایط بهینه حد تشخیص ۰/۳ و ۰/۲ میکرومول بر لیتر به ترتیب برای HQ و CC به همراه دامنه خطی ۱/۰-۱۰۰/۰ میکرو مول بر لیتر برای هر دو ایزومر حاصل شد [۱۱۹].

در سال ۲۰۱۲ دانگ^۲ و همکارانش الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-15 عامل دار شده با مایع یونی آب‌گریز^۳ را جهت اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به روش آمپرومتری به کار برده‌اند. نتایج حد تشخیص ۰/۶ و ۰/۵ میکرو مول بر لیتر همراه با دامنه خطی ۵۵۰/۰-۵۰/۰ و ۳۲۰/۰-۲۰/۰ میکرو مول بر لیتر به ترتیب برای HQ و CC نشان داد [۱۲۰].

در سال ۲۰۱۲ چن^۴ و همکارانش با استفاده از Pt-Au-OS@CS/GCE^۵ و تکنیک آمپرومتری اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC گزارش داده‌اند. حد تشخیص ۰/۱ و ۰/۲ میکرو مول بر لیتر و دامنه خطی ۱۷۲/۹۸-۰/۳ و ۹۰/۹۸-۰/۰۶ میکرومول بر لیتر به ترتیب برای HQ و CC به دست آمد [۱۲۱]. در سال ۲۰۱۴ زنگا^۶ و همکارانش اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC را با استفاده از الکتروود طلا اصلاح شده با پلی (۴،۳ اتیلن دی اکسی تیوفن)^۷ به روش آمپرومتری گزارش داده‌اند. حد تشخیص ۰/۱۲ و ۰/۰۹ میکرو مول بر لیتر، ناحیه خطی ۴۹۰/۰-۰/۱۰ و ۹۸۰/۰-۰/۰۹۱ میکرومول بر لیتر به ترتیب برای HQ و CC با استفاده از روش پیشنهادی حاصل شد [۱۲۲].

اگرچه این روش‌ها دارای نتایج نسبتاً مطلوبی هستند اما عدم اتوماتیک بودن روش یکی از معایب روش‌های آنالیز دستی است. جفت کردن روش‌های آمپرومتری همراه با FIA مزایایی مانند حد

¹ - Zhang

² - Dong

³ - Hydrophobic ionic liquid-functionalized SBA-15

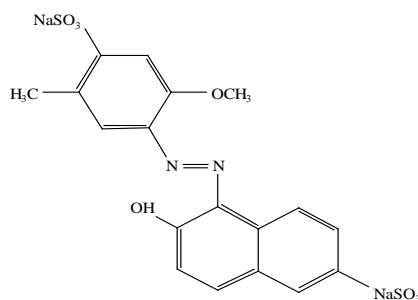
⁴ - Chen

⁵ - Pt-Au-organosilica@ chitosan / GCE

⁶ - Zhenga

⁷ - Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)

تشخیص پایین، دامنه خطی و حساسیت بالا، نمونه برداری و تکرارپذیری بالا، حجم مصرفی کم نمونه و هزینه کم آنالیز را در بر دارد [۲۸]. در این تحقیق برای اولین مرتبه، تکنیک آمپرومتری با دو پله پتانسیل متوالی، جفت شده با سیستم FIA جهت اندازه گیری همزمان HQ و CC به کار گرفته شد. چالش اصلی در تکنیک آمپرومتری برای اندازه گیری همزمان گونه‌ها، اکسید یا احیاء همزمان گونه‌ها در پتانسیل اعمالی می‌باشد. جهت رفع این مشکل روش‌هایی نظیر به کارگیری چند سنسور آمپرومتری به صورت همزمان [۱۲۳]، جداسازی گونه‌ها با استفاده از روش‌هایی نظیر HPLC [۱۲۴] و الکتروفورزیس^۱ [۱۲۵] و روش‌های پالس آمپرومتری با استفاده از الکتروود بور داپ الماس^۲ (BDD) [۱۲۶] گزارش شده است. روش‌های مذکور نیازمند تجهیزات پیچیده بوده و از نظر هزینه مقرون به صرفه نمی‌باشند. از طرفی دیگر انتخاب الکتروود کار مناسب در اندازه گیری‌های آمپرومتری با چند پله پتانسیل، از آن جهت که بتوان هر گونه را بدون مزاحمت گونه‌ی دیگر در هر پله پتانسیل تعیین و اندازه گیری کرد حائز اهمیت است. روش‌های اصلاح الکتروود و فعال سازی سطح کربن شیشه در محیط بازی با استفاده از سدیم هیدروکسید گزارش شده است [۱۲۷، ۱۲۸] که روشی ساده می‌باشد. در این پروژه برای اولین مرتبه اصلاح الکتروود با استفاده از نشان دادن لایه نازکی از آلورا قرمز^۳ (AR) (شکل ۲-۴۴) در محیط بازی به صورت فیلم نازک صورت گرفت و به عنوان سنسور آمپرومتری مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (۲-۴۴) - ساختار مولکولی AR

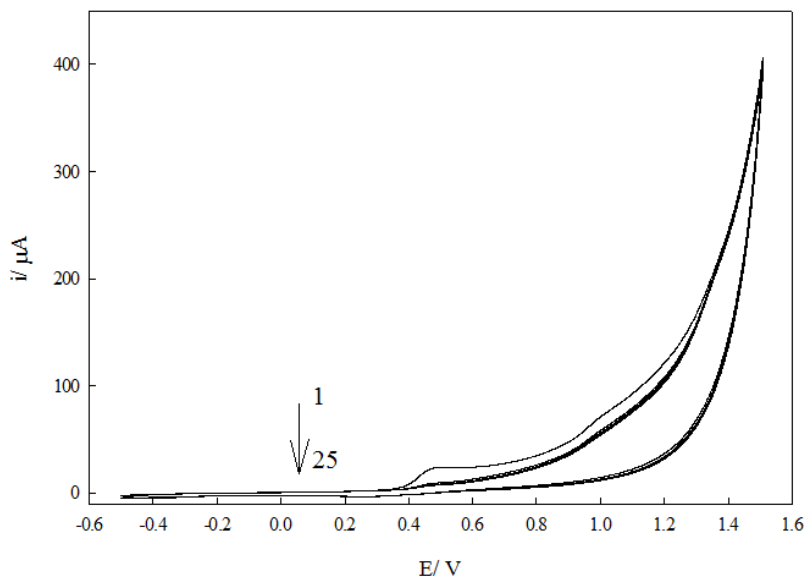
¹ - Electrophoresis

² - Boron-doped diamond

³ - Allura Red

۲-۵-۲- اصلاح الکتروود کربن شیشه با استفاده از AR در محیط بازی

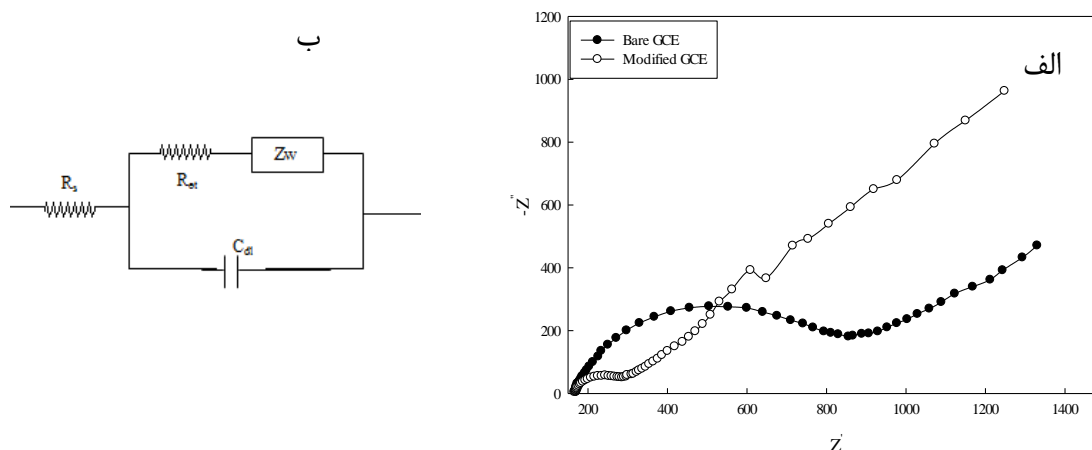
جهت اصلاح الکتروود GC با استفاده از AR در محیط بازی، ابتدا سطح الکتروود کربن شیشه به منظور دسترسی به یک سطح صیقلی و صاف، با استفاده از دوغابی از پودر آلومینا (با میانگین اندازه ذرات 0.05 میکرومتر) در سطح صفحه مخصوص پولیش الکتروود، به صورت مکانیکی آماده شد. سپس با آب مقطر و اتانول شسته تا سطح الکتروود از ذرات آلومینا و سایر ناخالصی‌های باقی‌مانده تمیز گردد. به منظور اصلاح سطح الکتروود به روش ولتامتری چرخه‌ای، محلول سدیم هیدروکسید (0.5 mol L^{-1}) حاوی $2/5 \text{ mmol L}^{-1}$ از AR به سل الکتروشیمیایی منتقل و الکتروود کربن شیشه در آن قرار داده شد. 25 روبش متوالی با سرعت 100 mV s^{-1} در محدوده‌ی -0.5 تا $+1.5$ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl (پتاسیم کلرید $3/0$ مول بر لیتر) صورت گرفت. سپس الکتروود GC اصلاح شده با آب دو بار تقطیر شسته شد تا هر گونه ناخالصی از سطح آن پاک شود و به منظور اطمینان از عدم حضور گونه‌های جذب سطحی شده در سطح الکتروود، الکتروود GC اصلاح شده در محلول سدیم هیدروکسید 0.5 mol L^{-1} قرار داده شد و روبش پتانسیل در محدوده‌ی اصلاح الکتروود به تعداد 15 چرخه متوالی انجام شد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای متوالی طی اصلاح الکتروود GC در شکل (۲-۴۵) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود پیک AR ($+0.47 \text{ V}$) طی فرایند اصلاح الکتروود کاهش می‌یابد که مؤید نشانده شدن لایه‌ی نازکی از AR بر روی سطح الکتروود به روش الکتروشیمیایی می‌باشد. هم‌زمان با تشکیل لایه‌ی نازک AR، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نظیر کربونیل، فنولی، کربوکسیل و هیدروکسیل طی اصلاح در محیط بازی روی سطح الکتروود ایجاد می‌شوند [۱۲۸، ۱۲۹]. جهت بررسی بیشتر اثر فیلم نازک AR ایجاد شده بر روی سطح الکتروود، الکتروود GC بدون حضور AR در محلول اصلاح شد. بدین منظور الکتروود همانند روش فوق اصلاح شد با این تفاوت که AR به محلول اصلاح الکتروود اضافه نشد و الکتروود فقط در محلول سدیم هیدروکسید 0.5 مول بر لیتر اصلاح گردید.



شکل (۲-۴۵) - اصلاح الکتروود GC با استفاده از ۱۰/۰ mL محلول سدیم هیدروکسید 0.5 mol L^{-1} حاوی 2.5 mmol L^{-1} از AR، سرعت روبش 100 mV s^{-1} .

۲-۵-۱- مطالعات طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی سطح الکترودهای مختلف

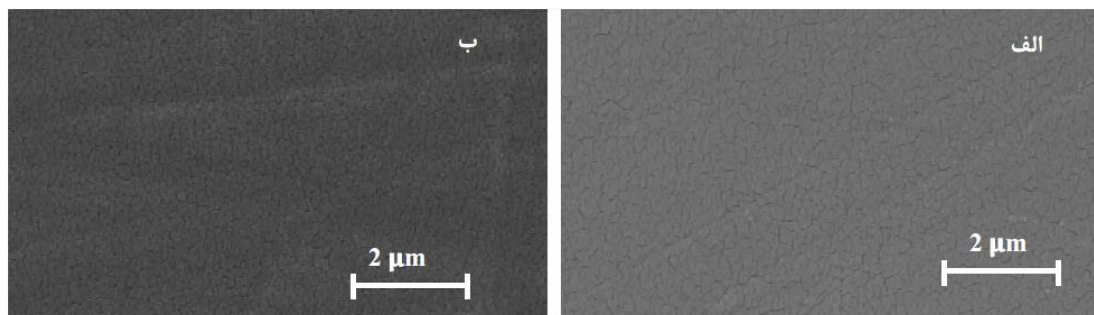
میزان مقاومت انتقال بار بین واکنشگر و سطح الکتروود GC اصلاح شده با AR در محیط بازی و GC برهنه با استفاده از روش طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور الکتروود در محلولی حاوی 5.0 mmol L^{-1} از $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ و 0.1 mol L^{-1} از KCl قرار داده شد. نمودارهای نایکوئیست و مدار معادل در شکل (۲-۴۶) آورده شده است. در مدار معادل طراحی شده، R_s ، R_{ct} و C به ترتیب مقاومت محلول، مقاومت در برابر انتقال بار و ظرفیت خازنی لایه دوگانه می باشد. Z_w نیز مربوط به انتشار خطی نیمه متناهی می باشد. نیم دایره بزرگی در نمودار نایکوئیست مشاهده می شود که با اصلاح الکتروود این نیم دایره به سمت حذف شدن پیش می رود. پس از برآزش داده ها با استفاده از نرم افزار ایویوم میزان مقاومت انتقال بار برای الکتروود GC برهنه و GC اصلاح شده (Modified GCE) به ترتیب برابر با 0.189 و 0.27 کیلو اهم به دست آمد. نتایج حاصل نشان دهنده میزان افزایش هدایت و انتقال الکترون با اصلاح الکتروود کربن شیشه با استفاده از AR در محیط بازی بر روی سطح الکتروود کربن شیشه می باشد.



شکل (۲-۴۶) - نمودار نایکوئیست در سطح الکترودهای GC برهنه و الکترودهای اصلاح شده با AR در محیط بازی. شرایط: محلولی حاوی $5/0 \text{ mmol L}^{-1}$ از $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ و $0/1 \text{ mol L}^{-1}$ از KCl، فرکانس: $100000 - 1/0 \text{ Hz}$. (ب) طرح مدار معادل به کار برده شده.

۲-۲-۵-۲- مطالعه مورفولوژی سطح الکترودها

مورفولوژی سطح الکترودهای GC برهنه و الکترودهای اصلاح شده با AR در محیط بازی با استفاده از آنالیز SEM مورد بررسی قرار گرفت. نتایج (شکل ۲-۴۷) نشان می‌دهد که با ایجاد لایه یکنواخت بر روی سطح الکترودهای GC، سطحی هموار و یکدست را بر روی آن ایجاد کرده است.

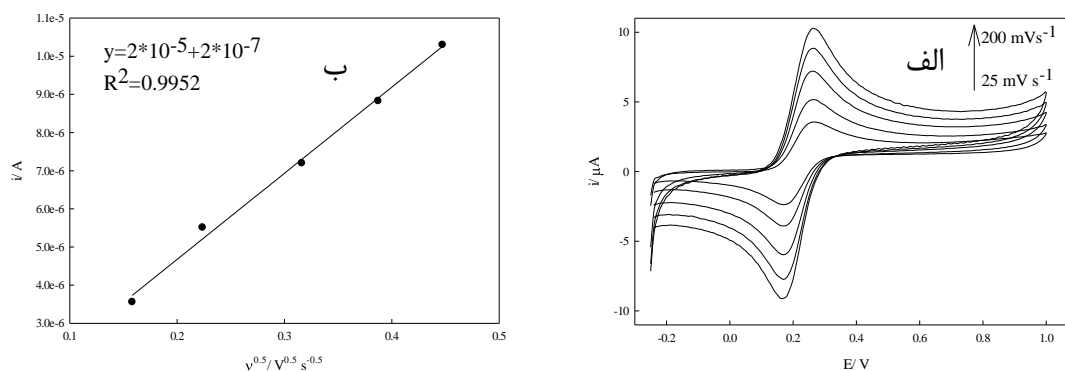


شکل (۲-۴۷) - تصاویر SEM (الف) الکترودهای GC برهنه، (ب) الکترودهای اصلاح شده با AR در محیط بازی

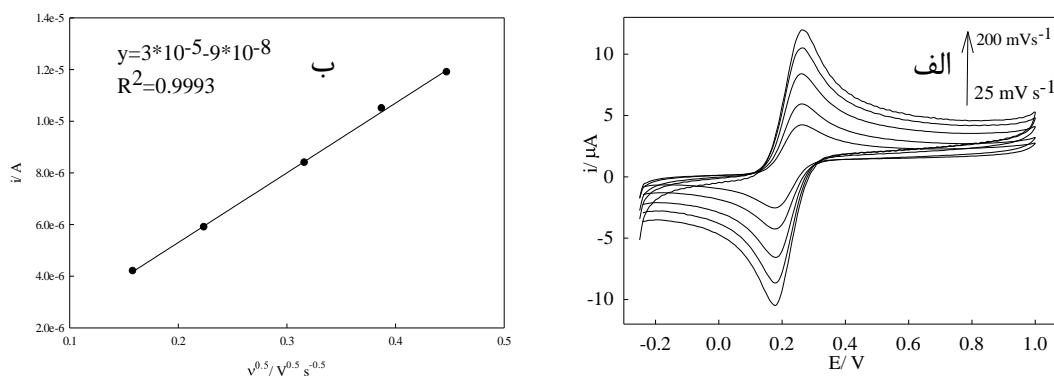
۲-۲-۵-۳- اندازه‌گیری مساحت سطح الکترودها

جهت مطالعه و بررسی سطح الکترودهای اصلاح شده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. به منظور میزان تأثیر لایه نازک فیلم AR نشاندهنده شده در محیط بازی بر سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای، الکترودهای اصلاح شده با AR در محیط بازی (Modified GCE) و الکترودهای کربن شیشه‌ای عریان (GCE) در محلولی حاوی $1/0 \text{ mM}$ از $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ و $0/1 \text{ M}$ از KCl قرار داده شد و روبش پتانسیل با سرعت‌های

مختلف در بازه‌ی ۲۵ تا ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه صورت گرفت (شکل ۲-۴۸-الف و ۲-۴۹-الف) معادله راندلس-سویک به منظور محاسبه سطح الکترو فعال مورد استفاده قرار گرفت. در این معادله تعداد الکترون مبادله برابر با ۱ و ضریب انتشار برابر با $6/5 \times 10^{-6}$ سانتی متر مربع بر ثانیه در نظر گرفته شد. با به کارگیری شیب حاصل از نمودارهای شکل (۲-۴۸-ب) و (۲-۴۹-ب) (2×10^{-5} و 3×10^{-5} به ترتیب برای الکتروود GC برهنه و الکتروود اصلاح شده) سطح الکتروود فعال برابر با ۰/۰۲۹ و ۰/۰۴۴ سانتی متر مربع به ترتیب برای الکتروود GC برهنه و GC اصلاح شده با AR حاصل شد. طبق نتایج حاصل، سطح الکتروود فعال با نشاندن فیلم نازک AR روی سطح الکتروود کربن شیشه، تقریباً ۱/۵ برابر افزایش می‌یابد.



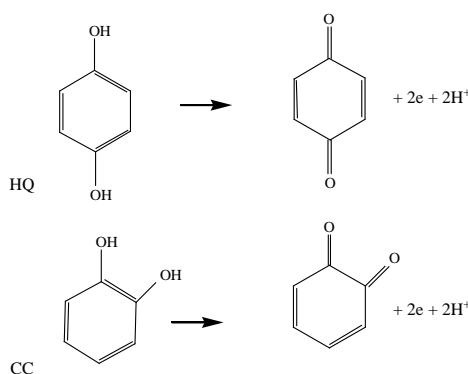
شکل (۲-۴۸-الف) ولتاموگرام چرخه‌ای GC برهنه در محلولی حاوی ۱/۰ mM از $K_4Fe(CN)_6$ و ۰/۱ M از KCl در سرعت روبش‌های مختلف (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه). (ب) نمودار تغییرات شدت جریان آندی بر حسب جذر شدت روبش.



شکل (۲-۴۹-الف) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود GC اصلاح شده با AR در محلولی حاوی ۱/۰ mM از $K_4Fe(CN)_6$ و ۰/۱ M KCl در سرعت روبش‌های مختلف (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه). (ب) نمودار تغییرات شدت جریان آندی بر حسب جذر شدت روبش.

۲-۵-۳- معرفی سیستم الکتروشیمیایی مورد استفاده در اندازه‌گیری هم‌زمان CC و HQ

هیدروکینون و کتکول دو گونه فعال الکتروشیمیایی هستند که طی فرایند اکسایش مطابق طرح شماتیک شکل (۲-۵۰) به کینون تبدیل می‌شوند. پیک‌های اکسایشی این دو ایزومر به دلیل ساختار مشابه با یکدیگر همپوشانی دارند. طی فرایند اصلاح الکتروود با استفاده از AR در محیط بازی، سطح الکتروود فعال می‌شود و گروه‌های عاملی ایجاد شده در سطح باعث بهبود جدایی پیک‌ها و افزایش حساسیت می‌شود [۱۲۸].



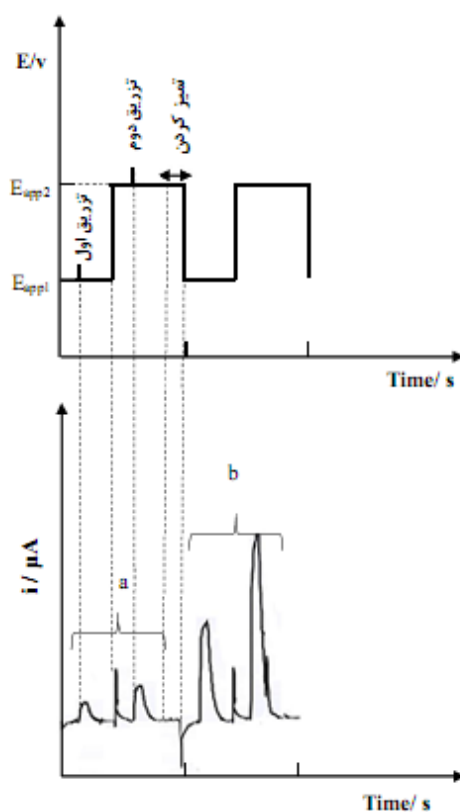
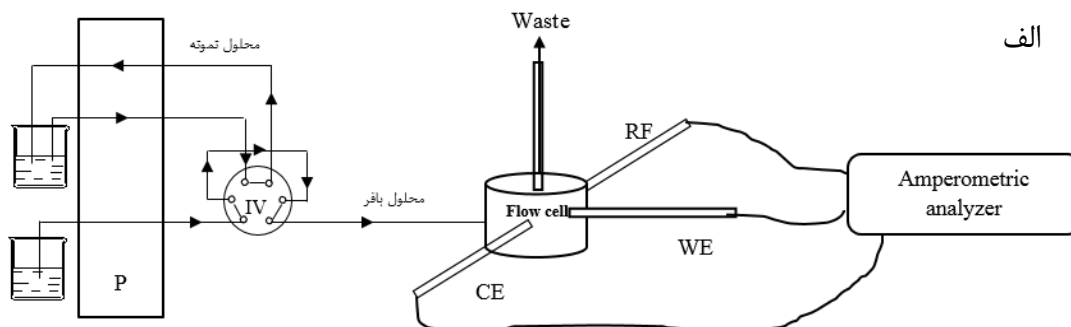
شکل (۲-۵۰) - طرح شماتیک اکسیداسیون HQ و CC [۱۱۹].

۲-۵-۴- طراحی سیستم تزریق در جریان پیوسته با آشکارساز آمپرومتری و به کارگیری آن در بهینه‌سازی پارامترها و سایر بررسی‌ها

سیستم دوکاناله تزریق در جریان پیوسته نشان داده شده در شکل (۲-۵۱-الف) جهت اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به روش آمپرومتری به کار گرفته شد. سیستم متشکل از یک کانال جریان است، که در آن حامل جریان (بافر) به وسیله پمپ پرستالتیک با سرعت مشخص و تنظیم شده به جلو رانده می‌شود. کانال دیگر نیز حاوی نمونه (محلول استاندارد یا محلول نمونه از HQ و CC) به وسیله پمپ پرستالتیک به سمت شیر تزریق رانده می‌شود. سل جریان الکتروشیمیایی متشکل از الکتروود Ag/AgCl (۳/۰ مول بر لیتر)، الکتروود کمکی (پلاتین)، الکتروود کار (الکتروود GC اصلاح شده یا

GC برهنه) ساخته شده در آزمایشگاه بود. شیر تزریق، جهت تزریق نمونه در سیستم تعبیه شد. تکنیک آمپرومتری چند پله‌ای به عنوان آشکارساز الکتروشیمیایی به کار گرفته شد. اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC با اعمال دو پله پتانسیل متوالی E_{app1} و E_{app2} صورت گرفت (شکل ۲-۵۱-ب). روش کار به صورت زیر بود: حامل جریان به وسیله پمپ پرستالتیک با سرعت مشخص و تنظیم شده به سمت سل الکتروشیمیایی هدایت گردید. E_{app1} طی مدت زمان مشخصی به الکتروود کار اعمال شد. لوپ تزریق با حجم معینی از محلول نمونه (محلول استاندارد یا محلول نمونه از HQ و CC) بارگیری شد. پس از ثابت شدن خط پایه آمپرومتری، با تغییر حالت شیر تزریق از حالت بارگیری به تزریق، نمونه به جریان حامل تزریق و سیگنال نمونه ثبت شد. سپس پتانسیل اعمالی به صورت اتوماتیک بر روی E_{app2} طی مدت زمان مشخصی قرار داده شد. همانند مرحله قبل، لوپ نمونه به وسیله شیر تزریق با حجم مشخصی از مخلوط HQ و CC بارگیری و پس از ثابت شدن خط پایه آمپرومتری، به جریان حامل تزریق شد. پس از رسیدن نمونه به سل الکتروشیمیایی، سیگنال آمپرومتری آن در E_{app2} ثبت گردید. سپس اعمال پتانسیل E_{app2} برای زمان مشخصی پس از هر اندازه‌گیری، جهت از بین بردن وجود آنالیت و سایر آلودگی‌ها روی سطح الکتروود ادامه یافت. تمام آزمایش‌ها در دمای محیط صورت گرفت. هر داده میانگین سه اندازه‌گیری تکراری می‌باشد.

اکسایش HQ در پله پتانسیل اول (E_{app1}) صورت می‌گیرد. با در نظر گرفتن عدم اکسایش CC و مزاحمت ناشی از آن در E_{app1} ، جریان آمپرومتری حاصل فقط ناشی از HQ (i_{HQ}) می‌باشد و می‌توان مقدار آن را به صورت کمی تعیین نمود. در پله پتانسیل دوم (E_{app2})، هر دو گونه HQ و CC قابلیت اکسایش را دارا می‌باشند؛ لذا سیگنال جریان، حاصل جمع هر دو گونه می‌باشد. با فرض این که سیگنال HQ در هر دو پله پتانسیل برابر باشد، با تفریق دو سیگنال از یکدیگر می‌توان سیگنال CC (i_{cc}) را محاسبه و مقدار آن را به صورت کمی تعیین نمود.

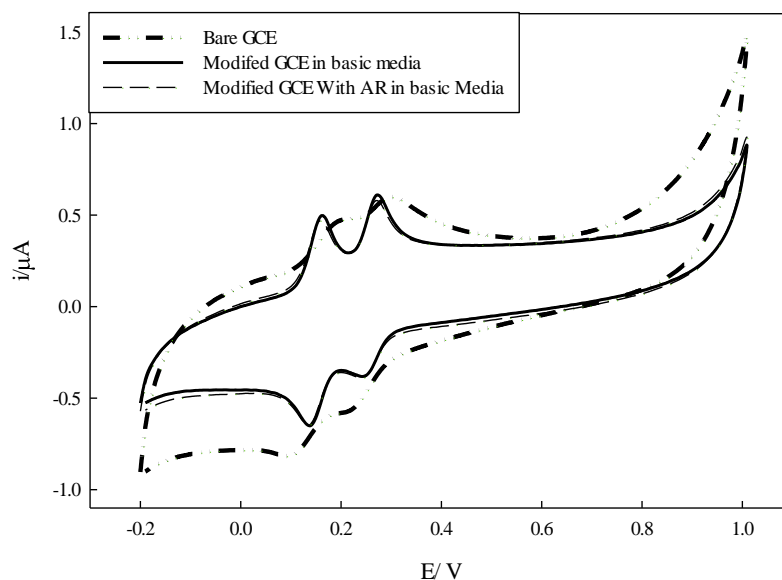


شکل (۲-۵۱-الف) شماتیکی از سیستم تزریق در جریان پیوسته جهت اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به روش آمپرومتری با استفاده از الکتروده GC اصلاح شده. (ب)- نحوه اعمال پتانسیل طی اندازه‌گیری‌های آمپرومتری (a): مخلوط نمونه HQ و CC هر یک با غلظت ۱/۰ میکرومول بر لیتر، b: مخلوط نمونه HQ و CC هر یک با غلظت ۵/۰ میکرومول بر لیتر). P: پمپ، IV: شیر تزریق، RF: الکتروده مرجع، WE: الکتروده کار، CE: الکتروده کمکی.

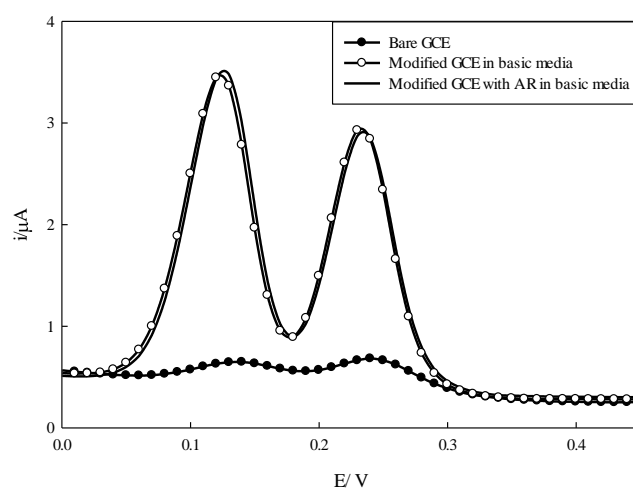
۲-۵-۵- رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای اصلاح شده و مقایسه آن با الکتروده اصلاح نشده (الکتروده GC برهنه)

جهت مقایسه رفتار سه الکتروده شامل الکتروده GC برهنه، الکتروده GC اصلاح شده در محیط بازی (بدون حضور AR) و الکتروده GC اصلاح شده با استفاده از AR در محیط بازی از تکنیک ولتامتری

چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی استفاده شد. نتایج حاصل (شکل (۲-۵۲) و (۲-۵۳)) نشان داد الکترودهای اصلاح شده حساسیت بیشتری نسبت به الکترودهای GC برهنه دارا می‌باشند. همچنین طبق نتایج هر دو الکترودهای اصلاح شده دارای حساسیت یکسان می‌باشند.



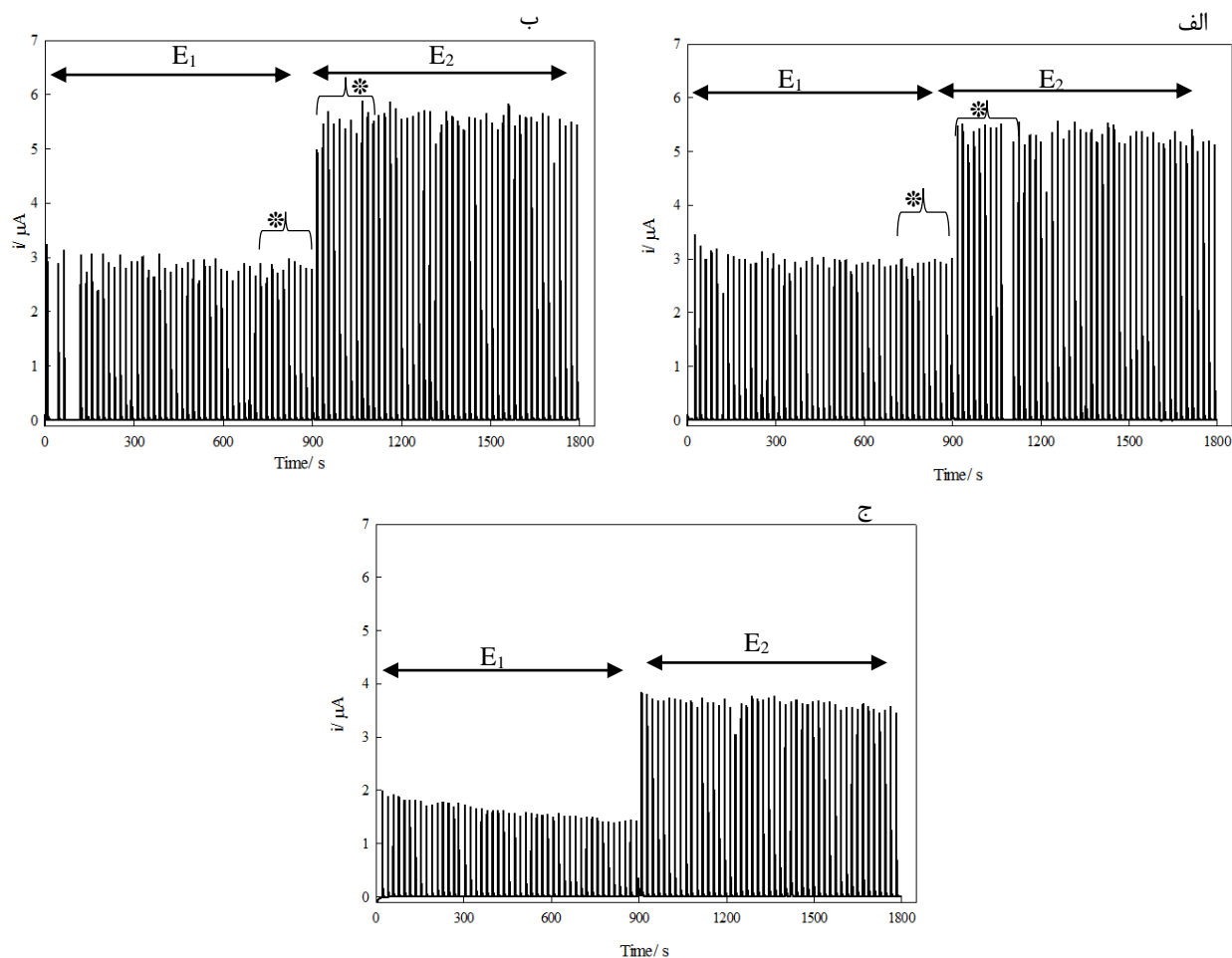
شکل (۲-۵۲) - ولتاموگرام چرخه‌ای متوالی ۱۰۰/۰ میکرو مول بر لیتر HQ و CC در سطح سه الکترودهای GC. شرایط: بافر فسفات ۶/۰، سرعت روبش: 100 mV s^{-1} .



شکل (۲-۵۳) - ولتاموگرام پالس تفاضلی ۱۰۰/۰ میکرو مول بر لیتر HQ و CC در سطح سه الکترودهای GC. شرایط: بافر فسفات ۶/۰، سرعت روبش: 50 mV s^{-1} ، ارتفاع پالس: 50 V ، زمان اعمال پالس: 50 ms .

۲-۵-۶- بررسی رفتار آمپرومتری الکتروود GC اصلاح شده و الکتروود GC برهنه با استفاده از سیستم FIA پیشنهادی

به منظور بررسی و مقایسه رفتار الکتروودها (الکتروودهای GC اصلاح شده و الکتروود GC برهنه) به روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۲) اصلاح گردید نمونه مخلوط ۷۰/۰ میکرومول بر لیتر از HQ و CC در بافر فسفاتی $\text{pH}=6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$) تهیه شد و اندازه‌گیری به روش بر خط آمپرومتری با به کارگیری سیستم FIA طراحی شده (۲-۵-۴) با اعمال دو پله پتانسیل متوالی $E_{\text{app}1}=0/18 \text{ V}$ و $E_{\text{app}2}=0/26 \text{ V}$ انجام شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود الکتروودهای اصلاح شده (الکتروود GC اصلاح شده با AR در محیط بازی (شکل ۲-۵۴-الف) و الکتروود GC اصلاح شده در محیط بازی (شکل ۲-۵۴-ب)) دارای حساسیت، پایداری و تکرارپذیری بیشتری نسبت به الکتروود GC برهنه (شکل ۲-۵۴-ج) می‌باشند. بررسی تکرارپذیری با استفاده از آزمون F برای ده تزریق متوالی (نشان داده شده با علامت * در شکل ۲-۴۹) در دو پله پتانسیل اعمالی برای دو الکتروود اصلاح شده انجام شد. انحراف استاندارد برای الکتروود اصلاح شده با AR در محیط بازی در پله پتانسیل اول و دوم به ترتیب برابر با ۰/۰۶ و ۰/۱۳ حاصل شد و انحراف استاندارد برای الکتروود اصلاح شده در محیط بازی بدون حضور AR در پله پتانسیل اول و دوم به ترتیب ۰/۱۱ و ۰/۲۵ به دست آمد. نتایج آزمون F در پله پتانسیل اول و دوم به ترتیب برابر با ۳/۴ و ۳/۷ حاصل شد. نتایج (با در نظر گرفتن ۳/۲ برای $F(9, 9, 0.05)$ در سطح اطمینان ۹۵٪ برای آزمون یک طرفه) نشان‌دهنده‌ی بهبود تکرارپذیری با استفاده از نشانند AR در سطح الکتروود GC می‌باشد.



شکل (۲-۵۴) - ولتاموگرام آمپرومتری حاصل از تزریق‌های متوالی از ۷۰/۰ میکرومول بر لیتر HQ و CC در دو پله پتانسیل متوالی الف) - الکتروود GC اصلاح شده با AR در محیط بازی. ب) الکتروود GC اصلاح شده در محیط بازی بدون حضور AR. ج) الکتروود GC برهنه. شرایط: بافر فسفاتی با pH: ۶/۰ (0.33 mol L^{-1}), سرعت جریان: $5/6 \text{ mL min}^{-1}$, حجم نمونه: $170 \mu\text{L}$, $E_{app1}: 0/18 \text{ V}$, $E_{app2}: 0/26 \text{ V}$

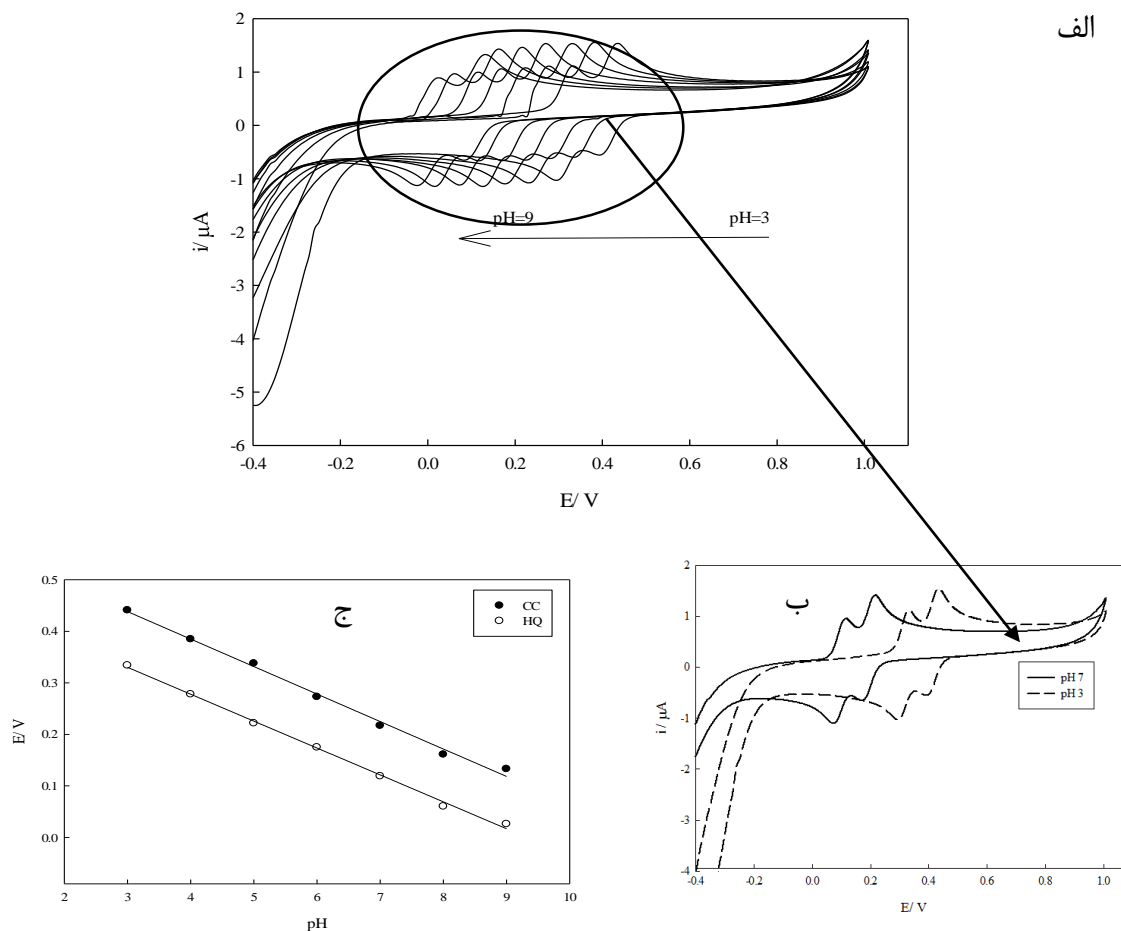
۲-۵-۷- بررسی تأثیر تغییر pH محیط بر اکسایش هیدروکینون و کتکول در سطح الکتروود GC اصلاح شده

بررسی اکسایش هیدروکینون و کتکول در pHهای متفاوت به روش ولتامتری چرخه‌ای صورت گرفت. شکل (۲-۵۵-الف) ولتاموگرام‌های حاصله را در محلول بافر فسفات در pH های مختلف ۹/۰-۳/۰ نشان می‌دهد. نمودار تغییرات پتانسیل دماغه اکسایش هیدروکینون و کتکول بر حسب تغییرات pH محیط، در شکل (۲-۵۵-ب) آورده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود پتانسیل دماغه اکسایش هیدروکینون و کتکول با تغییرات pH به طور خطی تغییر می‌کند. هم‌چنین پتانسیل

دماغه اکسایش هیدروکینون و کتکول در سطح الکتروود GC اصلاح شده با افزایش pH به سمت مقادیر منفی جابه‌جا می‌شود. این امر تأیید کننده شرکت پروتون در فرایند اکسایش الکتروشیمیایی هیدروکینون و کتکول می‌باشد. شیب خط به دست آمده برای هر دو آنالیت (معادله (۲-۲۴) و (۲-۲۵)) نزدیک به مقدار نرنستی، ۵۹ mV، می‌باشد که نشان می‌دهد تعداد الکترون و پروتون در فرایند اکسایش-کاهش در سطح الکتروود GC اصلاح شده برابر است (n=۲) [۱۲۲].

$$E_{CC}(V) = -0.0533 pH + 0.5982 \quad R^2 = 0.9941 \quad (۲-۲۴)$$

$$E_{HQ}(V) = -0.0522 pH + 0.4868 \quad R^2 = 0.9974 \quad (۲-۲۵)$$



شکل (۲-۵۵) - ولتاموگرام چرخه‌ای ۱۰۰/۰ میکرومول بر لیتر CC و HQ در سطح الکترود اصلاح شده با AR در محیط بازی با سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه الف) در pHهای مختلف از بافر فسفات (۳/۰-۹/۰ pH) و ب) تنها در دو pH ۷/۰ و ۳/۰. ج) نمودار تغییرات پتانسیل پیک اکسایش HQ و CC بر حسب pH در محلول ذکر شده در سطح الکترود اصلاح شده.

۲-۵-۸- بهینه‌سازی شرایط آزمایش

به منظور افزایش حساسیت بهینه‌سازی پارامترهای بر اندازه‌گیری هم‌زمان CC و HQ به روش آمپرومتری با استفاده از روش یک متغیر در زمان انجام شد. پارامترهای شیمیایی نظیر pH، غلظت سدیم هیدروکسید، غلظت AR، ... و پارامترهای دستگاهی سیستم جریان مانند سرعت جریان، حجم نمونه تزریقی، ... مورد مطالعه قرار گرفت. برای بهینه‌سازی تمام متغیرها و سایر بررسی‌های دیگر از روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۴) استفاده گردید. سرعت جریان $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، حجم نمونه $170 \mu\text{L}$ به عنوان نقاط شروع به کار گرفته شده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترها به کار گرفته شد.

در طی بهینه‌سازی از غلظت $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC استفاده شد.

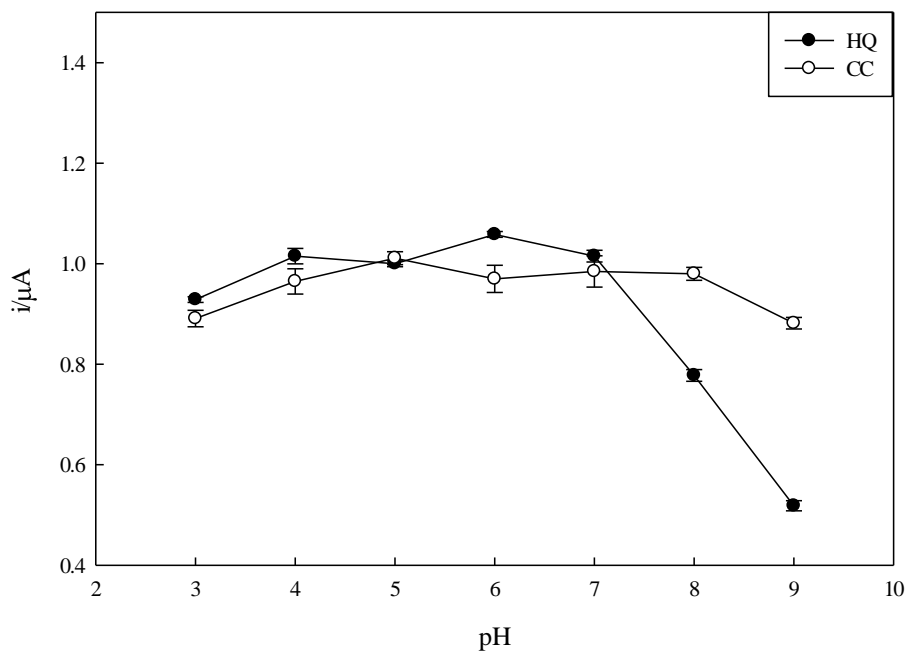
۲-۵-۸-۱- تأثیر pH

همان‌طور که در بخش (۲-۵-۷) ذکر شد، اکسایش و کاهش دو ایزومر دی‌هیدروکسی بنزن مورد مطالعه تحت تأثیر pH قرار دارد. از این‌رو اثر pH الکترولیت حامل بر روی پاسخ آمپرومتری $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC مورد بررسی قرار گرفت. الکتروود کربن شیشه به روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۲) اصلاح گردید. الکتروود کربن شیشه با پودر آلومینا صیقل داده شد و سپس با آب و اتانول شسته و به سل الکتروشیمیایی حاوی محلول $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ AR تهیه شده در محلول $0/2 \text{ mol L}^{-1}$ سدیم هیدروکسید منتقل شد. سطح الکتروود کربن شیشه حاصل طی ۲۵ روبش متوالی با سرعت 100 mV s^{-1} در محلول فوق در محدوده‌ی $-0/5$ تا $+1/5$ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl (پتانسیم کلرید $3/0$ مول بر لیتر) اصلاح گردید. سپس الکتروود GC اصلاح شده با آب دو بار تقطیر شسته شد تا هر گونه ناخالصی از سطح آن پاک شود و به منظور اطمینان از عدم حضور گونه‌های جذب سطحی شده در سطح الکتروود، الکتروود GC اصلاح شده در محلول سدیم هیدروکسید $0/2 \text{ mol L}^{-1}$ قرار داده شد و روبش پتانسیل در محدوده‌ی اصلاح الکتروود به تعداد ۱۵ چرخه متوالی انجام شد. پس از انجام اصلاح سطح، الکتروود اصلاح شده با آب مقطر شسته شد و به سل جریان الکتروشیمیایی منتقل شد. الکترولیت حامل شامل بافر فسفاتی با pHهای مختلف ($3/0$ - $9/0$) و غلظت $0/033 \text{ mol L}^{-1}$ تهیه گردید و با سرعت $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ به سمت سل الکتروشیمیایی هدایت شد. با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای مخلوط HQ و CC در pHهای مختلف (شکل (۲-۵۵))، پله‌های پتانسیل اعمالی ($E_{\text{app}1}$) و ($E_{\text{app}2}$) انتخاب شدند. لوپ نمونه با $170 \mu\text{L}$ از مخلوطی حاوی HQ و CC پر شد. پتانسیل‌های اعمالی در محدوده‌ی $(+0/03)$ - $(+0/33)$ و $(+0/13)$ - $(+0/43)$ ولت به ترتیب برای $E_{\text{app}1}$ و $E_{\text{app}2}$ با توجه به pH مورد مطالعه انتخاب شدند. همانند روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۴) اندازه‌گیری به روش دو پله پتانسیل صورت گرفت. نتایج در جدول (۲-۷۱) و شکل (۲-۵۶) آورده شده است. در pHهای بازی به علت پلیمره شده HQ و CC سیگنال کاهش سیگنال آمپرومتری مشاهده می‌شود [۱۳۰]. طبق نتایج

حاصل بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$) برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۷۱) - نتایج حاصل از بررسی pH

i_{CC}	i_{HQ}	E_{app2}	E_{app1}	pH
۰/۸۹	۰/۹۳	۰/۴۳	۰/۳۳	۳/۰
۰/۹۶	۱/۰۲	۰/۳۸	۰/۲۸	۴/۰
۱/۰۱	۰/۹۳	۰/۳۳	۰/۲۲	۵/۰
۰/۹۴	۱/۰۶	۰/۲۶	۰/۱۸	۶/۰
۰/۹۸	۱/۰۲	۰/۲۲	۰/۱۲	۷/۰
۱/۱۰	۰/۷۸	۰/۱۶	۰/۰۶	۸/۰
۰/۸۸	۰/۵۲	۰/۱۳	۰/۰۳	۹/۰



شکل (۲-۵۶) - تأثیر pH بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفاتی $\text{pH}: 3/0-9/0$, $E_{app1}: (+0/33)-(+0/03)V$, $E_{app2}: (+0/43)-(+0/13)V$ حجم نمونه: $170 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان عبوری: $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت AR: $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت NaOH: $0/2 \text{ mol L}^{-1}$ ، تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵.

۲-۸-۵-۲- بررسی نوع بافر و غلظت آن

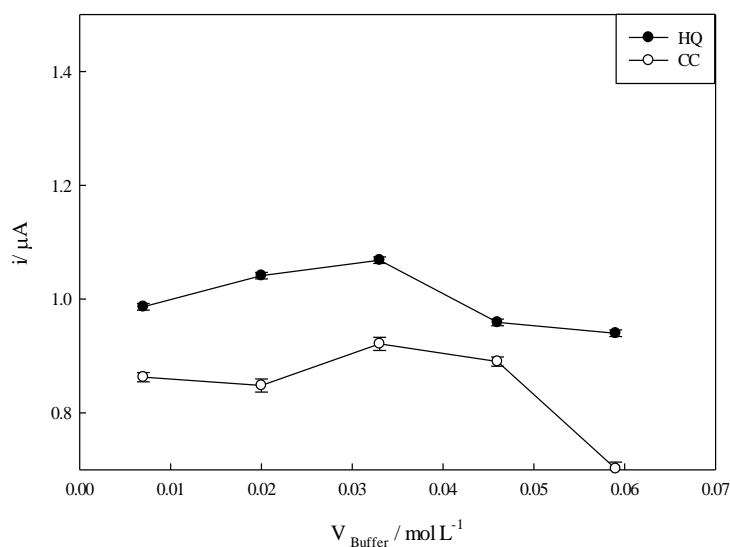
غلظت بافر به عنوان پارامتر مؤثر دیگر در واکنش اکسیداسیون HQ و CC مورد مطالعه قرار

گرفت. الکتروود کربن شیشه همانند روش ذکر شده در بررسی pH و تحت همان شرایط (محلول

$1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ AR تهیه شده در محلول $0/2 \text{ mol L}^{-1}$ سدیم هیدروکسید به همراه 25 چرخه اصلاح الکتروود) آماده و به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. بافر فسفاتی ($\text{pH}=6/0$) با غلظت‌های مختلف به عنوان حامل جریان در محدوده $0/07-0/059$ مول بر لیتر تهیه و با سرعت $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ به سمت سل جریان هدایت شد. اندازه‌گیری آمپرومتری با تزریق $170 \mu\text{L}$ نمونه همانند روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۴) با اعمال دو پله پتانسیل متوالی $E_{\text{app}1}=0/18 \text{ V}$ و $E_{\text{app}2}=0/26 \text{ V}$ انجام شد. نتایج در جدول (۲-۷۲) و شکل (۲-۵۷) آورده شده است. طبق نتایج غلظت $0/033 \text{ mol L}^{-1}$ از بافر برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۷۲) - نتایج حاصل از بررسی غلظت بافر

i_{CC}	i_{HQ}	C (M)
0/86	0/99	0/007
0/85	1/04	0/020
0/92	1/07	0/033
0/89	0/96	0/046
0/70	0/99	0/059

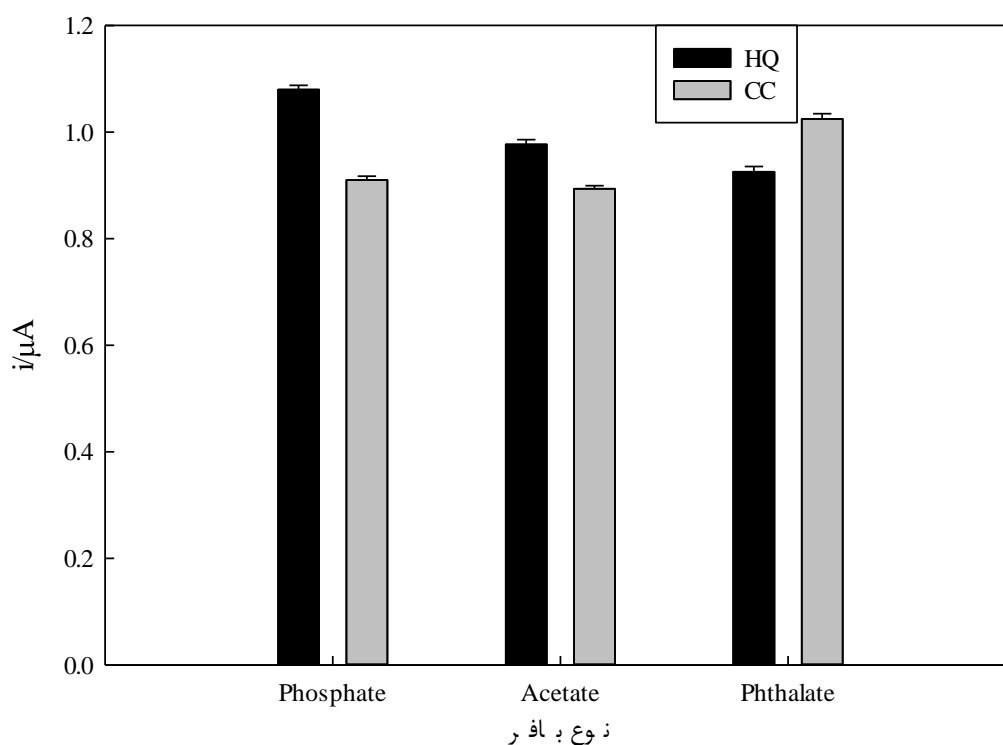


شکل (۲-۵۷) - تأثیر غلظت بافر بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفاتی $\text{pH}: 6/0$, $E_{\text{app}1}: 0/18 \text{ V}$, $E_{\text{app}2}: 0/26 \text{ V}$, حجم نمونه: $170 \mu\text{L}$, سرعت جریان عبوری: $2/5 \text{ mL min}^{-1}$, غلظت AR: $0/2 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH, غلظت $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ NaOH, تعداد چرخه اصلاح الکتروود: 25 .

در بررسی بعدی نوع بافر به کار رفته در الکترولیت حامل مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور بافرهای فسفات، استات و فتالات با $\text{pH}=6/0$ و غلظت $0/033 \text{ mol L}^{-1}$ تهیه شدند و به عنوان الکترولیت حامل جریان تحت شرایط بهینه قبل مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج نشان داد (جدول ۲-۷۳) و شکل (۲-۵۸)) میزان حساسیت در هر سه نوع بافر یکسان می‌باشد. با توجه به pH مورد استفاده در بررسی‌ها ($\text{pH } 6/0$) بافر فسفات ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$) برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۷۳) - نتایج حاصل از بررسی نوع بافر

نوع بافر	i_{HQ}	i_{CC}
فسفات	۱/۰۸	۰/۹۱
استات	۰/۹۸	۰/۸۹
فتالات	۰/۹۶	۱/۰۲



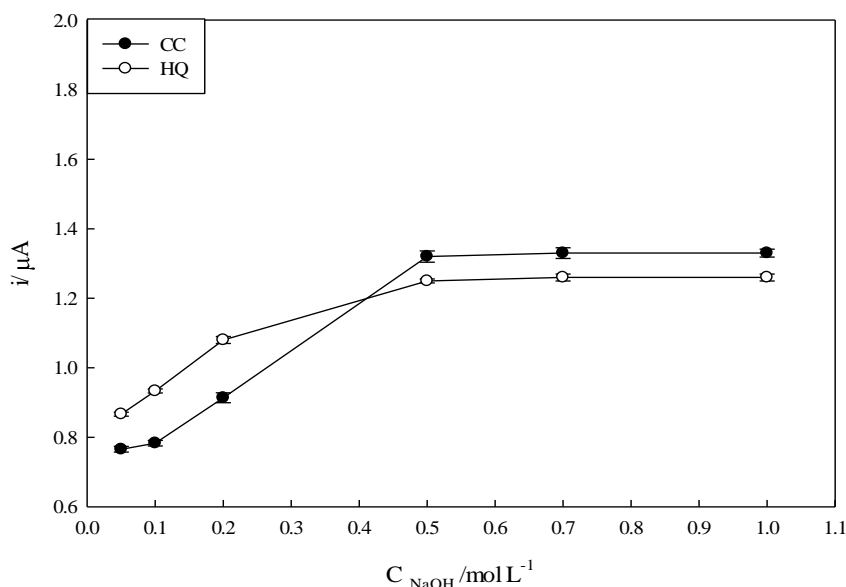
شکل (۲-۵۸) - تأثیر نوع بافر بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر با $\text{pH}: 6/0$ ، $E_{\text{app}2}: 0/26 \text{ V}$ ، $E_{\text{app}1}: 0/18 \text{ V}$ ، $0/033 \text{ mol L}^{-1}$ ، $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، سرعت جریان عبوری: $170 \mu\text{L}$ ، حجم نمونه: $0/2 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH: غلظت $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت AR: $0/2 \text{ mol L}^{-1}$ ، تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵.

۲-۵-۸-۳- بررسی اثر غلظت سدیم هیدروکسید در فرایند اصلاح الکتروود

غلظت سدیم هیدروکسید مورد به عنوان عامل مهم در اصلاح الکتروود مورد بررسی قرار گرفت. پس از آماده‌سازی الکتروود کربن شیشه (پولیش الکتروود برهنه با پودر آلومینا)، اصلاح سطح الکتروود در محلول $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ از AR حاوی سدیم هیدروکسید با غلظت‌های مختلف ($0/05-1/0 \text{ mol L}^{-1}$) طی ۲۵ چرخه متوالی در گستره‌ی $-0/5$ تا $+1/5$ ولت با سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه انجام شد. الکتروود اصلاح شده با آب شسته شد و سپس به سل الکتروشیمیایی حاوی $0/5 \text{ mol L}^{-1}$ سدیم هیدروکسید منتقل شد و روبش پتانسیل در محدوده‌ی اصلاح الکتروود به تعداد 15 چرخه متوالی انجام شد. بررسی الکتروودهای اصلاح شده تحت شرایط بهینه قبل (بافر فسفاتی $\text{pH}=6/0$ ، $0/33 \text{ mol L}^{-1}$) با سرعت جریان $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ و $170 \mu\text{L}$ مخلوطی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ از HQ و CC طبق روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۴) با اعمال دو پله پتانسیل متوالی $E_{\text{app}1}=0/18 \text{ V}$ و $E_{\text{app}2}=0/26 \text{ V}$ انجام شد. پس از انجام آزمایش بر روی الکتروودهای اصلاح شده، نتایج نشان داد با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید باعث افزایش سیگنال می‌شود که این امر احتمالاً می‌تواند به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال و گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربونیل و... بر روی سطح الکتروود باشد. با توجه به نتایج حاصل، غلظت $0/5 \text{ mol L}^{-1}$ از سدیم هیدروکسید جهت اصلاح سطح الکتروود، برای مطالعات بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۷۴) و شکل (۲-۵۹) آورده شده است.

جدول (۲-۷۴)- نتایج حاصل از بررسی غلظت سدیم هیدروکسید مورد استفاده طی فرایند اصلاح

i_{cc}	i_{HQ}	$C_{\text{NaOH}}(\text{mol L}^{-1})$
0/76	0/86	0/05
0/78	0/93	0/10
0/91	1/07	0/20
1/32	1/25	0/50
1/33	1/26	0/70
1/33	1/26	1/00



شکل (۲-۵۹)- تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید مورد استفاده طی فرایند اصلاح الکتروود بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفات با $\text{pH}: 6/0$ ($0/0.33 \text{ mol L}^{-1}$)، $E_{app1}: 0/18 \text{ V}$ ، $E_{app2}: 0/26 \text{ V}$ ، حجم نمونه: $170 \mu\text{L}$ ، سرعت جریان عبوری: $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ ، غلظت AR: $1/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵.

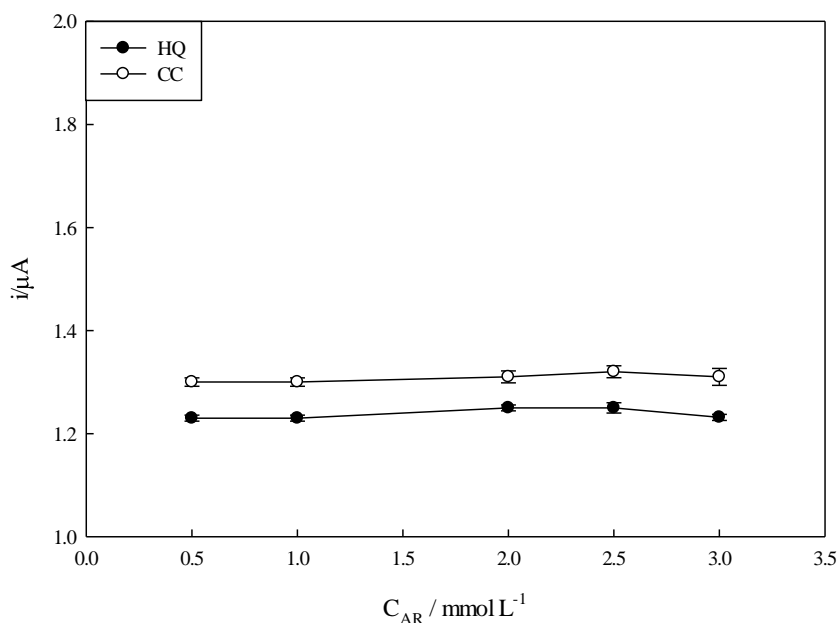
۲-۵-۸-۴- بررسی اثر غلظت AR

در این مرحله از کار غلظت AR طی فرایند اصلاح الکتروود مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، پس از آماده‌سازی الکتروود کربن شیشه (پولیش الکتروود برهنه با پودر آلومینا) اصلاح الکتروود در محلول سدیم هیدروکسید ($0/5 \text{ mol L}^{-1}$) حاوی AR با غلظت‌های مختلف ($0/5-2/5 \text{ mol L}^{-1}$) طی ۲۵ چرخه متوالی در گستره‌ی $-0/5$ تا $+1/5$ ولت با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه انجام شد. الکتروود اصلاح شده با آب شسته شد و سپس به سل الکتروشیمیایی حاوی $0/5 \text{ mol L}^{-1}$ سدیم هیدروکسید منتقل شد و روبش پتانسیل در محدوده‌ی اصلاح الکتروود به تعداد ۱۵ چرخه متوالی انجام شد. بررسی الکتروودهای اصلاح شده تحت شرایط بهینه قبل (بافر فسفات $\text{pH}=6/0$ ، $0/0.33 \text{ mol L}^{-1}$) با سرعت جریان $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ و $170 \mu\text{L}$ مخلوطی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ از HQ و CC طبق روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۷) با اعمال دو پله پتانسیل متوالی $E_{app1}=0/18 \text{ V}$ و $E_{app2}=0/26 \text{ V}$ انجام شد. نتایج اندازه‌گیری آمپرومتری نشان داد (شکل (۲-۶۰) و جدول (۲-۷۵)) غلظت AR تأثیری در

حساسیت ندارد. به منظور افزایش پایداری غلظت $2/5 \text{ mmol L}^{-1}$ از AR برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۷۵) - نتایج حاصل از بررسی غلظت AR

icc	i _{HQ}	C _{AR} (mmol L ⁻¹)
۱/۳۰	۱/۲۳	۰/۵
۱/۳۰	۱/۲۳	۱/۰
۱/۳۱	۱/۲۳	۲/۰
۱/۳۲	۱/۲۴	۲/۵
۱/۳۱	۱/۲۴	۳/۰



شکل (۲-۶۰) - تأثیر غلظت AR بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفات با $\text{pH} = 6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$), $E_{\text{app}1} = 0/18 \text{ V}$, $E_{\text{app}2} = 0/26 \text{ V}$, حجم نمونه: $170 \mu\text{L}$, سرعت جریان عبوری: 1 mL min^{-1} . غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$, تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵.

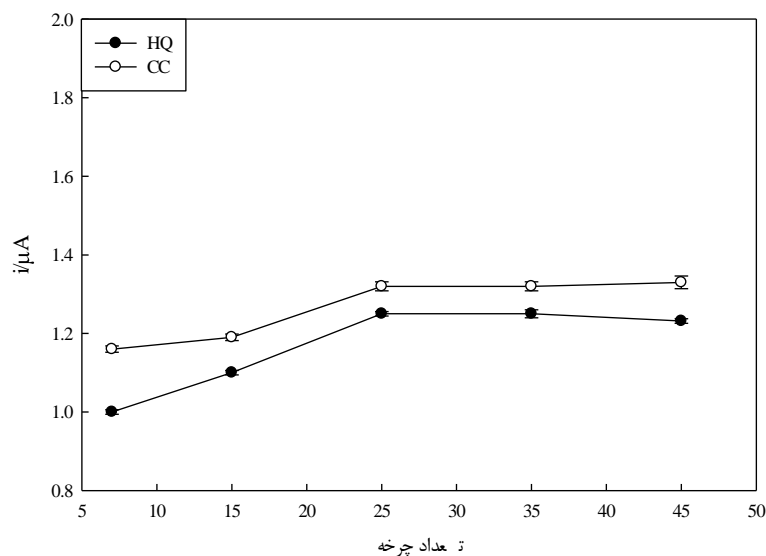
۲-۵-۸-۵- بررسی اثر تعداد چرخه‌های اصلاح الکتروود

تعداد چرخه‌ی اصلاح الکتروود به عنوان یک عامل مؤثر دیگر در تعیین میزان فعال شدن و گروه‌های عاملی موجود در سطح الکتروود و به دنبال آن حساسیت روش مورد بررسی قرار گرفت. پس از آماده‌سازی الکتروود کربن شیشه (پولیش الکتروود برهنه با پودر آلومینا)، الکترودهای کربن شیشه در

محلول AR ($2/5 \text{ mmol L}^{-1}$) تهیه شده در سدیم هیدروکسید $0/5 \text{ mol L}^{-1}$ طی چرخه‌های مختلف (در محدوده‌ی ۷-۴۵ چرخه) در گستره‌ی $-0/5$ تا $+1/5$ ولت با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه اصلاح شدند. الکتروود اصلاح شده با آب شسته شد و سپس به سل الکتروشیمیایی حاوی $0/5 \text{ mol L}^{-1}$ سدیم هیدروکسید منتقل شد و روبش پتانسیل در محدوده‌ی اصلاح الکتروود به تعداد ۱۵ چرخه متوالی انجام شد. بررسی پاسخ آمپرومتری الکتروودهای اصلاح شده تحت شرایط بهینه قبل (بافر فسفاتی $0/033 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=6/0$ با سرعت جریان $2/5 \text{ mL min}^{-1}$ و $170 \mu\text{L}$ مخلوطی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ از CC و HQ) طبق روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۴) با اعمال دو پله پتانسیل متوالی $E_{\text{app}1}=0/18 \text{ V}$ و $E_{\text{app}2}=0/26 \text{ V}$ انجام شد. نتایج اندازه‌گیری آمپرومتری نشان داد (جدول (۲-۷۶) و شکل (۲-۶۱)). با افزایش تعداد چرخه اصلاح الکتروود و افزایش تعداد سایت‌های فعال در سطح الکتروود سیگنال تجزیه‌ای برای هر دو گونه تا ۲۵ افزایش می‌یابد و پس از آن ثابت می‌ماند. بنابراین تعداد ۲۵ چرخه فعال‌سازی سطح الکتروود برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۷۶) - نتایج حاصل از بررسی تعداد چرخه اصلاح الکتروود

تعداد چرخه	i_{HQ}	i_{CC}
۷	۱/۰۰	۱/۱۶
۱۵	۱/۱۰	۱/۱۹
۲۵	۱/۲۵	۱/۳۲
۳۵	۱/۲۵	۱/۳۲
۴۵	۱/۲۳	۱/۳۳



شکل (۲-۶) - تأثیر تعداد چرخه اصلاح الکتروود بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفات با pH: $6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$), $E_{\text{app}1}: 0/18 \text{ V}$, $E_{\text{app}2}: 0/26 \text{ V}$, حجم نمونه: $170 \mu\text{L}$, سرعت جریان عبوری: $2/5 \text{ mL min}^{-1}$, غلظت AR: $2/0 \text{ mmol L}^{-1}$, غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$, تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵.

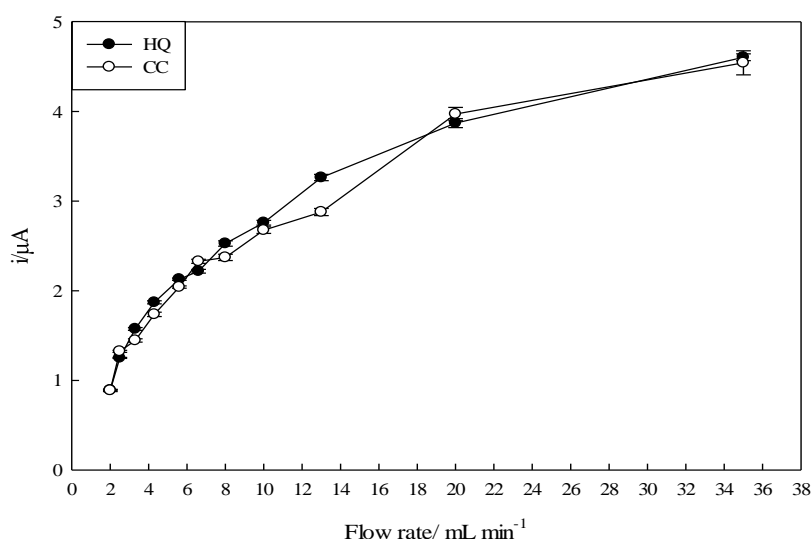
۲-۵-۸-۶- تأثیر سرعت جریان حامل

سرعت جریان یک عامل مهم بر روی شکل و ارتفاع پیک‌ها می‌باشد. تأثیر سرعت جریان بر روی پاسخ آمپرومتری مخلوط HQ و CC مورد بررسی قرار گرفت. الکتروود GC اصلاح شده در شرایط بهینه به دست آمده (محلول $2/5 \text{ mmol L}^{-1}$ از AR، $0/5 \text{ mol L}^{-1}$ سدیم هیدروکسید و 25 چرخه اصلاح) تهیه گردید. اندازه‌گیری آمپرومتری $170 \mu\text{L}$ مخلوطی از HQ و CC با تنظیم سرعت جریان حامل (بافر فسفات $\text{pH}=6/0$, $0/033 \text{ mol L}^{-1}$) در محدوده $2/0-35/0 \text{ mL min}^{-1}$ با به کارگیری روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۴) با اعمال دو پله پتانسیل متوالی $E_{\text{app}1}=0/18 \text{ V}$ و $E_{\text{app}2}=0/28 \text{ V}$ انجام شد. نتایج نشان داد (جدول (۲-۷۷) و شکل (۲-۶۲)) با افزایش سرعت جریان حامل، سیگنال تجزیه‌ای برای هر دو آنالیت تا $6/5 \text{ mL min}^{-1}$ به صورت خطی و پس از آن با شیب ملایم افزایش می‌یابد. هم‌زمان با افزایش سرعت جریان میزان پراکندگی آنالیت در حامل جریان کاهش و به دنبال آن جریان نفوذی افزایش می‌یابد. هم‌چنین با افزایش سرعت جریان میزان پهن‌شدگی پیک‌ها کمتر می‌شود. نتایج بررسی ده تزریق متوالی جهت بررسی تکرارپذیری نشان داد میزان انحراف استاندارد نسبی برای

HQ در دو سرعت جریان ۵/۶ و ۲۰/۰ میلی لیتر بر دقیقه به ترتیب برابر با ۳/۲ و ۱۰/۲ می باشد و مقدار آن برای CC در دو سرعت جریان مذکور به ترتیب برابر با ۶/۲ و ۲۲/۴ می باشد. با توجه به نتایج حاصل سرعت جریان $5/6 \text{ mL min}^{-1}$ با در نظر گرفتن حساسیت مطلوب، تکرارپذیری بالا و حجم مصرفی کم حامل جریان انتخاب شد.

جدول (۲-۷۷) - نتایج حاصل از بررسی تأثیر سرعت جریان

icc	iHQ	سرعت (mL min^{-1})
۰/۸۹	۰/۸۹	۲/۰
۱/۳۲	۱/۲۵	۲/۵
۱/۴۵	۱/۵۷	۳/۳
۱/۷۴	۱/۸۷	۴/۳
۲/۰۴	۲/۱۳	۵/۶
۲/۳۳	۲/۲۲	۶/۶
۲/۳۷	۲/۵۳	۸/۰
۲/۶۸	۲/۷۶	۱۰/۰
۲/۸۸	۳/۲۶	۱۳/۰
۳/۹۷	۳/۸۷	۲۰/۰
۴/۵۴	۴/۶۱	۳۵/۰



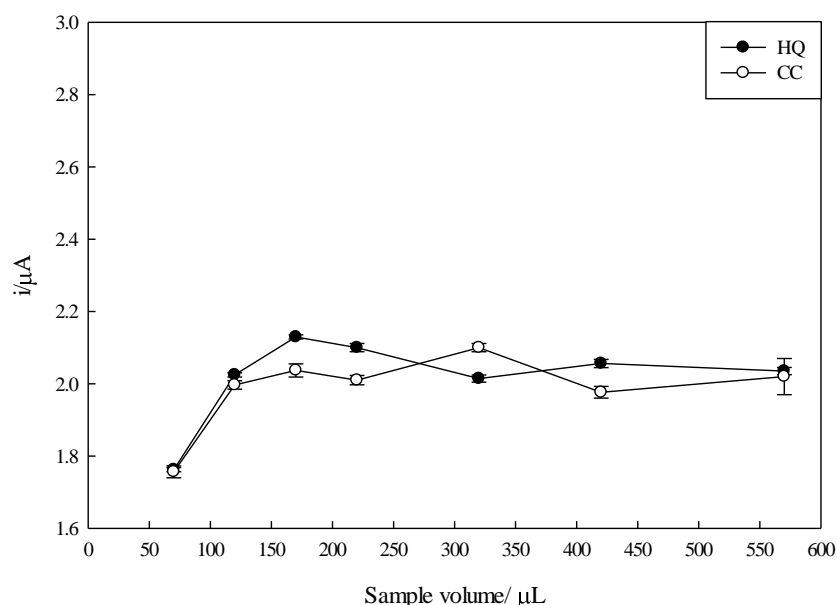
شکل (۲-۶۲) - تأثیر سرعت جریان حامل بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ و CC و HQ. شرایط: بافر فسفاتی با pH: ۶/۰، $(0/033 \text{ mol L}^{-1})$ ، $E_{\text{app}1}$: ۰/۱۸ V، $E_{\text{app}2}$: ۰/۲۶ V، حجم نمونه: $170 \mu\text{L}$ ، غلظت AR: $2/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$ ، تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵.

۲-۵-۸-۷- تأثیر حجم نمونه تزریقی

تأثیر حجم نمونه تزریقی بر حساسیت آمپرمتری HQ و CC با تغییر لوپ‌هایی با حجم‌های متفاوت در گستره ۷۰/۰ تا ۵۷۰/۰ میکرو لیتر استفاده شد. الکتروود کربن شیشه با روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۲) تحت شرایط بهینه (محلول 0.5 mol L^{-1} سدیم هیدروکسید حاوی AR با غلظت 2.5 mmol L^{-1} ، چرخه اصلاح الکتروود) اصلاح و در سل جریان الکتروشیمیایی قرار داده شد. بافر فسفاتی ($\text{pH} = 6.0$ ، 0.33 mol L^{-1}) با سرعت $5/6 \text{ mL min}^{-1}$ به سمت سل جریان هدایت و نمونه با حجم‌های مختلف به سیستم تزریق شد. طبق نتایج به دست آمده (جدول (۲-۷۸) و شکل (۲-۶۳)) افزایش حجم نمونه تزریقی از ۷۰/۰ تا ۱۷۰ میکرو لیتر، سیگنال تجزیه‌ای برای هر دو آنالیت افزایش می‌یابد و پس از آن ثابت می‌ماند. از طرفی دیگر بالا رفتن حجم تزریقی پهن شدن پیک‌ها را به دنبال دارد. لذا برای دستیابی به حساسیت بالا، حجم تزریقی $170 \mu\text{L}$ برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۷۸) - نتایج حاصل از بررسی تأثیر حجم تزریقی نمونه

icc	ihq	حجم تزریقی (μL)
۱/۷۶	۱/۷۶	۷۰
۲/۰۰	۲/۰۲	۱۲۰
۲/۰۴	۲/۱۳	۱۷۰
۲/۱۰	۲/۰۱	۲۲۰
۲/۰۱	۲/۰۱	۳۲۰
۱/۹۸	۲/۰۶	۴۲۰
۲/۰۲	۲/۰۴	۵۷۰



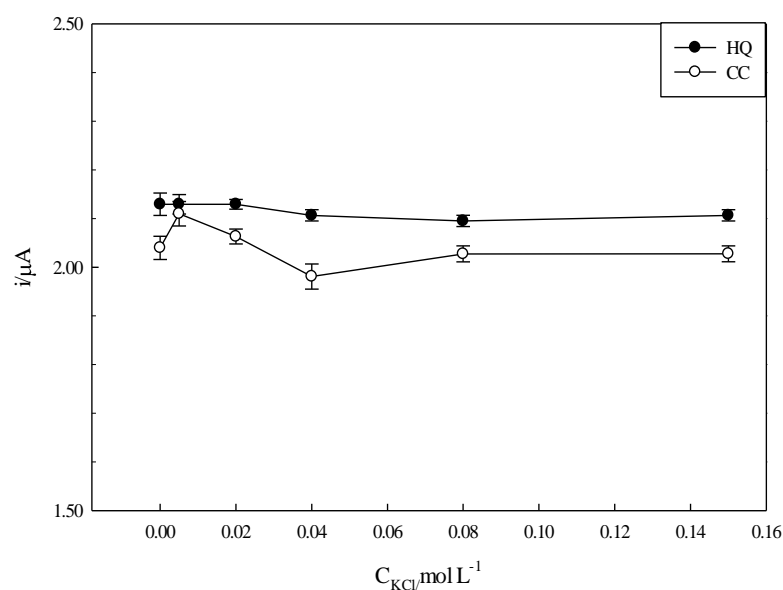
شکل (۲-۶۳)- تأثیر حجم نمونه تزریقی بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفاتی با $\text{pH}: 6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$)، $E_{\text{app}1}: 0/18 \text{ V}$ ، $E_{\text{app}2}: 0/26 \text{ V}$ ، سرعت جریان: $5/6 \text{ mL min}^{-1}$ غلظت AR: $2/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$ ، تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵.

۲-۵-۸-۸- تأثیر قدرت یونی

برای بررسی اثر قدرت یونی بر سیگنال تجزیه‌ای از پیتاسیم کلرید به عنوان یک الکترولیت بی اثر استفاده شد. بدین منظور محلول‌های نمونه حاوی $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ از HQ و CC و غلظت‌های مختلف از KCl ($0/005-0/15 \text{ mol L}^{-1}$) بافری شده به وسیله‌ی بافر فسفات ($\text{pH}=6/0$)، $0/033 \text{ mol L}^{-1}$ تهیه شد. الکتروود کربن شیشه اصلاح شده تحت شرایط بهینه به روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۲) اصلاح گردید. $170/0 \mu\text{L}$ از نمونه‌های آماده شده به حامل جریان (بافر فسفاتی $\text{pH}=6/0$)، $0/033 \text{ mol L}^{-1}$ با سرعت $5/6 \text{ mL min}^{-1}$ تزریق شد. نتایج (جدول (۲-۷۹) و شکل (۲-۶۴)) نشان داد قدرت یونی تأثیر چندانی بر حساسیت روش ندارد. اما برای تثبیت قدرت یونی در نمونه‌های حقیقی، غلظت $0/15$ مول بر لیتر از KCl انتخاب شد.

جدول (۲-۷۹) - نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی

icc	iHQ	C _{KCl}
۲/۰۴	۲/۱۳	۰/۰۰۰
۲/۱۱	۲/۱۳	۰/۰۰۵
۲/۰۶	۲/۱۳	۰/۰۲۰
۱/۹۸	۲/۱۱	۰/۰۴۰
۲/۰۳	۲/۱۰	۰/۰۸۰
۲/۰۳	۲/۱۱	۰/۱۵۰



شکل (۲-۶۴) - تأثیر قدرت یونی بر جریان آمپرومتری محلولی از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ HQ و CC. شرایط: بافر فسفاتی با pH: $6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$), $E_{\text{app}1}: 0/18 \text{ V}$, $E_{\text{app}2}: 0/26 \text{ V}$, سرعت جریان: $0/6 \text{ mL min}^{-1}$. حجم نمونه: $170 \mu\text{L}$. غلظت AR: $2/0 \text{ mmol L}^{-1}$, غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$, تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵.

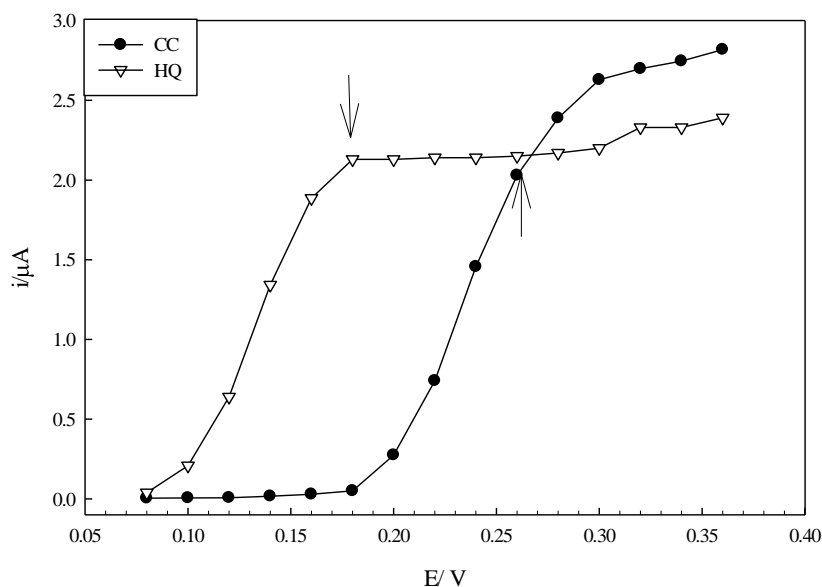
۲-۵-۸-۹ - تأثیر پتانسیل اعمالی

پتانسیل اعمالی در تکنیک چند پله پتانسیل آمپرومتری حائز اهمیت می‌باشد. پتانسیل بایستی به گونه‌ای انتخاب شود که آنالیت در آن پله پتانسیل واکنش داده و بتوان آن را به صورت کمی بدون مزاحمت سیگنال گونه‌های دیگر تعیین نمود. الکتروود کربن شیشه به روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۲) تحت شرایط بهینه (محلول $0/5 \text{ mol L}^{-1}$ سدیم هیدروکسید حاوی AR با غلظت $2/5 \text{ mmol L}^{-1}$ ، ۲۵ چرخه اصلاح) اصلاح گردید. سپس ۱۵ سری آزمایش FIA-آمپرومتری با اعمال

۱۵ تک پله پتانسیل (E_{app}) با گام‌های V ۰/۰۲ در محدوده ۰/۳۶-۰/۰۸ ولت تحت شرایط بهینه (بافر فسفاتی $pH=6/0$ با غلظت $0/033 \text{ mol L}^{-1}$ ، سرعت جریان $5/6 \text{ mL min}^{-1}$ ، حجم تزریقی برابر با $170/0 \mu\text{L}$ ، $0/15 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) جهت تعیین پله‌های پتانسیل انجام شد. محلول تک نمونه از $50/0 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ HQ}$ یا CC بافری شده با بافر فسفات $pH=6/0$ حاوی $0/15 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ در اندازه‌گیری‌ها استفاده شد. همان‌طور که در شکل (۲-۶۱) مشاهده می‌شود، جریان آندی حاصل از اکسایش HQ (i_{HQ}) از V ۰/۰۸ شروع و به ماکسیمم مقدار خود در پتانسیل V ۰/۱۸ می‌رسد و پس از آن جریان آندی (جریان حد) در محدوده‌ی V ۰/۱۸ تا V ۰/۳۶ ولت ثابت می‌باشد. نمودار حاصل از اکسایش CC نشان می‌دهد که جریان آندی برای CC (i_{CC}) در محدوده‌ی V ۰/۲۰ تا V ۰/۳۲ ولت بیشترین افزایش را دارد و پس از آن تقریباً بدون تغییر است. طبق این نتایج (شکل (۲-۶۵) و جدول (۲-۸۰))، جهت به دست آوردن بیشترین حساسیت تجزیه‌ای و کم‌ترین اثر تداخل سیگنال هر یک از گونه‌ها در پتانسیل‌های اعمالی، مقدار V ۰/۱۸ و V ۰/۲۶ ولت به ترتیب برای E_{app1} و E_{app2} انتخاب شد.

جدول (۲-۸۰) - نتایج حاصل از بررسی پتانسیل اعمالی به الکتروود کار

i_{CC}	i_{HQ}	$E_{app} (V)$
۰/۰۰	۰/۰۴	۰/۰۸
۰/۰۱	۰/۲۱	۰/۱۰
۰/۰۱	۰/۶۴	۰/۱۲
۰/۰۲	۱/۳۴	۰/۱۴
۰/۰۳	۱/۸۹	۰/۱۶
۰/۰۵	۲/۱۳	۰/۱۸
۰/۲۷	۲/۱۳	۰/۲۰
۰/۷۴	۲/۱۴	۰/۲۲
۱/۴۶	۲/۱۴	۰/۲۴
۲/۰۳	۲/۱۵	۰/۲۶
۲/۳۹	۲/۱۷	۰/۲۸
۲/۶۳	۲/۲۰	۰/۳۰
۲/۷۰	۲/۳۳	۰/۳۲
۲/۷۵	۲/۳۳	۰/۳۴
۲/۸۲	۲/۳۹	۰/۳۶



شکل (۲-۶۵) - نمودار حاصل از بررسی پتانسیل اعمالی به الکترود کار. شرایط: محلول تک CC یا HQ با غلظت $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ، بافر فسفاتی با pH: $6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$)، سرعت جریان: $5/6 \text{ mL min}^{-1}$ ، حجم نمونه: $170 \mu\text{L}$ ، غلظت KCl: $0/15 \text{ mol L}^{-1}$ ، غلظت AR: $2/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت NaOH: $0/5 \text{ mol L}^{-1}$ ، تعداد چرخه اصلاح الکترود: ۲۵.

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر شدت جریان

آمپرومتری HQ و CC شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون و سایر مطالعات مورد استفاده قرار گرفت:

- بافر فسفاتی $\text{pH}=6/0$ ($0/033 \text{ mol L}^{-1}$) به عنوان الکترولیت حامل.
- محلول سدیم هیدروکسید $0/5 \text{ mol L}^{-1}$ به عنوان محیط اصلاح الکترود.
- غلظت AR برابر با $2/5 \text{ mmol L}^{-1}$.
- تعداد چرخه‌های اصلاح الکترود برابر با ۲۵ چرخه.
- سرعت جریان عبوری $5/6 \text{ mL min}^{-1}$.
- حجم تزریقی نمونه برابر با $170/0 \mu\text{L}$.
- غلظت KCl برابر با $0/15 \text{ mol L}^{-1}$.

$$E_{app2} = +0/26 \text{ V}, E_{app1} = +0/18 \text{ V} \quad \triangleright$$

۲-۵-۹- رسم منحنی کالیبراسیون و تعیین ارقام شایستگی

کالیبراسیون مهم‌ترین مرحله در توسعه روش تجزیه‌ای می‌باشد. ارزش و کارایی یک روش آنالیز با توجه به دامنه خطی و حساسیت و تکرارپذیری روش که با استفاده از منحنی کالیبراسیون قابل استخراج است، تعیین می‌شود. تحت شرایط بهینه به دست آمده جهت به دست آوردن رابطه بین جریان آمپرومتری و غلظت HQ و CC، پس از تهیه الکتروود GC اصلاح شده تحت شرایط بهینه، الکتروود به سل جریان منتقل شد. سپس اندازه‌گیری طی دو مرحله با استفاده از سیستم FIA طراحی شده در شرایط بهینه (شکل (۲-۶۶)) و به صورت زیر صورت گرفت:

مرحله اول: $E_{app1} = +0/18 \text{ V}$ به مدت ۲۵ ثانیه

حامل جریان (بافر فسفاتی $\text{pH} = 6/0$ $(0/033 \text{ mol L}^{-1})$) حاوی $0/15 \text{ KCl}$ مول بر لیتر به وسیله پمپ پرستالتیک با سرعت $5/6 \text{ mL min}^{-1}$ به سمت سل الکتروشیمیایی هدایت شد. لوپ تزریق با حجم معینی ($170/0 \mu\text{L}$) از محلول نمونه (محلول استاندارد یا محلول نمونه از HQ و CC) بارگیری شد. پس از ثابت شدن خط پایه آمپرومتری، با تغییر حالت شیر تزریق از حالت بارگیری به تزریق، نمونه به جریان حامل تزریق و سیگنال نمونه ثبت شد. سپس، پتانسیل اعمالی به صورت اتوماتیک بر روی $+0/26 \text{ V}$ قرار گرفت.

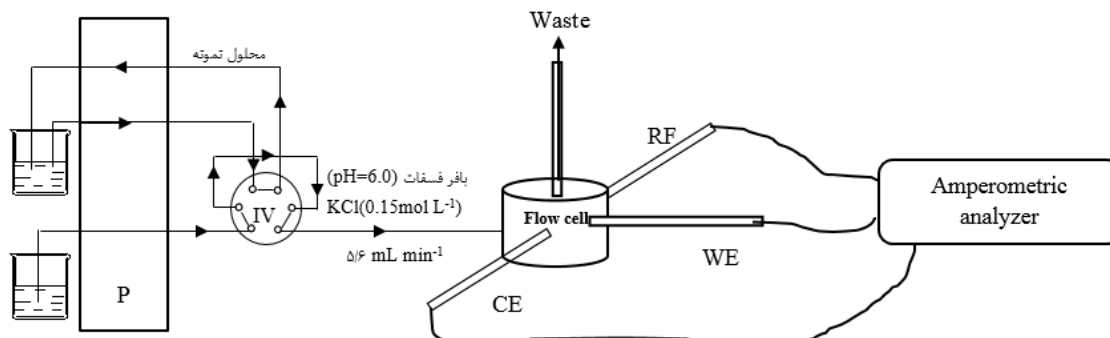
مرحله دوم: $E_{app2} = +0/26 \text{ V}$ به مدت ۲۵ ثانیه

همانند مرحله قبل، لوپ نمونه به وسیله شیر تزریق با حجم مشخصی از مخلوط HQ و CC ($170/0 \mu\text{L}$) بارگیری و پس از ثابت شدن خط پایه آمپرومتری، به جریان حامل تزریق شد. پس از رسیدن نمونه به سل الکتروشیمیایی، سیگنال آمپرومتری آن در $+0/26 \text{ V}$ ثبت گردید.

مرحله سوم: $E_{app2} = +0/26 \text{ V}$ به مدت ۱۰ ثانیه (تمیز کردن)

در مرحله نهایی اعمال پتانسیل E_{app2} به مدت زمان ۱۰ ثانیه جهت از بین بردن وجود آنالیت

و سایر آلودگی‌ها روی سطح الکتروود هم‌زمان با جریان محلول بافر به سمت سل جریان ادامه یافت. تمام آزمایش‌ها در دمای محیط صورت گرفت و هر داده میانگین سه اندازه‌گیری تکراری می‌باشد. نتایج حاصل در جدول (۸۱-۲) آورده شده است.

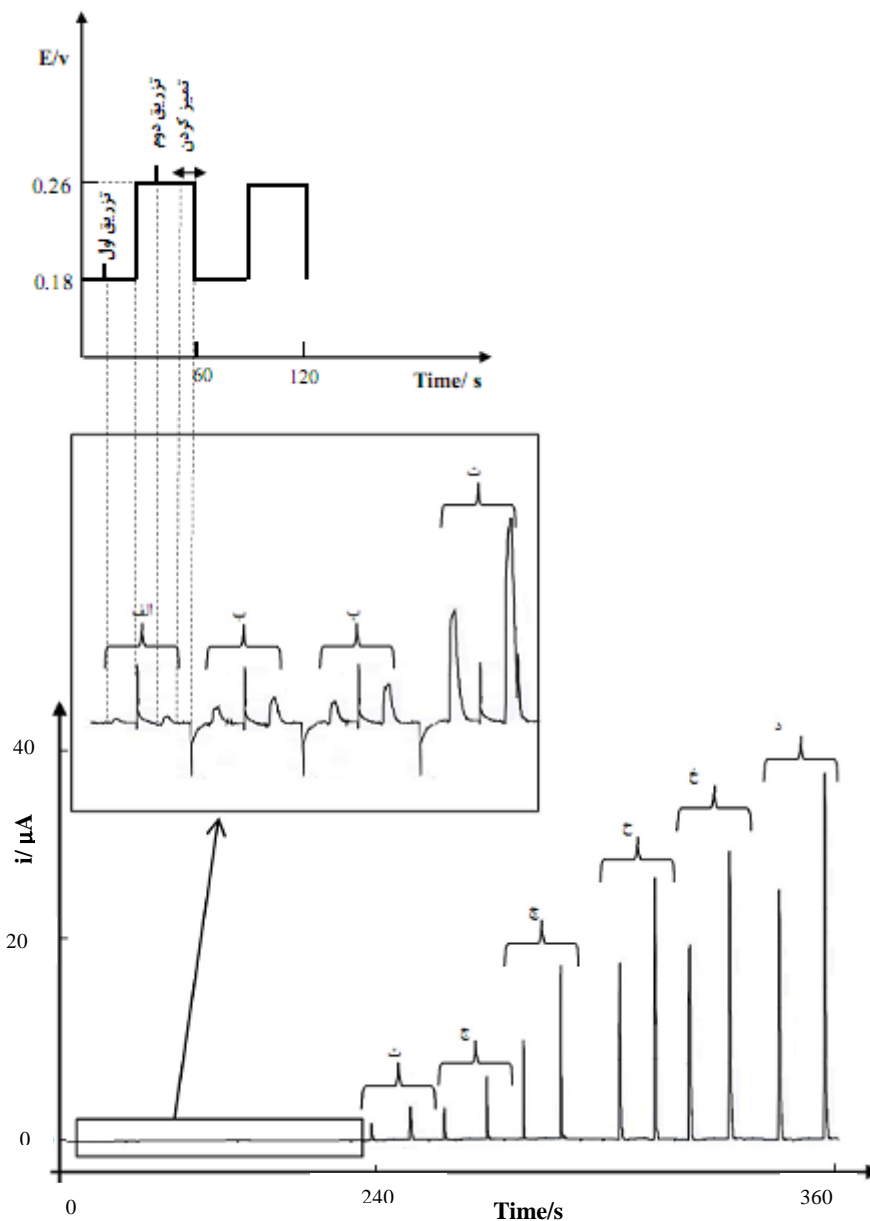


شکل (۲-۶۶)- شماتیکی از سیستم تزریق در جریان پیوسته جهت اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به روش آمپرومتری با استفاده از الکتروود اصلاح شده. P: پمپ، IV: شیر تزریق، RF: الکتروود مرجع، WE: الکتروود کار، CE: الکتروود کمکی.

جدول (۲-۸۱)- داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $0.2-1000.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ برای HQ و CC

$C_{HQ} (\mu\text{mol L}^{-1})$	i_{HQ}	$C_{CC} (\mu\text{mol L}^{-1})$	i_{CC}
0.2	0.010	0.2	0.008
0.7	0.034	0.7	0.020
1.0	0.046	1.0	0.035
5.0	0.210	5.0	0.150
50.0	2.000	50.0	1.930
100.0	3.950	100.0	3.500
300.0	12.100	300.0	10.800
600.0	24.000	600.0	12.000
800.0	25.000	800.0	12.000
1000.0	26.500	1000.0	13.000

شکل (۲-۶۷) ولتاموگرام‌های آمپرومتری ثبت شده در غلظت‌های مختلف HQ و CC با استفاده از الکتروود GC اصلاح شده به همراه نمودار پتانسیل-زمان را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۶۷) - ولتاموگرام آمپرومتری حاصل از تزریق غلظت‌های مختلف از HQ و CC در دو پله پتانسیل (الف-د):
 ۰/۲-۱۰۰۰/۰ میکرو مول بر لیتر). شرایط: بافر فسفات‌ی با pH: ۶/۰ (0.33 mol L^{-1}), سرعت جریان:
 $0.5/6 \text{ mL min}^{-1}$, حجم نمونه: $170 \mu\text{L}$, غلظت KCl: 0.15 mol L^{-1} , $E_{\text{app}1}: 0.18 \text{ V}$, $E_{\text{app}2}: 0.26 \text{ V}$, غلظت AR:
 2.0 mmol L^{-1} , غلظت NaOH: 0.5 mol L^{-1} , تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵.

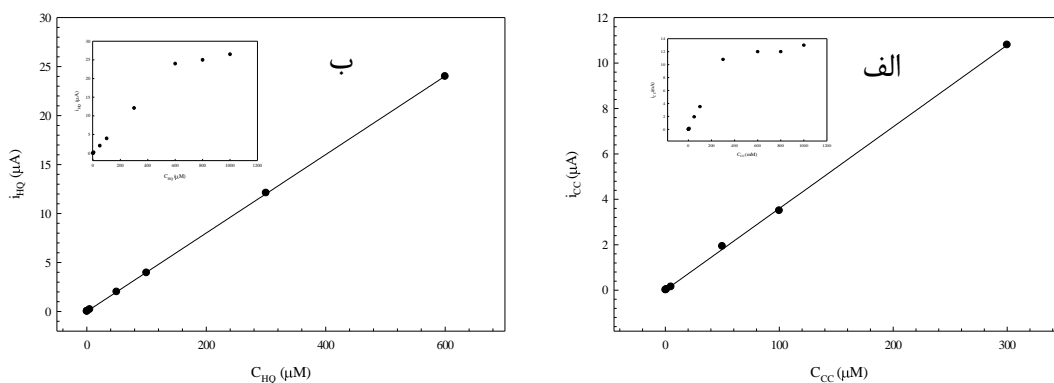
شکل (۲-۶۸) نشان می‌دهد که در شرایط حاصل، رابطه خطی بین سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده و غلظت HQ در گستره غلظتی ۰/۲ تا ۶۰۰/۰ میکرو مول بر لیتر و رابطه خطی بین سیگنال اندازه‌گیری شده و غلظت CC در گستره غلظتی ۰/۲ تا ۳۰۰/۰ میکرو مول بر لیتر وجود دارد. با پردازش

داده‌ها به روش حداقل مربعات معادله‌ی منحنی کالیبراسیون برای گستره غلظتی هر آنالیت به صورت زیر خواهد بود:

$$i_{HQ}(\mu A) = 0.040C_{HQ}(\mu mol L^{-1}) + 0.0030 \quad R^2 = 1.0000 \quad (n = 8) \quad (26-2)$$

$$i_{CC}(\mu A) = 0.036C_{CC}(\mu mol L^{-1}) + 0.0022 \quad R^2 = 0.9997 \quad (n = 7) \quad (27-2)$$

حد تشخیص عملی روش پیشنهادی برای HQ و CC (S/N=3) برابر با ۰/۱۵ میکرو مول بر لیتر حاصل شد. که در آن S میانگین شش بار اندازه‌گیری تکراری و N انحراف استاندارد شش بار اندازه‌گیری می‌باشد.



شکل (۲-۶۸-الف) منحنی کالیبراسیون CC در محدوده ۰-۳۰۰/۰-۲/۰ $\mu mol L^{-1}$ (ب) منحنی کالیبراسیون HQ در محدوده ۰-۶۰۰/۰-۲/۰ $\mu mol L^{-1}$. شرایط: بافر فسفات‌ی با pH: ۶/۰ ($0.033 mol L^{-1}$), سرعت جریان: $5/6 mL min^{-1}$. حجم نمونه: $170/0 \mu L$, غلظت KCl: $0.15 mol L^{-1}$, E_{app1} : $0.118 V$, E_{app2} : $0.26 V$, غلظت AR: $2/0 mmol L^{-1}$, غلظت NaOH: $0.5 mol L^{-1}$, تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵.

۲-۵-۱۰- بررسی دقت و صحت

بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی از طریق اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC با غلظت‌های متفاوت در محدوده خطی کالیبراسیون به وسیله‌ی الکتروود GC اصلاح شده‌ی با به کارگیری روش پیشنهادی FIA-آمپرومتری انجام شد. به این منظور سه اندازه‌گیری تکراری از محلول مورد نظر در شرایط کالیبراسیون انجام و سیگنال تجزیه‌ای هر یک از آنالیت‌ها ثبت گردید. با استفاده از سیگنال‌های تجزیه‌ای به دست آمده و با توجه به منحنی کالیبراسیون (معادلات (۲۶-۲) و (۲۷-۲)) غلظت معادل

هر سیگنال به دست آمد و سپس مقدار انحراف استاندارد نسبی برای هر غلظت محاسبه گردید. نتایج به دست آمده از آزمون t (مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای سه اندازه‌گیری تکراری، ۴/۳ می‌باشد) نشان داد (جدول (۲-۸۲)) و RSD مؤید صحت و دقت روش می‌باشد.

جدول (۲-۸۲) - بررسی دقت و صحت روش در شرایط منحنی کالیبراسیون

مقدار t محاسبه شده*		RSD (%)		بازیابی (%)		نمونه استاندارد ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	
CC	HQ	CC	HQ	CC	HQ	CC	HQ
۲/۲	۳/۰	۴/۷	۳/۸	۱۰۵/۵	۱۰۶/۰	۲/۰	۲/۰
۲/۷	۲/۵	۰/۴۵	۰/۴۰	۱۰۰/۶	۱۰۰/۵	۲۰/۰	۲۰/۰
۱/۳	۲/۰	۰/۰۴	۰/۰۵	۹۹/۹	۹۹/۹	۲۰۰/۰	۲۰۰/۰

*t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ (n=۳) برابر با ۴/۳ می‌باشد.

۲-۵-۱۱- بررسی پایداری الکتروود GC اصلاح شده

پایداری الکتروود یکی از فاکتورهای مهم در به کارگیری آن طی اندازه‌گیری‌ها می‌باشد. جهت بررسی پایداری، الکتروود GC اصلاح شده در شرایط بهینه و مطابق روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۲) آماده شد، اندازه‌گیری هم‌زمان $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ از HQ و CC به روش FIA-آپرومتری (۲-۵-۹) انجام گردید. پس از اولین اندازه‌گیری، الکتروود با آب مقطر شسته و سپس در بافر فسفات $\text{pH}=6/0$ نگهداری شد. در روزهای متوالی به مدت یک هفته تحت شرایط بهینه اندازه‌گیری هم‌زمان $50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ از HQ و CC تکرار گردید. نتایج نشان داد (پیوست ۲-۸) که سیگنال تجزیه‌ای پس از یک هفته تقریباً ثابت بوده و به ۹۴/۷ و ۹۷/۹ درصد از سیگنال اولیه HQ و CC رسیده است. طی آزمایش دیگری تحت شرایط بهینه، تعداد دفعات استفاده از الکتروود مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که پس از ۵۰۰ مرتبه از اولین بار استفاده، پاسخ الکتروودی آن تنها به میزان ۶٪ کاهش می‌یابد. میزان نمونه برداری نیز ۶۰ تزریق در ساعت حاصل شد. نتایج حاصل نشان‌دهنده‌ی پایداری خوب، بالا و سریع حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده می‌باشد.

۲-۵-۱۲- بررسی تکرار پذیری و تکثیرپذیری الکتروود

تکرار پذیری و تکثیر پذیری الکتروود GC اصلاح شده با اندازه‌گیری هم‌زمان

$50/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ از HQ و CC به وسیله‌ی سه الکتروود مختلف (ساخته شده در سه روز متفاوت) تحت شرایط بهینه و روش (۲-۵-۲) صورت گرفت. با هر الکتروود ۴ اندازه‌گیری تکراری انجام شد. نتایج به دست آمده در جدول (۲-۸۳) به صورت آماری با کمک روش تحلیل واریانس در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد بررسی قرار گرفت. کوچک‌تر بودن مقدار F محاسبه شده (۰/۵۶ و ۰/۱۹) به ترتیب برای HQ و CC (از مقدار F بحرانی (۵/۷۱۵) برای آزمون دو طرفه نشانگر دقت الکتروودهای ساخته شده در روزهای مختلف است) (جدول (۲-۸۴)).

جدول (۲-۸۳) - نتایج تکرارپذیری الکتروودهای مختلف برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به روش FIA - آمپرومتری

میانگین سیگنال تجزیه‌ای (μA)		الکتروود اصلاح شده
CC	HQ	
۱/۹۷±۰/۰۳	۲/۱۵±۰/۰۳	الکتروود اول (روز اول)
۲/۰۰±۰/۰۳	۲/۱۳±۰/۰۲	الکتروود دوم (روز دوم)
۱/۹۷±۰/۰۲	۲/۱۶±۰/۰۱	الکتروود سوم (روز سوم)

جدول (۲-۸۴) - تحلیل واریانس داده‌های مربوط به اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به وسیله‌ی الکتروودهای مختلف در روزهای مختلف

F		درجه آزادی		واریانس		مجموع مربعات		منبع تغییرات
CC	HQ	CC	HQ	CC	HQ	CC	HQ	
		۹		۰/۰۰۱	$۴/۴ * 10^{-۴}$	۰/۰۰۹	۰/۰۰۴	درون گروه
۰/۱۹	۰/۵۶	۲		۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	بین گروه
		۱۱		۰/۰۰۱	$۵/۴ * 10^{-۴}$	۰/۰۱۱	۰/۰۰۶	کل

۲-۵-۱۳ - مطالعه مزاحمت‌ها

پس از به دست آوردن شرایط بهینه برای اندازه‌گیری HQ و CC، تأثیر حضور گونه‌های مختلف بر روی شدت جریان آمپرومتری آنالیت‌های فوق مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، پنج اندازه‌گیری تکراری محلول حاوی $20/0 \mu\text{mol L}^{-1}$ از HQ و CC در سطح الکتروود GC اصلاح شده به روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۹) تحت شرایط بهینه انجام شد. میانگین (\bar{x}) و انحراف استاندارد (S) سیگنال‌های تجزیه‌ای در غیاب گونه‌ی مزاحم در پتانسیل‌های مربوطه محاسبه شد. سپس گونه مزاحم به میزان ۱۰۰۰ برابر وزنی HQ و CC به محلول حاوی یون‌های آنالیت اضافه شد و سیگنال تجزیه‌ای در حضور

گونه‌ی مزاحم ثبت شد. در صورتی که شدت جریان سیگنال تجزیه‌ای در این حالت در محدوده‌ی $(\bar{x} \pm 3S)$ باشد به این معناست که ترکیب مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست. در غیر این صورت نسبت گونه‌ی مزاحم به یون‌های HQ و CC کاهش می‌یافت تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۸۵) آورده شده است. نتایج نشان داد که حضور بسیاری از گونه‌ها مورد بررسی حتی هنگامی که به میزان هزار برابر HQ و CC حضور داشتند مزاحم نیستند که مؤید گزینش پذیری روش می‌باشد.

جدول (۲-۸۵) - نتایج حاصل از بررسی تأثیر گونه‌های مختلف بر روی اندازه‌گیری هم‌زمان ۲۰/۰ میکرومول بر لیتر از CC و HQ

گونه‌ی مزاحم	حد مجاز غلظت گونه‌ی مزاحم به غلظت #CC	حد مجاز غلظت گونه‌ی مزاحم به غلظت #HQ
ClO ₃ ⁻ , Hg ²⁺ , Na ⁺ , NO ₃ ⁻ , Br ⁻ , Cr ³⁺ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , EDTA, F ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , فنول، بنزویک اسید، فروکتوز، گلوکز، ساکاروز، اوره	۱۰۰۰	۱۰۰۰
Li ⁺ , Co ²⁺	۵۰۰	۵۰۰
رزورسینول	۱۰۰۰	۵۰۰
Ni ²⁺	۵۰۰	۷۰۰

*حداکثر نسبت اندازه‌گیری شده.

۲-۵-۱۴- اندازه‌گیری HQ و CC در نمونه‌های حقیقی

کارایی الکتروود اصلاح شده و روش توسعه یافته برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به روش FIA-آمپرومتری، در نمونه‌های حقیقی آب شهر شاهرود و آب چشمه امیریه (سمان-شاهرود- منطقه امیریه) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های حقیقی حاضر، بعد از عبور از کاغذ صافی بدون نیاز به آماده سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. ۴/۰ mL از نمونه‌ی آب حقیقی به بالن ۱۰ میلی‌لیتری حاوی بافر فسفاتی ۰/۰۳۳ mol L⁻¹ (pH=۶/۰) و پتاسیم کلرید ۰/۱۵ mol L⁻¹ منتقل و به حجم رسانده شد. اندازه‌گیری به روش ذکر شده در بخش (۲-۵-۹) انجام شد. سپس حجم‌های مشخصی و متفاوتی از نمونه‌های استاندارد HQ و CC به محلول فوق افزوده شد و اندازه‌گیری به روش FIA-آمپرومتری، صورت گرفت. در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده شد. هر اندازه‌گیری سه مرتبه تکرار شد. نتایج

حاصل از اندازه‌گیری‌ها در جدول (۲-۸۶) آمده است. مقادیر t (با در نظر گرفتن ۴/۳ برای t در سطح اطمینان ۹۵٪ برای سه اندازه‌گیری تکراری) و درصد بازیابی‌ها مؤید صحت خوب روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC می‌باشد.

جدول (۲-۸۶) - نتایج اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC در نمونه‌های حقیقی

نمونه	مقدار اضافه شده ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		مقدار اندازه‌گیری شده ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		بازیابی (%)		مقدار t محاسبه شده**	
	CC	HQ	CC	HQ	CC	HQ	CC	HQ
آب شهر								
۱	-	-	مشاهده نشد	مشاهده نشد	-	-	-	-
۲	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۹۹/۸۰±۰/۱۰*	۱۰۰/۲۰±۰/۱۲*	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۲/۸	۳/۴
۳	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۴۹۹/۸۰±۰/۱۲	۵۰/۳۰±۰/۱۹	۱۰۰/۰۶	۹۹/۹	۲/۷	۲/۶
۴	۲۰۰/۰۰	۵۰/۰۰	۵۰/۰۵±۰/۱۰	۱۹۹/۹۰±۰/۱۲	۹۹/۹	۱۰۰/۱	۱/۴	۰/۸
آب چشمه								
۱	-	-	مشاهده نشد	مشاهده نشد	-	-	-	-
۲	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۹۹/۸۰±۰/۱۶	۱۰۰/۲۰±۰/۲۰	۱۰۰/۰۲	۹۹/۸	۱/۷	۲/۱
۳	۵۰/۰۰	۵۰/۰۰	۴۹۹/۷۰±۰/۲۵	۵۰/۲۰±۰/۲۶	۱۰۰/۰۴	۹۹/۹	۱/۳	۲/۰
۴	۲۰۰/۰۰	۵۰/۰۰	۵۰/۱۰±۰/۱۲	۱۹۹/۹۰±۰/۱۸	۹۹/۹	۱۰۰/۲	۰/۹	۱/۴

*انحراف استاندارد سه اندازه‌گیری تکراری **t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ (n=۳) برابر با ۴/۳ می‌باشد.

۲-۵-۱۵- نتیجه‌گیری

در این پروژه برای اولین بار حسگر الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با AR در محیط بازی ساخته شد و با استفاده از روش FIA جفت شده با آشکارساز آمپرومتری اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC صورت گرفت. الکتروود GC اصلاح شده برای اندازه‌گیری دو آنالیت در نمونه‌های حقیقی نیز مورد استفاده قرار گرفت. نتایج دقت، صحت، تکرارپذیری و سرعت بالای آنالیز (۶۰ تزریق در ساعت) روش را تأیید کرد. مروری بر مطالعات پیشین در زمینه اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC نشان داد تاکنون روشی مبنی بر اندازه‌گیری هم‌زمان آنالیت‌های فوق به روش FIA-آمپرومتری صورت نگرفته است. تنها پنج روش آمپرومتری برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به صورت دستی صورت گرفته است. همان‌طور که در جدول (۲-۸۷) مشاهده می‌شود دامنه خطی روش پیشنهادی در مقایسه با سایر روش‌ها گسترده‌تر می‌باشد [۱۱۸-۱۲۱]. هر چند حد تشخیص روش پیشنهادی در مقابل برخی از

روش‌های آمپرومتری دستی [۱۲۲، ۱۲۱، ۱۱۸] بیشتر است اما تکرارپذیری بالا، سریع بودن روش از مزیت‌های روش پیشنهادی می‌باشد.

جدول (۲-۸۷) - مقایسه روش پیشنهادی با روش‌های گزارش شده مشابه

رفرنس	دامنه خطی ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		حد تشخیص ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		تکنیک الکتروشیمی	الکتروود
	CC	HQ	CC	HQ		
[۱۱۸]	۱۰/۰-۳۰۰/۰	۱۰/۰-۲۰۰/۰	۰/۱۰۰	۰/۰۷۶	آمپرومتری	الکتروود کربن اصلاح شده با کربن مزوپر
[۱۱۹]	۱/۰-۱۰۰/۰	۱/۰-۱۰۰/۰	۰/۲۰۰	۰/۳۰۰	آمپرومتری	آرایه‌های چند الکتروودی اصلاح شده با نانو لوله‌ی کربنی
[۱۲۰]	۲۰/۰-۳۲۰/۰	۵۰/۰-۵۵۰/۰	۰/۵۰۰	۰/۶۰۰	آمپرومتری	الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-15 عامل دار شده با مایع یونی هیدرو فوبیک
[۱۲۱]	۰/۰۶-۹۰/۹	۰/۰۳-۱۷۲/۹	۰/۰۲۰	۰/۰۱۰	آمپرومتری	*Pt-Au-OS@CS/GCE
[۱۲۲]	۰/۰۹۱-۹۸۰/۰	۰/۱۰-۴۹۰/۰	۰/۰۰۹	۰/۰۱۲	آمپرومتری	الکتروود طلا اصلاح شده با پلی (۴،۳ اتیلن دی اکسی تیوفن)
کار حاضر	۰/۲-۳۰۰/۰	۰/۲-۶۰۰/۰	۰/۱۵	۰/۱۵	FIA-آمپرومتری	Modified GCE Pt-Au-organosilica@ chitosan / GCE*

فصل سوم

نتیجه گیری و آینده نگری

نتیجه‌گیری

- ◀ تکنیک FIA-اسپکتروفتومتری با دو تزریق هم‌زمان برای اندازه‌گیری UA و AA مورد استفاده قرار گرفت. سیستم FIA بر اساس تفاوت سرعت واکنش UA و AA با Fe^{3+} در حضور واکنشگر ۱ و ۱۰ - فنانترولین طراحی شد. کمپلکس آهن (II) - ۱ و ۱۰ - فنانترولین تشکیل شده به عنوان محصول نهایی واکنش در ۵۱۰ نانومتر دارای جذب می‌باشد.
- ◀ روش MCDM به منظور تعیین شرایط بهینه با شش معیار مختلف به کار گرفته شد. سه روش AHP، آنالیز و توافقی برای تعیین وزن معیارها استفاده شد. سپس به روش TOPSIS و با استفاده از وزن‌های حاصل شرایط بهینه در بررسی هر پارامتر رتبه‌بندی و انتخاب شد.
- ◀ روش معادلات متناسب برای پیش‌بینی غلظت UA و AA در نمونه مجهول استفاده شد. دامنه خطی برای UA و AA به ترتیب ۰/۵-۴/۰ و ۰/۵-۵/۰ میلی‌گرم بر لیتر حاصل شد. همچنین با استفاده از منحنی کالیبراسیون تک هر آنالیت حد تشخیص روش برای UA و AA به ترتیب ۰/۱۴ و ۰/۰۷ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد.
- ◀ روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA در نمونه‌های حقیقی مانند قرص ویتامین C، آب پرتقال، نمونه سرم خون و آب شهر استفاده شد. مقایسه نتایج روش پیشنهادی با روش استاندارد مؤید صحت روش بود.
- ◀ مطالعه روش‌های پیشین برای اندازه‌گیری هم‌زمان UA و AA نشان داد تنها یک روش اسپکتروفتومتری جفت شده با روش FIA جهت تعیین هم‌زمان UA و AA گزارش شده است [۶۰]. روش پیشنهادی دارای حد تشخیص و دامنه خطی قابل مقایسه با آن‌ها می‌باشد و از نظر اقتصادی نسبت به برخی از روش‌ها مقرون به صرفه‌تر، سریع‌تر و راحت‌تر می‌باشد.
- سیستم FIA با آشکارساز اسپکتروفتومتر با دو تزریق متوالی برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC طراحی شد. سیستم FIA طراحی شده بر اساس تفاوت سرعت واکنش UA و AA با Fe^{3+} در حضور واکنشگر ۱ و ۱۰ - فنانترولین بود. کمپلکس آهن (II) - ۱ و ۱۰ - فنانترولین تشکیل شده به

عنوان محصول نهایی واکنش در ۵۱۰ نانومتر دارای جذب می‌باشد.

□ پارامترهای مؤثر بر سیستم نظیر pH، غلظت آهن (III)، سرعت جریان حامل و واکنشگر و ...مورد مطالعه قرار گرفت. شش معیار مختلف در طی بهینه‌سازی مورد توجه قرار گرفت. به منظور دستیابی به بالاترین حساسیت با در نظر گرفتن شش معیار متفاوت، تکنیک MCDM بر روی داده‌های تجربی اعمال شد.

□ مدل ANN جهت پیش‌بینی HQ و CC در نمونه مخلوط مجهول مورد استفاده قرار گرفت. نتایج پیش‌بینی با شبکه بهینه (تانژانت سیگموئید با تابع آموزش BR، ۳ گره و ۱۷ دوره تکرار) نشان داد مدل حاصل از توانایی بالا و خوبی برای پیش‌بینی برخوردار است.

□ حد تشخیص روش پیشنهادی به ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۰۷ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برای HQ و CC به دست آمد. دامنه خطی نیز برای هر دو آنالیت ۰/۵-۳/۰ میلی‌گرم بر لیتر حاصل شد.

□ نتایج حاصل از بررسی مزاحمت‌های موجود و کارایی روش پیشنهادی در نمونه حقیقی (آب شهر و چشمه) مؤید گزینش پذیری و دقت روش بود.

□ مطالعه گزارش‌های قبلی در اندازه‌گیری HQ و CC نشان داد تاکنون اندازه‌گیری این دو گونه به روش اسپکتروفتومتری جفت شده با روش FIA صورت نگرفته است. روش‌های اسپکتروفتومتری به صورت دستی انجام شده است [۷۹-۸۵] که روش پیشنهادی در مقایسه با آن‌ها از سرعت و تکرارپذیری بالاتری برخوردار است.

❖ سیستم جریان با آشکارساز DPASV برای اندازه‌گیری هم‌زمان Pd^{2+} و Cd^{2+} با الکتروود اصلاح شده MWCNT-PARS/GCE طراحی شد.

❖ MWCNT با افزایش سطح مؤثر و ARS به عنوان عامل کمپلکس دهنده باعث افزایش حساسیت شدند.

❖ نتایج حاصل از SEM مؤید تشکیل پلیمر و رشد MWCNTs روی سطح GCE بود.

❖ در این مطالعه پارامترهای مؤثر بر حساسیت مانند pH، غلظت منومر و MWCNTs، سرعت

جریان عبوری، زمان پیش تغلیظ، ارتفاع پالس و ... مورد مطالعه قرار گرفت.

❖ الکتروود اصلاح شده از حساسیت و گزینش پذیری بالایی برخوردار بود و امکان اندازه‌گیری Pd^{2+} و Cd^{2+} در حضور بسیاری از آنیون و کاتیون دیگر را فراهم کرد.

❖ نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های حقیقی مانند نمونه خاک، پساب صنعتی و آب شهر، کارایی مطلوب روش سیستم جریان پیشنهادی را برای اندازه‌گیری Pd^{2+} و Cd^{2+} در آن‌ها نشان داد. همچنین مقایسه روش پیشنهادی با روش استاندارد (AAS) صحت و دقت روش را تأیید کرد.

❖ نتایج حاصل از منحنی کالیبراسیون نشان دهنده دامنه خطی و حد تشخیص خوب روش بود. دامنه خطی $5/0-160/0$ و $5/0-150/0$ با حد تشخیص $0/50$ و $0/48$ به ترتیب برای Cd^{2+} و Pb^{2+} حاصل شد.

❖ مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های DPASV جفت شده با سیستم جریان نشان داد که اگرچه برخی روش‌ها دارای حد تشخیص بهتر [106-103، 100، 95، 24] و دامنه خطی بهتری [106، 96، 95] نسبت به روش پیشنهادی می‌باشند، اما روش پیشنهادی دارای مزیت‌هایی می‌باشد. مزیت اصلی روش پیشنهادی عدم استفاده از مواد سمی و خطرناک مانند جیوه و بیسموت به صورت ملغمه در سطح الکتروود می‌باشد. تکرارپذیری، سرعت بالا و حساسیت و گزینش‌پذیری خوب از مزیت‌های روش پیشنهادی است.

• اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC با استفاده از تکنیک FIA جفت شده با آشکارساز آمپرومتری با دو پله پتانسیل متوالی نتایج خوبی را در بر داشت.

• الکتروود کربن شیشه با نشاندن فیلم نازکی از AR در محیط بازی ($0/5 \text{ mol L}^{-1}$ سدیم هیدروکسید) اصلاح شد و جهت اندازه‌گیری‌های آمپرومتری استفاده شد. نتایج بررسی رفتار آمپرومتری الکتروود اصلاح شده با الکتروود برهنه GC نشان داد که اصلاح سطح الکتروود موفقیت آمیز بوده است.

• الکتروود GC اصلاح شده حساسیت و پایداری بیشتری نسبت به الکتروود GC برهنه داشت.

• آنالیز امپدانس نشان داد الکتروود GC اصلاح شده دارای مقاومت کم‌تری نسبت به GCE بوده

- و انتقال الکترون در آن سریع تر صورت می‌گیرد.
- تأثیر عوامل مختلف مانند pH، پله پتانسیل اعمالی، غلظت سدیم هیدروکسید و ... مورد بررسی قرار گرفت.
 - نتایج حاصل از آزمون F نشان داد نشانند AR بر روی سطح الکتروود GC در محیط بازی باعث بهبود تکرارپذیری می‌شود.
 - با استفاده از روش پیشنهادی FIA-آمپرومتری، دامنه خطی $0/2-600/0$ و $0/2-300/0$ میکرو مول بر لیتر به ترتیب برای HQ و CC و حد تشخیص $0/15 \mu\text{mol L}^{-1}$ برای هر دو آن‌ها حاصل شد.
 - مطالعه مزاحمت‌ها و نمونه‌ی حقیقی نشان داد روش از گزینش پذیری و کارایی بالایی برخوردار است.
 - مطالعات پیشین نشان داد تاکنون روشی برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به روش FIA-آمپرومتری صورت نگرفته است. تنها چند روش آمپرومتری برای اندازه‌گیری هم‌زمان HQ و CC به صورت دستی صورت گرفته است. نتایج بررسی نشان داد دامنه خطی روش پیشنهادی در مقایسه با سایر روش‌ها گسترده‌تر می‌باشد [۱۱۸-۱۲۱]. هر چند حد تشخیص روش پیشنهادی در مقابل برخی از روش‌های آمپرومتری دستی [۱۲۱-۱۲۲، ۱۱۸] بیشتر است، اما تکرارپذیری بالا و سریع بودن روش از مزیت‌های روش پیشنهادی می‌باشد.

آینده نگری

- ✓ ساخت الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با جاذب‌های جدید جهت اندازه‌گیری هم‌زمان Pb^{2+} و Cd^{2+} به صورت بر خط.
- ✓ اصلاح الکتروود کربن شیشه با سایر منومرهای که نقش لیگاند (۲-مرکاپتوبنزوتیازول) را برای Pb^{2+} و Cd^{2+} دارند.
- ✓ ساخت الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده منطبق با سیستم‌های جریان.
- ✓ سنتز نانو مواد کربنی با استفاده از باطله‌ها کشاورزی جهت اصلاح سطح الکتروود.
- ✓ اندازه‌گیری هم‌زمان اوریک اسید و دوپامین با استفاده از سیستم FIA بر پایه‌ی روش‌های سینتیک تفاضلی.

پیوست

پیوست (۱-۲) - جزئیات مراحل مربوط به محاسبه وزن به روش AHP در بهینه سازی pH

$$w_{AHP,j} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{a_{ij}}{\sum_{i=1}^n a_{ij}}$$

(۱)

معیار	A ₁	A ₂	ΔA ₁	ΔA ₂	ΔA _{UA}	ΔA _{AA}
$\sum_{i=1}^n a_{ij}$	۲/۸۶۶۷	۲/۸۶۶۷	۱۰/۵۸۳۳	۱۰/۵۸۳۳	۱۷/۵۰۰۰	۲۳/۰۰۰۰

(۲)

$$\frac{a_{ij}}{\sum_{i=1}^n a_{ij}} = \begin{pmatrix} 0/3488 & 0/3488 & 0/3780 & 0/3780 & 0/2857 & 0/2609 \\ 0/3488 & 0/3488 & 0/3780 & 0/3780 & 0/2857 & 0/2609 \\ 0/0872 & 0/0872 & 0/0945 & 0/0945 & 0/1714 & 0/1739 \\ 0/0872 & 0/0872 & 0/0945 & 0/0945 & 0/1714 & 0/1739 \\ 0/0698 & 0/0698 & 0/0315 & 0/0315 & 0/0571 & 0/0870 \\ 0/0581 & 0/0581 & 0/0236 & 0/0236 & 0/0286 & 0/0435 \end{pmatrix}$$

(۳)

معیار	A ₁	A ₂	ΔA ₁	ΔA ₂	ΔA _{UA}	ΔA _{AA}
$\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{a_{ij}}{\sum_{i=1}^n a_{ij}}$	0/3334	0/3334	0/1181	0/1181	0/0578	0/0393

پیوست (۲-۲) - جزئیات مراحل مربوط به محاسبه وزن به روش آنتروپی در بهینه سازی pH طی اندازه گیری همزمان UA و AA.

$$W_{EP,j} = \frac{|1-E_j|}{\sum_{j=1}^n |1-E_j|} ; E_j = -\frac{1}{\ln(m)} \sum_{i=1}^m n_{ij} \ln(n_{ij})$$

(۱)

$$n_{ij} = \begin{pmatrix} 0/1592 & 0/3090 & 0/3248 & 0/3276 & 0/2239 & 0/9526 \\ 0/3715 & 0/3423 & 0/3897 & 0/5241 & 0/3433 & 0/2565 \\ 0/4312 & 0/3660 & 0/5197 & 0/1965 & 0/3582 & 0/0366 \\ 0/3980 & 0/3755 & 0/3248 & 0/2620 & 0/4180 & 0/0366 \\ 0/3914 & 0/3755 & 0/3248 & 0/3276 & 0/4180 & 0/0733 \\ 0/3450 & 0/3613 & 0/1949 & 0/3931 & 0/3881 & 0/0366 \\ 0/3317 & 0/3470 & 0/1299 & 0/4586 & 0/3732 & 0/1099 \\ 0/3317 & 0/3470 & 0/4547 & 0/1965 & 0/2538 & 0/0733 \end{pmatrix}$$

(۲)

$$\ln n_{ij} = \begin{pmatrix} -1/8375 & -1/1745 & -1/1246 & -1/1161 & -1/4965 & -0/0486 \\ -0/9902 & -1/0722 & -0/9423 & -0/6461 & -1/0691 & -1/3608 \\ -0/8412 & -1/0050 & -0/6546 & -1/6269 & -1/0265 & -3/3067 \\ -0/9212 & -0/9794 & -1/1246 & -1/3392 & -0/8724 & -3/3067 \\ -0/9380 & -0/9794 & -1/1246 & -1/1161 & -0/8724 & -2/6135 \\ -1/0643 & -1/0181 & -1/6354 & -0/9338 & -0/9465 & -3/3067 \\ -1/1035 & -1/0584 & -2/0409 & -0/7796 & -0/9465 & -2/2081 \\ -1/1035 & -1/0584 & -0/7881 & -1/6269 & -1/3714 & -2/6135 \end{pmatrix}$$

(۳)

$$n_{ij} \ln(n_{ij}) = \begin{pmatrix} -0/2926 & -0/3629 & -0/3653 & -0/3656 & -0/3351 & -0/0463 \\ -0/3679 & -0/3670 & -0/3672 & -0/3386 & -0/3670 & -0/3490 \\ -0/3627 & -0/3679 & -0/3402 & -0/3197 & -0/3678 & -0/1211 \\ -0/3667 & -0/3678 & -0/3653 & -0/3509 & -0/3646 & -0/1211 \\ -0/3671 & -0/3678 & -0/3653 & -0/3656 & -0/3646 & -0/1915 \\ -0/3672 & -0/3678 & -0/3187 & -0/3670 & -0/3673 & -0/1211 \\ -0/3660 & -0/3673 & -0/2651 & -0/3575 & -0/3678 & -0/2427 \\ -0/3660 & -0/3673 & -0/3584 & -0/3197 & -0/3480 & -0/1915 \end{pmatrix}$$

(۴)

$$E_j = -\frac{1}{\ln(m)} \sum_{i=1}^m n_{ij} \ln(n_{ij}) = \left(1/3735 \quad 1/4118 \quad 1/3202 \quad 1/3392 \quad 1/3861 \quad 1/6658 \right)$$

(۵)

$$|1 - E_j| = \left(0.3735 \quad 0.4118 \quad 0.3202 \quad 0.3392 \quad 0.3861 \quad 0.3342 \right)$$

(۶)

$$\sum_{j=1}^n |1 - E_j| = 2.1650$$

(۷)

معیار	A ₁	A ₂	ΔA ₁	ΔA ₂	ΔA _{UA}	ΔA _{AA}
$\frac{ 1 - E_j }{\sum_{j=1}^n 1 - E_j }$	0.1725	0.1902	0.1479	0.1576	0.1783	0.1544

پیوست (۲-۳) - جزئیات مراحل مربوط به محاسبه وزن به روش توافقی در بهینه سازی pH طی اندازه گیری همزمان UA و AA.

$$W_{CP,j} = \frac{W_{AHP,j} \times W_{EP,j}}{\sum_{j=1}^n W_{AHP,j} \times W_{EP,j}} \quad (1)$$

$$W_{AHP,j} \times W_{EP,j} = (0.0575 \quad 0.0634 \quad 0.0175 \quad 0.0185 \quad 0.0103 \quad 0.0061) \quad (2)$$

$$\sum_{j=1}^n W_{AHP,j} \times W_{EP,j} = 0.1733 \quad (3)$$

معیار	A ₁	A ₂	ΔA ₁	ΔA ₂	ΔA _{UA}	ΔA _{AA}
$\frac{W_{AHP,j} \times W_{EP,j}}{\sum_{j=1}^n W_{AHP,j} \times W_{EP,j}}$	0.3320	0.3659	0.1008	0.1068	0.0595	0.0350

پیوست (۲-۴) - جزئیات مراحل مربوط به محاسبه ایده‌آل مثبت ($d_{i,b}$) به روش AHP در بهینه سازی

pH طی تعیین همزمان UA و AA.

(۱)

$$(a_{ij} - a_j^+) = \begin{pmatrix} -0.0907 & -0.0222 & 0.0230 & 0.0155 & -0.0112 & 0.0360 \\ -0.0199 & -0.0111 & 0.0307 & 0.0387 & -0.0043 & 0.0086 \\ 0.0000 & -0.0032 & 0.0460 & 0.0000 & -0.0034 & 0.0000 \\ -0.0111 & 0.0000 & 0.0230 & 0.0077 & 0.0000 & 0.0000 \\ -0.0133 & 0.0000 & 0.0230 & 0.0155 & 0.0000 & 0.0014 \\ -0.0287 & -0.0048 & 0.0077 & 0.0232 & -0.0017 & 0.0000 \\ -0.0332 & -0.0095 & 0.0000 & 0.0310 & -0.0026 & 0.0029 \\ -0.0332 & -0.0095 & 0.0384 & 0.0000 & -0.0095 & 0.0014 \end{pmatrix}$$

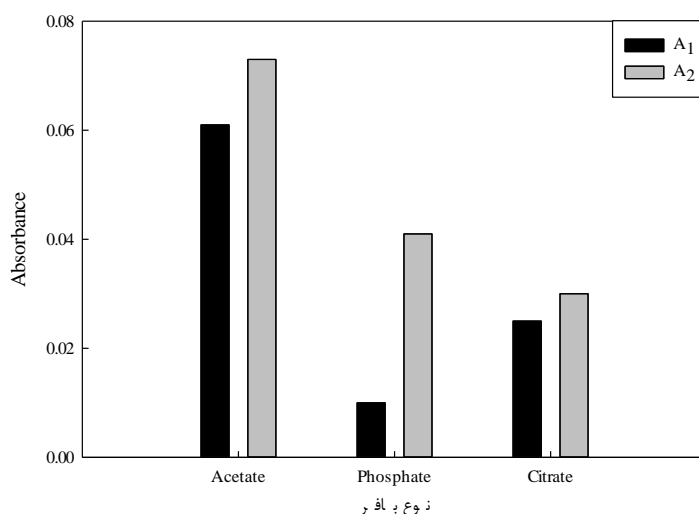
(۲)

$$\sum_{j=1}^n (a_{ij} - a_j^+)^2 = \begin{pmatrix} 0.0108 \\ 0.0030 \\ 0.0021 \\ 0.0010 \\ 0.0009 \\ 0.0014 \\ 0.0022 \\ 0.0028 \end{pmatrix}$$

(۳)

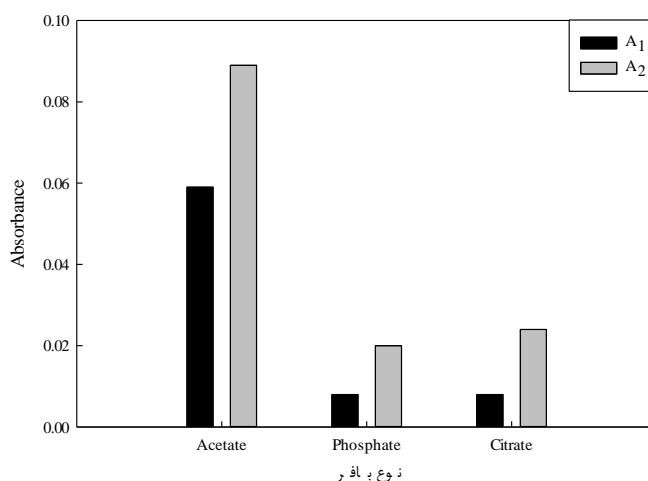
	$d_{1,b}$	$d_{2,b}$	$d_{3,b}$	$d_{4,b}$	$d_{5,b}$	$d_{6,b}$	$d_{7,b}$	$d_{8,b}$
$\sqrt{\sum_{j=1}^n (a_{ij} - a_j^+)^2}$	0.1044	0.0552	0.0463	0.0276	0.0308	0.0381	0.0465	0.0525

پیوست (۲-۵) - نتایج حاصل از بررسی نوع بافر در تعیین همزمان AA و UA



نتایج حاصل از بهینه‌سازی نوع بافر در تعیین همزمان ۳/۰ و ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از AA و UA. شرایط: ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.006 mol L^{-1} ، آهن (III): 200.0 mg L^{-1} ، مارپیچ واکنش: 30.0 cm ، حجم تزریقی: 10.0 mL ، سرعت جریان آب: 30.0 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): 10.0 mL h^{-1} و دما: 25°C

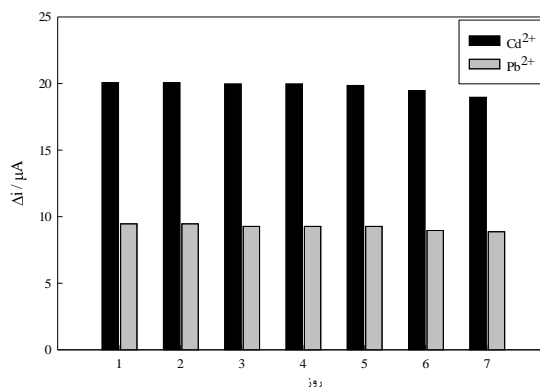
پیوست (۲-۶) - نتایج حاصل از بررسی نوع بافر در تعیین همزمان CC و HQ



نتایج حاصل از بهینه‌سازی نوع بافر در تعیین همزمان ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از CC و HQ. شرایط: $\text{pH}=5.5$ ، ۱ و ۱۰ - فنانترولین: 0.008 mol L^{-1} ، آهن (III): 250.0 mg L^{-1} ، مارپیچ واکنش ۱: 20.0 cm ، مارپیچ واکنش ۲: 50.0 cm ، حجم تزریقی: 220.0 mL ، سرعت جریان آب: 20.0 mL h^{-1} ، سرعت جریان واکنشگرها (۱ و ۱۰ - فنانترولین، آهن (III)): 10.0 mL h^{-1} و دما: 25°C

پیوست (۷-۲) - نتایج حاصل از بررسی پایداری الکتروود PARS-MWCNTs/GCE در تعیین همزمان

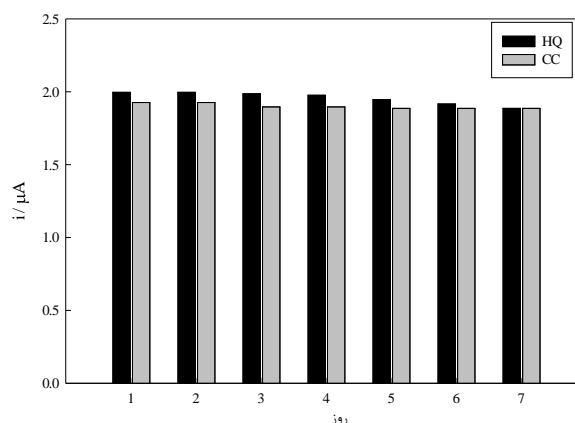
Pb^{2+} و Cd^{2+} از ۳۰/۰ و ۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر



نتایج حاصل از بررسی پایداری الکتروود PARS-MWCNTs/GCE در تعیین همزمان ۳۰/۰ و ۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر از Pb^{2+} و Cd^{2+} . شرایط: بافر استاتی ۴/۵ pH، زمان پیش تغلیظ: ۲۴۰ s، ارتفاع پالس: ۹۰ mV، سرعت روبش: 1 mV s^{-1} ، ۴۰ ms، زمان اعمال پالس: ۴۰ ms، سرعت جریان: 5 mL min^{-1} ، غلظت KCl: 0.2 mol L^{-1} ، غلظت ARS: 1 mmol L^{-1} ، ۰/۵ غلظت MWCNTs: 15 mg mL^{-1} ، تعداد چرخه پلیمریزاسیون: ۲۵.

پیوست (۸-۲) - نتایج حاصل از بررسی پایداری الکتروود GC اصلاح شده با AR در محیط بازی در

تعیین همزمان $50.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ از HQ و CC.



نتایج حاصل از بررسی پایداری الکتروود GC اصلاح شده با AR در محیط بازی در تعیین همزمان $50.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ از HQ و CC. شرایط: بافر فسفاتی با ۶/۰ pH (0.33 mol L^{-1})، سرعت جریان: $5/6 \text{ mL min}^{-1}$ ، حجم نمونه: $5 \mu\text{L}$ ، ۱۷۰/۰ غلظت KCl: 0.15 mol L^{-1} ، E_{app1} : 0.18 V ، E_{app2} : 0.26 V ، غلظت AR: $2/0 \text{ mmol L}^{-1}$ ، غلظت NaOH: 0.5 mol L^{-1} ، تعداد چرخه اصلاح الکتروود: ۲۵.

مراجع

- [1] Růžička J. and Hansen E. (1975) "Flow injection analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis" **Anal. Chim. Acta**, **78**, 1, pp. 145-157.
- [2] Ruzicka J. and Hansen E. H. (1988), "**Flow Injection Analysis**", 62 Vol., John Wiley & Sons, New York.
- [3] Zagatto E. A., van Staden J. F., Maniasso N., Stefan R. I. and Marshall G. D. (2002) "Information essential for characterizing a flow-based analytical system (IUPAC Technical Report)" **Pure Appl. Chem.**, **74**, 4, pp. 585-592.
- [4] Yebra-Biurrun M. (2009), "**Flow injection Analysis of Marine Samples**", Nova Science Publishers, New York.
- [5] Worsfold P. J., Clough R., Lohan M. C., Monbet P., Ellis P. S., Quérel C. R., Floor G. H. and McKelvie I. D. (2013) "Flow injection analysis as a tool for enhancing oceanographic nutrient measurements—A review" **Anal. Chim. Acta**, **803**, pp. 15-40.
- [6] Tzanavaras P. D. and Themelis D. G. (2007) "Review of recent applications of flow injection spectrophotometry to pharmaceutical analysis" **Anal. Chim. Acta**, **588**, 1, pp. 1-9.
- [7] Agrawal A., Sharma N., Mishra S. K. and Sharma P. D. (1992) "Kinetics and mechanism of oxidation of uric acid by hexacyanoferrate (III) in acetate buffers" **Transition Met. Chem.**, **17**, 6, pp. 547-551.
- [8] Bencini A. and Lippolis V. (2010) "1, 10-Phenanthroline: a versatile building block for the construction of ligands for various purposes" **Coord. Chem. Rev.**, **254**, 17, pp. 2096-2180.
- [9] Tzanavaras P. D., Themelis D. G., Economou A. and Theodoridis G. (2003) "Flow and sequential injection manifolds for the spectrophotometric determination of captopril based on its oxidation by Fe (III)" **Microchim. Acta**, **142**, 1-2, pp. 55-62.
- [10] Al-Momani I. (2001) "Spectrophotometric determination of selected cephalosporins in drug formulations using flow injection analysis" **J. Pharm. Biomed. Anal.**, **25**, 5, pp. 751-757.
- [11] Solich P., Polydorou C. K., Koupparis M. and Efstathiou C. (2000) "Automated flow-injection spectrophotometric determination of catecholamines (epinephrine and isoproterenol) in pharmaceutical formulations based on ferrous complex formation" **J. Pharm. Biomed. Anal.**, **22**, 5, pp. 781-789.

- [12] Ribeiro P., Neto J. G., Pezza L. and Pezza H. R. (2005) "Flow-injection spectrophotometric determination of methyl dopa in pharmaceutical formulations" **Talanta**, **67**, **1**, pp. 240-244.
- [13] García S., Sánchez-Pedreño C., Albero I. and García C. (2001) "Flow-injection spectrophotometric determination of diclofenac or mefenamic acid in pharmaceuticals" **Microchim. Acta**, **136**, **1-2**, pp. 67-71.
- [14] Saurina J. (2010) "Flow-injection analysis for multi-component determinations of drugs based on chemometric approaches" **TrAC, Trends Anal. Chem.**, **29**, **9**, pp. 1027-1037.
- [15] Zagatto E. A. and Worsfold P. (2012), "**Flow Analysis with Spectrophotometric and Luminometric Detection**", Elsevier, New York.
- [16] Yeh W.-L., Kuo Y.-R. and Cheng S.-H. (2008) "Voltammetry and flow-injection amperometry for indirect determination of dopamine" **Electrochem. Commun.**, **10**, **1**, pp. 66-70.
- [17] Charoenraks T., Palaharn S., Grudpan K., Siangproh W. and Chailapakul O. (2004) "Flow injection analysis of doxycycline or chlortetracycline in pharmaceutical formulations with pulsed amperometric detection" **Talanta**, **64**, **5**, pp. 1247-1252.
- [18] Lukaszewski Z., Karbowska B. and Zembruski W. (2003) "Determination of mobile thallium in soil by flow injection differential pulse anodic stripping voltammetry" **Electroanalysis**, **15**, **5-6**, pp. 480-483.
- [19] Nouws H. P., Delerue-Matos C., Barros A. A., Rodrigues J. A. and Santos-Silva A. (2005) "Electroanalytical study of fluvoxamine" **Anal. Bioanal. Chem.**, **382**, **7**, pp. 1662-1668.
- [20] Pezzatini G., Midili I., Toti G., Loglio F. and Innocenti M. (2004) "Determination of chlorite in drinking water by differential pulse voltammetry on graphite" **Anal. Bioanal. Chem.**, **380**, **4**, pp. 650-657.
- [21] Wu J., Tang J., Dai Z., Yan F., Ju H. and El Murr N. (2006) "A disposable electrochemical immunosensor for flow injection immunoassay of carcinoembryonic antigen" **Biosens. Bioelectron.**, **22**, **1**, pp. 102-108.
- [22] Yanling C., Junhua Y., Chunxiang T. and Xiuzhong W. (2004) "Flow-Injection analysis and voltammetric detection of NADH with a Poly-Toluidine Blue modified electrode" **Anal. Sci.**, **20**, **3**, pp. 507-511.
- [23] Hantash J., Bartlett A., Oldfield P., Dénès G., O'Rielly R. and David F. (2007)

- "Application of an in-line imprinted polymer column in a potentiometric flow-injection chemical sensor to the determination of the carbamate pesticide carbaryl in complex biological matrices" **Anal. Bioanal. Chem.**, **387**, **1**, pp. **351-357**.
- [24] Muñoz E., Palmero S. and García-García M. A. (2002) "A continuous flow system design for simultaneous determination of heavy metals in river water samples" **Talanta**, **57**, **5**, pp. **985-992**.
- [25] Bulska E., Wałcerz M., Jędral W. and Hulanicki A. (1997) "On-line preconcentration of lead and cadmium for flame atomic absorption spectrometry using a flow-through electrochemical microcell" **Anal. Chim. Acta**, **357**, **1**, pp. **133-140**.
- [26] Horii D., Atobe M., Fuchigami T. and Marken F. (2005) "Self-supported paired electrosynthesis of 2, 5-dimethoxy-2, 5-dihydrofuran using a thin layer flow cell without intentionally added supporting electrolyte" **Electrochem. Commun.**, **7**, **1**, pp. **35-39**.
- [27] Qlark Jr L. (1956) "Monitor and control of blood and tissue oxygen tensions" **ASAIO J.**, **2**, **1**, pp. **41-48**.
- [28] Felix F. S. and Angnes L. (2010) "Fast and accurate analysis of drugs using amperometry associated with flow injection analysis" **J. Pharm. Sci.**, **99**, **12**, pp. **4784-4804**.
- [29] Lourencao B. C., Medeiros R. A., Thomasi S. S., Ferreira A. G., Rocha-Filho R. C. and Fatibello-Filho O. (2016) "Amperometric flow-injection determination of the anthelmintic drugs ivermectin and levamisole using electrochemically pretreated boron-doped diamond electrodes" **Sens. Actuators, B**, **222**, pp. **181-189**.
- [30] Lourencao B. C., Medeiros R. A. and Fatibello-Filho O. (2015) "Simultaneous determination of antihypertensive drugs by flow injection analysis using multiple pulse amperometric detection with a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode" **J. Electroanal. Chem.**, **754**, pp. **154-159**.
- [31] Medeiros R. A., Lourencao B. C., Rocha-Filho R. C. and Fatibello-Filho O. (2010) "Simple flow injection analysis system for simultaneous determination of phenolic antioxidants with multiple pulse amperometric detection at a boron-doped diamond electrode" **Anal. Chem.**, **82**, **20**, pp. **8658-8663**.
- [32] Bard A. J., Faulkner L. R., Leddy J. and Zoski C. G. (1980), "**Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**", 2 Vol., Wiley New York, New York.

[۳۳] وانگ (۱۳۸۹)، "الکتروشیمی تجزیه ای"، ویرایش سوم، انتشارات دانشگاه تبریز.

- [34] Zen J. M., Senthil Kumar A. and Tsai D. M. (2003) "Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry" **Electroanalysis**, **15**, **13**, pp. **1073-1087**.
- [35] Zhang Q., Pan D., Zhang H., Han H. and Kang Q. (2014) "Development of a poly (alizarin red S)/ionic liquid film modified electrode for voltammetric determination of catechol" **Electrochim. Acta**, **133**, pp. **23-29**.
- [36] Ba X., Luo L., Ding Y., Zhang Z., Chu Y., Wang B. and Ouyang X. (2012) "Poly (alizarin red)/graphene modified glassy carbon electrode for simultaneous determination of purine and pyrimidine" **Anal. Chim. Acta**, **752**, pp. **94-100**.
- [37] Han H., Wu X., Wu S., Zhang Q., Lu W., Zhang H. and Pan D. (2013) "Fabrication of alizarin red S/multi-walled carbon nanotube nanocomposites and their application in hydrogen peroxide detection" **J. Mater. Sci.**, **48**, **9**, pp. **3422-3427**.
- [38] Chauhan A. and Vaish R. (2012) "Magnetic material selection using multiple attribute decision making approach" **Mater. Des. (1980-2015)**, **36**, pp. **1-5**.
- [39] Çalışkan H. (2013) "Selection of boron based tribological hard coatings using multi-criteria decision making methods" **Mater. Des.** **50**, pp. **742-749**.
- [40] Yousefpour M. and Rahimi A. (2014) "Characterization and selection of optimal parameters to achieve the best tribological performance of the electrodeposited Cr nanocomposite coating" **Mater. Des. (1980-2015)**, **54**, pp. **382-389**.
- [41] Mansor M. R., Sapuan S., Zainudin E. S., Nuraini A. and Hambali A. (2013) "Hybrid natural and glass fibers reinforced polymer composites material selection using Analytical Hierarchy Process for automotive brake lever design" **Mater. Des.**, **51**, pp. **484-492**.
- [42] Peng X.-j., Mao Q.-k. and Cheng J.-k. (1994) "Simultaneous determination of zinc and mercury with 5, 10, 15, 20-tetrakis (3-chloro-4-sulfophenyl) porphine by differential rate kinetics and flow injection analysis" **Fresenius' J. Anal. Chem.**, **348**, **10**, pp. **644-647**.
- [43] Ni Y., Zhang G. and Kokot S. (2005) "Simultaneous spectrophotometric determination of maltol, ethyl maltol, vanillin and ethyl vanillin in foods by multivariate calibration and artificial neural networks" **Food Chem.**, **89**, **3**, pp. **465-473**.
- [44] Ni Y., Wang Y. and Kokot S. (2008) "Multicomponent kinetic spectrophotometric determination of pefloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations and

- human plasma samples with the aid of chemometrics" **Spectrochim. Acta, Part A**, **70**, 5, pp. **1049-1059**.
- [45] Ni Y. and Liu C. (1999) "Artificial neural networks and multivariate calibration for spectrophotometric differential kinetic determinations of food antioxidants" **Anal. Chim. Acta**, **396**, 2, pp. **221-230**.
- [46] Quencer B. M. and Crouch S. (1994) "Multicomponent kinetic determination of lanthanides with stopped-flow, diode array spectrophotometry and the extended Kalman filter" **Anal. Chem.**, **66**, 4, pp **458-463**.
- [47] اشرفی. م، مطالعه ارتباط کمی ساختار- فعالیت مشتقات تیوکربامات ها به عنوان دسته‌ی جدیدی از بازدارنده های غیر نوکلئوزیدی HIV، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ۱۳۸۸
- [48] Yang C. and Zhang Z. (2010) "A novel flow-injection chemiluminescence determination of uric acid based on diperiodatoargentate (III) oxidation" **Talanta**, **81**, 1, pp. **477-481**.
- [49] Bian W., Wang L., Zhang N. and Jiang C. (2014) "Spectrofluorimetric method for the determination of uric acid in human serum" **J. Anal. Chem.**, **69**, 5, pp. **480-484**.
- [50] Amjadi M., Manzoori J. L. and Hallaj T. (2014) "Chemiluminescence of graphene quantum dots and its application to the determination of uric acid" **J. Lumin.**, **153**, pp. **73-78**.
- [51] Song Z.-H. and Hou S. (2002) "Chemiluminescence assay for uric acid in human serum and urine using flow-injection with immobilized reagents technology" **Anal. Bioanal. Chem.**, **372**, 2, pp. **327-332**.
- [52] Guerreiro J. R. L., Kamel A. H. and Sales M. G. F. (2010) "FIA potentiometric system based on periodate polymeric membrane sensors for the assessment of ascorbic acid in commercial drinks" **Food Chem.**, **120**, 3, pp. **934-939**.
- [53] Li B., Wang D., Xu C. and Zhang Z. (2005) "Flow-injection simultaneous chemiluminescence determination of ascorbic acid and L-cysteine with partial least squares calibration" **Microchim. Acta**, **149**, 3-4, pp. **205-212**.
- [54] Bulatov A., Strashnova U., Vishnikin A., Alekseeva G., Sineva T., Moskvina A. and Moskvina L. (2011) "Stepwise injection photometric determination of ascorbic acid in drugs" **J. Anal. Chem.**, **66**, 3, pp. **275-279**.
- [55] Civit L., Nassef H. M., Fragoso A. and O'Sullivan C. K. (2008) "Amperometric determination of ascorbic acid in real samples using a disposable screen-printed

- electrode modified with electrografted o-aminophenol film" **J. Agric. Food Chem.**, **56**, **22**, pp. **10452-10455**.
- [56] Noroozifar M., Khorasani-Motlagh M. and Taheri A. (2010) "Preparation of silver hexacyanoferrate nanoparticles and its application for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid" **Talanta**, **80**, **5**, pp. **1657-1664**.
- [57] Zhu S., Li H., Niu W. and Xu G. (2009) "Simultaneous electrochemical determination of uric acid, dopamine, and ascorbic acid at single-walled carbon nanohorn modified glassy carbon electrode" **Biosens. Bioelectron.**, **25**, **4**, pp. **940-943**.
- [58] Huang J., Liu Y., Hou H. and You T. (2008) "Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using palladium nanoparticle-loaded carbon nanofibers modified electrode" **Biosens. Bioelectron.**, **24**, **4**, pp. **632-637**.
- [59] Hu G., Ma Y., Guo Y. and Shao S. (2008) "Electrocatalytic oxidation and simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid on the gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode" **Electrochim. Acta**, **53**, **22**, pp. **6610-6615**.
- [60] Ala'ddin M. A. and Townshend A. (1992) "Individual and simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid by flow injection analysis" **Talanta**, **39**, **11**, pp. **1459-1462**.
- [61] Moghadam M. R., Dadfarnia S., Shabani A. M. H. and Shahbazikhah P. (2011) "Chemometric-assisted kinetic-spectrophotometric method for simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid, and dopamine" **Anal. Biochem.**, **410**, **2**, pp. **289-295**.
- [62] Ferin R., Pavão M. L. and Baptista J. (2013) "Rapid, sensitive and simultaneous determination of ascorbic and uric acids in human plasma by ion-exclusion HPLC-UV" **Clin. Biochem.**, **46**, **7**, pp. **665-669**.
- [63] Hsieh Y.-H. P. and Hsieh Y. P. (2000) "Kinetics of Fe (III) reduction by ascorbic acid in aqueous solutions" **J. Agric. Food Chem.**, **48**, **5**, pp. **1569-1573**.
- [64] Adhikamsetty R., Gollapalli N. and Jonnalagadda S. (2008) "Complexation kinetics of Fe²⁺ with 1, 10-phenanthroline forming ferriox in acidic solutions" **Int. J. Chem. Kinet.**, **40**, **8**, pp. **515-523**.
- [65] Hamm R. E., Shull Jr C. M. and Grant D. M. (1954) "Citrate Complexes with Iron

- (II) and Iron (III) " **J. Am. Chem. Soc.**, **76**, **8**, pp. **2111-2114**.
- [66] Lente G., Magalhães M. E. A. and Fábíán I. (2000) "Kinetics and mechanism of complex formation reactions in the iron (III)– phosphate ion system at large iron (III) excess. Formation of a tetranuclear complex" **Inorg. Chem.**, **39**, **9**, pp. **1950-1954**.
- [67] Alothman Z. A., Bukhari N., Wabaidur S. M. and Haider S. (2010) "Simultaneous electrochemical determination of dopamine and acetaminophen using multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode" **Sens. Actuators, B**, **146**, **1**, pp. **314-320**.
- [68] Nasirizadeh N., Shekari Z., Tabatabaee M. and Ghaani M. (2015) "Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, L-Dopa, Uric Acid, Insulin, and Acetylsalicylic Acid on Reactive Blue 19 and Multi-Wall Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrode" **J. Braz. Chem. Soc.**, **26**, **4**, pp. **713-722**.
- [69] Ensafi A. A., Taei M. and Khayamian T. (2009) "A differential pulse voltammetric method for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid using poly (3-(5-chloro-2-hydroxyphenylazo)-4, 5-dihydroxynaphthalene-2, 7-disulfonic acid) film modified glassy carbon electrode" **J. Electroanal. Chem.**, **633**, **1**, pp. **212-220**.
- [70] Figueiredo E. C., Tarley C. R. T., Kubota L. T., Rath S. and Arruda M. A. Z. (2007) "On-line molecularly imprinted solid phase extraction for the selective spectrophotometric determination of catechol" **Microchem. J.**, **85**, **2**, pp. **290-296**.
- [71] Sun Y.-G., Cui H., Li Y.-H. and Lin X.-Q. (2000) "Determination of some catechol derivatives by a flow injection electrochemiluminescent inhibition method" **Talanta**, **53**, **3**, pp. **661-666**.
- [72] Bhangar M. I., Niaz A., Shah A. and Rauf A. (2007) "Ultra-trace level determination of hydroquinone in waste photographic solutions by UV–vis spectrophotometry" **Talanta**, **72**, **2**, pp. **546-553**.
- [73] Bu C., Liu X., Zhang Y., Li L., Zhou X. and Lu X. (2011) "A sensor based on the carbon nanotubes-ionic liquid composite for simultaneous determination of hydroquinone and catechol" **Colloids Surf., B**, **88**, **1**, pp. **292-296**.
- [74] Tang L., Zhou Y., Zeng G., Li Z., Liu Y., Zhang Y., Chen G., Yang G., Lei X. and Wu M. (2013) "A tyrosinase biosensor based on ordered mesoporous carbon–Au/L-lysine/Au nanoparticles for simultaneous determination of hydroquinone and

- catechol" **Analyst**, **138**, **12**, pp. **3552-3560**.
- [75] Wang C., Yuan R., Chai Y. and Hu F. (2012) "Simultaneous determination of hydroquinone, catechol, resorcinol and nitrite using gold nanoparticles loaded on poly-3-amino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole-MWNTs film modified electrode" **Anal. Methods**, **4**, **6**, pp. **1626-1628**.
- [76] Hong Z., Zhou L., Li J. and Tang J. (2013) "A sensor based on graphitic mesoporous carbon/ionic liquids composite film for simultaneous determination of hydroquinone and catechol" **Electrochim. Acta**, **109**, pp. **671-677**.
- [77] Du J., Ma L., Shan D., Fan Y., Zhang L., Wang L. and Lu X. (2014) "An electrochemical sensor based on the three-dimensional functionalized graphene for simultaneous determination of hydroquinone and catechol" **J. Electroanal. Chem.**, **722**, pp. **38-45**.
- [78] Meng Z., Zhang H. and Zheng J. (2015) "An electrochemical sensor based on titanium oxide-carbon nanotubes nanocomposite for simultaneous determination of hydroquinone and catechol" **Res. Chem. Intermed.**, **41**, **5**, pp. **3135-3146**.
- [79] Ni Y., Xia Z. and Kokot S. (2011) "A kinetic spectrophotometric method for simultaneous determination of phenol and its three derivatives with the aid of artificial neural network" **J. Hazard. Mater.**, **192**, **2**, pp. **722-729**.
- [80] Zhihua L. and Yongnian N. (1997) "simultaneous spectrophotometric determination pyrocatechol resorcinol and hydroquinone by partial least squares method [j]" **J. Nanchang Univ**, **2**.
- [81] Hua N. Y. N. L. Z. (2000) "Simultaneous Spectrophotometric Determination of Phenol, Pyrocatechol, Resorcinol and Hydroquinone with Fourier Transform Partial Least Squares Approach [J]" **Comput. Appl. Chem. Z**, **1**.
- [82] Chengyong G., Jingyue S. and Jihong J. (2005) "Simultaneous Spectrophotometric Determination for Phenol, Pyrocatechol, Resorcinol and Hydroquinone by Radial Basis Function Neural Network" **Chem. Anal. Meterage**, **14**, **3**, pp. **10**.
- [83] HOU Z.-y., YAO S.-w., ZHANG Y.-q., HOU Y.-x., WANG J.-x. and XIANG W. (2008) "Study on simultaneous determination of pyrocatechol, resorcinol and hydroquinone by supporting vector regression robust modeling [J]" **Chem. Reagents**, **11**, pp. **005**.
- [84] Cui H., He C. and Zhao G. (1999) "Determination of polyphenols by high-performance liquid chromatography with inhibited chemiluminescence detection"

- J. Chromatogr. A**, **855**, **1**, pp. **171-179**.
- [85] Zhao D.-M., Zhang X.-H., Feng L.-J., Jia L. and Wang S.-F. (2009) "Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at PASA/MWNTs composite film modified glassy carbon electrode" **Colloids Surf., B**, **74**, **1**, pp. **317-321**.
- [86] Ahammad A. S., Rahman M. M., Xu G.-R., Kim S. and Lee J.-J. (2011) "Highly sensitive and simultaneous determination of hydroquinone and catechol at poly (thionine) modified glassy carbon electrode" **Electrochim. Acta**, **56**, **14**, pp. **5266-5271**.
- [87] Bu C., Liu X., Zhang Y., Li L., Zhou X. and Lu X. (2011) "A sensor based on the carbon nanotubes-ionic liquid composite for simultaneous determination of hydroquinone and catechol" **Colloids Surf., B**, **88**, **1**, pp. **292-296**.
- [88] Tashkhourian J., Daneshi M., Nami-Ana F., Behbahani M. and Bagheri A. (2016) "Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at gold nanoparticles mesoporous silica modified carbon paste electrode" **J. Hazard. Mater.**, **318**, pp. **117-124**.
- [89] Koch S., Ackermann G. and Lindner P. (1992) "Application of redox reactions in spectrophotometry—II Detection and spectrophotometric determination of phenolic compounds with the iron (III)/1, 10-phenanthroline complex" **Talanta**, **39**, **6**, pp. **693-696**.
- [90] Arab Chamjangali M., Bagherian G. and Azizi G. (2005) "Simultaneous determination of cobalt, nickel and palladium in micellar media using partial least square regression and direct orthogonal signal correction" **Spectrochim. Acta, Part A**, **62**, **1**, pp. **189-196**.
- [91] Martin S. and Griswold W. (2009) "Human health effects of heavy metals" **Environ Sci Technol Brief Cit.**, **15**, pp. **1-6**.
- [92] Amorim F. A. and Ferreira S. L. (2005) "Determination of cadmium and lead in table salt by sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry" **Talanta**, **65**, **4**, pp. **960-964**.
- [93] Ezoddin M., Shemirani F., Abdi K., Saghezchi M. K. and Jamali M. (2010) "Application of modified nano-alumina as a solid phase extraction sorbent for the preconcentration of Cd and Pb in water and herbal samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination" **J. Hazard. Mater.**, **178**, **1**, pp. **900-905**.
- [94] Batista B. L., Rodrigues J. L., Nunes J. A., Tormen L., Curtius A. J. and Barbosa F.

- (2008) "Simultaneous determination of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in nail samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after tetramethylammonium hydroxide solubilization at room temperature: comparison with ETAAS" **Talanta**, **76**, **3**, pp. **575-579**.
- [95] Beinrohr E., Čakrt M., Dzurov J., Jurica L. and Broekaert J. (1999) "Simultaneous Calibrationless Determination of Zinc, Cadmium, Lead, and Copper by Flow-Through Stripping Chronopotentiometry" **Electroanalysis**, **11**, **15**, pp. **1137-1144**.
- [96] Van Staden J. and Matoetoe M. (2000) "Simultaneous determination of copper, lead, cadmium and zinc using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow system" **Anal. Chim. Acta**, **411**, **1**, pp. **201-207**.
- [97] Jakumnee J., Suteerapataranon S., Vaneesorn Y. and GRUDPAN K. (2002) "Determination of cadmium, copper, lead and zinc by flow voltammetric analysis" **Anal. Sci./Supplements**, **17**, pp. **i399-i401**.
- [98] Suteerapataranon S., Jakmune J., Vaneesorn Y. and Grudpan K. (2002) "Exploiting flow injection and sequential injection anodic stripping voltammetric systems for simultaneous determination of some metals" **Talanta**, **58**, **6**, pp. **1235-1242**.
- [99] Kefala G. and Economou A. (2006) "Polymer-coated bismuth film electrodes for the determination of trace metals by sequential-injection analysis/anodic stripping voltammetry" **Anal. Chim. Acta**, **576**, **2**, pp. **283-289**.
- [100] dos Santos A. C. V. and Masini J. C. (2006) "Development of a sequential injection anodic stripping voltammetry (SI-ASV) method for determination of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) in wastewater samples from coatings industry" **Anal. Bioanal. Chem.**, **385**, **8**, pp. **1538-1544**.
- [101] Economou A. and Voulgaropoulos A. (2007) "On-line stripping voltammetry of trace metals at a flow-through bismuth-film electrode by means of a hybrid flow-injection/sequential-injection system" **Talanta**, **71**, **2**, pp. **758-765**.
- [102] Suchada C., Wijitar D., Orawon C. and Shoji M. (2008) "Determination of trace heavy metals by sequential injection-anodic stripping voltammetry using bismuth film screen-printed carbon electrode" **Anal. Sci.**, **24**, **5**, pp. **589-594**.
- [103] Injang U., Noyrod P., Siangproh W., Dungchai W., Motomizu S. and Chailapakul O. (2010) "Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes" **Anal. Chim. Acta**, **668**, **1**, pp. **54-60**.

- [104] Wonsawat W., Chuanuwatanakul S., Dungchai W., Punrat E., Motomizu S. and Chailapakul O. (2012) "Graphene-carbon paste electrode for cadmium and lead ion monitoring in a flow-based system" **Talanta**, **100**, pp. 282-289.
- [105] Ninwong B., Chuanuwatanakul S., Chailapakul O., Dungchai W. and Motomizu S. (2012) "On-line preconcentration and determination of lead and cadmium by sequential injection/anodic stripping voltammetry" **Talanta**, **96**, pp. 75-81.
- [106] Wonsawat W., Dungchai W., Motomizu S., Chuanuwatanakul S. and Chailapakul O. (2012) "Highly sensitive determination of cadmium and lead using a low-cost electrochemical flow-through cell based on a carbon paste electrode" **Anal. Sci.**, **28**, **2**, pp. 141-146.
- [107] Schumacher S., Nagel T., Scheller F. W. and Gajovic-Eichelmann N. (2011) "Alizarin Red S as an electrochemical indicator for saccharide recognition" **Electrochim. Acta**, **56**, **19**, pp. 6607-6611.
- [108] Soriaga M. P. and Hubbard A. T. (1982) "Determination of the orientation of adsorbed molecules at solid-liquid interfaces by thin-layer electrochemistry: aromatic compounds at platinum electrodes" **J. Am. Chem. Soc.**, **104**, **10**, pp. 2735-2742.
- [109] Chamjangali M. A., Kouhestani H., Masdarolomoor F. and Daneshinejad H. (2015) "A voltammetric sensor based on the glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotube/poly (pyrocatechol violet)/bismuth film for determination of cadmium and lead as environmental pollutants" **Sens. Actuators, B**, **216**, pp. 384-393.
- [110] Da Costa C. P. and Sigel H. (1999) "Stabilities of complexes formed between lead (II) and simple phosphonate or phosphate monoester ligands including some pyrimidine-nucleoside 5'-monophosphates (CMP²⁻, UMP²⁻, dTMP²⁻)" **J. Biol. Inorg. Chem.**, **4**, **4**, pp. 508-514.
- [111] Saha A., Saha N., Ji L.-n., Zhao J., Gregań F., Sajadi S. A. A., Song B. and Sigel H. (1996) "Stability of metal ion complexes formed with methyl phosphate and hydrogen phosphate" **J. Biol. Inorg. Chem.**, **1**, **3**, pp. 231-238.
- [112] Kety S. S. (1942) "The lead citrate complex ion and its role in the physiology and therapy of lead poisoning" **J. Biol. Chem.**, **142**, **1**, pp. 181-192.
- [113] Capone S., De Robertis A., De Stefano C. and Sammartano S. (1986) "Formation and stability of zinc (II) and cadmium (II) citrate complexes in aqueous solution at

- various temperatures" **Talanta**, **33**, **9**, pp. **763-767**.
- [114] Arab Chamjangali M., Goudarzi N., Bagherian G. and Ahmadi Reskety A. (2015) "Development of a new electrochemical sensor for verapamil based on multi-walled carbon nanotube immobilized on glassy carbon electrode" **Measurement**, **71**, pp. **23-30**.
- [115] Daneshinejad H., Arab Chamjangali M., Goudarzi N. and Roudbari A. (2016) "Application of a thin film of poly (solochrome black T) as a redox mediator for the electro-catalytic simultaneous determination of dopamine and acetaminophen in the pharmaceutical and biological samples" **Mater. Sci. Eng., C**, **58**, pp. **532-540**.
- [116] Chamjangali M. A., Bagherian G., Mokhlesian A. and Bahramian B. (2011) "Synthesis and application of chloromethylated polystyrene modified with 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone (PPDOT) as a new sorbent for the on-line preconcentration and determination of copper in water, soil, and food samples by FAAS" **J. Hazard. Mater.**, **192**, **3**, pp. **1641-1649**.
- [117] Zhao L., Lv B., Yuan H., Zhou Z. and Xiao D. (2007) "A Sensitive Chemiluminescence Method for Determination of Hydroquinone and Catechol" **Sensors**, **7**, **4**, pp. **578-588**.
- [118] Bai J., Guo L., Ndamanisha J. C. and Qi B. (2009) "Electrochemical properties and simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at ordered mesoporous carbon-modified electrode" **J. Appl. Electrochem.**, **39**, **12**, pp. **2497-2503**.
- [119] Zhang D., Peng Y., Qi H., Gao Q. and Zhang C. (2009) "Application of multielectrode array modified with carbon nanotubes to simultaneous amperometric determination of dihydroxybenzene isomers" **Sens. Actuators, B**, **136**, **1**, pp. **113-121**.
- [120] Dong S., Zhang P., Yang Z. and Huang T. (2012) "Simultaneous determination of catechol and hydroquinone by carbon paste electrode modified with hydrophobic ionic liquid-functionalized SBA-15" **J. Solid State Electrochem.**, **16**, **12**, pp. **3861-3868**.
- [121] Yuan D., Chen S., Hu F., Wang C. and Yuan R. (2012) "Non-enzymatic amperometric sensor of catechol and hydroquinone using Pt-Au-organosilica@chitosan composites modified electrode" **Sens. Actuators, B**, **168**, pp. **193-199**.
- [122] He K., Wang X., Meng X., Zheng H. and Suye S.-i. (2014) "Amperometric determination of hydroquinone and catechol on gold electrode modified by direct

- electrodeposition of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)" **Sens. Actuators, B**, **193**, pp. **212-219**.
- [123] Marzouk S. A., Sayour H. E., Ragab A. M., Cascio W. E. and Hassan S. S. (2000) "A simple FIA-system for simultaneous measurements of glucose and lactate with amperometric detection" **Electroanalysis**, **12**, **16**, pp. **1304-1311**.
- [124] Ivandini T. A., Honda K., Rao T. N., Fujishima A. and Einaga Y. (2007) "Simultaneous detection of purine and pyrimidine at highly boron-doped diamond electrodes by using liquid chromatography" **Talanta**, **71**, **2**, pp. **648-655**.
- [125] Trojanowicz M. (2009) "Recent developments in electrochemical flow detections— a review: Part I. Flow analysis and capillary electrophoresis" **Anal. Chim. Acta**, **653**, **1**, pp. **36-58**.
- [126] Medeiros R. A., Lourenção B. C., Rocha-Filho R. C. and Fatibello-Filho O. (2010) "Simple flow injection analysis system for simultaneous determination of phenolic antioxidants with multiple pulse amperometric detection at a boron-doped diamond electrode" **Anal. Chem.**, **82**, **20**, pp. **8658-8663**.
- [127] Xu B., Wu F., Mu D., Dai L., Cao G., Zhang H., Chen S. and Yang Y. (2010) "Activated carbon prepared from PVDC by NaOH activation as electrode materials for high performance EDLCs with non-aqueous electrolyte" **Int. J. Hydrogen Energy**, **35**, **2**, pp. **632-637**.
- [128] Temoçin Z. (2013) "Modification of glassy carbon electrode in basic medium by electrochemical treatment for simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid" **Sens. Actuators, B**, **176**, pp. **796-802**.
- [129] Naseri A. and Majidi M. (2011) "Cheap and easy modification of glassy carbon electrode for voltammetric determination of dopamine in the presence of ascorbic acid" **Daru, J. Fac. Pharm., Tehran Univ. Med. Sci.**, **19**, **4**, pp. **270-276**.
- [130] Chamjangali M. A., Daneshinejad H., Bakherad M. and Ameri M. (2016) "Clean and Green Synthesis of New Benzothiazole Derivatives via Electrochemical Oxidation of Catechol Derivatives" **Croat. Chem. Acta**, **89**, **1**, pp. **7-15**.

Abstract

In this project, flow system with spectrophotometric and electrochemical detectors was used for determination of organic and inorganic materials.

For the first time, Flow Injection Analysis (FIA)-spectrophotometer system based on simple kinetic reaction was designed for simultaneous determination of uric acid (UA) and ascorbic acid (AA). The FIA manifold was based on the difference between the reaction rates of the AA and UA with Fe^{3+} in the presence of 1, 10-phenanthroline (phen). The absorbance of Fe (II)-phen complex was measured spectrophotometrically at 510 nm. The multi criteria decision making (MCDM) approach was employed in the optimization procedure for the selection of the most appropriate experimental conditions (alternatives) according to the require criteria. The weights of the evaluation criteria were determined using the analytic hierarchy process, entropy method, and compromised weighting (CW). The experimental conditions (alternatives) were ranked and selected by the technique for order preference by similarity to an ideal solution. Under the selected optimum conditions, the analytical signals obtained were linear in the ranges of 0.50-5.00 and 0.50-4.00 mg L^{-1} for AA and UA, respectively. The detection limits were 0.07 mg L^{-1} for AA and 0.14 mg L^{-1} for UA. The proposed method was also applied for the analysis of analytes in the blood serum, Vitamine C tablets, and tap water with satisfactory results.

A Flow Injection Analysis (FIA) with spectrophotometric detection is proposed for simultaneous kinetic determination of hydroquinone (HQ) and catechol (CC). The method was based on the difference between the reaction rates of the HQ and CC with Fe^{3+} in the presence of 1, 10-phenanthroline (phen). The absorbance of Fe (II)-phen complex was measured spectrophotometrically at 510 nm. The multi criteria decision making (MCDM) approach was used as a technique of selection alternatives multi-criteria in order to the optimization procedure for the selection of the best experimental conditions (alternatives) according to the six criteria. Analytic Hierarchy Process (AHP) and Technique of ranking Preferences by Similarity to the Ideal Solution (TOPSIS) were used in the evaluating the relative weights for different attributes and the ranking of the different alternatives, respectively. Under the selected optimum conditions, Bayesian Regularized Artificial Neural Network (BR-ANN) trained by back-propagation of errors was applied for non-linear modeling of recorded flow transient signals in the concentration range of 0.50-3.00 mg L^{-1} with detection limits 0.05 and 0.07 mg L^{-1} for HQ and CC respectively. The proposed method was successfully applied to the

simultaneous determination of HQ and CC in water samples.

The on line differential pulse anodic stripping voltammetry was proposed for the simultaneous determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} . The glassy carbon electrode surface was modified with carbon nanotubes and poly (alizarin red S) (MWCNTs-PARS/GCE) using cyclic voltammetric method. Under the optimum conditions, the linear response over the range of 5.0-150.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 5.0-160.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ with detection limits of 0.50 and 0.48 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Pb^{2+} and Cd^{2+} respectively. The MWCNTs-PARS/GCE was applied for analyses of Cd^{2+} and Pb^{2+} in real sample such as soil, wastewater and tap water. The results were agreement with those of values obtained by the flame atomic absorption spectroscopy method suggesting that simultaneous determination of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions using the MWCNT-PARS/GCE is accurate.

For the first time, a new flow injection amperometric system was designed for the simultaneous determination of hydroquinone (HQ) and catechol (CC). Glassy carbon electrode was modified using allura red in basic media (NaOH). A sequence of two potential steps (+0.18 and +0.26 V) was applied with the acquisition of two separate amperograms. HQ was oxidized selectively at +0.18 V, and both HQ and CC were measured at +0.26. Subtraction of the currents detected at the tow potential steps was used for the selective determination of CC. Using proposed method linear calibration ranges for determination of HQ and CC were 0.2-600.0 and 0.2-300.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively and detection limit of amperometric method was 0.15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for both of anlytes. This approache was successfully empolied for the simultaneous determination of HQ and CC in the real water samples.

Keywords: Flow injection analysis (FIA), Multi-walled carbon nanotubes, Flow system, MCDM technique, Allura red, Activation by NaOH, Hydroquinone, Catechol, Uric acid, Ascorbic acid, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Alizarin red S, Artificial neural network.



Shahrood University of Technology
Faculty of chemistry
Ph.D Dissertation in Analytical Chemistry

**Development of new flow injection analysis (FIA) methods for
determination of some organic and inorganic compounds**

By:
Samira Boroumand

Supervisor:
Dr. Mansour Arab Chamjangali

Advisor:
Dr. Ghadamali Bagherian Deheghi

January 2018