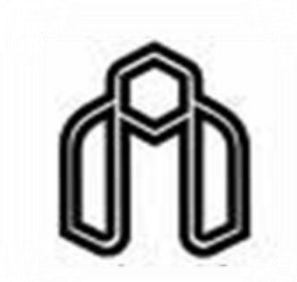


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

تعیین مقدار مس (II) به روش اسپکترومتری جذباتمی شعله‌ای پس از
پیش تغلیظ آن بر روی پلی‌وینیل کلرید اصلاح شده با ۳- (۲'- تیا زولیل آزو) ۲،۶-

دی آمینوپیریدین

دانشجو: لیلا نیکوکار

استاد راهنما:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

استاد مشاور:

دکتر ناصر گودرزی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

اردیبهشت ۱۳۹۱



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

لیلا نیکوکار

رشته شیمی تجزیه

تحت عنوان

تعیین مقدار مس ([I]) به روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای پس از پیش تغلیظ آن بر روی پلی وینیل

کلرید اصلاح شده با ۳- (۲- تیا زولیل آزو) ۶,۲- دی آمینو پیریدین در تاریخ ۱۳۹۱/۰۲/۱۲ توسط کمیته

تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی مورد ارزیابی و با درجه **بسیار خوب** مورد

پذیرش قرار گرفت.

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیأت داوران
	دانشیار	قدمعلی باقریان دهقی	استاد راهنمای اول
	--	--	استاد راهنمای دوم
	دانشیار	ناصر گودرزی	استاد مشاور
	دانشیار	بهرام بهرامیان	نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	منصور عرب چم جنگلی	استاد ممتحن
	استاد یار	فاطمه مصدر الامور	استاد ممتحن

تقدیم به:

پدر بزرگوارم،

که در همه حال همراهی‌ام نمود؛

مادر فداکارم،

او که دعای خیرش را بدرقه راهم کرد؛

برادران و خواهران عزیزم،

همراهان لحظات تلخ و شیرین زندگی‌ام

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خداوندی را که به من سعادت گذر از مرحله دیگری از دوران
آموختن و توفیق کسب دانش و معرفت را عطا فرمود.

خداوند مهربان را شاکرم که الطاف بی‌پایانش تحمل سختی‌ها را در مسیر تحقیق
برایم آسان ساخت و امید به موفقیت را در من زنده نگه داشت و انجام این تحقیق را
برایم ممکن ساخت.

به رسم ادب و احترام بر خود لازم می‌دانم مراتب سپاس و قدردانی خویش را از
زحمات استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر باقریان ابراز دارم که در تهیه این تحقیق،
همواره مرا با راهنمایی‌های ارزشمند خود هدایت نمودند.

از جناب آقای دکتر گودرزی به خاطر راهنمایی‌هایشان در امر مشاوره پایان‌نامه
تشکر می‌نمایم.

از جناب آقای دکتر عرب و سرکار خانم دکتر مصدرالامور که زحمت داوری و
بازخوانی این پایان‌نامه را تقبل نمودند نیز صمیمانه سپاسگزارم.

سلامتی و موفقیت همیشگی این بزرگواران را از درگاه یزدان پاک خواستارم.

تعهد نامه

اینجانب لدا نیکوکار دانشجوی دوره کارشناسی ارشد دکتری رشته رسمی کبیر دانشکده رسمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه / رساله تعیین مقدار مس (II) در رس آلیترتری «ذرات آتسی» علمی پس از پیش تکلیف آن بر روی پل ریش کهراملا تحت راهنمایی دکتر قمرعلی آتریان (همکار) می شوم .
با ۳- (۲- ساز و لیل آرز) ۶۴۲- دی آمنه بریز

- تحقیقات در این پایان نامه / رساله 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 / رساله 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 / رساله تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه / رساله رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه / رساله ، 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 / رساله ، 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 : ۹۱ / ۳ / ۲۰

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه / رساله وجود داشته باشد .

چکیده

در این پایان نامه یک روش ساده و حساس برای استخراج فاز جامد بر-خط و اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم مس (II) با استفاده از روش تزریق در جریان کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ارائه شده است. در این روش پلی‌وینیل کلرید اصلاح شده با لیگاند ۳-(۲'-تيازولیل آزو)-۲،۶-دی‌آمینوپیریدین (TADAP) در PH=۵/۰ به منظور بازداري بر-خط مس (II) مورد استفاده قرار گرفت. مس بازداري شده در ستون بوسيله هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار شسته شد و مستقیماً وارد مه‌پاش شد. به منظور بررسی پیش‌تغلیظ کمی و اندازه‌گیری مس (II) متغیرهای شیمیایی و دستگاهی موثر در سیستم طراحی شده بهینه سازی شدند. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۱-۱۰۰ میکروگرم بر لیتر خطی است. مقدار حدتشخیص و فاکتور پیش‌تغلیظ برای حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر از نمونه (زمان پیش‌تغلیظ ۲۰۰ ثانیه)، به ترتیب ۰/۳۳ میکروگرم بر لیتر و ۶۰ به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه‌گیری تکراری مس (II) در سطح غلظتی ۰/۰۰۲۰، ۰/۰۲۰، ۰/۰۵۰ و ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، به ترتیب ۰/۵/۰، ۰/۲/۰، ۰/۱/۲ و ۰/۱/۰ است. تاثیر سایر گونه‌های مزاحم موجود در بیشتر نمونه‌های حقیقی مورد بررسی قرار گرفت. صحت روش پیشنهاد شده بوسیله آنالیز نمونه‌های حقیقی مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

لغات کلیدی: اسپکترومتری جذب اتمی شعله، استخراج فاز جامد، مس (II).

فهرست عناوین

فصل اول - مقدمه

- ۱-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی مس ۲
- ۲-۱- تاریخچه و ژئوشیمی مس ۳
- ۳-۱- کاربردهای مس ۳
- ۴-۱- نقش زیست شناختی مس ۴
- ۵-۱- مروری بر کارهای انجام شده در اندازه‌گیری مس به روش پیش تغلیظ و اسپکترومتری جذب اتمی شعله ۶

فصل دوم - بخش تئوری

- ۱-۲- روش های آماده سازی نمونه ۲۰
- ۲-۲- استخراج فاز جامد ۲۱
- ۱-۲-۲- تاریخچه ۲۱
- ۲-۲-۲- معرفی استخراج با فاز جامد ۲۲
- ۳-۲-۲- دلایل استفاده از روش SPE ۲۲
- ۴-۲-۲- مقایسه استخراج فاز جامد با استخراج مایع - مایع ۲۲
- ۵-۲-۲- مراحل استخراج با فاز جامد ۲۳
- ۱-۵-۲-۲- انتخاب نوع فاز جامد ۲۵
- ۲-۵-۲-۲- آماده سازی ستون ۲۵
- ۳-۵-۲-۲- عبور نمونه ۲۶
- ۴-۵-۲-۲- شستشوی جاذب ۲۶
- ۵-۵-۲-۲- شویش آنالیت ۲۷

- ۲۷..... ۲-۲-۶- انواع فازهای جامد
- ۲۸..... ۲-۲-۶-۱- میکروستون ها
- ۲۸..... ۲-۲-۶-۲- کارتريج ها و لوله های سرنگی مصرفی
- ۲۹..... ۲-۲-۶-۳- دیسک ها
- ۳۰..... ۲-۲-۷- خصوصیات مطلوب جاذب های SPE
- ۳۰..... ۲-۲-۷-۱- مساحت سطح زیاد
- ۳۰..... ۲-۲-۷-۲- جذب سطحی برگشت پذیر
- ۳۱..... ۲-۲-۷-۳- خلوص
- ۳۱..... ۲-۲-۷-۴- سختی و پایداری شیمیایی زیاد
- ۳۱..... ۲-۲-۷-۵- درصد بازیابی مناسب
- ۳۲..... ۲-۲-۸- مزایای SPE
- ۳۲..... ۲-۲-۸-۱- پیش تغلیظ
- ۳۳..... ۲-۲-۸-۲- نگه داری و ذخیره سازی گونه ها
- ۳۳..... ۲-۲-۸-۳- گزینش پذیری زیاد
- ۳۴..... ۲-۲-۸-۴- اتوماسیون و امکان اتصال بر-خط به تکنیک های تجزیه ای
- ۳۴..... ۲-۲-۹- اتصال بر-خط به اسپکترومتری جذب اتمی
- ۳۵..... ۲-۲-۳- آنالیز با تزریق در جریان (FIA)
- ۳۶..... ۲-۳-۱- تاریخچه
- ۳۶..... ۲-۳-۲- دستگاهوری
- ۳۸..... ۲-۳-۳- اجزای اساسی در سیستم FIA
- ۳۸..... ۲-۳-۳-۱- وسایل انتقال دهنده نمونه و واکنشگرها

- ۳۹..... ۲-۳-۳-۲ ماریج واکنش
- ۴۰..... ۲-۳-۳-۳ سیستم های تزریق نمونه
- ۴۱..... ۲-۳-۳-۴ آشکارسازها
- ۴۱..... ۲-۳-۴ FIA وسیله ای برای انتقال دقیق و تکرار پذیر نمونه
- ۴۲..... ۲-۳-۵ روش پیش تغلیظ بر - خط نمونه به روش FIA
- ۴۴..... ۲-۴- طیف جذب اتمی
- ۴۴..... ۲-۴-۱- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی
- ۴۵..... ۲-۴-۲ دستگاهوری جذب اتمی
- ۴۵..... ۲-۴-۳ منابع تابش اولیه
- ۴۷..... ۲-۴-۴ اتم سازها در جذب اتمی
- ۴۷..... ۲-۴-۴-۱ اتم ساز های شعله ای
- ۴۹..... ۲-۴-۴-۲ مه پاش
- ۴۹..... ۲-۴-۴-۳ مه پاش بادی
- ۵۰..... ۲-۴-۵ فرآیند های لازم برای تشکیل گونه های اتمی
- ۵۱..... ۲-۴-۶ اصول اندازه گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی

فصل سوم - تجربی

- ۳-۱- پیش تغلیظ و اندازه گیری پیوسته مقادیر بسیار کم مس به روش جذب اتمی..... ۵۳
- ۳-۲- مواد شیمیایی، محلول های مورد استفاده و طرز تهیه آنها ۵۱
- ۳-۲-۱- تهیه لیگاند ۳-(۲'-تيازولیل آزو)-۲،۶- دی آمینو پیریدین ۵۲
- ۳-۲-۲- واکنش لیگاند ۳-(۲-تيازولیل آزو)-۲،۶- دی آمینو پیریدین با pvc..... ۵۵

- ۳-۲-۳- تهیه ستون پیش تغلیظ ۵۵
- ۳-۳- وسایل و دستگاه‌های لازم ۶۰
- ۳-۴- سیستم شیمیایی مورد استفاده ۶۱
- ۳-۵- طراحی سیستم پیش تغلیظ جریان پیوسته ۶۲
- ۳-۶- روش بهینه‌سازی عوامل موثر بر سیستم ۶۳
- ۳-۶-۱- بررسی و بهینه‌سازی pH ۶۴
- ۳-۶-۲- بررسی و بهینه‌سازی نوع بافر با (pH = ۵/۰) ۶۷
- ۳-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی حجم بافر ۶۸
- ۳-۶-۴- بررسی و بهینه‌سازی نوع شوینده ۷۰
- ۳-۶-۵- بررسی و بهینه‌سازی غلظت شوینده ۷۲
- ۳-۶-۶- بررسی و بهینه‌سازی سرعت جریان نمونه ۷۴
- ۳-۶-۷- بررسی و بهینه‌سازی سرعت جریان شوینده ۷۶
- ۳-۶-۸- بررسی و بهینه‌سازی طول ستون (مواد پر کننده ستون) ۷۸
- ۳-۶-۹- بررسی و بهینه‌سازی حجم پیش تغلیظ ۸۰
- ۳-۶-۱۰- بررسی قدرت یونی (اثر نمک) ۸۲
- ۳-۷- شرایط بهینه ۸۴
- ۳-۸- منحنی کالیبراسیون ۸۴
- ۳-۹- دقت و صحت روش ۸۶
- ۳-۱۰- حد تشخیص روش ۸۷
- ۳-۱۱- بررسی اثر مزاحمت‌ها ۸۸
- ۳-۱۲- فاکتور پیش تغلیظ ۹۰

- ۹۳-۱۳-۳ درصد بازیابی روش ۹۳
- ۹۴-۱۴-۳ بررسی ظرفیت ستون ۹۴
- ۹۵-۱۵-۳ سرعت نمونه گیری، ضریب مصرف و غلظت موثر روش ۹۵
- ۹۶-۱۶-۳ اندازه گیری مس در نمونه های حقیقی ۹۶
- ۹۶-۱۶-۳ اندازه گیری مس در نمونه آب ۹۶
- ۹۷-۱۷-۳ اندازه گیری مس در نمونه میوه و سبزیجات ۹۷

فصل چهارم - نتیجه گیری

- ۱۰۱-۱-۴ ارقام شایستگی روش ۱۰۱
- ۱۰۲-۲-۴ مقایسه روش با سایر روش های انجام شده ۱۰۲
- ۱۰۵-۳-۴ آینده نگری ۱۰۵

فهرست جداول

- جدول (۱-۱) - خواص فیزیکی و شیمیایی مس ۲
- جدول (۱-۲) - انواع اتم سازهای به کار گرفته شده برای اسپکتروفتومتری اتمی. ۴۷
- جدول (۱-۳) - مواد شیمیایی مورد نیاز در تهیه محلول ها و مواد استفاده شده... ۵۴
- جدول (۲-۳) - تنظیمات دستگاهی اسپکترومتر جذب اتمی شعله ۶۰
- جدول (۳-۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH نمونه ۶۶
- جدول (۴-۳) - نتایج حاصل از بررسی نوع بافر ۶۸
- جدول (۵-۳) - نتایج حاصل از بررسی حجم بافر استاتی ۶۹
- جدول (۶-۳) - نتایج حاصل از بررسی نوع شوینده ۷۱
- جدول (۷-۳) - نتایج حاصل از بررسی غلظت شوینده ۷۳
- جدول (۸-۳) - نتایج حاصل از بررسی سرعت جریان نمونه ۷۵

- جدول (۳-۹) - نتایج حاصل از بررسی سرعت جریان شوینده ۷۷
- جدول (۳-۱۰) - نتایج حاصل از بررسی طول ستون ۷۹
- جدول (۳-۱۱) - نتایج حاصل از بررسی حجم نمونه پیش تغلیظ ۸۱
- جدول (۳-۱۲) - بررسی اثر قدرت یونی ۸۳
- جدول (۳-۱۳) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون ۸۵
- جدول (۳-۱۴) - بررسی دقت و صحت ۸۷
- جدول (۳-۱۵) - بررسی اثر مزاحمت گونه های مزاحم و حد مجاز آنها ۸۹
- جدول (۳-۱۶) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون بدون پیش تغلیظ ۹۲
- جدول (۳-۱۷) - اندازه گیری مس در نمونه ی آب شهر شاهرود ۹۶
- جدول (۳-۱۸) - اندازه گیری مس در نمونه ی کیوی ۹۸
- جدول (۳-۱۹) - اندازه گیری مس در نمونه ی هویج ۹۸
- جدول (۳-۲۰) - اندازه گیری مس در نمونه ی کلم سفید ۹۹
- جدول (۳-۲۱) - اندازه گیری مس در نمونه ی کاهو ۹۹
- جدول (۴-۱) - روش های پیش تغلیظ بر - خط مس با استفاده از جاذب های
اصلاح شده ۱۰۴

فهرست اشکال

- شکل (۲-۱) - مراحل یک فرایند آنالیز شامل مرحله آماده سازی نمونه ۲۰
- شکل (۲-۲) - مراحل مختلف استخراج با فاز جامد ۲۴
- شکل (۲-۳) - انواع مختلف فاز جامد مصرفی ۲۷
- شکل (۲-۴) - طرح کلی یک سیستم FIA ۳۷

- شکل (۲-۵) - پاسخ یک آشکار ساز نوعی به محلول رنگی که بطور متوالی به سیستم تزریق شده است ۳۸
- شکل (۲-۶) - نمایش اثر متقابل غلطک های پمپ پرستالتیک و لوله های آن .. ۳۹
- شکل (۲-۷) - سیستم تزریق شش قسمتی ۴۰
- شکل (۲-۸) - یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله ۴۱
- شکل (۲-۹) - قاعده روش پیش تغلیظ توسط FIA ۴۳
- شکل (۲-۱۰) - سیستم ساده تک کاناله با دو دریچه FIA برای پیش تغلیظ بر - خط مقادیر بسیار کم یون های فلزی ۴۳
- شکل (۲-۱۱) - سطح مقطع شمایی یک لامپ کاتدی توخالی ۴۶
- شکل (۲-۱۲) - تصویر یک مشعل پیش مخلوط کن ۴۸
- شکل (۲-۱۳) - فرایندهای انجام شده طی اتم سازی ۵۰
- شکل (۳-۱) - واکنش لیگاند ۳- (۲- تیازولیل آزو) - ۲،۶- دی آمینو پیریدین با pvc. ۵۶
- شکل (۳-۲) - طیف FT-IR (الف) پلی وینیل کلرید (ب) پلی وینیل کلرید اصلاح شده با لیگاند ۵۷
- شکل (۳-۳) - تصویر SEM (الف) پلی وینیل کلرید (ب) پلی وینیل کلرید اصلاح شده با لیگاند ۵۸
- شکل (۳-۴) - تصویر SEM (الف) پلی وینیل کلرید (ب) پلی وینیل کلرید اصلاح شده با لیگاند ۵۹
- شکل (۳-۵) - ساختار پیشنهادی کمپلکس لیگاند ۳- (۲- تیازولیل آزو) - ۲،۶- دی آمینو پیریدین با مس (II) ۶۲

- شکل (۳-۶) - طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در این پروژه ۶۳
- شکل (۳-۷) - اثر pH نمونه بر میزان جذب ۶۶
- شکل (۳-۸) - اثر نوع بافر بر میزان جذب ۶۸
- شکل (۳-۹) - اثر حجم بافر بر میزان جذب ۷۰
- شکل (۳-۱۰) - اثر غلظت شوینده ۷۳
- شکل (۳-۱۱) - اثر سرعت جریان نمونه بر میزان جذب ۷۵
- شکل (۳-۱۲) - اثر سرعت جریان شوینده بر میزان جذب ۷۷
- شکل (۳-۱۳) - اثر طول ستون بر میزان جذب ۷۹
- شکل (۳-۱۴) - تغییرات جذب با تغییر در حجم نمونه پیش تغلیظ شده ۸۱
- شکل (۳-۱۵) - اثر قدرت یونی بر حساسیت ۸۳
- شکل (۳-۱۶) - منحنی کالیبراسیون ۸۶
- شکل (۳-۱۷) - منحنی کالیبراسیون بدون پیش تغلیظ ۹۲

فصل اول

مقدمه

با توجه به اهمیت مس در منابع مختلف آلیاژی، دارویی، غذایی، بیولوژیکی و حضور این عنصر و ترکیبات آن در منابع آب و خاک، ابتدا مروری بر خواص فیزیکی و شیمیایی این عنصر، اهمیت، کاربردها و کارهای گزارش شده در زمینه‌ی اندازه‌گیری مس به روش جذب اتمی به صورت مختصر آورده شده است.

۱-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی مس

مس بیست و نهمین عنصر جدول تناوبی و جزء عناصر ردیف اول واسطه و بیست و چهارمین عنصر فراوان در پوسته‌ی زمین است. برای آن دو ایزوتوپ طبیعی گزارش شده است. مس یک عنصر فلزی با قابلیت انعطاف و چکش‌خواری، به رنگ قهوه‌ای متمایل به قرمز، دارای جلای فلزی، مقاوم در برابر خوردگی و دیامغناطیس است. مس تنها فلزی است که به صورت خالص به مقدار زیاد در توده‌های بزرگ یافت می‌شود. این فلز رسانای خوب الکتریسته و گرما بوده و پس از نقره بیشترین رسانایی دمایی را در میان فلزات دارد [۱].

جدول (۱-۱) - خواص فیزیکی و شیمیایی مس

۲۹	عدد اتمی
۶۳/۵۴۶	وزن اتمی
۲	تعداد ایزوتوپ‌های طبیعی
$[Ar] 3d^{10} 4s^1$	آرایش الکترونی
۱/۹	الکترون‌گاتیویته (درجه‌ی پائولینگ)
۱۰۸۳	نقطه ذوب ($^{\circ}C$)
۲۵۶۷	نقطه جوش ($^{\circ}C$)
۸/۹۶	دانسیته در $20^{\circ}C$ (g/cm^3)
۵۹.۵	رسانایی الکتریکی در $20^{\circ}C$ (sm/mm^2)
۴۰۱	رسانایی گرمایی ($w/cm.k$)

۱-۲- تاریخچه و ژئوشیمی مس

تاریخ استفاده از مس حداقل به ۱۰۰۰۰ سال قبل می‌رسد. احتمالاً این فلز قدیمی‌ترین فلز مورد استفاده‌ی انسان می‌باشد. در ابتدا مقدار زیادی از این فلز در قبرس استخراج می‌شد. مس در طبیعت به صورت خالص، سولفیدی و اکسیدی موجود است. مس طبیعی در حالت آزاد به صورت توده‌های بزرگ یا به صورت پراکنده در سنگ‌های آذرین در قشر زمین وجود دارد. مس در بعضی نقاط دنیا مانند ایران، ایالات متحده‌ی آمریکا، چین و شیلی دیده شده است.

۱-۳- کاربردهای مس

وجود مس به صورت طبیعی و سهولت شکل‌پذیری و چکش‌خواری این فلز با ابزار ابتدایی که امکان ساخت ابزار صنعتی، زیور آلات، مخازن آب، سکه و شمشیر را در دوران باستان فراهم می‌نمود، این فلز را به صورت مهم‌ترین ماده در توسعه‌ی تمدن بشر در آورد. مدارک موجود نشان می‌دهد تا اواخر سال ۱۸۰۰ میلادی کاربرد مس نسبتاً محدود بوده است. اختراعات مرتبط با برق و مغناطیس در اواخر قرن هیجدهم و اوایل قرن نوزدهم توسط دانشمندانی مانند ادیسون^۱، آمپر^۲، فارادی^۳ و اهم^۴ موجب سوق دادن مس و محصولات آن به عصر جدید انقلاب صنعتی شد. دو نوع از آلیاژهای مس شامل آلیاژ برنج (آلیاژ مس-روی) و آلیاژ برنز (آلیاژ مس-قلع) می‌باشند. مس با درصد خلوص ۹۹/۹۹۹۹ درصد به صورت تجاری در دسترس است.

اگرچه در قرن اخیر، مس به عنوان دومین فلز پرمصرف پس از فولاد مکان خود را به فلز آلومینیوم واگذار کرده و مقام سوم مصرف را دارد، با این وجود به دلیل خواص هدایت الکتریکی، انتقال حرارتی، طول عمر و مقاومت قابل توجه نسبت به فرسودگی همچنان بی‌رقیب مانده است.

1. Edison
2. Ampere
3. Faraday
4. Ohm

ثبات شیمیایی مس و تشکیل سریع غشاء نازکی از اکسید بر سطح، موجب مقاومت بسیار بالای این فلز در برابر زنگ زدگی و آلودگی های بیولوژیکی شده و موجب می شود که از نظر کاربرد در آب به خصوص آب شور دریا نسبت به فلزات و آلیاژهای دیگر برتر باشد.

مس ضمن آنکه خاصیت شکل پذیری خوبی دارد، قابلیت آلیاژ شدن با درجات مختلف سختی را نیز دارا می باشد. ویژگی های ذکر شده دامنه ی وسیعی از کاربردها را برای مس و آلیاژهای آن ایجاد کرده که در کلیه ی ماشین آلات و تجهیزات صنعتی و خانگی، وسایل حمل و نقل، صنایع نظامی، هدایت کننده های موج برای تشعشع مایکروویو، لامپ های پرتوکاتدی، لامپ های خلاء، کلیدها و تقویت کننده های الکتریکی، آهنربای الکتریکی، موتورهای الکترومغناطیس و ضرب سکه، به نوعی حضور یافته و مقدار مصرف آن در کمتر از یک قرن در حدود ۲۰ برابر افزایش یافته است.

۱-۴- نقش زیست شناختی مس [۱]

وجود مس برای کلیه ی گیاهان و حیوانات ضروری می باشد. مس در آنزیم های متنوعی، از جمله سیتوکروم سی اکسیداز^۵ و آنزیم سوپراکسید دیسموتاز^۶ وجود دارد و فلز اصلی در رنگدانه ی حمل اکسیژن هموسیانین^۷ می باشد. مس در جریان خون عمدتاً روی پروتئین پلاسمای سرولوپلاسمین^۸ حرکت می کند.

یک حالت ارثی ناشی از اثرات مس، بیماری ویلسون^۹ می باشد که موجب باقی ماندن مس در بدن و عدم ورود آن به صفرا توسط کبد می شود. این بیماری در صورت عدم درمان می تواند منجر به آسیب های کبدی و مغزی شود.

1. Cytochrome C Oxidase
2. Super Oxide Dismutase
3. Hemocyanin
4. Ceruloplasmin
5. Wilson

میزان مس مورد نیاز برای یک فرد بزرگسال بین ۵۰ تا ۱۲۰ میلی گرم است. در سال ۱۹۹۶ سازمان بهداشت جهانی در همکاری با آژانس برنامه‌ی بین المللی ایمنی شیمیایی، به این نتیجه رسید که اثرات کمبود دریافت مس بسیار خطرناک‌تر از ازدیاد دریافت آن است. حضور مس برای حفظ عملکرد ایمنی بدن و استحکام استخوان، رشد گلبول‌های قرمز و سفید خون، متابولیسم کلسترول و گلوکز، حفظ سلامت قلب، انتقال آهن و رشد مغز ضروری می‌باشد. اخیراً دانشمندان فواید سلامتی استفاده از مس در لوله‌کشی خانه‌ها را کشف کرده‌اند. اثرات ضد میکروبی مس و جلوگیری از تولید میکرواورگانیزم‌هایی مانند باکتری، ویروس، جلبک و انگل‌های عفونی در آب‌های آشامیدنی، دلیل استفاده از این عنصر در لوله‌کشی آب خانگی می‌باشد. سهم آب آشامیدنی در تامین مس مورد نیاز بدن در حدود ۱۵ میکروگرم در روز می‌باشد.

عنصر مس پس از ورود به شبکه‌ی آبراهه‌های شهری در مسیر حرکت خود به سمت رودخانه‌ها، با مواد آلی و آنیون‌های مختلف موجود در محیط، پیوند شیمیایی برقرار می‌کند. این عمل سبب می‌شود تا مس به لحاظ زیستی غیر فعال شود. به این ترتیب قابلیت جذب مس توسط موجودات زنده از بین رفته و مس به عنوان عنصری بی‌ضرر از بدن دفع می‌گردد. مصرف مقدار زیاد مس به کبد و کلیه‌ها صدمه زده و حتی منجر به مرگ می‌شود، اما سرطان‌زا بودن مس هنوز اثبات نشده است. در صورت سرایت مس به بدن به علت حساسیت شدید، بیماری شبیه آنفولانزا در بدن ایجاد می‌شود که به آن تب فلز می‌گویند و بعد از دو روز برطرف خواهد شد. مقالات علمی فراوانی وجود دارند که رابطه‌ی بین قرارگیری طولانی مدت در معرض کنسانتره‌های مس و کاهش هوش در نوجوانان را نشان می‌دهد.

تأثیرات ناشی از نوشیدن آب دارای مقادیر بالای مس شامل استفراغ، اسهال، درد معده یا شکم و حالت تهوع مداوم می‌باشد. کودکان زیر یک سال نسبت به بزرگسالان حساسیت بیشتری نسبت به مس داشته و تداوم مشاهده‌ی عوارض فوق (بیشتر از ۱۴ روز) در اثر نوشیدن آب آلوده حاوی بیشتر از ۱/۰ میکروگرم بر لیتر مس در کودکان برای کلیه و کبد مضر می‌باشد. افراد با کبد غیر سالم و دارای بیماری ویلسون، مستعد پذیرش چنین عوارضی هستند. لذا اندازه‌گیری مس در مقادیر کم در نمونه‌های آب از اهمیت بالایی برخوردار است [۱].

۱-۵- مروری بر کارهای انجام شده در اندازه‌گیری مس به روش پیش‌تغلیظ و

اسپکترومتری جذب اتمی شعله

اسپکترومتری جذب اتمی شعله^{۱۰} (FAAS)، اسپکترومتری نشری نوری^{۱۱} (ICP-ES)، الکتروترمال^{۱۲}، پلاسمای القایی جفت شده با اسپکترومتری جرمی^{۱۳} (ICP-MS) و تکنیک‌های الکتریکی تجزیه‌ای، تکنیک‌های اصلی دستگاهی برای اندازه‌گیری مقادیر کم یون‌های فلزی سنگین هستند. حضور فلزهای سنگین در مقادیر کمتر از حد تشخیص این تکنیک‌های دستگاهی یک مشکل اصلی می‌باشد. برای حل این مشکل، تکنیک‌های پیش‌تغلیظ شامل استخراج مایع-مایع^{۱۴} (LLE)، استخراج نقطه ابری^{۱۵}، رسوب‌دهی الکتریکی^{۱۶}، هم رسوبی^{۱۷}، فیلتراسیون غشایی^{۱۸} و استخراج فاز جامد^{۱۹} (SPE) توسط محققان در سرتاسر جهان به کار گرفته می‌شود. از میان این روش‌ها، استخراج فاز جامد به

-
1. Flame Atomic Absorption Spectrometry
 2. Inductively Coupled Plasma – Emission Spectroscopy
 3. Electrothermal
 4. Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy
 5. Liquid Liquid Extraction
 6. Cloud Point Extraction
 7. Electrodeposition
 8. Coprecipitation
 9. Membrane Filtration
 10. Solid Phase Extraction

دلیل داشتن مزایایی نظیر سادگی، هزینه کم، گستره وسیع انتخاب فاز جامد، فاکتور پیش تغلیظ بالا، زمان استخراج کوتاه و توانایی جداسازی چند عنصری بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. مزیت مهم این روش پیش‌تغلیظ این است که به آسانی می‌تواند با سیستم‌های تزریق پیوسته^{۲۰} (FI) بکار گرفته شود [۲]. امروزه یافتن مواد جدید به عنوان استخراج کننده فاز جامد به عنوان یک زمینه تحقیقاتی مهم در سیستم‌های پیش‌تغلیظ مطرح می‌باشد.

با توجه به اینکه سیستم بکار گرفته شده در این پروژه، پیش‌تغلیظ مس و اندازه‌گیری پیوسته‌ی آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله با استفاده از یک نوع جاذب جدید سنتزی می‌باشد در این قسمت توضیح مختصری درباره گزارش‌های موجود در اندازه‌گیری مس به روش پیش‌تغلیظ پیوسته بر روی جاذب جامد با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) ارائه می‌شود.

در سال ۱۹۹۷ واس کانسلز^{۲۱} و همکارانش برای تعیین مس و چند کاتیون دیگر در نمونه‌های آب دریا از یک میکروستون کلامین^{۲۲} به عنوان سیستم پیش‌تغلیظ با FAAS استفاده کردند. در این اندازه‌گیری از نیتریک اسید ۲ مولار به عنوان شوینده استفاده شده است [۳].

در سال ۱۹۹۹، علی^{۲۳} و همکارانش برای پیش‌تغلیظ مس، کبالت و کادمیوم از یک میکروستون پرشده توسط C_{18} با عامل کی‌لیت‌دهنده‌ی ۱،۱۰- فنانترولین^{۲۴} در سیستم FI-

11. Flow Injection
1. Vasconcelos
2. Chelamine
3. Ali
4. 1,10-phenanthroline

FAAS استفاده کردند. تحت شرایط بهینه، ۶-۵ pH با زمان تثبیت ۳۰ ثانیه و زمان شویش ۱۰ ثانیه با اتانول، مقادیر حد تشخیص، فاکتور غنی سازی و انحراف استاندارد نسبی برای مس به ترتیب ۰/۳ میکروگرم بر لیتر، ۳۲ و ۳/۰٪ گزارش شده است. فرکانس نمونه برداری ۹۰ نمونه بر ساعت می باشد. این روش برای اندازه گیری کاتیون های مورد نظر در صدف های دریایی بکار برده شد [۴].

در سال ۲۰۰۲، آنتمیدیس^{۲۵} و همکارانش یک روش ساده، ارزان و حساس برای پیش تغلیظ پیوسته مس و سرب با FAAS ارائه دادند. این روش بر اساس تشکیل کمپلکس کاتیون فلز با آمونیوم پیرولیدین دی تیوکربامات^{۲۶} بر سطح اسفنج پلی اورتان^{۲۷} و سپس شویش با ایزومتیل کتون استوار است. فرکانس نمونه برداری ۳۶ نمونه بر ساعت، حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی برای غلظت ۱۰/۰ میکروگرم بر لیتر به ترتیب ۰/۲ میکروگرم بر لیتر و ۲/۸٪ به دست آمده است. از این روش برای آنالیز نمونه های محیطی استفاده شده است [۵].

در سال ۲۰۰۲ یبرا^{۲۸} و همکارانش از یک مینی ستون پر شده با آمبرلیت XAD-4^{۲۹} اصلاح شده با ۴-(۲-پیریدیلازو) رزورسینول^{۳۰} برای اندازه گیری مس در نمونه های آب استفاده کردند. در این روش از اتانول به عنوان شوینده استفاده شده است. مقدار حد تشخیص و فاکتور پیش تغلیظ برای حجم ۷۵/۰ میلی لیتر از نمونه به ترتیب ۰/۰۸ میکروگرم بر لیتر و ۲۲۱ گزارش شده است [۶].

5. Anthemidis
6. Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate
7. Polyurethane Foam
1. Yebra
2. Amberlite XAD-4
3. 4-(2-pyridylazo) resorcinol

در سال ۲۰۰۳ ماتوسو^{۳۱} و همکارانش با استفاده از سیلیکاژل^{۳۲} اصلاح شده با زیرکونیوم (VI) فسفات پیش تغلیظ فاز جامد و اندازه‌گیری پیوسته سرب و مس با FAAS را گزارش نموده‌اند. در این روش محلول نمونه با سرعت جریان ۲/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه با pH=۴/۵ از ستون شیشه‌ای حاوی ۱۰۰/۰ میلی‌گرم جاذب عبور داده شد. از نیتریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده استفاده شد. فاکتور پیش‌تغلیظ، حدتشخیص^{۳۳} و حدتعیین^{۳۴} روش به ترتیب ۳۰، ۱/۱ میکروگرم بر لیتر و ۳/۳ میکروگرم بر لیتر برای مس به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری ۳/۳ میکروگرم بر لیتر مس ۴/۷٪ گزارش شده است. این روش برای اندازه‌گیری مس و سرب آب رودخانه و پساب صنایع مورد استفاده قرار گرفته است [۷].

در سال ۲۰۰۴، ریس^{۳۵} و همکارانش یک روش آنالیز جریان^{۳۶} برای تعیین مس، کروم و آهن در روغن‌های روان‌کننده با استفاده از FAAS ارائه دادند. فرکانس نمونه برداری ۵۰ نمونه بر ساعت و در دامنه‌ی ۴۰/۰-۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر مس با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸۵ خطی می‌باشد. انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه‌گیری تکراری کمتر از ۲/۰٪ گزارش شده است [۸].

در سال ۲۰۰۴، سیلوا^{۳۷} و همکارانش یک روش جدید تزریق جریان برای اندازه‌گیری مقادیر کم مس ارائه دادند. پیش‌تغلیظ پیوسته از طریق مینی‌ستون پرشده با سیلیکاژل

4. Matoso
5. Silica gel
6. Detection Limit
7. Quantification Limit
8. Reis
9. Flow Analysis
1. Silva

اصلاح شده با گروه‌های پروپیل ۳-(۱-ایمیدازولیل)^{۳۸} انجام شد. بعد از مرحله‌ی پیش‌تغلیظ، آنالیت با محلول نیتریک اسید شسته شده و با اسپکترومتری جذب اتمی شعله اندازه‌گیری شد. برای زمان پیش‌تغلیظ ۹۰ ثانیه، فاکتور پیش‌تغلیظ ۱۹/۵-۲۵/۸ و ۳۶/۲-۴۲/۲ به ترتیب برای مساحت و ارتفاع پیک بدست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر با حجم پیش‌تغلیظ ۱۱/۲ میلی‌لیتر، ۱/۲ و ۱/۴٪ به ترتیب برای سطح و ارتفاع پیک می‌باشد. با توجه به سطح و ارتفاع پیک، حدتشخیص به ترتیب ۰/۴ و ۰/۲ میکروگرم بر لیتر می‌باشد [۹].

در سال ۲۰۰۵، کاسلا^{۳۹} و همکارانش، یک روش جدید برای تعیین مقادیر کم مس با استفاده از سیستم تزریق جریان کوپل شده با استخراج فاز جامد و FAAS به عنوان آشکارساز ارائه دادند. در فرایند پیش‌تغلیظ از یک مینی‌ستون پر شده با رزین استایرن-دی‌وینیل‌بنزن با گروه عاملی (s)-۲-[هیدروکسی-بیس-(۴-وینیل-فنیل)-متیل]-پیرولیدین-۱-کربوکسیلیک‌اسید اتیل‌استر^{۴۰} استفاده شده است. تحت شرایط بهینه‌ی pH=۹/۰ با شوینده‌ی هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با حجم‌های پیش‌تغلیظ ۱۳/۲ و ۲۶/۴ میلی‌لیتر، مقادیر حدتشخیص مس به ترتیب ۱/۱ و ۰/۹ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی به ترتیب ۱/۰٪ و ۵/۳٪ و فرکانس نمونه برداری به ترتیب ۲۵ و ۱۳ نمونه بر ساعت گزارش شده‌اند. از این روش برای آنالیز آب معدنی، آب شهر و آب دریا با دامنه‌ی بازیابی ۱۰۶-۷۹٪ استفاده شده است [۱۰].

2. 3(1-imidazolyl) propyl groups

3. Cassella

4. (s)-2-[hydroxyl-bis-(4-vinyl-phenyl)-methyl]-pyrrolidine-1-carboxylic acid ethyl ester

دادفرنیا^{۴۱} و همکارانش در سال ۲۰۰۵ از واکنشگر سالن I^{۴۲} (N', N - N'^{۴۳} بیس (سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین) تثبیت شده بر سطح آلومینا با پوشش سورفاکتانت برای پیش تغلیظ مستقیم مس و سرب از FI-FAAS استفاده کردند. تحت شرایط بهینه pH=۹/۰ و تزریق ۲۵۰ میکرولیتر نیتریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، مقادیر حد تشخیص و فاکتور پیش تغلیظ به ترتیب ۰/۳ میکروگرم بر لیتر و ۱۰۰ به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای ۷ اندازه گیری تکراری غلظت ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر مس (II)، ۴/۵٪ به دست آمده است [۱۱].

در سال ۲۰۰۶ دادفرنیا و همکارانش از یک جاذب جدید بر پایه ی تثبیت واکنشگر سالن، ۲،۲-[۳-آزا-۱،۵-پنتاندیل بیس (نیتریلومتیلیدین)]-بیس فنول^{۴۴} روی آلومینای پوشش داده شده با سورفاکتانت برای اندازه گیری همزمان نقره، روی و مس در نمونه های آبی و بیولوژیکی استفاده کردند. اثر پارامترهای تجربی نظیر pH، حجم و سرعت جریان نمونه، شوینده و اثرات یون های ماتریکس روی فرآیند پیش تغلیظ بررسی شد. فاکتور پیش تغلیظ برای غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر و حد تشخیص روش برای مس به ترتیب ۱۶۶ و ۰/۴۷ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است [۱۲].

در سال ۲۰۰۶ آنتمیدیس و همکارش از پلی کلروتتری فلوروواتیلن^{۴۵} (PCTFE) به عنوان مواد پرکننده ی ستون برای جداسازی و پیش تغلیظ پیوسته ی مس و سرب استفاده کردند. در این مطالعه، از FAAS به عنوان دتکتور استفاده شده است. کمپلکس فلز با لیگاند

-
1. Dadfarnia
 2. Salen I
 3. N,N'-Bis (Salicylidene) Ethylene Diamine
 4. 2,2'-[3-aza-1,5- pentanedyle bis (nitrilomethylidyne)]-bis-phenol
 5. Polychlorotrifluoroethylene

دی‌اتیل‌دی‌تیوفسفات^{۴۶} روی سطح پلی‌کلروتتری‌فلوئورواتیلن جذب می‌شود. از ایزوبوتیل‌متیل‌کتون با سرعت جریان ۲/۸ میلی‌لیتر بر دقیقه برای شویش آنالیت استفاده شده است. جاذب پیشنهادی مقاومت شیمیایی و فیزیکی خوبی دارد و سینتیک جذب سطحی سریع آن، اجازه‌ی سرعت جریان‌های بالا تا ۱۵ میلی‌لیتر بر دقیقه را به نمونه می‌دهد. برای اندازه‌گیری مس، زمان پیش‌تغلیظ ۹۰ ثانیه و فرکانس نمونه‌برداری ۳۰ نمونه بر ساعت و فاکتور پیش‌تغلیظ ۲۵۰ می‌باشد. حد تشخیص و دقت در غلظت ۲/۰ میکروگرم بر لیتر مس به ترتیب ۰/۰۷ میکروگرم بر لیتر و ۱/۸٪ گزارش شده است. این روش برای اندازه‌گیری مس در نمونه‌های مختلف آب مورد استفاده قرار گرفته است [۱۳].

در سال ۲۰۰۷، لموس^{۴۷} و همکارانش از واکنش بین ۲،۳-دی‌هیدروکسی‌بنزآلدئید با گروه آمینی در اسفنج پلی‌اورتان، فاز جامد جدیدی به وجود آوردند. تحت شرایط بهینه، در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه تثبیت مس بر فاز جامد، مقادیر فاکتور غنی‌سازی و حد تشخیص به ترتیب ۴۲ و ۰/۴ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری مس، کبالت و نیکل بوسیله FAAS در نمونه‌های اسفنج، آرد برنج و آرد ذرت استفاده شده است [۱۴].

پارک^{۴۸} و همکارش در سال ۲۰۰۷ از یک ستون پیش‌تغلیظ پر شده با ذرات نرم شده آمبرلیت XAD-41^{۴۹} پوشش داده شده با بیسموتیول I^{۵۰} برای اندازه‌گیری مس و کادمیوم در نمونه‌های حقیقی مختلف استفاده کردند. محدوده‌ی خطی، ضریب همبستگی و

6. Diethyldithiophosphate

1. Lemos

2. Park

3. Amberlite XAD-41

4. Bismuthiol I

حدتشخیص روش برای مس ۱۲۰-۲/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر، ۰/۹۹۲۱ و ۱/۰۲ نانوگرم بر میلی‌لیتر به دست آمده است [۱۵].

در سال ۲۰۰۷، افضلی^{۵۱} و همکارانش یک روش ساده و قابل اطمینان برای جداسازی و پیش‌تغلیظ مقادیر بسیار کم مس در محلول‌های آبی پیشنهاد دادند. ۱۰/۰ میلی‌لیتر از محلول تترادسیل‌متیل‌بنزیل‌آمونیم‌کلرید^{۵۲} با غلظت ۰/۰۱ مولار، به ۱۰ گرم زئولیت آنالسیم^{۵۳} اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰^{0C} هم‌زده شد و سپس جاذب در دمای ۱۱۰^{0C} خشک گردید. به ۱ گرم از این زئولیت اصلاح شده، محلول ۰/۱٪ حجمی-وزنی پیروکتکول بنفش^{۵۴} در اتانول اضافه شد تا اشباع گردید و سپس این ماده در داخل یک میکروستون وارد و برای پیش‌تغلیظ مس استفاده شد. از نیتریک اسید به عنوان شوینده استفاده شد. حدتشخیص و فاکتور پیش‌تغلیظ روش پیشنهادی به ترتیب ۰/۰۵ میکروگرم بر لیتر و ۲۰۰ گزارش شده است. [۱۶]

در سال ۲۰۰۸، بوک^{۵۵} و همکارانش یک روش استخراج فاز جامد برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مس با FAAS ارائه دادند. در این روش، مس در یک مینی‌ستون پرشده با رزین کروموزورب ۱۰۵^{۵۶} پوشش داده شده با پیروکتکول بنفش در محدوده‌ی pH=۵-۸ بازداری شده است. از نیتریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده استفاده شده است. چندین پارامتر نظیر pH محلول نمونه، مقدار رزین، حجم نمونه و شوینده، سرعت جریان نمونه و شوینده بررسی شده است. در شرایط بهینه، زمان پیش‌تغلیظ ۱۵ دقیقه، حجم پیش‌تغلیظ ۳۰

5. Afzali

6. Tetradecylmethylbenzylammoniumchloride

7. Analcime Zeolite

8. Pyrocatechol Violet

1. Buke

2. Chromosorb 105 resin

میلی لیتر و حد تشخیص ۰/۰۲ میکروگرم بر لیتر می باشد. انحراف استاندارد نسبی روش برای غلظت ۰/۰۳ میکروگرم بر لیتر ۱/۱٪ اعلام شده است [۱۷].

در سال ۲۰۰۸ مشهدی زاده^{۵۷} و همکارانش یک روش ساده برای استخراج سریع و تعیین مقادیر کم مس در نمونه های آبی با استفاده از اکتادسیل سیلیکا اصلاح شده با بیس- (۳-متوکسی سالیسیل آلدهید-) ۱،۶-دی آمینوهگزان با FAAS را ارائه دادند. حد تشخیص و فاکتور پیش تغلیظ به ترتیب ۰/۰۳ میکروگرم بر لیتر و ۱۰۰ گزارش شده است. روش پیشنهادی برای بازیابی مس از نمونه های بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۸].

در سال ۲۰۰۸ قاندری^{۵۸} و همکارانش از یک ستون پر شده با پلی وینیل کلرید اصلاح شده با لیگاند ۲-فنیل-۱-بنزو[d] ایمیدازول^{۵۹} برای اندازه گیری یون های آهن، مس و روی در نمونه های حقیقی استفاده کردند. در این روش از نیتریک اسید ۱ مولار به عنوان شوینده استفاده شده است. مقدار حد تشخیص و فاکتور پیش تغلیظ برای حجم ۴۵۰/۰ میلی لیتر از نمونه به ترتیب ۰/۹۵ میکروگرم بر لیتر و ۹۰ گزارش شده است [۱۹].

در سال ۲۰۰۹ تویاسز^{۶۰} و همکارانش از یک ستون پر شده با پلیمر استایرن اصلاح شده با لیگاند ۲،۲-[[تان-۱،۲-دی ایل بیس (نیتریلو (E) متیلیدین)] بیس (۶-آلیل-۴-متوکسی فنل)]^{۶۱} برای اندازه گیری مس در نمونه های آب استفاده کردند. در این روش از نیتریک اسید ۱ مولار به عنوان شوینده استفاده شده است. مقدار حد تشخیص و فاکتور

3. Mashhadi zadeh

4. Ghaedi

5. 2-phenyl-1H-benzo[d] imidazole

1. Tobiasz

2. 2,2'-[ethane-1,2- diylbis(nitrilo(E)methylidene)]bis(6-allyl-4-methoxyphenol)

پیش تغلیظ برای حجم ۲/۰ میلی لیتر از نمونه به ترتیب ۱/۰۷ میکروگرم بر لیتر و ۵۸ به دست آمده است [۲۰].

در سال ۲۰۰۹ توکاهوگلو^{۶۲} و همکارانش از یک ستون جدید برای روش میکرواستخراج فاز جامد جهت اندازه گیری مس (II) و آهن (III) در نمونه های مختلف با آشکارسازی FAAS استفاده کرده اند. در این روش کمپلکس فلز با لیگاند N-بنزویل-N-فنیل هیدروکسیل آمین^{۶۳} روی رزین آمبرلیت XAD-1180^{۶۴} بازداری شده است. از هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار در استون به عنوان شوینده استفاده شده است. درصد بازیابی روش، انحراف استاندارد نسبی و فاکتور پیش تغلیظ در شرایط بهینه به ترتیب بیشتر از ۹۵٪، کمتر از ۲/۰٪ و ۵۰ به دست آمده است. حد تشخیص روش برای مس ۰/۸۲ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است [۲۱].

در سال ۲۰۰۹ حاجی شعبانی^{۶۵} و همکارانش یک سیستم استخراج فاز جامد جفت شده با FAAS برای اندازه گیری مس و کادمیوم در سطح میکروگرم بر لیتر ارائه دادند. در این روش آنالیت در یک میکروستون پر شده با آلومینا اصلاح شده با سدیم دو دسیل سولفات (SDS)^{۶۶} و ۱،۱۰-فنانترولین، بازداری شده و از اتانول به عنوان شوینده استفاده شده است. مقادیر انحراف استاندارد نسبی در غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر مس ۱/۴٪ به دست آمده است. حد تشخیص روش ۰/۰۴ میکروگرم بر لیتر مس گزارش شده است [۲۲].

3. Tokalioglu

4. N-benzoyl- N- phe- nylhydroxylamine

5 Amberlite XAD-1180 resin.

6. Haji Shabani

7. Sodium Dodecyl Sulfate

در سال ۲۰۰۹ خسروان^{۶۷} و همکارش از یک ستون پر شده با سیلیکاژل اصلاح شده با ۲-آمینوتیو فنول^{۶۸} برای پیش‌تغلیظ مس با FAAS استفاده کردند. در این روش مس با زداری شده در محیطی با pH=۵ در یک ستون شیشه‌ای پر شده با مواد جاذب با شوینده نیتریک اسید با سرعت جریان ۲/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه شسته شده است. برای این روش، حدتشخیص ۰/۱۲۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر و انحراف استاندارد نسبی هفت اندازه‌گیری تکراری برای غلظت ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر، ۱/۸٪ به دست آمده است [۲۳].

در سال ۲۰۰۹ تازن^{۶۹} و همکارانش از یک میکروستون حاوی رزین داوکس اپتی‌پور SD-2^{۷۰} اصلاح شده با ۵-متیل-۴-(۲-تيازولیل آزو)رزورسینول^{۷۱} برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مس و نیکل استفاده کردند. در این روش پیشنهادی از نیتریک اسید به عنوان شوینده استفاده شده است. حدتشخیص و فاکتور پیش‌تغلیظ به ترتیب ۱/۰۳ میکروگرم بر لیتر و ۵۰ گزارش شده است [۲۴].

در سال ۲۰۰۹ قانیدی و همکارانش روشی ساده برای پیش‌تغلیظ و تعیین مقادیر کم مس با استفاده از سیستم استخراج فاز جامد با FAAS گزارش نمودند. در این روش از Sepabeads (sp70) اصلاح شده با N¹، N²-بیس(۴-فلوئوروبنزیلیدین) اتان-۱،۲-دی‌آمین^{۷۲} استفاده شده است. حدتشخیص و فاکتور پیش‌تغلیظ برای روش پیشنهادی به ترتیب ۱/۶

-
1. Khosravan
 2. 2-Aminothiophenol
 3. Tuzen
 4. Dowex Optipore SD-2 resin
 5. 5-methyl-4-(2-thiazolylazo) resorcinol
 6. N¹,N²-bis(4-fluorobenzylidene)ethane-1,2-diamine

میکروگرم بر لیتر و ۱۸۸ گزارش شده است. این روش برای اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آب، نمونه‌های گیاهی و شیر مورد استفاده قرار گرفته است [۲۵].

در سال ۲۰۱۰ آنیلان^{۷۳} و همکارانش از سیلیکاژل اصلاح شده با دی‌متیل‌گلی‌اکسیم^{۷۴} به عنوان جاذب موثر برای پیش‌تغلیظ و تعیین مقدار مس به روش استخراج فاز جامد استفاده کردند. در این روش ۵۰٪ میلی‌لیتر از محلول نمونه با سرعت جریان ۱/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در pH = ۵ از ستونی حاوی ۳۰۰٪ میلی‌گرم جاذب عبور داده شد. از هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده استفاده شد. حدتشخیص روش ۶/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر به دست آمده است. این روش یک روش ساده است و بدون هیچ گونه اثر قابل توجه ماتریس، می‌تواند با موفقیت برای نمونه‌های زیست محیطی به کار رود [۲۶].

در سال ۲۰۱۱ عرب‌چم‌جنگلی^{۷۵} و همکارانش از یک ستون پر شده با پلی‌استایرن‌کلرومتیله اصلاح شده با لیگاند ۱-فنیل-۱،۲-پروپان‌دی‌ان-۲-اکسیم‌تیوسمی‌کاربازون^{۷۶} (PPDOT) در pH = ۵ برای اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آب و خاک استفاده کردند. در این روش از نیتریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده استفاده شده است. مقدار حدتشخیص و فاکتور پیش‌تغلیظ برای حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر از نمونه به ترتیب ۰/۵۹ میکروگرم بر لیتر و ۴۰ به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه‌گیری تکراری در سطح غلظتی ۰/۰۲۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۰٪ به دست آمده است [۲۷].

-
1. Anilan
 2. Dimethylglyoxime
 3. Arab cham jangali
 4. 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone

در سال ۲۰۱۱ ستین^{۷۷} و همکارانش یک روش استخراج فاز جامد برای اندازه‌گیری مس (II) توسط طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای ارائه دادند. در این روش از یک مینی‌ستون پر شده با رزین آمبرلیت XAD-1180 پوشش داده شده با کروم‌آزورل S^{۷۸} استفاده شد. از نیتریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده استفاده است. تحت شرایط بهینه و $\text{pH} = 6/0$ ، در ۳/۵ دقیقه زمان پیش‌تغلیظ برای محلول ۰/۲ میکروگرم بر لیتر مس (II)، حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی به ترتیب ۱/۰ میکروگرم بر لیتر و ۱/۲٪ گزارش شده است. روش پیشنهادی برای پیش‌تغلیظ مس (II) در نمونه‌های آب طبیعی و آب دریاچه استفاده شده است [۲۸].

در سال ۲۰۱۲ توپاسز و همکارانش از نانولوله‌های کربن اصلاح شده با ۵-دودسیل سالیسیلات- اکسیم^{۷۹} برای اندازه‌گیری و پیش‌تغلیظ مس با FAAS استفاده کردند. از نیتریک اسید به عنوان شوینده استفاده شد. تحت شرایط بهینه $\text{pH} = 6/2$ و سرعت جریان نمونه ۸/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، مقدار حد تشخیص ۴/۸ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۴٪ گزارش شده است [۲۹].

5. Cetin
6. Chrome azurol S
1. 5-dodecylsalicylaldehyde

فصل دوم

تئوری

۱-۲- روش‌های آماده سازی نمونه

در اغلب اندازه‌گیری‌ها، یک یا چند مرحله آماده سازی نمونه ضروری و لازم است.

آماده سازی نمونه معمولاً اهداف زیر را دنبال می‌کند:

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

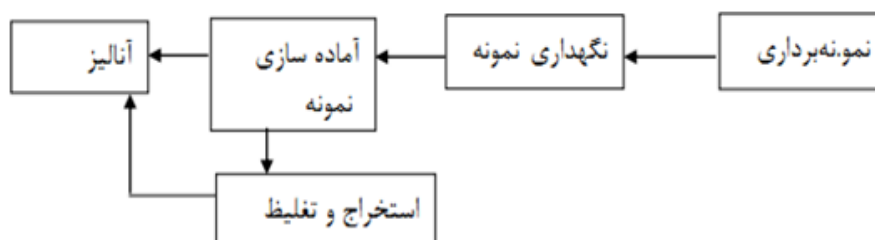
از آنجایی که تکرارپذیری در روش‌های آماده سازی نمونه اهمیت بسیار زیادی دارد،

تکنیک‌های خودکار که در آن‌ها نمونه بدون دخالت فردی مورد سنجش قرار می‌گیرد هرروز

در حال افزایش است [۳۰].

برخی از مراحل رایج همراه با فرایند آنالیز که شامل مرحله آماده سازی نمونه نیز

می‌باشند در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل (۱-۲) - مراحل یک فرایند آنالیز شامل مرحله آماده سازی نمونه [۳۱]

۲-۲- استخراج فاز جامد

۲-۲-۱- تاریخچه

استخراج فاز جامد (SPE) از سال ۱۹۰۶ با کروماتوگرافی کلاسیک که در آن از یک محیط جاذب جهت جداسازی جزء مورد نظر استفاده شد آغاز گردید. در حدود سال ۱۹۳۰ سیلیکا، آلومینا، فلورسیل و خاک دیاتومه به عنوان جاذب‌هایی جهت تغلیظ و جذب نمونه‌های قطبی (فاز نرمال) استفاده شد. در سال ۱۹۵۰ برای اولین بار یک مقاله در مورد آنچه که امروزه به نام کروماتوگرافی فاز معکوس شناخته شده، چاپ گردید که در آن کروماتوگرافی، فاز ساکن غیر قطبی برای جذب ترکیبات غیرقطبی از حلال قطبی تهیه شد. در همان سال استفاده از زغال برای جداسازی تعداد زیادی از ترکیبات آلی از آب بکار برده شد. یک دسته از فازهای جامد، در سال ۱۹۶۰ تحت عنوان رزین‌های XAD معرفی شدند که این رزین‌ها سهم عمده‌ای را در استخراج گونه‌های آلی قطبی و مواد مربوط به خاک از آب داشته‌اند. در همین حال، استفاده از ستون‌های فاز معکوس پیوند شده در کروماتوگرافی مایع با کارایی زیاد نیز رایج گردید. رشد چشمگیر SPE به عنوان یک روش آماده‌سازی نمونه از اواسط دهه ۱۹۷۰ شروع شد و با معرفی خانواده پلیمرهای متخلخل در این دهه توجه مجدد محققان به آنالیز نمونه‌های هوا، آب و نمونه‌های بیولوژیکی معطوف گردید. کارتریج‌ها در سال ۱۹۷۸ توسط شرکت واترز^۸ به طور تجاری وارد بازار شدند و با ورود آنها استفاده از SPE در آزمایشگاه‌ها متداول شد. امروزه امکان استفاده از کارتریج‌ها با بیش از ۳۰ نوع فاز ساکن برای جداسازی و تغلیظ گونه مورد آزمایش حتی در بافت‌های پیچیده وجود دارد [۳۲].

۲-۲-۲- معرفی استخراج با فاز جامد

اصول و قواعد SPE مشابه استخراج مایع- مایع می باشد. بدین معنی که شامل توزیع ماده حل شده بین دو فاز است با این تفاوت که به جای دو فاز مایع مخلوط نشدنی در استخراج مایع- مایع، این روش شامل توزیع بین یک فاز مایع (بافت نمونه) و یک فاز جامد (جاذب) می باشد. طرز عمل SPE شامل عبور نمونه مایع یا گاز از میان یک ستون، کارتریج، لوله یا یک دیسک حاوی یک جاذب که آنالیت را نگه داری می کند، می باشد. بعد از اینکه تمام نمونه از میان جاذب عبور داده شد، آنالیت های بازداری شده بوسیله شستشو با یک حلال مناسب بازیابی می شوند [۳۲].

۲-۲-۳- دلایل استفاده از روش SPE

تکنیک های تجزیه ای همانند اسپکترومتری جذب اتمی و اسپکترومتری پلاسمای جفت شده القایی دارای گزینش پذیری و حساسیت خوبی هستند ولی برای آنالیز مقادیر بسیار کم آنالیت ها در نمونه های مختلف (بوئزه نمونه های آبی) به یک مرحله پیش تغلیظ نیاز است. علاوه بر این از آنجاییکه معمولاً غلظت بالایی از ترکیبات مزاحم همراه آنالیت ها وجود دارند، لذا یک مرحله تمیز سازی^{۸۱} قبل از اندازه گیری لازم است [۳۲].

۲-۲-۴- مقایسه استخراج فاز جامد با استخراج مایع- مایع

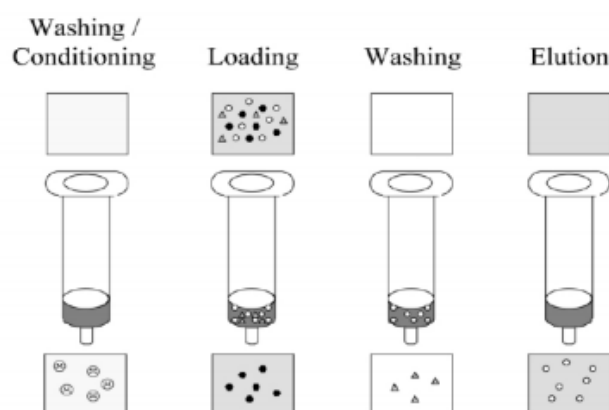
استخراج های مایع- مایع برای پیش تغلیظ عناصر در غلظت های بسیار پایین معمولاً وقت گیر و پر دردسر هستند. به علاوه نیاز به کنترل شدید پارامترهای موثر بر استخراج همانند دما، pH و قدرت یونی می باشد. در نتیجه امروزه روش SPE جایگزین روش های

1. Clean - up

کلاسیک استخراج مایع-مایع شده است. این تکنیک به علت کاهش مصرف حلال آلی، قیمت و زمان استخراج نیز مناسب تر از روش های استخراج مایع-مایع می باشد [۳۲].

۲-۲-۵- مراحل استخراج با فاز جامد

روش SPE معمولاً از سه الی چهار مرحله متوالی به صورتیکه در شکل (۲-۲) نشان داده شده تشکیل شده است. ابتدا جاذب جامد توسط یک حلال مناسب آماده سازی^{۸۲} می شود. این مرحله بسیار ضروری است زیرا سبب مرطوب شدن مواد پرکننده شده و گروه های عاملی را حلال پوشی می کند. به علاوه در این مرحله ناخالصی های موجود در مواد جاذب حذف می شوند. همچنین حباب های هوای موجود در ستون خالی شده و فضاهای خالی داخل ستون توسط حلال پر می شوند. نوع حلال آماده سازی به طبیعت جاذب بستگی دارد. بعد از عبور حلال، آب یا محلول بافری با pH و قدرت یونی مشابه نمونه از داخل فاز جامد عبور می کند. باید دقت شود تا فاز جاذب بین مرحله آماده سازی و مرحله عبور نمونه خشک نشود در غیر این صورت آنالیت ها به خوبی بازداري نشده و بازیافت های ضعیفی بدست می آید. اگر جاذب برای بیش از چند دقیقه خشک شود، باید مرحله آماده سازی مجدداً انجام شود.



شکل (۲-۲) - مراحل مختلف استخراج با فاز جامد [۳۳]

مرحله دوم عبور نمونه از داخل فاز جامد است. بسته به نوع سیستم مورد استفاده، حجم‌های نمونه می‌تواند بین یک میلی‌لیتر تا یک لیتر تغییر کند. نمونه ممکن است با استفاده از نیروی جاذبه، پمپ کردن و یا ایجاد خلاء، از داخل ستون عبور نماید. سرعت جریان عبوری نمونه از داخل جاذب باید به اندازه کافی پایین باشد تا آنالیت با بازداري موثر بر روی جاذب تغلیظ شود. اگر چه اجزای بافت می‌تواند توسط فاز جامد بازداري شود، ولی اکثر آنها از داخل فاز جامد عبور می‌کنند و در نتیجه خالص سازی نمونه امکان پذیر می‌شود. مرحله سوم ممکن است شستن جاذب با یک حلال مناسب و دارای قدرت شویش پایین باشد. اجزای بافت جذب شده بر روی فاز جامد توسط حلال شسته می‌شوند بدون اینکه آنالیت‌ها شسته شوند. همچنین اگر آب در آنالیز آنالیت استخراج شده مشکل ساز باشد، آنگاه یک مرحله خشک کردن جهت حذف آب از سطح فاز جامد توصیه می‌شود. مرحله نهایی شامل شستن آنالیت‌های مورد نظر با حلال مناسب است بدون اینکه اجزای بافت بازداري شده واجذب شوند. حجم حلال شوینده باید طوری انتخاب شود تا بازیافت کمی آنالیت‌ها همراه با حداقل رقیق سازی امکان پذیر شود. بعلاوه سرعت جریان شوینده برای اطمینان از شویش کامل باید به دقت تنظیم شود [۳۳].

۲-۵-۱- انتخاب نوع فاز جامد

انتخاب صحیح ستون SPE برای استخراج صحیح ضروری است. در یک فرایند استخراج عوامل مختلفی مانند خصوصیات آنالیت، خصوصیات ماتریس نمونه و درجه خلوص مورد نیاز، گزینش ستون را تحت تاثیر قرار می‌دهند.

فازهای جامد بر حسب مکانیسم بازداری در چهار دسته غیرقطبی، قطبی، مدهای مخلوط و تبادل یونی قرار می‌گیرند. اولین فاکتور موثر بر انتخاب گروه‌های جاذب، خصوصیات آنالیت می‌باشد. ساختمان شیمیایی آنالیت‌های مورد نظر به ما نشان می‌دهد که کدام گروه از جاذب‌ها را انتخاب کنیم. گروه‌های عاملی آنالیت باید با مکانیسم‌های بازداری جاذب هماهنگی داشته باشند و این موضوع به آبی یا آلی بودن حلالی که آنالیت در آن حل شده نیز بستگی دارد، زیرا حلال‌های مشخصی باعث بازداری بهتر و بیشتر آنالیت روی یک گروه جاذب نسبت به جاذب دیگر می‌شوند. برای مثال، یک نمونه آبی که مقدار نمک آن زیاد بوده و شامل آنالیت با گروه‌های عاملی غیرقطبی می‌باشد (مانند استروئیدها در ادرار) باید بوسیله جاذب‌های غیرقطبی بازداری شود. یک محلول آبی با قدرت یونی پایین شامل یک آنالیت اسیدی (مانند اسیدهای آلی در مشروبات الکلی) باید توسط جاذب‌های تعویض آنیون بازداری شود. در صورتی که نمونه‌ای شامل آنالیت‌هایی با گروه‌های هیدروکسیل یا آمین باشد، بازداری توسط جاذب‌های تعویض کاتیون انجام می‌شود [۳۴].

۲-۵-۲- آماده سازی ستون

در این مرحله جاذب جامد توسط یک حلال مناسب آماده سازی می‌شود. این مرحله سبب مرطوب شدن مواد پرکننده شده و گروه‌های عاملی نیز حلال پوشی می‌شوند. به

علاوه در این مرحله ناخالصی‌های موجود در مواد جاذب حذف می‌شوند. همچنین حباب‌های هوای موجود در ستون خالی شده و فضاهای خالی داخل ستون توسط حلال پر می‌شوند. حلال مورد استفاده در مرحله آماده سازی به طبیعت جاذب بستگی دارد. بعد از عبور حلال، آب یا محلول بافری با pH و قدرت یونی مشابه نمونه از داخل فاز جامد عبور داده می‌شود. باید دقت شود تا فاز جاذب بین مرحله آماده سازی و مرحله عبور نمونه خشک نشود در غیر این صورت آنالیت‌ها به خوبی بازداري نشده و راندمان بازیابی مناسبی بدست نخواهد آمد. اگر جاذب برای بیش از چند دقیقه خشک شود، باید مرحله آماده سازی مجدداً انجام شود [۳۴].

۲-۲-۵-۳- عبور نمونه

حجم نمونه مورد استفاده بستگی به نوع سیستم مورد استفاده داشته که ممکن است از یک میلی‌لیتر تا یک لیتر متغیر باشد. نمونه ممکن است با استفاده از نیروی جاذبه، پمپ کردن و یا ایجاد خلاء، از داخل ستون عبور نماید. سرعت جریان عبوری نمونه از داخل جاذب باید به اندازه کافی پایین باشد تا با بازداري موثر آنالیت بر روی جاذب تغلیظ شود. اگرچه اجزای بافت می‌تواند توسط فاز جامد بازداري شود ولی اکثر آنها از داخل فاز جامد عبور کرده و در نتیجه خالص‌سازی نمونه انجام می‌شود [۳۳-۳۴].

۲-۲-۵-۴- شستشوی جاذب

شستن جاذب با یک حلال مناسب و دارای قدرت شویش پایین انجام می‌گیرد. در این مرحله ناخالصی‌های موجود در بافت نمونه که بر روی جاذب جذب شده اند شویش شده و این شویش باید توسط حلالی انجام شود که باعث جدا شدن آنالیت از سطح جاذب نشود.

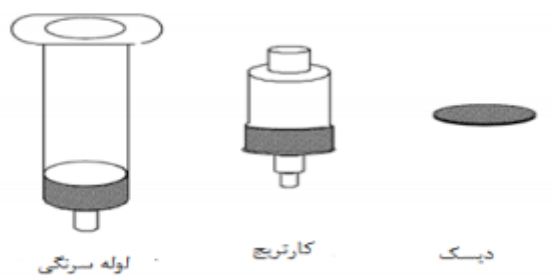
همچنین اگر حلال در آنالیز آنالیت استخراج شده مشکل ساز باشد، آنگاه یک مرحله خشک کردن جهت حذف حلال از سطح فاز جامد توصیه می‌شود [۳۳-۳۴].

۲-۲-۵-۵- شویش آنالیت

مرحله نهایی شامل شویش آنالیت مورد نظر با حلال مناسب است. حجم حلال شوینده و همچنین غلظت آن باید طوری انتخاب شود تا بازیافت کمی آنالیت‌ها با حداقل رقیق‌سازی امکان پذیر شود. به علاوه سرعت جریان شوینده برای اطمینان از شویش کامل باید به دقت تنظیم شود [۳۵-۳۹].

۲-۲-۶- انواع فازهای جامد

جاذب‌های جامد معمولاً به فرم‌های تجاری مختلف همانند میکروستون^{۸۲}، کارتريج^{۸۴}، لوله سرنگی^{۸۵} و دیسک^{۸۶} وجود دارند [۳۷-۳۵]. سه نوع از پرکاربردترین جاذب‌ها در شکل (۲-۳) آورده شده است.



شکل (۲-۳) - انواع مختلف فاز جامد مصرفی [۳۸]

1. Micro- Column
2. Cartridge
3. Syringe barrel
4. Disk

۲-۲-۶-۱- میکروستون‌ها

معمولا از میکروستون‌ها برای استخراج مقادیر بسیار کم عناصر از نمونه‌های مختلف استفاده می‌شود. امکان پرکردن میکروستون‌ها با جاذب‌های مختلف وجود دارد، لذا محدوده وسیع‌تری از جاذب‌ها را می‌توان در مقایسه با کارتریج‌ها و دیسک‌های تجاری و مصرفی انتخاب نمود. همچنین اندازه ستون (یعنی وزن جاذب) می‌تواند بر اساس حجم نمونه انتخاب شود. با توجه به اینکه این ستون‌ها می‌توانند برای حجم زیاد نمونه استفاده شوند، در نتیجه پیش‌تغلیظ یون‌های فلزی با غلظت بسیار کم امکان‌پذیر می‌گردد. از آنجائیکه چنین ستون‌هایی باید مجدداً استفاده شوند، لذا شستشوی کامل آنها بسیار مهم است. به علاوه قطر داخلی میکروستون‌ها باریک بوده و کاربردهای آنها به سرعت جریان‌هایی در حد ۱-۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه محدود می‌شود. در نتیجه برای حجم‌های زیاد نمونه به زمان پیش‌تغلیظ طولانی نیاز است [۳۸-۳۹].

۲-۲-۶-۲- کارتریج‌ها و لوله‌های سرنگی

امروزه کارتریج‌ها و لوله‌های سرنگی جزء پرکاربردترین طرح‌های مورد استفاده در استخراج با فاز جامد هستند و معمولا از جنس پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن هستند و از مواد پرکننده با گروه‌های عاملی مختلف پر شده‌اند. جاذب‌های جامد بین دو فیلتر پلی‌پروپیلن با منافذ ۲۰ میکرومتری قرار داده می‌شوند (گاهی اوقات از فیلترهایی از جنس شیشه استفاده می‌شود). وزن فاز جامد درون کارتریج‌ها از ۱۰۰ میلی‌گرم تا یک گرم و بیشتر تغییر می‌کند. حجم لوله‌های سرنگی بین ۱ تا ۲۵ میلی‌لیتر بوده و وزن پرکننده‌های آن بین ۱۰ میلی‌گرم تا ۵۰ گرم متغیر است. لوله‌های سرنگی دارای نوک استاندارد در قسمت انتهایی هستند که

قابلیت اتصال به انواع پمپ‌های خلاء SPE را دارند. کارتریج‌ها علاوه بر نوک تحتانی دارای نوک فوقانی نیز هستند. بنابراین در این طرح امکان استفاده از فشار مثبت و فشار منفی وجود دارد که از فشرده شدن فاز جاذب جلوگیری می‌کند. از مهمترین معایب کارتریج‌ها و لوله‌های سرنگی می‌توان به سرعت‌های پایین آماده سازی نمونه و گرفتگی شان بوسیله ذرات و ترکیبات موجود در بافت نمونه به علت سطح مقطع پایین اشاره نمود. ایجاد کانال در داخل کارتریج، ظرفیت بازداري آنالیت را کاهش می‌دهد و سبب آلوده شدن آنالیت‌های پیش تغلیظ شده به ناخالصی‌های موجود در مواد پرکننده می‌شود [۳۸-۳۹].

۲-۲-۶-۳- دیسک‌ها

در صورت استفاده از دیسک‌های تخت با سطح مقطع زیاد مشکلات مربوط به ستون‌ها، کارتریج‌ها و لوله‌ها برطرف می‌شود [۳۲]. در تهیه دیسک‌ها از مواد پرکننده در یک بافت پلی-تترافلورواتیلن^{۸۷} (PTFE) با ترکیب درصد ۹۰٪ وزنی- وزنی جاذب و ۱۰٪ وزنی- وزنی فیبرهای PTFE استفاده می‌شود [۴۰]. در انواع دیگر دیسک‌ها از بافت فیبر شیشه‌ای برای نگه‌داری ذرات جاذب استفاده می‌شود که این بافت‌ها عبور جریان‌های زیاد را امکان پذیر می‌سازند.

دیسک‌ها در قطرهای مختلف بین ۴ تا ۹۰ میلی‌متر در دسترس هستند. دیسک‌هایی با قطر ۴۷ میلی‌متر جزء پراستفاده‌ترین نوع دیسک‌ها هستند. به علت فضای خالی کم، سطح مقطع زیاد و اندازه کوچک ذرات، توزیع آنالیت‌ها در دیسک‌ها بهتر از کارتریج‌ها انجام می‌شود. بنابراین جرم کمتری از ماده جاذب برای حجم مشابه‌ای از نمونه لازم است. لذا دیسک‌ها به حجم کمتری از حلال هم در مرحله آماده‌سازی و هم در مرحله شویش نیاز

1. Polytetrafluoroethylene

دارند. به علاوه فشار برگشتی پایین دیسک‌ها امکان استفاده از آنها در سرعت جریان‌های زیاد را فراهم می‌سازد و سطح گسترده دیسک‌ها احتمال گرفتگی را به حداقل می‌رساند. همچنین تکنیک‌های جدید نشانند فاز جاذب در داخل دیسک، از ایجاد کانال در آن جلوگیری می‌کند و انتقال جرم را بهبود می‌بخشد. یکی از معایب استفاده از دیسک‌ها، کاهش حجم حد است (حجم حد بیشترین حجم عبوری نمونه از روی دیسک است بدون اینکه آنالیت مورد نظر از دیسک خارج شود). همچنین ظرفیت دیسک کمتر از کارتریج است. بنابراین برای نمونه‌های حقیقی (همانند آب رودخانه یا دریا دارای مقادیر زیاد مواد آلی طبیعی) گونه‌های فلزی بطور کامل و کمی بازداري نمی‌شوند. دیسک‌ها برای آنالیت‌هایی توصیه می‌شوند که بر هم‌کنش قوی با فاز جاذب داشته باشند [۴۰].

۷-۲-۲- خصوصیات مطلوب جاذب‌های SPE

۷-۲-۲-۱- مساحت سطح زیاد

در روش SPE جذب یک ماده حل شده در نمونه به سطح تماس ذرات SPE بستگی دارد. به طور کلی میزان تخلخل ذرات و مساحت آنها با هم رابطه مستقیم دارند، به گونه‌ای که با افزایش تخلخل ذرات، مساحت سطح ذره افزایش می‌یابد. با افزایش مساحت سطح جاذب بر هم‌کنش آن با آنالیت بیشتر شده و باعث افزایش کارایی جاذب می‌شود.

۷-۲-۲-۲- جذب سطحی برگشت پذیر

انجام موفق SPE دارای دو ضرورت اساسی می‌باشد:

الف- جذب ماده حل شونده توسط ذرات استخراج کننده دارای تکرار پذیری بالایی باشد.

ب- مواد جذب شده بایستی به راحتی و به طور کامل از ذرات استخراج کننده شویس شوند.

۲-۲-۷-۳- خلوص

ذرات جامد باید عاری از هر گونه ناخالصی باشند. در صورتیکه خالص سازی ذرات فاز جامد لازم باشد این کار را می توان از طریق شستشو با یک حلال آلی یا یک حلال دیگر انجام داد.

۲-۲-۷-۴- سختی و پایداری شیمیایی زیاد

در بعضی موارد لازم است محلول نمونه یا شوینده اسیدی یا بازی باشد، بنابراین ذرات جامد باید در حضور محلول نمونه و یا حلال های آلی و آبی در مرحله شویس پایدار باشند. همچنین به منظور نگهداری شرایط مناسب جریان برای حلال ها و نمونه ها در طول فرایند استخراج، جاذب نباید از ستون خارج شده و یا در برابر حلال متورم شود. معمولاً رزین های جاذب توسط حلال های مختلف تحت تاثیر قرار می گیرند، اما امروزه دسته ای از این رزین ها با پیوندهای عرضی زیاد این مشکل را برطرف نموده و به همین دلیل برای SPE مناسب تر می باشند.

۲-۲-۷-۵- درصد بازیابی مناسب

تعیین مقدار یک آنالیت هنگامی به طور مطلوب انجام می شود که بازیابی آن به طور کامل صورت گیرد. انجام آنالیزهای کمی به روش SPE مستلزم بازیابی با درصد ثابت و معینی از هریک از آنالیت ها در طول مراحل استخراج و شویس می باشد [۴۱].

۲-۲-۸- مزایای SPE

استخراج‌های مایع - مایع برای پیش‌تغلیظ عناصر در غلظت‌های بسیار پایین معمولاً وقت‌گیر و پردردسر هستند. به علاوه نیازمند کنترل شدید شرایط استخراج مانند دما، pH و قدرت یونی می‌باشند. در نتیجه امروزه روش SPE جایگزین روش‌های کلاسیک استخراج مایع - مایع شده است. این تکنیک به علت کاستن مصرف حلال آلی، هزینه کم و زمان استخراج کوتاه، بسیار مورد توجه می‌باشد [۳۲]. رسیدن به درصد‌های بازیافت و فاکتورهای تغلیظ بالا در این روش امکان‌پذیر بوده و SPE می‌تواند به طور بر-خط به تکنیک‌های تجزیه‌ای همانند کروماتوگرافی مایع، اسپکترومتری جذب اتمی و یا اسپکترومتری پلاسما جفت شده القایی (ICP) متصل شود کاربردهای SPE به علت وجود جاذب‌های جامد متعدد وسیع‌تر از روش LLE هستند. SPE دارای مزایای بسیاری است که به طور خلاصه به آنها پرداخته می‌شود.

۲-۲-۸-۱- پیش‌تغلیظ

چون در روش LLE از حجم‌های زیاد حلال آلی استفاده می‌شود، لذا فاکتور پیش‌تغلیظ در این روش کم است. فرآیند SPE امکان پیش‌تغلیظ همزمان عناصر با غلظت کم همراه با حذف مزاحمت‌های بافتی را فراهم می‌سازد و مصرف حلال‌های آلی سمی و آلاینده محیط زیست در این روش به حداقل می‌رسد. تغلیظ بالای آنالیت استخراج شده به سادگی از طریق شستن ترکیبات جذب شده با حجمی بسیار کمتر از حجم نمونه حاصل می‌شود. بنابراین دسترسی به فاکتور پیش‌تغلیظ بالا امکان‌پذیر می‌شود [۴۳-۴۲].

۲-۲-۸-۲- نگه‌داری و ذخیره سازی گونه‌ها

با استفاده از SPE می‌توان آنالیت‌های مورد نظر را در محل نمونه برداری بر روی فاز جامد جذب نمود، سپس نمونه‌های ذخیره شده را جهت آنالیز به آزمایشگاه منتقل نموده و یا برای مدت چند روز گونه‌های فلزی را نگه‌داری کرد [۴۴-۴۵ و ۳۷-۳۹]. این کاربرد SPE برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم عناصر بسیار حائز اهمیت است. زیرا انتقال مستقیم نمونه به آزمایشگاه و نگه‌داری آن تا زمان آنالیز مشکلاتی را به همراه خواهد داشت؛ از جمله اینکه ممکن است آنالیت در طی این زمان دستخوش تغییراتی شود. به علاوه فضای اشغال شده توسط جاذب‌های جامد بسیار کم است و از نگه‌داری ظروف حجیم اجتناب می‌شود.

۲-۲-۸-۳- گزینش پذیری زیاد

گاهی اوقات SPE، استخراج گزینش‌پذیر و پیش‌تغلیظ یک عنصر خاص را امکان‌پذیر می‌سازد. به عنوان مثال، در هنگام آشکارسازی اسپکترومتری فلزات سنگین در آب‌های سطحی باید فلزات غیرسمی همانند آهن و روی حذف شوند در صورتی که این عناصر در غلظت‌های بالایی در این آب‌ها وجود دارند [۴۶]. می‌توان فازهای جامدی طراحی کرد که این گونه‌های مزاحم را بازداری ننماید. همچنین ممکن است بعضی از گونه‌های یک فلز بر روی فاز جامد بازداری شده و سایر گونه‌های آن عبور کنند، در نتیجه گونه‌شناسی با استفاده از SPE میسر می‌شود [۴۷]. به علاوه از این گزینش‌پذیری زیاد می‌توان در جهت حذف ترکیبات مزاحم در تعیین فلزات (همانند ترکیبات چربی در نمونه‌های بیولوژیکی) استفاده نمود [۴۸].

۲-۲-۸-۴- اتوماسیون و امکان اتصال بر- خط به تکنیک‌های تجزیه‌ای

SPE می‌تواند به آسانی به صورت خودکار درآید و اخیراً سیستم‌های خودکار شده متعددی به صورت تجاری ارائه شده‌اند. علاوه بر این، SPE می‌تواند به صورت بر- خط به تکنیک‌های تجزیه‌ای متصل شود. در روش بر- خط از دست‌کاری کردن نمونه در بین مراحل پیش‌تغلیظ و آنالیز ممانعت به عمل می‌آید. در نتیجه خطر از دست دادن آنالیت و آلوده شدن نمونه به حداقل رسیده و تکرار پذیری بالا میسر می‌شود. در سیستم‌های بر- خط چون تمام حجم نمونه آنالیز می‌شود، لذا حجم نمونه مورد نیاز برای SPE کاهش می‌یابد. برای نمونه‌های پیچیده نیز سیستم‌های بر- خط SPE ترجیح داده می‌شود، زیرا انعطاف‌پذیری این روش بالا بوده و امکان آنالیز نمونه استخراج شده با روش‌های مختلف آنالیزی وجود دارد [۴۹].

۲-۲-۹- اتصال بر- خط به اسپکترومتری جذب اتمی

اولسن^{۸۸} و همکارانش [۵۰] و فانگ^{۸۹} و همکارانش [۴۶-۴۷] برای اولین بار سیستم پیش‌تغلیظ تزریق جریان بر- خط متصل به اسپکترومتری جذب اتمی شعله (FAAS) را گزارش کردند. آن‌ها از میکروستون‌های پر شده با مبادله کننده کاتیونی استفاده کردند. بعدها این محققین همین سیستم را به دستگاه AAS متصل کردند [۴۹]. از آن به بعد مقالات متعددی در زمینه پیش‌تغلیظ بر- خط با اسپکترومتری جذب اتمی با سیستم‌های تجزیه‌ای تزریق در جریان گزارش شده است. جاذب‌هایی که در سیستم پیش‌تغلیظ تزریق پیوسته استفاده می‌شوند باید آنالیت‌ها را سریعاً جذب کرده و به دنبال آن فرآیند واجذبشان نیز

1. Olsen
2. Fang

سریع باشد. به علاوه گزینش پذیری جاذب‌ها باید به اندازه کافی بالا باشد. در عمل جاذب سیلیکا- C_{18} یکی از پر استفاده ترین جاذب‌های مورد استفاده در این سیستم است. معمولاً برای شستشو از حلال‌های آلی (همانند متانول) استفاده می‌شود. همچنین برای بالا بردن کارایی بازدارنده فلزات، عوامل کمپلکس‌دهنده به محلول نمونه اضافه می‌شوند. در این سیستم‌ها مبنای انتخاب عوامل کمپلکس‌دهنده واکنش سریع آنها با فلزات است.

۲-۳- آنالیز با تزریق در جریان (FIA)

در چندین سال گذشته یکی از پیشرفت‌های مهم در شیمی تجزیه که تحول زیادی در تجزیه مواد مختلف ایجاد کرده است، ابداع سیستم‌های تجزیه خودکار بوده است. این سیستم‌ها که قادرند نتایج تجزیه‌ای زیادی را با کمترین دخالت نیروی انسانی فراهم آورند، در ابتدا برای استفاده در آزمایشگاه‌های تشخیص طبی طراحی شدند. در این آزمایشگاه‌ها باید تعداد بسیار زیاد تجزیه با قیمت ارزان انجام شود و در واقع دو عامل کثرت تعداد نمونه و نیاز به کاهش هزینه، سبب تکمیل و پیشرفت تدریجی روش‌های تجزیه خودکار شدند. امروزه دستگاه‌های تجزیه خودکار، کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف پیدا کرده‌اند. در کنترل کیفی فرآیندهای صنعتی و برای اندازه‌گیری روزمره انواع مختلفی از ذرات و گونه‌های شیمیایی موجود در هوا، خاک و محصولات دارویی و کشاورزی از روش‌های تجزیه خودکار استفاده می‌شود [۵۳]. روش تجزیه‌ای تزریق در جریان یکی از انواع روش‌های تجزیه خودکار می‌باشد که در سال‌های اخیر مقالات مختلفی در این باره به چاپ رسیده است. در اینجا سعی شده است توضیحات مختصری برای آشنایی کلی با این روش ارائه شود.

۲-۳-۱- تاریخچه

روش تجزیه‌ای تزریق در جریان برای اولین بار در سال ۱۹۷۵ توسط روزیکا^{۹۰} وهانسن^{۹۱}، با انتشار مقاله‌ای معرفی شد [۵۴]. این روش از روش‌های آنالیز جریانی قطعه قطعه^{۹۲} که در سال‌های ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰ رایج شده بودند، نتیجه گردید. در سیستم‌های جریانی قطعه قطعه، نمونه‌ها بوسیله جریان یک محلول حاوی حباب‌های هوا تا آشکارساز حمل می‌شوند. در این سیستم‌ها حباب‌های هوا دو نقش مهم دارند: اول اینکه وجود حباب‌ها مانع از آلودگی جانبی نمونه‌ها می‌شوند و دیگر اینکه حباب‌ها از پخش نمونه‌ها جلوگیری می‌کنند. طراحان سیستم تزریق در جریان نشان دادند که در صورتی که یک سیستم از این نوع به خوبی طراحی شود، بدون استفاده از حباب نیز، دو مزیت فوق بدست می‌آید. علاوه بر این، عدم استفاده از حباب هوا مزایای دیگری نیز برای این روش ایجاد می‌کند. از جمله این مزایا می‌توان به چند مورد زیر اشاره کرد:

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

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

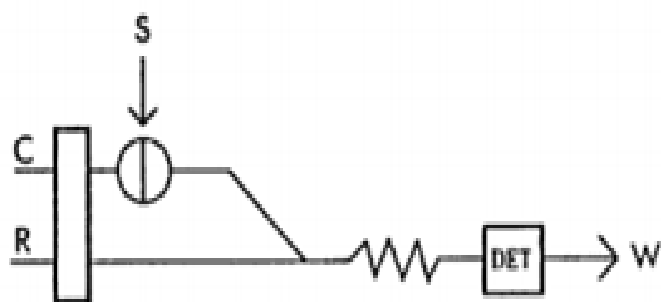
ج- اختلاط تکرار پذیر نمونه و واکنشگر (به دلیل عدم حضور هوا) [۵۳].

۲-۳-۲- دستگاهوری^{۹۳}

طرحی از یک سیستم بسیار ساده تجزیه‌ای تزریق در جریان در شکل (۲-۴) نشان

داده شده است.

1. Ruzica
2. Hansen
3. Segmented continuous analysis
1. Instrumentation



شکل (۲-۴) - طرح کلی سیستم FIA. C: حامل، R: واکنشگر، S: نمونه، DET: آشکارساز، W: پساب [۵۵].

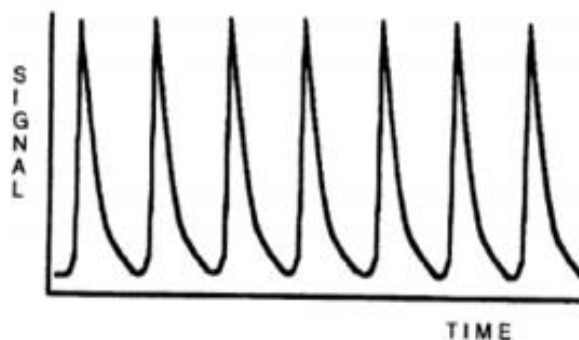
در اینجا نمونه از طریق یک سیستم تزریق، به سیال غیر واکنشگر که نقش حامل را دارد، وارد می‌شود. معمولاً از حامل ممکن است محلول بافر، محلولی از یک نمک و یا آب باشد. توده نمونه درون لوله حرکت کرده و در محل لوله T شکل (ناحیه اختلاط) با محلول واکنشگر، که از طریق لوله دیگری و توسط یک پمپ (معمولاً پمپ پرستالتیک^{۹۴}) به طرف ناحیه اختلاط^{۹۵} انتقال می‌یابد، ترکیب می‌شود. مخلوط نمونه و واکنشگر از درون لوله مارپیچی مخلوط‌کننده گذشته و به آشکارساز می‌رسد تا علامت خاص مربوط به واکنش بین نمونه و واکنشگر ثبت گردد. در مدت عبور نمونه و واکنشگر از مارپیچ مخلوط‌کننده، توده نمونه به تدریج به درون سیال واکنشگر نفوذ کرده و در ضمن این عمل واکنش مورد نظر انجام می‌گیرد و نتیجه حاصل در آشکارساز مشخص می‌شود. محلول پس از عبور از آشکارساز به طرف فاضلاب هدایت می‌شود [۵۵].

همچنان که در بخش (۲-۳-۱) بیان شد، یکی از مزایای FIA تکرار پذیری بالای این

سیستم تجزیه‌ای است. شکل (۲-۵) پاسخ یک آشکارساز نوعی را در یک سیستم FIA،

2. Peristaltic pump
3. Mixing coil

برای یک محلول رنگی که به صورت تکرار پذیر به سیستم تزریق شده نشان می‌دهد. از روی این شکل تکرار پذیری بسیار عالی سیستم‌های FIA به خوبی مشخص است [۵۵].



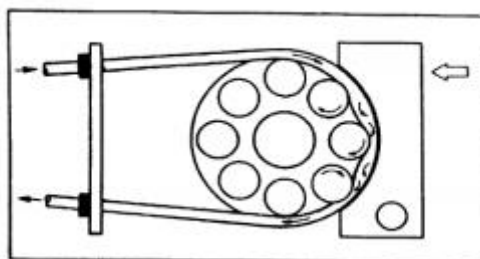
شکل (۲-۵) - پاسخ یک آشکارساز نوعی به محلول رنگی که به طور متوالی به سیستم تزریق شده است [۵۵]

۲-۳-۳- اجزای اساسی در سیستم FIA

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

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

استفاده از پمپ پریستالتیک معمول‌ترین روش انتقال نمونه و واکنشگرها در این سیستم‌ها می‌باشد. پمپ پریستالتیک، وسیله‌ای است که با غلطک‌های خود سیال را در داخل لوله‌های پلاستیکی فشرده و به جلو می‌راند. اساس کار یک پمپ پریستالتیک در شکل (۲-۶) نشان داده شده است. همان طوریکه در شکل دیده می‌شود، در هر لحظه حداقل سه غلطک با لوله‌ها در تماس بوده و فشار ناشی از آنها می‌تواند جریان پیوسته‌ای را درون لوله‌ها ایجاد کند.



شکل (۲-۶) - نمایش اثر متقابل غلطک‌های پمپ پریستالتیک و لوله‌های آن [۵۳]

سرعت جریان محلول‌ها را می‌توان با تنظیم سرعت موتور و انتخاب قطر داخلی لوله‌ها کنترل کرد. امروزه لوله‌هایی با قطرهای داخلی متنوع از ۰/۲۵ تا ۴ میلی‌متر در دسترس هستند که امکان ایجاد جریان‌هایی از ۰/۰۰۰۵ تا ۴۰ میلی‌لیتر بر دقیقه را فراهم می‌کنند. در پمپ‌های پریستالتیک معمولاً غلطک‌ها دارای طول کافی هستند و می‌توانند به طور همزمان در چندین لوله جریان ایجاد کنند. لوله‌های مورد استفاده در پمپ پریستالتیک از جنس‌های مختلفی ساخته می‌شوند و نوع لوله مورد استفاده با توجه به سیال جاری باید انتخاب شود. برای سیال‌های آبی و الکلی از لوله‌های پلی وینیل کلرید^{۹۶} می‌توان استفاده کرد ولی برای حلال‌های خیلی اسیدی و یا قلیایی و همچنین محلول‌های آلی، باید از لوله‌های مخصوص استفاده کرد [۵۳].

۲-۳-۳-۲- ماریپیج واکنش^{۹۷}

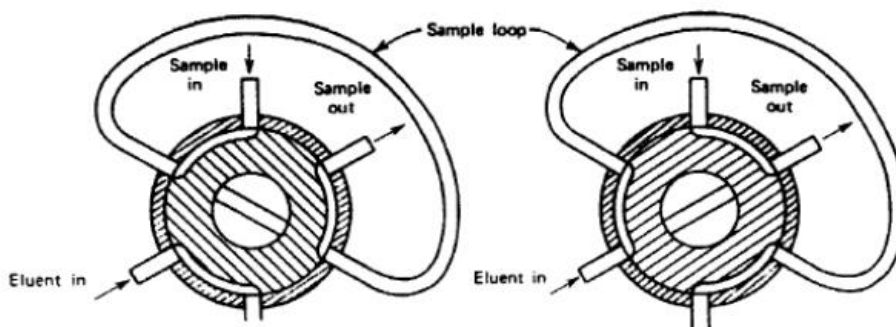
همچنان که در شکل (۲-۴) نشان داده شده است، در اغلب سیستم‌های تزریق در جریان، یک لوله ماریپیچی وجود دارد که به ماریپیچ مخلوط کننده یا ماریپیچ واکنش معروف

1. Poly vinyl chloride
2. Reaction coil

است و هدف از آن، افزایش اختلاط شعاعی نمونه و واکنشگر با همدیگر می‌باشد تا علامت ایجاد شده از این اختلاط بزرگتر و مشخص‌تر باشد [۵۳].

۲-۳-۳- سیستم‌های تزریق نمونه^{۹۸}

سیستم‌های تزریق نمونه در روش‌های تجزیه‌ای تزریق در جریان، مشابه سیستم‌های تزریقی کروماتوگرافی مایع به خصوص HPLC می‌باشند. برای یک تجزیه موفق لازم است که محلول نمونه با سرعت و به صورت یک توده واحد از مایع تزریق شده و در هنگام تزریق، در جریان حاصل اغتشاش ایجاد نکند. به همین دلیل مطمئن‌ترین راه تزریق نمونه در جریان پیوسته، استفاده از شیر تزریق چرخان^{۹۹} و لوپ نمونه برداری^{۱۰۰} است. شکل ساده‌ای از یک سیستم تزریق شش قسمتی در شکل (۷-۲) نشان داده شده است. در این شکل، دو مرحله پر شدن مدار نمونه برداری و سپس تزریق نمونه مشخص شده است [۵۳].



شکل (۷-۲) - سیستم تزریق شش قسمتی [۵۳]

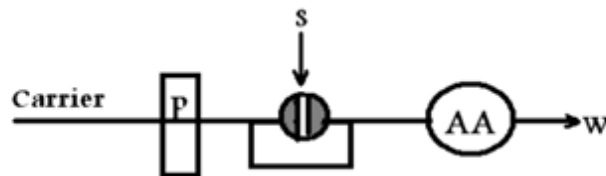
-
3. Injectors
 4. Rotatory injection valve
 5. Sampling loop

۲-۳-۴- آشکار سازها^{۱۱}

آشکارسازهایی که در سیستم‌های تزریق جریانی استفاده می‌شوند، مشابه آشکارسازهای HPLC می‌باشند. انواع آشکارسازهایی که مورد استفاده قرار گرفته اند عبارتند از: جذب و نشر اتمی، جذب مولکولی، فلئوئورسانس مولکولی، روش‌های الکتروشیمیایی، شکست سنجی، کدر سنجی، طیف سنجی زیرقرمز با تبدیل فوریه، طیف سنجی رامان، طیف سنجی جرمی و روش‌های رنگ سنجی می‌باشند [۵۳].

۲-۳-۴- FIA وسیله‌ای برای انتقال دقیق و تکرار پذیر نمونه

یکی از کاربردهای روش FIA استفاده از آن به منظور انتقال دقیق و تکرار پذیر نمونه به سمت یک آشکارساز ویژه است. در استفاده از FIA این اطمینان وجود دارد که تمامی شرایط در چرخه اندازه‌گیری به خوبی ثابت نگه داشته می‌شود. مثالی از کاربرد FIA در انتقال نمونه، ترکیب آن با اسپکترومتری جذب اتمی است. اسپکترومتری جذب اتمی یکی از چندین دستگاه تجزیه‌ای است که کارآیی آن در ترکیب با FIA بسیار افزایش می‌یابد. شکل (۲-۸) یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۸) - یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری

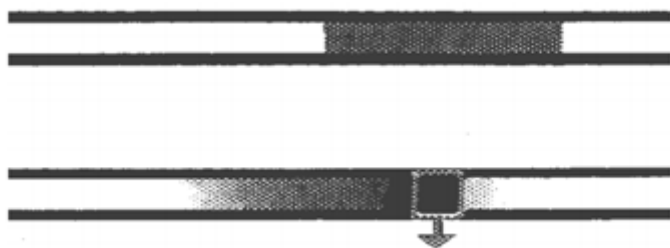
جذب اتمی شعله [۵۴]

از دیگر مزایای ترکیب روش FIA با روش جذب اتمی افزایش فرکانس نمونه برداری است. روش FIA دقت و صحت روش را بالا می‌برد. مزیت دیگر این روش این است که آشکارساز نیاز به مدت زمان کوتاهی برای نمایش سیگنال نمونه دارد و در بقیه‌ی زمان، آشکارساز توسط محلول حاصل تمیز می‌شود. لذا نسبت زمان شستشو به نمونه‌گذاری بسیار بالا بوده و در نتیجه امکان مسدود شدن شعله به واسطه میزان نمک بالا بسیار کاهش یافته یا به صفر می‌رسد.

یکی دیگر از کاربردهای FIA استفاده از آن برای انتقال و پیش‌تغلیظ نمونه به صورت بر- خط است. این هدف هنگامی قابل دست‌یابی است که FIA با راکتورهای ستونی مناسب همراه شود. با توجه به اینکه در این پروژه از روش FIA برای پیش‌تغلیظ و واردسازی نمونه و AAS به صورت بر- خط استفاده شده است، لذا در بخش‌های بعدی، این کاربرد FIA مرور می‌شود [۵۶].

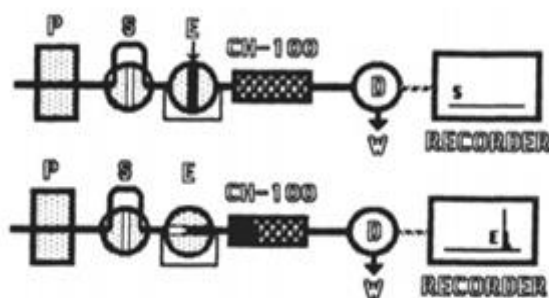
۲-۳-۵- روش پیش‌تغلیظ بر- خط نمونه به روش FIA

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



شکل (۲-۹)- قاعده روش پیش تغلیظ توسط FIA [۵۷]

این روش برای اندازه‌گیری مقادیر خیلی کم کاتیون عناصر در محلول‌های خیلی رقیق با حساسیتی بالا توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله به کار گرفته می‌شود. هر چرخه نمونه‌گیری شامل دو عملیات جداگانه است: پیش‌تغلیظ و شویش.



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

یون‌های فلزی [۵۲]

ساده‌ترین روش، سیستم FIA تک کاناله که دارای دو دریچه است، می‌باشد (شکل ۲-۱۰). در ابتدا حجم زیادی از نمونه (مثلاً ۵ میلی‌لیتر) توسط دریچه (S) به درون جریان حامل تزریق می‌شود و به جلو رانده می‌شود. سپس حجمی کوچک از شوینده (همانند ۵۰ میکرولیتر از هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار) توسط دریچه دوم (E) تزریق می‌شود و آنالیتی را که در حدود ۱۰۰ برابر پیش‌تغلیظ شده است به سمت آشکارساز می‌برد. مهمترین

مزیت پیش تغلیظ به صورت بر - خط این است که نمونه و استانداردها متحمل رفتار مشابهی از زمان تزریق تا زمان آشکارسازی می‌شوند و ستون تبادلگر یون به صورت مشابه برای همه‌ی نمونه‌ها و استانداردها استفاده می‌گردد و در نتیجه هندسه‌ی جریان و واکنش‌هایی که به دنبال آن رخ می‌دهد در سیستم FIA به صورت دقیق و تکرارپذیر انجام می‌شود. در این روش جذب کمی آنالیت از محلول شرط لازم نمی‌باشد اما شستشوی پس از آن بایستی به صورت کمی انجام شود.

محققین دیگری طرح موجود در شکل (۲-۱۰) را اصلاح کردند و سیستمی با دو پمپ پیش - تغلیظ ارائه دادند که به طور متناوب کار می‌کند [۵۷]. مزیت این طرح این است که هنگامی که یک ستون در مرحله‌ی پیش تغلیظ است، ستون دیگر در مرحله شویش است یا برعکس. همان‌گونه که چرخه‌ی عملکرد هر یک از ستون‌ها شامل مرحله بارگیری (زمانی که نمونه به درون حلقه داخلی نمونه تزریق می‌شود)، مرحله تبادل یون و مرحله شویش می‌باشد. مرحله شویش بسیار سریعتر از مرحله بارگذاری است. در نتیجه با این طرح تنها هدف دست یافتنی، اصلاح فرکانس نمونه گذاری می‌باشد و نمی‌توان اصلاحاتی در مرحله شویش انجام داد، زیرا مراحل تعیین کننده سرعت، مراحل بارگیری و تبادل یون است [۵۷].

۲-۴- طیف جذب اتمی

۲-۴-۱- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی

تاریخچه‌ی طیف سنجی نوری به سال ۱۶۷۲ بر می‌گردد. در آن زمان نیوتن مشاهده نمود وقتی که نور خورشید از داخل منشور عبور می‌کند به رنگ‌های گوناگونی تجزیه می‌گردد. در سال‌های ۱۸۰۲ و ۱۸۱۷ به ترتیب ولاستون^{۱۲} و فرانیهوفر^{۱۳} خطوط جذبی

1. Welaston

سیاهی را در طیف خورشید مشاهده کردند. اصول بنیادی طیف‌های جذب اتمی توسط بونزن^{۱۰۴} و کیرشهف^{۱۰۵} در سال ۱۸۶۰ توصیف گردید. در طی نیمه‌ی اول قرن بیستم، روش‌های جذب به طور گسترده‌ای توسط ستاره‌شناسان برای مطالعه‌ی فلزات در ستاره‌ها به کار گرفته شد. کاربرد واقعی جذب اتمی برای تجزیه‌ی شیمیایی، اولین بار در سال ۱۹۵۵ توسط والش^{۱۰۶}، آلکیمید^{۱۰۷} و میلانز^{۱۰۸} انجام گرفت. والش طرح جذب اتمی را در سال ۱۹۵۳ ارائه داد و این دستگاه به صورت تجاری در سال ۱۹۵۹ وارد بازار شد [۵۸].

۲-۴-۲- دستگاهوری جذب اتمی

اجزای سازنده دستگاه‌های اسپکتروسکوپی جذب اتمی عبارتند از:

- ۱- منبع تابش
- ۲- نگهدارنده‌ی نمونه و اتمساز
- ۳- طول موج‌گزین
- ۴- آشکارساز
- ۵- تقویت‌کننده
- ۶- پردازشگر علامت

۲-۴-۳- منابع تابش اولیه

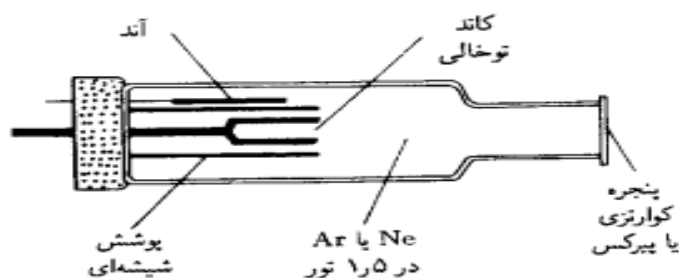
متداول‌ترین منابع تابش مقدماتی مورد استفاده لامپ کاتدی تو خالی^{۱۰۹} (HCL) و

لامپ تخلیه بدون الکتروود^{۱۱۰} (EDL) هستند. لامپ‌های کاتدی تو خالی متداول‌ترین منبع

2. Fraunhofer
3. Bunsen
4. Kirchoff
5. Walsh
6. Alkemade
7. Milatz

1. Hollow Cathod Lamp(HCL)
2. Electrodeless Discharge Lamp

برای اندازه‌گیری جذب اتمی است. این لامپ متشکل از یک لوله شیشه‌ای با دیواره‌ی ضخیم است که در یک سر آن پنجره‌ای شفاف تعبیه شده است. دو سیم تنگستن در داخل سر دیگر لوله لحیم شده اند. یکی از این سیم‌ها به عنوان آند عمل می‌کند. به انتهای سیم دیگر یک استوانه‌ی تو خالی فلزی وصل شده است. این استوانه به عنوان کاتد عمل کرده و از جنس فلزی است که طیف آن مورد نظر است و یا برای نگهداری لایه‌ای از این فلز عمل می‌کند. لوله با گاز خالص نئون و یا آرگون پر می‌شود. یونش گاز بی‌اثر هنگامی اتفاق می‌افتد که پتانسیلی به بزرگی ۳۰۰ ولت بین دو الکترود اعمال و جریانی در حدود ۵-۱۵ میلی آمپر در اثر مهاجرت یون‌ها و الکترون‌ها تولید شود. اگر پتانسیل به اندازه‌ی کافی بزرگ باشد، کاتیون‌های گازی انرژی جنبشی کافی برای کندن بعضی از اتم‌های فلزی از سطح کاتد را کسب و یک ابر اتمی تولید می‌کنند. این فرایند را بیرون‌اندازی^{۱۱} می‌نامند. بخشی از اتم‌های فلزی بیرون انداخته شده در حالت‌های برانگیخته اند و بنابراین تابش ویژه‌ی خود را همچنان که به حالت پایه بر می‌گردند نشر می‌کنند. در نهایت اتم‌های فلزی مجدداً به سطح کاتد یا دیواره‌های شیشه‌ای لوله نفوذ می‌کنند و ته‌نشین می‌شوند [۵۹].



شکل (۲-۱۱) - سطح مقطع شمایی یک لامپ کاتدی توخالی [۵۹]

۲-۴-۴- اتم سازها در جذب اتمی

در یک تجزیه اتمی عناصر موجود در نمونه باید به صورت ذرات اتمی و خنثی کاهیده شده و تبخیر گردند و به طریقی در مسیر پرتو تابش پاشیده شوند که تعداد اتم‌ها به نحو تکرارپذیری متناسب با غلظت آنها در نمونه باشد. انواع اتم سازهای مورد استفاده در جذب اتمی در جدول (۱-۲) فهرست شده است، که در اینجا اتم سازهای شعله‌ای توضیح داده می‌شود [۵۹].

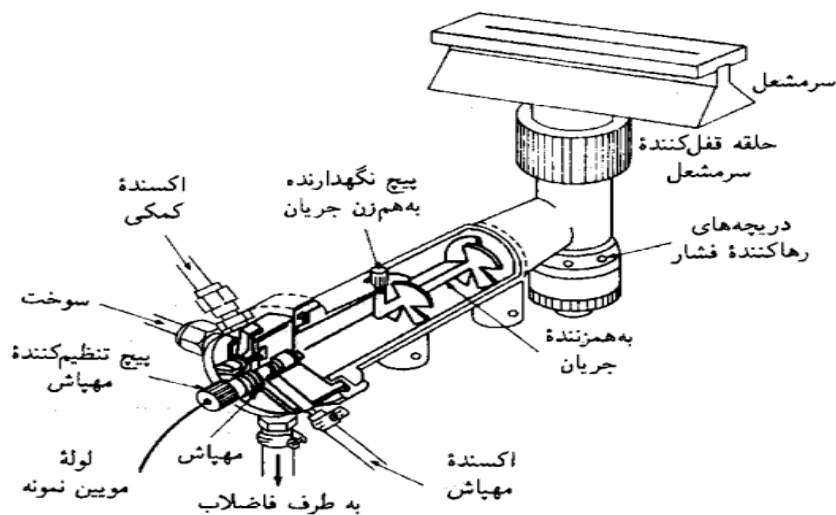
جدول (۱-۲) - انواع اتم سازهای به کار گرفته شده برای اسپکتروفتومتری جذب اتمی

نوع اتم ساز	دمای اتم سازی نوعی (°C)
شعله	۱۷۰۰ تا ۳۱۵۰
تبخیر الکترو گرمایی	۱۲۰۰ تا ۳۰۰۰

۲-۴-۴-۱- اتم سازهای شعله‌ای

اتم سازهای شعله‌ای در اسپکتروفتومتری جذب اتمی، فلوئورسانی و نشری به کار گرفته می‌شوند. از نظر رفتار تکرار پذیری، به نظر می‌رسد که اتم سازی با شعله بر روش‌هایی مانند تبخیر الکترو گرمایی، قوس الکتریکی، جرقه الکتریکی و ... به استثنای پلاسمای جفت شده القایی برتری دارد. از نظر کارایی نمونه برداری و بنابراین حساسیت، سایر روش‌های اتم‌سازی خیلی بهترند. علت این عیب روش‌های شعله‌ای، کوتاه بودن زمان توقف اتم‌های آزاد در مسیر جذب بوده، در نتیجه موجب بازده کم سیستم مشعل - مه پاش می‌شود. عامل دیگر، رقیق‌سازی اتم‌های نمونه با گازهای احتراقی در اتم‌ساز شعله می‌باشد. در جذب اتمی بیشتر، از دو نوع مشعل تمام مصرف‌کن و پیش مخلوط‌کن استفاده می‌شود. در مشعل تمام مصرف‌کن محلول نمونه، سوخت و اکسیدان از داخل کانال‌های جدا انتقال

داده می‌شود. سپس در دهانه‌ی پایه‌ی مشعل شعله با یکدیگر مخلوط می‌شوند. در مشعل پیش‌مخلوط‌کن نمونه به داخل یک محفظه‌ی بزرگ به وسیله جریانی از اکسنده مکیده می‌شود (اثر برنولی^{۱۲}) سپس مه رقیق نمونه، اکسنده و سوخت مخلوط و به طرف دهانه مشعل رانده می‌شوند. مشعل‌های پیش‌مخلوط‌کن، مشعل‌هایی با جریان آرام، شعله‌ای نسبتاً بی‌صدا و با طول مسیر بلند فراهم می‌کنند. این خواص سبب بهتر شدن حساسیت و تکرار پذیری می‌شوند. در این نوع مشعل محفظه پیش‌مخلوط‌کن حاوی مخلوطی از گازهای منفجره است، که اگر سرعت‌های جریان کافی نباشند، ممکن است با پس زدن شعله مشتعل شود. به همین دلیل سیستم به دریچه‌ی رهاکننده‌ی فشار مجهز شده است. در عمل به دلیل حساسیت و تکرار پذیری بالا و مسدود شدن کمتر دهانه‌ی شعله و غیره مشعل پیش مخلوط‌کن بر مشعل تمام مصرف‌کن ترجیح داده می‌شود [۵۹].



شکل (۲-۱۲) - تصویر یک مشعل پیش مخلوط‌کن [۵۹]

۲-۴-۴-۲- مه پاش

تشکیل اتم‌های آزاد در شعله و پلاسما به خصوصیات سیستم انتقال دهنده‌ی مه پاش - اتم‌ساز وابسته است. نوع مه پاش استفاده شده بر روی بازده مه پاشی، حلال زدایی و تبخیر تاثیر می‌گذارد. در اینجا متداول ترین انواع مه پاش‌های مورد استفاده در اسپکترومتری اتمی ذکر شده و به دلیل کاربرد وسیع مه پاش‌های بادی، این نوع مه پاش‌ها توضیح داده می‌شوند [۵۹].

۱- مه پاش‌های بادی^{۱۱۳}

۲- مه پاش متخلخل^{۱۱۴}

۳- مه پاش مافوق صوت^{۱۱۵}

۴- مه پاش برای مواد جامد معلق زیاد^{۱۱۶}

۵- مه پاش مولد قطرات مجزا^{۱۱۷}

۲-۴-۴-۴- مه پاش بادی

متداول ترین مه پاش‌ها، مه پاش بادی است. این مه پاش‌ها به دو صورت مه پاش‌های بادی متحدالمرکز^{۱۱۸} و مه پاش‌های بادی زاویه‌ای^{۱۱۹} وجود دارند. در این مه پاش‌ها، یک جریان متراکم گاز (اکسیدان)، محلول را به صورت مه یا افشانه در می‌آورد [۵۹].

سرعت و راندمان مه پاشی به پارامترهای زیر وابسته است:

۱- میزان افت فشار در طول لوله‌های موئینه نمونه

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

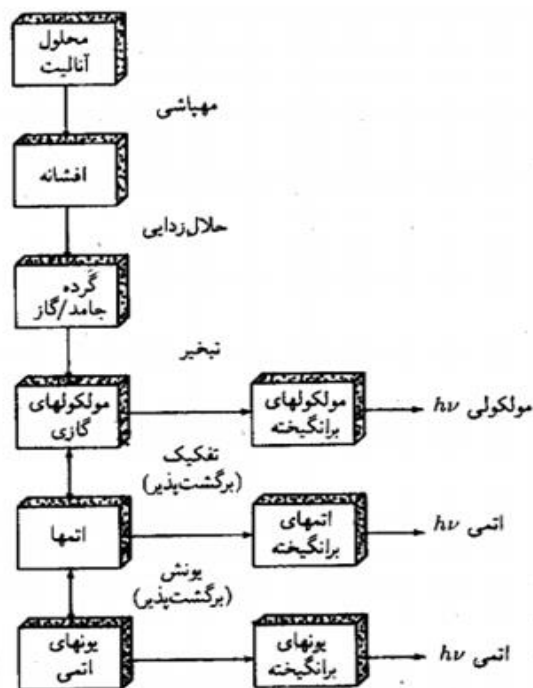
-
1. Pneumatic Nebulizer
 2. Frit Nebulizer
 3. Ultrasonic Nebulizer
 4. High Solid Nebulizer
 5. Isolated Droplet Generator Nebulizer
 6. Concentric Pneumatic Nebulizer
 7. Angular or Cross Flow Pneumatic Nebulizer

۳- ویسکوزیته محلول (اثر معکوس)

۲-۴-۵- فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه‌های اتمی

فرآیندهای لازم برای تبدیل محلول نمونه به بخار اتمی با وارد کردن پیوسته نمونه به اتم ساز در شکل (۲-۱۳) نشان داده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود، سیستم وارد کننده نمونه، نمونه را به صورت افشانه‌ای با قطرات بسیار ریز به محیط شعله وارد می‌کند. چنین فرآیندی به اصطلاح مه‌پاشی نامیده می‌شود. دمای بالای شعله باعث تبخیر حلال و سپس تبخیر آئروسول خشک باقیمانده می‌شود. هنگامی که اتم‌های آزاد شکل می‌گیرند می‌توانند توسط برخورد با تابش برانگیخته شوند تا خطوط طیفی حاصل شود. با تشکیل اتم‌های آزاد این اتم‌ها در معرض تابش منبع برانگیخته شده و باعث کاهش در شدت تابش منبع می‌شوند [۵۹].



شکل (۲-۱۳) - فرایندهای انجام شده طی اتم سازی [۵۹]

۲-۴-۶- اصول اندازه گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی

فرآیند تجزیه‌ای در اسپکتروسکوپی جذب اتمی شامل تبدیل مولکول‌ها یا یون‌ها به اتم‌های آزاد و سپس اندازه‌گیری میزان جذب تابش بوسیله این اتم‌های آزاد می‌باشد.

بر اساس رابطه‌ی (۱-۱) جذب در اتم‌ها از قانون بیر- لامبرت پیروی می‌کند:

$$I_1 = I_0 e^{-a.b.C} \quad \text{رابطه (۱-۱)}$$

در این رابطه I_1 مقدار نور خارج شده از یک محلول، I_0 شدت نور وارد شده به محلول، a ضریب جذب، b طول مسیر نور و C غلظت محلول می‌باشد.

اگرچه اصول پایه‌ای قانون بیر- لامبرت در اسپکتروسکوپی جذب اتمی به کار برده می‌شود، ولی در عمل به کار بردن این رابطه به صورتی که هست برای اندازه‌گیری غلظت آنالیت، امکان پذیر نمی‌باشد. این بدان جهت است که در اسپکتروسکوپی مولکولی، محلول‌های مورد تجزیه یکنواخت بوده و غلظت مولکولی در تمام طول مسیر جذب نور ثابت می‌باشد. لیکن در یک سیستم از اتم‌های آزاد، غلظت اتم‌های آزاد در طول مسیر جذب نور ثابت نمی‌ماند. به این دلیل قانون بیر- لامبرت را نمی‌توان مستقیماً برای تعیین غلظت اتم‌های آزاد از محلول نمونه به کار برد. تعداد اتم‌ها در مسیر نور در حالت تعادل ترمودینامیکی با محلول نمونه و با محصولات احتراق می‌باشد. این تعداد اتم‌های آزاد، به غلظت فلزی که در نمونه تعیین می‌شود بستگی دارد. بنابراین می‌توان یک منحنی استاندارد که میزان جذب را به غلظت ارتباط می‌دهد رسم کرد [۶۰].

فصل سوم

تجربی

۳-۱- پیش تغلیظ بر خط مقادیر بسیار کم مس و اندازه‌گیری پیوسته آن به روش

اسپکترومتری جذب اتمی

با توجه به کاربردهای مختلف مس و احتمال زیاد وارد شدن آن به محیط و آلوده شدن آب، خاک و مواد غذایی و همچنین تاثیرات بیولوژیکی آن که در فصل اول اشاره گردید، ارائه روشی حساس، ساده و گزینش‌پذیر برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم مس ضروری به نظر می‌رسد. در این بخش نتایج و جزئیات توسعه یک روش بسیار حساس برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم مس بر اساس پیش‌تغلیظ پیوسته آن بر روی یک جاذب سنتزی جدید به کمک اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای ارائه خواهد شد.

۳-۲- مواد شیمیایی، محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیهی آنها

فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده به همراه شرکت سازنده آنها در جدول (۳-۱) آمده است. در تهیهی تمام محلول‌ها از آب دوبار تقطیر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای استفاده شد. محلول مس (II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از انحلال ۰/۲۵۳۷ گرم از نمک مس (II) سولفات ۹۹/۰ درصد در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. محلول‌های با غلظت کمتر در هر روز از رقیق کردن محلول غلیظ تهیه می‌شد. محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار از انحلال ۸/۴ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. محلول بافر استاتی با $\text{pH} = ۵/۰$ از مخلوط کردن حجم‌های معین از محلول‌های ۱/۰ نرمال استیک اسید و ۱/۰ نرمال سود تهیه شد و سپس pH آن بوسیله دستگاه pH متر تنظیم گردید.

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

ماده	فرمول	شرکت
مس سولفات	CuSO_4	مرک ^{۱۳۰}
نیتریک اسید	HNO_3	مرک
استیک اسید	CH_3COOH	مرک
سدیم هیدروکسید	NaOH	مرک
۲-آمینوتیازول	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$	مرک
سدیم نیتريت	NaNO_2	مرک
۲،۶-دی آمینو پیریدین	$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{NH}_2)_2$	مرک
اتانول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	شرکت کیان کاوه آزما
پلی‌وینیل کلرید	$n [\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}]$	مرک
سولفوریک اسید	H_2SO_4	مرک
هیدروکلریک اسید	HCl	مرک

۳-۲-۱ تهیه لیگاند ۳-(۲'-تیازولیل آزو)-۲،۶-دی آمینوپیریدین (TADAP) ^{۱۳۱}

لیگاند طبق روش ذکر شده در مرجع [۵۸] تهیه شد. ۱/۰ گرم از ۲-آمینو

تیازول ^{۱۳۲} (۰/۰۱۰ مول) در ۱۶/۰ میلی لیتر از هیدروکلریک اسید ۶/۰ مولار حل شد و در یک

حمام یخ و نمک (دمای صفر تا 5°C) سرد گردید (محلول شماره یک). ۰/۷۰ گرم از سدیم

نیتريت (۰/۰۱۰ مول) در مقدار کمی از آب حل شد و در حمام یخ و نمک تا 5°C سرد شد

(محلول شماره دو). محلول سدیم نیتريت قطره قطره به درون محلول ۲-آمینوتیازول

-
1. MERK
 2. 3-(2'-thiazolylazo)- 2,6-diamino pyridine
 3. 2-Aminothiazole

افزوده شد و مخلوط هم زده شد در حالیکه دمای مخلوط بین صفر تا 5°C - کنترل شد. نمک دی آزونیموم^{۱۲۳} تشکیل شده به آرامی به محلول سرد ۲،۶- دی آمینو پیریدین^{۱۲۴} (۱/۰) گرم (۰/۱۰ مول) در ۴۰/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید (۴/۰ مولار) اضافه گردید. مخلوط در حمام یخ و نمک (دمای صفر تا 5°C -) به مدت ۱ ساعت هم زده شد. سپس حدود ۵۰/۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۵/۰ مولار به مخلوط اضافه شد تا محلول به $\text{pH}=6/0$ رسید. در این موقع رسوب قرمز رنگی تشکیل شد. رسوب روی کاغذ صافی صاف گردید و با آب دوبار تقطیر شسته شد و سپس در مجاورت هوا خشک گردید. محصول ناخالص با مخلوط اتانول- آب به نسبت ۳ به ۱ کریستاله شد. در پایان کریستال‌های قرمز سوزنی شکل با نقطه ذوب $226-227^{\circ}\text{C}$ بدست آمد که با نقطه ذوب گزارش شده [۶۱] دقیقاً مطابقت دارد. بدین ترتیب لیگاند خالص TADAP تهیه گردید. طیف IR بدست آمده ساختار لیگاند را تایید می‌کند. نتایج حاصل از طیف IR به صورت زیر می‌باشد:

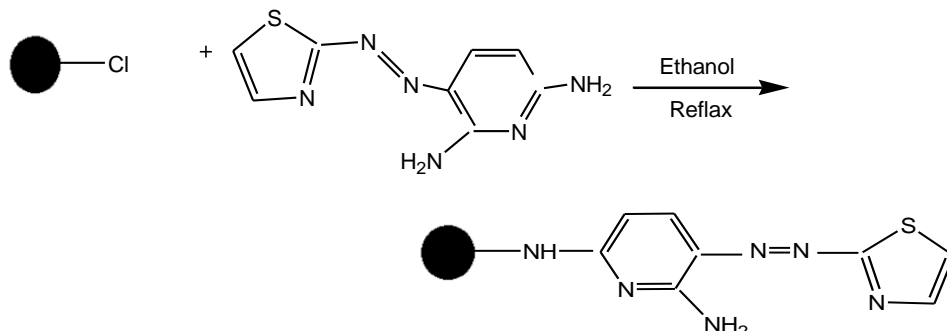
IR (KBr): 3335, 3218(w,N-H), 3089(C-H aromatic), 1660(C=N), 1630(N-H), 1507(C=C), 1451(N=N), 1295(C-N), 1157(C-S)

۳-۲-۲- واکنش لیگاند ۳-۲'- تiazolil آزو)-۲،۶- دی آمینوپیریدین (TADAP) با پلی وینیل کلرید (PVC)

در یک بالن تقطیر ۱۰۰ میلی لیتری، به ۵۰ میلی لیتر اتانول، ۰/۷۰ گرم از لیگاند ۳-۲'- تiazolil آزو)-۲،۶- دی آمینوپیریدین (TADAP) اضافه و حل شد. سپس به آن ۰/۵۰ گرم پلی وینیل کلرید اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۷۲ ساعت در حمام روغن در دمای ثابت 90°C رفلکس شد. پس از آن محتوی بالن دکانته شد و سپس چندین بار با اتانول شستشو داده شد تا لیگاند ۳-۲'- تiazolil آزو)-۲،۶- دی آمینوپیریدین که با

1. Diazonium salt
2. 2,6- diamino Pyridine

پلی‌وینیل کلرید پیوند کووالانسی نداده است، شسته شده و از درون بستر فوق خارج گردد. سپس جهت خشک کردن به مدت ۲ ساعت در آون با دمای 90°C قرار گرفت. واکنش لیگاند ۳-(۲'-تiazolil آزو)-۲,۶-دی‌آمینوپیریدین با پلی‌وینیل کلرید در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



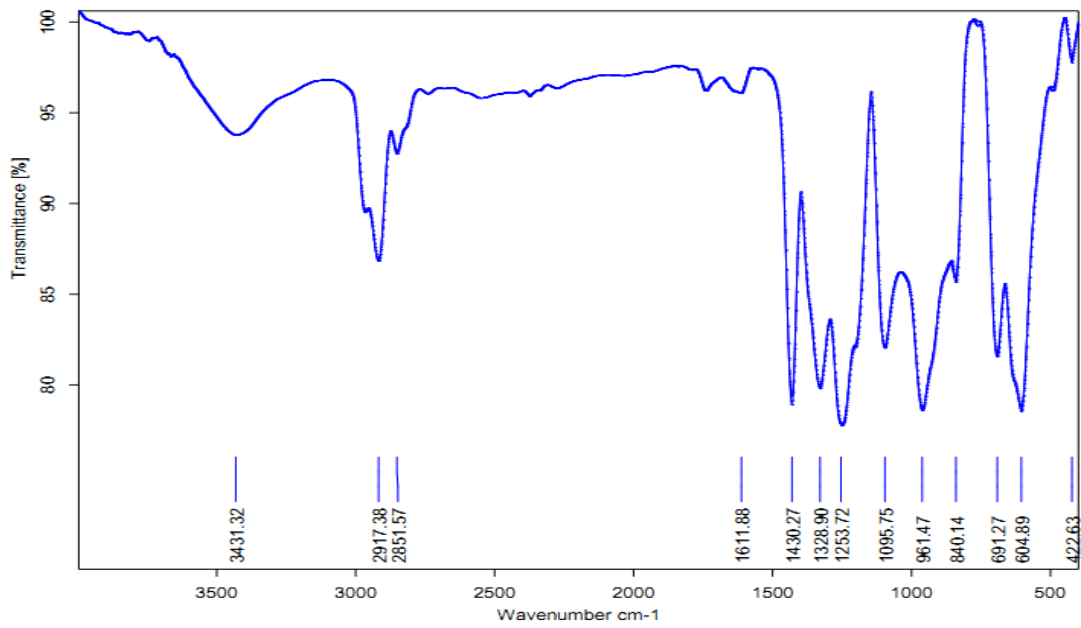
شکل (۱-۳) - واکنش لیگاند ۳-(۲'-تiazolil آزو)-۲,۶-دی‌آمینوپیریدین (TADAP) با پلی‌وینیل کلرید

به منظور تایید اتصال لیگاند بر روی پلی‌وینیل کلرید، طیف FT-IR آن در نواحی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ثبت شد که در شکل (۲-۳) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود یک پیک در ناحیه $1636/9\text{ cm}^{-1}$ در طیف جاذب (شکل (۲-۳) - ب)، ظاهر شده است که به مربوط به ارتعاش خمشی پیوند N-H موجود در ساختار لیگاند TADAP می‌باشد. ظاهر شدن این پیک در طیف FT-IR جاذب و عدم وجود آن در طیف FT-IR پلی‌وینیل کلرید، بیانگر قرار گرفتن لیگاند بر روی سطح پلیمر می‌باشد.

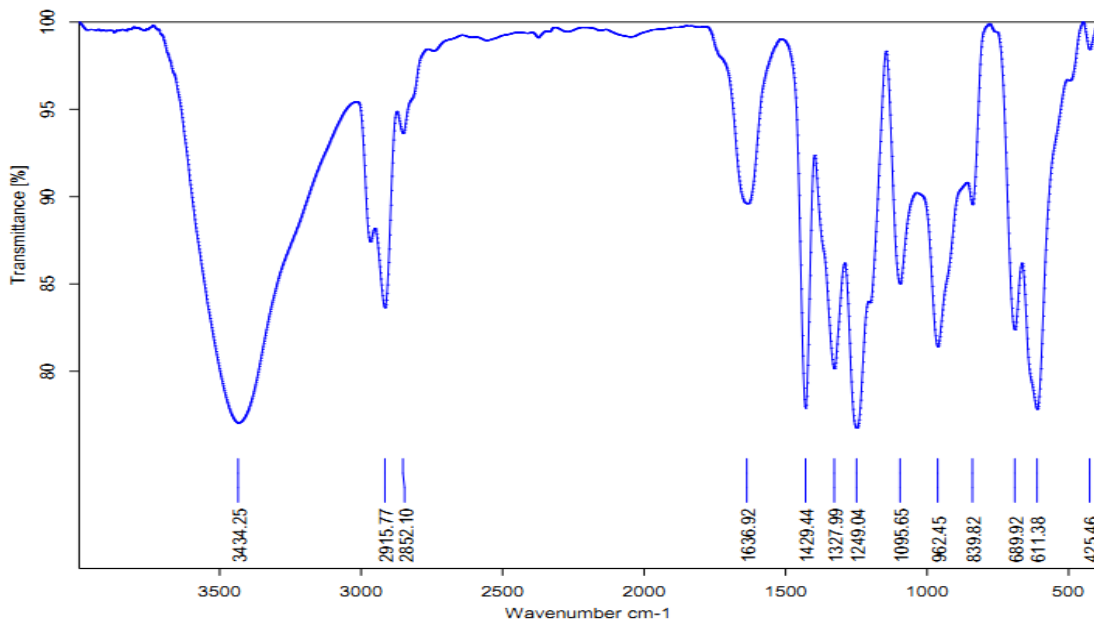
هم‌چنین تصاویر میکروسکوپ پویشی الکترونی^{۱۲۵} در شکل (۳-۳) و (۴-۳) نشان می‌دهد که ناهمواری سطح در پلیمر اصلاح شده در مقایسه با پلی‌وینیل کلرید افزایش یافته است که حاکی از اتصال لیگاند آزاد به پلیمر می‌باشد.

براساس آنالیز عنصری مقدار نیتروژن برابر $3/26\%$ به دست آمده است که تاییدی بر اتصال لیگاند بر روی پلی‌وینیل کلرید می‌باشد.

1. Scanning Electronic Microscope (SEM)



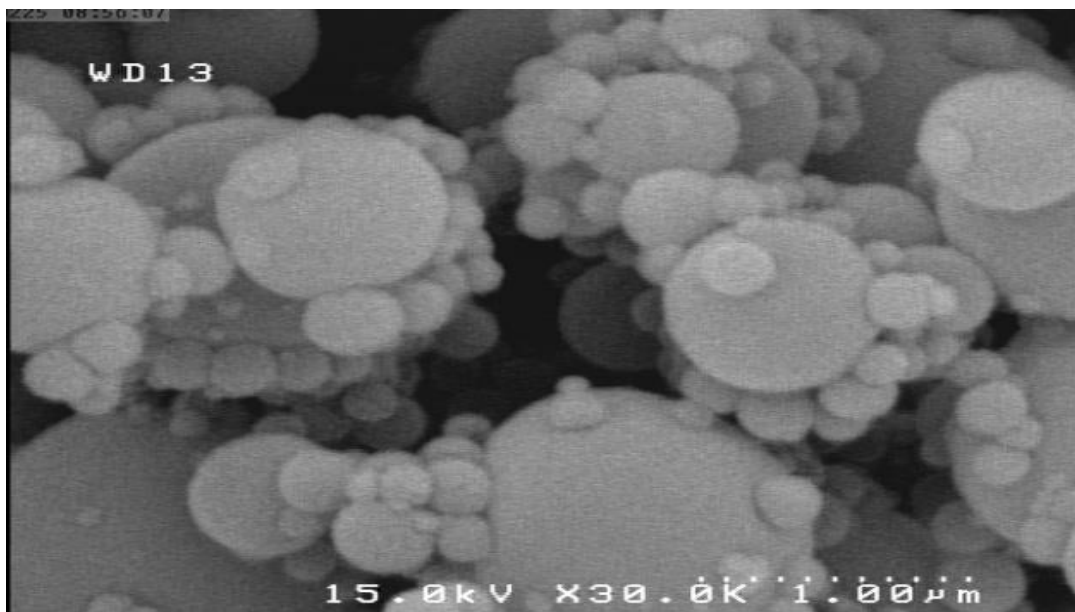
(الف)



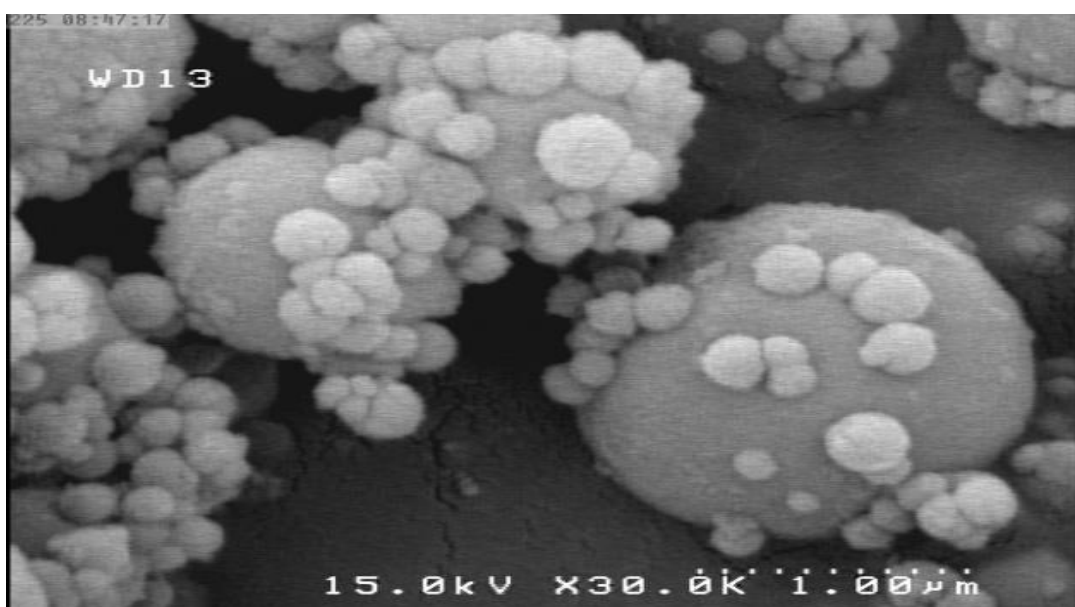
(ب)

شکل (۳-۲) - طیف FT-IR (الف) پلی وینیل کلرید (ب) پلی وینیل کلرید اصلاح شده با لیگاند

تصاویر میکروسکوپ الکترونی

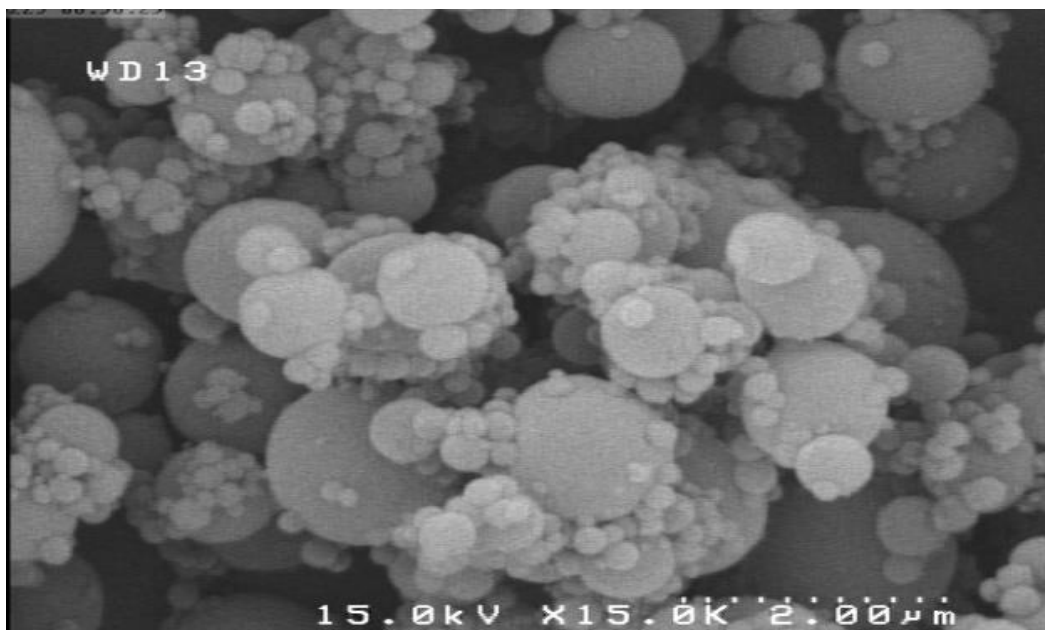


(الف)

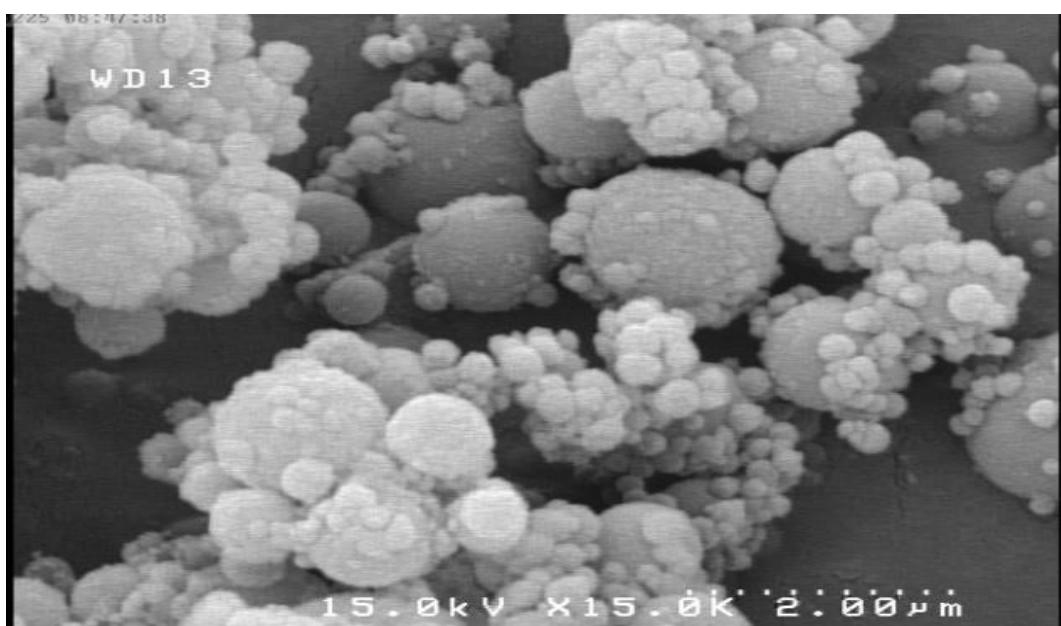


(ب)

شکل (۳-۳) - تصویر SEM الف) پلی وینیل کلرید ب) پلی وینیل کلرید اصلاح شده با لیگاند



(الف)



(ب)

شکل (۳-۴) - تصویر SEM (الف) پلی وینیل کلرید (ب) پلی وینیل کلرید اصلاح شده با لیگاند

۳-۲-۳- تهیه ستون پیش تغلیظ

برای تهیه ستون پیش تغلیظ از لوله شیشه‌ای با قطر داخلی ۲/۵ میلی‌متر استفاده شد. مقدار ۲۱۸/۰ میلی‌گرم از پلی‌وینیل‌کلرید اصلاح شده توسط لیگاند ۳-۲' - تیازولیل‌آزو) ۲،۶-دی‌آمینو پیریدین برای پرکردن ستونی به طول ۸/۰ سانتی‌متر استفاده شد. به منظور خارج نشدن ماده پرکننده ستون، دو انتهای آن توسط لایکو مسدود شد. پس از پرکردن، به منظور آماده‌سازی ستون، ابتدا به مدت ۱ دقیقه آب دوبار تقطیر و سپس به مدت ۱ دقیقه هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار عبور داده شد. مقدار اضافی اسید با عبور آب دوبار تقطیر تا نزدیک به خنثی شدن شسته شد. این مراحل سه بار تکرار گردید.

۳-۳- وسایل و دستگاه‌های لازم

از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای شیمادزو مدل AA-670 مجهز به لامپ کاتدی توخالی مس و شعله‌ی هوا-استیلن برای اندازه‌گیری‌های جذب استفاده شد. پارامترهای دستگاهی لازم در جدول (۲-۳) آورده شده است.

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

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

برای تنظیم pH محلول‌های بافری از دستگاه pH متر مدل ۷۴۴ ساخت شرکت متر اهم^{۱۲۶} مجهز به الکتروود شیشه نقره- نقره کلرید سه مولار ترکیبی استفاده گردید. برای پمپ کردن محلول نمونه از یک پمپ پرستالتیک مدل ۵۲۰۱ (شرکت هایدولف^{۱۲۷}) مجهز به لوله‌های با جنس تایگون^{۱۲۸} با قطرهای داخلی متفاوت و سرعت چرخش موتور قابل تنظیم استفاده شد. شیر انتخاب^{۱۲۹} شش راهه رنوداین^{۱۳۰} مدل ۵۰۱۱ ساخت شرکت ساپلکو^{۱۳۱} برای مراحل پیش تغلیظ و شویش استفاده شد. لوله‌های شیشه‌ای با قطر داخلی ۲/۵ میلی‌متر برای تهیه ستون فاز جامد استفاده گردید. تصاویر SEM بوسیله SEM مدل S ۴۱۶۰ ساخت شرکت هیتاچ^{۱۳۲} و نهایتاً طیف‌های FTIR نیز بوسیله‌ی دستگاه FTIR بروکر مدل ورتکس^{۱۳۳} به دست آمد.

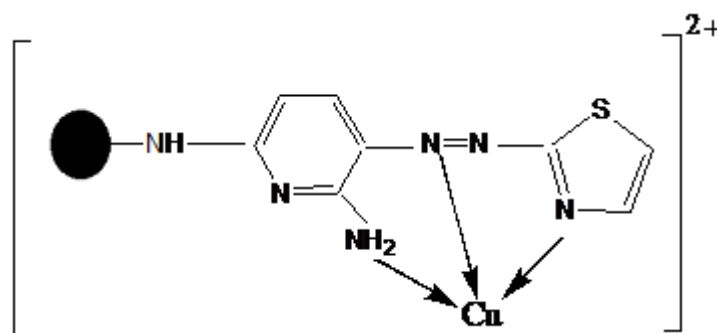
۳-۴- سیستم شیمیایی مورد استفاده

در تحقیق انجام شده از پلی‌وینیل کلرید که به عنوان فاز جامد پلیمری در استخراج فاز جامد مورد استفاده قرار می‌گیرد برای پرکردن ستون پیش تغلیظ استفاده شده است. برخی از مزیت‌های استفاده از فازهای جامد پلیمری شامل هزینه پایین، آماده سازی آسان، تخلخل زیاد و در نتیجه سطح تماس مناسب و پایداری در محیط‌های اسیدی و بازی می‌باشد. هنگام استفاده از پلی‌وینیل کلرید به عنوان فاز جامد، افزایش یک عامل کمپلکس دهنده با آنالیت به محلول نمونه یا به صورت تثبیت شده بر روی پلیمر مورد نیاز می‌باشد.

-
1. Metrohm
 2. Hidolph
 3. Tygon
 4. Selection Valve (sv)
 5. Rheodyne
 6. Supelco
 7. Hitach
 8. Bruker vertex 70 FT-IR

عامل کمپلکس دهنده استفاده شده در این پروژه لیگاند TADAP است که توسط پیوندهای شیمیایی بر روی پلی‌وینیل کلرید قرار گرفته است. TADAP لیگاند غیرویزه است که با بعضی از کاتیون‌های فلزات واسطه نظیر پالادیم (II)، مس (II) و کبالت (II) کمپلکس تشکیل می‌دهد [۶۱-۶۲].

ساختار احتمالی کمپلکس مس-لیگاند در شکل (۳-۵) آورده شده است.



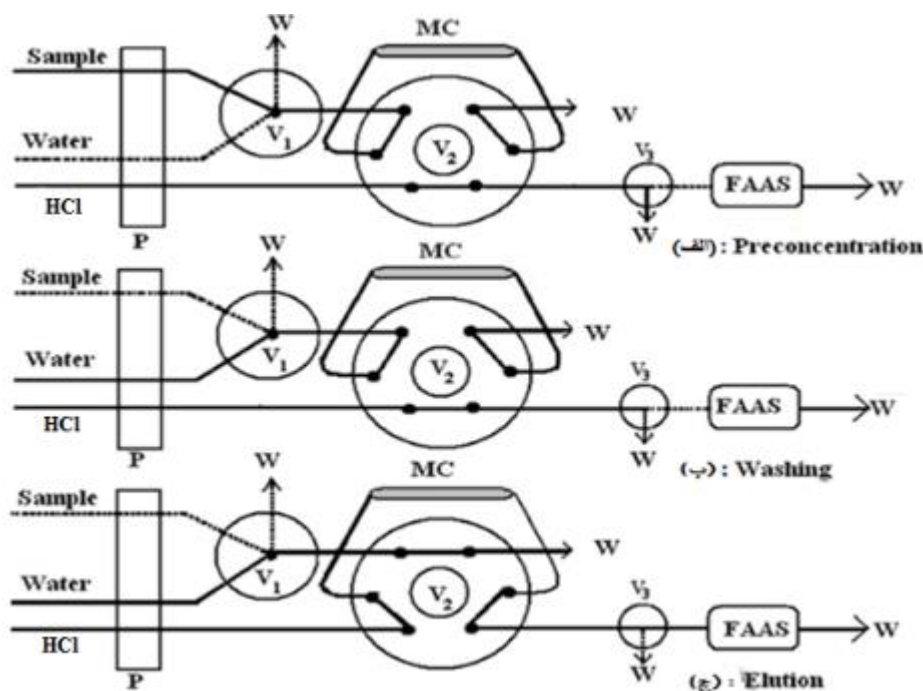
شکل (۳-۵) - ساختار پیشنهادی کمپلکس لیگاند ۳-(۲'-تيازولیل آزو) ۲،۶-دی‌آمینوپیریدین با مس

(II)

۳-۵- طراحی سیستم پیش تغلیظ جریان پیوسته

شکل (۳-۶)، سیستم پیش تغلیظ پیوسته که برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز مس طراحی شده است را نشان می‌دهد. در این شکل چگونگی عبور جریان نمونه، آب دوبار تقطیر و شوینده به صورت جداگانه نشان داده شده است. در مرحله پیش تغلیظ، شیرهای V_1 و V_2 در حالتی قرار داده می‌شوند که نمونه به کمک پمپ و تحت سرعت جریان معینی از میکروستون عبور کند تا مس موجود در نمونه بر روی ستون جذب شود و آب دوبار تقطیر به فاضلاب وارد شود. در مرحله شستشو با آب دوبار تقطیر، با چرخش شیر V_1 ، آب دوبار تقطیر به مدت معین و به کمک پمپ از میکروستون عبور داده می‌شود نمونه به فاضلاب

می‌رود. در این حالت شیرهای V_2 و V_3 مثل مرحله قبل هستند. در مرحله شویش با اسید، با چرخش شیر V_2 ، محلول اسید از میکروستون عبور داده می‌شود تا مس با زداری شده از روی ستون شسته شود. به طور هم‌زمان با چرخش شیر V_3 ، مس شوئیده شده از میکروستون وارد دستگاه جذب اتمی می‌شود و سیگنال‌های نمونه ثبت می‌گردد.



شکل (۳-۶) - طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در این پروژه. الف) طرح شیر انتخاب در حالت پیش‌تغلیظ (Preconcentration). ب) طرح شیر انتخاب در حالت شستشوی ستون با آب (Washing). ج) طرح شیر انتخاب در حالت شویش ستون با اسید (Elution).

P: پرستالتیک پمپ، V_1, V_2, V_3 شیرهای انتخاب، W: پساب، MC: میکروستون [۲۷]

۳-۶- روش بهینه‌سازی عوامل موثر بر سیستم

در این تحقیق به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و بهترین حد تشخیص، عوامل مختلف موثر بر عملکرد سیستم شیمیایی مورد نظر با استفاده از روش ساده‌ی یک متغیر در

یک زمان^{۱۳۴} بهینه‌سازی شدند. در این روش بهینه‌سازی، همه عوامل تاثیرگذار بر سیستم شیمیایی مورد نظر به جز یکی از آنها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و تغییرات یک عامل روی پاسخ سیستم بررسی می‌شود و با انتخاب پاسخ بهینه در این حالت، بقیه عوامل به همین ترتیب بهینه می‌شوند. عواملی که مورد بررسی قرار گرفته‌اند به ترتیب شامل:

۱- pH نمونه

۲- نوع بافر

۳- حجم بافر

۴- نوع شوینده

۵- غلظت شوینده

۶- سرعت جریان نمونه در حجم پیش‌تغلیظ ثابت

۷- سرعت جریان شوینده در حجم پیش‌تغلیظ ثابت

۸- طول ستون (مقدار مواد پرکننده‌ی ستون)

۹- حجم پیش‌تغلیظ

۱۰- قدرت یونی (اثر نمک)

۳-۶-۱- بهینه‌سازی pH

میزان تشکیل کمپلکس بوسیله گروه‌های کی‌لیت دهنده بر روی جاذب پلیمری به pH محیط وابسته است. بنابراین بررسی اثر pH ضروری به نظر می‌رسد. برای این منظور محلول‌های بافر فسفاتی در محدوده $pH = ۲/۰-۹/۰$ تهیه شد. ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس (II) که حاوی ۱/۰ میلی‌لیتر محلول بافر با pH مورد نظر (در بالن

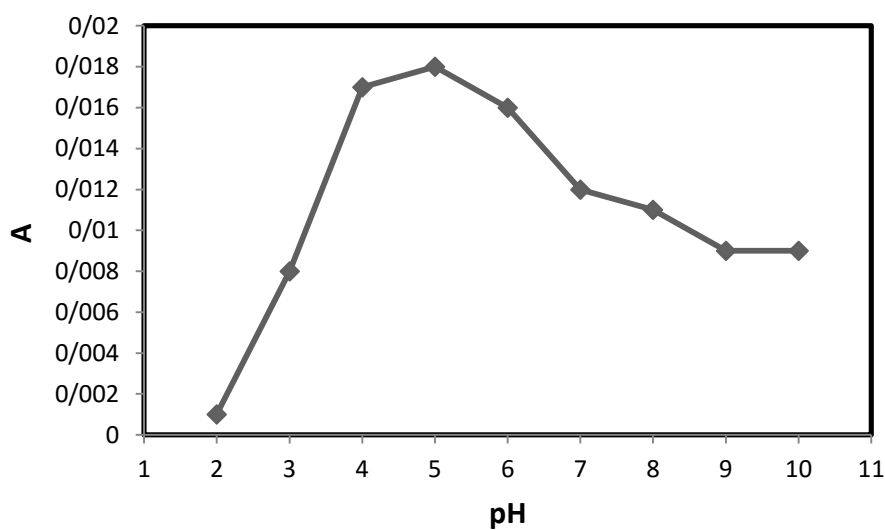
1. One-at- a-time

حجمی ۵۰ میلی لیتری) است تهیه شد. سپس با عبور ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول نمونه از ستون ۷/۰ سانتی متری در سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه پیش تغلیظ انجام شد. پس از شستشوی ستون با آب دوبار تقطیر به مدت ۱ دقیقه و با سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، با چرخش شیر انتخاب در موقعیت عبور شوینده، هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به مدت ۳۰ ثانیه و با سرعت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد. خروجی ستون که شامل مس با زداری شده در ستون است، وارد مه پاش دستگاه جذب اتمی گردید و جذب نمونه اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه گیری شد با این تفاوت که به آن مس افزوده نشد. اختلاف جذب نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه ای در نظر گرفته شد. سیگنال های تجزیه ای برای محلول های نمونه با pH های مختلف اندازه گیری و ثبت شدند. سیگنال های جذب حاصله در جدول (۳-۳) گزارش شده و نمودار حاصل از تغییرات جذب با pH در شکل (۷-۳) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش pH تا ۴/۰، سیگنال تجزیه ای افزایش می یابد و در pH های بین ۴/۰ تا ۶/۰، سیگنال تجزیه ای تقریباً ثابت بوده و بیشترین مقدار را دارد. در pH های بیشتر از ۶/۰ سیگنال کاهش می یابد.

علت کوچک بودن سیگنال در pH های کمتر از ۴/۰ را می توان به پروتونه شدن لیگاند و کاهش امکان تشکیل کمپلکس بین لیگاند بر روی بستر پلی وینیل کلرید با مس (II) مربوط دانست. در pH های بیشتر از ۶/۰ احتمالاً به علت برهم کنش بین مس (II) و یون های فسفات و یا هیدروکسید، سیگنال تجزیه ای کاهش می یابد. بنابراین $pH=5/0$ به عنوان pH بهینه برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

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

جذب	pH
۰/۰۰۱	۲/۰
۰/۰۰۸	۳/۰
۰/۰۱۷	۴/۰
۰/۰۱۸	۵/۰
۰/۰۱۶	۶/۰
۰/۰۱۲	۷/۰
۰/۰۱۱	۸/۰
۰/۰۰۹	۹/۰
۰/۰۰۹	۱۰/۰



شکل (۳-۷) - اثر pH بر میزان جذب. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت مس ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۰ سانتی متر، زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

پس از بررسی pH محلول، برای دست یابی به حساسیت بیشتر، اثر نوع بافر مورد بررسی قرار گرفت. در اینجا از بافرهای استاتی، فسفاتی و سیتراتی استفاده شد. ابتدا حجم‌های ۵۰ میلی‌لیتری از محلول نمونه حاوی ۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس (II) و ۱/۰ میلی‌لیتر بافر ۵/۰ pH از بافرهای مختلف تهیه گردید. سپس محلول‌ها با سرعت جریان ۳/۳ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون ۷/۰ سانتی‌متری عبور داده شد. پس از گذشت ۱۸۰ ثانیه زمان پیش‌تغلیظ و عبور آب دوبار تقطیر به مدت ۱ دقیقه و با سرعت جریان ۳/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، با چرخش شیر انتخاب، هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به مدت ۳۰ ثانیه و با سرعت جریان ۴/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شد و جذب هریک از محلول‌های نمونه ثبت شد. جذب محلول شاهد مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۸) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بافر فسفاتی و سیتراتی سیگنال جذب کمتری نسبت به بافر استاتی دارند. در مورد بافر سیترات می‌توان علت کوچک‌تر بودن سیگنال تجزیه‌ای را ناشی از تشکیل کمپلکس بین سیترات و مس (II) دانست. در مورد بافر فسفات هم احتمالاً به دلیل برهم‌کنش بین فسفات و مس (II) سیگنال تجزیه‌ای کوچکتر از بافر استاتی شده است. لذا از بافر استاتی ۵/۰ pH برای بررسی‌های بعدی استفاده شد.

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

نوع بافر	جذب
استاتی	۰/۰۲۵
فسفاتی	۰/۰۱۸
سیتراتی	۰/۰۱۳



شکل (۳-۸) - اثر نوع بافر. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت مس ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر مورد نظر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۰ سانتی متر، زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

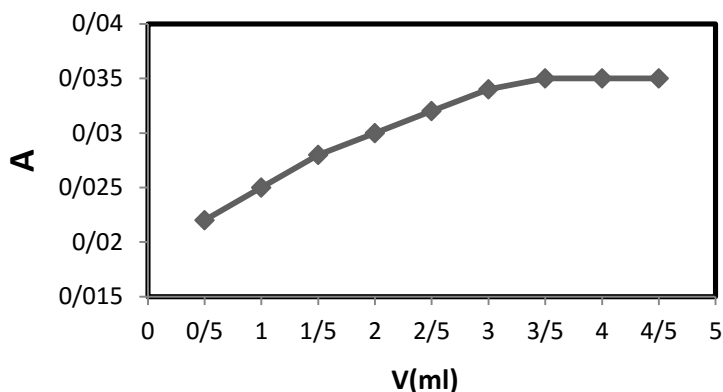
۳-۶-۳- بررسی و بهینه سازی حجم بافر

اثر حجم (غلظت) بافر در محدوده ۰/۵ تا ۴/۵ میلی لیتر بر سیگنال تجزیه ای بررسی شد. ابتدا به یک بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، ۵/۰ میلی لیتر محلول ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر مس (II) منتقل شد. سپس حجم های مختلف (۰/۵ تا ۴/۵ میلی لیتر) از بافر استاتی ۵/۰ = pH به آن افزوده شد و تا خط نشانه با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده و یکنواخت گردید. ۱۰/۰ میلی لیتر از هریک از محلول های تهیه شده با سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه از ستون ۷/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از گذشت ۱۸۰ ثانیه زمان پیش تغلیظ و سپس شستشوی ستون با آب دوبار تقطیر به مدت ۱ دقیقه و با سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، با چرخش شیر انتخاب، هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار با سرعت ۴/۰ میلی لیتر بر

دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شعله شد و جذب هریک از محلول‌ها ثبت شد. جذب محلول شاهد هم همانند نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. نتایج و نمودار حاصل از این بررسی در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۹) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود در ۳/۵ میلی‌لیتر بافر بیشترین سیگنال تجزیه‌ای بدست آمده است و در حجم‌های بیشتر ثابت باقی مانده است. بنابراین حجم بافر ۳/۵ میلی‌لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید تا برای بافری نمودن نمونه‌ها، ظرفیت کافی داشته باشد.

جدول (۳-۵) - نتایج حاصل از بررسی حجم بافر استاتی $\text{pH} = 5.0$

جذب	حجم بافر (میلی لیتر)
۰/۰۲۲	۰/۵۰
۰/۰۲۵	۱/۰
۰/۰۲۸	۱/۵
۰/۰۳۰	۲/۰
۰/۰۳۲	۲/۵
۰/۰۳۴	۳/۰
۰/۰۳۵	۳/۵
۰/۰۳۵	۴/۰
۰/۰۳۵	۴/۵



شکل (۳-۹) - اثر حجم بافر بر جذب. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت مس ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت جریان آنالیت ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۰ سانتی متر، زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

۳-۶-۴ - بررسی و بهینه سازی نوع شوینده

یک شوینده مناسب برای بهبود عملکرد سیستم پیش تغلیظ بر خط کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله باید خصوصیات زیر را داشته باشد: ۱- توانایی آن در شویش کامل آنالیت بازدارنده در ستون ۲- گزینش در شویش آنالیت مورد نظر و ۳- سازگاری شوینده با تکنیک تجزیه‌ای به کار گرفته شده در اندازه‌گیری آنالیت پیش تغلیظ شده. علاوه بر این خصوصیات، شوینده مناسب بایستی توانایی شویش کامل آنالیت جذب شده در ستون با حجم کمتر را دارا باشد تا فاکتور پیش تغلیظ بزرگتری حاصل شود. در این روش از شوینده اسیدی استفاده گردید تا پروتون‌های آن با زوج الکترون‌های غیر پیوندی لیگاند بر هم کنش داده، پیوند لیگاند و فلز شکسته شود و فلز از ستون خارج شود. در بررسی نوع شوینده، محلول‌های هیدروکلریک اسید ۱/۰ نرمال، نیتریک اسید ۱/۰ نرمال و سولفوریک اسید ۱/۰ نرمال را تهیه کرده و از هر یک از آنها به صورت جداگانه برای مرحله

شویش مس بازداری شده در ستون (در مرحله پیش تغلیظ) استفاده شد. این بررسی به این صورت انجام شد که ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر مس در شرایط $\text{pH} = 5/0$ (۳/۵ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) و سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت در ستون ۷/۰ سانتی متری پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۸۰ ثانیه) و شستن ستون با آب دوبار تقطیر به مدت ۱ دقیقه و با سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، شیر انتخاب در موقعیتی قرار گرفت که امکان عبور شوینده از ستون فراهم شود. در این حالت خروجی ستون حاصل از شویش به وسیله هریک از محلول های شوینده در سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه و زمان شویش ۳۰ ثانیه، وارد مه پاش دستگاه جذب اتمی شده و سیگنال های حاصل ثبت شدند. جذب محلول های شاهد هم همانند نمونه اندازه گیری شد با این تفاوت که به آنها مس (II) افزوده نشد. با توجه به اینکه احتمال مزاحمت سولفات با برخی کاتیون ها بیشتر از Cl^- است و با در نظر گرفتن اینکه خورندگی و اکسیدکنندگی HNO_3 بیشتر از HCl است، هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده مناسب انتخاب گردید.

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

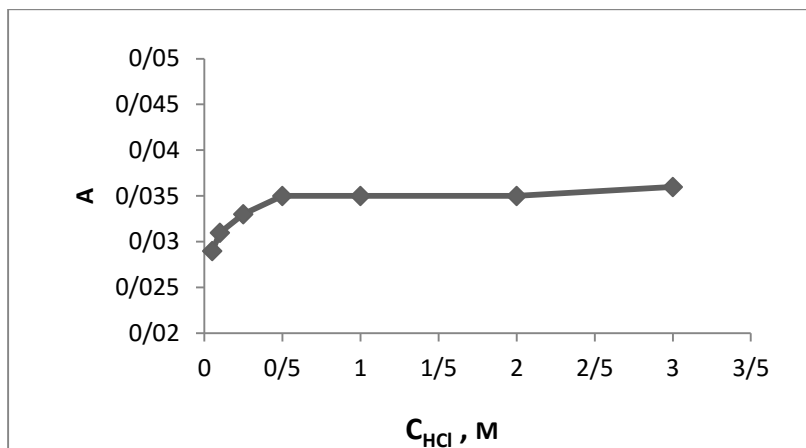
نوع شوینده	جذب
HCl (1N)	۰/۰۳۵
HNO_3 (1N)	۰/۰۳۰
H_2SO_4 (1N)	۰/۰۳۲

۳-۶-۵- بررسی و بهینه سازی غلظت شوینده

اثر غلظت شوینده‌ی هیدروکلریک اسید بر حساسیت روش در محدوده غلظتی ۰/۰۵۰ تا ۳/۰ مولار هیدروکلریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس در محیط بافر استاتی با $\text{pH} = ۵/۰$ در ستون ۷/۰ سانتی‌متری و سرعت جریان ۳/۳ میلی‌لیتر بر دقیقه در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه پیش‌تغلیظ شد. پس از شستن ستون با آب دوبار تقطیر به مدت ۱ دقیقه و با سرعت جریان ۳/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، با قرار دادن شیر انتخاب در موقعیت عبور شوینده، مس بازداری شده به وسیله محلول‌های هیدروکلریک اسید با غلظت‌های مختلف (۰/۰۵-۳/۰ مولار) و با سرعت جریان ۴/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و به مدت ۳۰ ثانیه شسته و وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شد و جذب حاصل از شویس توسط هریک از محلول‌ها اندازه‌گیری و ثبت شد. همچنین درصد بازیابی برای غلظت‌های متفاوت از شوینده به صورت تجربی مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۱۳) محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۰) آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، درصد بازیابی و در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای مس تا غلظت ۰/۵۰ مولار هیدروکلریک اسید افزایش یافته و پس از آن تقریباً ثابت می‌شود. لذا غلظت ۱/۰ مولار این اسید به عنوان شوینده انتخاب گردید تا از شویس کامل آنالیت بازداری شده در ستون اطمینان حاصل شود. شوینده با غلظت‌های بالاتر به علت اثرات تخریبی بر دستگاه جذب اتمی مورد استفاده قرار نگرفت.

جدول (۷-۳) - نتایج حاصل از بررسی غلظت شوینده

درصد بازیابی	جذب	غلظت شوینده (مول بر لیتر)
۵۶٪	۰/۰۲۹	۰/۰۵
۶۰٪	۰/۰۳۱	۰/۱۰
۶۳٪	۰/۰۳۳	۰/۲۵
۶۷٪	۰/۰۳۵	۰/۵۰
۶۷٪	۰/۰۳۵	۱/۰
۶۷٪	۰/۰۳۵	۲/۰
۶۹٪	۰/۰۳۶	۳/۰



شکل (۳-۱۰) - اثر غلظت شوینده. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت مس ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۳/۵ میلی لیتر بافر $pH = ۵/۰$ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان هیدروکلریک اسید در غلظت‌های متفاوت به عنوان شوینده ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۰ سانتی متر، زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

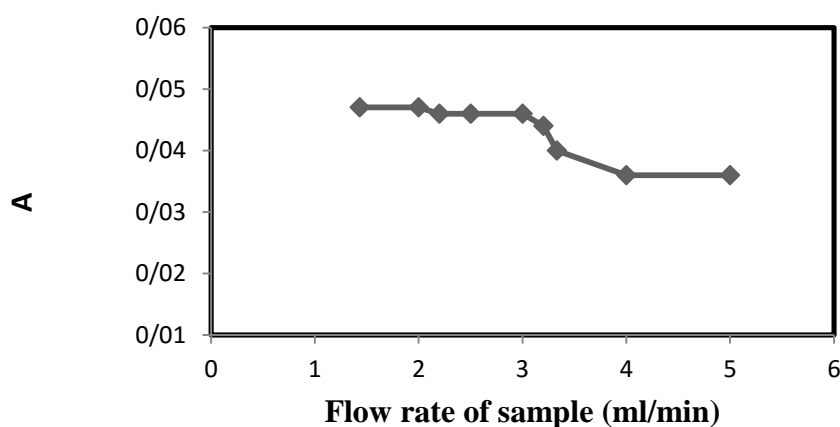
۳-۶-۶- بررسی و بهینه سازی سرعت جریان نمونه

بهینه سازی سرعت جریان نمونه به منظور کسب اطمینان از بازداری مقدار بیشتر آنالیت بر روی فاز جامد صورت می‌گیرد. مقدار بهینه این پارامتر باید به گونه‌ای انتخاب شود که حداقل زمان مورد نیاز برای این میزان بازداری در حجم مورد نظر تعیین شود و دستیابی به فرکانس نمونه برداری بیشتر امکان پذیر گردد. لذا به این منظور در حالیکه همه شرایط بهینه قبلی ثابت نگه داشته شد، سرعت جریان نمونه در محدوده $5/0 - 1/5$ میلی‌لیتر بر دقیقه، برای غلظت $0/010$ میلی‌گرم بر لیتر و در حجم پیش تغلیظ $10/0$ میلی‌لیتر، تغییر داده شد و اثر آن بر حساسیت روش مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه، با توجه به سرعت جریان در نظر گرفته شده برای عبور نمونه، مدت زمان لازم برای پیش تغلیظ حجم $10/0$ میلی‌لیتر از نمونه محاسبه گردید. پس از گذشت زمان محاسبه شده برای عبور $10/0$ میلی‌لیتر از نمونه و شستشوی ستون با آب دوبار تقطیر به مدت ۱ دقیقه و با سرعت جریان $3/0$ میلی‌لیتر بر دقیقه، شیر انتخاب در موقعیت عبور شوینده هیدروکلریک اسید $1/0$ مولار به مدت ۳۰ ثانیه و با سرعت جریان ثابت $4/0$ میلی‌لیتر بر دقیقه قرار گرفت و خروجی ستون وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شد. سیگنال‌های حاصل از نمونه و شاهد اندازه‌گیری و ثبت شد که نتایج و نمودارهای حاصل در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود در سرعت جریان‌های بالاتر از $3/0$ میلی‌لیتر بر دقیقه به دلیل کاهش میزان بازداری مس بر روی لیگاند، میزان جذب به آرامی کاهش می‌یابد. در سرعت جریان‌های کمتر از $3/0$ میلی‌لیتر بر دقیقه، مس بازداری مناسبی روی ستون دارد اما به دلیل اینکه در سرعت جریان‌های خیلی پایین فرکانس نمونه برداری

کاهش می‌یابد، سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه به عنوان سرعت جریان بهینه‌ی نمونه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۸) - نتایج حاصل از بررسی سرعت جریان نمونه

سرعت جریان آنالیت (میلی لیتر بر دقیقه)	میزان جذب	درصد بازیابی
۱/۵	۰/۰۴۷	%۹۰
۲/۰	۰/۰۴۷	%۹۰
۲/۲	۰/۰۴۶	%۸۸
۲/۵	۰/۰۴۶	%۸۸
۳/۰	۰/۰۴۶	%۸۸
۳/۲	۰/۰۴۴	%۸۴
۳/۳	۰/۰۴۰	%۷۷
۴/۰	۰/۰۳۶	%۶۹
۵/۰	۰/۰۳۶	%۶۹



شکل (۳-۱۱) - اثر سرعت جریان نمونه در حجم پیش تغلیظ ثابت بر میزان جذب. شرایط: حجم محلول

پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت مس ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۳/۵ میلی لیتر بافر استاتی pH=۵/۰ در بالن

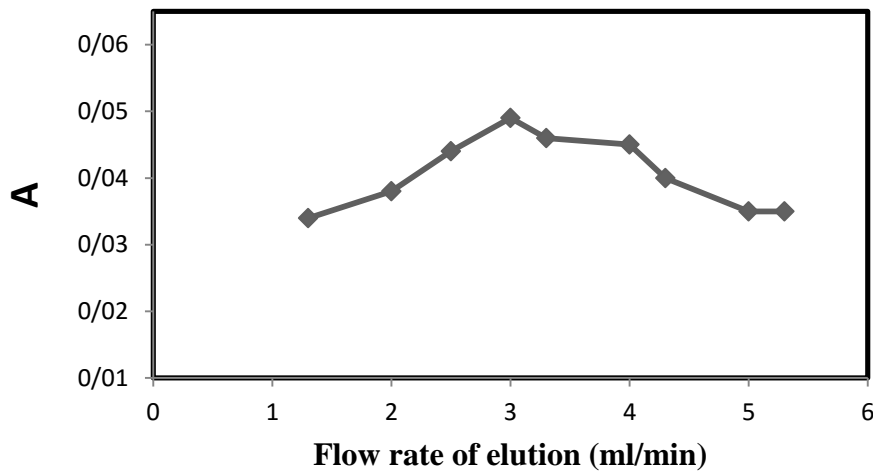
حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۰ سانتی متر، و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

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

در سیستم پیش تغلیظ به کار گرفته شده، سرعت جریان شوینده باید به اندازه کافی بالا باشد تا زمان آنالیز طولانی نشود و آنالیت شویش شده در ستون پخش نگردد. از طرفی سرعت باید به اندازه کافی پایین باشد تا از شویش کامل آنالیت بازداری شده در سطح جاذب اطمینان حاصل شود. در بررسی این پارامتر، سرعت جریان نمونه در مقدار بهینه ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه تنظیم شد و سرعت جریان شوینده در محدوده ۱/۳ تا ۵/۵ میلی لیتر بر دقیقه تغییر داده شد. در غلظت ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر آنالیت و در بافر استاتی $\text{pH} = ۵/۰$ بررسی صورت گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. باتوجه به نتایج بدست آمده می توان گفت که در سرعت جریان های کمتر از ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، به دلیل عدم تطابق سرعت جریان شوینده با سرعت مکش مه پاش دستگاه جذب اتمی، میزان ورود نمونه به داخل مه پاش کم بوده و در نتیجه سیگنال تجزیه ای کم است. کاهش سیگنال در سرعت جریان های بالاتر از ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، به دلیل کافی نبودن زمان برای شویش کامل مس جذب شده در سطح جاذب است. بنابراین سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه از شوینده که هم در آن شویش کامل است و هم به سرعت مکش مه پاش دستگاه نزدیک است، به عنوان سرعت جریان بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۹) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت جریان شوینده

درصد بازایی	جذب (۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر)	سرعت جریان شوینده (میلی لیتر بر دقیقه)
٪۶۵	۰/۰۳۴	۱/۳
٪۷۲	۰/۰۳۸	۲/۰
٪۸۴	۰/۰۴۴	۲/۵
٪۹۴	۰/۰۴۹	۳/۰
٪۹۰	۰/۰۴۷	۳/۳
٪۸۸	۰/۰۴۶	۴/۰
٪۷۷	۰/۰۴۰	۴/۳
٪۶۷	۰/۰۳۵	۵/۰
٪۶۷	۰/۰۳۵	۵/۳



شکل (۳-۱۲) - اثر سرعت جریان شوینده در حجم پیش تغلیظ ثابت بر میزان جذب. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت مس ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۳/۵ میلی لیتر بافر استاتی pH=۵/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، زمان پیش تغلیظ ۲۰۰ ثانیه و طول ستون ۷/۰ سانتی متر.

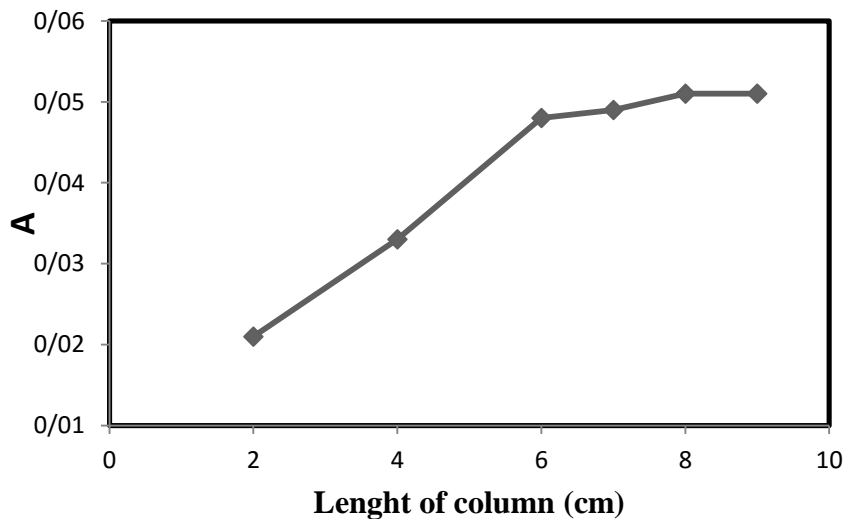
۳-۶-۸- بررسی و بهینه سازی طول ستون (مقدار ماده پرکننده ستون)

یکی دیگر از عواملی که بر سیگنال تجزیه‌ای موثر است، طول ستون یا مقدار ماده پرکننده ستون است. برای بهینه سازی طول ستون در حجم پیش تغلیظ ثابت، ستون‌هایی در محدوده طولی ۲/۰ تا ۹/۰ سانتی‌متری که شامل مقادیر مختلف ماده پرکننده بودند تهیه شدند و با شرایط بهینه شده قبلی، اثر مقدار ماده پرکننده (طول ستون) بر سیگنال تجزیه‌ای در غلظت ۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس بررسی شد. در این بهینه سازی به صورت زیر عمل شد: حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس، بافری شده در محیط استاتی با pH= ۵/۰ با سرعت جریان ۳/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از هریک از ستون‌های تهیه شده عبور داده شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۲۰۰ ثانیه)، ستون با آب دوبار تقطیر به مدت ۱ دقیقه و با سرعت جریان ۳/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه شسته شد. سپس با چرخش شیر انتخاب محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار با سرعت جریان ۳/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به مدت زمان ۳۰ ثانیه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شعله‌ای گردید. جذب محلول شسته شده اندازه‌گیری و ثبت شد. جذب محلول شاهد هم همانند محلول نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) اضافه نشد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۳) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب (طول ستون) تا طول ستون ۶/۰ سانتی‌متر سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در ستون‌های با طول بیشتر از ۶/۰ سانتی‌متر سیگنال تجزیه‌ای تقریباً ثابت است. افزایش سیگنال را می‌توان به دلیل افزایش عوامل کی‌لیت‌دهنده و ثابت شدن آن را به دلیل افزایش میزان پخش نمونه در طول‌های بیشتر ستون نسبت داد. با توجه به اینکه هرچه مقدار جاذب بیشتر باشد، ظرفیت بازداری آنالیت بیشتر شده و حد بالای منحنی کالیبراسیون نیز

بیشتر می‌شود و نیز برای جلوگیری از مسدود شدن سریع ستون، ستون ۸/۰ سانتی‌متری با ۲۱۸/۰ میلی‌گرم از جاذب به عنوان طول ستون بهینه انتخاب شد.

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

وزن جاذب (میلی‌گرم)	طول ستون (سانتی‌متر)	جذب (۰/۰۱۰) (میلی‌گرم بر لیتر)	درصد بازیابی
۵۴/۰	۲/۰	۰/۰۲۱	%۴۰
۱۱۰/۰	۴/۰	۰/۰۳۳	%۶۳
۱۶۴/۰	۶/۰	۰/۰۴۸	%۹۲
۱۹۰/۰	۷/۰	۰/۰۴۹	%۹۴
۲۱۸/۰	۸/۰	۰/۰۵۱	%۹۸
۲۴۵/۰	۹/۰	۰/۰۵۱	%۹۸



شکل (۳-۱۳) - اثر طول ستون بر میزان جذب. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، غلظت

مس ۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۳/۵ میلی‌لیتر بافر استاتی ۵/۰ pH در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری، سرعت

جریان آنالیت ۳/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، سرعت جریان هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده ۳/۰ میلی‌لیتر بر

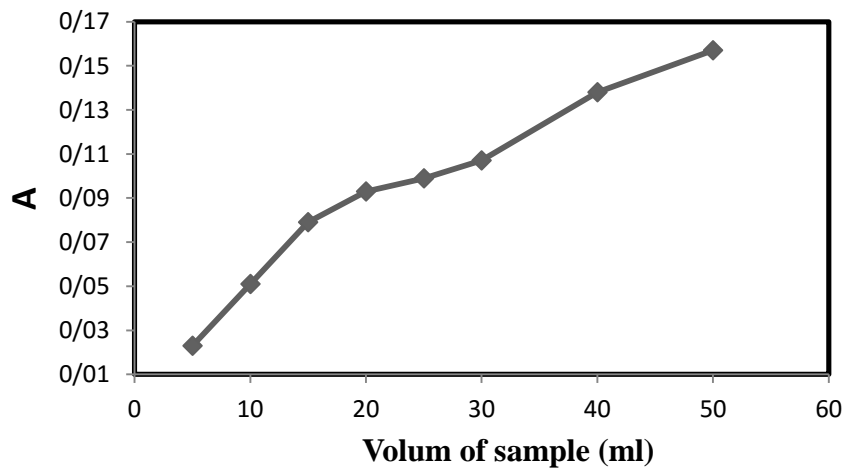
دقیقه، زمان پیش تغلیظ ۲۰۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

۳-۶-۹- بررسی و بهینه سازی حجم پیش تغلیظ

اثر حجم نمونه پیش تغلیظ شده در سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه نمونه بر روی حساسیت واکنش در دامنه حجمی ۵/۰ تا ۵۰/۰ میلی لیتر بررسی شد. در این بررسی حجم های مختلفی از محلول ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر از مس در محیطی با بافر استاتی pH=۵/۰ (۳/۵ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) با سرعت ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه از ستون ۸/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از گذشت زمان لازم برای عبور حجم در نظر گرفته شده و شستشوی ستون با آب دوبار تقطیر به مدت ۱ دقیقه و با سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، با تغییر موقعیت شیر انتخاب، محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به مدت ۳۰ ثانیه از ستون عبور داده شد. خروجی ستون در این حالت وارد مه پاش دستگاه جذب اتمی شعله ای شد و جذب اندازه گیری و ثبت شد. جذب محلول شاهد همانند نمونه اندازه گیری شد با این تفاوت که به آن مس(II) اضافه نشد. اختلاف جذب نمونه و شاهد محاسبه شد. نتایج و نمودار حاصل از این بررسی به ترتیب در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۴) گزارش شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش حجم پیش تغلیظ، میزان انتقال جرم آنالیت از فاز مایع به فاز جامد افزایش یافته و مطابق با آن سیگنال تجزیه ای نیز افزایش می یابد. بنابراین در صورت نیاز می توان حجم های بیشتر از ۱۰/۰ میلی لیتر نمونه را پیش تغلیظ نمود. در بررسی های بعدی برای کاهش زمان پیش تغلیظ و افزایش دفعات نمونه گذاری، حجم ۱۰/۰ میلی لیتر (زمان پیش تغلیظ ۲۰۰ ثانیه) برای پیش تغلیظ استفاده شد. در مواردی که نیاز به حد تشخیص خیلی پایین باشد می توان از حجم های پیش تغلیظ بالاتر استفاده کرد.

جدول (۳-۱۱) - نتایج حاصل از حجم نمونه پیش تغلیظ

جذب (۰/۰۱۰)	حجم پیش تغلیظ (میلی لیتر)
۰/۰۲۳	۵/۰
۰/۰۵۱	۱۰/۰
۰/۰۷۹	۱۵/۰
۰/۰۹۳	۲۰/۰
۰/۰۹۹	۲۵/۰
۰/۱۰۷	۳۰/۰
۰/۱۳۸	۴۰/۰
۰/۱۵۷	۵۰/۰



شکل (۳-۱۴) - تغییرات جذب با تغییر در حجم نمونه پیش تغلیظ شده. شرایط: غلظت مس ۰/۰۱۰

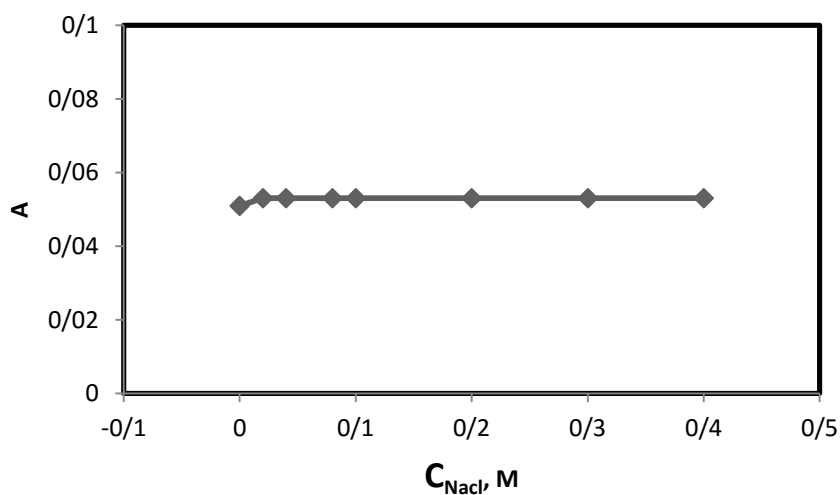
میلی گرم بر لیتر، ۳/۵ میلی لیتر بافر استاتی $pH=5/0$ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۸/۰ سانتی متر و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

۳-۶-۱۰- بررسی قدرت یونی (اثر نمک)

اثر قدرت یونی بر سیگنال تجزیه‌ای در ناحیه‌ی غلظتی ۰/۰ تا ۰/۴۰ مولار سدیم کلرید مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی برای تهیه محیط‌هایی با قدرت یونی مختلف از محلول نمک سدیم کلرید ۲/۰ مولار استفاده شد. محلول‌های مس با غلظت ۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر بافری شده به وسیله بافر استاتی در $\text{pH}=5/0$ که قدرت یونی آنها بوسیله سدیم کلرید در محدوده غلظتی ۰/۴۰ - ۰/۰۰ مولار تنظیم شده بود تهیه شد. سپس ۱۰/۰ میلی‌لیتر از هریک از محلول‌ها در سرعت جریان ۳/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه آنالیت، با عبور از ستون ۸/۰ سانتی‌متری پیش‌تغلیظ شد. پس از شستشوی ستون با آب دوبار تقطیر، با تغییر موقعیت شیر انتخاب، محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به مدت ۳۰ ثانیه با سرعت جریان ۳/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون شامل شوینده و مس بازداری شده، وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شعله‌ای شد و سیگنال جذب حاصل از آنها اندازه‌گیری و ثبت گردید. جذب محلول شاهد همانند نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) و سدیم کلرید افزوده نشد. سیگنال‌های تجزیه‌ای در جدول (۳-۱۲) و شکل (۳-۱۵) گزارش شده است. این بررسی نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سدیم کلرید در دامنه غلظتی ۰/۴۰ - ۰/۰ مولار، قدرت یونی تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر سیگنال جذبی ندارد.

جدول (۳-۱۲) - بررسی اثر قدرت یونی

غلظت سدیم کلرید (مولار)	جذب (۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر)
۰/۰۰	۰/۰۵۱
۰/۰۲۰	۰/۰۵۳
۰/۰۴۰	۰/۰۵۳
۰/۰۸۰	۰/۰۵۳
۰/۱۰	۰/۰۵۳
۰/۲۰	۰/۰۵۳
۰/۳۰	۰/۰۵۳
۰/۴۰	۰/۰۵۳



شکل (۳-۱۵) - اثر قدرت یونی بر حساسیت. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت مس ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۳/۵ میلی لیتر بافر استاتی $\text{pH}=5/0$ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۸/۰ سانتی متر، و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

۳-۷- شرایط بهینه

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

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

۱- ۳/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $pH=5/0$ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری

۲- هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده

۳- سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه برای نمونه و شوینده

۴- حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر

۵- طول ستون ۸/۰ سانتی متری (حاوی ۲۱۸/۰ میلی گرم جاذب)

۳-۸- منحنی کالیبراسیون

بدست آوردن منحنی کالیبراسیون مهمترین مرحله در توسعه یک روش تجزیه‌ای

می‌باشد. با استفاده از منحنی کالیبراسیون، می‌توان رابطه‌ی مناسب بین غلظت نمونه مورد

آنالیز و سیگنال ثبت شده در آشکارساز را به دست آورد. ارزش و کارایی یک روش آنالیز با

توجه به گستره‌ی دامنه خطی آن و حساسیت و تکرارپذیری نتایج در آن قابل ارزیابی

می‌باشد. این پارامترها با توجه به منحنی کالیبراسیون برای یک روش قابل استخراج

می‌باشد. برای بدست آوردن منحنی کالیبراسیون این روش، غلظت‌های مختلفی از محلول

مس در محدوده‌ی غلظتی ۰/۰۰۱۰ تا ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شدند. سپس به صورت

متوالی از غلظت‌های کم تا زیاد با استفاده از سیستم طراحی شده در شکل (۳-۶) و در

شرایط بهینه غلظتی و دستگاهی، سیگنال تجزیه‌ای (اختلاف جذب نمونه و شاهد) برای

۱۰/۰ میلی لیتر از هر محلول ثبت گردید. برای هر غلظت نیز سه اندازه‌گیری تکراری انجام

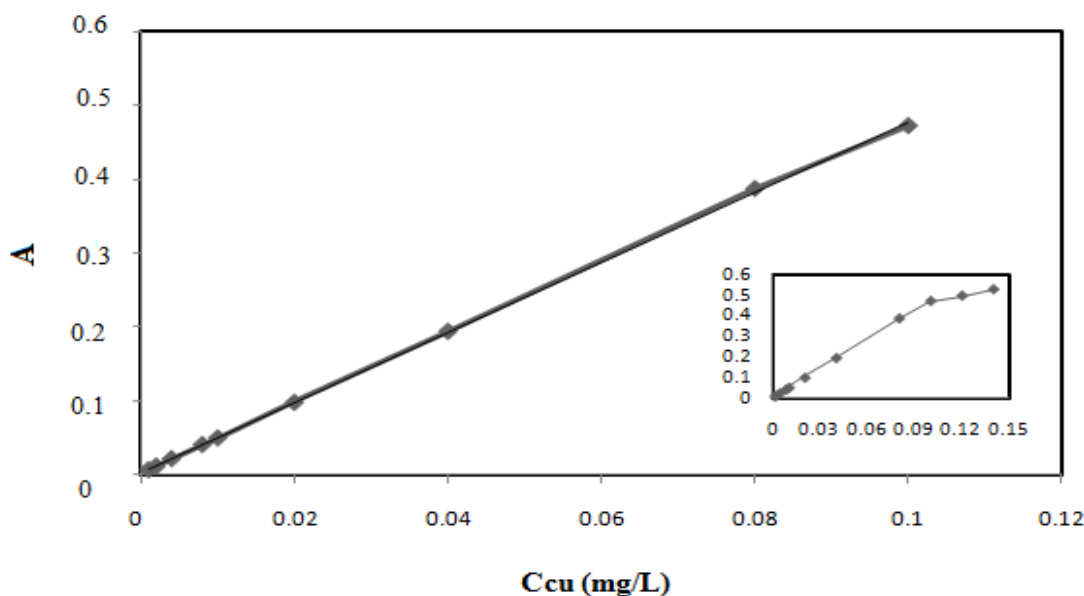
شد. جدول (۳-۱۳) شدت سیگنال‌های ثبت شده توسط دستگاه جذب اتمی شعله‌ای برای غلظت‌های متفاوت را نشان می‌دهد. در شکل (۳-۱۶) نمودار منحنی کالیبراسیون رسم شده است که نشان می‌دهد در دامنه گستره غلظتی ۰/۰۰۱۰ تا ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس، بین غلظت آنالیت و سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. با پردازش داده‌ها به روش حداقل مربعات، معادله رگرسیون برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر در محدوده غلظتی ۰/۱۰ - ۰/۰۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس به صورت زیر به دست آمد:

$$A = 4/734 C_{Cu(II)} + 0/004 \quad r = 0/9998 \quad (n=9)$$

که در آن A جذب آنالیت (اختلاف جذب نمونه و شاهد) و $C_{Cu(II)}$ غلظت مس بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است.

جدول (۳-۱۳) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر

جذب	غلظت مس (میلی‌گرم بر لیتر)
۰/۰۰۸	۰/۰۰۱۰
۰/۰۱۳	۰/۰۰۲۰
۰/۰۲۳	۰/۰۰۴۰
۰/۰۴۲	۰/۰۰۸۰
۰/۰۵۱	۰/۰۱۰
۰/۰۹۹	۰/۰۲۰
۰/۱۹۵	۰/۰۴۰
۰/۳۸۸	۰/۰۸۰
۰/۴۷۳	۰/۱۰۰
۰/۴۹۹	۰/۱۲۰
۰/۵۳۰	۰/۱۴۰



شکل (۳-۱۶) - منحنی کالیبراسیون. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، ۳/۵ میلی لیتر بافر استاتی pH=۵/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۸/۰ سانتی متر، و زمان شویش ۳۰ ثانیه

۳-۹- دقت و صحت روش

برای محاسبه درصد انحراف معیار نسبی (RSD) روش، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت در دامنه خطی بدست آمده برای منحنی کالیبراسیون، تهیه شدند. برای ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول‌های تهیه شده، ۶ بار اندازه‌گیری تکراری در شرایط بهینه انجام شد و سیگنال‌های آنالیت حاصل ثبت گردید. با استفاده از سیگنال‌های به دست آمده و با توجه به منحنی کالیبراسیون، غلظت معادل هر سیگنال به دست آمد و سپس مقدار انحراف استاندارد نسبی برای هر غلظت طبق روابط (۳-۱) و (۳-۲) محاسبه گردید.

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

$$RSD = \frac{S}{\bar{C}} \times 100$$

رابطه (۲-۳)

که در این روابط، S انحراف استاندارد غلظت، C_i غلظت اندازه‌گیری شده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، \bar{C} میانگین غلظت بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، n تعداد اندازه‌گیری‌ها و RSD انحراف استاندارد نسبی غلظت می‌باشد.

مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری‌های تکراری برای غلظت‌های مختلف مس با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر به دست آمده در جدول (۳-۱۴) نشان دهنده دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۱۴) بیانگر صحت روش است.

جدول (۳-۱۴) - بررسی دقت و صحت

درصد بازیابی	RSD%	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار مس موجود (میلی‌گرم بر لیتر)
۱۰۰/۰	۵/۰	$۰/۰۰۲ \pm ۰/۰۰۰۱^*$	۰/۰۰۲۰
۱۰۰/۰	۲/۰	$۰/۰۲۰ \pm ۰/۰۰۰۴$	۰/۰۲۰
۱۰۴/۰	۱/۲	$۰/۰۵۲ \pm ۰/۰۰۰۶$	۰/۰۵۰
۹۹/۰	۱/۰	$۰/۰۹۹ \pm ۰/۰۰۱$	۰/۱۰۰

* انحراف استاندارد ۶ بار اندازه‌گیری تکراری

۳-۱۰ - حد تشخیص روش

حد تشخیص تئوری با استفاده از رابطه کیزر^{۱۳۵} (۳-۳) محاسبه می‌شود:

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

در این رابطه K ضریب اطمینان، S_b انحراف استاندارد سیگنال‌های تکراری اندازه‌گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر نشان داد که مقدار منطقی برای K برابر ۳ است [۶۳]. برای بدست آوردن حد تشخیص روش، آب دوبار تقطیر در محیط بافر استاتی $\text{pH} = 5/0$ به عنوان شاهد استفاده شد و سیگنال جذبی آن ۱۰ بار به صورت تکراری با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر و شویش تحت شرایط بهینه اندازه‌گیری شد. انحراف استاندارد حاصل از این ۱۰ اندازه‌گیری تکراری محاسبه گردید. با توجه به انحراف استاندارد $5/15 \times 10^{-4}$ بدست آمده برای شاهد و شیب $4/73$ در منحنی کالیبراسیون، مقدار حد تشخیص روش برای این حجم پیش تغلیظ، $0/33$ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.

۳-۱۱- بررسی اثر مزاحمت یون‌ها

علیرغم گزینش پذیری ذاتی در اندازه‌گیری کاتیون‌ها توسط FAAS، با انتخاب نمونه با غلظت $0/010$ میلی‌گرم بر لیتر، مزاحمت احتمالی کاتیون‌ها و آنیون‌ها توسط روش پیش تغلیظ پیوسته و اندازه‌گیری با FAAS بررسی شد که روش کار به این صورت زیر بود:

ابتدا میزان جذب اتمی نمونه در غیاب گونه‌ی مزاحم در شرایط بهینه برای ۵ بار تکراری اندازه‌گیری شد و انحراف استاندارد جذب‌های حاصل محاسبه گردید. محدوده‌ی قابل قبول سیگنال با توجه به رابطه‌ی $\bar{A} \pm 3S$ بدست آمد که در این محدوده \bar{A} میانگین سیگنال‌های به دست آمده برای غلظت $0/010$ میلی‌گرم بر لیتر مس و S انحراف استاندارد آنها می‌باشد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت هر یون، یون موردنظر به میزان ۱۰۰۰۰ برابر

وزنی- وزنی نسبت به مس (II) به محلول اضافه شد. جذب اتمی محلول حاصل پس از پیش‌تغلیظ به صورت بر- خط اندازه‌گیری شد. اگر مقدار جذب در محدوده $\bar{A} \pm 3S$ قرار داشت، به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود مزاحم نیست در غیر این صورت نسبت گونه‌ی مزاحم به یون مس مرتبا کم می‌شد تا دیگر مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۵) آمده است. با توجه به نتایج بدست آمده معلوم گردید که تعداد زیادی از کاتیون‌ها و آنیون‌های بررسی شده در این روش مزاحمتی نداشته‌اند (۱۰۰۰۰ تا ۲۰۰ برابر غلظتی نسبت به مس ۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر). بیشترین اثر مزاحمت برای یون‌های Fe^{3+} و Ni^{2+} می‌باشد. به علت اینکه تا حد ۲۰۰ برابر مزاحمت ندارند، لذا رفع مزاحمت آنها بررسی نگردید. بنابراین روش پیشنهادی یک روش بسیار گزینش‌پذیر می‌باشد.

جدول (۳-۱۵) - بررسی اثر مزاحمت گونه‌های مزاحم و حد مجاز آنها نسبت به مس (۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)

گونه مزاحم	حد مجاز گونه مزاحم
$Ca^{2+}, K^+, Fe^{2+}, Ba^{2+}, Co^{2+}, Cr^{6+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}$ $Mg^{2+}, NH_4, CO_3^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, SO_4^{2-}$	۱۰۰۰۰ برابر
$PO_4^{3-}, IO_4^-, Mn^{2+},$	۵۰۰۰ برابر
$Al^{3+}, Ag^+, Cr^{3+}, Cd^{2+}, CN^-$	۲۰۰۰ برابر
سیترات، Hg^{2+}	۵۰۰ برابر
Fe^{3+}, Ni^{2+}	۲۰۰ برابر

۳-۱۲- فاکتور پیش تغلیظ^{۱۳۶}

فاکتور پیش تغلیظ برای یک گونه به صورت نسبت غلظت دو آنالیت که اولی بدون

پیش تغلیظ و دومی با پیش تغلیظ عدد جذب یکسانی داشته باشند تعریف می شود [۶۴].

برای اندازه گیری فاکتور پیش تغلیظ (PF) مس به روش پیشنهادی و بصورت زیر عمل

شد:

محلول‌هایی با غلظت معین و متفاوت از مس (II) در دامنه غلظتی ۰/۵۰ تا ۵/۰ میلی‌گرم بر لیتر و در محیط اسیدی (هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار) تهیه شد. ابتدا میزان جذب هریک از محلول‌ها بدون انجام عمل پیش تغلیظ و توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه‌گیری و سیگنال‌های مورد نظر ثبت شد. سپس حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتری از محلول ۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس (II) تحت شرایط بهینه پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ و شستشوی ستون با آب دوبار تقطیر، با چرخش شیر انتخاب، محلول شوینده هیدروکلریک اسید از داخل ستون عبور داده شد. سپس جذب محلول حاصل از شویش توسط سیستم تزریق در جریان پیوسته - اسپکترومتری جذب اتمی به صورت پیوسته اندازه‌گیری شد. در این مرحله نیز سیگنال توسط ثبات، ثبت گردید. با مقایسه ارتفاع پیک‌های بدست آمده در دو مرحله مشخص شد که ارتفاع پیک محلول ۰/۶۰ میلی‌گرم بر لیتر مس بدون انجام پیش تغلیظ با ارتفاع پیک محلول ۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس پیش تغلیظ شده تحت شرایط بهینه با یکدیگر برابرند. با این توضیحات، فاکتور پیش تغلیظ توسط رابطه‌ی (۳-۴)، برابر با ۶۰ بدست آمد. در این رابطه C₁ غلظت مس بدون انجام فرآیند پیش تغلیظ و C₂ غلظت مس تحت فرآیند پیش تغلیظ می‌باشد.

1. Preconcentration Factor

$$PF = \frac{c_1}{c_2} \quad \text{رابطه (۳-۴)}$$

فاکتور پیش تغلیظ را همچنین می توان از نسبت شیب های منحنی های کالیبراسیون بدست آمده با پیش تغلیظ و بدون پیش تغلیظ محاسبه کرد [۶۶].

$$PF = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{رابطه (۳-۵)}$$

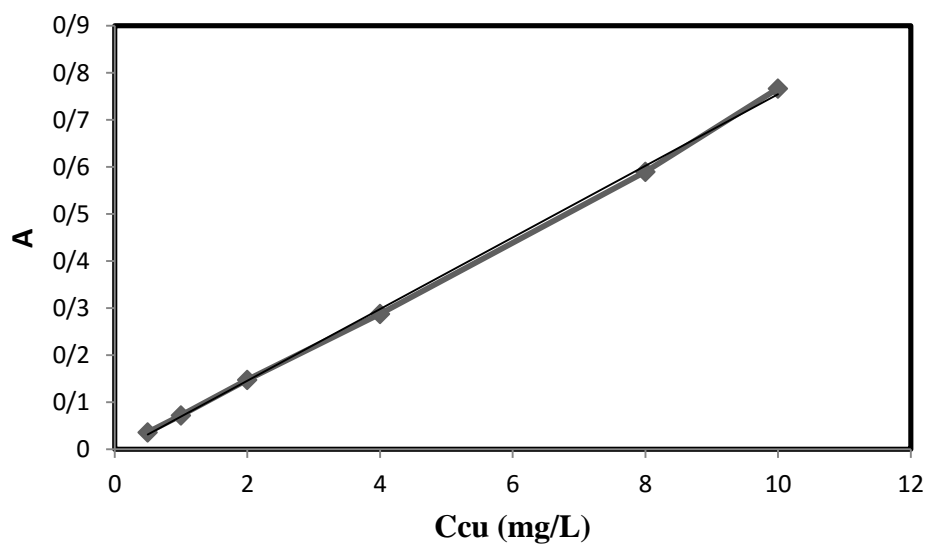
که در این رابطه m_1 و m_2 و به ترتیب شیب معادله منحنی کالیبراسیون با پیش تغلیظ و بدون پیش تغلیظ می باشد.

برای به دست آوردن منحنی کالیبراسیون بدون پیش تغلیظ محلول های مس (II) در دامنه غلظتی ۰/۵۰ تا ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر در ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید تهیه شد و جذب آنها توسط مکش مستقیم با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله ای اندازه گیری و ثبت شد. جذب محلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید به عنوان شاهد هم اندازه گیری شد. اختلاف جذب نمونه و شاهد به عنوان سیگنال جذب مستقیم بر حسب غلظت مس (II) رسم شد.

معادله ی خط بدست آمده بدون پیش تغلیظ و با اندازه گیری مستقیم با دستگاه جذب اتمی به صورت $A = ۰/۰۷۵ C_{Cu(II)} - ۰/۰۰۷$ بدست آمد. از نسبت شیب معادله خط منحنی کالیبراسیون بدست آمده برای روش پیشنهادی ($m_1 = ۴/۷۳$) به شیب معادله خط بدون پیش تغلیظ ($m_2 = ۰/۰۷۵$)، فاکتور پیش تغلیظ روش طبق رابطه (۳-۵)، ۶۳ بدست می آید.

جدول (۳-۱۶) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون بدون پیش تغلیظ

جذب	غلظت مس (میلی گرم بر لیتر)
۰/۰۳۶	۰/۵۰
۰/۰۷۲	۱/۰
۰/۱۴۸	۲/۰
۰/۲۸۸	۴/۰
۰/۵۹۰	۸/۰
۰/۷۷۰	۱۰/۰



شکل (۳-۱۷) - منحنی کالیبراسیون بدون پیش تغلیظ.

۳-۱۳- درصد بازیابی^{۱۳۷} روش

درصد بازیابی این روش به صورت نسبت مقدار آنالیت شسته شده از ستون پس از پیش تغلیظ به مقدار آنالیت موجود در محلول اولیه (قبل از پیش تغلیظ) تعریف می‌شود.

درصد بازیابی تئوری که برای یک روش طراحی شده انتظار می‌رود توسط رابطه (۳-۶) بیان می‌شود [۶۲]:

$$\%R = \frac{V_{eluent}}{V_{sample}} \times PF \times 100 \quad \text{رابطه (۳-۶)}$$

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

با توجه به اینکه زمان مورد نیاز برای شویش کامل آنالیت بازداری شده در ستون و اندازه‌گیری جذب مربوط به آن با سرعت جریان ۳/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه شوینده، ۳ ثانیه می‌باشد، حجم شوینده مصرفی محاسبه شده ۰/۱۵ میلی‌لیتر است و در حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۶۰، درصد بازیابی با توجه به رابطه (۳-۶)، ۹۰٪ بدست آمد.

همچنین برای بدست آوردن درصد بازیابی تجربی در این روش به صورت زیر عمل شد:

محلول‌هایی با غلظت‌های معین و متفاوت از مس در محیطی که نسبت به هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار است، تهیه شد. ابتدا میزان جذب هر یک از محلول‌ها بدون انجام عمل پیش تغلیظ و توسط مکش مستقیم با

سیستم FAAS اندازه‌گیری شد و سیگنال‌های مورد نظر توسط ثبات ثبت شد و با توجه به این سیگنال‌ها منحنی کالیبراسیون حاصل رسم شد. سپس ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مس تحت شرایط بهینه پیش‌تغلیظ شد و در مرحله شویش، مس بازاری شده در ستون توسط هیدروکلریک اسید و با تنظیم زمان شویش (با توجه به سرعت ۳/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه شوینده) در ۱/۰ میلی‌لیتر از شوینده جمع آوری شد. سیگنال محلول جمع آوری شده از ستون در این حالت توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه‌گیری شد. با توجه به سیگنال بدست آمده برای محلول جمع آوری شده و قرار دادن آن در منحنی کالیبراسیون در حالت اندازه‌گیری مستقیم مس و بدون پیش‌تغلیظ، میزان مس موجود در محلول حاصل از پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مس در ۱/۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید، ۰/۴۶ میکروگرم بدست آمد. نسبت بین مقدار بدست آمده با مقدار واقعی مس در محلول اولیه، درصد بازیابی ۹۲٪ را برای روش نشان می‌دهد که تطابق خوبی با درصد بازیابی تئوری دارد.

۳-۱۴- بررسی ظرفیت ستون

ظرفیت ستون پر شده با پلی‌وینیل کلرید اصلاح شده با لیگاند ۳-۲ (تیازولیل آزو)- ۲،۶-دی‌آمینوپیریدین به صورت غیر پیوسته^{۱۳۸} محاسبه گردید. به این منظور ۱۰۰ میلی‌گرم از این رزین که ابتدا به مدت ۵ دقیقه با هیدروکلریک اسید شسته شده و با آب دوبار تقطیر خنثی شد، با ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر از مس (II) و در محیط بافر استاتی pH=۵/۰ در یک بشر هم زده شد. پس از گذشت یک ساعت، میزان مس موجود در محلول توسط مکش مستقیم با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. از اختلاف

1. Batch

مس موجود در محلول اولیه و مس موجود در محلول پس از جذب روی رزین، ظرفیت ستون محاسبه گردید. با توجه به نتایج، ظرفیت ستون ۵۷۰ میکروگرم مس به ازای هر گرم رزین بدست آمد.

۳-۱۵- سرعت نمونه‌گیری^{۱۳۹}، ضریب مصرف^{۱۴۰} و کارایی غلظت^{۱۴۱} روش [۶۶]

سرعت نمونه‌گیری، تعداد اندازه‌گیری‌های قابل انجام توسط روش را در یک ساعت نشان می‌دهد. بیشتر بودن تعداد اندازه‌گیری‌ها نشان دهنده کارایی بیشتر روش است. در این روش با توجه به زمان پیش‌تغلیظ ۲۰۰ ثانیه، ۱ دقیقه زمان شستشوی ستون با آب دوبار تقطیر، ۳۰ ثانیه زمان شویش با اسید و ۱ دقیقه زمان شستشو با آب دوبار تقطیر جهت خنثی شدن بستر، در حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر از محلول نمونه، سرعت نمونه‌گیری روش، ۱۰ نمونه بر ساعت است.

ضریب مصرف (CI) در یک روش پیش‌تغلیظ به صورت حجمی از محلول نمونه بر حسب میلی‌لیتر تعریف می‌شود که فاکتور پیش‌تغلیظ را یک واحد افزایش می‌دهد. کمتر بودن این ضریب در یک روش پیش‌تغلیظ، کارایی بیشتر روش را نشان می‌دهد. با توجه به این که در حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، فاکتور پیش‌تغلیظ روش ۶۰ بدست آمده است، ضریب مصرف این روش ۰/۱۶ میلی‌لیتر محاسبه شد.

کارایی غلظت (CE) به صورت حاصل ضرب فاکتور پیش‌تغلیظ در سرعت نمونه‌گیری روش در دقیقه تعریف می‌شود. با توجه به فاکتور پیش‌تغلیظ ۶۰ و سرعت نمونه‌گیری ۱۰ نمونه در ساعت (۰/۱۶ نمونه در دقیقه)، غلظت موثر این روش ۱۰ بر دقیقه بدست می‌آید. غلظت

1. Sampling rate
2. Consumption Index
3. Concentration efficiency

موثر بیشتر برای مقایسه روش‌های مختلف پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری پیوسته که فاکتور پیش‌تغلیظ و فرکانس نمونه‌گیری متفاوت دارند، به کار برده می‌شود.

۳-۱۶- اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی

۳-۱۶-۱- اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آب

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی در اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آب از چند نمونه‌ی سنتزی استفاده شد. برای تهیه‌ی نمونه‌های سنتزی از آب شهر شاهرود استفاده شد. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از یون مس به حجم ثابتی از آب شهر اضافه گردید تا نمونه‌های سنتزی بدست آید. نمونه‌های سنتزی حاصل به روش پیشنهادی پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۴ بار تکرار شد. در اندازه‌گیری مس، از افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها در جدول‌های (۳-۱۶) آمده است. مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ و برای ۴ اندازه‌گیری ۳/۱۸ گزارش شده است.

جدول (۳-۱۷) - اندازه‌گیری مس در نمونه آب شهر شاهرود

مقدار t محاسبه شده	درصد بازایی	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار مس اضافه شده (میلی‌گرم بر لیتر)
-	-	< DL	-
۲/۸۶	۹۰/۰	$۰/۰۰۹ \pm ۰/۰۰۰۷^*$	۰/۰۱۰
۱/۶۷	۹۵/۰	$۰/۰۱۹ \pm ۰/۰۰۱۲$	۰/۰۲۰
۱/۵۴	۹۴/۰	$۰/۰۴۷ \pm ۰/۰۰۳۹$	۰/۰۵۰

* انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری

۳-۱۷- اندازه‌گیری مس در نمونه میوه و سبزیجات

در این پروژه میزان مس موجود در ۴ نمونه از میوه‌ها و سبزیجات، شامل کیوی، هویج، کلم سفید و کاهو به روش پیشنهادی اندازه‌گیری شد. روش کار به صورت زیر بود:

ابتدا نمونه‌های کیوی، هویج، کلم سفید و کاهو شسته شدند و به قطعات نازک تبدیل شدند. سپس به مدت ۱ هفته در مجاورت هوا خشک شدند. در مرحله بعد، نمونه‌ها در آون در دمای 45°C به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شدند تا تمامی آب موجود در بافت آنها تبخیر شده و به وزن ثابتی برسند. سپس نمونه‌های خشک شده به وسیله آسیاب پودر شدند. $1/500$ گرم از هر نمونه به طور جداگانه توزین و به آن $5/0$ میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۱ ساعت در دمای 100°C بر روی یک دستگاه گرمکن مجهز به همزن مغناطیسی حرارت داده شد. سپس مجدداً $5/0$ میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ و $2/0$ میلی‌لیتر هیدروژن پروکسید به آن اضافه گردید و به مدت ۱ ساعت به آهستگی همراه با هم زدن حرارت داده شد تا حجم آن نصف گردد. بعد از سرد شدن محلول با کاغذ صافی واتمن صاف گردید. محلول زیر صافی به یک بالن 250 میلی‌لیتری منتقل و با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد [۶۷]. $40/0$ میلی‌لیتر از محلول آماده شده به بالن 50 میلی‌لیتر منتقل شد و پس از افزودن $3/5$ میلی‌لیتر بافر استاتی $\text{pH}=5/0$ ، به حجم رسانده شد و تحت شرایط بهینه، بر روی حجم‌های $10/0$ میلی‌لیتری پیش‌تغلیظ انجام شد و سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری گردید. برای آزمایش بازیابی، مقادیر مشخصی از یون مس به حجم $40/0$ میلی‌لیتر از نمونه‌های آماده شده اضافه گردید و پس از افزودن $3/5$ میلی‌لیتر بافر استاتی $\text{pH}=5/0$ و به حجم رساندن در بالن 50 میلی‌لیتری، تحت شرایط بهینه، حجم‌های $10/0$ میلی‌لیتری نمونه‌های حاصل به روش پیشنهادی پیش‌تغلیظ و جذب آنها

اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۴ بار تکرار شد. در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید که نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها برای کیوی، هویج، کلم سفید و کاهو به ترتیب در جدول‌های (۱۸-۳)، (۱۹-۳)، (۲۰-۳) و (۲۱-۳) آورده شده است.

جدول (۱۸-۳) - اندازه‌گیری مس در نمونه کیوی

مقدار مس اضافه شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	درصد بازیابی	مقدار t محاسبه شده	مس موجود در نمونه کیوی (میکروگرم بر گرم)
-	$0.0070 \pm 0.0002^*$	-	-	1.46 ± 0.04
0.10	0.017 ± 0.0006	100/0	0/0	
0.20	0.028 ± 0.0009	105/0	2/2	
0.50	0.057 ± 0.0006	100/0	0/0	

* انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری

جدول (۱۹-۳) - اندازه‌گیری مس در نمونه هویج

مقدار مس اضافه شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	درصد بازیابی	مقدار t محاسبه شده	مس موجود در نمونه هویج (میکروگرم بر گرم)
-	$0.005 \pm 0.0002^*$	-	-	1.04 ± 0.03
0.10	0.015 ± 0.0003	100/0	0/0	
0.20	0.025 ± 0.0004	100/0	0/0	
0.50	0.055 ± 0.0008	100/0	0/0	

* انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳-۲۰) - اندازه‌گیری مس در نمونه کلم سفید

مقدار مس اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	درصد بازیابی	مقدار t محاسبه شده	مس موجود در نمونه کلم سفید (میکروگرم بر گرم)
-	$0.005 \pm 0.0002^*$	-	-	1.04 ± 0.06
0.10	0.015 ± 0.0003	100/0	0/0	
0.20	0.025 ± 0.0004	100/0	0/0	
0.50	0.056 ± 0.0015	102/0	1/33	

* انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳-۲۱) - اندازه‌گیری مس در نمونه کاهو

مقدار مس اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	درصد بازیابی	مقدار t محاسبه شده	مس موجود در نمونه کاهو (میکروگرم بر گرم)
-	$0.002 \pm 0.0002^*$	-	-	0.417 ± 0.006
0.10	0.012 ± 0.0002	100/0	0/0	
0.20	0.022 ± 0.0004	100/0	0/0	
0.50	0.053 ± 0.0018	102/0	1/1	

* انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری

فصل چهارم

نتیجه گیری

۴-۱- ارقام شایستگی روش

بررسی‌ها نشان داد در محدوده غلظتی ۰/۱۰ - ۰/۰۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، بین غلظت مس و سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. معادله مربوطه و ضریب همبستگی در بخش (۳-۷) آمده است. مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری‌های تکراری برای غلظت‌های ۰/۰۰۲۰، ۰/۰۲۰، ۰/۰۵۰ و ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس با حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر به ترتیب ۵/۰٪، ۲/۰٪، ۱/۲٪ و ۱/۰٪ به دست آمد که نشان دهنده دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی بدست آمده در جدول (۳-۱۴) بیانگر صحت روش است.

نتایج جدول (۳-۱۵) نشان می‌دهد که بیشتر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در اندازه‌گیری مس مزاحم نیستند و روش از گزینش‌پذیری خوبی برخوردار است. میزان حد تشخیص برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، ۰/۳۳ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.

نتایج و محاسبات نشان می‌دهد که ستون حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم پلیمر عامل‌دار شده قادر به بازداری ۵۷/۰ میکروگرم مس می‌باشد، بنابراین ظرفیت بازداری ستون ۵۷۰ میکروگرم مس به ازای هر گرم پلیمر عامل‌دار شده به دست می‌آید. از طرفی ستون مورد نظر، کارایی حداقل ۱۰۰۰ اندازه‌گیری را داراست که نشان دهنده پایداری خیلی خوب پلیمر عامل‌دار شده در محیط‌های اسیدی و بازی می‌باشد. لازم به ذکر است که به جز در موقع بهینه کردن طول ستون، طی تمام اندازه‌گیری‌ها در بهینه سازی پارامترها و سایر مطالعات از یک ستون استفاده شد.

فاکتور پیش‌تغلیظ و درصد بازیابی روش تحت شرایط بهینه به ترتیب ۶۰ و ۹۰٪ به دست آمد. فرکانس نمونه برداری برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر (با زمان پیش‌تغلیظ ۲۰۰ ثانیه، زمان شستشو با آب دوبار تقطیر ۱ دقیقه، زمان شویش ۳۰ ثانیه و زمان خنثی کردن بستر ۱ دقیقه)، ۱۰ نمونه در ساعت به دست آمده است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی میوه و سبزیجات و همچنین نمونه‌های سنتزی تهیه شده از آب شهر شاهرود در جدول‌های (۳-۱۷) تا (۳-۲۱) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که روش پیشنهادی دقت و صحت خوبی در اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی دارد.

۲-۴ - مقایسه روش با سایر روش‌های انجام شده

این روش کارایی سیستم پیش‌تغلیظ بر - خط کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله با استفاده از یک ستون پرشده با پلی‌وینیل‌کلرید اصلاح شده با لیگاند ۳-(۲'-تیاژولیل‌آزو)-۲،۶-دی‌آمینوپیریدین که از طریق پیوندهای شیمیایی بر روی پلی‌وینیل‌کلرید تثبیت شده است را برای اندازه‌گیری مس در نمونه‌های مختلف آبی، میوه و سبزیجات به خوبی نشان می‌دهد. رزین سنتز شده جدید در تمامی بررسی‌های انجام شده پایداری شیمیایی خیلی خوبی نشان می‌دهد و مشکلاتی نظیر متورم شدن جاذب و افزایش حجم آن که باعث ایجاد فشار زیادی در ستون می‌شود را ندارد، به طوری که می‌توان بدون تعویض ستون یا استفاده از جاذب جدید، آزمایشات زیادی را انجام داد. کار انجام شده، یک روش موثر برای بهبود حساسیت جذب اتمی برای اندازه‌گیری مس است. سیستم به کار گرفته شده بسیار ساده، سریع، دارای شرایط استفاده آسان، کاملاً خودکار و دارای حساسیت و انتخاب‌پذیری خوبی برای اندازه‌گیری مس است. در جدول (۴-۱) مقایسه بین

روش پیشنهادی با تعدادی دیگر از روش‌های موجود که در آن‌ها از جاذب‌های اصلاح شده با لیگاندهای مختلف که از طریق پیوند شیمیایی بر روی جاذب تثبیت شده‌اند، نشان داده شده است. ویژگی‌های تجزیه‌ای مختلف نظیر فاکتور پیش‌تغلیظ، حد تشخیص، نوع شوینده و حجم محلول نمونه برای مقایسه این روش‌ها در جدول (۴-۱) آورده شده است.

لازم به ذکر است که نمی‌توان بطور مستقیم از ستونی که در آن حد تشخیص روش‌های مختلف آورده شده است برای مقایسه حد تشخیص روش پیشنهادی با سایر روش‌های گزارش شده استفاده کرد، زیرا حجم‌های پیش‌تغلیظ شده (حجم نمونه) برای روش‌های گزارش شده با روش پیشنهادی متفاوت است به جز برای روش گزارش شده در مرجع [۲۷]، که حد تشخیص روش پیشنهادی بهتر از روش گزارش شده در این مرجع می‌باشد.

هم‌چنین مقایسه فاکتور پیش‌تغلیظ روش پیشنهادی با سایر روش‌های گزارش شده امکان‌پذیر نمی‌باشد زیرا حجم نمونه‌های پیش‌تغلیظ شده به جز روش گزارش شده در مرجع [۲۷] با روش پیشنهادی متفاوت است. فاکتور پیش‌تغلیظ روش پیشنهادی نسبت به روش گزارش شده در مرجع [۲۷] بهتر است.

با توجه به اینکه فاکتور پیش‌تغلیظ در حجم‌های متفاوت گزارش شده است، به همین منظور پارامتر ضریب مصرف هر روش محاسبه و در جدول (۴-۱) آورده شد تا بهتر بتوان روش پیشنهادی را با سایر روش‌ها مقایسه نمود. لازم به ذکر است روشی برتر است که دارای ضریب مصرف کوچک‌تر باشد. داده‌ها در این ستون نشان می‌دهد که ضریب مصرف روش پیشنهادی نسبت به کلیه روش‌های گزارش شده به جز روش‌های گزارش شده در مراجع [۵]، [۲۰] و [۲۲] بهتر است.

جدول (۱-۴) - روش‌های پیش تغلیظ بر - خط مس با استفاده از جاذب‌های اصلاح شده شیمیایی

جاذب	لیگاند	شوینده	حجم نمونه (mL)	PF	CI (mL)	DL (μgL^{-1})	مرجع
Polyurethaen foam	ammonium pyrrolidine dithio carbamate	Isobutyl Methyl Ketone	۱۲	۱۷۰	۰/۰۷	۰/۲	۵
Amberlite XAD-4	4-(2-pyridylazo) resorcinol	Ethanol	۷۵	۲۲۱	۰/۳۴	۰/۰۸	۶
Silica gel	zirconium (IV) phosphate	HNO ₃	۳۰۰	۳۰	۱۰/۰	۱/۱	۷
styrene-divinylbenzene resin	(S)-2-[hydroxy-bis-(4-vinyl-phenyl methyl)-pyrrolidine-1-carboxylic acid ethyl ester	HCl	۱۳/۲	۲۱	۰/۶۳	۱/۱	۱۰
Alumina	(N,N-bis(salicylidene) ethylenediamine)	HNO ₃	۲۰	۸۲	۰/۲۴	۰/۴۳	۱۱
Polychloro trifluoroethylee	Diethyl dithio phosphate	Isobutyl Methyl Ketone	۱۷/۴	۲۵۰	۰/۳۵	۰/۰۷	۱۳
Analcime Zeolite	Pyrocatechol violet	HNO ₃	۱۰۰۰	۲۰۰	۵/۰	۰/۰۵	۱۶
Chromosorb 105	Pyrocatechol violet	HCl	۳۰	۶۰	۰/۵	۱/۶۷	۱۷
Octadecyl silica	bis-(3-methoxy salicylaldehyde)-1,6-diaminohexane	EDTA	۱۰۰۰	۱۰۰	۱۰/۰	۰/۰۳	۱۸
PVC	2-phenyl-1H-benzo[d]imidazole (PHBI)	HNO ₃	۴۵۰	۹۰	۵/۰	۰/۹۵	۱۹
Styrene imprinted polymer	2,2'-[ethane-1,2-diylbis(nitrilo(E)methylidene)]bis(6-allyl-4-methoxyphenol)	HNO ₃	۲/۰	۵۸	۰/۰۳	۱/۰۷	۲۰
Alumina	1,10-phenanthroline	Ethanol	۲۰	۱۷۵	۰/۱۱	۰/۰۴	۲۲
Dowex Optipore SD-2	5-methyl-4-(2-thiazolylazo) resorcinol	HNO ₃	۲۵۰	۵۰	۵/۰	۱/۰۳	۲۴
Sepabeads	N ¹ ,N ² -bis(4-fluorobenzylidene)ethane-1,2-diamine	HNO ₃	۱۵۰۰	۱۸۸	۸/۰	۱/۶	۲۵
Polystyrene	1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone	HNO ₃	۱۰	۴۰	۰/۲۵	۰/۵۹	۲۷
PVC	3-(2'-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine	HCl	۱۰	۶۰	۰/۱۶	۰/۳۳	کار ارائه شده

۴-۳- آینده نگری

- ۱- بررسی امکان انجام فرآیند پیش‌تغلیظ میدانی با به کارگیری روش ارائه شده پیشنهاد می‌شود. با توجه به اینکه در برخی مواقع امکان دسترسی سریع به دستگاه جذب اتمی شعله و اندازه‌گیری دقیق وجود ندارد، همچنین به دلیل جذب سطحی شدید نمونه با مقادیر کم بر دیواره ظرف انتقال نمونه، در چنین مواردی می‌توان پمپ و ستون را به محل نمونه برداری انتقال و عمل پیش‌تغلیظ تحت شرایط بهینه را انجام داد..
- ۲- با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی قابل قبول برای پلی‌وینیل کلرید به عنوان فاز جامد می‌توان با تثبیت عوامل کمپلکس دهنده‌ی دیگری بر روی آن کارایی این پلیمر را با سایر لیگاندها برای پیش‌تغلیظ کاتیون‌ها بررسی نمود.
- ۳- بررسی امکان کاربرد این پلیمر اصلاح شده با TADAP برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری سایر فلزات سنگین پیشنهاد می‌شود.

- [1] - www.ngdir.com
- [2] - M. Soylak, O. Ercan (2009) "Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes" *J. Hazard. Mater.*, 168, pp 1527–1531.
- [3] - M. T. S. D. Vasconcelos, and M. F. C. Leal, (1997) "Speciation of Cu, Pb, Cd and Hg in waters of the Oporto coast in Portugal, using pre-concentration in a Chelamine resin column 1". *Anal. Chim. Acta*, 353, pp 189-198.
- [4] - A. Ali, X. Yin, H. Y. X. Shen and X. Eu, (1999) "1,10-Phenanthroline as a complexing agent for on-line sorbent extraction preconcentration for flow injection-flame atomic absorption spectrometry" *Anal. Chim. Acta*, 392, pp 183-289.
- [5] - A. N. Anthemidis, G. A. Zachariadis, J. A. Stratis (2002) "On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium(VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples". *Talanta*, 58, pp 831- 840.
- [6] - M. C. Yebra, N. Carro, A. Moreno-Cid, (2002) "Optimization of a field flow preconcentration system by experimental design for the determination of copper in sea water by flow-injection-atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta, Part B*, 57, pp 85-93.
- [7] - E. Matoso, L. Kubota, S. Cadore (2003) "Use of silica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration and determination of lead and copper by flame atomic absorption spectrometry". *Talanta*, 60, pp 1105-1111.
- [8] - B. F. Reis, M. Knochen, G. Pignalosa, N. Cabrera, J. Giglio (2004) "A multicommuted flow system for the determination of copper, chromium, iron and lead in lubricating oils with detection by flame AAS". *Talanta*, 64, pp 1220-1225.
- [9] - E. Silva, A. Martins, A. Valentini, E. Carasek (2004) "Application of silica gel organofunctionalized with 3(1-imidazolyl) propyl in an on-line preconcentration system for the determination of copper by FAAS". *Talanta*, 64, pp 181-189.
- [10] - R. Cassella, M. Couto, F. Coutinho (2005) "Synthesis and application of a functionalized resin for flow injection/F AAS copper determination in waters". *Talanta*, 67, pp 121-128.
- [11] - S. Dadfarnia, A. Hajishabani, A. Tamaddon and F. rezai (2005) "Immobilized salen (N,N'-bis (salicylidene) ethylenediamine) as a complexing agent for on-line

sorbent extraction/preconcentration and flow injection-flame atomic absorption spectrometry” *Anal. Chim. Acta*, 539, pp 69-75.

[12] - S. Dadfarnia, A. Hajishabani, F. Tamaddon (2006) “Silver, zinc and copper determination in water and biological samples employing FI-FAAS and a microcolumn of immobilized 2,2’-[3-aza-1,5- pentanediyalebis (nitrilomethylidyne)] - bisphenol on surfactant coated alumina” *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, 51, N0 6. pp 302-311.

[13] - A. Anthemidis, G. Ioannou (2006) “Evaluation of polychlorotrifluoroethylene as sorbent material for on-line solid phase extraction systems: Determination of copper and lead by flame atomic absorption spectrometry in water samples”. *Anal. Chim. Acta*, 575, pp 126-132.

[14] - V. A. Lemos, A. S. D. Passos, G. D. S. Santana, D. G. D. Silva (2007) “Determination of cobalt, copper and nickel in food samples after pre-concentration on a new pyrocatechol-functionalized polyurethane foam sorbent”. *React. Funct. Polym.*, 67, pp 573-581.

[15] - D. Park, H. Choi (2007) “Determination of Cadmium(II) and Copper(II) by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration on Column with Pulverized Amberlite XAD-4 with Bismuthiol I”. *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol 28, No 8, pp. 1375–1382.

[16] - D. Afzali, A. Mostafavi, M. A. Taher, A. Moradian, (2007) “Flame atomic absorption spectrometry determination of trace amounts of copper after separation and preconcentration onto TDMBAC-treated analcime pyrocatechol-immobilized”. *Talanta*, 71, pp 971-975.

[17] - B. Buke, U. Divrikli, M. Soylak, L. Elci (2008) “On-line preconcentration of copper as its pyrocatechol violet complex on Chromosorb 105 for flame atomic absorption spectrometric determinations”. *J. Hazard. Mater.*, 163, pp 1298-1302.

[18] - M. H. Mashhadizadeh, M. Pesteh, M. Talakesh, (2008) “Solid phase extraction of copper (II) by sorption on octadecyl silica membrane disk modified with a new Schiff base and determination with atomic absorption spectrometry”. *Spectrochem. Acta, Part B*, 63, pp 885-888.

[19] - M. Ghaedi, K. Niknam, A. Shokrollahi (2008) “A solid phase extraction procedure for Fe³⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions on 2-phenyl-1H-benzo[d]imidazole loaded on Triton X-100-coated polyvinyl chloride” *J. Hazard. Mater.*, 158, pp 131–136.

[20] - A. Tobiasz, S. Walas, B. Trzewik, (2009) “Cu(II)-imprinted styrene–divinylbenzene beads as a new sorbent for flow injection-flame atomic absorption determination of copper.” *Microchem. J.*, 93, pp 87-92.

- [21] - S. Tokalıođlu, A. Livkebabcı (2009) "A new solid-phase extraction method for the determination of Cu(II) and Fe(III) in various samples by flame atomic absorption spectrometry using N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine". *Microchim. Acta*, 164, pp 471-477.
- [22] - A. Hajishabani, S. Dadfarnia, Z. Dehghani (2009) "On-line solid phase extraction system using 1,10-phenanthroline immobilized on surfactant coated alumina for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper and cadmium". *Talanta*, 79, pp 1066-1070.
- [23] - M. Khosravan, A. Saljooghi (2009) "Synthesis, Characterization of Silica Gel Phases Chemically Immobilized with 2-Aminothiophenol and the Use of it for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Copper and Batch Studies by Flame Atomic Absorption Spectrometry". *Eur. J. Sci. Res*, Vol 34, No 2, pp 228-236.
- [24] - M. Tuzen, M. Soylak, D. Citak, (2009) "A preconcentration system for determination of copper and nickel in water and food samples employing flame atomic absorption spectrometry" *J. Hazard. Mater*, 162, pp 1041-1045.
- [25] - M. Ghaedi, R. Shabani, (2009) "Preconcentration and separation of trace amount of copper (II) on N1, N2-bis(4-fluorobenzylidene)ethane-1,2-diamine loaded on Sepabeads SP70" *J. Hazard. Mater*, 170, pp 169-174.
- [26] - B. Anilan, T. Gedikbey, S. T. Akar (2010) "Determination of copper in water samples after Solid Phase Extraction using Dimethylglyoxime- modified silica". *CLEAN- Soil, Air, Water*, 38, pp 344-352.
- [27] - M. Arab Chamjangli, G. Bagherian, A. Mokhlesian, B. Bahramian (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, pp 1641-1649.
- [28] - T. Cetin, A. Ulgen, S. Tokalıođlu (2011) "On- line Solid Phase Extraction of copper in water samples with Flow Injection Flame Atomic Absorption Spectrometry". *CLEAN- Soil, Air, Water*, 39, pp 244-249.
- [29] - A. Tobiasz, S. Walas, A. S. Hernández, H. Mrowiec (2012) "Application of multiwall carbon nanotubes impregnated with 5-dodecylsalicylaldoxime for on-line copper preconcentration and determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry" *Talanta*, 12626, pp 7.
- [30] - R. A. Smith. (2003) "Befor the injection-modern method of sample preparation for techniques". *J. Chromatogr. A*, 1000, pp 3-27.

[۳۱] - علی مخلصیان (۱۳۸۹) " استخراج فاز جامد و اندازه گیری پیوسته مقادیر کم مس (II) در نمونه های حقیقی به روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله"، دانشگاه صنعتی شاهرود، ص ۱۶.

[۳۲] - ندا بهداروند (۱۳۸۴) " استخراج فاز جامد نیکل و بیسموت بصورت کمپلکس با متیل تیمول بلو بر روی ستون جاذب نفتالین و اندازه گیری با دستگاه جذب اتمی شعله ای" دانشگاه سیستان و بلوچستان، ص ۱-۳.

[33] - V. Camel (2003) "Solid phase extraction of trace elements" *Spectrochim. Acta, Part B*, 58, pp 1177-1233.

[34] - Sigma-Aldrich Co (1998). "Guide to Solid Phase Extraction" Bulletin 910.

[35] - C. F. Poole (2000) "Solid-phase extraction". **Encyclopedia of Separation Science**, 3, Academic Press, pp. 1405-1409.

[36] - E. M. Thurman, K. Snavely (2000). "Advances in solid-phase extraction disks for environmental chemistry". *Trends Anal. Chem*, 19, pp 18-26.

[37] - C. F. Poole (2000) "Solid-phase extraction with disks". **Encyclopedia of Separation Science**, 9, Academic Press, pp 41-44.

[38] - G. A. Junk, M. J. Avery, J. J. Richard (1988) "Interferences in solid-phase extraction Using C-18 bonded porous silica cartridges", *Anal. Chem*, 60, pp 1347-1350.

[39] - O. Evans, B. J. Jacobs, A. L. Cohen (1991) "Liquid-solid extraction of tributyltin from marine sediments", *Analyst*, 116, pp 15-19.

[40] - D. F. Hagen, C.G. Markell, G.A. Schmitt, D.D. Blevins (1990) "Membrane approach to solid-phase extractions". *Anal. Chim. Acta*, 236, pp 157-164.

[۴۱] - فریتز ج.، ترجمه اکبری، ب.، قریشی، م.، وحید دستجردی، م.، " استخراج فاز جامد تجزیه ای" جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۸۱.

[42] - R. E. Majors (1989) "Sample preparation for HPLC and gas chromatography using solid-phase extraction". **LG-GC**, 4, pp 972-975.

[43] - R. E. Sturgeon, S.S. Berman, A. Desaulniers, D. S. Russell (1980) "Pre-concentration of trace metals from sea-water for determination by graphite-fumace atomic-absorption spectrometry". *Talanta*, 27, pp 85-94.

[44] - D. M. Sanchez, R. Martin, R. Morante, J. Marin, M. L. Munuera (2000) "Preconcentration speciation method for mercury compounds in water samples using solid phase extraction followed by reversed phase high performance liquid chromatography", *Talanta*, 52, pp 671-679.

[45] - M. C. Yebra, N. Carro, M. F. Enriquez, A. Moreno-Cid, A. Garcia (2001) "Field sample pre-concentration of copper in sea water using chelating minicolumns subsequently incorporated on a flow-injection-flame atomic absorption spectrometry system". *Analyst*, 126, pp 933-937.

[46] - E. Castillo, J. L. Cortina, J. L. Beltran, M. D. Prat, M. Granados (2001) "Simultaneous determination of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) in surface waters by solid phase extraction and flow injection analysis with spectrophotometric detection" *Analyst*, 126, pp 1149-1153.

[47] - M. Shamsipur, A. R. Ghiasvand, H. Sharghi, H. Naeimi (2000) "Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base". *Anal. Chim. Acta*, 408, pp 271-277.

[48] - E. Gonzalez Toledo, M. Benzi, R. Compano, M. Granados (2001) "Prat, Speciation of organotin compounds in shellfish by liquid chromatography-fluorimetric detection". *Anal. Chim. Acta*, 443, pp 183-190.

[49] - O. Keil, J. Dahmen, D. A. Volmer (1999) "Automated matrix separation and pre-concentration for the trace level determination of metal impurities in ultrapure inorganic salts by high-resolution ICP-MS" *Fresenius J. Anal. Chem*, 364, pp 694-699.

[50] - S. Olsen, L. C. R. Pessenda, J. Ruzicka, E. H. Hansen (1983) "Combination of flow injection analysis with flame atomic absorption spectrophotometry: determination of trace amounts of heavy metals in polluted seawater". *Analyst*, 108, pp 905-913.

[51] - Z. Fang, J. Ruzicka, E. H. Hansen (1984) "An efficient flow injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, 164, pp 23-39.

[52] - Z. Fang, Z. Zhu, S. Zhang, S. Xu, L. Guo, L. Sun (1988) "Online separation and preconcentration in flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, 214, pp 41-55.

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

[54] - J. Ruzicka and E. H. Hansen (1975) "Flow injection analyses : Part I. A new concept of fast continuous flow analysis". *Anal. chim. Acta*, 78, pp 145 – 157.

[55] - B. Karlberg, G. E. pacey (1989) "Flow injection analysis, A partial guide". Elsevier science publishers, pp 13-90.

[56] - R. Kellender, M. Mermet, M. Otto, M. Varcacel and H. M. Widmer, (2004) *Anal. Chem*, WILEY-VCH,

[57] – J. Ruzika, and E. H. Hansen, (1987) “**Flow injection Analysis**”, pp 62

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

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

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

[61] – F. Garc'1, A. Montel Ongo, V. Gonza'lez Di'az, C. R. Tello Gonza'lez (1982) “Analytical Applications of 3-(2'-Thiazolylazo)-2,6-diaminopyridin: Spectrophotometric Determination of Palladium”. *Microchem. J*, 27, pp 194-199.

[62] – R. Saavedra, C. Soto, J. Yanez, M. I. Toral (2009) “Determination of Pd(II) content in catalysts and tap water samples via photoacoustic spectroscopy analysis of pd(II)- 3-(2'-Thiazolylazo)-2,6- diaminopyridine complex on solid phase”. *J. Hazard. Mater*, 167, pp 970-975.

[63] - D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, (1998), “**Principles of Instrumental analysis**”, 5th edition, saunders college pub., pp13.

[64] - C. G. Pinto, J. L. P. Pavon, B. M. Cordero, E. R. Beato, and S. J. Sanches, (1996), “Could point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric : application to the determination of cadmium”, *J. Anal. At. Spectrom.*, 96 11, pp 37-41.

[۶۵] – طالبزاده فاروجی، س (۸۷)، "پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر کم کادمیوم (II) به روش

اسپکترومتری جذب اتمی"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[66] - Krystyna Pyrzynska, Krzysztof Kilian, (2007) “on line sorption- based systems for derermination of cadmium with atomic spectrometry detectors ” *Water Res.*, 41, pp 2839-2851.

[67] - F. Ismail, M. R. Anjum, A. N. Mamon, T. G. Kazi (2011) “Trace Metal Contents of Vegetables and Fruits of Hyderabad Ratail Market”.*Pakistan Jornal of Nutrition* 10(4), pp 365-372.

Abstract

This work reports a simple and sensitive on-line solid phase extraction system for preconcentration and determination of Cu (II) by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The method is based on the on-line retention of copper at pH=5.0 with the modified poly vinyl chloride by 3-(2'-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine (TADAP). The retained Cu (II) eluted with 1.0 mol L⁻¹ HCl and introduced directly to nebulizer for determination. The influence of several chemical and flow variables were optimized for the quantitative preconcentration of copper (II) and a study of interference level of various ions was also carried out. At optimized conditions, the calibration graph was obtained linear over the concentration rang of 1-100 µg L⁻¹ for 10.0 ml sample solution (200 S preconcentration time). The relative standard deviations (n=6) at 0.0020, 0.020, 0.050 and 0.10 mg L⁻¹ level for copper were 5.0 %, 2.0%, 1.2 % and 1.0%, respectively. The 3σ limit of detection and enrichment factor were 0.33 µg L⁻¹ and 60, respectively. The method was applied to the determination of trace levels of Cu (II) in different real samples with satisfactory results.

Keywords: copper (II), On-line solid phase extraction, Flame atomic absorption spectrometry



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Determination of Cu(II) by flame atomic absorption
spectrometry after its preconcentration on modified
polyvinylchloride with 3-(2'-thiazolylazo)-2,6-
diaminopyridine**

By:

Leila Nikookar

Supervisor:

Dr. G. Bagherian Dehaghi

May 2012