

سَلَامٌ عَلَيْكُمْ



دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

عنوان :

اندازه‌گیری مقادیر کم مس با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای و افزایش

حساسیت به روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی

دانشجو:

رضوان السادات الحسینی

استاد راهنما:

دکتر ناصر گودرزی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

پایان‌نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

دی ماه ۱۳۹۱

پروردگارا:

حکمت قدم‌هایی را که برایم برمی‌داری بر من آشکار کن،

تا درهایی را که به سویم می‌گشایی، ندانسته‌تنبندم

و درهایی که به رویم می‌بندی، به اصرار نکشایم.

پروردگارا:

نمی‌توانم مویشتان را که در راه عزت من سفید شد، سیاه کنم و نه برای دستهای پینه‌بسته‌تان که ثمره تلاش برای افتخار من است، مرزبی دارم. پس

توفیقم ده که هر لحظه سکرگزارشان باشم و ثانیه‌های عمرم را در عصای دست بودنتان بگذرانم.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم.

تقدیر و تشکر:

حال که بیاری پروردگار، این دوره از تحصیلات خود را به پایان رساندم، بر خود لازم می‌دانم از زحمات بی‌شائبه‌ی پدر و مادر عزیز و خواهر و برادر

نازنینم که همواره مشوق و پشتیبان من بوده‌اند و ادامه این راه را برایم هموار نمودند، تشکر کنم.

از اساتید گرامی جناب آقای دکتر ناصر کوردزی که زحمت راه‌پیمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند و نیز جناب آقای دکتر قدوسی باقریان دهنقی

به عنوان استاد مشاور سپاسگذاری می‌نمایم.

همچنین از تمامی دوستان و همه کسانی که مراد انجام این پروژه یاری کردند صمیمانه قدردانی می‌کنم و بهترین سرنوشت‌ها را برای آنان آرزو دارم.

در آخر نیز از مساعدت‌های مسئولین گروه شیمی سرکار خانم برنجی و جناب آقای مومنی تشکر و قدردانی می‌کنم.

چکیده

در این پایان نامه یک روش ساده و حساس میکرواستخراج مایع-مایع پخشی برای پیش تغلیظ مس (II)، قبل از اندازه‌گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای ارائه شده است. روش تجزیه‌ای بر اساس تشکیل کمپلکس مس (II) با لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین می‌باشد که پس از استخراج کمپلکس تشکیل شده با کربن تتراکلرید به عنوان حلال استخراج کننده و اتانول به عنوان حلال پخش کننده، غلظت مس در قطره حلال آلی، به روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای تعیین مقدار گردید. تاثیر پارامترهایی مانند pH، نوع و حجم بافر، نوع و حجم حلال استخراج کننده، نوع و حجم حلال پخش کننده، نوع حلال رقیق کننده، حجم فاز آبی، غلظت عامل کی‌لیت کننده، قدرت یونی، زمان استخراج و زمان سانتیفریوژ بررسی شد. همچنین تاثیر یون‌های مزاحم بر کارایی روش مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه، دامنه خطی منحنی درجه‌بندی پیش‌تغلیظ در گسترده ۰/۱۳۰-۳/۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۵۰ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش‌تغلیظ ۴۳/۲ بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای شش اندازه‌گیری تکراری با غلظت های ۰/۰۲۰، ۰/۰۵۰ و ۰/۰۷۰ به ترتیب ۲/۵۴٪، ۱/۳۸٪ و ۱/۱۴٪ بدست آمد. این روش برای اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی و سنتزی با موفقیت به کار برده شد.

واژه‌های کلیدی: مس، N-سالیسیلیدین آنیلین، میکرواستخراج مایع-مایع پخشی،

اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای.

مقالات مستخرج از این پایان نامه که در همایش ها ارائه شده است :

Flame atomic Determination of trace amounts of copper in water samples by absorption spectrometry after dispersive Liquid-Liquid micro extraction method.

• دهمین همایش ملی شیمی پیام نور، دانشگاه پیام نور کرمان، مهرماه ۱۳۹۱

کاربرد روش میکرو استخراج مایع - مایع پخش جفت شده با اسپکتروفوتومتری
جذب اتمی شعله ای در جداسازی مقادیر کم مس

• شمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، آذرماه ۱۳۹۱

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۱-۱	مقدمه..... ۲
۲-۱	تاریخچه..... ۲
۳-۱	خواص فیزیکی و شیمیایی مس..... ۳
۴-۱	موارد کاربردی مس..... ۴
۵-۱	اثرات بیولوژیکی مس..... ۴
۶-۱	مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری مس..... ۵

فصل دوم: بخش تئوری

۱-۲	مقدمه‌ای بر روش‌های آماده‌سازی نمونه..... ۱۱
۲-۲	استخراج..... ۱۱
۱-۲-۲	استخراج مایع-مایع (LLE)..... ۱۲
۲-۲-۲	استخراج با فاز جامد (SPE)..... ۱۲
۳-۲	روش‌های میکرواستخراج..... ۱۳
۱-۳-۲	میکرواستخراج با فاز جامد (SPME)..... ۱۴
۲-۳-۲	میکرواستخراج با فاز مایع (LPME)..... ۱۵
۴-۲	انواع روش‌های میکرواستخراج با فاز مایع..... ۱۵
۱-۴-۲	میکرواستخراج تک قطره (SDME)..... ۱۵
۲-۴-۲	میکرواستخراج با فاز مایع به کمک فیبر توخالی (HF-LPME)..... ۱۷
۳-۴-۲	میکرواستخراج قطره‌ی تنها در فضای فوقانی (HS-SDME)..... ۱۸
۴-۴-۲	میکرواستخراج با جریان پیوسته (CFME)..... ۲۰

- ۲۱.....۵-۴-۲ میکرو استخراج به وسیله انجماد قطره آلی شناور (SFO-DME)
- ۲۲.....۶-۴-۲ میکرو استخراج قطره در قطره (DDME)
- ۲۳.....۷-۴-۲ میکرو استخراج مستقیم توسط یک قطره (DSDME)
- ۲۴.....۸-۴-۲ میکرو استخراج با حلال همراه با استخراج برگشتی (BE/LPME)
- ۲۵.....۹-۴-۲ میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME)
- ۲۵.....۱-۹-۴-۲ اصول روش
- ۲۷.....۲-۹-۴-۲ روابط تئوری حاکم بر میکرواستخراج مایع-مایع پخشی
- ۲۹.....۳-۹-۴-۲ ویژگی‌های حلال‌های استخراج کننده و پخش کننده
- ۳۰.....۴-۹-۴-۲ سازگاری روش با تکنیک‌های دستگاهی
- ۳۲.....۵-۹-۴-۲ مزایا و معایب روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی

فصل سوم: بخش تجربی

- ۳۵.....۱-۳ مقدمه
- ۳۵.....۲-۳ بخش تجربی
- ۳۵.....۱-۲-۳ محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیه آنها
- ۳۷.....۲-۲-۳ روش سنتز لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین
- ۳۹.....۳-۲-۳ دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده
- ۴۰.....۴-۲-۳ طیف جذبی
- ۴۲.....۵-۲-۳ روش کار در بهینه سازی متغیرهای مؤثر در اندازه گیری مس
- ۴۵.....۶-۲-۳ بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر در اندازه گیری مس
- ۴۶.....۱-۶-۲-۳ بررسی اثر pH
- ۴۸.....۲-۶-۲-۳ بررسی اثر نوع بافر

- ۴۹..... بررسی اثر حجم بافر..... ۳-۶-۲-۳
- ۵۱..... بررسی اثر غلظت لیگاند N- سالیسیلیدین آنیلین..... ۴-۶-۲-۳
- ۵۳..... بررسی نوع حلال رقیق کننده..... ۵-۶-۲-۳
- ۵۴..... بررسی نوع حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده..... ۶-۵-۲-۳
- ۵۸..... بررسی حجم حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده..... ۷-۵-۲-۳
- ۶۰..... بررسی زمان استخراج..... ۸-۶-۲-۳
- ۶۲..... بررسی اثر قدرت یونی..... ۹-۶-۲-۳
- ۶۴..... بررسی اثر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج..... ۱۰-۶-۲-۳
- ۶۷..... بررسی اثر زمان سانتریفیوژ..... ۱۱-۶-۲-۳
- ۶۹..... شرایط بهینه میکرواستخراج مایع- مایع پخشی..... ۷-۲-۳
- ۷۰..... روش پیشنهادی تحت شرایط بهینه..... ۸-۲-۳
- ۷۱..... رسم منحنی درجه بندی پیش تغلیظ..... ۹-۲-۳
- ۷۳..... بررسی اثر یون های مزاحم..... ۹-۲-۳
- ۷۵..... ارقام شایستگی روش..... ۳-۳
- ۷۵..... حد تشخیص..... ۱-۳-۳
- ۷۶..... دقت و صحت..... ۲-۸-۳
- ۷۷..... فاکتور پیش تغلیظ و درصد بازبایی..... ۳-۳-۳
- ۷۹..... اندازه گیری مس در نمونه های حقیقی..... ۴-۳
- ۷۹..... اندازه گیری مس در نمونه های آب..... ۱-۴-۳
- ۸۱..... اندازه گیری مس در نمونه های میوه و سبزیجات..... ۲-۴-۳

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۸۴.....	۱-۴ سیستم شیمیایی مورد استفاده.....
۸۵.....	۲-۴ ارقام شایستگی روش.....
۸۶.....	۳-۴ مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش های موجود.....
۸۷.....	۴-۴ نتیجه گیری.....
۸۸.....	۵-۴ آینده نگری.....
۸۹.....	منابع.....

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۲) : میکرواستخراج قطره تنها.....	۱۶
شکل (۲-۲) : میکرواستخراج به وسیله فیبر توخالی.....	۱۸
شکل (۳-۲) : استخراج در یک قطره در فضای فوقانی فاز مایع.....	۱۹
شکل (۴-۲) : میکرواستخراج جریان پیوسته.....	۲۰
شکل (۵-۲) : استخراج به روش انجماد قطره آلی شناور.....	۲۲
شکل (۶-۲) : استخراج به روش قطره در قطره.....	۲۳
شکل (۷-۲) : استخراج به روش DSDME.....	۲۴
شکل (۸-۲) : نمایی از سیستم BE/LPME.....	۲۵
شکل (۹-۲) : میکرواستخراج مایع- مایع پخشی.....	۲۶
شکل (۱۰-۲) : میکرواستخراج مایع- مایع پخشی با استفاده از حلال‌های استخراج کننده سبکتر از آب.....	۳۳
شکل (۱-۳) : روش سنتز لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین.....	۳۷
شکل (۲-۳) : طیف IR لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین با قرص KBr.....	۳۸
شکل (۳-۳) : طیف مرئی- ماورابنفش لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین (الف و ب).....	۴۱
شکل (۴-۳) : بررسی سینتیک واکنش مس با لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین.....	۴۲
شکل (۵-۳) : منحنی درجه‌بندی مستقیم مس (II).....	۴۴
شکل (۶-۳) : نمودار تاثیر pH فاز آبی بر میزان استخراج.....	۴۷
شکل (۷-۳) : نمودار تاثیر نوع بافر بر میزان استخراج.....	۴۹
شکل (۸-۳) : نمودار تاثیر حجم بافر بر میزان استخراج.....	۵۰
شکل (۹-۳) : نمودار تاثیر غلظت لیگاند بر میزان استخراج.....	۵۲

- شکل (۳-۱۰) : نمودار تاثیر نوع حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده بر میزان جذب مس.....۵۷
- شکل (۳-۱۱) : نمودار تاثیر زمان استخراج بر میزان جذب.....۶۱
- شکل (۳-۱۲) : نمودار تاثیر قدرت یونی بر میزان جذب.....۶۳
- شکل (۳-۱۳) : بررسی تاثیر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج مس در میکروگرم ثابت.....۶۶
- شکل (۳-۱۴) : بررسی تاثیر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج مس در میکروگرم متغیر.....۶۷
- شکل (۳-۱۵) : نمودار تاثیر زمان سانتریفیوژ بر میزان جذب مس.....۶۹
- شکل (۳-۱۶) : منحنی درجه بندی پیش تغلیظ.....۷۳
- شکل (۴-۱) : ساختار گسترده لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین.....۸۴
- شکل (۴-۲) : ساختار کمپلکس N-سالیسیلیدین آنیلین و مس.....۸۵

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۳.....	جدول (۱-۱) : خواص عمومی مس.....
۳۱.....	جدول (۱-۲) : برخی کاربردهای DLLME.....
۳۶.....	جدول (۱-۳) : مواد شیمیایی مورد استفاده.....
۳۹.....	جدول (۲-۳) : پارامترهای دستگاهی برای اندازه گیری جذب مس.....
۴۴.....	جدول (۳-۳) : سیگنال‌های مستقیم به دست آمده برای مس (II).....
۴۷.....	جدول (۴-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر میزان استخراج مس.....
۴۸.....	جدول (۵-۳) : نتایج حاصل از بررسی نوع بافر بر میزان استخراج مس.....
۵۰.....	جدول (۶-۳) : نتایج حاصل از بررسی حجم بافر بر میزان استخراج مس.....
۵۲.....	جدول (۷-۳) : نتایج حاصل از بررسی غلظت لیگاند بر میزان استخراج مس.....
۵۳.....	جدول (۸-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال رقیق کننده.....
۵۷.....	جدول (۱۰-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده.....
۵۹.....	جدول (۱۱-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده و حجم حلال پخش کننده.....
۶۱.....	جدول (۱۲-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر زمان استخراج.....
۶۳.....	جدول (۱۳-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی.....
۶۵.....	جدول (۱۴-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج مس.....
۶۶.....	جدول (۱۵-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج مس در میکروگرم متغیر.....
۶۸.....	جدول (۱۶-۳) : تاثیر زمان سانتریفیوژ در استخراج مس.....
۷۰.....	جدول (۱۷-۳) : شرایط بهینه روش DLLME در اندازه گیری مس.....
۷۲.....	جدول (۱۸-۳) : داده‌های مربوط به رسم منحنی درجه بندی پیش تغلیظ.....
۷۴.....	جدول (۱۸-۳) : بررسی اثر یون‌های مزاحم.....

- جدول (۳-۲۰) : نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش..... ۷۷
- جدول (۳-۲۱) : نتایج حاصل از درصد بازیابی روش..... ۷۸
- جدول (۳-۲۲) : ارقام شایستگی مربوط به اندازه گیری مس..... ۷۹
- جدول (۳-۲۳) : اندازه گیری مس در نمونه آب شهر شاهرود..... ۸۰
- جدول (۳-۲۴) : اندازه گیری مس در نمونه آب شهر دامغان..... ۸۰
- جدول (۳-۲۵) : اندازه گیری مس در نمونه های حقیقی..... ۸۲
- جدول (۴-۱) : مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش های گزارش شده برای تعیین مقدار مس..... ۸۷

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه

در سال‌های اخیر آلودگی محیط زیست توسط عناصر سمی سنگین بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از میان هزاران ماده آلی و غیر آلی منتشر شده به داخل اکوسیستم‌های آبی، به فلزات سنگین به دلیل سمیت، پایداری، تجمع زیستی و نیز جذب آسان توجه بیشتری شده است. افزایش عناصر فلزی بالاخص فلزات واسطه سنگین در محیط زیست حتی در مقادیر بسیار اندک، آثار زیان باری را بر سلامت انسان‌ها و دیگر جانداران، در پی دارد. از این رو، شناسایی و اندازه‌گیری این عناصر در جهت کنترل و جلوگیری از افزایش نامطلوب آنها، امری ضروری است [۲۱]. در این قسمت از پایان‌نامه با توجه به استخراج و پیش‌تغلیظ کاتیون مس توسط تکنیک میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به بررسی خصوصیات و راه‌های اندازه‌گیری این کاتیون می‌پردازیم.

۲-۱ تاریخچه

مس قدیمی‌ترین فلزی است که مورد استفاده انسان می‌باشد. قدمت مصنوعات مسی کشف شده به سال ۸۷۰۰ قبل از میلاد برمی‌گردد. از آنجا که مقدار بسیار زیادی از این فلز در قبرس استخراج می‌شد، رومیان آن را Cyprium می‌نامیدند. بعدها این کلمه به فرم ساده‌تر Cuprum درآمد و در نهایت انگلیسی شده و به لغت Copper تبدیل شد. مصنوعات مصری که از مس و آلیاژ آن با قلع یافت شده، تقریباً متعلق به ۳۰۰۰ سال قبل از میلاد می‌باشند. مصریان دریافتند افزودن مقدار کمی قلع به مس، قالب‌گیری مس را آسانتر می‌کند، بنابراین آلیاژهای برنزی که در مصر کشف می‌شوند، قدمتی همانند مس دارند. استفاده از مس در چین حداقل متعلق به ۳۰۰۰ سال پیش از میلاد بوده و از ۱۲۰۰ سال قبل از میلاد در این کشور برنز مرغوب ساخته شده است.

بعضی از دانشمندان و باستان شناسان عقیده دارند که اولین بار، مس در ایران شناخته و به کار برده شده است و از دلایل این دانشمندان، رنگ روی ظروف سفالی است که در تل ابلیس در کرمان بدست آمده و قدمتی برابر ۶۰۰۰ سال دارد [۳].

۳-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی مس

مس یک عنصر فلزی، به رنگ قرمز مایل به قهوه‌ای، دارای جلای فلزی و مقاوم در برابر خوردگی است. این عنصر معمولاً به شکل معدنی در اغلب کانی‌ها یافت می‌شود که از مهمترین این کانی‌ها می‌توان به مس فلزی (Cu)، کالکوپیریت^۱ (CuFeS₂)، کوولین^۲ (CuS)، کالکوزین^۳ (Cu₂S) اشاره نمود. تعدادی از خواص فیزیکی و شیمیایی مس در جدول (۱-۱) ذکر شده است. این فلز رسانای خوب الکتریسیته و گرما بوده و پس از نقره بیشترین رسانایی دمایی را در میان فلزات دارد [۴].

جدول (۱-۲): خواص عمومی مس

Cu	نماد شیمیایی
۲۹	عدد اتمی
۶۳/۵۲۹	وزن اتمی
[Ar], 3d ¹⁰ , 4s ¹	آرایش الکترونی
۱۰۸۳	نقطه ذوب (°C)
۲۵۹۵	نقطه جوش (°C)
۵/۹۶	دانسیته در ۲۰°C (Kg/m ³)
۲	تعداد ایزوتوپهای طبیعی

1. Chalcopyrite
2. Covelline
3. Chalcosine

۴-۱ موارد کاربردی مس

مس به دلیل خواصی چون هدایت الکتریکی بالا، انتقال حرارتی، مقاومت بالا نسبت به فرسودگی، سهولت شکل پذیری، چکش خواری و ... از اهمیت بالایی برخوردار است. این فلز به صورت عمده در ساخت آلیاژهایی مثل برنز (آلیاژ مس و قلع) و نیز برنج (آلیاژ مس و روی) مورد استفاده قرار می‌گیرد. ویژگی‌های منحصر به فرد مس سبب ایجاد دامنه وسیعی از کاربردها توسط این فلز شده است که در اینجا به برخی از کاربردهای آن اشاره می‌کنیم [۵]:

- صنایع مکانیک (تولید کننده‌های ابزار دقیق در ساخت خودرو و کشتی سازی).
- صنایع برق و الکترونیک.
- مهندسی هیدرولیک (استفاده از مس در گرفتن روزنه‌های سدها، مسیل‌ها و پل‌ها).
- به عنوان بخشی از لعاب سرامیکی و نیز در رنگ آمیزی شیشه‌ها.
- حمل و نقل و صنایع نظامی.
- صنایع غذایی.

۵-۱ اثرات بیولوژیکی مس

مس، عنصری ضروری برای انسان‌ها، حیوانات و گیاهان است. این عنصر تاثیر زیادی در فرایند های بیولوژیکی بدن دارد و به عنوان یک جزء فعال در بیش از ۳۰ آنزیم عمل می‌کند که می‌تواند بر عملکرد غدد درون ریز و سیستم عصبی اثر بگذارد [۶]. حضور مس برای حفظ عملکرد ایمنی بدن و استحکام استخوان‌ها، رشد گلبول‌های قرمز و سفید خون، متابولیسم کلسترول و گلوکز، حفظ سلامت قلب، انتقال آهن و رشد مغز ضروری می‌باشد. مس در فرم یونی مس(II) از طریق دستگاه گوارش و شش‌ها و در مقادیر پایین‌تر از طریق پوست جذب شده و پس از جذب در همه قسمت‌های بدن

بالاخص کبد پخش می‌شود. تجمع مقادیر زیاد مس در بدن، سبب ایجاد بیماری‌های معده و روده می‌گردد و تنفس بخارات آن اختلال در سلامتی را به دنبال دارد. عوارضی نظیر آسیب‌های کبدی، اختلالات کلیوی، کم خونی و اثرات گوارشی مانند حالت تهوع، استفراغ و اسهال به صورت بحرانی برای مصرف دزهای بالا (۶ میلی‌گرم از مس به ازای هر کیلوگرم وزن انسان در یک روز) اتفاق می‌افتد. بر اساس گزارش سازمان جهانی بهداشت حد مجاز مس در آب آشامیدنی ۲ میلی‌گرم برلیتر است [۷].

۱-۶ مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری مس

تاکنون روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم مس گزارش شده است. در این روش‌ها، ابتدا مس با روش‌های مختلف پیش‌تغلیظ شده، سپس با روش‌های دستگاهی اندازه‌گیری می‌شود. از جمله روش‌هایی که برای پیش‌تغلیظ مس به کاربرده شده است، می‌توان به روش‌های استخراج با فاز جامد [۸]، استخراج نقطه ابری [۹]، انجماد قطره آلی شناور [۱۰]، روش‌های الکتروشیمیایی [۱۱] و میکرواستخراج مایع-مایع پخشی اشاره کرد. در زیر خلاصه‌ای از کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری مس آورده شده است.

در سال ۲۰۰۶، لموس^۲ و همکارانش از روش استخراج نقطه ابری، جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای، برای اندازه‌گیری مقادیر کم مس استفاده کردند. این کار بعد از تشکیل کمپلکس با ۲-۲- (۶-متیل بنزوتیازولیل آزو)-۴- برومو فنل^۳ (Me-BTABr) به عنوان عامل کی‌لیت‌کننده صورت گرفته است. در این کار همچنین از تریتون^۴ x-۱۱۴ به عنوان سورفاکتانت استفاده شده است. در شرایط بهینه حد تشخیص برای مس ۱/۰۸ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است [۱۲].

1. Solidified floating organic drop
2. Lemos
3. 2-[2'-(6-methyl-benzothiazolylazo)]-4-bromophenol
4. Triton x-114

در تحقیقی که در سال ۲۰۰۸، توسط فرج زاده و همکارانش انجام شد، از روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی، جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر کم مس استفاده شد. در این روش از ۸- هیدروکسی کینولین، کلروفرم و متانول به ترتیب به عنوان عامل کی‌لیت‌کننده، حلال استخراج‌کننده و حلال پخش‌کننده استفاده شده است. در شرایط بهینه حد تشخیص و فاکتور تغلیظ به ترتیب ۳ میکروگرم برلیتر و ۴۸ و انحراف استاندارد نسبی برای ۶ بار تکرار ۵/۱٪ بدست آمده است. همچنین محدوده خطی برای مس در این روش ۲۰۰۰ - ۵۰ میکروگرم برلیتر گزارش شده است [۱۳].

در سال ۲۰۰۹، آنتمیدیس^۱ و گروهش یک روش استخراج با فاز جامد بر خط، جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای را برای پیش‌تغلیظ مس و سرب، ارائه دادند. در این روش دی اتیل دی تیو فسفات (DDTF) به عنوان جاذب، بر روی بستری از پلی کلرو تری فلورواتیلن (PCTFE) قرار گرفت. تحت شرایط بهینه دامنه خطی، حد تشخیص، فاکتور تغلیظ و انحراف استاندارد نسبی برای مس به ترتیب ۱۲ - ۰/۱۶ میکروگرم بر لیتر، ۰/۰۴ میکروگرم برلیتر، ۵۶۰ و ۲/۱٪ به دست آمد [۱۴].

در سال ۲۰۰۹، محمدی و همکارانش، مس را پس از پیش‌تغلیظ با میکرواستخراج مایع - مایع پخشی بدون استفاده از عامل کی‌لیت‌کننده^۲ (LL-DLLME) و با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری کردند. در این روش از ۱ و ۲ دی کلروبنزن به عنوان حلال استخراج‌کننده و از اتانول به عنوان حلال پخش‌کننده استفاده شده است. در شرایط بهینه محدوده خطی ۰/۶ - ۰/۰۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر، حد تشخیص ۰/۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۱/۴٪ بدست آمده است [۱۵].

1. Anthemidis

2. Ligand less dispersive liquid liquid microextraction

در سال ۲۰۱۰، ون^۱ و گروهش کادمیوم و مس را در نمونه‌های غذا و آب، با استفاده از میکرواستخراج مایع - مایع پخشی و روش اسپکتروفوتومتری مرئی - ماورابنفش در طول موج ۴۳۷ نانومتر (برای مس) تعیین کردند. در این کار از تتراکلرید کربن به عنوان حلال استخراج کننده، اتانول به عنوان حلال پخش کننده و دی‌اتیل دی‌تیوکاربامات به عنوان عامل کی‌لیت کننده استفاده شده است. تحت شرایط بهینه حد تشخیص، فاکتور تغلیظ و انحراف استاندارد برای مس به ترتیب ۰/۵ میکروگرم بر لیتر، ۱۰ و ۱/۹٪ بدست آمد [۱۶].

در سال ۲۰۱۰، حسینی و همکارانش از روش استخراج فاز جامد و اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای، برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مس، کبالت و نیکل استفاده کردند. این کار پس از تشکیل کمپلکس با ایندان-۱ و ۲ و ۳-تریون ۱ و ۲-دی اکسیم^۲ اصلاح شده بر روی سدیم دو دسیل سولفات (SDS) که بر روی بستری از آلومینا قرار گرفته است، صورت می‌پذیرد. در شرایط بهینه دامنه خطی، حد تشخیص، فاکتور تغلیظ و انحراف استاندارد نسبی به ترتیب ۲۵۰۰-۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر، ۱/۷۷ نانوگرم بر میلی‌لیتر، ۱/۸٪ و ۲۵۰ به دست آمد [۱۷].

در سال ۲۰۱۱، ژیانگ^۳ و همکارانش برای اندازه‌گیری مس، از روش استخراج نقطه ابری و اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای در نمونه‌های غذا استفاده کردند. در این بررسی از دی‌اتیل دی‌تیو کاربامات^۴ (DDTC) و نیز تریتون X-۱۱۴ به ترتیب به عنوان عامل کی‌لیت کننده و سورفکتانت استفاده شده است. تحت شرایط بهینه دامنه خطی، حد تشخیص، انحراف استاندارد و فاکتور پیش تغلیظ به ترتیب ۳۰۰-۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر، ۱/۱ نانوگرم بر میلی‌لیتر، ۳/۴٪ و ۱۱ به دست آمد [۱۸].

1. Wen

2. Indane-1,2,3-trione 1,2-dioxime

3. Xiang

4. Sodium diethyldithiocarbamate

در سال ۲۰۱۱ ونگ^۱ و گروهش، مس را پس از پیش تغلیظ با استفاده از میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به روش انجماد قطره آلی شناور^۲ (DLLME-SFO)، توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری کردند. در این روش از ۸- هیدروکسی کینولین به عنوان عامل کی‌لیت کننده، ۱- دودکانول به عنوان حلال استخراج کننده و از متانول به عنوان حلال پخش کننده استفاده شده است. در شرایط بهینه فاکتور تغلیظ ۱۲۲، محدوده خطی ۳۰۰ - ۰/۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر، حد تشخیص ۰/۱ نانوگرم بر میلی‌لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۳/۹٪ بدست آمده است [۱۹].

در سال ۲۰۱۱، اندروچ^۳ و همکارانش از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، جفت شده با اسپکتروفوتومتری مرئی- ماوراء بنفش برای اندازه‌گیری مس استفاده کردند. در این تحقیق از ۱ و ۳ و ۳- تری متیل-۲- [۵- (۱ و ۳ و ۳- تری متیل-۱ و ۳- دی هیدرو ایندول-۲-یلیدن)- پنتا-۱ و ۳- دی انیل] - H-۳- ایندولیوم (DIDC) به عنوان عامل کی‌لیت کننده در حضور یون‌های کلراید استفاده شده است. همچنین از آمیل استات، تتراکلرومتان و متانول به ترتیب به عنوان حلال استخراج کننده، حلال کمکی و حلال پخش کننده با نسبت حجمی ۳:۱:۱ استفاده شده است. تحت شرایط بهینه محدوده خطی برای مس ۰/۰۹۰-۰/۰۲ میلی‌گرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۰۰۵ میلی‌گرم بر لیتر و انحراف استانداردهای نسبی نیز در محدوده ۵/۴-۱/۳٪ به دست آمده اند [۲۰].

در سال ۲۰۱۱، لیاو^۴ و گروهش، مس را بعد از پیش تغلیظ با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و به کمک تزریق امواج^۵، جفت شده با اسپکترومتری مرئی- ماوراء بنفش اندازه‌گیری کردند. در این کار از سدیم دی اتیل دی تیوکاربامات، تتراکلرید کربن و اتانول به ترتیب به عنوان عامل کی‌لیت کننده، حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده استفاده شده است. تحت شرایط بهینه حد

1. Wang

2. Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop

3. Andruch

4. Liao

5. Injection-ultrasound-assisted dispersive liquid- liquid microextraction

تشخیص ۰/۰۵ نانوگرم بر میلی لیتر، فاکتور تغلیظ ۲۲۲ و انحراف استاندارد هم برای ۷ اندازه گیری ۳/۳٪ گزارش شده است [۲۱].

در سال ۲۰۱۲، بهار و گروهش از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به روش انجماد قطره آلی شناور (DLLME-SFO) و با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای، برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مس استفاده کردند. در این بررسی از ۸- هیدروکسی کینولین به عنوان عامل کی لیت کننده استفاده شده است. منحنی درجه بندی در محدوده ۲۰۰-۵ نانوگرم بر میلی لیتر خطی بود، حد تشخیص ۳/۴ نانوگرم بر میلی لیتر، انحراف استاندارد نسبی ۰/۷٪ و فاکتور تغلیظ ۲۸ به دست آمد [۲۲].

در سال ۲۰۱۲، کوکوت^۱ و همکارانش، روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی جفت شده با اسپکترومتری فلورسانس پخش انرژی اشعه ایکس^۲ را برای اندازه گیری فلزات آهن، کبالت، نیکل، مس، روی، سلنیوم و سرب به کار بردند. در این تحقیق از دی اتیل دی تیو کاربامات، تراکلرید کربن و متانول به ترتیب به عنوان عامل کی لیت کننده، حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده استفاده شد. تحت شرایط بهینه حد تشخیص برای مس ۲/۳ نانوگرم بر میلی لیتر به دست آمد [۲۳].

با توجه به بررسی های انجام شده و عدم وجود گزارشی مبنی بر استفاده از لیگاند N- سالیسیلیدین آنیلین در اندازه گیری مس، در این تحقیق، این عامل کی لیت کننده برای تعیین مقادیر کم این عنصر با استفاده از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای به کار گرفته شده است.

1. Kocot

2. Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

فصل دوم

بخش تئوری

۱-۲ مقدمه‌ای بر روش‌های آماده‌سازی نمونه

با وجود پیشرفت‌های زیادی که در زمینه تکنیک‌های اندازه‌گیری صورت گرفته است، هنوز در بسیاری از موارد امکان ارائه مستقیم نمونه به دستگاه وجود ندارد، که این امر ناشی از پیچیدگی بافت نمونه و نیز غلظت پایین آنالیت است، بنابراین اصولاً به یک مرحله جداسازی و پیش تغلیظ قبل از اندازه‌گیری مقادیر کم عناصر نیاز است [۲۴].

اهداف عمومی روش‌های آماده‌سازی نمونه به شرح زیر است:

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

۲-۲ استخراج

مرحله آماده‌سازی نمونه در یک روش تجزیه‌ای معمولاً شامل یک فرایند استخراج است که منجر به تغلیظ گونه‌های مورد نظر، از بافت نمونه می‌گردد. دو روش استخراج با فاز جامد^۱ و استخراج مایع-مایع^۲ از اولین روش‌های استخراج هستند، که برای جداسازی یک گونه از محلول، مورد استفاده قرار می‌گیرند. معمولاً از حلال‌های آلی برای استخراج استفاده می‌شود. با تغییر برخی از شرایط مانند فشار، دما، pH و انتخاب صحیح حلال می‌توان گزینش‌پذیری روش استخراج را بهبود بخشید.

1. Solid phase extraction
2. Liquid- liquid extraction

کلیه روش‌های استخراج از اساس مشابهی برای تغلیظ گونه و متمرکز کردن آن در یک فاز بهره می‌جویند، بدین ترتیب که هر گونه بر اساس پارامترهایی مانند ضریب توزیع، دما و حجم نسبی فازها، بین دو فاز توزیع می‌شود.

۱-۲-۲ استخراج مایع - مایع (LLE)

استخراج مایع-مایع، که به آن استخراج با حلال نیز گفته می‌شود، روشی است که اساس آن بر توزیع یک گونه بین دو حلال غیر قابل امتزاج استوار است. به طور معمول در این روش، آنالیت مورد نظر می‌تواند به صورت گزینشی از یک حلال آبی به یک حلال آلی یا بالعکس استخراج گردد. در این روش راندمان استخراج به ضریب توزیع، نسبت حجمی فازها و تعداد دفعات استخراج وابسته است. از طرفی انتخاب نوع حلال به ماهیت گونه‌ها وابسته می‌باشد [۲۵ و ۲۶].

مهمترین دلایل استفاده از این روش سادگی در عمل، سرعت اجرا و عدم نیاز به دستگاه‌های گران‌قیمت می‌باشد. از دیگر مزایای این روش می‌توان به تکرارپذیری بالا و قابلیت استفاده از حجم‌های بیشتر نمونه اشاره کرد.

به هر حال این روش نیز دارای اشکالاتی است، که از جمله آنها می‌توان به زمان‌گیر بودن و نیاز به حجم بالایی از حلال‌های بسیار خالص اشاره کرد [۲۷].

۲-۲-۲ استخراج با فاز جامد (SPE)

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 نیز نمونه‌های بیولوژیکی معطوف گردید. اصول و قواعد SPE مشابه استخراج مایع-مایع می‌باشد، 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 آنالیت، بین یک فاز مایع (بافت نمونه) و یک فاز جامد (جاذب) می‌باشد.

از مزایای این روش می‌توان سرعت، کاربرد آسان، استفاده از حجم‌های کم حلال‌های آلی، تغلیظ مناسب، قابلیت خودکار شدن روش و سازگاری بیشتر با محیط‌زیست را نام برد. از طرفی در مواردی گونه‌ها به دلیل جذب سطحی قوی به راحتی از روی فاز جامد جدا نمی‌گردند و برای جداسازی به چند مرحله شویش نیاز است. از معایب دیگر آن می‌توان به هزینه بر بودن و عمر محدود فازهای ساکن اشاره کرد [۲۸].

۲-۳ روش‌های میکرواستخراج

یکی از مسائل مهم در بحث آماده‌سازی نمونه، دستیابی به روشی است، که در آن نمونه سریع‌تر، ساده‌تر، با صرف هزینه کمتر و با تکرار پذیری بالایی تغلیظ گشته و دارای سازگاری بیشتری با محیط‌زیست باشد. سه مساله مهم در اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای وجود دارد که منجر به توسعه روش‌های میکرو استخراج شده است:

- محدودیت در مقدار آنالیت در نمونه‌های حقیقی، که این امر مانع از تجزیه و تحلیل - های ماکروسکوپی خواهد شد [۲۹].
- نیاز به انجام اندازه‌گیری‌های سریع بر روی نمونه‌های با حجم کم (این مساله بر اساس این واقعیت پیش‌بینی شده است که فرایندهای فیزیکی می‌توانند در مقیاس‌های کوچک خیلی آسانتر انجام شوند) [۳۰].
- ضرورت استفاده از روش‌های تجزیه‌ای که دوستدار محیط‌زیست هستند و نیز اجتناب در استفاده از حلال‌های سمی و در نتیجه تولید کمتر مواد زائد آزمایشگاهی [۳۱] و [۳۲].

۱-۳-۲ میکرواستخراج با فاز جامد^۱ (SPME)

در این روش یک فاز جامد استخراج کننده با حجم بسیار کوچک بر روی فیبرهایی که معمولاً از جنس سیلیکا هستند، نشانده می‌شود. این روش معمولاً از چهار مرحله متوالی تشکیل شده است.

مرحله اول شامل آماده‌سازی جاذب با استفاده از یک حلال مناسب است. این مرحله بسیار ضروری است، زیرا سبب مرطوب شدن مواد پرکننده و نیز حلال‌پوشی گروه‌های عاملی شده و از طرفی سبب حذف ناخالصی‌های موجود در مواد جاذب می‌شود.

مرحله دوم شامل عبور نمونه از داخل فاز جامد است. بسته به نوع سیستم مورد استفاده، حجم‌های نمونه می‌تواند بین یک میلی‌لیتر تا یک لیتر تغییر کند. عبور نمونه از داخل ستون نیز معمولاً به کمک نیروی جاذبه، پمپ کردن و یا با ایجاد خلاء صورت می‌گیرد.

مرحله سوم شامل شستشوی جاذب است. در این مرحله از یک حلال با قدرت شوی مناسب استفاده می‌شود، به طوری که بخشی از اجزای بافت نمونه که بر روی فاز جامد جذب شده‌اند، توسط حلال شسته می‌شوند، بدون اینکه آنالیت‌ها واجذب شوند.

مرحله نهایی نیز شامل شستن آنالیت‌های مورد نظر با حلال مناسب است، بدون اینکه اجزای بافت بازدارنده شده، واجذب شوند. حجم حلال شوینده باید طوری انتخاب شود تا بازیافت کمی آنالیت‌ها، با حداقل رقیق سازی امکان‌پذیر شود. بعلاوه سرعت جریان شوینده برای اطمینان از شوی کامل باید با دقت تنظیم شود [۳۳].

۲-۳-۲ میکرواستخراج با فاز مایع^۱ (LPME)

میکرواستخراج با فاز مایع به تکنیک استخراجی گفته می‌شود که در آن حجم فاز استخراج کننده در مقابل حجم فاز آبی بسیار کوچک شده است. این روش اولین بار توسط کانتول^۲ و جینات^۳ در سال ۱۹۹۵ ارائه شد [۳۴]. کارایی استخراج، با توزیع آنالیت بین بافت نمونه و فاز استخراج کننده تعیین می‌شود. در این روش به یک حلال آلی (فاز استخراج کننده) نیاز است که غیرقابل امتزاج با فاز آبی (محلول حاوی نمونه) بوده به طوریکه تمایل آنالیت به انحلال در این فاز بسیار بیشتر از محلول نمونه باشد.

درجه توزیع و نیز درصد آنالیت استخراج شده به دلیل ثابت بودن بافت نمونه و فاز استخراج کننده، ثابت خواهد بود و با توجه به اینکه توزیع، تابع غلظت آنالیت نیست، بنابراین تعیین کمی نمونه از روی مقدار خالص استخراج شده قابل محاسبه خواهد بود [۳۵ و ۳۶].

۴-۲ انواع روش‌های میکرواستخراج با فاز مایع

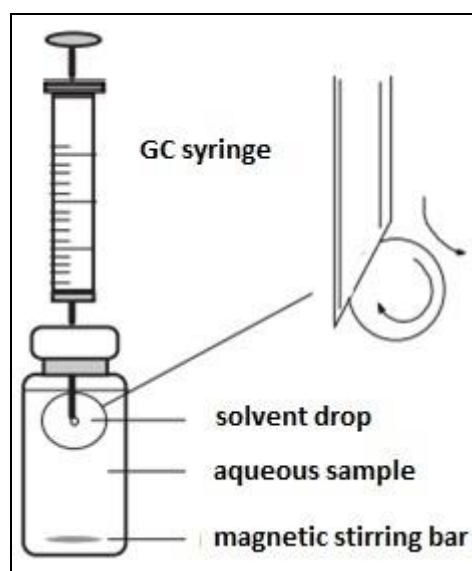
۱-۴-۲ میکرواستخراج قطره تنها^۴ (SDME)

این روش زیر مجموعه‌ای از روش میکرواستخراج با فاز مایع است، که در آن متوسط حجم استخراج (حجم حلال آلی) در حدود حجم یک قطره است. اولین تلاش‌ها برای طراحی این سیستم در اواخر سال ۱۹۹۰ صورت گرفت [۳۷]. در این روش یک قطره غیر قابل امتزاج از حلال استخراج کننده (با حجمی در حدود ۱۰-۱ میکرولیتر) به صورت معلق از انتهای یک سرنگ، در وسط نمونه مایع و یا

1. Liquid phase microextraction
2. Cantwell
3. Jeannot
4. Single drop microextraction

گازی قرار می‌گیرد. بعد از عمل استخراج، قطره به داخل میکروسرنج کشیده شده و برای اندازه‌گیری کمی آنالیت مورد استفاده قرار می‌گیرد. در طول استخراج، آنالیت از نمونه آبی به قطره آویزان منتقل می‌شود. بهبود استخراج اساساً وابسته به ضرایب توزیع بین حلال‌های آلی و آبی است.

از مزایای این روش می‌توان به عملکرد ساده، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و نیز حجم کم حلال‌های آلی مصرفی، اشاره کرد. از معایب آن هم می‌توان به بی‌ثباتی و نیز سطح کوچک و محدود قطره اشاره کرد، که سبب کند شدن روند استخراج می‌شوند. شمایی از این روش در شکل (۱-۲) نمایش داده شده است.



شکل (۱-۲): میکرواستخراج قطره تنها [۳۰]

۲-۴-۲ میکرواستخراج با فاز مایع به کمک فیبر توخالی^۱ (HF-LPME)

پدرسن^۲ و راسموسن^۳ برای اولین بار روش میکرواستخراج با فیبر توخالی متخلخل را معرفی کردند [۳۸]. در این روش از فیبرهای متخلخل پلی پروپیلنی به عنوان غشا استفاده می شود. قبل از استخراج، فیبر متخلخل برای مدت زمان کوتاهی در داخل حلال آلی غوطه ور شده تا حلال در حفرات آن تثبیت شود و سپس مازاد حلال برداشته می شود. حلال آلی، لایه نازکی را بر روی جداره فیبر متخلخل تشکیل می دهد. حلال استخراج باید با فیبر متخلخل سازگار باشد، به طوریکه حفرات موجود در جداره فیبر متخلخل به طور کامل پر شوند.

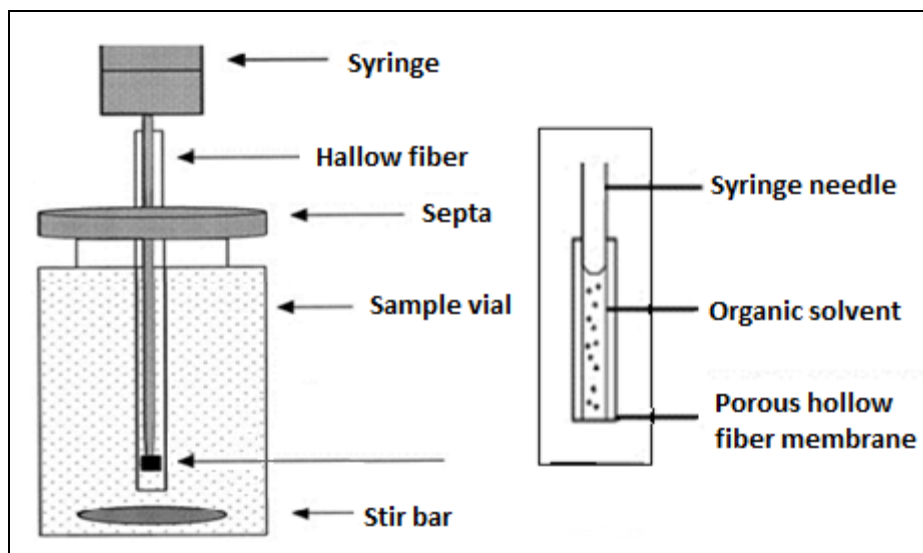
سپس فضای خالی بین دو لایه متخلخل فیبر^۴ توسط یک محلول پذیرنده پر می شود. این محلول پذیرنده می تواند یک حلال آلی باشد که به ایجاد سیستم استخراج دو فازی منجر می شود یا محلول آبی اسیدی یا قلیایی باشد، که سیستم سه فازی را به وجود می آورد. در سیستم LPME دو فازی آنالیت های هدف ابتدا از نمونه آبی به حلال آلی موجود در جداره فیبر متخلخل و سپس به محلول پذیرنده آلی استخراج می شوند. این سیستم ممکن است برای اکثر نمونه هایی که قابلیت انحلال آنها در حلال آلی، بیشتر از محیط آبی است، به کار رود.

در LPME سه فازی، آنالیت ها از نمونه آبی، ابتدا به حلال آلی موجود در حفرات فیبر متخلخل و سپس به محلول پذیرنده آبی استخراج می شوند. این روش میکرواستخراج به آنالیت های بازی یا اسیدی با گروه های یونیزه شونده محدود می شود.

فیبر توخالی در شکل های متنوعی از جمله U شکل، میله ای، پاکتی و ستاره ای و ... ساخته می شود که در همه آنها سعی بر این است، سطح موثر تماس فیبر با محلول افزایش یافته و در عین حال حجم داخلی فیبر و بنابراین حجم فاز پذیرنده کاهش یابد [۳۹].

1. Hollow fiber liquid phase microextraction
2. Pedersen
3. Rasmussen
4. Lumen of the hollow-fiber

این روش در اندازه‌گیری ترکیبات دارویی مثل دیازپام، پرازپام و آمفتامین‌ها بسیار کاربرد دارد [۳۹]. شمایی از این روش در شکل (۲-۲) نشان داده شده است.



شکل (۲-۲): میکرواستخراج به وسیله فیبر توخالی [۳۹]

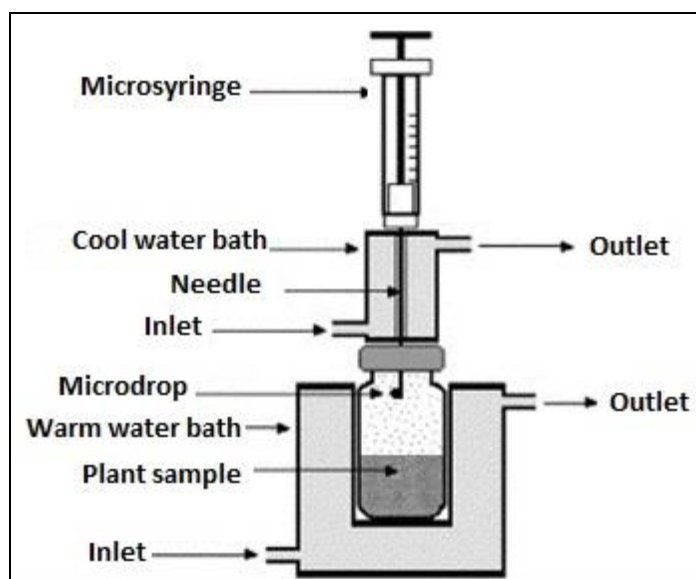
۳-۴-۲ میکرواستخراج قطره‌ی تنها در فضای فوقانی^۱ (HS-SDME)

میکرواستخراج قطره‌ی تنها در فضای فوقانی، شکل (۳-۲)، برای اولین بار توسط جینات^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۱ گزارش شد [۴۰]. در این روش یک قطره از یک حلال مناسب و غیر قابل امتزاج با آب به صورت معلق از نوک یک میکروسرنگ واقع در فضای فوقانی محلول نمونه، که از پیش در یک دمای مشخص تنظیم شده است، قرار می‌گیرد. آنالیت‌ها در اثر حرارت به فرم فرار درآمده و وارد فاز آلی می‌شوند. در این روش آنالیت در سه فاز، شامل فاز آبی، فضای فوقانی و فاز آلی توزیع می‌شود [۳۴].

1. Headspace - Single drop microextraction
2. Jeannot

از آنجایی که ضریب نفوذ در فاز گازی 10^4 برابر بیشتر از یک فاز چگال است، انتقال جرم در فضای فوقانی خیلی سریعتر صورت می‌گیرد. باید توجه داشت که انتقال جرم از فاز آبی به فاز گازی، مرحله تعیین کننده سرعت استخراج است که سرعت بالای همزدن می‌تواند این امر را تسهیل کند. از مزایای این روش می‌توان به این نکته اشاره کرد که، طی این روش یک استخراج تمیز و عاری از ناخالصی حاصل

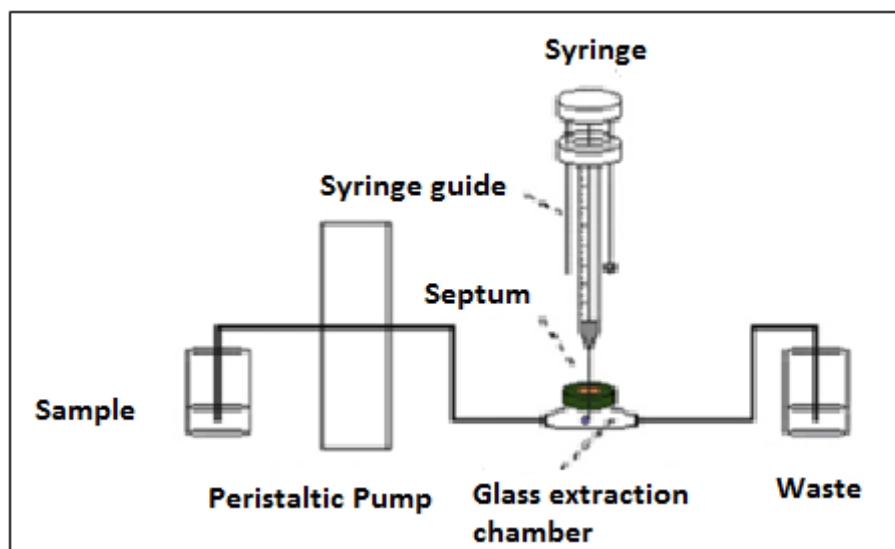
می‌شود. از طرفی در این روش می‌توان از آب به عنوان حلالی برای ترکیبات فرار محلول در آب استفاده کرد، همچنین در این روش وسعت انتخاب در نوع حلال و نیز عدم محدودیت در سرعت همزدن وجود دارد. از این روش می‌توان برای اندازه‌گیری ترکیبات فرار در مواد غذایی، داروها (خصوصاً آفتامین‌ها^۱) و نیز ترکیبات معطر، استفاده کرد [۳۰].



شکل (۲-۳): استخراج در یک قطره در فضای فوقانی فاز مایع [۴۱]

۴-۴-۲ میکرواستخراج با جریان پیوسته^۱ (CFME)

میکرواستخراج با حلال در نمونه در حال جریان، برای اولین بار توسط لیو^۲ و لی^۳ در سال ۲۰۰۰ معرفی شد [۴۲]. در این روش نمونه آبی با استفاده از یک پمپ HPLC با جریانی ثابت از طریق یک لوله از جنس پلی اتر- اتر کتون (PEEK) وارد یک اتاقک شیشه‌ای به حجم ۰/۵ میلی‌لیتر می‌شود. محفظه به صورت عمودی قرار گرفته است، زمانیکه این محفظه از نمونه آبی پر می‌شود، حلال استخراج کننده که در نوک خروجی لوله قرار گرفته است به آن تزریق می‌شود. قطره حلال به طور مداوم با محلول نمونه در تماس بوده و استخراج به طور همزمان صورت می‌گیرد [۳۴]. در پایان استخراج، قطره به داخل سرنگ کشیده شده و برای آنالیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش برخلاف روش‌های قبلی به جای استفاده از بخشی از نمونه آبی برای استخراج، میکرو قطره استخراج کننده در تماس با جریان پیوسته‌ای از نمونه آبی قرار می‌گیرد [۳۰]. شمایی از این روش استخراج در شکل (۴-۲)، نمایش داده شده است.



شکل (۴-۲): میکرواستخراج جریان پیوسته [۴۲]

1. Continuous flow microextraction
2. Liu
3. Lee

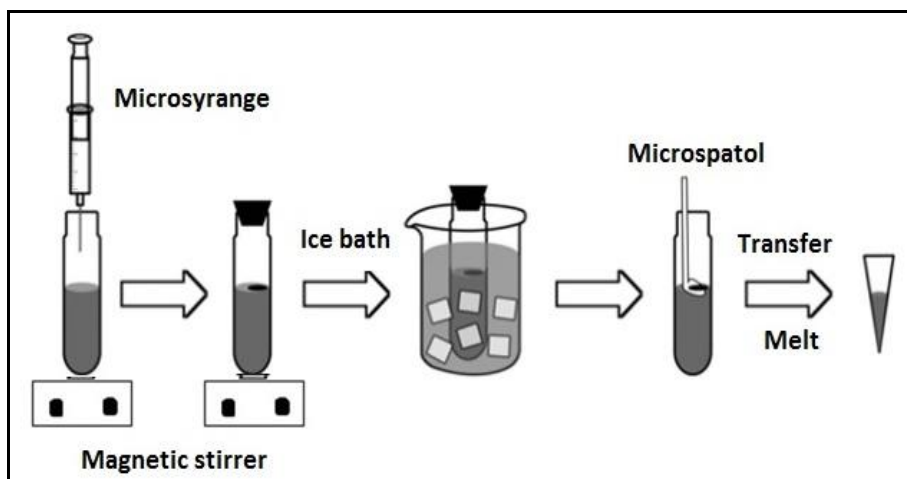
۲-۴-۵ میکرو استخراج به وسیله انجماد قطره آلی شناور^۱ (SFO-DME)

در سال ۲۰۰۷ زنجانی و همکارانش یک روش جدید استخراج با حلال را تحت عنوان انجماد قطره آلی شناور ارائه دادند [۴۳]. در این روش حجم بسیار کوچکی از یک حلال آلی که نقطه ذوبی نزدیک به دمای اتاق دارد (۳۰-۱۰°C)، بر روی سطح محلول آبی شناور می‌شود. پس از هم زدن محلول آبی برای مدت زمانی مشخص و کامل شدن فرایند استخراج، ظرف نمونه به یک حمام آب یخ منتقل می‌شود. زمانیکه حلال آلی به حالت جامد درآمد، آنرا به یک ظرف مخروطی کوچک منتقل می‌کنند تا حلال در دمای اتاق ذوب شود، سپس از آن برای اندازه‌گیری آنالیت استفاده می‌شود [۴۴-۴۶].

در اولین کاربرد منتشر شده، از این روش، برای استخراج یک گروه از هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک^۲ (PAHs) از نمونه آبی و اندازه‌گیری با روش^۳ GC-FID استفاده شد [۳۰]. از مزایای این روش می‌توان به عملکرد ساده، راندمان و فاکتور تغلیظ بالای آن اشاره کرد. با این حال زمان استخراج با این روش طولانی‌تر از روش‌های دیگر است که این امر مانع از تجزیه و تحلیل‌های سریع می‌شود.

این روش برای اندازه‌گیری آفت‌کش‌های ارگانو کلره^۴ [۴۷]، فتالات‌ها [۴۸]، ویتامین‌های A، D₂ و D₃ که محلول در چربی‌اند [۴۹]، مشتقات ۲- پیرازولین^۵ [۵۰] مورد استفاده قرار گرفته است. شمایی از این روش در شکل (۲-۵) آورده شده است.

1. Solidified floating organic drop microextraction
2. Polycyclic aromatic hydrocarbons
3. Gas chromatography-flame ionization detector
4. Organo chlorine pesticides
5. 2- pyrazoline derivatives

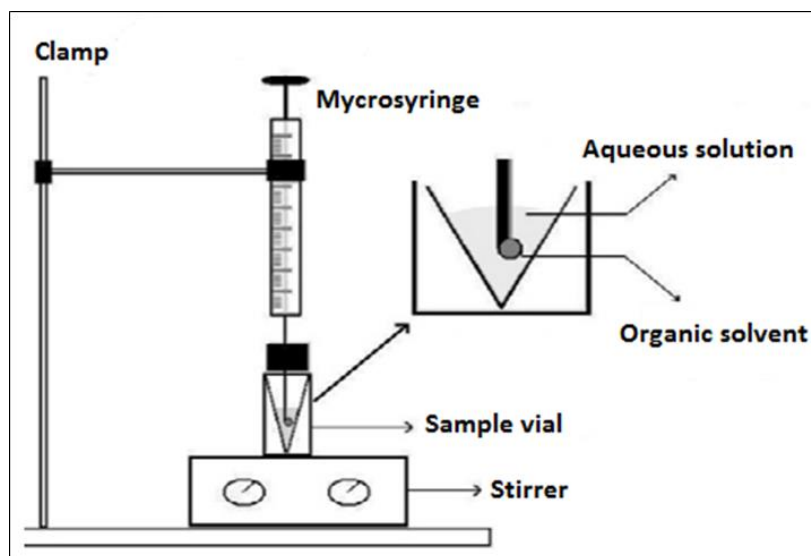


شکل (۲-۵): استخراج به روش انجماد قطره آلی شناور [۵۱]

۲-۴-۶ میکرو استخراج قطره در قطره^۱ (DDME)

در این روش درون یک ظرف مخصوص که حداکثر ۰/۱ میلی لیتر گنجایش دارد، ابتدا حدود ۷ میکرولیتر از فاز آبی وارد می شود و سپس از یک میکروسرنگ برای وارد کردن قطره آلی با حجم ۰/۵ میکرولیتر به مرکز فاز آبی استفاده می شود. بعد از استخراج، قطره آلی به داخل سرنگ کشیده می شود و به دستگاه اندازه گیری منتقل می گردد [۵۲].

این نوع استخراج بیشتر برای مطالعات دارویی مورد استفاده قرار می گیرد [۵۳]. استخراج کافئین از نمونه های میوه و سبزیجات با استفاده از کلروفرم به عنوان حلال استخراج کننده و آنالیز به وسیله GC-MS با این روش انجام شده است [۵۴]. شمایی از این روش استخراج در شکل (۲-۶) نمایش داده است.



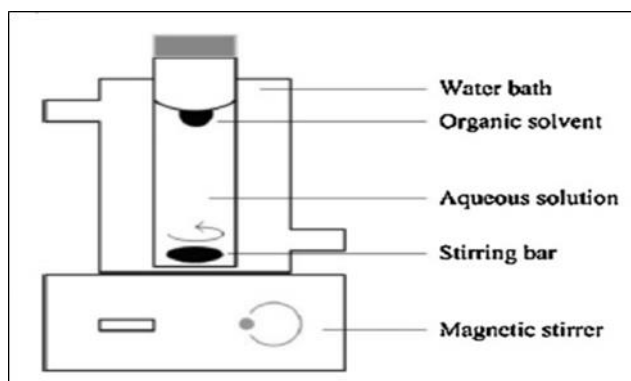
شکل (۲-۶) : استخراج به روش قطره در قطره [۵۵]

۷-۴-۲ میکرو استخراج مستقیم توسط یک قطره^۱ (DSDME)

این تکنیک یک روش جدید نمونه برداری است که اولین بار توسط یانگ چنگ^۲ در سال ۲۰۰۶ معرفی شد. در این تکنیک نیازی به میکروسرنج و یا فیبر توخالی به عنوان نگهدارنده حلال آلی نیست [۵۶]. در این روش حدود ۱۰-۵ میکرولیتر از یک حلال آلی به صورت مستقیم به یک نمونه آبی در حال همزدن افزوده می شود. همزدن در یک سرعت مناسب ایجاد یک گرداب در مرکز محلول می کند و حلال آلی را به مرکز خود می کشد. نیروی حاصل از حرکت گردابی نمونه آبی سبب چرخش قطره آلی شده و همزمان انتقال جرم صورت می گیرد. پس از استخراج عمل همزدن همچنان برای پایین نگه داشتن قطره آلی ادامه پیدا می کند. سپس بخشی از قطره حلال توسط میکروسرنج برداشته شده و به دستگاه GC و یا HPLC تزریق می گردد. شمایی از این روش در شکل (۲-۷) نمایش داده شده است.

1. Directly suspended droplet microextraction
2. Yang chenge

دو داروی مهم ضد افسردگی آمی‌تریپتیلین و نورتریپتیلین^۱ با استفاده از GC-MS و بعد از استخراج با این روش اندازه‌گیری شده‌اند [۳۰].



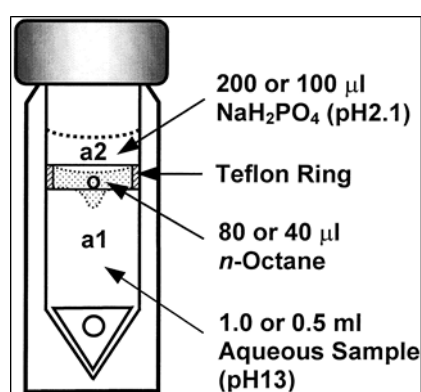
شکل (۲-۷): استخراج به روش DSDME [۵۷]

۸-۴-۲ میکرو استخراج با حلال همراه با استخراج برگشتی^۲ (BE/LPME)

کانتول و ما^۳ این سیستم را در سال ۱۹۹۸ معرفی کردند، که می‌تواند در یک زمان کوتاه استخراج رفت و برگشتی همزمان را انجام داده و گونه را استخراج کند. در این روش که در شکل (۸-۲) نشان داده شده است، فاز آلی با حجم ۴۰ تا ۸۰ میکرولیتر داخل یک نوار تفلونی در بالای یک فاز آبی حاوی آنالیت قرار می‌گیرد. در بالای فاز آلی نیز یک فاز آبی دریافت کننده با حجم ۱۰۰ تا ۲۰۰ میکرولیتر قرار داده شده است. گونه‌های یونی با اعمال pH مناسب در فاز آبی نمونه، وارد سیستم حلال آلی می‌شوند و سپس وارد محلول آبی دوم می‌گردند.

1. Amitriptyline and Nor- triptyline
2. Back extraction- liquid phase microextraction
3. Cantwell and Ma

پس از اتمام زمان استخراج، مقداری از فاز استخراج کننده (a_2) به صورت مستقیم برای آنالیز به دستگاه HPLC تزریق می‌شود. این تکنیک برای گونه‌های کاملاً یونیزه شونده مناسب می‌باشد. با انتخاب pH مناسب در فاز آبی (a_1) گونه به صورت خنثی درآمده تا توانایی عبور از غشا را داشته باشد سپس برای جلوگیری از بازگشت مجدد گونه از فاز دریافت کننده (a_2) به فاز آلی، شرایط pH در فاز آبی پذیرنده طوری انتخاب می‌شود که گونه به فرم یونی باشد [۵۸].



شکل (۲-۸): نمایی از سیستم BE/LPME [۵۸]

۹-۴-۲ میکرواستخراج مایع-مایع پخشی^۱ (DLLME)

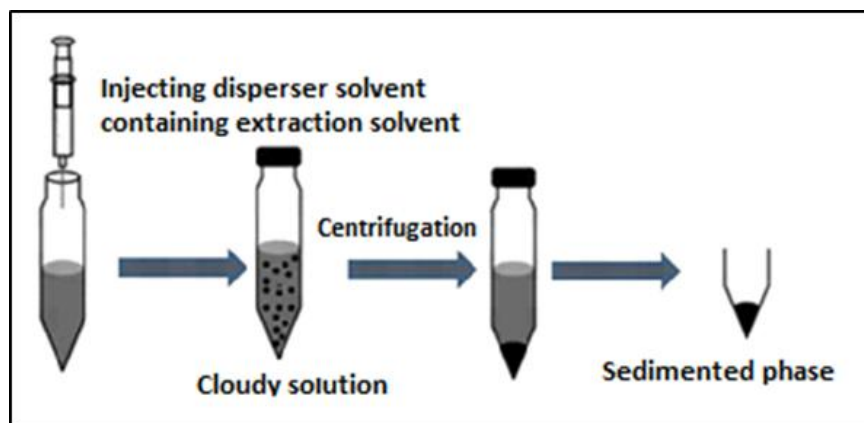
۱-۹-۴-۲ اصول روش

روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی نخستین بار در سال ۲۰۰۶ توسط دکتر اسدی در دانشگاه علم و صنعت ابداع شد [۵۹]. این روش تاکنون جهت جداسازی و اندازه‌گیری ترکیبات آلی آلاینده آب‌های طبیعی از قبیل هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای [۶۰]، آفت‌کش‌های ارگانو فسفره [۶۱]، کلروفنول‌ها [۶۲] و نیز تغلیظ یون‌های فلزی در نمونه‌های آبی استفاده شده است. این

1. Dispersive liquid-liquid microextraction

روش به علت مصرف حجم بسیار کم از حلال آلی استخراج کننده، دارای فاکتور تغلیظ بالایی بوده و در نتیجه کارایی بالایی جهت آنالیز مقادیر خیلی کم ترکیبات در نمونه های آبی دارد.

به طور کلی مراحل انجام میکرواستخراج مایع - مایع پخشی بدین شکل می باشد که ابتدا یک محلول همگن شامل حلال آلی استخراج کننده و حلال آلی پخش کننده با نسبت معینی تهیه گردیده و سپس حجم مشخصی از این محلول به کمک یک سرنگ به سرعت به درون محلول آبی حاوی آنالیت تزریق می گردد. در نتیجه، محلول کدر (ابری) می شود که این حالت به علت پخش ذرات ریز حلال استخراج کننده در درون محلول آبی می باشد. بر اثر پخش شدن حلال آلی استخراج کننده در درون فاز آبی، سطح تماس فاز آبی و قطرات حلال آلی استخراج کننده به میزان بسیار زیادی در مقایسه با استخراج مایع - مایع معمولی افزایش یافته و این امر باعث می شود که زمان لازم برای به تعادل رسیدن گونه استخراج شونده بین آب و حلال آلی کاهش یابد. سپس این مخلوط سانتریفیوژ گردیده و در نتیجه ذرات ریز حلال استخراج کننده که معمولاً دارای دانسیته بیشتری نسبت به آب هستند، ته نشین می گردند. سپس این فاز ته نشین شده که حاوی آنالیت استخراج شده می باشد، جهت آنالیز با روش های دستگاهی مورد استفاده قرار می گیرد. شکل (۲-۹) شمایی از این روش را نشان می دهد [۵۹].



شکل (۲-۹) : میکرواستخراج مایع- مایع پخشی [۵۱]

همانطور که مشاهده می‌شود، اصول کلی توزیع ماده بین دو فاز غیرقابل اختلاط، همانند استخراج مایع-مایع معمولی است، با این تفاوت که سطح تماس بسیار افزایش یافته است. در ضمن میزان ضرایب توزیع آنالیت‌ها نیز احتمالاً متفاوت از ضرایب توزیع بین دو حلال آلی و آبی به تنهایی است، زیرا وجود حلال آلی پخش کننده باعث تغییراتی هرچند کوچک در خواص حلال آلی و آبی می‌گردد. بنابراین محیطی جدید برای توزیع گونه به وجود می‌آید [۵۹].

۲-۹-۴-۲ روابط تئوری حاکم بر میکرواستخراج مایع-مایع پخشی [۶۳]

مقدار ماده استخراج شده در فاز ته‌نشین شده، را می‌توان از روابط ریاضی استخراج مایع-مایع، بدست آورد.

$$n_{tot} = n_{sed} + n_{aq} \quad (1-2)$$

که در این رابطه n_{tot} ، تعداد کل مول‌های آنالیت در نمونه، n_{sed} ، تعداد مول‌های آنالیت در فاز ته‌نشین شده و n_{aq} نیز، تعداد مول‌های آنالیت در فاز آبی پس از تعادل می‌باشد. از طرفی :

$$n_{sed} = C_0 V_{aq} - C_{aq} V_{aq} \quad (2-2)$$

که در این رابطه C_0 و C_{aq} به ترتیب غلظت اولیه آنالیت در فاز آبی و غلظت آنالیت در فاز آبی پس از تعادل بر حسب مولار و V_{aq} نیز، حجم نمونه آبی بر حسب میلی‌لیتر است.

ضریب توزیع (K_D) به صورت نسبت غلظت آنالیت استخراج شده به غلظت آنالیت در فاز آبی پس از تعادل تعریف می‌شود، بنابراین:

$$K_D = \frac{C_{sed}}{C_{aq}} \quad (3-2)$$

از طرف دیگر:

$$n_{sed} = C_0 V_{aq} - \frac{C_{sed}}{K_D} V_{aq} \quad (۴-۲)$$

$$n_{sed} = C_{sed} V_{sed} \quad (۵-۲)$$

با جایگذاری رابطه (۵-۲) در رابطه (۴-۲) رابطه (۶-۲) بدست می‌آید:

$$n_{sed} = C_0 V_{aq} - \frac{n_{sed}}{V_{sed} k_D} V_{aq} \quad (۶-۲)$$

$$n_{sed} = \frac{K_D V_{sed} \times C_0 V_{aq}}{V_{aq} + K_D V_{sed}} \quad (۷-۲)$$

که در این روابط C_{sed} و V_{sed} ، به ترتیب غلظت آنالیت استخراج شده در فاز ته‌نشین شده بر حسب مولار و حجم فاز ته‌نشین شده بر حسب میلی‌لیتر می‌باشد.

معادله (۶-۲) نشان می‌دهد که یک رابطه مستقیم بین غلظت آنالیت در نمونه و تعداد مول‌های آنالیت استخراج شده وجود دارد که این رابطه می‌تواند اساس اندازه‌گیری‌های کمی را تشکیل دهد. فاکتور غنی‌سازی^۱ (EF) در این روش به صورت نسبت غلظت آنالیت در فاز ته‌نشین شده به غلظت اولیه آنالیت در نمونه تعریف می‌شود [۵۹]:

$$EF = \frac{C_{sed}}{C_0} \quad (۸-۲)$$

که غلظت در فاز ته‌نشین شده از منحنی درجه‌بندی مستقیم محلول استاندارد آنالیت در حلال استخراج‌کننده بدست می‌آید.

1. Enrichment factor

درصد بازیابی^۱ نیز به صورت درصد کل آنالیت استخراج شده به درون فاز ته‌نشین شده تعریف می‌شود که از رابطه (۲-۸) یا (۲-۹) بدست می‌آید:

$$EF = \frac{n_{sed}}{n_{tot}} \times 100 = \frac{C_{sed} V_{sed}}{C_0 V_{aq}} \times 100 \quad (۲-۹)$$

$$ER = \left[\frac{V_{sed}}{V_{aq}} \right] EF \times 100 \quad (۲-۱۰)$$

اگر درصد بازیابی ۱۰۰٪ باشد، در آن صورت فاکتور غنی‌سازی برابر نسبت حجم فاز آبی به حجم فاز ته‌نشین شده می‌باشد.

۲-۴-۹-۳ ویژگی‌های حلال‌های استخراج کننده و پخش کننده

درصد بازیابی در روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی تحت تاثیر عوامل مختلفی است که در این میان حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده بیشترین تاثیر را دارند. در اینجا به برخی از ویژگی‌های آنها اشاره می‌شود.

حلال استخراج کننده :

انتخاب یک حلال استخراج کننده مناسب، بیشترین تاثیر را در فرایند استخراج دارد. حلال استخراج کننده باید چگالی بالاتری نسبت به آب داشته باشد تا بعد از سانتریفیوژ، بتوان آنرا به راحتی از فاز آبی جدا کرد. علاوه بر این حلال استخراج کننده باید قابلیت استخراج ترکیبات مورد نظر و نیز قابلیت امتزاج در حلال پخش کننده را نیز داشته باشد. هیدروکربن‌های هالوژن دار مانند کلروبنزن،

1. Extraction recovery

کلروفرم، تتراکلریدکربن و تتراکلرواتیلن به علت چگالی بالا از جمله ترکیباتی هستند که به عنوان حلال‌های استخراج از آنها استفاده می‌شود [۶۴].

حلال پخش کننده :

ترکیبی که به عنوان حلال پخش کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد باید قابلیت امتزاج در هر دو فاز آلی و آبی را داشته باشد. متانول، اتانول، استونیتریل، استون و تترا هیدروفوران حلال‌های پخش‌کننده‌ای هستند که به طور معمول در این روش مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶۴].

- همچنین لازم است لوله‌های آزمایش مورد استفاده، به صورت مخروطی باشند، تا برداشتن حلال آلی با یک سرنگ با حجم چند میکرولیتر، آسان‌تر باشد.

۲-۴-۹-۴ سازگاری روش با تکنیک‌های دستگاهی

روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به علت بافت ساده، سازگاری مناسبی با اکثر روش‌های دستگاهی دارد، که از جمله این روش‌ها می‌توان به روش کروماتوگرافی گازی، اسپکتروفوتومتری مرئی-ماوراءبنفش، اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال، اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای و اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی اشاره کرد. جدول (۱-۲) خلاصه‌ای از کاربردهای این روش را برای استخراج ترکیبات گوناگون با به کارگیری تکنیک‌های مختلف دستگاهی نشان می‌دهد.

جدول (۱-۲): برخی کاربردهای DLLME

مرجع	EF	حد تشخیص ($\mu\text{g L}^{-1}$)	حلال استخراج کننده	روش دستگاهی	عامل کمپلکس کننده	آنالیت
[۶۵]	۱۵۰	$۰/۹۵ \times ۱۰^{-۳}$	CCl_4	AFS ^۲	DTZ ^۱	سرب
[۶۶]	۲۶۵	۰/۵۴	Xylene	FAAS ^۴	ADDP ^۳	سرب
[۶۷]	۱۰۰	۰/۰۰۵	CHCl_3	FAAS	DDTC ^۵	نیکل
[۶۸]	۶۷	$۷/۴ \times ۱۰^{-۳}$	[HMIMPF ₆]	ETAAS ^۶	DDTC	کادمیم
[۶۹]	۱۰۰۰	۰/۰۱	CCl_4	LI-TLS ^۷	DTZ	سرب
[۷۰]	۱۰	۰/۵	CCl_4	UV-Vis	DDTC	مس
[۷۱]	۱۲۵	$۰/۶ \times ۱۰^{-۳}$	CCl_4	GFAAS ^۹	APDC ^۸	کادمیم
[۷۲]	۱۰۰	۰/۰۰۵	[C ₆ MIM][PF ₆]	ETAAS	DTC	کبالت
[۷۳]	۱۶۵	۰/۲۵	1,2-dichlorobenzene	FO-LADS ^{۱۰}	-	پالادیوم
[۷۴]	۲۰۰	۳/۰	CCl_4	HPLC-DAD ^{۱۱}	-	آنتی اکسیدانها
[۷۵]	۱۹۶	۰/۶۴	tetrachloroethane	HPLC-VWD ^{۱۲}	-	استرهای فتالاتی
[۷۶]	۲۸۷	۰/۰۱	chlorobenzene	GC-ECD	-	کلروفنولها
[۷۷]	۲۵۰	۰/۰۴	chlorobenzene	GC-MS ^{۱۳}	-	آنیلین
[۷۸]	۸۱۳	۰/۰۰۰۵	chlorobenzene	GC-ECD ^{۱۴}	-	کلروبنزنها

1. Dithizone

2. Atomic fluorescence spectrometry

3. Ammonium diethyldithiophosphate

4. Flame atomic absorption spectrometry

5. Diethyldithiocarbamate

6. Electro-thermal atomic absorption spectrometry

7. Laser induced-thermal lens spectrometry

8. Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate

9. Graphite furnace atomic absorption spectrometry

10. Fiber optic-linear array detection spectrophotometry

11. High performance liquid chromatography-diode array detection

12. High-performance liquid chromatography-variable wavelength detector

13. Gas chromatography - mass spectrometry

14. Gas chromatography-electron capture detector

۲-۴-۹-۵ مزایا و معایب روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی

یکی از مزایای مهم روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی کاهش تداخل بافت است. از آنجایی که بسیاری از مواد تشکیل دهنده بافت نمونه نمی‌توانند از فاز آبی وارد فاز آلی شوند، بنابراین با استفاده از حلال‌های آلی حداقل بخشی از اجزای بافت نمونه در حلال آبی باقی می‌مانند که این امر به کاهش تداخل بافت نمونه و آنالیت منجر می‌شود [۵۲].

از دیگر مزایای این روش می‌توان سادگی، سرعت بالای استخراج، عدم نیاز به همزدن محلول و نیز عدم نیاز به شرایط دمایی خاص، مصرف حجم کم حلال آلی، کم هزینه بودن، راندمان و فاکتور غنی‌سازی بالا و سازگاری با محیط زیست را نام برد.

اما به هر حال این روش نیز دارای معایبی است که در اینجا به برخی از آنها اشاره می‌شود:

روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی هنوز برای نمونه‌هایی با بافت پیچیده کارایی بالایی ندارد.

یکی از معایب بزرگ این روش استفاده از حجم‌های زیاد حلال پخش کننده است، که این امر سبب کاهش ضریب توزیع آنالیت به داخل حلال استخراج کننده می‌شود. برای جلوگیری از این مشکل می‌توان از سورفکتانت‌های کاتیونی^۱ و یا انرژی مافوق صوت^۲ استفاده کرد [۷۹].

از طرفی برای پیش تغلیظ یون‌های فلزی باید یک مرحله تشکیل کمپلکس قبل از استخراج وجود داشته باشد که این امر مستلزم استفاده از عامل کمپلکس دهنده است، اما از آنجایی که بسیاری از عوامل کمپلکس دهنده گزینش‌پذیری کمی نسبت به یون‌های فلزی دارند، نمی‌توان در حین استخراج از انتقال سایر یون‌های فلزی با آنالیت جلوگیری کرد [۷۹].

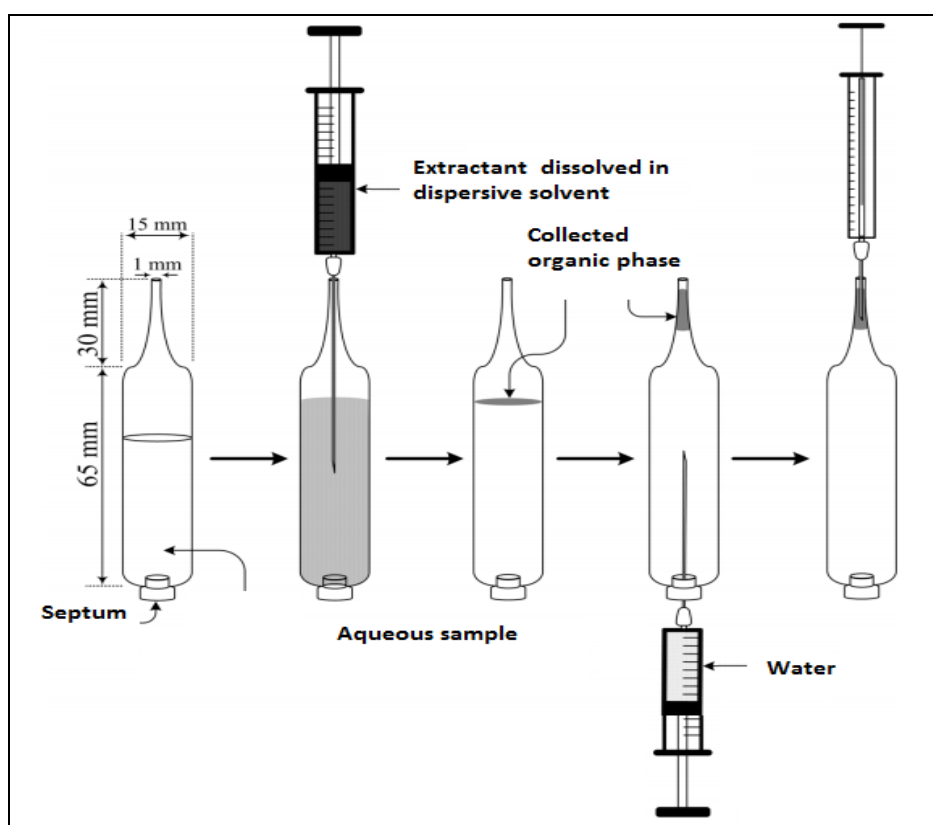
یکی دیگر از معایب این روش استفاده از حلال‌های کلردار (تتراکلریدکربن، کلروفرم، کلروبنزن و ...) به عنوان حلال استخراج است. این حلال‌ها از آب سنگین تر و از هیدروکربن‌ها سمی تر هستند.

1. Cationic surfactants

2. Ultrasonic energy

از طرفی در اندازه‌گیری بسیاری از ترکیبات آلی کلردار نظیر آفت‌کش‌ها از این حلال‌ها استفاده می‌شود. در اندازه‌گیری این ترکیبات خصوصاً با روش ^{14}C -GC-ECD وجود کلر در ساختار حلال ایجاد پیک بلند و پهنی می‌کند، که می‌تواند بسیاری از پیک‌های مربوط به آنالیت را بپوشاند. برای رفع این مشکل، در سال ۲۰۰۹ فرج‌زاده و همکارانش، برای اولین بار روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با استفاده از هیدروکربن‌های سبکتر از آب، نظیر سیکلوهگزان را به عنوان حلال استخراج کننده، پیشنهاد کردند [۷۸]. طرحی از این روش در شکل (۲-۱۰) نمایش داده شده است.

از دیگر معایب این روش می‌توان به محدودیت در انتخاب حلال‌های استخراج کننده به علت شرایط دانسیته و نقطه جوش و وابستگی پارامترهای مختلف جداسازی، به یکدیگر اشاره کرد.



شکل (۲-۱۰): میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با استفاده از حلال‌های استخراج کننده سبکتر از آب [۷۸]

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱ مقدمه

با توجه به اهمیت و کاربرد مس، ورود آن به محیط زیست و تاثیرات زیست محیطی آن که در فصل اول به آن اشاره شد، ارائه روشی حساس، ساده و گزینش پذیر برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم آن ضروری به نظر می رسد. در این کار پژوهشی، امکان استفاده از روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی برای جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر کم یون مس (II) در نمونه های حقیقی و اندازه گیری آنها به وسیله طیفسنجی جذب اتمی شعله ای مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است.

۳-۲ بخش تجربی

۳-۲-۱ محلول های مورد استفاده و طرز تهیه آنها

در تهیه تمام محلول ها از آب بدون یون و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه ای استفاده شد که مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در جدول (۳-۱) آمده است.

محلول مس (۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر) از انحلال ۰/۳۹۲۸ گرم از نمک مس سولفات پنج آبه، ساخت شرکت مرک^۱ در آب و به حجم رساندن آن در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول های رقیق تر بطور روزانه از رقیق کردن این محلول تا غلظت دلخواه تهیه شدند.

محلول لیگاند N- سالیسیلیدین آنیلین^۲ ۰/۰۵۰ مولار از انحلال ۰/۹۸۶۲ گرم از این ترکیب در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری در اتانول تهیه شد. محلول های رقیق تر نیز، هر روز با رقیق سازی محلول های غلیظ تر با اتانول تهیه می شدند.

لازم به ذکر است برای تهیه لیگاند N- سالیسیلیدین آنیلین مطابق روش ارائه شده در مرجع [۸۰] عمل شد که در بخش ۳-۲-۲ آورده است.

1. Merck
2. N-Salicylidineaniline

جدول (۳-۱): مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت سازنده	فرمول	ماده
مرک	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	مس سولفات پنج آبه
مرک	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	سدیم دی‌هیدروژن فسفات دو آبه
مرک	K_2HPO_4	پتاسیم هیدروژن فسفات
مرک	CH_3COOH	استیک اسید
مرک	H_3PO_4	فسفریک اسید
مرک	H_3BO_3	بوریک اسید
شرکت بیدستان	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	اتانول
مرک	CH_3OH	متانول
مرک	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	استون
مرک	CH_3CN	استون نیتریل
مرک	CCl_4	کربن تتراکلرید
مرک	CHCl_3	کلروفرم
مرک	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	کلروبنزن
مرک	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	سالیسیل آلدهید
مرک	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	آنیلین
مرک	NaOH	سود
مرک	HCl	کلریدریک اسید

محلول‌های بافر فسفاتی با $\text{pH} = 4.00 - 8.00$ از مخلوط کردن حجم‌های معینی از محلول‌های سدیم دی‌هیدروژن فسفات دو آبه 0.15 مولار و پتاسیم هیدروژن فسفات 0.15 مولار تهیه شدند. برای تهیه محلول بافر فسفاتی با $\text{pH} = 9.00$ نیز از محلول‌های پتاسیم هیدروژن فسفات دو آبه 0.15 مولار و سود 0.1 مولار استفاده شد.

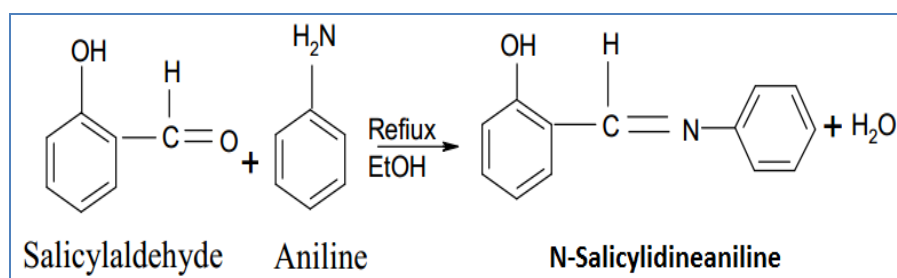
بافر یونیورسال^۱ از اختلاط حجم‌های معینی از محلول‌های فسفریک اسید 0.40 مولار، بوریک اسید 0.40 مولار، استیک اسید 0.40 مولار و سود 0.20 مولار تهیه شد. برای تهیه محلول بافر

1. Universal buffer

بوراکسی نیز از محلول‌های بوریک اسید ۰/۱۰ مولار و هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار با حجم‌های معین استفاده شد.

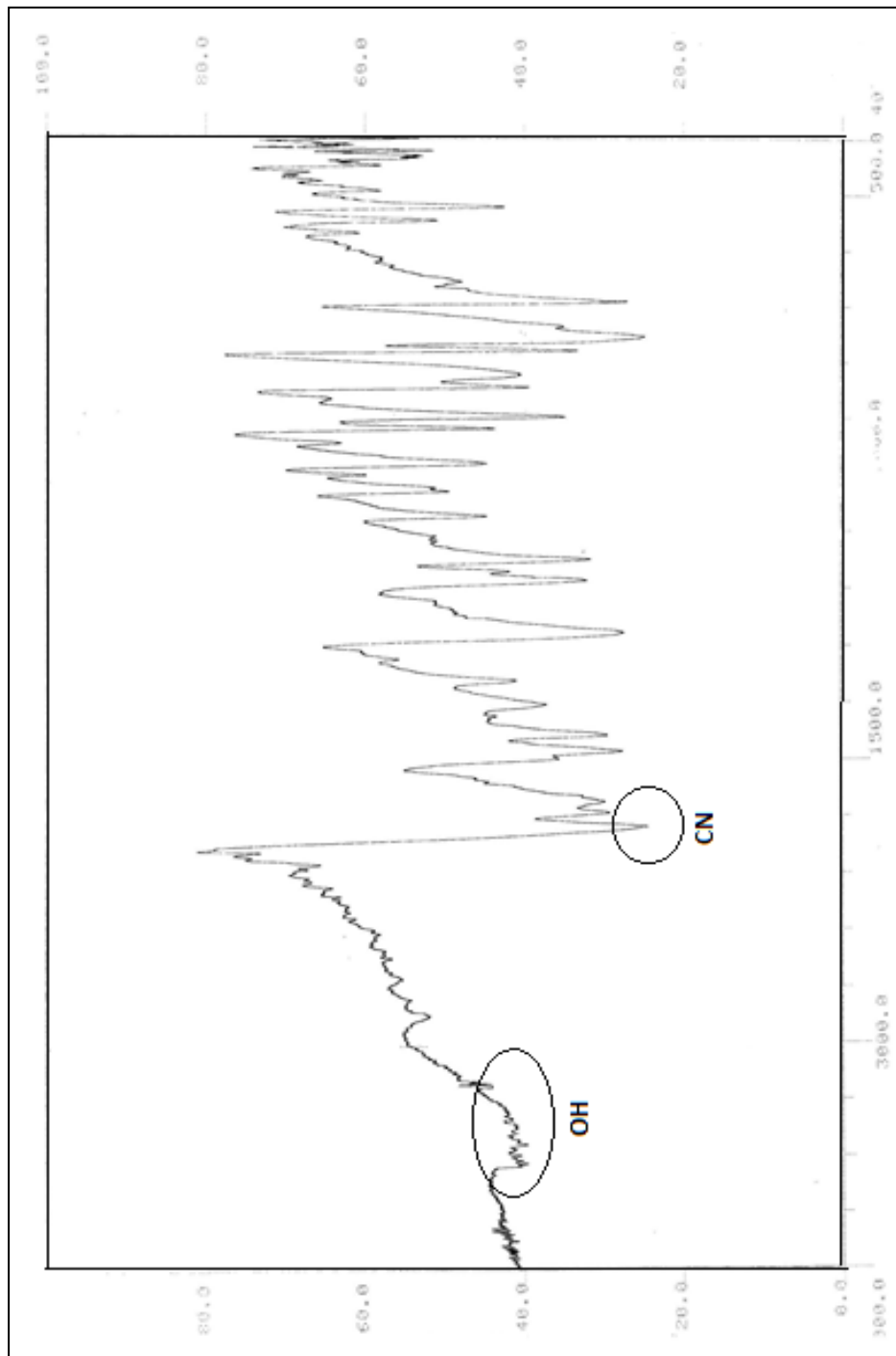
۲-۲-۳ روش سنتز لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین

۱/۰۴۴ میلی‌لیتر سالیسیل آلدهید (۱۰ میلی مول) و ۰/۹۱۳ میلی‌لیتر آنیلین (۱۰ میلی مول) هر دو خریداری شده از شرکت مرک آلمان، با استفاده از یک میکروپیپت به یک بالن رفلاکس منتقل شد. سپس ۵ میلی‌لیتر اتانول به آن اضافه و این مخلوط به مدت سه ساعت در دمای 90°C رفلاکس گردید. بعد از رفلاکس، محلول در دمای اتاق سرد شد تا رسوب زرد رنگی تشکیل شود، سپس رسوب صاف شد و در کلروفرم متبلور شد.



شکل (۳-۱): روش سنتز لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین [۸۰]

برای بررسی خلوص محصول، نقطه ذوب ترکیب متبلور شده $45-50$ درجه سانتی‌گراد بدست آمد که با نقطه ذوب گزارش شده تطابق خوبی نشان می‌دهد [۸۰]. همچنین طیف IR ترکیب سنتز شده در شکل (۳-۲) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، گروه‌های O-H و C=N به ترتیب در $3400-3300$ و 1618 cm^{-1} مشخص هستند. نسبت استوکیومتری مس با این لیگاند ۱:۲ بوده و همچنین ثابت تشکیل کمپلکس $3/0 \times 10^9$ گزارش شده است. این ترکیب از طرف گروه‌های N و O با مس وارد واکنش می‌شود.



شکل (۳-۲): طیف IR لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین با قرص KBr

۳-۲-۳ دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده

تمامی اندازه‌گیری‌های جذب مس توسط دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای شیمادزو مدل AA-670^۱ مجهز به لامپ کاند توخالی مس و شعله هوا- استیلن انجام شد. پارامترهای دستگاهی مطابق با جدول (۲-۳) تنظیم گردید.

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

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

برای تنظیم pH محلول‌های بافری، از pH متر دیجیتالی ساخت شرکت متراهم^۲ مدل ۷۴۴ با دقت ۰/۰۱ مجهز به الکتروود شیشه‌ای ترکیبی کالومل (۳/۰ مولار) استفاده شد.

برای برداشتن قطره آلی ته‌نشین شده در ته لوله آزمایش از میکروپیپت ساخت شرکت اپندورف^۳ مدل Research 100 استفاده شد.

برای سانتریفیوژ کردن محلول‌ها از دستگاه سانتریفیوژ ساخت شرکت بنیامین طب مدل ۷۷۶۴۸۸۹۷ استفاده شد.

برای ثبت طیف جذبی در ناحیه مرئی- ماوراءبنفش از دستگاه اسپکترومتر شیمادزو مدل UV-160^۴ با سل کوارتزی ۱/۰ سانتی‌متری استفاده گردید.

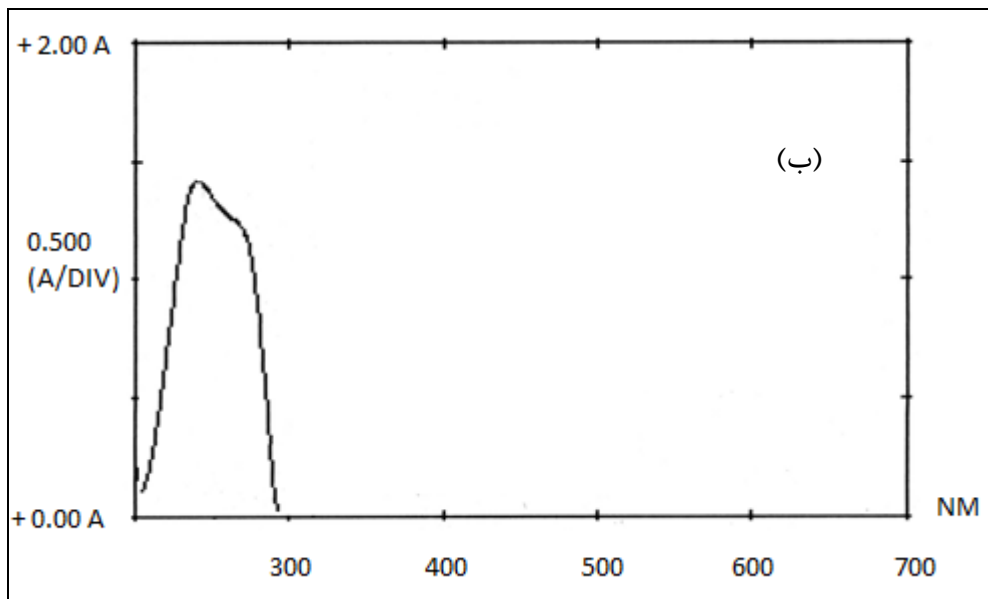
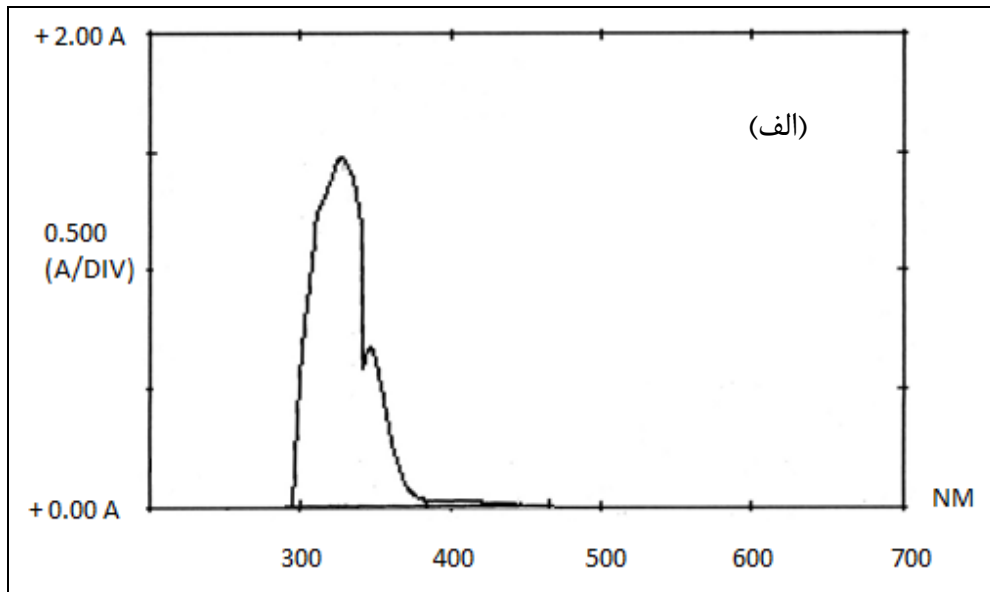
1. Shimadzu AA-670
2. Metrohm
3. Eppendorf, model Research 100
4. Shimadzu UV-160

۳-۲-۴ طیف جذبی

به منظور بررسی امکان تشکیل کمپلکس بین مس (II) و N-سالیسیلیدین آنیلین به صورت زیر عمل شد :

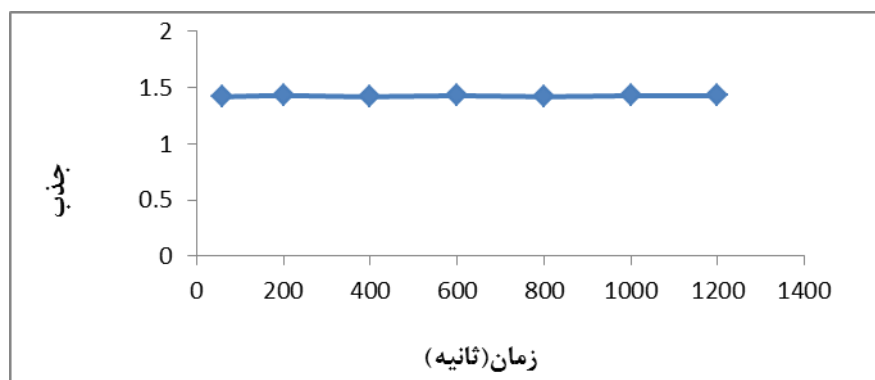
در یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۵۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰ میکروگرم برمیلی‌لیتر مس (II)، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول N-سالیسیلیدین آنیلین با غلظت $4/0 \times 10^2$ میکروگرم برمیلی‌لیتر و ۰/۵۰ میلی‌لیتر محلول بافر فسفاتی با $pH=7/5$ اضافه و با اتانول به حجم رسانده شد. پس از یکنواخت کردن محلول، مقدار معینی از آن به داخل سل اسپکتروفتومتر منتقل و طیف جذبی آن در ناحیه ۲۰۰-۷۰۰ نانومتر ثبت شد (شکل ۳-۳-الف). طیف جذبی محلول شاهد (طیف لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین) مثل نمونه ثبت گردید با این تفاوت که به جای محلول مس (II)، ۰/۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد (شکل ۳-۳-ب). همانطور که مشاهده می‌شود، طیف کمپلکس ماکزیمم جذبی در ۳۴۶ نانومتر نشان می‌دهد (شکل ۳-۳-الف) در حالیکه طیف لیگاند ماکزیمم جذبی را در ۲۵۴ نانومتر نشان می‌دهد (شکل ۳-۳-ب) که این جابه‌جایی نشان‌دهنده تشکیل کمپلکس است.

همچنین سینتیک واکنش مس و لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین، مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، محلول کمپلکس مطابق روش بالا تهیه شد و مقدار معینی از آن به داخل سل اسپکتروفتومتر منتقل و جذب آن در محدوده زمانی ۰/۱۲۰۰-۰/۶۰ ثانیه پس از آغاز واکنش در طول موج ماکزیمم ۳۴۶/۰ نانومتر ثبت شد. نتایج حاصل از شکل (۳-۴) نشان می‌دهد که با افزایش زمان مقدار جذب کمپلکس تغییر محسوسی نمی‌کند و بنابراین زمان تاثیری بر روی تشکیل کمپلکس ندارد و این به آن معنا است که تشکیل کمپلکس مس با لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین سریع است.



شکل (۳-۳): بررسی طیف مرئی- ماورابنفش لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین و کمپلکس مس

شرایط: الف- حلال اتانول، غلظت مس ($5/0 \mu\text{g mL}^{-1}$)، غلظت N-سالیسیلیدین آنیلین ($40/0 \mu\text{g mL}^{-1}$)، بافری شده با بافر فسفات‌ای در $\text{pH}=7/5$ ب-حلال اتانول، غلظت N-سالیسیلیدین آنیلین ($40/0 \mu\text{g mL}^{-1}$)، بافری شده با بافر فسفات‌ای در $\text{pH}=7/5$.



شکل (۳-۴): بررسی سینتیک واکنش مس با لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین. شرایط: غلظت مس ($5/0 \mu\text{g mL}^{-1}$)، غلظت N-سالیسیلیدین آنیلین ($40/0 \mu\text{g mL}^{-1}$)، بافری شده با بافر فسفات در $\text{pH}=7/5$.

۳-۲-۵ روش کار در بهینه سازی متغیرهای مؤثر در اندازه گیری مس

همانطور که قبلاً نیز ذکر شد، مراحل انجام میکرواستخراج مایع-مایع پخشی شامل سه مرحله تزریق مخلوط همگن حاوی حلال پخش کننده و استخراج کننده، سانتریفیوژ محلول ابری و برداشتن قطره آلی ته نشین شده حاوی آنالیت است. در بهینه سازی همه متغیرها به صورت زیر عمل شد:

ابتدا $5/0$ میلی لیتر محلول مس (II) با غلظت $0/10$ میکروگرم بر میلی لیتر، حجم مشخصی از محلول لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین با غلظت $2/0 \times 10^2$ میکروگرم بر میلی لیتر و محلول بافر فسفاتی با pH مورد نظر به یک بالن 10 میلی لیتری وارد و با آب مقطر به حجم رسانده شد. یک دقیقه به این محلول فرصت داده شد تا واکنش تشکیل کمپلکس کامل شود. سپس این مخلوط به یک لوله آزمایش منتقل شد.

در مرحله بعد $1/0$ میلی لیتر از مخلوطی همگن شامل حلال استخراج کننده (کربن تتراکلرید) و حلال پخش کننده (اتانول) با نسبتی مشخص به سرعت به لوله آزمایش تزریق شد. در اثر این تزریق محلولی کدر یا ابری تشکیل می شود که این ابری شدن ناشی از پخش ذرات ریز حلال استخراج کننده در درون حلال آبی می باشد.

در این مرحله یون‌های آنالیت که قبلاً با لیگاند تشکیل کمپلکس داده‌اند، به قطرات ریز حلال استخراج کننده وارد می‌شوند. به این مخلوط یک دقیقه فرصت داده شد تا استخراج کمپلکس کامل شود. سپس این مخلوط به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ گردید که در نتیجه، قطرات ریز حلال استخراج کننده که دارای دانسیته بیشتری نسبت به آب می‌باشند در انتهای لوله ته‌نشین می‌شوند. فاز ته‌نشین شده به کمک میکروپیپت جدا و به یک ویال منتقل و سپس با اتانول تا حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و جذب آن مطابق با شرایط ذکر شده در جدول (۲-۳) اندازه‌گیری شد.

جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان سیگنال تجزیه‌ای یا جذب مس در نظر گرفته شد. قابل ذکر است در بهینه‌سازی تمامی پارامترها هر اندازه‌گیری سه بار تکرار گردید و از میانگین اندازه‌گیری‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای استفاده شد که این سیگنال متناسب با غلظت مس استخراج شده درون قطره می‌باشد.

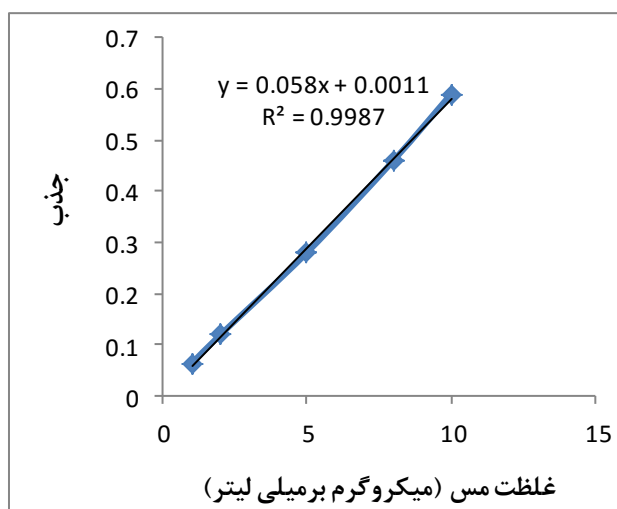
- برای بدست آوردن درصد بازیابی نیز به شیوه زیر عمل شد :

ابتدا محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از مس با رقیق‌سازی از محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مس (II) تهیه شد. سپس ۲۰/۰ میکرولیتر از این محلول‌ها جهت تهیه محلول‌هایی در محدوده غلظتی ۱۰/۰ - ۱/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر برداشته و به یک ویال ۱/۵ میلی‌لیتری منتقل شد. در مرحله بعد، به منظور یکسان‌سازی شرایط محلول‌های استاندارد با قطره آلی استخراج شده، ۶۰/۰ میکرولیتر کربن‌تتراکلرید به هر ویال اضافه و با اتانول تا حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. سپس جذب این محلول‌ها با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. سیگنال شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد، با این تفاوت که مس به آن اضافه نشد. سیگنال تجزیه‌ای از

تفاوت سیگنال شاهد و سیگنال نمونه به دست آمد. منحنی سیگنال آنالیت بر حسب غلظت مس (II) رسم گردید. که نتایج آن در جدول (۳-۳) و شکل (۵-۳) آمده است.

جدول (۳-۳): سیگنال‌های مستقیم به دست آمده برای مس (II)

غلظت مس ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	جذب در محیط اتانول - کربن تتراکلرید
۱/۰	۰/۰۶۴
۲/۰	۰/۱۲۰
۵/۰	۰/۲۸۰
۸/۰	۰/۴۶۰
۱۰/۰	۰/۵۹۰



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

حال با قرار دادن سیگنال تجزیه‌ای هر نمونه در معادله منحنی درجه‌بندی مستقیم، میکروگرم مس بعد از پیش تغلیظ به دست آمد. از تقسیم میکروگرم مس بعد از پیش تغلیظ به میکروگرم آن در محلول اولیه، درصد بازیابی محاسبه شد.

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

به منظور فراهم نمودن بهترین شرایط جهت اندازه‌گیری مس و در نتیجه ایجاد بهترین حساسیت و حد تشخیص، اثر پارامترهای مختلف شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. برای بهینه‌سازی پارامترها از روش یک متغیر در یک زمان^۱ استفاده شد. در این روش همه متغیرها به جز یکی ثابت نگه داشته می‌شود و رفتار سیستم در سطوح مختلف آن متغیر بررسی می‌شود و برای هر متغیر بهترین سطح انتخاب می‌شود، لازم به ذکر است در بهینه‌سازی نوع و حجم حلال استخراج کننده و حلال پخش‌کننده از این روش استفاده نشد. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

- (۱) pH نمونه
- (۲) نوع بافر
- (۳) حجم بافر
- (۴) اثر غلظت لیگاند
- (۵) نوع حلال رقیق‌کننده
- (۶) نوع حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده
- (۷) حجم حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده
- (۸) بررسی زمان استخراج
- (۹) بررسی قدرت یونی
- (۱۰) اثر حجم نمونه آبی
- (۱۱) زمان سانتریفیوژ

1. One at a time

۳-۲-۶-۱ بررسی اثر pH

pH نمونه مهمترین تاثیر را در تشکیل کمپلکس و به دنبال آن استخراج آنالیت به فاز آلی دارد. بنابراین تاثیر pH بر استخراج مس در محدوده ۹/۰ - ۴/۰ pH مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است که، سیگنال‌های حاصل از پیش تغلیظ نمونه در pHهای کمتر از ۴/۰ قابل آشکارسازی نبودند. از طرفی pHهای بالاتر از ۹/۰ نیز به دلیل تشکیل رسوب مس بررسی نشدند. در این بررسی روش کار به شیوه زیر بود:

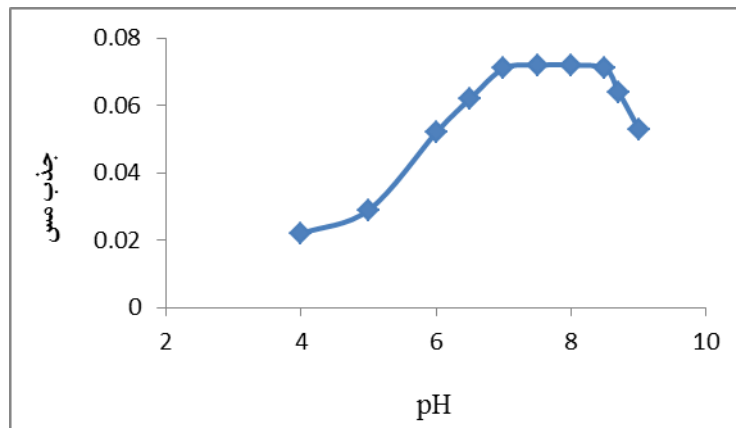
۵/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱۰ میکروگرم برمیلی‌لیتر مس (II)، ۱۰۰/۰ میکرولیتر محلول لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین با غلظت $2/0 \times 10^2$ میکروگرم برمیلی‌لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی (۰/۱۰ مولار) در محدوده ۹/۰ - ۴/۰ pH به یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری وارد و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس این مخلوط به یک لوله آزمایش منتقل و پس از یک دقیقه استخراج بر روی آن انجام شد. برای انجام استخراج ۰/۸۸۰ میلی‌لیتر مخلوطی همگن شامل ۸۰۰/۰ میکرولیتر اتانول (حلال پخش کننده) و ۸۰/۰ میکرولیتر کربن‌تتراکلرید (حلال استخراج کننده) توسط یک سرنگ ۱/۰ میلی‌لیتری به سرعت به محلول نمونه آبی حاوی مس تزریق شد. پس از یک دقیقه، محلول ابری حاصل به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. در مرحله بعد با استفاده از میکروپیت، ۶۰/۰ میکرولیتر از فاز ته نشین شده برداشته و با اتانول تا حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. سپس جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد، با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۴) و در شکل (۳-۶) آورده شده است. همانطور که در شکل (۳-۶) مشاهده می‌شود، بیشترین سیگنال مربوط به بازه $pH=7/0 - 8/5$ است. در pHهای پایین‌تر و بالاتر درصد بازیابی کاهش می‌یابد.

علت این پدیده را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که، در pHهای پایین‌تر از ۷/۰، احتمالاً به خاطر پروتونه شدن لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین، احتمال کوئوردینه شدن یون فلزی توسط زوج

الکترون‌های آزاد لیگاند کاهش می‌یابد. در pHهای بالاتر از ۸/۵ نیز احتمالاً به دلیل رقابت گروه هیدروکسیل با مولکول‌های لیگاند در واکنش با مس، میزان جذب کاهش می‌یابد. بنابراین در بررسی های بعدی، pH=۷/۵ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۴): نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر میزان استخراج مس

pH	جذب مس	درصد بازیابی
۴/۰	۰/۰۲۲	۱۴/۴
۵/۰	۰/۰۲۹	۱۹/۲
۶/۰	۰/۰۵۲	۳۵/۱
۶/۵	۰/۰۶۲	۴۲/۰
۷/۰	۰/۰۷۱	۴۸/۲
۷/۵	۰/۰۷۲	۴۸/۹
۸/۰	۰/۰۷۲	۴۸/۹
۸/۵	۰/۰۷۱	۴۸/۲
۸/۷	۰/۰۶۴	۴۳/۴
۹/۰	۰/۰۵۳	۳۵/۸



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

شرایط آزمایش: غلظت مس ($0.05 \mu\text{g mL}^{-1}$)، غلظت لیگاند ($2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$)، حجم محلول نمونه $10/0$ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (کربن تتراکلرید) $80/0$ میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده (اتانول) $800/0$ میکرولیتر، سرعت سانتریفیوژ 5000 دور در دقیقه، حجم فاز ته نشین شده $60/0$ میکرولیتر، حجم رقیق کننده (اتانول) $140/0$ میکرولیتر.

۲-۳-۲-۶ بررسی اثر نوع بافر

پس از بررسی اثر pH به منظور دستیابی به حساسیت بیشتر، نوع بافر مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار با توجه به محدوده pH بهینه از محلول‌های بافر فسفاتی، بافر یونیورسال و بافر بوراکسی استفاده شد. در این بررسی روش کار به شیوه زیر بود:

در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۵/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مس (II)، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از محلول N- سالیسیلیدین آنیلین با غلظت $2/0 \times 10^2$ میکروگرم بر میلی‌لیتر و هر بار ۱/۰ میلی‌لیتر محلول‌های بافر از نوع فسفاتی، بوراکسی و یونیورسال با $pH=7/5$ وارد و با آب مقطر به حجم رسانده شد و این مخلوط به یک لوله آزمایش منتقل گردید. محلول شاهد نیز مثل محلول نمونه تهیه شد، با این تفاوت که مس به آن افزوده نشد. عمل استخراج روی محلول‌های شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در قسمت (۱-۶-۲-۳) انجام شد. سپس فاز ته‌نشین شده با اتانول تا ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد.

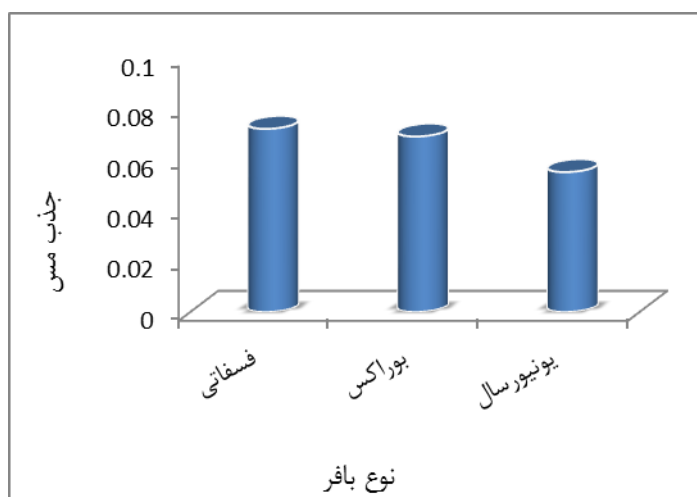
جذب محلول شاهد و نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری و اختلاف جذب آنها بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۵-۳) و در شکل (۷-۳) آورده شده است.

همانطور که نتایج نشان می‌دهد بیشترین سیگنال، مربوط به بافر فسفاتی است. بنابراین بافر

فسفاتی به عنوان نوع بافر بهینه در بررسی‌های بعدی در نظر گرفته شد.

جدول (۵-۳): نتایج حاصل از بررسی نوع بافر بر میزان استخراج مس

نوع بافر	جذب مس	درصد بازیابی
فسفاتی	۰/۰۷۲	۴۸/۹
بوراکسی	۰/۰۶۹	۴۶/۸
یونیورسال	۰/۰۶۳	۴۲/۷



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

شرایط آزمایش : غلظت مس ($0.05 \mu\text{g mL}^{-1}$)، غلظت لیگاند ($2 \mu\text{g mL}^{-1}$)، حجم محلول نمونه ۱۰/۰ میلی‌لیتر، حجم حلال استخراج کننده (کربن تتراکلرید) ۸۰/۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده (اتانول) ۸۰۰/۰ میکرولیتر، سرعت سانتریفیوژ ۵۰۰۰ دور در دقیقه، حجم فاز ته‌نشین شده ۶۰/۰ میکرولیتر، حجم رقیق کننده (اتانول) ۱۴۰/۰ میکرولیتر.

۳-۲-۳-۳ بررسی اثر حجم بافر

اثر حجم بافر فسفاتی با $\text{pH}=7.5$ در محدوده ۰/۵ - ۳/۰ میلی‌لیتر از بافر مورد بررسی قرار

گرفت. روش کار در این بررسی به صورت زیر بود :

در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۵/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مس (II)،

۱۰۰/۰ میکرولیتر از محلول N- سالیسیلیدین آنیلین با غلظت 2×10^{-2} میکروگرم بر میلی‌لیتر و

حجم‌های مختلفی از بافر فسفاتی با $\text{pH}=7.5$ در محدوده ۰/۵ - ۳/۰ میلی‌لیتر، اضافه و با آب مقطر به

حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به یک لوله آزمایش منتقل شد. محلول شاهد نیز مثل محلول

نمونه تهیه شد با این تفاوت که مس به آن افزوده نشد. عمل استخراج روی محلول‌های شاهد و نمونه

همانند روش ارائه شده در قسمت (۳-۲-۳-۱) انجام شد. سپس فاز ته‌نشین شده با اتانول تا ۲۰۰/۰

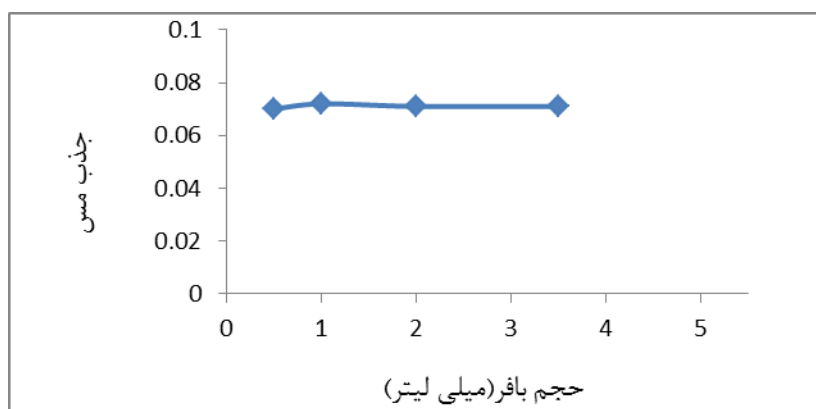
میکرولیتر رقیق شد. جذب محلول شاهد و نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری و اختلاف

جذب آنها بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۶) و در شکل (۳-۸) آورده شده است.

همانطور که نتایج نشان می‌دهد، میزان سیگنال تجزیه‌ای در حجم‌های ۰/۵ - ۳/۰ میلی‌لیتر از بافر فسفاتی با $pH=7/5$ تقریباً ثابت است. بنابراین برای اطمینان، حجم ۲/۰ میلی‌لیتر از بافر فسفاتی با $pH=7/5$ به عنوان حجم بهینه بافر در بررسی‌های بعدی در نظر گرفته شد.

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

حجم بافر	جذب مس	درصد بازیابی
۰/۵	۰/۰۷۰	۴۷/۵
۱/۰	۰/۰۷۲	۴۸/۹
۲/۰	۰/۰۷۱	۴۸/۲
۳/۰	۰/۰۷۱	۴۸/۲



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

شرایط آزمایش: غلظت مس ($0/05 \mu\text{g mL}^{-1}$)، غلظت لیگاند ($2/0 \mu\text{g mL}^{-1}$)، حجم محلول نمونه $10/0$ میلی‌لیتر، حجم حلال استخراج کننده (کربن تتراکلرید) $80/0$ میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده (اتانول) $800/0$ میکرولیتر، سرعت سانتریفیوژ 5000 دور در دقیقه، حجم فاز ته‌نشین شده $60/0$ میکرولیتر، حجم رقیق کننده (اتانول) $140/0$ میکرولیتر.

۳-۲-۶-۴ بررسی اثر غلظت لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین

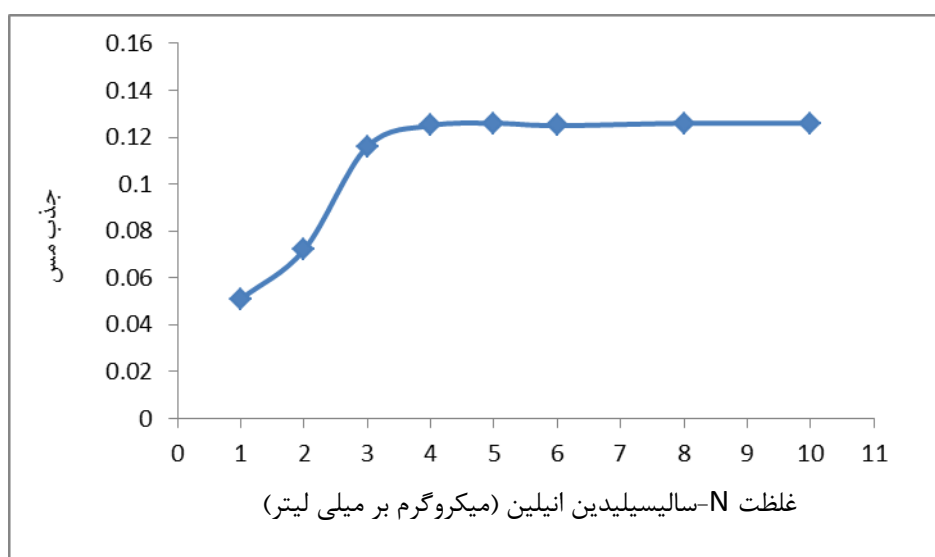
تاثیر غلظت لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین بر میزان استخراج در محدوده غلظت‌های ۱۰/۰ - ۱/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، مورد بررسی قرار گرفت. روش کار در این بررسی به صورت زیر بود:

در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۵/۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مس(II)، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از محلول N-سالیسیلیدین آنیلین با غلظت‌های متفاوت در محدوده $10^2 \times 10^{-1}$ - $10^3 \times 10^{-1}$ میکروگرم بر میلی‌لیتر و نیز ۲/۰ میلی‌لیتر بافر فسفاتی با $pH=7/5$ اضافه و با آب مقطر به حجم رسانده شد و این مخلوط به یک لوله آزمایش منتقل شد. پس از یک دقیقه محلول شاهد نیز مثل محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که مس به آن افزوده نشد. عمل استخراج روی محلول‌های شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در قسمت (۳-۲-۶-۱) انجام شد. سپس فاز ته‌نشین شده تا ۲۰۰/۰ میکرولیتر با اتانول رقیق شد.

جذب محلول شاهد و نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری و اختلاف جذب آنها به عنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۷) و در شکل (۳-۹) آورده شده است. همانطور که نتایج نشان می‌دهند با افزایش غلظت لیگاند تا ۴/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، سیگنال آنالیت افزایش یافته و سپس ثابت می‌ماند. افزایش ابتدایی در سیگنال را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که با افزایش غلظت لیگاند میزان تشکیل کمپلکس در فاز آبی افزایش یافته و به دنبال آن مقدار بیشتری از کمپلکس وارد فاز آلی می‌شود. ثابت ماندن سیگنال در غلظت‌های بالاتر نیز ناشی از کامل شدن واکنش تشکیل کمپلکس و مستقل شدن آن از غلظت لیگاند است [۸۱]. بنابراین برای اطمینان از تشکیل کمپلکس، غلظت ۸/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر از لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین در بررسی‌های بعدی به عنوان غلظت بهینه لیگاند در نظر گرفته شد.

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

درصد بازیابی	جذب مس	غلظت لیگاند ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
۳۴/۴	۰/۰۵۱	۱/۰
۴۸/۹	۰/۰۷۲	۲/۰
۷۹/۲	۰/۱۱۶	۳/۰
۸۵/۴	۰/۱۲۵	۴/۰
۸۶/۱	۰/۱۲۶	۵/۰
۸۶/۱	۰/۱۲۶	۶/۰
۸۶/۱	۰/۱۲۶	۸/۰
۸۶/۱	۰/۱۲۶	۱۰/۰



شکل (۳-۹): نمودار تاثیر غلظت لیگاند بر میزان استخراج

شرایط آزمایش: غلظت مس ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$)، بافر فسفاتی $\text{pH}=7/5$ ، حجم محلول نمونه $10/0$ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (کربن تتراکلرید) $80/0$ میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده (اتانول) $800/0$ میکرولیتر، سرعت سانتریفیوژ 5000 دور در دقیقه، حجم فاز ته نشین شده $60/0$ میکرولیتر، حجم رقیق کننده (اتانول) $140/0$ میکرولیتر.

۳-۲-۶-۵ بررسی نوع حلال رقیق کننده

در بررسی بعدی تاثیر نوع حلال رقیق کننده مورد مطالعه قرار گرفت. برای انتخاب نوع حلال رقیق کننده به این صورت عمل شد که در یک بالن ۱۰ میلی لیتری ۵/۰ میلی لیتر محلول ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II)، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از محلول N-سالیسیلیدین آنیلین با غلظت ۸/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی با $pH=7/5$ وارد و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس این محلول به یک لوله آزمایش منتقل شد. محلول شاهد نیز مثل محلول نمونه تهیه شد، با این تفاوت که مس به آن افزوده نشد. عمل استخراج روی محلول های شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در قسمت (۳-۲-۶-۱) انجام شد.

در مرحله بعد ۶۰/۰ میکرولیتر از فاز ته نشین شده با استفاده از میکروپیپت جدا و به یک ویال منتقل شد، این کار برای سه نمونه انجام شد. سپس هر ویال به طور جداگانه با ۱۴۰/۰ میکرولیتر از محلول های اتانول، متانول و مخلوط ۱:۱ اسید نیتریک- اتانول رقیق شد.

نتایج این بررسی در جدول (۳-۸) نشان داده شده است. بر طبق مشاهدات، مخلوط ۱:۱ اسید نیتریک- اتانول سبب دوفازی شدن محلول ها می شود، از طرفی متانول نیز سبب افزایش سیگنال شاهد می شود. به همین دلیل از اتانول که سیگنال های تکرار پذیرتر و سیگنال شاهد پایین تری داشت به عنوان حلال رقیق کننده در بررسی های بعدی استفاده شد.

جدول (۳-۸): نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال رقیق کننده

نوع حلال رقیق کننده	سیگنال شاهد	سیگنال نمونه	جذب مس	درصد بازیابی
اتانول	۰/۰۲۰	۰/۱۴۷	۰/۱۲۷	۸۶/۸
متانول	۰/۰۳۵	۰/۱۵۰	۰/۱۲۴	۸۴/۸

۳-۲-۶-۶ بررسی نوع حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده

یکی از مهمترین پارامترهای موثر بر بازده استخراج، نوع حلال استخراج کننده است. این حلال باید به گونه‌ای انتخاب شود که غیرقابل امتزاج با آب بوده، دانسیته آن بیشتر از آب باشد و نیز توانایی استخراج گونه مورد نظر را داشته باشد. در انتخاب حلال پخش کننده نیز باید به این نکته توجه کرد که این حلال باید امتزاج پذیری مناسبی هم در فاز آلی استخراج کننده و هم در فاز آبی داشته باشد. برای بررسی نوع حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده ماتریسی 3×4 از حلال‌های استخراج کننده شامل کلروفرم، کربن‌تتراکلرید و کلروبنزن و حلال‌های پخش کننده شامل اتانول، متانول، استون و استونیتریل تشکیل شد. در بررسی نوع حلال استخراج کننده دو روش الف و ب مورد مطالعه قرار گرفت.

الف) در بررسی اول حجم مصرفی هر سه حلال استخراج کننده یکسان انتخاب شد. روش کار در این بررسی به شیوه زیر بود :

محلول‌های شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۶-۵) تهیه شدند. سپس $800/0$ میکرولیتر از متانول، اتانول، استون و استونیتریل (به عنوان حلال‌های پخش کننده) با $80/0$ میکرولیتر از حلال‌های کلروفرم، کربن‌تتراکلرید و کلروبنزن (به عنوان حلال‌های استخراج کننده) هریک به طور جداگانه مخلوط و به سرعت به $10/0$ میلی‌لیتر محلول‌های آبی نمونه و شاهد تزریق شد. پس از یک دقیقه، محلول‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت 5000 دور در دقیقه، سانتریفیوژ شدند. سپس فاز ته‌نشین شده با اتانول تا $200/0$ میکرولیتر رقیق شد. لازم به ذکر است حجم فاز ته‌نشین شده حلال‌های کربن‌تتراکلرید، کلروبنزن و کلروفرم به ترتیب $60/0$ ، $70/0$ و $30/0$ میکرولیتر به دست آمد. جذب این محلول‌ها با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۰-الف) قابل مشاهده است.

ب) در بررسی دوم حجم مصرفی حلال‌های استخراج کننده به گونه‌ای انتخاب شد که حجم فاز ته‌نشین شده یکسان باشد. از آنجا که حلالیت حلال‌های آلی در آب متفاوت است، لذا برای رسیدن به حجم تقریباً یکسانی از فاز ته‌نشین شده (۶۰ میکرولیتر) نیاز به افزایش مقادیری متفاوت از هریک از حلال‌های استخراج کننده می‌باشد. روش کار در این بررسی به شیوه زیر بود:

بعد از تهیه محلول‌های شاهد و نمونه مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۶-۵)، عمل استخراج بر روی محلول‌ها به صورت زیر انجام شد:

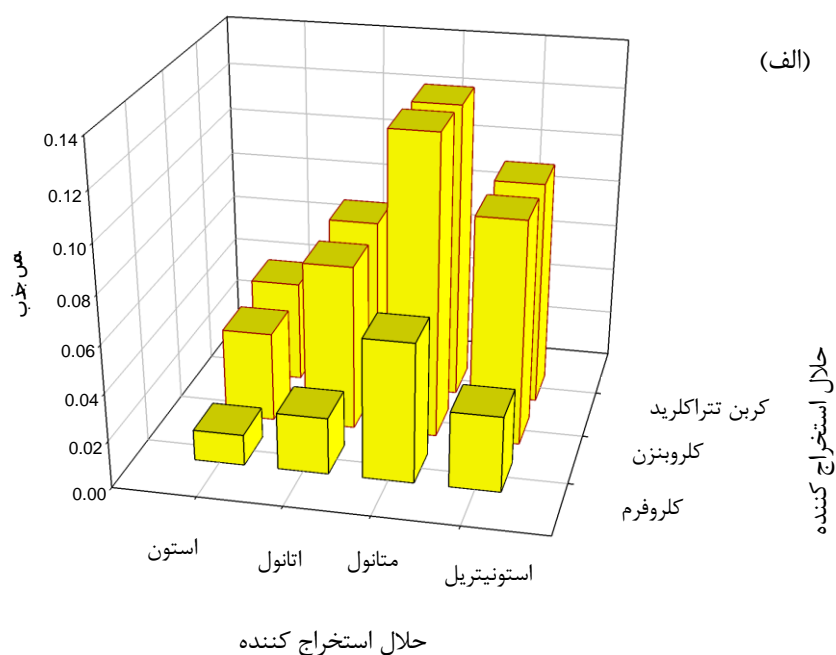
۸۰۰/۰ میکرولیتر از متانول، اتانول، استون و استونیتریل (به عنوان حلال‌های پخش کننده) به ترتیب با ۱۳۰/۰، ۸۰/۰ و ۷۰/۰ میکرولیتر از حلال‌های کلروفرم، کربن تتراکلرید و کلروبنزن (به عنوان حلال‌های استخراج کننده) هریک به طور جداگانه مخلوط و به سرعت به ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول‌های آبی نمونه و شاهد تزریق شد. پس از یک دقیقه، محلول‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ شدند. سپس فاز ته‌نشین شده (۶۰ میکرولیتر) با ۱۴۰ میکرولیتر اتانول رقیق شد. جذب این محلول‌ها با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۰-ب) قابل مشاهده است.

همانطور که نتایج هر دو بررسی نشان می‌دهند، حلال‌های تتراکلریدکربن و کلروبنزن دارای سیگنال بیشتری نسبت به کلروفرم هستند که این امر ناشی از تشکیل محلول ابری بهتر توسط این دو حلال است. از طرفی احتمالاً قطبیت کمپلکس تشکیل شده به قطبیت کربن تتراکلرید و کلروبنزن نزدیکتر است [۸۲]. از آنجایی که کلروبنزن سمیت بیشتری نسبت به کربن تتراکلرید دارد، این حلال کنار گذاشته شد. در نتیجه تتراکلریدکربن به عنوان حلال استخراج در بررسی‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. در میان حلال‌های پخش کننده نیز بیشترین سیگنال مربوط به اتانول است. این امر به دلیل تشکیل محلول ابری بهتر و پایدارتر هنگام تزریق این حلال است، از طرفی این حلال ارزان قیمت بوده و سمیت کمتری دارد. بنابراین اتانول به عنوان حلال پخش کننده در بررسی‌های بعدی در

نظر گرفته شد [۷۲]. با توجه به نتایج حاصل از دو آزمایش در بررسی نوع حلال استخراج کننده و نوع حلال پخش کننده به نظر می‌رسد روشی که در آن حجم فاز ته‌نشین شده ثابت باقی می‌ماند برای مطالعه بهتر است، زیرا در مرحله بعد به منظور بررسی حلال رقیق کننده برای به حجم رساندن قطره حاوی آنالیت، حجم فاز ته‌نشین شده ثابت بوده و بنابراین اثر حجم‌های مختلف حلال رقیق کننده برای رسیدن به حجم نهایی ۲۰۰/۰ میکرولیتر مورد مطالعه قرار نمی‌گیرد.

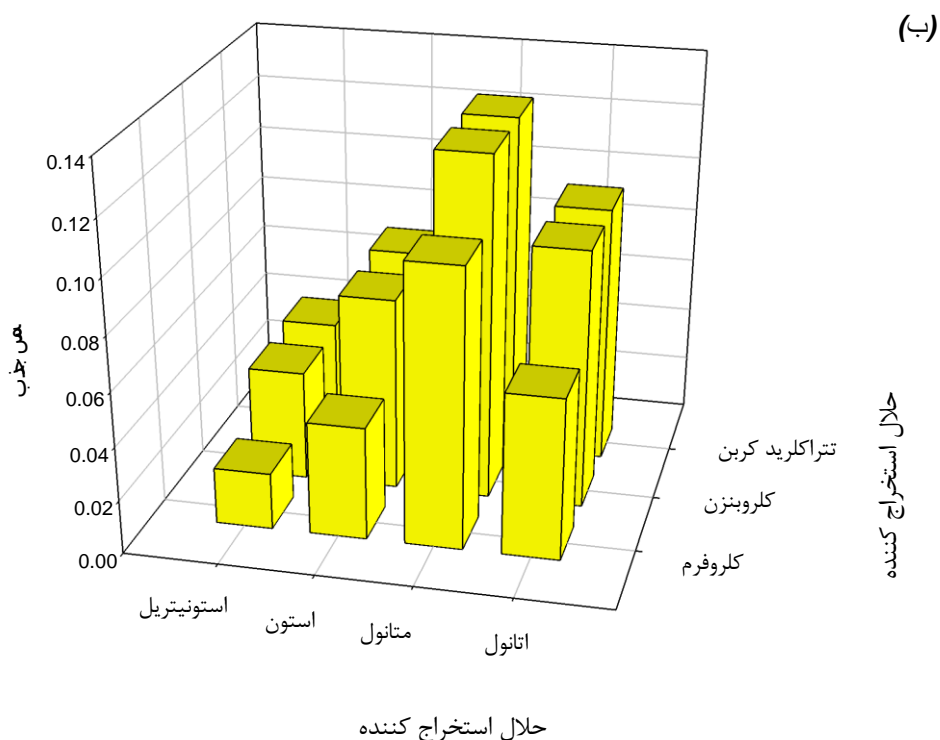
جدول (۳-۹): نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده در روش الف

		حلال پخش کننده			
		متانول	اتانول	استون	استونیتریل
حلال استخراج کننده	تتراکلریدکربن	۰/۰۹۵	۰/۱۲۵	۰/۰۷۳	۰/۰۴۳
	کلروبنزن	۰/۰۹۵	۰/۱۲۷	۰/۰۷۰	۰/۰۳۸
	کلروفرم	۰/۰۳۲	۰/۰۵۹	۰/۰۲۴	۰/۰۱۳



جدول (۳-۱۰): نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده در روش ب

		حلال پخش کننده			
		متانول	اتانول	استون	استونیتریل
حلال استخراج کننده	تتراکلرید کربن	۰/۰۹۶	۰/۱۲۷	۰/۰۷۴	۰/۰۴۳
	کلروبنزن	۰/۰۹۶	۰/۱۲۷	۰/۰۷۲	۰/۰۴۱
	کلروفرم	۰/۰۶۰	۰/۱۰۳	۰/۰۴۲	۰/۰۲۱



شکل (۳-۱۰): نمودار تاثیر نوع حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده بر میزان جذب مس شرایط آزمایش: غلظت مس ($0.05 \mu\text{g mL}^{-1}$)، بافری شده در $\text{pH}=7/5$ ، غلظت لیگاند ($8 \mu\text{g mL}^{-1}$)، حجم محلول نمونه ۱۰ میلی لیتر، حجم حلال پخش کننده ۸۰۰ میکرولیتر، سرعت سانتیفریوژ ۵۰۰۰ دور در دقیقه، حلال رقیق کننده اتانول. الف-حجم مصرفی حلال استخراج کننده ثابت. ب-حجم فاز ته نشین شده ثابت.

۳-۲-۶-۷ بررسی حجم حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده

برای بررسی حجم حلال استخراج کننده و حجم حلال پخش کننده نیز ماتریسی 8×8 شامل حجم حلال استخراج کننده در محدوده $45/0 - 145/0$ میکرولیتر و حجم حلال پخش کننده در محدوده $500/0 - 1800/0$ میکرولیتر تشکیل شد. روش کار در این بررسی به شیوه زیر بود:

محللول‌های شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۶-۵) تهیه شدند. سپس عمل استخراج بر روی آنها انجام شد. پس از یک دقیقه، محللول‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت 5000 دور در دقیقه، سانتریفیوژ شدند. در هر مورد کل قطره‌ای که در لوله ته‌نشین شده بود با میکروپپیت برداشته و با اتانول تا حجم $200/0$ میکرولیتر رقیق شد. جذب این محللول‌ها با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب محللول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در شکل جدول (۳-۱۱) نمایش داده شده است.

بررسی نتایج نشان می‌دهد که بیشترین سیگنال مربوط به حجم‌های $60/0 - 95/0$ میکرولیتر از حلال استخراج کننده است. علت این پدیده را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که هنگام تزریق حجم‌های کم از حلال استخراج کننده ($60/0 - 95/0$ میکرولیتر)، محللول ابری بهتری تشکیل می‌شود که این امر به استخراج بهتر کمپلکس کمک می‌کند. بنابراین اگرچه فاز ته‌نشین شده حجم کمی دارد ولی راندمان استخراج بالا می‌باشد. در حجم‌های بالاتر، هنگام تزریق، قطره‌های بزرگتری تشکیل می‌شود که این امر به دلیل کافی نبودن حجم حلال پخش کننده برای پراکنده کردن کامل حلال استخراج کننده است [۸۳]. تشکیل این قطره‌های بزرگ از یک طرف سبب کاهش نسبت سطح به حجم شده و از طرف دیگر سبب می‌شود که فاز آلی زودتر ته‌نشین شود و بنابراین راندمان استخراج آنالیت کاهش می‌یابد. بنابراین حجم $80/0$ میکرولیتر از حلال استخراج کننده به عنوان حجم بهینه در بررسی‌های بعدی در نظر گرفته شد.

از طرفی با افزایش حجم اتانول از $500/0$ تا $800/0$ میکرولیتر، سیگنال تجزیه‌ای مربوط به مس افزایش می‌یابد، از حجم $800/0$ تا $1200/0$ ثابت مانده و در حجم‌های بالاتر کاهش می‌یابد.

علت این پدیده را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که، حجم‌های کم از حلال پخش‌کننده توانایی کافی برای پراکنده کردن حلال استخراج‌کننده را ندارند، بنابراین پایداری محلول ابری بعد از تزریق بسیار کم خواهد بود که این امر سبب می‌شود استخراج به طور کامل صورت نگیرد. در حجم‌های بالاتر نیز راندمان استخراج احتمالا به دلیل افزایش حلالیت کمپلکس در فاز آبی، کاهش می‌یابد [۷۰]. بنابراین حجم ۹۰۰/۰ میکرولیتر از اتانول به عنوان حجم بهینه از حلال پخش‌کننده در بررسی‌های بعدی در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۱۱): نتایج حاصل از بررسی اثر حجم حلال استخراج‌کننده و حجم حلال پخش‌کننده

		حلال پخش‌کننده (میکرولیتر)							
		۵۰۰/۰	۶۵۰/۰	۸۰۰/۰	۹۰۰/۰	۱۰۰۰/۰	۱۲۰۰/۰	۱۵۰۰/۰	۱۸۰۰/۰
حلال استخراج‌کننده (میکرولیتر)	۴۵/۰	۰/۰۶۸	۰/۰۸۷	۰/۱۰۹	۰/۱۰۹	۰/۱۰۸	۰/۱۰۷	۰/۰۷۴	۰/۰۴۱
	۶۰/۰	۰/۰۸۴	۰/۱۰۵	۰/۱۲۵	۰/۱۲۸	۰/۱۲۸	۰/۱۲۷	۰/۰۸۷	۰/۰۵۴
	۷۰/۰	۰/۰۸۴	۰/۱۰۸	۰/۱۲۷	۰/۱۲۹	۰/۱۲۸	۰/۱۲۸	۰/۰۹۰	۰/۰۵۸
	۸۰/۰	۰/۰۸۶	۰/۱۱۰	۰/۱۲۷	۰/۱۳۰	۰/۱۳۰	۰/۱۲۹	۰/۰۹۳	۰/۰۶۲
	۹۵/۰	۰/۰۷۴	۰/۱۰۷	۰/۱۲۶	۰/۱۲۹	۰/۱۲۷	۰/۱۲۷	۰/۰۹۷	۰/۰۶۵
	۱۱۵/۰	۰/۰۶۷	۰/۰۸۷	۰/۱۱۱	۰/۱۱۷	۰/۱۱۹	۰/۱۲۰	۰/۱۰۱	۰/۰۷۸
	۱۳۰/۰	۰/۰۴۱	۰/۰۵۹	۰/۰۷۸	۰/۱۱۴	۰/۱۱۸	۰/۱۱۸	۰/۱۰۳	۰/۰۸۲
	۱۴۵/۰	۰/۰۲۵	۰/۰۴۳	۰/۰۶۱	۰/۱۱۲	۰/۱۱۲	۰/۱۱۳	۰/۱۰۲	۰/۰۸۲

۳-۲-۶-۸ بررسی زمان استخراج

زمان استخراج یکی از پارامترهای مهم در اکثر روش‌های استخراج می‌باشد. در این روش زمان استخراج به صورت فاصله زمانی بین تزریق مخلوط حلال استخراج‌کننده و پخش‌کننده تا زمان شروع سانتریفیوژ کردن در نظر گرفته می‌شود [۷۱]. بر این اساس زمان استخراج در محدوده ۲۰-۰/۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. روش کار در این بررسی به شیوه زیر بود:

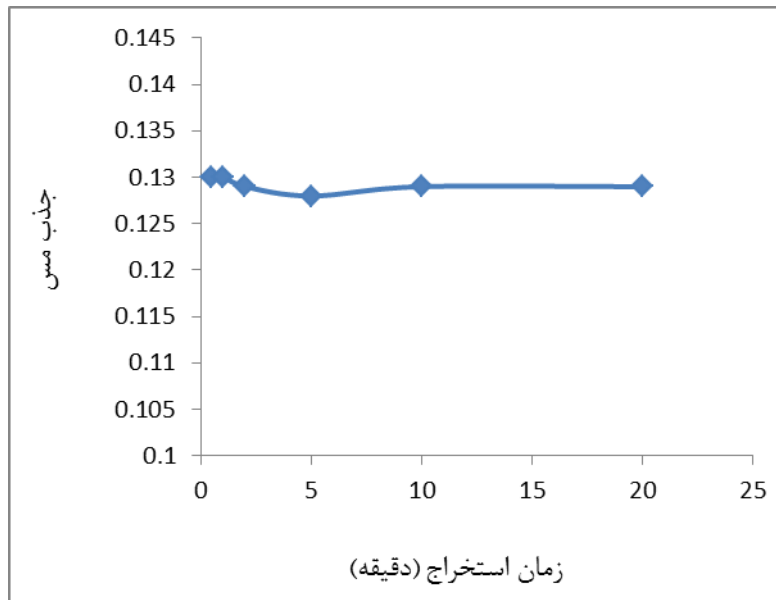
محلول‌های شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۶-۵) تهیه شدند. عمل استخراج بر روی این محلول‌ها به صورت زیر انجام شد:

۰/۹۸۰ میلی‌لیتر از مخلوطی همگن شامل ۸۰/۰ میکرولیتر کربن‌تتراکلرید و ۹۰۰/۰ میکرولیتر اتانول، به سرعت به ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول آبی نمونه تزریق شد. بعد از تزریق، به مدت ۲۰-۰/۵ دقیقه به محلول نمونه فرصت داده شد تا احتمالاً استخراج بیشتری انجام شود. سپس نمونه به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه، سانتریفیوژ گردید. فاز ته‌نشین شده (۶۰/۰ میکرولیتر) با اتانول تا حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. جذب این محلول‌ها با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در شکل (۳-۱۱) و جدول (۳-۱۲) نمایش داده شده است.

همانطور که نتایج نشان می‌دهند، با تغییر زمان استخراج، سیگنال تجزیه‌ای مس تغییر نمی‌کند. علت این امر را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که در اثر تشکیل یک محلول ابری مناسب، حلال استخراج‌کننده می‌تواند به خوبی در فاز آبی پخش شود. از آنجایی که در این روش سطح تماس بین دو فاز آلی و آبی بسیار زیاد است، آنالیت می‌تواند سریعاً از فاز آبی به فاز آلی منتقل گردد و بنابراین تعادل خیلی سریع برقرار می‌شود و در نتیجه زمان استخراج کوتاه خواهد بود [۶۹] که این مساله یکی از مزایای روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی می‌باشد. بنابراین برای اطمینان از کامل شدن استخراج زمان یک دقیقه به عنوان زمان استخراج در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۱۲): نتایج حاصل از بررسی اثر زمان استخراج

درصد بازیابی	جذب مس	زمان استخراج (دقیقه)
۸۸/۹	۰/۱۳۰	۰/۵
۸۸/۹	۰/۱۳۰	۱
۸۸/۲	۰/۱۲۹	۲
۸۷/۵	۰/۱۲۸	۵
۸۸/۲	۰/۱۲۹	۱۰
۸۸/۲	۰/۱۲۹	۲۰



شکل (۳-۱۱): نمودار تاثیر زمان استخراج بر میزان جذب

شرایط آزمایش: غلظت مس ($0.05 \mu\text{g mL}^{-1}$)، بافری شده در $\text{pH}=7.5$ ، غلظت لیگاند ($8.0 \mu\text{g mL}^{-1}$)، حجم محلول نمونه ۱۰ میلی لیتر، حجم حلال پخش کننده اتانول ۹۰۰/۰ میکرولیتر، حجم حلال استخراج کننده (تتراکلریدکربن) ۸۰/۰ میکرولیتر، سرعت سانتریفیوژ ۵۰۰۰ دور در دقیقه، حلال رقیق کننده اتانول.

۳-۲-۶-۹ بررسی اثر قدرت یونی

تأثیر قدرت یونی بر راندمان استخراج با افزایش پتاسیم نیترات در ناحیه غلظتی ۰/۵۰ - ۰/۰ مولار به محلول نمونه مورد بررسی قرار گرفت. روش کار در این بررسی به شیوه زیر بود :

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، ۵/۰ میلی لیتر محلول ۰/۱۰ میکروگرم برمیلی لیتر مس، ۱۰۰/۰ میکرولیتر محلول لیگاند با غلظت ۸/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی با pH=۷/۵ و وزن های مختلفی از نمک پتاسیم نیترات برای ایجاد غلظت های ۰/۵ - ۰/۰ مولار، اضافه و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس این مخلوط به یک لوله آزمایش منتقل شد. محلول شاهد نیز همانند نمونه تهیه شد با این تفاوت که مس و نمک پتاسیم نیترات به آن اضافه نشد. عمل استخراج بر روی محلول های شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۶-۸) صورت گرفت. سپس جذب محلول های شاهد و نمونه با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. اختلاف جذب آنها بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در شکل (۳-۱۲) و جدول (۳-۱۳) نمایش داده شده است.

تأثیر قدرت یونی بر راندمان استخراج را می توان تحت تأثیر دو نیروی مخالف بررسی کرد [۷۱]

نیروی اول : با افزایش نمک پدیده Salting-out اتفاق می افتد. به این ترتیب که نمک با کاهش حلالیت آنالیت در فاز آبی سبب افزایش توزیع آن به درون فاز آلی می شود، به عبارت دیگر نمک با جذب مولکول های آب اطراف آنالیت سبب رها شدن و در نتیجه انتقال آن به فاز آلی می شود، بنابراین راندمان استخراج افزایش می یابد.

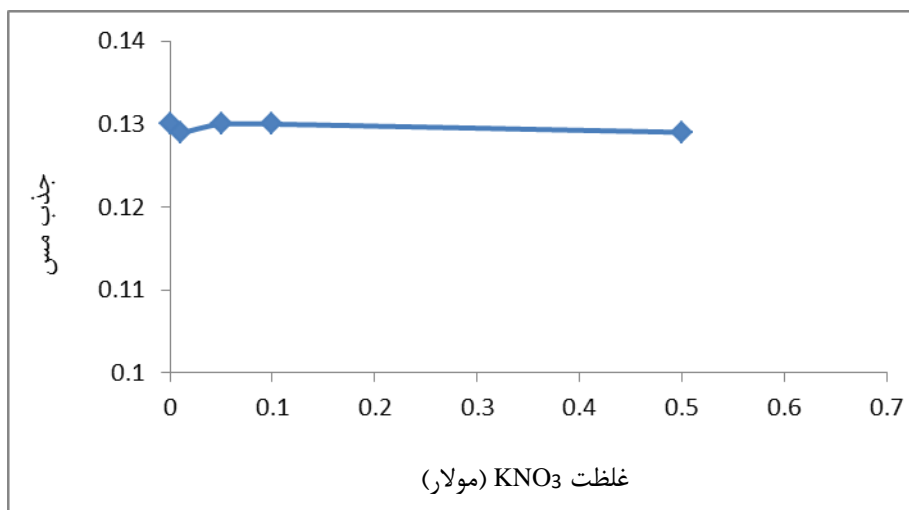
نیروی دوم : از سوی دیگر با افزایش قدرت یونی تعادل زیر به سمت چپ جا به جا می شود:



که این امر سبب کاهش غلظت کمپلکس در فاز آبی شده و در نتیجه استخراج کمپلکس به درون فاز آلی را کاهش می دهد بنابراین در بررسی های بعدی به محلول، نمک اضافه نشد.

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

درصد بازیابی	جذب مس	غلظت KNO_3 (مولار)
۸۸/۹	۰/۱۳۰	۰/۰
۸۸/۲	۰/۱۲۹	۰/۰۱۰
۸۸/۹	۰/۱۳۰	۰/۰۵
۸۸/۹	۰/۱۳۰	۰/۱۰
۸۸/۲	۰/۱۲۹	۰/۵۰



شکل (۳-۱۲): نمودار تاثیر قدرت یونی بر میزان جذب

شرایط آزمایش: غلظت مس ($0.05 \mu\text{g mL}^{-1}$)، بافری شده در $\text{pH}=7.5$ ، غلظت لیگاند ($8.0 \mu\text{g mL}^{-1}$)، حجم حلال پخش کننده اتانول ۹۰۰/۰ میکرولیتر، حجم حلال استخراج کننده (کربن تتراکلرید) ۸۰/۰ میکرولیتر، سرعت سانتریفیوژ ۵۰۰۰ دور در دقیقه، حلال رقیق کننده اتانول.

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

یکی از جنبه‌های مهم در توسعه یک روش، توانایی آن سیستم در پیش تغلیظ حجم‌های متفاوت از نمونه آبی است [۸۵]. اثر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج به دو روش مورد بررسی قرار گرفت.

در بررسی اول به گونه‌ای عمل شد که مقدار میکروگرم مس در محلول ثابت باشد. برای این منظور محلول‌هایی از نمونه با حجم‌هایی در محدوده ۴/۰-۱۲/۰ میلی‌لیتر، حاوی ۰/۵۰ میکروگرم مس، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین با غلظت ۸/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر و همچنین ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر فسفاتی $\text{pH}=7/5$ تهیه و با آب مقطر به حجم مورد نظر رسید. سپس نمونه‌های تهیه شده به لوله‌های آزمایش منتقل شدند.

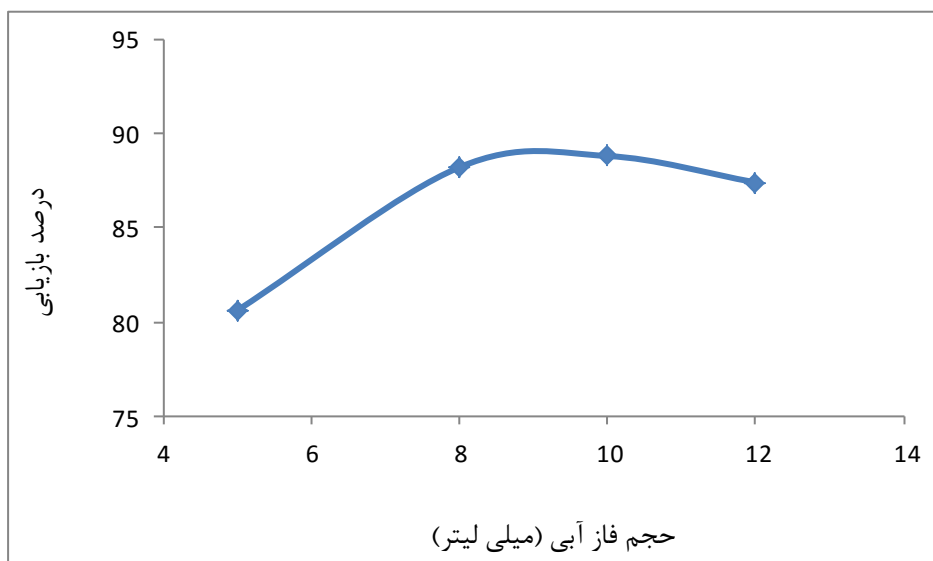
محلول شاهد نیز همانند نمونه تهیه شد با این تفاوت که مس به آن اضافه نشد. عمل استخراج بر روی محلول‌های شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۶-۸) صورت گرفت. پس از جداسازی، فاز ته‌نشین شده با اتانول تا ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. جذب محلول‌های شاهد و نمونه با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد و اختلاف جذب آنها بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۳) نمایش داده شده است.

در بررسی بعدی به گونه‌ای عمل شد که مقدار میکروگرم مس در محلول‌ها متغیر باشد. برای این منظور محلول‌هایی از نمونه با حجم‌هایی در محدوده ۴/۰-۱۲/۰ میلی‌لیتر، حاوی حجم‌های متفاوتی از محلول ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مس، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین با غلظت ۸/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر و همچنین ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر فسفاتی $\text{pH}=7/5$ تهیه و با آب مقطر به حجم مورد نظر رسید. محلول شاهد نیز همانند نمونه تهیه شد با این تفاوت که مس به آن اضافه نشد. عمل استخراج بر روی محلول‌ها همانند مرحله قبل صورت گرفت. پس از جداسازی، فاز ته‌نشین شده با اتانول تا حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. نتایج این بررسی در جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۱۴) نمایش داده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود در حجم‌های کم از فاز آبی، میزان استخراج کمتر است که این امر ناشی از عدم تشکیل محلول ابری مناسب است، از طرفی با افزایش حجم فاز آبی، حجم فاز ته‌نشین شده کاهش می‌یابد که این امر ناشی از افزایش انحلال پذیری حلال استخراج کننده در فاز آبی است [۸۵]. به همین دلیل حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر از نمونه به عنوان حجم بهینه در نظر گرفته شد. با توجه به نتایج به دست آمده هر دو روش مورد مطالعه در بررسی اثر حجم فاز آبی بسته به شرایط آزمایش می‌توانند مورد استفاده قرار بگیرند به این صورت که اگر حجم مورد نظر از حلال استخراج کننده، توانایی استخراج مقادیر بیشتر آنالیت را داشته باشد، استفاده از روشی که در آن مقادیر مختلف آنالیت در حجم‌های متفاوت از فاز آبی مورد بررسی قرار می‌گیرد بهتر است و در صورتیکه حجم حلال استخراج کننده یک عامل محدودکننده مهم در شرایط آزمایش باشد در این حالت بهتر است که بررسی با مقادیر ثابت آنالیت مورد استفاده قرار گیرد.

جدول (۳-۱۴): نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج مس

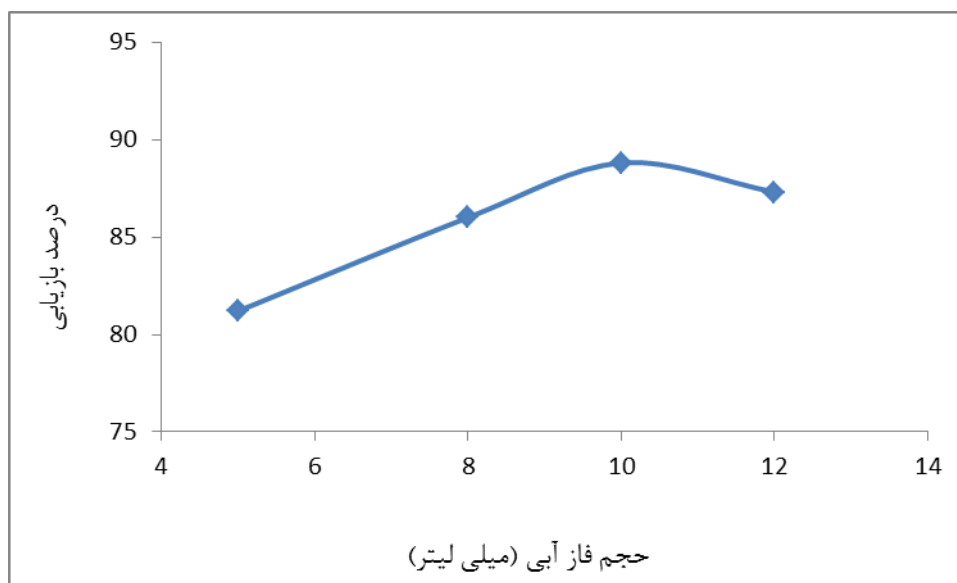
حجم نمونه آبی	حجم فاز ته‌نشین شده	میکروگرم اولیه	سیگنال تجزیه‌ای	میکروگرم باز یافت شده	درصد بازیابی
۵/۰	۷۰/۰	۰/۵۰	۰/۱۱۸	۰/۴۰۳	۸۰/۶
۸/۰	۶۵/۰	۰/۵۰	۰/۱۲۹	۰/۴۴۱	۸۸/۲
۱۰/۰	۶۰/۰	۰/۵۰	۰/۱۳۰	۰/۴۴۴	۸۸/۸
۱۲/۰	۵۵/۰	۰/۵۰	۰/۱۲۸	۰/۴۳۷	۸۷/۴



شکل (۳-۱۳): بررسی تاثیر حجم نمونه آبی بر میزان استخراج مس در میکروگرم ثابت شرایط آزمایش: غلظت مس $0.05 \mu\text{g mL}^{-1}$ ، بافری شده در $\text{pH}=7.5$ ، غلظت لیگاند $8.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ، حجم حلال پخش کننده اتانول $900/0$ میکرولیتر، حجم حلال استخراج کننده (تتراکلریدکربن) $80/0$ میکرولیتر، سرعت سانتریفیوژ 5000 دور در دقیقه، حلال رقیق کننده اتانول.

جدول (۳-۱۵): نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی با مقادیر مختلف آنالت بر میزان استخراج مس

حجم نمونه آبی	حجم فاز ته نشین شده	میکروگرم اولیه	سیگنال تجزیه‌ای	میکروگرم بازیافت شده	درصد بازیابی
۵/۰	۷۰/۰	۰/۲۵	۰/۰۶۰	۰/۲۰۳	۸۱/۲
۸/۰	۶۵/۰	۰/۴۰	۰/۱۰۱	۰/۳۴۴	۸۶/۰
۱۰/۰	۶۰/۰	۰/۵۰	۰/۱۳۰	۰/۴۴۴	۸۸/۸
۱۲/۰	۵۵/۰	۰/۶۰	۰/۱۵۳	۰/۵۲۴	۸۷/۳



شکل (۳-۱۴): بررسی تاثیر حجم نمونه آبی با مقادیر مختلف آنالیت بر میزان استخراج مس شرایط آزمایش: غلظت مس ($0.05 \mu\text{g mL}^{-1}$)، بافری شده در $\text{pH}=7/5$ ، غلظت لیگاند ($8.0 \mu\text{g mL}^{-1}$)، حجم حلال پخش کننده اتانول ۹۰۰/۰ میکرولیتر، حجم حلال استخراج کننده (تتراکلریدکربن) ۸۰/۰ میکرولیتر، سرعت سانتریفیوژ ۵۰۰۰ دور در دقیقه، حلال رقیق کننده اتانول.

۳-۲-۶-۱۱ بررسی اثر زمان سانتریفیوژ

بعد از بررسی اثر حجم فاز آبی، زمان سانتریفیوژ در محدوده ۲۵-۲ دقیقه مورد بررسی قرار

گرفت. این بررسی به صورت زیر انجام گرفت:

محلول‌های شاهد و نمونه همانند روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۶-۵) تهیه شدند و عمل استخراج بر روی محلول‌ها و رقیق کردن فاز ته‌نشین شده نیز مانند روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۶-۸) انجام شد. سپس محلول‌های ابری تشکیل شده در مدت زمان‌های ۲-۲۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شدند. جذب محلول‌های شاهد و نمونه توسط دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی اندازه‌گیری و اختلاف سیگنال آنها به عنوان سیگنال مس ثبت شد. نتایج این بررسی در شکل (۳-۱۵) و جدول (۳-۱۶) نشان داده شده است.

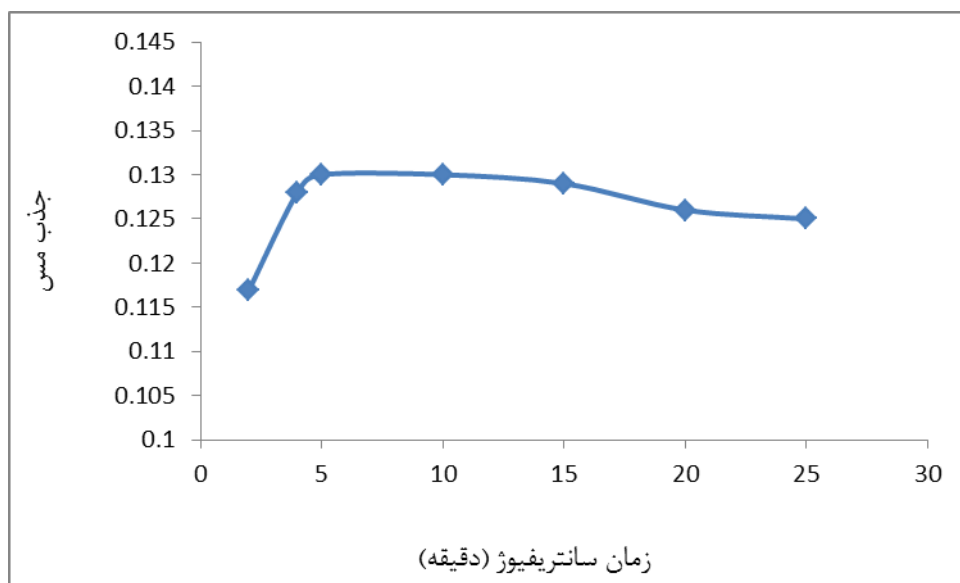
همانطور که نتایج نشان می‌دهند، بیشترین سیگنال مربوط به زمان‌های ۱۰-۵ دقیقه است و در زمان‌های کمتر و بیشتر درصد بازیابی کاهش می‌یابد.

علت این پدیده را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که در طی مدت زمان‌های کوتاه، قطره‌های معلق در محلول و همچنین قطره‌های جذب شده به دیواره داخلی لوله آزمایش که بخشی از کمپلکس مس را در خود حل کرده‌اند، به طور کامل ته‌نشین نمی‌شوند. بنابراین حجم فاز ته‌نشین شده بسیار کم خواهد بود، که این امر سبب کاهش راندمان استخراج می‌شود.

از طرفی زمان طولانی سانتریفیوژ نیز برای استخراج مناسب نیست، زیرا در اثر گرم شدن محلول بخشی از حلال آلی در فاز آبی حل می‌شود که این امر سبب کاهش راندمان استخراج می‌شود. بنابراین مدت زمان ۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه سانتریفیوژ در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۱۶): تاثیر زمان سانتریفیوژ در استخراج مس

درصد بازیابی	جذب مس	حجم فاز ته نشین شده (μL)	زمان سانتریفیوژ (دقیقه)
۸۰/۰	۰/۱۱۷	۳۵	۲
۸۷/۵	۰/۱۲۸	۶۰	۴
۸۸/۸	۰/۱۳۰	۶۰	۵
۸۸/۸	۰/۱۳۰	۶۰	۱۰
۸۸/۲	۰/۱۲۹	۶۰	۱۵
۸۶/۱	۰/۱۲۶	۵۵	۲۰
۸۵/۴	۰/۱۲۵	۵۵	۲۵



شکل (۳-۱۵): نمودار تاثیر زمان سانتریفیوژ بر میزان جذب مس

شرایط آزمایش: غلظت مس ($0.05 \mu\text{g mL}^{-1}$)، بافری شده در $\text{pH}=7.5$ ، غلظت لیگاند ($8.0 \mu\text{g mL}^{-1}$)، حجم حلال پخش کننده اتانول $900/0$ میکرولیتر، حجم حلال استخراج کننده (تتراکلریدکربن) $80/0$ میکرولیتر، سرعت سانتریفیوژ 5000 دور در دقیقه، حلال رقیق کننده اتانول.

۷-۲-۳ شرایط بهینه میکرواستخراج مایع-مایع پخششی

با توجه به بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر میکرواستخراج مایع-مایع پخششی محلول

آبی مس، شرایط بهینه ذکر شده در جدول (۳-۱۷)، حاصل گردید و در رسم منحنی درجه‌بندی مورد

استفاده قرار گرفت.

جدول (۳-۱۷) : شرایط بهینه روش DLLME در اندازه گیری مس

۷/۵	pH
فسفاتی	نوع بافر
۲/۰ میلی لیتر	حجم بافر
اتانول	نوع حلال رقیق کننده
۱۴۰/۰ میکرو لیتر	حجم حلال رقیق کننده
تتراکلرید کربن	نوع حلال استخراج کننده
۸۰/۰ میکرو لیتر	حجم حلال استخراج کننده
اتانول	نوع حلال پخش کننده
۹۰۰/۰ میکرو لیتر	حجم حلال پخش کننده
۱۰/۰ میلی لیتر	حجم فاز آبی
۸/۰ میکرو گرم بر میلی لیتر	غلظت لیگاند
۱ دقیقه	زمان استخراج
۵۰۰۰ دور بر دقیقه	سرعت سانتریفیوژ
۵ دقیقه	زمان سانتریفیوژ

۳-۲-۸ روش پیشنهادی تحت شرایط بهینه

ابتدا در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، ۵/۰ میلی لیتر محلول ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس(II) ۱۰۰/۰ میکرو لیتر از محلول N- سالیسیلیدین آنیلین با غلظت ۸/۰ میکروگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ میلی لیتر از محلول بافر فسفاتی با pH=۷/۵ اضافه و با آب مقطر به حجم رسانده شد. پس از یک دقیقه، محلول نمونه به لوله آزمایش منتقل و عمل استخراج بر روی آن انجام شد.

برای انجام استخراج، ۹۸۰/۰ میکرو لیتر از مخلوطی همگن شامل ۸۰/۰ میکرو لیتر تتراکلرید کربن (حلال استخراج کننده) و ۹۰۰/۰ میکرو لیتر اتانول (حلال پخش کننده) تهیه و توسط یک سرنگ ۱/۰ میلی لیتری به سرعت به محلول نمونه آبی تزریق شد. پس از یک دقیقه، محلول ابری حاصل به

مدت ۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول شاهد نیز همانند نمونه تهیه شد با این تفاوت که محلول مس (II) به آن اضافه نشد.

در مرحله بعد با استفاده از یک میکروپیپت، ۶۰/۰ میکرولیتر از فاز ته‌نشین شده برداشته و با اتانول تا حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. سپس جذب محلول‌های شاهد و نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر اندازه‌گیری شد.

اختلاف جذب محلول شاهد و نمونه به عنوان سیگنال تجزیه‌ای مس در نظر گرفته شد.

۹-۲-۳ رسم منحنی درجه‌بندی پیش‌تغلیظ

به منظور رسم منحنی درجه‌بندی پیش‌تغلیظ، محلول‌های نمونه‌ای با غلظت‌های متفاوت از مس تهیه شد. به این ترتیب که در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری، حجم‌های معینی از محلول ۱/۰ میکروگرم برمیلی‌لیتر مس برای ایجاد گستره غلظتی ۰/۰۱۳ - ۰/۰۳۰ میکروگرم برمیلی‌لیتر، ۱۰۰ میکرولیتر محلول لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین با غلظت ۸/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر فسفاتی با pH=۷/۵ اضافه و با آب مقطر به حجم رسانده شد. محلول شاهد نیز همانند نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن مس اضافه نشد. سپس عمل استخراج تحت شرایط بهینه بر روی محلول‌ها انجام شد. پس از جداسازی، فاز ته‌نشین شده با اتانول تا ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد و جذب محلول شاهد و نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری و اختلاف جذب آنها بعنوان سیگنال تجزیه‌ای ثبت شد.

در مرحله بعد منحنی سیگنال تجزیه‌ای بر حسب غلظت اولیه مس در فاز آبی رسم شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۱۸-۳) و نیز شکل (۱۶-۳) نشان داده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود منحنی درجه‌بندی پیش‌تغلیظ دارای دامنه خطی در محدوده

۰/۰۱۳ - ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر با ضریب همبستگی $R^2=0/9998$ می‌باشد.

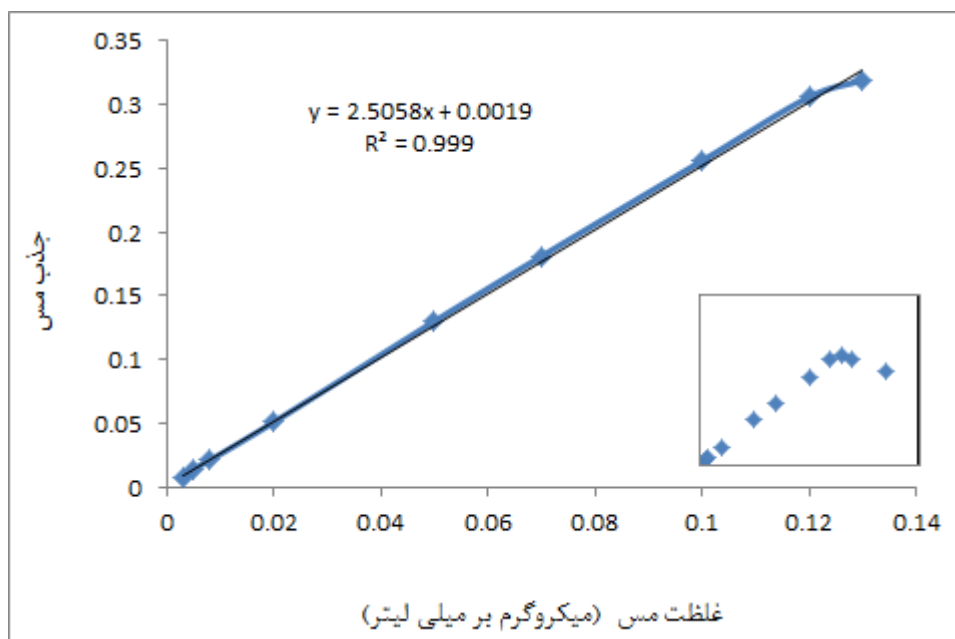
معادله بهترین خط برای مقادیر غلظت و سیگنال تجزیه‌ای مربوط به استخراج یون مس به صورت زیر به دست آمد.

$$A = 2/50.57 C_{Cu} + 0/0019 \quad R^2 = 0/9998$$

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

جدول (۳-۱۸): داده‌های مربوط به رسم منحنی درجه‌بندی پیش‌تغلیظ

درصد بازیابی	جذب مس	غلظت مس (میکروگرم بر میلی‌لیتر)
۶۷/۸	۰/۰۰۷	۰/۰۰۳
۸۸/۹	۰/۰۱۴	۰/۰۰۵
۸۵/۸	۰/۰۲۱	۰/۰۰۸
۸۶/۰	۰/۰۵۱	۰/۰۲
۸۸/۹	۰/۱۳۰	۰/۰۵
۸۸/۶	۰/۱۸۱	۰/۰۷
۸۷/۹	۰/۲۵۶	۰/۱
۸۷/۶	۰/۳۰۶	۰/۱۲
۸۴/۳	۰/۳۱۹	۰/۱۳
۷۵/۶	۰/۳۰۸	۰/۱۴
۵۵/۳	۰/۲۷۴	۰/۱۷



شکل (۳-۱۶): منحنی درجه بندی پیش تغلیظ

۳-۲-۱۰ بررسی اثر یون‌های مزاحم

به منظور بررسی کاربردهای تجزیه‌ای روش، اثر مزاحمت‌های احتمالی کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف در پیش تغلیظ مس مورد مطالعه قرار گرفت. در بررسی اثر یون‌های مزاحم، اصولاً کاهش سیگنال تجزیه‌ای، ناشی از رقابت سایر یون‌ها در تشکیل کمپکس یا رسوب با عامل کمپلکس دهنده و یا آنالیت است. روش کار در این بررسی به صورت زیر بود:

ابتدا سیگنال محلول نمونه با سه بار تکرار، تحت شرایط بهینه و در غیاب یون‌های مزاحم اندازه گیری شد. به این صورت که در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۵/۰ میلی‌لیتر محلول مس با غلظت ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۱۰۰/۰ میکرولیتر محلول لیگاند با غلظت ۸/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=7/5$ اضافه و سپس با آب مقطر به حجم رسانده شد. عمل استخراج بر روی نمونه تحت شرایط بهینه انجام گرفت و فاز ته‌نشین شده پس از جداسازی، با اتانول تا حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. سپس جذب محلول‌ها با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای در طول موج ۳۲۴/۸ اندازه گیری شد.

در مرحله بعد میانگین جذب سه بار اندازه‌گیری (A) و نیز انحراف استاندارد آنها (S_A) محاسبه شد. محدوده قابل قبول برای نوسان سیگنال، با توجه به رابطه $A \pm 3S_A$ بدست آمد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت احتمالی هر گونه، یون مورد نظر با نسبت ۱۰۰۰۰ برابر وزنی - وزنی، نسبت به یون مس (II) به محلول اولیه اضافه شد. اگر سیگنال تجزیه‌ای بدست آمده در حضور گونه مزاحم در دامنه $A \pm 3S_A$ قرار می‌گرفت، به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست. در غیر این صورت نسبت وزنی گونه مزاحم تا جایی کاهش داده می‌شد که سیگنال تجزیه‌ای در دامنه $A \pm 3S_A$ قرار گیرد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۹) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۹): بررسی اثر یون‌های مزاحم

نسبت وزنی گونه به مس	گونه مورد بررسی
۱۰۰۰۰	$K^+, Li^+, Na^+, F^-, Cl^-, NO_3^-, NO_2^-, S_2O_5^{2-}, HCOO^-, CH_3COO^-, SO_3^{2-}$
۵۰۰۰	$I^-, ClO_3^-, SO_4^{2-}, Br^-, Mg^{2+}, ClO_4^-$
۵۰۰	$SCN^-, Ba^{2+}, C_2O_4^{2-}$
۱۰۰	$Pd^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{6+}, IO_4^-, Cd^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}$
۵۰	$Al^{3+}, Ag^+, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$

همانطور که مشاهده می‌شود، یون‌های $Cr^{3+}, Al^{3+}, Ag^+, Fe^{2+}, Fe^{3+}$ در غلظت ۵۰ برابر

وزنی - وزنی نسبت به مس ایجاد مزاحمت نمی‌کنند.

برای حذف اثر یون‌های مزاحم به ترتیب زیر عمل شد :

• یون Al^{3+}

برای حذف اثر یون Al^{3+} ابتدا مخلوطی شامل ۵/۰ میلی‌لیتر محلول مس (II) با غلظت ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۲۵۰/۰ میکرولیتر محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر Al^{3+} و ۷۵۰/۰ میکرولیتر محلول NaF با غلظت ۱۰/۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر تهیه شد. سپس مطابق روش کار محلول نمونه آماده‌سازی و عمل استخراج بر روی آن صورت گرفت و جذب اندازه‌گیری شد. به این ترتیب یون Al^{3+} تا ۵۰۰ برابر رفع مزاحمت شد.

• یون Ag^+

برای حذف اثر یون‌های Ag^+ نیز از لیگاند دیتیزون استفاده شد به این صورت که ابتدا این لیگاند تا ۵۰۰ برابر رفع مزاحمت شد سپس مخلوطی شامل ۵/۰ میلی‌لیتر محلول مس (II) با غلظت ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۱۵۰/۰ میکرولیتر محلول نقره با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر تهیه شد. سپس ۲۰۰/۰ میکرولیتر محلول ۰/۰۰۱۰ مولار دیتیزون^۱ به آن اضافه و سپس مطابق روش بالا عمل شد. به این ترتیب یون نقره تا ۳۰۰ برابر رفع مزاحمت شد.

۳-۳ ارقام شایستگی روش

۱-۳-۳ حد تشخیص

حد تشخیص عبارت است از حداقل غلظت یا وزن آنالیت که می‌تواند با سطح اطمینان مشخص

آشکارسازی شود. برای محاسبه حد تشخیص از رابطه (۳-۲) استفاده شد :

1. Dithizone

$$LOD = \frac{KS_b}{m} \quad (2-3)$$

S_b = انحراف استاندارد مربوط به پاسخ شاهد^۱

m = شیب منحنی درجه‌بندی پیش‌تغلیظ

K = ضریب اطمینان

بر طبق استدلال کیزر^۲ مقدار منطقی و قابل قبول برای این ضریب عدد ثابت $K=3$ است [۸۶].

برای به دست آوردن انحراف استاندارد سیگنال شاهد به صورت زیر عمل شد:

در یک بالن ۱۰/۰ میلی‌لیتری، ۱۰۰/۰ میکرولیتر محلول لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین با غلظت ۸/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر فسفاتی با $pH=7/5$ اضافه و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس عمل استخراج تحت شرایط بهینه بر روی محلول‌ها انجام شد. پس از جداسازی، فاز ته‌نشین شده با اتانول تا ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. جذب محلول‌ها با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر اندازه‌گیری و سیگنال آنها ثبت شد.

سپس انحراف استاندارد ۱۰ بار اندازه‌گیری سیگنال شاهد محاسبه و با استفاده از رابطه (۲-۳) حد تشخیص ۰/۵ میکروگرم بر لیتر برای مس بدست آمد.

۲-۸-۳ دقت و صحت

به منظور بررسی دقت و صحت روش، غلظت‌های متفاوتی از مس در محدوده دامنه خطی منحنی درجه‌بندی انتخاب شد. محلول‌های نمونه مورد نظر تهیه و عمل استخراج در شرایط بهینه بر روی آنها انجام گرفت و سیگنال تجزیه‌ای ثبت شد. برای هر یک از غلظت‌های انتخاب شده ۶ بار اندازه‌گیری انجام شد. سپس با استفاده از معادله منحنی درجه‌بندی پیش‌تغلیظ، مقدار مس معادل با هر

1. Blank
2. Kaiser

سیگنال تجزیه‌ای محاسبه شد. مقادیر t و مقادیر درصد انحراف استاندارد نسبی به ترتیب نشان دهنده صحت و دقت خوب روش‌اند. مقدار t در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۶ اندازه‌گیری برابر ۲/۵۷ می‌باشد.

جدول (۳-۲۰): نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش

درصد بازیابی	مقادیر t	RSD% (n=۶)	مقدار نقره اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	مس موجود در محلول آبی (میکروگرم بر میلی لیتر)
۹۸/۵	۱/۴۷	۲/۵۴	۰/۰۱۹۷ ± ۰/۰۰۰۵*	۰/۰۲۰۰
۱۰۱/۴	۲/۴۵	۱/۳۸	۰/۰۵۰۷ ± ۰/۰۰۰۷	۰/۰۵۰۰
۱۰۰/۴	۰/۹۱۹	۱/۱۴	۰/۰۷۰۳ ± ۰/۰۰۰۸	۰/۰۷۰۰

*انحراف استاندارد ۶ اندازه‌گیری تکراری

$$\%RSD = \frac{S_c}{\bar{C}} \times 100 \quad (3-3)$$

S_c = انحراف استاندارد غلظت

\bar{C} = میانگین غلظت

۳-۳-۳ فاکتور پیش‌تغلیظ و درصد بازیابی

فاکتور پیش‌تغلیظ^۱ (PF)، به صورت شیب منحنی درجه‌بندی پیش‌تغلیظ بر شیب منحنی درجه بندی مستقیم تعریف می‌شود [۸۷]. در رابطه (۳-۳)، m_1 شیب منحنی درجه‌بندی پیش‌تغلیظ و m_2

1. Preconcentration Factor

شیب منحنی درجه‌بندی مستقیم است. با استفاده از این رابطه مقدار فاکتور پیش‌تغلیظ، $43/20$ به دست آمد.

$$PF = \frac{m_1}{m_2} = \frac{2.5058}{0.058} = 43.20 \quad (4-3)$$

درصد بازیابی نیز به صورت درصد کل آنالیت در فاز ته‌نشین شده به مقدار آنالیت در نمونه اولیه تعریف می‌شود. برای به دست آوردن درصد بازیابی، غلظت‌های متفاوتی از مس در محدوده دامنه خطی منحنی درجه بندی انتخاب و عمل پیش‌تغلیظ بر روی آنها انجام شد. سپس با قرار دادن سیگنال تجزیه‌ای بعد از پیش‌تغلیظ در معادله منحنی درجه‌بندی مستقیم، غلظت مس به دست آمد. سپس مقدار میکروگرم مس بعد از پیش‌تغلیظ محاسبه شد. از تقسیم مقدار آنالیت بازیافت شده به مقدار اولیه درصد بازیابی به دست آمد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۱) نشان داده شده است. لازم به ذکر است میانگین درصد بازیابی $87/8$ به دست آمد.

جدول (۳-۲۱): نتایج حاصل از درصد بازیابی روش

درصد بازیابی	میکروگرم بازیافت شده	میکروگرم اولیه	غلظت مس ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
$86/0$	$0/172$	$0/200$	$0/200$
$87/2$	$0/262$	$0/300$	$0/300$
$88/9$	$0/444$	$0/500$	$0/500$
$89/2$	$0/624$	$0/700$	$0/700$

جدول (۳-۲۲) : ارقام شایستگی مربوط به اندازه گیری مس

مقدار تجزیه‌ای	پارامتر
۳/۰ - ۱۳۰	محدوده‌ی خطی (میکروگرم بر لیتر)
$y = ۰/۰۵۸ x + ۰/۰۰۱۱$	معادله منحنی درجه‌بندی مستقیم
$y = ۲/۵۰۵۷ x + ۰/۰۰۱۹$	معادله منحنی درجه‌بندی پیش‌تغلیظ
۰/۹۹۹۸	ضریب همبستگی نمودار کالیبراسیون (R^2)
۰/۵۰	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)
٪۱/۴	انحراف استاندارد نسبی (٪) برای غلظت (n=۴) ۰/۰۵
۴۳/۲	فاکتور پیش‌تغلیظ
۸۷/۸	درصد بازیابی
۱۰/۰	حجم نمونه (میلی‌لیتر)

۳-۴ اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی

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

۳-۴-۱ 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 و آب شهر دامغان 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 ۳ بار تکرار شد. در اندازه‌گیری مس، از افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها در جدول‌های (۳-۲۳) آمده است. مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۰.۹۵٪ و برای ۳ اندازه‌گیری ۴/۳ گزارش شده است.

جدول (۳-۲۳): اندازه‌گیری مس در نمونه آب شهر شاهرود

مقدار t محاسبه شده	RSD	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار مس اضافه شده (میلی‌گرم بر لیتر)
-	-	< DL	-
۲/۳	۳/۱	۰/۰۰۹۶۰ ± ۰/۰۰۰۳*	۰/۰۱۰۰
۳/۵	۲/۶	۰/۰۱۹۰ ± ۰/۰۰۰۵	۰/۰۲۰۰
۰/۵۸	۲/۰	۰/۰۵۰۴ ± ۰/۰۰۱۰	۰/۰۵۰۰

*انحراف استاندارد ۳ اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳-۲۴): اندازه‌گیری مس در نمونه آب شهر دامغان

مقدار t محاسبه شده	RSD	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار مس اضافه شده (میلی‌گرم بر لیتر)
-	-	< DL	-
۴/۰	۳/۲	۰/۰۰۹۳۰ ± ۰/۰۰۰۳*	۰/۰۱۰۰
۳/۱	۳/۲	۰/۰۱۸۹ ± ۰/۰۰۰۶	۰/۰۲۰۰
۱/۰۲	۱/۰	۰/۰۵۰۳ ± ۰/۰۰۰۵	۰/۰۵۰۰

*انحراف استاندارد ۳ اندازه‌گیری تکراری

۳-۴-۲ اندازه‌گیری مس در نمونه‌های میوه و سبزیجات

ابتدا نمونه‌های کیوی، کاهو، پسته و هویج شسته 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 [۸۸].

در یک بالن 10 میلی‌لیتری، $5/0$ میلی‌لیتر از محلول تهیه شده از هر نمونه، $100/0$ میکرولیتر محلول N-N سالیسیلیدین آنیلین با غلظت $8/0$ میکروگرم بر میلی‌لیتر و $2/0$ میلی‌لیتر بافر فسفاتی $\text{pH}=7/5$ وارد و با آب مقطر به حجم رسانده شد. تحت شرایط بهینه، سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شد و به روش افزایش استاندارد غلظت مس در هر نمونه تعیین گردید. برای انجام آزمایش بازبایی، مقادیر مشخصی از یون مس به حجم $5/0$ میلی‌لیتر از نمونه‌های آماده شده اضافه گردید. تحت شرایط بهینه و به روش افزایش استاندارد غلظت مس در نمونه‌های مذکور تعیین گردید. پیش‌تغلیظ نمونه‌ها مطابق روش کار انجام و سیگنال تجزیه‌ای ثبت گردید.

هر اندازه‌گیری ۴ بار تکرار شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها برای کیوی، کاهو، پسته و هویج در جدول (۳-۲۴) آورده شده است.

این نتایج نشان می‌دهد که روش پیشنهادی با صحت و دقت خوبی برای تعیین مقدار مس در نمونه‌های کیوی، کاهو، پسته و هویج قابل کاربرد است و خطای سیستماتیک برای روش مشاهده نگردید.

جدول (۳-۲۵): اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی

نمونه	مقدار مس اضافه شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	RSD	نتایج آزمون t	درصد بازیابی
کاهو	-	< DL	-	-	-
کاهو	۰/۰۱۰	۰/۰۰۹۸ ± ۰/۰۰۰۲*	۲/۰۴	۲/۰	۹۸/۰
کیوی	-	۰/۰۰۶۱ ± ۰/۰۰۰۳	۴/۹	-	-
کیوی	۰/۰۱۰	۰/۰۱۶ ± ۰/۰۰۰۲	۱/۲۵	۱/۰	۱۰۱/۰
هویج	-	< DL	-	-	-
هویج	۰/۰۱۰	۰/۰۰۹۷ ± ۰/۰۰۰۴	۴/۱۰	۱/۵	۹۷/۰
پسته	-	۰/۰۰۵۹ ± ۰/۰۰۰۳	۵/۱	-	-
پسته	۰/۰۱۰	۰/۰۱۶ ± ۰/۰۰۰۵	۳/۲	۰/۴	۱۰۱/۱

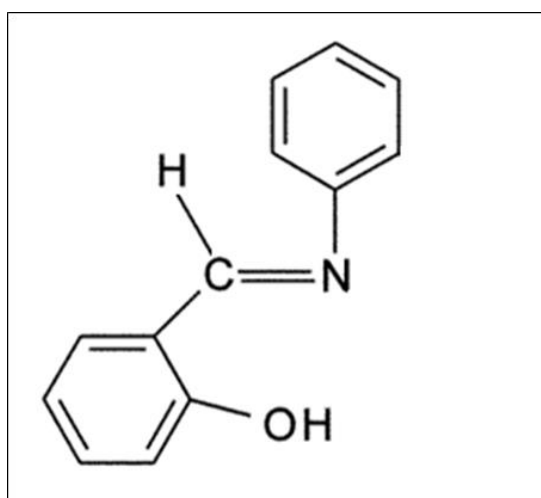
*انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

۱-۴ سیستم شیمیایی مورد استفاده

در این تحقیق، از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای برای اندازه‌گیری مقادیر کم مس استفاده شده است. لیگاند مورد استفاده در این روش ترکیب N-سالیسیلیدین آنیلین می‌باشد که ساختار گسترده آن در شکل (۱-۴) نشان داده شده است. در این ساختار دو گروه عاملی هیدروکسید و ایمینی مشاهده می‌شود.

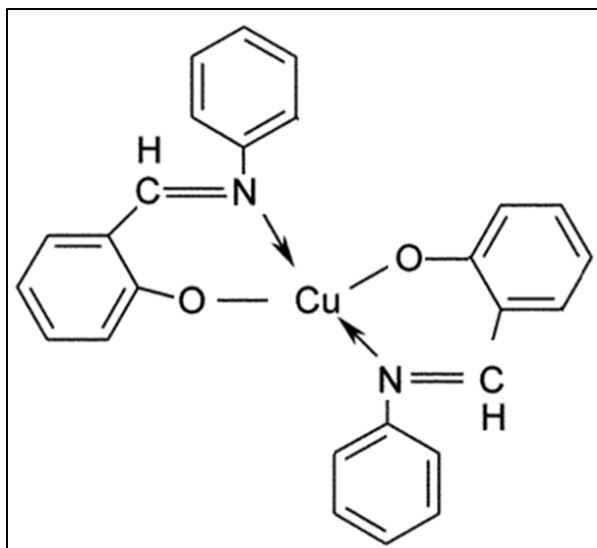


شکل (۱-۴): ساختار گسترده لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین [۸۹]

ترکیب N-سالیسیلیدین آنیلین و مشتقات آن به طور گسترده‌ای به عنوان عامل کمپلکس دهنده با برخی از فلزات واسطه نظیر مس، پالادیوم، نیکل، آهن، وانادیوم، کبالت و پلاتین مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹۰].

نسبت استوکیومتری مس(II) با این لیگاند بصورت ۱:۲ بوده و همچنین ثابت تشکیل کمپلکس N-سالیسیلیدین آنیلین-مس نیز 3×10^9 گزارش شده است [۹۱] که نشان دهنده تمایل زیاد لیگاند برای تشکیل کمپلکس با مس می‌باشد.

همانطور که در شکل زیر مشاهده می‌شود این لیگاند از طرف گروه‌های N و O با مس وارد واکنش می‌شود.



شکل (۲-۴): ساختار کمپلکس N-سالیسیلیدین آنیلین و مس [۸۹]

بررسی طیف جذبی کمپلکس شکل (۳-۳-الف) نشان می‌دهد که ماکزیمم جذب کمپلکس در طول موج ۳۴۶ نانومتر می‌باشد که نسبت به ماکزیمم جذب لیگاند در طول موج ۲۵۴ جابه جایی نشان می‌دهد.

۲-۴ ارقام شایستگی روش

بررسی‌ها نشان می‌دهد که در محدوده غلظتی ۱۳۰-۳/۰ میکروگرم بر لیتر مس، بین غلظت مس و سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. معادلات مربوطه و نیز مقادیر ضریب همبستگی در جدول (۲۲-۳) آمده است.

مقدار حدتشخیص روش ۰/۵۰ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش‌تغلیظ نیز تحت شرایط بهینه

۴۳/۲ بدست آمد.

انحراف استاندارد نسبی برای شش اندازه‌گیری تکراری برای غلظت های ۰/۰۲۰، ۰/۰۵۰ و ۰/۰۷۰ به ترتیب ۲/۵۴٪، ۱/۳۸٪ و ۱/۱۴٪ بدست آمده است.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۱۸) بیان می‌کند که بیشتر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در اندازه‌گیری مس مزاحم نیستند و روش از گزینش پذیری بالایی برخوردار است.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری مس در نمونه های سنتزی آب، میوه و سبزیجات در جدول‌های (۳-۲۳) و (۳-۲۴)، آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که می‌توان روش پیشنهادی را با دقت و صحت خوبی در اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی مختلف به کار برد.

۳-۴ مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش‌های موجود

فهرستی از برخی روش‌های پیش‌تغلیظ که قبلا برای اندازه‌گیری مس به کار رفته‌اند، در جدول (۴-۱) آورده شده است.

همانطور که در این جدول مشاهده می‌شود، حد تشخیص، دامنه خطی و فاکتور پیش‌تغلیظ روش پیشنهادی نسبت به برخی از روش‌های گزارش شده بهتر می‌باشد.

از طرف دیگر با توجه به بخش ۳-۲-۲، می‌توان گفت که لیگاند به کار رفته در این تحقیق، از ساختار ساده‌ای برخوردار بوده و همچنین روش تهیه آن بسیار ساده می‌باشد.

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

مرجع	فاکتور پیش تغلیظ	دامنه خطی (ng/ml)	حجم نمونه پیش تغلیظ	حد تشخیص (ng/mL)	روش اندازه‌گیری	روش پیش تغلیظ
[۱۳]	۴۸	۵۰-۲۰۰۰	۵/۰	۳	FAAS	DLLME
[۱۵]	۷۸	۱-۶۰۰	۸/۰	۰/۵	FAAS	LL-DLLME
[۱۶]	۱۰	۲/۵-۲۰۰	-	۰/۵	UV-Vis	DLLME
[۱۹]	۱۲۲	۰/۵-۳۰۰	۲۰/۰	۰/۱	FAAS	DLLME-SFO
[۲۰]	۶۷	۲۰-۹۰	-	۵	UV-Vis	DLLME
[۲۲]	۲۸	۵-۲۰۰	۲۰/۰	۳/۴	FAAS	DLLME-SFO
کار حاضر	۴۳/۲	۳/۰-۱۳۰	۱۰/۰	۰/۵	FAAS	DLLME

۴-۴ نتیجه‌گیری

در این تحقیق از روش ساده و حساس میکرواستخراج مایع-مایع پخشی برای پیش تغلیظ مقادیر کم مس (II)، قبل از اندازه‌گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای استفاده شده است. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، این روش از مزایای زیادی برخوردار است که از جمله آنها می‌توان سادگی، سرعت بالای استخراج، عدم نیاز به همزدن محلول و نیز عدم نیاز به شرایط دمایی خاص، مصرف حجم کم حلال آلی، کم هزینه بودن، راندمان و فاکتور غنی‌سازی بالا و سازگاری با محیط زیست را نام برد.

از طرف دیگر این روش به علت بافت ساده، سازگاری مناسبی با اکثر روش‌های دستگاهی از جمله کروماتوگرافی گازی، اسپکتروفوتومتری مرئی-ماوراءبنفش، اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال و اسپکترومتری جذب اتمی شعله، اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی دارد.

همچنین در این تحقیق به منظور به دست آوردن فاکتور تغلیظ بالا اثر پارامترهای مختلف بر روی فرایند استخراج از قبیل pH فاز آبی، نوع و حجم حلال استخراج کننده، نوع و حجم حلال پخش کننده، غلظت لیگاند، زمان استخراج، اثر نمک و حجم فاز آبی، اثر مزاحمت‌های آنیونی و کاتیونی مختلف بر روی فرایند استخراج، مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر بهینه به دست آمد.

تحت شرایط بهینه، منحنی درجه‌بندی رسم شد و محدوده خطی برای مس به دست آمد. با توجه به ارقام شایستگی روش می‌توان گفت که، روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) همراه با اندازه‌گیری به وسیله اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) یک شیوه مناسب و حساس با حد تشخیص بسیار پایین برای جداسازی، پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر بسیار پایین مس (میکروگرم در لیتر) در نمونه‌های آبی می‌باشد.

۵-۴ آینده‌نگری

- بررسی لیگاند N-سالیسیلیدین آنیلین برای میکرواستخراج مایع-مایع پخشی یون‌های فلزی دیگر.
- اندازه‌گیری فاز ته‌نشین شده به طور مستقیم و بدون نیاز به رقیق‌سازی با روش طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال بعد از پیش‌تغلیظ یون مورد نظر به روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی.
- استفاده از سایر روش‌های میکرواستخراج با فاز مایع برای جداسازی و پیش‌تغلیظ مقادیر کم مس با این لیگاند.

منابع

-
- [1] N. Ahalya, T. V. Ramachandra, R. D. Kanamadi, "Biosorption of heavy metals", **Research Journal of Chemistry and Environment**, 7 (2003), 71-79.
- [2] Y. G. Viraraghavan, "Heavy-Metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*", **Water Research**, 37 (2003), 4486-4496.
- [3] www.danshname.roshd.ir
- [4] www.usbr.gov/niwqp/guidelines.
- [5] www.ngdir.com
- [6] J. C. Igwe, A. A. Abia, "A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents", **African Journal of Biotechnology**, 5 (2006), 1167-1179.
- [7] H. Decker, N. Terwilliger, "Copper metabolism in man", **Journal of Experimental Biology**, 203 (2000), 1777-1782.
- [8] V. Camel, "Solid phase extraction of trace elements", **Spectrochimica Acta part B**, 58 (2003), 1177-1233.
- [9] E. L. Silva, P. S. Roldan, M. F. Giné, "Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry", **Journal of Hazardous Materials**, 171 (2009), 1133-1138.
- [10] I. D. Arpaşahin, S. Bektaş, "Determination of copper traces in water samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using a novel solidified floating organic drop microextraction method", **Microchemical Journal**, 98 (2011), 215-219.
- [11] B. C. Janegitz, L. H. Marcolino-Junior, "Anodic stripping voltammetric determination of copper (II) using a functionalized carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan", **Sensors and Actuators B**, 142 (2009), 260-266.
- [12] V. A. Lemos, J. S. Santos, P. X, "Me-BTABr Reagent in Cloud Point Extraction for Spectrometric Determination of Copper in Water Samples", **Journal of Brazilian Chemical Society**, 17 (2006), 30-35.

- [13] M. A. Farajzadeh, M. Bahram, B. Ghorbani Mehr, J.A. Jonsson, "Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction of copper (II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate", **Talanta**, 75 (2008), 832-840.
- [14] A. N. Anthemidis, K. G. Ioanno, "On-line sequential injection dispersive liquid–liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples", **Talanta**, 79 (2009), 86–91.
- [15] S. Z. Mohammadi, D. Afzali, "Ligandless-dispersive liquid–liquid microextraction of trace amount of copper ions", **Analytica Chimica Acta**, 653 (2009), 173–177.
- [16] X. Wen, Q. Yang, Z. Yan, Q. Deng, "Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid–liquid microextraction combined with UV–vis spectrophotometry", **Microchemical Journal**, 97 (2011), 249–254.
- [17] M. Hosseini, N. Dalali, A. Karimi, k. Dastanra, "Solid phase extraction of copper, nickel, and cobalt in water samples using surfactant coated alumina modified with indane-1,2,3-trione 1,2-dioxime and determination by flame atomic absorption spectrometry", **Turkish Journal of Chemistry**, 34 (2010), 805 – 814.
- [18] Xiang, Guoqiang, Wen, Shengping, "Determination of Trace Copper (II) in Food Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Cloud Point Extraction", **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, 30 (2011), 101-107.
- [19] Q. Wu, C. Wang, B. Zhao, "Development of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop for the Sensitive Determination of Trace Copper in Water and Beverage Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry", **Bulletin Korean of the Chemical Society**, 32 (2011), 829-835.
- [20] V. Andruch, J. Škrlíková, I. S. Balogh, L. Nagy, "A novel, environmentally friendly dispersive liquid–liquid microextraction procedure for the determination of copper", **Microchemical Journal**, 99 (2011), 40-45.
- [21] X. Liao, B. Liang Z. Li, B. Li, "A simple, rapid and sensitive ultraviolet-visible spectrophotometric technique for the determination of ultra-trace copper based on injection-ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction", **Talanta**, 135 (2011), 4580-4586.
- [22] S. Bahar, R. Zakerian, "Determination of Copper in Human Hair and Tea Samples after Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of

- Floating Organic Drop (DLLME-SFO)", **Journal of Brazilian Chemical Society**, 23 (2012), 1166-1173.
- [23] R. Sitko, K. Kocot, B. Zawisza, "Dispersive liquid-liquid microextraction using diethyldithiocarbamate as a chelating agent and the dried-spot technique for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry", **Spectrochimica Acta B**, 11 (2012), 236-243.
- [24] M. R. Milani Hosseini, Y. Assadi, "Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction for determination of lead in water samples", **Analytica Chimica Acta**, 610 (2008), 135-141.
- [25] J. A. Dean, "Chemical separation methods", **Journal of Chemical Education**, 47 (1970), 396-402.
- [26] Z. Zhang, M. J. Yang, J. Pawliszyn, "Solid phase microextraction", **Journal of Chromatography A**, 736 (1994), 219-228.
- [27] E. Psillakis, N. K. Kalgerki, "Development in liquid-phase microextraction", **Trends in Analytical Chemistry**, 21 (2003), 53-63.
- [28] H. Prosen, L. Zupancic, "Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples", **Analytical Chemistry**, 18 (1999), 272- 276.
- [29] D. L. Chen, R. F. Ismagilov, "Microfluidic cartridges preloaded with nanoliter plugs of reagents: an alternative to 96-well plates for screening", **Current Opinion in Chemical Biology**, 10 (2006), 226-231.
- [30] A. Jain, K. K. Verma, "Recent advances in applications of single-drop microextraction: A review", **Analytica Chimica Acta**, 706 (2011), 37- 65.
- [31] F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, "Liquid-phase microextraction techniques within the framework of green chemistry", **Trends in Analytical Chemistry**, 29 (2010), 617-627.
- [32] S. Armenta, S. Garrigues, M. Guardia, "Green Analytical Chemistry", **Trends in Analytical Chemistry**, 27 (2008), 497-517.

- [33] V. Camel, "Solid phase extraction of trace elements", **Spectrochimica Acta B**, 58 (2003), 1177-1233.
- [34] S. Dadfarnia, A. M. Haji Shabani, "Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals-A review", **Analytica Chimica Acta**, 658 (2010), 107–119.
- [35] E. Psillakis, N. Kalgerki, "Developments in liquid-phase microextraction", **Trends in Analytical Chemistry**, 22 (2003), 565-574.
- [36] T. S. Ho, J. L. E. Reubsaet, H.S. Anthonsen, S. Pedersen-Bjergaard K. E. Rasmussen, "Liquid-phase microextraction based on carrier mediated transport combined with liquid chromatography-mass spectrometry new concept for the determination of polar drugs in a single drop of human plasma", **Journal of Chromatography A**, 1072 (2005), 29-36.
- [37] **www. Chromatography online.com.**
- [38] S. Pedersen-Bjergaard, K. E. Rasmussen, "Liquid-Liquid-Liquid Microextraction for Sample Preparation of Biological Fluids Prior to Capillary Electrophoresis", **Analytical Chemistry**, 71 (1999), 2650-2656.
- [39] K. Chia, S. Huang, "Simultaneous derivatization and extraction of primary amines in river water with dynamic hollow fiber liquid-phase microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometric detection", **Journal of Chromatography A**, 1103 (2006), 158-161.
- [40] A. L. Theis, A. J. Waldack, S. M. Hansen, M. A. Jeannot, "Headspace solvent microextraction", **Analytical Chemistry**, 73 (2001) 5651.
- [41] A. Jabbari, Y. Yamini, "Determination of Biphenyl and Biphenyl Oxide in Aqueous Samples by Headspace Single Drop Microextraction Coupled to Gas Chromatography", **Journal of Brazilian Chemical Society**, 23 (2012), 602-60.
- [42] E. Psillakis, N. Kalogerakis, "Developments in single-drop microextraction", **trends in analytical chemistry**, 21(2002), 53-63.
- [43] M. R. Khalili Zanjani, Y. Yamini, "A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop", **Analytica Chimica Acta**, 585 (2007), 286–293.

- [44] L. Yangcheng, L. Quan, L. Guangsheng, D. Youyuan, "Directly suspended droplet microextraction", **Analytica Chimica Acta**, 566 (2006), 259-264.
- [45] A. Sarafraz Yazdi, D. Beiknejad, Z. Eshaghi, "Comparision of Hollow fiber and single drop loiquid phase microextraction techniques for HPLC determine", **Chromatographia**, 62 (2005), 49-54.
- [46] W. Ying-Ying, Z. Guang-Ying, "Developments in Liquid-phase Microextraction Method Based on Solidification of Floating Organic Drop", **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 38 (2010), 1517–1522.
- [47] H. Farahani, Y. Yamini, "Development of liquid phase microextraction method based on solidification of floated organic drop for extraction and preconcentration of organochlorine pesticides in water samples", **Analytica Chimica Acta**, 626 (2008), 166–173.
- [48] H. Farahani, M. R. Ganjali, "Screening method for phthalate esters in water using liquid-phase microextraction based on the solidification of a floating organic microdrop combined with gas chromatography–mass spectrometry", **Talanta**, 76 (2008), 718–723.
- [49] H. R. Sobhi, Y. Yamini, "Suitable conditions for liquid-phase microextraction using solidification of a floating drop for extraction of fat-soluble vitamins established using an orthogonal array experimental design", **Journal of Chromatography A**, 1196–1197 (2008), 28–32.
- [50] H. R. Sobhi, Y. Yamini, "Extraction and determination of 2-pyrazoline derivatives using liquid phase microextraction based on solidification of floating organic drop", **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 48 (2008), 1059–106.
- [51] J. Ma, W. Lu, L. Chen, "Recent Advances in Dispersive Liquid–Liquid Microextraction for Organic Compounds Analysis in Environmental Water: A Review", **Current Analytical Chemistry**, 8 (2012), 78-90
- [52] H. Fen, W. Hao, Y. Chin, "Combining drop to drop solvent microextraction with gas chromatography / mass spectrometry using electronic ionization and self ion /molecule reaction method to determine methoxy acetophenoe isomers in one drop of water", **Analytical Chemistry**, 78 (2006), 1707-1712.
- [53] F. Kardani, A. Daneshfar, R. Sahrai, "Determination of nicotine, anabasine, and cotinine in urine and saliva samples using single-drop microextraction", **Journal of Chromatography B**, 878 (2010), 2857–2862.

- [54] M. A. Jeannot, A. Przyjazny, "Single drop microextraction, development, application and future trends", **Journal of Chromatography A**, 1217 (2010), 2326-2336.
- [55] M. R Ganjali, H. R. Sobhi, "Solid drop based liquid-phase microextraction". **Journal of Chromatography A**, 1217 (2010), 2337–2341.
- [56] L. Yangcheng, L. Quan, L. Guangsheng, "Directly suspended droplet microextraction", **Analytica Chimica Acta**, 566 (2006), 259–264.
- [57] A. Jain, K. K. Verma, "Recent advances in applications of single-drop microextraction", **Analytica Chimica Acta**, 706 (2011), 37-65.
- [58] M. Ma, F. Cantwell, "Solvent microextraction with simultaneous back-extraction for sample clean up and preconcentration: preconcentration in to a single microdrop", **Analytical Chemistry**, 70 (1999), 3912- 3919.
- [59] M. Rezaee, Y. Assadi, M. R. Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani, "Development and evaluation of a dispersive liquid-liquid microextraction based test method for quantization of total anionic surfactants: advantages against reference method", **Journal of Chromatography A**, 1116 (2006), 1-9.
- [60] B. Zhaol, H. K. Lee, "Low toxic dispersive liquid–liquid microextraction using halosolvents for extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples", **Analytical Chemistry**, 74 (2002), 2486 -2492.
- [61] L. S. Jager, A. R. J. Andrews, "A Hollow Fiber Solvent Microextraction Approach to Measure Drug–Protein Binding", **Analytica Chimica Acta**, 458 (2002), 311-320.
- [62] S. Berijani, Y. Assadi, M. Anbia, M.R. Milani Hosseini, E. Aghaee, "Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by Chromatography-electron-capture detection", **Journal of Chromatography A**, 1123 (2006), 1-9.
- [63] M. Rezaee, Y. Yamini, M. Faraji, "Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method", **Journal of Chromatography A**, 1217(2010), 2342-2357.
- [64] Z. Xiao-Huan, W, Qiu-Hua, Z. Mei-Yue, X. Guo-Hong, "Developments of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Technique", **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 37(2009), 161–168.
- [65] Q. Zhoua, N. Zhao, G. Xie, "Determination of lead in environmental waters with dispersive liquid–liquid microextraction prior to atomic fluorescence spectrometry", **Journal of Hazardous Materials**, 189 (2011), 48-53.

- [66] A. N. Anthemidis, K. G. Ioannou, "On-line sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples", **Talanta**, 79 (2009), 86-91.
- [67] H. Shirkhanloo, A. Rouhollahi, H. Zavvar Mousavi, "Preconcentration and Determination of Trace Amount of Nickel in Water and Biological Samples by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction", **Journal of the Chinese Chemical Society**, 57 (2010), 1035-1041.
- [68] S. Li, S. Cai, W. Hu, H. Chen, H. Liu, "Ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of cadmium in water samples", **Spectrochimica Acta B**, 64 (2009), 666-671.
- [69] N. Shokoufi, A. Hamdamali, "Laser induced-thermal lens spectrometry in combination with dispersive liquid-liquid microextraction for trace analysis", **Analytica Chimica Acta**, 681 (2010), 56-62.
- [70] X. Wen, Q. Yang, Z. Yan, Q. Deng, "Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry", **Microchemical Journal**, 97 (2011), 249-254.
- [71] A. Bidari, Y. Assadi, "Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry Ultra trace determination of cadmium in water samples", **Analytica Chimica Acta**, 585 (2007), 305-311.
- [72] S. R. Yousefi, S. J. Ahmadi, "Development a robust ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction against high concentration of salt combined with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction system for preconcentration and determination of cobalt in water and saline samples", **Microchimica Acta**, 172 (2011), 75-82.
- [73] N. Shokoufi, F. Shemirani, Y. Assadi, "Fiber optic-linear array detection spectrophotometry in combination with dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration and determination of palladium and cobalt", **Analytica Chimica Acta**, 597 (2007), 349-356.
- [74] M. A. Farajzadeh, M. Bahram, J. J. onsson, "Dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography-diode array detection as an efficient and sensitive technique for determination of antioxidants", **Analytica Chimica Acta**, 591(2007), 69-79.
- [75] P. Liang, J. Xu, Q. Li, "Application of dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples", **analytica chimica acta**, 609(2008), 53-58.

- [76] N. Fattahi, Y. Assadi, M. R. Milani Hossein, "Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection", **Journal of Chromatography A**, 1157 (2007) 23–29.
- [77] J. S. Chiang, S. D. Huang, "Simultaneous derivatization and extraction of anilines in waste water with dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometric detection", **Talanta**, 75 (2008), 70–75.
- [78] R. R. Kozani, Y. Assadi, F. Shemirani, "Part-per-trillion determination of chlorobenzenes in water using dispersive liquid-liquid microextraction combined gas chromatography-electron capture detection", **Talanta**, 72 (2007), 387–393.
- [79] H. M. Al-Saidi, A. A. Emara, "The recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes", **Journal of Saudi chemical society**, 25 (2011), 53-46.
- [80] B. K. Magar, A. S. Kirdant, V. A. Shelke, S. G. Shankarwar, T. K. Chondhekar, "Kinetic study of formation of N- Salicylidene-aniline Spectrophotomerically", **Journal of Chemical Pharmaceutical**, 3 (2011), 116-123.
- [81] J. w. Zhang, Y. k. Wang, "Ultrasound-Assisted Emulsification Solidified Floating Organic Drop Microextraction for the Determination of Trace Cadmium in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry", **Journal of Brazilian Chemical Society**, 22 (2011), 446-453.
- [82] J. C. LI, J. W Zhang, "Ultrasound-Assisted Emulsification-Microextraction Combined with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Trace lead in Water Samples", **Journal of Chemical Society**, 12 (2011), 822-829.
- [83] X. Wen, Q. Yang, "Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry", **Microchemical Journal**, 97 (2011), 249–254.
- [84] J. Ma, X. Du, J. Zhang, "Ultrasound-assisted emulsification-microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace cadmium in water samples", **Talanta**, 80 (2009), 980–984.
- [85] S. Dadfarnia, A. M. Salmanzadeh, "A novel separation/preconcentration system based on solidification of floating organic drop microextraction for determination of lead by graphite furnace", **Analytica Chimica Acta**, 623 (2008), 163–167.
- [86] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, "Principles of Instrumental analysis", 5th edition, Saunders college pub, (1998) 13.

-
- [87] K. Pyrzynska, k. Kilian, "On line sorption-based systems for the determination of cadmium with atomic spectrometry detectors", **Water Research**, 41(2007), 2839-2851
- [88] F. Ismail, M. R. Anjum, A. N. Mamon, T. G. Kazi, "Trace Metal Contents of Vegetables and Fruits of Hyderabad Ratail Market", **Pakistan Jornal of Nutrition**, 10 (2011), 365-372.
- [89] A. H. Osman, A. A. M. Aly, "Photoreactivity and Thermogravimetry of Copper (II) Complexes of N-Salicylideneaniline and Its Derivatives", **Bulletin Korean of the Chemical Society**, 25 (2004), 45-50.
- [90] www.dspace.rri.res.in/bitstream.com
- [91] N. Karacan, M. S. Karacan, Y. Baran, "Spectrophotometric Determination of the Stability Constants of the Cu (II) and Fe (III) Complexes with some Aryle Schiff Bases", **Journal of Chemical Society**, 18 (1996), 273-276.

Abstract

In this research a simple and sensitive method of dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) was proposed for preconcentration of Copper prior to, its determination by flame atomic absorption spectrometry. The analytical procedure based on the formation of a complex between Cu(II) with N-Salicylideneaniline as a complexing agent. After extraction of the complex by carbon tetrachloride as extraction solvent and ethanol as disperser solvent, copper concentration in organic solvent drop was determined by flame atomic absorption spectrometry. The effect of different parameters such as pH, kind and volume of buffer, kind and volume of extraction solvent, kind and volume of disperser solvent, kind of dilution solvent, volume of aqueous phase, concentration of ligand, ionic strength, extraction time and centrifuge time were investigated. Also, the effects of foreign ions were investigated. Under the optimized conditions, a linear calibration curve in the range of 3.0-13.0 $\mu\text{g L}^{-1}$, with detection limit of 0.60 $\mu\text{g L}^{-1}$ and enrichment factor of 43.2 were achieved. The relative standard deviation for six replicate determinations of 0.020, 0.050 and 0.070 mg.L^{-1} of Copper (II) were 2.54%, 1.38% and 1.14%, respectively. This method was successfully applied for determination of copper (II) in the spiked and natural samples.

Keywords: Copper; N-Salicylideneaniline; Dispersive liquid-liquid microextraction; Flame atomic absorption spectrometry.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Analytical Chemistry

Determination of traces amounts Cu using flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and enhancement of sensitivity by dispersive liquid – liquid microextraction

Rezvan Alsadat Alhoseyni

Supervisor:

Dr. N. Goudarzi

Advisor:

Dr. Gh. Bagherian Dehaghi

January 2013