



پایان نامه کارشناسی ارشد

دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی تجزیه

اندازه گیری مقادیر کم اغزالات به روش سینتیکی - اسپکتروفتومتری

اندازه‌گیری مقادیر کم کبالت به روش جذب اتمی

نگارش:

لاله شریف رضویان

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چمنگلی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان

زمستان ۱۳۸۶

تقدیم به اختر تابناک هستی‌ام **مادر مهربانم:**

به او که یگانه گوهر زندگی و سرچشمه عطوفت و مهربانی است.
به او که اولین معلم بود و پشتکار، صداقت، محبت، ایمان و
گذشت را به من آموخت.

تقدیم به **پدر مهربانم:**

به او که در راه سعادت و ترقی من از هیچ کوششی دریغ نرزید و
همیشه وجودش پشتوانه‌ای محکم برایم بوده و هست.

به امید آنکه بتوانم قدردان زحمات بیکران آنها باشم.

تقدیم به خواهران مهربانم **لادن و لیلی**:

به دو همراه همیشگی که وجودشان برایم نعمت ارزنده‌ای است و همواره در قلبم جای دارند.

تقدیم به **دکتر غلامرضا بخشنده پور**:

به او که همانند برادری مهربان همواره مشوق و راهنمایم بود.

تقدیم به:

ایران زمین، وطنم و سرزمین همواره جاویدم.

تقدیم به:

کسانی که چه از لحاظ معنوی و چه از لحاظ فکری همراهی‌ام کردند
و جز شادمانی من توقع دیگری نداشتند ولی خاطر ناتوانم از به یاد
آوردنشان عاجز است.

تقدیم به:

تمامی کسانی که دردها، رنجها و بی‌عدالتی‌ها را تاب آوردند به امید
آنکه نوید بخش صبحی روشن برایشان باشیم.

تقدیم به اساتید ارجمندم:

جناب آقای دکتر عرب چم جنگلی، که در انجام این پژوهش مرا با
راهنمایی‌های ارزشمندشان هدایت نمودند و صبر، تلاش فراوان و
پشتکار ایشان همواره سرمشق زندگی‌ام خواهد بود.

جناب آقای دکتر باقریان دهقی که زحمت مشاوره این پروژه را بر
عهده داشتند و در این مدت از هیچ کمکی دریغ ننمودند.

سپاس:

خدای را که هستی نام از او یافت، خدایی که به ژرفا ژرف اندیشه‌ها آگاه است، خدایی که هر آنچه داریم از اوست، مرگ و زندگی، عزت و ذلت.

تشکر و قدردانی:

از زحمات بی‌دریغ استاد ارجمندم آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی که با صبر و تامل بسیار مرا در انجام این پژوهش راهنمایی و مساعدت نمودند کمال تشکر را دارم، همچنین از آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی که زحمت مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند بسیار سپاسگزارم.

از اساتید ارجمندم آقای دکتر ناصر گودرزی و آقای دکتر بهرام بهرامیان که زحمت داوری و بازخوانی پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال تشکر را دارم.

از کارشناسان محترم آزمایشگاه سرکار خانم برنجی و همچنین آقای قربانیان و آقای کلی که در این مدت دلسوزانه مرا یاری کردند بینهایت سپاسگزارم و توفیق روز افزون را برای این عزیزان از درگاه خداوند منان خواستارم.

از کارمندان زحمتکش دانشکده آقای وحدتی و آقای سرخابی که مهربانی‌هایشان سختی‌ها را از یادمان می‌برد کمال تشکر را دارم.

از دوستان بسیار مهربانم که حضورشان دلگرمی و امید به من می‌داد و در مدت تحصیل از هیچ کمکی دریغ ننموده‌اند بسیار سپاسگزارم.

اندازه‌گیری یون اگزالات با استفاده از اثر کاتالیزوری آن در اکسایش کریستال ویولت به وسیله دی‌کرومات

چکیده:

در این پایان نامه یک روش ساده، حساس و انتخابی برای اندازه‌گیری مقادیر کم اگزالات با استفاده از روش کاتالیتیکی - سینتیکی - اسپکتروفتومتری ارائه شده است. روش بر پایه اثر کاتالیزوری اگزالات بر واکنش اکسایش کریستال ویولت توسط پتاسیم دی‌کرومات در محیط اسیدی است. در این روش میزان کاهش در جذب کریستال ویولت در طول موج ۶۳۰ نانومتر (کریستال ویولت در محیط اسیدی در این طول موج دارای ماکزیمم جذب است) به عنوان سیگنال تجزیه‌ای انتخاب شد. اثر پارامترهای مختلف بر روی حساسیت روش مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه و استفاده از روش زمان ثابت، دامنه خطی منحنی کالیبراسیون در گستره ۵/۵ - ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر اگزالات حاصل شد. حد تشخیص روش برابر ۰/۰۵۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر می‌باشد. انحراف استاندارد نسبی روش برای ده اندازه‌گیری تکراری غلظت‌های ۰/۴۰، ۱/۸ و ۲/۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر اگزالات به ترتیب برابر ۰/۷۱٪، ۰/۳۷٪ و ۱/۷۷٪ به دست آمد. روش ارائه شده برای اندازه‌گیری اگزالات در نمونه‌های حقیقی و سنتزی با موفقیت به کار برده شد.

لغات کلیدی: اگزالات، سینتیک، کریستال ویولت، اسپکتروفتومتری

پیش‌تغلیظ بر - خط کبالت توسط سیستم تزریق در جریان پیوسته کوپل شده با استخراج فاز

جامد و اندازه‌گیری آن با استفاده از اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله

چکیده:

در این پایان نامه یک روش جدید برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر کم کبالت با استفاده از سیستم تزریق در جریان پیوسته با آشکارسازی اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله ارائه شده است. به منظور

پیش تغلیظ کبالت (II) پلی استایرن اصلاح شده با لیگاند N و N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین به عنوان جاذب برای سیستم پیش تغلیظ بر- خط کبالت (II) استفاده گردید. یونهای کبالت (II) جذب شده در ستون جاذب پس از شویش به صورت مستقیم به سیستم مه پاش اسپکترومتر جذب اتمی شعله هدایت شد. تمام پارامترهای غلظتی و دستگاهی بررسی و بهینه شدند. در شرایط بهینه فاکتور پیش تغلیظ برای حجم ۱۰/۰ میلی لیتر از نمونه پیش تغلیظ ۱۱۰ به دست آمد. دامنه خطی منحنی کالیبراسیون در گستره ۰/۰۸۰ - ۰/۰۱۰ و ۰/۰۴۰ - ۰/۰۰۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر به ترتیب برای حجمهای پیش تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۰/۰ میلی لیتر از نمونه حاصل شد. حد تشخیص روش برای کبالت ۰/۷۸ و ۰/۲۹ میکروگرم بر لیتر به ترتیب برای حجمهای پیش تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۰/۰ میلی لیتر به دست آمد. این روش برای پیش تغلیظ و اندازه گیری کبالت (II) در نمونه های آب لوله کشی و آب چشمه با دقت و صحت بالایی به کار برده شد.

لغات کلیدی: کبالت (II)، پیش تغلیظ بر- خط، اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله

فهرست

۱	<u>فصل اول</u>
۱	<u>مقدمه</u>
۱-۱	<u>اهمیت و کاربرد اگزالات</u>
۲-۱-۱	<u>مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری اگزالات</u>
۲-۱	<u>اهمیت و کاربرد کبالت</u>
۲-۱-۱	<u>تاریخچه</u>
۲-۲-۱	<u>خواص کبالت</u>
۳-۲-۱	<u>مصارف عمده کبالت</u>
۳-۲-۱-۱	<u>تهیه آلیاژهای مقاوم در حرارت بالا</u>

۹ <u>۱-۲-۲- کاتالیزوهای برای صنایع شیمیایی و نفت</u>
۱۰ <u>۱-۲-۳- رنگ شیشه</u>
۱۰ <u>۱-۲-۳-۴- ابزارهای الکتریکی</u>
۱۰ <u>۱-۲-۳-۵- پزشکی</u>
۱۰ <u>۱-۲-۴- تاثیرات زیست محیطی و بیولوژیکی کبالت</u>
۱۱ <u>۱-۲-۵- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری کبالت</u>
۱۲ <u>۱-۲-۵-۱- روشهای پیش تغلیظ ناپیوسته</u>
۲۱ <u>۱-۲-۵-۲- روشهای پیش تغلیظ بر - خط</u>
۲۴ <u>فصل دوم</u>
۲۴ <u>تئوری</u>
۲۴ <u>۱-۲-۱- روشهای سینتیکی و کاربرد آن در شیمی تجزیه</u>
۲۴ <u>۱-۲-۱-۱- مقدمه</u>
۲۵ <u>۱-۲-۲- مقایسه روشهای سینتیکی و ترمودینامیکی</u>
۲۵ <u>۱-۲-۱-۲- برتریهای روشهای سینتیکی بر ترمودینامیکی</u>
۲۶ <u>۱-۲-۲-۲- محدودیتهای روشهای سینتیکی</u>
۲۷ <u>۱-۲-۳- طبقه بندی روشهای سینتیکی</u>
۲۷ <u>۱-۲-۴- سرعت واکنش شیمیایی</u>
۲۸ <u>۱-۲-۵- پدیده کاتالیزور</u>
۲۹ <u>۱-۲-۶- معادله سرعت و مکانیسم واکنش</u>
۳۳ <u>۱-۲-۷- معادله سرعت و درجه واکنش</u>
۳۷ <u>۱-۲-۸- واکنش های کاتالیز شده با غیر آنزیمها</u>
۳۸ <u>۱-۲-۹- روشهای اندازه گیری یک گونه منفرد به روش سینتیکی - کاتالیتیکی</u>
۳۸ <u>۱-۲-۱۰- روشهای انتگرالی</u>
۴۰ <u>۱-۲-۱۰-۱- روش تانژانت</u>
۴۱ <u>۱-۲-۱۰-۲- روش زمان ثابت</u>
۴۱ <u>۱-۲-۱۰-۳- روش زمان متغیر</u>
۴۳ <u>۱-۲-۱۱- عوامل مؤثر بر سرعت واکنشها</u>
۴۳ <u>۱-۲-۱۱-۱- اثر دما</u>

۴۴	۲-۱۱-۱-۲- اثر غلظت واکنشگرها
۴۴	۲-۱۱-۳-۱-۲- اثر حلال
۴۵	۲-۱۱-۴-۱-۲- اثر قدرت یونی
۴۵	۲-۲- استخراج فاز جامد
۴۵	۲-۲-۱- تاریخچه
۴۶	۲-۲-۲- تئوری استخراج فاز جامد
۴۷	۲-۲-۳- مزایای استخراج فاز جامد
۴۸	۲-۲-۴- روش کار در استخراج فاز جامد
۴۸	۲-۲-۴-۱- آماده سازی فاز جامد
۴۹	۲-۲-۴-۲- مرحله بازداری
۵۰	۲-۲-۴-۳- شستشوی مزاحمت‌ها
۵۰	۲-۲-۴-۴- شویش آنالیت
۵۰	۲-۲-۵- خواص مطلوب ذرات مورد استفاده در استخراج فاز جامد
۵۰	۲-۲-۵-۱- تخلخل و مساحت سطح زیاد
۵۱	۲-۲-۵-۲- جذب سطحی برگشت پذیر
۵۱	۲-۲-۵-۳- خلوص ذرات
۵۱	۲-۲-۵-۴- پایداری شیمیایی خوب
۵۱	۲-۲-۵-۵- تماس سطحی خوب با محلول نمونه
۵۲	۲-۲-۵-۶- بازیابی با درصد بالا
۵۲	۲-۳- پیش تغلیظ بر- خط (جریان پیوسته)
۵۲	۲-۳-۱- روش تزریق در جریان پیوسته
۵۳	۲-۳-۲- وسایل اساسی در سیستم FIA
۵۳	۲-۳-۲-۱- پمپها
۵۵	۲-۳-۲-۲- تزریق کننده‌ها
۵۵	۲-۳-۲-۳- کانال‌ها
۵۵	۲-۳-۳- FIA وسیله‌ای برای انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه
۵۷	۲-۳-۴- روش پیش تغلیظ بر- خط نمونه به روش FIA
۶۰	۲-۳-۵- مزایای روش پیش تغلیظ بر- خط نسبت به روش پیش تغلیظ ناپیوسته
۶۱	۲-۴- طیف جذب اتمی

۶۱	۱-۴-۲- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی
۶۲	۲-۴-۲- دستگاهوری
۶۲	۱-۲-۴-۲- منابع تابش اولیه
۶۳	۲-۲-۴-۲- اتمسازها در جذب اتمی
۶۴	۳-۲-۴-۲- اتمسازهای شعله‌ای
۶۶	۳-۴-۲- انواع شعله‌ها
۶۷	۱-۳-۴-۲- ساختار شعله
۶۸	۴-۴-۲- مه‌پاش
۶۸	۱-۴-۴-۲- مه‌پاش بادی
۶۹	۵-۴-۲- فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه‌های اتمی
۶۹	۶-۴-۲- اصول اندازه‌گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی
۷۰	۷-۴-۲- برتریهای اسپکتروسکوپی جذب اتمی

۷۲ فصل سوم

۷۲ قسمت تجربی

۱-۳- اندازه‌گیری یون اغزالات با استفاده از اثر کاتالیزوری آن در اکسایش کریستال ویولت به

۷۲	وسيله دی کرومات
۷۲	۱-۱-۳- محلولهای مورد استفاده و طرز تهیه آنها
۷۳	۲-۱-۳- وسایل و دستگاههای لازم
۷۳	۳-۱-۳- رسم طیف جذبی
۷۵	۴-۱-۳- بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر در واکنش
۷۵	۱-۴-۱-۳- روش کار در بهینه‌سازی
۷۶	۲-۴-۱-۳- بررسی اثر غلظت سولفوریک اسید
۷۸	۳-۴-۱-۳- بررسی اثر غلظت دی کرومات
۷۹	۴-۴-۱-۳- بررسی اثر غلظت کریستال ویولت
۸۰	۵-۴-۱-۳- بررسی اثر دما
۸۳	۶-۴-۱-۳- بررسی اثر زمان
۸۵	۷-۴-۱-۳- بررسی اثر قدرت یونی
۸۶	۵-۱-۳- شرایط بهینه
۸۸	۶-۱-۳- رسم منحنی کالیبراسیون

۹۱	۳-۱-۷-بررسی مزاحمتها
۹۱	۳-۱-۸-دقت و صحت روش
۹۲	۳-۱-۹-حد تشخیص روش
۹۳	۳-۱-۱۰-کاربرد روش
۹۳	۳-۱-۱۰-اندازه گیری اگزالات در نمونه های سنتزی
۹۴	۳-۱-۱۰-۲-اندازه گیری اگزالات در اسفناج
۳-۲-پیش تغلیظ بر - خط و اندازه گیری مقادیر بسیار کم کبالت به روش تزریق در جریان پیوسته - اسپکترومتری جذب اتمی	
۹۶	۳-۲-۱-محلول های مورد استفاده و طرز تهیه آنها
۹۶	۳-۲-۲-تهیه لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین
۹۶	۳-۲-۳-واکنش لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دیاتیلن تری آمین با پلی استایرن برای تهیه پلیمر اصلاح شده برای پیش تغلیظ
۹۷	۳-۲-۴-روش تهیه ستون فاز جامد
۱۰۰	۳-۲-۵-وسایل و دستگاه های لازم
۱۰۰	۳-۲-۶-طراحی سیستم پیش تغلیظ
۱۰۱	۳-۲-۷-بررسی و بهینه سازی متغیرهای مؤثر در حساسیت واکنش
۱۰۳	۳-۲-۷-۱-بررسی نوع شوینده
۱۰۴	۳-۲-۷-۲-بررسی غلظت شوینده
۱۰۴	۳-۲-۷-۳-بررسی اثر pH نمونه
۱۰۵	۳-۲-۷-۴-بررسی حجم بافر
۱۰۸	۳-۲-۷-۵-بررسی سرعت جریان نمونه در حجم ثابت
۱۱۰	۳-۲-۷-۶-بررسی حجم محلول نمونه برای پیش تغلیظ
۱۱۱	۳-۲-۷-۷-بررسی حجم محلول شوینده
۱۱۶	۳-۲-۷-۸-بررسی طول ستون (مقدار مواد پرکننده ستون)
۱۱۶	۳-۲-۷-۹-بررسی قدرت یونی (اثر نمک)
۱۱۷	۳-۲-۸-شرایط بهینه
۱۱۸	۳-۲-۹-رسم منحنی کالیبراسیون
۱۲۹	۳-۲-۱۰-بررسی مزاحمتها
۱۲۵	۳-۲-۱۱-دقت و صحت روش
۱۲۶	۳-۲-۱۲-حد تشخیص روش

۱۲۷	۱۳-۲-۳-فاکتور تغلیظ
۱۲۸	۱۴-۲-۳-کاربرد روش
۱۲۸	۱-۱۴-۲-۳-اندازه‌گیری کبات در نمونه های سنتزی
۱۳۱	فصل چهارم
۱۳۱	بحث و نتیجه‌گیری
۱۳۱	۱-۴- اثر کاتالیزوری اگزالات بر روی اکسایش کریستال ویولت توسط پتاسیم دی کرومات
۱۳۳	۱-۱-۴-طیف جذبی
۱۳۴	۲-۱-۴-نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط واکنش
۱۳۷	۳-۱-۴-ارقام شایستگی روش
۱۳۸	۴-۱-۴-مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود
۱۳۸	۵-۱-۴-نتیجه گیری
۱۳۸	۲-۴- پیش تغلیظ بر - خط و اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم کبات به روش تزریق در جریان پیوسته - اسپکترومتری جذب اتمی
۱۳۸	۱-۲-۴- سیستم شیمیایی مورد استفاده
۱۳۹	۲-۲-۴-بهینه سازی متغیر های تجربی
۱۴۲	۳-۲-۴-ارقام شایستگی روش
۱۴۲	۴-۲-۴- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود
۱۴۳	۵-۲-۴-آینده‌نگری

مراجع

فصل اول

مقدمه

۱-۱- اهمیت و کاربرد اگزالات

اگزالات، نمک یا استر اگزالیک اسید است و دارای فرمول شیمیایی $C_2O_4^{2-}$ می‌باشد. بار این آنیون سبب می‌شود که اگزالات بتواند به عنوان کی‌لیت دهنده با اغلب فلزات دارای بار مثبت وارد واکنش شود. یون اگزالات در غلظت بالا (بیشتر از ۳۵۰ میکروگرم بر لیتر) برای سلولهای پوششی کلیه سمی هستند، به همین دلیل است که ترکیبات اگزالات می‌توانند سبب بیماری‌های مختلف کلیوی همانند سنگ کلیه شوند [۱].

مواد معدنی (همانند کلسیم آزاد جذب نشده در بدن) و اگزالات در لوله‌های ادراری موجود در کلیه‌ها ته‌نشین شده و با گذر زمان کریستالیزه می‌شوند که این توده‌های تولید شده سنگ‌های کلیوی نامیده می‌شوند. اگزالات کلسیم یکی از شایع‌ترین سنگ‌های ادراری است. برای جلوگیری از تشکیل سنگ‌های کلیوی بایستی مصرف مواد غذایی حاوی اگزالات در رژیم غذایی کاهش یابد.

اگزالات در بسیاری از مواد غذایی چون اسفناج، ریواس، چغندر، گوجه‌فرنگی، توت‌فرنگی، چای، سبوس، آجیل، بادام، پسته، نوشابه، فلفل، کاکائو و شکلات یافت می‌شود [۲ و ۳].

بنابراین در افرادی با سنگ‌های اگزالات کلسیمی مصرف مواد غذایی حاوی اگزالات باید کم شود. از طرف دیگر با توجه به ممانعت اگزالات‌ها از جذب کلسیم در بدن باعث تشدید پوکی استخوان در افراد مبتلا به این بیماری می‌شود. لذا ارائه روش‌های حساس، سریع، ساده و ارزان برای اندازه‌گیری مقادیر کم اگزالات در نمونه‌های مختلف به ویژه در مواد خوراکی از اهمیت خاصی برخوردار است.

۱-۱-۲- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه‌گیری اگزالات

روش‌های متفاوتی برای اندازه‌گیری اگزالات یا اگزالیک اسید ارائه شده است. این روش‌ها شامل کروماتوگرافی یونی [۴-۱۳] به کارگیری حسگرها [۲۰-۱۴]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا [۲۱-۲۳] الکتروفورز لوله موئینه [۲۴-۳۱] روش‌های کمی لومنیسانس [۳۲-۳۴] کروماتوگرافی گازی [۳۵ و ۳۶]، اسپکتروفتومتری [۳۷ و ۳۸]، می‌باشند. بسیاری از این روش‌ها حساسیت و گزینش‌پذیری بالایی دارند ولی دارای محدودیت‌هایی نظیر گران بودن وسایل، طولانی بودن زمان آنالیز و پیچیدگی عملی این روش‌ها باشند. روش‌های سینتیکی - کاتالیتیکی به علت حساسیت

بالا کاربرد زیادی در تجزیه کمی گونه‌های مختلف دارند. تعدادی از روش‌های سینتیکی - کاتالیتیکی بر اساس اثر کاتالیزوری و یا بازداری اگزالات بر روی سیستم‌های مختلف گزارش شده است.

در گزارشی در سال ۱۹۸۳، یک روش کاتالیتیکی غیر مستقیم برای تعیین سه آنیون از جمله اگزالات در مقیاس مایکرو ارائه شده است. این روش بر پایه خاصیت بازداری آنیون‌های مطالعه شده بر روی واکنش اکسیداسیون کاتالیتیکی $4O_2$ -دی آمینوفنل - هیدروژن پراکساید^۱ با آهن (III) بنا شده است. با استفاده از این روش تعیین اگزالات در گستره غلظتی $10^{-2} \times 10^{-6} \times 17/6$ - $10^{-2} \times 1/76$ میکروگرم بر میلی‌لیتر با خطای نسبی در حد ۱/۰ درصد تا ۳/۵ درصد صورت گرفته است [۳۹].

در گزارشی در سال ۱۹۹۰، یک روش برای تعیین الکتروشیمیایی - سینتیکی ترکیبات حساس به نور ارائه شده است. طراحی ویژه سل جریانی امکان پرتوتابی مخلوط نمونه - واکنشگر و بررسی همزمان پیشرفت واکنش شیمیایی را فراهم کرده است. سیستم آهن (III) - اگزالات برای بررسی کارکرد روش فوق برای اندازه‌گیری اگزالات و تعیین پارامترهای سینتیکی مربوط به سیستم مورد استفاده قرار گرفت [۴۰].

در سال ۱۹۹۱، یک روش متوقف شده آنزیمی - تزریق پیوسته^۲ برای تعیین اگزالات ارائه شده است. در این روش دو جریان غیرمداوم متوالی طراحی شده است. جریان اول مربوط به عبور توده نمونه از محل واکنش پرشده با شیشه با اندازه حفره مشخص که آنزیم دی‌کربوکسیلاز اگزالات^۳ بر روی آن تثبیت شده است، می‌باشد. جریان دوم مربوط به ممزوج شدن توده نمونه با بخار حاوی آنزیم کمکی دی‌هیدروژناز فرمات^۴ می‌باشد. در این روش اطلاعات جذب - زمان جمع‌آوری می‌شود. دامنه خطی منحنی کالیبراسیون بین $3/0$ - $0/1$ میلی‌مولار اگزالات گزارش شده است. نتایج بسیار خوبی برای اندازه‌گیری یون اگزالات در ادرار بدون جداسازی نمونه با این روش حاصل شده است [۴۱].

¹ - 2,4 - diaminophenol - hydrogen peroxide

² - Enzymatic stopped - flow injection

³ - Oxalate decarboxylase

⁴ - Formate dehydrogenase

در سال ۱۹۹۳ یک روش جدید برای اندازه‌گیری اگزالات ارائه شده است آهن (II) تولید شده از تجزیه فتوشیمیایی کمپلکس آهن (III) - اگزالات، توسط خاصیت کاتالیزوری آن بر روی واکنش کمی لومینسسانس لومینول^۵ در غیاب یک اکسیدکننده اندازه‌گیری می‌شود. روش تزریق در جریان پیوسته برای اندازه‌گیری اگزالات در گستره $1/0 \times 10^{-4}$ - $1/0 \times 10^{-7}$ مولار با فرکانس نمونه‌گذاری ۳۰ نمونه بر ساعت ارائه شده است. این روش برای اندازه‌گیری اگزالات در ادرار مورد بررسی قرار گرفته است [۴۲].

در گزارشی در سال ۱۹۹۶، یک روش جدید سینتیکی - کاتالیتیکی - اسپکتروفتومتری برای تعیین اسید اگزالیکی بر پایه اثر کاتالیزوری آن در واکنش ردوکس بین دی‌کرومات و رودامین B^۶ در طول موج جذب ماکزیمم ۵۵۵ نانومتر و محیط اسیدسولفوریک ارائه شده است. تحت شرایط بهینه منحنی کالیبراسیون خطی در محدوده ۴/۰ - ۰/۰۶ میکروگرم بر میلی‌لیتر و حد تشخیص ۲۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر بدست آمده است. اگزالیکی اسید موجود در برگهای اسفناج و فاضلاب با این روش تعیین شده است [۴۳].

در سال ۲۰۰۰، یک روش کاتالیتیکی تزریق پیوسته برای تعیین اگزالیکی اسید بر پایه خاصیت کاتالیزوری آن روی واکنش ردوکس بین ویکتوریاآبی B^۷ و پتاسیم دی‌کرومات در محیط اسید سولفوریک رقیق گزارش شده است. واکنش به صورت اسپکتروفتومتری با اندازه‌گیری کاهش در میزان جذب ویکتوریاآبی B در طول جذب ماکزیمم ۶۱۸ نانومتر دنبال شده است. منحنی کالیبراسیون در ناحیه ۸۰/۰ - ۱/۰ میکروگرم اگزالیکی اسید خطی بوده و حد تشخیص ۰/۸ میکروگرم بر میلی‌لیتر به دست آمده است. این روش برای اندازه‌گیری اگزالیکی اسید در سبزیجات مثل اسفناج و قارچ بکار گرفته شده است [۴۴].

در سال ۲۰۰۱ یک روش جدید تزریق پیوسته برای تشخیص اگزالات ارائه شده است. در محیط اسیدسولفوریک، اگزالات دارای یک اثر کاتالیزوری قوی بر روی اکسیداسیون P-کلراید آنیلین^۸ (CHBN) با دی‌کرومات بوده و محصول قرمز رنگ حاصل از اکسیداسیون دارای جذب

⁵ - Chemiluminescent luminal reaction

⁶ - Rhodamine B

⁷ - Victoria blue B

⁸ - P- chloride aniline (CHBN)

ماکزیمم در ۵۲۰ نانومتر بوده است. منحنی کالیبراسیون خطی در محدوده ۱۷/۰ - ۰/۴ میکروگرم بر میلی‌لیتر اگزالات و حد تشخیص ۰/۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر به دست آمده است. این روش برای اندازه‌گیری مقادیر کم اگزالات در نمونه حقیقی به کار گرفته شده است [۴۵].

در گزارش دیگری در سال ۲۰۰۱، یک روش اسپکتروفتومتری - سینیتیکی - کاتالیتیکی برای اندازه‌گیری اگزالیک اسید بر پایه اثر کاتالیزوری آن بر روی واکنش ردوکس بین سافرانین^۹ و دی‌کرومات در محیط اسیدسولفوریک رقیق ارائه شده است. واکنش به صورت فتومتری با اندازه‌گیری کاهش در جذب سافرانین در طول موج ماکزیمم ۵۳۰ نانومتری دنبال شده است. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون از ۱۰/۰ - ۰/۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر اسید اگزالیک و حد تشخیص ۰/۰۸ میکروگرم بر میلی‌لیتر به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای ده اندازه‌گیری تکراری برای غلظت‌های ۱/۰ و ۵/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر از اسید اگزالیک به ترتیب ۲/۷٪ و ۲/۵٪ حاصل شده است. این روش برای اندازه‌گیری اگزالیک اسید در اسفناج و آب فاضلاب با نتایج مطلوب استفاده شده است [۴۶].

در سال ۲۰۰۱ و در گزارش دیگری اثر کاتالیزوری قوی مقادیر کم اگزالات بر روی واکنش کند دی‌کرومات پتاسیم و نارنجی^{۱۰} IV در محیط اسیدسولفوریک در حمام آب ۷۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفته است. در این روش نارنجی^{۱۰} IV یک موج پلاروگرافی مشتق درجه دوم در ۰/۵ ولت (در مقابل الکتروود استاندارد کالومل) نشان می‌دهد که اساس روش سینیتیکی - کاتالیتیکی حساس و گزینش‌پذیر است. منحنی کالیبراسیون اگزالات در محدوده ۲/۰ - ۰/۱ میکروگرم بر میلی‌متر و به روش زمان - ثابت حاصل شده است. حد تشخیص ۰/۰۳ میکروگرم بر میلی‌لیتر گزارش شده است [۴۷].

در سال ۲۰۰۲ یک روش ساده، حساس و سریع برای تعیین صحیح مقادیر کم اگزالات گزارش شده است. این روش بر پایه اثر کاتالیزوری اگزالات بر روی واکنش اکسایش - کاهش متیلن آبی^{۱۱} با دی‌کرومات در محیط اسیدسولفوریک می‌باشد. واکنش به صورت اسپکتروفتومتری با اندازه‌گیری کاهش جذب در ۶۶۱ نانومتر و باروش زمان ثابت دنبال شده

⁹ - Safranine

¹⁰ - Orange IV

¹¹ - Methylene blue

است. منحنی کالیبراسیون در ناحیه $1/6 - 0/04$ میکروگرم بر میلی لیتر خطی می باشد. حد تشخیص $0/02$ میکروگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ده اندازه گیری تکراری برای $0/4$ میکروگرم بر میلی لیتر اگزالات $1/2\%$ به دست آمده است [۴۸].

در گزارش دیگری در سال ۲۰۰۲ یک روش اسپکتروفتومتری جدید برای اندازه گیری اگزالات بر پایه خاصیت بازداری آن بر روی اکسیداسیون منگنز (II) به پرمنگنات به وسیله پتاسیم پریدات ارائه شده است. اندازه گیری در طول موج 525 نانومتر صورت گرفته است. تحت شرایط بهینه منحنی های کالیبراسیون در گستره $1/25 - 0/05$ و $1/75 - 0/05$ میکروگرم بر میلی متر اگزالات با حد تشخیص های 27 و 5 نانوگرم بر میلی لیتر به ترتیب با روش زمان - ثابت و روش اندازه گیری مدت زمان القایی به دست آمده است. این روش برای تعیین اگزالات در نمونه های اسفناج و نمونه ادرار مورد بررسی قرار گرفته است [۴۹].

در سال ۲۰۰۳ یک روش فلوریمتری^{۱۲} کاتالیتیکی برای تعیین مقادیر اگزالات ارائه شده است. این روش بر اساس خاصیت کاتالیزوری اگزالات بر روی اکسیداسیون دی کرومات پتاسیم با رودامین B در محیط اسیدسولفوریک بنا شده است. منحنی کالیبراسیون در گستره $12/0 - 0/4$ میلی گرم بر لیتر خطی بوده و حد تشخیص برابر $0/16$ میلی گرم بر لیتر گزارش داده شده است. این روش برای تعیین اگزالات در نمونه های بیولوژیکی با نتایج مطلوبی استفاده شده است [۵۰].

در سال ۲۰۰۴ روشی برای تعیین اسپکتروفتومتری اسید اگزالیکی گزارش شده است. این فرآیند بر اساس تأثیر اگزالات روی اکسیداسیون ویکتوریا آبی B با دی کرومات در محیط اسیدسولفوریک رقیق بنا شده است. واکنش به صورت کمی با اندازه گیری کاهش در جذب ویکتوریا آبی B در طول موج ماکزیمم 610 نانومتری دنبال شده است. منحنی کالیبراسیون در محدوده $9/0 - 0/06$ میکروگرم بر میلی لیتر اسید اگزالیکی خطی گزارش شده است [۵۱].

در سال ۲۰۰۵ یک روش تزریق در جریان پیوسته برای تعیین کمی لومینسانس اگزالات گزارش شده است. روش ارائه شده بر اساس اثر کاتالیزوری بر روی اکسیداسیون متیل قرمز^{۱۳} با

¹² -Fluorimetric

¹³ - Methyl red

دی کرومات بنا شده است. کروم (III) تشکیل شده واکنش لومینسانس بین لومینول و پراکسید هیدروژن را کاتالیز می کند. روش پیشنهادی برای تعیین غلظت اگزالات بین ۸/۱۱ - ۰/۲۴ میکروگرم بر میلی لیتر مناسب است [۵۲].

در سال ۲۰۰۶ یک روش جدید برای تعیین اگزالات به صورت سینتیکی - کاتالیتیکی - اسپکتروفتومتری ارائه شده است. این روش بر اساس افزایش اثر کاتالیزوری آهن (II) در واکنش اکسیداسیون یدید با برمات در حضور اگزالات بنا شده است. واکنش با اندازه گیری جذب یون تری یدید در طول ماکزیمم ۳۵۲ نانومتری دنبال شده است. منحنی کالیبراسیون از ۷/۰ - ۰/۱ میکروگرم بر میلی لیتر اگزالات و با حد تشخیص ۰/۰۸ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است. انحراف استاندارد نسبی برای ده اندازه گیری تکراری غلظت های ۰/۵، ۱ و ۵ میکروگرم بر میلی لیتر اگزالات به ترتیب ۰/۴، ۰/۲۶٪ و ۰/۱۸٪ به دست آمده است [۵۳].

در گزارش دیگری در سال ۲۰۰۶ یک روش سینتیکی - کاتالیتیکی - اسپکتروفتومتری برای تعیین مقادیر کم اگزالیک اسید بر پایه اثر کاتالیزوری اگزالات روی اکسیداسیون دی کرومات پتاسیم با رودامین B در حضور اسیدسولفوریک ۰/۱ مولار ارائه شده است. دامنه خطی مناسب از ۶/۰ - ۰/۴ میکروگرم بر میلی لیتر از اگزالیک اسید بدست آمده است. این روش برای اندازه گیری مقادیر کم اگزالیک اسید در چای، اسفناج، و نمونه های ادرار بکار رفته است [۵۴].

در سال ۲۰۰۷ یک حسگر جدید برای تعیین اگزالیک اسید ارائه شده است. واکنشگر حساس در حسگر، ویکتوریا آبی ۴R^{۱۴} می باشد که بر روی غشاء تری استیل سلولز تثبیت شده است و توسط دی کرومات در محیط اسیدی اکسید شده و غشاء بی رنگ می شود. اسید اگزالیک اثر کاتالیزوری قوی بر روی این واکنش دارد. تفاوت در میزان جذب ویکتوریا آبی ۴R در ۶۱۵ نانومتر بین واکنش های کاتالیز شده و غیر کاتالیز شده به صورت مستقیم با غلظت اسید اگزالیک ارتباط دارد. این روش توانایی تعیین اسید اگزالیک را در گستره ۱۸۰ - ۲ میکروگرم بر میلی لیتر فراهم کرده است. این حسگر برای تعیین اگزالیک اسید در نمونه های حقیقی مختلفی مثل اسفناج، قارچ، آب رودخانه و ریشه چغندر مورد استفاده قرار گرفته است [۵۵].

14 - Victoria blue 4R

۱-۲-۱ اهمیت و کاربرد کبالت

۱-۲-۱-۱ تاریخچه [۵۶]

کانه‌های کبالت هزاران سال به عنوان عامل ایجاد رنگ آبی در شیشه‌سازی و سفالگری به کار می‌رفته است. در سال ۱۷۳۵ یک دانشمند سوئدی به نام ج. براندت^{۱۵} برای اولین بار فلز کبالت را به صورت یک نمونه ناخالص با احیاء کردن از کانسنگ جدا کرد. در سال ۱۷۸۰ ت.ا. برگمان^{۱۶} نشان داد که این فلز در واقع یک عنصر است. استفاده از کبالت به عنوان یک فلز به سال ۱۹۰۷ برمی‌گردد که در آن سال اها اینز^{۱۷} یک سری آلیاژهای کبالت - کروم را طراحی کرد که استلیت^{۱۸} نام داشتند. در سال ۱۹۳۰ مشاهده شد که افزودن کبالت به آلیاژهای خاصی از آهن، نیکل، آلومینیوم و ویژگی آنها را به عنوان آهنربای دائم افزایش می‌دهد.

۱-۲-۱-۲ خواص کبالت [۵۷]

کبالت یکی از عناصر مهم شیمیایی، با نشانه Co، دارای عدد اتمی ۲۷، وزن اتمی ۵۸/۹۳، الکترونگاتیویته ۱/۸، نقطه ذوب ۱۴۹۵ درجه سانتیگراد، نقطه جوش ۳۱۰۰ درجه سانتیگراد، دانسیته ۸/۹۰ گرم بر سانتی‌متر مکعب، مقاومت الکتریکی ۶/۲۴ اهم بر سانتی‌متر، و دارای یک ایزوتوپ طبیعی است.

مقدار این فلز در طبیعت کم است (۰/۰۰۲۹ درصد قشر زمین) و بیشتر همراه با نیکل و آرسنیک یافت می‌شود. مهمترین کانه‌های آن سمالتیت (CoAs_2) و کبالتیت (CoAsS) است. قسمت اصلی آن در باقیمانده کانه‌های نیکل، مس و سرب بعد از استخراج وجود دارد. برای استخراج این فلز پس از برشته کردن کانه‌ها در طی چندین مرحله CO_2O_3 تولید می‌شود که با کک یا هیدروژن به فلز احیاء می‌شود.

ناپایدار شدن حالت‌های اکسایش بالا و پایدارتر شدن حالت اکسایش II نسبت به III در کبالت مشهود است. به این معنی که، حالت‌های اکسایش بالاتر از IV برای کبالت تقریباً وجود ندارد و

¹⁵ - George Brandt

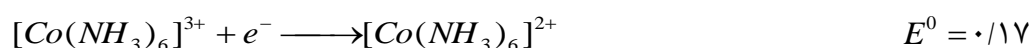
¹⁶ - T.A. Bregman

¹⁷ - Eha Ynes

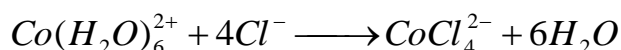
¹⁸ - Stellite

فقط در معدودی از ترکیبات یافت می‌شود. حالت اکسایش III در نمکهای ساده پایدار نیست مگر در کمپلکس‌ها، مخصوصاً آنهایی که اتم دهنده‌شان ازت باشد. برای این فلز حالت اکسایش I بعد از مس بیشتر متداول است و حالت اکسایش II در انواع مختلف ترکیبات یافت می‌شود.

برای کبالت (II) ترکیبات دوتایی و نمکهای ساده متعددی وجود دارد اما برای کبالت(III) فقط فلورید $CoF_3 \cdot 3H_2O$ سولفات $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ و نیز زاجهای $MCo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ وجود دارند که همگی توسط آب کاهش می‌یابد. یون $Co(H_2O)_6^{2+}$ بدون وجود عامل کمپلکس‌کننده در محلول آبی پایدار می‌باشد و E_0 تبدیل آن به حالت اکسایش III برابر با $-1/92$ ولت است. بنابراین فقط در اثر اکسنددهایی نظیر ازت یا محلول اسیدی پرکلرات به $Co(H_2O)_6^{3+}$ تبدیل می‌گردد. با این وجود در حضور یک عامل کمپلکس‌کننده نظیر آمونیاک، اکسایش به راحتی انجام می‌پذیرد.



کبالت (II) کمپلکسهای متعددی می‌دهد که علاوه بر دو ساختمان متداول هشت وجهی و چهار وجهی، ساختمانهای مربعی و پنج کئوردینه نیز دارد. تنها یون متداول با آرایش d^7 همین Co^{2+} است که بیش از سایر یونها کمپلکس‌های چهار وجهی تشکیل می‌دهد. این امر به انرژی پایداری میدان بلور آرایش مذکور مربوط می‌شود که با هشت وجهی اختلاف چندانی ندارد و به یکدیگر قابل تبدیل می‌باشند:



۱-۲-۳- مصارف عمده کبالت [۵۶]

۱-۲-۳-۱- تهیه آلیاژهای مقاوم در حرارت بالا

تهیه ابر آلیاژها^{۱۹} برای بخش‌هایی در موتور هواپیماهای جت؛ تهیه آلیاژهای مغناطیسی برای آهنرباهای دائمی قوی و ابزار ثبت مغناطیسی، تهیه انواع آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی و فرسایش.

۱-۲-۳-۲- کاتالیزوهای برای صنایع شیمیایی و نفت

ترکیبات کبالت، مواد کاتالیزوری گسترده و متنوعی هستند. مواد کبالت‌دار برای کاتالیز کردن واکنش‌های همانند آزدایی، آبگیری، آبکافت شامل نیتروژن‌زدایی آبی و گوگرد زدایی آبی، به‌پزدازی آبی فرآورده‌های نفتی، اکسیداسیون انتخابی و... بکار می‌روند. موثر بودن کبالت به عنوان یک کاتالیزور به سهولت تشکیل کمپلکس‌ها و به ویژه انواع گوناگون و فراوان لیگاندهای موجود در این کمپلکس‌ها بستگی دارد.

مهمترین فرآیند صنعتی مصرف کننده کاتالیزورهای کبالت جداسازی گوگرد از مواد با بنیان نفتی است.

۱-۲-۳-۲- رنگ شیشه

بخشی از رنگدانه‌های کبالت برای رنگ‌های روغنی و برخی دیگر برای جوهر چاپ بر روی محصولات کارخانه‌ای و کاغذ و رنگ‌دهی به پلاستیک‌ها به کار می‌رود. همچنین به صورت پوشش‌هایی برای رنگ‌های لعابی چینی‌ها، سرامیک و رنگدانه (کبالت آبی و کبالت سبز) در شیشه‌ها استفاده می‌شود.

۱-۲-۳-۴- ابزارهای الکتریکی

اخیراً به اکسید کبالت سیاه رنگ Co_3O_4 به عنوان ماده پوشش انتخابی برای جمع‌آوری کننده خورشیدی دمای بالا توجه شده است. کار اکسید کبالت که در پوشش به کار می‌رود، انجام

¹⁹ - Super alloy

عمل تمرکز پرتوهای خورشیدی بر سطح جمع‌آوری کننده تا ۲۰۰۰ برابر است و تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد این عمل را بی‌هیچگونه خللی در عملکرد انجام می‌دهد.

۱-۲-۳-۵- پزشکی

در پزشکی CO_{60} به عنوان یک فلز رادیواکتیو در پرتو درمانی (رادیوگرافی) استفاده می‌شود. ویتامین B_{12} و کبالت در درمان انواع خاصی از کم‌خونی به کار می‌رود. نمکهای کبالت که به طور تزریقی به کار می‌روند، در مسمومیت سیانیدی به عنوان پادزهر استفاده می‌شود.

۱-۲-۴- تاثیرات زیست محیطی و بیولوژیکی کبالت

تمامی موجودات زنده (حتی انسانها) به مقادیر کمی از نمکهای کبالت نیاز دارند (۳۰/۰ - ۱۳/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر). کبالت هسته اصلی سازنده اصلی ویتامین کوبالامین^{۲۰} یا ویتامین B_{12} می‌باشد که این ویتامین در خون سازی و حفظ سلامت اعصاب نقش اساسی دارد.

حضور کبالت در مقادیر بیشتر از نیاز بدن سبب بیماریهایی همانند بیماریهای ریوی و قلبی، ناراحتی های پوستی (در اثر تماس پوست با محلول‌های حاوی کبالت)، آسم و برونشیت حاد (در اثر ورود مقدار زیاد کبالت به بدن) می‌شود، همچنین مؤسسه بین المللی تحقیقات سرطان این عنصر را سرطان‌زای احتمالی معرفی نموده است.

بنابراین ارائه روشهای حساس، ساده و گزینش‌پذیر برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم کبالت دارای اهمیت ویژه‌ای است.

۱-۲-۵- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه‌گیری کبالت

با توجه به اهمیت اندازه‌گیری کبالت که در قسمت قبل به آن اشاره گردید، روشهای زیادی در زمینه پیش تغلیظ و اندازه‌گیری کبالت ارائه شده‌اند. این روشهای شامل روشهای جفت کردن مستقیم پلاسما با اسپکترومتری جرمی [۶۵-۵۸]، روشهای جفت کردن مستقیم پلاسما با اسپکترومتری نشر اتمی [۷۳-۶۶]، روشهای اسپکتروفتومتری [۷۹-۷۴]، روشهای اسپکترومتری

²⁰ Cobalamin

جذب اتمی کوره گرافیتی [۸۴-۸۰]، روشهای فلئورسانس اشعه X [۸۹-۸۵]، روشهای جفت کردن مستقیم پلاستیک با اسپکترومتری نشری نوری [۹۰-۹۲]، روشهای کروماتوگرافی [۹۳-۹۵]، روشهای ولتامتری عاری سازی [۹۶ و ۹۷] و روشهای اسپکترومتری جذب اتمی می باشد. اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله یکی از روشهای معمول برای اندازه گیری عناصر سنگین است. زیرا این روش دارای مزایای نظیر امکان واردسازی بالای نمونه، هزینه کم، دقت و انتخاب پذیری بالا است. از سوی دیگر این روش دارای محدودیت هایی همانند مزاحمت های شیمیایی بافت نمونه و حد تشخیص بالاست، در نتیجه مقادیر خیلی کم عناصر با این روش قابل تعیین نیستند. این مشکل با به کارگیری روش پیش تغلیظ قابل حل است، زیرا در پیش تغلیظ همزمان با جداسازی آنالیت از بافت نمونه، غلظت آنالیت افزایش می یابد. فرایند پیش تغلیظ می تواند به صورت پیوسته یا ناپیوسته با فرایند اندازه گیری صورت گیرد. که در اینجا ابتدا به بررسی گزارش هایی که در آنها پیش تغلیظ به صورت ناپیوسته انجام شده است می پردازیم و سپس به گزارش های موجود در زمینه پیش تغلیظ بر - خط کبالت می پردازیم.

۱-۲-۵-۱- روش های پیش تغلیظ ناپیوسته

در گزارشی در سال ۱۹۸۷ یک روش برای پیش تغلیظ مقادیر کم فلزات از جمله کبالت به صورت هم رسوبهای ۸ - مرکاپتو کوئینولینات^{۲۱} بر روی بیس (۸ - کوئینولیل) دی سولفید^{۲۲} به عنوان جمع کننده ارائه شده است. عناصر تغلیظ شده با اسپکترومتری جذب اتمی بعد از انحلال رسوبها در اسید نیتریک رقیق شده تعیین شده اند [۹۸].

²¹ 8-mercaptoquinolinolate

²² Bis(8-quinolylyl) disulphide

در گزارشی دیگری در سال ۱۹۸۷ پیش تغلیظ و جداسازی مس، کادمیم، کبالت و نیکل ۸ - کوئینولینولات^{۲۳} در محلول سنتزی آب دریا با شوری بالا توسط فنول فتالین یا ۲ - نفتول به عنوان جمع کننده و اکتادودسیل آمین به عنوان ماده فعال سطحی صورت گرفته است. بازده بالای ۹۰٪ حاصل شده است و اندازه گیری نهایی با اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله انجام می گیرد [۹۹].

در گزارشی در سال ۱۹۹۰، از یک ماده جفت یون جامد تهیه شده از تترادسیل دی میتیل بنزیل آمونیوم کلراید^{۲۴} (TDBA) و آمونیوم تیوسیانات روی نفتالین، برای ارائه یک تکنیک ساده، سریع و گزینش پذیر برای پیش تغلیظ کبالت در ۲۰۰ میلی لیتر محلول مائی استفاده شده است. کبالت با سدیم - ۱ - نیتروزو - ۲ - نفتول^{۲۵} و ۳ و ۶ - دی سولفونات^{۲۵} (نمک نیتروزو - R) واکنش داده تا کی لیت آنیونی محلول در آب ایجاد شود. کی لیت آنیونی یک کمپلکس غیر محلول کبالت - نمک نیتروزو - R - TDBA را بر روی نفتالین پر شده در ستون تشکیل داده و مقادیر کم کبالت به صورت کمی بر روی نفتالین در گستره pH ۱۱ - ۲/۷ و با سرعت جریان ۲ میلی لیتر بر دقیقه بازداري شده است. جرم جامد توسط ۵ میلی لیتر دی میتیل فرمامید (DMF) از ستون خارج و در طول موج ۲۴۱ نانومتر توسط روش اسپکترومتری جذب اتمی اندازه گیری شده است. نمودار کالیبراسیون در گستره غلظتی ۱/۰ - ۰/۵ میکروگرم کبالت در ۵ میلی لیتر از دی میتیل فرمامید خطی گزارش شده است. متوسط جذب ۰/۰۹۵ با انحراف استاندارد نسبی ۱/۷٪ برای هفت اندازه گیری تکراری غلظت ۹/۰ میکروگرم کبالت حاصل شده است [۱۰۰].

در گزارشی در سال ۱۹۹۶ جذب کاتیون های فلزات سنگین از جمله کبالت بر روی CeO_2 مورد بررسی قرار گرفته است. جذب کمی کاتیون های فلزی در $pH \geq 7$ صورت گرفته است. تمام یون های جذب شده توسط اتیلن دی آمین تتراستیک اسید و اسید نیتریک شسته شده اند. نمونه CeO_2 بعد از عمل واجذب هم دارای خصوصیات جذب بوده است. این سیستم بر روی برخی از نمونه های آب های فاضلاب و آب رودخانه مورد بررسی قرار گرفته است [۱۰۱].

²³ 8-quinolinolate

²⁴ Tetradecyldimethylbenzylammonium chloride

²⁵ 1- nitroso -2- naphthol -3,6 disulphonate (nitroso - R salt)

در گزارشی در سال ۲۰۰۰ یک بافت رزین کی‌لیت‌ساز پایدار با تشکیل پیوند کوالانسی بین اورتو آمینوفنول (O-AP) با حلقه بنزن در رزین پلی‌استیرن - دی‌وینیل‌بنزن، آمبرلیت ۲-XAD، توسط گروه -N=N- ساخته شده‌است. از این رزین برای پیش تغلیظ برخی کاتیون‌های فلزات سنگین از جمله کبالت و سپس اندازه‌گیری آنها با اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله استفاده شده است. pH بهینه برای جذب کمی یون کبالت در گستره ۹/۰ - ۵/۶ به دست آمده است. یون‌ها توسط اسیدنیتریک ۴ مول بردسی متر مکعب با بازیابی ۹۱ تا ۹۸ درصد واجذب گردیده‌اند. ظرفیت جذب رزین برای کبالت ۳/۲۹ میلی‌گرم فلز بر گرم رزین گزارش شده است. فاکتور پیش تغلیظ برای کبالت (حد غلظتی ۱۰ - ۲۵ میکروگرم بر دسی متر مکعب) برابر ۱۰۰ به دست آمده است. این روش برای تعیین کاتیون‌های فلزات مورد نظر در نمونه‌های آب چشمه با انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۰/۸٪ به کار گرفته شده است [۱۰۲].

در گزارش دیگری در سال ۲۰۰۰ یک روش برای اندازه‌گیری روی، کادمیم، کبالت و نیکل با اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله بعد از پیش تغلیظ روی فیبرهای پلی (اتیلن ترفتالات)^{۲۶} که با متاکریلیک اسید پیوند زده شده، ارائه شده است. بازیابی یون کبالت ۰/۳ ± ۰/۹۴٪ با حدود اطمینان ۹۵٪ در شرایط بهینه به دست آمده است. ظرفیت جذب جاذب برای کبالت ۳۲۵ میلی‌گرم بر گرم گزارش شده است. این جاذب برای استفاده‌های مکرر بدون از دست دادن ظرفیت برای بیش از ۵۰ چرخه جذب - واجذب مناسب بوده است. اندازه‌گیری مقادیر کم فلزات در آب رودخانه و آب دریای سنتزی توسط این روش با دقت خوبی صورت گرفته است [۱۰۳].

روش ساده دیگری برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری برخی کاتیون‌های فلزی از جمله کبالت در نمونه‌های آب با اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله در سال ۲۰۰۰ ارائه شده است. یون‌های فلزی در مقادیر کم موجود در آب به صورت کمپلکس‌هایی با پیروکاتکول ویولت^{۲۷} بر روی کربن فعال موجود در ستون در گستره pH ۸ - ۴ جذب شده و با اسیدنیتریک یک مولار در استون شسته شده‌اند. حد تشخیص برای کاتیون‌های اندازه‌گیری شده کمتر از ۷۰ نانوگرم بر لیتر گزارش شده است [۱۰۴].

²⁶ - Poly (ethylene terephthalate)

²⁷ - Pyrocatechol violet

در سال ۲۰۰۱ یک رزین کی‌لیت ساز جدید توسط جفت کردن آمبرلیت ۲ - XAD با پیروکاتکول توسط اتصالات آزو تهیه شده و برای پیش تغلیظ یون‌های کادمیم، کبالت، مس، آهن، نیکل، و روی با استفاده از روش اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله به کار گرفته شده است. جذب در گستره pH ۶/۵ - ۳/۰ و همچنین واجذب هم توسط اسیدکلریدریک یا اسیدنیتریک دو مولار به صورت کمی انجام شده است. ظرفیت جذب این رزین بین ۰/۰۹۲ - ۰/۰۲۳ میلی‌مول بر گرم گزارش شده است. کمترین غلظت یون فلزی برای بازیابی کمی برای کبالت ۱۰ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش تغلیظ برابر ۲۰۰ به دست آمده است. کبالت موجود در قرصهای ویتامین با روش پیشنهاد شده با دقت حدود ۲٪ اندازه‌گیری شده است [۱۰۵].

در سال ۲۰۰۲ روشی برای پیش تغلیظ توسط استخراج فاز جدید در یک ستون و تعیین یون‌های بیسموت، کادمیم، کبالت، مس، آهن، نیکل و سرب در آب آشامیدنی، آب دریا و نمونه‌های گل ولای با اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله ارائه شده است. این روش بر اساس بازداری آنالیت‌ها به صورت کمپلکس‌های پیرولیدین دی‌تیوکاربامات^{۲۸} در یک ستون کوتاه پر شده از رزین کروموزورب^{۲۹} - ۱۰۲ از محلولهای بافری آنالیت و سپس شستشوی آنها با استون می‌باشد. بازیابی‌ها بیشتر از ۹۵٪ به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی اندازه‌گیری‌ها کمتر از ۱۰٪ گزارش شده است [۱۰۶].

در گزارش دیگری در سال ۲۰۰۲ یک روش برای پیش تغلیظ و تعیین یون‌های کروم (III)، کبالت، مس، آهن و سرب با اسپکترومتری جذب اتمی توضیح داده شده است. این روش بر اساس جمع‌آوری فلزات توسط کمپلکس‌های کالماگیت^{۳۰} بر روی فیلتر غشایی نیترات سلولزی محلول انجام شده است. تعیین و اندازه‌گیری محلول به دست آمده توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله پس از انحلال غشاء با ۰/۵ میلی‌لیتر اسیدنیتریک در ۸۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. یون‌های فلزی مورد مطالعه به صورت کمی در pH برابر ۸ بازیابی شده‌اند. تغییرات حد تشخیص بین ۰/۰۶ میکروگرم بر لیتر برای مس تا ۲/۵ میکروگرم بر لیتر برای کروم گزارش شده است.

28 - Pyrrolidine dithiocarbamate

29 - Chromosorb - 10

30 - Calmagite

کاربرد این روش برای اندازه‌گیری یون‌های مورد مطالعه در آب معدنی و آب لوله‌کشی با بازیابی بیشتر از ۹۵٪ و انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۱۰٪ صورت گرفته است [۱۰۷].

در گزارش دیگری در سال ۲۰۰۲ از یک سیلیکاژل اصلاح شده با ۳ - آمینوپروپیل‌تری اتوکسی‌سیلان^{۳۱} تثبیت شده یا رساسیتوفنون^{۳۲} برای تهیه یک سطح کی‌لیت دهنده استفاده شده است. این ماده برای جداسازی و پیش تغلیظ برخی یون‌های فلزی از جمله کبالت و سپس اندازه‌گیری با اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله مورد استفاده قرار گرفته است. pH بهینه برای جذب کمی کبالت ۷/۰ - ۶/۰ گزارش شده است. یونهای مورد مطالعه توسط اسیدکلریدریک و اسیدنیتریک ۳ مول بر دسی متر مکعب واجذب گردیده‌اند. ظرفیت جذب برای این یون‌ها فلزی در گستره ۳۶۵/۰ - ۵۷/۸ میکرومول بر گرم با این بافت کی‌لیت‌ساز به دست آمده است. فاکتور پیش تغلیظ با این روش برای کبالت ۳۰۰ گزارش شده است [۱۰۸].

در سال ۲۰۰۳ از رزین آمبروزورب^{۳۳} اشباع شده توسط ۱ - (۲ - پیریدیل آزو) ۲-نفтол^{۳۴} (PAN) به عنوان فاز جامد استخراج کننده یونهای مس، نیکل، کادمیم، سرب، کروم و کبالت از محلول‌های مائی آنها و سپس تعیین آنها توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی استفاده شده است. انحراف استاندارد نسبی این روش ترکیبی کمتر از ۱۰٪ بوده است. حد تشخیص بین ۱/۴ - ۰/۲۱ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است [۱۰۹].

در گزارشی دیگر در سال ۲۰۰۳، ۸ - هیدروکسی کوئینولین^{۳۵} بر روی سلولز تثبیت شده و درشت‌مولکولی کی‌لیت‌ساز برای پیش تغلیظ کاتیونهای فلزات سنگین از جمله کبالت و در نهایت تعیین آنها با اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله استفاده شده است. جذب یون کبالت (با بازیابی بیش از ۹۷٪) در گستره pH ۶/۲ - ۵/۳ انجام می‌شود. ظرفیت جذب برای کاتیون‌های مورد بررسی از ۶۲۹/۹ - ۹۳/۸ میکرومول بر گرم گزارش شده است. اسیدکلریدریک یا اسیدنیتریک ۱ مول بر دسی متر مکعب به عنوان شوینده استفاده شده‌اند. جریان بهینه برای جذب و واجذب بین ۴ - ۲ سانتی‌متر مکعب بر دقیقه و فاکتور پیش تغلیظ بین ۳۰۰ - ۹۰ حاصل شده است. این

³¹ - 3- aminopropyltriethoxysilane

³² - Resacetophenone

³³ - Ambersorb 563 resin

³⁴ - 1-(2- pyridylazo)2 - naphtol

³⁵ - 8- hydroxyquinoline

روش برای اندازه‌گیری کاتیون‌های مورد نظر در آب رودخانه با انحراف استاندارد نسبی کوچکتر از ۷/۴٪ بکار رفته است [۱۱۰].

در گزارش دیگری در سال ۲۰۰۳ سیلیکاژل اصلاح شده با (۳- آمینوپروپیل - تری‌اتوکسی سیلان) را با ۵ - فرمیل - ۸ هیدروکسی کوئینولین^{۳۶} (FHOQx) وارد واکنش کرده تا لیگاند ۸ - کوئینولینول^{۳۷} بر روی سیلیکاژل تثبیت گردیده و به عنوان جمع‌کننده یون‌های فلزی مورد استفاده قرار گرفته است. یون‌های مورد مطالعه در این گزارش مس، سرب، آهن، روی، کبالت، نیکل، کادمیم بوده‌اند. تمامی فلزات توسط محلول ۲/۵ مول برلیتر کلریدریک اسید یا نیتریک اسید شستشو داده شده‌اند. ظرفیت جذب برای یون‌های فلزی در گستره ۹۲/۰ - ۴۴۸/۰ میکرومول بر گرم به دست آمده‌است. گستره pH برای جذب کمی کبالت ۸/۰ - ۵/۰ و فاکتور پیش تغلیظ کبالت ۲۵۰ گزارش شده است. کبالت موجود در قرصهای ویتامین توسط این روش تعیین شده‌اند و انحراف استاندارد نسبی ۱/۴٪ حاصل شده است [۱۱۱].

در سال ۲۰۰۳ در گزارشی، پیروکاتکول تثبیت شده روی سلولز به عنوان ماده پیش تغلیظ کننده مس، روی، آهن، نیکل، کبالت، کادمیم و سرب مورد استفاده قرار گرفته است و سپس یونها توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله تعیین مقدار گردیده‌اند. ظرفیت جذب برای این هفت یون در گستره ۱۸۶/۲ - ۸۵/۳ میکرومول بر گرم بوده است. سرعت جریان بهینه برای جذب یون فلز ۶ - ۲ سانتی متر مکعب بر دقیقه و برای واجذب ۴ - ۲ سانتی متر مکعب بر دقیقه و فاکتور پیش تغلیظ بین ۲۰۰ - ۷۵ گزارش داده شده است. گستره pH برای جذب کمی (۹۸/۰ تا ۹۹/۴ درصد) برای کبالت برابر ۸/۰ - ۵/۰ به دست آمده است. کبالت موجود در قرصهای ویتامین با این روش با انحراف استاندارد نسبی در حدود ۱/۸۷٪ تعیین شده است [۱۱۲].

در گزارشی در سال ۲۰۰۴ ترکیب ۲ - (میتل تیو) آنیلین - آمبرلیت اصلاح شده با ۲ - XAD^{۳۸} از طریق جفت کردن آن توسط گروه ... NH... N=N... سنتز شده و رزین کی‌لیت‌دهنده حاصل به عنوان پیش تغلیظ کننده یونهای کادمیم، جیوه، نیکل، کبالت، مس و روی مورد

³⁶ - 5- formyl - 8 - hydroxyquinoline

³⁷ - 8-quinolinol

³⁸ - 2- (methylthio) aniline - functionalized XAD - 2

استفاده قرار گرفته است. بازیابی بزرگتر از ۹۶٪ حاصل شده است. حد تشخیص و حد تعیین کمی برای کبالت به ترتیب ۰/۰۴۵ و ۰/۰۶۴ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است [۱۱۳].

در گزارش دیگری در سال ۲۰۰۴، از اورتوآمینوبنزوئیک اسید (ABA) - تثبیت شده بر روی رزین کوپلیمری ۴ - XAD به عنوان یک ماده پیش تغلیظ کننده یک سری از فلزات واسطه سنگین استفاده شده است. این جاذب به عنوان ماده پیش تغلیظ عناصری نظیر سرب، کادمیم، نیکل، کبالت و روی از محلول‌های مائی خنثی و اسیدی ضعیف عمل می‌کند. فلزات بازاری شده توسط رزین موجود در ستون توسط اسیدنیتریک ۱/۰ مولار شسته شده و سپس توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله تعیین شده اند [۱۱۴].

در سال ۲۰۰۴ در گزارشی، ۵ - فرمیل - ۳ - (۱ - کربوکسی فنیل آزو) سالیسیلیک اسید پیوند داده شده با سیلیکاژل^{۳۹} (FCPASAG) تحت واکنش تک مرحله‌ای سریع و ساده بین آمینوپروپیل سیلیکاژل (APSG) و ۵ - فرمیل - ۳ - (۱ - کربوکسی فنیل آزو) سالیسیلیک اسید ساخته شده و خصوصیات جذبی آن به عنوان یک جاذب مورد مطالعه قرار گرفته است. نه فلز در مقیاس کم (کادمیم، روی، آهن، مس، سرب، منگنز، کروم، کبالت، و نیکل) به صورت کمی بر روی جاذب توسط محلول‌های مائی آنها با pH در گستره ۸/۰ - ۷/۰ جذب شده‌اند. فلزات جذب شده توسط اسیدنیتریک ۱ مولار و محلول Na₂EDTA ۰/۰۵ مولار واجذب شده‌اند. ظرفیت جذب FCPASAG ۰/۴۳ - ۰/۳۲ میلی اکی‌والان بر گرم گزارش شده است. غلظت‌های نانوگرم (۰/۱۴ - ۰/۰۷ نانوگرم بر میلی لیتر) برای این یونها قابل اندازه گیری است. فاکتور پیش تغلیظ ۱۰۰ به دست آمده است [۱۱۵].

در سال ۲۰۰۵ در گزارشی میکرو ارگانسیم "آگروباکتریوم تیوم افاشینت" به صورت یک سلول تثبیت شده بر روی بستر جامد آمبرلیت ۴ - XAD به عنوان یک جاذب زیستی برای پیش تغلیظ یونهای آهن، کبالت، منگنز و کروم مورد استفاده قرار گرفته شده و سپس یونها توسط روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله اندازه گیری شده‌اند. pH بهینه برای جذب یون کبالت ۸ و ظرفیت نگهداری جاذب برای کبالت ۲۹ میکرومول بر گرم حاصل شده است. بازیابی یون کبالت

³⁹ 5- formyl-3-(1'- carboxyphenylazo) salicylic acid - bonded silica gel Agrobacterium tumefaciens

تحت شرایط بهینه $2 \pm 99\%$ با حدود اطمینان 95% به دست آمده است. حد تشخیص $3/0$ نانوگرم بر میلی لیتر برای کبالت با فاکتور تغلیظ 25 گزارش شده است. آنالیت با خطای نسبی کمتر از 10% در نمونه‌های آب، نمونه‌های آلیاژ و غذای کودک اندازه‌گیری شده است [۱۱۶].

در گزارش دیگری در سال 2005 - {۱} - {۳} دی‌هیدروکسی‌فنیل (متیلیدین) آمینو اسید بنزوئیک^{۴۰} بر روی آمبرلیت $16 - XAD$ توسط پیوندهای آزو بارگذاری شده و رزین حاصل AXAD-16- DMABA به عنوان عامل پیش تغلیظ‌کننده یونهای نظیرروی، منگنز، نیکل، سرب، کادمیم، مس، آهن، و کبالت مورد استفاده قرار گرفته است. pH مورد استفاده برای استخراج کبالت $7/0 - 6/0$ می‌باشد. این رزین قادر به استفاده برای 50 چرخه جذب - واجذب بدون تغییر قابل توجهی در ظرفیت جذب (کمتر از $1/5\%$) بوده است. حد تشخیص برای یون کبالت $1/08$ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. روش پیشنهادی برای تشخیص کلیه یونها در آب رودخانه و آب سنتزی و برای کبالت در قرصهای ویتامین مورد استفاده قرار گرفت [۱۱۷].

در گزارشی در سال 2006 ، تهیه و کاربرد سیلیکاژل پیوند داده شده با گلیسرول^{۴۱} گزارش شده است. این ماده به عنوان یک جاذب جامد جدید، پایدار و ارزان که به راحتی تهیه شده برای پیش تغلیظ موثر یونهای کبالت موجود در محلول‌های مائی استفاده شده است. محلول مائی سدیم سیترات به عنوان شوینده برای واجذب یون کبالت به کار رفته است. مقدار کبالت که توسط شوینده شسته شده با اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله اندازه‌گیری شده است. روش پیشنهادی امکان دست‌یابی به فاکتور پیش تغلیظ در حد 500 و بالاتر را فراهم کرده است. ماکزیمم ظرفیت جاذب برای کبالت 250 میکروگرم جاذب به دست آمده است. دقت روش برای ده اندازه‌گیری $1/58\%$ گزارش شده است. این روش برای اندازه‌گیری مقادیر کبالت در نمک NaCl (Merck) و نمونه‌های آب به کار گرفته شده است [۱۱۸].

در سال 2007 ، گزارشی در مورد جذب زیستی مس، سرب، آهن (III) و کبالت روی باسیلوس اسفائریکوس^{۴۲} بارگذاری شده بر روی رزین SP-850^{۴۳} و جدا سازی آنها ارائه شده است.

⁴⁰ 2-(1-(3,4-Dihydroxyphenyl) methylidene) amino) b

⁴¹ Glyxerol- bonded silica gel

⁴² Bacillus sphaericus

⁴³ Diaion SP-850 resin

آنالیت های جذب شده روی جاذب زیستی توسط محلول اسید کلریدریک ۱/۰ مولار شسته شده و توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله تعیین گردیده‌اند. حد تشخیص برای یونهای آنالیت در گستره ۰/۷۵ - ۰/۲ میکروگرم بر لیتر برای نمونه های مائی و در گستره ۹/۴ - ۲/۵ نانوگرم برای نمونه های جامد می‌باشد [۱۱۹].

در گزارشی در سال ۲۰۰۷، آمبرلیت XAD-16 توسط ۴ - {۲ - هیدروکسی فیل) ایمینو} میتل - ۱ و ۲ بنزن دیول^{۴۴} (HIMB) از طریق پیوندهای آزو بارگذاری شده و برای پیش تغلیظ یونهای روی، منگنز، نیکل، سرب، کادمیم، مس، آهن و کبالت در گستره ۵/۰ pH - ۸/۰ مورد بررسی قرار گرفته است. ظرفیت جذب بین ۵۶ و ۴۱۵ میکرومول بر گرم و ضریب پیش تغلیظ ۱۵۰ تا ۳۰۰ گزارش شده است. رزین مورد نظر توانایی استفاده پس از انجام هفت چرخه جذب - واجذب بدون تغییر واضحی در ظرفیت جذب (کمتر از ۲/۰٪) را داشته است. مقدار حد تشخیص برای کبالت ۳/۲۳ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. تغلیظ روی AXAD-16HIMB با اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله برای تعیین یون فلزات در آب رودخانه و آب سنتزی و برای کبالت در قرصهای ویتامین صورت گرفته است [۱۲۰].

در گزارشی در سال ۲۰۰۷، ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳ - تتراکیس (۱و۱ دی میتل اتیل) - ۲۶و۲۵ دی‌هیدروکسی - ۲۸و۲۷ کرون ۴ کالیکس [۴] آرن^{۴۵} به شکل مخروطی ساخته و سپس پاراترسیوبوتیل کالیکس [۴] آرن - ۲۱ کرون^{۴۶} به دانه‌های رزین کلرو میتل دار شده متصل گردیده است. این ماده به عنوان جاذب و پیش تغلیظ کننده مس، کادمیم، کبالت، نیکل و روی و سپس تعیین عناصر نامبرده توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله استفاده شده است. رزین تهیه شده دارای قدرت جداسازی خوبی در pH برابر ۵/۰ برای کبالت بوده است. اسید کلریدریک ۰/۵ مولار برای شویش کبالت مورد استفاده قرار گرفته است. حد تشخیص برای کبالت برابر ۱/۸۳ میکروگرم بر لیتر حاصل شده است [۱۲۱].

⁴⁴ - 4 - {[(2-hydroxyphenyl) imino] methyl} -1,2- benzenediol (HIMB)

⁴⁵ 5,11,17,23 - Tetrakis (1,1 dimethylethyl) - 25, 26 dihydroxy - 27,28 - crown -4-calix[4] arene

⁴⁶ P- tert- butylcalix [4] arene -1,2 - crown 4

در سال ۲۰۰۷ و در گزارش دیگری سیلیکاژلی که ترکیب آمینوتیوآمید و آنتراکوئینون^{۴۷} به صورت شیمیایی به آن پیوند داده شده، ساخته شده و مورد بررسی قرار گرفته است. فلزاتی نظیر سرب، مس، نیکل، کبالت و کادمیم بر روی این سیلیکای اصلاح شده جذب می‌شوند. تعیین یونهای فلزات توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله انجام شده است. گستره pH برای استخراج یون کبالت بزرگتر از چهار گزارش شده است. ظرفیت جذب ماکزیمم برای کبالت ۰/۱۲ میلی مول بر گرم به دست آمده است. در سیستم جریان پیوسته ستون پر شده با سیلیکای اصلاح شده به اندازه ۶۰ میلی‌گرم از مواد پرکننده برای کبالت استفاده شده است. سرعت جریان محلول حاوی کبالت ۴ میلی لیتر بر دقیقه و محلول شوینده اسید نیتریک ۱/۰٪ گزارش شده است. حد تشخیص روش پیشنهادی برای کبالت ۰/۹۵ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. کاربرد چنین سیلیکاژلی برای پیش تغلیظ آب دریاچه، آب لوله‌کشی و آب آشامیدنی با دقت و صحت بالا و انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۹٪ انجام شده است [۱۲۲].

۱-۲-۵-۲- روش‌های پیش تغلیظ بر - خط

در گزارشی در سال ۱۹۹۴، امکان استفاده از آلومینا بارگذاری شده با ۱ - نیتروزو ۲ نفتول^{۴۸} و ۳ دی‌سولفانات^{۴۸} برای پیش تغلیظ بر - خط یونهای کبالت (II) مورد بررسی قرار گرفته است. ظرفیت نسبتاً بالای این ماده که ساده و تکرارپذیر تهیه شده و پیچیدگی‌های متورم شدن را نشان نمی‌دهد، سبب شده است که به طور موثری در سیستم تزریق در جریان پیوسته اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله مورد استفاده قرار گیرد. با زمان پیش تغلیظ ۲۰ دقیقه، حد تشخیص ۰/۴۴ میکروگرم بر لیتر حاصل شده است. دقت روش برای نمونه در حد ۱۰ میکروگرم بر لیتر ۲/۳٪ به دست آمده است [۱۲۳].

در سال ۱۹۹۵، یک تکنیک پیش تغلیظ ستونی بر - خط برای روش تزریق در جریان پیوسته - اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله برای اندازه‌گیری مقادیر کم فلزات در آبهای طبیعی پیشنهاد شده است. در این روش یک ستون کوچک پر شده با پلی آمینوفسفونیک اسید رزین کی‌لیت‌ساز (PAPHA) به عنوان پیش تغلیظ کننده به کار گرفته شده است. برای ۲ میلی‌لیتر از

⁴⁷ aminothioamidoanthraquinone

⁴⁸ - 1- nitroso -2- naphthol - 3,6 - disulphonate

نمونه حد تشخیص ۵/۰ میکروگرم بر لیتر برای کبالت به دست آمده است. دقت روش برای کبالت ۳/۳٪ حاصل شده است. سرعت نمونه‌گذاری ۴۸ نمونه بر ساعت گزارش شده است [۱۲۴].

در گزارشی در سال ۱۹۹۹، ۱۰ و ۱ فنانترولین (phen) به عنوان یک عامل کمپلکس دهنده برای پیش تغلیظ بر - خط مس، کادمیم و کبالت روی ماده RP-C₁₈ در یک میکروستون با سیستم تزریق در جریان پیوسته - اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله مورد مطالعه قرار گرفته است. کمپلکس های فلز - ۱ و ۱۰ فنانترولین بر روی ماده جاذب C₁₈ جذب می‌شوند. کمپلکس های فلز - phen جذب شده توسط اتانول و به مدت ۱۰ ثانیه شسته شده‌اند و انحراف استاندارد، ۲/۲٪ در ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر کبالت برای $n=14$ ، و فاکتور پیش تغلیظ ۲۲ و حد تشخیص برابر ۶/۰ میکروگرم بر لیتر کبالت گزارش داده شده است [۱۲۵].

در گزارشی در سال ۲۰۰۱ یک روش جدید برای تعیین کبالت در نمونه‌های آب با استفاده از سیستم تزریق مستقیم و کف پلی‌اورتان بارگذاری شده به عنوان یک فاز جامد برای پیش تغلیظ نمونه ارائه شده است. فرآیند بر اساس بازداری به صورت بر - خط یونهای کبالت (III) (حاصل از اکسیداسیون کبالت (II) در محیط قلیایی) در یک ستون کوچک پر شده از کف پلی‌اورتان از نوع پلی‌اتر بارگذاری شده توسط (۲ - تیازولیل آزو) پاراکروزول (TAC)⁴⁹ گزارش شده است. محلول شوینده اسید کلریدریک ۲ مولار می‌باشد. برای ۲ دقیقه زمان پیش تغلیظ (۱۰ میلی‌لیتر از حجم نمونه) سیستم دارای حد تشخیص ۳/۲ میکروگرم بر لیتر، انحراف نسبی ۵٪ برای ۲۰ میکروگرم بر لیتر و فرکانس نمونه‌گذاری ۲۴ نمونه بر ساعت بوده است. برای ۳ دقیقه زمان پیش تغلیظ (۱۵ میلی‌لیتر از حجم نمونه) حد تشخیص ۲/۴ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد زیر ۸٪ برای ۱۰ میکروگرم بر لیتر و فرکانس نمونه‌گذاری ۱۷ نمونه بر ساعت گزارش شده است [۱۲۶].

در گزارشی در سال ۲۰۰۲، مناسب بودن ۱ - نیتروزو - ۲ - نفتول (NN) به عنوان عامل کمپلکس دهنده برای پیش تغلیظ به صورت بر - خط کبالت با استفاده از میکروستون C₁₈ و روش تزریق در جریان پیوسته - اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله مورد بررسی قرار گرفته است. محلول معرف (10^{-3} ۲/۵ مولار) و محلول نمونه مائی با اسید نیتریک ۰/۱٪ (نسبت حجمی

⁴⁹ (2-(2-thiazolylazo)-p-cresol)

- حجمی) اسیدی شده و در مارپیچ واکنش در دمای 65 ± 1 درجه سانتیگراد مخلوط شده و به مدت ۳۰ ثانیه از میکروستون عبور داده شده است. pH محلول مخلوط شده با اضافه کردن سود یا اسید نیتریک ۱/۰ مولار به محلول معرف در محدوده ۴/۰ - ۳/۰ تنظیم شده است. کمپلکس های جذب شده در میکروستون توسط اتانول (اسیدی شده با اسید نیتریک ۱٪) ۱۰ ثانیه شسته شده و به مه پاش فرستاده شده است. دقت ۱/۶٪ برای ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر کبالت با ۱۰ اندازه گیری، و فاکتور پیش تغلیظ ۱۷/۲ و حد تشخیص ۳/۲ میکروگرم بر لیتر با فرکانس نمونه گذاری ۹۰ نمونه بر ساعت گزارش داده شده است [۱۲۷].

در سال ۲۰۰۴ در گزارشی مطالعه بیشتر بر روی روش پیش تغلیظ جذبی چند عنصری به صورت بر - خط توسط سیستم تزریق پیوسته^{۵۰} با کمک یک راکتور جفت شده با اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله برای بررسی کاربردها و محدودیت این روش در تعیین مقادیر کم عناصر صورت گرفته است. یونهای کرم (VI)، مس، نیکل، و کبالت به عنوان آنالیت انتخاب شدند و مقایسه بین دو روش پیش تغلیظ جذبی چند عنصری - اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله و پیش تغلیظ جذبی بر - خط توسط سیستم تزریق در جریان پیوسته - اسپکتروفتومتری جذب اتمی صورت گرفته است. حد تشخیص برای کبالت ۰/۳۳ میکروگرم بر لیتر و دقت برای ۱۱ اندازه گیری تکراری در غلظت ۲ میکروگرم بر لیتر کبالت ۴/۱٪ گزارش شده است [۱۲۸].

در سال ۲۰۰۶ در گزارشی یک جاذب کی لیت دهنده با استفاده از رزین آمبرلیت XAD-۲ که توسط گروه N=C- در پیروکاتکول محکم نگه داشته شده به عنوان ماده پرکننده ستونهای کوچک برای پیش تغلیظ بر - خط و اندازه گیری یونهای کادمیم، کبالت، مس و نیکل معرفی گردیده است. شستشو توسط اسید کلریدریک یا اسید نیتریک ۰/۵ مولار صورت گرفته و به صورت مستقیم به سیستم مه پاش - شعله در اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله وارد گردیده است. ضریب پیش تغلیظ برای کبالت با ۶۹ ثانیه زمان پیش تغلیظ، ۲۴ گزارش شده است. همچنین حد تشخیص برای کبالت با ۱۸۰ ثانیه زمان پیش تغلیظ، ۰/۳۲ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است [۱۲۹].

⁵⁰ - Flow injection on - line multiplexed sorption preconcentration

فصل دوم

تئوری

۲-۱- روشهای سینتیکی و کاربرد آن در شیمی تجزیه

۲-۱-۱- مقدمه [۱۳۰]

ترمودینامیک به پرسشهایی نظیر اینکه چرا یک واکنش رخ می‌دهد و تغییرات انرژی کل در طی انجام یک فرایند (تنها با در نظر گرفتن مواد اولیه و محصولات) چگونه است پاسخ می‌دهد.

روشهای تجزیه کلاسیک بر پایه ثابتهای ترمودینامیکی که توسط اندازه‌گیری برخی خواص سیستم واکنش در حالت تعادل تعیین می‌شوند، قرار دارند.

. سینتیک به پرسشهایی که ترمودینامیک برای آنها توضیح قابل قبولی ندارد همانند:

- واکنشگرها از چه مسیری به محصول تبدیل می‌شوند؟

- واکنشگرها چه مدت زمانی برای تولید محصولات صرف می‌کنند؟

- خصوصیات مواد حد واسط که در طی واکنش تشکیل و از بین می‌روند، چیست؟

- چه انرژی‌هایی در تشکیل و مصرف مواد حد واسط شرکت می‌کنند؟

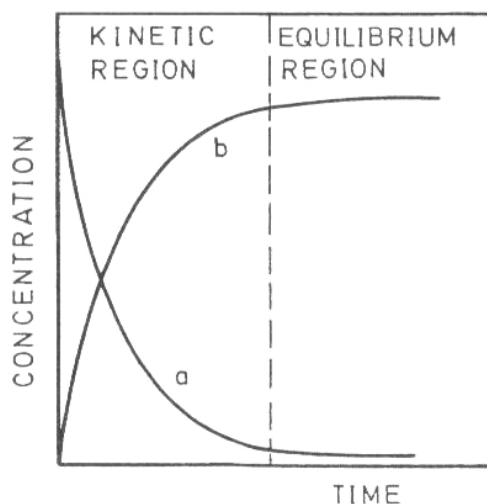
پاسخ می‌دهد. اغلب روشهای تجزیه‌ای جدید بر اساس پارامترهای سینتیکی، که با محاسبه سرعت واکنش با توجه به تغییرات غلظت برخی واکنشگرها یا محصولات با زمان تعیین می‌شود، استوار هستند. به هر حال دانستن اطلاعات سینتیکی و اطلاعات ترمودینامیکی برای فهم کامل اینکه چرا و چگونه واکنشها رخ می‌دهند، لازم است.

به طور خلاصه هر فرایندی با توجه به طبیعت آن با یک سرعت معین انجام می‌شود و به سمت تعادل پیش می‌رود. در نهایت هر واکنشی دارای دو مرحله مشخص است (شکل (۱-۲):

(۱) مرحله سینتیکی (پویا): در این مرحله سیستم واکنش به سمت تعادل می‌رود.

(۲) مرحله تعادل (ایستا): این مرحله پس از به تعادل رسیدن تمامی مراحل واکنش ایجاد می‌شود.

تمامی واکنشها برای اندازه گیری در حالت ایستا مناسب نمی‌باشند. در حقیقت آنها دارای واکنشهای جانبی هستند و به کندی به سمت تعادل پیش می‌روند. تحت چنین شرایطی است که



شکل (۱-۲): تغییرات غلظت واکنشگر (a) یا محصولات (b) مربوط به یک واکنش شیمیایی با زمان

نواحی سینتیکی و ترمودینامیکی در شکل مشخص شده‌اند.

اندازه گیری با روشهای سینتیکی بر روشهای تعادلی ترجیح داده می‌شوند.

۲-۱-۲- مقایسه روشهای سینتیکی و ترمودینامیکی [۱۳۱]

واکنشگرها تعیین می‌شود. همچنان که حد بالای زمان توسط دریافت^{۵۱} دستگاه یا زمان مورد نیاز برای اندازه گیری‌های تجزیه‌ای تعیین می‌شود.

۲) شرایط واکنش همانند دما، pH و غلظت واکنشگرها بایستی به دقت کنترل شود زیرا این عوامل اثر زیادی بر روی سرعت واکنش دارند. (نسبت به اثر آنها در روشهای تعادلی)

۳) حد تشخیص و نسبت سیگنال به نویز (S/N) در روشهای سینتیکی نامطلوبتر از روشهای تعادلی است. زیرا در این اندازه‌گیری‌ها تنها قسمتی از واکنش مورد توجه قرار می‌گیرد. (تغییرات در جذب اندازه گیری شده خیلی کمتر از جذب نهایی موجود در تعادل است)

اما در اغلب موارد به علت بالاتر بودن انتخاب‌پذیری روشهای سینتیکی حد تشخیص روشهای سینتیکی برابر یا بهتر از حد تشخیص روشهای تعادلی است.

۲-۱-۳- طبقه بندی روشهای سینتیکی [۱۳۲]

روشهای سینتیکی را می‌توان بر اساس معیارهایی از قبیل شیمی واکنشهای بکار گرفته شده، طریقه مخلوط کردن محلول واکنش‌دهنده‌ها و روشهای اندازه‌گیری تقسیم بندی نمود. بر اساس شیمی واکنشهای به کار رفته می‌توان روشهای سینتیکی را به دو بخش سیستم‌های هموزن و سیستمهای غیرهموزن تقسیم بندی کرد. هر کدام از این سیستم‌ها را نیز می‌توان به دسته‌های کوچکتر تقسیم بندی کرد که این تقسیم بندی در جدول (۱-۲) خلاصه شده است.

جدول (۱-۲): طبقه بندی روشهای سینتیکی بر اساس شیمی واکنشها.

۱- سیستم های هموزن

۱-۱- روشهای کاتالیزوری

۱-۱-الف- روشهای آنزیمی که از آنزیمهای محلول استفاده می‌کنند

۱-۱-ب- روشهای غیر آنزیمی (کاتالیز کردن واکنشهای ردوکس توسط یونهای فلزات واسطه)

۲-۱- روشهای غیر کاتالیزوری

۲-۱-الف- تعیین یک جزء تنها

۲-۱-ب- تعیین مخلوط چند جزئی

۳-۱- روشهای لومینسانس شیمیایی^{۵۲}

۲- سیستم های غیر هموزن

۱-۲- روشهای سینتیکی بر مبنای واکنشهای الکترودی

۲-۲- روشهای آنزیمی که از آنزیم های متوقف شده^{۵۳} استفاده می کنند.

۲-۱-۴- سرعت واکنش شیمیایی [۱۳۰]

سرعت واکنش با توجه به تعداد مولهای مواد مصرف شده یا تشکیل شده در واحد حجم در واحد زمان

واکنش تعریف می شود:

$$rate = \pm \frac{dC_i}{dt}$$

رابطه (۱-۲)

C_i غلظت گونه i به عنوان واکنش دهنده یا محصول می باشد. علامت منفی معرف مصرف گونه مورد نظر و علامت مثبت معرف تشکیل آن است. در طی انجام فرایند، غلظت واکنش دهنده ها و محصولات تغییر می کند و در نهایت هنگامی که واکنش به سمت کامل شدن پیش می رود به مقادیر ثابتی می رسد. سرعت تغییر این غلظتها نیز تغییر می کند (هنگامی که واکنش کامل می شود سرعت به صفر می رسد). یک مفهوم تجزیه ای مهم در سینتیک شیمیایی مربوط به ارتباط بین غلظتها و سرعت تغییر غلظتها است. بنابراین زمان

¹- Chemiluminescence Based Methods
⁵³ - Immobilized Enzyme

همیشه یک نقش اساسی در اندازه گیری‌های سینتیکی ایفا می‌کند. به همین دلیل تکرار صحیح شرایط واکنش دارای اهمیت است.

معادله سرعت یک واکنش، معادله‌ای است که سرعت واکنش را در هر لحظه به غلظت‌های تمام مواد مؤثر در واکنش ارتباط می‌دهد. به عنوان مثال برای واکنش تک مرحله‌ای زیر داریم:



$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A][B] \quad \text{رابطه (۲-۲)}$$

در این معادله k ثابت سرعت است و به دما و فشار بستگی دارد. ثابت سرعت بیان کننده سرعت واکنش در واحد غلظت هر واکنش دهنده می‌باشد. سرعت واکنش یک کمیت مثبت است که در هر لحظه توسط رابطه (۱-۲) داده می‌شود. معادله سرعت یک معادله دیفرانسیلی است که توسط رابطه (۲-۲) ارائه شده و توضیح دهنده رابطه بین سرعت واکنش و غلظت مواد مؤثر در سرعت واکنش می‌باشد.

۲-۱-۵- پدیده کاتالیزور

یکی از راه‌های تسریع کردن یک واکنش آهسته، اضافه کردن مقدار کمی از یک کاتالیزور است. طبیعت شیمیایی یک کاتالیزور بسیار گسترده است و در نتیجه انواع متفاوت از فلزات، غیر فلزات و ترکیبات آلی (که شامل آنزیمها هم می‌شود) اثر کاتالیزوری نشان می‌دهند و سرعت برخی واکنشها در محیط آبی را افزایش می‌دهند. این پدیده به نام کاتالیزور هموزن شناخته می‌شود. اگر یک فاز جامد (همانند یک الکتروود) یا به طور کلی یک سیستم دو فازی وجود داشته باشد، کاتالیزور هتروژن نامیده می‌شود.

علت استفاده وسیع از کاتالیزورهای شیمیایی در روشهای سینتیکی، که به عنوان دلیل اولیه برای عمومیت آنها است، این حقیقت می‌باشد که سرعت واکنش کاتالیز شده به صورت مستقیم به غلظت کاتالیزور وابسته است. این واقعیت امکان پیشرفت و توسعه روشهای خیلی حساس برای اندازه‌گیری فلزات و

غیر فلزات را با استفاده از خاصیت کاتالیزوری آنها فراهم می‌کند. دلیل حساسیت بالای این روشها عدم مصرف کاتالیزورها است.

کاتالیزور ماده‌ای است که سرعت واکنش شیمیایی را بدون تغییر در انرژی استاندارد گیبس آن افزایش می‌دهد. کاتالیزور دارای چندین ویژگی است:

- (۱) کاتالیزور از لحاظ شیمیایی در انتهای واکنش بدون تغییر باقی می‌ماند.
 - (۲) مقدار خیلی کم از کاتالیزور اغلب برای افزایش سرعت واکنش کافی است.
 - (۳) کاتالیزور بر روی موقعیت تعادل در واکنش برگشت پذیر اثری ندارد.
- در فرایند کاتالیزوری، انرژی فعالسازی به این علت کاهش می‌یابد که مکانیسم واکنش در حضور کاتالیزور عوض شده و کاتالیزور به صورت پیوسته طی یک فرایند چرخه‌ای در یکی از مراحل واکنش تولید می‌شود به گونه‌ای که غلظت کاتالیزور در طی واکنش ثابت است.

۲-۱-۶- معادله سرعت و مکانیسم واکنش

واکنش کاتالیز شده زیر را در نظر می‌گیریم:



C به عنوان کاتالیزور، A و B به عنوان واکنشگر و P و Y محصولات هستند. برای این واکنش می‌توان بر اساس مکانیسمی شامل تشکیل شدن یک کمپلکس انتقالی در طی واکنشهای متوالی مطابق زیر در نظر گرفت:



B به مقدار زیاد اضافه می‌شود، و با کاتالیزور کمپلکس CB را تشکیل می‌دهد و A به عنوان واکنشگر مورد بررسی قرار می‌گیرد. دو حالت متفاوت بر اساس اینکه واکنش (۳-۲) یا (۴-۲) تعیین کننده سرعت

واکنش باشند، وجود دارد. سرعت کلی فرایند به مقادیر نسبی k_1, k_{-1}, k_2 وابسته است. اگر واکنش (۲-۳) (۴) مرحله تعیین کننده سرعت باشد ($k_2 \ll k_{-1}$ باشد) در نتیجه تجزیه کمپلکس بسیار سریعتر از واکنش بین کمپلکس و واکنشگر است. در این حالت فرایند به نام پیش تعادل شناخته می‌شود. اگر ثابت تعادل واکنش (۲-۳) به صورت زیر باشد:

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[CB][Y]}{[C][B]} \quad \text{رابطه (۲-۳)}$$

و این تعادل در ابتدا رخ دهد، سرعت واکنش کلی همان سرعت مرحله تعیین کننده سرعت (واکنش (۲-۴)) است، و می‌توان نوشت:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_2 [CB] [A] \quad \text{رابطه (۲-۴)}$$

هر گاه مقادیر $[C]$ و $[B]$ را با مقدار معادل آنها یعنی $[B]_0 - [CB]$ و $[C]_0 - [CB]$ در معادله (۲-۳) جایگذاری شود، خواهیم داشت:

$$K_c = \frac{[CB][Y]}{[B]_0([C]_0 - [CB])} \quad \text{رابطه (۲-۵)}$$

با حل کردن معادله (۲-۵) نسبت به $[CB]$ و جایگزینی مقدار $[CB]$ حاصله در معادله (۲-۴) می‌توان نوشت:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_2 \frac{K_c [B]_0 [C]_0}{K_c [B]_0 + [Y]} [A] \quad \text{رابطه (۲-۶)}$$

اگر مرحله (۲-۳) تعیین کننده سرعت واکنش باشد، () در نتیجه $k_2 \gg k_1, k_2 \gg k_{-1}$ واکنش بین کمپلکس حد واسط و واکنشگر A سریعتر از تشکیل یا تجزیه کمپلکس حد واسط است. در این حالت غلظت کمپلکس حد واسط در سیستم همیشه ثابت و خیلی کم بوده و است فرایند در حالت پایا می باشد.

$$\frac{d[CB]}{dt} = k_1[C][B] - k_{-1}[CB][Y] - k_2[CB][A] = 0 \quad \text{رابطه (۷-۲)}$$

با حل کردن معادله (۷-۲) برای $[CB]$ و جایگزین کردن $[C]$ و $[B]$ با $[C]_0 - [CB]$ و $[B]_0 - [CB]$ ، غلظت کمپلکس حد واسط از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$[CB] = \frac{K_1[C]_0[B]_0}{K_1([C]_0 + [B]_0 - [CB])^2 + K_{-1}[Y] + K_2[A]} \quad \text{رابطه (۸-۲)}$$

با صرف نظر کردن از $[CB]^2$ در مقابل $[C]_0$ و $[B]_0$ در مخرج این معادله و با توجه به حالت پایا داریم:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[C][B] - k_{-1}[CB][Y] = k_2[CB][A] \quad \text{رابطه (۹-۲)}$$

با جایگزین کردن $[CB]$ از معادله (۸-۲) در سمت راست معادله (۹-۲)، رابطه (۱۰-۲) به دست می آید:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [C]_0 [B]_0 [A]}{k_1 ([C]_0 + [B]_0 - [CB])^2 + k_{-1}[Y] + k_2[A]} \quad \text{رابطه (۱۰-۲)}$$

این معادله به عنوان معادله کلی فرایند حالت پایا به دست می‌آید.

معادله (۶-۲) و معادله (۱۰-۲) می‌توانند با جایگزینی $[A]$ با $[A]_0 - [P]$ ساده تر شوند. $[P]$ کاهش در غلظت واکنشگر A و یا افزایش غلظت محصول P, است که در طی واکنش اندازه‌گیری می‌شود. به جهت اینکه اکثر واکنشهای کاتالیز شده تجزیه ای توسط محصول بررسی می‌شوند در نتیجه:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = K \alpha_c [C]_0 \left([A]_0 - [P] \right) \quad \text{رابطه (۱۱-۲)}$$

که در آن α_c به عنوان تابعی شامل عبارات غلظت در معادله (۱۰-۲) به جز $[C]_0, [A]_0$ و $[P]$ می‌باشد و K عبارتی شامل همه ثابتهای سرعت و ثابتهای تعادل موجود در معادله (۱۰-۲) است. از طرف دیگر اگر معادله کاتالیز نشده با سرعت قابل قبول رخ دهد و مقدار ثابت سرعت آن قابل صرف نظر کردن نباشد، واکنش کلی سرعت به صورت زیر خواهد بود:

$$\left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{obs} = K \alpha_c [C]_0 \left([A]_0 - [P] \right) + K_3 [B]_0 \left([A] - [P] \right) \quad \text{رابطه (۱۲-۲)}$$

در ابتدای واکنش $[P]$ در مقابل $[A]_0$ قابل صرف نظر کردن است و معادله فوق می‌تواند به صورت زیر بازنویسی شود:

$$v_0 = \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{obs} = K' [C]_0 + K_1' \quad \text{رابطه (۱۳-۲)}$$

K' و K_1' هر دو مقادیر ثابتی هستند و هنگامی که $[A]_0$ و $[B]_0$ به اندازه کافی بزرگتر از $[C]_0$ باشند و $[A]_0 \gg [B]_0$ ، واکنش بایستی شبه درجه یک باشد (نسبت به واکنشگر مورد بررسی) و غلظت کاتالیزور در طی واکنش تغییر کند.

راه دیگر برای اینکه کاتالیزور بتواند با یک جزء از واکنش شناساگر بر هم کنش انجام دهد (مثلاً A) به صورت زیر است:



در این حالت، مرحله اول مرحله تعیین کننده سرعت می باشد. بسیاری از واکنشهای کاتالیتیکی ردوکس بر پایه این نوع مکانیسم می باشند، که در آن تشکیل گونه های C^* مربوط به تغییر حالت اکسایش کاتالیزور است. برای اینکه این مکانیسم امکانپذیر باشد، سیستم موجود بایستی دو شرط لازم را داشته باشد:

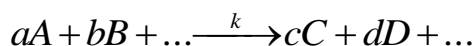
(۱) پتانسیل اکسیداسیون سیستم کاتالیزوری، E_C ، بایستی بسیار مثبت تر از جفت ماده P/A و بسیار منفی تر از جفت ماده B/Y باشد. $(E_{B/Y} > E_C > E_{P/A})$

(۲) برهمکنش مستقیم بین A و B از لحاظ ترمودینامیکی قابل انجام و از لحاظ سینتیکی غیرقابل انجام باشد. همچنین واکنش بین کاتالیزور و B بایستی بسیار سریع باشد.

مکانیسم های ذکر شده در بالا در عمل خیلی ساده نیستند. در حقیقت هر مرحله می تواند شامل بیش از یک مرحله باشد که هر کدام می تواند تعیین کننده سرعت باشد.

۲-۱-۷- معادله سرعت و درجه واکنش

درجه واکنش برابر با مجموع توانهای همه غلظتهایی است که در سمت راست معادله سرعت قرار دارند. درجه واکنش یک پارامتر تجربی است و می تواند غیر صحیح باشد. این مفهوم بایستی با مولکولاریته واکنش اشتباه شود. سرعت یک واکنش بنیادی می تواند به سادگی توسط استوکیومتری واکنش مشخص شود. برای یک واکنش بنیادی:



واکنش (۶-۲)

معادله سرعت زیر به دست می آید:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = k[A]^a [B]^b \quad \text{رابطه (۱۴-۲)}$$

اما برای برخی واکنشها که به صورت تک مرحله ای انجام نمی شوند، درجه های جزئی در معادله سرعت با ضرایب استوکیومتری آنها مطابقت نمی کند.

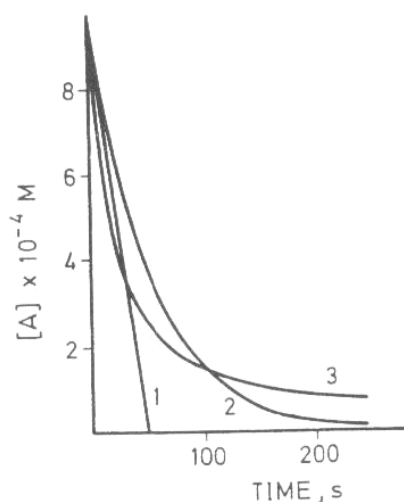
به وضوح مشخص است که معادله کلی واکنش امکان تعیین درجه واکنش یا فرم معادله سرعت را نمی دهد و بایستی معادله سرعت به صورت تجربی تعیین گردد. برای مثال در واکنش



اگر غلظت یکی از مواد واکنشگر برای مثال B خیلی زیاد باشد، تغییرات غلظت آن در طول واکنش قابل صرف نظر خواهد بود. در نتیجه [B] می تواند جزئی از ثابت سرعت شود و معادله سرعت به صورت:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[A] \quad \text{رابطه (۱۵-۲)}$$

حاصل می شود. واکنش نسبت به A شبه درجه یک و نسبت به B شبه درجه صفر خواهد بود. و $k' = k[B]$ ثابت سرعت شبه درجه یک نسبت به A است و با k_A مشخص می شود.



شکل (۲-۲): تغییرات غلظت واکنشگر A با زمان برای واکنش‌هایی با درجات متفاوت نسبت به A (۱) درجه صفر, (۲) درجه یک, (۳) درجه دو.

شکل (۲-۲) تغییرات غلظت A را بر حسب زمان برای واکنش‌هایی با درجات مختلف نسبت به این واکنشگر نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمودار به صورت منحنی‌های لگاریتمی در حال کاهش است. شیب در هر نقطه سرعت واکنش را به دست می‌دهد. (به جز در مورد واکنش درجه صفر که به صورت خط مستقیمی است زیرا شیب با پیشرفت واکنش تغییری نمی‌کند)

جدول (۲-۲) معادلات ریاضی سینتیکی را برای واکنش‌های برگشت‌ناپذیر شبه درجه صفر, درجه یک, درجه دو و درجه n همراه با معادلات نیمه عمر و واحدهای ثابت سرعت ارائه می‌دهد. همه معادلات در دو فرم انتگرالی و دیفرانسیلی داده شده‌اند.

واکنش‌های درجه اول واکنش‌هایی هستند که در شیمی تجزیه بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. با اضافه کردن مقدار اضافی از همه واکنشگرها به جز یکی از آنها می‌توان سرعت واکنش را با آن جزء کنترل کرد. در این شرایط واکنش شبه درجه یک بدست می‌آید:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[A]$$

رابطه (۲-۱۶)

جدول (۲-۲): معادلات سینتیکی مربوط به واکنشهای ساده برگشت ناپذیر.

Order			Differential form	Integral form	Half-life	Units of k
n	a	b				
0	0	0	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$[A]_0 - [A]_t = kt$	$[A]_0/2k$	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
1	1	0	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt^{(*)}$	$(\ln 2)/k$	s^{-1}
2	1	1	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$	$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0[B]_t}{[B]_0[A]_t} = kt$	$\frac{1}{k([B]_0 - [A]_0)} \ln \left(2 - \frac{[A]_0}{[B]_0} \right)$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
2	2	0	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$	$1/k[A]_0$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
-1	-1	0	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{-1}$	$\frac{1}{2} ([A]_0^2 - [A]_t^2) = kt$	$3[A]_0^2/8k$	$\text{mol}^2 \text{L}^{-2} \text{s}^{-1}$
n	n	0	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$	$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = kt$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$	$\text{mol}^{1-(n-1)} \text{L}^{(n-1)} \text{s}^{-1}$

عبارت غلظت در معادله فوق می‌تواند توسط یک کمیت قابل اندازه‌گیری، متناسب با غلظت، جایگزین شود تغییر در غلظت واکنشگر یا محصول را می‌توان به عنوان تابعی از زمان با استفاده از یک کمیت فیزیکی تجزیه‌ای دنبال کرد.

برای بدست آوردن معادله سرعت یک سیستم ارائه شده بایستی درجه واکنش برای متغیرهای متفاوت مؤثر بر روی فرایند تعیین شود. این کار را می‌توان به دو روش انجام داد:

(۱) استفاده از فرم انتگرالی معادله سرعت.

(۲) استفاده از فرم دیفرانسیلی معادله سرعت.

به عنوان یک قاعده، روشهای دیفرانسیلی که مستلزم اندازه‌گیری سرعت واکنش آغازی ($\tan \alpha$) هستند برای تعیین درجه‌های جزئی استفاده می‌شوند. اما روشهای انتگرالی بیشتر برای بدست آوردن ثابتهای سرعت استفاده می‌گردند.

۲-۱-۷-۱-۲- فرم دیفرانسیلی

فرم دیفرانسیلی معادله سرعت شبه درجه یک (با درجه جزئی n) به صورت زیر است:

$$\text{rate} = \tan \alpha = -\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^n \quad \text{رابطه (۱۷-۲)}$$

A گونه‌ای است که درجه جزئی برای آن تعیین می‌شود و k_A ثابت سرعت درجه n ام برای این گونه است. با لگاریتم گرفتن از معادله فوق داریم:

$$\log(\tan \alpha) = \log k_A + n \log[A] \quad \text{رابطه (۱۸-۲)}$$

رابطه حاصل معادله خط مستقیمی با شیب n و عرض از مبدا $\log k_A$ می‌باشد.

در عمل تعیین درجه جزئی هر واکنشگر مؤثر در سیستم با تغییر دادن غلظت آن گونه، در حالیکه غلظت گونه‌های مؤثر دیگر ثابت و زیاد است، اندازه‌گیری می‌شود.

۲-۱-۷-۲- فرم انتگرالی

با انتگرال گیری از معادلات سرعت اولیه، نمودارهای مطلوبتری نسبت به رسم غلظت بر حسب زمان حاصل می‌شود. انتگرال گیری از معادله سرعت برای واکنشی که نسبت به A درجه اول است به فرم زیر می‌باشد:

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k_A t \quad \text{رابطه (۱۹-۲)}$$

و با تبدیل ln به log داریم:

$$\log[A]_t = \log[A]_0 - 0.4343 k_A t \quad \text{رابطه (۲۰-۲)}$$

که در آن $[A]_0$ غلظت اولیه گونه A و $[A]_t$ غلظت گونه مورد نظر پس از گذشت زمان t از واکنش و k_A ثابت سرعت واکنش است. رابطه (۲-۹) به شکل نمایی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_A t}$$

رابطه (۲۱-۲)

اگر واکنش توسط محصول دنبال شود، روابط (۱۹-۲) و (۲۰-۲) بایستی اصلاح شوند. در نتیجه معادله (۲-۲) (۱۹) به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\ln([P]_\infty - [P]_t) = \ln[P]_\infty - k_A t$$

رابطه (۲۲-۲)

که در آن $[P]_t$ و $[P]_\infty$ به ترتیب غلظت محصول که در زمان t و مدت زمان کافی برای اینکه واکنشگر A تا به محصول تبدیل شود ($[A]_0 = [P]_\infty$) می‌باشند.

برای ساده‌ترین نوع واکنش درجه دوم معادلات انتگرالی سرعت به صورت رابطه (۲۴-۲) می‌باشد.

رابطه (۲۳-۲)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^2$$

رابطه (۲۴-۲)

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + k_A t$$

معادلات (۱۹-۲)، (۲۲-۲) و (۲۴-۲) معادلات انتگرالی سرعت نامیده می‌شوند

۲-۱-۸-واکنش‌های کاتالیز شده با غیر آنزیمها

معادلات سرعت برای واکنشهای کاتالیز شده توسط ترکیباتی غیر از آنزیمها معادلات ساده‌ای نظیر معادله (۲-۲۳) و (۲-۲۴) است. این معادلات شامل برهمکنش‌هایی نظیر ردوکس، کمی لومینسانس، اسید-باز و واکنش‌های تشکیل کمپلکس است.

واکنش‌های ردوکس معمول‌ترین و پر کاربردترین واکنش‌های شناساگر در روش‌های کاتالیتیکی-سینتیکی است، و به طور عمده شامل اکسید کننده‌هایی همانند پراکسید هیدروژن، اکسیژن اتمسفر، برومات، پریدات، یدات، یونهای پروکسی دی سولفات، آهن(III) و کروم (IV); احیاء کننده‌های غیر آلی نظیر قلع(II)، آهن(II)، آرسنیک (III)، یدید و یون تیوسولفات و احیاء کننده‌های آلی متنوع نظیر آمین‌ها، فنول‌ها و رنگ‌های آزو هستند. کاتالیزورها به طور معمول یونهای فلزات چند والانس با اربیتالهای d اشغال نشده می‌باشند و می‌توانند با یکی از اجزاء واکنش شناساگر تشکیل کمپلکس دهند. کاتالیزورها معمولاً چهار والانسی Zn, Hf, (Th, V, Ta, Nb), شش والانسی (W, Mo), دو یا سه والانسی (آهن, منگنز, مس, کبالت) و فلزات خانواده پالادیم (Ag, Os, Pd, Ru, Pt, Rh, Ir.) می‌باشند. فقط تعداد کمی از آنیونهای غیر آلی دارای فعالیت کاتالیتیکی هستند. در میان آنها یدید، نیتريت، سولفید و برمید و غیره به عنوان معمولترین کاتالیزورها استفاده می‌شوند.

۲-۱-۹- روش‌های اندازه‌گیری یک گونه منفرد به روش سینتیکی - کاتالیتیکی [۱۳۲]

کاربرد هر روش سینتیکی برای اندازه‌گیری یک کاتالیزور، مستلزم رسم تغییر خاصیت اندازه‌گیری شده به صورت تابعی از زمان می‌باشد که این کار به صورت اتوماتیک یا نیمه اتوماتیک انجام می‌پذیرد. منحنی‌های حاصل بسته به این که محصول واکنش یا واکنشگر دنبال شود ممکن است افزایشی یا کاهشی باشند. سپس مقدار کاتالیزور با استفاده از یک منحنی درجه بندی که با روشی مناسب برای هر مورد بدست می‌آید، تعیین می‌شود.

روش‌های سینتیکی بر حسب درجه واکنش شناساگر، به صورت زیر طبقه بندی می‌شوند:

۱- روش‌های دیفرانسیلی یا شبه درجه صفر

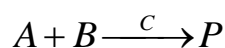
۲- روش‌های انتگرالی یا شبه درجه یک و دو و مرتبه یک

با هر دو روش تکنیکهای تانژانت^{۵۴}، زمان متغیر^{۵۵} و زمان ثابت می‌توانند به کار روند. روش تانژانتی در نوع تفاضلی به روش سرعت ابتدایی معروف است. در این طبقه‌بندی روشهای مبتنی بر منحنی‌های سینتیکی یا اندازه‌گیری‌های دوره القایی نیز قرار می‌گیرند (جدول (۳-۲)).

برای واکنشهای کاتالیز شده اغلب از روشهای دیفرانسیلی و انتگرالی استفاده می‌شود که در زیر بحث شده است.

۲-۱-۱۰- روشهای انتگرالی

برای واکنش کاتالیز شده زیر:



معادله سرعت به صورت زیر است:

رابطه (۲-۲۵)

$$\text{Rate} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k [A] [C]_0 + k_1 [A]$$

جدول (۳-۲): روشهای اندازه‌گیری.

روشهای تفاضلی
- سرعت ابتدایی (تانژانتی)
- زمان ثابت
- زمان متغیر
روشهای انتگرالی
- تانژانتی

⁵⁴ Tangent

⁵⁵ Variable Time

- زمان ثابت

- زمان متغیر

بر اساس منحنی‌های سینتیکی

بر اساس اندازه‌گیری دوره القایی

رابطه (۲۶-۲)

$$\text{Rate} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k \left([A]_0 - [P] \right) [C]_0 + k_1 \left([A]_0 - [P] \right)$$

$[A]_0$ غلظت ابتدایی A، $[P]$ غلظت محصول تشکیل شده، k و k_1 به ترتیب ثابت سرعت واکنشهای کاتالیز شده و کاتالیز نشده می‌باشند.

وقتی نتوان از $[P]$ در $[A]_0$ مقابل در معادله (۲۶-۲) صرف‌نظر کرد، با انتگرال‌گیری از معادله (۲۶-۲) در فاصله زمانی $\Delta t = t_2 - t_1$ و در محدوده $[A]_1$ تا $[A]_2$ خواهیم داشت:

رابطه (۲۷-۲)

$$\ln \frac{[A]_1}{[A]_2} = (k[C]_0 + k_1)(t_2 - t_1)$$

$[A]_1$ و $[A]_2$ به ترتیب مقادیر $[A]_t$ در زمانهای t_1 و t_2 هستند. با فرض اینکه $t_1 = 0$ باشد، داریم:

رابطه (۲۸-۲)

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]} = (k[C]_0 + k_1) t$$

وقتی واکنش از طریق یکی از واکنشگرها دنبال می‌شود، t_1 می‌تواند مخالف صفر باشد. این معادلات اصول روشهای تانژانت، زمان ثابت و زمان متغیر هستند که در زیر شرح داده خواهند شد.

۲-۱-۱-۱-۲ روش تانژانت

از معادله (۲-۲۸) می‌توان رابطه زیر را بدست آورد:

رابطه (۲-۲۹)

$$\log ([A]_0 - [P]) = \log [A]_0 - \left(\frac{1}{2.303} \right) (k[C]_0 + k_1) t$$

شیب‌های منحنی‌های $\log([A]_0 - [P])$ در مقابل زمان در غلظت‌های متفاوتی از کاتالیزور، تابعی از غلظت کاتالیزور می‌باشند. بنابراین با رسم شیب این خطوط در برابر غلظت کاتالیزور می‌توان منحنی کالیبراسیون را بدست آورد.

در عمل می‌توان $\log[P]$ (یا لگاریتم جذب) را به صورت تابعی از زمان رسم کرد. در این صورت خطوط مستقیمی با شیب‌های مختلف بدست می‌آید که از آنها در رسم منحنی درجه بندی می‌توان استفاده کرد. اشکال عمده این روش، اندازه‌گیری شیب ابتدایی است که در هر روش گرافیکی باعث بروز خطا می‌شود. این روش مزیت‌هایی نیز دارد، از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- چون مقدار محصول تولید شده در ضمن اندازه‌گیری کم است، واکنش برگشت سرعت خالص را به طور جزئی کاهش می‌دهد.

۲- اندازه‌گیری سرعت اولیه دقیق‌تر از اندازه‌گیری سرعت در زمانهای طولانی است، زیرا سرعت در شروع واکنش بیشتر بوده و لذا نسبت علامت به نوفه بهبود می‌یابد.

۳- برای واکنشهایی که دارای ثابت‌های تشکیل کوچک هستند می‌توان از این روش استفاده کرد.

۲-۱-۱-۲ روش زمان ثابت

از معادله (۲-۲۷) و با فرض اینکه Δt مقدار ثابتی است، داریم:

رابطه (۳۰-۲)

$$\ln \frac{[A]_1}{[A]_2} = \Delta(\ln[A]) = k'[C]_0 + k'_1$$

که $k' = k\Delta t$ و $k'_1 = k_1\Delta t$ است. با رسم منحنی $\Delta(\ln[A])$ در مقابل $[C]_0$ در مقدار ثابتی از $[A]_0$ منحنی درجه‌بندی بدست می‌آید (شکل ۳-۲).

اگر واکنش به جای از بین رفتن A توسط اطلاعات مربوط به محصول واکنش (P)، دنبال شود و اگر $t_1 = 0$ باشد، آنگاه $[A]_1 = [A]_0$ و $[A]_2 = [A]_0 - [P]$ بوده داریم:

رابطه (۳۱-۲)

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]} = k'[C]_0 + k'_1$$

با رسم منحنی $\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]}$ در مقابل غلظت کاتالیزور می‌توان منحنی درجه‌بندی را بدست آورد. اینگلی و کروچ^{۵۶} نشان دادند که در واکنشهای برگشت پذیر نیز $\Delta[P]$ و $[C]_0$ متناسب هستند و روش زمان ثابت هم از نظر تئوری و هم از نظر عملی برای واکنشهای شبه درجه یک ترجیح داده می‌شوند.

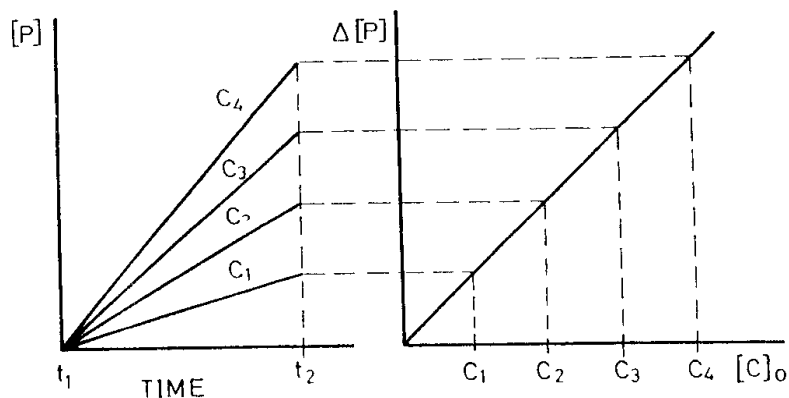
۲-۱-۱-۳- روش زمان متغیر

با فرض اینکه $\Delta[A]$ ثابت باشد، از معادله (۲۷-۲) نتیجه می‌شود:

$$\frac{1}{\Delta t} = k''[C]_0 + k''_1$$

رابطه (۳۲-۲)

⁵⁶ Ingle and Crouch



شکل (۳-۲): روش زمان ثابت.

که در آن $k'' = \frac{k}{\Delta(\ln[A])}$ و $k_1'' = \frac{k_1}{\Delta(\ln[A])}$ است. این معادله در مواردی که واکنش از طریق واکنشگر یا از طریق محصول دنبال می‌شود معتبر است.

اغلب منحنی کالیبراسیون با رسم منحنی $\frac{1}{\Delta t}$ به عنوان تابعی از غلظت‌های استاندارد کاتالیزور بدست می‌آید. نشان داده شده است که خطای اندازه‌گیری کاتالیزور وقتی کمترین مقدار است که نسبت $\frac{[A]_1}{[A]_2}$ در

معادله (۲۷-۲) برابر با e باشد [۱۳۳]، در این صورت:

رابطه (۳۳-۲)

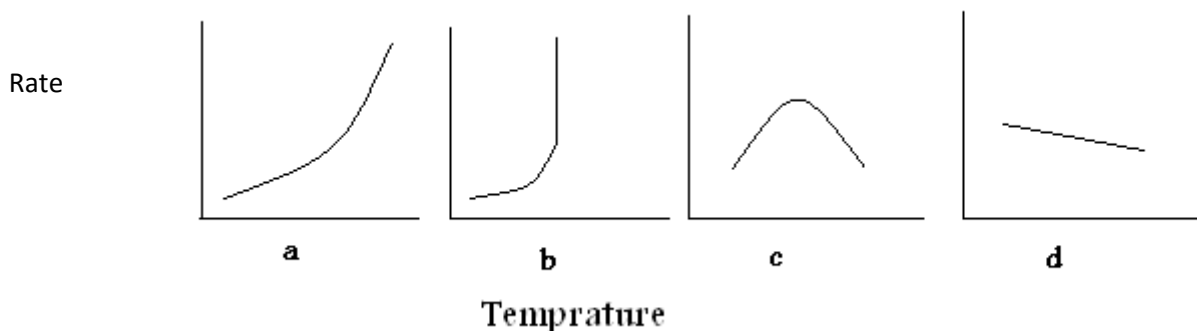
$$\frac{1}{t_e} = k[C]_0 + k_1$$

در این رابطه، t_e زمان مورد نیاز تا اینکه $\frac{[A]_1}{[A]_2}$ برابر با e گردد. رابطه فوق در این حالت اساس اندازه‌گیری کاتالیزور است. در عمل، برای رسم منحنی کالیبراسیون، حد معینی برای پارامتر مورد اندازه‌گیری (مثلاً جذب) در نظر گرفته می‌شود. سپس زمانهای لازم برای رسیدن به چنین حدی در غلظت‌های متفاوت و معلومی از کاتالیزور اندازه‌گیری می‌شود. از رسم $\frac{1}{\Delta t}$ در مقابل غلظت کاتالیزور منحنی کالیبراسیون بدست می‌آید.

۲-۱-۱۱- عوامل مؤثر بر سرعت واکنشها

۲-۱-۱۱-۱ اثر دما [۱۳۴]

وابستگی سرعت واکنشها یا ثابت‌های سرعت واکنشهای مختلف به دما، متفاوت می‌باشد. (شکل (۲-۴)).



شکل (۲-۴): اثر دما بر سرعت واکنش در واکنشهای مختلف.

در شکل (۲-۴) منحنی a وابستگی دمایی آرنیوسی سرعت واکنش را نشان می‌دهد، این مورد معمولترین موارد می‌باشد و مورد بحث قرار می‌گیرد. منحنی b در واکنشهای انفجاری، منحنی c در واکنشهایی از قبیل هیدروژناسیون کاتالیتیکی و واکنشهای آنزیمی و منحنی d در واکنش O_2 با NO مشاهده می‌شود. منحنی‌های b تا d وابستگی دمایی غیر آرنیوسی را نشان می‌دهند و بیانگر مکانیسم‌های چند مرحله‌ای یا مکانیسم‌هایی که با افزایش دما تغییر می‌کنند، می‌باشند.

در حالت عمومی (منحنی a) سرعت واکنش با فاکتور ۲ تا ۳ به ازاء هر ۱۰ درجه سانتیگراد افزایش دما، افزایش می‌یابد نتایج تجربی نشان می‌دهند که تابعیت سرعت واکنش با دما در این مورد، از رابطه آرنیوس تبعیت می‌کند:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}$$

رابطه (۲-۳۴)

که در آن R ثابت عمومی گازها، k ثابت سرعت و E_a انرژی فعال‌سازی می‌باشد. با انتگرال‌گیری از رابطه (۲-۳۲) خواهیم داشت:

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + A$$

رابطه (۲-۳۵)

A فاکتور نمایی آرنیوس یا فاکتور فرکانس بوده و دیمانسیون آن با دیمانسیون ثابت سرعت یکسان است. با رسم $\ln k$ بر حسب $\frac{1}{T}$ می‌توان مقادیر E_a و A را به دست آورد.

۲-۱۱-۱-۲- اثر غلظت واکنشگرها [۱۳۴]

یکی از مهمترین مراحل در مطالعات سینتیکی، تعیین اجزائی از واکنش می‌باشد که فعال سینتیکی هستند. گونه فعال سینتیکی ماده‌ای است که در اثر تغییر غلظت آن، سرعت واکنش تغییر می‌کند. وابستگی سرعت واکنش به غلظت واکنش دهنده‌ها به صورت قانون جرم بیان می‌شود. قانون جرم بیانگر این است که سرعت واکنش با غلظت هر کدام از مواد واکنش دهنده که فعال سینتیکی هستند متناسب می‌باشد. رابطه ریاضی نشان دهنده این قانون به معادله سرعت معروف است که در بخش (۲-۱-۷) به تفصیل آمده است.

۲-۱۱-۳- اثر حلال

تغییر ثابت دی الکتریک حلال به صورت زیر بر سرعت واکنشها مؤثر است:

(۱) با افزایش ثابت دی الکتریک حلال، سرعت واکنش بین دو یون با بار مشابه افزایش می یابد.

(۲) با افزایش ثابت دی الکتریک حلال، سرعت واکنش بین دو یون با بار مخالف کاهش می یابد.

(۳) سرعت واکنش بین دو گونه خنثی که یک ترکیب قطبی ایجاد می کنند با افزایش ثابت دی الکتریک افزایش می یابد.

(۴) سرعت واکنش بین یک یون و یک مولکول خنثی، با تغییر ثابت دی الکتریک حلال تغییر محسوسی نمی کند.

۲-۱-۱-۱-۴ اثر قدرت یونی

تغییر ثابتهای سرعت واکنش با تغییر قدرت یونی در مورد واکنش بین یونها، همانند بستگی ثابت

تبادل بر قدرت یونی است. واکنش زیر را در نظر می گیریم:



واکنش (۲-۸)

در حلال آب و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد می توان نوشت:

$$\log k = \log k_0 + 1.02Z_A Z_B I^2$$

رابطه (۲-۳۶)

که در آن Z_A و Z_B به ترتیب بار گونه های A و B و قدرت یونی است که به صورت زیر تعریف می شود:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

C_i غلظت مولار یون A است.

با توجه به معادله (۲-۳۶) مشاهده می‌شود که اثر قدرت یونی در ثابت سرعت به مقادیر بار واکنش دهنده و علامت بارها بستگی دارد. مقدار ثابت سرعت با افزایش نیروی یونی در مورد واکنشهای بین یونهای با بار یکسان افزایش می‌یابد و برای واکنشهای بین یونهای با بار مخالف کاهش پیدا می‌کند، و در مورد واکنشهایی که یکی از ذرات بدون بار باشد، تغییر نخواهد کرد.

۲-۲-۲- استخراج فاز جامد

۲-۲-۲-۱- تاریخچه [۱۳۵]

سابقه تاریخی استخراج فاز جامد، حداقل به اوایل دهه ۱۹۷۰ بر می‌گردد که در آن زمان ستونها انباشته شده با ذرات رزین XAD توسط روهم و هالس^{۵۷} به منظور تغلیظ غلظتهای بسیار کمی از آلاینده‌های آلی موجود در آب مورد استفاده قرار گرفتند. اما کربن فعال چندین سال قبل از سال ۱۹۷۰ به منظور تغلیظ مواد آلی حل شده پیش از انجام تجزیه مورد استفاده قرار گرفته بود.

۲-۲-۲- تئوری استخراج فاز جامد

در استخراج فاز جامد، آنالیتها از یک فاز مایع به درون یک فاز جامد استخراج می‌شوند. معمولاً فاز جامد شامل ذرات کوچک و متخلخلی از سیلیکا می‌باشد که به یک فاز آلی یا یک پلیمرآلی (مثل پلی استیرن دارای پیوند عرضی) پیوند داده شده‌اند. این استخراج را می‌توان به صورت ناپیوسته انجام داد که در آن ماده جامد استخراج کننده به خوبی با محلول نمونه مایع مخلوط می‌شود. در فرم ناپیوسته ماده استخراج کننده

⁵⁷ Rohm&Haas

به صورت سوسپانسیون از ذرات جامد کروی در نمونه آبی موجود است. معمولاً ذرات استخراج کننده قطری از ۱۰ تا ۵۰ میکرومتر دارند و اغلب دارای سطح بسیار زیادی در حدود ۲۰۰ تا ۸۰۰ متر مربع بر گرم هستند. برای انتقال جرم سریع مواد استخراج شده از یک فاز به فاز دیگر، لازم است سطح تماس بین این ذرات و محلول نمونه بسیار زیاد باشد. ذرات استخراج کننده باید به اندازه کافی چگال و بزرگ باشند تا هنگامی که همزدن فازهای جامد و مایع به پایان رسید، به سرعت رسوب کنند. روش متداولتر در شیمی تجزیه به این صورت است که ماده استخراج کننده جامد را در یک لوله کوچک انباشته می کنند و نمونه مایع را از درون این لوله عبور می دهند. نمونه مایع در طی عبور از ستون، با ذرات جامد در تماس قرار می گیرد.

موادی که به وسیله ذرات جامد استخراج می شوند را می توان با شستشو توسط یک حلال مناسب جدا نمود. معمولاً حجم مورد نیاز برای شویش کامل آنالیتها، بسیار کمتر از حجم نمونه اصلی می باشد. به این ترتیب یک محلول تغلیظ شده ای از آنالیتها به دست می آید. از آنجائیکه معمولاً ستون SPE کوچک می باشد، پس از یک شستشوی مختصر، مواد استخراج شده سریعاً به صورت یک مجموعه شویش می شوند. جداسازی تک تک آنالیتها در SPE انجام نمی شود. تمام آنالیتها به صورت یک نوار نیز در فاز جامد نگه داشته می شوند و سپس به وسیله یک حلال یکجا شویش می شوند. اما بعضی مواقع با انتخاب صحیح فاز جامد و شرایط شویش می توان آنالیتها را در دو یا چند گروه جدا سازی هم نمود.

۲-۲-۳- مزایای استخراج فاز جامد

استخراج با فاز جامد مزیت های زیادی نسبت به تکنیک های تهیه نمونه به صورت تجاری از جمله استخراج مایع- مایع دارد.

۱ - کارکردن با آن سریعتر و راحتتر است. یک نمونه را می توان با استفاده از یک پمپ یا بوسیله فشار یا مکش ملایم، سریعاً از ستون یا کارتریج SPE عبور داد. پس از یک شستشوی سریع، مواد استخراج شده را می توان به وسیله حجم اندکی از یک حلال آلی یا یک ماده شستشو دهنده دیگر از ستون شویش داد. این

مرحله را می‌توان به سادگی خودکار نمود. اما بر خلاف این روش، در استخراج ساده با استفاده از حلال لازم است که کار زیادی به صورت افزایش مایع استخراج کننده، همزدن، صبر کردن تا شکسته شدن امولسیون و جداسازی دقیق دو فاز مایع انجام شود. ضمن اینکه این روش، اغلب مستلزم انجام یک مرحله شستشو و یک مرحله استخراج برگشتی می‌باشد.

۲- مقادیر بسیار کمتری از حلالهای آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مخاطرات زیست محیطی کمتری دارند

۳- برای انجام جداسازی دقت کمتری لازم است.

۴- فاکتور تغلیظ بزرگتری دارد. در استخراج مایع _ مایع فاکتور تغلیظ تا اندازه‌ای به حجم نسبی دو مایع بستگی دارد. در حالیکه در SPE برای دست یابی به استخراج کامل لازم است که نسبت توزیع ماده حل شده بسیار زیاد باشد. (حدود 10^4)

۲-۲-۴- روش کار در استخراج فاز جامد [۱۳۶]

شکل (۲-۵) فرایند چهار مرحله‌ای استفاده از SPE را نشان می‌دهد که در زیر توضیح داده می‌شود.

۱- آماده سازی فاز جامد

۲- بازداری نمونه و آنالیت

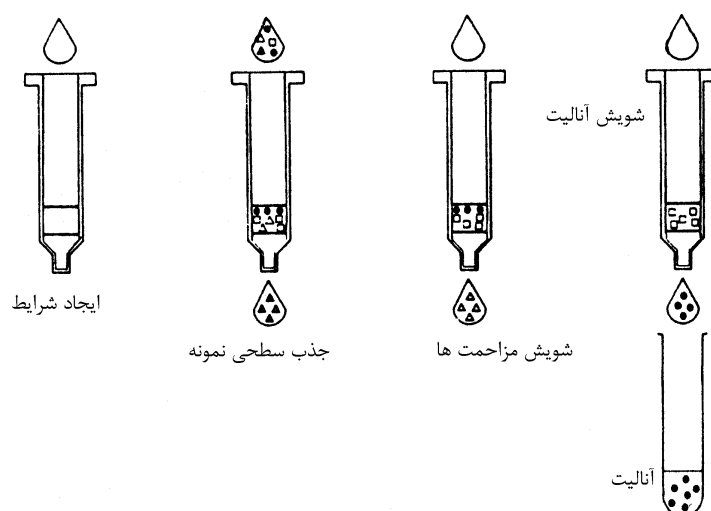
۳- شویش مزاحمت‌ها

۴- شویش آنالیت

۲-۲-۴-۱- آماده سازی فاز جامد

در این مرحله یک حلال از بین جاذب، برای مرطوب کردن مواد پرکننده و حلال پوشی گروه‌های عامل آن، عبور داده می‌شود. و هوای موجود در ستون خارج می‌گردد؛ سپس فضاهای خالی با حلال پر می‌شود معمولاً حلال آماده ساز، متانول است که همراه با آب یا بافرهای آبی بکار می‌رود. این عمل ستون را برای مکانیسم جذب صحیح، از نمونه‌های آبی، فعال می‌کند. باید مواظب بود که جاذب‌های پلیمری یا پرکننده‌های سیلیکایی _ پیوندی خشک نشود. در حقیقت اگر جاذب‌ها برای بیشتر از چند دقیقه تحت خلاء خشک شوند، باید دوباره آماده‌سازی شوند. و اگر دوباره آماده‌سازی نشوند. بطور مؤثر عمل نخواهد کرد و بازیافت آنالیت ناقص خواهد بود.

همچنین ممکن است اصلاح ماده جاذب (با لیگاند و غیره) در مرحله آماده سازی صورت گیرد، اگر لازم باشد، حلال شوینده بعد از مرحله مرطوب سازی با متانول، از ستون عبور داده می‌شود تا ناخالصی‌هایی که ممکن است در ماده پرکننده باشد، خارج شود. این مرحله نیز بوسیله متانول و بافر آبی همراهی خواهد شد تا ستون برای اضافه کردن نمونه آماده گردد.



شکل (۵-۲): مراحل استخراج با فاز جامد.

۲-۲-۴-۲-مرحله بازداری

در این مرحله نمونه با حجم‌های متفاوتی از ۱ mL تا ۱ L از ستون عبور داده می‌شود. برای عبور نمونه می‌توان از نیروی وزن محلول نمونه یا پمپ کردن با پمپ خلاء و غیره استفاده نمود. تا هنگامی که نمونه به ستون اضافه می‌شود مکانیسم بازداری، آنالیتها را در آن نگهداری می‌کند. مکانیسم‌های بازداری شامل:

۱- برهم کنش واندروالسی (و همچنین غیر قطبی، آبگریز، تقسیمی یا فاز _ معکوس نامیده می‌شود)

۲- پیوند هیدروژنی

۳- نیروهای دو قطبی- دو قطبی

۴- بازداری بر اساس اندازه^{۵۸}

۵- تعویض کاتیونی و آنیونی

۶- تشکیل کمپلکس

می‌باشند.

۲-۲-۴-۳- شستشوی مزاحمت‌ها

همانطور که در شکل (۵-۲) مشاهده می‌شود، شستن فاز جامد، ماتریس نمونه را از فضاهای درون ستون خارج می‌کند. اگر ماتریس نمونه آبی باشد، ممکن است از یک بافر آبی یا مخلوطی از حلال آلی _ آبی استفاده شود.

۲-۲-۴-۴- شویش آنالیت

⁵⁸ Size exclusion

در این مرحله آنالیت با یک حلال مناسب از جاذب شسته می‌شود. محلول شوینده باید بطور ویژه و انتخابی بر هم کنش جاذب _ آنالیت را بشکند تا آنالیت شسته شود و حلال شوینده با کمترین مقدار ممکن، دیگر مواد جذب شده را از روی ستون خارج کند. روش منحصر بفرد دیگری نیز وجود دارد که در آن مزاحمتها جذب می‌شود و نمونه از داخل ستون عبور می‌کند. در این روش، کار در مرحله دوم از شکل (۲-۵) پایان می‌یابد. سپس آنالیت جمع آوری و مستقیماً سنجش می‌شود. ولی از این روش بندرت استفاده می‌شود.

۲-۲-۵- خواص مطلوب ذرات مورد استفاده در استخراج فاز جامد [۱۳۵]

۲-۲-۵-۱- تخلخل و مساحت سطح زیاد

در روش SPE جذب یک ماده حل شده در نمونه با تعادل محلول و اندازه ذرات SPE بستگی دارد. به طور کلی میزان تخلخل ذرات و مساحت آنها با هم رابطه‌ی معکوس دارند، به گونه‌ای که با کاهش مساحت سطح ذره اندازه آن افزایش می‌یابد. به عنوان مثال در مورد رزین‌های پلی استایرن و پلی آکریلات قابلیت استخراج کمپلکس آلی مس با افزایش مساحت سطح بیشتر می‌شود.

۲-۲-۵-۲- جذب سطحی برگشت پذیر

انجام موفق SPE دارای دو ضرورت اساسی می‌باشد:

- ۱- ذرات استخراج کننده تکرار پذیری زیادی در جذب ماده‌ی حل شده مورد نظر داشته باشند.
- ۲- مواد حل شده مورد نظر بایستی به راحتی و به طور کامل از ذرات استخراج کننده شویس شوند.

۲-۲-۵-۳- خلوص ذرات

ذرات جامد(مواد پرکننده ستون) باید از هر گونه ناخالصی که ممکن است در حین شویش اجزاء نمونه از فاز جامد شسته شوند عاری باشند. در صورتی که خالص سازی ذرات لازم باشد این کار را می توان از طریق شستشو با یک حلال آلی یا یک حلال دیگر انجام داد.

۲-۲-۵-۴- پایداری شیمیایی خوب

در بعضی موارد لازم است محلول نمونه یا شوینده اسیدی یا بازی باشد. بنابراین باید ذرات جامد در حضور محلول نمونه و یا حلال های آلی و آبی در مرحله ی شویش پایدار باشند. لذا جاذب مورد نظر نباید در اثر تماس با مایعات مختلف دچار تغییرات زیاد مثل تورم و انقباض شود.

۲-۲-۵-۵- تماس سطحی خوب با محلول نمونه

برای دستیابی به یک سطح تماس بهتر با محلول های آبی مورد استخراج، مواد مورد استفاده در روش SPE را در ابتدا با یک حلال فعال کننده نظیر متانول، استون و استونیتریل آماده می کنند. البته این حلال فعال کننده می تواند در اثر شستشو از رزین خارج شده و سبب بی اثر شدن عمل استخراج شود. همچنین می توان برای تهیه یک فاز جامد استخراج کننده مناسب از واکنش های شیمیایی استفاده کرد.

۲-۲-۵-۶- بازیابی با درصد بالا

تعیین مقدار یک آنالیت هنگامی به طور مطلوب انجام می شود که بازیابی آن به طور کامل (۱۰۰٪) صورت گیرد. انجام آنالیزهای کمی به روش SPE مستلزم بازیابی درصد ثابت و معینی از هر یک از آنالیت ها در طول مراحل استخراج و شویش می باشد

۳-۲- پیش تغلیظ بر - خط (جریان پیوسته)

۳-۲-۱- روش تزریق در جریان پیوسته^{۵۹} [۱۳۰]

در قدیم تنها روش معقول برای انجام تجزیه شیمیایی، مخلوط کردن گونه‌های مورد بررسی با واکنشگر به صورت هموژن^{۶۰} و سپس دستیابی به تعادل شیمیایی بود. در آزمایش‌هایی که به صورت ناپیوسته انجام می‌شود، محلول آنالیت در یک محفظه نگهدارنده مناسب قرار می‌گیرد و سپس واکنشگر به آن اضافه می‌شود، بعد از مخلوط کردن و انتقال گرما و ایجاد تعادل گرمایی، محلول داخل محفظه نگهدارنده به سل اندازه‌گیری یک آشکارساز مناسب انتقال می‌یابد (شکل ۲-۶-۲a).

کل این فرایند به صورت مکانیکی یا خودکار می‌باشد و در آن ظروف نگهدارنده به سمت موقعیت‌های جداگانه با عملیات متفاوت حرکت می‌کند این عملیات شامل اضافه کردن آنالیت، اضافه کردن واکنشگرها، مخلوط کردن، انتقال حرارت، تامل برای حصول اطمینان از اینکه واکنش کامل شده است و در نهایت آشکارسازی می‌باشد (شکل ۲-۶-۲b). صرف نظر از نحوه طراحی تجزیه‌گرها، همه آنها در یک حقیقت مشترک هستند که محلول ساکن است و ظروف نگهدارنده حرکت می‌کنند و در واقع تقلیدی از فرآیند ناپیوسته‌ای است که به صورت دستی انجام می‌شود. اما در تجزیه جریان - پیوسته^{۶۱} فرآیند به گونه‌ای است که سیستم ایستا است در حالی که محلول در یک سری کانال‌ها حرکت می‌کند. همانگونه که در شکل (۲-۶-۲c) ملاحظه می‌شود در این سیستم برای اطمینان از شرایط حالت پایا^{۶۲} و شناسایی جداگانه نمونه‌ها، حباب‌های هوا با فواصل مناسب در جریان وارد می‌شوند.

در اواسط سال ۱۹۷۰ هنگامی که طرح تجزیه و تزریق جریان پیوسته در دانمارک ارائه شد. این نظریه انقلابی در فرآیند انجام آزمایشات شیمیایی ایجاد کرد. در سیستم FIA حصول شرایط حالت پایا الزامی نیست و امکان مخلوط شدن نمونه و واکنشگرها توسط یک روش کنترل شده و تحت شرایط دقیق و تکرارپذیر وجود دارد.

1.Flow Injection Analysis (FIA)
2.Homogeneous
3.Continuous-Flow
62 .Steady-State

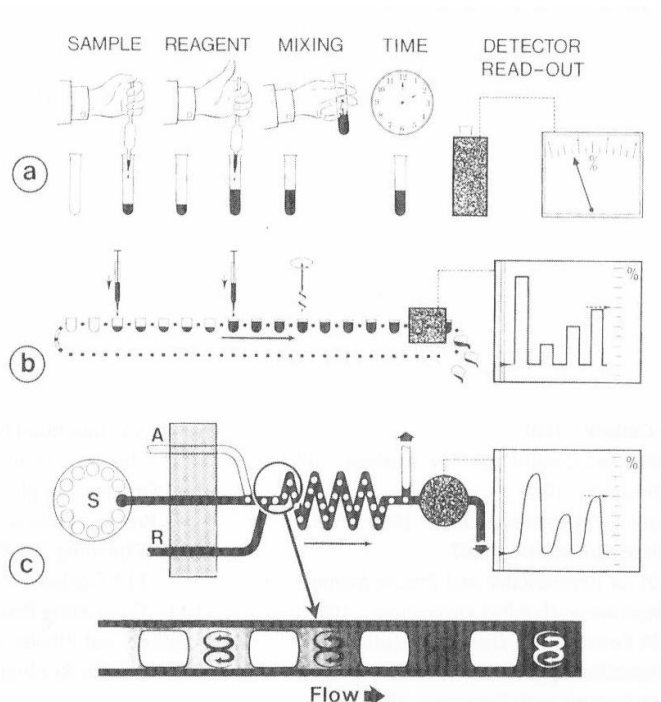
روش تزریق در جریان پیوسته در مقایسه با اندازه‌گیری‌های جریان پیوسته متداول دارای خصوصیات ویژه زیر است:

- ۱- سرعت نمونه‌گذاری بالا است (معمولاً ۱۰۰-۳۰۰ نمونه بر ساعت).
 - ۲- زمان پاسخگویی کوتاه است (اغلب کوتاهتر از ۳۰ ثانیه بین تزریق نمونه و پاسخ آشکارساز).
 - ۳- زمان‌های آغاز و پایان سریع است (فقط چند دقیقه برای هریک)
 - ۴- به‌جز سیستم تزریق دارای تجهیزات ساده و انعطاف‌پذیر هستند.
- دو ویژگی آخر به جهت اینکه بکارگیری اندازه‌گیری‌های اتوماتیک را میسر و اقتصادی می‌کنند دارای اهمیت هستند. همچنین روشهای جریان پیوسته، محدودیتی در کار با نمونه‌های زیاد و تجزیه‌های روزمره ندارند.

۲-۳-۲- وسایل اساسی در سیستم FIA

۲-۳-۲-۱- پمپ‌ها

اغلب محلول‌ها در سیستم تزریق در جریان پیوسته توسط یک پمپ پریستالتیک^{۶۳} به جلو رانده می‌شوند. محلول توسط این پمپ‌ها از میان لوله‌های پلاستیکی یا لاستیکی با حرکت دادن میله‌های پمپ به جلو رانده می‌شود. پمپ‌های پیشرفته معمولاً دارای ۸-۱۰ میله در یک طرح دایره‌ای هستند در نتیجه نیمی از میله‌ها در به جلو راندن محلول موجود در لوله‌ها نقش دارند. جریان محلول در لوله‌ها بوسیله سرعت موتور و قطر لوله‌ها



63 Peristaltic pump

شکل (۲-۶): مقایسه دو فرایند دستی و خودکار در طراحی از آزمایش فتومتر. a: به کار گیری فرم دستی، b: فرم کمربند جریانی، c: فرم جریان- پیوسته (که قسمتهای هوا - محلول در آن مشخص شده است). در این شکل مخلوط شدن هموزن بخشهای محلول نشان داده شده است. تمامی آزمایشات با هدف انجام اندازه‌گیری‌ها در حالت پایا صورت گرفته است.

کنترل می‌شود. در صورتیکه قطر دیواره لوله‌های پمپ برابر باشند و به‌خوبی فشرده شده باشند با میزان برابری از محلول پر می‌شوند. قطر داخلی لوله‌ها، در صورتیکه سرعت چرخش پمپ پرستالیتیک ثابت باشد، تعیین کننده سرعت جریان خواهد بود. لوله‌هایی با گستره قطر داخلی ۴/۰-۰/۲۵ میلی‌متر که باعث ایجاد سرعت جریان‌هایی به کوچکی ۰/۰۰۰۵ میلی‌متر بر دقیقه و به بزرگی ۴۰ میلی‌متر بر دقیقه می‌شوند به‌صورت تجاری در دسترس هستند. پمپ‌های پرستالیتیک فاقد پالس می‌باشند. پمپ‌های دیگری نظیر پمپ‌های سرنگی^{۶۴} در فرآیند تزریق در جریان پیوسته به کار می‌روند. ولی این پمپ‌ها گران‌قیمت هستند همچنین توانایی انتقال یک جریان را دارند و برای طراحی چند خط (چند جریان) بایستی از چندین پمپ سرنگی منفرد استفاده کرد.

۲-۲-۳-۲- تزریق کننده‌ها

تزریق کننده شامل دریچه تزریق حلقه‌ای^{۶۵} مشابه آنچه در HPLC وجود دارد می‌باشد که به حلقه داخلی نمونه مجهز است. به‌طور معمول تزریق کننده‌ها در سیستم FIA دارای یک بخش چرخان و یک پایه ثابت با چهار، شش یا بیشتر ورودی نزدیک و جداگانه می‌باشند و حجم نمونه تزریق شده‌ای که معمولاً بین ۱-۲۰۰ میکرولیتر با به‌کارگیری طول و قطر داخلی مناسب برای حلقه نمونه ایجاد می‌کنند.

به علت اینکه حجم نمونه تزریق شده بسیار کوچک است لذا نیاز به مقدار زیادی واکنشگر برای هر چرخه نمونه‌گذاری نمی‌باشد. این امر باعث می‌شود که روش FIA به صورت یک روش

⁶⁴ Syringe pump

⁶⁵ Loop injector valve

ساده، میکروشیمیایی، با سرعت نمونه‌گذاری بالا، مصرف مقادیر کم نمونه و واکنشگر و با میزان تولید کم مواد زائد باشد.

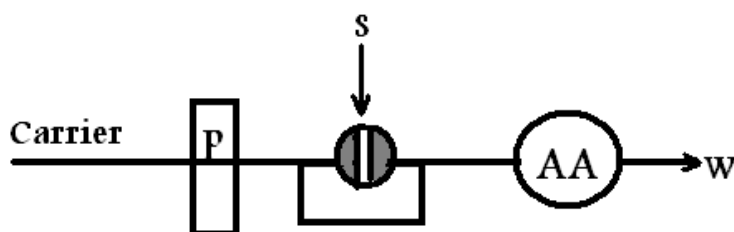
۲-۳-۲-۳-کانال‌ها

کانال‌های استفاده شده در FIA اغلب لوله‌های پلاستیکی با منافذ کوچک (از جنس PVC یا PTFE) با قطر داخلی ۰/۵-۰/۸ میلی‌متر می‌باشند. لوله‌ها معمولاً به صورت مارپیچ^{۶۶} یا گره‌خورده^{۶۷}، وجود دارند. این فرم به جهت کاهش پراکندگی است. طول لوله‌ها در FIA بایستی تا حد امکان کوتاه باشند تا از رقیق شدن محلول نمونه تزریق شده جلوگیری کند.

۲-۳-۳- FIA وسیله‌ای برای انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه

یکی از کاربردهای روش FIA استفاده از آن به منظور انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه به سمت یک آشکارساز ویژه است. در استفاده از FIA این اطمینان وجود دارد که تمامی شرایط در چرخه اندازه‌گیری به خوبی ثابت نگه داشته می‌شود.

مثالی از کاربرد FIA در انتقال نمونه، ترکیب آن با اسپکترومتری جذب اتمی است. اسپکترومتری جذب اتمی یکی از چندین دستگاه‌های تجزیه‌ای است که کارایی آن در ترکیب با FIA بسیار افزایش می‌یابد. شکل (۷-۲) یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله را نشان می‌دهد.

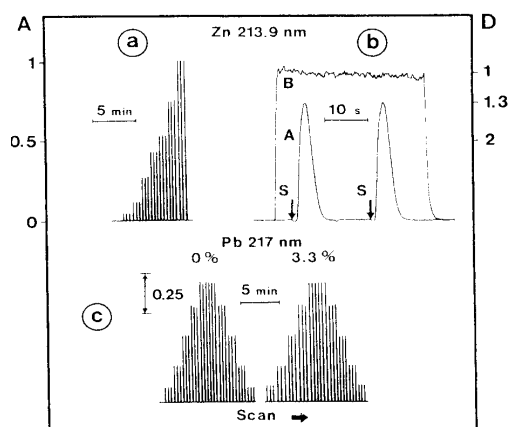


شکل (۷-۲): یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله.

⁶⁶ Coiled

⁶⁷ Knotted.

طرح نشان داده شده در شکل (۲-۷) امکان دستیابی به انتقال تکرارپذیر و مکرر نمونه را فراهم می‌کند که این امر در شکل (۲-۸) نشان داده شده است.



شکل (۲-۸): از سیستم ساده تزریق در جریان پیوسته با آشکارساز اسپکترمتری جذب اتمی برای تعیین یونهای فلزات استفاده می‌شود. آزمایش در شرایط: سرعت جریان ۴/۹ میلی لیتر بر دقیقه و حجم تزریقی نمونه ۱۵۰ میکرو لیتر انجام شده است. a- منحنی درجه‌بندی فلز روی در گستره‌ی ۰/۱-۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر b- پاسخ ثبت شده به ازاء ۱/۵ میکروگرم بر میلی لیتر روی A- مربوط به سیستم تزریق در جریان پیوسته B- تزریق مستقیم به روش معمول (همان ۴/۹ میلی لیتر C- منحنی درجه‌بندی مربوط به سرب در گستره‌ی ۲-۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر در حضور ۰/۰ و ۳/۳٪ محلول سدیم کلرید.

از دیگر مزایای این ترکیب روش FIA با روش جذب اتمی افزایش فرکانس نمونه‌گذاری است. آنچه که دارای اهمیت است این است که در طی زمان لازم برای تزریق یک نمونه به روش تزریق معمولی، با روش FIA امکان تزریق دو نمونه جداگانه وجود دارد. بعلاوه همانگونه که در شکل (۲-۸) قابل مشاهده است روش FIA دقت و صحت روش را بالا می‌برد.

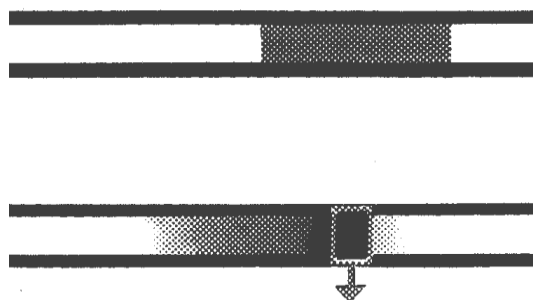
مزیت دیگر این روش این است که آشکارساز نیاز به مدت زمان بسیار کوتاهی برای نمایش سیگنال نمونه دارد و در بقیه زمان آشکارساز، توسط محلول حامل تمیز می‌شود، بنابراین نسبت زمان شستشو به نمونه‌گذاری بسیار بالا بوده و در نتیجه امکان مسدود شدن شعله به واسطه میزان نمک بالا بسیار کاهش یافته یا به صفر می‌رسد.

یکی دیگر از کاربردهای FIA استفاده از آن برای انتقال و پیش تغلیظ نمونه به صورت بر- خط است. این هدف هنگامی قابل دستیابی است که FIA با راکتورهای ستونی مناسب همراه شود. با توجه به این که در

این پروژه از روش FIA برای پیش تغلیظ و واردسازی نمونه به AAS به صورت بر - خط استفاده شده است لذا در بخش‌های بعدی مروری بر این کاربرد روش FIA می‌کنیم.

۲-۳-۴- روش پیش تغلیظ بر - خط نمونه به روش FIA [۱۳۷]

قواعد تکنیک پیش تغلیظ به وسیله روش FIA در شکل (۲-۹) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود آنالیت به وسیله یک ستون کوچک پر شده با ماده مخصوص، بازداری می‌شود در نتیجه غلظت در ستون افزایش می‌یابد و سپس به وسیله حجم کوچکی از محلول شسته می‌شود. بعلاوه چگونگی ایجاد پاشیدگی کاهش یافته (ضریب پاشیدگی کوچکتر از یک) برای نمونه با واردکردن مقدار نسبتاً زیاد محلول نمونه نشان داده شده است.

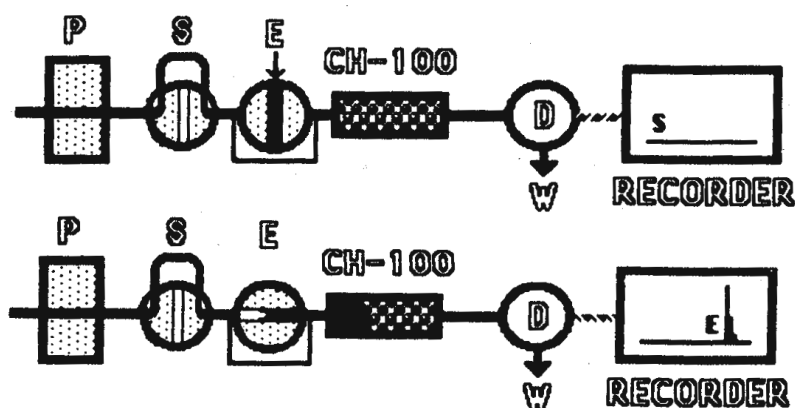


شکل (۲-۹): قاعده روش پیش تغلیظ توسط FIA.

این روش برای دستیابی به حساسیت در اندازه‌گیری مقادیر خیلی کم کاتیون عناصر در محلول‌های خیلی رقیق با آشکارسازی توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله استفاده می‌شود. هر چرخه نمونه‌گذاری شامل دو عملیات جداگانه است: پیش تغلیظ و شویش (شکل ۲-۱۰).

ساده‌ترین روش، سیستم FIA تک کاناله که دارای دو دریچه است، می‌باشد. در ابتدا حجم زیادی از نمونه (مثلاً ۵ میلی‌لیتر) توسط دریچه (S) به درون جریان حامل تزریق می‌شود و به جلو رانده می‌شود. سپس حجمی کوچک از شوینده (همانند ۵۰ میکرولیتر از HNO_3 ۱ مولار) توسط دریچه دوم (E) تزریق می‌شود و آنالیتی را که در حدود ۱۰۰ برابر پیش تغلیظ شده است به سمت آشکار ساز می‌برد. مهمترین مزیت پیش تغلیظ به صورت بر - خط این است که نمونه و استانداردها متحمل رفتار مشابهی از زمان تزریق تا زمان آشکارسازی

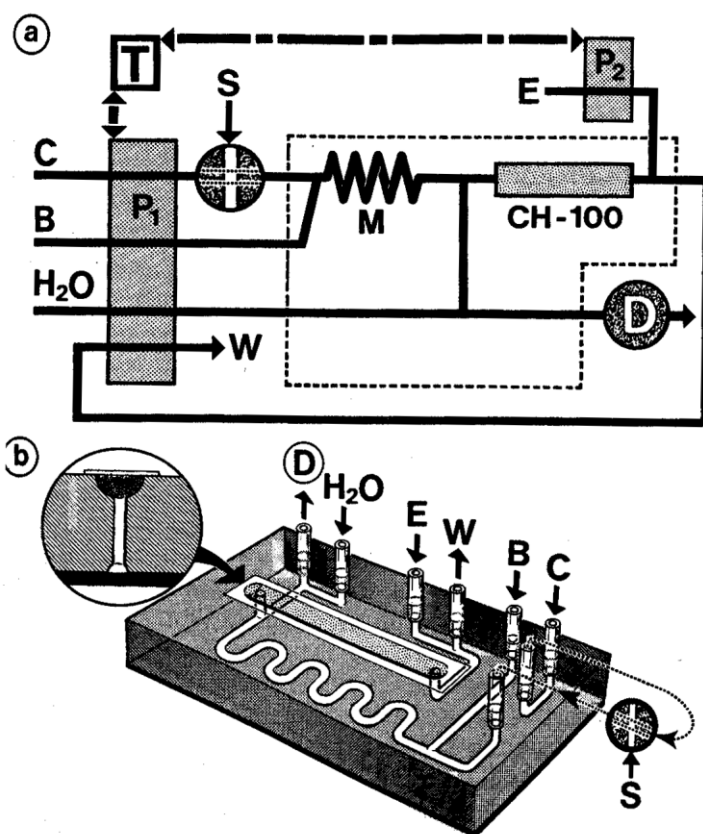
می‌شوند و ستون تبادلگر یون صورت مشابه برای همه نمونه‌ها و استانداردها استفاده می‌گردد و در نتیجه هندسه جریان و واکنش‌هایی که به دنبال آن رخ می‌دهد در سیستم FIA به صورت دقیق و تکرارپذیر انجام می‌شود. در این روش جذب کمی آنالیت از محلول شرط لازم نمی‌باشد اما شستشوی پس از آن بایستی به صورت کمی انجام شود.



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

طرح‌های مدرن‌تر از تکنیک پیش‌تغلیظ بر-خط که از مواد تبادلگر یون استفاده می‌کنند، تزریق برپایه زمان به جای تزریق دریچه‌ای و یک طرح مهمتر، عملکرد جریان پیوسته میکروستون (طرحی که از ورود هر گونه مواد بافت به داخل آشکارساز حتی در زمان پیش‌تغلیظ جلوگیری می‌کند) ارائه شدند. در شکل (۲-۱۱) طرحی تمام اتوماتیک، با یک دریچه و دو پمپ برای اندازه‌گیری یون‌های فلزی با FAAS نشان داده شده است.

این سیستم به اندازه‌گیری الکتریکی زمان مجهز است و قادر به تنظیم متوالی پمپ‌های P_1 و P_2 توسط توقف-جریان می‌باشد. هر چرخه پیش‌تغلیظ-تزریق با چرخش دریچه تزریق آغاز می‌شود. در طی زمان پیش‌تغلیظ پمپ P_1 کار می‌کند تا هنگامی که نمونه با چرخش دریچه (S) تزریق گردد.



شکل (۱۱-۲): (a) طرح اصلی (b) میکرو کانال‌ها که شامل ستون تبادلگر یونی و برای پیش تغلیظ یون‌های فلزی به کار می‌روند.

نمونه تزریق شده در مارپیچ M با محلول بافر آمونیوم استات برای تنظیم pH مخلوط می‌شود.

سیس به سمت میکروستون CH-100 که شامل مواد تبادلگر یونی است، به جلو رانده می‌شود. در طی این مراحل جریانی از آب به طور پیوسته به مه‌پاش سیستم FAAS فرستاده می‌شود. در مرحله بعدی، پمپ P متوقف می‌شود و پمپ P₂ شروع به کار و ایجاد جریان می‌کند. با روشن شدن پمپ P₂ اجازه عبور محلول شوینده (E)، به عنوان مثال اسید، از داخل ستون در جهت مخالف را می‌دهد و در نتیجه یونهای فلزی شسته شده را به سمت FAAS انتقال می‌دهد. هنگامی که پمپ P₁ متوقف می‌شود، محلول‌هایی که در کانال‌ها هستند به هیچ جهتی حرکت نمی‌کنند و چرخه نمونه‌گذاری با آشکارسازی سیگنال تجزیه‌ای پایان می‌یابد. در این

زمان پمپ P₂ متوقف و پمپ P₁ دوباره روشن می‌گردد. تا اینکه محیطی با pH بالا را درستون فراهم کند و برای مرحله پیش‌تغلیظ بعدی آماده گردد. در کنار سهولت کار با این سیستم، این طرح دارای دو مزیت دیگر نیز هست: اول اینکه بافت نمونه هیچ وقت به درون FAAS انتقال نمی‌یابد و در نتیجه نیازی به تصحیح زمینه ندارد، لذا از لحاظ دستگاهی نیز مقرون به صرفه است. دوم اینکه ستون تبادلاگر یون نه تنها قبل از هر چرخه نمونه‌گذاری تولید مجدد می‌شود بلکه عملکرد آن توسط جریان حامل (جریان پیوسته‌ای که از ستون عبور داده می‌شود) برای جلوگیری از هرگونه مسدود شدن ستون کنترل می‌شود. نکته اخیر بسیار مهم است زیرا برخی از ستون‌های تبادلاگر یونی (همانند Chelex-۱۰۰) هنگامی که از محیط اسیدی به محیط بافری می‌روند، متحمل تغییر زیادی می‌شوند. اگر ستون تبادلاگر یون تنها در یک جهت تحت عبور جریان قرار گیرد مواد پرکننده ستون در یک سمت جمع و مکیده شده و سبب می‌شود که مقاومتی در مقابل جریان در انتهای ستون (محل پایانی جریان حامل) ایجاد گردد. به همین دلیل عملکرد ستون دچار اختلال می‌گردد.

افراد دیگر طرح موجود در شکل (۲-۱۰) را اصلاح کردند، و سیستمی با دو پمپ پیش‌تغلیظ ارائه دادند که به طور متناوب کار می‌کنند. مزیت این طرح این است که هنگامی که یک ستون در مرحله پیش‌تغلیظ است، ستون دیگر در مرحله شویش است یا برعکس. همانگونه که چرخه عملکرد هر یک از ستون‌ها شامل مرحله نمونه‌گذاری (زمانی که نمونه به درون لوپ تزریق می‌شود)، مرحله تبادل یون و مرحله شویش می‌باشد. مرحله شویش بسیار سریعتر از مرحله نمونه‌گذاری است. در نتیجه با این طرح تنها هدف دست‌یافتنی اصلاح فرکانس نمونه‌گذاری می‌باشد. نمی‌توان اصلاحاتی در مرحله شویش انجام داد زیرا مراحل تعیین‌کننده سرعت مراحل نمونه‌گذاری و تبادل یون است.

۲-۳-۵- مزایای روش پیش‌تغلیظ بر- خط نسبت به روش پیش‌تغلیظ ناپیوسته [۱۳۸]

۱- راه‌اندازی آسان سیستم

۲- مصرف مقادیر کم واکنشگر

۳- سیگنال تجزیه‌ای بالاتر نسبت به روش پیش‌تغلیظ ناپیوسته

۴- خطای کمتر ناشی از هدر رفتن نمونه یا آلوده شدن نمونه

۲-۴-۲-طیف جذب اتمی

۲-۴-۲-۱-تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی [۱۳۱]

اسپکتروفتومتری جذب اتمی پر کاربردترین تکنیک تعیین تک عنصری فلزات می‌باشد. این روش بر پایه جذب پرتو توسط اتمهای خنثی در حالت پایه که در اتمی کننده تولید می‌شوند، قرار گرفته است. پدیده جذب اتمی توسط ولاستون^{۶۸} و فرانیهوفر^{۶۹} مورد توجه قرار گرفت و توسط کیروشیهوف^{۷۰} و بونزن^{۷۱} در قرن نوزدهم توضیح داده شد. آنها خطوط تیره‌ای در طیف خورشیدی مشاهده کردند. در سال ۱۹۱۲ مالینوسکی^{۷۲} جذب بخار جیوه را به عنوان تابعی از غلظت جیوه اندازه‌گیری کرد. پاشن^{۷۳} در سال ۱۹۱۴ لامپ کاتد توخالی^{۷۴} (HCL) را به عنوان منبع اولیه برای اسپکتروفتومتری جذب اتمی اختراع کرد، ولی این منبع را با شعله استفاده نکرد. با وجود اینکه مطالعات از زمان‌های پیشین آغاز شد ولی استفاده از اسپکتروفتومتری جذب اتمی تا سال ۱۹۵۰ برای کاربردهای فیزیک نجومی بود (به جز تعیین جیوه در اتمسفر آزمایشگاه). در سال ۱۹۵۵ والش^{۷۵} در استرالیا و آلکیمید^{۷۶} و میلانز^{۷۷} در هلند اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله را پیشنهاد کردند. در این طرح تابش حاصل از منبع خطی (همانند لامپ کاتد توخالی)، توسط بخارات اتمی در شعله جذب می‌شود. تکنیک اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله در دهه ۱۹۶۰ بعد از اولین دستگاه تجاری اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله بکار گرفته شد.

۲-۴-۲-دستگاهوری

۲-۴-۲-۱-منابع تابش اولیه [۱۳۰]

⁶⁸ Wollaston

⁶⁹ Fraunhofer

⁷⁰ Kirchhoff

⁷¹ Bunsen

⁷² Malinowski

⁷³ Paschen

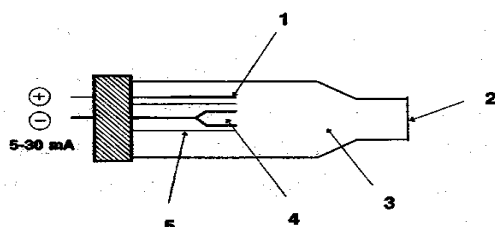
⁷⁴ Hollow cathode lamp

⁷⁵ Walsh

⁷⁶ Alkemade

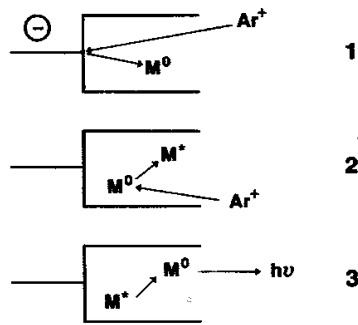
⁷⁷ Milatz

متداول ترین منابع تابش مقدماتی مورد استفاده لامپ کاتدی توخالی (HCL) و لامپ تخلیه بدون الکتروود (EDL)^{۷۸} هستند. هر دو این لامپها بر اساس تخلیه در فشار پایین می باشند. لامپ کاتدی توخالی دارای یک کاتد توخالی ساخته شده از فلز بسیار خالص از جنس آنالیت می باشد (شکل ۲-۱۲).

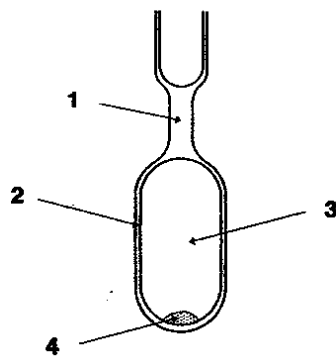


شکل (۲-۱۲) تصویر لامپ کاتد توخالی. (۱) آند. (۲) پنجره کوارتزی یا پیرکس. (۳) گاز Ne یا Ar. (۴) کاتد توخالی. (۵) پوشش شیشه‌ای. در برخی موارد کاتد می تواند از چندین فلز ساخته شود تا لامپ کاتد توخالی چند عنصری تشکیل گردد. کاتد و آند در یک محفظه سیلندری شکل شیشه‌ای قرار دارند. یک ولتاژ بالا و جریانی با ماکزیمم ۳۰ میلی آمپر برای ایجاد تخلیه در کاتد توخالی به کار گرفته می شود. گاز پرکننده آرگون یا نئون با فشاری در ناحیه ۵-۱ Torr است. خطوط باریک و پرشدت در نتیجه فرایند بیرون اندازی و برانگیختگی اتمهای گازی به وسیله یونهای گاز پرکننده ایجاد می شوند (شکل ۲-۱۳).

لامپهای تخلیه بدون الکتروود (EDL) شامل یک لوله سیلیکاتی مسدود شده دارای عنصر یا نمک موردنظر از آن عنصر است و با گاز Ar پر شده است (شکل ۲-۱۴). تخلیه توسط یک میدان رادیوفرنکانسی که به وسیله یک آنتن یا ماریپیچ اعمال می شود، انجام می گردد. انرژی رادیوفرنکانس باعث تبخیر و برانگیختگی عنصر می شود. نشر حاصل از EDL به طور معمول دارای شدت بیشتری نسبت به نشر HCL است.



شکل (۲-۱۳) مکانیسم در لامپ هالو کاند. (۱) بیرون اندازی اتمها. (۲) برانگیختگی اتمها توسط یونهای گاز پر کننده. (۳) فرایند آسایش نوری اتمهای برانگیخته.



شکل (۲-۱۴): تصویر لامپ تخلیه بدون الکتروود. (۱) لوله جوش داده شده. (۲) سیلیکاژل. (۳) گاز He یا Ar. (۴) ترکیب.

۲-۲-۴-۲-۲-اتم سازها در جذب اتمی [۱۳۹]

در یک تجزیه‌ی اتمی عناصر موجود در نمونه باید به صورت ذرات اتمی و خنثی کاهیده شده و تبخیر گردند و به طریقی در مسیر پرتو تابش پاشیده شوند که تعداد اتمها به نحو تکرار پذیری متناسب با غلظت

آنها در نمونه باشد. انواع اتم‌سازها در جدول (۲-۴) فهرست شده است. از بین اتم‌سازهای ذکر شده در این جدول، اتم‌سازهای شعله‌ای به دلیل کاربرد در اینجا توضیح داده می‌شود.

جدول (۲-۴): انواع اتم‌سازهای به کار گرفته شده برای اسپکتروسکوپی اتمی.

نوع اتم‌ساز	دمای اتم‌سازی نوعی (°C)
شعله	۱۷۰۰ تا ۳۱۵۰
تبخیر الکتروگرمایی	۱۲۰۰ تا ۳۰۰۰
پلاسمای جفت شده‌ی القایی	۴۰۰۰ تا ۶۰۰۰
پلاسمای آرگون با جریان مستقیم	۴۰۰۰ تا ۶۰۰۰
پلاسمای آرگون القایی ریز موج	۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰
پلاسمای تخلیه‌ی افروزشی	ناگرمایی
قوس الکتریکی	۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰
جرقه‌ی الکتریکی	۴۰۰۰(?)

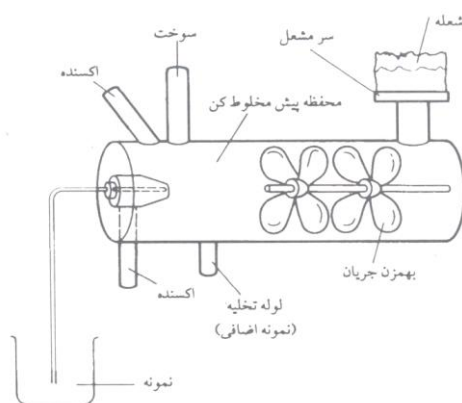
۲-۴-۲-۳- اتم‌سازهای شعله‌ای

اتم‌سازهای شعله‌ای در اسپکترومتری جذب اتمی، فلوئورسانی و نشری به کار گرفته می‌شوند. از نظر رفتار تکرارپذیری، به نظر می‌رسد که اتم‌سازی با شعله بر روش‌هایی مانند تبخیر الکتروگرمایی، قوس الکتریکی، جرقه الکتریکی و ... به استثنای پلاسمای جفت شده‌ی القایی برتری دارد. از نظر کارایی نمونه برداری و بنابراین حساسیت، سایر روش‌های اتم‌سازی خیلی بهترند. علت این عیب روش‌های شعله‌ای کوتاه

بودن زمان توقف اتم‌های آزاد در مسیر جذب بوده در نتیجه موجب بازده پایین سیستم مشعل - مه‌پاش می‌شود. عامل دیگر رقیق‌سازی اتم‌های آن با گازهای احتراقی می‌باشد.

در جذب اتمی بیشتر، از دو نوع مشعل تمام مصرف‌کن و پیش‌مخلوط‌کن استفاده می‌شود. در مشعل تمام مصرف‌کن محلول نمونه، سوخت و اکسیدان از داخل کانال‌های جدا انتقال داده می‌شود. سپس در دهانه پایه مشعل شعله با یکدیگر مخلوط می‌شوند. در مشعل پیش‌مخلوط‌کن نمونه به داخل یک محفظه بزرگ به وسیله جریانی از اکسندۀ مکیده می‌شود (اثر برنولی^{۷۹}) سپس مه رقیق نمونه، اکسندۀ و سوخت مخلوط می‌شوند و سپس به طرف دهانه مشعل رانده می‌شوند. مشعل‌های پیش‌مخلوط‌کن، مشعل‌هایی با جریان آرام، شعله‌ی نسبتاً بی‌صدا و با طول مسیر بلند فراهم می‌کنند. این خواص سبب بهتر شدن حساسیت و تکرارپذیری می‌شوند. در این نوع مشعل محفظه پیش‌مخلوط‌کن حاوی مخلوطی از گازهای منفجره است که اگر سرعت‌های جریان کافی نباشند، ممکن است با پس زدن شعله مشتعل شود. به همین دلیل سیستم به دریچه رهاکننده‌ی فشار مجهز شده است. در عمل به دلیل حساسیت و تکرارپذیری بالا و مسدود شدن کمتر دهانه شعله و غیره مشعل پیش‌مخلوط‌کن بر مشعل تمام مصرف‌کن ترجیح داده می‌شود.

تصویر یک مشعل پیش‌مخلوط‌کن در شکل (۲-۱۵) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱۵): تصویر یک مشعل پیش مخلوط کن.

۲-۴-۳-انواع شعله‌ها

سوخت‌ها و اکسنده‌های متداول به کار برده شده در اسپکتروسکوپی شعله‌ای و گستره تقریبی دمای مربوط به هر یک از مخلوط‌ها در جدول (۲-۵) فهرست شده است.

جدول (۲-۵): سوخت‌ها و اکسنده‌های متداول در اسپکتروسکوپی شعله‌ای و گستره‌ی تقریبی دمای

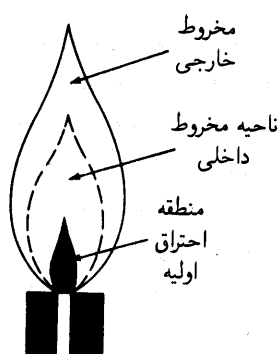
مربوط به هر یک از مخلوط‌ها.

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

سرعت‌های سوختن فهرست شده در ستون چهارم جدول از این نظر از اهمیت زیادی برخوردارند که شعله‌ها در گستره‌های معینی از سرعت جریان پایدارند. اگر سرعت جریان سوخت کمتر از سرعت سوختن باشد، شعله خود را به داخل مشعل عقب می‌کشد و پس زدن شعله اتفاق می‌افتد. با افزایش سرعت جریان سوخت، شعله تا نقطه‌ای در بالای مشعل صعود می‌کند که در آن سرعت جریان و سرعت سوختن برابر می‌شود. این ناحیه جایی است که شعله پایدار است. در سرعت‌های جریان بیشتر، شعله صعود می‌کند و در نهایت به نقطه‌ای می‌رسد که در آن جا خاموش می‌شود واضح است که سرعت جریان مخلوط سوخت - اکسنده یک متغیر مهم است که باید دقیقاً کنترل شود و میزان سرعت جریان سوخت اکسیدان تا حد زیادی به نوع سوخت و اکسنده استفاده شده بستگی دارد.

۲-۴-۳-۱- ساختار شعله

نواحی مهم یک شعله شامل منطقه احتراق اولیه، ناحیه مخروط داخلی و ناحیه مخروط خارجی می‌شود. نواحی مهم شعله در شکل (۲-۱۶) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱۶): تصویر مناطق مهم در شعله احتراقی.

ظاهر و اندازه‌ی نسبی این نواحی با نسبت سوخت به اکسنده و همچنین نوع سوخت و اکسنده تغییر قابل توجهی می‌کند. منطقه‌ی احتراق اولیه با نور تابی آبی رنگ خود که از طیف های نورانی CH و C₂ و سایر رادیکال‌ها ناشی می‌شود، قابل تشخیص است. تعادل گرمایی معمولاً در این ناحیه برقرار نمی‌شود و به همین دلیل از منطقه‌ی احتراق اولیه به ندرت در اسپکتروسکوپی شعله‌ای استفاده می‌شود.

ناحیه‌ی مخروط داخلی در شعله‌های هیدروکربنی استوکیومتری نسبتاً باریک است و ارتفاع آن ممکن است در منابع با سوخت غنی استیلن-اکسیژن یا استیلن-نیتروژن اکسید به چند سانتی‌متر برسد. این منطقه اغلب غنی از اتم‌های آزاد است و پر استفاده‌ترین قسمت شعله در اسپکتروسکوپی است. مخروط خارجی یک منطقه واکنش ثانویه است که در آن محصولات مخروط داخلی به اکسیدهای مولکولی پایدار تبدیل و سپس به درون محیط اطراف پاشیده می‌شوند.

۲-۴-۴-مه پاش

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

۱- مه پاش های بادی^{۸۰}

۲- مه پاش متخلخل^{۸۱}

۳- مه پاش مافوق صورت^{۸۲}

۴- مه پاش برای مواد جامد معلق زیاد^{۸۳}

⁸⁰ .Pneumatic Nebulizer

⁸¹ Frit Nebulizer

⁸² Ultrasonic Nebulizer

⁸³ .High Solid Nebulizer

۵- مه پاش مولد قطرات مجزا^{۸۴}

۲-۴-۱- مه پاش بادی

متداول ترین مه پاش ها، مه پاش بادی است. این مه پاش ها به صورت: مه پاش های بادی متحدالمرکز^{۸۵} و مه پاش های بادی عمودی^{۸۶} می باشند. در این مه پاش ها یک جریان متراکم گاز (اکسیدان)، محلول را به صورت مه یا افشانه در می آورد.

سرعت و راندمان مه پاشی به پارامترهای زیر وابسته است:

۱- میزان افت فشار در طول لوله ی موئینه نمونه

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

۳- ویسکوزیته محلول (اثر معکوس)

۲-۴-۵- فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه های اتمی

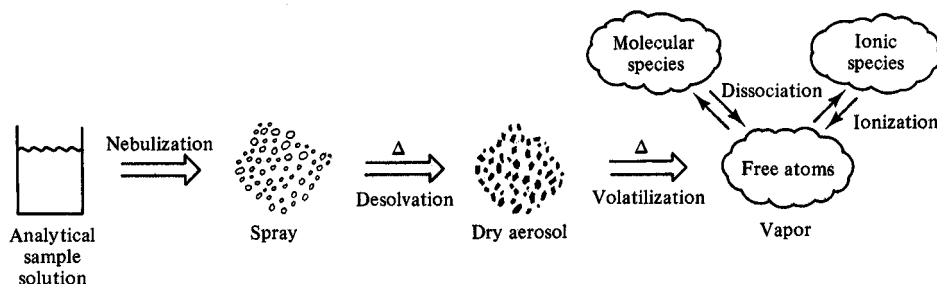
فرآیندهای لازم برای تبدیل محلول نمونه به بخار اتمی با وارد کردن پیوسته نمونه به اتم ساز، در شکل (۲-۱۷) نشان داده شده است.

همان طور که مشاهده می شود سیستم وارد کننده نمونه، نمونه را به صورت افشانه ای با قطرات بسیار ریز به محیط شعله وارد می کند. چنین فرآیندی به اصطلاح مه پاشی نامیده می شود. دمای بالای شعله باعث تبخیر حلال و سپس تبخیر آئروسول خشک باقیمانده می شود. هنگامی که اتم های آزاد شکل می گیرند می توانند توسط برخورد با تابش برانگیخته شوند تا خطوط طیفی حاصل شود و یا اینکه با تشکیل اتم های آزاد این اتم ها در معرض تابش منبع برانگیخته شده و باعث کاهش در شدت تابش منبع می شوند.

⁸⁴ .Isolated Droplet Generator Nebulizer

⁸⁵ .Concentric Pneumatic Nebulizer

⁸⁶ Angular or Cross Flow Pneumatic Nebulizer



شکل (۲)-

(۱۷):

فرآیندهای

لازم برای

تشکیل گونه‌های اتمی.

۲-۴-۶- اصول اندازه‌گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی [۱۴۰]

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

بر اساس رابطه‌ی (۲-۳۸) جذب در اتم‌ها از قانون بیر پیروی می‌کند:

$$I_1 = I_0 e^{-a.b.C} \quad \text{رابطه (۲-۳۸)}$$

در رابطه‌ی (۲-۳۸) I_1 مقدار نور خارج شده از یک محلول، I_0 شدت نور وارد شده به محلول a ضریب جذب، b طول مسیر نور، C غلظت محلول می‌باشند.

اگر چه اصول پایه‌ای قانون بیر - لامبرت در اسپکتروسکوپی جذب اتمی به کار برده می‌شود، در عمل به کار بردن این رابطه به صورتی که هست برای اندازه‌گیری غلظت آنالیت، امکانپذیر نمی‌باشد. این بدان جهت است که در اسپکتروسکوپی مولکولی محلول‌های مورد تجزیه یکنواخت بوده و غلظت مولکولی در تمام طول مسیر جذب نور ثابت می‌باشد. لیکن در یک سیستم از اتم‌های آزاد، غلظت اتم‌های آزاد در طول مسیر جذب نور ثابت نمی‌ماند. به این دلیل قانون بیر - لامبرت را نمی‌توان مستقیماً برای تعیین غلظت اتم‌های آزاد شده از محلول نمونه به کار برد. تعداد اتم‌ها در مسیر نور در حالت تعادل ترمودینامیکی با محلول نمونه و با محصولات احتراق می‌باشد. این تعداد اتم‌های آزاد، در جای خود به غلظت

فلزی که در نمونه تعیین می‌شود، بستگی دارد. بنابراین می‌توان یک منحنی استاندارد که میزان جذب را به غلظت ارتباط می‌دهد رسم کرد (در درجه حرارت‌هایی که معمولاً در اتم‌کننده‌های شعله‌ای با آن مواجه هستیم، قسمت اعظم اتم‌های آزاد در حالت پایه به‌سر می‌برند). حتی اگر تعداد اتم‌های برانگیخته شدیداً افزایش یابد، تعداد کل اتم‌های غیر برانگیخته تقریباً به طور غیر قابل محسوسی تغییر می‌کند. برای یک مجموعه داده شده از اتم‌ها، حالت پایه پرجمعیت‌ترین حالت بوده و در محدوده خطای تجربی مستقل از درجه حرارت می‌باشد. همچنین هیچ عاملی که ارتباط طول موج جذب را به جذب کل نشان دهد، وجود ندارد. برخلاف نشر، مقدار کل جذب مستقل از طول موج جذب می‌باشد (به E یا انرژی انتقال وابسته است).

۲-۴-۷- برتری‌های اسپکتروسکوپی جذب اتمی

بر اساس خواص فیزیکی اتم‌های آزاد، اسپکترومتری جذب اتمی نسبت به نشر اتمی دارای برتری‌های زیر می‌باشد:

۱- اگر از اثرات درجه حرارت بر راندمان اتم شدن (که خود متغیری است که هم جذب و هم نشر را تحت تأثیر قرار می‌دهد) صرف‌نظر کنیم، جذب اتمی عملاً مستقل از درجه حرارت سیستم می‌باشد.

۲- جذب اتمی مستقل از طول موج خط جذبی می‌باشد.

۳- قسمت اعظم اتم‌ها در حالت پایه وجود دارند و در علامت جذب اتمی شرکت می‌کنند. در حالیکه علامت نشر اتمی مستقیماً به تعداد اتم‌های برانگیخته در سیستم بستگی دارد که جزء کوچکی از کل اتم‌ها را تشکیل می‌دهد.

در اینجا باید توجه داشت که وقتی از اتم‌کننده‌های شعله‌ای استفاده می‌شود، تغییرات درجه حرارت شعله می‌تواند راندمان تولید اتم‌های آزاد از یک نمونه را تحت تأثیر قرار دهد. این مستقیماً مقدار اتم‌های در حالت پایه را در طول مسیر نور کنترل می‌کند. اینگونه تأثیرات درجه حرارت را به راحتی می‌توان به طور تجربی در جذب اتمی مشاهده کرد. در هر حال این نباید با اثر درجه حرارت بر روی فرآیند فیزیکی جذب، که عموماً قابل صرف نظر کردن است اشتباه شود.

در روش اسپکترومتری جذب اتمی، حساسیت به صورت غلظتی از نمونه تعریف می‌شود که ۱٪ جذب انجام دهد. در محدوده حساسیت، تغییر کمی در شدت تابش اندازه‌گیری می‌شود. عموماً تفاوت بین یک علامت شدید جذب نشده و یک علامت با شدت کمتر پس از جذب نور می‌باشد. تعریف حساسیت سطح شلوغی یک علامت را به حساب نمی‌آورد. یکی از برتری‌های این نوع تعاریف است که کاربرد آن عمومی می‌باشد. بهبود در تقویت کردن علامت یا هموار کردن آن برای به دست آوردن شلوغی کمتر، حساسیت روش تجزیه‌ای را تغییر نخواهد داد.

فصل سوم

قسمت تجربی

۳-۱- اندازه‌گیری یون اگزالات با استفاده از اثر کاتالیزوری آن در اکسایش کریستال ویولت به

وسیله دی کرومات

در این بخش نتایج تجربی حاصل از روش سینتیکی - کاتالیتیکی برای اندازه‌گیری یون اگزالات بر اساس اثر کاتالیزوری آن بر روی واکنش اکسایش کریستال ویولت به وسیله پتاسیم دی کرومات در محیط اسیدی گزارش داده می‌شود.

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

جدول (۳-۱): مواد شیمیایی مورد استفاده

ماده	فرمول	شرکت
کریستال ویولت	$C_{25}H_{30}ClN_3$	Merck
پتاسیم دی کرومات	$K_2Cr_2O_7$	Merck
سدیم اگزالات	$Na_2C_2O_4$	Merck
سولفوریک اسید	H_2SO_4	Merck

در تهیه تمام محلولها از آب مقطر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه ای استفاده گردید.

محلول کریستال ویولت $2/45 \times 10^{-4}$ مولار از انحلال ۰/۰۱۰۰ گرم از کریستال ویولت در آب و سپس رقیق سازی آن در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

محلول اغزالات با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از انحلال ۰/۱۵۲۳ g سدیم اغزالات (Merck) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلولهای رقیق تر ۱۰ و ۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر اغزالات در هر روز با رقیق سازی از محلول غلیظ تهیه شدند.

محلول سولفوریک اسید ۴/۰ مولار، از انحلال ۲۲/۲ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ (Merck) در بالن جمععی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد و در مقابل سدیم کربنات استاندارد گردید.

محلول دی کرومات ۰/۰۲۰ مولار از انحلال ۰/۵۸۸۴ گرم پتاسیم دی کرومات (Merck) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

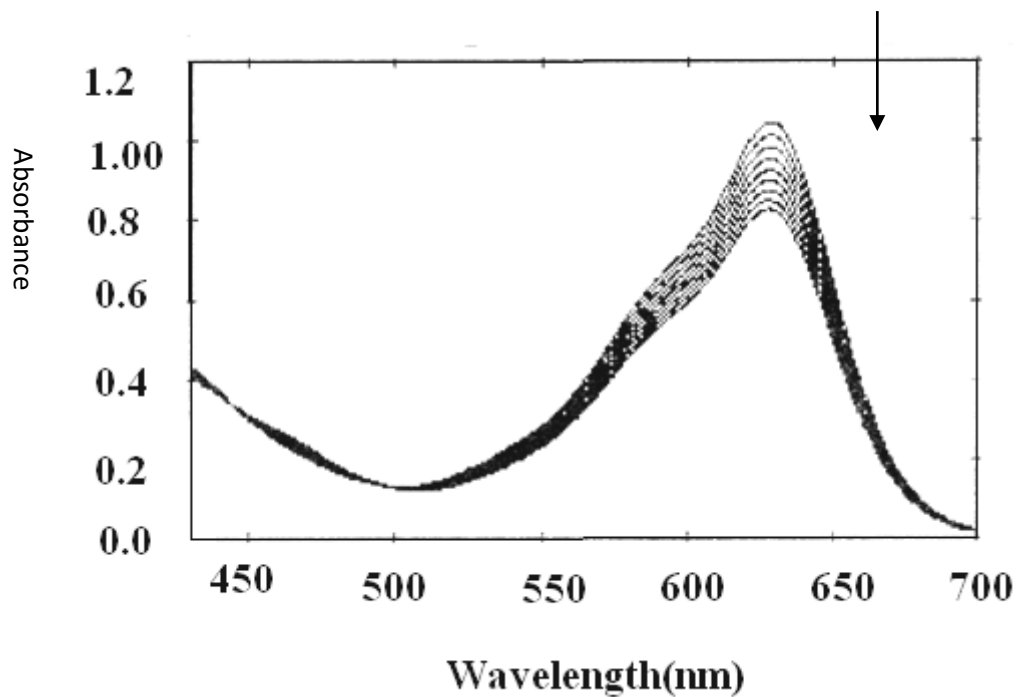
۳-۱-۲- وسایل و دستگاههای لازم

برای ثبت طیف جذبی در ناحیه UV-Visible از دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu UV-160 با سل کوارتزی ۱/۰ cm استفاده گردید. برای اندازه گیری جذب در طول موج ثابت از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل 20-D با سل شیشه ای ۱/۰ cm استفاده شد. برای کنترل دمای واکنش از یک حمام آب ترموستات دار n-BIOTEK, INC, model NB-301 استفاده شد. یک کرنومتر هم برای ثبت زمان واکنش استفاده گردید.

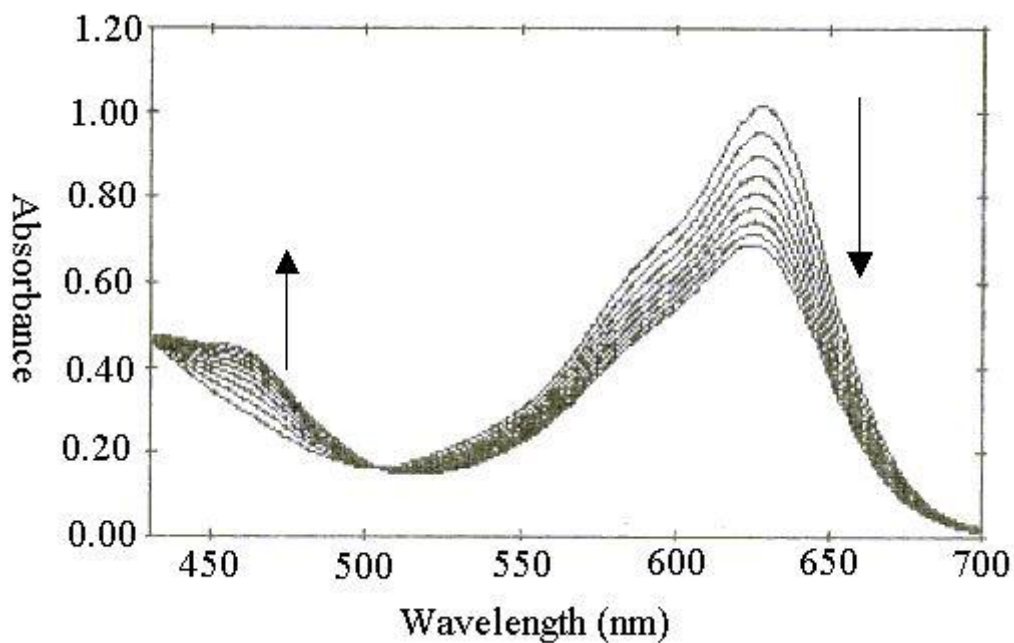
۳-۱-۳- رسم طیف جذبی

برای بدست آوردن طیف جذبی محلول نمونه به ترتیب زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب ۱/۵ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر سدیم اغزالات و ۱/۰ میلی لیتر 10^{-4} مولار کریستال ویولت افزوده و محلول حاصل تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر با آب مقطر رقیق گردید. سپس ۱/۰ میلی لیتر مخلوط سولفوریک اسید و دی کرومات که نسبت به اسید ۴۰/۰ مولار و نسبت به دی کرومات $10^{-3} \times 4/0$ مولار بود به محلول فوق اضافه شد و با افتادن آخرین قطره از این محلول کرنومتر روشن گردید. پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول مقدار معینی از محلول به داخل سل منتقل گردید و در فاصله طول موجی ۷۰۰ - ۴۳۰ نانومتر، ۹ طیف جذبی متوالی که مدت زمان هر کدام ۳۰ ثانیه بود گرفته شد. برای گرفتن طیف جذبی شاهد نیز به شکل فوق عمل شد با این تفاوت که اغزالات اضافه نگردید. طیفهای حاصل در شکل (۳-۱) آمده است. مقایسه دو طیف شاهد و نمونه نشان می دهد که حضور یون اغزالات باعث افزایش روند کاهش جذب در طول موج ۶۳۰ نانومتر می شود که نشان دهنده خاصیت کاتالیزوری یون اغزالات در واکنش اکسایش کریستال ویولت توسط دی کرومات است. بنابراین میزان کاهش جذب در طول موج ۶۳۰ نانومتر به عنوان سیگنال تجزیه ای در بررسی های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (۱-۳) الف: طیف جذبی شاهد با زمان. شرایط: کریستال ویولت $1/72 \times 10^{-5}$ مولار، سولفوریک اسید $0/040$ مولار، دی کرومات $4/0 \times 10^{-4}$ مولار و دمای $25/0$ درجه سانتیگراد.



شکل (۱-۳) ب: طیف جذبی نمونه با زمان. شرایط: اگزالات $1/5$ میکروگرم بر میلی لیتر، کریستال ویولت $1/72 \times 10^{-5}$ مولار، سولفوریک اسید $0/040$ مولار، دی کرومات 4×10^{-4} مولار و دمای $25/0$ درجه سانتیگراد.

۳-۱-۴- بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر در واکنش

برای بدست آوردن بهترین حساسیت و در نتیجه ایجاد بهترین حد تشخیص پارامترهای موثر در سرعت واکنش و حساسیت بایستی بهینه شوند.

برای بهینه‌سازی پارامترها روشهای مختلفی وجود دارد که در این پروژه از روش یک متغیر در یک زمان^{۸۷} استفاده شد. در این روش تمام متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و متغیری که بایستی بهینه شود تغییر داده می‌شود تا مقدار بهینه آن مشخص گردد. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

۱- غلظت سولفوریک اسید

۲- غلظت یون دی‌کرومات

۳- غلظت کریستال ویولت

۴- دما

۵- زمان

۶- قدرت یونی

۳-۱-۴-۱- روش کار در بهینه‌سازی

برای بهینه‌کردن پارامترها از محلول‌های شاهد و نمونه استفاده گردید. کلیه محلولها قبل از انجام آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب ۲۵/۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند برای ساخت محلولهای نمونه و شاهد به ترتیب زیر عمل شد:

حجم مشخصی از محلول استاندارد اگزالات به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری منتقل می‌شود، سپس حجم مشخصی از محلول کریستال ویولت با غلظت معلوم به آن اضافه گردید و محلول حاصل تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر با آب مقطر رقیق شد. پس از آن حجم موردنظر از مخلوط اسید و دی‌کرومات اضافه گردید و با افتادن آخرین قطره از این محلول کرنومتر روشن شد. پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن، مقدار معینی از محلول به داخل سل اسپکتروفوتومتر انتقال داده شد و جذب محلول در طول موج ۶۳۰ نانومتر در گستره زمانی ۳۰ تا ۲۵۰ ثانیه پس از شروع واکنش اندازه‌گیری گردید. برای تهیه محلول شاهد و اندازه‌گیری تغییرات جذب آن هم مطابق روش فوق عمل گردید با این تفاوت که دیگر محلول اگزالات به محلول شاهد اضافه نمی‌شد.

برای بهینه‌سازی پارامترهای غلظتی، حجم‌های مختلفی از گونه موردنظر به مخلوط واکنش اضافه گردید و برای ثابت ماندن حجم محلول، حجم آب مقطر به تناسب تغییر داده شد. کمیت اندازه‌گیری شده به عنوان سیگنال تجزیه‌ای، در بهینه‌سازی متغیرها، اختلاف تغییرات جذب شاهد (ΔA_b) و نمونه (ΔA_s) در فواصل زمانی ۳۰ تا ۲۵۰ ثانیه پس از شروع واکنش می‌باشد ($\Delta A = \Delta A_s - \Delta A_b$).

87- One at a time

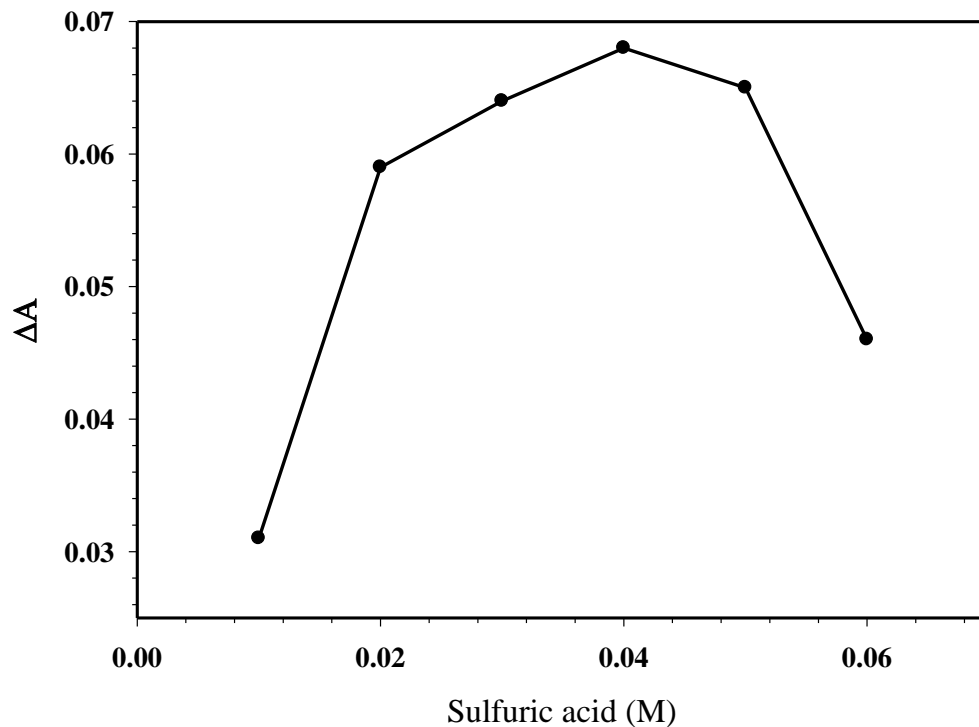
۳-۱-۴-۲- بررسی اثر غلظت سولفوریک اسید

ابتدا اثر غلظت سولفوریک اسید بر روی سیگنال تجزیه ای در ناحیه ۰/۰۶۰ - ۰/۰۱۰ مولار مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

در ابتدا محلول های ۱۰ میلی لیتری که نسبت به یون دی کرومات $10^{-3} \times 10^{-3}$ مولار و نسبت به سولفوریک اسید مقادیر مختلف ۰/۱۰، ۰/۲۰، ۰/۳۰، ۰/۴۰، ۰/۵۰ و ۰/۶۰ مولار بود ساخته شد. سپس برای محلول نمونه، ۱/۰ میلی لیتر محلول سدیم اگزالات با غلظت ۲۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر به بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری منتقل شد، پس از آن ۱/۰ میلی لیتر از محلول کریستال ویولت با غلظت 10^{-4} $2/45 \times 10^{-4}$ مولار به محلول اضافه شد و محلول حاصل با آب مقطر تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر رقیق گردید. به محلول فوق ۱/۰ میلی لیتر از محلول های ۱۰ میلی لیتری مخلوط اسید - دی کرومات اضافه شد و با افتادن آخرین قطره مخلوط کرنومتر روشن گردید. پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول، مقدار معینی از آن به سل اسپکتروفوتومتر منتقل و تغییرات جذب در فاصله زمانی ۳۰ تا ۲۵۰ ثانیه پس از شروع واکنش یادداشت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد اگزالات اضافه نگردید. نتایج حاصل در جدول (۲-۳) و شکل (۲-۳) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهند که در غلظت ۰/۰۴۰ مولار سولفوریک اسید حداکثر تفاوت بین تغییرات جذب نمونه و شاهد وجود دارد و در نتیجه حساسیت بیشتری ایجاد می گردد، به همین دلیل در مطالعات بعدی غلظت سولفوریک اسید ۰/۰۴۰ مولار در نظر گرفته شد.

جدول (۲-۳) : نتایج حاصل از بررسی غلظت سولفوریک اسید

$H_2SO_4(M)$	$\Delta A_s - \Delta A_B$
۰/۰۱۰	۰/۰۳۱
۰/۰۲۰	۰/۰۵۹
۰/۰۳۰	۰/۰۶۴
۰/۰۴۰	۰/۰۶۸
۰/۰۵۰	۰/۰۶۵
۰/۰۶۰	۰/۰۴۶



شکل (۳-۲): اثر pH. شرایط: اگزالات ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، دی کرومات $۱/۰ \times 10^{-۴}$ مولار، کریستال ویولت $۲/۴۵ \times 10^{-۵}$ مولار، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

۳-۴-۱-۳- بررسی اثر غلظت دی کرومات

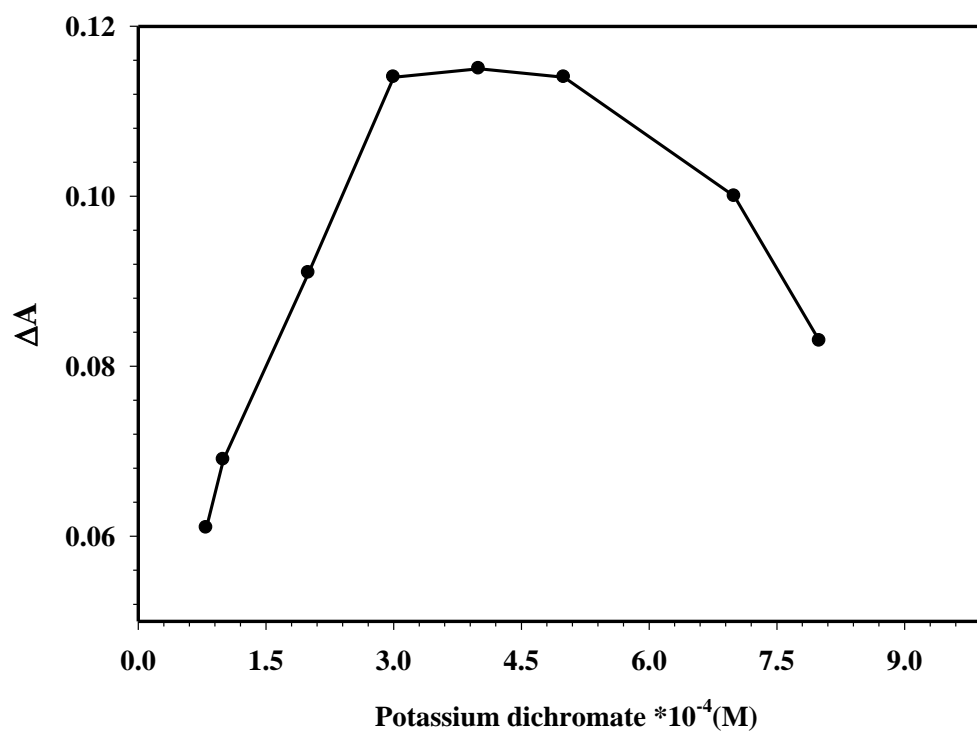
اثر غلظت پتاسیم دی کرومات بر روی اختلاف تغییرات جذب بین محلول شاهد و نمونه در ناحیه غلظتی $۸/۰ \times 10^{-۴}$ - $۸/۰ \times 10^{-۳}$ مولار بررسی و مورد بهینه سازی قرار گرفت. در این بررسی شیوه کار به صورت زیر بود:

در ابتدا محلولهای ۱۰ میلی لیتری که نسبت به سولفوریک اسید ۰/۴۰ مولار و نسبت به دی کرومات حاوی غلظتهای مختلفی در محدوده $۸/۰ \times 10^{-۲}$ - $۸/۰ \times 10^{-۳}$ مولار بود ساخته شد. برای تهیه محلول نمونه ۱/۰ میلی لیتر از محلول اگزالات ۲۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر به داخل بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری منتقل شد، پس از آن ۱/۰ میلی لیتر محلول کریستال ویولت $۲/۴۵ \times 10^{-۴}$ مولار اضافه گردید و با آب مقطر تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر رقیق شد. به محلول فوق ۱/۰ میلی لیتر از مخلوط سولفوریک اسید و دی کرومات اضافه شد و با افتادن آخرین قطره کرنومتر روشن گردید. پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول، مقدار معینی از آن به سل اسپکتروفوتومتر منتقل و تغییرات جذب در فاصله ۳۰ تا ۲۵۰ ثانیه پس از شروع واکنش یادداشت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد، اگزالات اضافه نگردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۳) نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان می دهند که در غلظت $۴/۰ \times 10^{-۴}$ مولار از یون دی کرومات حداکثر تفاوت

بین تغییرات جذب نمونه و شاهد وجود دارد و در نتیجه حساسیت بیشتری ایجاد می گردد. بنابراین غلظت $4/0 \times 10^{-4}$ مولار برای بررسی های بعدی انتخاب گردید.

جدول (۳-۳) : نتایج حاصل از بررسی غلظت دی کرومات

غلظت یون دی کرومات (مولار)	$\Delta A_s - \Delta A_B$
$8/0 \times 10^{-5}$	۰/۰۶۱
$1/0 \times 10^{-4}$	۰/۰۶۹
$2/0 \times 10^{-4}$	۰/۰۹۱
$3/0 \times 10^{-4}$	۰/۱۱۴
$4/0 \times 10^{-4}$	۰/۱۱۵
$5/0 \times 10^{-4}$	۰/۱۰۳
$8/0 \times 10^{-4}$	۰/۰۸۳



شکل (۳-۳): اثر غلظت پتاسیم دی کرومات. شرایط: سولفوریک اسید $0/040$ مولار، اگزالات $2/0$ میکروگرم بر میلی لیتر، کریستال ویولت $2/45 \times 10^{-5}$ مولار، دما 25 درجه سانتیگراد.

۳-۴-۱-۴- بررسی اثر غلظت کریستال ویولت

اثر غلظت کریستال ویولت بر حساسیت در محدوده غلظتی $۲/۴۵ \times ۱۰^{-۵}$ - $۴/۹ \times ۱۰^{-۶}$ مولار مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی برای بهینه سازی غلظت کریستال ویولت به صورت زیر عمل شد:

برای محلول نمونه، $۱/۰$ میلی لیتر محلول اگزالات $۲۰/۰$ میکروگرم بر میلی لیتر به داخل بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری منتقل شد. سپس حجم های مختلفی، از محلول کریستال ویولت $۲/۴۵ \times ۱۰^{-۴}$ مولار به محلول اضافه گردید و توسط آب مقطر تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر رقیق گردید. سپس $۱/۰$ میلی لیتر از مخلوط سولفوریک اسید و دی کرومات که نسبت به اسید $۰/۴۰$ مولار و نسبت به دی کرومات $۱۰^{-۳} \times ۱۰^{-۴}$ مولار بود اضافه گردید و با افتادن آخرین قطره کرنومتر روشن شد. محلول تا خط نشانه رقیق شد و پس از یکنواخت کردن محلول، مقدار معینی از آن به سل اسپکتروفتومتر منتقل شد و تغییرات جذب در فاصله ۳۰ تا ۲۵۰ ثانیه پس از شروع واکنش یادداشت گردید. برای محلول شاهد نیز به همین ترتیب عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد اگزالات اضافه نگردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۴) نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان می دهند که در غلظت $۱/۷۲ \times ۱۰^{-۵}$ مولار کریستال ویولت حداکثر تفاوت بین تغییرات جذب نمونه و شاهد وجود دارد در نتیجه حساسیت بیشتری ایجاد می گردد. بنابراین غلظت $۱/۷۲ \times ۱۰^{-۵}$ مولار برای بررسی های بعدی انتخاب گردید.

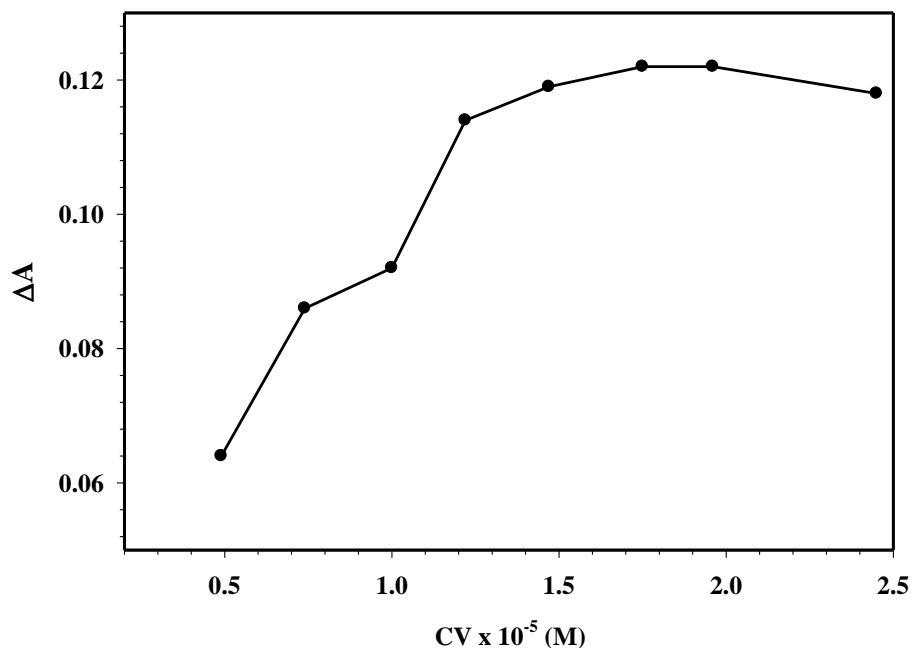
جدول (۳-۴): بررسی غلظت کریستال ویولت

غلظت کریستال ویولت (مولار)	$\Delta A_s - \Delta A_b$
$۴/۹۰ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۰۶۴
$۷/۳۵ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۰۸۶
$۹/۸۰ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۰۹۲
$۱/۲۲ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۱۱۴
$۱/۴۷ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۱۱۹
$۱/۷۲ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۱۲۲
$۱/۹۶ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۱۲۲
$۲/۴۵ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۱۱۸

۳-۴-۱-۵- بررسی اثر دما

در شرایط بهینه غلظتی، اثر دما در سرعت واکنش های شاهد و نمونه در محدوده دمایی ۵/۰ تا ۵۰/۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت.

برای تثبیت دما، قبل از شروع کار تمامی محلول ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای موردنظر در داخل حمام آب قرار می گرفتند. روش کار به صورت زیر بود:



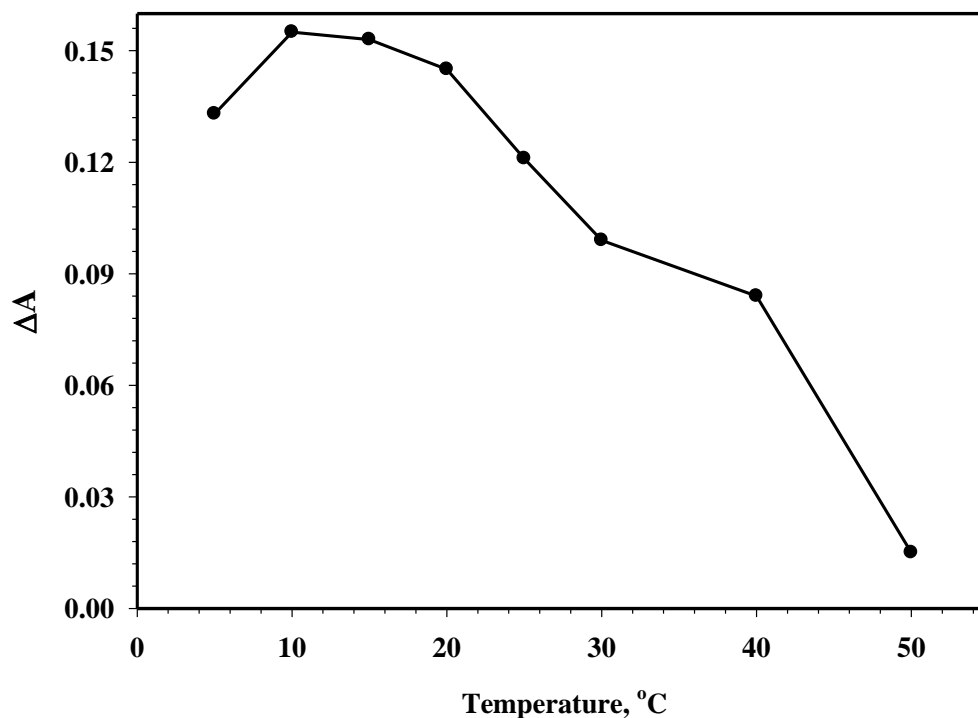
شکل (۳-۴): اثر غلظت کریستال ویولت. شرایط: سولفوریک اسید ۰/۰۴۰ مولار، اگزالات ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، دی کرومات ۴/۰ × ۱۰^{-۴} مولار، دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

تغییرات جذب شاهد و نمونه در فاصله زمانی ۳۰ تا ۲۵۰ ثانیه بعد از شروع واکنش برای دماهای ۵/۰ تا ۵۰/۰ درجه سانتیگراد در حضور غلظت های بهینه شده مواد شرکت کننده در واکنش و ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر یون اگزالات (برای محلول نمونه) اندازه گیری شد.

نتایج این بررسی در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۵) آمده است. این نتایج نشان می دهند که اختلاف تغییرات جذب محلول های شاهد و نمونه تا دمای ۱۰/۰ درجه سانتیگراد با افزایش دما افزایش می یابد در حالی که در دماهای بالاتر از ۱۰/۰ درجه سانتیگراد با افزایش دما این کمیت کاهش می یابد. بنابراین بایستی ۱۰/۰ درجه سانتیگراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شود ولی به دلیل مشکل بودن کنترل دما در ۱۰/۰ درجه سانتیگراد، دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد، با توجه به نزدیک بودن به بیشترین مقدار سیگنال تجزیه ای و سهولت کار در این دما، برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول (۵-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر دما

دما (درجه سانتیگراد)	$\Delta A_s - \Delta A_B$
۵/۰	۰/۱۳۳
۱۰/۰	۰/۱۵۵
۱۵/۰	۰/۱۵۲
۲۰/۰	۰/۱۴۵
۲۵/۰	۰/۱۲۱
۳۰/۰	۰/۰۹۸
۴۰/۰	۰/۰۸۴
۵۰/۰	۰/۰۱۵



شکل (۵-۳): اثر دما. شرایط: سولفوریک اسید ۰/۰۴۰ مولار، اگزالات ۲/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، دی‌کرومات 4.0×10^{-4} مولار، کریستال ویولت 1.72×10^{-5} مولار.

۳-۱-۴-۶- بررسی اثر زمان

در بررسی تأثیر زمان انجام واکنش بر روی حساسیت، تمام شرایط بهینه غلظتی و دمایی انتخاب شدند و جذب محلول شاهد و نمونه برای غلظتهای ۱/۰ و ۲/۰ و ۴/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر اگزالات در گستره زمانی ۳۰-۶۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش ثبت گردید نحوه کار به صورت زیر بود:

۱/۰ میلی لیتر محلول اگزالات با غلظتهای ۱۰/۰ و ۲۰/۰ و ۴۰/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری منتقل شد. سپس ۱/۰ میلی لیتر محلول کریستال ویولت $10^{-4} \times 1/72$ مولار اضافه شد و تا حجم تقریبی ۸/۰ میلی لیتر رقیق گردید، سپس ۱/۰ میلی لیتر از مخلوط سولفوریک اسید و دی کرومات که نسبت به سولفوریک اسید ۰/۴۰ مولار و نسبت به دی کرومات $10^{-3} \times 4/0$ مولار بود اضافه شد و با افتادن آخرین قطره کرنومتر روشن گردید. پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول مقدار معینی از آن به داخل سل منتقل شد و جذب محلول در گستره زمانی ۳۰-۶۳۰ ثانیه با فاصله زمانی ۲۰ ثانیه ای، اندازه‌گیری گردید. برای محلول شاهد به همین طریق عمل شد با این تفاوت که اگزالات اضافه نگردید. برای بررسی نتایج، زمان ۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش به عنوان مبدأ صفر انتخاب شد. اختلاف بین جذب در زمانهای مختلف و مبدأ برای محلول های شاهد و نمونه محاسبه شد و پس از اینکه جذب شاهد در هر زمان از جذب نمونه کسر شد، اختلاف جذبها، بر حسب زمان رسم گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۷) آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش زمان تا ۲۵۰ ثانیه اختلاف جذب افزایش می‌یابد و در زمانهای بالاتر به آرامی کاهش پیدا می‌کند. بنابراین گستره زمانی ۳۰-۲۵۰ ثانیه برای آزمایشات بعدی انتخاب گردید.

جدول (۳-۶): نتایج حاصل از بررسی زمان

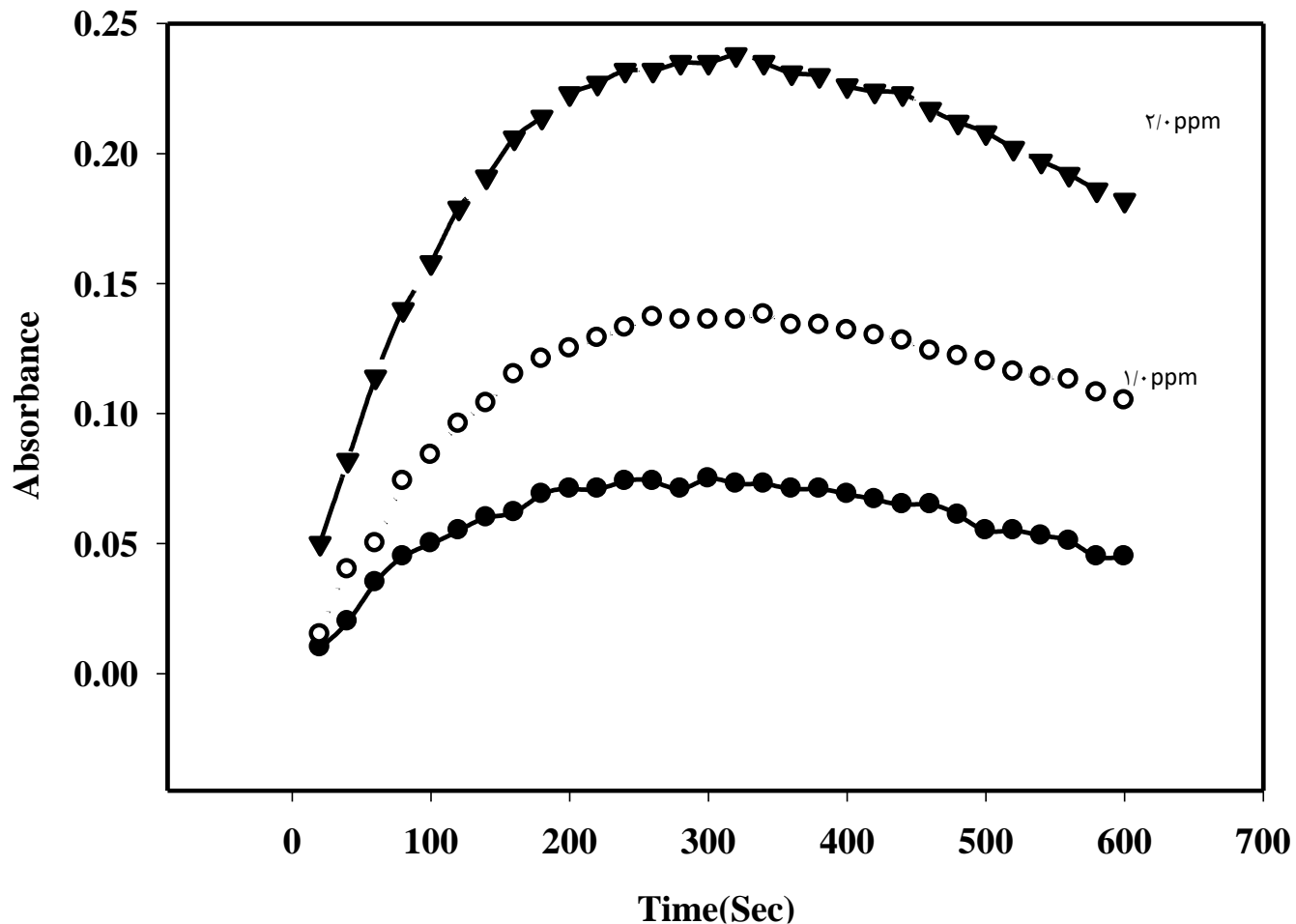
زمان (ثانیه)	ΔA برای غلظت ۱/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر	ΔA برای غلظت ۲/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر	ΔA برای غلظت ۴/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر
۲۰	۰/۰۱۰	۰/۰۱۵	۰/۰۵۰
۴۰	۰/۰۲۰	۰/۰۴۰	۰/۰۸۲
۶۰	۰/۰۳۵	۰/۰۵۰	۰/۱۱۴
۸۰	۰/۰۴۵	۰/۰۷۴	۰/۱۴۰

ادامه جدول (۳-۶): نتایج حاصل از بررسی زمان

۱۰۰	۰/۰۵۰	۰/۰۸۴	۰/۱۵۸
۱۲۰	۰/۰۵۵	۰/۰۹۶	۰/۱۷۹

140	·/·60	·/104	·/191
160	·/·62	·/115	·/206
180	·/·69	·/121	·/214
200	·/·71	·/125	·/222
220	·/·71	·/129	·/227
240	·/·74	·/133	·/232
260	·/·74	·/137	·/232
280	·/·71	·/136	·/235
300	·/·73	·/136	·/235
320	·/·73	·/136	·/238
340	·/·73	·/138	·/235
360	·/·71	·/134	·/231
380	·/·71	·/134	·/230
400	·/·69	·/132	·/226
420	·/·67	·/130	·/224
440	·/·65	·/128	·/222
460	·/·65	·/124	·/217
480	·/·61	·/122	·/212
500	·/·55	·/120	·/208
520	·/·55	·/116	·/202
540	·/·53	·/114	·/197
560	·/·51	·/113	·/192
580	·/·45	·/108	·/186
600	·/·45	·/105	·/182

۴/۰ ppm



شکل (۳-۶): بررسی اثر زمان. شرایط: سولفوریک اسید ۰/۰۴۰ مولار، دی کرومات $۴/۰ \times ۱۰^{-۴}$ مولار، کریستال ویولت $۱/۷۲ \times ۱۰^{-۵}$ مولار، دما ۲۰/۰ درجه سانتیگراد.

۳-۴-۱-۷- بررسی اثر قدرت یونی

اثر قدرت یونی بر حساسیت روش در محدوده غلظتی ۰/۲۸ - ۰/۰ مولار سدیم سولفات در شرایط بهینه غلظتی و دمایی مورد بررسی قرار گرفت. نحوه کار به صورت زیر بود:

حجم مورد نظر از محلول ۲/۰ مولار سدیم سولفات به بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری منتقل شد. سپس ۱/۰ میلی لیتر محلول اگزالات $۲۰/۰$ میکروگرم بر لیتر و ۱/۰ میلی لیتر محلول کریستال ویولت $۱/۷۲ \times ۱۰^{-۴}$ مولار اضافه شد و تا حجم تقریبی ۸/۰ میلی لیتر رقیق گردید، سپس ۱/۰ میلی لیتر از مخلوط اسید - دی کرومات که نسبت به سولفوریک اسید ۰/۴۰ مولار و نسبت به دی کرومات ۴×۱۰^{-۳} مولار بود اضافه شد و با افتادن آخرین قطره کرنومتر روشن گردید. پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول مقدار معینی از آن به داخل سل منتقل شد و جذب محلول در گستره زمانی ۳۰-۲۵۰ ثانیه اندازه گیری گردید. برای محلول شاهد به همین طریق عمل شد با این تفاوت که اگزالات اضافه نگردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۷) آمده است.

نتایج به دست آمده نشان می دهد که با افزایش قدرت یونی در محلول میزان تفاوت بین تغییرات جذب نمونه و شاهد در نتیجه حساسیت کاهش می یابد.

جدول (۳-۷): نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی

$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{M})$	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۰/۰	۰/۱۴۴
۰/۰۴	۰/۰۹۸
۰/۰۸	۰/۰۸۵
۰/۱۶	۰/۰۵۳
۰/۲۰	۰/۰۳۶
۰/۲۴	۰/۰۳۷
۰/۲۸	۰/۰۳۶

۳-۱-۵- شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر سرعت واکنش، شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

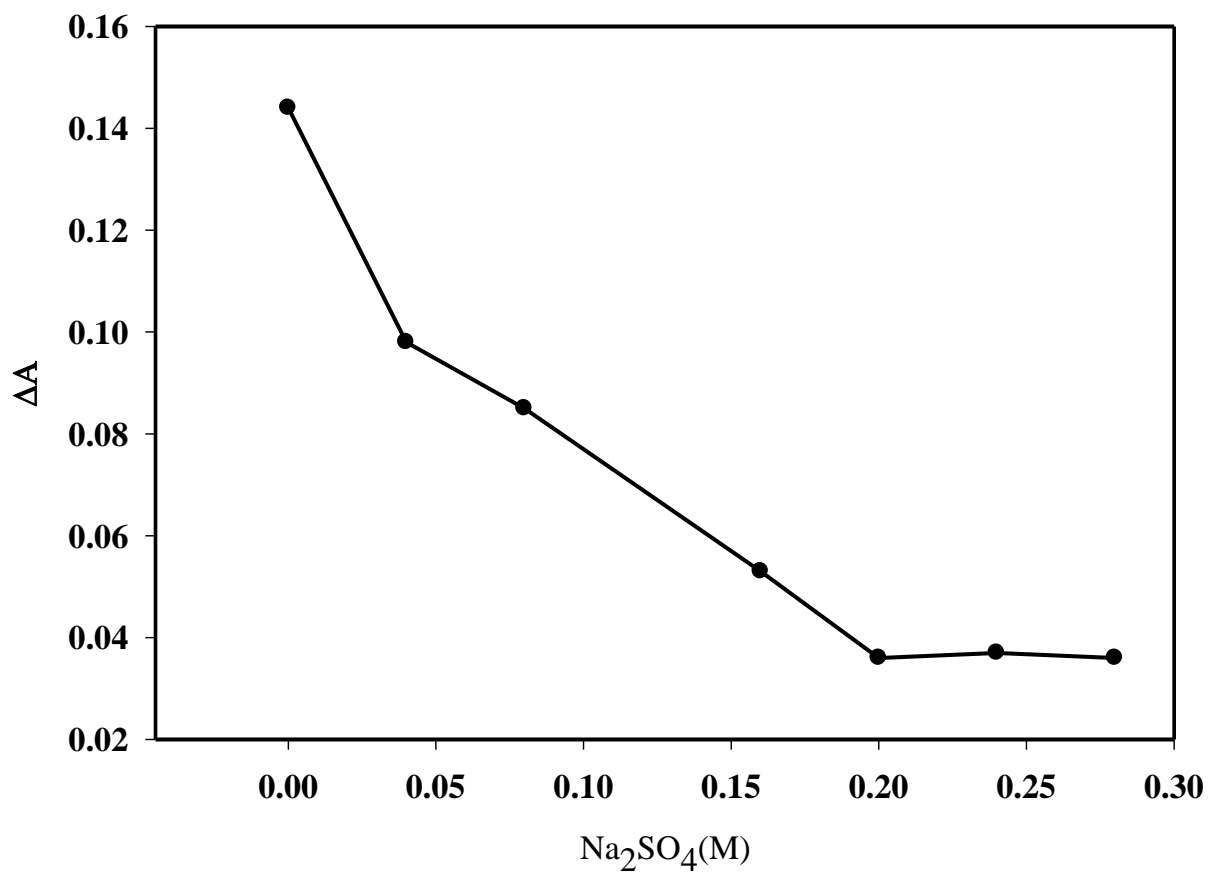
۱- غلظت ۰/۰۴۰ مولار نسبت به سولفوریک اسید

۲- غلظت 4×10^{-4} مولار نسبت به پتاسیم دی کرومات

۳- غلظت $1/72 \times 10^{-5}$ مولار نسبت به کریستال ویولت

۴- دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد

۵- فاصله زمانی ۳۰ تا ۲۵۰ ثانیه پس از شروع واکنش برای اندازه گیری جذب



شکل (۷-۳): بررسی اثر قدرت یونی. شرایط: اسید سولفوریک ۰/۰۴۰ مولار، اغزالات ۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، دی کرومات^{-۴}

۴/۰×۱۰ مولار، کریستال ویولت ۱/۷۲×۱۰^{-۵} مولار، دما ۲۰ درجه سانتیگراد.

۳-۱-۶- رسم منحنی کالیبراسیون

برای رسم منحنی کالیبراسیون به شکل زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری به ترتیب حجم‌های متفاوتی از محلول‌های استاندارد حاوی اگزالات، ۱/۰ میلی لیتر محلول کریستال ویولت $10^{-4} \times 1/72$ مولار افزوده شد و تا حجم تقریبی ۸/۰ میلی لیتری رقیق گردید. سپس ۱/۰ میلی لیتر مخلوط سولفوریک اسید و پتاسیم دی کرومات که نسبت به اسید ۰/۴۰ مولار و نسبت به دی کرومات $10^{-3} \times 4/0$ مولار بود اضافه شد. با افتادن آخرین قطره کرومتر روشن گردید. در عرض ۳۰ ثانیه محلول فوق به حجم رسانده شد و یکنواخت گردید و مقدار معینی از آن به سل منتقل شد و جذب محلول حاصل در گستره زمانی ۲۵۰ - ۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش اندازه‌گیری گردید. جذب محلول شاهد هم مشابه شرایط فوق اندازه‌گیری شد با این تفاوت که محلول اگزالات به محلول شاهد اضافه نشد. به این صورت اختلاف تغییرات جذب محلول شاهد و نمونه در فواصل زمانی ۲۵۰ - ۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش ($\Delta A_s - \Delta A_b$) در غلظت‌های مختلف اگزالات به دست آمده و منحنی کالیبراسیون رسم شد.

نتایج حاصل نشان می‌دهد که در شرایط بهینه ذکر شده در بخش (۳-۱-۷) در دو محدوده غلظتی ۱/۸ - ۵/۵ و ۰/۲ - ۱/۸ میکروگرم بر میلی لیتر اگزالات تابعیت خطی بین سیگنال اندازه‌گیری شده (اختلاف تغییرات جذب شاهد و نمونه در فاصله زمانی ۲۵۰ - ۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش) و غلظت اگزالات وجود دارد.

نتایج به دست آمده و منحنی کالیبراسیون در جداول (۳-۸) و (۳-۹) و نمودارهای (۳-۸) و (۳-۹) آمده است.

معادله رگرسیون که برای محدوده غلظتی ۱/۸ - ۰/۲ میکروگرم بر میلی لیتر از اگزالات به دست آمده به صورت زیر است:

$$\Delta A = 0.0749 C_{\text{Oxalate}} + 0.0012; \quad r = 0.9964 \quad (n=9)$$

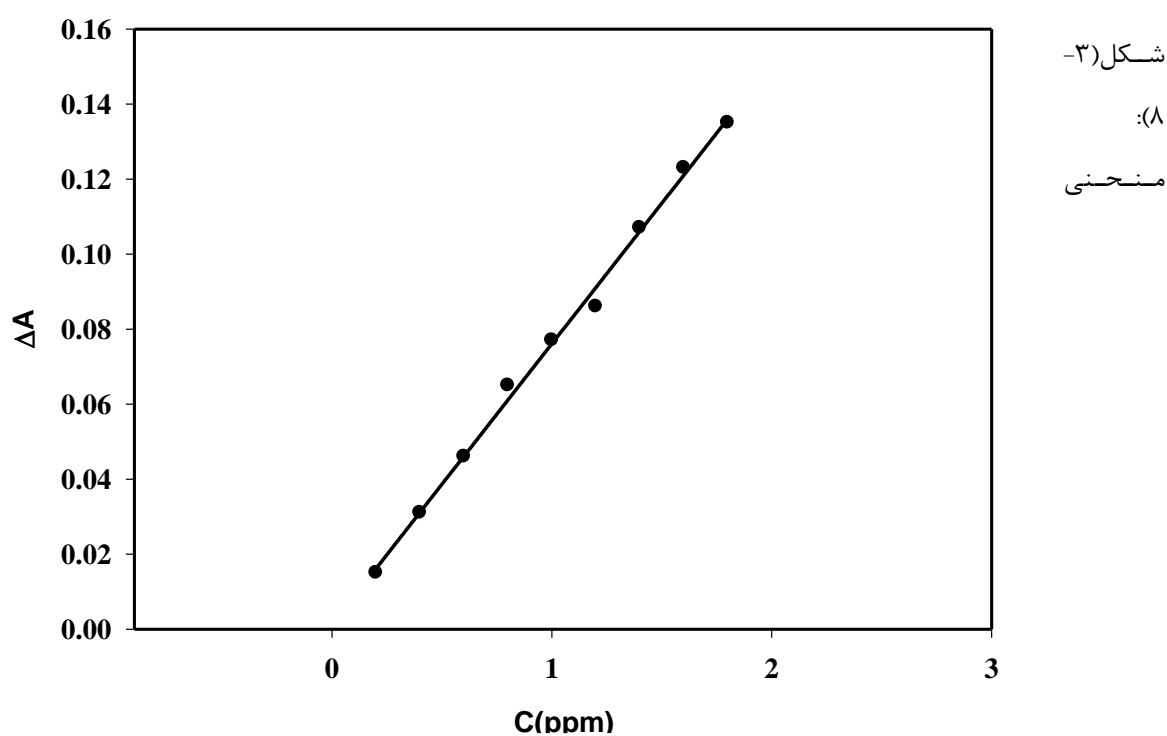
دومین معادله رگرسیون که برای محدوده غلظتی ۱/۸-۵/۵ میکروگرم بر میلی لیتر از اگزالات به دست آمده نیز به صورت زیر است:

$$\Delta A = 0.0293 C_{\text{Oxalate}} + 0.0854; \quad r = 0.9972 \quad (n=9)$$

جدول (۳-۸): سیگنال تجزیه ای به دست آمده برای غلظت‌های مختلف اگزالات در محدوده غلظتی ۱/۸-۰/۲ میکروگرم بر میلی لیتر

غلظت اگزالات (میکروگرم بر میلی لیتر)	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۰/۲۰	۰/۰۱۵
۰/۴۰	۰/۰۳۱
۰/۶۰	۰/۰۴۶

۰/۸۰	۰/۰۶۵
۱/۰	۰/۰۷۷
۱/۲	۰/۰۸۶
۱/۴	۰/۱۰۷
۱/۶	۰/۱۲۳
۱/۸	۰/۱۳۵

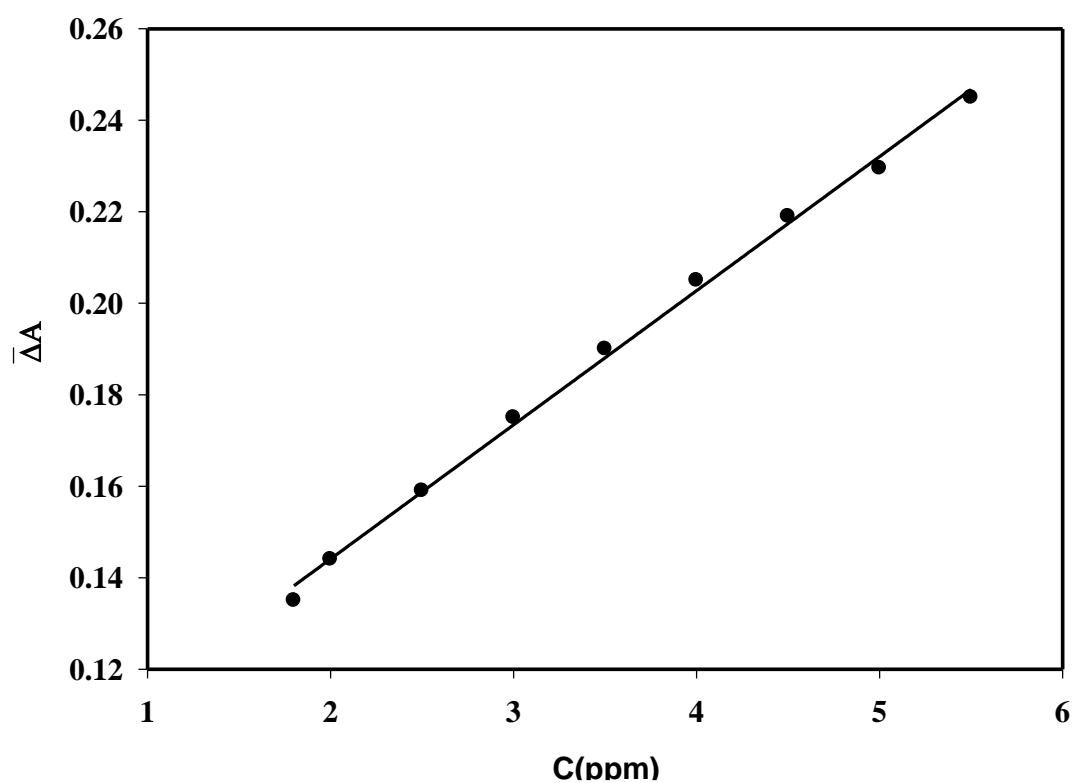


کالیبراسیون در محدوده ۰/۲-۱/۸ میکروگرم بر میلی لیتر اگزالات. شرایط: سولفوریک اسید ۰/۰۴۰ مولار، دی کرومات^{-۴} ۴/۰×۱۰^{-۵} مولار، کریستال ویولت ۱/۷۲×۱۰^{-۵} مولار، دما ۲۰/۰ درجه سانتیگراد.

جدول (۳-۹): سیگنال تجزیه‌ای بدست آمده برای غلظت‌های مختلف اگزالات در محدوده غلظتی ۵/۵ - ۱/۸ میکروگرم بر میلی لیتر

غلظت اگزالات (میکروگرم بر میلی لیتر)	$\Delta A_s - \Delta A_b$
۱/۸	۰/۱۳۵
۲/۰	۰/۱۴۴

۲/۵	۰/۱۵۹
۳/۰	۰/۱۷۵
۳/۵	۰/۱۹۰
۴/۰	۰/۲۰۵
۴/۵	۰/۲۱۹
۵/۰	۰/۲۲۹
۵/۵	۰/۲۴۵



شکل (۳-۹): منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۵/۵ - ۱/۸ میکروگرم بر میلی لیتر اگزالات. شرایط: سولفوریک اسید ۰/۰۴۰ مولار، دی کرومات $۴/۰ \times ۱۰^{-۴}$ مولار، کریستال ویولت $۱/۷۲ \times ۱۰^{-۵}$ مولار، دما ۲۰ درجه سانتیگراد.

۳-۱-۷- بررسی مزاحمت‌ها

یکی از مهمترین مراحل در توسعه یک روش تجزیه‌ای، بررسی مزاحمت احتمالی گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری گونه موردنظر به منظور استفاده از آن روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی است. با بررسی مزاحمت‌ها می‌توان به میزان گزینش پذیری یک روش پی برد. به همین منظور مزاحمت احتمالی تعداد زیادی از آنیونها و کاتیونها مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

با انتخاب نمونه حاوی ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر اگزالات، $10^{-5} \times 1/72$ مولار کریستال ویولت، ۰/۰۴۰ مولار سولفوریک اسید و $4/0 \times 10$ مولار پتاسیم دی کرومات مزاحمت احتمالی کاتیونها و آنیونها مختلف در دمای ۲۰/۰ درجه سانتیگراد و در طول موج ۶۳۰ نانومتر بررسی شد. در بررسی مزاحمت‌ها ابتدا جذب محلول‌های شاهد و نمونه، در غیاب گونه مزاحم و در گستره زمانی ۲۵۰ - ۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش و در شرایط فوق، ۶ بار تکراری اندازه‌گیری شد و انحراف استاندارد سیگنال تجزیه‌ای و میانگین (ΔA) محاسبه گردید و محدوده سیگنال، میانگین $\pm 3 S_{max}$ به دست آمد. حال برای بررسی اثر مزاحمت هر یون، یون مزاحم به میزان هزار برابر وزنی اگزالات اضافه گردید و سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شد و اگر اختلاف جذب محلول شاهد و نمونه در حضور گونه مزاحم در فاصله سیگنال میانگین $\pm 3 S_{max}$ قرار داشت به این معنا بود که یون موردنظر با نسبت موجود مزاحم نیست در غیر اینصورت نسبت گونه مزاحم به اگزالات مرتباً کم می‌شد تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی‌ها در جدول (۳-۱۰) آمده است.

با توجه به نتایج بدست آمده معلوم گردید که تعدادی از یونها موقعیکه به اندازه ۱۰۰۰ برابر مقدار اگزالات در نمونه حضور داشته باشند در تعیین اگزالات مزاحمت جدی ایجاد نمی‌کنند. حضور برخی از یونها تا ۴۰۰ برابر غلظت اگزالات در اندازه‌گیری اگزالات تأثیری ندارد.

۳-۱-۸- دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش، غلظت‌های متفاوتی از اگزالات در محدوده خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شد و محلولهایی با غلظت‌های انتخاب شده اگزالات و شرایط بهینه سایر اجزاء ساخته شد. برای هر یک از غلظت‌های انتخاب شده ۱۰ بار اندازه‌گیری تکراری انجام گردید و با استفاده از میانگین اختلاف جذب بدست آمده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون مقدار متوسط اگزالات معادل با متوسط اختلاف جذب اندازه‌گیری شده به دست آمد و میزان انحراف استاندارد نسبی برای هر نمونه محاسبه شد. نتایج بدست آمده در جدول (۳-۱۱) آورده شده است.

جدول (۳-۱۰): بررسی اثر گونه‌های مزاحم و نسبت آنها در محیط واکنش

گونه مورد بررسی	حد مجاز (نسبت وزنی گونه به اگزالات)
$Urea, Na^+, K^+, Cl^-, NO_3^-, Br^-, Mn^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}$	۱۰۰۰
Ni^{2+}, IO_3^-	۸۰۰
$Ca^{2+}, NH_4^+, PO_4^{3-}, Hg^+, CN^-$	۴۰۰
Cr^{3+}, Ag^+	۲۰۰

Ba^{2+}, Pb^{2+}	۱۰۰
So_3^{2-}, F^{-}	۵۰
I^{-}, Co^{2+}	۲۵
$Cu^{2+}, Mo(VI), W(VI), EDTA$	۱۰
Fe^{3+}, Fe^{2+}	۵

جدول (۳-۱۱): نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی

میزان انحرافات موجود (میکروگرم بر میلی لیتر)	میزان انحرافات اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	%. RSD n = ۱۰	درصد بازیابی %
۰/۴۰۰	۰/۳۹	۷/۱	۹۷/۵
۱/۸۰	۱/۷۸	۳/۷	۹۸/۹
۲/۵۰	۲/۴۸	۱/۷۷	۹۹/۲

۳-۱-۹- حد تشخیص روش

حد تشخیص تئوری یک روش را می توان با استفاده از رابطه زیر محاسبه نمود:

$$L.O.D = \frac{k \cdot S_b}{m}$$

رابطه (۳-۱)

که در این رابطه k ضریب اطمینان، S_b انحراف استاندارد سیگنال های تکراری اندازه گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر نشان داد که مقدار منطقی برای k برابر با ۳ است [۱۴۱]. برای به دست آوردن حد تشخیص تئوری روش به صورت زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۱/۰ میلی لیتر محلول کریستال ویولت $10^{-4} \times 1/72$ مولار منتقل شد سپس تا حجم تقریبی ۸ میلی لیتر رقیق گردید و ۱/۰ میلی لیتر از مخلوط اسید و دی کرومات که نسبت به اسید سولفوریک ۰/۴۰ مولار و نسبت به دی کرومات 10^{-3} 4×10^{-3} مولار بود اضافه گردید، با افتادن آخرین قطره کرنومتر روشن شد و پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول، مقدار معینی از آن به سل منتقل گردید و جذب در فاصله ۲۵۰ - ۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش ثبت گردید. با استفاده از محلولهای جدید شاهد این عمل ۱۰ بار تکرار شد و مقدار انحراف استاندارد برای تغییرات جذب شاهد مطابق رابطه زیر محاسبه گردید:

$$s = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

رابطه (۳-۲)

در نتیجه با توجه به رابطه (۳-۱) مقدار حد تشخیص تئوری روش ۰/۰۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر بدست آمد.

۳-۱-۱۰-کاربرد روش

برای بررسی کارایی یک روش باید آن را در تجزیه نمونه‌های حقیقی بکار گرفت. روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری غلظت اگزالات در نمونه‌های سنتزی و اسفناج بکار گرفته شد.

۳-۱-۱۰-۱-اندازه‌گیری اگزالات در نمونه‌های سنتزی

برای تهیه نمونه‌های سنتزی از آب شهر شاهرود به عنوان بافت ثابت نمونه‌ها استفاده گردید. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از اگزالات به آب شهر شاهرود اضافه گردید تا نمونه‌های سنتزی به دست آید. این نمونه‌ها با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت و اگزالات موجود در آنها اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری پنج بار تکرار شد و در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری در جدول (۳-۱۲) آمده است.

جدول (۳-۱۲): اندازه‌گیری اگزالات در نمونه‌های آب

درصد بازیابی	اگزالات اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	اگزالات افزوده شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	نمونه
۹۲/۰	۰/۲۳ (± ۰/۰۳)*	۰/۲۵	آب شهر
۱۰۰	۰/۸۰ (± ۰/۰۷)	۰/۸۰	آب شهر
۱۰۸	۱/۳ (± ۰/۱)	۱/۲	آب شهر

× اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف استاندارد مربوط به پنج اندازه‌گیری تکراری است.

۳-۱-۱۰-۲-اندازه‌گیری اگزالات در اسفناج

برای اندازه‌گیری اگزالات در اسفناج به ترتیب زیر عمل شد:

ابتدا ۳ گرم اسفناج توزین شد و به قطعات کوچکتری مبدل گردید. قطعات کوچک به یک هاون چینی منتقل شد و آنقدر کوبیده شد تا به شکل خمیر درآمد خمیر حاصل به یک بالن تقطیر ۱۰۰ میلی لیتری

منتقل شد و با آب مقطر مخلوط گردید و به مدت ۴۵ دقیقه عمل تقطیر انجام شد پس از سرد شدن سوسپانسیون حاصل سه بار توسط کاغذ صافی (واتمن شماره یک) صاف شد و به یک بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شد. ۵ میلی لیتر از محلول نمونه به یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد و پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن ۱/۰ میلی لیتر آن برای اندازه گیری یون اگزالات با روش پیشنهادی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۳) ذکر شده است.

جدول (۳-۱۳): اندازه گیری اگزالات در اسفناج

نمونه	اگزالات اضافه شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	اگزالات اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	درصد بازیابی	اگزالات موجود در نمونه (میکروگرم بر گرم) روش مرجع پرمنگنات	اگزالات موجود در نمونه (میکروگرم بر گرم) روش پیشنهادی
اسفناج	-	$0.8 (\pm 0.08)^*$	-	$13.1 (\pm 0.1)$	$13.3 (\pm 0.2)$
	0.20	$1.03 (\pm 0.08)$	103		
	0.40	$1.19 (\pm 0.08)$	99.2		
	0.60	$1.42 (\pm 0.08)$	101.4		

• اعداد داخل پرانتز نشان دهنده انحراف استاندارد مربوط به پنج اندازه گیری تکراری است.

۳-۲- پیش تغلیظ بر - خط و اندازه گیری مقادیر بسیار کم کبالت به روش تزریق در جریان

پیوسته - اسپکترومتری جذب اتمی

با توجه به اهمیت اندازه‌گیری مقادیر ناچیز کبالت، در این بخش از پروژه یک روش بسیار حساس برای اندازه‌گیری کبالت بر اساس پیش تغلیظ جریان پیوسته و اسپکترومتری جذب اتمی ارائه خواهد شد.

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

جدول (۳-۱۴): مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت	فرمول	ماده
Merck	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	کبالت نترات شش آبه
Merck	HCl	هیدروکلریک اسید
Merck	$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	سدیم هیدروژن فسفات
Merck	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	سدیم دی هیدروژن فسفات

در تهیه تمام محلول‌ها از آب دو بار تقطیر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای استفاده گردید.

محلول کبالت (II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از انحلال ۰/۴۹۳۸ گرم از نمک کبالت نترات (II) شش آبه در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول‌های رقیق تر در هر روز با رقیق سازی از محلول غلیظ تهیه می شد.

محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار از انحلال ۱۶/۶ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ (Merck) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد و در مقابل سدیم کربنات استاندارد گردید.

محلول بافر $pH=7/0$ از اختلاط حجم‌های معین محلول‌های ۱/۰ مولار سدیم هیدروژن فسفات و ۱/۰ مولار سدیم دی هیدروژن فسفات و تنظیم pH محلول به کمک pH متر تهیه شد.

۳-۲-۲- تهیه لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین

لیگاند طبق روش ذکر شده در مرجع [۱۴۲] تهیه شد. در یک بالن رفلکس ۲۵۰/۰ میلی لیتری مقدار ۱۷/۲ گرم (۰/۱ مول) ۲- هیدروکسی نفتالدهید در ۷۵/۰ میلی لیتر متانول قطره قطره به محلول حاوی دی اتیلن تری آمین ۵/۱۵ گرم (۰/۰۵ مول) در ۲۵/۰ میلی لیتر متانول اضافه می شود. سپس مخلوط واکنش به

مدت یک ساعت رفلاکس گردید. بعد از کاهش حجم محلول به ۵۰ میلی لیتر، اضافی حلال تحت جریان هوا تبخیر شد. در نهایت مایع ویسکوز زرد رنگ حاصل شده در شرایط خلأ خشک گردید. نتایج حاصل از طیف IR و UV-Vis به صورت زیر می باشد:

IR(KBr): 3450, 2950, 2885, 1635, 1583, 1460, 1280, 1215, 1145, 1045, 845, 750 cm⁻¹

UV-Vis ,λ_{max}(nm) : 400, 310, 285, 247, 220

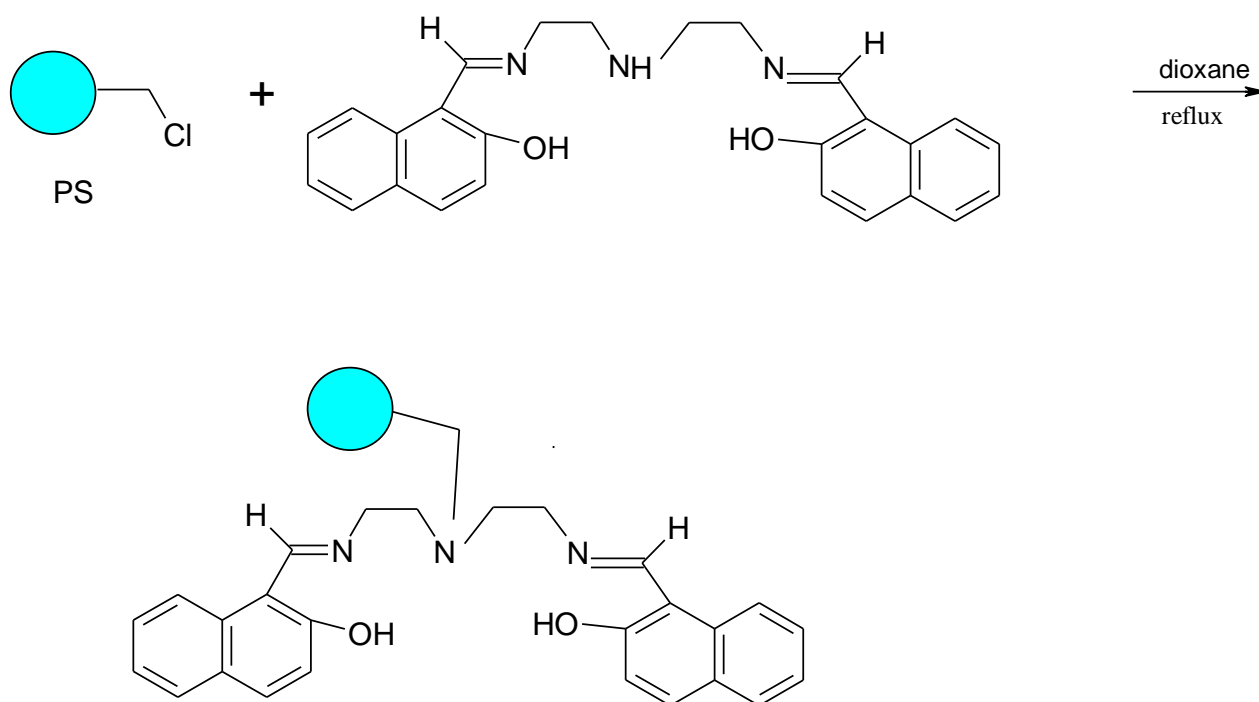
۳-۲-۳- واکنش لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی استایرن برای تهیه پلیمر اصلاح شده برای پیش تغلیظ.

در یک بالن ۱۰۰/۰ میلی لیتری مقدار ۵/۰ گرم از پلی استایرن کلرومتیله به ۵۰/۰ میلی لیتر دی اکسان اضافه شد. سپس مقدار ۲/۰ گرم از لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین (H₂NAPdien) اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت دو روز رفلاکس شد. پس از آن محتوی بالن را دکانته کرده و ابتدا چند بار با دی اکسان و سپس چندین بار با متانول شستشو داده می شود و جهت خشک کردن به مدت دو ساعت در آن ۱۰۰°C قرار داده می شود. مقدار نیتروژن بر اساس آنالیز عنصری برابر ۳/۴۵٪ بدست آمده است. نتایج حاصل از طیف IR و به صورت زیر می باشد:

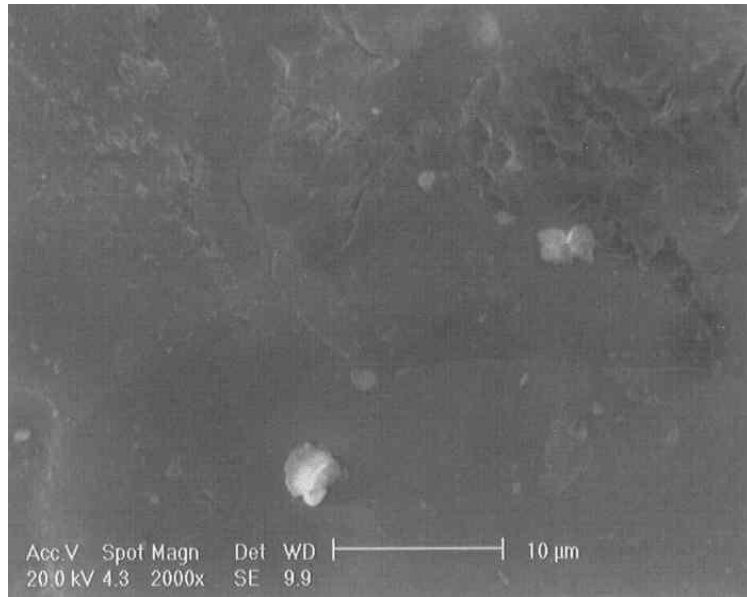
IR(KBr): 3425, 3025, 2915, 1635, 1586, 1477, 1452, 1426, 1349, 1280, 1210, 1150, 1070, 1050, 985, 905, 865, 845, 750, 697, 563, 490 cm⁻¹

واکنش لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی استایرن در شکل (۲-۳) نشان داده شده است. به منظور تأیید اتصال لیگاند بر روی پلیمر طیف IR آن در نواحی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ ثبت شد. پیک مربوط به C-Cl به گروه های CH₂Cl پلیمر در ناحیه ۱۲۶۴ cm⁻¹ ظاهر می گردد و بعد از اتصال لیگاند این

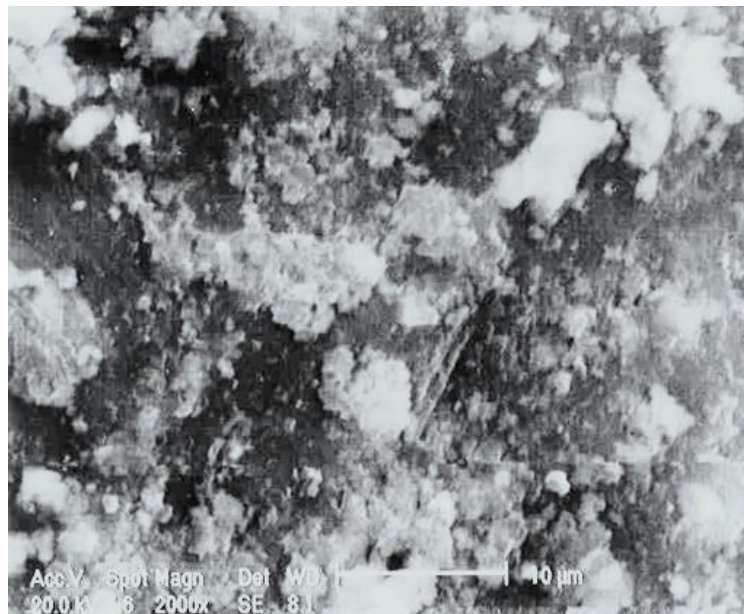
پیک حذف می‌گردد و همچنین پیک در نواحی 1635cm^{-1} مزبوط به پیوند ایمینی C=N- در طیف IR لیگاند قرار گرفته بر روی پلیمر می‌باشد. از طرفی این پیک در طیف IR پلیمر ظاهر نمی‌گردد. این شواهد بیانگر اتصال لیگاند بر روی پلیمر است. تصاویر SEM پلیمر پلی‌استایرن و لیگاند قرار گرفته بر روی آن در شکل (۳-۳) نشان می‌دهد که وجود ناهمواری سطح در تصویر لیگاند قرار گرفته بر روی پلیمر در مقایسه با پلی‌استایرن افزایش یافته است که حاکی از اتصال لیگاند آزاد به پلیمر می‌باشد. بر اساس آنالیز عنصری مقدار نیتروژن برابر ۳/۴۵٪ (۰/۸۲ میلی‌مول بر گرم) به دست آمده است، که نشان می‌دهد تنها ۵۸ درصد از کل اتم‌های کلر در پلیمر توسط اتم‌های آمین لیگاند استخلاف شده است.



شکل (۳-۱۰) - واکنش لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی‌اتیلن تری‌آمین با پلی‌استایرن



(a)



(b)

(b)

شکل (۱۱-۳)-تصویر SEM: (a) پلی استایرن کلرومتیله (b) لیگاند متصل به پلی استایرن.

۳-۲-۴- روش تهیه ستون فاز جامد

۱۵۴ میلی گرم از پلی استایرن اصلاح شده توسط لیگاند N,N - بیس (نفتلیدن ایمینو) دی اتیلن تری

آمین برای پر کردن ستون به روش خشک استفاده شد. دو انتهای ستون توسط پشمشیشه

مسدود شد. پس از پر کردن ستون، جهت آماده‌سازی آن، ابتدا به مدت ۱ دقیقه آب دو بار تقطیر و سپس به مدت ۳۰ ثانیه هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار برای شستشو عبور داده شد. مقدار اضافی اسید هم با عبور آب دو بار تقطیر تا نزدیک به خنثی شدن شسته شد.

۳-۲-۵- وسایل و دستگاه‌های لازم

تمامی اندازه‌گیری‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله شیمادزو AA-670^{۸۸} مجهز به لامپ هالوکاتد کبالت و شعله هوا _ استیلن انجام شد. پارامترهای دستگاهی مطابق با شرایط استاندارد (جدول (۳-۱۵)) تنظیم گردید.

جدول (۳-۱۵): شرایط استاندارد پارامترهای دستگاهی.

۲۴۰/۷	طول موج (nm)
۳	جریان لامپ (mA)
۰/۵	پهنای شکاف (mm)
۲/۰	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 دستگاه pH متر مدل ۷۴۴ ساخت شرکت متراهم^{۸۹} مجهز به الکتروود شیشه ترکیبی استفاده شد. برای پمپ محلول نمونه از یک پمپ پریستالتیک مدل ۵۲۰۱ (شرکت هایدولف^{۹۰}) مجهز به لوله‌های سیلیکونی با قطرهای داخلی متفاوت و سرعت چرخش موتور قابل تنظیم،

^{۸۸} Shimadzu AA-670

^{۸۹} Metrohm

^{۹۰} Hidolph

استفاده گردید. سرعت جریان مورد نظر از نمونه با بکارگیری لوله‌های سیلیکونی با قطر مناسب و تنظیم سرعت چرخش موتور پمپ تنظیم گردید. شیر تزریق شش راهه رثوداین^{۹۱} مدل ۵۰۱۱ ساخت شرکت ساپلکر برای تزریق محلول شوینده استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ پویش الکترونی با استفاده از میکروسکوپ ساخت شرکت فیلیپس^{۹۲} مدل XL30 بدست آمد. طیف UV - Visible و طیف IR مربوط به لیگاند به ترتیب با دستگاه‌های شیمادزو UV - 160 و IR - 470 گرفته شد. لوله‌های تفلونی با قطر ۲/۰ میلی‌متر برای تهیه ستون فاز جامد استفاده گردید.

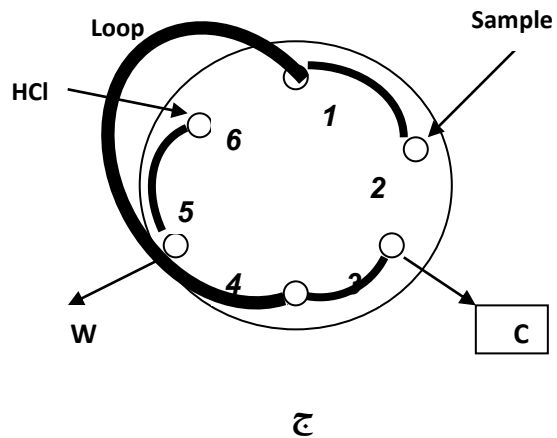
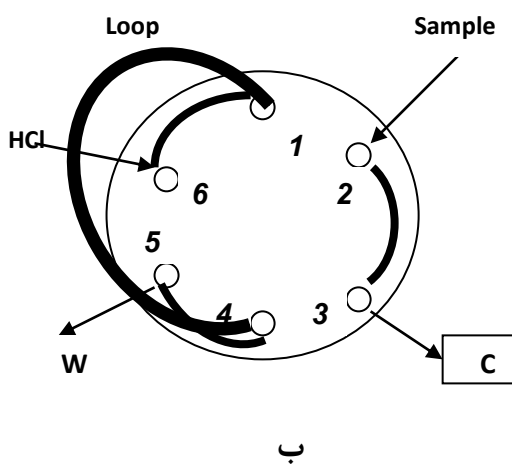
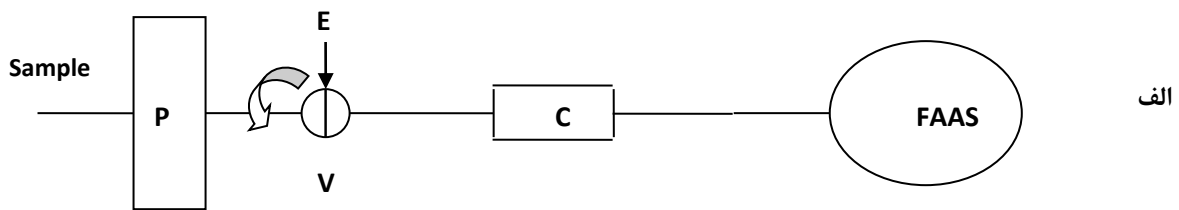
۳-۲-۶- طراحی سیستم پیش تغلیظ

برای پیش تغلیظ پیوسته و اندازه‌گیری مقادیر کم کبالت به روش اسپکترومتری جذب اتمی یک سیستم تک کاناله تزریق در جریان پیوسته با آشکارسازی جذب اتمی شعله‌ای مطابق شکل (۳-۱۲-الف) طراحی و استفاده شد. در این سیستم پیش تغلیظ و اندازه‌گیری کبالت مطابق زیر صورت می‌گیرد:

ابتدا شیر تزریق (V) در حالت بارگذاری قرار گرفته و نمونه مطابق شکل (۳-۱۲-ب) پس از عبور از شیر تزریق، از ستون پیش تغلیظ کننده (C) عبور می‌کند و در ستون (C) تغلیظ می‌شود. در خلال پیش تغلیظ نمونه، حجم لازم از محلول شوینده به درون حلقه نمونه تزریق می‌شود. پس از تکمیل زمان پیش تغلیظ (عبور حجم مورد نظر از محلول نمونه از ستون) شیر تزریق در حالت تزریق قرار می‌گیرد (مطابق شکل (۳-۱۲-ج)). در نتیجه جریانی از محلول شوینده از ستون پیش تغلیظ عبور کرده و یونهای کبالت (II) بازداري شده را شسته و وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی می‌کند. با ورود یونهای کبالت به درون شعله یک سیگنال جذب گذرا ایجاد می‌شود که ارتفاع پیک حاصله، با غلظت کبالت (II) متناسب بوده و می‌تواند به عنوان سیگنال تجزیه‌ای مورد استفاده قرار گیرد. در این سیستم به علت پایین بودن غلظت یونهای کبالت (II) در محلول نمونه، وارد شدن پیوسته محلول رقیق به داخل دستگاه جذب اتمی در حین فرایند پیش تغلیظ هیچ سیگنالی را تولید نمی‌کند و جذب زمینه در حد صفر است ولی با وارد شدن محلول شوینده به ستون و شستشوی یونهای کبالت یک سیگنال قوی ایجاد می‌شود.

⁹¹ Rheodyne

⁹² Philips



شکل (۳-۱۲): الف: طرح کلی سیستم مورد استفاده در این پروژه، که در آن پمپ پریستالتیک، (P) فاضلاب، (W) ستون، (E) شوینده، (V) شیر تزریق است. ب: طرح شیر تزریق در حالت نمونه‌گذاری در ستون (loading). ج: طرح شیر تزریق در حالت شویش ستون (elution).

۳-۲-۷- بررسی و بهینه سازی متغیرهای مؤثر در حساسیت واکنش

به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، پارمترهای مختلف شیمیایی (pH نمونه، نوع و غلظت بافر، نوع و غلظت محلول شوینده و قدرت یونی) و متغیرهای دستگاهی (سرعت جریان نمونه، زمان یا حجم پیش تغلیظ و طول ستون) مؤثر بر روی عملکرد سیستم مورد بررسی قرار گرفتند. برای بهینه‌سازی از روش یک متغیر در یک زمان استفاده گردید. در این روش تمام متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و متغیری که بایستی بهینه شود تغییر داده می‌شود تا مقدار بهینه آن مشخص گردد. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

- ۱- نوع شوینده
 - ۲- غلظت شوینده
 - ۳- pH نمونه
 - ۴- حجم بافر
 - ۵- سرعت جریان نمونه در حجم ثابت پیش تغلیظ
 - ۶- حجم پیش تغلیظ
 - ۷- حجم لوپ (حجم محلول شوینده)
 - ۸- طول ستون (مقدار مواد پرکننده ستون)
 - ۹- قدرت یونی (اثر نمک)
- برای بهینه سازی تمام متغیرها به صورت زیر عمل شد:

محلول نمونه با رقیق‌سازی محلول کبالت (II) با غلظت معین و تنظیم pH آن در pH مورد نظر با ۲/۵ میلی‌لیتر بافر فسفاتی در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری تهیه شد. سیستم پیش تغلیظ جریان پیوسته کوپل شده با اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله (FAAS) که در شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است، بکار گرفته شد. سرعت جریان محلول نمونه توسط پمپ پرسیتالیتیک با تنظیم قطر لوله‌ها و سرعت چرخش موتور در مقدار دلخواه تنظیم گردید. طول ستون و حجم لوپ مورد نظر انتخاب شد. با روشن کردن پمپ حجم معین و دلخواه از محلول نمونه از ستون پیش تغلیظ عبور داده شد. پس از گذشت زمان لازم برای پیش تغلیظ کبالت (II) (حجم عبوری مورد نظر) با تزریق محلول شوینده هیدروکلریک اسید با غلظت معلوم میزان جذب

توسط FAAS اندازه گیری شد. ارتفاع سیگنال ثبت شده (میزان جذب) به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در بهینه‌سازی مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۲-۷-۱- بررسی نوع شوینده

در این قسمت اثر نوع شوینده بر روی سیگنال تجزیه‌ای (میزان جذب) مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) در محیط بافر فسفاتی pH=۸/۰ (۲/۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) با سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه در یک ستون پیش تغلیظ ۱۰ سانتیمتری به صورت بر - خط پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۵ دقیقه) با چرخش شیر تزریق محلول شوینده با حجم ۲۰۰ میکرو لیتر به داخل ستون تزریق شد. سپس جذب محلول شسته شده توسط FAAS اندازه‌گیری گردید. شوینده‌هایی نظیر نیتریک اسید ۲/۰ نرمال، هیدروکلریک اسید ۲/۰ نرمال و سولفوریک اسید ۲/۰ نرمال بررسی شدند. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۶) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که تفاوت چندانی در قدرت شویندگی سه شوینده مورد بررسی وجود ندارد. لذا برای سهولت کار محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ نرمال به عنوان شوینده بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۱۶): نتایج حاصل از بررسی اثر نوع شوینده

جذب	نوع شوینده
۰/۰۶۸	HCl
۰/۰۶۸	HNO ₃
۰/۰۵۷	H ₂ SO ₄

۳-۲-۷-۲- بررسی غلظت شوینده

اثر غلظت شوینده بر روی سیگنال تجزیه‌ای در ناحیه غلظتی ۲/۵ - ۰/۲ مولار هیدروکلریک اسید بررسی و مورد بهینه‌سازی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر کبالت در محیط بافر فسفاتی (pH=۸/۰) ۲/۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) با سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه در ستون پیش تغلیظ ۱۰/۰ سانتیمتری به صورت بر - خط پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ ۵ دقیقه، با چرخش شیر تزریق محلول هیدروکلریک اسید در ناحیه غلظتی ۲/۵ - ۲/۰ مولار با حجمی برابر ۲۰۰ میکرولیتر به داخل ستون تزریق شد. سپس جذب محلول حاصل از شویش توسط FAAS اندازه گیری گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است.

نتایج نشان می دهد که میزان واجذب یون فلزی توسط هیدروکلریک اسید ۱/۴ مولار به ماکزیمم می رسد و سپس تقریباً ثابت می شود. برای اطمینان از شویش کامل آنالیت در غلظت های بالاتر، غلظت ۲/۰ مولار هیدروکلریک اسید به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۱۷): نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت شوینده

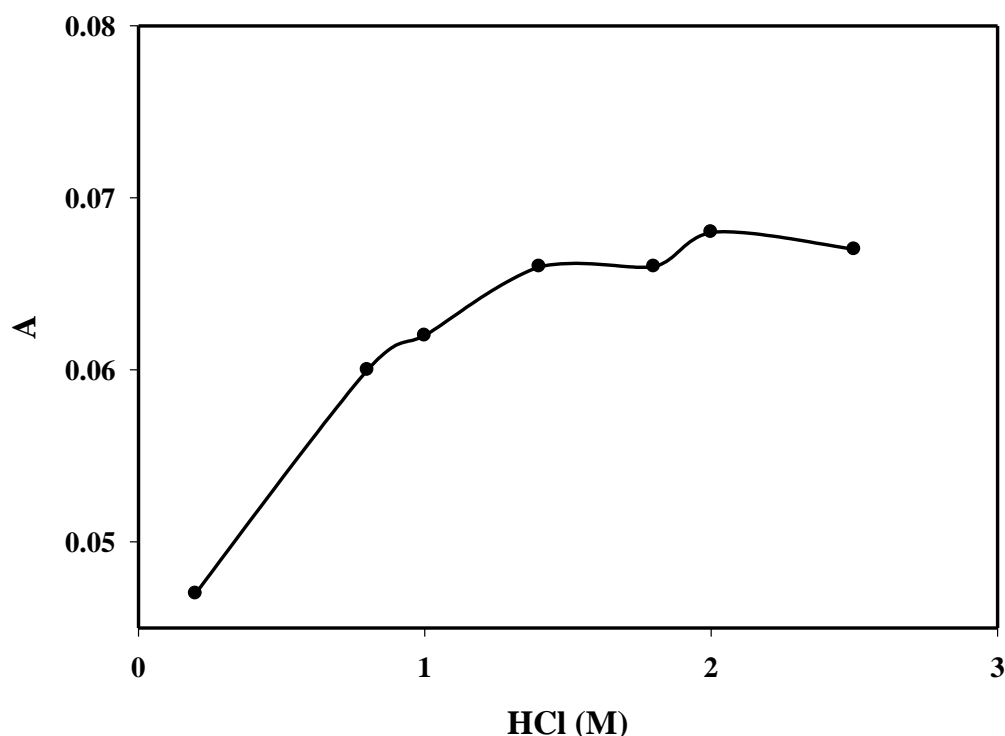
جذب	غلظت هیدروکلریک اسید (مولار)
۰/۰۴۷	۰/۲۰
۰/۰۶۰	۰/۸۰
۰/۰۶۲	۱/۰
۰/۰۶۶	۱/۴
۰/۰۶۶	۱/۸
۰/۰۶۸	۲/۰
۰/۰۶۷	۲/۵

۳-۲-۷-۳- بررسی اثر pH نمونه

اثر pH نمونه بر روی سیگنال تجزیه ای در محدوده pH=۳-۱۱ بررسی شد. در این بررسی روش کار به شیوه زیر بود:

۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) در محیط بافری مورد نظر در محدوده ۱۱/۰ - ۳/۰، ۲/۵ میلی لیتر از بافر مورد بررسی در بالن حجم ۵۰ میلی لیتری) با سرعت جریان ۲/۰ میلی

لیتر بر دقیقه در یک ستون ۱۰/۰ سانتیمتری به صورت بر - خط پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ ۵ دقیقه، با چرخش شیر تزریق محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با حجمی برابر ۲۰۰ میکرولیتر به داخل ستون تزریق شد. سپس جذب محلول شسته شده توسط FAAS اندازه‌گیری گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۱۴) گزارش شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که در گستره ۸/۰ - ۷/۰ pH

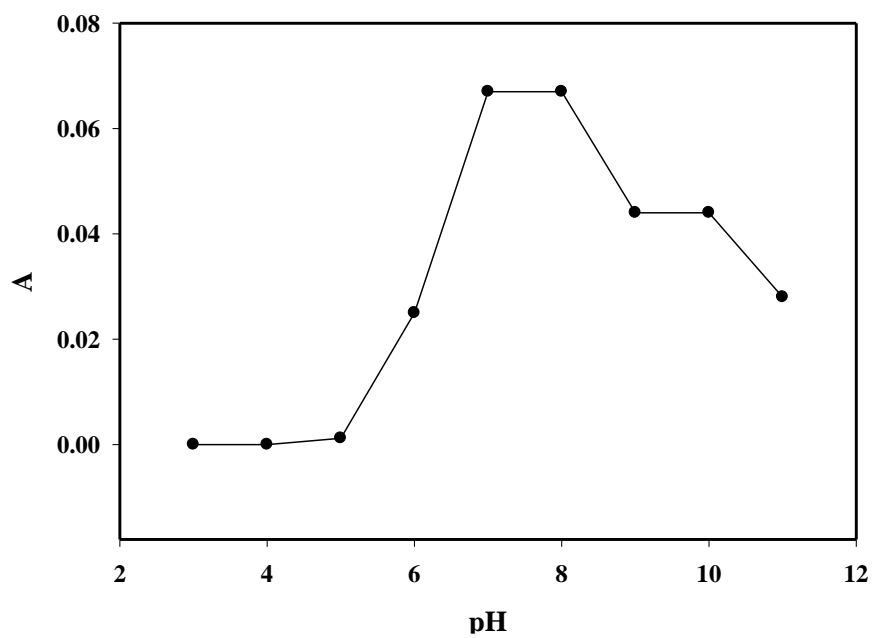


میزان بازداري آنالیت توسط فاز جامد به بیشترین مقدار خود می‌رسد در نتیجه حساسیت بیشتری ایجاد می‌گردد. لذا pH=۷/۰ به عنوان pH بهینه برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردید.

شکل (۳-۱۳): بررسی اثر غلظت شوینده هیدروکلریک اسید بر حساسیت. شرایط: سرعت جریان ۲/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، ۲/۵ میلی‌لیتر بافر فسفاتی pH=۸/۰ (در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری)، طول ستون ۱۰ سانتیمتر، حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتر، حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر و غلظت آنالیت ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر.

جدول (۳-۱۸): نتایج حاصل از بررسی اثر pH محلول

جذب	pH
۰/۰۰۰	۳/۰
۰/۰۰۰	۴/۰
۰/۰۰۱	۵/۰
۰/۰۲۵	۶/۰
۰/۰۶۷	۷/۰
۰/۰۶۷۰	۸/۰
۰/۰۴۴	۹/۰
۰/۰۴۴	۱۰
۰/۰۲۸	۱۱



شکل (۳-۱۴): بررسی اثر pH محلول. شرایط: سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار بعنوان شوینده، ۲/۵ میلی لیتر بافر مورد نظر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، طول ستون ۱۰ سانتی متر، حجم لوپ ۲۰۰ میکرو لیتر، حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر و غلظت آنالیت ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر.

۳-۲-۷-۴- بررسی حجم بافر

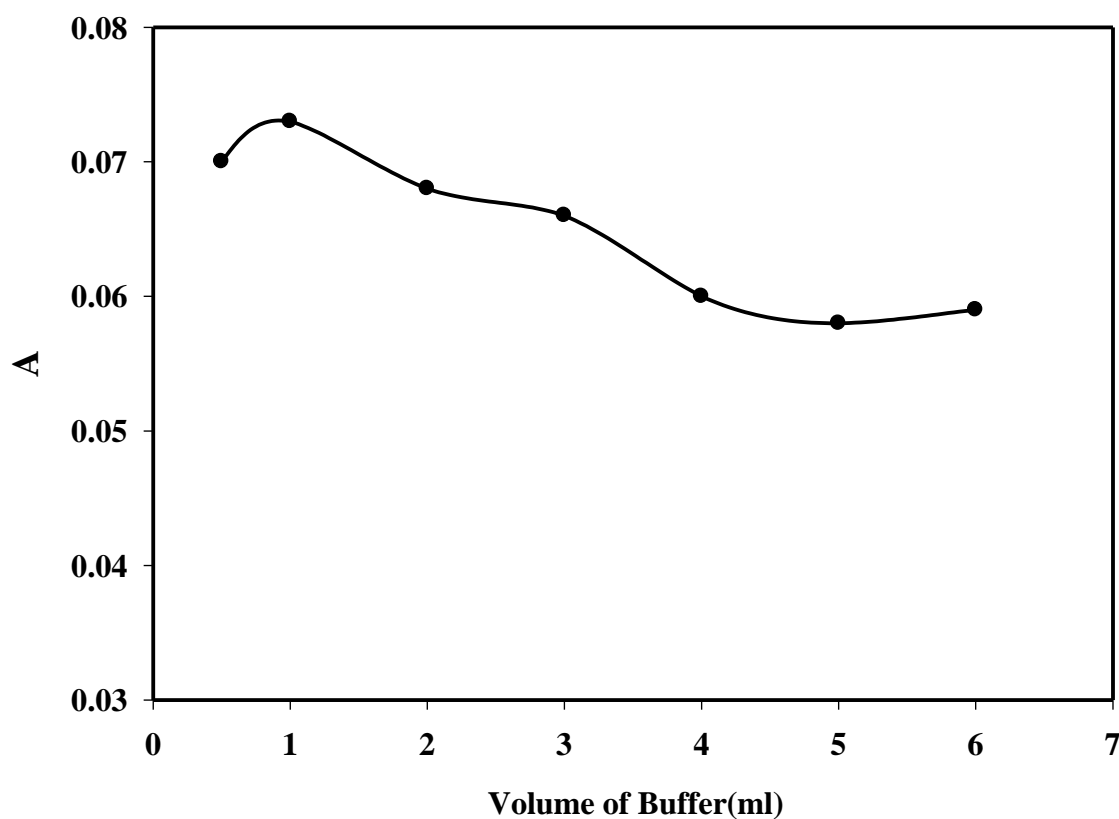
پس از بررسی نوع بافر برای دستیابی به حساسیت بیشتر حجم بافر نیز در گستره ۶/۰ - ۰/۵ میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۳۰ میلی گرم بر میلی لیتر کبالت (II) در محیط بافر فسفاتی pH=۷/۰ بافری شده با حجم مورد نظر، در یک ستون ۱۰ سانتی متری با سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه به صورت بر خط پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ ۵ دقیقه، با چرخش شیر تزریق محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ نرمال با حجم برابر ۲۰۰ میکرو لیتر (حجم لوپ) به داخل ستون تزریق شد. سپس جذب محلول شسته شده توسط FAAS اندازه گیری گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۱۵) گزارش شده است.

جدول (۳-۱۹): نتایج حاصل از بررسی اثر حجم بافر

جذب	حجم بافر (ml)
۰/۰۷۰	۰/۵۰
۰/۰۷۳	۱/۰
۰/۰۶۸	۲/۰
۰/۰۶۶	۳/۰
۰/۰۶۰	۴/۰
۰/۰۵۸	۵/۰
۰/۰۵۹	۶/۰

بررسی نتایج نشان می‌دهد که حجم ۱/۰ میلی لیتر بافر برای تنظیم pH در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری بیشترین حساسیت را ایجاد می‌کند. لذا این حجم بافر در مطالعات و بررسی‌های بعدی به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل (۳-۱۵): بررسی اثر حجم بافر. شرایط: سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار بعنوان شوینده، حجم مورد نظر از بافر فسفات (در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، طول ستون ۱۰ سانتی متر، حجم لوب ۲۰۰ میکرو لیتر، حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر و غلظت آنالیت ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر.

۳-۲-۷-۵- بررسی سرعت جریان نمونه در حجم ثابت

اثر سرعت جریان نمونه در گستره ۳/۶۰ - ۱/۰ بر روی سیگنال تجزیه‌ای برای دو غلظت ۰/۰۱۰ و ۰/۰۳۰ میلی‌گرم بر لیتر کبالت (II) در دو حجم ثابت ۱۰ و ۲۰ میلی‌لیتری مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. در این بهینه‌سازی به صورت زیر عمل شد:

ابتدا برای ۱۰/۰ میلی‌لیتر حجم عبوری محلول‌های ۰/۰۱۰ و ۰/۰۳۰ میلی‌گرم بر لیتر نمونه در محیط بافر فسفاتی pH=۷/۰ (۱/۰ میلی‌لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری) با سرعت جریان‌هایی با محدوده ۳/۶ - ۱/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و با طول ستون ۱۰/۰ سانتیمتر پیش تغلیظ به صورت بر _ خط انجام شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ با چرخش شیر تزریق محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار موجود در لوپ ۲۰۰ میکرو لیتری به داخل ستون تزریق شد. سپس جذب محلول حاصل از شویس توسط FAAS اندازه‌گیری گردید. تمامی این مراحل برای حجم عبوری ۲۰ میلی‌لیتری نمونه در دو غلظت ۰/۰۱۰ و ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر کبالت (II) تکرار گردید. نتایج حاصل در جدول‌های (۳-۲۰) و (۳-۲۱) و شکل‌های (۳-۱۶) و (۳-۱۷) نشان داده شده است.

جدول (۳-۲۰): نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت جریان نمونه در حجم ثابت (حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتری)

سرعت جریان (میلی لیتر بر دقیقه)	جذب برای محلول ۰/۰۱۰ میکرو گرم بر میلی لیتر کبالت	جذب برای محلول ۰/۰۳۰ میکرو گرم بر میلی لیتر کبالت
۱/۰	۰/۰۲۳	۰/۰۶۰

۰/۰۶۶	۰/۰۲۴	۱/۵
۰/۰۷۰	۰/۰۲۷	۲/۰
۰/۰۶۲	۰/۰۲۷	۲/۵
۰/۰۵۹	۰/۰۲۲	۲/۹
۰/۰۵۸	۰/۰۲۲	۳/۳
۰/۰۵۷	۰/۰۱۹	۳/۶

جدول (۳-۲۱): نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت جریان نمونه در حجم ثابت (حجم ۲۰/۰ میلی لیتری)

جذب برای محلول ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر کبالت	جذب برای محلول ۰/۰۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر کبالت	سرعت جریان (میلی لیتر بر دقیقه)
۰/۱۴۸	۰/۰۵۷	۱/۰
۰/۱۶۵	۰/۰۶۱	۱/۵
۰/۱۶۶	۰/۰۶۰	۲/۰
۰/۱۵۸	۰/۰۵۶	۲/۵
۰/۱۴۲	۰/۰۶۰	۲/۹
۰/۱۳۸	۰/۰۴۴	۳/۳
۰/۱۲۸	۰/۰۳۹	۳/۶

بررسی نتایج نشان می دهد که بیشترین انتقال جرم از فاز مایع به فاز جامد در سرعت جریان برابر ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه رخ می دهد. به همین دلیل در بررسی های بعدی سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه به عنوان بهینه انتخاب شد.

۳-۲-۷-۶- بررسی حجم محلول نمونه برای پیش تغلیظ

پس از بهینه کردن سرعت جریان نمونه در حجم ثابت، به بررسی اثر حجم محلول نمونه در یک سرعت جریان ثابت پرداخته شد. روش کار به صورت زیر بود:

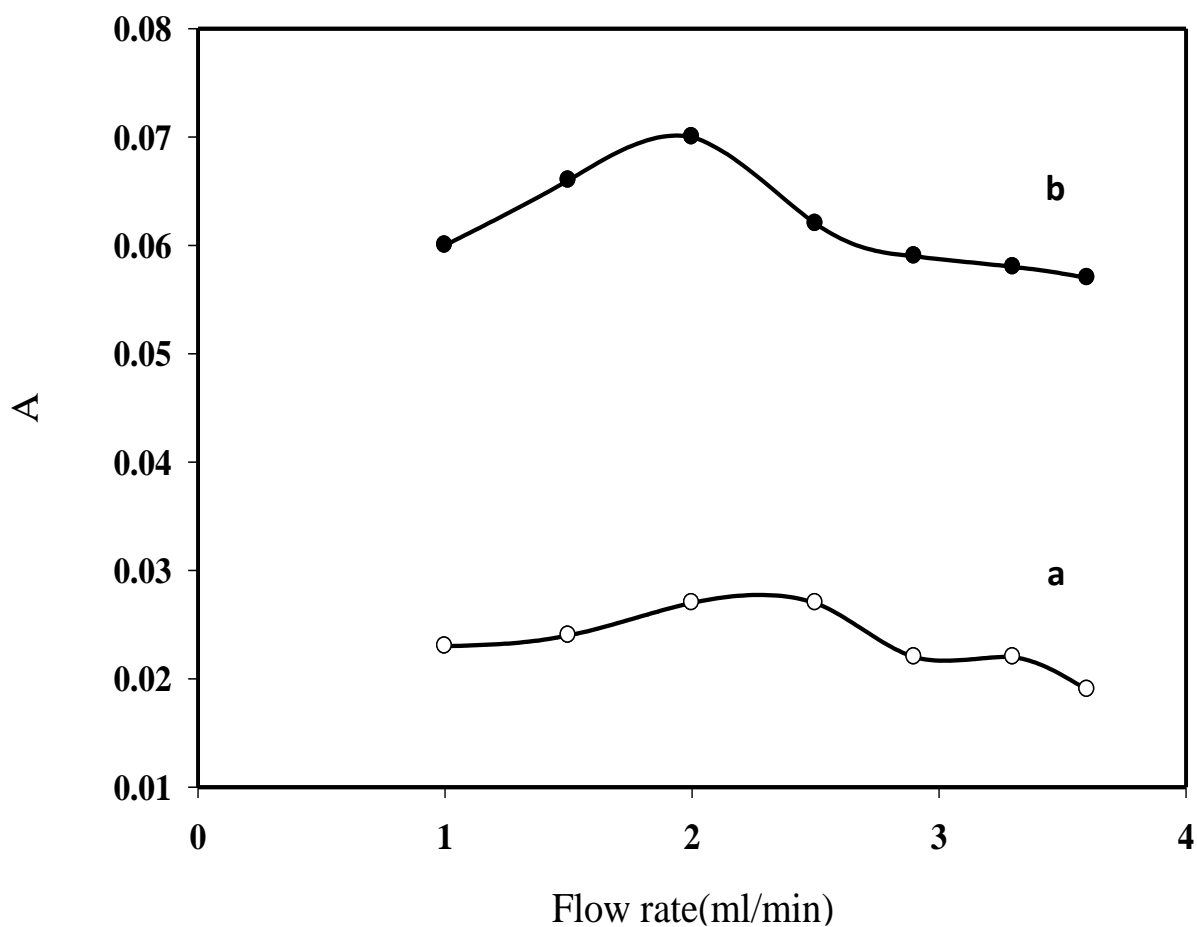
محلول ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر کبالت در گستره حجمی ۵۰/۰ - ۲/۰ میلی لیتر در محیط بافر فسفاتی pH=۷/۰ (۱/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، با سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه و در یک ستون ۱۰/۰ سانتیمتری به صورت بر - خط پیش تغلیظ گردید. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ، در گستره زمانی ۲۵/۰ - ۱/۰ دقیقه (با توجه به سرعت جریان محلول)، با چرخش شیر تزریق محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با حجمی برابر ۲۰۰ میکرو لیتر (حجم لوپ) به داخل ستون تزریق شد. سپس جذب محلول شسته شده توسط FAAS اندازه گیری گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۲) و شکل (۳-۱۸) گزارش شده است.

همانطور که انتظار می رود هر چه حجم یا زمان پیش تغلیظ زیادتر شود، میزان نمونه بازداري شده در ستون افزایش یافته و سیگنال تجزیه ای بیشتر می شود. در مطالعات و بررسی های بعدی برای کاهش زمان آنالیز و افزایش سرعت نمونه گذاری حجم ۱۰/۰ میلی لیتری (۵ دقیقه)، به عنوان حجم پیش تغلیظ انتخاب شد.

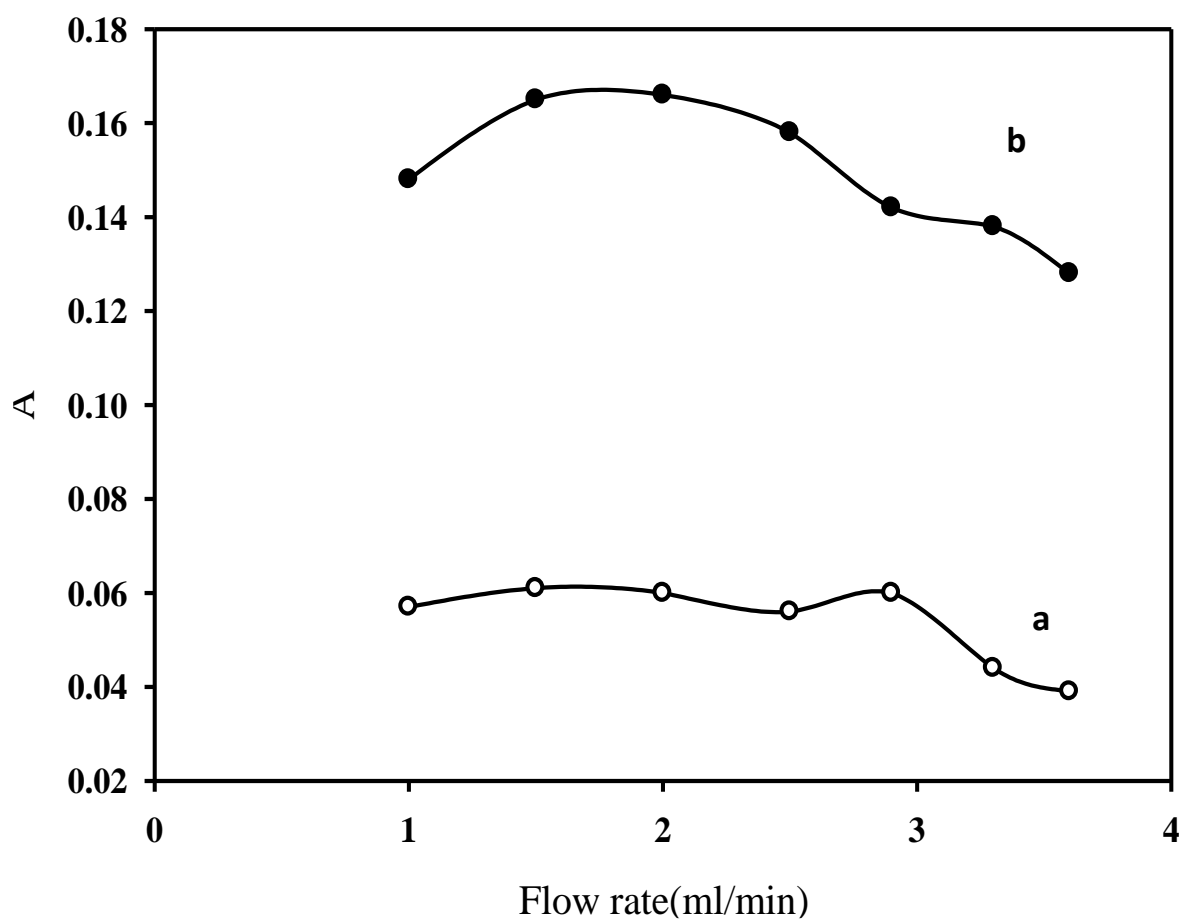
جدول (۳-۲۲): نتایج حاصل از بررسی حجم محلول نمونه برای پیش تغلیظ در سرعت جریان ثابت

حجم محلول (میلی لیتر)	زمان (دقیقه)	جذب
۲/۰	۱/۰	۰/۰۰۰
۴/۰	۲/۰	۰/۰۲۷
۶/۰	۳/۰	۰/۰۴۲
۸/۰	۴/۰	۰/۰۵۳
۱۰/۰	۵/۰	۰/۰۶۹
۱۲/۰	۶/۰	۰/۰۸۸
۱۴/۰	۷/۰	۰/۱۱۵
۱۶/۰	۸/۰	۰/۱۲۵
۱۸/۰	۹/۰	۰/۱۴۶
۲۰/۰	۱۰/۰	۰/۱۶۳

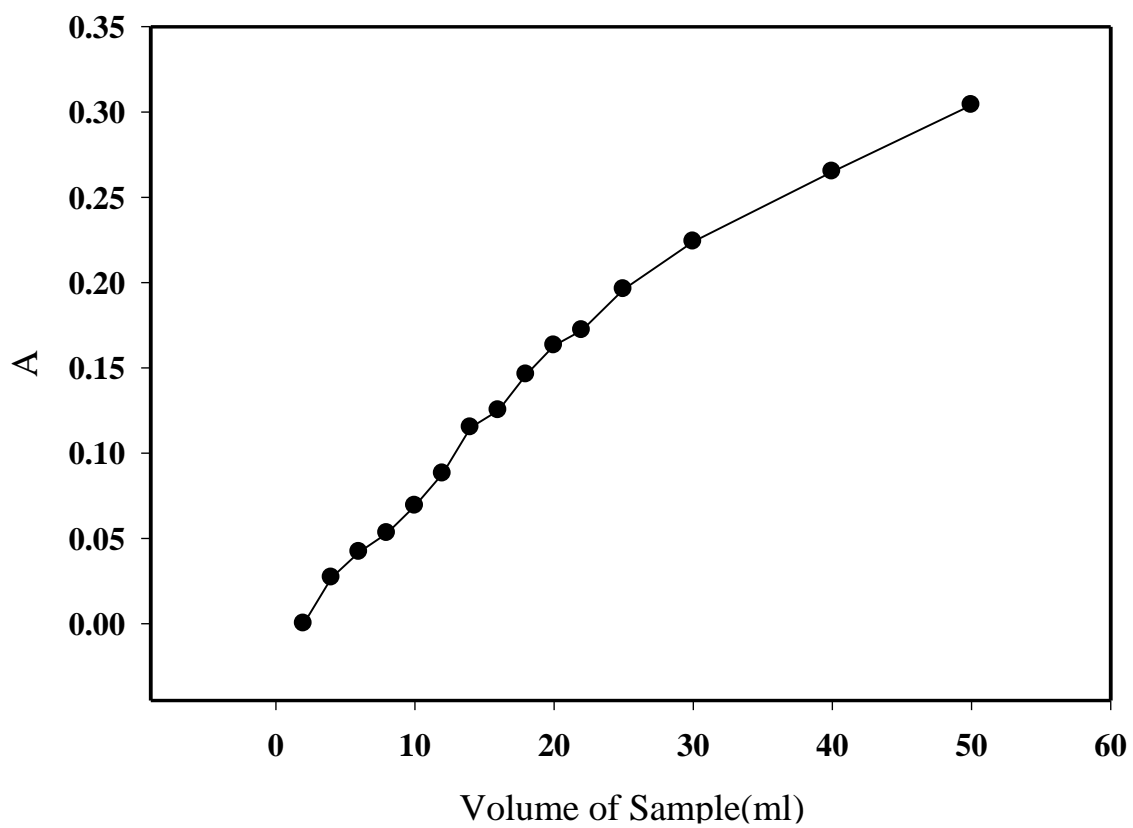
•/۱۷۲	۱۱/۰	۲۲/۰
•/۱۹۶	۱۲/۵	۲۵/۰
•/۲۲۴	۱۵/۰	۳۰/۰
•/۲۶۵	۲۰/۰	۴۰/۰
•/۳۰۴	۲۵/۰	۵۰/۰



شکل (۳-۱۶): بررسی اثر سرعت جریان در حجم ثابت ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول بر حساسیت. شرایط: طول ستون ۱۰/۰ سانتیمتر، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار بعنوان شوینده، حجم ۱/۰ میلی لیتر از بافر فسفاتی pH=۷/۰ (در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتر. (a) غلظت آنالیت ۰/۰۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر و (b) ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر.



شکل (۳-۱۷): بررسی اثر سرعت جریان در حجم ثابت ۲۰٪ میلی لیتر از محلول بر حساسیت. شرایط: طول ستون ۱۰٪ سانتیمتر، هیدروکلریک اسید ۲٪ مولار بعنوان شوینده، حجم ۱۰ میلی لیتر از بافر فسفاتی pH=۷/۰ (در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتر. (a) غلظت آنالیت ۰/۰۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر و (b) ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر.



شکل (۳-۱۸): بررسی اثر مقدار حجم پیش تغلیظ. شرایط: سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۱۰/۰ سانتیمتر، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار بعنوان شوینده، حجم ۱/۰ میلی لیتر از بافر فسفاتاتی pH=۷/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتر، غلظت کبالت ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر.

۳-۲-۷-۷- بررسی حجم محلول شوینده

برای بررسی حجم شوینده، حجم لوپ تزریق در گستره ۳۰۰ - ۵۰ میکرولیتر تغییر داده شد. روش کار به صورت زیر بود:

۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۳۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) در محیط بافر فسفاتی $pH=7/0$ (۱/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) در یک ستون ۱۰/۰ سانتیمتری با سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه به صورت بر - خط پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۵ دقیقه) با چرخش شیر تزریق محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با حجمی برابر حجم لوپ، در گستره حجمی ۳۰۰ - ۵۰ میکرو لیتر، به داخل ستون تزریق گردید. سپس جذب محلول شسته شده توسط FAAS اندازه گیری شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۱۹) گزارش شده است. با بررسی نتایج مشخص می شود که در گستره ۳۰۰ - ۱۰۰ میکرولیتر سیگنال تجزیه ای تقریباً ثابت است. لذا برای اطمینان از شستشوی کامل آنالیت در غلظت های بالا، مصرف کمتر میزان هیدروکلریک اسید و صرف زمان کمتر حجم ۲۰۰ میکرولیتر برای حجم محلول شوینده به عنوان بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۲۳): نتایج حاصل از بررسی اثر حجم محلول شوینده

جذب	حجم محلول شوینده (میکرولیتر)
۰/۰۵۱	۵۰
۰/۰۶۷	۱۰۰
۰/۰۷۰	۲۰۰
۰/۰۶۷	۳۰۰

۳-۲-۷-۸- بررسی طول ستون (مقدار مواد پرکننده ستون)

اثر طول ستون (مقدار مواد پرکننده ستون) بر روی سیگنال نجزیه‌ای در گستره ۱۱/۰ - ۵/۰ سانتیمتر برای دو غلظت ۰/۰۳۰ و ۰/۰۶۰ میلی‌گرم بر لیتر کبالت (II) مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. در این بهینه‌سازی به صورت زیر عمل شد:

۱۰/۰ میلی‌لیتر از هر یک از محلول‌های ۰/۰۳۰ و ۰/۰۶۰ میلی‌گرم بر لیتر کبالت (II) در محیط بافر فسفاتی pH=۷/۰ (۱/۰ میلی‌لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری)، با سرعت جریان ۲/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و در ستون‌هایی با طول پر شده در محدوده ۱۱/۰ - ۵/۰ سانتیمتر به صورت بر - خط پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۵ دقیقه) با چرخش شیر تزریق محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با حجمی برابر ۲۰۰ میکرو لیتر به داخل ستون تزریق گردید. سپس جذب محلول شسته شده توسط FAAS اندازه گیری شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۴) و شکل (۳-۲۰) گزارش شده است. با توجه به نتایج حاصل مقدار بهینه طول ستون ۹/۰ سانتیمتر انتخاب شد.

جدول (۳-۲۴): نتایج حاصل از بررسی اثر طول ستون

طول ستون (سانتیمتر)	جذب برای ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر کبالت	جذب برای ۰/۰۶۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر کبالت
۵/۰	۰/۰۱۵	۰/۰۷۰
۶/۰	۰/۰۴۵	۰/۰۷۸
۸/۰	۰/۰۶۳	۰/۰۹۳
۹/۰	۰/۰۷۴	۰/۱۲۹
۱۰	۰/۰۶۸	۰/۱۲۰
۱۱	۰/۰۶۹	۰/۱۲۳

۳-۲-۷-۹- بررسی قدرت یونی (اثر نمک)

بررسی اثر قدرت یونی با استفاده از محلول نمک پتاسیم نیترات ۲/۰ مولار و در گستره غلظتی ۰/۰۵ - ۰/۰ مولار انجام شد. روش کار به صورت زیر بود:

حجم‌های ۱۰/۰ میلی‌لیتری از محلول ۰/۰۳۰ میلی‌گرم بر لیتر کبالت (II) در محیط بافر فسفاتی pH=۷/۰ (۱/۰ میلی‌لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری) و با تنظیم قدرت یونی (غلظت نمک) بوسیله

پتاسیم نیترات در گستره غلظتی ۰/۵ - ۰/۰ مولار، با سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه و در یک ستون ۹/۰ سانتیمتری به صورت بر - خط پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۵ دقیقه) با چرخش شیر تزریق محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با حجمی برابر ۲۰۰ میکرولیتر به داخل ستون تزریق شد. سپس جذب محلول شسته شده توسط FAAS اندازه گیری شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۵) و شکل (۳-۲۱) گزارش شده است. بررسی نتایج نشان می دهد که با تغییر قدرت یونی تفاوت چندانی در سیگنال تجزیه ای مشاهده نمی شود.

جدول (۳-۲۵): نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی

جذب	غلظت پتاسیم نیترات (مولار)
۰/۰۷۶	۰/۰
۰/۰۷۲	۰/۰۶
۰/۰۷۲	۰/۱۰
۰/۰۶۹	۰/۲۰
۰/۰۶۳	۰/۳۰
۰/۰۶۳	۰/۴۰
۰/۰۶۳	۰/۵۰

۳-۲-۸- شرایط بهینه

با توجه به نتایج بدست آمده در بررسی و بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر روی عملکرد مناسب سیستم شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

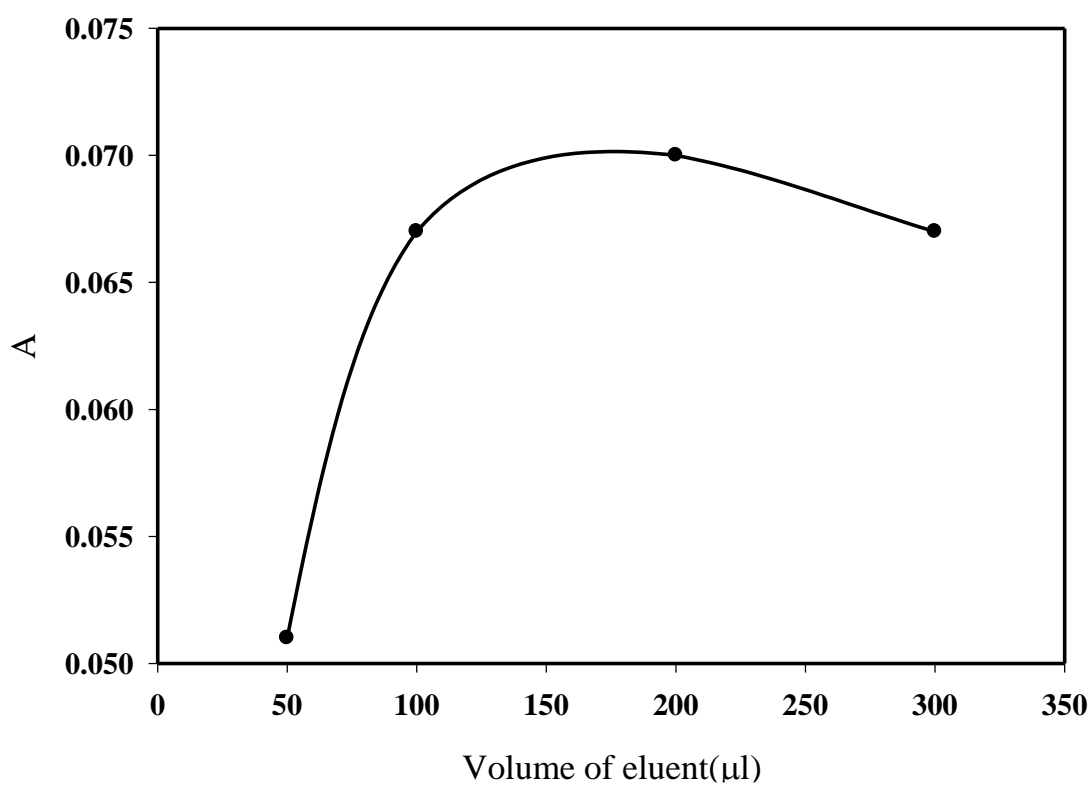
۱- هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده

۲- ۱/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با pH=۷/۰ برای ۵۰/۰ میلی لیتر از محلول نمونه

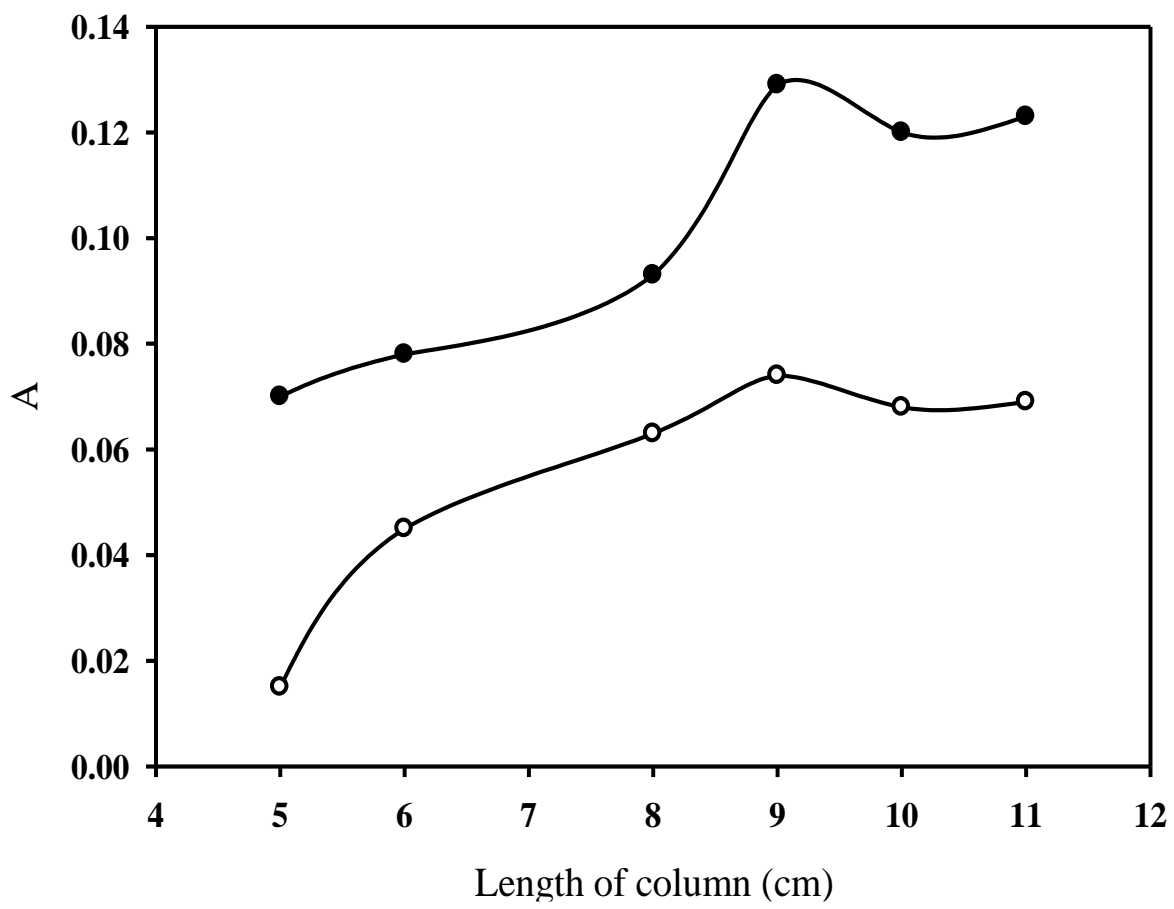
۳- سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه

۴- لوپ با حجم ۲۰۰ میکرولیتر

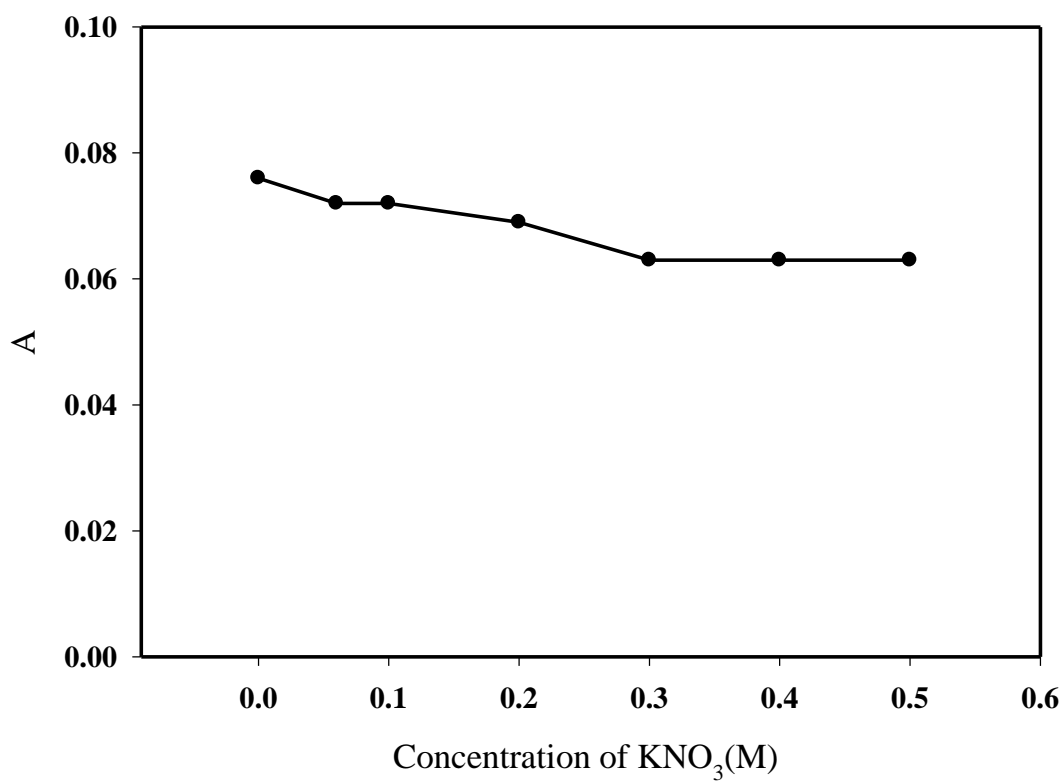
۵- ۹/۰ سانتیمتر طول ستون



شکل (۳-۱۹): بررسی اثر حجم محلول شوینده بر حساسیت روش. شرایط: سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۱۰/۰ سانتیمتر، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار بعنوان شوینده، حجم ۱/۰ میلی لیتر از بافر فسفاتی pH=۷/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت کبالت (II) ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر.



شکل (۳-۲۰): بررسی اثر طول ستون بر حساسیت روش. شرایط: سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتر، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، ۱/۰ میلی لیتر از بافر فسفاتی pH=۷/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، (a) غلظت کبالت (II) ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر و (b) غلظت کبالت (II) ۰/۰۶۰ میکروگرم بر میلی لیتر.



شکل (۳-۲۱): بررسی اثر قدرت یونی بر حساسیت روش. شرایط: سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۹/۰ سانتیمتر، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار بعنوان شوینده، حجم ۱/۰ میلی لیتر از بافر فسفاتی pH=۷/۰ (در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت کبالت (II) ۰/۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر.

۳-۲-۹-رسم منحنی کالیبراسیون

در شرایط بهینه از پارامترهای شیمیایی و دستگاهی، منحنی کالیبراسیون برای اندازه گیری یون کبالت به دست آمد. روش کار به صورت زیر بود:

محلول هایی با غلظت های متفاوت از یون کبالت (II) در گستره غلظتی ۰/۰۸۰ - ۰/۰۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتری و گستره غلظتی ۰/۰۴۰ - ۰/۰۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر برای حجم پیش تغلیظ ۲۰/۰ میلی لیتری در محیط بافر فسفاتی pH=۷/۰ (۱/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) تهیه شد. سپس حجمهای ۱۰/۰ و ۲۰/۰ میلی لیتری هر یک از محلول ها به صورت جداگانه با سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه و در ستون ۹/۰ سانتیمتری به صورت بر - خط پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ ۵ دقیقه، با چرخش شیر تزریق محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با حجمی برابر ۲۰۰ میکرولیتر به داخل ستون تزریق شد. سپس جذب محلول های شسته شده توسط FAAS اندازه گیری گردید. نتایج بدست آمده و منحنی کالیبراسیون در جدول های (۳-۲۶) و (۳-۲۷) و شکل های (۳-۲۲) و (۳-۲۳) آمده است.

نتایج حاصل نشان می دهد که در شرایط بهینه ذکر شده در بخش (۳-۲-۶) در دو حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۰/۰ میلی لیتری از نمونه به ترتیب در محدوده ی غلظتی ۰/۰۸۰ - ۰/۰۱۰ و ۰/۰۴۰ - ۰/۰۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر

میکروگرم بر میلی لیتر کبالت (II) تابعیت خطی بین سیگنال اندازه گیری شده (میزان جذب اتمی محلول حاصل از شویش) و غلظت یون کبالت موجود در محلول وجود دارد.

معادله رگرسیون برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر در محدوده غلظتی ۰/۰۸۰ - ۰/۰۰۱۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) به صورت زیر بدست آمد:

رابطه (۲-۳)

$$A = 2/0.241 C_{Co(II)} + 0/0.116 \quad r = 0/9979 \quad n = 11$$

معادله رگرسیون برای حجم پیش تغلیظ ۲۰/۰ میلی لیتر در محدوده غلظتی ۰/۰۴۰ - ۰/۰۰۰۳۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) به صورت زیر بدست آمد:

رابطه (۳-۳)

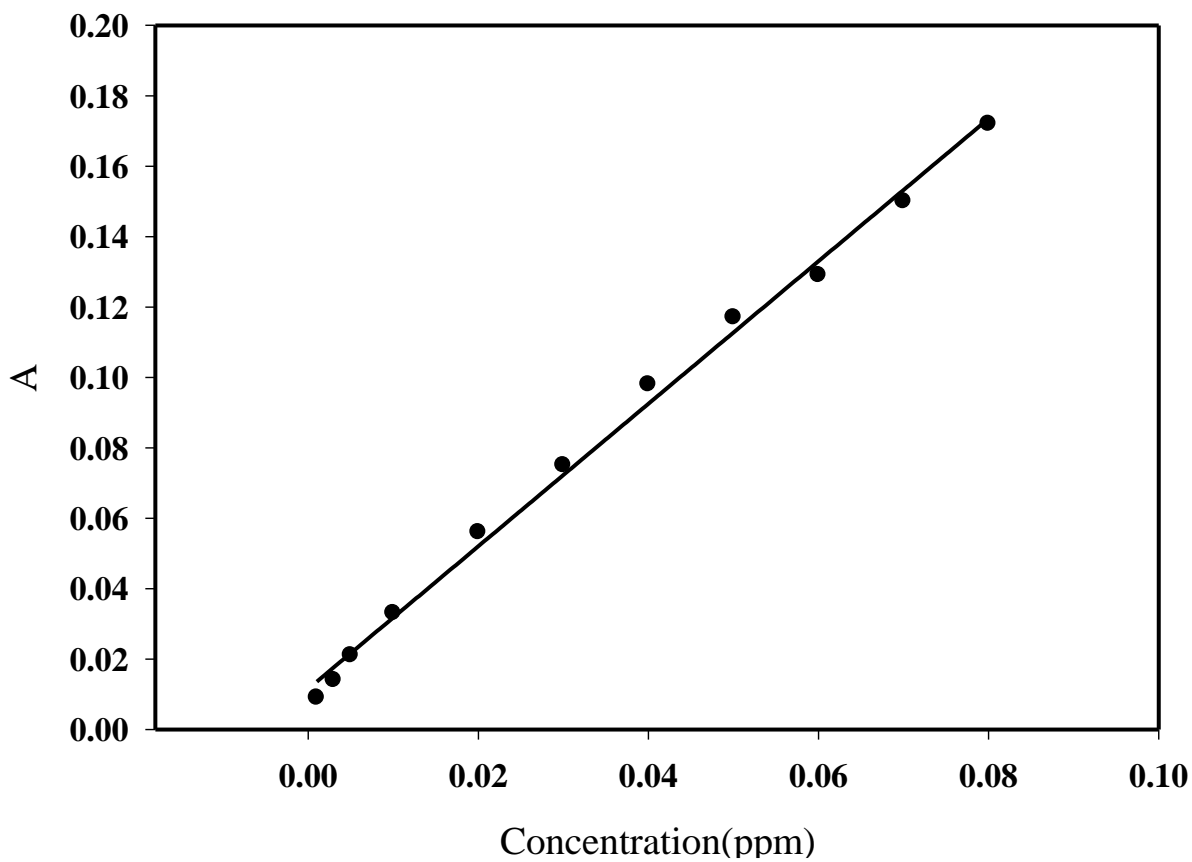
$$A = 5/3218 C_{Co(II)} + 0/0.116 \quad r = 0/9989 \quad n = 9$$

جدول (۲۶-۳): سیگنال تجزیه ای بدست آمده برای غلظت های مختلف کبالت (II) در محدوده ۰/۰۸۰ - ۰/۰۰۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتری

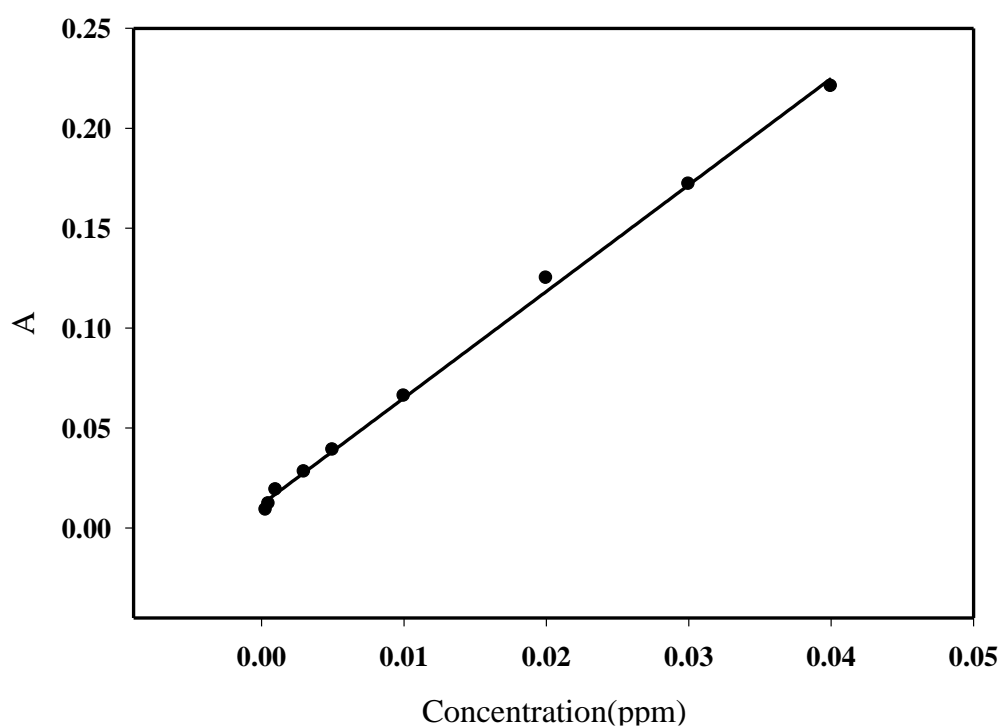
جذب	غلظت (میکروگرم بر میلی لیتر)
۰/۰۰۹	۰/۰۰۱۰
۰/۰۱۴	۰/۰۰۳۰
۰/۰۲۱	۰/۰۰۵۰
۰/۰۳۳	۰/۰۱۰
۰/۰۵۶	۰/۰۲۰
۰/۰۷۵	۰/۰۳۰
۰/۰۹۸	۰/۰۴۰
۰/۱۱۷	۰/۰۵۰
۰/۱۲۹	۰/۰۶۰
۰/۱۵۰	۰/۰۷۰
۰/۱۷۲	۰/۰۸۰

جدول (۲۷-۳): سیگنال تجزیه ای بدست آمده برای غلظت های مختلف کبالت (II) در محدوده ۰/۰۴۰ - ۰/۰۰۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر با حجم پیش تغلیظ ۲۰/۰ میلی لیتری

جذب	غلظت (میکروگرم بر میلی لیتر)
۰/۰۰۸	۰/۰۰۰۳۰
۰/۰۱۲	۰/۰۰۰۵۰
۰/۰۱۸	۰/۰۰۱۰
۰/۰۲۸	۰/۰۰۳۰
۰/۰۴۰	۰/۰۰۵۰
۰/۰۶۶	۰/۰۱۰
۰/۱۲۵	۰/۰۲۰
۰/۱۷۲	۰/۰۳۰
۰/۲۲۰	۰/۰۴۰



شکل (۳-۲۲): نمودار منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۰۸۰ - ۰/۰۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر اگزالات. شرایط: هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار بعنوان شوینده، ۱/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی pH=۷/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتری، طول ستون ۹/۰ سانتیمتر و حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتری.



شکل (۳-۲۳): نمودار منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۰۴۰ - ۰/۰۰۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر اگزالات. شرایط: هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار بعنوان شوینده، ۱/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی pH=۷/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتری، طول ستون ۹/۰ سانتیمتر و حجم پیش تغلیظ ۲۰/۰ میلی لیتری.

۳-۲-۱۰- بررسی مزاحمت‌ها

علیرغم گزینش‌پذیری ذاتی در اندازه‌گیری توسط FAAS، با انتخاب نمونه با غلظت ۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مزاحمت احتمالی کاتیون‌ها و آنیون‌ها توسط روش پیش‌تغلیظ بر - خط و اندازه‌گیری با FAAS بررسی شد. روش کار به صورت زیر بود:

ابتدا میزان جذب اتمی نمونه در غیاب گونه مزاحم در شرایط بهینه برای ۶ بار تکراری اندازه‌گیری شد و انحراف استاندارد جذب‌های حاصل محاسبه گردید. محدوده اطمینان با توجه به رابطه‌ی $\bar{A} \pm 3S$ به دست آمد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت هر یون، یون موردنظر به میزان ۱۰۰۰ برابر وزنی - وزنی نسبت به یون کبالت (II) به محلول اضافه می‌شد. جذب اتمی محلول حاصل پس از پیش‌تغلیظ اندازه‌گیری شد. اگر مقدار جذب در فاصله اطمینان قرار داشت به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود مزاحم نیست و در غیر این صورت نسبت گونه مزاحم به یون کبالت مرتباً کم می‌شد تا دیگر مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۸) آمده است.

با توجه به نتایج بدست آمده معلوم گردید که تعداد زیادی از یون‌ها هنگامی که به اندازه ۱۰۰۰ برابر کبالت در نمونه حضور داشته باشند در تعیین کبالت مزاحمت جدی ایجاد نمی‌کنند. بیشترین اثر مزاحمت برای $EDTA$ ، Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Fe^{2+} ، Fe^{3+} می‌باشد. مزاحمت کاتیون Fe^{3+} با استفاده از یون سیترات با غلظت ۱۰/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر تا حد ۲۰۰ برابر وزنی - وزنی کاهش می‌یابد.

جدول (۳-۲۸): نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری یون کبالت با غلظت ۰/۰۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر.

حد مجاز (نسبت وزنی گونه به کبالت)	گونه مورد بررسی
۱۰۰۰	K^+ ، Na^+ ، NO_3^- ، F^- ، Cl^- ، Br^- ، I^- ، Mn^{2+} ، Cd^{2+} ، Ca^{2+} ، Ba^{2+} ، Mg^{2+} ، Sr^{2+} ، Pb^{2+} ، Hg^{2+} ، Zn^{2+} ، As^{3+} ، Bi^{3+} ، Cr^{3+} ، SO_4^{2-} ، WO_4^{2-} ، MoO_4^{2-}
۸۰۰	سیترات
۶۰۰	Ag^+

۵۰	Al^{3+}
۲۵	$Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$
۱	EDTA

۳-۲-۱۱-دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش، غلظت های متفاوتی از کبالت در دامنه خطی هر یک از منحنی های کالیبراسیون برای حجم های پیش تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۰/۰ میلی لیتر انتخاب شد. برای هر یک از غلظت های انتخاب شده، ۱۰ بار اندازه گیری تکراری تحت شرایط بهینه انجام گردید. با استفاده از جذب های بدست آمده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون، مقدار کبالت معادل با هر جذب محاسبه شد. سپس میزان انحراف استاندارد برای غلظت کبالت در هر نمونه محاسبه شد. نتایج بدست آمده در جدول (۳-۲۹) آورده شده است.

جدول (۳-۲۹): نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش

درصد بازیابی %	میزان کبالت موجود (میکروگرم بر میلی لیتر)	میزان کبالت اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	حجم پیش تغلیظ (میلی لیتر)
۱۰۰/۰	۰/۰۰۷۰	۰/۰۰۷ ± ۰/۰۰۲۰	۱۰
۱۰۳/۳	۰/۰۳۰	۰/۰۳۱ ± ۰/۰۰۲۰	۱۰
۹۶/۷	۰/۰۶۰	۰/۰۵۸ ± ۰/۰۰۴۰	۱۰
۱۰۰/۰	۰/۰۱۰	۰/۰۱۰ ± ۰/۰۰۳	۲۰

۳-۲-۱۲-حد تشخیص روش

برای بدست آوردن حد تشخیص تئوری روش، از رابطه (۳-۱) استفاده گردید و برای اندازه گیری سیگنال محلول شاهد به صورت زیر عمل شد:

۱۰/ میلی لیتر آب دوبار تقطیر در محیط بافر فسفاتی (pH=۷/۰) ۱/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، با سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه و در ستون ۹/۰ سانتیمتری پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ با چرخش شیر تزریق، محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار باحجمی برابر حجم

لوپ (۲۰۰ میکرولیتر)، به داخل ستون تزریق شد. سپس جذب محلول حاصل از شویش توسط FAAS اندازه‌گیری شد. این مراحل برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری انجام شد. همچنین کلیه مراحل فوق برای حجم ۲۰/۰ میلی‌لیتر شاهد انجام شد. مقادیر حد تشخیص برای حجم‌های پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۰/۰ میلی‌لیتر شاهد به ترتیب ۰/۷۸ و ۰/۲۹ میکروگرم به لیتر به دست آمد.

۳-۲-۱۳-فاکتور تغلیظ

فاکتور تغلیظ برای یک گونه به صورت زیر تعریف می‌شود:

نسبت غلظت دو آنالیت که اولی بدون پیش‌تغلیظ و دومی با پیش‌تغلیظ عدد جذب یکسانی داشته باشند [۱۴۳].

برای بررسی توانایی ستون استفاده شده در روش پیشنهادی در میزان پیش‌تغلیظ یون کبالت به روش زیر عمل شد:

محلول‌هایی با غلظت‌های معین و متفاوت از کبالت در محیط بافر فسفات $\text{pH}=7/0$ تهیه شد. ابتدا میزان جذب هر یک از محلول‌ها بدون انجام عمل پیش‌تغلیظ و توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه‌گیری شد و سیگنال‌های مورد نظر توسط ثبات، ثبت شد. سپس حجم‌های ۱۰/۰ میلی‌لیتری از محلول‌های تهیه شده تحت شرایط بهینه به صورت بر - خط پیش‌تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش‌تغلیظ لازم با چرخش شیر تزریق محلول شوینده به داخل ستون تزریق و جذب محلول حاصل از شویش توسط سیستم تزریق در جریان پیوسته - اسپکترومتری جذب اتمی اندازه‌گیری شد. در این مرحله نیز سیگنال‌ها توسط ثبات، ثبت گردید. با مقایسه ارتفاع پیکهای به دست آمده در دو مرحله مشخص شد که ارتفاع سیگنال جذب محلول ۱/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر بدون پیش‌تغلیظ با ارتفاع پیک محلول ۰/۰۰۹۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر پیش‌تغلیظ شده تحت شرایط بهینه با یکدیگر برابرند که در شکل (۳-۲۴) نشان داده شده است.

با این توضیحات فاکتور پیش‌تغلیظ توسط رابطه (۳-۴) ۱۱۰ به دست آمد.

$$CF = \frac{C_P}{C_0}$$

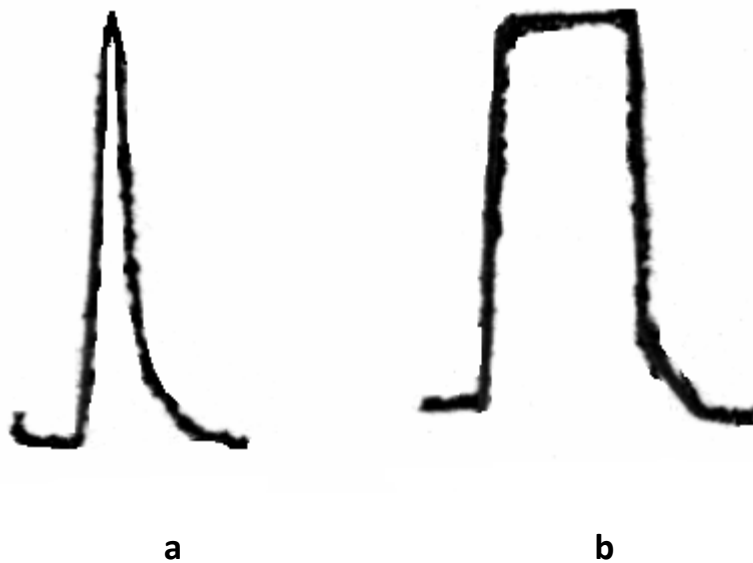
رابطه (۳-۴)

در رابطه فوق C_p غلظت کبالت بدون انجام فرایند پیش تغلیظ و C_0 غلظت کبالت تحت فرایند پیش تغلیظ می‌باشد و CF فاکتور پیش تغلیظ می‌باشد.

۳-۲-۱۴- کاربرد روش

۳-۲-۱۴-۱- اندازه‌گیری کبالت در نمونه های سنتزی

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی در اندازه‌گیری کبالت از چند نمونه سنتزی استفاده شد. برای تهیه نمونه های سنتزی از آب شهر و آب چشمه شاهرود و همچنین محلول نمک سدیم کلرید (مرک) با غلظت $0/50$ مولار به عنوان بافت ثابت نمونه‌ها استفاده شد. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از یون کبالت به حجم ثابتی از آب شهر، آب چشمه و محلول سدیم کلرید $0/50$ مولار اضافه گردید تا نمونه‌های سنتزی بدست آید. نمونه های سنتزی حاصل به روش پیشنهادی پیش تغلیظ و اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۵ بار تکرار شد. در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از اندازه‌گیری در جدول‌های (۲-۲۹) و (۲-۳۰) و (۲-۳۱) آمده است.



شکل (۳-۲۴): بررسی تعیین فاکتور پیش تغلیظ. شرایط: هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار بعنوان شوینده، ۱/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی pH=۷/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، حجم لوپ ۲۰۰ میکرولیتری، طول ستون ۹/۰ سانتیمتر و حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر. (a) سیگنال حاصل از محلول ۱/۰ میلی گرم بر لیتر کبالت در اندازه گیری با مکش مستقیم مه پاش و (b) محلول ۰/۰۰۹۰ میلی گرم بر لیتر کبالت با استفاده از پیش تغلیظ بر - خط.

جدول (۳-۳۰): نتایج حاصل از اندازه گیری کبالت در نمونه های آب شهر

درصد بازیابی %	کبالت اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	کبالت اضافه شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	نمونه آب شهر
----------------	--	--	--------------

۱۰۵/۰	0.0042 ± 0.0003	۰/۰۰۴۰	آب شهر
۱۰۰/۰	0.012 ± 0.001	۰/۰۱۲	آب شهر
۱۰۳/۶	0.029 ± 0.001	۰/۰۲۸	آب شهر
۱۰۰/۰	0.036 ± 0.0020	۰/۰۳۶	آب شهر
۱۰۲/۳	0.045 ± 0.001	۰/۰۴۴	آب شهر
۹۸/۳	0.059 ± 0.002	۰/۰۶۰	آب شهر

جدول (۳-۳۱): نتایج حاصل از اندازه‌گیری کبالت در نمونه‌های آب چشمه

درصد بازیابی %	کبالت اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر میلی‌لیتر)	کبالت اضافه شده (میکروگرم بر میلی‌لیتر)	نمونه آب چشمه
۹۴/۰	0.015 ± 0.001	۰/۰۱۶	آب چشمه
۱۰۷/۷	0.028 ± 0.005	۰/۰۲۶	آب چشمه
۹۴/۴	0.034 ± 0.002	۰/۰۳۶	آب چشمه
۹۷/۰	0.064 ± 0.008	۰/۰۶۶	آب چشمه

جدول (۳-۳۲): نتایج حاصل از اندازه‌گیری کبالت در نمونه‌های محلول نمک سدیم کلرید (مرک) ۰/۵۰ مولار

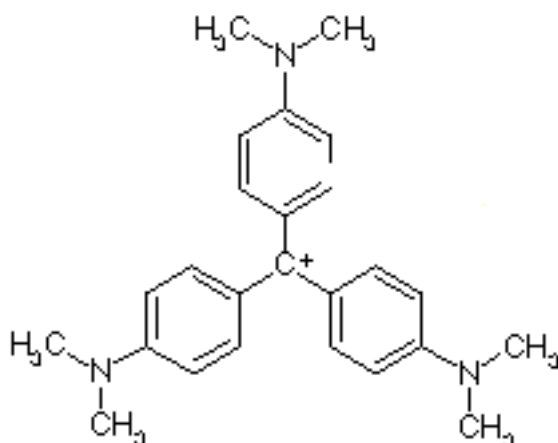
درصد بازیابی %	کبالت اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر میلی‌لیتر)	کبالت اضافه شده (میکروگرم بر میلی‌لیتر)	نمونه محلول نمک سدیم کلرید (Merck)
۹۰/۰	0.0045 ± 0.001	۰/۰۰۵۰	محلول سدیم کلرید ۰/۵۰ مولار
۱۰۶/۷	0.016 ± 0.002	۰/۰۱۵	محلول سدیم کلرید ۰/۵۰ مولار
۹۱/۱	0.041 ± 0.007	۰/۰۴۵	محلول سدیم کلرید ۰/۵۰ مولار

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

۴-۱- اثر کاتالیزوری اگزالات بر روی اکسایش کریستال ویولت توسط پتاسیم دی کرومات

کریستال ویولت یک ترکیب رنگی است که دارای ساختار گسترده زیر است:

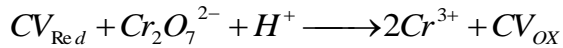


شکل (۴-۱): ساختار گسترده کریستال ویولت

از کاربردهای مهم کریستال ویولت در تجزیه استفاده از این رنگ به عنوان شناساگر اسید و باز می باشد. این رنگ بسته به pH محیط دارای رنگهای متفاوتی است. در محلول آبی که حدوداً $pH=7$ است به رنگ بنفش می باشد. با اضافه کردن حدود ۳ میلی لیتر اسید ۰/۵ مولار به رنگ آبی و با اضافه کردن ۳۵ میلی لیتر اسید غلیظ به رنگ زرد تغییر رنگ می دهد. این ماده در محیط بازی بی رنگ می شود [۱۴۴]. این رنگ به عنوان شناساگر برای اندازه گیری کاتالیتیکی نیتريت ها به کار می رود [۱۴۵]، اما تا کنون گزارشی بر پایه خاصیت شناساگری کریستال ویولت برای تعیین کاتالیتیکی یون اگزالات ارائه نشده است.

کریستال ویولت رنگی است که در دمای اتاق در محیط اسیدی با دی کرومات به کندی واکنش می دهد، ولی در حضور اگزالات واکنش با سرعت زیادی انجام می شود و در نهایت بی رنگ می گردد. واکنشهای انجام یافته را می توان به صورت زیر نوشت:

واکنش (۱-۴)



واکنش (۱-۴) کند است ولی در حضور اگزالات سرعت آن افزایش می‌یابد. معادلات سرعت برای واکنشهای کاتالیزوری و غیر کاتالیزوری به ترتیب عبارتند از:

رابطه (۱-۴)

$$R_1 = k_{unc} [Cr_2O_7^{2-}]^m [CV]^n [H^+]^p$$

رابطه (۲-۴)

$$R_2 = k_{unc} [Cr_2O_7^{2-}]^m [CV]^n [H^+]^p + k_{cat} [Cr_2O_7^{2-}]^a [CV]^b [H^+]^c [C_2O_4^{2-}]^d$$

که در این روابط k_{unc} و k_{cat} به ترتیب ثابت سرعت واکنشهای کاتالیزوری و غیر کاتالیزوری می‌باشند و a ، b ، c و d درجات جزئی واکنش کاتالیزوری و m ، n و o درجات جزئی واکنش غیر کاتالیزوری هستند. R_1 = سرعت واکنش غیر کاتالیزوری و R_2 = سرعت واکنش کاتالیزوری است. چون در عمل از اختلاف سرعت نمونه و شاهد استفاده کردیم بنابراین:

رابطه (۳-۴)

$$R_2 - R_1 = \frac{-d[CV]}{dt} = K_{cat} [Cr_2O_7^{2-}]^a [CV]^b [H^+]^c [C_2O_4^{2-}]^d$$

با توجه به اینکه غلظت سولفوریک اسید، دی‌کرومات و کریستال ویولت در مقایسه با غلظت کاتالیزور زیاد انتخاب شده است پس غلظت آنها تغییر چندانی نمی‌کند. در نتیجه داریم:

رابطه (۴-۴)

$$R = \frac{-d[CV]}{dt} = K'_{cat} [C_2O_4^{2-}]^d$$

رابطه (۴-۵)

$$K'_{cat} = K_{cat} [Cr_2O_7^{2-}]^a [CV]^b [H^+]^c$$

با توجه به اینکه در اغلب واکنشها درجه واکنش نسبت به کاتالیزور یک می باشد پس می توان نوشت:

رابطه (۴-۶)

$$R = K'_{cat} [C_2O_4^{2-}]$$

اگر سرعت برابر با اختلاف جذب شاهد و نمونه در فاصله زمانی ۲۵۰-۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش در نظر گرفته شود، رابطه (۴-۶) نشان می دهد که اگر همه متغیرهای موثر در سرعت واکنش برای این سیستم ثابت نگه داشته شود، $\Delta A = \Delta A_s - \Delta A_b$ با غلظت اگزالات متناسب می باشد.

برای تعیین درجه واکنش نسبت به کاتالیزور، با رسم لگاریتم اختلاف تغییرات جذب بر حسب لگاریتم غلظت کاتالیزور، خطی با شیبی معادل n بدست خواهد آمد که بیانگر درجه واکنش نسبت به کاتالیزور می باشد. با توجه به نتایج جدول (۴-۱) و شکل (۴-۲) درجه واکنش برای اگزالات به عنوان کاتالیزور برابر ۱/۰۰۵۶ به دست آمد که می توان برابر یک در نظر گرفت.

۴-۱-۱-۴-طیف جذبی

با بررسی طیفهای جذبی سیستم کریستال ویولت - دی کرومات، مشاهده می شود که کریستال ویولت در محیط اسیدی (شکل (۳-۱-الف)) به کندی با دی کرومات واکنش و با افزایش اگزالات به این سیستم، سرعت واکنش افزایش پیدا می کند (شکل (۳-۱-ب)). بنابراین شدت باند جذبی کریستال ویولت در طول موج ماکزیمم ۶۳۰ نانومتر با گذشت زمان کاهش می یابد، که میزان کاهش جذب با غلظت اگزالات متناسب است. به همین دلیل طول موج ۶۳۰ نانومتر برای این بررسی انتخاب شد و کاهش جذب در این طول موج برای پیگیری پیشرفت واکنش انتخاب گردید.

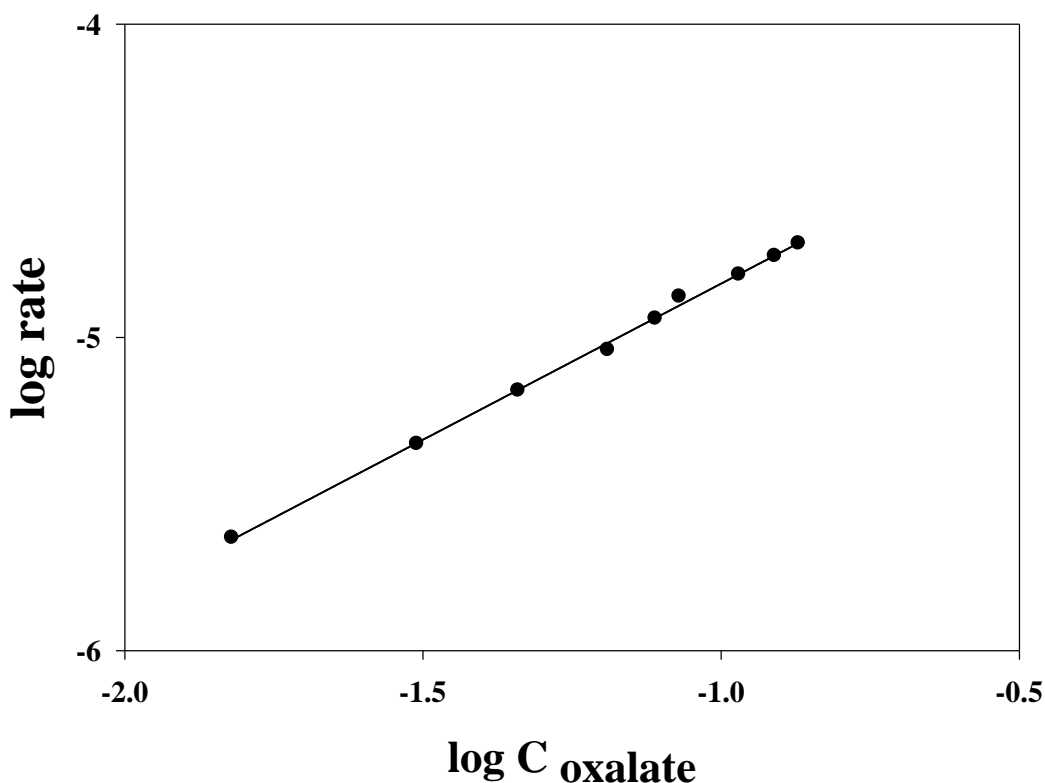
جدول (۱-۴): اطلاعات لازم جهت تعیین درجه واکنش نسبت به اگزالات

غلظت اگزالات (مولار)	$\log [C_2O_4^{2-}]$	سرعت	لگاریتم سرعت
$2/27 \times 10^{-6}$	-۵/۶۴	۰/۰۱۵	-۱/۸۲
$4/55 \times 10^{-6}$	-۵/۳۴	۰/۰۳۱	-۱/۵۱
$6/82 \times 10^{-6}$	-۵/۱۷	۰/۰۴۶	-۱/۳۴
$9/10 \times 10^{-6}$	-۵/۰۴	۰/۰۶۵	-۱/۱۹
$1/14 \times 10^{-5}$	-۴/۹۴	۰/۰۷۷	-۱/۱۱
$1/36 \times 10^{-5}$	-۴/۸۷	۰/۰۸۶	-۱/۰۷
$1/60 \times 10^{-5}$	-۴/۸۰	۰/۱۰۷	-۰/۹۷
$1/82 \times 10^{-5}$	-۴/۷۴	۰/۱۲۳	-۰/۹۱
$2/00 \times 10^{-5}$	-۴/۷۰	۰/۱۳۵	-۰/۸۷

۴-۱-۲- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط واکنش

برای انتخاب شرایط بهینه اثر عوامل مختلف بر تغییرات جذب واکنش شاهد (ΔA_b) و نمونه (ΔA_s) طی زمان ثابت ۲۵۰-۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش مطالعه شد. از تفاوت بین تغییرات جذب واکنش شاهد و واکنش نمونه ($\Delta A = \Delta A_s - \Delta A_b$) به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان استفاده شد. چون اثر غلظت اسید بر سرعت واکنش از سایر عوامل موثر در واکنش بیشتر است لذا غلظت اسید به عنوان اولین پارامتر در محدوده غلظتی ۰/۰۶۰ - ۰/۰۱۰ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۲-۳) و شکل (۲-۳) نشان می‌دهند که با افزایش غلظت سولفوریک اسید سرعت واکنش شاهد (ΔA_b) و نمونه (ΔA_s) هر دو افزایش می‌یابد، زیرا قدرت اکسیدکنندگی دی‌کرومات با افزایش قدرت اسیدی افزایش می‌یابد. این افزایش سرعت در ابتدا برای واکنش نمونه بیشتر از شاهد است، لذا سیگنال تجزیه‌ای ($\Delta A = \Delta A_s - \Delta A_b$) افزایش می‌یابد و در غلظت ۰/۰۴۰ مولار سولفوریک اسید به بیشترین مقدار خود

می‌رسد. سپس به علت بیشتر شدن سرعت واکنش شاهد، سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت ۰/۰۴۰ مولار سولفوریک اسید به عنوان بهینه انتخاب گردید.



شکل (۴-۲): تغییرات لگاریتم سرعت واکنش کاتالیزوری بر حسب لگاریتم غلظت اگزالات. شرایط: سولفوریک اسید ۰/۰۴۰ مولار، دی کرومات $4/0 \times 10^{-4}$ مولار، کریستال ویولت $1/715 \times 10^{-5}$ مولار، دما ۲۰ درجه سانتیگراد، طول موج ۶۳۰ نانومتر، فاصله زمانی ۲۵۰-۳۰ ثانیه پس از شروع واکنش.

اثر غلظت پتاسیم دی کرومات در محدوده غلظتی $8/0 \times 10^{-3}$ - $8/0 \times 10^{-4}$ مولار و در غلظت بهینه سولفوریک اسید بررسی گردید. همانگونه که در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۳) دیده می‌شود، با افزایش غلظت دی کرومات سرعت واکنش شاهد و نمونه افزایش می‌یابد. زیرا قدرت اکسیدکنندگی دی کرومات با افزایش غلظت آن افزایش می‌یابد. اما این افزایش سرعت، برای واکنش نمونه بیشتر است لذا سیگنال تجزیه‌ای و در نتیجه حساسیت افزایش می‌یابد و در غلظت ۰/۰۰۰۴ مولار

دی کرومات به بیشترین مقدار خود می‌رسد. سپس به علت بیشتر شدن سرعت واکنش شاهد، سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت 0.0004 مولار دی کرومات به عنوان بهینه انتخاب گردید.

در بررسی اثر غلظت کریستال ویولت در سرعت واکنش در غلظتهای بهینه سولفوریک اسید و پتاسیم دی کرومات مطابق با نتایج حاصل در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۴) ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت کریستال ویولت از $4/90 \times 10^{-6}$ تا $2/45 \times 10^{-5}$ مولار سرعت واکنش نمونه (ΔA_s) و سرعت واکنش شاهد (ΔA_b) هر دو افزایش می‌یابند، اما در ابتدا برای واکنش نمونه به دلیل وجود کاتالیزور افزایش سرعت شدیدتر است، در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای در حال افزایش است. اما پس از غلظت $1/75 \times 10^{-5}$ مولار، به دلیل مستقل شدن سرعت از غلظت کریستال ویولت سیگنال تجزیه‌ای تقریباً ثابت می‌ماند.

تاثیر دما بر سرعت واکنشهای کاتالیزوری در محدوده دمایی $50/0 - 5/0$ درجه سانتیگراد در غلظتهای بهینه واکنشگرها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مندرج در جدول (۳-۵) نشان می‌دهد که با افزایش دما سرعت واکنشهای شاهد و نمونه افزایش می‌یابد که این افزایش با توجه به رابطه آرنیوس (رابطه (۲-۳۲)) قابل توجیه می‌باشد. افزایش سرعت واکنش نمونه در ابتدا بیشتر از شاهد می‌باشد، لذا سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در دمای $10/0$ درجه سانتیگراد به ماکزیمم می‌رسد و سپس به علت افزایش بیشتر سرعت واکنش شاهد کاهش می‌یابد. بنابراین بایستی $10/0$ درجه سانتیگراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شود ولی به دلیل مشکل بودن کنترل دما در $10/0$ درجه سانتیگراد، دمای $20/0$ درجه سانتیگراد، با توجه به نزدیک بودن به بیشترین مقدار سیگنال تجزیه‌ای و سهولت کار در این دما، برای ادامه کار انتخاب شد.

تاثیر زمان نیز بر روی سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده بررسی گردید. نتایج مندرج در جدول (۳-۶) نشان می‌دهد که در سیگنال اندازه‌گیری شده تا 250 ثانیه تغییرات جذب افزایش یافته که ناشی از افزایش سرعت واکنش کاتالیزوری (نمونه) نسبت به شاهد می‌باشد و در زمانهای بالاتر، اختلاف تغییرات جذب نمونه و شاهد تقریباً ثابت است.

تاثیر قدرت یونی بر روی سیگنال تجزیه‌ای تحت شرایط بهینه و توسط سدیم سولفات $2/0$ مولار بررسی گردید. نتایج مندرج در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۷) نشان می‌دهد که با افزایش قدرت یونی سرعت واکنشهای شاهد و نمونه کاهش می‌یابد. اثر قدرت یونی در ثابت سرعت به مقادیر بار واکنش دهنده‌ها و

علامت بارها بستگی دارد. مقدار ثابت سرعت با افزایش قدرت یونی در مورد واکنشهای بین یونهای با بار مخالف کاهش پیدا می کند.

۴-۱-۳-ارقام شایستگی روش

شکل های (۳-۸) و (۳-۹) نتایج حاصل از رسم منحنی کالیبراسیون را در اندازه گیری اگزالات نشان می دهد. این نتایج بیانگر این است که در دو ناحیه غلظتی $0/20-1/8$ و $1/8-5/5$ میکروگرم بر میلی لیتر اگزالات رابطه خطی بین سیگنال اندازه گیری شده و غلظت اگزالات وجود دارد. معادلات مربوطه و مقادیر همبستگی در بخش (۳-۱-۶) آمده است. بنابراین این روش را می توان برای اندازه گیری یون اگزالات در ناحیه غلظتی $5/5 - 0/20$ میکروگرم بر میلی لیتر بکار گرفت.

مقدار انحراف استاندارد نسبی برای اندازه گیری تکراری غلظتهای $0/4$ ، $1/8$ و $2/5$ به ترتیب برابر با $7/1$ ، $3/7$ و $1/77$ درصد می باشد، که نشان دهنده دقت روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۱۱) بیانگر صحت روش است. مقدار حد تشخیص روش $0/050$ میکروگرم بر میلی لیتر به دست آمد. لذا این روش قادر است با دقت و صحت مطلوب، غلظت هایی تا حد $0/050$ میکروگرم بر میلی لیتر از اگزالات را شناسایی و تعیین مقدار نماید.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۱۰) بیان می کند که بیشتر کاتیونها و آنیونها در اندازه گیری اگزالات مزاحم نیستند و روش از انتخابگری بالایی در اندازه گیری اگزالات برخوردار است. که این امر بیانگر این است که می توان روش را برای تجزیه نمونه های حقیقی پیچیده بدون نیاز به جداسازی بکار گرفت.

نتایج حاصل از اندازه گیری اگزالات در نمونه های سنتزی تهیه شده از آب شهر و اسفناج در جدول های (۳-۱۲) و (۳-۱۳) آمده است. این نتایج نشان می دهد که با روش پیشنهادی می توان اگزالات را با دقت و صحت خوبی در نمونه های حقیقی اندازه گیری کرد.

۴-۱-۴- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود

در مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای سینتیکی ذکر شده [۴۹ و ۴۸ و ۴۷ و ۴۳] این روش دارای محدوده خطی وسیعتری می باشد. همچنین روش پیشنهادی در این پروژه نسبت به برخی روشها [۵۰ و ۴۴] دارای حد تشخیص بهتری است.

۴-۱-۵- نتیجه گیری

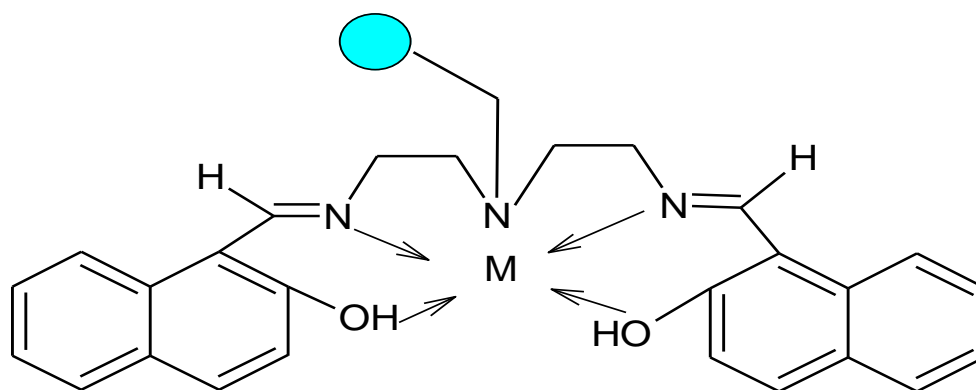
این روش برای آنالیز نمونه‌های حقیقی به خوبی مورد استفاده قرار گرفت. روشی است که دارای دقت و صحت خوب می باشد. روشی ساده، سریع، انتخاب پذیر و نسبتاً حساس است. دامنه خطی وسیع این روش و زمان کم برای هر آنالیز از خصوصیات برجسته این روش می باشد.

۴-۲- پیش تغلیظ بر - خط و اندازه گیری مقادیر بسیار کم کبالت به روش تزریق در جریان

پیوسته - اسپکترومتری جذب اتمی

۴-۲-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده

لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین یک لیگاند غیرویزه است که با بسیاری از کاتیون های فلزات واسطه نظیر مس (II)، کبالت (II)، نیکل (II)، نقره (I)، منگنز (II)، کادمیم (II)، جیوه (II)، کروم (III)، آهن (II) و آهن (III) کمپلکس تشکیل می دهد. ساختار احتمالی کمپلکس کبالت - لیگاند با نسبت استوکیومتری ۱:۱ $M:L$ در شکل (۳-۴) آورده شده است.



۴-۲-۲- بهینه سازی متغیر های تجربی

ظرفیت تشکیل کمپلکس توسط گروههای کی لیت دهنده جاذب پلیمری به pH محیط وابسته است. لذا اثر PH بر روی حساسیت در گستره ۱۱/۰ - ۳/۰ با استفاده از بافرهای مربوط مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۱۴) نشان می دهد که، میزان بازداری کبالت در pH پایین، محیط اسیدی، به دلیل پروتونه شدن نقاط کئوردینه دهنده در لیگاند تثبیت شده کاهش می یابد. در pH بالاتر از ۸ به دلیل رقابت گروه هیدروکسیل با لیگاند تثبیت شده بر روی بستر برای تشکیل کمپلکس با یون کبالت (II)، میزان بازداری کبالت توسط ستون کاهش یافته و موجب کاهش در سیگنال تجزیه ای می شود. بنابراین در گستره ۸/۰ - pH=۷/۰ عمل بازداری آنالیت به خوبی انجام می شود. در مطالعات و بررسی های بعدی بافر فسفاتی pH=۷/۰ به عنوان تنظیم کننده میزان اسیدیته نمونه مورد استفاده قرار گرفت.

طبیعت شوینده بر روی فرایند واجذب آنالیت و اندازه گیری آن تأثیر دارد. انتخاب یک شوینده مناسب برای بهبود عملکرد سیستم پیش تغلیظ بر _ خط توسط تزریق در جریان پیوسته که با FAAS کوپل شده است، دارای اهمیت می باشد. شوینده مناسب بایستی توانایی شویش کامل آنالیت جذب شده در ستون، با حجم کم را دارا باشد، زیرا که به فاکتور تغلیظ بزرگ نیازمندیم. از طرف دیگر شوینده مورد نظر نباید در طی آنالیز موجب تشکیل پس زمینه^{۹۳} شود یا اینکه سبب کاهش طول عمر ستون گردد. شوینده های متفاوت هیدروکلریک اسید، نیتریک اسید و سولفوریک اسید با غلظت ۲/۰ نرمال برای بررسی میزان بازیابی آنالیت و حساسیت روش مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج حاصل از بررسی نوع شوینده در جدول (۳-۱۶) نشان می دهد که سولفوریک اسید ۲/۰ نرمال توان بازیابی کامل کبالت را از ستون ندارد ولی در میزان توانایی هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید ۲/۰ نرمال تفاوت چندانی مشاهده نمی شود. به دلیل خاصیت اکسندگی اسید نیتریک و توانایی آن در انجام واکنشهای جانبی ناخواسته بر فاز جامد از هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده بهینه استفاده شد. لازم به ذکر است که هیدروکلریک اسید از طریق کاهش شدید در pH درونی ستون موجب کاهش ظرفیت کمپلکس دهنده گی لیگاند تثبیت شده بر سطح فاز جامد

⁹³ Background formation

می‌شود. همچنین تشکیل کمپلکس آنیونی کلرو _ کبالت (II) به واجذب کبالت(II) از سطح فاز جامد کمک می‌کند.

اثر غلظت شوینده بر حساسیت در ناحیه غلظتی ۲/۵ _ ۰/۲ مولار هیدروکلریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۱۳) نشان می‌دهند که میزان واجذب کبالت توسط هیدروکلریک اسید ۱/۴ مولار به ماکزیمم می‌رسد و سپس تقریباً ثابت می‌شود. لذا به منظور اطمینان از شویش کامل ستون در غلظت‌های بالاتر آنالیت، غلظت ۲/۰ مولار هیدروکلریک اسید به عنوان بهینه انتخاب شد. همچنین در این غلظت زمان مورد نیاز برای برگشت سیگنال به خط پایه کمتر از زمان لازم در دیگر غلظت‌های هیدروکلریک اسید بوده که موجب بهبود در سیگنال تجزیه‌ای سیستم می‌شود.

اثر حجم بافر فسفاتی $pH=7/0$ بر حساسیت روش در گستره حجمی ۶/۰ - ۰/۵ میلی لیتر بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۱۵) نشان می‌دهد که بیشترین حساسیت در صورت استفاده از حجم ۱/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی $pH=7/0$ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتر حاصل می‌شود. لذا این حجم به عنوان حجم بهینه بافر انتخاب گردید.

بررسی اثر سرعت جریان بر روی حساسیت واکنش در حجم ثابت، دو غلظت انتخابی ۰/۰۳ و ۰/۰۱ میکروگرم بر میلی لیتر کبالت در دو حجم ۱۰/۰ و ۲۰/۰ میلی لیتر در دامنه ۳/۶ - ۱/۰ میلی لیتر بر دقیقه (جداول (۳-۲۰) و (۳-۲۱)) نشان می‌دهد که با افزایش سرعت جریان، میزان سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و پس از رسیدن به بیشینه مقدار در سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، کاهش در سیگنال تجزیه‌ای را داریم. علت پایین بودن سیگنال تجزیه‌ای در سرعت جریان‌های پایین با وجود حجم پیش تغلیظ ثابت (در هر دو مورد ۱۰/۰ یا ۲۰/۰ میلی لیتری حجم پیش تغلیظ) در دو غلظت انتخابی، شویش ناقص آنالیت توسط شوینده می‌باشد. این شویش ناقص ناشی از عدم تطابق سرعت جریان شوینده (برابر سرعت جریان نمونه) با سرعت مکش مه پاش می‌باشد. هنگامی که سرعت مکش مه پاش بیشتر از سرعت جریان نمونه باشد، محلول شوینده را سریع به داخل مه پاش مکیده و در نتیجه شوینده فرصت کافی برای شویش آنالیت جذب شده را نخواهد داشت. در سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه نمونه به دلیل مطابقت با سرعت مکش مه پاش و همچنین زمان کافی برای بر هم کنش آنالیت و لیگاند تثبت شده، بیشینه حساسیت قابل دستیابی است. در سرعت جریان‌های بالاتر به جهت عبور سریع نمونه از ستون، فرصت کافی برای

بازداری یونهای کبالت وجود نداشته و سبب کاهش سیگنال تجزیه‌ای می‌شود. از این رو سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه به عنوان سرعت جریان بهینه انتخاب گردید.

اثر حجم نمونه پیش تغلیظ شده در سرعت جریان بهینه بر روی حساسیت واکنش در دامنه حجمی ۵۰ - ۲/۰ میلی لیتر (بازه زمانی ۲۵ - ۱/۰ دقیقه) بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۲) و شکل (۳-۱۸) نشان می‌دهد که با افزایش حجم پیش تغلیظ میزان انتقال جرم آنالیت از فاز مایع به فاز جامد افزایش یافته و مطابق با آن سیگنال تجزیه‌ای نیز افزایش می‌یابد. از این رو به منظور کاهش زمان آنالیز و افزایش سرعت نمونه‌گذاری حجم ۱۰ میلی لیتر نمونه برای پیش تغلیظ در مراحل بعد انتخاب گردید.

برای بررسی اثر حجم شوینده (حجم لوپ) بر روی حساسیت واکنش، گستره حجمی ۵۰-۳۰۰ میکرولیتر مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۱۹) نشان می‌دهد که در حجم لوپ برابر ۵۰ میکرولیتر شویش کامل انجام نمی‌شود و سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. اما از ۱۰۰ تا ۳۰۰ میکرولیتر سیگنال تجزیه‌ای تقریباً ثابت است و شویش کامل انجام می‌شود. لذا برای اطمینان از شستشوی کامل آنالیت در غلظتهای بالا و همچنین مصرف کمتر میزان هیدروکلریک اسید و صرف زمان کمتر حجم ۲۰۰ میکرو لیتر برای لوپ به عنوان بهینه انتخاب شد.

بررسی اثر طول ستون پیش تغلیظ (مقدار مواد پرکننده ستون) بر روی حساسیت واکنش برای دو غلظت انتخابی ۰/۰۳۰ و ۰/۰۶۰ میکروگرم بر میلی لیتر کبالت (II) (جدول (۳-۲۴)) نشان می‌دهد که با افزایش طول ستون تا ۹/۰ سانتی متر (افزایش مقدار ماده پر کننده) سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و پس از آن تقریباً ثابت است. افزایش اولیه سیگنال تجزیه‌ای به دلیل افزایش مقدار ماده پرکننده (تعداد لیگاندهای تثبیت شده بر سطح جاذب پلیمری) می‌باشد و در طولهای بیشتر ستون با توجه به مقدار کم آنالیت، میزان پخش شدگی بیشتر شده و پیکها پهن تر شده و حساسیت کاهش می‌یابد.

اثر قدرت یونی بر حساسیت در ناحیه غلظتی ۰/۵-۰/۰ مولار پتاسیم نترات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۵) و شکل (۳-۲۱) نشان می‌دهد که قدرت یونی تأثیر چندانی بر حساسیت روش ندارد. زیرا ثابت تشکیل کمپلکس کبالت با لیگاند تثبیت شده روی جاذب پلیمری بزرگ بوده در نتیجه اثر قدرت یونی بر روی ثابت تعادل چندان چشمگیر نمی‌باشد.

۴-۲-۳-ارقام شایستگی روش

بررسی‌ها نشان داد که در محدوده غلظتی ۰/۰۸۰ - ۰/۰۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر کبالت برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر و همچنین ۰/۰۴۰ - ۰/۰۰۳۰ میکروگرم بر میلی لیتر کبالت برای حجم پیش تغلیظ ۲۰/۰ میلی لیتر، بین غلظت کبالت و سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. معادلات مربوطه و مقادیر ضریب همبستگی در بخش (۳-۲-۹) آمده است.

مقدار انحراف استاندارد برای اندازه‌گیری‌های تکراری غلظت‌های ۰/۰۶۰، ۰/۰۳۰ و ۰/۰۰۷ میکروگرم بر میلی لیتر کبالت با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتری و غلظت ۰/۰۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر کبالت با حجم پیش تغلیظ ۲۰/۰ میلی لیتری به ترتیب برابر با ۰/۰۰۲۰، ۰/۰۰۲۰، ۰/۰۰۴۰ و ۰/۰۰۳۰ می باشد که نشان دهنده دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۲۹) بیانگر صحت روش می باشد. مقدار حد تشخیص روش برای حجم ۱۰/۰ میلی لیتر پیش تغلیظ ۰/۷۸ میکروگرم بر لیتر و برای حجم ۲۰/۰ میلی لیتر پیش تغلیظ ۰/۲۹ میکروگرم بر لیتر بدست آمد.

فاکتور تغلیظ روش تحت شرایط بهینه و برای حجم ۱۰/۰ میلی لیتر ۱۱۰ به دست آمد.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۲۸) بیان می کند که بیشتر کاتیونها و آنیونها در اندازه گیری کبالت مزاحم نیستند و روش از انتخابگری بالایی برخوردار است.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری کبالت در نمونه‌های سنتزی تهیه شده از آب شهر، آب چشمه و محلول نمک سدیم کلرید ۰/۵ مولار در جدول‌های (۳-۳۰) و (۳-۳۱) و (۳-۳۲) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که روش پیشنهادی دقت و صحت خوبی در اندازه‌گیری کبالت در نمونه‌های حقیقی دارد.

۴-۲-۴- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود

روش پیشنهادی نسبت به بسیاری از روشهای ذکر شده [۱۰۵ و ۱۲۰ و ۱۲۱ و ۱۲۲ و ۱۲۳ و ۱۲۴ و ۱۲۵ و ۱۲۶ و ۱۲۷] دارای حد تشخیص پایینتری است. همچنین روش پیشنهادی دارای فاکتور پیش تغلیظ بیشتری نسبت به برخی از روشها [۱۰۲ و ۱۲۵] می باشد. نکته حائز اهمیت در این روش این است که ستون مورد استفاده دارای قابلیت استفاده مجدد پس از اندازه‌گیریهای مکرر می باشد.

۴-۲-۵- آینده‌نگری

با توجه به این نکته که در برخی مواقع امکان دسترسی سریع به دستگاه جذب اتمی شعله و اندازه گیری دقیق وجود ندارد، همچنین به دلیل جذب سطحی شدید نمونه با مقادیر کم بر دیواره ظرف انتقال دهنده، در چنین مواردی می توان پمپ و ستون را به محل نمونه برداری انتقال داده و عمل پیش تغلیظ تحت شرایط بهینه را در محل انجام داد. بررسی امکان انجام فرایند پیش تغلیظ میدانی با بکارگیری روش ارائه شده پیشنهاد می شود.

با توجه به میزان سمیت فلز جیوه در مقادیر بسیار کم، ارائه روشی مشابه برای اندازه گیری جیوه و یا سایر فلزات سنگین مفید به نظر می رسد.

Catalytic-kinetic determination of trace amount of oxalate in food and water samples by utilizing oxalate-crystal violet-potassium dichromate system

Abstract

In this study a new simple, sensitive and selective catalytic-kinetic-spectrophotometric method for the determination of trace amounts of oxalate is proposed. The method is based on the catalytic effect of oxalate on the oxidation of crystal violet by dichromate in acidic media. The reaction was followed by measuring the decrease in absorbance of crystal violet at 630 nm (λ_{\max} of crystal violet in acidic solution). The dependence of sensitivity on the reaction variables was studied and discussed. Under the optimum conditions a fixed time procedure was used to obtain a linear calibration curve in the ranges of 0.20-5.5 of oxalate. The calculated detection limit was $0.050 \mu\text{g ml}^{-1}$. The standard deviations for ten replicate determinations of 0.40, 1.8 and $2.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ of oxalate were 7/1%, 3/7% and 1/77%, respectively. The effect of the presence of various species, commonly associated with real samples was also investigated. The proposed method has been successfully applied for the determination of oxalate in spinach and spiked water samples.

Keywords: Oxalate; Kinetic; Crystal violet; Spectrophotometry

On – line preconcentration of cobalt using a flow – injection system coupled to solid phase extraction and its determination with flame atomic absorption spectrometry.

Abstract:

In this study, N, N - Bis (naphtiliden imino) diethyltriimin bonded on polystyrene has been used by flame atomic absorption spectrometry using a flow injection manifold.

Cobalt (II) can be quantitatively retained on adsorbent filled in a minicolumn at pH=7.0. The elution of cobalt with HCl 2.0 M from the sorbent is quantitative. The effect of various chemical and instrumental variables on the preconcentration and determination of cobalt (II) has been investigated. Under the optimum conditions, for 10 ml of sample solution the calibration graph was linear in the range of 0.001-0.08. The 3σ limit of detections were 0.78 and 0.29 ngml⁻¹ using 10 and 20 ml of sample solution, respectively. A preconcentration factor of 110 can be achieved for 10 ml of sample solution. The relative standard deviations for 10 replicate determination of 0.007 and 0.030 µgml⁻¹ of cobalt (II) were 0.0020. The method has been applied to the determination of cobalt in tap water, spring water and sodium chloride solution with satisfactory results (%Recovery 91- 107).

Keywords: Cobalt, solid phase extraction, on – line preconcentration, flame atomic absorption spectrometry
منابع:

[1]- Zaporozhets, O. A. & Tsykalo, L. y. *Analytica Chimica Acta*, 597 (2007), Pages 171-177

[2]- <http://www.parsdiet.com>

[3]- <http://www.irteb.com>

[4]- Dash, K., Karunasagar, D., Thangavel, S. and Chaurasia, S. C., *Journal of Chromatography A*, 1002 (2003), Pages 137-144

[5]- Miura, Y., Hatakeyama, M., Hosino, T. and Haddad, P. R., *Journal of Chromatography A*, 956 (2002), Pages 77-84

[6]- Del Nozal, M. J., Bernal, J. L., Diego, J. C., Gómez, L. A., Ruiz, J. M. and Higes, M., *Journal of Chromatography A*, 881 (2000), Pages 629-638

[7]- Yang, L., Liu, L., Olsen, B. A. and Nussbaum, M. A., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 22 (2000), Pages 487-493

[8]- Peldszus, S., Huck, P. M. and Andrews, S. A., *Journal of Chromatography A*, 793 (1998), Pages 198-203

[9]- Singh, Raj P., Ann Smesko, S. and Abbas, N. M., *Journal of Chromatography A*, 774 (1997), Pages 21-35

- [10]- Toofan, M., Stillian, J. R., Pohl, C. A. and Jackson, P. E., *Journal of Chromatography A*, 761 (1997), Pages 163-168
- [11]- Singh, Raj P., Ann Smesko, S. and Abbas, N. M., *Journal of Chromatography A*, 733 (1996), Pages 73-91
- [12]- Jackson, P. E., *Journal of Chromatography A*, 693 (1995), Pages 155-161
- [13]- Shotyk, W., *Journal of Chromatography A*, 640 (1993), Pages 309-316
- [14]- Mazloun Ardakani, M., Jalayer, M., Naeimi, H., Heidarnezhad, A. and Zare, H. R., *Biosensors and Bioelectronics*, 21 (2006), Pages 1156-1162
- [15]- Ricci, F. and Palleschi, G., *Biosensors and Bioelectronics*, 21 (2005), Pages 389-401
- [16]- Capra, R. H., Strumia, M., Vadgama, P. M. and Baruzzi, A. M., *Analytica Chimica Acta*, 530 (2005), Pages 49-54
- [17]- Legin, A., Kirsanov, D., Rudnitskaya, A., Iversen, J. J. L., Seleznev, B., K., Esbensen, H., Mortensen, J., Houmøller, L. P. and Vlasov, Yu., *Talanta*, 64 (2004), Pages 766-772
- [18]- Fiorito, P. A. and Córdoba de Torresi, S. I., *Talanta*, 62 (2004), Pages 649-654
- [19]- Sezgintürk, M. K. and Dinçkaya, E., *Talanta*, 59 (2003), Pages 545-551
- [20]- Taboada Sotomayor, M. D. P., Raimundo, I. M., Oliveira Neto, G. and Kubota, L.T., *Analytica Chimica Acta*, 447 (2001), Pages 33-40
- [21]- Hönow, R. and Hesse, A., *Food Chemistry*, 78 (2002), Pages 511-521
- [22]- Skotty, D. R. and Nieman, T. A., *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 665 (1995), Pages 27-36
- [23]- Millán, A., Grases, J. M. and Grases, F., *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 529 (1990), Pages 402-407
- [24]- Sullivan, J. and Douek, M., *Journal of Chromatography A*, 1039 (2004), Pages 215-225
- [25]- Sirén, H., Kokkonen, R., Hiissa, T., Särme, T., Rimpinen, O. and Laitinen, R., *Journal of Chromatography A*, 895 (2000), Pages 189-196
- [26]- Nelson, B. C., Rockwell, G. F., Campfield, T., O'Grady, P., Hernandez, R. M. and Wise, S., A., *Analytica Chimica Acta*, 410 (2000), Pages 1-10

- [27]- Nelson, B. C., Uden, P. C., Rockwell, G. F., Gorski, K. M. and Aguilera, Z. B., *Journal of Chromatography A*, 771 (1997), Pages 285-299
- [28]- Trevaskis, M. and Trenerry, V. C., *Food Chemistry*, 57 (1996), Pages 323-330
- [29]- Harakuwe, A. H., Haddad, P. R. and Jackson, P. E., *Journal of Chromatography A*, 739 (1996), Pages 399-403
- [30]- Boden, J., Bächmann, K., Kotz, L., Fabry, L. and Pahlke, S., *Journal of Chromatography A*, 696 (1995), Pages 321-332
- [31]- Wildman, B. J., Jackson, P. E., Jones, W. R. and Alden, P. G., *Journal of Chromatography*, 546 (1991), Pages 459-466
- [32]- Pérez-Ruiz, T., Martínez-Lozano, C., Tomás, V. and Fenoll, J., *Analytica Chimica Acta*, 552 (2005), Pages 147-151
- [33]- Pérez-Ruiz, T., Martínez-Lozano, C., Sanz, A. and Val, O., *Analytica Chimica Acta*, 284 (1993), Pages 173-179
- [34]- Albrecht, S., Brandl, H., Böhm, W. D., Beckert, R., Kroschwitz, H. and Neumeister, V., *Analytica Chimica Acta*, 255 (1991), Pages 413-416
- [35]- Chai, X. S., Samp, J., Song, H. N. and Zhu, H. X., *Journal of Chromatography A*, 1122 (2006), Pages 209-214
- [36]- Gottstein, H. D., Zook, M. N. and Ku, J. A., *Journal of Chromatography A*, 481 (1989), Pages 55-61
- [37]- Hassouna, M. E. M. and Elsuccary, S. A. A., *Talanta*, 64 (2002), Pages 193-202
- [38]- Allan, A. L., Fernández Band, B. S. and Rubio, E., *Microchemical Journal*, 34 (1986), Pages 51-55
- [39]- Vasilikiotis, G. S., Papadopoulos, C., D. Themelis, G. and Sofoniou, M. C., *Microchemical Journal*, 28 (1983), Pages 431-436
- [40]- Leon, L. E., Ríos, A., Luque de Castro, M. D. and Valcárcel, M., *Analytica Chimica Acta*, 234 (1990), Pages 227-232
- [41]- Infantes, J. A., Luque de Castro, M. D. and Valcárcel, M., *Analytica Chimica Acta*, 242 (1991), Pages 179-183

- [42]- Pérez-Ruiz, T., Martínez-Lozano, C., Sanz, A. and Val, O., *Analytica Chimica Acta*, 284 (1993), Pages 173-179
- [43]- Zhi-Liang, J., Mei-Xiu, Z. and Lin-Xiu, L., *Analytica Chimica Acta*, 320 (1996), Pages 139-143
- [44]- Zhang, Z. Q. and Xu, X. Q., *Analytica Chimica Acta*, 406 (2000), Pages 303-308
- [45]- Li, L. J. and Wei, H. G. *Chemical Research in Chinese Universities*, 17 (2001), Pages 253-258
- [46]- Ensafi, A. A., Abbasi, S. and Rezaei, B., *Spectrochimica Acta Part A; Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57 (2001), Pages 1833-1838
- [47]- Li, L. J. and Hong, Z. *Chemical Research in Chinese Universities*, 17 (2001), Pages 41-47
- [48]- Afkhami, A. and Mosaed, F. *Analytical Sciences and Spectroscopy*, 47(2002), Pages 55-59
- [49]- Hassouna, M. E. M. and Elsuccary, S. A. A., *Talanta*, 56 (2002), Pages 193-202
- [50]- Chen, L. H. and Zhao, D. H. *Guang pu xue yu guang pu fen xi*, 23 (2003), Pages 203-204
- [51]- Yan, Z. Y., Xing, G. M. and Li, Z. X., *Microchimica Acta*, 144 (2004), Pages 199-205
- [52]- Pérez-Ruiz, T., Martínez-Lozano, C., Tomás, V. and Fenoll, J., *Analytica Chimica Acta*, 552 (2005), Pages 147-151
- [53]- Arab chamjangali, M. and Keley, V. *Analytical Science*, 22 (2006) Page 333.
- [54]- Zhai, Q. Z., Zhang, X. X. and Liu Q. Z., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65 (2006), Pages 1-4
- [55]- Safavi, A. and Banazadeh, A. R., *Food Chemistry*, 105 (2007), Pages 1106-1111
- [56]- <http://www.ngdir.ir/PDefault.asp>

[57]، کوتی، محمد، ۱۳۷۵، مفاهیم شیمی فلزهای واسطه، انتشارات دانشگاه شهید چمران

- [58]- Chen, Sh., Xiao, M., Lu, D. and Wang, Z., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007), Pages 1216-1221
- [59]- Rahmi, D., Zhu Y., Fujimori, E., Umemura, T. and Haraguchi, H., *Talanta*, 72 (2007), Pages 600-606
- [60]- Hu, W., Hu, B. and Jiang, Z., *Analytica Chimica Acta*, 572 (2006), Pages 55-62

- [61]- Yin, J., Jiang, Z., Chang, G. and Hu, B., *Analytica Chimica Acta*, 540 (2005), Pages 333-339
- [62]- Hirata, Sh., Kajiya, T., Takano, N., Aihara, M., Honda, K., Shikino, O. and Nakayama, E., *Analytica Chimica Acta*, 499 (2003), Pages 157-165
- [63]- Liawruangrath, S., Som-aum, W. and Townshend, A., *Talanta*, 58 (2006), Pages 1177-1184
- [64]- Jiménez, M. S., Velarte, R. and Castillo, J. R., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57 (2002), Pages 391-402
- [65]- Hirata, Sh., Ishida, Y., Aihara, M., Honda, K. and Shikino, O., *Analytica Chimica Acta*, 438 (2001), Pages 205-214
- [66]- Sabarudin, A., Lenghor, N., Oshima, M., Hakim, L., Takayanagi, T., Gao, Y. H. and Motomizu, Sh., *Talanta*, 72 (2007), Pages 1609-1617
- [67]- Guo, Y., Din, B., Liu, Y., Chang, X., Meng, Sh. and Liu, J., *Talanta*, 62 (2004), Pages 207-213
- [69]- Umashankar, V., Radhamani, R., Ramadoss, K. and Murty, D. S. R., *Talanta*, 57 (2002), Pages 1029-1038
- [70]- Atanasova, D., Stefanova, V. and Russeva, E., *Talanta*, 45 (1998), Pages 857-864
- [71]- Horváth, Zs., Lástity, A., Varga, I., Mészáros, E. and Molnár, A., *Talanta*, 41 (1994), Pages 1165-1168
- [72]- Caroli, S., Alimonti, A., Petrucci, F. and Horváth, Zs., *Analytica Chimica Acta*, 248 (1991), Pages 241-249
- [73]- Cheng, Ch. J., Akagi, T. and Haraguchi, H., *Analytica Chimica Acta*, 198 (1987), Pages 173-181
- [74]- Safavi, A., Abdollahi, H., Hormozi Nezhad, M. R. and Kamali, R., *Spectrochimica Acta Part A; Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (2004), Pages 2897-2901
- [75]- Hejazi, L., Mohammadi, D. E., Yamini, Y. and Brereton, R. G., *Talanta*, 62 (2004), Pages 183-189
- [76]- Dzherayan, T. G., Shkinev, V. M., Shpigun, L. K., Kamilova, P. M. and Geckeler, K. E., *Talanta*, 57 (2002), Pages 7-13
- [77]- Horváth, Zs., Lástity, A., Zih-Perényi, K. and Lévai, Á., *Microchimica Journal*, 54 (1996), Pages 391-401

- [78]- Zolotov, Y. A., Maksimova, I. M., Morosanova, E. I. and Velikorodny. A. A., *Analytica Chimica Acta*, 308 (1995), Pages 378-385
- [79]- Puri, B. K. and Balani, S., *Talanta*, 42 (1995), Pages 337-344
- [80]- Matsumiya, H., Kageyama, T. and Hiraide, M., *Analytica Chimica Acta*, 507 (2004), Pages 209-213
- [81]- Zih-Perényi, K., Lásztity, A. and Kelkó-Lévai, Á., *Microchimica Journal*, 67 (2000), Pages 181-185
- [82]- Kelkó-Lévai, Á., Varga, I., Zih-Perényi, K. and Lásztity, A., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 54 (1999), Pages 827-833
- [83]- Rivera-Duarte, I. and Flegel, A. R., *Analytica Chimica Acta*, 328 (1996), Pages 13-17
- [84]- Shengjun, M. and Holcombe, J. A., *Talanta*, 38 (1991), Pages 503-510
- [85]- Pahlke, S., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58 (2003), Pages 2025-2038
- [86]- Gordeeva, V. P., Statkus, M. A., Tsyisin, G. I. and Zolotov, Y. A., *Talanta*, 61 (2003), Pages 315-329
- [87]- Menegário, A. A., Pellegrinotti, D. C., Giné, M. F. and Nascimento Filho, V. F., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58 (2003), Pages 543-549
- [88]- Belikov, K. N., Blank, A. B., Shevtsov, N. I., Nadzhafova, O. Y. and Tananaiko, M. M., *Analytica Chimica Acta*, 383 (1999), Pages 277-281
- [89]- Burba, P., Willmer, P.G., Becker, M. and Klockenkämper, R., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 44 (1989), Pages 525-532
- [90]- Huang, Ch, Jiang, Z. and Hu, B., *Talanta*, 73 (2007), Pages 274-281
- [91]- Mikuła, B. and Puzio, B., *Talanta*, 71 (2007), Pages 136-140
- [92]- Carrilho, E. N. V. M., Nóbrega, J. A. and Gilbert, T. R., *Talanta*, 60 (2003), Pages 1131-1140
- [93]- Liu, Ch. Y., Lee, N. M. and Chen, J.L., *Analytica Chimica Acta*, 369 (1998), Pages 225-233
- [94]- Chambaz, D. and Haerdi, W., *Journal of Chromatography A*, 600 (1992), Pages 203-210
- [95]- Chambaz, D., Edder, P. and Haerdi, W., *Journal of Chromatography A*, 541 (1991), Pages 443-452

- [96]- Hutton, E. A., Ogorevc, B., Hočevan, S. B. and Smyth, M. R., *Analytica Chimica Acta*, 557 (2006), Pages 57-63
- [97]- Morfobos, M., Economou, A. and Voulgaropoulos, A., *Analytica Chimica Acta*, 519 (2004), Pages 57-64
- [98]- Bankovsky, Y. A., Vircavs, M. V., Veveris, O. E., Pelne, A. R. and Vircava, D. K., *Talanta*, 34 (1987), Pages 179-182
- [99]- Caballero, M., Lopez, R., Cela, R. and Perez-Bustamante, J. A., *Analytica Chimica Acta*, 196 (1987), Pages 287-292
- [100]- Miura, J., Arima, Sh. and Satake, M., *Analytica Chimica Acta*, 237 (1990), Pages 201-206
- [101]- Vassileva, E., Varimezova, B. and Hadjiivanov, K., *Analytica Chimica Acta*, 336 (1996), Pages 141-150
- [102]- Kumar, M., Rathore, D. P. S. and Singh, A. K., *Talanta*, 51 (2000), Pages 1187-1196
- [103]- Bağ, H., Türker, A. R., Coşkun, R., Saçak, M. and Yiğitoğlu, M., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55 (2000), Pages 1101-1108
- [104]- Narin, I., Soylak, M., Elçi, L. and Mehmet, D., *Talanta*, 52 (2000), Pages 1041-1046
- [105]- Tewari, P. K. and Singh, A. K., *Talanta*, 53 (2001), Pages 823-833
- [106]- Saraçolu, S. and Elçi, L., *Analytica Chimica Acta*, 452 (2002), Pages 77-83
- [107]- Soylak, M., Divrikli, U., Elci, L. and Dogan, M., *Talanta*, 56 (2002), Pages 565-570
- [108]- Goswami, A. and Singh, A. K., *Analytica Chimica Acta*, 454 (2002), Pages 229-240
- [109]- Narin, I. and Soylak, M., *Talanta*, 60 (2003), Pages 215-221
- [110]- Gurnani, V., Singh, A. K. and Venkataramani, B., *Analytica Chimica Acta*, 458 (2003), Pages 221-232
- [111]- Goswami, A, Singh, A. K. and Venkataramani, B., *Talanta*, 60 (2003), Pages 1141-1154
- [112]- Gurnani, V, Singh, A. K. and Venkataramani, B., *Talanta*, 61 (2003), Pages 889-903
- [113]- Guo, Y, Din, B., Liu, Y., Chang, X., Meng, Sh. and Tian, M., *Analytica Chimica Acta*, 504 (2004), Pages 319-324

- [114]- Çekiç, S. D., Filik, H. and Apak, R., *Analytica Chimica Acta*, 505 (2004), Pages 15-24
- [115]- Akl, M. A. A., Kenawy, I. M. M. and Lasheen, R. R., *Microchimica Journal*, 78 (2004), Pages 143-156
- [116]- Baytak, S. and Rehber Türker, A., *Talanta*, 65 (2005), Pages 938-945
- [117]- Venkatesh, G. and Singh, A. K., *Talanta*, 67 (2005), Pages 187-194
- [118]- Safavi, A., Iranpoor, N., Saghir, N. and Momeni, S., *Analytica Chimica Acta* 569 (2006), Pages 139-144
- [119]- Tuzen, M., Uluozlu, O. D., Usta, C. and Soylak, M., *Analytica Chimica Acta*, 581 (2007), Pages 241-246
- [120]- Venkatesh, G. and Singh, A. K., *Talanta*, 71 (2007), Pages 282-287
- [121]- Seyhan, S., Çolak, M., Merdivan, M. and Demirel, N., *Analytica Chimica Acta*, 584 (2007), Pages 462-468
- [122]- Ngeontae, W., Aeungmaitrepirom, W. and Tuntulani, T., *Talanta*, 71 (2007), Pages 1075-1082
- [123]- Trojanowicz, M. and Pyrzynska, K., *Analytica Chimica Acta*, 287 (1994), Pages 274-252
- [124]- Yebra-Biurrun, M. C., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, M. P. and Barciela-Alonso, M. C., *Analytica Chimica Acta*, 303 (1995), Pages 341-345
- [125]- Xuefeng Yin, A. A., Shen, H., Ye, Y. and Gu, X., *Analytica Chimica Acta*, 392 (1999), Pages 283-289
- [126]- Jorgensen Cassella, R., Salim, V. A., Jesuíno, L. S., Santelli, R. E., Ferreira, S. L. C. and Carvalho, M. S. D. *Talanta*, 54 (2001), Pages 61-67
- [127]- Ye, Y. and Yin. X., *Talanta*, 57 (2002), Pages 945-951
- [128]- Li, Y., Jiang, Y. and Yan, X. P., *Talanta*, 64 (2004), Pages 758-765
- [129]- Lemos. V. A., Gonçalves da Silva, D., Lago de Carvalho, A., Santana, D. D. A., Novaes, G. D. S. and Souza dos Passos, A., *Microchimica Journal*, 84 (2006), Pages 14-21
- [130]- Kellner, R., Mermet, J.M., Otto, M., Widmer, H. M., *Analytical Chemistry*, Wiley-VCH, Berlin, 2004

[131]-Ingle, J., Crouch, S., *Spectrochemical Analysis*, Prentice-Hall, USA, 1998

[132]-عرب چم جنگلی، م.، اندازه گیری اگزالات به روش سینتیکی - کاتالیتیکی و اسپکتروفوتومتری با استفاده از اثر فعالسازی آن در اکسایش کاتالیزوری یدید به وسیله برومات، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، گزارش علمی، ۱۳۸۴.

[133]- Papa, L. J., Paterson, J. H. and Mark, H. B., *Analytical Chemistry*, 53(1889), 1963

[134]- Moore, J. W. and Pearson, R. G., *Kinetic and Mechanism*, 3rded. John. Willy & Sons, Inc., 1972.

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

[136]-فصیحی، ج.، استخراج و پیش‌تعلیظ مقادیر کم یون‌های کبالت (II)، نیکل (II) و مس (II) با استفاده از استخراج فاز جامد و تعیین آنها بوسیله ی CP، بررسی حلالیت تعدادی از رنگ‌های آزو در سیال فوق بحرانی دی‌اکسید کربن، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده‌ی علوم پایه، پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد، ۱۳۸۲.

[137]- Ruzicka, J. and Hansen, E. H., "*Flow Injection Analysis*", 62(1987).

[138]- Cassella, R. J., Magalhaes, O. I. B., Couto, M. T., Lima, E. L. S., Angelica, M., Neves, F. S. and Coutinho, M. B., *Talanta*, 67 (2005) 121

[139]- اسکوگ، د. ا.، وست، د. م.، ترجمه کارگشا، ک. و دیگران، "اصول تجزیه دستگامی" مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۱۳۶۹.

[۱۴۰]- رابینسون، ج. دابلویو، ترجمه پوررضا، ن.، "اسپکتروسکوپی جذب اتمی" انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز، ۱۳۷۱.

[141]- H. Kaiser, *Analytical Chemistry*, 42 (1987) 100

[142]- Felicio, R. C., Cavalheiro, E. T. G. and Dockal, E. R., *Polyhedron*, 20 (2001) 261.

[143]- Pinto, C. G., Pavon, J. L. P., Cordero, B. M., Beato, E. R. and Sanchez, S. S., *Journal Anal. At. Spectrom.*, 11 (1996) 37.

[144]-برنجی, ز., اندازه گیری سینتیکی - کاتالیتیکی - اسپکتروفوتومتری آهن و تیوسیانات با استفاده از اثر کاتالیزوری آنها بر واکنش کریستال ویولت بر سدیم برمات, دانشکده شیمی, دانشگاه صنعتی شاهرود, گزارش علمی, ۱۳۸۵.

[145]- Yue, X. F., Zhang, Z. Q., Yan, H. T., *Talanta* 62 (2004) 97.