



دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی تجزیه

اندازه‌گیری همزمان مس (II) و نیکل (II) به روش اسپکتروفتومتری با استفاده

از کالیبراسیون چند متغیره PLS

اندازه‌گیری مقادیر کم مس (II) به روش اسپکترومتری جذب اتمی

نگارش:

سهیلا کلوانی نیتلی

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم‌جنگلی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

اسفند ۱۳۸۶

## تقدیم به پدر و مادر عزیزم

آنانکه وجودم برایشان همه رنج بوده و وجودشان برایم همه مهر.  
توانشان رفت تا به توانایی برسم و مویشان سپید گشت تا رویم سپید بماند.  
در برابر وجودشان زانوی ادب بر زمین می‌نهم و با دلی مملو از عشق و خضوع بر  
دستانشان بوسه می‌زنم. وجودشان همیشه سرسبز و استوار باد.

## سپاسگزاری

سپاس بیکران خداوند یکتا را که باغ وجود ما را به ضیاء دانایی و پرتو روشنایی بخش آگاهی، زینت و طراوت بخشید. خداوند متعال را شاکرم که با لطف و عنایات بی پایان خویش تحمل سختیها و مرارتها را در مسیر تحقیق برایم آسان ساخت و امید به موفقیت را در من زنده نگه داشت و انجام این تحقیق را ممکن ساخت.

من در نوشتن این اثر تحقیقی، مدیون همه آموزگاران، دبیران و استادان بزرگواری هستم که در مقاطع مختلف تحصیلی، از خرمن دانش ایشان خوشه چینی کرده ام و بیش از همه بر خود لازم می دانم مراتب سپاس و قدردانی خویش را از زحمات استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر منصور عرب چم‌جنگلی ابراز دارم که از ابتدا تا انتهای این پژوهش همواره مرا با راهنمایی های ارزشمند خود هدایت نمودند.

از جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی به خاطر کمک هایشان در امر مشاوره پایان نامه تشکر می نمایم.

از جناب آقای دکتر ناصر گودرزی و بهرام بهرامیان که زحمت داوری و بازخوانی این پایان نامه را تقبل فرمودند بی نهایت سپاسگزارم.

از آقای وحید کلی که کمال همکاری را با این جانب داشتند، تشکر می نمایم.

از خانم مهوش کلوانی، خواهر عزیزم که در انجام این پروژه از کمک های بی دریغ ایشان استفاده کردم سپاسگذارم.

همچنین از دوستان بزرگووارم، دانشجویان ارشد شیمی ۸۴ و خانم حمیده صالحی نژاد رنجبر، سارا حاج ملک و ملیحه خاکشور ارشد زمین شناسی ۸۴ که دلگرمیهایشان همواره باعث امیدواری من بود بسیار متشکرم.

و در نهایت آنچه نه انکار ناپذیر است و نه فراموش شدنی، محبت، بزرگواری و تلاش دو گوهر بی مانند زندگی ام، پدر و مادر عزیزم است که زمینه رشد و شکوفایی اندیشه ام را فراهم نمودند و خالصانه می گویم، تمام آنچه بودم، هستم و خواهم بود، همه و همه مدیون آنهاست.

اندازه‌گیری همزمان مس و نیکل به روش اسپکتروفتومتری با استفاده از کالیبراسیون چند

متغیره‌ی  $PLS_1$  بر پایه‌ی SVD با استفاده از پیش‌پردازش داده‌ها بوسیله‌ی میانگین‌گیری از طیف‌های

نسبی

چکیده:

در این پایان نامه یک روش اسپکتروفتومتری ساده و حساس برای تعیین همزمان مس (II) و نیکل (II) ارائه شده است. روش بر اساس تشکیل کمپلکس مس (II) و نیکل (II) با لیگاند ۱- فنیل -۲- پروپان دی ان- ۲- اکسیم تیوسمی کاربازون در محیط مایسلی ۱- ستیل پیریدینیوم کلراید می باشد. همه ی فاکتورهای موثر بر حساسیت روش مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفتند. دامنه ی خطی مس (II) و نیکل (II) در حضور یکدیگر تعیین شد. ماتریس های کالیبراسیون و پیش بینی با اندازه گیری جذب در دامنه ی طول موجی ۵۴۴-۳۹۰ نانومتر به ترتیب برای ۲۴ و ۱۰ نمونه در دامنه ی غلظتی ۸/۰-۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر برای مس (II) و ۶/۰-۰/۰۵۰ میلی گرم بر لیتر برای نیکل (II) به دست آمدند. مدل های حداقل مربعات جزئی بر اساس تجزیه ی مقادیر مجرد ماتریس داده ها و نتایج پیشگویی با استفاده و بدون استفاده از روش پیش پردازش داده ها بوسیله ی میانگین گیری مرکزی از طیف های نسبی به دست آمدند. مقادیر حد تشخیص برای کاتیون های مس (II) و نیکل (II) به ترتیب ۰/۱۰ و ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. اثر مزاحمت کاتیون ها و آنیون های گوناگون بر گزینش پذیری روش بررسی شد. روش پیشنهادی برای اندازه گیری مس (II) و نیکل (II) در نمونه های آب شهر و آب چشمه و نمونه های آلیاژ با دقت و صحت رضایت بخشی بکار گرفته شد.

لغات کلیدی: مس (II)، نیکل (II)، حداقل مربعات جزئی، تجزیه ی مقادیر مجرد، میانگین گیری مرکزی، تعیین همزمان اسپکتروفتومتری.

**پیش تغلیظ بر- خط مس توسط سیستم تزریق در جریان پیوسته کوپل شده با استخراج فاز جامد و اندازه گیری آن با استفاده از اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله**

چکیده:

در این پایان نامه یک روش جدید برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر کم مس (II) با استفاده از سیستم تزریق در جریان پیوسته با آشکارسازی اسپکترومتری جذب اتمی شعله ارائه شده است. به منظور پیش تغلیظ مس (II) پلی استیرن اصلاح شده با لیگاند N,N - بیس ( نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین به عنوان جاذب برای سیستم پیش تغلیظ بر- خط مس (II) استفاده گردید. یون های مس (II) جذب شده در ستون

جاذب پس از شویش به صورت مستقیم به سیستم مه‌پاش اسپکترومتر جذب اتمی شعله هدایت شد. تمام پارامترهای غلظتی و دستگاهی بررسی و بهینه‌سازی شدند. در شرایط بهینه، فاکتور تغلیظ برای حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر از نمونه، ۸۰ به دست آمد. دامنه‌ی خطی منحنی کالیبراسیون در گستره ۰/۰۴۴-۰/۰۲۰ و ۰/۰۳۰-۰/۰۰۷۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برای حجم‌های پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۵/۰ میلی‌لیتر حاصل شد. حد تشخیص روش برای مس ۱/۴۱ و ۰/۶۶ میکروگرم بر لیتر به ترتیب برای حجم‌های پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۵/۰ میلی‌لیتر به دست آمد. روش برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مس (II) در نمونه‌های آب شهر و آب چشمه با دقت و صحت بالایی به کار برده شد.

لغات کلیدی: مس (II)، پیش‌تغلیظ بر- خط، اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله

صفحه	عنوان
۱	فصل اول
۱	مقدمه
۱	۱-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی مس و نیکل
۲	۲-۱- تاریخچه و ژئوشیمی مس
۳	۳-۱- کاربردهای مس
۴	۴-۱- نقش زیست شناختی مس
۵	۵-۱- تاریخچه و ژئوشیمی نیکل
۶	۶-۱- کاربردهای نیکل
۶	۷-۱- اثرات نیکل بر انسان و محیط زیست
۷	۸-۱- مروری بر کارهای انجام شده در تعیین همزمان مس و نیکل
۸	۱-۸-۱- روش های کمومتری برای اندازه گیری همزمان مس و نیکل
۱۱	۲-۸-۱- روش های غیر کمومتری برای اندازه گیری همزمان مس و نیکل
۱۳	۹-۱- مروری بر کارهای انجام شده در اندازه گیری مس به روش پیش تغلیظ و اسپکترومتری جذب اتمی شعله
۱۳	۱-۹-۱- اندازه گیری مس با استفاده از فرآیند پیش تغلیظ ناپیوسته
۱۸	۲-۹-۱- اندازه گیری مس با استفاده از فرآیند پیش تغلیظ پیوسته (بر- خط)
۲۱	فصل دوم
۲۱	تئوری





۴۹	۲-۳-۶- باز یابی با درصد بالا
۴۹	۲-۳- پیش تغلیظ بر- خط (جریان پیوسته)
۴۹	۲-۳-۱- روش تزریق در جریان پیوسته
۵۱	۲-۳-۲- وسایل اساسی در سیستم FIA
۵۱	۲-۳-۱-۲- پمپ ها
۵۲	۲-۳-۲-۲- تزریق کننده ها
۵۲	۲-۳-۳-۲- کانال ها
۵۳	۲-۳-۳- FIA وسیله‌ای برای انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه
۵۵	۲-۳-۴- روش پیش تغلیظ بر- خط نمونه به روش FIA
۵۹	۲-۴- طیف جذب اتمی
۵۹	۲-۴-۱- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی
۶۰	۲-۴-۲- برتری های اسپکتروسکوپی جذب اتمی
۶۱	۲-۴-۳- دستگاهوری جذب اتمی
۶۱	۲-۴-۴- منابع تابش
۶۱	۲-۴-۴-۱- لامپ های تخلیه‌ای بدون الکتروود
۶۲	۲-۴-۴-۲- لامپ های کاتدی توخالی
۶۳	۲-۴-۵- اتم سازها در جذب اتمی
۶۴	۲-۴-۵-۱- اتم سازهای شعله‌ای
۶۵	۲-۴-۵-۲- انواع شعله ها
۶۶	۲-۴-۵-۳- ساختار شعله
۶۷	۲-۴-۵-۴- مه پاش
۶۸	۲-۴-۵-۵- مه پاش بادی
۶۸	۲-۴-۶- فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه های اتمی

۶۹	۷-۴-۲- اصول اندازه گیری در اسپکترومتری جذب اتمی
۷۰	فصل سوم
۷۰	تجربی
۷۰	۳-۱-۱- محلولهای مورد استفاده و طرز تهیه آنها
۷۱	۳-۱-۲- وسایل و دستگاه های لازم
۷۲	۳-۱-۳- طیف جذبی
۷۳	۳-۱-۴- بررسی و بهینه سازی متغیرهای مؤثر بر حساسیت واکنش
۷۳	۳-۱-۴-۱- انتخاب نوع سورفکتانت (محیط مایسلی)
۷۴	۳-۱-۴-۲- بررسی اثر pH
۷۶	۳-۱-۴-۳- بررسی نوع بافر با $pH=5/0$
۷۶	۳-۱-۴-۴- بررسی حجم بافر
۷۸	۳-۱-۴-۵- بررسی غلظت سورفکتانت CPC
۷۹	۳-۱-۴-۶- بررسی اثر غلظت لیگاند PPDOT
۸۱	۳-۱-۴-۷- بررسی اثر قدرت یونی
۸۲	۳-۱-۵- شرایط بهینه
۸۳	۳-۱-۶- کالیبراسیون یک متغیره
۸۳	۳-۱-۶-۱- تعیین دامنه خطی مس و نیکل به صورت جداگانه
۸۵	۳-۱-۶-۲- تعیین دامنه خطی مس و نیکل در حضور یکدیگر
۸۶	۳-۱-۷- کالیبراسیون چند متغیره
۸۶	۳-۱-۷-۱- طراحی آزمایش
۸۹	۳-۱-۷-۲- رگرسیون PLS با MC از طیف های نسبی
۹۶	۳-۱-۸- ارزیابی آماری مدل های ساخته شده
۱۰۰	۳-۱-۹- بررسی اثر مزاحمت ها
۱۰۰	۳-۱-۹-۱- بررسی حد مجاز حضور گونه های مختلف

- ۱۰۲ - ۳-۱-۹-۲- رفع اثر مزاحمت گونه های کاتیونی
- ۱۰۳ - ۳-۱-۱۰- حد تشخیص
- ۱۰۳ - ۳-۱-۱۱- دقت و صحت روش
- ۱۰۴ - ۳-۱-۱۲- کاربرد روش در آنالیز نمونه های حقیقی
- ۳-۲- پیش تغلیظ بر- خط و اندازه گیری مقادیر بسیار کم مس به روش تزریق در جریان پیوسته- اسپکترومتری جذب اتمی
- ۱۰۷
- ۳-۲-۱- محلول های مورد استفاده و طرز تهیه آنها
- ۱۰۷
- ۳-۲-۲- تهیه لیگاند  $N,N$ - بیس ( نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین
- ۱۰۸
- ۳-۲-۳- واکنش لیگاند  $N,N$ - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی استایرن ۱۰۸
- ۳-۲-۴- روش تهیه ستون فاز جامد
- ۱۱۰
- ۳-۲-۴- وسایل و دستگاه های لازم
- ۱۱۱
- ۳-۲-۶- طراحی سیستم پیش تغلیظ جریان پیوسته
- ۱۱۲
- ۳-۲-۷- بررسی و بهینه سازی متغیرهای مؤثر در حساسیت واکنش
- ۱۱۴
- ۳-۲-۷-۱- بررسی اثر pH نمونه
- ۱۱۴
- ۳-۲-۷-۲- بررسی نوع شوینده
- ۱۱۶
- ۳-۲-۷-۳- بررسی غلظت شوینده
- ۱۱۷
- ۳-۲-۷-۴- بررسی حجم بافر
- ۱۱۹
- ۳-۲-۷-۵- بررسی سرعت جریان نمونه و سرعت جریان شوینده در حجم ثابت
- ۱۲۰
- ۳-۲-۷-۶- بررسی حجم محلول نمونه برای پیش تغلیظ
- ۱۲۲
- ۳-۲-۷-۷- بررسی طول ستون (مقدار مواد پرکننده)
- ۱۲۴
- ۳-۲-۷-۵- بررسی قدرت یونی (اثر نمک)
- ۱۲۶
- ۳-۲-۶- شرایط بهینه
- ۱۲۷
- ۳-۲-۷- رسم منحنی کالیبراسیون
- ۱۲۷
- ۳-۲-۸- بررسی مزاحمت ها
- ۱۳۲

۱۳۳	۳-۲-۹- دقت و صحت روش
۱۳۴	۳-۲-۱۰- حد تشخیص روش
۱۳۵	۳-۲-۱۱- بررسی ظرفیت ستون
۱۳۶	۳-۲-۱۲- فاکتور تغلیظ
۱۳۷	۳-۲-۱۳- کاربرد روش
۱۳۷	۳-۲-۱۳-۱- اندازه گیری مس در نمونه های سنتزی
۱۳۹	۳-۲-۱۳-۲- پیش تغلیظ میدانی
۱۴۱	فصل چهارم
۱۴۱	بحث و نتیجه گیری
	۴-۱- اندازه گیری همزمان مس و نیکل به روش اسپکتروفتومتری با استفاده از کالیبراسیون چند متغیره PLS
۱۴۱	
۱۴۱	۴-۱-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده
۱۴۲	۴-۱-۲- بررسی و بهینه سازی پارامترهای تجربی
۱۴۵	۴-۱-۳- کالیبراسیون
۱۴۶	۴-۱-۴- ارزیابی آماری مدل های ساخته شده
۱۴۶	۴-۱-۵- گزینش پذیری روش
۱۴۶	۴-۱-۶- کاربرد روش
۱۴۶	۴-۱-۷- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش های موجود
	۴-۲- پیش تغلیظ بر- خط و اندازه گیری مقادیر بسیار کم مس به روش تزریق در جریان پیوسته- اسپکترومتری جذب اتمی
۱۴۸	
۱۴۸	۴-۲-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده

- ۱۴۸ - ۲-۲-۴- بهینه سازی متغیر های تجربی
- ۱۵۱ - ۳-۲-۴- ارقام شایستگی روش
- ۱۵۲ - ۶-۲-۴- مقایسه ی روش پیشنهادی با برخی روش های موجود
- ۱۵۳ - ۳-۴- آینده نگری

منابع

# فصل اول

## مقدمه

با توجه به اهمیت مس و نیکل در منابع مختلف آلیاژی، دارویی، غذایی، بیولوژیکی و حضور این عناصر و ترکیبات آنها در منابع آب و خاک ابتدا مروری بر خواص فیزیکی و شیمیایی این عناصر، اهمیت، کاربردها و کارهای گزارش شده در زمینه‌ی تعیین همزمان مس و نیکل و اندازه‌گیری مس به روش جذب اتمی خواهیم داشت.

### ۱-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی مس و نیکل

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

نیکل بیست و هشتمین عنصر جدول تناوبی است و در میان فلزات واسطه از نظر فراوانی هفتمین عنصر می‌باشد. برای این عنصر پنج ایزوتوپ طبیعی و نه ایزوتوپ ناپایدار گزارش شده است. نیکل فلزی سخت و چکش‌خوار به رنگ سفید-نقره‌ای، فرومغناطیس و هادی الکتریسیته است. خواص فیزیکی تا اندازه‌ای به درجه‌ی خلوص، حالت فیزیکی فلز و فرآیند قبلی انجام شده بر روی آن بستگی دارد. فلز کار شده‌ی نیکل بسیار چکش‌خوار، نسبتاً سخت، شکل‌پذیر و بسیار مقاوم در برابر خوردگی در بسیاری از محیط‌ها می‌باشد.

مقاومت و شکل پذیری آن تا زیر صفر درجه نیز دیده می شود. در دمای نه چندان زیاد، نیکل مقاومت بالایی در برابر خوردگی در معرض هوا، آب دریا و اسیدهای غیراکسنده دارد. تعدادی از خواص فیزیکی و شیمیایی مس و نیکل در جدول (۱-۱) ذکر شده است.

جدول (۱-۱) - خواص فیزیکی و شیمیایی مس و نیکل

خواص	مس	نیکل
عدد اتمی	۲۹	۲۸
وزن اتمی	۶۳/۵۴۶	۵۸/۶۹۳
تعداد ایزوتوپ های طبیعی	۲	۵
آرایش الکترونی	$[Ar]3d^1 4s^1$	$[Ar]3d^8 4s^2$
الکترونگاتیویته (درجه ی پائولینگ)	۱/۹	۱/۸
نقطه ی ذوب ( $^{\circ}C$ )	۱۰۸۳	۱۴۵۳
نقطه ی جوش ( $^{\circ}C$ )	۲۵۶۷	۲۷۳۲
دانسیتته در $20^{\circ}C$ ( $g/cm^3$ )	۸/۹۶	۸/۹۰۲

## ۱-۲- تاریخچه و ژئوشیمی مس

تاریخ استفاده از مس حداقل به ۱۰۰۰۰ سال قبل می رسد. احتمالاً این فلز قدیمی ترین فلز مورد استفاده ی انسان می باشد. در ابتدا مقدار زیادی از این فلز در قبرس استخراج می شد. مس در طبیعت به صورت خالص، سولفیدی و اکسیدی موجود است. مس طبیعی در حالت آزاد به صورت توده های بزرگ یا به شکل پراکنده در سنگ های آذرین در قشر زمین بوجود آمده است. این نوع مس در بعضی نقاط دنیا مانند ایران، ایالات متحده ی آمریکا، چین و شیلی دیده شده است.

مس معمولاً به شکل معدنی یافت می شود. مهمترین کانی های مس، آزوریت، مالاکیت، بورنیت و کوپریت می باشند. بیشترین تجمعات کانی زایی مس در جهان در میشگان و آریزونای آمریکا، آلمان، روسیه و استرالیا دیده می شود.

### ۱-۳- کاربردهای مس

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

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

ثبات شیمیایی مس و تشکیل سریع غشاء نازکی از اکسید بر سطح آن موجب مقاومت بسیار بالای این فلز در برابر زنگ‌زدگی و آلودگی‌های بیولوژیکی شده و موجب می‌شود که از نظر کاربرد در آب و به خصوص آب شور دریا نسبت به فلزات و آلیاژهای دیگر برتر باشد.

مس ضمن آن که خاصیت شکل‌پذیری خوبی دارد قابلیت آلیاژ شدن با درجات مختلف سختی را نیز دارا می‌باشد. ویژگی‌های ذکر شده دامنه‌ی وسیعی از کاربردها را برای مس و آلیاژهای آن ایجاد کرده که در کلیه‌ی ماشین‌آلات و تجهیزات صنعتی و خانگی، وسایل حمل و نقل، صنایع نظامی، هدایت‌کننده‌ی موج برای تشعشع میکروویو، لامپ‌های پرتو کاتدی، لامپ‌های خلاء، کلیدها و تقویت‌کننده‌ی الکتریکی، آهنرباهای الکتریکی، موتورهای الکترومغناطیس و ضرب سکه به نوعی حضور یافته و مقدار مصرف آن در کمتر از یک قرن در حدود ۲۰ برابر افزایش یافته است.



## ۱-۴- نقش زیست‌شناختی مس

وجود مس برای کلیه گیاهان و حیوانات ضروری می‌باشد. مس در آنزیم‌های متنوعی، از جمله سیتوکروم سی‌اکسیداز<sup>۱</sup> و آنزیم سوپراکسید دیسموتاز<sup>۲</sup> وجود دارد و فلز اصلی در رنگ‌دانه‌ی حمل اکسیژن هموسیانین<sup>۳</sup> می‌باشد. مس در جریان خون عمدتاً روی پروتئین پلاسمای کرولوپلاسمین<sup>۴</sup> حرکت می‌کند.

یک حالت ارثی ناشی از اثرات مس بیماری ویلسون<sup>۵</sup> می‌باشد که موجب باقی ماندن مس در بدن و عدم ورود آن به صفرا توسط کبد می‌شود، این بیماری در صورت عدم درمان می‌تواند منجر به آسیب‌های کبدی و مغزی شود.

در سال ۱۹۹۶ سازمان بهداشت جهانی در همکاری با آژانس برنامه‌ی بین‌المللی ایمنی شیمیایی به این نتیجه رسید که اثرات کمبود دریافت مس بسیار خطرناک‌تر از ازدیاد دریافت آن است. حضور مس برای حفظ عملکرد ایمنی بدن و استحکام استخوان، رشد گلبول‌های قرمز و سفید خون، متابولیسم کلسترول و گلوکز، حفظ سلامت قلب، انتقال آهن و رشد مغز ضروری می‌باشد.

اخیراً دانشمندان فواید سلامتی استفاده از مس در لوله‌کشی خانه‌ها را کشف کرده‌اند. اثرات ضد میکروبی مس و جلوگیری از تولید میکروارگانیسم‌هایی مانند باکتری، ویروس، جلبک و انگل‌های عفونی در آب‌های آشامیدنی دلیل استفاده از این عنصر در لوله‌کشی آب خانگی می‌باشد. سهم آب آشامیدنی در تأمین مس مورد نیاز بدن در حدود ۱۵ میکروگرم در روز می‌باشد.

عنصر مس پس از ورود به شبکه‌ی آبراهه‌های شهری در مسیر حرکت خود به سمت رودخانه‌ها، با مواد آلی و آنیون‌های مختلف موجود در محیط، پیوند شیمیایی برقرار می‌کند این عمل سبب می‌شود تا مس به لحاظ زیستی غیرفعال شود. به این ترتیب قابلیت جذب مس توسط موجودات زنده از بین رفته و مس به عنوان عنصری بی‌ضرر از بدن دفع می‌گردد.

مصرف مقدار زیاد مس به کبد و کلیه‌ها صدمه زده و حتی منجر به مرگ می‌شود اما سرطان‌زا بودن مس هنوز اثبات نشده است. در صورت سرایت مس به بدن به علت حساسیت شدید، بیماری شبیه آنفلانزا در بدن

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

ایجاد می‌شود که به آن تب‌فلز گویند و پس از دو روز برطرف خواهد شد. مقالات علمی فراوانی وجود دارند که رابطه‌ی بین قرارگیری طولانی مدت در معرض کنسانتره‌های مس و کاهش هوش در نوجوانان را نشان می‌دهد.

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

#### ۱-۵- تاریخچه و ژئوشیمی نیکل

فلز نیکل از دو هزار سال پیش توسط چینی‌ها شناخته شده بود اما در سال ۱۷۵۱ توسط کروئستد<sup>۱</sup> دانشمند سوئدی به صورت یک فلز خالص جداسازی گردید و نیکل نامیده شد اولین سکه‌ی خالص نیکلی در سال ۱۸۸۱ ساخته شد. مهمترین معادن آن لاتریت و سولفید هستند که معمولاً با کبالت و مس همراه بوده و در کوبا، کانادا و آفریقای جنوبی یافت می‌شوند.

معمولترین حالت اکسیداسیون نیکل +۲ است و این در حالی است که نیکل +۱ و +۳ نیز به ندرت مشاهده می‌شوند. یون‌های نیکل (II) به سادگی تشکیل کمپلکس داده و معمولترین عدد کئوردیناسیون آنها ۶ است. رنگ سبز بیشتر نمک‌های هیدراته‌ی نیکل (III) و محلول‌های آبی آنها ناشی از حضور کاتیون اکتاهدرال  $Ni(H_2O)_6$  می‌باشد.

غیر معمولترین خاصیت نیکل توانایی آن برای واکنش مستقیم با مونوکسید کربن است در اثر این واکنش، تتراکربونیل نیکل  $Ni(CO)_4$  تولید شده که ماده‌ای فرار است. این واکنش برگشت‌پذیر بوده و در دمای بالاتر از ۱۸۰۰ درجه‌ی سانتیگراد نیکل و مونواکسید کربن می‌دهد. این واکنش اساس متالوژی تبخیری برای خالص‌سازی نیکل است. هیچ فلز دیگری در چنین شرایط نه چندان داغ و فشار اتمسفری، ترکیبات کربونیل مشابه را ایجاد نمی‌کند.

---

1. Cronstedt

## ۱-۶- کاربردهای نیکل

نیکل کاربردهای فراوانی دارد. یکی از عمده‌ترین کاربردهای نیکل در صنعت فولاد است. آلیاژهای مختلفی از نیکل وجود دارد که مصارف گوناگونی دارند. افزایش نیکل به آلیاژها، سختی آنها را افزایش داده و نقطه‌ی جوش آنها را بالا می‌برد. تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده در تجزیه مانند اسپکترومتر جرمی، میکروسکوپ، کروماتوگرافی مایع و گازی، اشعه‌ی X، جذب اتمی، مادون قرمز، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و اسپکترومتر نوری همگی از جنس آلیاژهای نیکل می‌باشند.

نیکل خالص (با خلوص ۹۹/۶٪ که حاوی مقدار کمی کبالت است) به عنوان آند در آبکاری وسایل مقاوم به زنگ‌زدگی، وسایل انتقال حرارت در قسمت‌های مختلف ابزارهای الکترونیکی، قطعات توربین‌های گاز، موتورهای جت، دستگاه‌های الکتریکی خودروها، ظروف آشپزی و ضرب سکه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین نیکل به عنوان کاتالیزور در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی از جمله هیدروژن‌دار کردن روغن‌های گیاهی کاربرد دارد.

از نیکل برای ساخت شیشه‌های به رنگ سبز استفاده می‌شود. صفحات نیکلی می‌تواند نقش محافظت‌کننده برای دیگر فلزات را داشته باشد. کاربرد دیگر نیکل در صنعت سرامیک و ساخت آلیاژی از آهن و نیکل با خاصیت مغناطیسی در باتری‌های قوی ادیسون می‌باشد.

## ۱-۷- اثرات نیکل بر انسان و محیط زیست

راه‌های ورود نیکل به بدن انسان از طریق هوا، آشامیدن آب، خوردن غذا و کشیدن سیگار است. مقدار اندک نیکل برای انسان ضروری است اما اگر مقدار آن افزایش یابد برای سلامت انسان مضر است. مواد غذایی به طور طبیعی دارای مقداری نیکل هستند. شکلات و چربی‌ها دارای مقدار بسیار زیادی نیکل هستند. در صورتی که افراد از سبزیجات مناطق آلوده به نیکل تغذیه کنند مقدار زیادی نیکل وارد بدن آنها می‌شود. مصرف بالای نیکل شانس مبتلا شدن به سرطان ریه، سرطان بینی و حنجره و سرطان پروستات را افزایش داده و عوارضی مانند آب آوردن ریه‌ها، مشکلات تنفسی، کاهش توانایی تولید مثل، آسم، برونشیت مزمن و نارسایی قلبی را ایجاد خواهد کرد.

از لحاظ تقسیم‌بندی برنامه‌ی سم‌شناسی ملی آمریکا، نیکل و ترکیبات آن جزء عوامل سرطان‌زا محسوب می‌شوند و از نظر طبقه‌بندی آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان، ترکیبات نیکل در گروه یک قرار می‌گیرند.

گروه یک شامل عناصری می‌باشند که شواهد کافی در مورد سرطان‌زایی آنها وجود دارد. در این تقسیم‌بندی عنصر نیکل در گروه دو قرار می‌گیرد. گروه دو عناصری هستند که ممکن است در انسان سرطان ایجاد کنند. کارخانه‌ها و سوزاندن زباله‌ها دو عامل اساسی در تولید نیکل و ورود آن به هوا می‌باشند. مقدار نیکل موجود در هوا به مراتب از مقدار نیکل موجود در زمین بیشتر است. بخش اعظم ترکیبات نیکل در طبیعت جذب ذرات خاک و رسوبات شده و در نهایت به صورت غیر متحرک در می‌آیند. در زمین‌های اسیدی نیکل تحرک بیشتری داشته و معمولاً به درون آب‌های زیرزمینی شسته می‌شود.

شواهد چندانی درباره‌ی تأثیر نیکل بر سایر موجودات زنده به غیر از انسان وجود ندارد. در حال حاضر دانشمندان می‌دانند که غلظت بالای نیکل در خاک‌های ماسه‌ای به گیاهان صدمه می‌رساند. غلظت بالای نیکل در آب‌های سطحی سبب کاهش تعداد و رشد جلبک‌ها می‌شود. رشد موجودات ذره‌بینی نیز در حضور نیکل کاهش می‌یابد و معمولاً با گذشت زمان در برابر نیکل مقاوم می‌شوند. مقدار اندک نیکل باید در غذای جانوران وجود داشته باشد. اما زمانی که مقدار نیکل از حد مجاز خود فراتر می‌رود می‌تواند برای جانوران مضر و خطرناک باشد. جانورانی که در نزدیکی پالایشگاه زندگی می‌کنند، بر اثر دریافت مقدار زیاد نیکل به انواع مختلف سرطان مبتلا می‌شوند [۲].

#### ۸-۱- مروری بر کارهای انجام شده در تعیین همزمان مس و نیکل

با توجه به مطالب ارائه شده در بخش‌های قبل، اندازه‌گیری مس و نیکل در نمونه‌های مختلف از اهمیت زیادی برخوردار است. لذا روش‌های متفاوتی برای اندازه‌گیری مس و نیکل به صورت مجزا ارائه شده است. ولی با توجه به اینکه اندازه‌گیری همزمان این دو عنصر در کنار یکدیگر به عنوان آلاینده‌های آب و خاک از اهمیت بالایی برخوردار است. بنابراین روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری همزمان مس و نیکل توسط محققین ارائه شده است که می‌توان این روش‌ها را به دو دسته تقسیم کرد:

الف- روش‌های کمومتری

ب- روش‌های غیر کمومتری

## ۱-۸-۱- روش‌های کمومتری برای اندازه‌گیری همزمان مس و نیکل

در سال ۱۹۹۳ نی<sup>۷</sup> یک روش شیمیایی با دو سیستم رنگزای<sup>۸</sup> موازی<sup>۹</sup> اسپکتروفتومتری به همراه تکنیک‌های کالیبراسیون چند متغیره‌ی حداقل مربعات کلاسیک<sup>۱۰</sup> و رگرسیون اجزای اصلی<sup>۱۱</sup> و حداقل مربعات جزئی<sup>۱۲</sup> برای پردازش داده‌های جذبی برای تعیین همزمان نیکل، مس، روی، کبالت و آهن ارائه داده است. در این سیستم دوتایی از دو واکنشگر رنگزای ۲- (۵- برم-۲- پیریدیل آزو)-۵- دی اتیل آمینو فنل<sup>۱۳</sup> و ۴- (۲- پیریدیل آزو-رزورکینول)<sup>۱۴</sup> استفاده شده است. نتایج حاصل از پیشگویی نشان می‌دهد که روش سیستم دوتایی و تکنیک‌های کالیبراسیون چند متغیره بر اساس آنالیز فاکتور<sup>۱۵</sup> دقت بیشتری نسبت به استفاده از یک سیستم تک و تکنیک CLS دارد [۳].

در سال ۱۹۹۸ اندازه‌گیری همزمان نیکل، مس، کبالت و آهن با استفاده از روش اسپکتروفتومتری مرئی-فرابنفش و به کار بردن کالیبراسیون چند متغیره توسط گارسیا<sup>۱۶</sup> و همکارانش گزارش شده است. اساس این روش تشکیل کمپلکس‌های این فلزات با لیگاند ۵، ۱- بیس (دی-۲- پیریدیل متیلن) تیوکربونو هیدرازاید<sup>۱۷</sup> می‌باشد. برای اندازه‌گیری این فلزات از چندین روش کمومتری مانند PCR و PLS استفاده شده است. بهترین نتایج از روش PLS<sub>2</sub> به دست آمده است [۴].

در سال ۱۹۹۹، زارع<sup>۱۸</sup> و همکارانش یک روش اسپکتروفتومتری برای تعیین همزمان مس و نیکل به صورت کمپلکس با واکنشگر دی اتیل دی تیوکربامات<sup>۱۹</sup> در حضور سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات ارائه داده‌اند. استفاده از سیستم مایسلی موجب حذف مرحله‌ی استخراج حلال شده که این موجب کاهش هزینه و آلودگی‌های زیست محیطی می‌شود. برای پردازش داده‌های جذبی حاصل از طیف نمونه‌های مخلوط در سری‌های کالیبراسیون و پیش‌بینی در ناحیه‌ی خطی منحنی کالیبراسیون ۰/۰-۲۸۶/۰ میکرومول بر میلی‌لیتر برای مس و ۰/۰-۶۱۹/۰ میکرومول بر میلی‌لیتر برای نیکل از تکنیک PLS استفاده شده است. این

- 
- 1.Ni
  - 2.Chromogenic
  - 3.Parallel
  - 4.Classical Least Squares (CLS)
  - 5.Principal Component Regression (PCR)
  - 6.Partial Least Squares (PLS)
  - 7.2-(5-Boromo-2-Pyridylazo)-5-Diethyl Amino Phenol
  - 8.4-(2-Pyridylazo-Reorcinol)
  - 9.Factor Analysis
  - 10.Garsia
  - 11.1,5-Bis(Di-2-Pyridyl Methylene)Thiocarbono Hydrazide (DPTH)
  - 12.Zareh
  - 13.Diethyl Di Thio Carbamate (DDTC)

روش برای اندازه‌گیری همزمان مس و نیکل در آلیاژهای فلزی با خطای نسبی کمتر از ۵٪ بکار گرفته شده است [۵].

طی گزارشی در سال ۱۹۹۹، خیامیان<sup>۲۰</sup> و همکارانش از تکنیک PLS بر اساس تجزیه‌ی مقادیر مجرد<sup>۲۱</sup>، برای اندازه‌گیری همزمان کبالت، نیکل و مس به صورت کمپلکس آنها با آمونیوم ۲- آمینو-۱-سیکلوهگزان-۱-دی تیوکربامات<sup>۲۲</sup> استفاده کردند. تعیین متغیرهای پنهان<sup>۲۳</sup> در این مدل‌سازی یک فرآیند تکراری<sup>۲۴</sup> نمی‌باشد. مقادیر حد تشخیص ۰/۰۷۲، ۰/۰۲۱ و ۰/۰۶۳ میکروگرم بر میلی‌لیتر به ترتیب برای کبالت، نیکل و مس گزارش شده است و روش برای آنالیز نمونه‌های آلیاژ استفاده شده است [۶].

در سال ۱۹۹۹، نی و همکارانش از تکنیک‌های کمومتری مانند CLS، PCR، PLS برای اندازه‌گیری همزمان مس، نیکل، سرب، وانادیم و کادمیم با سیستم اندازه‌گیری پلاروگرافی پالسی - تفاضلی<sup>۲۵</sup> استفاده کرده‌اند. مقایسه‌ی نتایج حاصل از داده‌های پلاروگرافی معمولی<sup>۲۶</sup> و مشتق اول<sup>۲۷</sup> نشان می‌دهد که روش‌های آنالیز فاکتور نتایج بهتری از CLS دارند [۷].

در سال ۲۰۰۲، نی و همکارانش یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری همزمان یون‌های نیکل (II)، مس (II)، کبالت (II)، کروم (III) و آهن (III) در حمام‌های آبکاری در غلظت‌های بالا در حضور اتیلن دی آمین تتراستات به عنوان یک واکنشگر رنگزا ارائه دادند. برای پیشگویی غلظت یون‌های مورد نظر از طراحی اورتوگونال برای سری کالیبراسیون و ثبت طیف جذبی نمونه‌های مخلوط در دامنه‌ی طول موجی ۳۷۰-۷۶۰ نانومتر و سپس از روش‌های کمومتری مانند CLS، PCR، PLS و شبکه‌ی عصبی مصنوعی<sup>۲۸</sup> استفاده شده است. بررسی کارایی تجزیه‌ای این روش‌های کمومتری با استفاده از خطای نسبی پیشگویی و مقادیر بازیابی انجام شده است. مدل‌های PLS، PCR و ANN برای آنالیز نتایج نمونه‌های صنعتی استفاده شده است [۸].

- 
1. Khayamian
  2. Singular Value Decomposition (SVD)
  3. Ammonium 2-Amino-1-Cyclohexane-1-Dithio Carbamate
  4. Latent Variable
  5. Iterative
  6. Differential-Pulse Polarography
  7. Conventional Polarography
  8. First-Derivative
  9. Artificial Neural Network (ANN)

در سال ۲۰۰۳، قاسمی<sup>۲۹</sup> و همکارانش در تعیین همزمان مس، نیکل و چند کاتیون فلزی دیگر به صورت کمپلکس با واکنشگر ۲- کربوکسیل-۲- هیدروکسیل-۵- سولفورمازیل بنزن<sup>۳۰</sup> (زینکون<sup>۳۱</sup>) در pH=۸/۰ از تکنیک PLS برای پردازش داده‌های جذبی در دامنه‌ی طول موجی ۵۱۵-۷۵۰ نانومتر استفاده نموده‌اند. تعداد فاکتورهای بهینه با استفاده از روش مجموع مربعات خطا برای داده‌های ارزیابی برای مس و نیکل به ترتیب ۶ و ۵ به دست آمده است. در تعداد فاکتورهای بهینه گزارش شده جذر میانگین مربعات تفاوت‌ها<sup>۳۲</sup> برای مس و نیکل به ترتیب ۰/۰۱۸۱ و ۰/۰۴۸۸ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است [۹].

حجازی<sup>۳۳</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۴ یک روش ساده و حساس برای استخراج و پیش‌تغلیظ مس، نیکل و کبالت به صورت کمپلکس با واکنشگر ۱- (۲- پیریدیل آزو) -۲- نفتول<sup>۳۴</sup> با استفاده از فیلتر پلی‌تترافلوئورواتیلین به عنوان فاز جامد ارائه داده‌اند. پس از فرآیند استخراج با فاکتور پیش‌تغلیظ ۱۰۰، طیف ۲۱ نمونه‌ی مخلوط در سری کالیبراسیون در دامنه‌ی طول موجی ۴۰۰-۷۰۰ نانومتر مطابق با دامنه‌ی خطی ۵/۹۰-۴۱/۲۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر برای کبالت، ۰/۳-۲۹/۳۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر برای نیکل و ۰/۶۴-۴۱/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر برای مس ثبت گردیده است. پس از تعیین تعداد فاکتورهای بهینه در PLS با روش ارزیابی تقاطعی<sup>۳۵</sup> جذر میانگین مربعات خطای پیش‌گویی<sup>۳۶</sup> در دامنه‌ی ۰/۴۸-۱/۳۷ نانوگرم بر میلی‌لیتر گزارش شده است. از این روش برای تعیین همزمان مس و نیکل و کبالت در نمونه‌های آب شهر و آب چاه<sup>۳۷</sup> با مقادیر حد تشخیص ۱/۲، ۰/۲ و ۰/۴ نانوگرم بر میلی‌لیتر به ترتیب برای کبالت، نیکل و مس استفاده شده است [۱۰].

در سال ۲۰۰۴، قاسمی و همکارانش برای تعیین همزمان اسپکتروفتومتری مس، نیکل و کبالت در نمونه‌های آلیاژ از کالیبراسیون چند متغیره‌ی PLS استفاده کرده‌اند. ناحیه‌ی خطی منحنی کالیبراسیون برای مس، نیکل و کبالت به ترتیب مطابق با دامنه‌ی غلظتی ۰/۴-۳/۴ میلی‌گرم بر لیتر، ۰/۵-۵/۵ میلی‌گرم بر لیتر و ۰/۴-۲/۶ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است. تعداد فاکتورهای بهینه به روش مجموع مربعات خطا برای

- 
- 1.Ghasemi
  - 2.2-Carboxyl-2-Hydroxyl-5-Sulfo Formazyl Benzene
  - 3.Zincon
  - 4.Root Mean Squares Differences (RMSD)
  - 5.Hejazi
  - 6.1-(2-Pyridilazo)-2-Naphtol (PAN)
  - 7.Cross-Validation
  - 8.Root Mean Squares Error of Prediction (RMSEP)
  - 9.Well Water

داده‌های ارزیابی برای مس، نیکل و کبالت به ترتیب ۳، ۶ و ۶ می‌باشد [۱۱].

در سال ۲۰۰۷، ووکوویک<sup>۳۸</sup> و همکارانش یک روش ساده برای پیش‌تغلیظ و تعیین همزمان اسپکتروفتومتری مقادیر کم فلزات سنگین مانند مس، نیکل، روی و سرب با استفاده از تکنیک رگرسیون خطی چند جزئی<sup>۳۹</sup> ارائه نموده‌اند. این روش بر اساس جذب کاتیون‌های مذکور بر روی جاذب رزین-لیگاند و اندازه‌گیری جذب محصول رنگی فلز-لیگاند بعد از شویش با حلال مناسب

می‌باشد. این روش برای تعیین یون‌های موردنظر در نمونه‌های دارویی در مقادیر نانوگرم بر میلی‌لیتر با دامنه‌ی بازایی ۱۱۰٪-۷۸/۳٪ قابل استفاده می‌باشد [۱۲].

### ۱-۸-۲- روش‌های غیر کمومتری برای اندازه‌گیری همزمان مس و نیکل

تعدادی از روش‌های غیر کمومتری در تعیین همزمان مس و نیکل استفاده از پلاسمای جفت شده‌ی القایی به صورت کوپل شده با آشکارسازهای اسپکترومتری جرمی<sup>۴۰</sup> [۲۴-۱۳]، اسپکترومتری نشر نوری<sup>۴۱</sup> [۳۷-۲۵] و اسپکترومتری نشر اتمی<sup>۴۲</sup> [۴۸-۳۸]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>۴۳</sup> [۵۶-۴۹]، کروماتوگرافی گازی [۵۷] و روش‌های الکتروشیمی [۶۰-۵۸] می‌باشند. خلاصه‌ای از روش‌های دیگر در مطالب زیر بیان شده‌اند.

در سال ۱۹۸۵، ریوز<sup>۴۴</sup> و همکارانش یک روش سینتیکی برای تعیین همزمان مس، نیکل و کبالت در مخلوط‌های دوتایی و سه‌تایی بدون نیاز به مرحله‌ی جداسازی ارائه داده‌اند. این روش بر اساس تفاوت در سرعت واکنش تیوسمی کاربازاید<sup>۴۵</sup> و ۶-متیل پیکولین آلدهیدآزید<sup>۴۶</sup> در  $pH = 4/5$  با کاتیون‌های مورد نظر می‌باشد. در این شرایط تیوسمی کاربازون با کاتیون‌های مورد نظر کمپلکس تشکیل می‌دهد [۶۱].

- 
- 1.Vukovic
  - 2.Multiple Linear Regression (MLR)
  - 3.Mass Spectrometry (MS)
  - 4 Optical Emission Spectrometry (OES)
  - 5.Atomic Emission Spectrometry (AES)
  - 6.High Performance Liquid Chromatography
  - 7.Rios
  - 1.Thio Semicarbazide
  - 2.6-Methyl Picolin Aldehyde Azine



در سال ۱۹۹۲، گراباریک<sup>۴۷</sup> و همکارانش از یک روش اسپکتروفتومتری برای تعیین همزمان مس (II) و نیکل (II) به صورت کمپلکس با ۴- (۲- کوئینولیل متیلن آمین)-۱- فنیل -۲،۳- دی متیل -۵- پیرازولن<sup>۴۸</sup> با نسبت استوکیومتری M:L=۱:۲ گزارش کرده‌اند. مقادیر حد تشخیص برای مس (II) و نیکل (II) به ترتیب برابر با ۰/۰۵ و ۰/۳ میکروگرم بر میلی‌لیتر گزارش شده است [۶۲].

در سال ۱۹۹۳، وانگ<sup>۴۹</sup> و همکارانش مس و نیکل را به صورت همزمان و بوسیله‌ی اسپکتروفتومتری مشتق سوم<sup>۵۰</sup> تعیین کردند. این روش بر اساس واکنش با یون سیانید و سپس اندازه‌گیری از طریق اسپکتروفتومتری مشتقی در دامنه‌ی طول‌موجی ماوراء بنفش است. قانون بیر در دامنه‌ی غلظتی ۰/۵۵-۵/۸ میکروگرم بر میلی‌لیتر برای مس و ۰/۵۵-۶/۸ میکروگرم بر میلی‌لیتر برای نیکل صادق است. مقادیر انحراف استاندارد نسبی<sup>۵۱</sup> برای اندازه‌گیری‌های تکراری غلظت ۱/۱۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر برای نیکل و مس به ترتیب ۰/۷۲ و ۰/۷۸ درصد می‌باشد. مقادیر حد تشخیص ۰/۱ و ۰/۱۳ میکروگرم بر میلی‌لیتر به ترتیب برای نیکل و مس گزارش شده است. از این روش برای تعیین مستقیم مس و نیکل در آلیاژ آهن و آلیاژ آلومینیوم بدون مراحل جدا سازی اولیه استفاده شده است [۶۳].

- 
3. Grabaric
  4. 4-(2-Quinolyl Methylene Amin)-1-Phenyl-2,3-Dimethyl-5-Pyrazolone (QPP)
  5. Wang
  6. Third-Derivative Spectrophotometric
  7. Relative Standard Deviation (RSD)

## ۹-۱- مروری بر کارهای انجام شده در اندازه‌گیری مس به روش پیش‌تغلیظ و اسپکترومتری جذب

اتمی شعله<sup>۵۲</sup>

### ۱-۹-۱- اندازه‌گیری مس با استفاده از فرآیند پیش‌تغلیظ ناپیوسته<sup>۵۳</sup>

در سال ۱۹۸۵، ترادا<sup>۵۴</sup> و همکارانش از ۲- مرکاپتوبنزو تی آزل<sup>۵۵</sup> بارگذاری شده بر دانه‌های شیشه‌ای برای پیش‌تغلیظ ناپیوسته با FAAS استفاده کرده‌اند. ظرفیت بازداری<sup>۵۶</sup> برای مس بر سطح دانه‌هایی با قطر ۰/۴-۰/۳ میلی‌متر ۱۰۸ میکروگرم مس بر میلی‌گرم لیگاند گزارش شده است. در این روش مس در مقادیر میکروگرم بر لیتر تعیین شده است [۶۴].

در سال ۱۹۸۷، بن‌کووسکی<sup>۵۷</sup> و همکارانش از سیستم پیش‌تغلیظ ناپیوسته با FAAS برای اندازه‌گیری چند کاتیون فلزی از جمله مس به صورت کمپلکس با ۸- مرکاپتو کوئینولینات<sup>۵۸</sup> بر سطح بیس (۸-کوئینولیل) دی‌سولفید<sup>۵۹</sup> در مقادیر میکرو استفاده کرده‌اند [۶۵].

در سال ۱۹۸۸، زارای<sup>۶۰</sup> و همکارانش مقادیر کم مس، آهن، منگنز و سرب را در آلومینیوم خالص پس از پیش‌تغلیظ بر سطح سلولز<sup>۶۱</sup> تعیین کرده‌اند. در این پیش‌تغلیظ ناپیوسته با FAAS، حدتشخیص کاتیون‌های فوق در دامنه‌ی ۴/۰-۱۵۰/۰ نانوگرم بر گرم و RSD در دامنه‌ی ۵-۱۳٪ گزارش شده است [۶۶].

در سال ۱۹۸۹، اشکینو<sup>۶۲</sup> و همکارانش روش جدیدی برای تعیین فلزات در آب با استفاده از FAAS پس از پیش‌تغلیظ با یک فیلتر غشایی حاوی پلیمر محلول در آب ارائه داده‌اند. این روش برای تعیین مس و چند کاتیون فلزی دیگر در نمونه‌های آب نوشیدنی و رودخانه به صورت پلیمرهای کمپلکس شده در حضور پلی اتیلن ایمین و تیواوره استفاده شده است. مقادیر فاکتور پیش‌تغلیظ، درصد بازیابی و حدتشخیص برای مس به ترتیب، ۲۵۰، ۹۲٪ و ۰/۰۱۲ نانوگرم بر میلی‌گرم گزارش شده است [۶۷].

- 
- 1.Flame Atomic Absorbtion Spectrometry (FAAS)
  - 2.Batch
  - 3.Terada
  - 4.2-Mercapto Benzo Thiazole
  - 5.Retention
  - 6.Bankovsky
  - 7.8-Mercapto Quinolate
  - 8.Bis(8-Quinoly) Disulphide
  - 9.Zaray
  - 10.Cellulose
  - 11.Shkinev

در سال ۱۹۹۲، کوجان<sup>۶۳</sup> و همکارش از سیلیکاژل اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی تری کاپریلیل متیل آمونیوم کلراید<sup>۶۴</sup> و کالکون<sup>۶۵</sup> به عنوان جاذب در سیستم پیش تغلیظ ناپیوسته با FAAS برای تعیین مقادیر کم مس (II) استفاده کرده‌اند. تحت شرایط بهینه‌ی سرعت جریان ۵/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و پرکلریداسید ۵/۰ مولار یا هیدروکلریک اسید ۱۰/۰ مولار به عنوان شوینده، ظرفیت نسبی جاذب و حدتشخیص روش تعیین شده است [۶۸].

در سال ۱۹۹۶، رمان<sup>۶۶</sup> و همکارانش سیلیکاژل اصلاح شده به وسیله‌ی ۲- مرکاپتو-۵- فنیل آمینو-۱،۳،۴- تیادپازول<sup>۶۷</sup> را برای پیش تغلیظ مس و سه کاتیون واسطه‌ی دیگر و سپس اندازه‌گیری با FAAS را مورد استفاده قرار داده‌اند. ماکزیمم ظرفیت جذب ستون ۱۰۰۰ میکروگرم مس به ازای هر گرم ستون می‌باشد. با شرایط بهینه‌ی  $pH = 7/5-8/0$  و استفاده از ۳۰-۵۰ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۴/۰ مولار به عنوان شوینده، فاکتور تغلیظ ۲۰ و درصد بازیابی مس ۹۷/۹۵٪ گزارش شدند [۶۹].

در سال ۲۰۰۰، نارین<sup>۶۸</sup> و همکارانش یک روش ساده‌ی پیش تغلیظ برای مس، کبالت و چند کاتیون واسطه‌ی دیگر در نمونه‌های آب طبیعی در ستون پر شده با کربن فعال شده<sup>۶۹</sup> به صورت کمپلکس با پیروکتکول بنفش<sup>۷۰</sup> در  $pH = 4/0-8/0$  با شوینده‌ی نیتریک اسید ۱/۰ مولار در استون و سپس اندازه‌گیری با FAAS ارائه داده‌اند. RSD برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری ۳-۸٪ و حد تشخیص کمتر از ۷۰ نانوگرم بر لیتر گزارش شده است [۷۰].

در سال ۲۰۰۲، سارا کوگلو<sup>۷۱</sup> و همکارش از سیستم پیش تغلیظ ناپیوسته با FAAS برای تعیین مس و چند کاتیون واسطه‌ی دیگر در آب نوشیدنی و آب دریا استفاده کرده‌اند. این روش بر اساس بازداری آنالیت به صورت کمپلکس کاتیون فلز با پیرولیدین دی تیوکربامات<sup>۷۲</sup> بر روی رزین کروموزورب<sup>۷۳</sup>-۱۰۲ در یک ستون

- 
- 1.Kocjan
  - 2.Tricaprylyl Methyl Ammonium Chloride
  - 3.Calcon
  - 4.Roman
  - 5.2-Mercapto-5-Phenyl Amino-1,3,4-Thia Diazole (MPATD)
  - 6.Narin
  - 7.Activated Carbon
  - 8.Pyrocatechol Violet
  - 9.Saracoglu
  - 10.Pyrrolidine Dithio Carbamate
  - 11.Chromosorb

کوتاه و سپس شویش ستون توسط استون استوار است. مقادیر حدتشخیص (۳۵) برای مس ۰/۴۴ میکروگرم بر لیتر و درصد بازیابی بزرگتر از ۹۵٪ گزارش شده است [۷۱].

در سال ۲۰۰۲، گاسوامی<sup>۷۴</sup> و همکارش از یک ستون شیشه‌ای با ابعاد ۱۰ cm × ۱۰ mm پر شده با سیلیکاژل اصلاح شده در اثر پیوند با عامل کی‌لیت دهنده‌ی رس‌استوفنون<sup>۷۵</sup> برای پیش‌تغلیظ مس و شش کاتیون واسطه‌ی دیگر و اندازه‌گیری آنالیت‌ها با FAAS استفاده کرده‌اند. تحت شرایط بهینه‌ی آزمایش برای مس با شوینده‌ی هیدروکلریک اسید یا نیتریک اسید با غلظت ۳/۰ مولار، متوسط ظرفیت جذب رزین ۸۶/۴ میکرومول بر گرم، درصد بازیابی ۹۹/۷٪، فاکتور پیش‌تغلیظ ۲۵۰ و RSD برای ۵ اندازه‌گیری تکراری با غلظت ۱/۰ میکروگرم بر لیتر مس، ۳/۲٪ گزارش شده است [۷۲].

در سال ۲۰۰۲، اوماشانکار<sup>۷۶</sup> و همکارانش از یک روش هم‌رسوبی<sup>۷۷</sup> برای پیش‌تغلیظ مقادیر کم مس و چند کاتیون فلزی دیگر در حضور D-گلوکز<sup>۷۸</sup> به عنوان احیاکننده‌ی Mn<sup>+7</sup> به Mn<sup>+4</sup> استفاده کرده‌اند. در این فرآیند مخلوطی از نمونه‌ی آب با pH=۳/۵-۴/۰ و D-گلوکز و پرمنگنات پتاسیم در دمای ۷۵-۸۰ درجه‌ی سانتیگراد حرارت داده می‌شود. پس از تشکیل رسوب MnO<sub>2</sub> و صاف کردن مخلوط، از هیدروکلریک اسید و آب‌اکسیژنه به عنوان حلال استفاده شده است. مس در محلول نهایی با حجم ۲۵/۰ میلی‌لیتر با FAAS اندازه‌گیری می‌شود. مقادیر درصد بازیابی، فاکتور پیش‌تغلیظ و حد تعیین برای مس به ترتیب ۹۶-۱۰۵٪، ۸۰ و ۵/۰ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. RSD برای غلظت ۵/۰ میکروگرم بر لیتر از مس برای ۵ اندازه‌گیری تکراری ۸٪ می‌باشد [۷۳].

در سال ۲۰۰۳، گاسوامی و همکارانش روشی برای پیش‌تغلیظ مس، نیکل، کبالت با استفاده از تکنیک استخراج فاز جامد در یک ستون شیشه‌ای با ابعاد ۱۰ cm × ۱۰ mm بر سطح سیلیکاژل اصلاح شده به وسیله‌ی واکنش شیمیایی بین ۳-آمینو پروپیل-تری اتوکسی سیلان<sup>۷۹</sup> با ۵-فرمیل-۸-هیدروکسی کوئینولین<sup>۸۰</sup> با گروه عاملی ۸-کوئینولینول و سپس اندازه‌گیری با FAAS ارائه دادند. تحت شرایط بهینه‌ی آزمایش با شوینده‌ی هیدروکلریک اسید یا نیتریک اسید ۲/۵ مولار و سرعت جریان ۵/۰

- 
1. Goswami
  2. Resacetophenone
  3. Umashankar
  4. Coprecipitation
  5. D-Glucose
  6. 3-Aminopropyl-Tri Ethoxysilane
  7. 5-Formyl-8-Hydroxy Quinoline

میلی‌لیتر بر دقیقه، ظرفیت جذب رزین ۴۴۸/۰ میکرومول بر گرم، فاکتور تغلیظ ۳۰۰، درصد بازیابی ۹۹/۰٪ و RSD برای ۵ اندازه‌گیری تکراری در غلظت ۰/۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر مس ۲/۶۷٪ به دست آمده است [۷۴].

در سال ۲۰۰۳، کن‌دوزلر<sup>۸۱</sup> و همکارش از یک سیستم پیش‌تغلیظ ناپیوسته با FAAS برای تعیین مقادیر کم مس به صورت کمپلکس با ۱- نیتروزو-۲- نفتول-۳،۶- دی‌سولفونیک اسید<sup>۸۲</sup> بر سطح فاز جامد آمبروزرب ۵۷۲<sup>۸۳</sup> استفاده کردند. ظرفیت جذب جاذب و حدتشخیص روش به ترتیب ۱۴/۳ میلی‌گرم بر گرم و ۰/۳۴ میکروگرم بر گرم گزارش شده است [۷۵].

در سال ۲۰۰۳، پراب‌هاکاران<sup>۸۴</sup> و همکارش روشی را برای پیش‌تغلیظ مس و شش کاتیون واسطه‌ی دیگر از طریق استخراج فاز جامد بر جاذب پلیمری کی‌لیت دهنده‌ی جدید حاصل از یک واکنش تراکمی بین XAD-۱۶ و ۱،۳- دی‌متیل-۳- آمینو پروپان-۱- ال<sup>۸۵</sup> و سپس اندازه‌گیری توسط FAAS ارائه داده‌اند. در شرایط بهینه ظرفیت جذب رزین ۰/۴۶ میلی‌مول بر گرم، حد تشخیص ۲۵/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر، درصد بازیابی ۹۸٪ با شوینده‌ی هیدروکلریک اسید ۶/۰ مولار برای مس گزارش شده است. از این روش برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری کاتیون‌های فوق در نمونه‌های آب دریا، آب چاه و سبزیجات استفاده شده است [۷۶].

در سال ۲۰۰۴، دینیز<sup>۸۶</sup> و همکارانش یک سیستم استخراج مایع- مایع برای پیش‌تغلیظ مس (II) و سپس اندازه‌گیری ناپیوسته با FAAS ارائه داده‌اند. پس از استخراج مس (II) به صورت کمپلکس با لیگاند PAN از متیل ایزوبوتیل کتون به عنوان حلال استفاده شده است. برای نسبت حجم فاز آبی به فاز آلی ۲:۱ دامنه‌ی خطی برای مس ۱۶۰۰-۱۰۰ میکروگرم بر لیتر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۵ می‌باشد. RSD برای غلظت ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر از مس برای ۵ اندازه‌گیری تکراری ۲٪ و حدتشخیص ۲۰ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است [۷۷].

- 
- 1.Kenduzler
  - 2.1-Nitroso-2-Naphthol-3,6-Disulfonic Acid
  - 3.Ambersorb 572
  - 4.Prabhakaran
  - 5.1,3-Dimethyl-3-Aminopropan-1-Ol
  - 6.Diniz

در سال ۲۰۰۴، آکی<sup>۸۷</sup> و همکارانش تکنیک استخراج فاز جامد با استفاده از کی‌لیت جدید ۵- فرمیل-۳- (۱'- کربوکسی فنیل آزو) سالیسیلیک اسید<sup>۸۸</sup> پیوند داده شده با جاذب سیلیکاژل برای پیش‌تغلیظ چندین فلز سنگین از جمله مس و کبالت استفاده کرده‌اند. تحت شرایط بهینه ی  $pH=7/0-8/0$  و استفاده از  $1/0$  میلی‌لیتر نیتریک اسید حد تشخیص کاتیون‌های اندازه‌گیری شده توسط FAAS در دامنه‌ی  $0/14-0/70$  نانوگرم بر میلی‌لیتر با فاکتور تغلیظ ۱۰۰ به دست آمده است. ظرفیت جذب جاذب در دامنه‌ی  $0/43-0/32$  میلی‌اکی‌والان بر گرم می‌باشد [۷۸].

در سال ۲۰۰۵، دمیرباس<sup>۸۹</sup> و همکارانش برای اندازه‌گیری مس و نیکل با FAAS ابتدا از پیش‌تغلیظ این عناصر بر رزین و کاپلیمر استایرن دی‌وینیل بنزن با گروه عاملی سولفونات استفاده کرده‌اند. کل ظرفیت تعویض یون  $H^+$  در رزین  $1/4$  میلی‌مول بر میلی‌لیتر و ظرفیت جذب رزین  $50/9$  میلی‌مول مس به ازای هر گرم رزین در  $pH=9/0$  می‌باشد. RSD برای ۸ اندازه‌گیری تکراری آب فاضلاب  $3/5\%$  با درصد بازیابی  $99/2\%$  گزارش شده است [۷۹].

در سال ۲۰۰۵، تسوگاس<sup>۹۰</sup> و همکارانش از سیستم وزیکول<sup>۹۱</sup>‌های آنیونی برای پیش‌تغلیظ چند کاتیون فلزی از جمله مس (II) استفاده کردند. فرآیند پیش‌تغلیظ بر اساس استخراج مایع-مایع با تشکیل دو فاز آبی و فاز حاوی وزیکول در برهم‌کنش هیدروفوبی با کی‌لیت فلزات موردنظر استوار است. تحت شرایط بهینه‌ی آزمایش با پیش‌تغلیظ  $10$  میلی‌لیتر از نمونه، حد تشخیص برای مس (II)،  $1/50$  میکروگرم بر لیتر و RSD  $2/1\%$  برای ۵ اندازه‌گیری تکراری توسط FAAS به دست آمده است [۸۰].

در سال ۲۰۰۶، صابرماهانی<sup>۹۲</sup> و همکارش از یک پلیمر جدید محلول در آب برای جدا سازی و پیش‌تغلیظ همزمان مس و منگنز و تعیین آنها به وسیله‌ی FAAS استفاده کردند. در فرآیند پیش‌تغلیظ، مخلوط فلز- پلیمر پلی‌اتیلن ایمین در  $pH=7/0-8/0$  با افزایش استون رسوب می‌کند. رسوب جدا شده در کمترین مقدار آب حل شده و اندازه‌گیری آنالیت توسط FAAS انجام می‌شود. روش مورد نظر ساده، سریع و دقیق بوده و دامنه‌ی خطی و حدتشخیص برای مس به ترتیب

- 
- 1.Aki
  - 2.5-Formyl-3-(1'-Carboxyphenylazo) Salicylic Acid
  - 3.Demirbas
  - 4.Tsogas
  - 5.vesicular
  - 6.Sabermahani

۶/۰-۰/۰۵ میکروگرم بر میلی لیتر و ۵/۲ میکروگرم بر لیتر گزارش شد. ماکزیمم ظرفیت جذب پلیمر، ۱۳/۰ میلی گرم مس به ازای هر گرم پلیمر می باشد. RSD برای ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس ۲/۶٪ محاسبه شده است [۸۱].

در سال ۲۰۰۷، زای<sup>۹۳</sup> و همکارانش از اتصال گالیک اسید بر سطح سیلیکاژل یک بافت کی لیت دهنده ی جدید به دست آوردند. این فاز جامد برای پیش تغلیظ ناپیوسته ی مس با FAAS استفاده شده است. ظرفیت جذب فاز جامد و فاکتور پیش تغلیظ برای مس (II)، به ترتیب ۱۵/۳۸ میلی گرم بر گرم و ۲۰۰ به دست آمد. مقادیر حد تشخیص (۳σ) و حد تعیین (۱۰σ) به ترتیب ۰/۸۶ میکروگرم بر لیتر و ۱/۲۳ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. از این روش برای اندازه گیری مس در آب رودخانه استفاده شده است [۸۲].

#### ۱-۹-۲- اندازه گیری مس با استفاده از فرآیند پیش تغلیظ پیوسته (بر-خط<sup>۹۴</sup>)

در سال ۱۹۹۱، فانگ<sup>۹۵</sup> و همکارانش برای اندازه گیری مس و سرب و کادمیم در نمونه ی آب دریا و آب نوشیدنی در مقادیر میکروگرم بر لیتر از سیستم استخراج فاز جامد تزریق جریان<sup>۹۶</sup> با FAAS استفاده کردند. در فرآیند پیش تغلیظ عناصر بر روی سیلیکا با گروه عاملی اکتادسیل به صورت کمپلکس دی اتیل دی تیوکربامات در میکروستون با ظرفیت ۱۰۰ میکرولیتر در مدت ۲۰ ثانیه با سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه تغلیظ می شود. فاکتور غنی سازی<sup>۹۷</sup> برای کاتیون های مورد نظر ۲۵-۱۹ و فرکانس نمونه برداری ۱۲۰ نمونه بر ساعت به دست آمده است. مقادیر RSD برای ۱۱ اندازه گیری تکراری و حد تشخیص مس به ترتیب ۱/۳٪ و ۰/۲ میکروگرم بر لیتر و دامنه ی بازیابی ۹۵-۱۰۲٪ گزارش شده است [۸۳].

در سال ۱۹۹۷ واس کانسلز<sup>۹۸</sup> و همکارانش برای تعیین مس و چند کاتیون دیگر در نمونه های آب دریا از سیستم پیش تغلیظ بر-خط با FAAS استفاده کردند. در این اندازه گیری با استفاده از نیتریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، مس در مقادیر میکروگرم بر میلی لیتر اندازه گیری شده است [۸۴].

- 1.Xie
- 2.On-Line
- 3.Fang
- 4.Flow Injection (FI)
- 5.Enrichment Factor
- 6.Vasconcelos

در سال ۱۹۹۹، علی<sup>۹۹</sup> و همکارانش برای پیش‌تغلیظ مس، کبالت و کادمیم از یک میکروستون پر شده توسط C<sub>18</sub> با عامل کی‌لیت دهنده ی ۱،۱۰- فنانترولین در سیستم FI-FAAS استفاده کردند. تحت شرایط بهینه ی ۶-۵ pH با زمان تثبیت ۳۰ ثانیه و زمان شویش ۱۰ ثانیه با اتانول، مقادیر حد تشخیص، فاکتور غنی‌سازی و RSD برای مس به ترتیب ۰/۳ میکروگرم بر لیتر، ۳۲ و ۳/۰٪ گزارش شدند. در این روش فرکانس نمونه‌برداری ۹۰ نمونه بر ساعت می‌باشد. این روش برای اندازه‌گیری کاتیون‌های موردنظر در صدف‌های دریایی و رودخانه‌ای قابل استفاده می‌باشد [۸۵].

در سال ۲۰۰۲، آنزیمیدیس<sup>۱۰۰</sup> و همکارش یک روش ساده، ارزان و حساس برای پیش‌تغلیظ بر- خط مس و سرب با FAAS ارائه دادند. این روش بر اساس تشکیل کمپلکس کاتیون فلز با آمونیوم پیرولیدین دی‌تیوکربامات بر سطح اسفنج<sup>۱۰۱</sup> پلی‌اورتان و سپس شویش با ایزوبوتیل متیل کتون استوار است. فرکانس نمونه‌برداری ۳۶ نمونه بر ساعت و حدتشخیص ۳/۴٪ به دست آمده است. از این روش برای آنالیز نمونه‌های محیطی استفاده شده است [۸۶].

در سال ۲۰۰۴، ریس<sup>۱۰۲</sup> و همکارانش یک روش آنالیز جریان<sup>۱۰۳</sup> برای تعیین مس، کروم و آهن در روغن‌های روان‌کننده<sup>۱۰۴</sup> با استفاده از FAAS ارائه دادند. فرکانس نمونه‌برداری در این روش ۵۰ نمونه بر ساعت و پاسخ‌های خطی مس در دامنه ی ۰/۰-۴۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸۵ می‌باشند. RSD برای ۵ اندازه‌گیری تکراری کمتر از ۲/۰٪ گزارش شده است [۸۷].

در سال ۲۰۰۵، کاسلا<sup>۱۰۵</sup> و همکارانش، یک روش جدید برای تعیین مقادیر کم مس با استفاده از سیستم تزریق جریان کوپل شده با استخراج فاز جامد و FAAS به عنوان آشکارساز ارائه دادند. در فرآیند پیش‌تغلیظ از یک مینی‌ستون پر شده با رزین استایرن- دی‌وینیل بنزن با گروه عاملی (S)-۲- [هیدروکسی- بیس- (۴- وینیل- فنیل)- متیل]- پیرولیدین-۱- کربوکسیلیک اسید اتیل استر<sup>۱۰۶</sup> استفاده شده است. تحت شرایط بهینه ی  $pH = 9.0 \pm 0.2$  با شوینده ی هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با حجم‌های پیش‌تغلیظ ۱۳/۲ و ۲۶/۴ میلی‌لیتر مقادیر حدتشخیص مس به ترتیب ۱/۱ و ۰/۹ میکروگرم بر

- 
1. Ali
  2. Anthemidis
  3. Foam
  4. Reis
  5. Flow Analysis
  6. Lubricate
  7. Cassella
  8. (S)-2-[Hydroxy-Bis-(4-Vinyl-Phenyl)-Methyl]-Pyrrolidine-1-Carboxylic Acid Ethyl Ester



لیتر، RSD به ترتیب ۱/۰٪ و ۵/۳٪ و فرکانس نمونه برداری به ترتیب ۲۵ و ۱۳ نمونه بر ساعت گزارش شده‌اند. از این روش برای آنالیز آب معدنی، آب شهر و آب دریا با دامنه‌ی بازیابی ۱۰۶-۷۹٪ استفاده شده است [۸۸].

در سال ۲۰۰۵، دادفرنیا<sup>۱۰۷</sup> و همکارانش از واکنشگر سالن I<sup>۱۰۸</sup> (N',N)- بیس (سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین<sup>۱۰۹</sup> تثبیت شده بر سطح آلومینا با پوشش سورفکتانت برای پیش تغلیظ مستقیم مس و سرب از FI-FAAS استفاده کردند. تحت شرایط بهینه‌ی  $pH = 9/0$  و تزریق ۲۵۰ میکرولیتر نیتریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده برای حجم‌های پیش تغلیظ ۲۰ و ۴۰ میلی لیتر مقادیر حد تشخیص (۳۵) برای مس به ترتیب ۰/۴۳ و ۰/۳۲ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. RSD برای ۷ اندازه‌گیری تکراری غلظت ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر مس (III)، برای حجم پیش تغلیظ ۴۰ میلی لیتر ۴/۴٪ و فاکتور غنی‌سازی و دامنه‌ی خطی مس برای حجم پیش تغلیظ ۲۰ میلی لیتر به ترتیب ۱۰۰ و ۱۰۰/۰-۳/۰ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. ظرفیت جاذب ۱۹۲۰ میکروگرم مس به ازای هر گرم پر کننده می‌باشد [۸۹].

در سال ۲۰۰۷، لماس<sup>۱۱۰</sup> و همکارانش از واکنش بین ۲،۳-دی هیدروکسی بنزالدهید با گروه آمینی در اسفنج پلی‌اورتان فاز جامد جدیدی به دست آوردند. تحت شرایط بهینه‌ی آزمایش در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه تثبیت مس بر فاز جامد مقادیر فاکتور غنی‌سازی و حد تشخیص به ترتیب ۴۲ و ۰/۴ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری مس، کبالت و نیکل بوسیله‌ی FAAS در

نمونه‌های اسفنج، آرد برنج و آرد ذرت استفاده شده است [۹۰].

## فصل دوم

### تئوری

- 
- 1.Dadfarnia
  - 2.Salen I
  - 3.N,N'-Bis (Salicylidene) Ethylene Diamine
  - 4.Lemos

## ۲-۱- مقدمه‌ای بر کمومتریکس

در اکثر موارد وقتی به اندازه‌گیری گونه‌ای می‌پردازیم گونه‌های دیگری که به نحوی باعث تغییر سیگنال آن گونه شوند یک نوع مزاحم به حساب می‌آیند. مثلاً در طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش هنگامی که محدوده‌های جذب خیلی به هم نزدیک باشند، یک نوع مزاحمت طیفی حاصل شده که باید برای رفع آن چاره‌ای اندیشید. حال اگر به گونه‌ای بتوان با استفاده از طیف حاصل از مخلوط گونه‌ی اصلی و مزاحم (یا مزاحم‌ها) گونه‌ی موردنظر و گونه‌های مزاحم را اندازه‌گیری کرد دو مزیت فراهم می‌شود: اول این که مزاحمت بر طرف شده و دوم این که علاوه بر گونه‌ی اصلی چند گونه‌ی دیگر اندازه‌گیری می‌شود. البته یکی دیگر از مزایای تعیین همزمان، کم شدن تعداد نمونه‌های آزمایش و کم شدن تعداد آزمایش‌هاست که این خود موجب صرفه‌جویی در وقت می‌شود.

برای رسیدن به این هدف از کمومتریکس استفاده شده است. تعریف‌های زیادی از کمومتریکس شده است. مثلاً می‌توان آن را استفاده از روش‌های ریاضی و آمار برای عمل، توصیف و پیش‌بینی داده‌های شیمیایی تعریف کرد.

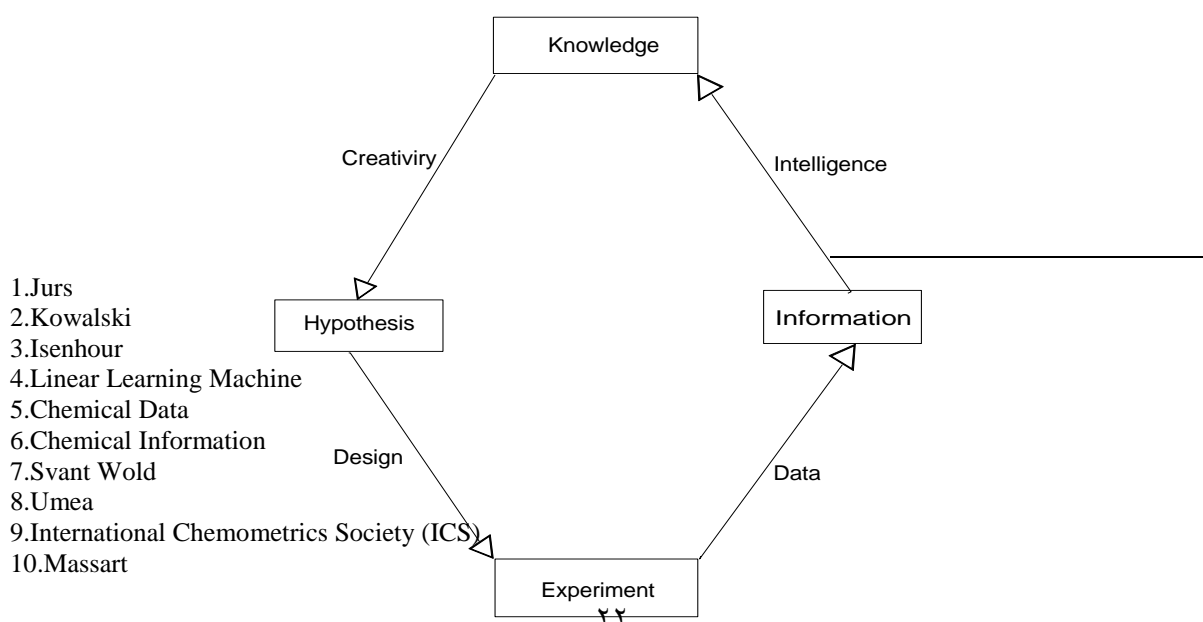
در دو دهه‌ی اخیر رشته‌ی علمی جدید کمومتریکس به سرعت توسعه پیدا کرده است و این توسعه‌ی سریع مدیون استفاده از دستگاه‌های هوشمند، کامپیوترهای پیشرفته و نرم‌افزارهای مناسب است [۹۱].

شیمیدانان تجزیه جهت دستیابی به نتایج قابل قبول در اندازه‌گیری و آشکارسازی ناگزیر به استفاده از آمار و ریاضی در انتخاب روش‌هایی هستند که در آنها تأثیر نامطلوب عوامل مزاحم محدود شود و شرایط بهینه برای آزمایش فراهم گردد.

ریشه‌ی کمومتریکس به سال ۱۹۶۹ برمی‌گردد که جرزی<sup>۱۱</sup>، کوالسکی<sup>۱۲</sup> و ایزنهور<sup>۱۳</sup> مجموعه‌ای از مقالات راجع به ماشین فراگیری خطی<sup>۱۴</sup> در زمینه‌ی طبقه‌بندی طیف‌های جرمی با همپوشانی زیاد در مجله‌ی شیمی تجزیه منتشر کردند [۹۲ و ۹۳]. انتشار این مقالات روش جدیدی را در زمینه‌ی تبدیل حجم وسیع داده‌های شیمیایی<sup>۱۵</sup> به اطلاعات شیمیایی<sup>۱۶</sup> معنی‌دار گشود. انگیزه‌ی این تحقیق در شیمی تجزیه آن بود که دانشمندان سال‌ها دفترچه‌های یادداشت آزمایشگاهی خود را با داده‌هایی پر کرده بودند که اغلب به دلیل فقدان تکنیک‌های مناسب بررسی داده‌ها، مورد توجه قرار نمی‌گرفتند [۹۴].

نام کمومتریکس اولین بار توسط اسوانت ولد<sup>۱۷</sup> در مقاله‌ای در یک مجله‌ی سوئدی مطرح شد [۹۵]. همکاری ولد از دانشگاه اوم<sup>۱۸</sup> سوئد و کوالسکی از دانشگاه واشنگتن آمریکا در سال ۱۹۷۴ منجر به تأسیس انجمن بین‌المللی کمومتریکس<sup>۱۹</sup> شد. یک سال بعد، انجمن اولین تعریف جامع از کمومتریکس را ارائه کرد:

کمومتریکس یک تکنیک شیمیایی است که از روش‌های ریاضی و آمار جهت طراحی و انتخاب آزمایش‌ها، روش‌های بهینه‌ی اندازه‌گیری و کسب حداکثر اطلاعات شیمیایی در مورد سیستم‌های شیمیایی، استفاده می‌کند [۹۶]. شکل (۱-۲) معماری کمومتریکس را بر اساس تعریف مسارت<sup>۲۰</sup> نشان می‌دهد [۹۷].



شکل (۱-۲) - معماری کمومتریکیس

اولین مقاله با عنوان کمومتریکیس در سال ۱۹۷۵ توسط کوالسکی [۹۸] و اولین کتاب در زمینه‌ی کمومتریکیس در سال ۱۹۷۷ توسط انجمن شیمی آمریکا منتشر شد. انتشار دو ژورنال تخصصی کمومتریکیس در سال ۱۹۸۶ تحت عناوین مجله‌ی کمومتریکیس از انتشارات وایلی<sup>۱۱</sup> و مجله‌ی کمومتریکیس و سیستم‌های آزمایشگاهی هوشمند از انتشارات الزویر<sup>۱۲</sup> نشان داد که کمومتریکیس به صورت یکی از شاخه‌های تثبیت شده‌ی علوم آزمایشگاهی درآمدی است.

کمومتریکیس در زمینه‌های مختلف از جمله پردازش داده‌ها<sup>۱۳</sup>، بهبود سیگنال به نویز، کالیبراسیون چند متغیره<sup>۱۴</sup>، بهینه‌سازی، الگوشناسی<sup>۱۵</sup>، استفاده از هوش مصنوعی و مطالعه‌ی رابطه‌ی کمی ساختار و فعالیت<sup>۱۶</sup> کاربرد دارد [۹۹].

- 
1. Weily
  2. Elsevier
  3. Data Processing
  4. Multivariate Calibration
  5. Pattern Recognition
  6. Quantitative Structure-Activity Relationship

## ۲-۱-۱- کالیبراسیون

در شیمی تجزیه کالیبراسیون فرآیندی است که پاسخ (سیگنال) را به خاصیت آنالیت موردنظر (معمولاً غلظت آن) به صورت یک رابطه‌ی ریاضی مربوط می‌سازد.

پیچیدگی آنالیز نمونه‌های حقیقی مانند مواد بیولوژیکی و دارویی، توسعه‌ی روز افزون در دستگاہوری و استفاده از کمومتریکس، توسعه‌ی روش‌های مختلف کالیبراسیون را موجب شده است. این روش‌های جدید در گسترده نمودن تکنیک‌های تجزیه‌ای به ویژه آنهایی که دارای طبیعت اسپکتروسکوپی هستند جهت حل مسائل مشکلی که روز به روز بر تعداد آنها افزوده می‌شود کمک شایانی نموده است [۱۰۰].

هر فرآیند کالیبراسیون به دو مرحله‌ی مجزای کالیبراسیون (مدل‌سازی<sup>۱۲۷</sup>) و پیش‌بینی<sup>۱۲۸</sup> تقسیم‌بندی می‌شود. در مرحله‌ی کالیبراسیون، در چند غلظت معلوم از محلول‌های استاندارد آنالیت (متغیر مستقل  $x$ )، پاسخ (متغیر وابسته‌ی  $y$ ) اندازه‌گیری می‌شود. سپس مدلی از  $y$  بر حسب  $x$  یا از  $x$  بر حسب  $y$  ساخته می‌شود. در مرحله‌ی پیش‌بینی، مدل ساخته شده مورد ارزیابی قرار گرفته و در صورت نیاز تغییراتی در آن ایجاد می‌شود. با اندازه‌گیری  $y$  برای نمونه‌ی مجهول، غلظت آنالیت در آن بر اساس مدل انتخابی تعیین می‌گردد.

## ۲-۱-۲- کالیبراسیون یک متغیره<sup>۱۲۹</sup>

در کالیبراسیون یک متغیره، تنها یک متغیر وابسته و یک متغیر مستقل وجود دارد. بهترین نمونه‌ی آن استفاده از قانون بیر در اندازه‌گیری غلظت گونه‌ها به روش اسپکتروفتومتری جذب مولکولی است. در ساده‌ترین حالت رابطه‌ی (۱-۲) برقرار است:

$$y = b_0 + b_1x + e \quad (1-2)$$

ضرایب  $b_0$  و  $b_1$  را می‌توان از روش رگرسیون حداقل مربعات محاسبه نمود. به مدل فوق مدل کلاسیک گفته می‌شود و خطای کالیبراسیون ( $e$ ) به خطا در اندازه‌گیری پاسخ نسبت داده می‌شود. در مدل دیگری که به آن مدل معکوس گفته می‌شود، فرض می‌گردد که اندازه‌گیری دستگاہی دقیق بوده و خطای

کالیبراسیون مربوط به خطا در تهیه‌ی محلول‌های استاندارد است. مدل معکوس به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$x = b_0 + b_1 y + e \quad (2-2)$$

روش‌های یک متغیره در صورتی که نمونه بسیار ساده بوده و عاری از هر گونه مزاحمت باشد مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین استفاده از کالیبراسیون یک متغیره نیازمند انتخاب روش‌هایی با گزینش‌پذیری بالا می‌باشد. همچنین جهت اعمال این روش‌ها باید از سیستم مورد آنالیز شناخت کافی داشت. در صورت وجود روش‌های گزینش‌پذیر همانند (روش‌های مختلف اسپکتروسکوپی اتمی)، روش‌هایی که به راحتی آنالیت را از مزاحمت‌ها جدا کنند (همانند روش‌های کروماتوگرافی) یا روش‌هایی که سیگنال آنالیت را از سیگنال‌های دیگر جدا نمایند (همانند اسپکتروسکوپی مشتقی و روش‌های مختلف الکتروشیمیایی) می‌توان کالیبراسیون یک متغیره را با موفقیت به کاربرد [۱۰۱].

### ۲-۱-۳- کالیبراسیون چند جزئی<sup>۱۳۰</sup>

اصطلاح تجزیه‌ی چند جزئی برای تعیین همزمان چندین جز در سیستم‌های تجزیه‌ای با گزینش‌پذیری پایین استفاده می‌شود. این اجزا می‌توانند عناصر، ترکیبات یا ویژگی‌های شیمی فیزیکی باشند. به عنوان مثال برای دو گونه، پس از به دست آوردن ضریب اجزا در دو طول‌موج، با به کاربردن معادلات همزمان غلظت گونه‌ها تعیین می‌شود.

برای یک جزء بر اساس قانون بیر می‌توان نوشت:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda b C \quad (3-2)$$

که در آن  $A_\lambda$  جذب در طول‌موج  $\lambda$ ،  $\varepsilon_\lambda$  ضریب جذب مولی<sup>۱۳۱</sup> در طول‌موج  $\lambda$  بر حسب  $L mol^{-1} cm^{-1}$ ،  $b$  ضخامت سل بر حسب  $cm$  و  $C$  غلظت مولی با واحد  $mol L^{-1}$  می‌باشند. قانون بیر به صورت ساده شده در رابطه‌ی (۴-۲) نشان داده شده است:

$$A_\lambda = k_\lambda C \quad (4-2)$$

که  $k_{\lambda}$  ضریب جذب نرمال شده است (نرمال کردن جذب در صورت ثابت بودن ضخامت سل).

در یک سیستم چند جزئی می‌توان فرض کرد که جذب در یک طول موج ویژه  $i$  مجموع جذب هر یک از اجزا در آن طول موج است. رابطه‌ی (۵-۲) نشان دهنده‌ی عبارت جذب در یک سیستم چندجزیی در طول موج ویژه  $i$  می‌باشد.

$$A_i = k_{i1}C_1 + k_{i2}C_2 + \dots + k_{im}C_m = \sum_{j=1}^m k_{ij}C_j \quad (5-2)$$

در صورتی که برای تعیین غلظت  $p$  جزء در یک نمونه، در  $m$  طول موج اندازه‌گیری انجام دهیم آنگاه خواهیم داشت:

$$A_1 = k_{11}C_1 + k_{12}C_2 + \dots + k_{1p}C_p \quad (6-2)$$

$$A_2 = k_{21}C_1 + k_{22}C_2 + \dots + k_{2p}C_p$$

$$A_m = k_{m1}C_1 + k_{m2}C_2 + \dots + k_{mp}C_p$$

می‌توان رابطه‌ی (۶-۲) را به صورت ماتریسی به صورت زیر نیز نمایش داد:

$$A = KC \quad (7-2)$$

که بر اساس رابطه‌ی (۷-۲) بردار پاسخ (جذب) با ابعاد  $m \times 1$ ،  $K$  ماتریس ضرایب جذب مولی نرمال شده با ابعاد  $m \times p$  و  $C$  بردار غلظت با ابعاد  $p \times 1$  می‌باشد [۱۰۲].

در مورد سیستم‌هایی که شامل سه یا تعداد بیشتری جزء باشند، کاربرد تکنیک‌های بالا محدود می‌شود. با ایجاد دستگاه‌هایی که قابلیت روبش کردن دارند و قادر به اجرای ریاضیات پیشرفته هستند تکنیک‌های تجزیه‌ای چند جزیی که در مجموع، تکنیک‌های کالیبراسیون چند متغیره نامیده می‌شوند توسعه‌ی فراوان یافته‌اند [۱۰۴ و ۱۰۳]. در مورد جداسازی مخلوط اجزایی که طیف‌هایی با همپوشانی بالا دارند، روش‌های کمومتریکس نتایج بسیار خوبی را نشان می‌دهند. یکی از مزایای کمومتریکس این است که نسبت به تکنیک‌های معروف جداسازی از قبیل کروماتوگرافی گازی و مایع ساده‌تر است. مزیت تجزیه‌ی چند جزیی با استفاده از کالیبراسیون چند متغیره، یکی سرعت بالای روش برای آنالیز ترکیبات موردنظر در مخلوط و دیگری عدم نیاز به مرحله‌ی جداسازی می‌باشد [۱۰۵]. این روش‌ها نتایج رضایت‌بخشی را در آنالیز

داده‌های اسپکتروفتومتری [۱۰۶]، اسپکتروفلوریمتری [۱۰۸ و ۱۰۷]، اسپکتروسکوپی نشری پلاسمای جفت شده‌ی القایی [۱۰۹]، روش‌های ولتامتری [۱۱۰] و روش‌های پلاروگرافی [۱۱۱]، نشان می‌دهند.

کالیبراسیون چند متغیره یک اصطلاح کلی است که به توسعه‌ی یک مدل کمی برای پیشگویی صحیح ویژگی‌های موردنظر  $(y_1, y_2, \dots, y_q)$  با استفاده از متغیر پیشگویی کننده  $(x_1, x_2, \dots, x_q)$  اطلاق می‌شود. توسعه‌ی مدل کالیبراسیون شامل بررسی موضوع مورد مطالعه، طراحی آزمایش، انتخاب نوع مدل، تخمین پارامترهای مدل و ارزیابی پیشگویی مدل می‌باشد.

در صورت عدم وجود روش‌های گزینش‌پذیر، با استفاده از کالیبراسیون چند متغیره می‌توان یک گونه را در حضور گونه‌های مزاحم یا چند آنالیت را در کنار یکدیگر و بدون جداسازی آنالیزکرد [۱۱۲ و ۱۰۴].

اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری چند گونه در مخلوط، بر پایه‌ی اندازه‌گیری جذب در چندین طول موج انتخابی (حداقل برابر با تعداد گونه‌ها و در طول موج‌های مناسب)، طبق قانون بیر قرار دارد [۱۱۳]. اگر هدف اندازه‌گیری  $p$  گونه در  $m$  طول موج باشد و  $n$  محلول استاندارد از مخلوط گونه‌ها موجود باشد قانون بیر به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$R = CS + E \quad (۸-۲)$$

در رابطه‌ی فوق  $R$  یک ماتریس  $n \times m$  از داده‌های جذبی می‌باشد.  $n$  تعداد سطرهای  $R$  (تعداد محلول‌های استاندارد) و  $m$  تعداد ستون‌های  $R$  (تعداد طول موج‌ها) می‌باشد.

$C$  یک ماتریس  $n \times p$  از غلظت گونه‌هاست.  $S$  ماتریس کالیبراسیون است که شامل ضریب جذب مولی برای  $p$  گونه (ستون‌ها) در  $m$  طول موج (ردیف‌ها) است. اگر جذب مولی برای گونه‌ها معلوم باشد با اندازه‌گیری جذب برای نمونه‌ی مجهول می‌توان با استفاده از روابط زیر غلظت نمونه‌ی مجهول را محاسبه نمود.

$$\hat{C}_{im} = rS^{-1} \quad (۹-۲)$$

$$\hat{C}_{im} = rS^T (S^T S)^{-1} \quad (۱۰-۲)$$

در روابط فوق  $r$  بردار جذب برای نمونه‌ی مجهول است. علامت  $\wedge$  در بالای بردارها یا ماتریس‌ها نشان می‌دهد که آن کمیت از طریق مدل پیش‌بینی شده است. اگر  $p = m$  باشد از رابطه‌ی (۹-۲) و اگر  $m > p$



باشد از رابطه‌ی (۲-۱۰) استفاده می‌شود. اما باید دقت نمود که در تمام موارد باید تعداد محلول‌های استاندارد ( $n$ ) بیشتر از تعداد گونه‌ها ( $p$ ) باشد. معمولاً در روش‌های اسپکتروفتومتری جذب‌های مولی معلوم نیستند و به وسیله‌ی تکنیک‌های کالیبراسیون مناسبی محاسبه می‌شوند. انواع روش‌های کالیبراسیون شامل روش حداقل مربعات کلاسیک، روش حداقل مربعات معکوس<sup>۱۳۳</sup>، روش رگرسیون اجزای اصلی و روش حداقل مربعات جزئی می‌باشند. در روش کالیبراسیون CLS [۱۱۴] ماتریس  $S$  از طریق رابطه‌ی (۲-۱۱) محاسبه می‌شود.

$$\hat{S} = (C^T C)^{-1} C^T R \quad (۲-۱۱)$$

در صورتی می‌توان از این رابطه استفاده کرد که غلظت تمام گونه‌های مؤثر بر جذب (آنالیت و گونه‌های مزاحم)، معلوم بوده و در مدل کالیبراسیون در نظر گرفته شوند. این روش محدودیتی در تعداد طول‌موج‌های انتخابی ندارد و یک روش تمام طیف<sup>۱۳۳</sup> است. در روش CLS باید  $p \geq m$  باشد یعنی اگر سه گونه داشته باشیم می‌توانیم با اندازه‌گیری جذب در سه طول‌موج غلظت این سه گونه را تعیین کنیم ولی اگر از تعداد طول‌موج‌های بیشتری استفاده کنیم در این حالت فراوانی داده‌ها<sup>۱۳۴</sup> موجب تکرار پذیری بیشتر و افزایش دقت می‌شود و مانند آن است که چندین بار اندازه‌گیری را تکرار و از نتایج میانگین‌گیری کرده‌ایم. در روش ILS [۱۱۵] بر اساس رابطه‌ی (۲-۱۲) از عکس قانون بیر استفاده می‌شود و برای هر گونه یک کالیبراسیون مجزا انجام می‌شود.

$$C = RS \quad (۲-۱۲)$$

$C$  بردار غلظت یک گونه در مخلوط و  $R$  طیف جذبی مخلوط است. حداقل مربعات برای  $S$  به صورت زیر است:

$$\hat{S} = (R^T R)^{-1} R^T C \quad (۲-۱۳)$$

در صورتی که طیف‌ها به هم شبیه باشند ILS در همان مرحله‌ی کالیبراسیون متوقف می‌شود. چون ستون‌های  $R$  همبسته<sup>۱۳۵</sup> هستند اگر تعداد طول‌موج‌ها از تعداد محلول‌های استاندارد بیشتر باشد معکوس نمودن

- 
1. Inverse Least Squares (ILS)
  2. Full Spectrum
  3. Data Redundancy
  4. Correlated

$R^T R$  امکان‌پذیر نیست. چون در این روش برای هر گونه کالیبراسیون مجزا انجام می‌شود، تنها دانستن غلظت گونه (های) موردنظر در مخلوط کافی است و شناسایی سایر گونه‌ها لازم نیست از طرفی ILS می‌تواند برای مزاحمت‌های مجهول هم استفاده شود. اما به دلیل عدم استفاده از طول‌موج‌های زیاد، دقت این روش نسبت به روش CLS کمتر است. به عبارتی باید در ILS بهترین طول‌موج‌ها را انتخاب کنیم، بنابراین ILS یک روش تمام طیف نیست.

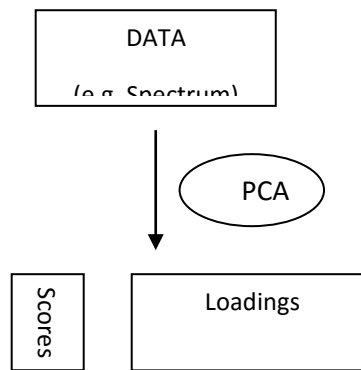
## ۲-۱-۴- آنالیز اجزاء اصلی<sup>۱۳۶</sup>

PCA اولین بار توسط دانشمندان علم رفتار به کارگرفته شده است. اساس این روش به مقاله‌ای از پیرسون<sup>۱۳۷</sup> در مورد خطوط عمود رگرسیون در سال ۱۹۰۱ بر می‌گردد. توسعه‌ی واقعی این روش در سال ۱۹۹۳ به وسیله‌ی هوتلینگ<sup>۱۳۸</sup> انجام شده است [۱۱۶]. یکی از دلایل استفاده از PCA، حجم بسیار بزرگ داده‌هاست که با استفاده از تکنیک‌های اندازه‌گیری و کامپیوترهای مدرن به دست آمده‌اند.

PCA روش آماری مبتنی بر فاکتورها می‌باشد که قادر است اطلاعات زائد موجود در ماتریس جذب را حذف نموده و فقط اطلاعات مفید آن را در ماتریسی با ابعاد کوچکتر ارائه دهد. این کار با به دست آوردن حداقل بردارهای عمود بر هم (فاکتورها) که شامل کلیه‌ی اطلاعات مفید و مهم هستند انجام می‌گیرد [۱۱۷ و ۱۱۸].

داده‌های شیمیایی حاوی منابع زیادی از تغییرات هستند، این تغییرات نه تنها مربوط به تغییر در ترکیب نمونه‌هاست، بلکه تغییرات ناشی از تغییر تدریجی در سیستم اندازه‌گیری و نویز هم حضور دارند. این منابع تغییرات را از هم جدا کرده و داده‌ها را به صورت یک ترکیب خطی از مشاهدات نشان می‌دهد. در نتیجه پیچیدگی داده‌های زیاد کاهش یافته و مسائل تجزیه‌ای آسان می‌شود. در واقع تکنیک PCA، ماتریس داده‌ها (ماتریس  $R$ ) با ابعاد  $n \times m$  را به دو ماتریس کوچکتر تقسیم می‌کند. یکی از آنها ماتریس امتیاز<sup>۱۳۹</sup> ( $T$ ) و دیگری ماتریس بارگیری<sup>۱۴۰</sup> ( $P$ ) می‌باشد که رابطه‌ی آنها در شکل (۲-۲) نشان داده شده است [۱۱۹ و ۱۲۰].

- 
1. Principal Component Analysis (PCA)
  2. Pirson
  3. Hutling
  4. Score Matrix
  5. Loading Matrix



شکل (۲-۲) - شماتیک روش PCA

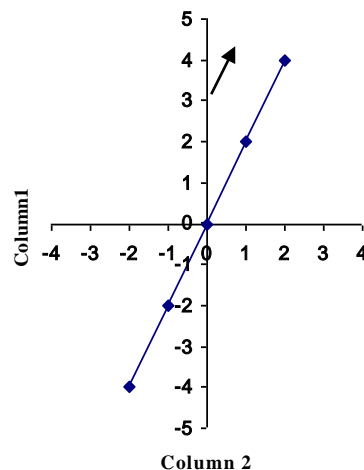
برای درک بهتر مفهوم اجزای اصلی قبل از معرفی ماتریس‌های امتیاز و بارگیری مطالبی در مورد بردارهای ویژه بیان می‌شود. بردارهای ویژه مناسب‌ترین فاکتورها برای یک ماتریس هستند زیرا به بهترین نحو پراکندگی اطلاعات و تغییرات موجود در آنها را تعریف می‌نمایند، بنابراین به کمک آنها می‌توان اطلاعات زاید را حذف نمود. به منظور درک بهتر PCA مثال ساده‌ی زیر را در نظر می‌گیریم:

فرض کنید بخواهیم برای ماتریس  $A$  با ابعاد  $(5 \times 2)$  فاکتورها (بردارهای ویژه) را تعیین کنیم.

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 4 \\ 1 & 2 \\ 0 & 0 \\ -1 & -2 \\ -2 & -4 \end{bmatrix}$$

نمایش گرافیکی این ماتریس به صورت ترسیم پنج نقطه (پنج سطر) به مختصات  $(-1, -2)$ ،  $(0, 0)$ ،  $(1, 2)$ ،  $(2, 4)$  و  $(-2, -4)$  در یک فضای دوبعدی (تعداد ستون‌ها) می‌باشد.

روش PCA بر روی ماتریس متقارن  $A^T A$  انجام می‌گیرد، در مثال فوق،  $A^T A$  یک ماتریس  $2 \times 2$  بوده بنابراین حداکثر دارای دو بردار ویژه خواهد بود که به دلیل متقارن بودن ماتریس بر هم عمود می‌باشند [۱۲۱]. هر بردار ویژه متناظر با یک مقدار ویژه مخالف صفر است و هر مقدار ویژه واریانس بردار ویژه‌ی خودش نیز می‌باشد. اولین بردار ویژه (مربوط به بزرگترین مقدار ویژه) برداری است که بیشترین مقدار پراکندگی نمونه‌ها را بیان می‌کند [۱۲۲]. اطلاعات مقادیر ویژه از مقادیر بزرگ به کوچک کاهش یافته و به این ترتیب بردار ویژه متناظر با یک مقدار ویژه کوچک مقدار پراکندگی بسیار کمی را در نمونه‌ها بیان می‌کند و ارزش کمتری دارد. شکل (۲-۳) داده‌ها و جهت اولین بردار ویژه در فضای دوبعدی ماتریس  $A$  را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۳) - نمایش ماتریس  $A$  در فضای دو بعدی ستون‌ها همراه با اولین بردار ویژه آن

در این مثال می‌توان کلیه‌ی تغییرات را با استفاده از یک بردار ویژه تعریف نمود زیرا در این فضای دوبعدی کلیه‌ی نمونه‌ها بر روی یک خط قرار می‌گیرند، به عبارتی کل پراکندگی در یک جهت قرار دارد. حال اگر نتوانیم کل پراکندگی نمونه‌ها را توسط یک بردار ویژه تعریف کنیم، می‌توانیم از بردار ویژه‌ی دومی استفاده کنیم که عمود بر بردار ویژه‌ی اول بوده و حداکثر تغییرات باقیمانده که توسط بردار اول توصیف نشده را بیان می‌کند. در این صورت این دو بردار ویژه (همانند دو قطر یک بیضی) برای توضیح کل تغییرات نیاز می‌باشند. با توجه به این که این دو بردار ویژه در همان فضای متغیرهای اصلی هستند برای توصیف

پراکندگی نمونه‌ها بسیار مناسب‌تر از محورهای مختصات اصلی (دو ستون ماتریس  $A$ ) می‌باشند. بنابراین این دو بردار ویژه عمود بر هم می‌توانند به عنوان محورهای مختصات جدیدی برای ماتریس موردنظر در نظر گرفته شوند که از چرخش محورهای اصلی حول یک زاویه‌ی خاص حاصل می‌شوند. به این ترتیب از تصویر ماتریس در این فضای جدید، مختصات جدیدی برای این ماتریس بدست می‌آید و کلیه‌ی اطلاعات موجود در آن به صورت ماتریس امتیاز  $T$  تعریف می‌شود.

در صورتی که بخواهیم متغیرهای ماتریس  $A$  را با استفاده از تعداد کمتری فاکتور تعریف کنیم، فاکتورهای مفید خواهد بود که متغیرهای اصلی را به بهترین وجه تعریف نمایند و به همین دلیل بردارهای ویژه بهترین فاکتورها می‌باشد. برای یک ماتریس جذب با ابعاد  $n \times m$ ، PCA قادر است اطلاعات موجود در این ماتریس را با کمتر از  $m$  فاکتور تعریف کند بنابراین ماتریس امتیاز  $T$  دارای ابعاد کمتری نسبت به  $A$  خواهد بود.

PCA مشکلات ILS و CLS را از بین می‌برد و در صورت وجود وابستگی خطی بین متغیرهای موجود در یک ماتریس، PCA آن ماتریس را در ابعاد کوچکتری که سطرها و یا ستون‌هایش دو به دو بر هم عمودند و فاقد وابستگی خطی باشند به ما می‌دهد بنابراین در معکوس کردن این ماتریس با مشکل مواجه نمی‌شویم. وجود وابستگی خطی به این معنی است که تعدادی از متغیرهای ماتریس اولیه به سایر متغیرها وابسته اند و در نتیجه حاوی اطلاعات زائد می‌باشند. بنابراین PCA چیزی از داده‌ها کم نمی‌کند ولی چون تعداد متغیرها (محورهای مختصات) را کاهش می‌دهد موجب کاهش حجم داده‌ها می‌شود.

یکی دیگر از مزایای استفاده از بردار ویژه به عنوان فاکتور آن است که می‌توان فاکتورهای که تنها در برگیرنده‌ی نويز اندازه‌گیری هستند حذف نمود و ابعاد فضا را کاهش داد. بردارهای ویژه (فاکتورها یا اجزای اصلی) ترکیب خطی از متغیرهای اصلی موجود در ماتریس داده‌ها هستند، اولین بردار ویژه در برگیرنده‌ی بیشترین حجم اطلاعات موجود در یک ماتریس است. بردارهای بعدی به ترتیب اطاعات کمتری را توصیف می‌کنند. حذف تعدادی از فاکتورهای آخر موجب حذف وابستگی خطی و کاهش نويز شده درعین حال نقضی در اطلاعات مفید ایجاد نمی‌کند.

روش مورد استفاده برای تعیین تعداد اجزای اصلی در این پروژه محاسبه‌ی خطا برای سری پیش‌بینی می‌باشد. در این روش برای سری کالیبراسیون (آموزش) مقادیر اجزای اصلی را تغییر داده و هر

بار خطا را برای سری پیش‌بینی محاسبه می‌کنیم هر جا که مقدار خطا به مینیمم مقدار خود برسد آن تعداد اجزای اصلی به عنوان مقدار بهینه انتخاب می‌گردد [۱۲۳].

ماتریس امتیاز  $T$  یک ماتریس  $n \times f$  است که  $f$  تعداد اجزای اصلی می‌باشد. ستون‌های  $T$  متناسب با بردارهای ویژه می‌باشد که نسبت به هم متعامد<sup>۱۴۱</sup> هستند.

به طور کلی ماتریس امتیاز دارای خصوصیات زیر می‌باشد:

۱- تعداد ردیف‌هایش برابر با تعداد ردیف‌های ماتریس اولیه (معمولاً تعداد نمونه‌ها) است.

۲- تعداد ستون‌هایش برابر با تعداد فاکتورهای معنی‌دار<sup>۱۴۲</sup> در داده‌ها است و می‌تواند هر عددی بزرگتر از ۱ باشد که به طور ایده‌آل برابر با تعداد اجزاء موجود در نمونه‌ی اولیه می‌باشد. اما به دلیل نویز و شباهت‌های طیفی حالت ایده‌آل را نخواهیم داشت. هر ستون به یک جزء اصلی<sup>۱۴۳</sup> تعلق دارد.

۳- مجموع مربعات عناصر هر ستون ماتریس امتیاز برابر با عددی است که مقدار ویژه نامیده می‌شود. هر چه مقدار ویژه بزرگتر باشد آن جزء معنی‌دارتر و مهمتر است. اجزاء اصلی به ترتیب اهمیت محاسبه می‌شوند.

ماتریس  $P$  یک ماتریس  $f \times m$  است که به آن ماتریس بارگیری و به ردیف‌های آن، بردارهای بارگیری گفته می‌شود.

در حقیقت عناصر  $P$  ترکیبات خطی مختلف از داده‌های اولیه هستند اولین بردار ویژه‌ی  $P$  حاوی بیشترین تغییرات موجود در  $R$  است، و بردارهای ویژه‌ی بعدی به ترتیب شامل تغییرات کمتری هستند وقتی PCA انجام می‌شود انتظار این است که چند بردار اولیه دارای بیشترین تغییرات مربوط به داده‌های اولیه بوده و سایر بردارها حاوی نویز باشند.

ماتریس بارگیری دارای خصوصیات زیر می‌باشد.

۱- تعداد ستون‌هایش برابر با تعداد ستون‌های ماتریس داده‌های اولیه (عموماً تعداد طول موج‌ها) است.

- 
1. Orthogonal
  2. Significant Factor
  3. Principal Component (PC)

۲- تعداد سطرهایش برابر با تعداد فاکتورهای معنی دار داده‌هاست. هر سطر متعلق به یک PC است.

۳- مجموع مربعات عناصر هرستون برابر با ۱ است.

بنابراین PCها سه مشخصه دارند که عبارتند از:

۱- یک بردار امتیاز  $(t_a)$  که  $a$  امین ستون ماتریس  $T$  است.

۲- یک بردار بارگیری  $(p_a)$  که  $a$  امین ردیف ماتریس  $P$  است.

۳- یک مقدار ویژه  $(g_a)$  که توسط رابطه‌ی (۱۴-۲) نشان داده می‌شود.

$$g_a = \sum_{i=1}^L t_{ia}^2 \quad (14-2)$$

مجموع مقدار ویژه‌ی تمام اجزای معنی دار باید تقریباً برابر با مجموع مربعات داده‌های اولیه باشد و هرگز نباید بیشتر از این مقدار باشد.

اولین جزء اصلی  $PC_1$  نامیده می‌شود می‌توان گفت  $PC_1$  بیشترین تغییرات ممکن در داده‌ها را بیان می‌کند. به عبارتی  $PC_1$  بیشترین اطلاعات را دارا می‌باشد.  $PC_1$  یک متغیر پنهان نامیده می‌شود و متغیرهای اولیه، متغیرهای آشکار<sup>۱۴۴</sup> نامیده می‌شوند. در صورتی که  $PC_1$  همه‌ی تغییرات را توصیف کند در این حالت  $PC_2$  نیز را نشان می‌دهد.

ارتباط بین متغیرهای فوق در نماد ماتریسی در رابطه‌ی (۱۵-۲) نشان داده شده است.

$$S = R \cdot V \quad (15-2)$$

در رابطه‌ی فوق  $S$  ماتریس امتیاز،  $V$  ماتریس بارگیری و  $R$  ماتریس متغیرهای آشکار است. بنابراین معادله‌ی فوق PCها را به متغیرهای اولیه مرتبط می‌کند. ماتریس امتیاز فاصله در طول این خط را بیان می‌کند و ماتریس‌های بارگیری جهت (زاویه‌ی) این خط مستقیم را نشان می‌دهند. اگر فقط یک گونه در یک سری از طیف‌ها وجود داشته باشد نقاط تقریباً روی یک خط راست خواهند افتاد، زیرا شدت هر طیف مستقیماً با غلظت آن رابطه دارد. این فاصله امتیاز مربوط به جزء اصلی است. اگر دو ترکیب وجود داشته باشد، به طور

ایده آل دو PC محاسبه می‌شود که تشکیل دو محور در یک صفحه را می‌دهند. برای ده ترکیب، ده PC محاسبه می‌شود که یک زیر فضای دوبعدی از فضای چند بعدی داده‌های اولیه را به ما نشان می‌دهد. خصوصیت مهم دیگر اجزاء اصلی اورتوگونال بودن آنها است از نظر ریاضی معنای آن این است که داشته باشیم:

$$\sum_{j=1}^L p_{aj} p_{bj} = 0 \quad , \quad \sum_{i=1}^L t_{ia} t_{ib} = 0 \quad (16-2)$$

یا اینکه برای دو جزء  $a$  و  $b$  با استفاده از نمایش برداری داشته باشیم:

$$p_a p_b = 0 \quad , \quad t_a t_b = 0 \quad (17-2)$$

روش‌های مختلفی برای محاسبه‌ی فاکتورها در PCA وجود دارد که عمده‌ترین آنها روش NIPALS<sup>۴۵</sup> است [۱۲۴].

### ۲-۱-۵- رگرسیون اجزاء اصلی (PCR)

هدف رگرسیون اجزاء اصلی [۱۲۶ و ۱۲۵] ایجاد مدلی بین غلظت اجزاء سازنده‌ی نمونه و اجزاء اصلی یک ماتریس و یا طیف‌ها است. PCA، PCR را با رگرسیون ILS ترکیب می‌کند تا یک مدل کمی برای نمونه‌های پیچیده بدست آید. به عبارت دیگر ابتدا با استفاده از PCA، ماتریس  $R$  به دو ماتریس  $T$  و  $P$  تجزیه شده و سپس حداقل مربعات معکوس به صورت زیر ساخته می‌شود:

$$C = TS + E \quad (18-2)$$

$$S = (T^T T)^{-1} T^T C \quad (19-2)$$

در PCR، ضمن دور ریخته شدن نویز، به دلیل متعامد بودن ستون‌های  $T$  نسبت به هم، مشکل معکوس نمودن ماتریس  $T^T T$  وجود نخواهد داشت. بنابراین PCR یک روش تمام طیف است. اگر برای محاسبه‌ی  $P$  و  $T$  از تمام بردارهای ویژه استفاده شود آنگاه PCR جوابی همانند ILS خواهد داد.

یکی از معایب رگرسیون اجزاء اصلی آن است که هیچ نوع همبستگی بین  $T$  و  $C$  وجود ندارد به عبارتی در مرحله‌ی محاسبه‌ی  $T$  و  $P$ ، اطلاعات موجود در ماتریس غلظت در نظر گرفته نمی‌شوند. همچنین در



محاسبه‌ی تعداد فاکتورها ممکن است یک سری اطلاعات مفید حذف شده یا مقداری نویز در داده‌ها باقی بماند.

## ۲-۱-۶- رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLS)

برای برطرف کردن اشکال‌های روش PCR، روش PLS در سال ۱۹۷۰ توسط ولد ابداع شد. این مدل ابتدا برای استفاده در علوم اجتماعی توسعه یافت و حدود سال‌های ۱۹۷۹ و ۱۹۸۰ وارد شیمی گردید [۱۲۷]. هم‌اکنون این روش توسعه‌ی فراوان یافته و از قوی‌ترین روش‌های کالیبراسیون چند متغیره بوده و تکنیک اصلی برای آنالیز داده‌های چند متغیره به حساب می‌آید.

یکی از جنبه‌های علمی و مهم روش PLS این است که خطاها را هم به داده‌های غلطی و هم به داده‌های طیفی نسبت می‌دهد. اما روش PCR، داده‌های غلطی را عاری از خطا می‌داند. در صورتی که اغلب خطاهای بامعنی در تهیه‌ی نمونه برای مثال در صحت وزن کردن و رقیق کردن‌های متوالی و در نتیجه در غلظت (متغیرهای مستقل) است. یک راه برطرف کردن این اشکال‌ها، سعی در حداقل کردن کوواریانس بین دو نوع متغیر، یعنی متغیر  $R$  (داده‌های اسپکتروسکوپی) و متغیر  $C$  (داده‌های غلظتی) است.

در روش PLS، به طور همزمان روی  $C$  و  $R$ ، PCA انجام شده و هر دو به ماتریس‌های امتیاز و بارگیری تجزیه می‌شوند. دیدگاه روش PLS همانند PCA می‌باشد اما فاکتورها طوری انتخاب می‌شوند که همانند تغییرات  $R$ ، تغییرات  $C$  را هم در نظر بگیرند. در این عمل از داده‌های  $C$  برای محاسبه‌ی فاکتورهای  $R$  و از داده‌های  $R$  برای محاسبه‌ی فاکتورهای  $C$  استفاده می‌شود.

روش PLS به دو دسته‌ی  $PLS_1$  و  $PLS_2$  تقسیم‌بندی می‌شود.

$PLS_1$  بیشتر جنبه‌ی کمی دارد و در آنالیز نمونه‌های حقیقی ارجحیت دارد [۱۲۸] در حالی که  $PLS_2$  بیشتر برای مقاصد الگوشناسی، دسته‌بندی و کنترل کیفیت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

## ۲-۱-۶-۱- کالیبراسیون $PLS_1$

روش کالیبراسیون  $PLS_1$  نوعی از روش حداقل مربعات جزئی است که بیشترین کاربرد را دارد. تفاوت‌های  $PLS_1$  و  $PLS_2$  عبارتند از:

۱- در کالیبراسیون  $PLS_1$ ، کالیبراسیون برای هر جزء به صورت جداگانه انجام می‌شود در حالی که در  $PLS_2$  کالیبراسیون برای چند جزء به صورت همزمان انجام می‌شود.

۲- در  $PLS_2$  یک مجموعه‌ی مشترکی از فاکتورها برای همه‌ی آنالیت‌ها به دست می‌آید (برای همه‌ی آنالیت‌ها تعداد فاکتورهای بهینه یکسان است). بنابراین تفسیر نتایج ساده بوده و بررسی گرافیکی همزمان نتایج امکان‌پذیر است. در حالی که در  $PLS_1$  تعداد فاکتورهای بهینه برای هر آنالیت با توجه به کمترین خطا تعیین می‌شود. بنابراین ممکن است تعداد فاکتورهای بهینه برای چند آنالیت در  $PLS_1$  متفاوت باشد.

۳- در صورت زیاد بودن تعداد آنالیت‌ها استفاده از مدل  $PLS_2$  نسبت به مدل‌های جداگانه‌ی  $PLS_1$  بهتر است. در کارهای عملی، کالیبراسیون  $PLS_1$  از لحاظ صحت پیشگویی هم‌ارز یا بهتر از  $PLS_2$  است. بنابراین در صورت نیاز به بهترین پیشگویی، کالیبراسیون  $PLS_1$  توصیه می‌شود.

تکنیک PLS با استفاده از ماتریس‌های حاصل از PCA روی  $C$  و  $R$  به صورت زیر مدل‌سازی می‌شود:

$$R = TP + E \quad (20-2)$$

$$C = UQ + F \quad (21-2)$$

$T$  و  $U$  به ترتیب ماتریس‌های امتیاز  $R$  و  $C$  بوده و  $P$  و  $Q$  به ترتیب ماتریس‌های بارگیری  $R$  و  $C$  می‌باشند. دو ماتریس  $E$  و  $F$  به ترتیب خطاهای مربوط به مدل‌سازی  $R$  و  $C$  با استفاده از حداقل مربعات معکوس می‌باشند.

در یک حالت ایده‌آل منابع تغییرات در  $R$  هم‌ارز منابع تغییرات در  $C$  هستند. اما در حالت‌های حقیقی، تغییرات در  $R$  با تغییرات در  $C$  همبسته می‌باشند. بنابراین  $t \neq u$  است و رابطه‌ی زیر بین آنها برقرار است:

$$u = bt + \epsilon \quad (22-2)$$

$b$  رابطه‌ی داخلی بین  $T$  و  $U$  می‌باشد. می‌توان گفت بردارهای  $t$  و  $u$  مساوی بوده و تنها طول این دو بردار با هم متفاوت است.

با توجه به روابط (20-2) و (21-2) مشاهده می‌شود که حاصلضرب  $T$  و  $P$  تقریبی از داده‌های طیفی است و حاصلضرب  $U$  در  $Q$  تقریبی از داده‌های غلظت واقعی می‌باشد.

الگوریتم‌های زیادی برای  $PLS_1$  نوشته شده است [۱۳۲-۱۲۹ و ۱۲۸] ولی الگوریتم اصلی آن توسط ولد [۱۳۳] و مارتینز<sup>۱۴۶</sup> [۱۳۴] ارائه شده است. یکی از الگوریتم‌های گزارش شده، استفاده از روش NIPALS در PCA می‌باشد که توسط توماس و کوالسکی [۱۲۸] گزارش شده است. NIPALS الگوریتمی برای استخراج مستقیم مقدار ویژه‌ها و بردار ویژه‌ها از داده‌ها بدون نیاز به ضرب اولیه ماتریس داده‌ها در معکوس این ماتریس می‌باشد.

برای تشریح اصول NIPALS از تجزیه مقدار مجرد<sup>۱۴۷</sup> استفاده می‌کنیم. این روش در سال ۱۹۸۷ توسط لوربر<sup>۱۴۸</sup> و کوالسکی گزارش شده است [۱۳۵].

NIPALS الگوریتمی است که بارها تکرار می‌شود و بردارهای بارگیری (بردارهای ویژه) طیف را به ترتیب سهم آنها در واریانس و تغییرات در طیف‌های کالیبراسیون استخراج می‌کند. پس از اینکه اولین بردار بارگیری تعیین شد، آن بردار از سری طیف کالیبراسیون حذف می‌شود و عملیات تکرار می‌شود تا اینکه تعداد موردنظر بردارهای بارگیری محاسبه شوند [۱۳۶].

در این قسمت خلاصه‌ای از چگونگی ساخت مدل PLS به روش SVD، شرح داده می‌شود. حل معادله ی (۲-۸) برای  $C$  به صورت زیر است:

$$C = RS^+ \quad (۲۳-۲)$$

به  $S^+$  شبه معکوس<sup>۱۴۹</sup> یا معکوس مور-پنروز ماتریس<sup>۱۵۰</sup>  $S$  گفته می‌شود.

در صورتی که ستون‌های  $S$  و  $R$  به طور خطی غیر همبسته باشند آنگاه داریم:

$$S^+ = (S^T S)^{-1} S^T, \quad R^+ = (R^T R)^{-1} R^T \quad (۲۴-۲)$$

با ضرب کردن دو طرف معادله ی (۲۳-۲) در  $R^+$  نتیجه ی زیر به دست می‌آید:

$$R^+ C = R^+ R S^+ = S^+ \quad (۲۵-۲)$$

---

1. Martens  
1. Singular Value Decomposition (SVD)  
2. Lorber  
3. Pseudoinverse  
4. Moore-Penrose Inverse

بنابراین به جای معادله‌ی (۲-۱۰) معادله‌ی زیر برای محاسبه‌ی غلظت به کار می‌رود:

$$\widehat{C}_{im} = rR^+C \quad (2-26)$$

لوربر و کووالسکی جهت محاسبه‌ی  $R^+$  از SVD استفاده کردند. در SVD ماتریس  $R$  به سه ماتریس  $U$ ،  $S$  و  $V$  تجزیه می‌شود [۱۳۷].

$$R = USV^T \quad (2-27)$$

$U$  و  $V$  به ترتیب ماتریس‌های امتیاز و بارگیری ماتریس  $R$  بوده و راست هنجار هستند ماتریس  $S$  یک ماتریس قطری است که عناصر قطری آن مقادیر مجرد می‌باشد (مقادیر مجرد ریشه‌ی دوم مقادیر ویژه هستند). با استفاده از خاصیت راست هنجاری ماتریس‌های  $U$  و  $V$  رابطه‌ی زیر برای محاسبه‌ی  $R^+$  به دست می‌آید:

$$R^+ = VS^{-1}U^T \quad (2-28)$$

بنابراین می‌توان با استفاده از SVD،  $R^+$  را محاسبه کرده و آن را در معادله‌ی (۲-۲۶) برای محاسبه‌ی  $C_{im}$  قرار داد. غالباً به خاطر خطاهای تصادفی، رتبه‌ی ماتریس پاسخ ( $R$ ) بیش از تعداد گونه‌های موجود در محلول‌های کالیبراسیون ( $p$ ) می‌باشد. در حقیقت رتبه‌ی  $R$  به  $m$  و  $n$  (نزدیکتر شده یا برابر با  $m$  و  $n$  می‌باشد. اگر کل رتبه‌های ریاضی  $R$  برای محاسبه‌ی  $R^+$  در نظر گرفته شوند آنگاه تمام خطاهای اتفاقی حاصل از فرآیند کالیبراسیون به طور خودکار وارد محاسبات شده و محاسبات هم‌ارز محاسبات حداقل مربعات کلاسیک خواهند بود. بنابراین به دلیل انباشته شدن خطاهای اتفاقی موجود در ماتریس داده‌های جذبی در  $R^+$  تعیین شده به وسیله‌ی مدل، پیش‌بینی غلظت نمونه‌های مجهول با خطا همراه خواهد بود.

در گزارش کووالسکی و لوربر با استفاده از SVD، یک ماتریس  $R$  برای مدل PLS محاسبه شده است که نسبت به ماتریس  $R$  اولیه دارای خطای کمتری بوده و از روی آن  $R^+$  را محاسبه می‌شود. در این روش ابتدا ماتریس‌های امتیاز  $T$  و بارگیری  $P$  تحت فرآیند غیر تکراری برای مدل محاسبه شده و رابطه‌ی (۲-۲۹) نوشته شد.

$$R = TQP^T \quad (2-29)$$

چون ستون‌های  $T$  و  $P$  راست‌هنجار هستند می‌توان  $Q$  را از رابطه‌ی زیر محاسبه نمود:

$$Q = T^T R P \quad (30-2)$$

با استفاده از SVD، ماتریس  $Q$  به سه ماتریس  $U_q$ ،  $V_q$  و  $S_q$  تجزیه می‌شود:

$$Q = U_q S_q V_q^T \quad (31-2)$$

با قرار دادن معادله‌ی (31-2) در معادله‌ی (29-2) از طریق رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\hat{R} = T U_q S_q V_q^T P^T \quad (32-2)$$

در رابطه‌ی فوق  $\hat{R}$  یک تقریب PLS1 از  $R$  اولیه بوده و همانند این است که ماتریس  $R$  به سه ماتریس  $V_R$ ،  $S_R$  و  $U_R$  تجزیه شده باشد به طوری که:

$$U_R = T U_q, \quad S_R = S_q, \quad V_R = V_q P$$

بنابراین با توجه به معادله‌ی (28-2) می‌توان  $R^+$  را چنین محاسبه نمود:

$$\hat{R}^+ = V_q P S_q^{-1} (T U_q)^T \quad (33-2)$$

با قرار دادن  $R^+$  از رابطه‌ی (33-2) در رابطه‌ی (26-2) غلظت گونه‌ی مجهول محاسبه می‌شود [138].

## ۲-۱-۶-۳- انتخاب تعداد فاکتورها

در سیستم‌های با رفتار مناسب و در حالت ایده‌آل تعداد فاکتورها برابر با تعداد گونه‌های (آنالیت‌ها) موجود در یک نمونه است. به عنوان مثال اگر نمونه سه جزء داشته باشد، تعداد فاکتورها نیز سه خواهد بود. اما مدل‌های غیر خطی برای تشریح غیرخطی بودن نیاز به تعداد بیشتری فاکتور دارند در صورتی که تعداد مناسب فاکتورها در محاسبات وارد نشود خطای پیشگویی زیاد خواهد بود به این ترتیب که اگر تعداد فاکتورهای مورد استفاده در محاسبات بیش از تعداد فاکتورهای مورد نیاز باشد نویز (نویز تصادفی بوده و از مدل خاصی پیروی نمی‌کند) وارد مدل کالیبراسیون شده و بخشی از مدل پیشگویی کننده می‌شوند و موجب کم شدن قدرت پیشگویی مدل می‌شود. به عبارتی در مدل کالیبراسیون نیاز به تغییرات سیستماتیک در داده‌های کالیبراسیون می‌باشد و نباید از تغییرات تصادفی استفاده کنیم. در صورتی که تعداد فاکتورهای

وارد شده در محاسبات کمتر از تعداد فاکتورهای مورد نیاز باشد این موجب حذف بخشی از اطلاعات و سیگنال‌ها شده و موجب کاهش قدرت پیشگویی مدل کالیبراسیون می‌شود. بنابراین باید قبل از انجام تجزیه، تعداد فاکتورهای مناسب را با استفاده از یک روش مطمئن تعیین کنیم. یک روش مناسب برای انتخاب تعداد بهینه‌ی فاکتور ها (روش مورد استفاده در این پروژه) روش مجموع مربعات خطا برای داده‌های ارزیابی<sup>۱۵۱</sup> می‌باشد. در این روش دو سری محلول جداگانه برای کالیبراسیون و پیش‌بینی وجود دارند. ابتدا با استفاده از نمونه‌های کالیبراسیون، مدل‌سازی انجام شده و سپس غلظت نمونه‌های پیش‌بینی به وسیله‌ی مدل تعیین می‌شود.

محاسبه‌ی فاکتورهای PLS یک فرآیند تکراری است، در هر مرحله ابتدا برای  $T$  و  $P$  یک بردار محاسبه شده و غلظت گونه‌ی مجهول بوسیله‌ی مدل تعیین می‌شود، و مجموع مربعات خطای باقیمانده<sup>۱۵۲</sup> محاسبه می‌شود. سپس با محاسبه‌ی بردارهای دیگری برای  $T$  و  $P$  فرآیند فوق تکرار می‌شود. تعداد فاکتورهایی که کمترین PRESS را حاصل نمایند به عنوان تعداد فاکتورهای بهینه در نظر گرفته می‌شود. PRESS از رابطه‌ی (۲-۳۴) به دست می‌آید، در این رابطه  $m$  برابر با تعداد نمونه‌های سری پیش‌بینی است. یک راه منطقی برای انتخاب تعداد فاکتورهای بهینه آن تعدادی است که کمترین مقدار PRESS را بدهد [۹۷].

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (\hat{C}_i - C_i)^2 / m \quad (2-34)$$

## ۲-۱-۷- اصول نظری میانگین‌گیری مرکزی<sup>۱۵۳</sup> از طیف نسبی

اخیراً یک روش جدید و ساده برای تعیین همزمان مخلوط‌های دوتایی و سه‌تایی بدون مراحل جداسازی گسترش یافته است. این روش بر اساس MC طیف نسبی می‌باشد. در این روش از MC طیف نسبی به جای مشتق‌گیری از طیف نسبی استفاده می‌شود با حذف مراحل مشتق نسبت سیگنال به نویز افزایش می‌یابد.

برخی از خواص MC عبارت اند از:

- 1.Validation data
- 1.Predicted Residual Error Sum of Squares (PRESS)
- 2.Mean Centering (MC)

۱- MC عدد ثابت صفر است.

۲- اگر برداری در یک اسکالر ضرب شود مقدار MC آن هم در آن اسکالر ضرب می‌شود.

$$MC(Y + Z) = MC(Y) + MC(Z) \quad -۳$$

۴- یک رابطه‌ی داخلی بین مقدار MC و غلظت وجود دارد.

۵- برای حساسیت بیشتر مقدار MC در طول موج ماکزیمم یا مینیمم اندازه‌گیری می‌شود.

یک مخلوط سه تایی x ، y و z را در نظر بگیرید. اگر هیچ برهم‌کنشی بین آنها نباشد قانون بیر- لامبرت به صورت زیر برای آنها نوشته می‌شود.

$$A = \alpha_x C_x + \alpha_y C_y + \alpha_z C_z \quad (۳۵-۲)$$

در رابطه‌ی (۳۵-۲) بردار جذب مخلوط و  $\alpha_x$  ،  $\alpha_y$  و  $\alpha_z$  بردار جذب مولی و  $C_x$  ،  $C_y$  و  $C_z$  غلظت گونه‌های x ، y و z می‌باشند.

اگر رابطه‌ی (۳۵-۲) بر  $\alpha_z$  تقسیم شود اولین طیف نسبی بر اساس رابطه‌ی (۳۶-۲) به دست می‌آید.

$$B = \frac{A}{\alpha_z} = \frac{\alpha_x C_x}{\alpha_z} + \frac{\alpha_y C_y}{\alpha_z} + C_z \quad (۳۶-۲)$$

با MC کردن معادله‌ی (۳۶-۲) معادله‌ی (۳۷-۲) به دست می‌آید.

$$MC(B) = MC\left[\frac{\alpha_x C_x}{\alpha_z}\right] + MC\left[\frac{\alpha_y C_y}{\alpha_z}\right] \quad (۳۷-۲)$$

با تقسیم کردن معادله‌ی (۳۷-۲) بر  $MC\left[\frac{\alpha_y}{\alpha_z}\right]$  ، دومین طیف نسبی به دست می‌آید:

$$D = \frac{MC(B)}{MC\left[\frac{\alpha_y}{\alpha_z}\right]} = \frac{MC\left[\frac{\alpha_x C_x}{\alpha_z}\right]}{MC\left[\frac{\alpha_y}{\alpha_z}\right]} + C_y \quad (۳۸-۲)$$

اگر معادله‌ی فوق  $MC$  شود معادله‌ی (۳۹-۲) نتیجه می‌شود.

$$MC(D) = MC \frac{MC \left[ \frac{\alpha_x C_x}{\alpha_z} \right]}{MC \left[ \frac{\alpha_x}{\alpha_z} \right]} \quad (۳۹-۲)$$

معادله‌ی (۳۹-۲) پایه‌ی ریاضی آنالیز ترکیب چند تایی برای تعیین غلظت هر ترکیب (در این معادله  $x$ ) را بدون دخالت دیگر ترکیبات ( $z$  و  $y$ ) در سیستم سه تایی می‌دهد. این معادله نشان می‌دهد که یک رابطه‌ی خطی بین مقدار  $MC(D)$  و غلظت  $x$  در محلول وجود دارد. یک منحنی کالیبراسیون با رسم  $MC(D)$  در مقابل غلظت  $x$  در محلول استاندارد  $x$  یا در مخلوط سه‌تایی استاندارد می‌تواند ایجاد شود. برای حساسیت بیشتر می‌توان مقدار  $MC(D)$  را در طول موج ماکزیمم یا مینیمم اندازه‌گیری کرد. منحنی کالیبراسیون  $z$  و  $y$  هم مانند روش توضیح داده شده برای  $x$  به دست می‌آید.

## ۲-۱-۶-۱- مزایای $MC$

- ۱- یک روش سریع و ساده است.
- ۲- نسبت به روش‌هایی مانند مشتق متوالی طیف نسبی مراحل مشتق‌گیری حذف شده است و حذف مراحل مشتق‌گیری منجر به افزایش نسبت سیگنال به نویز می‌شود.
- ۳- دقت و صحت خوبی دارد.
- ۴- اگر گونه‌ای با جذب ثابت در دامنه‌ی طول موج مورد نظر وجود داشته باشد مزاحمتی ایجاد نمی‌کند.
- ۵- در سیستم‌های نویزی قابل کاربرد است.
- ۶- دانستن غلظت اجزاء مزاحم نیاز نمی‌باشد.
- ۷- حساسیت خوبی دارد.
- ۸- دامنه‌ی دینامیک وسیع‌تری دارد.
- ۹- نیاز به مراحل جدا سازی اولیه ندارد [۱۳۹].



در این پروژه روش MC از طیف‌های نسبی به عنوان یک مرحله‌ی پیش‌پردازش داده‌ها در کالیبراسیون چند متغیری PLS بکارگرفته شده است و تاثیر آن در بهبود قدرت پیش‌بینی مدل بررسی شده است.

## ۲-۲- استخراج فاز جامد (SPE)

### ۲-۲-۱- تئوری

استخراج با فاز جامد پیشرفته‌ترین تکنیکی است که اخیراً برای تهیه‌ی نمونه‌ها به صورت انتخابی و با سرعت بالا به کار می‌رود. این روش برای اهداف بسیاری از جمله خالص‌سازی، تغلیظ مقادیر بسیار کم، تبادل حلال (آنالیت‌ها از یک محیط ویژه به محیط دیگری منتقل می‌شوند، مثلاً از محیط آبی به محیط آلی)، مشتق‌سازی (آنالیت‌ها بر روی یک جاذب بازدارنده می‌شوند، سپس مشتق آنها ساخته شده و از جاذب شسته می‌شوند) و ... استفاده می‌شوند. در استخراج فاز جامد نمونه به صورت فیزیکی (جذب سطحی) یا شیمیایی توسط فاز جامد بازدارنده می‌شود و سپس توسط یک حلال مناسب برای تجزیه‌ی دستگاهی، شسته می‌شود. هدف SPE انتقال کمی آنالیت از محلول به فاز جامد و بازیافت کامل آن با یک حلال مناسب است. استخراج با فاز جامد، ساده و کم هزینه است و ستون‌های استخراج آن به صورت یکبار مصرف در اندازه‌های بسیار متنوع و با جاذب‌های متنوع موجود است. این ستون‌ها، غالباً به صورت پیش‌ستون‌های پیوسته برای تغلیظ نمونه‌های بسیار کم قبل از کروماتوگرافی مایع به کار می‌رفت. در ابتدا جنس پیش‌ستون‌ها از فولاد بود ولی به سرعت ستون‌های پلاستیکی جایگزین آنها شد و از فازهای جامد فوق برای استخراج گونه‌های تحت فشار کم استفاده شد. ستون‌های فاز جامد کنونی، نوعاً از جنس پلی‌پروپیلن یا پلی‌اتیلن هستند که توسط ۴۰ میکرومتر مواد پرکننده، با گروه‌های عاملی مختلف، پر شده‌اند. وزن ماده‌ی پرکننده‌ی این ستون‌ها بین ۵۰ میلی‌گرم تا ۱۰ گرم تغییر می‌کند. در این سیستم‌ها نمونه‌ی مایع از میان ستون عبور می‌کند و آنالیت آن، تغلیظ و خالص‌سازی می‌شود [۱۴۰].

استخراج با فاز جامد مزیت‌های زیادی نسبت به تکنیک‌های تهیه‌ی نمونه به صورت تجاری، از جمله استخراج مایع- مایع دارد که برخی از آنها عبارت‌اند از [۱۴۱]:

۱- بازیافت بالای آنالیت

۲- تغلیظ آنالیت با فاکتور پیش‌تغلیظ بزرگ

۳- جداسازی فازی سریع ( در استخراج مایع- مایع برخی از نمونه‌ها بر اثر ایجاد امولسیون موجب تأخیر در زمان دو فازی شدن، می‌شوند).

۴- توانایی استخراج همزمان آنالیت‌های با دامنه‌ی وسیع قطبیت

۵- قابلیت کاربرد با تجزیه‌ی دستگاهی و کوپل شدن با تکنیک‌های آشکارسازی مختلف

۶- استخراج‌های با خلوص بالا

۷- مصرف کمتر حلال‌های آلی

به دلیل همین مزیت‌ها استخراج با فاز جامد از اواسط دهه‌ی ۱۹۷۰ در بسیاری از موارد به عنوان جایگزین مناسبی برای استخراج مایع- مایع به کار می‌رود.

استخراج فاز جامد به صورت پیوسته و ناپیوسته انجام می‌شود در فرم ناپیوسته‌ی SPE، سوسپانسیونی از ذرات جامد کروی در نمونه‌ی آبی به عنوان فاز جاذب عمل می‌کنند. معمولاً ذرات استخراج‌کننده قطری از ۱۰ تا ۵۰ میکرومتر دارند و اغلب دارای سطح بسیار زیادی در حدود ۲۰۰ تا ۸۰۰ مترمربع 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 استخراج‌کننده باید به اندازه‌ی کافی چگال و بزرگ باشند تا هنگامی که همزدن فازهای جامد و مایع به پایان رسید، به سرعت رسوب کنند. در فرم ستونی SPE نمونه‌ی مایع در طی عبور از ستون با ذرات جامد کاملاً در تماس قرار می‌گیرد. در صورت استفاده از مواد استخراج‌کننده‌ی جامد جدید، تعادل به سرعت برقرار می‌شود و مواد آنالیز شونده تمایل پیدا می‌کنند که در ناحیه‌ای نزدیک به بالای ستون SPE استخراج شوند. بر خلاف استخراج ناپیوسته، که در آن مواد حل شده دارای تعادل

یکتایی بین دو فاز می‌باشند، هنگامی که استخراج فاز جامد با یک ستون کوچک انباشته انجام می‌شود، تعادل‌های چندگانه‌ی مؤثری وجود خواهند داشت. این مسأله بدین خاطر است که مواد حل شده با عبور از ستون به طور پیوسته با ذرات تازه‌ای مواجه می‌شوند (که اگر حاوی مقدار زیادی ماده‌ی حل شده نباشند حداقل حاوی مقدار کمی از آن هستند). بنابراین انتظار می‌رود که در مقایسه با استخراج‌های ناپیوسته، در ستون‌های SPE درصد استخراج بیشتر باشد.

معمولاً برای اندازه‌گیری‌های نهایی، انتقال آنالیت‌ها از ذرات جامد به فاز مایع ضرورت پیدا می‌کند. شیمی این مرحله به نوع آنالیت‌ها و جامدات استخراج کننده‌ی مورد استفاده بستگی خواهد داشت [۱۴۲].

## ۲-۲-۲- مراحل چهارگانه‌ی استخراج فاز جامد

فرآیند SPE به چهار مرحله‌ی اصلی تقسیم می‌شود:

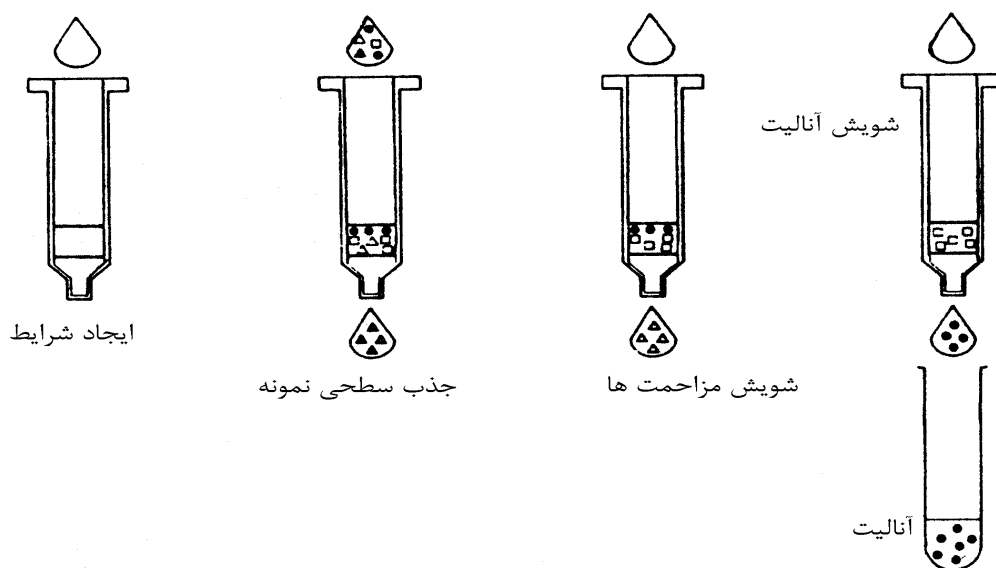
۱- آماده‌سازی فاز جامد

۲- جذب سطحی

۳- شستشوی مزاحمت‌ها

۴- شویش

این چهار مرحله در شکل (۲-۴) نشان داده شده‌اند. مرحله‌ی اندازه‌گیری که کامل کننده‌ی فرآیند آنالیز است نیز به مراحل بالا افزوده می‌شود.



شکل (۲-۴) - مراحل استخراج با فاز جامد

## ۲-۲-۲-۱- آماده‌سازی فاز جامد

قبل از اینکه جذب آنالیت‌ها بوسیله‌ی فاز ساکن صورت گیرد باید بستر جذب آماده شود و با محلول مایع سازگار گردد. برای مثال، در استخراج مواد آبرگیز از یک محیط آبی، واضح است که باید بین فاز غیر قطبی (مثل سیلیکا C18) و محلول قطبی تماس نزدیکی برقرار شود. در این مرحله یک حلال مناسب از بین جاذب، برای مرطوب کردن مواد پرکننده و حلال‌پوشی گروه‌های عاملی آن عبور داده می‌شود. بنابراین هوای موجود در ستون خارج شده و فضاهای خالی با حلال پر می‌شود. بدون انجام عملیات مقدماتی، مایع قطبی در کانال‌های کوچکی در سراسر فاز جامد بدون تماس لازم جاری می‌شود. اقدامات اولیه‌ی لازم شامل استفاده از یک حلال حدواسط است که سطح تماس مناسب‌تری بین دو فاز ایجاد کنند.

## ۲-۲-۲-۲- جذب سطحی نمونه

نمونه‌ی مایعی که قرار است استخراج شود از درون ستون انباشته به کمک مکش، فشار و یا یک پمپ عبور داده می‌شود. جریان درون ستون باید دارای سرعت ثابت قابل قبولی باشد تا امکان برهمکنش بین آنالیت و بخش‌های فعال در سطح جاذب فراهم شود.

## ۲-۲-۳- شستشوی مزاحمت‌ها

در این مرحله مایع شستشو امکان خارج کردن مواد جذب شده‌ی زمینه‌ای را از ستون SPE فراهم می‌کند. البته محلول استفاده شده نباید سبب شویش آنالیت شود.

## ۲-۲-۴- شویش

در این مرحله گونه‌های مورد اندازه‌گیری جذب شده از استخراج‌کننده‌ی جامد خارج و به فاز مایعی بر می‌گردند که برای اندازه‌گیری تجزیه‌ای مناسب است [۱۴۲].

## ۲-۲-۳- خواص مطلوب ذرات مورد استفاده در SPE

### ۲-۳-۱- تخلخل و مساحت سطح زیاد

در روش SPE جذب یک ماده حل شده در نمونه به تعادل محلول و اندازه‌ی 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 اندازه‌ی آن افزایش می‌یابد. در مورد رزین‌های پلی‌استایرن و پلی‌آکریلات قابلیت استخراج کمپلکس آلی مس با افزایش مساحت سطح بیشتر می‌شود.

### ۲-۳-۲- جذب سطحی برگشت پذیر

انجام موفق SPE دارای دو ضرورت اساسی می‌باشد:

۱- ذرات استخراج‌کننده در جذب ماده‌ی حل شده‌ی مورد نظر، تکرار پذیری زیادی داشته باشند.

۲- مواد حل شده‌ی مورد نظر بایستی به راحتی و به طور کامل از ذرات استخراج‌کننده شویش شوند.

## ۲-۳-۳-۲- خلو و ناخالصی‌هایی که به میزان اندکی از فاز جامد شسته می‌شوند

ذرات جامد باید از هر گونه ناخالصی که ممکن است در حین شویس اجزای نمونه از فاز جامد شسته شوند عاری باشند. در صورتی که خالص‌سازی ذرات فاز جامد لازم باشد این کار را می‌توان از طریق شستشو با یک حلال آلی یا یک حلال دیگر انجام داد.

## ۲-۳-۴- پایداری شیمیایی بالا

در بعضی موارد لازم است محلول نمونه یا شوینده اسیدی یا بازی باشد. بنابراین ذرات جامد باید در حضور محلول نمونه و یا حلال‌های آلی و آبی در مرحله‌ی شویس پایدار باشند. لذا جاذب مورد نظر نباید در اثر تماس با مایعات مختلف دچار تغییرات زیاد مانند تورم و انقباض شود.

## ۲-۳-۵- تماس سطحی خوب با محلول نمونه

برای دستیابی به یک سطح تماس بهتر با محلول‌های آبی مورد استخراج، مواد مورد استفاده در روش SPE را در ابتدا با یک حلال فعال‌کننده نظیر متانول، استون و یا استونیتریل آماده می‌کنند.

البته این حلال فعال‌کننده می‌تواند در اثر شستشو از رزین خارج شده و سبب بی‌اثر شدن عمل استخراج شود. همچنین می‌توان برای تهیه‌ی یک فاز جامد استخراج‌کننده‌ی مناسب از واکنش‌های شیمیایی استفاده کرد.

## ۲-۳-۶- بازیابی با درصد بالا

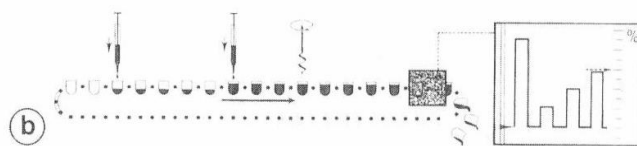
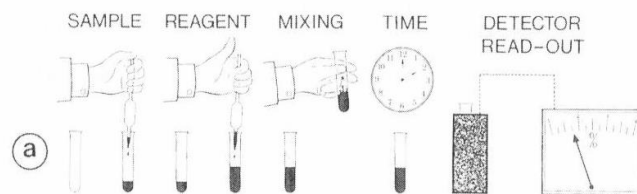
تعیین مقدار یک آنالیت هنگامی به طور مطلوب انجام می‌شود که بازیابی آن به طور کامل (۱۰۰٪) صورت گیرد. انجام آنالیزهای کمی به روش SPE مستلزم بازیابی درصد ثابت و معینی از هر یک از آنالیت‌ها در طول مراحل استخراج و شویس می‌باشد [۱۴۲].

## ۳-۲- پیش تغلیظ بر- خط (جریان پیوسته)

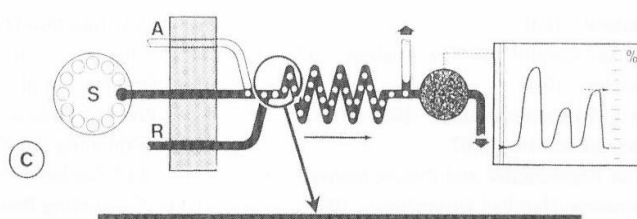
### ۳-۲-۱- روش تزریق در جریان پیوسته<sup>۱۵۴</sup>

در قدیم تنها روش معقول برای انجام تجزیه‌ی شیمیایی، مخلوط کردن گونه‌های مورد بررسی با واکنشگر به صورت هموزن<sup>۱۵۵</sup> و سپس دستیابی به تعادل شیمیایی بود. در آزمایش‌هایی که به صورت ناپیوسته انجام می‌شود، محلول آنالیت در یک محفظه‌ی نگهدارنده‌ی مناسب قرار می‌گیرد و سپس واکنشگر به آن اضافه می‌شود، بعد از مخلوط کردن و انتقال گرما و ایجاد تعادل گرمایی، محلول داخل محفظه‌ی نگهدارنده به سل اندازه‌گیری یک آشکارساز مناسب انتقال می‌یابد (شکل ۲-۵-۲a).

کل این فرایند به صورت مکانیکی یا خودکار می‌باشد و در آن ظروف نگهدارنده‌ی 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 ۲-۵-۲b). صرف نظر از نحوه‌ی طراحی تجزیه‌گرها، همه‌ی 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 تجزیه‌ی جریان- پیوسته<sup>۱۵۶</sup> فرآیند به گونه‌ای است که سیستم ایستا است در حالی که محلول در یک سری کانال‌ها حرکت می‌کند. همانگونه که در شکل (۲-۵-۲c) ملاحظه می‌شود در این سیستم برای اطمینان از شرایط حالت پایا<sup>۱۵۷</sup> و شناسایی جداگانه‌ی نمونه‌ها، حباب‌های هوا هوا با فواصل مناسب در جریان وارد می‌شوند.



- 1.Flow Injection An
- 2.Homogeneous
- 1.Continuous-Flow
- 2.Steady-State



شکل (۲-۵) - مقایسه دو فرایند دستی و خودکار در طرحی از آزمایش فتومتر. a: به کارگیری 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.

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.

روش تزریق در جریان پیوسته در مقایسه با اندازه‌گیری‌های جریان پیوسته‌ی متداول دارای خصوصیات ویژه‌ی 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 [۱۴۳].



## ۲-۳-۲- وسایل اساسی در سیستم FIA

### ۲-۳-۲-۱- پمپ‌ها

اغلب محلول‌ها در سیستم تزریق در جریان پیوسته توسط یک پمپ پرستالتیک<sup>۱۵۸</sup> 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 بوسیله‌ی سرعت موتور و قطر لوله‌ها کنترل می‌شود. در صورتیکه قطر دیواره‌ی لوله‌های پمپ برابر باشند و به‌خوبی فشرده شده باشند با میزان برابری از محلول پر می‌شوند. قطر داخلی لوله‌ها، در صورتیکه سرعت چرخش پمپ پرستالتیک ثابت باشد، تعیین کننده‌ی سرعت جریان خواهد بود. لوله‌هایی با گستره‌ی قطر داخلی ۰/۰-۴/۰ 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 پرستالتیک فاقد پالس می‌باشند. پمپ‌های دیگری نظیر پمپ‌های سرنگی<sup>۱۵۹</sup> در فرآیند تزریق در جریان پیوسته به‌کار 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.

### ۲-۳-۲-۲- تزریق کننده‌ها

تزریق کننده شامل دریچه‌ی تزریق حلقه‌ای<sup>۱۶۰</sup> مشابه آنچه در HPLC وجود دارد می‌باشد که به حلقه‌ی داخلی نمونه مجهز است. به‌طور معمول تزریق کننده‌ها در سیستم FIA دارای یک بخش چرخان و یک پایه‌ی ثابت با چهار، شش یا بیشتر ورودی نزدیک و جداگانه می‌باشند و حجم نمونه‌ی تزریق شده‌ای که معمولاً بین ۱-۲۰۰ میکرولیتر با به‌کارگیری طول و قطر داخلی مناسب برای حلقه‌ی داخلی نمونه ایجاد می‌کنند.

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

---

1.Peristaltic pump  
1.Syring pump  
2.Loop injector valve

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

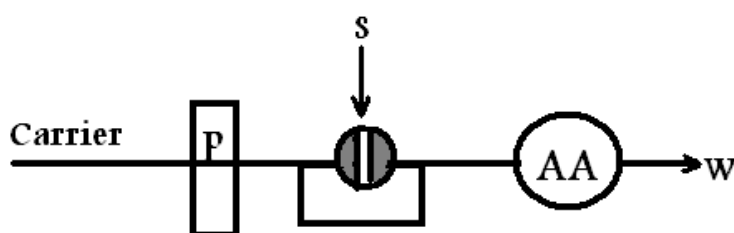
### ۲-۳-۲-۳- کانال‌ها

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<sup>۱۶۱</sup> یا گره‌خورده<sup>۱۶۲</sup>، وجود دارند. این فرم به جهت کاهش پراکندگی است. طول لوله‌ها در FIA بایستی تا حد امکان کوتاه باشند تا از رقیق شدن محلول نمونه‌ی- تزریق شده جلوگیری کند.

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

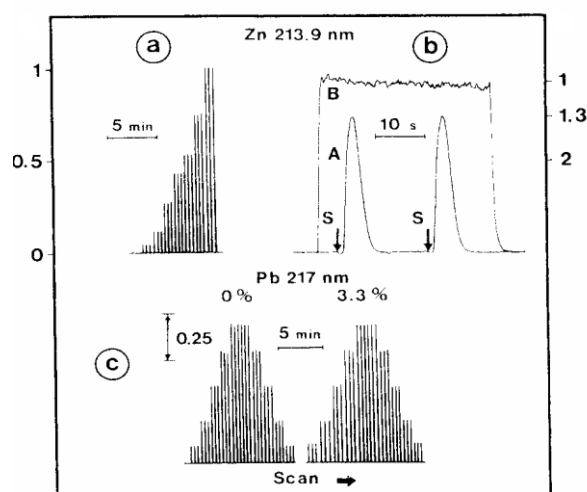
یکی از کاربردهای روش FIA استفاده از آن به منظور انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه به سمت یک آشکارساز ویژه است. در استفاده از FIA این اطمینان وجود دارد که تمامی شرایط در چرخه‌ی اندازه‌گیری به خوبی ثابت نگه داشته می‌شود.

مثالی از کاربرد FIA در انتقال نمونه، ترکیب آن با اسپکترومتری جذب اتمی است. اسپکترومتری جذب اتمی یکی از چندین دستگاه‌های تجزیه‌ای است که کارآیی آن در ترکیب با FIA بسیار افزایش می‌یابد. شکل (۶-۲) یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله را نشان می‌دهد.



شکل (۶-۲)- یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله

طرح نشان داده شده در شکل (۶-۲) امکان دستیابی به انتقال تکرارپذیر و مکرر نمونه را فراهم می‌کند که این امر در شکل (۷-۲) نشان داده شده است.



شکل (۷-۲) از سیستم ساده تزریق در جریان پیوسته با آشکارساز اسپکترومتری 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 c- منحنی درجه‌بندی مربوط به سرب در گستره‌ی ۲-۲ میکروگرم بر میلی لیتر.

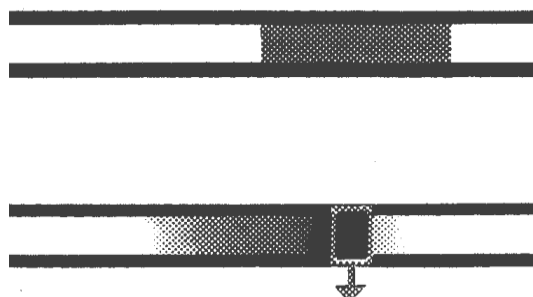
از دیگر مزایای این ترکیب روش FIA با روش جذب اتمی افزایش فرکانس نمونه‌گذاری است. آنچه که دارای اهمیت است این است که در طی زمان لازم برای تزریق یک نمونه به روش تزریق معمولی، با روش FIA امکان تزریق دو نمونه‌ی جداگانه وجود دارد. بعلاوه همانگونه که در شکل (۷-۲) قابل مشاهده است روش FIA دقت و صحت روش را بالا می‌برد.

مزیت دیگر این روش این است که آشکارساز نیاز به مدت زمان بسیار کوتاهی برای نمایش سیگنال نمونه دارد و در بقیه‌ی زمان آشکارساز، توسط محلول حامل تمیز می‌شود، بنابراین نسبت زمان شستشو به نمونه‌گذاری بسیار بالا بوده و در نتیجه امکان مسدود شدن شعله به واسطه‌ی 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 رآکتورهای 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 [۱۴۳].

### ۲-۳-۴- روش پیش تغلیظ بر-خط نمونه به روش FIA

قواعد تکنیک پیش تغلیظ به وسیله‌ی روش FIA در شکل (۲-۸) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود آنالیت به وسیله‌ی یک ستون کوچک پر شده با ماده‌ی مخصوص، بازداری می‌شود در نتیجه غلظت در ستون افزایش می‌یابد و سپس به وسیله‌ی حجم کوچکی از محلول شسته می‌شود. بعلاوه چگونگی ایجاد پاشیدگی کاهش یافته (ضریب پاشیدگی کوچکتر از یک) برای نمونه با وارد کردن مقدار نسبتاً زیاد محلول نمونه نشان داده شده است.

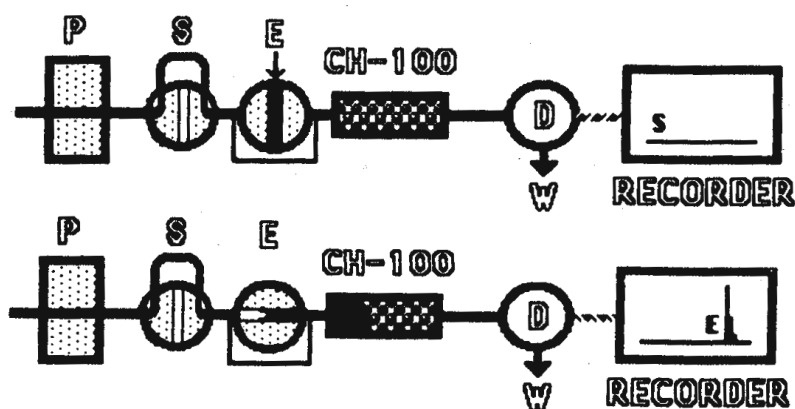


شکل (۲-۸)- قاعده روش پیش تغلیظ توسط FIA

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 ۲-۹).

ساده‌ترین روش، سیستم FIA تک کاناله که دارای دو دریچه است، می‌باشد. در ابتدا حجم زیادی از نمونه (مثلاً ۵ میلی‌لیتر) توسط دریچه‌ی (S) به درون جریان حامل تزریق می‌شود و به جلو رانده می‌شود. سپس حجمی کوچک از شوینده (همانند ۵۰ میکرولیتر از نیتریک اسید ۱ مولار) توسط دریچه‌ی دوم (E) تزریق

می‌شود و آنالیتی را که در حدود ۱۰۰ برابر پیش‌تغلیظ شده است به سمت آشکار ساز می‌برد. مهمترین مزیت پیش‌تغلیظ 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 همه‌ی نمونه‌ها و استانداردها استفاده می‌گردد و در نتیجه هندسه‌ی جریان و واکنش‌هایی که به دنبال آن رخ می‌دهد در سیستم FIA به صورت دقیق و تکرارپذیر انجام می‌شود. در این روش جذب کمی آنالیت از محلول شرط لازم نمی‌باشد اما شستشوی پس از آن بایستی به صورت کمی انجام شود.

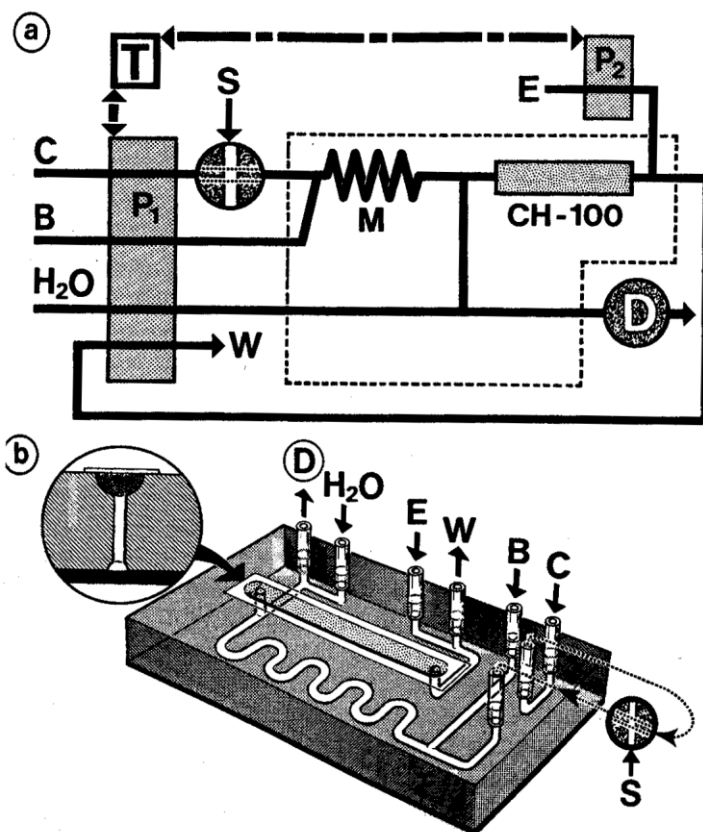


شکل (۲-۹)- سیستم ساده‌ی تک کاناله با دو دریچه‌ی FIA برای پیش‌تغلیظ بر-خط مقادیر بسیار کم یون‌های فلزی.

طرح‌های مدرن‌تر از تکنیک پیش‌تغلیظ بر-خط که از مواد تبادلگر یون استفاده می‌کنند، تزریق برپایه‌ی زمان به جای تزریق دریچه‌ای و یک طرح مهمتر، عملکرد جریان پیوسته‌ی میکروستون (طرحی که از ورود هر گونه مواد بافت به داخل آشکارساز حتی در زمان پیش‌تغلیظ جلوگیری می‌کند) ارائه شدند. در شکل (۲-۱۰) 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 چرخه‌ی پیش‌تغلیظ-تزریق با چرخش دریچه‌ی تزریق آغاز

می‌شود. در طی زمان پیش‌تغلیظ پمپ  $P_1$  کار می‌کند تا هنگامی که نمونه با چرخش دریچه‌ی (S) تزریق گردد.



شکل (۲-۱۰) - (a) طرح اصلی (b) میکرو کانال‌ها که شامل ستون تبادلگر یونی می‌باشند و برای پیش‌تغلیظ یون‌های فلزی به کار می‌روند.

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

سپس 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 مرحله‌ی بعدی، پمپ ۱ متوقف می‌شود و پمپ  $P_2$  شروع به کار و ایجاد جریان می‌کند. با روشن شدن پمپ  $P_2$  اجازه‌ی 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  $P_1$  متوقف می‌شود، محلول‌هایی که در کانال‌ها هستند به هیچ جهتی حرکت نمی‌کنند و چرخه‌ی نمونه‌گذاری با آشکارسازی سیگنال تجزیه‌ای پایان می‌یابد. در این زمان پمپ  $P_2$  متوقف و پمپ  $P_1$  دوباره روشن می‌گردد. تا اینکه محیطی با pH بالا را درستون فراهم کند و برای مرحله‌ی 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 تبادلگر یون نه تنها قبل از هر چرخه‌ی 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. نکته‌ی اخیر بسیار مهم است زیرا برخی از ستون‌های تبادلگر یونی (همانند ۱۰۰-Chelex) هنگامی که از محیط اسیدی به محیط بافری می‌روند، متحمل تغییر زیادی می‌شوند. اگر ستون تبادلگر یون تنها در یک جهت تحت عبور جریان قرار گیرد مواد پرکننده‌ی 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 (۲-۹) 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 مرحله‌ی پیش‌تغلیظ است، ستون دیگر در مرحله‌ی شویش است یا برعکس. همانگونه که چرخه‌ی عملکرد هر یک از ستون‌ها شامل مرحله‌ی نمونه‌گذاری (زمانی که نمونه به درون حلقه داخلی نمونه تزریق می‌شود)، مرحله‌ی تبادل یون و مرحله‌ی شویش می‌باشد. مرحله‌ی شویش بسیار سریعتر از مرحله‌ی نمونه‌گذاری است. در نتیجه با این طرح تنها هدف دست‌یافتنی اصلاح فرکانس نمونه‌گذاری می‌باشد. نمی‌توان اصلاحاتی در مرحله‌ی شویش انجام داد زیرا مراحل تعیین‌کننده سرعت مراحل نمونه‌گذاری و تبادل یون است [۱۴۴].

مزایای روش پیش‌تغلیظ بر - خط نسبت به روش پیش‌تغلیظ ناپیوسته [۸۸]:

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- طیف جذب اتمی

### ۲-۴-۱- تاریخچه‌ی طیف‌سنجی جذب اتمی

تجزیه‌ی مقادیر کم با پیشرفت علم و تکنولوژی روز به روز اهمیت بیشتری پیدا کرده و روش‌ها و دستگاه‌های ویژه‌ای را برای تجزیه‌ی سریع و حساس‌تر غلظت‌های پایین فلزات در محلول‌های آبی می‌طلبند. روش جذب اتمی با شعله و یا کوره‌ی گرافیتی یکی از تکنیک‌ها بوده و می‌تواند برای تجزیه‌ی حدود ۷۰ عنصر با دقت و حساسیت عالی و انحراف استاندارد بهتر از ۱٪ به کار رود.

تاریخچه‌ی طیف‌سنجی نوری به سال ۱۶۷۲ بر می‌گردد. در آن زمان نیوتن مشاهده نمود وقتی که نور خورشید از داخل منشور عبور می‌کند به رنگ‌های گوناگونی تجزیه می‌گردد. در سال‌های ۱۸۰۲ و ۱۸۱۷ به ترتیب ولاستون<sup>۱۶۳</sup> و فرانیهوفر<sup>۱۶۴</sup> خطوط جذبی سیاهی را در طیف خورشید مشاهده کردند. اصول بنیادی طیف‌های جذب اتمی توسط بونزن<sup>۱۶۵</sup> و کیرشهوف<sup>۱۶۶</sup> در سال ۱۸۶۰ توصیف گردید. در طی نیمه‌ی اول قرن بیستم روش‌های جذب به طور گسترده‌ای توسط ستاره‌شناسان برای مطالعه‌ی فلزات در ستاره‌ها به کار گرفته شد.

کاربرد واقعی جذب اتمی برای تجزیه‌ی شیمیایی اولین بار در سال ۱۹۵۵ توسط والش<sup>۱۶۷</sup>، آلکیمید<sup>۱۶۸</sup>، میلالتز<sup>۱۶۹</sup> انجام گرفت. والش طرح جذب اتمی را در سال ۱۹۵۳ ارائه داد و این دستگاه به صورت تجاری در

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



سال ۱۹۵۹ وارد بازار شد. جدول (۱-۲) خلاصه ای از تاریخچه‌ی جذب اتمی شعله را نشان می‌دهد [۱۴۵].

جدول (۱-۲) - خلاصه ای از تاریخچه‌ی جذب اتمی شعله

ارائه‌ی روش جذب اتمی توسط والش، آلکیمید و میلانز	۱۹۵۵
دوره‌ی مقدماتی	۱۹۵۵-۱۹۶۲
دوره‌ی رشد انفجاری	۱۹۶۲-۱۹۶۹
دوره‌ی ثبات نسبی	۱۹۶۹-۱۹۷۶
دوره‌ی انقلاب الکترونیکی، به کارگیری می‌کروپروسسورها و افزایش توانایی‌های دستگاهی توسط سیستم‌های کامپیوتری	از سال ۱۹۷۶ تا زمان حال

## ۲-۴-۲- برتری‌های اسپکتروسکوپی جذب اتمی

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

۱- اگر از اثرات درجه‌ی 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 طول‌موج 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 شعله ای 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 نظر کردن است اشتباه شود.

در روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی، حساسیت به صورت غلظتی از نمونه تعریف می‌شود که ۱٪ جذب داشته باشد. در محدوده‌ی حساسیت، تغییر کمی در شدت تابش اندازه‌گیری می‌شود [۱۴۶].

#### ۲-۴-۳- دستگاهوری جذب اتمی

اجزای سازنده‌ی دستگاه‌های اسپکتروسکوپی جذب اتمی عبارت اند از:

۱- منبع تابش

۲- نگهدارنده‌ی نمونه

۳- طول موج‌گزین

۴- آشکار ساز

۵- یک تقویت‌کننده

۶- پردازشگر علامت و قرائت

#### ۲-۴-۴- منابع تابش

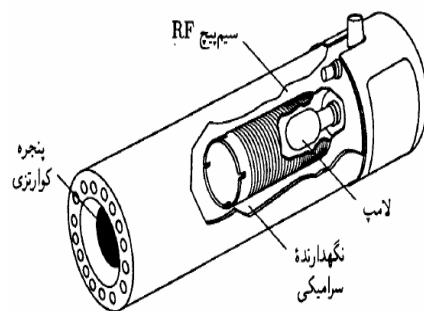
متداولترین منابع تابش مقدماتی مورد استفاده لامپ تخلیه‌ای بدون الکتروود<sup>۱۲۰</sup> و لامپ کاتدی توخالی<sup>۱۲۱</sup> هستند. هر دو این لامپ‌ها بر اساس تخلیه در فشار پایین می‌باشند [۱۴۷].

---

1.Electrodeless Discharge Lamp (EDL)  
2.Hallow Cathod Lamp (HCL)

## ۲-۴-۴-۱- لامپ‌های تخلیه‌ای بدون الکتروود

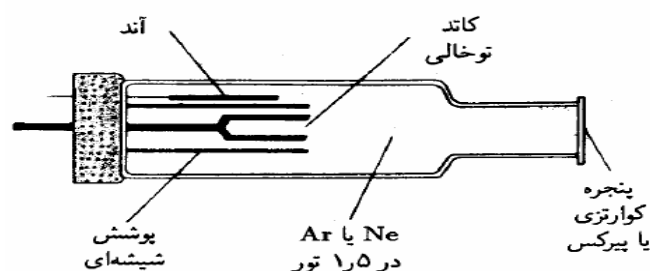
EDLs شامل یک لوله‌ی کوارتزی مسدود شده حاوی عنصر مورد تجزیه (فلز خالص یا نمک فلز) همراه با گاز بی‌اثری مانند آرگون می‌باشد. شکل (۲-۱۱) یک EDL را نشان می‌دهد. تخلیه توسط یک میدان رادیو فرکانسی که به وسیله‌ی یک آنتن یا ماریپج اعمال می‌شود، انجام می‌گردد. انرژی رادیو فرکانس باعث تبخیر و برانگیختگی عنصر می‌شود. نشر حاصل از EDL به طور معمول دارای شدت بیشتری نسبت به نشر HCL است.



شکل (۲-۱۱)- لامپ تخلیه‌ای بدون الکتروود

## ۲-۴-۴-۲- لامپ‌های کاتدی توخالی

متداول‌ترین منبع برای اندازه‌گیری‌های جذب اتمی،  $HCL_s$  است. تصویر این لامپ در شکل (۲-۱۲) نشان داده شده است. این لامپ متشکل از یک لوله‌ی شیشه‌ای با دیواره‌ی ضخیم است که در یک سر آن پنجره‌ای شفاف تعبیه شده است. دو سیم تنگستن در داخل سر دیگر لوله لحیم شده‌اند. یکی از این سیم‌ها به عنوان آند عمل می‌کند. به انتهای سیم دیگر یک استوانه‌ی توخالی فلزی وصل شده است. این استوانه به عنوان کاتد عمل کرده و از جنس فلزی است که طیف آن موردنظر است و یا برای نگهداری لایه‌ای از این فلز عمل می‌کند. لوله با گاز خالص هلیم و یا آرگون پر می‌شود. یونش گاز بی‌اثر هنگامی اتفاق می‌افتد که پتانسیلی به بزرگی ۳۰۰ ولت بین دو الکترود اعمال و جریانی در حدود ۵ تا ۱۵ میلی‌آمپر در اثر مهاجرت یون‌ها و الکترون‌ها تولید شود. اگر پتانسیل به اندازه‌ی کافی بزرگ باشد، کاتیون‌های گازی انرژی جنبشی کافی برای کندن بعضی از اتم‌های فلزی از سطح کاتد را کسب و یک ابرامی تولید می‌کنند. این فرآیند را بیرون‌اندازی می‌نامند. بخشی از اتم‌های فلزی بیرون انداخته شده در حالت‌های برانگیخته‌اند و بنابراین تابش ویژه‌ی خود را همچنان که به حالت پایه برمی‌گردند نشر می‌کنند. در نهایت، اتم‌های فلزی مجدداً به سطح کاتد یا دیواره‌های شیشه‌ای لوله نفوذ می‌کنند و ته‌نشین می‌شوند.



شکل (۲-۱۲) - لامپ کاتد توخالی

## ۲-۴-۵- اتم‌سازها در جذب اتمی

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 (۲-۲) فهرست شده است. از بین اتم‌سازهای ذکر شده در این جدول، اتم‌سازهای شعله‌ای به دلیل کاربرد در اینجا توضیح داده می‌شود [۱۴۷].

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

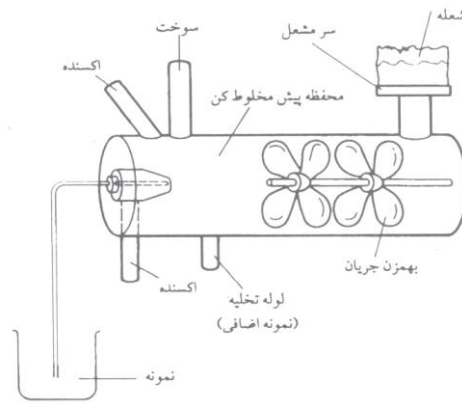
نوع اتم‌ساز	دمای اتم‌سازی نوعی (°C)
شعله	۱۷۰۰ تا ۳۱۵۰
تبخیر الکترو گرمایی	۱۲۰۰ تا ۳۰۰۰
پلاسمای جفت شده‌ی القایی	۴۰۰۰ تا ۶۰۰۰
پلاسمای آرگون با جریان مستقیم	۴۰۰۰ تا ۶۰۰۰
پلاسمای آرگون القایی ریز موج	۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰
پلاسمای تخلیه‌ی افروزشی	ناگرمایی
قوس الکتریکی	۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰
جرقه‌ی الکتریکی	۴۰۰۰(؟)

## ۲-۴-۵-۱- اتم‌سازهای شعله‌ای

اتم‌سازهای شعله‌ای در اسپکترومتری جذب اتمی، فلوئورسانی و نشری به کار گرفته می‌شوند. از نظر رفتار تکرار پذیری، به نظر می‌رسد که اتم‌سازی با شعله بر روش‌هایی مانند تبخیر الکترو گرمایی، 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 مصرف کن و پیش مخلوط کن استفاده می شود. در مشعل تمام مصرف کن محلول نمونه، سوخت و اکسیدان از داخل کانال های جدا انتقال داده می شود. سپس در دهانه ی پایه ی مشعل شعله با یکدیگر مخلوط می شوند. در مشعل پیش مخلوط کن نمونه به داخل یک محفظه ی بزرگ به وسیله ی جریان ی از اکسندۀ مکیده می شود (اثر برنولی<sup>۱۳۲</sup>) سپس مه رقیق نمونه، اکسندۀ و سوخت مخلوط می شوند و سپس به طرف دهانه ی مشعل رانده می شوند. مشعل های پیش مخلوط کن، مشعل هایی با جریان آرام، شعله ی نسبتاً بی صدا و با طول مسیر بلند فراهم می کنند. این خواص سبب بهتر شدن حساسیت و تکرارپذیری می شوند. در این نوع مشعل محفظه ی پیش مخلوط کن حاوی مخلوطی منفجره است که اگر سرعت های جریان کافی نباشند، ممکن است با پس زدن شعله مشتعل شود. به همین دلیل سیستم به دریچه ی رهاکننده ی فشار مجهز شده است. در عمل به دلیل حساسیت و تکرارپذیری بالا و مسدود شدن کمتر دهانه ی شعله و غیره مشعل پیش مخلوط کن بر مشعل تمام مصرف کن ترجیح داده می شود [۱۴۷].

تصویر یک مشعل پیش مخلوط کن در شکل (۲-۱۳) نشان داده شده است [۱۴۸].



شکل (۲-۱۳) - تصویر یک مشعل پیش مخلوط کن

## ۲-۴-۵-۲- انواع شعله‌ها

سوخت‌ها و اکسنده‌های متدوال به کار برده شده در اسپکتروسکوپی شعله‌ای و گستره‌ی تقریبی دمای مربوط به هر یک از مخلوط‌ها در جدول (۲-۳) فهرست شده است.

جدول (۲-۳) - سوخت‌ها و اکسنده‌های متدوال در اسپکتروسکوپی شعله‌ای

و گستره‌ی تقریبی دمای مربوط به هر یک از مخلوط‌ها

ماکزیمم سرعت سوخت (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

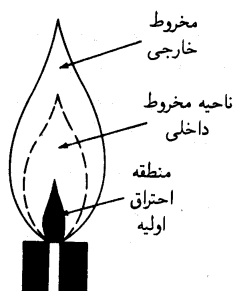
سرعت‌های سوختن فهرست شده در ستون چهارم جدول از این نظر از اهمیت زیادی برخوردارند که شعله‌ها در گستره‌های معینی از سرعت جریان پایدارند. اگر سرعت جریان سوختن بیشتر از سرعت سوخت باشد، شعله خود را به داخل مشعل عقب می‌کشد و پس زدن شعله اتفاق می‌افتد. با افزایش سرعت سوخت، شعله تا نقطه‌ای در بالای مشعل صعود می‌کند که در آن سرعت جریان سوختن با سرعت سوخت برابر می‌شود. این ناحیه جایی است که شعله پایدار است. در سرعت‌های جریان بیشتر سوخت، 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 این سرعت سوخت و اکسیدان تا حد زیادی به نوع سوخت و اکسنده‌ی استفاده شده بستگی دارد [۱۴۷].

### ۲-۴-۵-۳- ساختار شعله

نواحی مهم یک شعله عبارت‌اند از منطقه‌ی احتراق اولیه، ناحیه‌ی مخروط داخلی و ناحیه‌ی مخروط خارجی. نواحی مهم شعله در شکل (۲-۱۴) نشان داده شده است. 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 طیف‌های نورانی  $CH$  و  $C_2$  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، 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 منطقه‌ی واکنش ثانویه است که در آن محصولات مخروط داخلی به اکسیدهای مولکولی پایدار تبدیل و سپس به درون محیط اطراف پاشیده می‌شوند [۱۴۷].





شکل (۲-۱۴) - ساختار یک شعله‌ی هوا-استیلن

## ۲-۴-۵-۴- مه پاش

تشکیل اتم‌های آزاد در شعله و پلاسما به خصوصیات سیستم انتقال دهنده‌ی مه پاش - اتمی کننده وابسته است. نوع مه پاش استفاده شده بر روی بازده مه پاشی، حلال زدایی و تبخیر تأثیر می‌گذارد در انجا 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 [۱۴۷].

۱- مه پاش‌های بادی<sup>۱۷۳</sup>

۲- مه پاش متخلخل<sup>۱۷۴</sup>

۳- مه پاش مافوق صورت<sup>۱۷۵</sup>

۴- مه پاش برای مواد جامد معلق زیاد<sup>۱۷۶</sup>

۵- مه پاش مولد قطرات مجزا<sup>۱۷۷</sup>

- 
1. Pneumatic Nebulizer
  2. Frit Nebulizer
  3. Ultrasonic Nebulizer
  4. High Solid Nebulizer
  5. Isolated Droplet Generator Nebulizer

## ۲-۴-۵-۵- مه پاش بادی

متداولترین مه پاشها، مه پاش بادی است. این مه پاشها به صورت مه پاشهای بادی متحدالمرکز<sup>۱۷۸</sup> و مه پاشهای بادی عمودی<sup>۱۷۹</sup> میباشند. در این مه پاشها 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 لولهی موئینه نمونه

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

۳- وسیکوزیتهی محلول (اثر معکوس)

## ۲-۴-۶- فرآیندهای لازم برای تشکیل گونههای اتمی

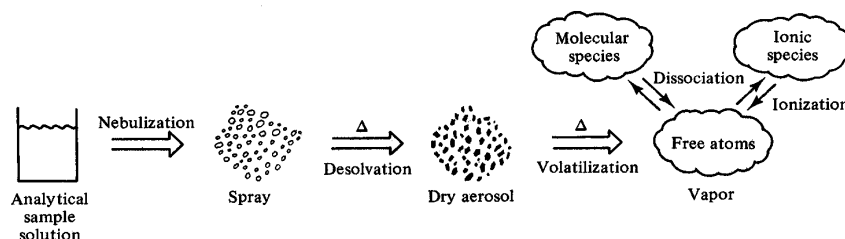
فرآیندهای لازم برای انتقال محلول نمونه به بخار اتمی با وارد کردن پیوسته‌ی نمونه به اتم ساز پیوسته، در شکل (۲-۱۵) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود سیستم وارد کنندهی نمونه، نمونه را به صورت افشانه‌ای با قطرات بسیار ریز به محیط شعله وارد می کند. چنین فرآیندی به اصطلاح مه پاشی نامیده می شود. دمای بالای شعله باعث تبخیر حلال و سپس تبخیر آئروسول خشک باقیمانده می شود. هنگامی که

اتمهای آزاد

شکل می گیرند

می توانند توسط

برخورد با تابش



1. Concentric Pneumatic Nebulizer
2. Angular or Cross Flow Pneumatic Nebulizer

برانگیخته شوند تا خطوط طیفی حاصل شود و یا اینکه با تشکیل اتم‌های آزاد این اتم‌ها در معرض تابش منبع برانگیخته شده و باعث کاهش در شدت تابش منبع می‌شوند [۱۴۷].

شکل (۲-۱۵) - فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه‌های اتمی

## ۲-۴-۷- اصول اندازه‌گیری در اسپکترومتری جذب اتمی

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

بر اساس رابطه‌ی (۲-۳۵) جذب در اتم‌ها از قانون بیر پیروی می‌کند

$$I_1 = I_0 e^{-a.b.C} \quad (۲-۳۵)$$

در رابطه‌ی (۲-۳۵)  $I_1$  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 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 پایدار 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 مجموعه‌ی داده شده از اتم‌ها، حالت پایدار پرجمعیت‌ترین حالت بوده و در محدوده‌ی 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 [۱۴۶].

## فصل سوم

### تجربی

۳-۱- اندازه‌گیری همزمان مس و نیکل به روش اسپکتروفتومتری با استفاده از کالیبراسیون چند

#### متغیره‌ی PLS

با توجه به اهمیت و کاربردهای مس و نیکل که در فصل اول به آنها اشاره گردید. در این فصل یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری همزمان دو عنصر مس و نیکل ارائه شده است. در این اندازه‌گیری از روش MC برای پیش‌پردازش داده‌ها و از روش حداقل مربعات جزئی (PLS) برای انجام کالیبراسیون چند متغیره استفاده شده است.

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

در تهیه‌ی تمام محلول‌ها از آب دو بار تقطیر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای استفاده شده است. محلول نیکل (II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از انحلال ۰/۵۱۰۸ گرم از نمک نیکل (II) نیترات شش آبه (مرک) با درصد خلوص ۹۷ درصد در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد.

محلول مس (II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از انحلال ۰/۳۸۴۰ گرم از نمک مس (II) نیترات سه آبه (مرک) با درصد خلوص ۹۹ درصد در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر تهیه شد.

محلول ۲۰ درصد وزنی- حجمی ۱- ستیل پیریدینیوم کلراید<sup>۱۸۰</sup> (مرک) از انحلال ۲۰/۰۰۰ گرم از معرف مورد نظر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه گردید.

لیگاند ۱- فنیل-۱،۲- پروپان دی آن-۲- اکسیم تیوسمی کاربازون<sup>۱۸۱</sup> بر اساس روش سنتز ارائه شده توسط ردی<sup>۱۸۲</sup> [۱۴۹] تهیه شد. طیف IR به دست آمده ساختار لیگاند را تایید می‌کند. نتایج حاصل از طیف IR به صورت زیر می‌باشد:

IR (KBr): 3348, 3251, 1610, 1199 cm<sup>-1</sup>

سپس محلول ۰/۰۲۰ مولار از لیگاند فوق با انحلال ۰/۲۳۶۲ گرم از ترکیب مورد نظر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری با استفاده از حلال N,N- دی متیل فرمامید تهیه گردید.

محلول بافر pH=۵/۰ از مخلوط کردن محلول‌های ۱/۰ مولار استیک اسید و ۱/۰ مولار سود و تنظیم pH محلول به کمک pH- متر تهیه شد.

### ۳-۱-۲- وسایل و دستگاه‌های لازم

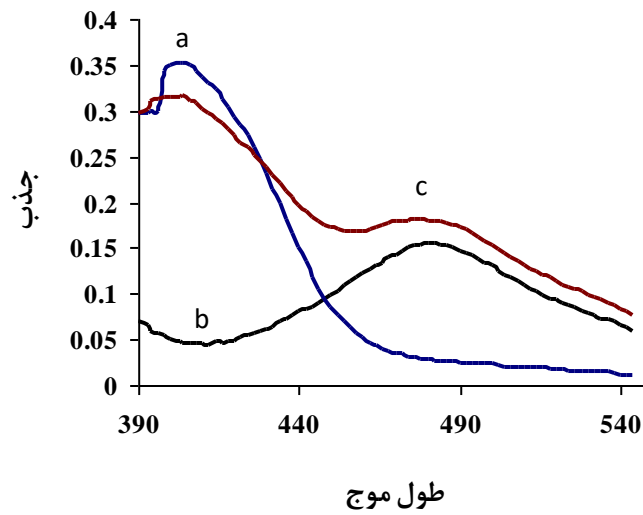
برای ثبت طیف محلول‌ها در ناحیه‌ی مرئی- فرابنفش از یک اسپکتروفتومتر شیمادزو<sup>۱۸۳</sup> مدل UV-۱۶۰ مجهز به سل کوارتزی و برای اندازه‌گیری‌های pH از دستگاه pH- متر متراهم<sup>۱۸۴</sup> با مدل ۷۴۴ مجهز به یک الکتروود غشاء شیشه‌ی ترکیبی استفاده شد.

کلیه‌ی برنامه‌های کامپیوتری مورد استفاده در این پروژه در نرم افزار MATLAB ۷/۳ نوشته شدند و با استفاده از کامپیوتر پنتیوم ۴ با سیستم عامل ویندوز XP اجرا گردیدند.

- 
- 1.1-Cetyl Pyridinium Chloride (CPC)
  - 1.1-Phenyl-1,2-Propandione-2-Oxime-Thiosemicabazone (PPDOT)
  - 2.Reddy
  - 3.Shimadzu
  - 4.Metrohm

### ۳-۱-۳- طیف جذبی

جزئیات طیفی کمپلکس‌های نیکل (II) و مس (II) با لیگاند PPDOT در محیط مایسلی CPC در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱) - (a) طیف جذبی کمپلکس نیکل با لیگاند PPDOT، (b) طیف جذبی کمپلکس مس با لیگاند PPDOT و (c) طیف جذبی مخلوط کمپلکس‌های نیکل و مس با لیگاند PPDOT در مقابل شاهد لیگاند PPDOT. شرایط: ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر هر یک از کاتیون‌ها، ۲/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی pH=۵/۰، ۲/۰ درصد وزنی - حجمی سورفکتانت CPC و غلظت  $10^{-2} \times 2/4$  مولار لیگاند PPDOT.

همان‌گونه که در شکل (۳-۱) مشاهده می‌شود کمپلکس Cu-PPDOT دارای یک ماکزیمم جذبی در طول موج ۴۸۰ نانومتر و کمپلکس Ni-PPDOT یک ماکزیمم جذبی در طول موج ۴۰۲/۵ نانومتر نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که پیک‌های جذبی در طول موج‌های ۴۸۰ و ۴۰۲/۵ نانومتر به ترتیب با غلظت یون‌های مس (II) و نیکل (II) متناسب می‌باشند.

بنابراین در بهینه‌سازی متغیرهای تجربی مؤثر بر حساسیت روش و استخراج منحنی‌های درجه‌بندی هر یک از یون‌ها از مقدار جذب محلول‌ها در طول موج‌های ذکر شده، به عنوان سیگنال تجزیه‌ای استفاده شد.

### ۳-۱-۴ - بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر بر حساسیت واکنش

به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، متغیرهای مؤثر بر میزان جذب کمپلکس‌های مس (II) و نیکل (II) با PPDOT در طول موج‌های ذکر شده در بخش (۳-۱-۳) مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.

در بررسی متغیرهای مؤثر از روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان<sup>۱۸۵</sup> استفاده گردید. در این روش همه‌ی متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده می‌شود برای بهینه‌سازی تمام متغیرها به صورت زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری، ۴/۰ میلی‌لیتر از بافر با pH=۵/۰ و ۱/۰ میلی‌لیتر از محلول CPC با غلظت ۰.۵٪ اضافه گردید. سپس ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۲۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون‌های نیکل (II) یا مس (II) اضافه شده و محلول تا نزدیک نقطه‌ی جوش حرارت داده شد. سپس محلول لیگاند PPDOT با

غلظت  $10^{-3} \times 4/0$  مولار اضافه گردید. پس از تشکیل کمپلکس، محلول حاصل تا دمای محیط سرد شد و تا خط نشان‌های بالن با افزودن آب دو بار تقطیر رقیق گردید.

برای تهیه‌ی محلول شاهد مانند روش فوق عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد، یون‌های نیکل (II) و مس (II) اضافه نمی‌شد.

### ۳-۱-۴-۱- انتخاب نوع سورفکتانت (محیط مایسلی)

آزمایش‌های اولیه نشان داد که نوع معرف مایسلی کننده، متغیر بسیار تعیین کننده در حساسیت روش و میزان محلول بودن کمپکس یون‌های موردنظر با PPDOT می‌باشد.

برای انتخاب نوع مناسب سورفکتانت، غلظت ثابت  $5/0$  درصد وزنی- حجمی از سورفکتانت‌های ۱- ستیل پیریدینیوم کلراید، سدیم دودسیل سولفات و تریتون  $100\text{-X}$  و میزان جذب و حلالیت کمپلکس‌های مس (II) و نیکل (II) با لیگاند PPDOT در pHهای متفاوت و در غلظت‌های متفاوت از لیگاند مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که دو کمپکس در محیط مایسلی CPC محلول بوده و حساسیت بالایی ایجاد می‌کنند در حالی که در محیط مایسلی تریتون  $100\text{-X}$  و سدیم دودسیل سولفات میزان حلالیت کمپلکس‌ها کاهش می‌یابد. در نتیجه در غلظت‌های بالای لیگاند یا غلظت‌های بالای مس (II) و نیکل (II) رسوب ایجاد می‌شود. بنابراین سورفکتانت CPC برای ایجاد محیط مایسلی مناسب انتخاب گردید.

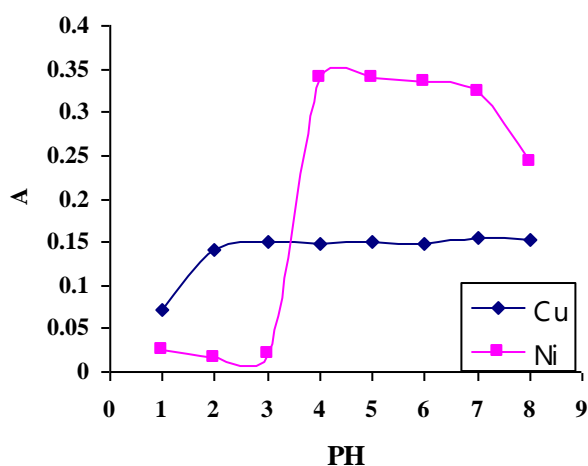
### ۳-۱-۴-۲- بررسی اثر pH

اثر pH بر جذب کمپلکس PPDOT با یون‌های نیکل (II) و مس (II) در ناحیه‌ی  $8/0-3/0$  مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی در حضور غلظت‌های  $50/0$  درصد CPC،  $2/0$  میلی‌گرم بر لیتر مس (II) یا نیکل (II) و  $4^{-}$   $10 \times 4/0$  مولار از PPDOT انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۱-۳) و شکل (۲-۳) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH برای کمپلکس Cu-PPDOT مقادیر جذب در دامنه‌ی  $8/0-3/0$  pH ثابت می‌باشد. در حالی که برای کمپلکس Ni-PPDOT در  $5/0$  pH ماکزیمم جذب را خواهیم داشت. و سپس در pHهای بالاتر مقادیر جذب کاهش می‌یابد. لذا با در نظر گرفتن حساسیت و گزینش‌پذیری روش، محلول بافری با  $5/0$  pH برای مطالعات و بررسی‌های بعدی انتخاب گردید.



جذب کمپلکس		pH
نیکل	مس	
۰/۰۲۵۰	۰/۰۷۱۰	۱/۰
۰/۰۱۶۰	۰/۱۴۱	۲/۰
۰/۰۲۱۰	۰/۱۵۱	۳/۰
۰/۳۳۹	۰/۱۴۸	۴/۰
۰/۳۴۱	۰/۱۵۰	۵/۰
۰/۳۳۵	۰/۱۴۹	۶/۰
۰/۳۲۴	۰/۱۵۶	۷/۰
۰/۲۴۳	۰/۱۵۳	۸/۰

جدول (۱-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر pH



شکل (۳-۲)- بررسی اثر pH. شرایط: ۴/۰ میلی لیتر بافر، غلظت ۰/۵۰ درصد وزنی- حجمی سورفکتانت CPC، ۲/۰ میلی گرم بر لیتر هر یک از کاتیون های مس و نیکل و لیگاند PPDOT با غلظت  $4/0 \times 10^{-4}$  مولار.

### ۳-۱-۴-۳- بررسی نوع بافر با pH=۵/۰

اثر نوع بافر بر جذب کمپلکس PPDOT با یون های نیکل (II) و مس (II) برای سه نوع بافر فتالاتی، استاتی و سیتراتی با pH=۵/۰ مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۴/۰ میلی لیتر بافر موردنظر با pH=۵/۰ و ۱/۰ میلی لیتر CPC با غلظت ۵/۰ درصد وزنی- حجمی اضافه گردید. سپس یک میلی لیتر از محلول یون های نیکل (II) یا مس (II) با غلظت ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر اضافه شد و محلول تا نزدیک نقطه ی جوش حرارت داده شد. سپس محلول  $4/0 \times 10^{-4}$  مولار لیگاند (۱/۰ میلی لیتر محلول  $4/0 \times 10^{-3}$  مولار از لیگاند) اضافه شد. پس از تشکیل کمپلکس، محلول حاصل تا دمای محیط سرد شده و تا خط نشانه ی بالن با افزودن آب دوبار تقطیر رقیق گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که میزان

جذب کمپلکس Cu-PPDOT در حضور سه نوع بافر استاتی و سیتراتی و فتالاتی با  $pH=5/0$  تقریباً ثابت است. از طرف دیگر میزان جذب کمپلکس Ni-PPDOT برای دو نوع بافر استاتی و فتالاتی بیشتر از بافر سیتراتی است. لذا با در نظر گرفتن حساسیت روش، بافر نوع استاتی برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردید.

جدول (۲-۳) - نتایج حاصل از بررسی نوع بافر

جذب کمپلکس		نوع بافر
نیکل	مس	
۰/۳۳۵	۰/۱۵۰	فتالاتی
۰/۳۳۶	۰/۱۵۷	استاتی
۰/۰۸۲۰	۰/۱۵۶	سیتراتی

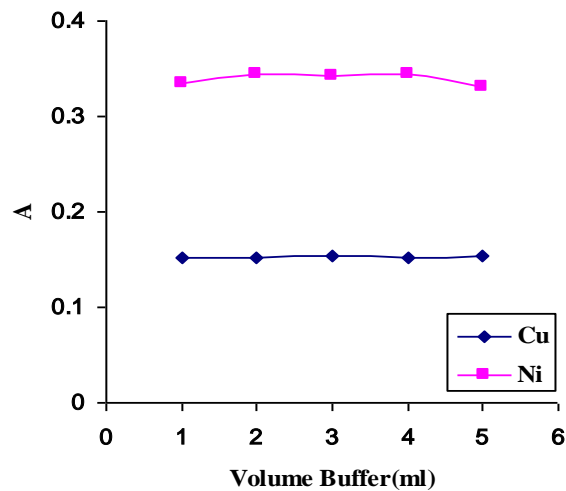
### ۳-۱-۴-۴- بررسی حجم بافر

اثر حجم بافر استاتی با  $pH=5/0$  بر جذب کمپلکس PPDOT با نیکل (II) و مس (II) در دامنه‌ی  $1/0-5/0$  میلی‌لیتر از بافر مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی در حضور غلظت‌های  $0/5$  درصد وزنی - حجمی از سورفکتانت CPC و محلول  $2/0$  میلی‌گرم بر لیتر از محلول یون‌های نیکل (II) یا مس (II) و غلظت  $10^{-4} \times 4/0$  مولار از لیگاند PPDOT انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۳) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که میزان جذب کمپلکس‌های Ni-PPDOT و Cu-PPDOT در کل دامنه‌ی غلظتی مورد استفاده‌ی بافر استاتی با  $pH=5/0$  ثابت است. بنابراین حجم  $2/0$  میلی‌لیتر از بافر برای مطالعات و بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۳) - نتایج حاصل از بررسی حجم بافر استاتی

جذب کمپلکس		حجم بافر (میلی‌لیتر)
مس	نیکل	
۰/۱۵۱	۰/۳۳۵	۱/۰
۰/۱۵۲	۰/۳۴۳	۲/۰
۰/۱۵۳	۰/۳۴۲	۳/۰

۰/۱۵۲	۰/۳۴۴	۴/۰
۰/۱۵۴	۰/۳۳۰	۵/۰



شکل (۳-۳) - بررسی اثر حجم بافر استتاتی  $\text{pH}=5/0$ . شرایط:  $0/50$  درصد وزنی- حجمی سورفکتانت CPC.  $2/0$  میلی‌گرم بر لیتر هر یک از کاتیون‌های مس یا نیکل و لیگاند PPDOT با غلظت  $4/0 \times 10^{-4}$  مولار.

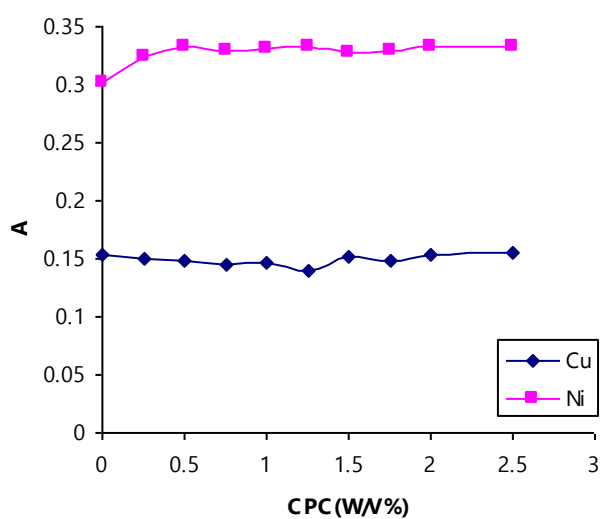
### ۳-۱-۴-۵- بررسی غلظت سورفکتانت CPC

اثر غلظت معرف CPC در حضور  $2/0$  میلی‌لیتر بافر استتاتی با  $\text{pH}=5/0$  و غلظت  $4/0 \times 10^{-4}$  مولار از لیگاند PPDOT و غلظت  $2/0$  میلی‌گرم بر لیتر از محلول یون‌های نیکل (II) یا مس (II) بر جذب کمپلکس‌های Ni-PPDOT و Cu-PPDOT مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۴) نشان داده شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد حضور یا عدم حضور سورفکتانت با هر غلظتی، تاثیری بر روی جذب کمپلکس Ni-PPDOT ندارد ولی جذب کمپلکس Ni-PPDOT در اثر افزودن CPC افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر از  $0/25$  درصد وزنی- حجمی از CPC جذب کمپلکس Ni-PPDOT تقریباً ثابت می‌ماند. در

نتیجه با در نظر گرفتن حساسیت و اطمینان از محلول بودن کمپلکس در غلظت‌های بالای یون‌های مس (II) و نیکل (II)، غلظت ۲/۰ درصد وزنی- حجمی CPC به عنوان بهینه در بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۴) - نتایج حاصل از بررسی غلظت CPC

جذب کمپلکس		غلظت سورفکتانت CPC (W/V %)
نیکل	مس	
۰/۳۰۲	۰/۱۵۳	۰/۰
۰/۳۲۵	۰/۱۵۰	۰/۲۵
۰/۳۳۲	۰/۱۴۹	۰/۵۰
۰/۳۳۰	۰/۱۴۵	۰/۷۵
۰/۳۳۰	۰/۱۴۶	۱/۰۰
۰/۳۳۲	۰/۱۴۰	۱/۲۵
۰/۳۲۸	۰/۱۵۱	۱/۵۰
۰/۳۲۸	۰/۱۴۸	۱/۷۵
۰/۳۳۲	۰/۱۵۴	۲/۰۰
۰/۳۳۳	۰/۱۵۵	۲/۵۰



شکل (۳-۴) - بررسی اثر غلظت سورفکتانت CPC بر حساسیت. شرایط: ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی pH=۵/۰، ۲/۰ میلی گرم بر لیتر مس (II) یا نیکل (II) و لیگاند PPDOT با غلظت  $۴/۰ \times ۱۰^{-۴}$  مولار.

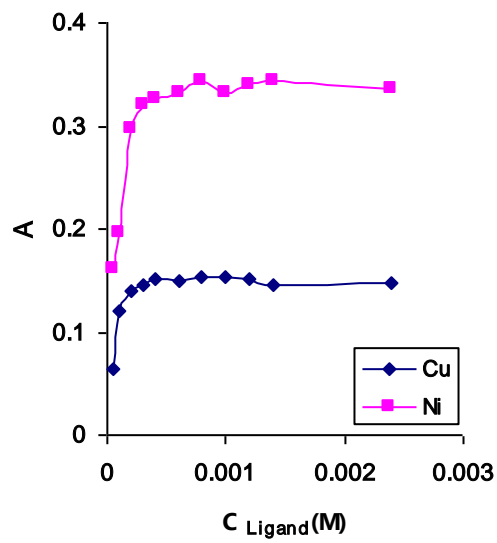
### ۳-۱-۴-۶- بررسی اثر غلظت لیگاند PPDOT

در حضور ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۵/۰ و غلظت ۲/۰ درصد وزنی - حجمی از معرف CPC و ۲/۰ میلی گرم بر لیتر محلول یون های نیکل (II) یا مس (II) اثر غلظت PPDOT بر میزان جذب کمپلکس های Ni-PPDOT و Cu-PPDOT در ناحیه ی غلظتی  $۵/۰ \times ۱۰^{-۵}$  -  $۰/۰۱۰$  مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۵) نشان داده شده است. با توجه به نتایج ملاحظه می شود که مقادیر جذب دو نوع کمپلکس مورد نظر با افزایش غلظت PPDOT در ناحیه ی غلظتی  $۴/۰ \times ۱۰^{-۵}$  -  $۵/۰ \times ۱۰^{-۴}$  مولار افزایش یافته و در ناحیه ی غلظتی  $۲/۴ \times ۱۰^{-۳}$  -  $۶/۰ \times ۱۰^{-۴}$  مولار تقریباً ثابت می باشد. و در صورت استفاده از غلظت های بالاتر مانند  $۰/۰۰۳۰$ ،  $۰/۰۰۶۰$  و  $۰/۰۱۰$  مولار از لیگاند PPDOT با توجه به کم بودن حلالیت لیگاند، رسوب تولید می شود. اگر چه در غلظت های بالاتر از  $۶/۰ \times ۱۰^{-۴}$  مولار حساسیت تقریباً ثابت است اما برای رفع اثر مزاحمت احتمالی سایر گونه ها و یون های فلزی، موجود غلظت  $۲/۴ \times ۱۰^{-۳}$  مولار لیگاند به عنوان غلظت بهینه در بررسی های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۵) - نتایج حاصل از بررسی غلظت لیگاند PPDOT

جذب کمپلکس		غلظت PPDOT (مولار)
نیکل	مس	
۰/۱۶۱	۰/۰۶۴۰	$۵/۰ \times ۱۰^{-۵}$
۰/۱۹۶	۰/۱۲۱	$۱/۰ \times ۱۰^{-۴}$
۰/۲۹۷	۰/۱۴۰	$۲/۰ \times ۱۰^{-۴}$
۰/۳۲۰	۰/۱۴۵	$۳/۰ \times ۱۰^{-۴}$
۰/۳۲۷	۰/۱۵۱	$۴/۰ \times ۱۰^{-۴}$

۰/۳۳۳	۰/۱۵۰	$۶/۰ \times ۱۰^{-۴}$
۰/۳۴۴	۰/۱۵۲	$۸/۰ \times ۱۰^{-۴}$
۰/۳۳۳	۰/۱۵۳	$۱/۰ \times ۱۰^{-۳}$
۰/۳۳۹	۰/۱۵۱	$۱/۳ \times ۱۰^{-۳}$
۰/۳۳۸	۰/۱۵۰	$۱/۴ \times ۱۰^{-۳}$
۰/۳۳۵	۰/۱۴۹	$۲/۴ \times ۱۰^{-۳}$



شکل (۵-۳) - بررسی اثر غلظت لیگاند PPDOT. شرایط: ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با  $\text{pH}=۵/۰$ ، ۲/۰ درصد وزنی - حجمی سورفکتانت CPC، ۲/۰ میلی گرم بر لیتر کاتیون های مس یا نیکل.

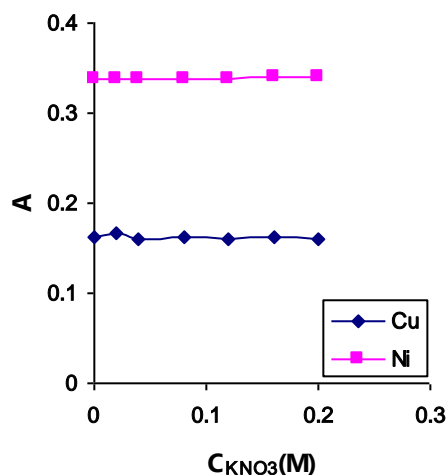
### ۳-۱-۴-۷- بررسی اثر قدرت یونی

تأثیر قدرت یونی بر حساسیت و جذب کمپلکس‌های مس و نیکل با PPDOT با استفاده از پتاسیم نیترات در ناحیه‌ی غلظتی ۰/۲۰-۰/۰ مولار (برای تثبیت قدرت یونی) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۶-۳) و شکل (۶-۳) نشان داده شده است. نتایج حاصل از بررسی نشان دهنده‌ی این بود که قدرت یونی تأثیر چندانی بر جذب کمپلکس‌ها و در نتیجه حساسیت روش ندارد.

جدول (۶-۳)- نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی

جذب کمپلکس		غلظت پتاسیم نیترات (مولار)
نیکل	مس	
۰/۳۳۷	۰/۱۶۱	۰/۰
۰/۳۳۸	۰/۱۶۶	۰/۰۲۰۰
۰/۳۳۸	۰/۱۶۱	۰/۰۴۰۰
۰/۳۳۷	۰/۱۶۲	۰/۰۸۰۰
۰/۳۳۷	۰/۱۵۹	۰/۱۲۰
۰/۳۳۹	۰/۱۶۲	۰/۱۶۰
۰/۳۴۰	۰/۱۵۹	۰/۲۰۰





شکل (۳-۶) - بررسی اثر قدرت یونی. شرایط: ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۵/۰، ۲/۰ درصد وزنی - حجمی سورفکتانت CPC، ۲/۰ میلی گرم بر لیتر کاتیون مس یا نیکل و لیگاند PPDOT با غلظت  $۲/۴ \times ۱۰^{-۳}$  مولار با تثبیت قدرت یونی توسط پتاسیم نترات.

### ۳-۱-۵ - شرایط بهینه

با توجه به نتایج تجربی حاصل در بررسی و بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر جذب کمپلکس های نیکل (II) و مس (III) با PPDOT در طول موج های ماکزیمم مربوطه، شرایط بهینه ی زیر انتخاب شده و در آزمایش های بعدی مورد استفاده قرار گرفت:

۱- ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۵/۰ در ۱۰/۰ میلی لیتر از نمونه

۲- غلظت  $۲/۴ \times ۱۰^{-۳}$  مولار از لیگاند PPDOT که در حلال N،N-دی متیل فرم آمید حل شده است.

۳- غلظت ۲/۰ درصد وزنی - حجمی از سورفکتانت ۱- ستیل پیریدینیوم کلراید

۴- تشکیل کمپلکس‌های پایدار نیکل (II) و مس (II) با PPDOT در نزدیکی نقطه‌ی جوش.

### ۳-۱-۶- کالیبراسیون یک متغیره

#### ۳-۱-۶-۱- تعیین دامنه‌ی خطی مس و نیکل به صورت جداگانه

در شرایط بهینه‌ی غلظتی و دمایی منحنی کالیبراسیون (درجه بندی) برای اندازه‌گیری هر کدام از یون‌های مس (II) و نیکل (II) به دست آمد. روش کار در استخراج منحنی‌های کالیبراسیون منفرد هر کدام از یون‌ها به صورت زیر بود:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری به ترتیب ۲/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با  $pH=5/0$ ، غلظت ۲/۰ درصد وزنی- حجمی از سورفکتانت CPC (۱/۰ میلی‌لیتر از محلول ۲۰/۰ درصد وزنی- حجمی)، حجم‌های لازم از محلول‌های استاندارد یون‌های نیکل (II) یا مس (II) اضافه گردید. پس از حرارت دادن محلول تا دمای جوش محلول لیگاند PPDOT با غلظت  $2/4 \times 10^{-3}$  مولار اضافه گردید. پس از تشکیل کمپلکس محلول تا دمای اتاق سرد شده و تا خط نشانه‌ی بالن با افزودن آب دوبار تقطیر رقیق گردید. مقدار لازم از محلول به سل دستگاه اسپکترو فتومتر منتقل شده و جذب محلول در طول موج‌های ماکزیمم ۴۸۰ و ۴۰۲/۵ نانومتر به ترتیب برای مس (II) و نیکل (II) نسبت به شاهد اندازه‌گیری گردید. معادله‌ی بهترین خط برای منحنی‌های درجه‌بندی از روش رگرسیون حداقل مربعات استخراج شد. نتایج حاصل در جدول (۷-۳) و شکل (۷-۳) آمده است.

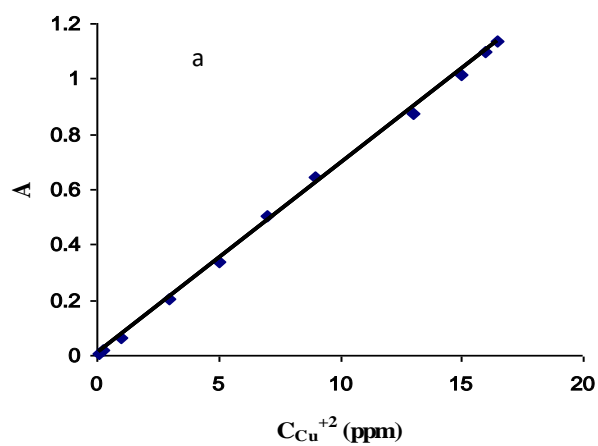
جدول (۷-۳)- نتایج حاصل از کالیبراسیون تک متغیره

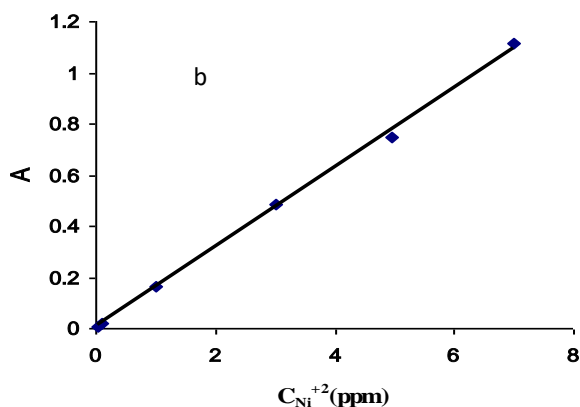
کمپلکس		
نیکل ( $\lambda = 402/5 \text{ nm}$ )	مس ( $\lambda = 480 \text{ nm}$ )	
۰/۰۵۰-۷/۰۰	۰/۱۰-۱۶/۵	ناحیه‌ی خطی (میلی‌گرم بر لیتر)
$A=0/1562 C + 0/0029$	$A=0/0685 C + 0/0034$	معادله‌ی رگرسیون

(n=6)	(n=11)	
۰/۹۹۹۱	۰/۹۹۹۵	R

نشانه‌های A، R و C به ترتیب نشان دهنده‌ی میزان جذب کمپلکس، ضریب همبستگی و

غلظت گونه‌ی موردنظر ( بر حسب میلی گرم بر لیتر) می‌باشد.





شکل (۳-۷) - (a) منحنی کالیبراسیون  $Cu^{+2}$  (b) منحنی کالیبراسیون  $Ni^{+2}$  تحت شرایط بهینه: ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با  $pH=5/0$ ، ۲/۰ درصد وزنی - حجمی سورفکتانت CPC و ۰/۰۰۲۴ مولار لیگاند PPDOT.

### ۳-۱-۶-۲- تعیین دامنه‌ی خطی مس و نیکل در حضور یکدیگر

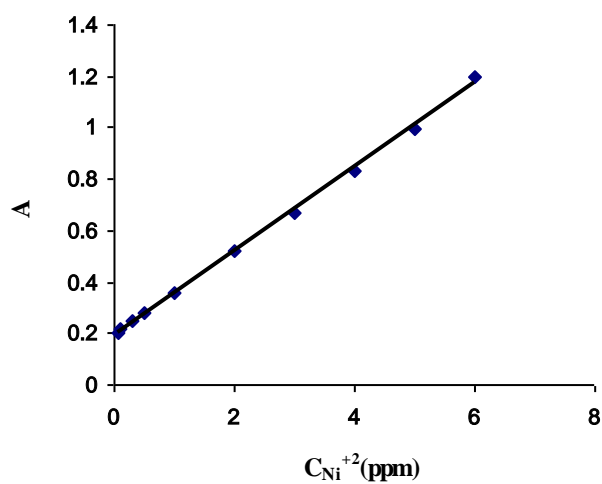
با توجه به اینکه در طول موج ماکزیمم نیکل، مس دارای جذب است بنابراین ممکن است در حضور مس، قابلیت خطی غلظت و جذب در غلظت‌های بالای نیکل از بین برود. پس محدوده‌ی خطی نیکل در حضور مس بررسی گردید ولی چون نیکل در طول موج ماکزیمم مس جذب چندانی ندارد لذا انجام این کار برای مس ضرورتی ندارد.

روش کار در استخراج منحنی کالیبراسیون نیکل و مس در حضور هم همانند تعیین منحنی کالیبراسیون منفرد برای مس یا نیکل است با این تفاوت که در این مرحله مس و نیکل هر دو حضور دارند. ابتدا خطی بودن رابطه‌ی جذب بر حسب غلظت نیکل در حد بالای دامنه خطی مس (۱۶/۵ میلی گرم بر لیتر) بررسی شد. در این بررسی مشخص شد که در غلظت‌های بالاتر از ۸/۰ تا ۱۶/۵ میلی گرم بر لیتر از مس مقادیر جذب

با غلظت نیکل رابطه‌ی خطی ندارند. بنابراین منحنی کالیبراسیون نیکل در حضور  $8/0$  میلی‌گرم بر لیتر مس در طول موج ماکزیمم نیکل ( $402/5$  نانومتر) بدست آمد. نتایج در جدول (۸-۳) و شکل (۸-۳) نشان داده شده است.

جدول (۸-۳) - نتایج حاصل از بررسی دامنه‌ی خطی نیکل در حد بالای مس

کمپلکس نیکل ( $\lambda = 402/5 \text{ nm}$ )	
ناحیه‌ی خطی (میلی‌گرم بر لیتر)	۰/۰۵۰-۶/۰
معادله‌ی رگرسیون	$A = 0.1625 C + 0.1962$ ( $n=10$ )
R	۰/۹۹۹۳



شکل (۳-۸) - منحنی کالیبراسیون  $Ni^{+2}$  در  $۸/۰$  میلی گرم بر لیتر  $Cu^{+2}$ . شرایط بهینه: در حضور  $۲/۰$  میلی لیتر بافر استاتی با  $pH=۵/۰$ .  $۲/۰$  درصد وزنی - حجمی سورفکتانت CPC و  $۲/۴ \times 10^{-3}$  مولار لیگاند PPDOT.

### ۳-۱-۷-کالیبراسیون چند متغیره

#### ۳-۱-۷-۱- طراحی آزمایش

برای کالیبراسیون چند متغیره و اندازه گیری همزمان مس و نیکل، روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLS1) به کار گرفته شد. برای انجام رگرسیون PLS دو سری محلول های استاندارد به صورت مخلوط دو تایی مس و نیکل تهیه شد. سری اول از این محلول ها سری کالیبراسیون یا سری آموزش است که برای مدلسازی به روش حداقل مربعات جزئی به کار گرفته شد. سری دوم محلول ها که سری پیش بینی یا سری ارزیابی می باشد که برای ارزیابی توانایی مدل ساخته شده در پیش بینی غلظت به کار گرفته شد. برای سری کالیبراسیون، تعداد ۲۴ محلول به صورت مخلوط دو تایی از کاتیون های مس و نیکل تهیه شد. به گونه ای که غلظت هر کاتیون بر اساس جدول ۳-۸ در دامنه ی غلظتی  $۰/۱-۸/۰$  میلی گرم بر لیتر برای مس (II) و  $۰/۰۵-۶/۰$  میلی گرم بر لیتر برای نیکل (II) قرار داشت. برای سری پیش بینی تعداد ۱۰ محلول به صورت مخلوط دو تایی از کاتیون های مورد نظر به صورت کاملاً تصادفی انتخاب گردید به گونه ای که غلظت هر کاتیون در ناحیه ی خطی منحنی کالیبراسیون مخلوط قرار داشت. ترکیب محلول های استاندارد کالیبراسیون و پیش بینی به ترتیب در جدول های (۳-۹) و (۳-۱۰) آمده است.

روش کار در تهیه و اندازه گیری جذب محلول های سری های کالیبراسیون و پیش بینی همانند روش به کار گرفته شده در کالیبراسیون یک متغیره بود با این تفاوت که در اینجا حجم های مورد نیاز از هر دو محلول استاندارد نیکل (II) و مس (II) اضافه گردید. از طرفی به جای اندازه گیری جذب محلول ها در دو طول موج ماکزیمم  $۴۸۰$  و  $۴۰۲/۵$  نانومتر، طیف جذبی مخلوط کمپلکس های هر دو کاتیون در دامنه ی طول موجی  $۳۹۰-۵۴۴$  نانومتر با فواصل دو نانومتری ثبت گردید. به گونه ای که برای هر محلول ۷۸ داده ی جذبی در ۷۸

طول موج متفاوت ثبت شد. داده‌های ثبت شده به صورت دو ماتریس  $24 \times 78$  و  $10 \times 78$  در مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۹-۳) - ترکیب غلظتی مخلوط‌های دو تایی نیکل و مس در سری کالیبراسیون

غلظت (میلی گرم بر لیتر)		محلول
نیکل	مس	
۰/۲۰	۰/۰	۱
۰/۰	۰/۴۰	۲
۰/۲۰	۰/۴۰	۳
۰/۲۰	۲/۸	۴
۰/۲۰	۵/۲	۵
۰/۲۰	۸/۰	۶
۰/۰	۲/۸	۷
۲/۲	۰/۰	۸
۲/۲	۰/۴۰	۹
۲/۲	۲/۸	۱۰
۲/۲	۵/۲	۱۱
۲/۲	۸/۰	۱۲
۰/۰	۵/۲	۱۳
۴/۲	۰/۰	۱۴
۴/۲	۰/۴۰	۱۵
۴/۲	۲/۸	۱۶
۴/۲	۵/۲	۱۷
۴/۲	۸/۰	۱۸
۰/۰	۸/۰	۱۹
۶/۰	۰/۰	۲۰
۶/۰	۰/۴۰	۲۱
۶/۰	۲/۸	۲۲
۶/۰	۵/۲	۲۳
۶/۰	۸/۰	۲۴



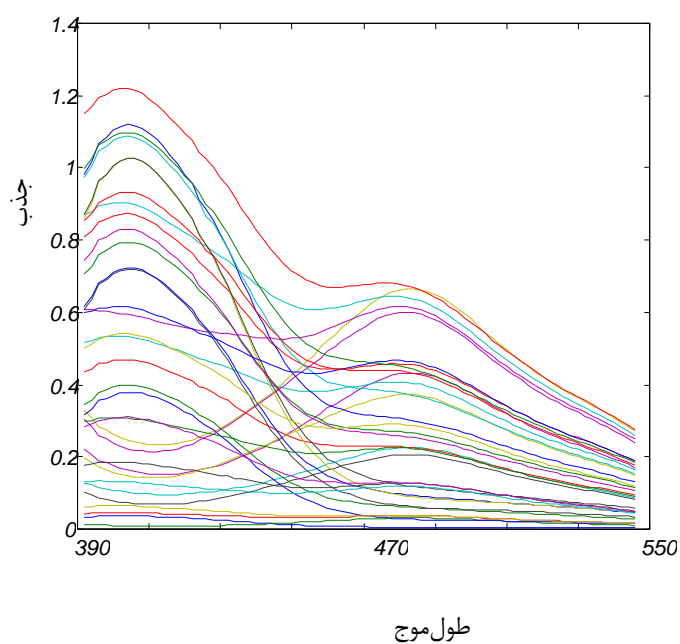
جدول (۳-۱۰) - ترکیب غلظتی مخلوط‌های دو تایی نیکل و مس در سری پیش‌بینی

غلظت (میلی‌گرم بر لیتر)		محلول
نیکل	مس	
۵/۷	۴/۱	۱
۴/۴	۲/۷	۲
۲/۵	۳/۵	۳
۰/۵۰	۱/۷	۴
۲/۶	۶/۰	۵
۱/۳	۳/۰	۶
۵/۰	۵/۱	۷
۰/۵۰	۱/۵	۸
۱/۷	۱/۴	۹
۰/۳۰	۰/۴۰	۱۰

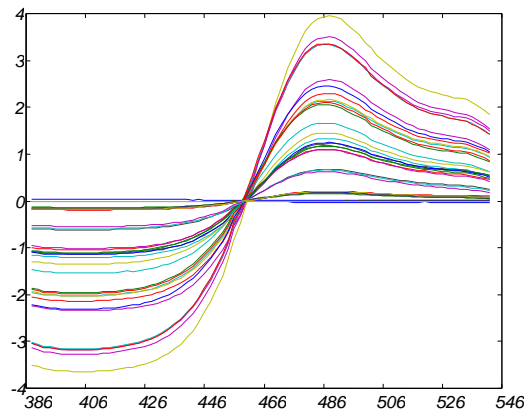
### ۳-۱-۷-۲- رگرسیون PLS با MC از طیف‌های نسبی

داده‌های سری کالیبراسیون به صورت یک ماتریس  $24 \times 78$  و داده‌های سری پیش‌بینی به صورت یک ماتریس  $10 \times 78$  برای مدلسازی به روش حداقل مربعات جزئی به کار گرفته شد. در مدلسازی  $PLS_1$  داده‌های اصلی پس از پردازش به روش میانگین‌گیری مرکزی مورد استفاده قرار گرفت. پس از پیش پردازش داده‌ها و مدلسازی به روش PLS و ارزیابی مدل موردنظر مشخص شد در صورت استفاده از

داده‌های مثبت حاصل از MC برای مس (II) و نیکل (II) نسبت به در نظر گرفتن تمامی داده‌ها نتایج بهتری به دست خواهد آمد. برای کاتیون مس ناحیه‌ی مثبت در محدوده‌ی طول موجی ۴۶۶-۵۴۴ نانومتر و برای کاتیون نیکل ناحیه‌ی مثبت در محدوده‌ی طول موجی ۳۹۰-۴۴۲ نانومتر انتخاب شد. در شکل‌های (۳-۹) و (۳-۱۰) و (۳-۱۱) طیف‌های مخلوط در سری کالیبراسیون و پیش‌بینی در محدوده‌ی طول موجی ۳۹۰-۵۴۴ نانومتر و نواحی مثبت برای هر یک از کاتیون‌های مس (II) و نیکل (II) نشان داده شده‌اند.

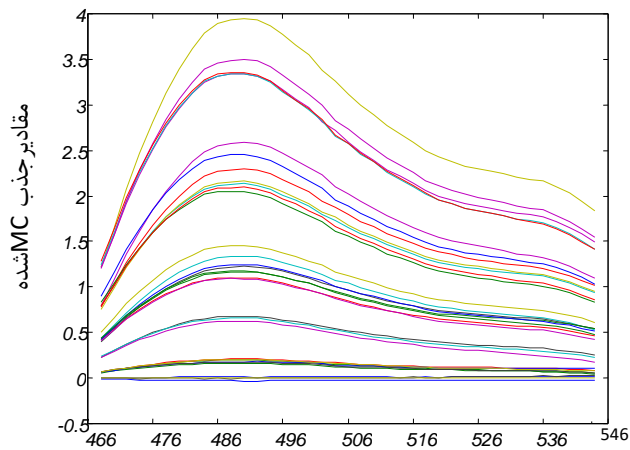


شکل (۳-۹)- طیف محلول‌های سری کالیبراسیون و سری پیش‌بینی برای نمونه‌های مخلوط مس و نیکل در محدوده‌ی طول موجی ۳۹۰-۵۴۴ نانومتر با فواصل طول موجی ۲ نانومتر بدون استفاده از MC.



طول موج

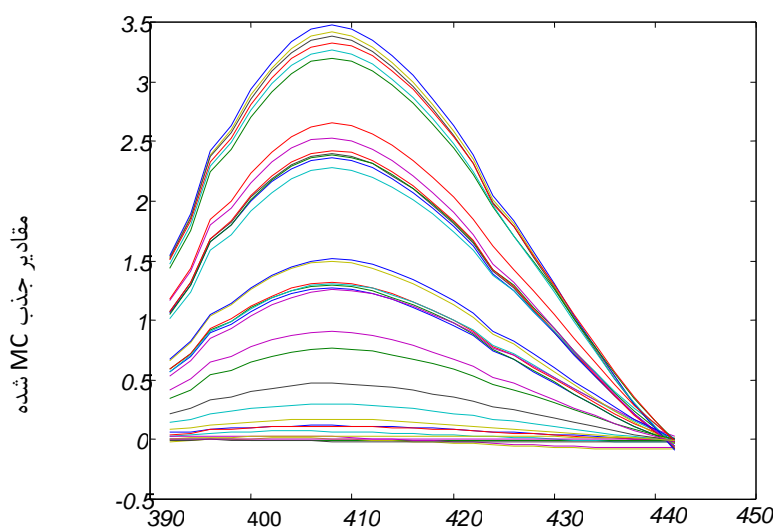
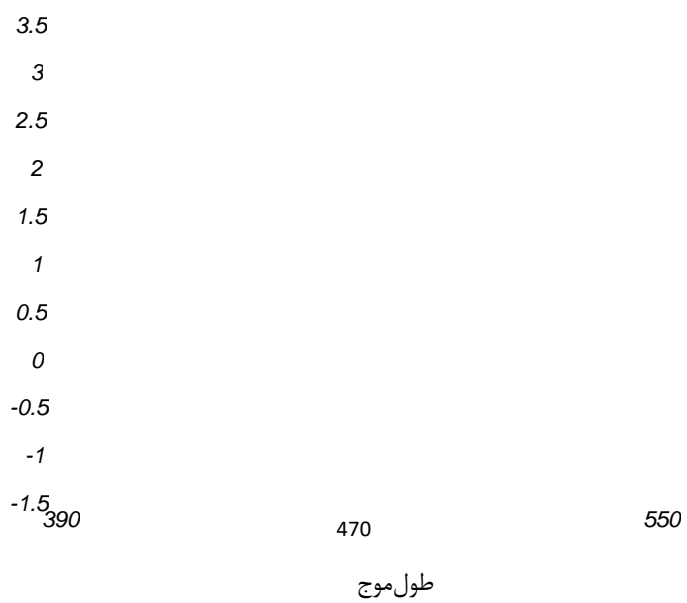
a



طول موج

b

شکل (۳-۱۰) - (a) طیف محلول‌های سری کالیبراسیون و پیش‌بینی پس از پیش‌پردازش داده‌ها برای مس در محدوده‌ی طول‌موجی ۵۴۴-۳۹۰ نانومتر با فواصل طول‌موجی ۲ نانومتر (b) طیف محلول‌های سری کالیبراسیون و پیش‌بینی پس از پیش‌پردازش داده‌ها برای مس در محدوده‌ی طول‌موجی ۵۴۴-۴۶۶ نانومتر با فواصل طول‌موجی ۲ نانومتر

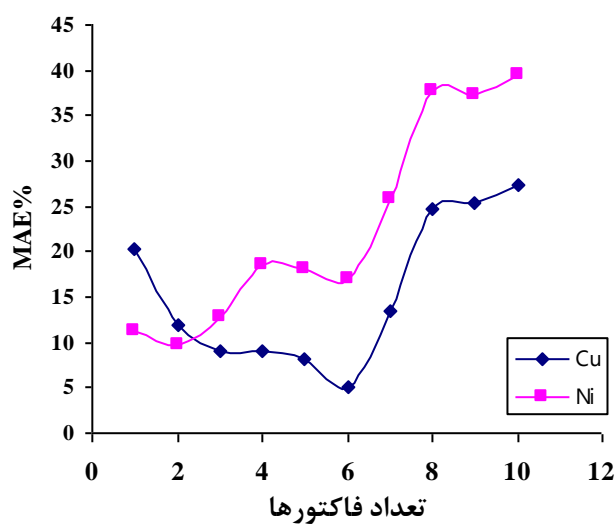


طول موج

b

شکل (۱۱-۳) (a) طیف محلول‌های سری کالیبراسیون و پیش‌بینی پس از پیش‌پردازش داده‌ها برای نیکل در محدوده‌ی طول‌موجی ۵۴۴-۳۹۰ نانومتر با فواصل طول‌موجی ۲ نانومتر (b) طیف محلول‌های سری کالیبراسیون و پیش‌بینی پس از پیش‌پردازش داده‌ها برای نیکل در محدوده‌ی طول‌موجی ۴۴۲-۳۹۰ نانومتر با فواصل طول‌موجی ۲ نانومتر.

در استخراج تعداد فاکتورهای PLS1 برای هر کاتیون از روش سری پیش‌بینی استفاده شد. در این روش ابتدا با استفاده از نمونه‌های کالیبراسیون مدل‌سازی انجام شده و سپس مدل ساخته شد. برای پیش‌گویی غلظت نمونه‌های سری پیش‌بینی عمل مدل‌سازی و پیش‌بینی با در نظر گرفتن تعداد فاکتورهای PLS از ۱ تا ۱۰ تکرار گردید. تعداد فاکتورها که کمترین خطا را برای هر کاتیون ایجاد می‌کنند به عنوان بهترین فاکتور PLS برای مدل‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج در شکل (۱۲-۳) آمده است. با توجه به نتایج تعداد فاکتورهای ۶ و ۲ به ترتیب در مدل‌سازی PLS برای اندازه‌گیری مس (II) و نیکل (II) انتخاب شد. نتایج حاصل از تخمین غلظت کاتیون‌ها در محلول‌های سری پیش‌بینی با استفاده از مدل در جدول‌های (۱۱-۳) و (۱۲-۳) آمده است. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که مدل ساخته شده قادر به پیش‌بینی غلظت کاتیون‌های مس (II) و نیکل (II) با صحت خوبی است.



شکل (۳-۱۲) - تغییرات میانگین خطای مطلق میانگین<sup>۸۶</sup> سری پیش‌بینی تعداد فاکتورهای PLS

جدول (۳-۱۱) - نتایج حاصل از به کارگیری روش PLS برای پیش‌بینی غلظت اجزا در سری پیش‌بینی

محلول	غلظت واقعی	غلظت پیش‌بینی شده	خطای نسبی (%)
-------	------------	-------------------	---------------

1. Mean Absolute Error (MAE)

		(میلی گرم بر لیتر)		(میلی گرم بر لیتر)		
نیکل	مس	نیکل	مس	نیکل	مس	
-۱/۸	-۴/۹	۵/۶	۳/۹	۵/۷	۴/۱	۱
۲/۳	-۳/۷	۴/۵	۲/۶	۴/۴	۲/۷	۲
۴/۰	-۵/۷	۲/۶	۳/۳	۲/۵	۳/۵	۳
۵/۰	۰/۰	۰/۸۴	۱/۵	۰/۸۰	۱/۵	۴
۳/۸	-۵/۰	۲/۷	۵/۷	۲/۶	۶/۰	۵
۷/۷	-۱۰/۰	۱/۴	۲/۷	۱/۳	۳/۰	۶
-۴/۰	-۲/۰	۴/۸	۵/۰	۵/۰	۵/۱	۷
۶/۰	۰/۰	۰/۵۳	۱/۵	۰/۵۰	۱/۵	۸
-۵/۹	۰/۰	۱/۶	۱/۴	۱/۷	۱/۴	۹
۰/۰	۱۰/۰	۰/۳۰	۰/۴۴	۰/۳۰	۰/۴۰	۱۰

جدول (۳-۱۲) - نتایج حاصل از به کارگیری روش MC-PLS برای پیش‌بینی غلظت اجزا در سری پیش‌بینی

-۳

-۱

-۸

خطای نسبی (%)		غلطت پیش‌بینی شده (میلی‌گرم بر لیتر)		غلطت واقعی (میلی‌گرم بر لیتر)		محلول
نیکل	مس	نیکل	مس	نیکل	مس	
۱/۸	۰/۰	۵/۸	۴/۱	۵/۷	۴/۱	۱
۲/۳	۰/۰	۴/۵	۲/۷	۴/۴	۲/۷	۲
۴/۰	-۲/۹	۲/۶	۳/۴	۲/۵	۳/۵	۳
۳/۸	۰/۰	۰/۸۳	۱/۵	۰/۸	۱/۵	۴
۳/۸	-۱/۷	۲/۷	۵/۹	۲/۶	۶/۰	۵
۰/۰	-۳/۳	۱/۳	۲/۹	۱/۳	۳/۰	۶
-۶/۰	۰/۰	۴/۷	۵/۱	۵/۰	۵/۱	۷
۶/۰	۰/۰	۰/۵۳	۱/۵	۰/۵	۱/۵	۸
-۵/۹	۰/۰	۱/۶	۱/۴	۱/۷	۱/۴	۹
۰/۰	۵/۰	۰/۳۰	۰/۴۲	۰/۳۰	۰/۴	۱۰

### ارزیابی آماری مدل‌های ساخته شده

برای ارزیابی مدل ساخته شده‌ی PLS برای هر کاتیون چهار پارامتر آماری برای بررسی توانایی پیشگویی مدل محاسبه شد. اولین پارامتر آماری خطای استاندارد پیش‌بینی<sup>۱۸۷</sup> است که از رابطه‌ی (۱-۳) محاسبه گردید [۱۵۰].

$$SEP = \left( \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{C}_i - C_i)^2}{n-1} \right)^{1/2} \quad (1-3)$$



دومین پارامتر آماری، خطای نسبی پیش بینی<sup>۱۸۸</sup> است. که به صورت درصد بیان می‌شود. REP برای ارزیابی توانایی پیشگویی یک مدل به کار می‌رود. برای محاسبه‌ی REP از رابطه‌ی (۲-۳) استفاده شد.

$$REP\% = \frac{100}{\bar{C}} \left( \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{C}_i - C_i)^2}{n} \right)^{1/2} \quad (2-3)$$

سومین پارامتر آماری مورد استفاده ضریب همبستگی<sup>۱۸۹</sup> می‌باشد. که میزان همبستگی غلظت‌های پیش‌بینی شده توسط مدل و غلظت‌های واقعی را نشان می‌دهد و نشان دهنده‌ی میزان فیت شدن داده‌ها بر روی خط راست برای هر جزء می‌باشد. مقدار R از رابطه‌ی (۳-۳) محاسبه گردید.

$$R = \left( \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{C}_i - C_i)^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2} \right)^{1/2} \quad (3-3)$$

پارامتر آماری چهارم خطای مطلق میانگین می‌باشد که از رابطه‌ی (۴-۳) محاسبه شد.

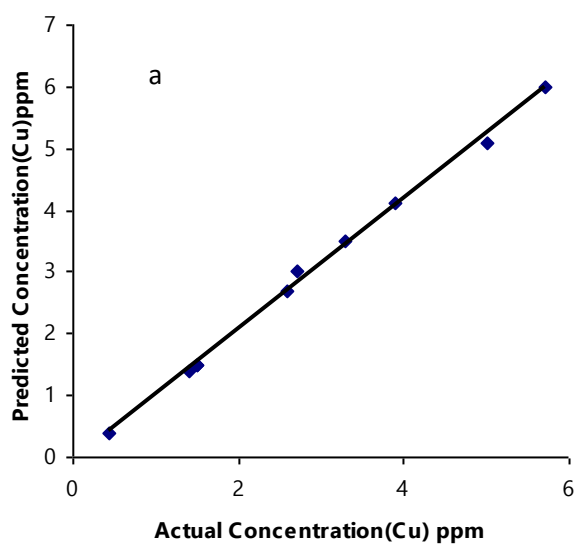
$$MAE\% = \frac{100}{n} \left( \sum_{i=1}^n |C_i - \hat{C}_i| \right) \quad (4-3)$$

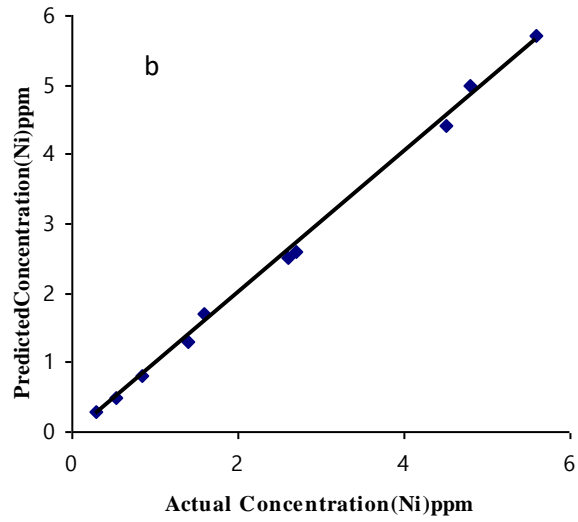
در روابط فوق  $C_i$ ، غلظت واقعی یون موردنظر در نمونه‌ی ام،  $\hat{C}_i$  غلظت پیش‌بینی شده‌ی گونه‌ی ام،  $\bar{C}$  میانگین غلظت واقعی در سری پیش‌بینی و n تعداد نمونه‌های مورد پیش‌بینی است. مقادیر محاسبه شده‌ی SEP و REP% و MAE و R به همراه فاکتورهای PLS در جدول (۳-۱۳) نشان داده شده است. نمودارهای غلظت پیش‌بینی شده بر حسب غلظت واقعی هر گونه در شکل‌های (۳-۱۳) و (۳-۱۴) آمده است.

- 
2. Relative Error Of Prediction (REP)
  3. Correlation Coefficient (R)

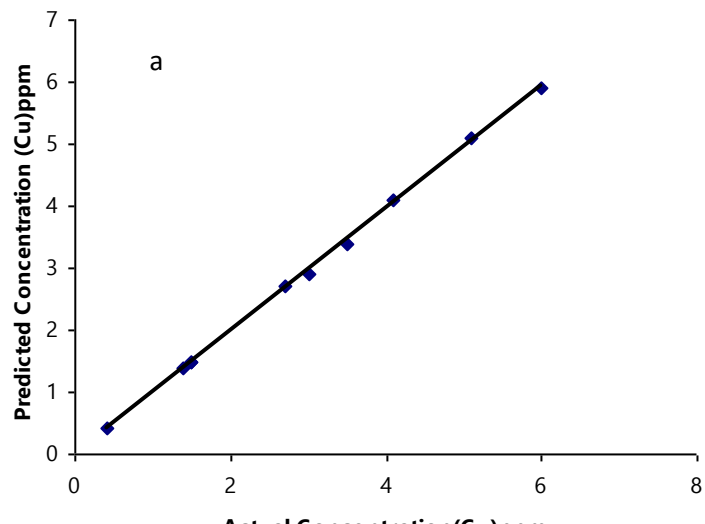
جدول (۳-۱۳) - پارامترهای آماری محاسبه شده برای روش‌های PLS و MC-PLS

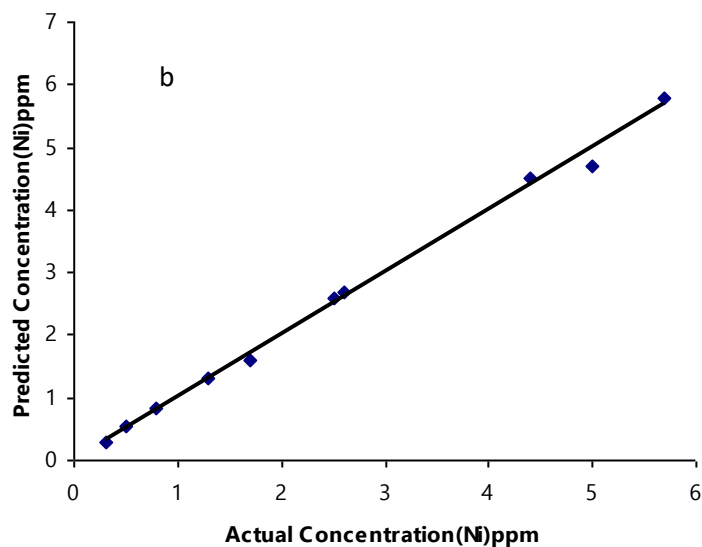
نیکل (II)		مس (II)		پارامتر آماری
MC-PLS	PLS	MC-PLS	PLS	
۰/۱۳	۰/۱۱	۰/۰۵۸	۰/۱۸	SEP
٪۴/۲	٪۳/۶	٪۱/۹	٪۵/۷	REP
٪۸/۶	٪۸/۷	٪۰/۵	٪۳/۲	MAE
۰/۹۹۷۸	۰/۹۹۸۶	۰/۹۹۹۶	۰/۹۹۸۵	R
۲	۲	۶	۲	تعداد فاکتورها





شکل (۳-۱۳) - (a) نمایش میزان همبستگی غلظت‌های پیش‌بینی شده‌ی مس (II) توسط مدل PLS و غلظت‌های واقعی مس (II). (b) نمایش میزان همبستگی غلظت‌های پیش‌بینی شده‌ی نیکل (II) توسط مدل PLS و غلظت‌های واقعی نیکل (II).





شکل (۳-۱۴) - (a) نمایش میزان همبستگی غلظت‌های پیش‌بینی شده‌ی مس (II) توسط مدل MC-PLS و غلظت‌های واقعی مس (II). (b) نمایش میزان همبستگی غلظت‌های پیش‌بینی شده‌ی نیکل (II) توسط مدل MC-PLS و غلظت‌های واقعی نیکل (II).

### ۳-۱-۹- بررسی اثر مزاحمت‌ها

#### ۳-۱-۹-۱- بررسی حد مجاز حضور گونه‌های مختلف

برای بررسی قابلیت کاربرد روش در اندازه‌گیری همزمان مس (II) و نیکل (II) در نمونه‌های حقیقی، اثر مزاحمت گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری همزمان کاتیون‌های مس و نیکل (غلظت ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر مس و نیکل) مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به این صورت بود که میزان جذب هر یک از کمپلکس‌های

مس (II) و نیکل (II) با لیگاند PPDOT در نمونه‌های مخلوط مس (II) و نیکل (II) به ترتیب در طول موج ماکزیمم ۴۸۰ و ۴۰۲/۵ نانومتر در غیاب گونه‌ی مزاحم در شرایط بهینه، برای ۶ بار تکراری اندازه‌گیری شد و انحراف استاندارد جذب‌های حاصل برای هر کاتیون محاسبه گردید. محدوده‌ی اطمینان با توجه به رابطه‌ی  $\bar{A} \pm 3S_A$  به دست آمد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت احتمالی هر گونه، گونه‌ی موردنظر با نسبت ۱۰۰۰ برابر وزنی- وزنی غلظت کاتیون‌های مس و نیکل به نمونه‌ی مخلوط این دو کاتیون اضافه گردید. سپس مقدار لازم از این محلول به سل منتقل شد و در طول موج ماکزیمم هر یک از دو کاتیون مس (II) و نیکل (II) مقدار جذب خوانده شد. در صورتی که سیگنال در دامنه‌ی  $\bar{A} \pm 3S_A$  قرار می‌گرفت گونه‌ی مورد بررسی مزاحم در نظر گرفته نمی‌شد در غیر این صورت نسبت وزنی گونه‌ی مزاحم به غلظت کاتیون‌های مس و نیکل آن قدر کاهش داده می‌شد تا سیگنال در دامنه‌ی  $\bar{A} \pm 3S_A$  قرار گیرد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۴) آمده است.

جدول (۳-۱۴) - نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری همزمان مس و نیکل با غلظت‌های

یکسان و برابر ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر

نیکل	مس	حد مجاز گونه‌ی مزاحم (وزنی/وزنی)
Sr <sup>+2</sup> , Ba <sup>+2</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Mn <sup>+2</sup> , Pb <sup>+2</sup> , F <sup>-a</sup> , Br <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , تارتارات <sup>c</sup> ، سیترات <sup>b</sup>	Ca <sup>+2</sup> , Ba <sup>+2</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Mn <sup>+2</sup> , Pb <sup>+2</sup> , Al <sup>+3</sup> , Cr <sup>+3</sup> , F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , SCN <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> , , CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , سیترات <sup>b</sup> ، تارتارات <sup>c</sup> ،	۱۰۰۰
Mg <sup>+2</sup> , Ca <sup>+2</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Mg <sup>+2</sup> , Sr <sup>+2</sup>	۸۰۰
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	□	۶۰۰
Al <sup>+3</sup> , I <sup>-</sup>	□	۴۰۰
Cr <sup>+3</sup>	Sn <sup>+2</sup>	۱۰۰
WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	□	۵۰
Cd <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup> , WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	۲۵
Ag <sup>+</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Ag <sup>+</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	۱۰
SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Zn <sup>+2</sup> , S <sup>-2</sup>	۵
□	EDTA	۱
Co <sup>+2</sup> , Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> , Sn <sup>+2</sup> , EDTA	Co <sup>+2</sup> , Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup>	۰/۱

a-F<sup>-</sup> تا ۴۰۰۰ برابر مزاحم نمی‌باشد.

b- سیترات تا ۲۰۰۰ برابر مزاحم نمی‌باشد.

c- تارتارات تا ۲۰۰۰ برابر مزاحم نمی‌باشد.

### ۳-۱-۹-۲- رفع اثر مزاحمت گونه‌های کاتیونی

به جهت استفاده از روش موردنظر در آنالیز نمونه‌های حقیقی، رفع اثر مزاحمت گونه‌های کاتیونی که نسبت وزنی این گونه‌ها به غلظت کاتیون‌ها ۲۰ برابر یا کمتر بود مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل برای یافتن عامل پوشاننده<sup>۱۹</sup> مناسب در جدول‌های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) نشان داده شده است.

#### 1.Masking Agent

جدول (۳-۱۵) - نتایج حاصل از رفع اثر مزاحمت کاتیون‌های بانسبت وزنی ۲۰ برابر یا کمتر نسبت به غلظت مس

حد مزاحمت (w/w)	عامل پوشاننده	گونه ی مزاحم
۶۰۰	۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر $F^-$	$Fe^{+3}$
۱۰	۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سیترات	$Fe^{+2}$
۵	۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر $F^-$	$Co^{+2}$
۴۰۰	۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر $S_2O_3^{2-}$ ۲	$Ag^+$
۵۰	۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر $C_2O_4^{2-}$ ۲	$MoO_4^{-2}$
۱۰۰۰	۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تارتارات	$Zn^{+2}$

جدول (۳-۱۶) - نتایج حاصل از رفع اثر مزاحمت کاتیون‌های با نسبت وزنی ۲۰ برابر یا کمتر نسبت به غلظت نیکل

حد مزاحمت (w/w)	عامل پوشاننده	گونه ی مزاحم
۶۰۰	۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر $F^-$	$Fe^{+3}$
۱۰	۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سیترات	$Fe^{+2}$
۵	۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر $F^-$	$Co^{+2}$
۴۰۰	۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر $S_2O_3^{2-}$ ۲	$Ag^+$
۵۰	۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر $C_2O_4^{2-}$ ۲	$MoO_4^{2-}$
۵	۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر $F^-$	$Sn^{+2}$

### ۳-۱-۱۰- حد تشخیص

برای بررسی حد تشخیص روش ۱۰ اندازه‌گیری تکراری بر شاهد انجام شد. و طیف هر محلول در محدوده‌ی طول‌موجی ۵۴۴-۳۹۰ نانومتر ثبت شد. و غلظت کاتیون‌های مس و نیکل با استفاده از داده‌های پیش‌پردازش شده به روش MC-PLS به دست آمد. در این روش حد تشخیص سه برابر انحراف استاندارد غلظت اندازه‌گیری شده‌ی هر کاتیون در نظر گرفته شد [۱۵۲ و ۱۵۱]. با توجه به تعریف فوق، حد تشخیص تجربی روش برای کاتیون‌های مس و نیکل به ترتیب ۰/۱۰ و ۰/۴۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد.



### ۳-۱-۱۱- دقت و صحت روش

برای بررسی دقت و صحت روش، غلظت‌هایی از مس (II) و نیکل (II) در منحنی کالیبراسیون انتخاب شد و محلول‌هایی با غلظت‌های انتخاب شده‌ی مس (II) و نیکل (II) به صورت مخلوط دو کاتیون و شرایط بهینه‌ی سایر اجزا ساخته شد. برای هر یک از مخلوط‌ها ۵ بار اندازه‌گیری تکراری انجام شد. و طیف هر محلول در محدوده‌ی طول موجی ۵۴۴-۳۹۰ نانومتر ثبت گردید. سپس غلظت آنها با استفاده از مدل MC-PLS پیشگویی شد. مقادیر انحراف استاندارد نسبی در هر حالت محاسبه شد. نتایج به دست آمده در جدول (۳-۱۷) آورده شده است.

جدول (۳-۱۷)- نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی

میزان مس موجود (میلی گرم بر لیتر)	میزان مس اندازه‌گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	RSD% (n = ۵)	درصد بازیابی
۱/۰	۱/۱	۹/۰	۱۰۵
۲/۰	۲/۱	۴/۸	۱۰۵
۴/۰	۴/۰	۲/۱	۱۰۰
میزان نیکل موجود (میلی گرم بر لیتر)	میزان نیکل اندازه‌گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	RSD% (n = ۵)	درصد بازیابی
۰/۸۰	۰/۸۴	۴/۸	۱۰۵
۲/۵	۲/۵	۰/۹۹	۱۰۰
۳/۵	۳/۵	۱/۴	۱۰۰

### ۳-۱-۱۲- کاربرد روش در آنالیز نمونه‌های حقیقی

برای بررسی توانایی روش در اندازه‌گیری همزمان کاتیون‌های مس (II) و نیکل (II)، روش پیشنهادی برای تعیین مقدار کاتیون‌های موردنظر در نمونه‌های آب و آلیاژهای سنتزی به کار گرفته شد. برای تهیه‌ی نمونه‌های آب از آب شهر شاهرود و آب چشمه شهرستان کجور به عنوان بافت ثابت نمونه‌ها استفاده شد. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از کاتیون‌های مس و نیکل به آب شهر و آب چشمه اضافه گردید تا نمونه‌های سنتزی به دست آید. این نمونه‌ها با استفاده از روش پیشنهادی

مورد تجزیه قرار گرفته و کاتیون‌های مس (II) و نیکل (II) در آنها اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۶ بار تکرار شد. نتایج حاصل از تجزیه‌ی آب شهر و آب چشمه در جدول (۳-۱۸) آورده شده است.

آلیاژهای سنتزی آنالیز شده دارای مشخصات زیر می باشد:

آلیاژ ۱: برنز N-۲۳۰، با ترکیب درصد (۸۰٪) Cu، (۵٪) Ni، (۵٪) Fe، (۱٪) Mn و (۱۰٪) Al

آلیاژ ۲: فلزات ترموستات<sup>۱۹۱</sup> با کد ۷۲۱، با ترکیب درصد (۷۲٪) Mn، (۱۸٪) Cu و (۱۰٪) Ni

پس از سنتز آلیاژهای فوق، ۱/۰ میلی‌لیتر از آلیاژ ۱ و ۲/۰ میلی‌لیتر از آلیاژ ۲ هر کدام برای ۶ بار اندازه‌گیری تکراری مورد استفاده قرار گرفتند. در تهیه‌ی آلیاژ ۱ برای رفع اثر مزاحمت  $Fe^{+3}$  عامل پوشاننده‌ی F استفاده شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری همزمان مس و نیکل در نمونه‌های آلیاژهای سنتزی به روش MC-PLS در جدول (۳-۱۹) آورده شده است.

جدول (۳-۱۸) - نتایج حاصل از اندازه‌گیری مس و نیکل در نمونه‌های آب

درصد بازیابی		مقدار اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)		مقدار افزوده شده (میلی‌گرم بر لیتر)		نمونه
مس	نیکل	مس	نیکل	مس	نیکل	
۹۴/۰	۱۰۸	$0.47 \pm 0.03$	$0.27 \pm 0.02$	۰/۲۵	۰/۵۰	آب شهر
۱۰۰	۱۰۶	$2.0 \pm 0.07$	$1.06 \pm 0.06$	۱/۰	۲/۰	آب شهر
۱۰۳	۱۰۱	$4.1 \pm 0.1$	$5.04 \pm 0.05$	۵/۰	۴/۰	آب شهر
۱۰۰	۱۰۷	$2.0 \pm 0.06$	$1.07 \pm 0.07$	۱/۰	۲/۰	آب چشمه*
۱۰۳	۱۰۲	$4.1 \pm 0.1$	$5.09 \pm 0.09$	۵/۰	۴/۰	آب چشمه*

\* به ۱۰۰/۰ میلی‌لیتر آب چشمه ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول  $Al^{+3}$  با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شد. مخلوط موردنظر پس از سانتریفوژ، صاف شده و مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۳-۱۹) - نتایج حاصل از اندازه‌گیری همزمان مس و نیکل در نمونه‌های آلیاژهای سنتزی

درصد بازیابی	درصد بازیابی	نیکل		مس	نمونه‌ی آلیاژ
		مقدار اندازه‌گیری شده (%)	مقدار اضافه شده (%)	مقدار اندازه‌گیری شده (%)	
۱۰۶	۱۰۰	$5/3 \pm 0/4$	۰/۰	$80/3 \pm 0/6$	۱
۱۰۲	—	$15/3 \pm 0/3$	۱۰/۰	—	۱
۱۰۲	—	$25/4 \pm 0/4$	۲۰/۰	—	۱
۱۰۱	۱۰۱	$10/1 \pm 0/2$	—	$18/3 \pm 0/3$	۲

### ۳-۲- پیش تغلیظ بر - خط و اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم مس به روش تزریق در جریان پیوسته - اسپکترومتری جذب اتمی

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

#### ۳-۲-۱- محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیه‌ی آنها

در تهیه‌ی تمام محلول‌ها از آب دوبار تقطیر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای استفاده شد.

محلول مس (II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از انحلال ۰/۳۸۴۰ گرم از نمک مس (II) نیترات سه‌آبه ۹۹/۰ درصد در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. محلول‌های رقیق‌تر در هر روز با رقیق‌سازی از محلول غلیظ تهیه می‌شد.

محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار از انحلال ۱۶/۶ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ (مرک) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد و در مقابل سدیم کربنات استاندارد گردید.

محلول بافر pH=7/0 از اختلاط حجم‌های معین محلول‌های ۱/0 مولار سدیم هیدروژن فسفات و ۱/0 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 [۱۵۳] تهیه شد. ۱۷/۲ گرم (۰/۱ مول) ۲- هیدروکسی نفتالدهید حل شده در ۷۵/۰ میلی لیتر متانول، قطره قطره به محلول حاوی ۵/۱۵ گرم (۰/۰۵۰ مول) دی اتیلن تری آمین حل شده در ۲۵/۰ میلی لیتر متانول در یک بالن رفلاکس ۲۵۰/۰ میلی لیتری اضافه شد. 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  $\text{cm}^{-1}$

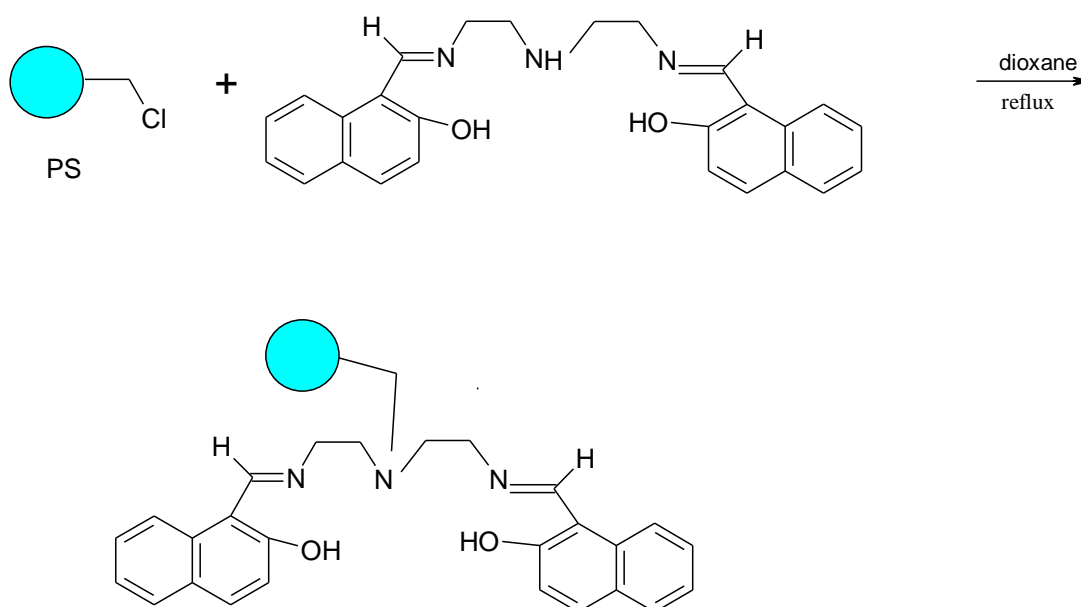
UV-Vis,  $\lambda_{\text{max}}$ (nm): 400, 310, 285, 247, 220

### ۳-۲-۳- واکنش لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی استیرن

در یک بالن ۱۰۰/۰ میلی لیتری مقدار ۵/۰ گرم از پلی استایرن کلرومتیله در ۵۰ /۰۰ میلی لیتر دی اکسان اضافه شد. سپس مقدار ۲/۰ گرم از لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت دو روز رفلکس شد. پس از آن محتوی بالن را دکانته کرده و ابتدا چند بار با دی اکسان و سپس چندین بار با متانول شستشو داده شد و جهت خشک کردن به مدت دو ساعت در ۱۰۰°C قرار داده شد. مقدار نیتروژن بر اساس آنالیز عنصری برابر ۳/۴۵٪ بدست آمد. نتایج حاصل از طیف IR 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<sup>-1</sup>

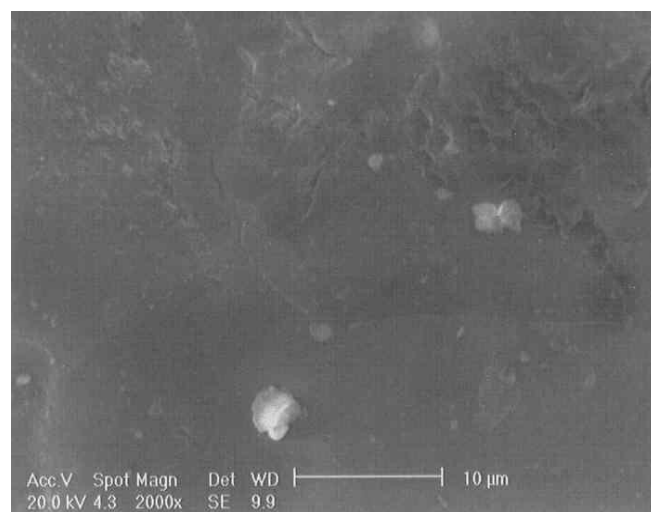
واکنش لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی استایرن در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است.



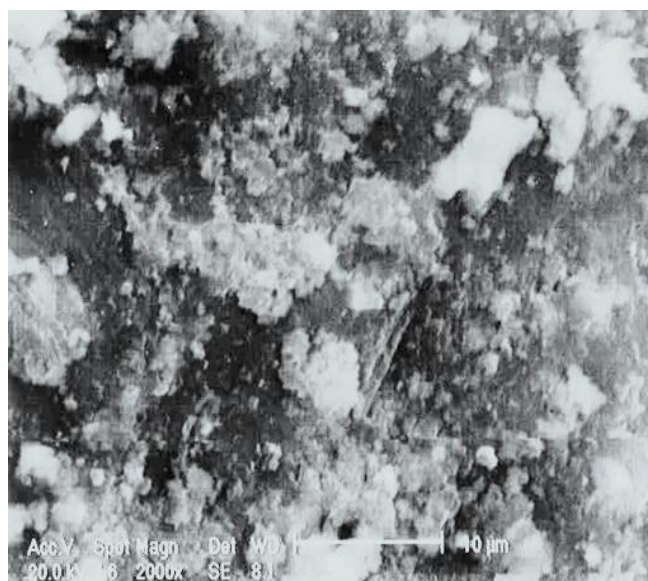
شکل (۳-۱۳)- واکنش لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی استایرن

به منظور تأیید اتصال لیگاند بر روی پلیمر طیف IR آن در نواحی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> ثبت شد. پیک مربوط به C-Cl گروه های CH<sub>2</sub>Cl پلیمر در ناحیه ۱۲۶۴ cm<sup>-1</sup> ظاهری گردد و بعد از اتصال لیگاند این پیک حذف

می‌گردد و همچنین پیک در نواحی  $1635\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند ایمینی  $\text{C}=\text{N}$ - در طیف IR لیگاند قرار گرفته بر روی پلیمر می‌باشد. از طرفی این پیک در طیف IR پلیمر ظاهر نمی‌گردد. این شواهد بیانگر اتصال کمپلکس بر روی پلیمر است. تصاویر میکروسکوپ پوشی الکترونی<sup>۱۹۲</sup> پلیمر پلی‌استایرن و لیگاند قرار گرفته بر روی آن در شکل (۳-۱۴) نشان می‌دهد که وجود ناهمواری سطح در کمپلکس 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  $0.3/45\%$  ( $0.82$  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.



(a)



(b)

شکل (۳-۱۴) - تصویر SEM: (a) پلی استایرن کلرومتیله (b) لیگاند متصل به پلی استایرن

### ۳-۲-۴- روش تهیهی ستون فاز جامد

برای تهیهی ستون فاز جامد از لوله‌های پلاستیکی با قطر داخلی ۲/۰ میلی‌متر استفاده شد.

۷۸ میلی‌گرم از پلی‌استایرن اصلاح شده توسط لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین

برای پر کردن ستون به روش خشک استفاده شد. دو انتهای ستون توسط پشم شیشه<sup>۱۹۳</sup> مسدود شد.

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

### ۳-۲-۴- وسایل و دستگاه‌های لازم

تمامی اندازه‌گیری‌ها توسط دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله شیمادزو AA-۶۷۰ مجهز به لامپ هالوکاتد مس و شعله‌ی هوا- استیلن انجام شد. پارامترهای دستگاهی مطابق با شرایط استاندارد جدول (۳-۲۰) تنظیم گردید.

جدول (۳-۲۰)-تنظیمات دستگاهی اسپکترومتر جذب اتمی شعله

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

برای تنظیم pH محلول‌های بافری از دستگاه pH متر مدل ۷۴۴ ساخت شرکت متراهم مجهز به الکتروود شیشه‌ی ترکیبی استفاده شد. برای پمپ محلول نمونه از یک پمپ پریستالتیک مدل ۵۲۰۱ (شرکت هایدولف<sup>۱۹۴</sup>) مجهز به لوله‌های سیلیکونی با قطرهای داخلی متفاوت و سرعت چرخش موتور قابل تنظیم استفاده گردید. سرعت جریان موردنظر از نمونه با بکارگیری لوله‌های سیلیکونی با قطر مناسب و تنظیم سرعت چرخش موتور پمپ تنظیم گردید. شیر انتخاب<sup>۱۹۵</sup> شش راهه رنوداین<sup>۱۹۶</sup> مدل ۵۰۱۱ ساخت شرکت

- 1.Hidolph
- 2.Selection Valve (SV)
- 3.Rheodyne



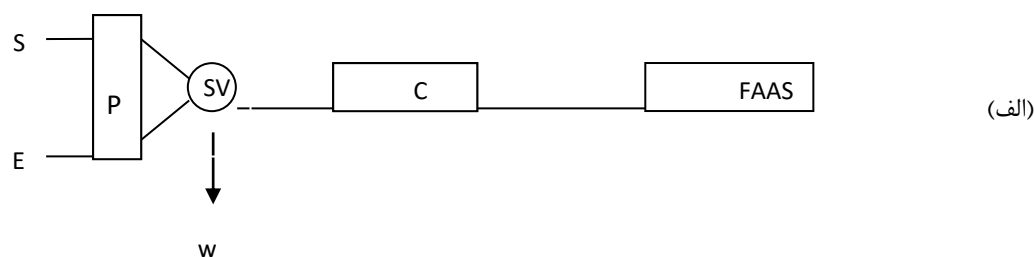
سابلکر برای مراحل پیش تغلیظ و شویش استفاده شد. لوله‌های تفلونی با قطر ۲ میلی‌متر برای تهیه‌ی ستون فاز جامد استفاده گردید. تصاویر SEM بوسیله‌ی SEM مدل ۳۰ XL ساخت شرکت فیلیپس به دست آمد. طیف UV-Vis بوسیله‌ی اسپکتروفتومتر شیمادزو مدل UV-۱۶۰ و طیف‌های IR بوسیله‌ی اسپکتروفتومتر شیمادزو مدل IR-۴۷۰ به دست آمد.

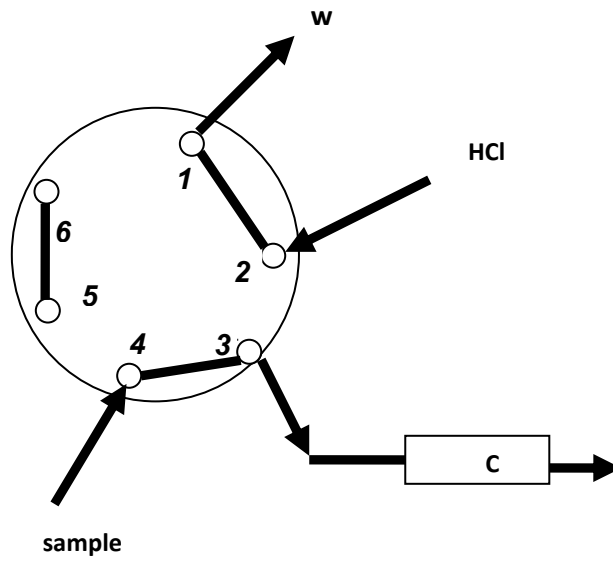
### ۳-۲-۶- طراحی سیستم پیش تغلیظ جریان پیوسته

برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر کم مس از سیستم پیش تغلیظ پیوسته‌ی نشان داده شده در شکل (۳-۱۵-الف) استفاده شد.

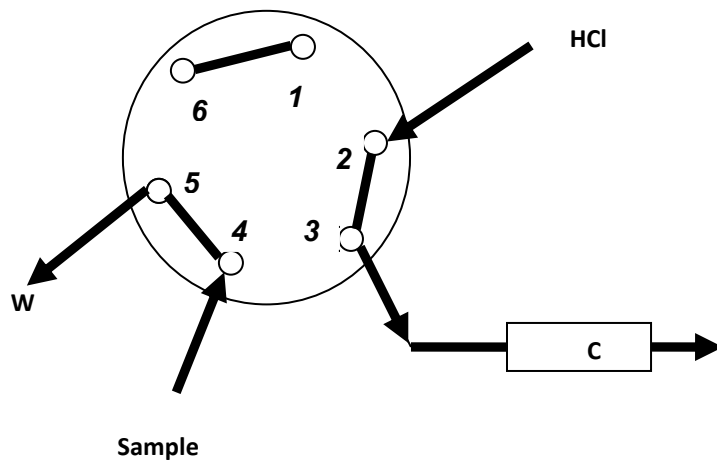
در این سیستم، پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مس مطابق زیر صورت می‌گیرد:

محلول نمونه و شوینده به وسیله‌ی پمپ پرستالتیک (P) از طریق لوله‌های سیلیکونی پمپ شده و وارد شیر انتخاب می‌شوند. پیش تغلیظ پیوسته و اندازه‌گیری بر-خط مس در دو مرحله‌ی متوالی انجام می‌شود. ابتدا شیر انتخاب  $SV_1$  در موقعیت نشان داده شده در شکل (۳-۱۳-ب) قرار داده می‌شود (مرحله‌ی پیش تغلیظ). در این صورت محلول نمونه در مدت زمان لازم برای پیش تغلیظ از ستون عبور داده می‌شود و خروجی ستون وارد فاضلاب می‌گردد. در خلال این مرحله محلول شوینده وارد FAAS می‌شود. سپس در مرحله‌ی اندازه‌گیری شکل (۳-۱۳-ج) شیر انتخاب  $SV_1$  در موقعیتی قرار می‌گیرد که شوینده اجازه‌ی عبور از ستون را پیدا کرده و خروجی ستون وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی می‌شود. با عبور شوینده از ستون در مدت زمان دلخواه مس (II) بازداری شده در ستون بوسیله‌ی شوینده شسته شده و وارد دستگاه می‌گردد در نتیجه یک پیک جذبی گذرا ثبت می‌شود که ارتفاع پیک (جذب) متناسب با غلظت مس (II) در محلول نمونه است.





(ب)



(ج)

شکل (۳-۱۵) - (الف) طرح کلی سیستم مورد استفاده در این پروژه. (P) پمپ پرستالتیک، (W) فاضلاب، (C) ستون، (E) شوینده و (SV) شیر انتخاب (ب) طرح شیر انتخاب در حالت نمونه‌گذاری در ستون (Loading) (ج) طرح شیر انتخاب در حالت شویش ستون (Elution).

### ۳-۲-۷- بررسی و بهینه‌سازی 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 پیش‌تغلیظ 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. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

۱- pH نمونه

۲- نوع شوینده

۳- غلظت شوینده

۴- حجم بافر

۵- سرعت جریان نمونه در حجم ثابت پیش‌تغلیظ

۶- حجم پیش‌تغلیظ

۷- طول ستون (مقدار مواد پرکننده‌ی ستون)

۸- قدرت یونی (مقدار نمک)

### ۳-۲-۷-۱- بررسی اثر pH نمونه

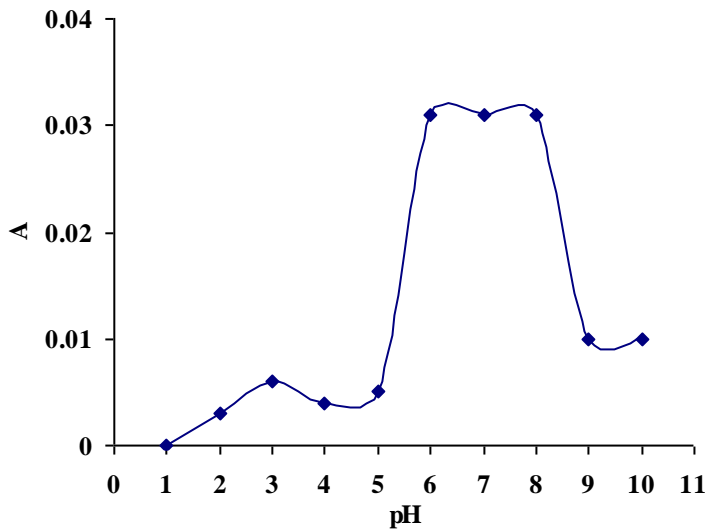
اثر pH نمونه بر روی حساسیت روش در محدوده‌ی  $pH=10/0-11/0$  بررسی شد. در این بررسی روش کار به شیوه‌ی زیر بود:

۵/۰ میلی‌لیتر محلول حاوی مس (II) با غلظت  $0/20$  میلی‌گرم بر لیتر بافری شده در pHهای موردنظر در محدوده‌ی  $pH=10/0-11/0$  (بوسیله‌ی  $2/0$  میلی‌لیتر از بافر مورد بررسی در بالن حجمی

میلی لیتری) با سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه از ستون پیش تغلیظ ۴/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از پیش تغلیظ به مدت زمان ۱۵۰ ثانیه، شیر انتخاب SV در موقعیتی قرار داده شد که محلول شوینده‌ی هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار به مدت ۳۰ ثانیه از ستون عبور نماید. در این صورت خروجی ستون وارد مه پاش جذب اتمی شد. سیگنال‌های حاصل برای محلول‌های نمونه با pHهای متفاوت ثبت شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۱) و شکل (۳-۱۶) گزارش شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که در گستره‌ی ۸/۰-۶/۰ pH میزان بازداري آنالیت توسط فاز جامد به بیشترین مقدار خود می‌رسد در نتیجه حساسیت بیشتری ایجاد می‌شود. لذا بافر فسفاتی ۷/۰ pH به عنوان pH بهینه برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردید.

جدول (۳-۲۱)- نتایج حاصل از بررسی اثر pH نمونه

جذب	pH
۰/۰	۱
۰/۰۰۳۰	۲
۱/۰۰۶۰	۳
۰/۰۰۴۰	۴
۰/۰۰۵۰	۵
۰/۰۳۱	۶
۰/۰۳۱	۷
۰/۰۳۱	۸
۰/۰۱۰	۹
۰/۰۱۰	۱۰



شکل (۳-۱۶) - بررسی اثر pH نمونه. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۵/۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۲/۰ میلی لیتر بافر مورد نظر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۴/۰ سانتی متر و هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

### ۳-۲-۷-۲-۳ - 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:

۵/۰ میلی لیتر محلول نمونه‌ی مس (II) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر در محیط بافر فسفات‌ی pH=۷/۰ (۲/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) با سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه در یک ستون ۴/۰ سانتی متری پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۵۰ ثانیه) با چرخش شیر انتخاب SV امکان عبور شوینده‌ی مورد نظر با سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه در مدت زمان ۳۰ ثانیه فراهم شد. خروجی

ستون وارد مه‌پاش جذب اتمی شد و سیگنال‌های حاصل از شویش مس (II) بازدارنده بوسیله‌ی هر یک از سه شوینده‌ی نیتریک اسید ۲/۰ مولار، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار و سولفوریک اسید ۱/۰ مولار ثبت شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۲) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که تفاوت چندانی در قدرت شویندگی سه شوینده‌ی مورد بررسی وجود ندارد. در این شرایط محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده‌ی بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۲۲) - نتایج حاصل از بهینه‌سازی نوع شوینده

نوع شوینده	جذب
<i>HCl</i>	۰/۰۳۱
<i>HNO<sub>3</sub></i>	۱/۰۳۴
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	۰/۰۲۶

### ۳-۲-۷-۳- بررسی غلظت شوینده

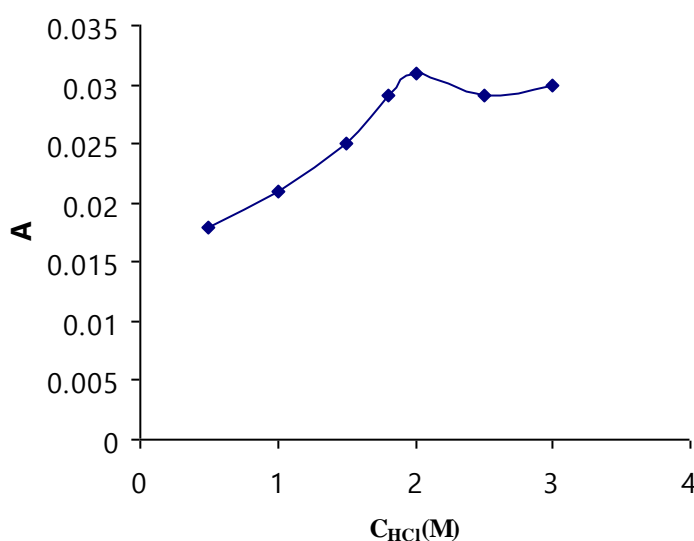
اثر غلظت شوینده بر روی سیگنال تجزیه‌ای در ناحیه‌ی غلظتی ۳/۰-۰/۵ مولار هیدروکلریک اسید بررسی و مورد بهینه‌سازی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

۵/۰ میلی‌لیتر از محلول نمونه‌ی مس (II) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در محیط بافر فسفاتی pH=۷/۰ (۲/۰ میلی‌لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری) با سرعت جریان ۲/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون پیش‌تغلیظ ۴/۰ سانتی‌متری عبور داده شد. پس از گذشت زمان پیش‌تغلیظ ۱۵۰ ثانیه شیر انتخاب SV با چرخش در موقعیتی قرار داده شد که محلول شوینده‌ی هیدروکلریک اسید در ناحیه‌ی غلظتی ۳/۰-۰/۵ مولار با سرعت جریان ۲/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه از ستون عبور نماید. در این صورت خروجی ستون وارد مه‌پاش جذب اتمی شد. و جذب محلول حاصل از شویش توسط FAAS اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۱۷) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که میزان واجذب یون فلزی بوسیله‌ی هیدروکلریک اسید ۱/۸ نرمال به ماکزیمم

می‌رسد و سپس تقریباً ثابت می‌شود. لذا به منظور اطمینان از شویش کامل ستون غلظت ۲/۰ نرمال هیدروکلریک اسید به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۲۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت شوینده

جذب	غلظت شوینده (مولار)
۰/۰۱۸	۰/۵
۰/۰۲۱	۱/۰
۰/۰۲۵	۱/۵
۰/۰۲۹	۱/۸
۰/۰۳۱	۲/۰
۰/۰۲۹	۲/۵
۰/۰۳۰	۳/۰



شکل (۳-۱۷)- بررسی اثر غلظت شوینده‌ی هیدروکلریک اسید بر حساسیت. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۵/۰ میلی‌لیتر، غلظت آنالیت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۲/۰ میلی‌لیتر بافر فسفات‌ی pH=۷/۰ (در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری)، سرعت جریان ۲/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، طول ستون ۴/۰ سانتی‌متر، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

### ۳-۲-۷-۴- بررسی حجم بافر

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

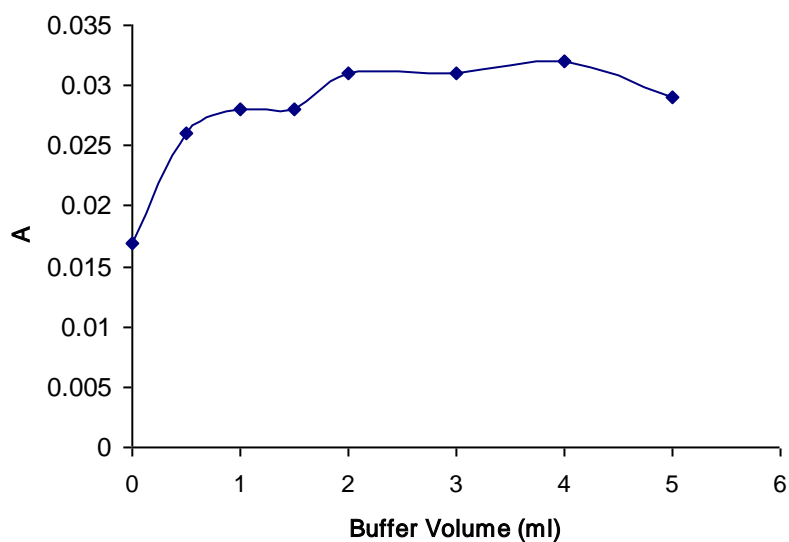
۵/۰ میلی‌لیتر محلول نمونه‌ی مس (II) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بافری شده بوسیله‌ی بافر فسفات‌ی pH=۷/۰ با حجم‌های موردنظر از بافر در محدوده‌ی ۵/۰-۰/۰ میلی‌لیتر، در یک ستون ۴/۰ سانتی‌متری با سرعت جریان ۲/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۵۰ ثانیه) با چرخش شیر انتخاب SV امکان عبور محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت جریان ۲/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در مدت زمان ۳۰ ثانیه از ستون فراهم شد. در این صورت خروجی ستون وارد مه‌پاش جذب اتمی شد سپس جذب محلول شسته شده توسط FAAS اندازه‌گیری گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۴) و شکل (۳-۱۸) گزارش شده است. بررسی نتایج نشان داد که در حجم‌های بیشتر از ۱/۰ میلی‌لیتر بافر، سیگنال



زمینه‌ی مربوط به بافر افزایش می‌یابد. بنابراین برای کاهش سیگنال زمینه و افزایش سیگنال آنالیت به سیگنال زمینه، حجم ۱/۰ میلی‌لیتر از بافر (که در آن سیگنال زمینه تقریباً برابر با صفر است) به عنوان مقدار بهینه برای تنظیم pH محلول نمونه در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری انتخاب شد.

جدول (۳-۲۴) - نتایج حاصل از بررسی اثر حجم بافر فسفاتی pH=۷/۰

جذب	حجم بافر (میلی‌لیتر)
۰/۰۱۷	۰/۰
۰/۰۲۶	۰/۵
۰/۰۲۸	۱/۰
۰/۰۲۸	۱/۵
۰/۰۳۱	۲/۰
۰/۰۳۱	۳/۰
۰/۰۳۲	۴/۰
۰/۰۲۹	۵/۰



شکل (۳-۱۸) - بررسی اثر حجم بافر. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۵/۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت جریان ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۴/۰ سانتی متر، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

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

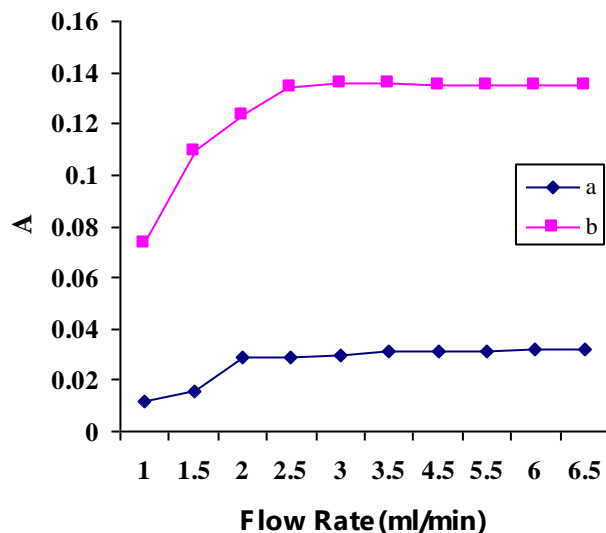
اثر سرعت جریان نمونه و سرعت جریان شوینده در گستره‌ی ۱/۰-۶/۵ میلی لیتر بر دقیقه بر روی سیگنال تجزیه‌ای برای دو غلظت ۰/۰۲۰ و ۰/۰۵۰ میلی گرم بر لیتر مس در حجم ثابت ۵/۰ میلی لیتری مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفت. در این بهینه‌سازی به صورت زیر عمل شد:

۵/۰ میلی لیتر محلول نمونه‌ی مس (II) با غلظت‌های ۰/۰۲۰ و ۰/۰۵۰ میلی گرم بر لیتر، بافری شده بوسیله‌ی بافر فسفاتی ۷/۰ pH (۱/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، در یک ستون ۴/۰ سانتی متری با سرعت جریان‌هایی در محدوده‌ی ۱/۰-۶/۵ میلی لیتر بر دقیقه پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۵۰ ثانیه) با چرخش شیر انتخاب SV امکان عبور محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت جریان‌هایی در محدوده‌ی ۱/۰-۶/۵ میلی لیتر بر دقیقه در مدت زمان ۳۰ ثانیه از ستون فراهم شد. در این صورت خروجی ستون وارد مه‌پاش جذب اتمی شد. سپس جذب محلول شسته شده توسط FAAS اندازه‌گیری گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۵) و شکل (۳-۱۹) نشان داده شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که با افزایش سرعت جریان، سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و سپس از ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه ثابت می‌شود. بنابراین می‌توان سیگنال تجزیه‌ای مستقل از سرعت جریان نمونه می‌باشد. لذا برای کاهش زمان تثبیت مس در ستون و افزایش سرعت نمونه‌گذاری سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه برای نمونه و شوینده به عنوان بهینه در بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۲۵) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت جریان در حجم پیش تغلیظ ثابت ۵/۰ میلی لیتر

سرعت جریان (میلی لیتر بر دقیقه)	جذب (۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس)	جذب (۰/۰۵۰ میلی گرم بر لیتر مس)
---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

•/•٧٣•	•/•١٢	١/•
•/١•٩	•/•١٦	١/٥
•/١٢٣	•/•٢٩	٢/•
•/١٣٤	•/•٢٩	٢/٥
•/١٣٦	•/•٣•	٣/•
•/١٣٦	•/•٣١	٣/٥
•/١٣٥	•/•٣١	٤/٥
•/١٣٥	•/•٣١	٥/٥
•/١٣٥	•/•٣٢	٦/•
•/١٣٦	•/•٣٢	٦/٥



شکل (۳-۱۹) - بررسی اثر سرعت جریان در حجم پیش تغلیظ ثابت. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۵/۰ میلی لیتر، بافر فسفاتی pH=۷/۰ (۱/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۴/۰ سانتی متری، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه. (a) غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس (b) غلظت ۰/۰۵۰ میلی گرم بر لیتر مس

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

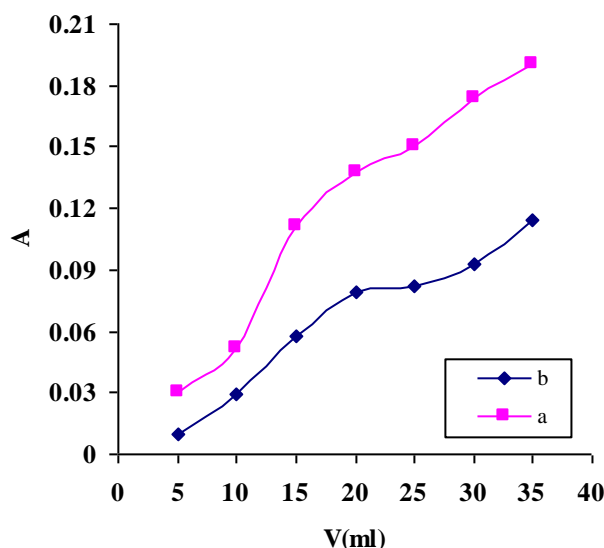
پس از بهینه کردن سرعت جریان نمونه در حجم ثابت، به بررسی اثر حجم محلول نمونه در یک سرعت جریان ثابت بر حساسیت روش پرداخته شد. روش کار به صورت زیر بود:

محلول نمونه با غلظت های ۰/۰۱۰ و ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، بافری شده بوسیله ی بافر فسفاتی pH=۷/۰ (۱/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، در گستره ی حجمی ۳۵/۰-۵/۰ میلی لیتر با سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه از یک ستون پیش تغلیظ ۴/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ در گستره ی زمانی ۳۵۰-۵۰ ثانیه شیر انتخاب SV با چرخش در موقعیتی قرار داده شد که محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه از داخل ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مه پاش دستگاه جذب اتمی شد. سپس جذب محلول حاصل از شویش توسط FAAS اندازه گیری شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۶) و شکل (۳-۲۰) نشان داده شده است. بررسی نتایج نشان می دهد که با افزایش حجم یا زمان پیش تغلیظ، میزان بازداري نمونه در ستون افزایش یافته و سیگنال

تجزیه‌ای نیز افزایش می‌یابد. بنابراین در بررسی‌های بعدی برای کاهش زمان پیش‌تغلیظ و افزایش سرعت نمونه‌گذاری حجم‌های ۱۰/۰ میلی‌لیتر (زمان پیش‌تغلیظ ۱۰۰ ثانیه) و ۲۵/۰ میلی‌لیتر (زمان پیش‌تغلیظ ۲۵۰ ثانیه) برای پیش‌تغلیظ استفاده شد.

جدول (۳-۲۶) - نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه‌ی پیش‌تغلیظ

جذب (۰/۰۲۰) میلی‌گرم بر لیتر (مس)	جذب (۰/۰۱۰) میلی‌گرم بر لیتر (مس)	حجم پیش‌تغلیظ (میلی‌لیتر)
۰/۰۳۰۰	۰/۰۱۰۰	۵/۰۰
۰/۰۵۲	۰/۰۲۹۰	۱۰/۰
۰/۱۱۱	۰/۰۵۸۰	۱۵/۰
۰/۱۳۸	۰/۰۷۹۰	۲۰/۰
۰/۱۵۰	۰/۰۸۲۰	۲۵/۰
۰/۱۷۴	۰/۰۹۳۰	۳۰/۰
۰/۱۹۰	۰/۱۱۴	۳۵/۰



شکل (۳-۲۰) - بررسی اثر حجم نمونه‌ی پیش‌تغلیظ شده. شرایط: بافر فسفات‌ی  $\text{pH}=7/0$  (۱/۰ میلی‌لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری)، سرعت جریان ۶/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، ستون پیش‌تغلیظ ۴/۰ سانتی‌متری و زمان شویش ۳۰ ثانیه. (a) غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر مس (b) غلظت ۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس

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

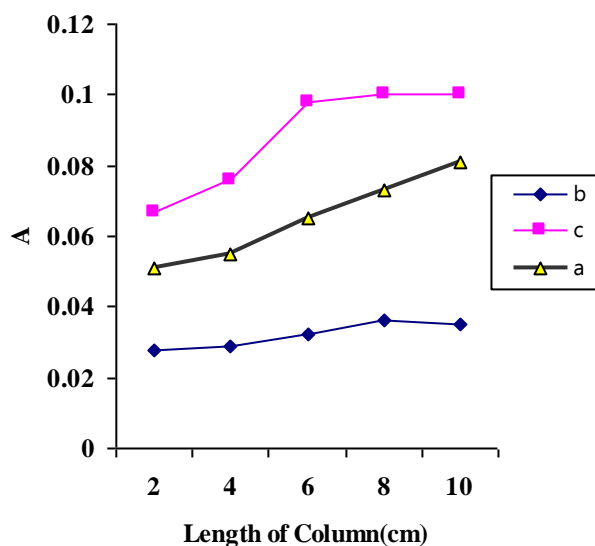
اثر طول ستون (مقدار مواد پرکننده) بر روی سیگنال تجزیه‌ای در گستره‌ی ۱۰/۰-۲/۰ سانتی‌متر برای دو غلظت ۰/۰۱۰ و ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر مس در دو حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۵/۰ میلی‌لیتر مورد بررسی قرار گرفت. در این بهینه‌سازی به صورت زیر عمل شد:

حجم موردنظر از هر یک از محلول‌های ۰/۰۱۰ و ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر مس بافری شده بوسیله‌ی بافر فسفات‌ی  $\text{pH}=7/0$  (۱/۰ میلی‌لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری)، با سرعت جریان ۶/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون‌های پیش‌تغلیظ با طول پر شده در محدوده‌ی ۱۰/۰-۲/۰ سانتی‌متر عبور داده شد. پس از

گذشت زمان‌های پیش‌تغلیظ (۱۰۰ و ۲۵۰ ثانیه) با چرخش شیر انتخاب SV محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت جریان ۶/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به مدت زمان ۳۰ ثانیه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شد. سپس جذب محلول شسته شده توسط FAAS اندازه‌گیری گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۷) و شکل (۳-۲۱) گزارش شده است. با بررسی نتایج بدست آمده مقدار بهینه‌ی طول ستون ۸/۰ سانتی‌متر انتخاب شد.

جدول (۳-۲۷)- نتایج حاصل از بررسی اثر طول ستون

جذب (۰/۰۲۰) (میلی‌گرم بر لیتر مس)	جذب (۰/۰۱۰) میلی‌گرم بر لیتر مس)		طول ستون (سانتی-متر)
	۲۵/۰ میلی‌لیتر	۱۰/۰ میلی‌لیتر	
۰/۰۴۱	۰/۰۶۷	۰/۰۲۸	۲/۰
۰/۰۵۵	۰/۰۸۰	۰/۰۲۹	۴/۰
۰/۰۶۵	۰/۰۹۸	۰/۰۳۲	۶/۰
۰/۰۷۳	۰/۱۰	۰/۰۳۶	۸/۰
۰/۰۸۱	۰/۱۰	۰/۰۳۵	۱۰/۰



شکل (۳-۲۱) - بررسی اثر طول ستون. شرایط: بافر فسفات  $\text{pH}=7/0$  (۱/۰ میلی در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه، زمان های پیش تغلیظ ۱۰۰ و ۲۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه. (a) غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر (b) غلظت ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر مس با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر (c) غلظت ۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر مس با حجم پیش تغلیظ ۲۵/۰ میلی لیتر

### ۳-۲-۵-۷- بررسی قدرت یونی (اثر نمک)

بررسی اثر یونی با استفاده از محلول نمک سدیم نترات ۲/۰ مولار و در گستره ی غلظتی ۶/۰-۰/۰ مولار انجام شد. روش کار به صورت زیر بود:

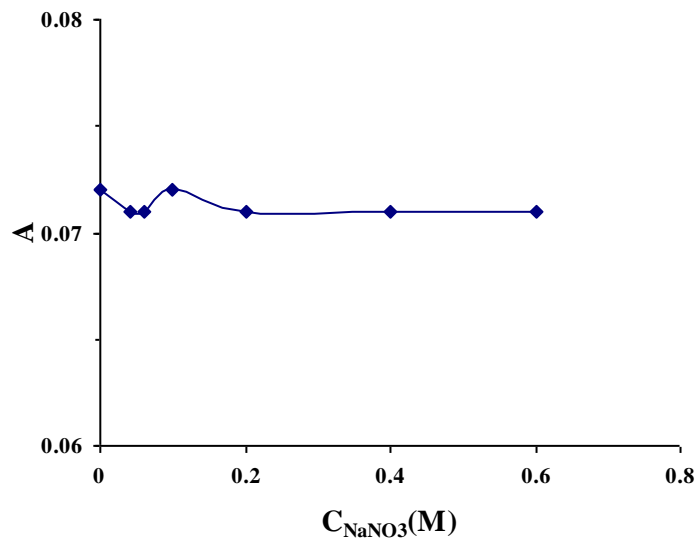
حجم های ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس بافری شده بوسیله ی بافر فسفات  $\text{pH}=7/0$  (۱/۰ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) و با تنظیم قدرت یونی (غلظت نمک) توسط سدیم نترات در گستره ی غلظتی مورد نظر با سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه از ستون پیش تغلیظ ۸/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۰۰ ثانیه) با چرخش شیر انتخاب SV محلول هیدروکلریدریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه از داخل ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مه پاش دستگاه جذب اتمی شد. سپس جذب محلول شسته شده توسط FAAS اندازه گیری شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۸) و شکل (۳-۲۲) گزارش شده است. بررسی نتایج نشان می دهد که با تغییر قدرت یونی تفاوت چندانی در سیگنال تجزیه ای مشاهده نمی شود.

جدول (۳-۲۸) - بررسی اثر قدرت یونی

جذب (۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس)	غلظت سدیم نترات (مولار)
۰/۰۷۲	۰/۰
۰/۰۷۱	۰/۰۴۰
۰/۰۷۱	۰/۰۶۰
۰/۰۷۲	۰/۱۰
۰/۰۷۱	۰/۲۰



۰/۰۷۱	۰/۴۰
۰/۰۷۱	۰/۶۰



شکل (۳-۲۲) - بررسی اثر قدرت یونی برای محلول ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر مس، بافر فسفاتنی pH=۷/۰ (۱/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) با سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه، ستون پیش تغلیظ ۸/۰ سانتی متری، زمان پیش تغلیظ ۱۰۰ و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

### ۳-۲-۶- شرایط بهینه

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

۱- هیدروکلریک اسید با غلظت ۲/۰ مولار به عنوان شوینده

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

۳- سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه

۴- ۸/۰ سانتی متر طول ستون

### ۳-۲-۷- رسم منحنی کالیبراسیون

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

محلول هایی با غلظت های متفاوت از مس (II) در گستره ی غلظتی ۰/۰۰۲۰-۰/۰۴۴ میلی گرم بر لیتر و ۰/۰۳۰-۰/۰۰۷۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برای حجم های پیش تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۵/۰ میلی لیتری در محیط بافر فسفاتی pH=۷/۰ (۱/۰ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) تهیه شد. سپس حجم های ۱۰/۰ و ۲۵/۰ میلی لیتری از هر یک از محلول ها به صورت جداگانه با سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه و از ستون پیش تغلیظ ۸/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ لازم برای هر یک از حجم های پیش تغلیظ، شیر انتخاب با چرخش در موقعیتی قرار داده شد که محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه از داخل ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مه پاش دستگاه جذب اتمی شد. سپس جذب محلول های شسته شده توسط FAAS اندازه گیری شد. نتایج به دست آمده و منحنی کالیبراسیون در جدول های (۳-۲۹) و (۳-۳۰) و شکل های (۳-۲۳) و (۳-۲۴) آمده است. نتایج حاصل نشان می دهد که در شرایط بهینه ی ذکر شده در بخش (۳-۲-۶) در دو حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۵/۰ میلی لیتری از نمونه به ترتیب در محدوده ی غلظتی ۰/۰۰۲۰-۰/۰۴۴ و ۰/۰۳۰-۰/۰۰۷۰ میلی گرم بر لیتر رابطه ی خطی بین سیگنال اندازه گیری شده (میزان جذب اتمی محلول حاصل از شویش) و غلظت مس (II) موجود در محلول وجود دارد.

با برازش داده ها به روش حداقل مربعات معادله ی رگرسیون برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر در محدوده ی غلظتی ۰/۰۰۲۰-۰/۰۴۴ میلی گرم بر لیتر مس به صورت زیر به دست آمد:

$$A=۳/۳۷۸۳C_{Cu(II)}+۰/۰۰۳۵$$

$$r=۰/۹۹۹۰(n=۱۶)$$

$$(۵-۳)$$

با برازش داده‌ها به روش حداقل مربعات معادله‌ی رگرسیون که برای حجم پیش‌تغلیظ ۲۵/۰ میلی‌لیتر  
محدوده‌ی غلظتی ۰/۰۳۰ - ۰/۰۰۰۷۰ میلی‌گرم بر لیتر مس به صورت زیر به‌دست آمد:

$$A = 9/112 C_{Cu(II)} + 0/0045 \quad r = 0/9984 (n = 10) \quad (3-6)$$

جدول (۳-۲۹) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون

برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر نمونه

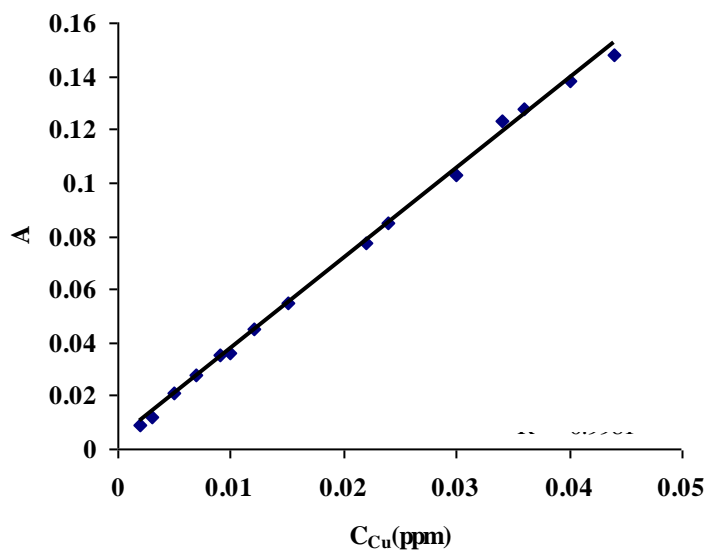
جذب	غلظت مس (میلی‌گرم بر لیتر)
-----	----------------------------

·/··۹۰·	·/··۲·
·/·۱۲·	·/··۳·
·/·۲۱·	·/··۵·
·/·۲۸·	·/··۷·
·/·۳۵·	·/··۹·
·/·۳۶·	·/·۱·
·/·۴۵·	·/·۱۲
·/·۵۵·	·/·۱۵
·/·۷۷·	·/·۲۲
·/·۸۵·	·/·۲۴
·/۱·۳	·/·۳·
·/۱۲۳	·/·۳۴
·/۱۲۸	·/·۳۶
·/۱۳۸	·/·۴·
·/۱۴۸	·/·۴۴

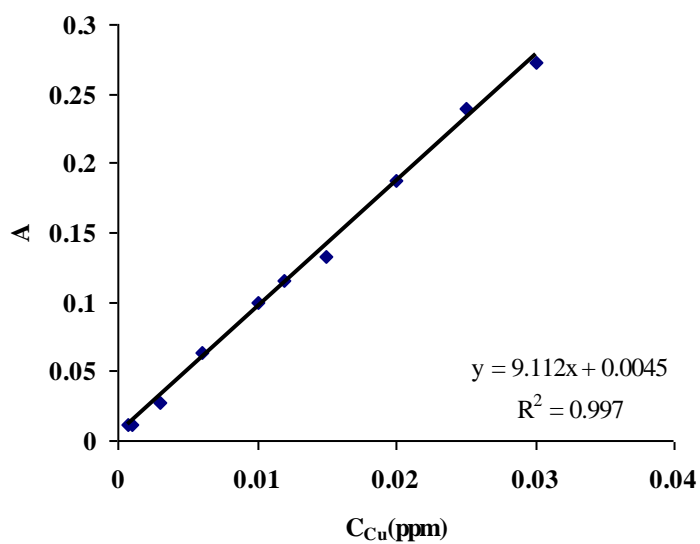
جدول (۳-۳۰) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون

برای حجم پیش تغلیظ ۲۵/۰ میلی لیتر نمونه

جذب	غلظت مس (میلی گرم بر لیتر)
۰/۰۱۲۰	۰/۰۰۰۷۰
۰/۰۱۱۰	۰/۰۰۱۰
۰/۰۲۸۰	۰/۰۰۳۰
۰/۰۶۴۰	۰/۰۰۶۰
۰/۱۰۰	۰/۰۱۰
۰/۱۱۶	۰/۰۱۲
۰/۱۳۲	۰/۰۱۵
۰/۱۸۷	۰/۰۲۰
۰/۲۴۰	۰/۰۲۵
۰/۲۷۳	۰/۰۳۰



شکل (۳-۲۳) - منحنی کالیبراسیون. شرایط: پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر محلول نمونه‌ی مس، بافر فسفات‌ی pH=۷/۰ (۱/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه، ستون پیش‌تغلیظ ۸/۰ سانتی متری، زمان پیش‌تغلیظ ۱۰۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.



شکل (۳-۲۴) - منحنی کالیبراسیون. شرایط: پیش‌تغلیظ ۲۵/۰ میلی‌لیتر محلول نمونه‌ی مس، بافر فسفات  $\text{pH}=7/0$  (۱/۰ میلی‌لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری)، سرعت جریان ۶/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، ستون پیش‌تغلیظ ۸/۰ سانتی‌متری، زمان پیش‌تغلیظ ۲۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

### ۳-۲-۸- بررسی مزاحمت‌ها

علیرغم گزینش‌پذیری ذاتی در اندازه‌گیری توسط FAAS، با انتخاب نمونه با غلظت ۰/۰۲ 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 میران جذب اتمی نمونه در غیاب گونه‌ی مزاحم در شرایط بهینه برای ۶ بار تکراری اندازه‌گیری شد و انحراف استاندارد جذب‌های حاصل محاسبه گردید. محدوده‌ی 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 مس (II) به محلول اضافه شد. جذب اتمی محلول حاصل پس از پیش‌تغلیظ به صورت بر-خط اندازه‌گیری شد. اگر مقدار جذب در فاصله‌ی اطمینان  $\bar{A} \pm 3S$  قرار داشت به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود مزاحم نیست در غیر این صورت نسبت گونه‌ی مزاحم به یون مس مرتباً کم می‌شد تا دیگر مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۳۱) آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده معلوم گردید که تعداد زیادی از یون‌ها هنگامی که به اندازه‌ی ۱۰۰۰ برابر مس در نمونه حضور داشته باشند در تعیین مس، مزاحمت جدی ایجاد نمی‌کنند. بیشترین اثر مزاحمت برای  $\text{Fe}^{+3}$  و  $\text{Hg}^{+2}$  می‌باشد. مزاحمت یون  $\text{Fe}^{+3}$  با استفاده از یون سیترات با غلظت ۲۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر تا حد ۲۰۰ برابر وزنی-وزنی مس (II) کاهش یافت. مزاحمت یون  $\text{Hg}^{+2}$  با استفاده از یون تارتارات با غلظت ۲۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر تا حد ۱۰۰۰ برابر وزنی-وزنی مس (II) رفع شد.

جدول (۳-۳۱) - بررسی اثر مزاحمت گونه‌های مزاحم و حد مجاز آنها نسبت به مس

گونه‌ی مزاحم	حد مجاز گونه‌ی مزاحم (وزنی-وزنی)
$K^+, Na^+, Mg^{+2}, Ba^{+2}, Sr^{+2}, NH_4^+, Ni^{+2}, As^{+3}, Co^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, MoO_4^{-2}, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{-2}, SO_3^{-2}, S_2O_3^{-2}, PO_4^{-3}, C_2O_4^{-2}, NO_2$ سیترات، تارتات، $SCN^-$	۱۰۰۰ برابر
$Pb^{+2}$	۸۰۰ برابر
$Ag^+, Mn^{+2}$	۶۰۰ برابر
$Al^{+3}, Cr^{+3}$	۴۰۰ برابر
$WO_4^{-2}$	۱۰۰ برابر
EDTA	۵۰ برابر
$Ca^{+2}, Fe^{+2}$	۲۵ برابر
$Hg^{+2}, Fe^{+3}$	۵ برابر

### ۳-۲-۹ - دقت و صحت روش

برای مطالعه‌ی دقت و صحت روش غلظت‌های متفاوتی از مس در دامنه‌ی خطی هر یک از منحنی‌های کالیبراسیون برای حجم‌های پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۵/۰ میلی‌لیتر انتخاب شد. برای هر یک از غلظت‌های انتخاب شده، ۱۰ بار اندازه‌گیری تکراری تحت شرایط بهینه انجام گردید. با استفاده از جذب‌های به دست آمده برای هر نمونه و معادله‌ی منحنی کالیبراسیون، مقدار مس معادل با جذب اندازه‌گیری شده به محاسبه شد. سپس میزان انحراف استاندارد برای غلظت مس در هر نمونه محاسبه شد. نتایج به دست آمده در جدول (۳-۳۲) آورده شده است.



جدول (۳-۳۲) - بررسی دقت و صحت روش

درصد بازیابی	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار مس موجود (میلی‌گرم بر لیتر)	حجم پیش تغلیظ (میلی‌لیتر)
۱۰۸/۳	۰/۰۱۳ ± ۰/۰۰۲	۰/۰۱۲	۱۰/۰
۱۰۳/۳	۰/۰۳۱ ± ۰/۰۰۳	۰/۰۳۰	۱۰/۰
۱۰۰/۰	۰/۰۱۰ ± ۰/۰۰۱	۰/۰۱۰	۲۵/۰
۱۰۴/۰	۰/۰۲۶ ± ۰/۰۰۲	۰/۰۲۵	۲۵/۰

### ۳-۲-۱۰- حد تشخیص روش

حد تشخیص تئورری این روش را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی (۳-۷) محاسبه نمود:

$$L.O.D. = \frac{KS_b}{m} \quad (۳-۷)$$

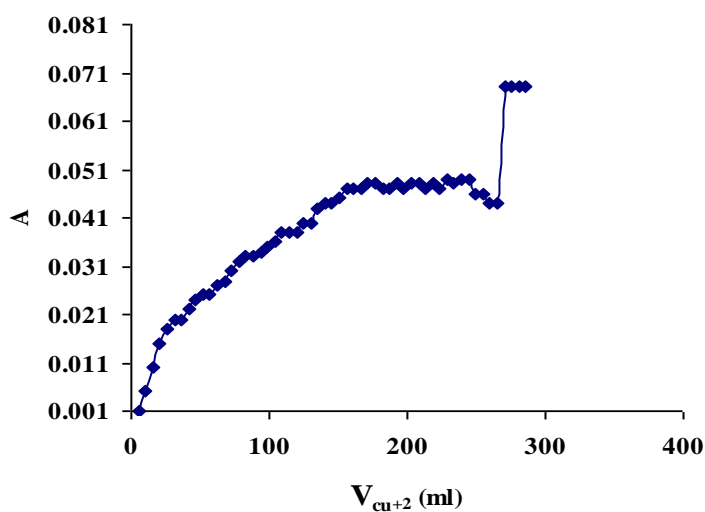
که در این رابطه  $K$  ضریب اطمینان،  $S_b$  انحراف استاندارد سیگنال‌های تکراری اندازه‌گیری شده برای شاهد و  $m$  شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر نشان داد که مقدار منطقی برای  $K$  برابر ۳ است. برای به‌دست آوردن حد تشخیص تئوری روش به صورت زیر عمل شد:

۱۰/۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر در محیط بافر فسفات  $pH=7/0$  (۱/۰ میلی‌لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری)، با سرعت جریان ۶/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و از ستون پیش‌تغلیظ ۸/۰ سانتی‌متری عبور داده شد. پس از گذشت زمان پیش‌تغلیظ (۱۰۰ ثانیه) شیر انتخاب با چرخش در موقعیتی قرار داده شد که محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت جریان ۶/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون عبور نماید. خروجی ستون وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شد. سپس جذب محلول حاصل از شویش توسط FAAS اندازه‌گیری شد. این مراحل برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری انجام شد. همچنین کلیه‌ی مراحل فوق برای حجم ۲۵/۰ میلی‌لیتر

شاهد انجام شد. مقادیر حد تشخیص برای حجم‌های پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۵/۰ میلی‌لیتر شاهد به ترتیب ۱/۴۱ و ۰/۶۶ میکروگرم بر لیتر به‌دست آمد.

### ۳-۲-۱۱- بررسی ظرفیت ستون

برای بررسی ظرفیت بازداری ستون یک محلول ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر مس به صورت پیوسته از مینی‌ستون ۸ سانتی‌متری با سرعت جریان ۶ میلی‌لیتر بر دقیقه عبور داده شد. حجم‌های ۵/۲ میلی‌لیتری از انتهای ستون در ظرف‌های جداگانه جمع‌آوری شد. سپس غلظت مس موجود در هر یک از ظرف‌ها توسط مکش مستقیم دستگاه FAAS اندازه‌گیری شد. این کار تا جایی ادامه داده شد که سیگنال تجزیه‌ای حاصل از پیش‌تغلیظ محلول ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر مس به مقدار سیگنال تجزیه‌ای محلول ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر مس با مکش مستقیم مه‌پاش رسید. سپس غلظت مس موجود در هر یک از ظرف‌ها توسط مکش مستقیم دستگاه FAAS اندازه‌گیری شد. هنگامی که سیگنال تجزیه‌ای حاصل از مکش مستقیم محلول ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر مس با سیگنال تجزیه‌ای حاصل از محلول جمع‌آوری شده از انتهای ستون برابر شد کار متوقف گردید. نتایج حاصل در شکل (۳-۲۵) نشان داده شده است. بررسی نتایج و محاسبات نشان می‌دهد که ستون حاوی ۷۸ میلی‌گرم پلیمر عامل دار شده قادر به بازداری ۲۷۰/۴ میکروگرم مس بوده، بنابراین ظرفیت بازداری ستون ۳/۴۷ میلی‌گرم مس به ازای هر گرم پلیمر به‌دست آمد.



شکل (۳-۲۵) - تعیین ظرفیت ستون به روش ناپیوسته. شرایط: پیش تغلیظ حجم ۵/۲ میلی لیتر محلول نمونه با غلظت ۱/۰ میلی گرم بر لیتر مس، محیط بافر فسفاتی pH=۷/۰ (۱/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون ۸/۰ سانتی متری، سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه.

### ۳-۲-۱۲- فاکتور تغلیظ<sup>۱۹۷</sup>

فاکتور تغلیظ برای یک گونه به صورت زیر تعریف می شود:

نسبت غلظت دو آنالیت که اولی بدون پیش تغلیظ و دومی با پیش تغلیظ عدد جذب یکسانی داشته باشند [۱۵۴].

برای بررسی توانایی ستون استفاده شده در روش پیشنهادی در میزان پیش تغلیظ یون مس به روش زیر عمل شد:

محلول هایی با غلظت های معین و متفاوت از مس در محیط با فر فسفاتی pH=۷/۰ تهیه شد. ابتدا میزان جذب هر یک از محلول ها بدون انجام عمل پیش تغلیظ و توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه گیری شد و سیگنال های مورد نظر توسط ثبات، ثبت شد. سپس حجم های ۱۰/۰ میلی لیتری از محلول های تهیه شده تحت شرایط بهینه پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۰۰ ثانیه) با چرخش شیر انتخاب محلول شوینده ی هیدروکلریک اسید از داخل ستون عبور داده شد. سپس جذب محلول حاصل از شویش توسط سیستم تزریق در جریان پیوسته - اسپکترومتری جذب اتمی به صورت بر - خط اندازه گیری شد. در این مرحله نیز سیگنال ها توسط ثبات، ثبت گردید. با مقایسه ارتفاع پیک های به دست آمده در دو مرحله مشخص شد که ارتفاع پیک محلول ۱/۰ میلی گرم بر لیتر مس بدون انجام پیش تغلیظ با ارتفاع پیک محلول ۰/۰۱۲۵ میلی گرم بر لیتر مس پیش تغلیظ شده تحت شرایط بهینه با یکدیگر برابرند.

با این توضیحات فاکتور پیش تغلیظ توسط رابطه‌ی (۳-۸)، ۸۰ به دست آمد. در این رابطه  $C_p$  غلظت مس بدون انجام فرآیند پیش تغلیظ و  $C_0$  غلظت مس تحت فرآیند پیش تغلیظ می‌باشد. نتایج حاصل در شکل (۳-۲۶) نشان داده شده است.

$$CF = \frac{C_p}{C_0} \quad (۳-۸)$$



شکل (۳-۲۶) - تعیین فاکتور پیش تغلیظ. مقایسه‌ی سیگنال‌های حاصل از محلول ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر مس در اندازه‌گیری با مکش مستقیم مه‌پاش و محلول ۰/۰۱۲۵ میلی‌گرم بر لیتر مس با استفاده از پیش تغلیظ بر- خط تحت شرایط بهینه.

### ۳-۲-۱۳- کاربرد روش

#### ۳-۲-۱۳-۱- اندازه‌گیری مس در نمونه‌های سنتزی

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی در اندازه‌گیری مس از چند نمونه‌ی سنتزی استفاده شد. برای تهیه‌ی نمونه‌های سنتزی از آب شهر و آب چشمه‌ی شاهرود و همچنین محلول نمک کلرید سدیم (مرک) با غلظت ۰/۴ مولار به عنوان بافت ثابت نمونه‌ها استفاده شد. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از

یون مس به حجم ثابتی از آب شهر، آب چشمه و محلول کلرید سدیم ۰/۴ مولار اضافه گردید تا نمونه‌های سنتزی به‌دست آید. نمونه‌های سنتزی حاصل به روش پیشنهادی پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۶ بار تکرار شد. در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها در جدول‌های (۳-۳۳)، (۳-۳۴) و (۳-۳۵) آمده است.

جدول (۳-۳۳) - اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آب شهر

درصد بازیابی	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار مس اضافه شده (میلی‌گرم بر لیتر)
—	< LOD	—
۹۳/۰	$0.0037 \pm 0.0004$	۰/۰۰۴
۱۰۶	$0.017 \pm 0.001$	۰/۰۱۶
۱۰۵	$0.021 \pm 0.002$	۰/۰۲
۱۰۴	$0.025 \pm 0.003$	۰/۰۲۴

جدول (۳-۳۴) - اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آب چشمه

درصد بازیابی	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی-گرم بر لیتر)	مقدار مس اضافه شده (میلی‌گرم بر لیتر)
-	< LOD	-
۱۰۲	$0.0051 \pm 0.0009$	۰/۰۰۵۰
۱۰۸	$0.014 \pm 0.001$	۰/۰۱۳
۱۰۶	$0.018 \pm 0.001$	۰/۰۱۷
۱۰۰	$0.025 \pm 0.001$	۰/۰۲۵
۹۷/۰	$0.032 \pm 0.002$	۰/۰۳۳

جدول (۳-۳۵) - اندازه‌گیری مس در نمونه‌های نمک کلرید سدیم ۰/۴ مولار

درصد بازیابی	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار مس اضافه شده (میلی-گرم بر لیتر)
-	< LOD	-
۱۱۰	$0.0066 \pm 0.0007$	۰/۰۰۶۰
۹۰/۰	$0.0090 \pm 0.003$	۰/۰۱۰
۱۰۰	$0.014 \pm 0.001$	۰/۰۱۴
۱۰۶	$0.019 \pm 0.002$	۰/۰۱۸
۱۰۰	$0.026 \pm 0.001$	۰/۰۲۶
۱۰۰	$0.030 \pm 0.002$	۰/۰۳۰

### ۳-۲-۱۳-۲-۳- پیش تغلیظ میدانی

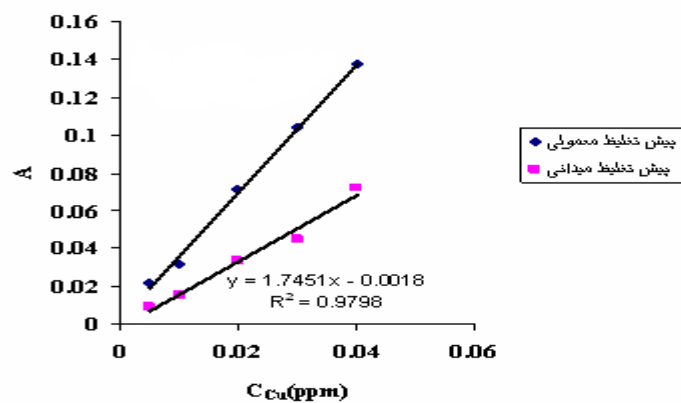
برای سهولت کار در مکان‌هایی که امکان دسترسی سریع به دستگاه جذب اتمی شعله و اندازه‌گیری دقیق وجود ندارد و همچنین به دلیل جذب سطحی نمونه با مقادیر کم مس بر دیواره‌ی ظرف انتقال دهنده،

می‌توان پمپ و ستون را به محل نمونه‌برداری منتقل کرده و عمل پیش‌تغلیظ را تحت شرایط بهینه‌ی مورد نظر انجام داد. پس از گذشت زمان پیش‌تغلیظ، از ستون ابتدا آب دوبار تقطیر و سپس جریان هوا عبور داده می‌شود تا ستون خشک شود. ستون خشک به محل اندازه‌گیری منتقل می‌شود. سپس آب دوبار تقطیر به عنوان جریان حامل از ستون عبور داده می‌شود و محلول شوینده از ستون عبور داده می‌شود. محلول حاصل از شویش توسط FAAS اندازه‌گیری می‌شود. برای بررسی چنین کاربردی به صورت زیر عمل شد:

پنج ستون با طول بهینه انتخاب شدند و تحت شرایط بهینه، غلظت‌های ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳ و ۰/۰۴ با حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتری به طور جداگانه در این ستون‌ها پیش‌تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش‌تغلیظ ابتدا آب دوبار تقطیر و سپس جریان هوا از هر یک از ستون‌ها عبور داده شد تا ستون خشک گردد. پس از گذشت ۲۴ ساعت ستون به سیستم متصل شد و آب دوبار تقطیر به مدت ۶۰ ثانیه به عنوان جریان حامل از ستون عبور داده شد سپس محلول شوینده از ستون عبور داده شد. محلول حاصل از شویش توسط FAAS اندازه‌گیری شود. نتایج حاصل در جدول (۳-۳۶) و شکل (۳-۲۷) نشان داده شده است.

جدول (۳-۳۶) - نتایج حاصل از بررسی کاربرد روش پیشنهادی برای پیش‌تغلیظ میدانی

غلظت مس (میلی‌گرم بر لیتر)	میزان جذب پس از پیش‌تغلیظ معمولی	میزان جذب پس از پیش‌تغلیظ میدانی
۰/۰۰۵۰	۰/۰۲۲	۰/۰۰۹۰
۰/۰۱۰	۰/۰۳۲	۰/۰۱۵۰
۰/۰۲۰	۰/۰۷۱	۰/۰۳۳۰
۰/۰۳۰	۰/۰۱۰۴	۰/۰۴۵۰
۰/۰۴۰	۰/۱۳۷	۰/۰۷۲۰



شکل (۳-۲۷)- بررسی امکان بکارگیری روش پیشنهادی در پیش‌تخلیظ میدانی. شرایط: حجم پیش‌تخلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، سرعت جریان ۶/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، زمان پیش‌تخلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

## فصل چهارم

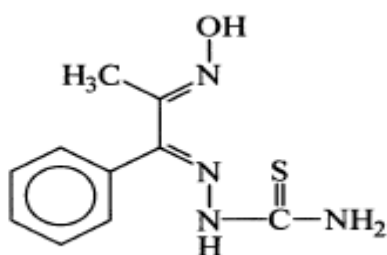
### بحث و نتیجه‌گیری



۴-۱- اندازه‌گیری همزمان مس و نیکل به روش اسپکتروفتومتری با استفاده از کالیبراسیون چند متغیره‌ی PLS<sub>1</sub> بر پایه‌ی SVD با استفاده از پیش‌پردازش داده‌ها

#### ۴-۱-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده

ساختار گسترده‌ی واکنشگر ۱- فنیل-۲،۱- پروپان دی آن-۲-اکسیم تیوسمی کاربازون (PPDOT) در شکل (۴-۱) نشان داده شده است. در این ساختار گسترده، دو گروه عاملی اکسیم و تیوسمی کاربازون را در یک ترکیب مشاهده می‌شود.



شکل (۴-۱) - ساختار گسترده‌ی لیگاند PPDOT

PPDOT یک لیگاند غیرویژه است که با بسیاری از کاتیون‌های فلزات واسطه نظیر مس (II)، نیکل (II)، روی (II)، کبالت (II)، نقره (I)، آهن (II) و آهن (III) کمپلکس تشکیل می‌دهد. نسبت استوکیومتری کمپلکس‌های مس (II) و نیکل (II) با لیگاند PPDOT، M:L=۱:۲ می‌باشد [۱۴۹]. همان‌گونه که در شکل (۳-۱) نشان داده شده است، کاتیون‌های مس و نیکل با لیگاند PPDOT کمپلکس‌هایی با طیف‌های جذبی متفاوت ایجاد می‌کنند. طول موج ماکزیمم کمپلکس‌های

مس (II) و نیکل (II) به ترتیب ۴۸۰ و ۴۰۲/۵ نانومتر می‌باشد. این کمپلکس‌ها در محیط مایسلی ۱- ستیل پیریدینیوم کلراید محلول می‌باشند. به دلیل همپوشانی بالای طیفی، اندازه‌گیری همزمان یون‌های مس (II) و نیکل (II) بوسیله‌ی کالیبراسیون یک متغیره مشکل است لذا می‌توان با ثبت طیف جذبی مخلوط دوتایی آنها

در ناحیه‌ی ۵۴۴-۳۹۰ نانومتر و به کارگیری کالیبراسیون چند متغیره‌ی حداقل مربعات جزئی، هر دو کاتیون را در مخلوط آنها به طور همزمان اندازه‌گیری کرد.

#### ۴-۱-۲- بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای تجربی

کمپلکس‌هایی که PPDOT با کاتیون‌های مس (II) و نیکل (II) تشکیل می‌دهد حلالیت کمی در آب دارند. ولی در N,N- دی متیل فرمامید تا حدی محلول می‌باشند [۱۴۹]. بنابراین برای اندازه‌گیری مس (II) و نیکل (II)، می‌توان کمپلکس آنها را در حلال‌های آلی استخراج کرد. از طرفی استفاده از سورفکتانت موجب افزایش حلالیت کمپلکس‌ها در آب می‌گردد و در نتیجه به کارگیری حلال‌های آلی را حذف می‌کند. این امر با توجه به اثرات حلال‌های آلی بر محیط زیست از نظر زیست محیطی اهمیت دارد.

سورفکتانت‌های مختلف اثرات متفاوتی بر انحلال کمپلکس‌ها و حساسیت روش دارند. بنابراین اثر سورفکتانت‌های متفاوت (آنیونی، کاتیونی و غیریونی) در میزان جذب و حلالیت کمپلکس‌های نیکل و مس با PPDOT مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که در محیط ماسیلی ۱- ستیل پیریدینیوم کلراید کمپلکس‌ها محلول بوده و ضریب جذب بالایی ایجاد می‌کنند. در حالیکه در محیط‌های ماسیلی تریتون X-۱۰۰ و سدیم دودسیل سولفات، میزان حلالیت کمپلکس‌های نیکل (II) و مس (II) با لیگاند PPDOT کاهش می‌یابد و منجر به تولید رسوب می‌شود. لذا محیط ماسیلی ۱- ستیل پیریدینیوم کلراید به عنوان سورفکتانت مناسب انتخاب شد.

pH عامل بسیار مهمی در حساسیت روش می‌باشد. اثر pH در ناحیه‌ی ۸/۰- ۱/۰ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۲) نشان می‌دهد که در pHهای کوچکتر از ۲/۰، لیگاند پروتونه شده بنابراین میزان تشکیل کمپلکس‌های مس (II) و نیکل (II) کاهش یافته و حساسیت در اندازه‌گیری این دو یون کاهش می‌یابد. در ناحیه‌ی pH=۳/۰-۸/۰ جذب کمپلکس مس ثابت می‌باشد. در حالیکه میزان جذب کمپلکس نیکل (II) در دامنه‌ی pH=۴/۰-۶/۰ ثابت بوده اما در pHهای بالاتر از ۵/۰ یون‌های هیدروکسیل و لیگاند در واکنش لیگاند با نیکل (II) رقابت کرده بنابراین میزان جذب کمپلکس نیکل (II) کاهش می‌یابد. لذا

با در نظر گرفتن حساسیت و

گزینش پذیری روش به طور همزمان بافر با  $\text{pH} = 5/0$  به عنوان  $\text{pH}$  بهینه برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردید. نتایج حاصل از بررسی نوع بافر از سه نوع بافر با  $\text{pH} = 5/0$  در جدول (۳-۲) نشان می‌دهند که میزان جذب کمپلکس مس (II) در حضور سه نوع بافر مورد استفاده تقریباً ثابت است. اما حساسیت برای کمپلکس نیکل (II) در حضور بافر سیتراتی به علت واکنش سیترات با نیکل (II) کم است. لذا با در نظر گرفتن حساسیت روش، بافر نوع استاتی برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

در بهینه‌سازی حجم بافر استاتی با  $\text{pH} = 5/0$  اثر حجم بافر در ناحیه‌ی  $5/0 - 1/0$  میلی‌لیتر بررسی شد. نتایج جدول (۳-۳) و شکل (۳-۳) نشان می‌دهد که جذب کمپلکس‌های مس (II) و نیکل (II) با لیگاند PPDOT با تغییرات حجم بافر ثابت می‌باشد. لذا حجم  $2/0$  میلی‌لیتر بافر به عنوان مقدار بهینه در بررسی‌های بعدی انتخاب شد. تا اینکه علاوه بر فراهم شدن ظرفیت بافری مناسب، میزان مزاحمت‌های احتمالی که در غلظت‌های بالای بافر ایجاد می‌شود کاهش یابد.

بررسی‌های بعدی نشان داد که در  $\text{pH} = 5/0$  سرعت تشکیل کمپلکس نیکل با PPDOT کم بوده و در نتیجه واکنش شیمیایی حالت سینتیکی به خود می‌گیرد. لذا برای افزایش سرعت تشکیل کمپلکس نیکل با PPDOT و خارج شدن از حالت سینتیکی و ایجاد حالت ترمودینامیکی محلول‌ها قبل از افزایش لیگاند تا نقطه‌ی جوش در حمام آب حرارت داده شدند و سپس محلول لیگاند به آنها اضافه گردید. با این کار تشکیل کمپلکس در دمای بالا انجام شده و فرآیند تعادلی می‌شود. در نتیجه حساسیت و تکرارپذیری در اندازه‌گیری یون‌ها افزایش می‌یابد.

اثر غلظت سورفکتانت ۱- ستیل پیریدینیوم کلراید در ناحیه‌ی غلظتی  $2/5 - 0/10$  درصد وزنی - حجمی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۴) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سورفکتانت در دامنه‌ی غلظتی  $2/5 - 0/10$  وزنی - حجمی حساسیت برای کمپلکس مس با PPDOT تقریباً ثابت می‌باشد در حالی که برای کمپلکس نیکل با PPDOT با افزایش غلظت سورفکتانت تا  $0/5$  درصد وزنی - حجمی میزان حساسیت افزایش می‌یابد و تا غلظت  $2/5$  درصد وزنی - حجمی میزان حساسیت تقریباً ثابت است. لذا با در

نظر گرفتن حلالیت کمپلکس‌ها غلظت ۲/۰ درصد وزنی- حجمی از سورفکتانت در بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

اثر غلظت لیگاند در ناحیه‌ی غلظتی  $10^{-5}$  -  $10^{-4}$  مولار بر میزان جذب کمپلکس‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۵) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت لیگاند، میزان جذب کمپلکس مس تا غلظت  $10^{-4}$  × ۴/۰ مولار افزایش یافته و سپس تا غلظت  $10^{-3}$  × ۲/۴ مولار تقریباً ثابت می‌ماند. در حالیکه میزان جذب کمپلکس نیکل تا غلظت  $10^{-4}$  × ۶/۰ مولار افزایش یافته و سپس تا غلظت  $10^{-3}$  × ۲/۴ مولار تقریباً ثابت می‌ماند. افزایش ابتدایی در حساسیت امری کاملاً طبیعی است زیرا با افزایش غلظت لیگاند میزان تشکیل کمپلکس افزایش می‌یابد. سپس با افزایش غلظت لیگاند مقادیر جذب و میزان تشکیل کمپلکس-ها تقریباً ثابت می‌ماند زیرا میزان تشکیل کمپلکس مستقل از غلظت لیگاند می‌شود. در غلظت‌های بالاتر از  $10^{-3}$  × ۲/۴ مولار لیگاند حتی در حضور غلظت‌های بالای سورفکتانت، حلالیت کمپلکس‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت  $10^{-3}$  × ۲/۴ مولار (حداکثر غلظت قابل دسترسی) از لیگاند موردنظر برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد تا از کامل بودن واکنش تشکیل کمپلکس اطمینان حاصل شود از طرفی اثر مزاحمت سایر کاتیون‌ها به علت مصرف لیگاند به حداقل مقدار ممکن برسد.

اثر قدرت یونی بر حساسیت تحت شرایط بهینه‌ی آزمایش و با حضور پتاسیم نیترات ۲/۰ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۶) نشان می‌دهد که قدرت یونی تأثیر چندانی بر حساسیت روش ندارد. علت این امر آن است که واکنش‌های تشکیل کمپلکس در دمای بالا رخ داده و تعادلی هستند لذا قدرت یونی اثر چندانی بر واکنش تشکیل کمپلکس ندارد. از طرف دیگر ثابت تشکیل کمپلکس‌های مس (II) و نیکل (II) با لیگاند PPDOT بزرگ می‌باشد [۱۴۹] در نتیجه اثر قدرت یونی بر ثابت تعادل چندان چشمگیر نمی‌باشد.

#### ۴-۱-۳-کالیبراسیون

بررسی‌ها نشان داد که در تعیین نیکل (II) در حضور مس (II) با غلظت ۸/۰ میلی‌گرم بر لیتر در دامنه‌ی غلظتی ۰/۰۵۰-۶/۰ میلی‌گرم بر لیتر نیکل (II) رابطه‌ی خطی بین غلظت نیکل (II) و جذب وجود دارد. دامنه‌ی خطی مس (II) در هر غلظتی از نیکل (II) ۰/۱۰-۸/۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.

در مدلسازی و تخمین غلظت، سری کالیبراسیون به روش طراحی آزمایش<sup>۱۹۸</sup> انتخاب شد. مقایسه‌ی نتایج حاصل از پیشگویی غلظت کاتیون‌های مس (II) و نیکل (II) با استفاده از PLS و MC-PLS به ترتیب در جدول‌های (۱۱-۳) و (۱۲-۳) نشان می‌دهد که نتایج حاصل از پیشگویی غلظت کاتیون نیکل (II) با استفاده از PLS و MC-PLS تفاوت چندانی نشان نمی‌دهد. از طرفی نتایج حاصل از پیشگویی غلظت کاتیون مس (II) بوسیله‌ی MC-PLS با خطای کمتری همراه خواهد بود. لذا برای اندازه‌گیری همزمان کاتیون‌های مس (II) و نیکل (II) در نمونه‌های حقیقی از MC-PLS استفاده شد. برای تعیین تعداد فاکتورهای بهینه و یا به عبارتی برای مدلسازی از روش مجموع مربعات خطا برای داده‌های ارزیابی استفاده شد. تعداد فاکتورهای بهینه با کمترین مقدار MAE% برای هر یک از کاتیون‌های مس (II) و نیکل (II) با استفاده از PLS به ترتیب ۲ و ۲ و با استفاده از MC-PLS به ترتیب ۶ و ۲ دست آمد.

#### ۴-۱-۴-ارزیابی آماری مدل‌های ساخته شده

نتایج آماری در جدول (۱۳-۳) نشان می‌دهد که در صورت استفاده از پیش‌پردازش داده‌ها و سپس مدلسازی به روش PLS در مقایسه با عدم استفاده از پیش‌پردازش داده‌ها در اندازه‌گیری همزمان کاتیون‌های مس (II) و نیکل (II)، نتایج برای مس (II) بهبود یافته در حالیکه برای نیکل (II) نتایج تغییر چندانی نشان نمی‌دهد. حد تشخیص روش برای کاتیون‌های مس (II) و نیکل (II) به ترتیب ۰/۱۰ و ۰/۰۴ به دست آمد.

#### ۴-۱-۵- گزینش پذیری روش

اثر مزاحمت گونه‌های بالقوه مزاحم در اندازه‌گیری ۱/۰ میلی‌گرم بر لیتر هر یک از کاتیون‌های مس و نیکل در جدول (۳-۱۴) نشان دهنده‌ی آن است که اکثر کاتیون‌ها در این روش مزاحمتی ندارند و روش پیشنهادی از گزینش‌پذیری مناسبی برخوردار است. نتایج حاصل از رفع مزاحمت جدی گونه‌های مزاحم در کمتر از ۲۰ برابر نسبت وزنی- وزنی هر یک از کاتیون‌های مس (II) و نیکل (II) در جدول‌های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) نشان داده شده است.

#### ۴-۱-۶- کاربرد روش

کارایی این روش در اندازه‌گیری همزمان دو کاتیون مس (II) و نیکل (II) با تجزیه‌ی نمونه‌های حقیقی شامل آب و آلیاژ مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر درصد بازیابی و RSD و انحراف استانداردها در جدول‌های (۳-۱۶) و (۳-۱۷) نشان دهنده‌ی صحت و دقت بالای این روش در اندازه‌گیری همزمان کاتیون‌های مس و نیکل در نمونه‌هایی با بافت‌های نسبتاً پیچیده می‌باشد. بنابراین می‌توان این روش را در اندازه‌گیری همزمان کاتیون‌های مس (II) و نیکل (II) در نمونه‌های حقیقی بکار گرفت.

#### ۴-۱-۷- مقایسه‌ی روش پیشنهادی با برخی روش‌های موجود

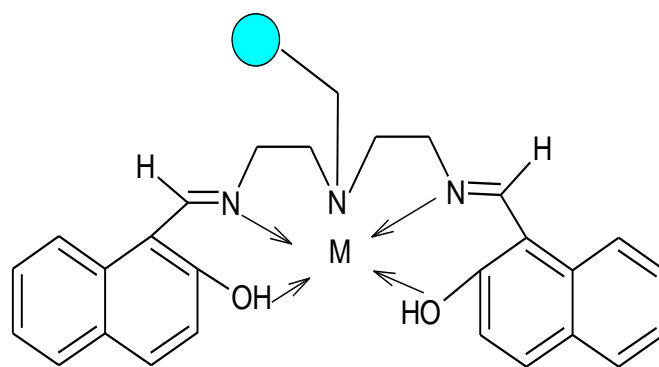
روش پیشنهادی نسبت به روش‌های منابع [۶۰ و ۱۱ و ۵] دامنه‌ی خطی بهتری برای هر دو کاتیون مس (II) و نیکل (II) دارد. روش پیشنهادی نسبت به روش منبع [۱۲] دامنه‌ی بازیابی بهتری دارد. روش پیشنهادی نسبت به روش‌های منابع [۶۳ و ۵۴] حد تشخیص بهتری برای هر دو کاتیون مس (II) و نیکل (II) دارد. روش پیشنهادی نسبت به روش منبع [۶۲] حد تشخیص بهتری برای کاتیون نیکل (II) دارد.

۲-۴- پیش تغلیظ بر- خط و اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم مس به روش تزریق در جریان پیوسته-

اسپکترومتري جذب اتمي

۱-۲-۴- سيستم شيميايي مورد استفاده

ليگاند N,N- بيس (نفتيليدن ايمينو) دي اتيلن تري آمين يك ليگاند غيروپژه است كه با برخي از كاتيون هاي فلزات واسطه نظير مس، كبات، كادميم و نيكل كمپلكس تشكيل مي دهد. ساختار پيشنهادي كمپلكس ليگاند مورد نظر با مس (II) با نسبت استوكيومتري،  $M:L=1:1$  در شكل (۲-۴) نشان داده شده است.



شكل (۲-۴)- ساختار پيشنهادي كمپلكس ليگاند N,N- بيس (نفتيليدن ايمينو) دي اتيلن تري آمين با كاتيون فلز

۲-۲-۴- بهينه سازي متغير هاي تجربي

ظرفيت تشكيل كمپلكس توسط گروههاي كي ليت دهنده ي جاذب پليمري به pH محيط وابسته است. لذا اثر pH بر حساسيت در محدوده ي ۱۰/۰-۱/۰ با استفاده از بافرهاي مناسب مورد بررسي قرار گرفت. نتايج حاصل در جدول (۳-۲۱) و شكل (۳-۱۶) نشان مي دهد كه، ميزان بازداري مس در pH پايين (محيط اسيدى) به دليل پروتونه شدن نقاط كئوردينه دهنده در ليگاند تثبیت شده کاهش مي يابد. در pH بزرگتر از ۸/۰ نیز به دليل رقابت يون هيدروكسيل و ليگاند در واكنش با مس (II)، ميزان بازداري مس کاهش يافته كه موجب کاهش در سيگنال تجزيه اي مي شود. بنا بر اين در محدوده ي pH=۶/۰-۸/۰ به دليل خنثي بودن بخشي از گروههاي ايميني و اتمهاي اكسيژن برهم كنش مناسب دهنده-

گیرنده با یون‌های مس، عمل بازداری آنالیت به خوبی انجام می‌شود. در مطالعات و بررسی‌های بعدی بافر فسفاتی  $\text{pH}=7/0$  به عنوان تنظیم‌کننده‌ی میزان اسیدتی‌هی نمونه مورد استفاده قرار گرفت.

طبیعت شوینده بر روی فرآیند واجذب آنالیت و اندازه‌گیری آن تأثیر دارد. شوینده‌های متفاوت هیدروکلریک اسید با غلظت  $2/0$  مولار، نیتریک اسید با غلظت  $2/0$  مولار و سولفوریک اسید با غلظت  $1/0$  مولار برای بررسی میزان بازیابی آنالیت و حساسیت روش مورد استفاده قرار گرفتند. انتخاب یک شوینده‌ی مناسب برای بهبود عملکرد سیستم پیش‌تغلیظ بر- خط توسط تزریق در جریان پیوسته که با FAAS کوپل شده است، دارای اهمیت می‌باشد. شوینده‌ی مناسب بایستی توانایی شویش کامل آنالیت جذب شده در ستون، با حجم کم را دارا باشد، به جهت اینکه به فاکتور تغلیظ بزرگ نیازمندیم. همچنین شوینده نباید بر صحت تعیین آنالیت اثر بگذارد. از طرف دیگر شوینده‌ی مورد نظر نباید سبب کاهش طول عمر ستون گردد. نتایج حاصل از بررسی نوع شوینده در جدول (۳-۲۲) نشان

می‌دهد که سولفوریک اسید  $1/0$  مولار توان بازیابی کامل مس را از ستون ندارد. ولی در میزان توانایی شویش هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید  $2/0$  مولار تفاوت چندانی مشاهده نمی‌شود. به دلیل خاصیت اکسندگی نیتریک اسید و توانایی آن در انجام واکنش‌های جانبی ناخواسته بر فاز جامد و جلوگیری از خوردگی مه‌پاش دستگاه جذب اتمی در مطالعات و بررسی بعدی از هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده‌ی بهینه استفاده شد. لازم به ذکر است که این شوینده از طریق کاهش شدید در  $\text{pH}$  ستون موجب کاهش ظرفیت کمپکس‌دهندگی لیگاند تثبیت شده بر سطح فاز جامد می‌شود. همچنین تشکیل کمپلکس آنیونی کلرو- مس (II) به واجذب مس (II) از سطح فاز جامد کمک می‌کند.

اثر غلظت شوینده بر حساسیت در ناحیه‌ی غلظت  $3/0-0/5$  مولار هیدروکلریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۱۷) نشان می‌دهد که میزان واجذب مس توسط هیدروکلریک اسید  $1/8$  مولار به ماکزیمم می‌رسد و سپس تقریباً ثابت می‌شود. لذا به منظور اطمینان از شویش کامل ستون در غلظت‌های بالاتر آنالیت، غلظت  $2/0$  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  $\text{pH}=7/0$  بر حساسیت روش در گستره‌ی حجمی  $5/0-0/0$  میلی‌لیتر بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۴) و شکل (۳-۱۸) نشان می‌دهد که در حجم‌های بیشتر از  $1/0$



میلی لیتر بافر، سیگنال زمینه‌ی مربوط به بافر افزایش می‌یابد. بنابراین برای کاهش سیگنال زمینه حجم ۱/۰ میلی لیتر از بافر که در آن سیگنال زمینه تقریباً برابر با صفر است به عنوان مقدار بهینه برای تنظیم pH محلول نمونه در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری انتخاب شد.

برای بررسی اثر سرعت جریان بر روی حساسیت واکنش در حجم ثابت، دو غلظت انتخابی ۰/۰۲۰ و ۰/۰۵۰ میلی گرم بر لیتر مس در حجم پیش تغلیظ ۵/۰ میلی لیتر در دامنه‌ی ۶/۵-۱/۰ میلی لیتر بر دقیقه مورد استفاده شدند. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۵) و شکل (۳-۱۹) نشان می‌دهد که برای غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر با افزایش سرعت جریان از ۲/۰-۱/۰ میلی لیتر بر دقیقه سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و سپس تا ۶/۵ میلی لیتر بر دقیقه ثابت می‌شود. برای غلظت ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر با افزایش سرعت جریان از ۲/۵-۱/۰ میلی لیتر بر دقیقه سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و سپس تا ۶/۵ میلی لیتر بر دقیقه ثابت بودن سیگنال را خواهیم داشت. علت پایین بودن سیگنال تجزیه‌ای در سرعت جریان‌های پایین با وجود حجم پیش تغلیظ ثابت برای هر یک از دو غلظت انتخابی، شویش ناقص آنالیت توسط شوینده می‌باشد. این شویش ناقص ناشی از عدم تطابق سرعت جریان شوینده (برابر با سرعت جریان نمونه) با سرعت مکش مه‌پاش می‌باشد. هنگامی که سرعت مکش مه‌پاش بیشتر از سرعت جریان نمونه باشد آنگاه محلول شوینده را سریع به داخل مه‌پاش مکیده و در نتیجه شوینده فرصت کافی برای شویش آنالیت جذب شده را نخواهد داشت. ثابت بودن سیگنال تجزیه‌ای با افزایش سرعت جریان نمونه نشان می‌دهد که افزایش سرعت جریان اثری بر بازیابی آنالیت ندارد. این بدان معنی است که سینتیک جذب آنالیت در ستون سریع بوده (بزرگ بودن ثابت تشکیل کمپلکس) و مستقل از سرعت جریان بارگذاری آنالیت در ستون است. لذا برای کاهش در زمان اندازه‌گیری‌ها و افزایش در سرعت نمونه‌گذاری سرعت جریان ۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه به عنوان سرعت جریان بهینه انتخاب گردید.

اثر حجم نمونه‌ی پیش تغلیظ شده در سرعت جریان بهینه بر روی حساسیت واکنش در دو غلظت انتخابی ۰/۰۱۰ و ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر در دامنه‌ی حجمی ۵/۰-۳۵/۰ میلی لیتر (بازه‌ی زمانی ۳۵۰-۵۰ ثانیه) بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۶) و شکل (۳-۲۰) 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. لذا به منظور کاهش در زمان اندازه‌گیری‌ها، حجم‌های پیش تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۵/۰ میلی لیتر در بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

در بررسی اثر طول ستون پیش تغلیظ (مقدار مواد پرکننده‌ی ستون) بر روی حساسیت واکنش، طول ستون در گستره‌ی ۱۰/۰-۲/۰ سانتی‌متر برای دو حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ و ۲۵/۰ دو غلظت انتخابی ۰/۰۱۰ و ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر مس مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۲۷-۳) و شکل (۳-۲۱) نشان می‌دهد که برای غلظت ۰/۰۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس با افزایش طول ستون تا ۶/۰ سانتی‌متر سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و پس از آن تقریباً ثابت است. از طرفی برای غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر مس با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر متناسب با افزایش طول ستون سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و سپس از طول ۸/۰ سانتی‌متر ستون به بعد تقریباً ثابت می‌شود. لذا برای افزایش دامنه‌ی خطی منحنی‌های کالیبراسیون و همچنین برای جلوگیری از پر شدن سریع ستون ۸/۰ سانتی‌متر طول ستون پیش تغلیظ به عنوان بهینه انتخاب شد.

اثر قدرت یونی بر حساسیت در ناحیه‌ی غلظتی ۰/۰۶-۰/۰ مولار سدیم نیترات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۸) و شکل (۳-۲۲) نشان می‌دهد که قدرت یونی تأثیر چندانی بر حساسیت روش ندارد. زیرا ثابت تشکیل کمپلکس مس با لیگاند تثبیت شده بر 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 محدوده‌ی غلظتی ۰/۰۴۴-۰/۰۰۲ میلی‌گرم بر لیتر مس برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر و همچنین ۰/۰۳-۰/۰۰۰۷ میلی‌گرم بر لیتر مس برای حجم پیش تغلیظ ۲۵/۰ میلی‌لیتر، بین غلظت مس (II) و سیگنال تجزیه‌ای رابطه‌ی خطی وجود دارد. معادلات مربوطه و مقادیر ضریب همبستگی در بخش (۳-۲-۷) آمده است.

مقادیر انحراف استاندارد برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری برای غلظت‌های ۰/۰۱۲ و ۰/۰۳۰ میلی‌گرم بر لیتر مس با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر و غلظت‌های ۰/۰۱۰ و ۰/۰۲۵ میلی‌گرم بر لیتر مس با حجم پیش تغلیظ ۲۵/۰ میلی‌لیتر به ترتیب برابر با ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۳، ۰/۰۰۱ و ۰/۰۰۲ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد که نشان دهنده‌ی دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۳۲) بیانگر صحت روش است.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۳۱) بیان می‌کند که بیشتر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در اندازه‌گیری مس مزاحم نیستند و روش از انتخابگری بالایی برخوردار است.

مقدار حدتشخیص روش برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر ۱/۴۱ میکروگرم بر لیتر و برای حجم پیش-تغلیظ ۲۵/۰ میلی‌لیتر ۰/۶۶ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.

بررسی نتایج و محاسبات نشان می‌دهد که ستون حاوی ۷۸ میلی‌گرم پلیمر عامل‌دار شده قادر به بازداری ۲۷۰/۴ میکروگرم مس بوده، بنابراین ظرفیت بازداری ستون ۳/۴۷ میلی‌گرم مس به ازای هر گرم پلیمر به دست آمد. از طرفی ستون موردنظر کارایی حداقل ۱۰۰۰ اندازه‌گیری را داراست.

فاکتور تغلیظ روش پیشنهادی تحت شرایط بهینه ۸۰ به دست آمد. فرکانس نمونه‌برداری برای حجم پیش-تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر (با زمان پیش‌تغلیظ ۱۰۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه) ۲۸ به دست آمد.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری مس در نمونه‌های سنتزی تهیه شده از آب شهر، آب چشمه و محلول نمک سدیم کلرید ۰/۴ مولار در جدول‌های (۳-۳۳)، (۳-۳۴) و (۳-۳۵) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که روش پیشنهادی دقت و صحت خوبی در اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی دارد. نتایج حاصل از بررسی کاربرد روش پیشنهادی به منظور پیش‌تغلیظ میدانی در جدول (۳-۳۶) و شکل (۳-۲۷) نشان می‌دهد که این روش کارایی لازم برای پیش‌تغلیظ میدانی را داراست.

#### ۴-۲-۶- مقایسه‌ی روش پیشنهادی با برخی روش‌های موجود

روش پیشنهادی نسبت به روش منبع [۸۸] فرکانس نمونه‌برداری بهتری دارد. روش پیشنهادی نسبت به روش منابع [۷۶]، [۸۰] و [۸۱] حد تشخیص بهتری دارد. روش پیشنهادی نسبت به روش منبع [۷۳] حد تعیین بهتری دارد. روش پیشنهادی نسبت به روش منبع [۶۹] فاکتور تغلیظ بهتری دارد.

#### ۴-۳- آینده‌نگری

روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری همزمان مس و نیکل را می‌توان برای تعیین سه‌تایی یون‌های مس، نیکل، کبالت و جیوه به صورت کمپلکس آنها با PPDOT استفاده کرد. از طرفی برای بهبود حساسیت و حد تشخیص روش می‌توان از تکنیک‌های مختلف پیش‌تغلیظ نیز استفاده کرد.

در فرآیند پیش تغلیظ بر- خط با جذب اتمی شعله می توان از تشبیت لیگاند موردنظر بر یک بستر دیگر استفاده کرد. روش پیشنهادی می تواند برای اندازه گیری سایر کاتیون ها مانند کادمیم، نیکل مورد استفاده قرار گیرد.

## **Simultaneous determination of copper (II) and nickel (II) with spectrophotometric method using multivariate calibration partial least squares by mean centering of ratio spectrum**

Abstract:

In this study a simple and sensitive spectrophotometric method for simultaneous determination of copper (II) and nickel (II) is proposed. This method is based on the complex formation of copper (II) and nickel (II) with 1-Phenyl-1,2-Propandione-2-Oxime-Thiosemicabazone (PPDOT) in the presence of 1-Cetyl Pyridinium Chloride. All effective parameters on the sensitivity of the method were optimized. Calibration (24 sample) and prediction (10 sample) data set prepared by measuring the absorbance of binary mixture of copper (II) and nickel (II) in the concentration ranges of 0.1-8.0  $\mu\text{gml}^{-1}$  for copper (II) and 0.05-6.0  $\mu\text{gml}^{-1}$  for nickel (II), respectively. The result obtained by applying partial least squares method based on the singular value decomposition was used for preprocessing of absorbance data. The obtained results by applying partial least squares with and without mean centering of ratio spectrum were statistically compared.

The  $3\sigma$  Detection limits were 0.10 and 0.040  $\mu\text{gml}^{-1}$  copper (II) and nickel (II), respectively. The relative standard deviations for five replicate determinations of 2.0 and 4.0  $\mu\text{gml}^{-1}$  of copper (II) were 4.8 and 2.1 and for five replicate determinations of 2.5 and 3.5  $\mu\text{gml}^{-1}$  nickel (II) were 0.99 and 1.4, respectively. The method has been applied to the simultaneous determination of copper (II) and nickel (II) in tap water, spring water and alloy samples with satisfactory results (Recovery 94- 103% for copper (II) and 101- 108% for nickel (II)).

Keywords: copper (II), nickel (II), Partial least squares, singular value decomposition, mean centering of ratio spectrum, spectrophotometry.

## **On – line preconcentration of copper 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 (naphthiliden imino) diethyltriamin bonded on polystyrene has been used by flame atomic absorption spectrometry using a flow injection manifold.

Copper (II) can be quantitatively retained on adsorbent filled in a minicolumn at pH=7.0. The elution of copper with HCl 2.0 M from the sorbent is quantitative. The effect of various chemical and instrumental variables on the preconcentration and determination of copper (II) has been investigated. Under the optimum conditions, for 10 ml of sample solution the calibration graph was linear in the range of 0.0020-0.044. The  $3\sigma$  limit of detections were 1.41 and 0.66 using 10 and 25 ml of sample solution, respectively. A preconcentration factor of 80 can be achieved for 10 ml of sample solution. The relative standard deviations for 10 replicate determination of 0.012 and 0.030  $\mu\text{gml}^{-1}$  of copper (II) were 0.013 and 0.031 respectively. The method has been applied to the determination of copper in tap water, spring water and sodium chloride solution with satisfactory results (Recovery 90-110%).

Keywords: Copper, solid phase extraction, on-line preconcentration, flame atomic absorption spectroscopy



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Chemistry**

**M.Sc. Thesis in Analytical Chemistry**

**Simultaneous determination of copper (II) and nickel (II) with spectrophotometric method using multivariate calibration partial**

**least squares and Determination of trace amounts of copper(II) with  
atomic absorption**

**By:**

**S. Kalvani**

**Supervisor:**

**Dr. M. Arab**

**Advisor:**

**Dr. Gh. Bagherian**

**March 2008**

منابع:

[1]- [www.ngdir.com](http://www.ngdir.com)

[2]- [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)

[3]- Ni, Y., *Anal. Chim. Acta*, 284 (1993) 199.

[4]- Garcia R., A. M., Detorres, A. G., Pavon, J. M. and Ojeda, C. B., *Talanta*, 47 (1998) 463.

- [5]- Zareh, M. K., Mossoumi, A. and Tavallali, H., *Microchem. J.*, 63 (1999) 257.
- [6]- Khayamian, T., Ensafi, A. A. and Hemmateenejad, B., *Talanta*, 49 (1999) 587.
- [7]- Ni, Y. and Jin, L., *Chemom and Intel. Lab. System*, 45 (1999) 105.
- [8]- Ni, Y., Chen, S. and Kokot, S., *Anal. Chim. Acta*, 463 (2002) 305.
- [9]- Ghasemi, J., Ahmadi, Sh. and Torkestani, K., *Anal. Chim. Acta*, 487 (2003) 181.
- [10]- Hejazi, L., Mohammadi, D. E., Yamini, Y. and Brerton, R. G., *Talanta*, 62 (2004) 183.
- [11]- Ghasemi, J., Shahabadi, N. and Seraji, H. R., *Anal. Chim. Acta*, 510 (2004) 121.
- [12]- Vukovic, J., Matsuoka, S., Yoshimura, K., Grdinic, V., Grubestic, J. R. and Zuponic, O., *Talanta*, 71 (2007) 2085.
- [13]- Goullé, J. P., Mahieu, L., Castermant, J., Neveu, N., Bonneau, L., Lainé, G., Bouige, D. and Lacroix, C., *Forensic Sci. Inter.*, 153 (2005) 39.
- [14]- Coedo, A. G., Padilla, I. and Dorado, M. T., *Talanta*, 67( 2005) 136.
- [15]- Melaku, S., Dams, R. and Moens, L., *Anal. Chim. Acta*, 543 (2005)117.
- [16]- Saint'Pierre, T. D., Maranhão, T.A., Frescura, V. A. L. and José, A. *Spectrochim. Acta. B: At. Spect*, 60( 2005) 605.
- [17]- Pekney, N. J. and Davidson, C. I., *Anal.. Chim.. Acta*, 540 (2005) 269.
- [18]- Ruey-Lin Ueng, R., L., Jiang, S. J., Wan, C. C., and Sahayam, A. C., *Anal.. Chim. Acta*, 536 (2005) 295.
- [19]- Montesinos, P. C., Cervera, M. L. Pastor, A. and Guardia, M. I., *Anal. Chim. Acta*, 531( 2005) 111.
- [20]- Liawruangrath, S., Som-aum, W. and Townshend, A., *Talanta*, 58 (2002) 1177.
- [21]- Saint'Pierre, T. D., Dias, L. F., Pozebon, D., Aucélio, R. Q., Curtius, A. J. and Bernhard, Welz, *Spectrochim. Acta, B: At. Spect.*, 57 (2002) 1991.
- [22]- Liang, Q., Jing, H. and Gregoire, D.C., *Talanta*, 51( 2000) 507.
- [23]- Yin, J., Jiang, Z., Chang, G. and Hu, B., *Anal.. Chim.. Acta*, 540 (2005) 333.
- [24]- Maltz, H. F., Vieira, M. A., Riberiro, A. S., Curtius, A. J. and Carasek, *Talanta, In Press*, 2007.
- [25]- González, R. D., Piñeiro, A.M., Barrera, A. B. and Barrera, P.B., *Talanta*, 66 (2005) 937.
- [26]- Farfal, C. P., Pineiro, A. M., Barrera, A. B., Barrera, P.B., Cancino, H. P. and Henríquez, G., *Anal. Chim. Acta*, 548 (2005) 183.
- [27]- Souza, R.M., Mathias, B.M., Silveira, C. and Aucélio, R. Q., *Spectrochim. Acta, B:At. Spect.*, 60 (2005) 711.

- [28]- Balbinot, L., Smichowski, P., Farias, S., Arruda, M. A. Z., Vodopivec, C. and Poppi, R.J., *Spectrochim. Acta, B: At. Spect.*, 60 (2005) 725.
- [29]- Romaní, J. O., Pineiro, A. M., Barrera, A. B. and Barrera, P. B., *Anal. Chim. Acta*, 536(2005) 213.
- [30]- Smichowski, P., Marrero, J. and Gómez, D., *Microchem. J.*, 80 (2005) 9.
- [31]- Smichowski, P., Marrero, J. and Gómez, D., *Microchem. J.*, 81 (2005) 17.
- [32]- Wang, J., Nakazato, T., Sakanishi, K., Yamada, O., Tao, H. and Saito, I., *Anal. Chim. Acta*, 514 (2004) 115.
- [33]- Carrión, N., Murillo, M., Montiel, M. and Díaz, D., *Spectrochim. Acta, B: At. Spect.* 58 (2003) 1375.
- [34]- Vassileva, E. and Furuta, N., *Spectrochim. Acta, B: At. Spect.*, 58 (2003) 1541.
- [35]- Huang, C., Jiang, Z. and Hu, B., *Talanta*, 73 (2007) 274.
- [36]- Menegário, A. A. and Giné, M. F., *Spectrochim. Acta, B: At. Spect.*, 56 (2001) 1917.
- [37]- Díaz, A. and Barrera, A. B., *Spectrochim. Acta, B: At. Spect.* 57 (2001) 1917.
- [38]- Zeiner, M., Steffan, I. and Juranovic, I., *Microchem. J.* 81 (2005) 171.
- [39]- Anthemidis, A. N., Arvanitidis, V. and Stratis, J. A., *Anal. Chim. Acta*, 537 (2005) 271.
- [40]- Paneva, V. Z., Cundeva, K. and Stafilov, T., *Spectrochim. Acta, B: At. Spect.*, 60 (2005) 403.
- [41]- Ioannidou, M. D., Zachariadis, G. A., Anthemidis, A. N. and Stratis, J. A., *Talanta*, 65 (2005) 92.
- [42]- Tuncel, S.G., Karakas, S.Y. and Dogangün, A., *Talanta*, 63 (2004) 273.
- [43]- Giokas, .D. L., Eksperiandova, L. P., Blank, A. B. and Karayannis, M. I., *Anal. Chim. Acta*, 505 (2004) 51.
- [44]- Pohl, P. and Prusisz, B., *Anal. Chim. Acta*, 502 (2004) 83.
- [45]- Guo, Y., Din, B. Liu, Y., Chang, X., Meng, S. and Liu, J., *Talanta*, 62( 2004)207.
- [46]- Budic, B. and Klemenc, S., *Spectrochim. Acta, B: At. Spect.*, 55 (2000) 681.
- [47]- Sahuquillo, A., Rubio, R. Ribo, J.M., Ros, E. and Vela, M., *J. Trace Elements in Medicine and Biology*,14 (2000) 96.
- [48]- Ramesh, A., Mohan, K. R. and Sessaiah, K., *Talanta*,57 (2002) 243.
- [49]- Saitoh, K. and Suzuki, N., *Anal. Chim. Acta*, 178 (1985) 169.
- [50]- Park, Y. J. and Hardy, T. K., *J. Chromatog. A*, 481 (1989) 287.
- [51]- Khuhawar, M. Y. and Lanjwani, S. N., *Talanta*, 43 (1996) 767.
- [52]- Niwa. H., Yasui, T., Ishizuki, J., Chi, A. Y., Yamada, H. and Wada. H., *Talanta*, 45 (1997) 349.



- [53]- Ali, A., Shen, H. and Yin, X., *Anal. Chim.*, 369 (1998) 215.
- [54]- Khuhawar, M. Y. and Lanjwani, S. N., *Talanta*, 46 (1998) 485.
- [55]- Zeng, W., Chen, Y., Cui, H., Wu, F., Zhu, Y. and Fritz, J. S., *J. Chromatog. A*, 1118 (2006) 68.
- [56]- Kaur, V., Aulakh, S. T. and Malik, A. K., *Anal. Chim. Acta*, 603 (2007) 44.
- [57]- Khuhawar, M. Y., Sarafraz, A., Yazdi, and Uden, P. C., *J. Chromatog. A*, 636 (1993) 271.
- [58]- Zhang, Z. Q., Chen, S. Z., Lin, H. M. and Zheng, H., *Anal. Chim. Acta*, 272 (1993) 227.
- [59]- Colombo, C. and Vandenberg, C. M. G., *Anal. Chim. Acta*, 337 (1997) 29.
- [60]- Ni, Y., *Talanta*, 47 (1998) 137.
- [61]- Rios. A. and Valcarcel, M., *Talanta*, 32 (1985) 851.
- [62]- Grabaric, Z., Eskinja, L., Koprivanc, N. and Mesinovic, A., *Microchem. J.*, 46 (1992) 360.
- [63]- Wang, N., Liang, W. and Qi, P., *Talanta*, 40 (1993) 897.
- [64]- Trada, K., Matsumoto, K. and Inaba, T., *Anal. Chim. Acta*, 170 (1985) 225.
- [65]- Bankovsky, Y. A. Vircavs, M. V., Veveris, O. E., Pelne, A. R. and Vircava, D. K., *Talanta*, 34 (1987) 179.
- [66]- Zaray, G., Burbo, D., Broekaert, J. A. C. and Leis, F., *Spectrochim. Acta, B: At. Spect.*, 43 (1988) 255.
- [67]- Shkinev, V. M., Gomolitskii, V. N., SpivaKov, B. Y., Geceler, K. E. and Bayer, E., *Talanta*, 36 (1989) 861.
- [68]- Kocjan, R. and Przeszlei Kowski, S., *Talanta*, 39 (1992) 63.
- [69]- Roman, L., Floreano, E. F., Sandulescu, R. and Mirel, S., *J. Pharma. and Bio.*, 14 (1996) 1003.
- [70]- Narin, I., Soylak, M., Elci, L. and Dogan, M., *Talanta*, 52 (2000) 1041.
- [71]- Saracoglu, S. and Elci, L. *Anal. Chim. Acta*, 452 (2002) 77.
- [72]- Goswami, A. and Singh, A. K., *Anal. Chim. Acta*, 454 (2002) 229.
- [73]- Umashankar, V., Radhamani, R., Ramadoss, K. and Murty, D. S. R., *Talanta*, 57 (2002) 1029.
- [74]- Goswami, A., Singh, A. K. and Venkataramani, B., *Talanta*, 60 (2003) 1141.
- [75]- Kenduzler, E. and Turker, A. R, *Anal. Chim. Acta*, 480 (2003) 259.
- [76]- Prabhakaran, D. and Subramanian, M. S., *Talanta*, 59 (2003) 1227.
- [77]- Diniz, M. C. T., Filho, O. F. and Rohwedder, J. J. R., *Anal. Chim. Acta*, 525 (2004) 281.

- [78]- Aki, M. A. A., Kenawy, I. M. M. and Lasheen, R. R., *Microchem. J.*, 78 (2004) 143.
- [79]- Demirbas, A., Pehlivan, E., Gode, F., Altun, T. and Arslon, G., *J. Colloid and Interface Sci.*, 282 (2005) 20.
- [80]- Tsogas, G. Z. Giokas, D. L., Paleologos, E. K., Vlessidis, A. G. and Evmiridis, N. P., *Anal. Chim. Acta*, 537 (2005) 239.
- [81]- Sabermahani, F. and Taher, M. A., *Anal. Chim. Acta.*, 565 (2006) 152.
- [82]- Xie, F., Lin, X., Wu, X. and Xie, Z., *Talanta, In Press*, 2007.
- [83]- Fang, Z., Guo, T. and Welz, B., *Talanta*, 38 (1991) 613.
- [84]- Vasconcelos, M. T. S. D. and Leal, M. F. C., *Anal. Chim. Acta*, 353 (1997) 189.
- [85]- Ali, A., Yin, X., Shen, H., Ye, Y. X. and Eu, X., *Anal. Chim. Acta*, 392 (1999) 283.
- [86]- Anthemidis, A. N., Zachariadis, G. A. and Stratis, J. A., *Talanta*, 58 (2002) 831.
- [87]- Reis, B. F., Knochen. M., Pignalosa, G. Cabrera, N. and Giglio, J., *Talanta*, 64 (2004) 1220.
- [88]- 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.
- [89]- Dadfarnia, S., Hajjishabani, A. M., Tamaddon, F. and Rezai, M., *Anal. Chim. Acta*, 539 (2005) 69.
- [90]- Lemos, V. A., Passos, A. S. D., Novaes, G. D. S., Santana, D. D. A., Carvalho, A. L. D. and Silva, D. G. D., *Reactive and Functional Polymers*, 67 (2007) 573.
- [91]- Einax, J. W. Zwanzier, H. W. and Geib, S. "Chemometrics in Environmental Analysis", VCH, Federal Republic of Germany, 1997.
- [92]- Jurs, P. C. Kowalski, B. R. Isenhour, T. L. and Reilly, C. N. *Anal. Chem.* 41 (1969) 690.
- [93]- Jurs, P. C., B. R., Kowalski, Isenhour, T. L. and Reilly, C. N. *Anal. Chem.* 41 (1969) 695.
- [94]- Bender, C. F., *Comput. Chem. Res. Educ. Proc. Int. Conf.* 2, (1973), 3170.
- [95]- Wold, S. and Tidskr, K., 3 (1972) 34.
- [96]- Kowalski, B. R., *Chem. Ind.* 22 (1978) 882.
- [97]- Massart, D. L., vandeginste, B. G. M., Buydens, L. M. C., Jone, S. D., Lewi, P. J. and Smeyers, J., "Hand Book of Chemometrics and Qualimetrics" Elsevier Sci. and Thechnology Book, Amsterdam, 1997.
- [98]- Kowalski, B. R., *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* 15 (1975) 201.
- [99]- Brown, H. C., *Anal. Chem.*, 68 (1996) 232R.

- [100]- Kowalski, B. R. and Beebe, K. R., *Anal. Chem.*, 9 (1987) 1007A.
- [101]- Thomas, E. V., *Anal. Chem.*, 66 (1994) 795A.
- [102]- Matthais O., Weinheim, "Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry" New York; WILEY-VCH, 1999.
- [103]- Wakeling, I. N. and Nacfie, H. J. H., *J. Chemmom.*, 6 (1992) 189.
- [104]- Charles, M. J., Martin, N. W., and Maimanga, H. Z., *J. Chem. Educ.*, 74 (1997) 114.
- [105]- Meras, I. D., Pena, A. M., Mansilla, A. E. and Salinas, F., *Analyst*, 118 (1993) 807.
- [106]- Banco, M. Coello, J., Iturriaga., H. Maspoch, S., Riba, J. and. Rovina, E., *Talanta*, 40 (1993) 261.
- [107]- Lindberg, W J., Persson, A. and Wold, S., *Anal. Chem.*, 55 (1983) 643.
- [108]- Baotista, R. D., Jimenez, A. I., Jimenz, F. and Arias, J. J., *Anal. Chim. Acta*, 249 (1996) 21.
- [109]- Havel, J., Moreno, C. Hrdicka, A. and, valiente, M., "2<sup>nd</sup> Scandinavian Symposium on Chemometrics", Bergen, Norway, 1991.
- [110]- Berzas, J. J., Rodviguea, J. and Gastaneda, G., *Anal. Chim. Acta*, 349 (1997) 303.
- [111]- Garcia, J. M., Martin, E., Jimenez, A. I., Jimenez, F. and Aria, J. J., *J. Electroanal. Chem.*, 373 (1994) 235.
- [112]- Thomas, E. V. *Anal. Chem.*, 51 (1979) 91A.
- [113]- Otto, M. and Wegscheider, W., *Anal. Chem.*, 57 (1985) 63.
- [114]- Healand, D. M., Easterling, R. G. and Vopicka, D. A., *Appl. Spect.*, 39 (1983) 73.
- [115]- Maris, M. A., brown, C. W. and Lavery, D. S., *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1964.
- [116]- Hotelling, H., *J. Educ. Psych.*, 24 (1993) 417.
- [117]- Breretom, R. G., *Analyst*, 125(2000) 2125.
- [118]- Qian, N., Setnowski, J., *J. Molec. Biol*, 202 (1988) 568.
- [119]- Malinowski, E. R. and Howevy, D. R., "Factor Analysis in Chemistry", Wiley Inter Sci., New York, 1980.
- [120]- Geladi, P. and Kowalski, B. R., *Anal. Chim. Acta*, 185 (1986) 1.
- [121]- Beebe, K. R. and Kowalski, B. R. *Anal. Chem.*, 59 (1987) 1007A.
- [122]- Erickson, C. L., Lysaght, M. J., Collis, J. B., *Anal. Chem.*, 64 (1992) 1155A.

[۱۲۳]- شهبازی، م.، تجزیه‌ی نمونه‌های چند جزئی با طیف سنج نوری توسط روش‌های حداقل مربعات کلاسیک و حداقل مربعات جزئی، دانشگاه تربیت معلم، دانشکده‌ی شیمی، پایان نامه کارشناسی ارشد، ۱۳۷۵.

[124]- Kramer. r., "Chemometric Techniques for Quantitative Analysis", New York, Marcel Dekker, 1998.

[125]- Gemperline, P. J., Salt, A. J. *Chemom.*, 3 (1989) 343.

[126]- Sum, J., *J. Chemom.*, 10 (1996) 1.

[127]- Joreskog, K. G. and Wold, H., "System under Indirect Observations" North Hooand, Amsterdam, 1982.

[128]- Healand, D. M., Thomas, E. V., *Anal. Chem.*, 60 (1988) 1202.

[129]- Senter, V., Massart, D. and Denord, O. E., *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3851.

[130]- Wentzell, P. W., Andrews, D. T. and Kowalski, B. R., *Anal. Chem.*, 69 (1997) 2299.

[131]- Spiegelman, C. H., Goets, M. J. and Motamedi, M., *Anal. Chem*, 70 (1998) 35.

[132]- Geladi, P. and Kowalski, B. R., *Anal. Chim. Acta*, 185 (1986) 19.

[133]- Wold, S., Albono, C., and DunnnIII, W. J. K. Esbensen, Hellberg, Johansson, E., In Food Research and Data Analysis, Ed. Martens, H. Russworm, H. "Applied Sci.", Publishers, London 1983, P147.

[134]- Martens, H. and Nacs, T., "In Near-Infrared Technology in Agricultural anf Food Industries", ed. P. C. Willisms, K. Wnorris, American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, 1987.

[135]- Lorber, A., Wangen, L. E. and Kowalski, B. R., *Journal Chemom.*, 1 (1987) 19.

[136]- Martens, H. and Naes, J., "Multivariate Calibration", Wiley, J., New York, 1991.

[137]- Bos, M. and Jaskin, Q. *Anal. Chim. Acta*, 103 (1978) 151.

[138]- Lokber, A., Wangen, L. E. and Kowalski, B. R., Center of Process Analytical Chemistry and Laboratory for Chemometrics, Fepartment of Chemistry BG-10, Seatdle, Washington 98195, U. S. A., *Chemom J* 19.. (1987) 1.

[139]- Afkhami, A. and Bahram, M., *Talanta*, 66 (2005) 720.

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

[141]- Yin, J., Jiang, Z., Chang, G. and Hu, B., *Anal. Chim. Acta*, 540 (2005) 333.

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

[143]- Kellner, R., Mermet, J.- M., Otto, M., Valcarcel, M. and Widmer, H.M., "Analytical Chemistry", WILEY-VCH, 2004.

(1987). [144]- Ruzicka, J. and Hansen, E. H., "Flow Injection Analysis", 62

[۱۴۵]- نوروز اصل، ر.، مطالعه‌ی فلزات سنگین در تالاب انزلی به روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی و کروماتوگرافی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده‌ی علوم پایه، پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد، ۱۳۷۲.

[۱۴۶]-رابینسون، ج. د.، پوررضا، ن.، "اسپکتروسکوپی جذب اتمی"، دانشگاه شهید چمران اهواز، ۱۳۷۱.

[۱۴۷]- اسکوگ، د. ا.، وست، د. م.، ترجمه‌ی کارگشا، ک. و دیگران، "اصول تجزیه‌ی دستگاہی" مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۱۳۶۹.

[۱۴۸]- معصومی، ع. و دیگران، "شیمی دستگاہی" دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، ص. ۱۶۷، ۱۳۷۴.

[149]- Reddy, K. H., Prasad, N. B. L. and Reddy, T. S., *Talanta*, 59 (2003) 425.

*Acta, A*, 62 (2005) 189. [150]- Arab Chamjangali, M., Bagherian, G. and Azizi, G., *Spectrochem*

[151]- Toribio, M., Garsia, C. F., Izquierdo-Ridorsa, A., Tauler, R. and Rauret, G., *Anal. Chim. Acta.*, 310 (1995) 297.

[152]- Ketterer, M. E., Reschl, M. J. and Peters, M. J., *Anal. Chem.* 61 (1989) 2031.

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

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