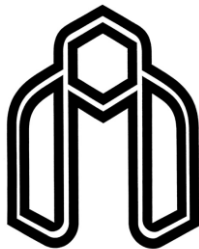




بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

AMT Logo





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : علوم پایه

گروه: شیمی

گرایش

تعیین مقادیر کم کبالت (II) با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای بعد از

پیش تغلیظ با ریز استخراج حلال

دانشجو: الهه صدیقی

استاد راهنما:

دکتر ناصر گودرزی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۸۷

تقدیم به پدر و مادر ،

که اسطوره های استقامت و مهربانی اند و تا همیشه فرشی از بهشت زیر
پایشان پهن است.

مامد برادره، مطمئن ترین تکیه گاهم که آسمان چشمهایش آغوشی است
برای پرواز دسته های غریب پرندگان.

فواهره آزاده، که دستهایش هدیه های آسمانی اند سرشار از همراهی و
لبفند.

تقدیم به:

به چهرم راژان ...

او که دست و پایش تراشه های بهارند و لبانش

انگیزه های تمشک و انارند.

او که حاصل عمرم و همه امیدم برای بودن و

آفریدن است.

سپاسگزاری:

سپاس بی کران 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 برایم 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 کردم و بیش از همه بر خود لازم می دانم مراتب سپاس و قدردانی خویش را از زحمات استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر ناصر گودرزی ابراز دارم که از ابتدا تا انتهای این پژوهش همواره مرا با راهنماییهای ارزشمند خود هدایت نمودند.

از جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی بخاطر کمکهایشان در امر مشاوره پایان نامه تشکر می نمایم.

از جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی و جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که زحمت داوری و بازخوانی این پایان نامه را تقبل فرمودند بی نهایت سپاسگزارم.

همچنین از زحمات کارشناسان محترم آزمایشگاه شیمی، آقایان وحید کلی، حسین قربانی و سرکار خانم برنجی تشکر می کنم.

و در نهایت آنچه نه انکار ناپذیر و نه فراموش شدنی، محبت، بزرگواری و تلاش دو گوهر بی مانند زندگیم ، 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.

دانشجو تایید می نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آنرا ذکر نموده است.

کلیه حقوق مادی مرتبط از نتایج مطالعات ، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد.

بهمن ۱۳۸۷

تعیین مقادیر کم کبالت (II) با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای بعد از پیش تغلیظ با ریز استخراج حلال

چکیده :

یک روش ساده ، ارزان و با حساسیت بالا بر اساس میکرو استخراج حلال برای جدا سازی / پیش تغلیظ همراه با طیف سنجی جذب اتمی برای تعیین مقادیر کم کبالت ارائه شده است. روش تجزیه ای شامل تشکیل کمپلکس آبگریز کبالت(II) با لیگاند ۲- نیتروزو-۱- نفتول می باشد که پس از استخراج با دکانول غلظت کبالت در قطره حلال به روش طیف سنجی جذب اتمی تعیین مقدار گردید. تاثیر پارامتر هایی مانند pH، غلظت لیگاند، نوع بافر، نوع و حجم حلال آلی، زمان استخراج، سرعت همزدن محلول نمونه، دما و قدرت یونی بررسی شده است. همچنین تاثیر یونهای مزاحم بررسی شده است. تحت شرایط بهینه شیمیایی و دستگاهی دامنه خطی منحنی کالیبراسیون در گستره ۴۰-۱۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۲۰ میکرو گرم بر لیتر و فاکتور تغلیظ ۲۵/۸۳ به دست آمده است.

انحراف استاندارد نسبی برای شش اندازه گیری تکراری غلظت های ۳۰۰ - ۱۶۰ - ۸۰ میکرو گرم بر لیتر به ترتیب ۲/۱۸٪ ، ۱/۷۳٪ و ۲/۳۳٪ بدست آمده است. این روش برای اندازه گیری کبالت در نمونه های حقیقی و سنتزی با موفقیت بکار برده شده است.

لغات کلیدی : کبالت (II)، ۲-نیتروزو-۱-نفتول، میکرو استخراج با قطره حلال، پیش تغلیظ، طیف سنجی جذب اتمی شعله

قدمه ۱

۱-۱- اهمیت و کاربرد کبالت ۱

۱-۱-۱- تاریخچه ۱

۱-۱-۲- مشخصات عمومی کبالت ۲

۱-۱-۲-۱- مشخصات شیمیایی ۲

۱-۱-۲-۲- مشخصات فیزیکی و مکانیکی ۴

۱-۱-۳- مشخصات دمایی ۴

۱-۱-۴- مشخصات مغناطیسی ۴

۱-۱-۳- کاربردهای کبالت ۴

۱-۱-۳-۱- تهیه آلیاژ ۴

۱-۱-۳-۲- به عنوان کاتالیزور در صنایع شیمیایی و نفتی ۵

۱-۱-۳-۳- رنگ ۵

۱-۱-۴- پزشکی ۵

۱-۱-۴- تأثیرات بیولوژیکی و زیست محیطی کبالت ۶

۱-۱-۵- منابع آلودگی ۶

۱-۱-۵-۱- هشدارها ۶

۱-۱-۶- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری کبالت ۷

فصل دوم

۱-۲-۱- مقدمه ۱۲

۲-۲- طبقه بندی روش های جدا سازی ۱۴

۱-۲-۲- جدا سازی بر اساس توزیع بین فازها ۱۵

۱-۱-۲-۲- استخراج مایع - مایع (LLE) ۱۶

۲-۱-۲-۲- استخراج مایع - مایع همگن HLLE ۱۷

۳-۱-۲-۲- استخراج فاز جامد SPE ۱۹

۳-۲- روش های ریز استخراج ۲۰

۱-۳-۲- ریز استخراج با فاز جامد (SPME) ۲۱

۲۴.....	۲-۳-۲- ریزاستخراج با حلال SME (LPME)
۲۸.....	۱-۲-۳-۲- انواع روشهای ریز استخراج با حلال
۲۸.....	الف) استفاده از یک قطره به عنوان جمع کننده نمونه گازی
۲۹.....	ب) سیستم غشایی مایع نگهداری شده SLM
۳۳.....	ج) ریزاستخراج با حلال به روش قطره در قطره DDS
۳۴.....	د) ریز استخراج با حلال با استفاده از میله تفلونی
۳۵.....	ه) ریز استخراج بر مبنای قطره DBME
۳۵.....	و) ریز استخراج با جریان پیوسته CFME
۳۶.....	ز) ریز استخراج با حلال توسط غشاء فیبر توخالی HF-LPME
۳۷.....	ح) ریز استخراج با حلال از فضای فوقانی HS – LPME
۳۹.....	ط) ریز استخراج مایع – مایع پخشی (DLLME)
۴۲.....	ی) ریز استخراج باقطره حلال SDME
۴۳.....	۴-۲- تئوری ریز استخراج با قطره حلال
۴۴.....	۱-۴-۲- ضریب توزیع
۴۴.....	۲-۴-۲- نسبت توزیع
	۳-۴-۲- برخی معادله های مهم توصیف کننده جنبه های تعادلی و سینتیکی ریز
۴۶.....	استخراج حلال
۵۰.....	۴-۴-۲- مدل های انتقال جرم
۵۰.....	۱-۴-۴-۲- تئوری لایه
۵۱.....	۲-۴-۴-۲- تئوری نفوذ
۵۴.....	۵-۲- کاربردهای روشهای ریز استخراج با حلال
۵۴.....	۶-۲- طیف جذب اتمی
۵۴.....	۱-۶-۲- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی
۵۵.....	۲-۶-۲- دستگاهوری
۵۵.....	۱-۲-۶-۲- منابع تابش اولیه
۵۶.....	۲-۲-۶-۲- اتمی کننده (اتمی کننده شعله ای)
۵۷.....	۳-۲-۶-۲- مه پاش بادی
۵۷.....	۳-۶-۲- فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه های اتمی
۵۸.....	۴-۶-۲- اصول اندازه گیری درطیف سنجی جذب اتمی

فصل سوم

۶۱.....	۳-قسمت تجربی
---------	--------------

۱-۳- تعیین مقادیر کم یون کبالت (II) با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای بعد از پیش	
تغلیظ با ریز استخراج حلال	۶۱
۱-۱-۳- محلولهای مورد استفاده و طرز تهیه آنها	۶۱
۲-۱-۳- وسایل و دستگاههای لازم	۶۳
۳-۱-۳- رسم طیف جذبی	۶۴
۴-۱-۳- بررسی و بهینه سازی متغیرهای مؤثر در حساسیت واکنش	۶۶
۱-۴-۱-۳- بررسی اثر زمان تشکیل کمپلکس	۶۸
۲-۴-۱-۳- بررسی اثر pH محلول	۷۰
۳-۴-۱-۳- بررسی اثر نوع بافر	۷۲
۴-۴-۱-۳- بررسی اثر غلظت لیگاند	۷۳
۵-۴-۱-۳- بررسی اثر زمان استخراج	۷۵
۶-۴-۱-۳- بررسی اثر حجم حلال آلی	۷۷
۷-۴-۱-۳- بررسی اثر نوع حلال آلی	۷۹
۸-۴-۱-۳- بررسی اثر سرعت همزدن	۸۱
۹-۴-۱-۳- بررسی اثر دما	۸۳
۱۰-۴-۱-۳- بررسی اثر قدرت یونی	۸۵
۵-۱-۳- شرایط بهینه ریز استخراج با حلال	۸۷
۶-۱-۳- رسم منحنی کالیبراسیون	۸۸
۷-۱-۳- بررسی اثر مزاحمت ها	۹۰
۸-۱-۳- دقت و صحت روش	۹۱
۹-۱-۳- حد تشخیص روش	۹۲
۱۰-۱-۳- فاکتور تغلیظ	۹۳
۱۱-۱-۳- درصد بازیابی	۹۵
۱۲-۱-۳- کاربرد روش	۹۶
۱-۱۲-۱-۳- اندازه گیری کبالت در نمونه های سنتزی	۹۶

فصل چهارم

۴- بحث و نتیجه گیری	۹۸
۱-۴- بهینه سازی متغیر های تجربی	۹۸
۱-۱-۴- اثر pH	۹۸
۲-۱-۴- اثر نوع بافر	۹۹
۳-۱-۴- اثر غلظت لیگاند	۹۹
۴-۱-۴- اثر زمان هم زدن	۱۰۰

- ۱۰۰..... ۴-۱-۵- اثر حجم حلال آلی
- ۱۰۱..... ۴-۱-۶- اثر نوع حلال آلی
- ۱۰۲..... ۴-۱-۷- اثر سرعت همزدن
- ۱۰۳..... ۴-۱-۸- اثر دما
- ۱۰۳..... ۴-۱-۹- اثر قدرت یونی
- ۱۰۴..... ۴-۲- ارقام شایستگی روش
- ۱۰۴..... ۴-۳- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود
- ۱۰۴..... ۴-۴- نتیجه گیری
- ۱۰۵..... ۴-۵- آینده نگری

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱- اهمیت و کاربرد کبالت

۱-۱-۱- تاریخچه

کانه های کبالت از زمان های قدیم به عنوان ایجاد رنگ آبی در شیشه سازی و سفالگری به کار می رفته است. در سال ۱۷۳۵ یک دانشمند سوئدی به نام ج. براندت^۱ برای اولین بار فلز کبالت را به صورت یک نمونه ناخالص با احیا کردن از کانسنگ آن جدا کرد. او کبالت را عامل ایجاد رنگ آبی در شیشه نشان داد که قبلا ناشی از بیسموتی می دانستند که همراه با کبالت یافت شده است.

در سال ۱۷۸۰ ت. ا. برگمان^۲ نشان داد که این فلز در واقع یک عنصر است. استفاده از کبالت به عنوان یک فلز به ۱۹۰۷ برمی گردد. در سال ۱۹۳۰ مشاهده شد که افزودن کبالت به آلیاژهای خاصی از آهن، نیکل و آلومینیوم ویژگی آنها را به عنوان آهنربای دائم افزایش می دهد.

استخراج کانی های کبالت، نیکل، طلا و نقره در سال ۱۹۳۲ در مراکش آغاز شد. تولید کبالت از کانه های مس زامبیا در سال ۱۹۳۳ انجام گرفت. گلن سیبرگ^۳ و جان لیونگود^۴ در سال ۱۹۳۸ کبالت ۶۰ را کشف کردند. در سال ۱۹۴۰ شرکت بین المللی نیکل، روش جدیدی را برای بازیافت کبالت از کانه های نیکل معرفی کرد. از ۱۹۵۲ تا ۱۹۵۵ تولید کبالت توسط شرکت های کانادایی آغاز گشت.

^۱ - George Brandt

^۲ - T.A . Bregman

^۳ - Glenn Seaborg

^۴ - John Livingood

۱-۱-۲- مشخصات عمومی کبالت

نام کبالت از واژه آلمانی Cobalt یا kobald گرفته شده است که به معنی روح شیطان^۵ است. این نام را کارگران معدن به علت سمی و درد سر ساز بودن این عنصر برای آن انتخاب کردند (کبالت سایر عناصر معدن را آلوده و کم عیار می کند). کبالت سی و دومین عنصر فراوان در پوسته زمین است. فراوانی نسبی آن در پوسته زمین ۰/۰۰۲ درصد می باشد.

کبالت فلزی نادر، به رنگ سفید تا خاکستری رنگ یا سفید - نقره ای با نماد Co می باشد. این عنصر دارای عدد اتمی ۲۷ ، وزن اتمی ۵۸/۹۳۳، وزن مخصوص ۸/۹ گرم بر سانتی متر مکعب، نقطه جوش ۲۸۷۰ درجه سانتی گراد و نقطه ذوب ۱۴۹۵ درجه سانتی گراد می باشد. کبالت یک عنصر فرو مغناطیس است که در گروه نهم جدول تناوبی و در تناوب چهارم قرار دارد که دارای آرایش الکترونی به صورت $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ است. فراوانی نسبی عنصر کبالت در ترکیب پوسته جامد زمین در مقایسه با فراوانی نیکل به نسبت ۴:۱۰ (Ni:Co) است. کبالت به صورت فلز آزاد یافت نمی شود و معمولاً به صورت سنگ معدن یافت می شود. تولید کنندگان اصلی کبالت در جهان کشور های چین، زامبیا، روسیه و استرالیا می باشند. بزرگترین تولید کننده این عنصر در قاره آفریقا می باشد.

۱-۱-۲-۱- مشخصات شیمیایی

کبالت از لحاظ ژئوشیمیایی مشابه نیکل است و کانی های آن همراه کانی های نیکل ظاهر می شود. کبالت با منشاء طبیعی دارای یک ایزوتوپ پایدار ^{59}Co است که به صورت طبیعی یافت می شود و ۲۲ ایزوتوپ رادیو اکتیو که فراوان ترین آن ^{60}Co با

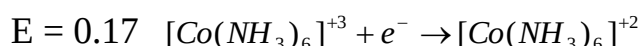
⁵ - Evil spirit

نیمه عمر ۵/۲۷۱۴ سال ، ^{57}Co با نیمه عمر ۲۷۱/۷۹ روز، ^{56}Co با نیمه عمر ۷۷/۲۷

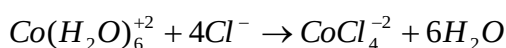
روز و ^{58}Co با نیمه عمر ۷۰/۸۶ روز می باشد [۱].

فرم های اکسیداسیون معمولی کبالت شامل ۲+ و ۳+ می باشد. ناپایدار شدن حالت های اکسایش بالا و پایدار شدن حالت اکسایش (II) نسبت به (III) در کبالت مشهود است. به این معنی که، حالت های اکسایش بالاتر از (IV) برای کبالت تقریباً وجود ندارد و فقط در معدودی از ترکیبات یافت می شود. حالت اکسایش (III) در نمک های ساده پایدار نیست مگر در کمپلکس ها، مخصوصاً آنهایی که اتم دهنده زوج الکترون، ازت باشد. حالت اکسایش (II) در انواع مختلف ترکیبات یافت می شود.

برای کبالت (II) ترکیبات دوتایی و نمک های ساده متعددی وجود دارد. اما برای کبالت (III) فقط ترکیبات فلورید $\text{CoF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ، سولفات $(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ و نیز زاجهای $\text{MCO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ وجود دارد که همگی توسط آب کاهش می یابند. یون $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ بدون وجود عامل کمپلکس کننده در محلول آبی پایدار می باشد و E_0 تبدیل آن به حالت اکسایش (III) برابر با ۱/۹۲- ولت است. بنابراین فقط در حضور اکسندهایی نظیر ازت یا محلول اسیدی پرکلرات به $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ تبدیل می گردد. با این وجود در حضور یک عامل کمپلکس کننده نظیر آمونیاک، اکسایش به راحتی انجام می پذیرد.



کبالت (II) کمپلکس های متعددی تشکیل می دهد که علاوه بر دو ساختار متداول هشت وجهی و چهار وجهی، ساختارهای مربعی و پنج کئوردینه نیز دارد. تنها یون متداول با آرایش d^7 ، Co^{+2} است که بیش از سایر یونها، کمپلکس های چهار وجهی تشکیل می دهد. این امر به انرژی پایداری میدان بلور آرایش مذکور مربوط می شود که با هشت وجهی اختلاف چندانی ندارد و به یکدیگر قابل تبدیل هستند [۲].



۱-۲-۲-۱-۱- مشخصات فیزیکی و مکانیکی [۱]

ویژگی های فیزیکی و مکانیکی فلز کبالت بستگی به ساختاری دارد که فلز کبالت در آن شرکت دارد که از مرحله مکعبی تا شش گوشه تغییرات آرامی را از خود نشان می دهد.

۱-۲-۳-۱-۱- مشخصات دمایی

کبالت دارای نقطه ذوب ۱۴۹۵ درجه سانتیگراد بوده و نقطه جوش آن در فشار معمولی درجه سانتیگراد ۲۸۷۰ می باشد. گرمای ذوب و تبخیر کبالت به ترتیب kJ/mol ۱۴۲۵ و kJ/mol ۳۷۶/۵ است.

۱-۲-۴-۱-۱- مشخصات مغناطیسی

کبالت خالص دارای بیشترین دمای کوری شناخته شده است. کبالت شش گوشه در تمام دماها فرومغناطیس است. اما نوع مکعبی آن در ۱۱۲۱ درجه سانتیگراد پارامغناطیس می شود.

۱-۳-۱-۱- کاربردهای کبالت

۱-۳-۱-۱- تهیه آلیاژ

- آلیاژهای دیرگداز برای ساختن قطعات توربین موتورهای هواپیما
- آلیاژهای مقاوم در مقابل فرسایش و آسیب بر اثر کارکرد بالا
- آلیاژهای مغناطیسی برای آهنرباهای دائمی قوی

۱-۳-۲-۱-۱- به عنوان کاتالیزور در صنایع شیمیایی و نفتی

ترکیبات کبالت، مواد کاتالیزوری گسترده و متنوعی هستند. مواد کبالت دار برای کاتالیز کردن واکنش هایی همانند آزدایی، آبگیری، آبکافت شامل نیتروژن زدایی آبی و گوگرد زدایی آبی، بهپردازی فراورده های نفتی ، اکسیداسیون انتخابی و به کار می

روند. موثر بودن کبالت به عنوان یک کاتالیزور به سهولت تشکیل کمپلکس ها و به ویژه انواع گوناگون و فراوان لیگاندهای موجود در این کمپلکس ها بستگی دارد. مهمترین فرآیند صنعتی که کبالت به عنوان کاتالیزور در آن بکار می رود، جداسازی گوگرد از مواد با بنیان نفتی است.

۱-۱-۳-۳- رنگ

بخشی از رنگدانه های کبالت برای رنگ های روغنی و برخی دیگر برای جوهر چاپ بر روی محصولات کارخانه ای، کاغذ و رنگ دهی به پلاستیک ها بکار می رود. هم چنین به صورت پوشش هایی برای رنگ های لعابی چینی ها، سرامیک و رنگدانه (کبالت آبی و کبالت سبز) در شیشه ها استفاده می شود.

۱-۱-۳-۴- پزشکی

کبالت ۶۰ به عنوان منبع اشعه گاما دارای چندین کاربرد است:

- در پرتو درمانی (رادیو تراپی)
- در استرلیزه کردن غذاها با روش تابشی (پاستوریزه کردن سرد)
- در رادیو گرافی صنعتی به منظور تشخیص عیوب ساختاری قطعات فلزی

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

در سیستم های بیولوژی کبالت به عنوان یک عنصر جزئی در مقیاس میلی گرم و میکرو گرم بوده و بیشتر در اعمال آنزیمی دخالت دارد. تمامی موجودات زنده (حتی انسان ها) به مقادیر کمی از نمکهای کبالت نیاز دارند. ppm ۳۰-۱۳ کبالت در خاک، سلامتی جانوران را

تامین می کند. کبالت هسته اصلی ویتامین کوبالامین^۶ یا ویتامین B₁₂ می باشد که این ویتامین در خون سازی و حفظ سلامت اعصاب نقش دارد. هضم کبالت ۶۰ (Co⁶⁰) باعث الحاق کبالت به بافت ها می شود و این کبالت الحاقی به کندی آزاد می شود. استفاده پزشکی کبالت بیشتر برای ویتامین B₁ است.

۱-۱-۵- منابع آلودگی

کارخانه های فرآوری کبالت می تواند از مهم ترین منابع آلودگی کبالت باشد. کبالت از طریق منابع طبیعی و سوختن ذغال یا نفت و یا تولید آلیاژهای کبالت وارد طبیعت می شود. باطله های صنعتی نیز می تواند از منابع آلودگی باشند. صنایع ریخته گری و تصفیه کانه کبالت نیز از منابع آلودگی کبالت به شمار می آیند.

۱-۱-۵-۱- هشدارها

فلز کبالت پودر شده خطر آتش سوزی به همراه دارد. همه ترکیبات کبالت را باید سمی در نظر گرفت مگر آنکه خلاف آن ثابت شده باشد. کبالت ۶۰ ارسال کننده اشعه گامای قوی است لذا تماس با این نوع کبالت خطر ابتلا به سرطان ایجاد می کند. برخی بیماریهای ناشی از قرار گرفتن در معرض کبالت به قرار زیر است:

- بیماریهای ریوی و قلبی
- تماس پوست با محلولهای حاوی کبالت باعث ایجاد ناراحتی های پوستی می کند..
- آسم، ورود مقدار زیاد کبالت به بدن می تواند باعث برونشیت حاد شود.
- موسسه بین المللی تحقیقات سرطان، این عنصر را سرطان زای احتمالی معرفی نموده است [۱].

بنابر این ارائه روشهای حساس، ساده وگزینه پذیر برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم کبالت دارای اهمیت وی ای است.

⁶ - Cobalamin

۱-۱-۶-مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری کبالت

با توجه به اهمیت اندازه گیری کبالت که قبلا به آن اشاره شد، روش های زیادی در زمینه پیش تغلیظ و اندازه گیری این عنصر معرفی شده است که در زیر به برخی از آنها اشاره می کنیم. روش ولتا متری عاری سازی [۳-۴]، روش فلئورسانس اشعه X [۵]، روش جذب اتمی الکتروترمال [۹-۶]، روش کروماتوگرافی زوج یون و تعویض یون [۱۱-۱۰].

طیف سنجی جذب اتمی شعله یکی از روشهای معمول برای اندازه گیری عناصر است. زیرا این روش دارای مزایایی نظیر امکان وارد سازی بالای نمونه، هزینه کم، دقت و انتخاب پذیری بالا است. از سوی دیگر این روش دارای محدودیت هایی همانند مزاحمت های شیمیایی بافت نمونه و حد تشخیص بالاست. در نتیجه مقادیر خیلی کم عناصر با این روش قابل تعیین نیستند. این مشکل با بکارگیری روش های پیش تغلیظ قابل حل است. زیرا در پیش تغلیظ همزمان با جداسازی آنالیت از بافت نمونه، غلظت آنالیت افزایش می یابد. فرآیند پیش تغلیظ و استخراج با تکنیکهایی مانند استخراج با فاز جامد و یا استخراج با حلال می تواند صورت پذیرد. که به تعدادی از روش های استخراج با فاز جامد و استخراج با حلال برای اندازه گیری کبالت اشاره می کنیم.

استخراج فاز جامد که باطیف سنجی جذب اتمی شعله ای جفت شده است [۱۸ - ۱۲]. ریز استخراج با حلال، که این روش ها شامل ریز استخراج حلال با روش های فلئورسانس [۱۹]، ریز استخراج حلال با روش های اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال [۲۲ - ۲۰]، ریز استخراج حلال با روش های جفت کردن مستقیم پلاسما با اسپکترومتری نشر اتمی [۲۴-۲۳] ریز استخراج حلال با روش های اسپکتروفتومتری [۲۸-۲۵]، ریز استخراج حلال با روشهای اسپکتروفتومتری فیبر نوری [۲۹-۲۸] و استخراج حلال با روش های طیف سنجی جذب اتمی شعله [۳۹-۳۰] می باشند.

با توجه به اینکه اندازه گیری کبالت با روش میکرو استخراج با قطره حلال تا به حال انجام نگرفته است لذا این روش با سایر روش های اندازه گیری کبالت با استفاده از روش های پیش تغلیظ متفاوت در زیر مورد بررسی قرار می گیرد.

در اینجا به بررسی گزارش هایی که در آنها اندازه گیری کبالت توسط پیش تغلیظ به صورت ریز استخراج مایع - مایع جفت شده با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای انجام شده است می پردازیم.

در گزارشی در سال ۲۰۰۱، استخراج نقطه ابری برای پیش تغلیظ کبالت و نیکل ارائه شده است. این کار بعد از تشکیل کمپلکس با ۱- (۲- تiazolyl آزو) ۲- نفتول^۷ (TAN) صورت گرفته است. برای آنالیز از طیف سنجی جذب اتمی شعله استفاده شده است. اکتیل فنوکسی پلی اتوکسی اتانول^۸ (Txiton x -114) بعنوان سورفاکتانت بکار رفته است. متغیرهای شیمیایی که بر روی جداسازی مؤثرند، بهینه شدند. تحت شرایط بهینه، پیش تغلیظ ۵۰ میلی لیتر نمونه در حضور تریتون ۱۱۴-x با غلظت ۰/۰۵٪ حد تشخیص کمتر از ۰/۲۴ میکروگرم بر لیتر را برای کبالت داده است. فاکتور تغلیظ نیز ۵۷ بدست آمده است. این روش برای اندازه گیری کبالت در نمونه های آب بکار برده شده است [۳۰].

در سال ۲۰۰۳، یک روش استخراج مایع - مایع به صورت استخراج نقطه ابری برای پیش تغلیظ مقادیر کم کبالت و نیکل ارائه شده است. نمونه ها برای اندازه گیری وارد طیف سنج جذب اتمی شعله ای شدند. در این روش از لیگاند آبگریز ۱- نیترو ۲- نفتول^۹ و پلی اتیلن گلیکول - P - نونیل فنیل اتر^{۱۰} (PONPE 7.5) به عنوان سورفاکتانت غیر یونی استفاده شده است. پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر نمونه در حضور PONPE 7/5 با غلظت ۰/۰۷۵٪

⁷ - (2-thiazolylazo) -2-naphthol(TAN)

⁸ - octylphenoxy polyethoxy ethanol

⁹ - 1-Nitroso-2-Naphthol

¹⁰ - Polyethylene glycol-p-nonyl phenylether

حجمی - حجمی، حد تشخیص ۱/۲۲ میکروگرم بر لیتر برای کبالت و فاکتور تغلیظ ۲۷ را داده است. انحراف استاندارد در غلظت ۵۰ و ۸۰ میکروگرم بر لیتر برای کبالت با ۵ اندازه گیری به ترتیب ۲/۸۹٪ و ۲/۵۳٪ گزارش شده است [۳۱].

در سال ۲۰۰۳، یک روش ریز استخراج حلال به صورت استخراج نقطه ابری بر اساس فاز مایسلی در حضور الکترولیتها برای استخراج کبالت همراه با جذب اتمی شعله‌ای گزارش شده است. دو روش با استفاده از تریتون ۱۱۴-X و سدیم دو دسیل سولفات^{۱۱} (SDS) به عنوان محیط مایسلی زمانیکه فاز جدا سازی در حضور اسید کلریدریک یا کلرید سدیم اضافی قرار می گیرد، انجام می شود. کمپلکس کبالت با پیریدیل آزو^{۱۲} (PAN)^{۱۳}، (PADAP-5 - Br, PAR) در یک محیط سورفاکتانت آبی تشکیل می شود و در فاز غنی از سورفاکتانت بعد از جدا سازی فاز تغلیظ شده است. حد تشخیص روش ۱/۱ میکرو گرم بر لیتر زمانیکه کلرید سدیم استفاده شده و ۱/۶ میکروگرم بر لیتر زمانیکه از اسید کلریدریک استفاده شد می باشد. گستره خطی برای هر دو محیط ۲۰۰ - ۲۵ میکرو گرم بر لیتر است. درصد بازیابی بین ۹۸-۱۰۲٪ در حضور الکترولیت کلرید سدیم به دست آمده است [۳۲].

در سال ۲۰۰۳، یک روش ریز استخراج حلال برای اندازه گیری کبالت به صورت استخراج نقطه ابری با جذب اتمی شعله ای گزارش شده است. در این روش آب از فاز غنی از سورفاکتانت رقیق شده زوده شده است. در فرآیند استخراج نتایج نشان می دهد که زدودن آب از این فاز باعث افزایش فاکتور غنی سازی تا ۴ برابر می شود. PAN و اکتیل فنوکسی پلی اتوکسی اتانول^{۱۴} (تریتون ۱۱۴-X) به عنوان لیگاند آبگریز و سورفاکتانت غیر یونی استفاده شده است. فاکتور پیش تغلیظ ۱۱۵ برای کبالت استخراج شده از ۱۰ میلی لیتر نمونه

¹¹ - Sodium dodecyl sulfate

¹² - Pyridylazo

¹³ - 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol

¹⁴ - Octyl phenoxy polyethoxy ethanol

گزارش شده است. حد تشخیص روش ۰/۳۸ میکرو گرم بر لیتر است. روش در نمونه های
اوره مورد آزمایش قرار گرفته است [۳۳].

یک روش استخراج حلال به صورت ریز استخراج نقطه ابری همراه با طیف سنجی
جذب اتمی شعله ای برای تعیین کبالت در سال ۲۰۰۶ در نمونه های بیولوژیکی گزارش
شده است. بهترین حساسیت با بکاربردن آمونیوم پیرولیدین دی تیوکاربامات^{۱۵} (APDC) و
تریتون X-۱۱۴ بدست آمده است. حد تشخیص بدست آمده ۲/۲ میکرو گرم بر لیتر و
انحراف استاندارد ۵/۸٪ با تعداد ۱۰ اندازه گیری بدست آمده است [۳۴].

در سال ۲۰۰۷، یک روش استخراج مایع - مایع همگن برای تعیین تعدادی از فلزات
از جمله کبالت در نمونه های آب با استفاده از تشکیل کمپلکس با ۴ - بنزیل بی پیریدیل
دی سیتوکربومات پتاسیم^{۱۶} (K-4BPDC) ارائه شده است. در این روش آب / یون تترا بوتیل
آمونیوم^{۱۷} (TBA⁺) / کلروفرم به عنوان یک سیستم سه تایی انتخاب شده است. پدیده جدا
سازی فاز با تشکیل زوج یون TBA⁺ و یون پرکلرات صورت گرفته است. بعد از بهینه کردن
شرایط، فاکتور تغلیظ ۲۰۰ برای ۱۰ میلی لیتر نمونه و رنج خطی ۱۵۰۰-۲۰ گرم بر لیتر و
حد تشخیص ۱۰ گرم بر لیتر بدست آمده است. این روش قابل کاربرد در نمونه های آب
طبیعی بوده است [۳۵].

در سال ۲۰۰۷، یک روش استخراج حلال به صورت استخراج نقطه ابری برای اندازه
گیری مقادیر کم کبالت و نیکل با طیف سنجی جذب اتمی شعله ارائه شده است. این دو فلز
با دو ۲- [۲' - (۶-متیل - بنزو تیا زو لیل آزو)] -۴- برموفنل (Me - BTABr)^{۱۸} در
محیط سورفاکتانت X-۱۱۴ تشکیل کمپلکس داده و ته نشین میشوند. رقیق سازی فاز غنی از

¹⁵ - Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate

¹⁶ - 4 Benzyl piperidinedithiocarbamate potassium

¹⁷ - Tetrabutylammonium

¹⁸ - 2-[2' -(6-methyl-benzothioazolylazo)]-4-bromophenol(Me-BTABR)

سورفاکتانت با متانول اسیدی شده انجام گرفته است. حد تشخیص ۰/۹ میکرو گرم بر لیتر برای کبالت بدست آمده است. روش برای نمونه های آب بکار گرفته شده است [۳۶].

در سال ۲۰۰۷، یک روش ریز استخراج حلال بصورت ریز استخراج نقطه ابری برای تعیین و پیش تغلیظ همزمان سرب و نیکل و کبالت و روی بکار گرفت شده است. کاتیونها با لیگاند ۲- گانیدینو بنز ایمیدازول^{۱۹} تشکیل کمپلکس دادند. تریتون X-۱۱۴ به عنوان سورفاکتانت غیر یونی اضافه شده و بعد از جدا سازی فاز در دمای $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ فاز غنی از سورفاکتانت با محلول HNO_3 اسید نیتریک اتانولی رقیق شده و آنالیت ها با طیف سنجی جذب اتمی تعیین مقدار شدند. پیش تغلیظ ۵۰ میلی لیتر نمونه در حضور تریتون X-۱۱۴ (۰/۰۵٪ حجمی - حجمی)، حد تشخیص کبالت را ۷/۸ نانوگرم بر میلی لیتر داده است. گستره خطی غلظت ۷/۸-۲۰۰۰ نانو گرم بر میلی لیتر است. انحراف استاندارد ۷/۸٪ و فاکتور پیش تغلیظ ۱۵ برای این روش گزارش شده است [۳۷].

یک روش جدید میکرو استخراج پخشی با جذب اتمی شعله برای تعیین کبالت و نیکل با ۱- (۲- پیریدیل آزو)-۲- نفتول (PAN) به عنوان عامل کمپلکس دهنده ارائه شده است. چند فاکتور که راندمان میکرو استخراج کبالت و نیکل را تحت تاثیر قرار می دهد بررسی شده است. این فاکتورها شامل pH، نوع حلال پخشی و حجم آن، غلظت لیگاند و زمان استخراج می باشد. بعد از به دست آمدن شرایط تجربی بهینه فاکتور تغلیظ برای کبالت ۱۰۱ می باشد. حد تشخیص روش ۲۱ پیکو گرم بر میلی لیتر برای کبالت و انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه گیری در غلظت ۰/۵ نانو گرم بر میلی لیتر برای کبالت ۷/۵٪ است. نتایج برای تعیین کبالت در آب رودخانه و نمونه های آب به صورت سنتزی، صحت و دقت و کار برد روش را نشان می دهد [۳۸].

یک روش جدید، ساده و سریع برای پیش تغلیظ کبالت ارائه شده است. در این روش مقادیر کم کلروفرم به عنوان حلال استخراج کننده در اتانول خالص که به عنوان حلال پخشی است، حل شده

¹⁹ - guanidinobenzimidazole

است. سپس مخلوط دوتایی به وسیله سرنگ به داخل نمونه آبی شامل یونهای کبالت که لیگاند ۱- (۲- پیریدیل آزو)-۲- نفتول (PAN) کمپلکس یافته اند وارد می شود و یک محلول ابری تشکیل می شود. سپس کمپلکس Co-PAN به داخل قطره کلروفرم استخراج می شود. بعد از سانتریفوژ (به مدت ۲ دقیقه در دور ۵۰۰rpm) قطره ها در ته لوله آزمایش مخروطی ته نشین می شوند. سپس اندازه گیری انجام می شود. تحت شرایط بهینه فاکتور تغلیظ برای ۵۰۰ میلی لیتر ۱۲۵ به دست آمده است. حد تشخیص ۰/۵ میکرو گرم بر لیتر و انحراف استاندارد برای غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر و برای ۵ اندازه گیری ۲/۵٪ به دست آمده است. روش برای نمونه های آب رودخانه به کار گرفته شده است [۳۹].

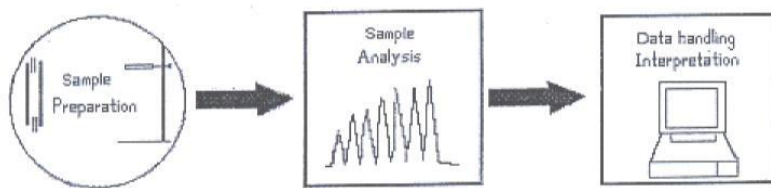
فصل دوم

تئوری

۲- تئوری

۱-۲- مقدمه

تجزیه سه مرحله اساسی دارد که شامل آماده سازی نمونه، اندازه گیری نمونه، پردازش و تفسیر داده ها می باشد. مجموعه این مراحل اغلب تحت عنوان چرخه آنالیز نامیده می شوند (شکل ۱-۲).



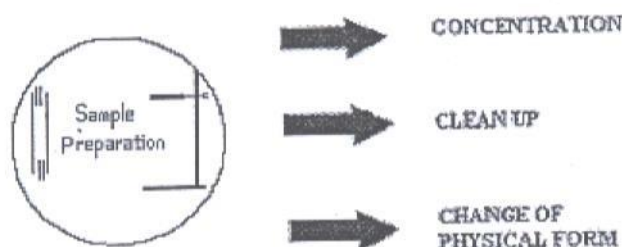
شکل (۱-۲): چرخه آنالیز

اگر چه بعضی از نمونه ها بعد از آماده سازی و به همراه بافت خود مستقیماً قابل آنالیز هستند اما در اکثر مواقع نمونه قبل از انجام آنالیز باید آماده سازی شود. آماده سازی نمونه مرحله مهم و ضروری در هر روش تجزیه ای است. از طرفی این مرحله اغلب وقت گیر و کسل کننده بوده و از نظر زمانی یک عامل محدود کننده در اندازه گیری ترکیبات مورد نظر است. به طور متوسط دو سوم زمان اندازه گیری در روشهای کروماتوگرافی صرف آماده سازی نمونه شده و فقط یک سوم صرف مرحله اندازه گیری می شود. بیشتر از ۹۰٪ کاربران کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا^{۲۰} (HPLC) و کروماتوگرافی گازی^{۲۱} (GC) از دو یا تعداد بیشتری از روش های آماده سازی برای هر نمونه استفاده می کنند. بنابراین کاهش زمان مرحله آماده سازی نمونه، برای شیمیدانها مهم بوده و باید با یافتن تکنیکهای جدید زمان را کاهش داد.

1-High Performance Liquid Chromatogheraphy
2-Gas Chromatogheraphy

اهداف عمومی روش های آماده سازی نمونه (شکل ۲-۲) به شرح زیر است:

- حذف مزاحمت های بالقوه، به خصوص مزاحمت های ناشی از بافت نمونه در مراحل جداسازی و تشخیص نمونه و در نتیجه افزایش گزینش پذیری روش.
- تغلیظ نمونه به منظور اندازه گیری مقادیر کم و افزایش گزینش پذیری روش.
- تبدیل گونه به فرم مناسب تر برای جداسازی و تشخیص بهتر.
- دست یابی به یک روش مناسب تکرار پذیر و کارآمد که مستقل از تغییرات بافت نمونه عمل نماید.



شکل (۲-۲): نقش آماده سازی نمونه

مفهوم اساسی روش آماده سازی نمونه تبدیل بافت واقعی به نوعی از نمونه است که برای تجزیه مناسب باشد [۴۰-۴۲].

روش های متفاوتی در این زمینه وجود دارد. در این فرآیندها نکات مهمی مورد توجه شیمی دانان است که برخی از آنها به صورت گسترده در بسیاری از فرآیندهای تجزیه ای به کار گرفته می شوند که به قرار زیر می باشند:

- استفاده از نمونه های اولیه با ابعاد کوچکتر جهت تجزیه مقادیر بسیار کم.
- ویژگی بهتر و یا گزینش پذیری بیشتر در استخراج.
- افزایش توانمندی بالقوه جهت خودکار نمودن روش.
- یافتن روش های سازگارتر با محیط زیست با مصرف کمتر مواد آلاینده و حلال های آلی.

اساسی ترین روش آماده سازی نمونه فرآیند استخراج بوده که به منظور جدا کردن و پیش تغلیظ مقادیر کم نمونه از بافت نمونه (جامد - مایع - گاز) به کار می رود.

عمل استخراج با استفاده از روش هایی همانند استخراج سوکسله و استخراج مایع - مایع به طور عمومی در آزمایشگاههای سراسر دنیا انجام می شود. متأسفانه این روش ها معمولاً وقت گیر و نیاز به حلال آلی سمی و گران قیمت دارند. بنابراین با محیط زیست سازگار نیستند.

تحقیقات زیادی جهت پیدا کردن یک روش استخراجی ساده، ارزان، با کارایی بالا و سازگار با محیط زیست صورت گرفته است. با توسعه این تحقیقات در زمینه روش های استخراج عاری از حلال و مصرف کم حلال روش های جدیدی از ریز استخراج با فاز جامد^{۲۲} (SPME) و ریز استخراج با حلال^{۲۳} (SME) ابداع گشته است.

۲-۲- طبقه بندی روش های جدا سازی

روش های متعددی از قبیل استخراج توسط حلال از جامدات و استخراج مایع - مایع از محلول ها و استخراج از گازها مورد استفاده قرار می گیرند. حلال های مورد استفاده شامل مایعات آلی و سیالات فوق بحرانی می باشند.

با تغییر دادن شرایط فشار، دما، pH و انتخاب صحیح حلال استخراج می توان گزینش پذیری روش استخراج را بهبود بخشید.

کلیه روش های استخراج از مفاهیم اساسی مشابهی برای تغلیظ گونه و متمرکز کردن آن در یک فاز بهره می جویند. هر گونه بر اساس پارامترهایی مانند ثابت توزیع، دما و حجم نسبی فازها، بین دو فاز توزیع می شود. البته با توجه به این نکته که سرعت استخراج تابع سینتیک مهاجرت گونه می باشد، تاثیر عوامل دما و سرعت نفوذ در دو فاز را نباید نادیده گرفت.

1-Solid Phase Microextraction

2-Solvent Microextraction

به طور کلی اگر حداقل یکی از شاخص های فیزیکی یا شیمیایی گونه تجزیه شونده و سایر ترکیبات موجود در بافت نمونه متفاوت باشد، می توان آنها را از هم جداسازی کرد.

جدول (۱-۲) تعدادی از روش های جداسازی را بر اساس مکانیسم جداسازی نشان می دهد [۴۴-۴۳].

جدول (۱-۲): طبقه بندی روش های جدا سازی [۴۳]

روش جداسازی	اساس جدا سازی
فیلتراسیون	اندازه
سانتریفوژ	دانسته
پوشاندن	تشکیل کمپلکس
تقطیر - میعان - تبلور مجدد	تغییر در حالت فیزیکی
رسوبگیری	تغییر در حالت شیمیایی
استخراج مایع - مایع ^{۲۴} (LLE) - سوکسله آنالیز فضای فوقانی استخراج با فاز جامد ^{۲۵} (SPE) روش های ریز استخراج	توزیع بین فازها

۲-۱-۲- جدا سازی بر اساس توزیع بین فازها

یکی از مهم ترین روش های جداسازی، بر پایه توزیع انتخابی گونه تجزیه شونده یا مزاحم بین دو فاز غیر قابل امتزاج در همدیگر می باشد که در زیر به بعضی از این روش ها اشاره خواهد شد.

1-Liquid Liquid Extraction

2-Solid Phase Extraction

۲-۱-۱- استخراج مایع - مایع (LLE)

اساس این استخراج توزیع گونه تجزیه شونده بین فاز آبی و حلال غیر قابل امتزاج است. در این روش راندمان استخراج به ضریب توزیع، نسبت حجمی فازها و تعداد دفعات استخراج بستگی دارد. هم چنین انتخاب نوع حلال به ماهیت گونه ها وابسته است [۴۵-۴۷]. به طور مثال از هگزان و سیکلو هگزان برای استخراج هیدروکربن های آلیفاتیک و سایر ترکیبات غیر قطبی استفاده می شود. از مزایای این روش سادگی در عمل، عدم نیاز به دستگاههای گران قیمت و دسترسی به حلال های خالص با خواص انحلال و گزینش پذیری متفاوت می باشد. البته لازم به ذکر است که این روش دارای اشکالاتی نیز می باشد که یکی از آنها تشکیل امولسیون در حین استخراج است که مشکل ساز می باشد. همچنین تبخیر حجم زیادی از حلال و دور ریختن حلال های سمی و اغلب قابل اشتعال از معایب دیگر این روش است. این روش شامل چندین مرحله استخراج است که آلودگی و از دست رفتن نمونه در هر مرحله را غیر قابل اجتناب می کند. همچنین باید از حلال های بسیار خالص و گران قیمت استفاده کرد و در نهایت خودکار کردن روش مشکل است [۵۰-۴۸]. بسیاری از عملیات استخراج بر پایه روش های کلاسیک استخراج مایع - مایع یا جامد - مایع، با استفاده از وسایلی همچون قیف جدا کننده و دستگاه سوکسله انجام می گیرند که از یکصد سال پیش تا حال تغییر زیادی نکرده اند. رایج ترین روش استخراج مورد استفاده، استخراج مایع - مایع می باشد که علی رغم سادگی ظاهری برای دست یابی به بازده بالا در این روش، اغلب نیاز به چندین بار تکرار این فرآیند است. در استخراج جامد - مایع نیز برخی مواقع عملیات استخراج چند روز به طول می انجامد. بنابراین، در حالی که روش های استخراج کلاسیک می توانند خیلی موثر باشند اما وقت گیر و نیازمند مصرف زیاد حلال هستند.

دو فاکتور اصلی برای شتاب در توسعه روش های استخراج عبارتند از:

۱. نیاز برای آنالیز سریع تر که امروزه پیشرفت های زیادی در خودکار کردن وسایل و

پردازش داده ها صورت گرفته و در نتیجه زمان آنالیز بسیار کاهش یافته است. لذا در اکثر

موارد آماده سازی نمونه، اصلی ترین عامل تعیین کننده سرعت اندازه گیری است.

۲. نگرانی درباره طبیعت خطرناک بسیاری از حلال های متداول، هزینه دستیابی به آنها

و مشکل پخش این حلالها در محیط زیست هنگام تغلیظ حجم های بزرگ نمونه های

استخراج شده.

در سال های اخیر تلاش های قابل ملاحظه ای برای توسعه روش های جدید و بهبود روش

های رایج استخراج انجام گرفته است که کاهش زمان آنالیز، آسانی خودکار شدن، استخراج با بازده

های معادل یا بیشتر از روش های قدیمی، گزینش پذیری بهتر آنالیت، تکرار پذیری بالا، حذف یا

کاهش استفاده از حلال های خطرناک، کاهش هزینه عملکرد روش و آسانی کوپل شدن با سایر

دستگاههای تجزیه ای از دست آوردهای روش های استخراج جدید می باشند [۵۱-۵۲].

۲-۱-۲-۲- استخراج مایع - مایع همگن^{۲۶} HLL

تکنیک استخراج مایع - مایع همگن اولین بار در سال ۱۹۷۳ توسط بلچر^{۲۷} و همکارانش به

منظور استخراج کمپلکس های فلزی دوگانه به کار گرفته شد و بعد از آن سیلوا^{۲۸} و مارتینز^{۲۹} برای

استخراج فلزاتی مانند Co(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II) و ... از این تکنیک استفاده کردند [۵۳]. در

این تکنیک، جدایی فازها از سه محلول همگن صورت می گیرد. بدین منظور که مخلوط حلال های

آلی و آبی یک محلول همگن و تک فاز ایجاد می کنند که هیچ مرزی بین فاز آلی و آبی وجود

ندارد. بنابراین سطح تماس بسیار بالا رفته و آنالیت خیلی سریع تر، کامل تر و موثرتر از فاز آبی به

²⁶ - Homogeneous Liquid – Liquid Extraction (HLL)

²⁷ - Belcher

²⁸ - Silva

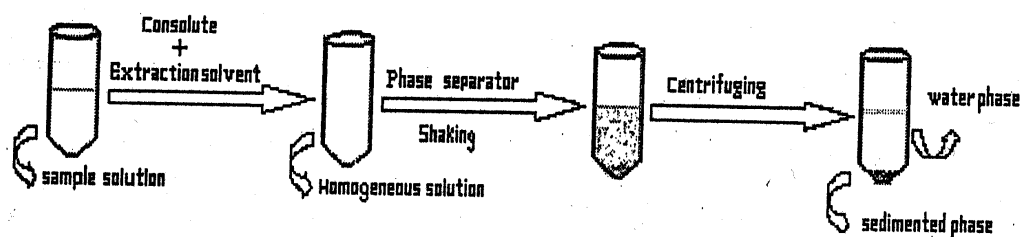
²⁹ - Martins

فاز آلی منتقل می شود و احتیاج به هم زدن شدید نیز ندارد در حالی که در روش استخراج مایع - مایع معمولی یک حد فاصلی بین دو فاز آبی و آلی وجود دارد و لازم است مخلوط استخراج شدیدا تکان داده شود [۵۴-۵۶].

سیستم های مورد استفاده در این تکنیک استخراج شامل سیستم سه حلالی، سیستم زوج یون و سیستم سورفکتانت می باشند. این روش برای استخراج ترکیبات آلی و معدنی مورد استفاده قرار گرفته و نتایج موفقیت آمیز و قابل قبولی ارائه داده است [۵۳].

مزایای این تکنیک استخراج عبارتند از:

- سادگی روش
 - فاکتور تغلیظ بالا
 - مدت زمان کوتاه استخراج
 - مصرف حجم کم حلال آلی
 - بالا بودن سطح تماس فازها که منجر به راندمان بالای استخراج می شود.
 - قابلیت استفاده در اکثر دستگاههای تجزیه ای
- در تکنیک استخراج مایع - مایع همگن به محلول همگن اولیه که حاوی محلول نمونه و حلال آلی استخراج کننده است، یک معرف جهت دوفازی کردن سیستم اضافه می کنیم و بدین ترتیب فاز آلی از آبی جدا شده ته نشین می شود که حجمی در حد میکرولیتر را دارا می باشند. در طی این استخراج گونه های آنالیت از فاز آبی وارد فاز ته نشن شده می شوند. در تکنیک استخراج مایع - مایع همگن میزان حلال آلی استخراج کننده بسیار کم و در حد میکرولیتر می باشد. شکل (۲-۳)، شمایی از مراحل استخراج مایع - مایع همگن را نشان می دهد.



شکل (۳-۲): استخراج مایع - مایع همگن

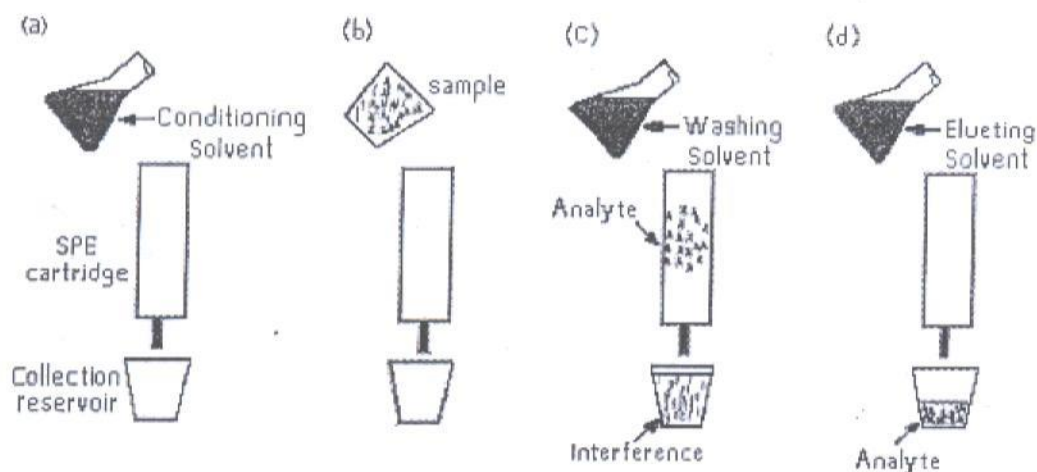
۳-۱-۲-۲- استخراج فاز جامد^{۳۰} SPE

استخراج از طریق جذب گونه بر روی بسترهای جامد یکی از روش های تغلیظ و استخراج ترکیبات آلی موجود در نمونه های گاز و مایع می باشد [۵۷-۶۰]. این روش در مقایسه با سایر روش های کلاسیک دارای مزایای عمده ای از جمله کاهش زمان استخراج، فاکتور تغلیظ مناسب، کاهش مصرف حلال، قابلیت خودکار شدن و ادغام شدن با دستگاههای جداسازی مانند کروماتوگرافی گازی (GC) و تکرار پذیری بهتر می باشد. در این روش (شکل ۴-۲) نمونه مایع از درون یک ستون کوتاه پر شده با دانه های ماده ی جاذب (کارتریج) یا دیسک های مسطح از جنس فازهای ساکن که روی یک شبکه تثبیت شده اند و قادرند که حجم بسیار زیادی از نمونه را به سرعت استخراج کنند [۶۱]، عبور داده می شود و گونه از این طریق توسط فاز جامد، جذب می شود. پس از شستشوی ناخالصی ها و خشک کردن، عملاً واجذب گونه به روش های متفاوت صورت می گیرد که متداول ترین روش شویش، استفاده از یک حلال مناسب است.

با این روش گونه های آنالیت و یا گونه های مزاحم را از بافت نمونه استخراج و بر روی فاز جامد جمع می کنند. گونه های استخراج شده با حجم کمی از یک حلال مناسب از روی فاز جامد شسته شده و در یک ظرف مناسب جمع آوری می شوند. البته این روش محدودیت هایی نیز دارد. مثلاً اگر نمونه خیلی آلوده باشد باعث گرفتگی ستون فاز جامد می شود و از طرفی برای گونه های

³⁰- Solid Phase Extraction

غیر فرار و نیمه فرار استفاده می شود. این روش کاربرد زیادی در زمینه استخراج و اندازه گیری آلاینده ها در نمونه هایی مانند آب، داروها، مایعات بیولوژیکی و حتی مواد خوراکی مانند شیر و آب میوه دارد [۶۶-۶۲].



شکل (۲-۴): مراحل استخراج با فاز جامد

۲-۳- روش های ریز استخراج

اکثر روش های نمونه برداری و آماده سازی نمونه، نظیر سوکسله و غیره، بر اساس فناوری های قرن نوزدهم پایه گذاری شده اند. این روش ها غالباً وقت گیر بوده و به دلیل درگیر شدن در مراحل چندگانه، خطر از دست رفتن بخشی از نمونه در آنها زیاد است و هم چنین در این روش ها از حلال های آلی در حجم های بالا استفاده می شود. این ویژگی ها، روش های مذکور را با مشکل عدم امکان خودکار شدن و ارائه مستقیم به سیستم های مدرن نمونه برداری و جداسازی مواجه ساخته است. از سوی دیگر مصرف بالای حلال های آلی علاوه بر این که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی باشد، به دلیل خطرات تهدید کننده سلامت آزمایشگر و اثرات سوء آنها بر محیط زیست، یکی دیگر از معضلات جدی روش های کلاسیک آماده سازی نمونه است. لذا در دهه اخیر تلاش های زیادی صرف مینیاتوری کردن روش های مذکور گردیده است. از جمله این روش های

مینیاتوری که بیشتر در ارتباط با کروماتوگرافی می باشند می توان به ریز استخراج با فاز جامد^{۳۱} (SPME) و ریز استخراج با فاز مایع^{۳۲} (LPME) که دارای مزایای متعددی مانند سرعت بالا، عدم مصرف یا مصرف اندک حلال های آلی و حد تشخیص های بسیار پایین هستند، اشاره کرد.

ریزاستخراج به تکنیک استخراجی گفته می شود که حجم فاز استخراج کننده در مقابل حجم نمونه بسیار کوچک باشد. استخراج آنالیت ها در این حالت کامل نیست و در بسیاری از موارد فقط کسر کوچکی از گونه اولیه برای آنالیز، استخراج می شود. کارایی استخراج با توزیع آنالیت بین بافت نمونه و فاز استخراج کننده یا بافت نمونه - فضای فوقانی - فاز استخراج کننده تعیین می شود. هر چه تمایل گونه به فاز استخراج کننده بیشتر باشد مقدار بیشتری از آن استخراج می شود. توزیع آنالیت با خواص شیمیایی و فیزیکی گونه، بافت نمونه و فاز استخراج کننده کنترل می گردد. در بسیاری از موارد مقدار گونه استخراج شده نسبت به مقدار اولیه موجود در نمونه بسیار کم می باشد. بنابراین تغییر مهمی درغلظت گونه در طی استخراج حاصل نمی شود. در این موارد مقدار استخراج مستقل از حجم نمونه می باشد. در زیر به بررسی اجمالی تعدادی از روش های میکرو استخراج می پردازیم.

۲-۳-۱- ریز استخراج با فاز جامد (SPME)

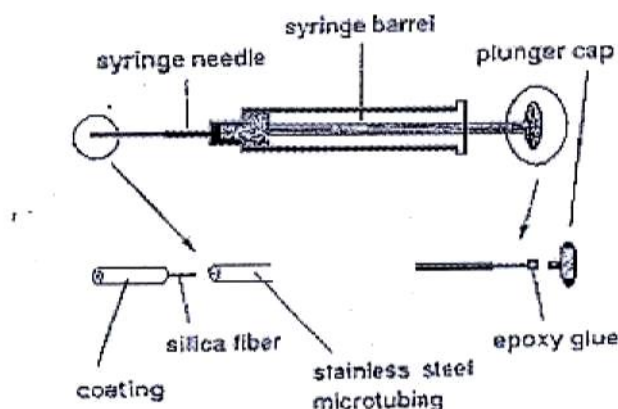
SPME یک فن آوری بسیار ساده در مقیاس کوچک می باشد که در سال ۱۹۹۰ توسط پائولیزین^{۳۳} و همکارانش معرفی شد [۶۷]. در این روش که در شکل (۲-۵)، نشان داده شده است یک فیبر سیلیکای گداخته که با یک جاذب مناسب پوشش داده شده داخل نمونه مایع غوطه ور می شود و یا اینکه در فضای فوقانی نمونه جامد یا مایع قرار می گیرد. گونه های مورد نظر بین بافت نمونه و ماده جاذب و یا بین فاز گازی فضای فوقانی و ماده جاذب توزیع شده و پس از مدت زمان مشخصی به تعادل می رسند. پس از گذشت این زمان فیبر به داخل محل تزریق دستگاه اندازه گیری

³¹ - Solid Phase Mico Extraction

³² - Liquid Phase Mico Extraction

3 -Pawliszyn

انتقال یافته و گونه ها به صورت گرمایی واجذب و سپس با استفاده از جریان گاز حامل وارد ستون شده و عمل اندازه گیری انجام می گیرد. از مشکلات این تکنیک می توان به گران بودن فیبرها و محدود بودن عمر آنها اشاره کرد [۶۸-۶۹].



شکل (۲-۵): سیستم SPME بر پایه میکروسرنگ

استخراج با SPME به شیوه های مختلف صورت می گیرد که در زیر به اهم آنها به طور خلاصه اشاره می شود:

الف) استخراج مستقیم

در این شیوه (شکل ۲-۶ الف) فیبر پوشش داده شده با فاز استخراج کننده به طور مستقیم وارد نمونه می شود و آنالیت ها مستقیماً از بافت نمونه به فاز استخراج کننده منتقل می شوند. بدیهی است که انتقال آنالیت ها به لایه مجاور فیبر سبب سرعت بخشیدن به استخراج خواهد شد و لذا هم زدن محلولها سرعت استخراج را افزایش می دهد [۷۰-۷۱].

ب) استخراج از فضای فوقانی^{۳۴}

در این شیوه (شکل ۲-۶ - ب) فیبر SPME در فضای گازی بالای محلول قرار می گیرد و آنالیت ها از فضای فوقانی جذب می شوند، یعنی استخراج از بافت نمونه بطور غیر مستقیم صورت می گیرد. آنالیت های فرار به واسطه بالا بودن سرعت انتقال جرم آنها از فاز محلول به فاز گازی، غلظت بیشتری در فضای فوقانی دارند و در نتیجه سریعتر از آنالیت های نیمه فرار استخراج می شوند. در این روش، پوشش فیبر از مزاحمت های ناشی از ترکیبات با وزن مولکولی بالا، پروتئین ها و نمک ها محافظت می شود [۷۲]. از آنجا که ضرایب نفوذ در فاز گازی معمولاً ده هزار مرتبه بزرگتر از ضرایب نفوذ در فاز آبی هستند، رسیدن به تعادل ترکیبات فرار در این شیوه به مراتب سریعتر از شیوه های نمونه برداری مستقیم است [۷۳].

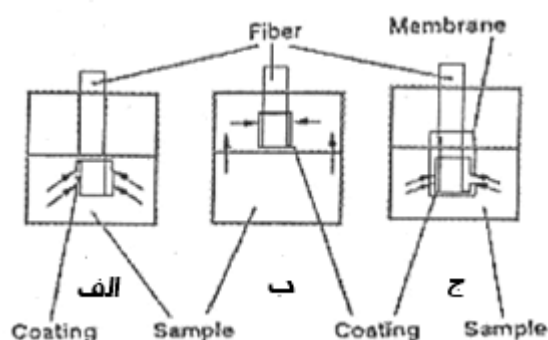
ج) استخراج حفاظت شده با غشاء

در این روش (شکل ۲-۶ - ج)، سطح فیبر را با غشاهایی می پوشانند و جنس غشاء بستگی به ترکیبات استخراج شونده دارد و می توان با انتخاب غشاء های خاص این روش را کاملاً انتخابی کرد. این شیوه مانند شیوه استخراج از فضای فوقانی جهت استخراج آنالیت از نمونه های آلوده به کار می رود. در حقیقت این شیوه جهت رفع محدودیت استخراج از فضای فوقانی ابداع شده است زیرا در استخراج از فضای فوقانی، تنها آنالیت هایی را می توان استخراج کرد که جهت رسیدن به فضای فوقانی فراریت کافی داشته باشند. از آنجا که آنالیت های مورد نظر جهت استخراج قبل از رسیدن به پوشش باید از غشاء عبور کنند، سینتیک استخراج در این روش به مراتب کندتر از استخراج مستقیم است [۷۴].

د) استخراج با همزن مغناطیسی

در روش میکرو استخراج با فاز جامد فیبر بکار رفته دارای حجم نسبتاً کوچکی از فاز ساکن پیوندی بوده و استخراج در این روش کامل نیست و به همین علت مقدار زیادی از آنالیت در محلول باقی می ماند. این مشکل با استفاده از روش استخراج با همزن مغناطیسی مرتفع شده است. در این روش از یک همزن مغناطیسی و یا یک میله پوشیده شده با جاذب پیوندی (همانند پلی فنیل دی متیل سیکلوکسان) استفاده می شود [۷۵-۷۶]. ناحیه سطحی میله همزن نسبت به فیبر بیشتر و حجم لایه جاذب بزرگتر است بنابراین کارایی این روش بیشتر از SPME است.

در این روش همچنین همزن به آسانی در محلول چرخیده و گونه روی سطح آن جذب می شود سپس آنرا از محلول نمونه خارج نموده و به محل تزریق دستگاه GC منتقل می کنند. سپس در آنجا گونه ها واجذب شده و اندازه گیری می شوند. این روش برای آنالیز گونه ها در بافت های پیچیده مانند ماست و آبجو بکار گرفته شده است [۷۷].



شکل (۲-۶): شیوه های استخراج SPME (الف) مستقیم (ب) از فضای فوقانی (ج) حفاظت شده با غشاء [۷۴]

۲-۳-۲- ریزاستخراج با حلال^{۳۵} SME (LPME)

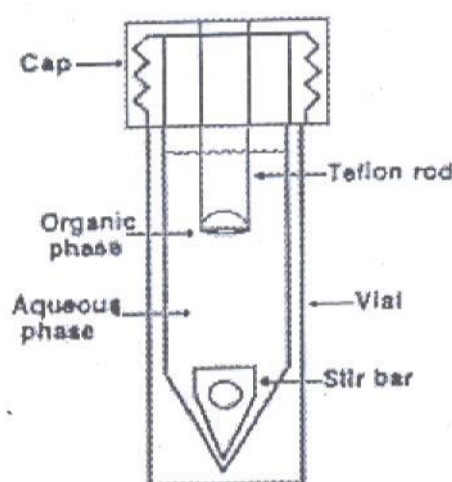
در سال ۱۹۷۹ مورای^{۳۶} با استفاده از ۲۰۰ میکرولیتر حلال آلی یک سیستم میکرواستخراج را با GC ارائه داد [۷۸]. پس از آن تلاش های وسیعی برای کاهش بیشتر حجم حلال آلی صورت گرفت تا اینکه در سال ۱۹۹۵ جی نات^{۳۷} و کانت ول^{۳۸} با بکارگیری اصول استخراج مایع - مایع و

³⁵ - Solvent Micro Extraction (Liquid Phase MicroExtraction)

²-Murray

¹ -Jeannot

کاهش حجم حلال آلی به ۸/۰ میکرولیتر سیستم میکرو استخراج با حلال را ابداع کردند. سیستم میکرو استخراج با حلال شامل یک شیشه کوچک (۱/۰ میلی لیتری) حاوی نمونه آبی بود و یک پروب تفلونی که در داخل آن قرار داشت و با ۸/۰ میکرو لیتر حلال آلی پوشیده شده بود. شمایی از آن در شکل (۷-۲)، آمده است. برای ایجاد جریان همرفت مناسب، محلول با سرعت ۱۵۰۰ دور بر دقیقه هم زده می شد که این امر باعث توزیع یکنواخت آنالیت در لایه آلی و افزایش کارایی استخراج می شود و در نهایت مقدار ۱/۰ میکرو لیتر از فاز آلی توسط میکروسرنگ به GC تزریق می گردید [۷۹].



شکل (۷-۲): شمایی یک سیستم SME [۷۹]

مزیت این سیستم نسبت به LLE این است که دو فاز در یکدیگر پراکنده نشده و بعد از مرحله استخراج نیاز به جمع آوری فاز استخراج شده نمی باشد. تلاش بعدی این محققین استفاده از یک قطره آلی ۱/۰ میکرولیتری فرو برده شده در محلول آبی نمونه توسط یک میکروسرنگ بود که به این روش استخراج میکرو توسط تک قطره^{۳۹} نیز می گویند [۸۰]. کاهش حجم حلال به مقادیر بسیار کم و توافق بین ضرایب انتشار

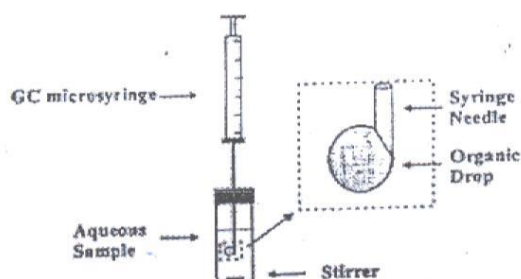
² -Cantwell

³⁹- Single Drop Microextraction

تجربی و تئوری بر اعتبار روش نوپای SME افزوده است. در ادامه مطالعات تئوریک سیستم، جی نات و همکارش از SME برای آنالیز یک ماکرومولکول استفاده کردند و نتایج حاصل در مقایسه با میکرو استخراج با فاز جامد که اکثراً برای جدا سازی آنالیت ها با اندازه مولکولی کوچک به کار می رود کارایی ویژه این روش را به اثبات می رساند. مقالات متعددی درمورد کاربردهای این روش گزارش شده است [۸۶-۸۱]. ریزاستخراج با حلال به دو شیوه متفاوت استاتیک و دینامیک انجام می گیرد:

الف - ریزاستخراج با حلال با روش استاتیک

در این روش که در شکل (۸-۲) نشان داده شده است، یک قطره یک میکرولیتری فاز آلی از نوک یک میکروسرنج آویزان شده و داخل یک محلول آبی که هم زده می شود غوطه ور می گردد. پس از استخراج، فاز آلی به داخل میکروسرنج، کشیده شده و به دستگاه GC تزریق می شود و بدین وسیله استخراج و تزریق با یک وسیله انجام می گیرد [۸۰].

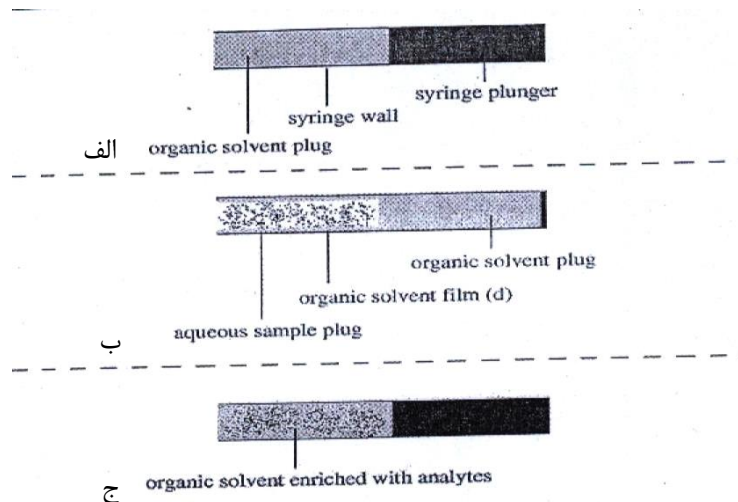


شکل (۸-۲): طرح میکرو استخراج قطره ای - غوطه ور کردن [۸۰]

ب - ریزاستخراج با حلال با روش دینامیک

در این روش ابتدا یک میکرولیتر از یک حلال آلی مانند تولوئن به داخل میکروسرنج کشیده می شود سپس به دنبال آن ۳/۰ میکرولیتر از نمونه آبی در طول ۲ ثانیه به داخل میکروسرنج کشیده شده و به مدت ۲ ثانیه اجازه داده می شود تا آنالیت ها به درون فیلم نازک از حلال آلی که در بدنه میکروسرنج تشکیل شده استخراج شوند. این عمل در مدت ۳ دقیقه ۲۰ بار

تکرار می شود و در نهایت یک میکرو لیتر از تولوئن غنی شده با گونه مستقیما به داخل دستگاه GC جهت آنالیز تزریق می گردد. طرح شماتیک این روش در شکل (۲-۹) نشان داده شده است. در مقایسه با روش استاتیک، حرکت تکرار شونده میکروسرنگ در روش دینامیک سبب تشکیل فیلم آلی شده و بدین ترتیب با تسهیل انتقال جرم آنالیت ها از نمونه و افزایش اختلاط دو فاز کارایی استخراج بهبود می یابد. محققین مذکور گزارش نمودند که در روش استاتیک فاکتور تغلیظ برای کلروبنزن حدود دوازده و در روش دینامیک، فاکتور تغلیظ حدود ۲۷ می باشد [۸۷]. آنها همچنین در بررسی دیگری پارامترهای موثر در این استخراج را بطور اصولی تری ارزیابی کردند. در جدول (۲-۲) مقایسه ای بین دو روش ارائه شده است [۸۸] و متعاقبا با استفاده از یک پمپ سرنگی قابل برنامه ریزی برای خودکار کردن مراحل پر و خالی کردن نمونه توانستند فاکتور غنی سازی بالاتری (بیش از ۲۷۰ بار) برای هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای از آب های محیطی به دست آورند [۸۹]. یکی از محدودیت های روش استخراج میکرو با حلال استاتیک عدم پایداری قطره در سرعت های زیاد هم زدن است. برای رفع این مشکل احمدی و همکاران از یک میکروسرنگ ۱ میکرولیتری (به جای ۱۰ میکرولیتری متداول) که نوک آن اصلاح شده بود، برای استخراج آفت کش های آلی فسفردار استفاده کردند. با به کارگیری تقریبا حداکثر حجم میکروسرنگ، تکرار پذیری حجم قطره و تزریق بهبود یافته و اصلاح نوک سوزن سبب افزایش سطح مقطع عرضی و در نتیجه چسبندگی بیشتر قطره و نوک سوزن شد. با این اصلاح، قطره آلی توانست در سرعت های بالاتر از ۱۷۰۰ دور بر دقیقه پایدار باشد و فاکتور غنی سازی به محدوده ۵۴۰ تا ۸۳۰ برسد [۹۰].



شکل (۲-۹): عملکرد میکرو استخراج فاز مایع به روش دینامیک

جدول (۲-۲): مقایسه سیستم‌های میکرو استخراج با حلال (LPME) دینامیک، استاتیک [۸۸]

روش	LPME دینامیک	LPME استاتیک
پارامتر موثر		
مصرف حلال آلی	ناچیز	ناچیز
تکرار پذیری	ضعیف	خوب
پیش تغلیظ	عالی	ضعیف
زمان استخراج	بسیار کوتاه	مناسب
سرعت استخراج	بسیار سریع	سریع

۲-۳-۱- انواع روشهای ریز استخراج با حلال

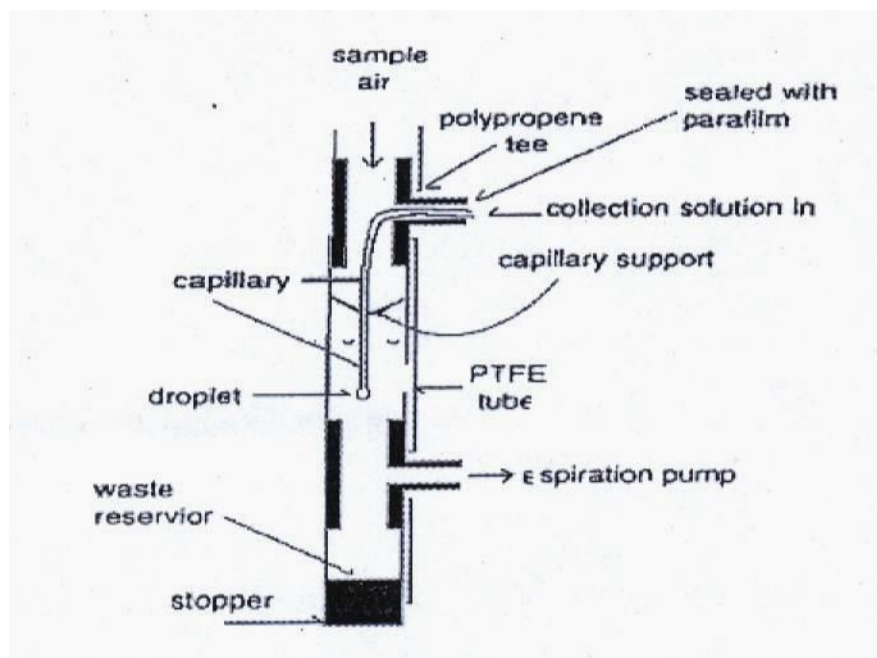
الف) استفاده از یک قطره به عنوان جمع کننده نمونه گازی

در این روش جریانی از نمونه گازی از یک قطره به صورتی که در شکل (۲-۱۰) نشان داده شده است، عبور می کند و گازهای محلول در قطره در داخل آن حل و جمع می گردند. در سال ۱۹۹۵، لیو^{۴۰} و داسگوپتا^{۴۱} با بکارگیری این سیستم از یک قطره آبی برای جمع کردن نمونه های NH_3 و SO_2 استفاده کردند. آنالیت تغلیظ شده می تواند در اثر تزریق محلول قطره به صورت

1-Liu

2-Dasgupta

مستقیم^{۴۲} به سیستم آنالیز وارد گردد و بعد از آنالیز یک قطره جدید برای چرخه بعد تشکیل می شود [۹۱]. داسگوپتا و کاردوسو^{۴۳} مثال دیگری را در زمینه استفاده از قطره آبی برای جمع آوری NO₂ و اندازه گیری آن در حد میکرو گرم بر لیتر مطرح نمودند [۹۲].



شکل (۲-۱۰): طرحی برای جمع آوری نمونه های گازی

ب) سیستم غشایی مایع نگهداری شده^{۴۴} SLM

غشای مایع شامل یک مایع آلی در تماس با فاز آبی دهنده^{۴۵} از یک طرف و فاز آبی پذیرنده^{۴۶} از طرف دیگری باشد. یکی از شکل های استفاده شده غشای مایع، غشاء مایع نگهداری شده می باشد که در آن فاز آلی در خلل و فرج یک غشاء قرار داده می شود و این غشاء مابین دو فاز آبی قرار می گیرد. فاز آبی دهنده در حال جریان می باشد و فاز پذیرنده ساکن می باشد. این سیستم به دستگاه های تجزیه ای مختلف وصل شده است [۹۳-۹۴]. این تکنیک برای تغلیظ گونه های یونیزه شونده و باردار مفید است. در سیستم در حال جریان سیستم غشایی مایع نگهداری

¹-in-line

²-Cardoso

⁴⁴- Supported – Liquid Membrane

⁴-Donor

⁵-Acceptor

شده نمونه از طریق کانال خاصی به اطراف غشا پمپ می شود و ترکیبات نمونه در محلول پذیرنده به دام می افتند. شرایط نمونه در سمت محلول دهنده باید طوری انتخاب شود که گونه ها به فرم خنثی و بدون بار باشند تا بتوانند از میان غشاء عبور کرده و به محلول پذیرنده برسند. به طور معمول فرآیند به تله افتادن شامل یونیزه شدن گونه در محلول پذیرنده با انتخاب pH مناسب می باشد که با یونی شدن گونه از بازگشت مجدد گونه به فاز دهنده جلوگیری می شود. کوچک کردن تکنیک استخراج نسبت به فرم SLM چندین مزیت دارد.

۱. میزان تغلیظ بالا می رود.

۲. این سیستم امکان کار با مقادیر کم از نمونه ها را فراهم می کند (این موضوع در

کار با نمونه های بیولوژیکی حائز اهمیت است)

۳. از طرفی چون حجم استخراج شده کم می باشد، می توان کل نمونه استخراج شده

را جهت آنالیز به دستگاه تجزیه ای تزریق نمود زیرا سیستم هایی مانند الکتروفورز

مویین^{۴۷} (CE) ظرفیت پذیرفتن مقدار کمی از نمونه ها را دارند [۹۵].

چند مثال از گونه های فعال و غیر فعال در جدول (۲-۳) آمده است [۹۶]. برای مثال در استخراج

آمین ها، فاز دهنده باید pH بالا و فاز گیرنده pH پایین داشته باشند. در این شرایط ترکیبات

اسیدی استخراج نمی گردند و هم چنین گزینش پذیری سیستم را می توان با افزودن عوامل

کمپلکس دهنده در فاز آلی افزایش داد.

جدول (۲-۳): چند مثال از فرم های فعال و غیر فعال از گونه های موجود [۹۶]

فرم غیر فعال	فرم فعال	نوع آنالیت
پروتونه شده (یونهای آمونیوم)	بدون بار	آمینها

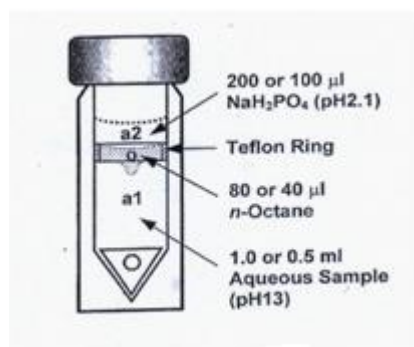
اسیدهای تفکیک شده	اسیدتفکیک نشده	اسید آلی
کمپلکس های بار دار	کمپلکس های خنثی	یونهای فلزی
یونهای فلز کمپلکس نیافته	کمپلکس های خنثی	یونهای فلزی

این نوع ریز استخراج می تواند به دو صورت انجام شود:

۱- ریز استخراج با حلال همراه با استخراج برگشتی^{۴۸} LPME/BE

کانت ول و ما^{۴۹} این سیستم را در سال ۱۹۹۸ معرفی کردند که قادر است در یک زمان کوتاه استخراج رفت و برگشتی همزمان را انجام داده و گونه را بطور کلی استخراج می کند. در این کار که در شکل (۲-۱۱)، نشان داده شده است فاز آلی n-اکتان با حجم ۴۰ تا ۸۰ میکرولیتر داخل یک واشر تفلونی در بالای یک فاز آبی حاوی نمونه با حجم ۰/۵ تا ۱/۰ میلی لیتر قرار گرفته است و بالای فاز آلی یک فاز آبی دریافت کننده با حجم ۱۰۰ تا ۲۰۰ میکرولیتر قرار دارد. گونه های یونی با اعمال pH مناسب در فاز آبی نمونه (pH = ۱۳) و استخراج کننده (pH = ۲/۱) وارد سیستم حلال آلی می شوند و سپس وارد محلول آبی دوم می شوند و با بهم زدن محلول نمونه چرخش در فاز آلی و آبی استخراج کننده القا می گردد. پس از اتمام زمان استخراج مقداری از فاز استخراج کننده (a₂) به صورت مستقیم برای آنالیز به HPLC تزریق می شود. این تکنیک برای گونه های یونی مناسب می باشد. با انتخاب pH مناسب در فاز آبی (a₁) گونه به صورت خنثی در می آید تا توانایی عبور از غشا را داشته باشد سپس برای جلوگیری از بازگشت مجدد گونه از فاز دریافت کننده (a₂) به فاز آلی، شرایط pH در فاز آبی پذیرنده طوری انتخاب می شود که گونه به فرم یونی باشد.

1-Liquid phase microextraction/Back microextraction
2-Ma



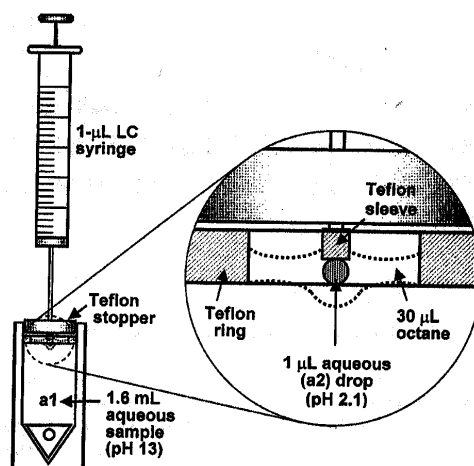
شکل (۲-۱۱) : نمایشی از سیستم (LPME/BE)

در ادامه این سیستم پیشرفت بیشتری کرده و در سال ۱۹۹۹ در کار دیگری توسط این آقایان حجم فاز آبی استخراج کننده به فاز ۰/۵ تا ۱/۰ میکرولیتر که از انتهای سوزن میکروسرنگ آویزان است کاهش یافت و به فاکتورهای تغلیظ بالاتری دست یافتند [۹۷].

۲- ریز استخراج با حلال همراه با استخراج برگشتی با کاهش حجم فاز دریافت کننده

در این روش حجم فاز آبی دریافت کننده به حد یک میکرولیتر و حتی کمتر تقلیل می‌یابد. این قطره کوچک از نوک سوزن در غشای آلی معلق است. ما و کانت ول، این تکنیک پیش تغلیظ را با طراحی متفاوت و با قابلیت اطمینان پایین در نوزدهمین سمینار کروماتوگرافی و الکتروفور ارائه دادند [۹۸-۹۹].

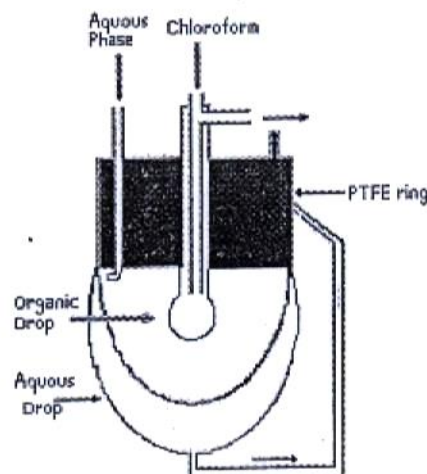
شکل (۲-۱۲)، اصول تکنیک را نشان می‌دهد. درون حلقه تفلونی $30\mu L$ حلال آلی قرار دارد. حلقه در مجاورت محلول محتوی آنالیت با pH پایین قرار می‌گیرد.



شکل (۲-۱۲): ریز استخراج با حلال همراه با استخراج برگشتی با کاهش حجم فاز دریافت کننده

ج) ریزاستخراج با حلال به روش قطره در قطره^{۵۰} DDS

لیو و داسگوپتا طرحی زیبا از یک سیستم قطره در قطره را برای استخراج سدیم دودسیل سولفات با بهره گیری از یک میکروقطره ۱/۳ میکرولیتری پیاده کردند. استخراج از قطره به داخل میکروقطره به طور اتوماتیک انجام شده و آشکار سازی نوری در محل صورت می گیرد و در این روش قطره آبی توسط یک مجرای خارجی به محفظه نمونه وصل بوده و این قطره پیوسته از یک سمت بداخل محفظه نمونه وارد شده و از سمت دیگر خارج می گردد که در شکل (۲-۱۳)، آمده است. پس از اتمام عمل استخراج و تغلیظ گونه توسط قطره آلی در یک بازه زمانی بهینه، سیگنال جذبی این قطره آلی توسط آشکار ساز مناسب اندازه گیری شده و از این طریق غلظت گونه مشخص می گردد.



شکل (۲-۱۳): سیستم استخراج قطره در قطره

مزایای این سیستم عبارتند از :

۱. تبخیر حلال حداقل می شود چون همواره در محاصره فاز آبی قرار دارد.
 ۲. سیستم آشکار سازی فاقد پنجره است و از مزاحمت های ناشی از جذب ذرات یا رنگها روی پنجره سل عاری می باشد.
 ۳. مصرف حلال آلی بی نهایت کم است.
 ۴. اتوماسیون سیستم بسیار ساده است.
- از معایب جزئی این روش می توان کاهش جزئی حجم حلال آلی به علت حل شدن در فاز آبی را نام برد که البته انحراف استاندارد ۵ درصد بی اهمیت بودن این مطلب را نشان می دهد [۱۰۰].

د) ریز استخراج با حلال با استفاده از میله تفلونی

جی نات و کانت ول، این روش را اولین بار در سال ۱۹۹۶ معرفی کردند. در این کار آنها یک قطره ۸ میکرولیتری از نرمال- اکتان را از انتهای یک میله تفلونی آویزان کرده و در محلول آبی حاوی ۴- متیل استوفنون که در حال چرخش بود قرار دادند. پس از استخراج میله تفلونی از

محلول نمونه خارج شده و به کمک سرنگ میکرولیتری مقدار مشخصی از قطره آلی کشیده شده و به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق می شود [۱۰۱].

ه) ریز استخراج بر مبنای قطره^{۵۱} DBME

جی نات و کانت ول در سال ۱۹۹۷ روشی را ابداع کردند که در آن یک میکروسرنگ جایگزین میله تفلونی شد. در روش مذکور استخراج با آویزان کردن قطره میکرولیتری از نوک سوزن میکروسرنگ و فروبردن آن در محلول حاوی آنالیت انجام شد. پس از انجام استخراج میکرو قطره به داخل سرنگ و سپس تزریق به دستگاه کروماتوگرافی گازی صورت گرفت [۱۰۲].

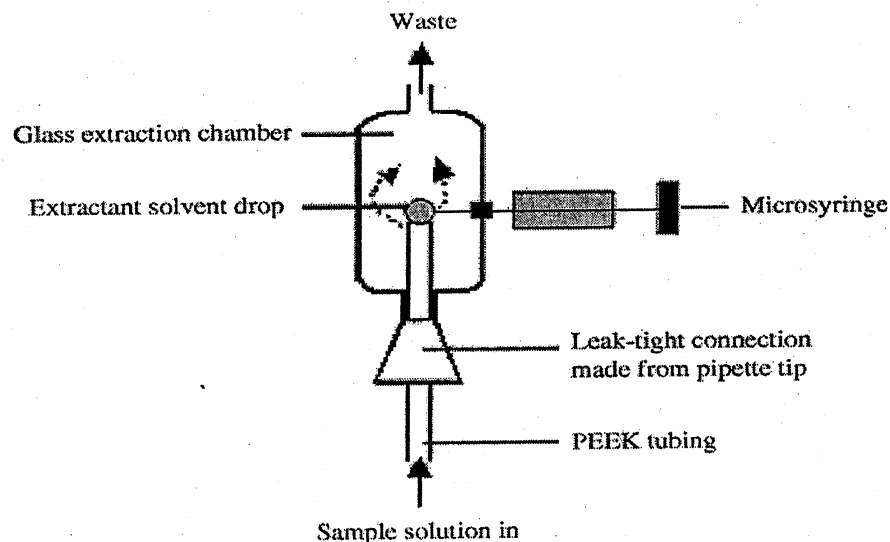
و) ریز استخراج با جریان پیوسته^{۵۲} CFME

این روش برای اولین بار در سال ۲۰۰۰ توسط لیو و لی^{۵۳} معرفی شد [۱۰۳]. مطابق شکل (۲-۱۴) نمونه آبی (حجم کلی معمولاً ۳/۰ میلی لیتر) به طور پیوسته با جریان ثابت از طریق یک لوله پلی اتر اترکتون (PEEK) وارد یک اتاقک شیشه ای استخراج با حجم ۰/۵ میلی لیتر می شود. پس از پر شدن این قسمت قطره آلی (۱ تا ۵ میکرولیتر) از طریق یک شیر تزریق معمولی HPLC وارد سیستم می شود و همراه با جریان به سمت بیرون لوله (PEEK) حرکت کرده و به صورت یک قطره در بالای لوله جمع می شود. در نهایت سوزن میکرو سرنگ برای برداشتن آن وارد محفظه می شود. به دلیل اینکه محلول نمونه به طور پیوسته در اطراف قطره پمپ می شود، ترکیبات به طور موثری استخراج می شوند. پس از ۱۰ دقیقه استخراج فاکتور تغلیظ در محدوده ۲۶۰ تا ۱۶۰۰ بار برای مقادیر جزئی نیترو آروماتیک ها و نیترو بنزن ها بدست آمده است. در این روش قطره حلال بطور کامل و پیوسته در تماس با محلول جدید نمونه می باشد.

⁵¹ - Drop based micro extraction

⁵² - Continues flow micro extraction

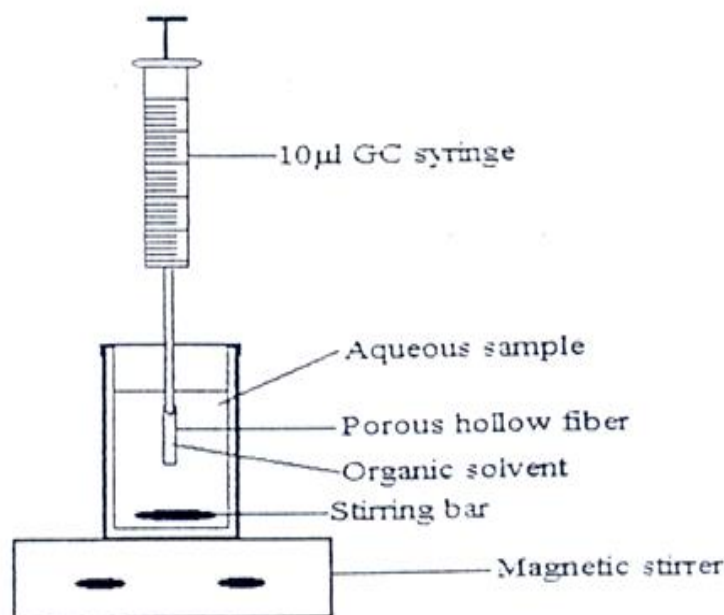
⁵³ - Lee



شکل (۲-۱۴): سیستم CFME

ز) ریز استخراج با حلال توسط غشاء فیبر توخالی^{۵۴} HF-LPME

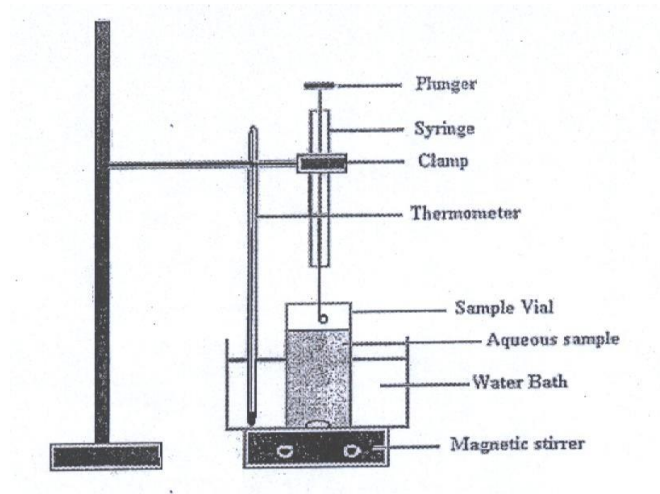
این روش برای اولین بار توسط راسموسن^{۵۵} در سال ۲۰۰۰ معرفی گردید. در این روش مطابق شکل (۲-۱۵) از یک فیبر تو خالی استفاده می شود. به این ترتیب که نخست یک انتهای فیبر با حرارت بسته شده و به داخل حلال استخراج کننده وارد می شود و یا اینکه داخل آنرا توسط سرنگ با حلال پر می کنند و سپس آنرا به داخل محلول نمونه وارد می کنند به صورتی که طرف بسته فیبر به سمت پایین داخل محلول قرار می گیرد. پس از گذشت مدت زمان مشخصی مقداری از حلال استخراج کننده داخل فیبر، توسط یک میکرو سرنگ به دستگاه اندازه گیری کروماتوگرافی تزریق می شود [۱۰۴].



شکل (۲-۱۵): ریز استخراج با حلال توسط غشاء فیبر توخالی HFLPME

ح) ریز استخراج با حلال از فضای فوقانی^{۵۶} HS – LPME

روش استخراج میکرو توسط حلال با استفاده از فضای فوقانی نمونه، برای بررسی آنالیت های فرار و نیمه فرار بسیار مناسب است. این روش که برای اولین بار توسط جی نات و همکارانش و در سال ۲۰۰۱ گزارش گردید [۱۰۵]، به دلیل مزیت هایی که داشته است در سال های اخیر پیوسته مورد توجه بوده است [۱۱۳-۱۰۶]. برای مثال هم زدن سریع نمونه اختلالی در پایداری قطره ایجاد نمی کند. علاوه بر این در این روش از مزاحمت های بافت غیر فرار بسیار کاسته می شود. در این روش آنالیت ها بین سه فاز محلول آبی نمونه، فضای فوقانی و قطره آلی توزیع می شوند و بر طبق توضیح محققین، انتقال جرم در فاز آبی مرحله تعیین کننده سرعت می باشد [۱۰۵] و بنابراین هم زدن سریع محلول نمونه انتقال جرم بین فازها را تسهیل می کند. طرح کلی روش در شکل (۲-۱۶) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱۶): طرح میکرو استخراج قطره ای از فضای فوقانی

این روش در مقایسه با HS – SPME توانایی های مشابهی را در مورد دقت و سرعت آنالیز ها نشان می دهد اما دو مزیت شاخص دارد: اول اینکه، انتخاب حلال در این روش در مقایسه با تعداد محدود فازهای متداول در دسترس برای میکرو استخراج فاز جامد، بسیار گسترده است. دوم اینکه هزینه حلال (چند میکرولیتر) در مقایسه با قیمت فیبرهای تجاری موجود قابل صرف نظر است. اما استفاده از LPME برای آنالیز در فضای فوقانی نسبتا مشکل به نظر می رسد زیرا حلال هایی با فشار بخار نسبتا پایین برای کاهش سرعت تبخیر در طول استخراج مطلوب تر خواهند بود. این در حالی است که بیشتر حلال های مناسب برای کروماتوگرافی گازی باید فشار بخار نسبتا بالایی داشته باشند، بنابراین انتخاب حلال مناسب عملا محدود می شود.

برای رفع این مشکل شن^{۵۷} و لی [۱۱۴] میکرو استخراج قطره ای دینامیک را برای استخراج در فضای فوقانی پیشنهاد کردند. در این روش نیز دقیقا مانند LPME دینامیک عادی که قبلا توضیح داده شد، استخراج در بدنه میکرو سرنگ انجام می پذیرد. وقتی که پیستون سرنگ کشیده می شود یک فیلم از حلال آلی همراه با کشیدن بخارات نمونه در دیواره داخلی سرنگ تشکیل می شود و بدین وسیله آنالیت های گازی بین این فیلم آلی و فاز گازی تقسیم می شوند.

وقتی که پیستون سرنگ برای خروج بخارها، فشار داده می شود فیلم آلی غنی شده از آنالیت ها مجدداً با توده حلال آلی مخلوط می شود. این عملکرد بطور چشمگیری سطح تماس را تنها با استفاده از یک مقدار بسیار کم از حلال آلی افزایش داده و کارایی استخراج را زیاد می کند. انتخاب حلال آلی در این روش در مقایسه با HS-LPME معمولی آسان تر می باشد. با این روش اندازه گیری استون در خون انسان [۱۱۵] و اسانس در گیاهان دارویی انجام گرفته است [۱۱۶-۱۱۷].

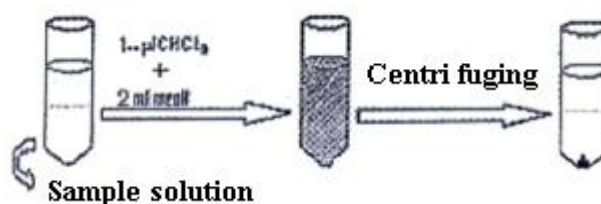
برای بهبود تکرار پذیری و تسهیل عملکرد، روش HS – LPME دینامیک به صورت نیمه خودکار توسط سراجی [۱۱۸] پیشنهاد شد. این وسیله نیمه خودکار شامل یک موتور چرخنده با سرعت قابل تغییر بود که به یک صفحه مدور وصل شده بود که با پیستون سرنگ مرتبط بود و چرخش این صفحه سبب حرکت پیستون می شد. اخیراً محققین HS-LPME کاملاً خودکار را با استفاده از یک نمونه بردار کاملاً خودکار که تمام پارامترهای موثر را دقیقاً کنترل می کند در آنالیز ترکیبات BTEX^{۵۸} در آب پرتقال بکار گرفتند [۱۱۹]. همچنین روش میکرو استخراج قطره ای چند گانه در فضای فوقانی برای استخراج و تعیین کمی استایرن در پلی استایرن بررسی شده است [۱۲۰]. این فرآیند که شامل چندین استخراج پی در پی بود و بنابراین از لحاظ تئوری استخراج می تواند تا حذف آنالیت از نمونه ادامه پیدا کرده و بازیافت کامل باشد. این بررسی اولین کاربرد روش LPME برای استخراج مستقیم ترکیبات فرار از بافت های جامد می باشد.

ط) ریز استخراج مایع – مایع پخشی^{۵۹} (DLLME)

این روش برای اولین بار در سال ۲۰۰۶ توسط آقای دکتر اسدی در دانشگاه علم و صنعت ایران ابداع شد [۱۲۱] و تا کنون برای جدا سازی و اندازه گیری ترکیبات آلاینده آب های طبیعی از قبیل هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای [۱۲۱]، آفت کش های آلی فسفردار [۱۲۲]، کلرو فنول ها [۱۲۳]، کاتیون های فلزی [۱۲۴] و غیره با موفقیت به کار رفته است. این تکنیک نوعی از

1 – Benzen Toluene Ethylbenzene o-Xylene
2-Dispersive Liquid-Liquid Microextraction

میکرو استخراج مایع- مایع می باشد که در آن با استفاده از حلالی که قابلیت امتزاج با هر دو فاز آبی و آلی را دارد، امکان معلق شدن فاز آلی به صورت قطرات فوق العاده ریز در فاز آبی فراهم می شود. بدین ترتیب سطح تماس بی نهایت افزایش پیدا کرده و سرعت استخراج به حداکثر مقدار خود می رسد، به طوریکه آن را استخراج آبی می نامند. این روش بسیار سریع، ساده، ارزان و کارآمد بوده و نیاز به ابزار و مهارت خاصی ندارد بنابراین به راحتی قابل اجرا بوده و تکرار پذیری خوبی دارد. مزیت دیگر این روش سازگاری آن با دستگاه های تجزیه ای است و از آنجا که مقدار کمی از حلال های آلی در این روش مصرف می شود، سازگار با محیط زیست می باشد. در این روش از مایعات یونی برای استخراج استفاده می شود که لازم است به آنها اشاره شود. شمایی از مراحل این روش در شکل (۲-۱۷) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱۷): شمایی از مراحل میکرو استخراج مایع - مایع پخشی

مایعات یونی گونه ای از ترکیبات آلی هستند که در دمای اتاق مایع بوده به علاوه اجزای سازنده آنها به طور ۱۰۰٪ یونهای مثبت و منفی تشکیل می دهند. مایعات یونی که بررسی شده اند از کاتیونهای آلی ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم، N-آلکیل پیریدینیوم، تترا آلکیل فسفونیوم و آنیونهای آلی یا معدنی از قبیل $[PF_6]^-$ ، $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ ، $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$ ، $[CF_3SO_3]^-$ و غیره تشکیل شده اند.

خواص مایعات یونی عبارتند از :

۱. فشار بخار ناچیز

۲. غیر فرار بودن

۳. غیر قابل اشتعال بودن

۴. پایداری شیمیایی - گرمایی و الکترو شیمیایی زیاد

۵. مایع بودن در گستره وسیع دمایی

۶. قابلیت انحلال بسیاری از ترکیبات آلی و معدنی در آنها

۷. امتزاج پذیری بسیار متنوع با آب و حلال های آلی

اصول اجرایی این روش به این شکل است که زمانی که مخلوطی از دو حلال، یکی قابل امتزاج با آب مثل اتانول و دیگری غیر قابل امتزاج با آب مانند کلروفرم با ترکیب درصد مشخصی به محلول آبی حاوی آنالیت تزریق شود، محلول حاصل کدر می شود و این کدورت تا زمانی که محلول سانتریفیوژ نشود باقی می ماند. در حقیقت، کدورت حاصل ناشی از تشکیل قطرات بسیار ریز حلال آلی در داخل آب می باشد. بدین ترتیب سطح تماس بین دو فاز آلی و آبی بسیار زیاد شده و انتقال آنالیت از فاز آبی به فاز آلی به سرعت انجام می گیرد بنابراین زمان استخراج بسیار کوتاه بوده و بلافاصله تعادل بین دو فاز برقرار می شود. پس از سانتریفیوژ دو فاز آبی و آلی از یکدیگر جدا شده و فاز آلی که حاوی آنالیت است به GC تزریق می شود. در این روش از حلال آلی به مقدار بسیار کم (۵۰-۱۰ میکرو لیتر) بسته به قابلیت انحلال حلال آلی در آب استفاده می شود و پس از سانتریفیوژ، قطره ای به اندازه ۲۰-۵ میکرو لیتر ته نشین می شود.

ی) ریز استخراج باقطره حلال^{۶۰} SDME

یک روش نسبتاً جدید که در سال ۱۹۹۶ توسط جی نات و کانت ول ارائه شد، روش ریز استخراج با قطره حلال است که برای پاک سازی نمونه و پیش تغلیظ آن به کار می رود و حجم حلال بسیار کوچکی را به کار می گیرد. در این روش بسیاری از معایب (از قبیل تشکیل امولسیون و استفاده از حجم زیاد حلال) حذف می شود. سرعت، سهولت، قیمت پایین، دقت و صحت از محاسن این روش هستند. در روش متداول استخراج مایع – مایع هدف نخست، استخراج با حجم زیادی از حلال (در مقایسه با حجم فاز آبی) و سپس تبخیر غالب حلال برای افزایش غلظت آنالیت است. دو مشکل عمده در مرحله دوم وجود دارد. در صورتی که آنالیت نیمه فرار باشد، مقادیر قابل توجهی از آن از دست خواهد رفت. هم چنین ناخالصی هایی که به ناچار در حلال حضور دارند همراه با آنالیت تغلیظ می شوند بنابراین روش هایی که شامل استخراج به درون حجم های کوچکی از حلال باشد و نیاز به تبخیر حلال نداشته باشند، ترجیح داده می شود. در این سیستم یک قطره فاز آلی درون یک قطره با حجم چند برابر از فاز آبی قرار می گیرد. (شکل ۲-۱۸). قطره آلی مرتباً تحت تاثیر عبور جریان آنالیت قرار دارد.

این سیستم چندین مزیت عمده دارد.

(۱) نسبت فازي را می توان در یک محدوده وسیع تنظیم نمود.

(۲) تنها یک قطره مورد نیاز است.

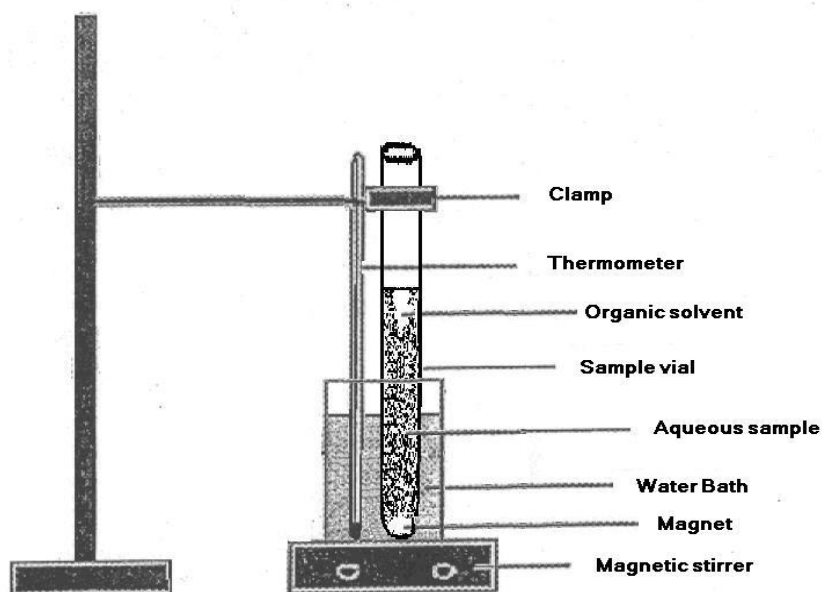
(۳) مصرف حلال بسیار کمتر است.

(۴) در این روش هیچ پراکندگی فاز آلی وجود ندارد.

(۵) مساحت سطح مشترک را می توان با صحت قابل قبولی اندازه گیری نمود.

¹-Solvent Drop Micro Extraction

۶) در صورتی که حجم فاز آبی بسیار بزرگتر از قطره آلی باشد مقدار آنالیت حذف و جدا شده از فاز آبی قابل چشم پوشی است و مطالعه های گونه شناسی را می توان بدون اختلال و اغتشاش در تعادل های فاز آبی همگن انجام داد [۷۹].



شکل (۲-۱۸): ریز استخراج با قطره حلال

۲-۴- تئوری ریز استخراج با قطره حلال

در اینجا ابتدا دو عبارت ضریب توزیع و نسبت توزیع توضیح داده میشود که برای توصیف توزیع یک جسم حل شونده بین دو حلال امتزاج ناپذیر این دو عبارت را بکار برده میشود.

۲-۴-۱- ضریب توزیع

ضریب توزیع یک ثابت تعادل است که توزیع یک جسم حل شونده را بین دو حلال امتزاج ناپذیر توصیف می‌نماید. به عنوان مثال هنگامیکه یک محلول آبی از جسم حل شونده A با حلال آبی تکان داده میشود به سرعت تعادلی برقرار می شود که بوسیله معادله (۱-۲)، توصیف می‌شود.



که زیر نویس های (aq) و (org) به فازهای آبی و آلی باز می گردند. بطور ایده آل نسبت فعالیت های A در دو فاز ثابت و مستقل از کل مقدار A است یعنی در هر دمای معین ثابت تعادل K_d ، ضریب توزیع است.

$$K_d = \frac{[A_{(org)}]}{[A_{(aq)}]} \quad (2-2)$$

عبارت داخل کروشه دقیقاً فعالیت های A در دو حلال است. اما غلظت های مولی را غالباً می‌توان بدون خطای جدی جایگزین آن نمود. غالباً K_d به طور تقریبی با نسبت حلالیت A در دو فاز برابر است. هنگامی که حل شونده در حالت های شیمیایی متفاوتی در دو حلال وجود داشته باشد تعادل به صورت معادله (۳-۲)، در می آید.



و ضریب توزیع به صورت معادله (۴-۲)، دیده می شود.

$$K_d = \frac{[A_{x(org)}]^y}{[A_{y(aq)}]^x} \quad (4-2)$$

۲-۴-۲- نسبت توزیع

نسبت توزیع D برای یک آنالیت به صورت غلظت های تجزیه ایش در دو حلال امتزاج ناپذیر تعریف می‌شود. برای یک سیستم ساده همانگونه که به وسیله معادله (۲-۱) توصیف شد نسبت توزیع با ضریب توزیع یکسان است. برای سیستم های پیچیده تر این

روند می تواند کاملاً متفاوت باشد. برای مثال برای توزیع یک اسید چرب HA بین آب و دی اتیل اتر می توانیم بنویسیم.

$$D = \frac{C_{(org)}}{C_{(aq)}} \quad (5-2)$$

که C_{aq} و C_{org} غلظت های تجزیه ای HA در دو فاز است ، در محیط آبی غلظت تجزیه ای اسید با مجموع غلظت های تعادلی اسید ضعیف و باز مزدوجش برابر است.

$$C_{aq} = [HA_{(aq)}] + [A_{(aq)}^-] \quad (6-2)$$

برعکس هیچ تفکیک قابل توجهی از اسید در لایه آلی غیر قطبی رخ نمی دهد. لذا غلظت های تعادلی و تجزیه ای HA یکسان هستند و می توانیم بنویسیم:

$$C_{org} = [HA_{org}]$$

با جایگزینی دو عبارت آخر در معادله (۵-۲)، معادله (۸-۲)، به دست می آید.

$$D = \frac{[HA_{(org)}]}{[HA_{(aq)}] + [A_{(aq)}^-]} \quad (8-2)$$

به منظور مرتبط نمودن D با K_d برای گونه های HA عبارت مربوط به ثابت تفکیک HA را در معادله فوق جایگزین می نمائیم.

$$D = \frac{[HA_{(org)}]}{[HA_{(aq)}] + \frac{[HA_{(aq)}]K_a}{[H_3O^+_{(aq)}]}} \quad (9-2)$$

که K_a ثابت تفکیک اسیدی HA است. فاکتور گیری از $[HA_{(aq)}]$ منجر به معادله (۱۰-۲)، می شود.

$$D = \frac{[HA_{(org)}]}{[HA_{(aq)}]} \times \frac{1}{(1 + K_a) \frac{1}{[H_3O^+]}} \quad (10-2)$$

با جایگزینی K_d به جای نسبت غلظت های تعادلی و بازآرایی آن معادله (۱۱-۲)، بدست می آید.

$$D = \frac{K_d[H_3O^+]}{1 + K_a} = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (۱۱-۲)$$

این معادله را می تواند به منظور محاسبه مقدار استخراج HA از محلول های آبی به کار برد [۱۲۵].

۲-۴-۳- برخی معادله های مهم توصیف کننده جنبه های تعادلی و سینتیکی ریز

استخراج حلال

معادله های ارائه شده در مورد هر سیستم دو فاز مایع که تحت شرایط هم زدن ثابت به سمت تعادل توزیعی حرکت می کند قابل اعمال می باشد. به شرطی که آنالیت ابتدا فقط در یک فاز حضور داشته باشد. مدل سازی انتقال جرم امکان توصیف سرعت استخراج را با دانستن ضرایب نفوذ آنالیت فراهم می نماید.

الف- دیدگاه تعادلی

محدوده آشکار سازی در سیستم نهایتا باید حد آشکار سازی دستگاه باشد. بنابراین غلظت آنالیت در فاز آلی پس از تعادل می بایست بالاتر از این حد آشکار سازی باشد. غلظت تعادلی در فاز آلی بوسیله معادله (۲-۱۲)، ارائه می گردد.

$$C_{o,eq} = K_d C_{aq,cq} = \frac{K_d C_{aq,initial}}{1 + K_d V_o / V_{aq}} \quad (۱۲-۲)$$

که $C_{aq,eq}$ و $C_{aq,in}$ غلظت های فاز آبی در ابتدا و در تعادل هستند. V_o و V_{aq} حجم های فاز آلی و آبی و K_d ضریب توزیعی است که بوسیله معادله (۲-۱۳)، ارائه می شود.

$$K_d = C_{o,eq} / C_{aq,eq} \quad (۱۳-۲)$$

بنابراین K_d و یا $C_{aq,in}$ باید به حد کافی بزرگ باشد و نسبت فاز V_o/V_{aq} تا حد قابل قبولی کوچک باشد تا از مشکلات آشکار سازی پرهیز گردد. هم چنین در مورد زمان، ممکن است

در یک کاربرد تجزیه ای تعادل فرا نرسیده باشد. لذا غلظت فاز آلی ممکن است تا حدی پایین تر از $C_{o,eq}$ باشد [۷۹].

ب- دیدگاه سینتیکی

معادله سرعت کلی برای استخراج مایع - مایع را می توان به صورت معادله (۲-۱۴)، نوشت [۱۳۲-۱۲۶].

$$\frac{dC_o}{dt} = \frac{A_i}{V_o} \bar{\beta}_0 (K_d C_{aq} - C_o) \quad (۲-۱۴)$$

که C_o غلظت آنالیت در فاز آلی در زمان t ، A_i مساحت سطح مشترک، $\bar{\beta}_0$ ضریب انتقال جرم کلی نسبت به فاز آلی (cm/s) و C_{aq} غلظت آنالیت در فاز آبی در زمان t است. معادله (۲-۱۴)، به شکل معادله سرعت یک واکنش مرتبه اول برگشت پذیر است.

با فرض انتقال سریع از سطح مشترک مایع - مایع، ضریب انتقال جرم کلی را می توان به صورت معادله (۲-۱۵)، بیان نمود.

$$\frac{1}{\bar{\beta}_0} = \frac{1}{\beta_0} + \frac{K_d}{\beta_{aq}} \quad (۲-۱۵)$$

که β_0 و β_{aq} ضرایب انتقال جرم برای فازهای آلی و آبی هستند که به وسیله جریان در سطح مشترک تعریف می شود.

$$\frac{1}{A_i} \frac{dn}{dt} = \beta_{aq} (C_{aq} - C_{aq,i}) = \beta_0 (C_{o,i} - C_o) \quad (۲-۱۶)$$

زیر نویس i به غلظت در ناحیه ای مربوط می شود که بلافاصله در مجاورت سطح مشترک قرار دارد. در حالیکه C_o و C_{aq} به غلظت های توده ای محلول اطلاق می گردد. معادله (۲-۱۶)، مستلزم این است که هیچ تجمع یا تخلیه آنالیت در سطح مشترک وجود نداشته باشد و حالت پایا در سطح مشترک برقرار باشد. افزون بر این فرض می شود که تعادل در سطح مشترک در همه زمان ها برقرار باشد لذا:

$$K_d = C_{o,i} / C_{aq,i} \quad (۱۷-۲)$$

به منظور حل معادله (۱۴-۲)، C_{aq} را می توان بر حسب C_o و از روی روابط تعادل و توازن

جرمی نوشت:

$$C_{aq} = \frac{C_{aq,in} V_{aq} - C_o V_o}{V_{aq}} \quad (۱۸-۲)$$

پس از جایگذاری از معادله (۱۸-۲)، معادله (۱۴-۲)، را می توان به صورت معادله (۱۹-۲)،

بزنویسی نمود.

$$C_o = C_{o,eq} [1 - e^{-kt}] \quad (۱۹-۲)$$

که k ثابت سرعت مشاده شده بر حسب S^{-1} می باشد.

$$k = \frac{A_i}{V_o} \bar{\beta}_0 [K_d \frac{V_o}{V_{aq}} + 1] \quad (۲۰-۲)$$

با رسم مقادیر تجربی C_o در مقابل زمان در معادله (۱۹-۲)، می توان k و $C_{o,eq}$ را به دست آورد .

از معادله های (۱۳-۲)، و (۱۸-۲)، میتوان ضریب توزیع K_d را طبق معادله (۲۱-۲)، محاسبه نمود.

$$K_d = \frac{C_{o,eq} V_{aq}}{C_{aq,initial} V_{aq} - C_{o,eq} V_o} \quad (۲۱-۲)$$

با توجه به شرایط ذکر شده ضریب انتقال جرم کلی $\bar{\beta}_0$ را می توان بوسیله معادله

(۲۰-۲)، تخمین زد. چرا که A_i را می توان با صحت معقولی تخمین زد. برای یک ترکیب ویژه از

آنالیت و حلال، $\bar{\beta}_0$ ثابت خواهد بود. مشروط بر این که سرعت هم زدن و دما ثابت باشند. باید

توجه داشت در صورتی که K_d بزرگ باشد (یعنی برای مولکولهای آب گریز) معادله (۱۵-۲)،

بصورت معادله (۲۲-۲)، در می آید. $\bar{\beta}_0$ را می توان بطور مستقیم ارزیابی نمود.

$$\bar{\beta}_0 = \beta_{aq} / K_d \quad (۲۲-۲)$$

در این مورد مقاومت در برابر انتقال جرم در فاز آبی محدود کننده سرعت است. در صورتی که k خیلی بزرگ نباشد در این صورت هر دو عبارت در معادله (۲-۱۵)، حائز اهمیت هستند و محاسبه مستقل β_{aq} و β_0 بدون آزمایش های اضافی با استفاده از ترکیب هایی با K_d های متفاوت امکان پذیر نمی باشد.

معادله (۲-۱۵)، و (۲-۲۰)، تاثیر متغیرهای تجربی A_i ، V_0 ، V_{aq} ، β_0 ، β_{aq} و K_d را بر زمان آنالیز بیان می کنند. معادله (۲-۲۰)، بیان کننده این است که ثابت سرعت مستقیما به A_i وابسته است. تاثیر V_0 و V_{aq} به مقدار فاکتور ظرفیت $K_d \frac{V_0}{V_{aq}}$ نسبت به مقدار ۱ (معادله ۲-۲۰) وابسته است. همانطور که اشاره شد تاثیر β_0 و β_{aq} به K_d بستگی دارد. نهایتا تاثیر K_d بر ثابت سرعت هم به اندازه آن (معادله ۲-۲۰) و هم به اندازه فاکتور ظرفیت (معادله ۲-۲۰) بستگی دارد. برای مثال در صورتی که K_d آن قدر بزرگ باشد که بتوان معادله (۲-۲۲)، را بکار برد و همچنین نسبت فازی بسیار کوچک باشد به گونه ای که $1 < K_d \frac{V_0}{V_{aq}}$ باشد معادله (۲-۲۰)، بطور ساده تبدیل می شود به:

$$K \cong \frac{A_i \beta_{aq}}{V_0 K_d} \quad (2-23)$$

در این حالت ثابت سرعت هم با V_0 و هم با K_d نسبت معکوس دارد و با β_{aq} نسبت مستقیم دارد و مستقل از V_{aq} و β_0 می باشد. در صورت عدم اعتبار تقریب ها، وابستگی K به پارامترهای تجربی پیچیده تر می شود (معادله های ۲-۱۵، و ۲-۲۰). این نکته را هم باید مد نظر قرار داد که تائید و تصدیق تجربی این وابستگی ها مشکل است چرا که متغیرها نمی توانند بصورت مجزا و مستقل کنترل شوند [۷۹].

۲-۴-۴- مدل های انتقال جرم

تا اینجا ضریب انتقال جرم بصورت یک پارامتر تجربی مرتبط کننده شار جرمی و اختلاف غلظت در نظر گرفته شد که به عنوان یک نیروی محرکه عمل می نماید. تفسیر

ضریب انتقال جرم مدل سازی سیستم را می طلبد که مثلاً بوسیله تئوری دو لایه ویتمن^{۶۱} [۱۳۲، ۱۳۰، ۱۲۷، ۱۲۶] یا تئوری نفوذ هیگ بی^{۶۲} [۱۳۲، ۱۳۰، ۱۲۹، ۱۳۰] بررسی می شود.

۲-۴-۴-۱- تئوری لایه^{۶۳}

این تئوری نخستین بار بوسیله نرست^{۶۴} پیشنهاد شد [۱۳۳] و بعدها بوسیله لوئیس^{۶۵} و ویتمن [۱۳۴] توسعه یافت. این تئوری فرض می نماید که هیچ حرکتی از محلول در فاصله بسیار نزدیک در مجاورت سطح مشترک (مثلاً به اندازه ضخامت یک مولکول) وجود ندارد و به تدریج شدت همرفت (یعنی جریان اختلاط) محلول در محل هایی دورتر از سطح مشترک افزایش می یابد. این شرط که بررسی ریاضی آن در تئوری لایه مشکل می باشد با فرض اینکه اختلاط همرفتی کامل و همگن درون توده محلول تا فاصله کوچک δ سانتیمتری از سطح مشترک مایع-مایع وجود دارد تقریب زده می شود. فرض می شود که لایه مایع با ضخامت δ که لایه نفوذ نرست نامیده می شود کاملاً راکد و ایستا و غیر همرفت بوده به نحوی که یک مولکول نمونه تنها با عمل نفوذ خالص^{۶۶} عبور نماید. در حالت پایا در لایه ضریب انتقال جرم آبی بوسیله معادله (۲-۲۴)، ارائه می گردد.

$$\beta_{aq} = D_{aq} / \delta_{aq} \quad (2-24)$$

که D_{aq} ضریب نفوذ در فاز آبی است و با بالا رفتن سرعت هم زدن β_{aq} افزایش می یابد چرا که δ_{aq} کاهش می یابد. مطابق معادله (۲-۲۴)، یک نسبت مستقیم بین β_{aq} و D_{aq} وجود دارد. معادله (۲-۲۴)، را می توان از روی قانون اول نفوذ فیک هم بدست آورد.

^{۶۱} -withman two-film theory

^{۶۲} - hightie's pemnetration theroy

^{۶۳} - film theory

^{۶۴} -Nernst

^{۶۵} - lewis

^{۶۶} -pure diffusion

$$\frac{1}{A_i} \frac{dn}{dt} = -D_{aq} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (25-2)$$

که x فاصله بر حسب سانتی متر است. در حالت پایا در لایه گرادیان غلظت $\frac{\partial c}{\partial x}$ خطی است

و به وسیله معادله (26-2)، ارائه می شود.

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{C_{aq,i} - C_{aq}}{\delta_{aq}} \quad (26-2)$$

با جایگذاری از معادله (26-2)، در معادله (25-2)، به معادله زیر خواهیم رسید:

$$\frac{1}{A_i} \frac{dn}{dt} = D_{aq} \frac{C_{aq} - C_{aq,i}}{\delta_{aq}} \quad (27-2)$$

از روی شباهت معادله (27-2)، با معادله (16-2)، معادله (27-2)، برای ضریب انتقال جرم

فاز آبی به دست می آید.

۲-۴-۴-۲- تئوری نفوذ

این تئوری نخستین بار بوسیله هیگ بی^{۶۷} ارائه شد [۱۳۵] و بعد توسط دانک

ورتز^{۶۸} اصلاح شد [۱۳۶]. در سطح مشترک، یک جزء حجمی کوچک از سیال از یک فاز در

یک لحظه در تماس با فاز دیگر در مدت زمان مواجهه t_e قرار دارد که پس از آن جزء

حجمی به عقب برگشته و درون توده سیال مخلوط می شود.

انتقال جرم حل شونده از طریق نفوذ خطی ناپایا و در مدت زمان t_e رخ می دهد و عبارت

نتیجه شده برای ضریب انتقال جرم فاز آبی برابر است با :

$$\beta_{aq} = 2\sqrt{D_{aq} / \pi t_e} \quad (28-2)$$

که t_e برای یک سرعت هم زدن معین مقداری ثابت است. در سرعت های هم زدن سریع تر

مقدار t_e کوچک تر است. برخلاف وابستگی خطی پیش بینی شده از روی تئوری لایه یک وابستگی

67 - Higbie
^{۶۸} - danckwerts

ریشه ی دوم β_{aq} به D_{aq} بوسیله تئوری نفوذ پیش بینی می شود. معادله (۲-۲۸)، را میتوان از روی قانون دوم نفوذ فیک بدست آورد.

$$\frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2-29)$$

که در مورد هر دو فاز می توان اعمال نمود. در اینجا نفوذ حالت ناپایا از یک جزء سیال آبی با غلظت همگن ابتدایی $C_{aq,\infty}$ که به یک جزء سیال آلی با غلظت همگن $C_{o,\infty}$ در نظر گرفته می شود. فاز آبی در $x < 0$ و فاز آلی در $x > 0$ قرار دارند. فرض بر این است که تعادل در سطح مشترک برقرار شده یا به حالتی است که می توان معادله (۲-۱۷)، به کار برد بنابراین می توان قانون اول فیک را به کار برد:

$$D_{aq} \frac{\partial C_{aq}}{\partial x} = D_o \frac{\partial C_o}{\partial x} \quad \text{در } x = 0 \quad (2-30)$$

بر مبنای عملکرد کرانک^{۶۹} [۱۳۷] حل معادله (۲-۲۹)، با شرایط مرزی که بوسیله معادله (۲-۱۷)، و $a^{۷۰}$ ارائه می گردد برابر است با :

$$C_{aq} = (C_{aq,\infty} - C_{aq,i}) \operatorname{erf} \frac{|x|}{2\sqrt{D_{aq}t}} + C_{aq,i} \quad (2-31)$$

$$C_o = (C_{o,\infty} - C_{o,i}) \operatorname{erf} \frac{|x|}{2\sqrt{D_o t}} + C_{o,i} \quad (2-32)$$

غلظت سطح مشترک آبی $C_{aq,i}$ ثابت است و بوسیله معادله (۲-۳۳)، ارائه می شود.

$$C_{aq,i} = \frac{\sqrt{D_{aq} C_{aq,\infty}} + \sqrt{D_o C_{o,\infty}}}{\sqrt{D_{aq}} + K_d \sqrt{D_o}} \quad (2-33)$$

و غلظت فاز آلی در سطح مشترک بطور ساده برابر است با

$$C_{o,i} = k \frac{\sqrt{D_{aq} C_{aq,\infty}} + \sqrt{D_o C_{o,\infty}}}{\sqrt{D_{aq}} + K_d \sqrt{D_o}} \quad (2-34)$$

1-Crank

⁷⁰ - $\operatorname{erf}(u) \cong \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-y^2} dy$

معادله های (۲-۳۱)، و (۲-۳۲)، به همراه غلظت های سطح مشترک ارائه شده توسط معادله های (۲-۳۳)، و (۲-۳۴)، که راه حل های قانون دوم فیک (معادله ۲-۲۹) هستند .

شار آنی^{۷۱} (به صورت تابعی از زمان) در سطح مشترک را می توان با قانون دوم فیک (معادله ۲-۲۹) و با مشتق گیری از C_{aq} نسبت به $b^{۷۲}$ محاسبه نمود.

$$\frac{1}{A_i} \frac{dn}{dt} = \sqrt{\frac{D_{aq}}{\pi}} (C_{aq,\infty} - C_{aq,i}) \quad (۲-۳۵)$$

کل مول های انتقال یافته در طول بازه زمانی در معرض قرار گرفتن t_e (زمان تماس) را می توان با انتگرال گیری از معادله (۲-۳۵)، از $t=0$ تا $t=t_e$ بدست آورد.

$$n = 2A_i (C_{aq,\infty} - C_{aq,i}) \sqrt{\frac{D_{aq} t_e}{\pi}} \quad (۲-۳۶)$$

شار میانگین بعد از گذشتن زمان t_e به صورت معادله (۲-۳۷)، محاسبه می شود.

$$\frac{1}{A_i} \frac{n}{t_e} = 2 \sqrt{\frac{D_{aq}}{\pi}} (C_{aq,\infty} - C_{aq,i}) \quad (۲-۳۷)$$

با توجه به شباهت با معادله (۲-۱۶)، عبارتی برای ضریب انتقال جرم فاز آبی (معادله ۲-۲۸) بر اساس تئوری نفوذ ارائه می گردد.

مناسب ترین مدل (یعنی تئوری لایه یا تئوری نفوذ) برای سیستم ریز استخراج با حلال با اندازه گیری مستقل هر دو پارامتر β_{aq} و D_{aq} برای یک سری از ترکیب ها به منظور تعیین رابطه بین دو پارامتر انتخاب می شود در حالیکه مشخص است که هر دو مدل تقریب هایی برای حالت واقعی هستند. آنها جز در موارد درک مکانیسم انتقال جرم و پیش بینی سرعت های انتقال جرم در سایر موارد مفید هستند.

۲-۵- کاربرد های روش های ریز استخراج با حلال

^{۷۱} - instantaneous flux

^{۷۲} - $b \frac{d}{du} \operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2}$

کاربرد عمده این روش پیش تغلیظ و غنی سازی نمونه‌های مختلف برای آنالیز است. اما کاربردهای دیگر از این روش گزارش شده است. مانند تعیین ثابت تفکیک اسیدها [۱۳۸]، تعیین ضرایب نفوذ [۷۹-۸۰]، استخراج ماکرومولکولها [۸۲].

۲-۶- طیف جذب اتمی

۲-۶-۱- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی

طیف سنجی جذب اتمی پرکاربردترین تکنیک تعیین تک عنصری فلزات می باشد. این روش بر پایه جذب پرتو توسط اتمهای خنثی در حالت پایه که در اتمی کننده تولید می شوند، قرار گرفته است. پدیده جذب اتمی توسط ولاستون^{۷۳} و فرانیهوفر^{۷۴} مورد توجه قرار گرفت و توسط کیرشهوف^{۷۵} و بونزن^{۷۶} در قرن نوزدهم توضیح داده شد. در سال ۱۹۵۵ والش^{۷۷} در استرالیا و آلکیمید^{۷۸} و میلالتز^{۷۹} در هلند طیف سنجی جذب اتمی شعله را پیشنهاد کردند. در این طرح تابش حاصل از منبع خطی (همانند لامپ کاتد توخالی)، توسط بخارات اتمی در شعله جذب می شود. تکنیک طیف سنجی جذب اتمی شعله در دهه ۱۹۶۰ بعد از اولین دستگاه تجاری طیف سنجی جذب اتمی شعله بکار گرفته شد [۱۳۹].

۲-۶-۲- دستگاهوری

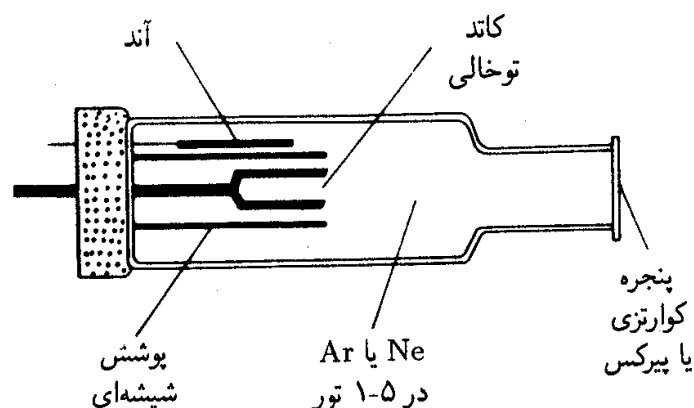
- منبع تابش
- اتمی کننده

^{۷۳} - Wollaston
^{۷۴} - Fraunhofer
^{۷۵} - Kirchhoff
^{۷۶} - Bunsen
^{۷۷} - Walsh
^{۷۸} - Alkemade
^{۷۹} - Milatz

۲-۶-۲-۱- منابع تابش اولیه

متداولترین منابع تابش مقدماتی مورد استفاده لامپ کاتدی توخالی (HCL) و لامپ تخلیه بدون الکتروود (EDL)^{۸۰} هستند. هر دو این لامپ ها بر اساس تخلیه در فشار پایین می باشند. لامپ کاتدی توخالی دارای یک کاتد توخالی ساخته شده از فلز بسیار خالص از جنس آنالیت می باشد

شکل (۲-۱۹) [۱۴۰].



شکل (۲-۱۹) تصویر لامپ کاتد تو خالی

۲-۶-۲-۲- اتمی کننده (اتمی کننده شعله ای)

در یک تجزیه اتمی عناصر موجود در نمونه باید به صورت ذرات اتمی و خنثی کاهیده شده و تبخیر گردند و به طریقی در مسیر پرتو تابش پاشیده شوند که تعداد اتم ها به نحو تکرار پذیری متناسب با غلظت آنها در نمونه باشد.

اتمی کننده های شعله ای درطیف سنجی جذب اتمی، فلوئورسانی و نشری به کار گرفته می شوند. از نظر رفتار تکرارپذیری، به نظر میرسد که اتم سازی با شعله بر روش هایی مانند تبخیر الکتروگرمایی، قوس الکتریکی، جرقه الکتریکی و ... به استثنای پلاسمای جفت شده القایی برتری

^{۸۰} - Electrodeless Discharge Lamp

دارد. از نظر کارایی نمونه برداری و بنابراین حساسیت، سایر روش های اتم سازی خیلی بهترند. علت این عیب روش های شعله ای، کوتاه بودن زمان توقف اتم های آزاد در مسیر جذب بوده در نتیجه موجب بازده پایین سیستم مشعل – مه پاش می شود. عامل دیگر رقیق سازی اتم های آن با گازهای احتراقی می باشد.

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 پایه مشعل شعله با یکدیگر مخلوط می شوند. در مشعل پیش مخلوط کن نمونه به داخل یک محفظه بزرگ به وسیله جریانی از اکسندۀ مکیده می شود (اثر برنولی)^{۸۱} سپس مه رقیق نمونه، اکسندۀ و سوخت مخلوط می شوند و سپس به طرف دهانه مشعل رانده می شوند. مشعل های پیش مخلوط کن، مشعل هایی با جریان آرام، شعله ای نسبتاً بی صدا و باطول مسیر بلند فراهم می کنند. این خواص سبب بهتر شدن حساسیت و تکرار پذیری می شوند. در این نوع مشعل محفظه پیش مخلوط کن حاوی مخلوطی از گازهای منفجره است که اگر سرعت های جریان کافی نباشند، ممکن است با پس زدن شعله مشتعل شود. به همین دلیل سیستم به دریچه رها کننده ی فشار مجهز شده است. در عمل به دلیل حساسیت و تکرار پذیری بالا و مسدود شدن کمتر دهانه شعله و غیره مشعل پیش مخلوط کن بر مشعل تمام مصرف کن ترجیح داده می شود.

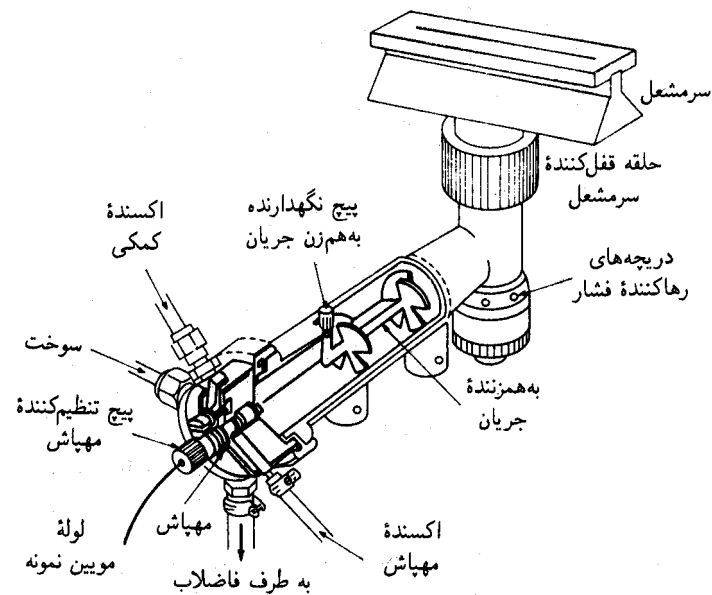
۲-۶-۲-۳- مه پاش بادی

متداولترین مه پاش ها، مه پاش بادی است (شکل ۲-۲۰). این مه پاش ها به صورت: مه پاش های بادی متحدالمرکز^{۸۲} و مه پاش های بادی عمودی^{۸۳} می باشند. در این مه پاش ها یک جریان متراکم گاز (اکسیدان)، محلول را به صورت مه یا افشانه در می آورد.

1 - Bernouli

^{۸۲} - Concentric Pneumatic Nebulizer

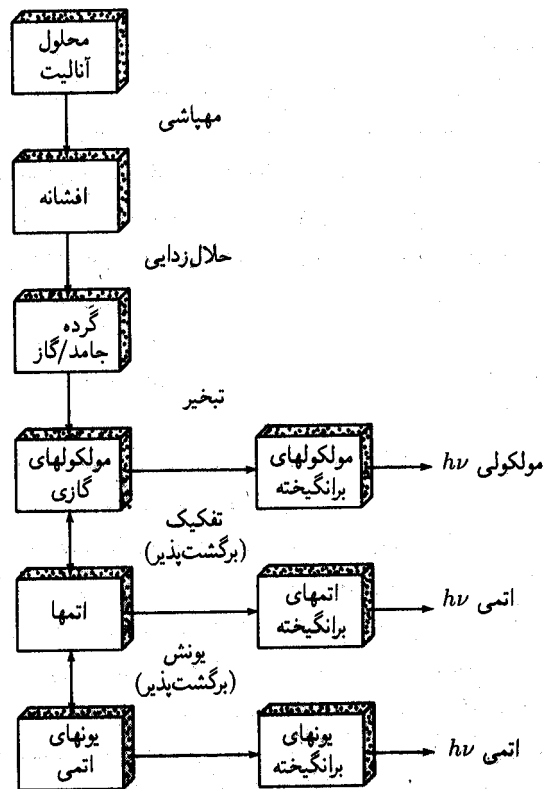
^{۸۳} - Angular or Cross Flow Pnumatic Nebulizer



شکل (۲-۲۰): مه پاش بادی

۲-۶-۳- فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه های اتمی

فرآیندهای لازم برای تبدیل محلول نمونه به بخار اتمی با وارد کردن پیوسته نمونه به اتم ساز، در شکل (۲-۲۱)، نشان داده شده است. همانطور که مشاهده میشود سیستم وارد کننده نمونه، نمونه را به صورت افشانه ای با قطرات بسیار ریز به محیط شعله وارد می کند. چنین فرآیندی به اصطلاح مه پاشی نامیده می شود. دمای بالای شعله باعث تبخیر حلال و سپس تبخیر آئروسل خشک باقیمانده می شود. هنگامی که اتم های آزاد شکل می گیرند می توانند توسط برخورد با تابش برانگیخته شوند تا خطوط طیفی حاصل شود و یا اینکه با تشکیل اتم های آزاد این اتم ها در معرض تابش منبع برانگیخته شده و باعث کاهش در شدت تابش منبع می شوند [۱۴۱].



شکل (۲-۲۱): فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه های اتمی

۲-۶-۴- اصول اندازه گیری درطیف سنجی جذب اتمی

فرآیند تجزیه ای در طیف سنجی جذب اتمی شامل تبدیل مولکول ها یا یون ها به اتم های آزاد و سپس اندازه گیری میزان جذب تابش به وسیله این اتم های آزاد می باشد. بر اساس رابطه ی (۲-۳۸)، جذب در اتم ها از قانون بیر پیروی می کند:

$$I_1 = I_0 e^{-a.b.c} \quad (۲-۳۸)$$

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

اگر چه اصول پایه ای قانون بیر - لامبرت درطیف سنجی جذب اتمی به کار برده می شود، در عمل به کار بردن این رابطه به صورتی که هست برای اندازه گیری غلظت آنالیت، امکانپذیر نمی باشند. این بدان جهت است که در طیف سنجی مولکولی محلول های مورد تجزیه یکنواخت بوده و

غلظت مولکولی در تمام طول مسیر جذب نور ثابت می باشد. لیکن در یک سیستم از اتم های آزاد، غلظت اتم های آزاد در طول مسیر جذب نور ثابت نمی ماند. به این دلیل قانون بیر- لامبرت را نمی توان مستقیماً برای تعیین غلظت اتم های آزاد از محلول نمونه به کار برد. تعداد اتم ها در مسیر نور در حالت تعادل ترمودینامیکی با محلول نمونه و با محصولات احتراق می باشد. این تعداد اتم های آزاد، در جای خود به غلظت فلزی که در نمونه تعیین می شود، بستگی دارد. بنابراین می توان یک منحنی استاندارد که میزان جذب را به غلظت ارتباط می دهد رسم کرد (در درجه حرارت هایی که معمولاً در اتم کننده های شعله ای با آن مواجه هستیم، قسمت اعظم اتم های آزاد در حالت پایه به سر می برند). حتی اگر تعداد اتم های برانگیخته شدیداً افزایش یابد، تعداد کل اتم های غیر برانگیخته تقریباً به طور غیر قابل محسوسی تغییر می کند. برای یک مجموعه داده شده از اتم ها، حالت پایه پرجمعیت ترین حالت بوده و در محدوده خطای تجربی مستقل از درجه حرارت می باشد. 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 می باشد. (به E یا انرژی انتقال وابسته است) [۱۴۲].

فصل سوم

تجربی

۳- قسمت تجربی

۳-۱- تعیین مقادیر کم یون کبالت (II) باطیف سنجی جذب اتمی شعله ای

بعد از پیش تغلیظ با ریز استخراج حلال

با توجه به تاثیرات بیولوژیکی و زیست محیطی کبالت و اهمیت آن که در فصل اول به آن اشاره شد ارائه روشی حساس، ساده و گزینش پذیر برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم آن لازم به نظر می رسد.

در این بخش نتایج تجربی حاصل از روش ریز استخراج با حلال برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم یون کبالت (II) و اندازه گیری بوسیله طیف سنجی جذب اتمی شعله ارائه خواهد شد.

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

در تهیه تمام محلولها از آب دوبار تقطیر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه ای استفاده گردید (جدول (۳-۱)).

جدول (۳-۱): مواد شیمیایی مورد استفاده

ماده	فرمول	شرکت
کبالت نیترات شش آبه	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	مرک ^{۸۴}
نیتریک اسید	HNO_3	مرک
استیک اسید	CH_3COOH	مرک
سدیم هیدروکسید	$NaOH$	مرک
۲- نیتروزو - ۱- نفتول	$C_{10}H_7NO_2$	فلوکا ^{۸۵}
اتانول	C_2H_5-OH	مرک
دکانول	$C_{10}H_{22}O$	مرک
نئوکوپرون هیدرو کلراید ^{۸۶}	$C_{14}H_{13}ClN_2$	مرک
پودر مس	Cu	مرک

1-Merk

2-Fluka

3-Neocuproine hydrochloride

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

برای تهیه محلول $5/77 \times 10^{-3}$ مولار ۲- نیتروزو-۱- نفتول ۰/۱۰۰ گرم از آن در مخلوط ۵/۰ میلی لیتر اتانول و ۳/۰ میلی لیتر سدیم هیدروکسید ۱/۰ مولار حل و سپس با آب دوبار تقطیر در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری رقیق گردید.

محلول بافر استاتی با $pH=5/5$ از اختلاط حجم های معین از محلولهای ۱/۰ نرمال استیک اسید و ۱/۰ نرمال سدیم هیدروکسید و تنظیم pH محلول به کمک pH متر تهیه شد.

محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر مس (II) با حل کردن مقدار مشخصی از پودر مس در چند قطره اسید نیتریک غلیظ و سپس رقیق سازی در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری با آب دو بار تقطیر صورت گرفت. سپس با رقیق سازی، محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر آن تهیه گردید.

برای تهیه محلول استاندارد داخلی، ۲/۰ میلی لیتر از لیگاند نئوکوپرون ۰/۱۰۰ درصد وزنی- حجمی به همراه ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر مس و همچنین ۳/۰ میلی لیتر هیدروکسیل آمین ۱/۰۰ درصد (برای احیاء مس (II) به مس (I)) وارد یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری شد. کمپلکس زرد رنگ مس - نئوکوپرون تشکیل گردید. سپس مقدار ۵۰ میلی لیتر از حلال آلی دکانول به آن اضافه شد و یک مگنت درون بشر قرار گرفت. با چرخش مگنت به مدت نیم ساعت کمپلکس تشکیل شده به حلال آلی منتقل شد. با استفاده از میکرو پیپت، حلال آلی همراه با کمپلکس به عنوان استاندارد داخلی از روی محلول بر داشته شد و به عنوان محلول استاندارد داخلی استفاده گردید.

۳-۱-۲- وسایل و دستگاههای لازم

تمامی اندازه گیریها توسط دستگاه طیف سنجی^{۸۷} جذب اتمی شعله شیمادزو^{۸۸} AA-670 مجهز به لامپ کاتد تو خالی کبالت، لامپ کاتد تو خالی مس و شعله هوا-استیلن انجام شد. پارامترهای دستگاهی مطابق با جداول (۲-۳) و (۳-۳)، تنظیم گردید.

جدول (۲-۳): پارامترهای دستگاهی برای کبالت

۲۴۰/۷	طول موج (nm)
۶	جریان لامپ (mA)
۰/۲	پهنای شکاف (nm)
۲/۲	سرعت جریان استیلن (L/min)
۸	سرعت جریان هوا (L/min)
۶	ارتفاع شعله (mm)
۱۰	طول مشعل (cm)

جدول (۳-۳): پارامترهای دستگاهی برای مس

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

برای تنظیم pH محلولهای بافری از دستگاه pH متر مدل ۷۴۴ ساخت شرکت متراهم^{۸۹} مجهز به الکتروود شیشه ترکیبی استفاده شد.

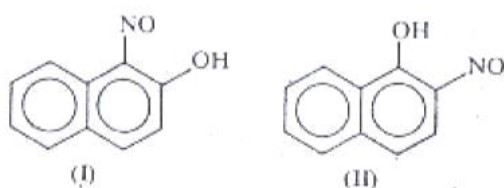
برای ثبت طیف جذبی در ناحیه UV-Visible از دستگاه اسپکتروفتومتر شیمادزو UV-۹۰^{۹۰} 160 باسل کوارتزی ۱/۰ سانتیمتری استفاده گردید.

جهت هم زدن محلول نمونه در طی استخراج، دستگاه هم زن مغناطیسی ساخت شرکت هایدولف^{۹۱} مدل MR 3001 مورد استفاده قرار گرفت.

به منظور برداشتن حجم مشخصی از حلال آلی از میکروپیپت ساخت شرکت اپندورف^{۹۲} استفاده شد.

۳-۱-۳- رسم طیف جذبی

۱-نیتروزو -۲- نفتول (α - نیتروزو - β - نفتول) و ایزومرش، ۲- نیتروزو -۱- نفتول (β - نیتروزو -۱- نفتول) (شکل ۱-۳)، با یونهای کبالت بطور مشابهی واکنش می دهند و کی لیت هایی قابل حل در حلالهای غیر قطبی تشکیل می دهند. این ترکیبات شامل گروه واکنش دهنده $=C(NO),=C(OH)$ می باشند.

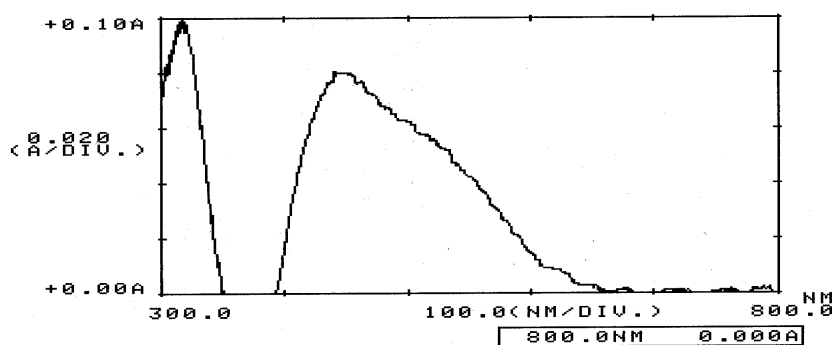


شکل (۱-۳) - ۱- نیتروزو - ۲- نفتول (I)، ۲- نیتروزو - ۱- نفتول (II)

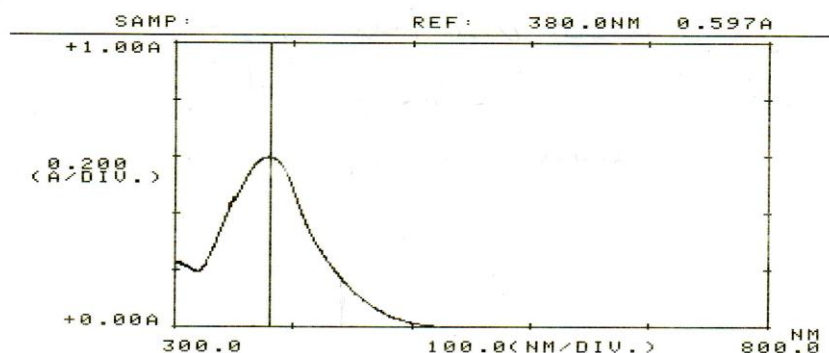
1-Metrohm 744
2-Shimadzu uv 160
3-Hidolph MR 3001
4-Eppendorf

۲-نیتروزو-۱-نفتول به مقدار ناچیزی در آب والکل محلول است ولی در بنزن و سایر حلالهای آلی به راحتی حل می شود. کمپلکس کبالت با ۲-نیتروزو-۱-نفتول قهوه ای - صورتی است [۱۴۳] طیف جذبی کمپلکس ۲-نیتروزو-۱-نفتول با کبالت در شکل (۲-۳) الف، آورده شده است.

برای بدست آوردن طیف جذبی محلول نمونه (شکل (۲-۳) الف))، به این ترتیب عمل شد که ، در یک بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری، به ترتیب ۲۰/۰ میلی لیتر محلول ۱/۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) و ۱/۰ میلی لیتر محلول $5/77 \times 10^{-3}$ مولار لیگاند ۲-نیتروزو-۱-نفتول و ۱/۰ میلی لیتر محلول بافر استاتی با pH=۴/۲ افزوده گردید. سپس محلول حاصل تا حجم ۲۵ میلی لیتر با آب مقطر رقیق گردید. پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول مقدار معین از محلول به داخل سل منتقل گردید و در فاصله طول موجی ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر، طیف جذبی گرفته شد. برای گرفتن طیف جذبی شاهد (شکل (۲-۳) ب))، نیز به شکل فوق عمل شد با این تفاوت که کبالت (II) اضافه نگردید.



شکل (۲-۳) الف : طیف کمپلکس نسبت به شاهد (لیگاند) : ۲۰/۰ میلی لیتر محلول ۱/۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) ، ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی pH = ۴/۲ ، ۱/۰ میلی لیتر لیگاند $5/77 \times 10^{-3}$ مولار، زمان تشکیل کمپلکس ۳۵ دقیقه، دما ۲۵/۰ درجه سانتیگراد



شکل (۲-۳) ب : طیف شاهد (لیگاند) نسبت به آب مقطر: ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی pH = ۴/۲، ۱/۰ میلی لیتر لیگاند $5/77 \times 10^{-3}$ ، دما ۲۵/۰ درجه سانتیگراد

۳-۱-۴- بررسی و بهینه سازی متغیرهای مؤثر در حساسیت واکنش

به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، پارامترهای مختلف شیمیایی و متغیرهای دستگاهی که بر روی حساسیت موثرند، مورد بررسی قرار گرفتند. برای بهینه سازی از روش یک متغیر در یک زمان استفاده گردید. در این روش تمام متغیرها ثابت در نظر گرفته می شوند و متغیری که بایستی بهینه شود تغییر داده می شود تا مقدار بهینه آن مشخص گردد. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از :

۱- زمان تشکیل کمپلکس

۲- pH نمونه

۳- نوع بافر

۴- غلظت لیگاند

۵- زمان استخراج

۶- حجم حلال آلی

۷- نوع حلال آلی

۸- سرعت همزدن

۹- دما

۱۰- قدرت یونی

برای بهینه سازی تمام متغیرها به صورت زیر عمل شد:

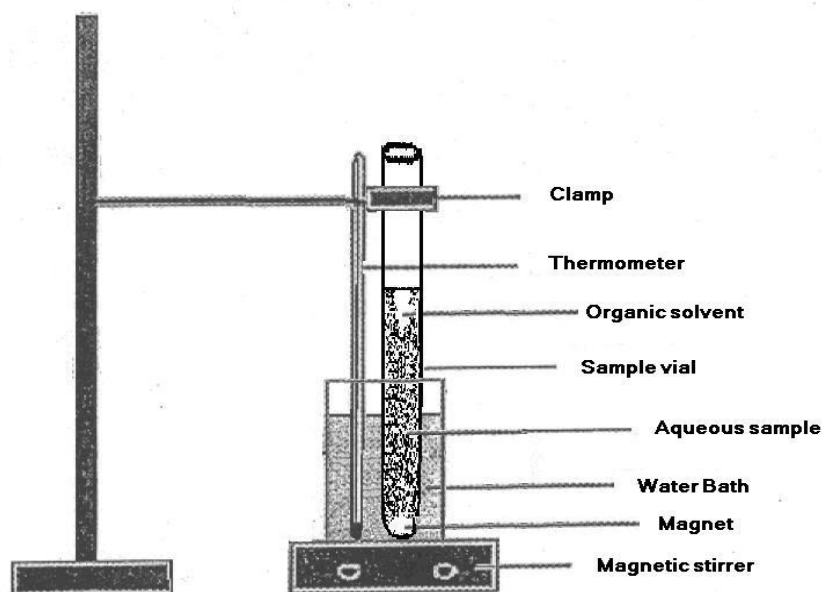
کلیه محلولها قبل از انجام آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب ۲۵/۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند.

محلول نمونه با رقیق سازی محلول کبالت (II) با غلظت معین و افزودن مقدار مشخصی از لیگاند و تنظیم pH آن در pH مورد نظر با ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی در بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری تهیه شد.

پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول نمونه، مدت ۳۵ دقیقه به منظور تشکیل کامل کمپلکس به محلول زمان داده شد. در این مدت محلول نمونه در حمام آب ۲۵/۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس روش استخراج به ترتیبی که در زیر توضیح داده شده است، (شکل (۳-۳)) بکار گرفته شد. محلول نمونه به یک لوله آزمایش به طول ۱۰ سانتی متر و قطر ۲ سانتی متر منتقل گردید. یک مگنت به طول ۱/۵ سانتی متر در ته لوله قرار داده شد، سپس توسط میکرو پیپت حجم مشخصی از حلال آلی به همراه استاندارد داخلی به محلول نمونه اضافه گردید. لوله توسط گیره فلزی و پایه همراه آن ثابت گردید.

برای کنترل دمای محفظه استخراج در ۲۵/۰ درجه سانتی گراد، لوله شیشه‌ای درون حمام آب قرار داده شد و توسط یک دماسنج دمای آن کنترل شد. ظرف شیشه‌ای حمام بر روی یک هم زن مغناطیسی که هم زمان حرارت حمام نیز توسط آن کنترل می‌گردید، قرار داده شد. سرعت چرخش ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. پس از مدت زمان ۳۰ دقیقه استخراج به درون فاز آلی انجام شد. با کم کردن سرعت چرخش، حلال آلی که نمونه موجود در فاز آبی در آن استخراج شده بود به درون میکرو پیپت کشیده شد. این قطره به درون لوله آزمایش کوچکی منتقل شد. ابتدا ۵ قطره اسید نیتریک غلیظ به فاز آلی جهت شکسته شدن کمپلکس کبالت با لیگاند ۲-نیتروزو-۱-نفتول و شکسته شدن کمپلکس مس با لیگاند نئو کوپرون اضافه شد و سپس تا حجم ۱/۰ میلی لیتر

با اتانول رقیق گردید. به این ترتیب نمونه برای ورود به دستگاه جذب اتمی شعله ای و اندازه گیری سیگنال جذبی توسط دستگاه آماده گردید.



شکل (۳-۳) : سیستم مورد استفاده در روش ریز استخراج با قطره حلال

محلول شاهد نیز به صورت بالا آماده سازی و استخراج گردید. با این تفاوت که کبالت (II) در آماده سازی نمونه اضافه نگردید. با ورود یونهای کبالت و مس در هر مرحله به درون شعله یک سیگنال جذبی ایجاد می شود که با غلظت کبالت و مس متناسب است. نسبت سیگنال جذبی کبالت در خط اتمی (۲۴۰/۷nm) به سیگنال جذبی مس در خط اتمی (۳۲۴/۸nm) به عنوان سیگنال تجزیه ای مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۱-۴-۱- بررسی اثر زمان تشکیل کمپلکس

برای بررسی تاثیر زمان بر کامل شدن واکنش بین کبالت (II) و لیگاند به این ترتیب عمل شد که، در یک بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری، به ترتیب ۲۰/۰ میلی لیتر محلول ۱/۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) و ۱/۰ میلی لیتر محلول $5/77 \times 10^3$ مولار لیگاند ۲- نیتروزو-۱- نفتول و ۱/۰

میلی لیتر محلول بافر استاتی با $\text{pH}=4/2$ افزوده گردید. سپس محلول حاصل تا حجم ۲۵ میلی لیتر با آب مقطر رقیق گردید. پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول مقدار معین از محلول به داخل سل منتقل گردید و در فاصله طول موجی ۸۰۰-۳۰۰ نانومتر، ۱۰ طیف جذبی متوالی که مدت زمان هر کدام ۵ دقیقه بود گرفته شد. مقادیر جذب در طول موج ماکزیمم که ۴۴۰ نانومتر است خوانده شد. مقادیر در جدول (۳-۴)، آمده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان، مقدار جذب کمپکس تشکیل شده افزایش یافته و در حدود ۳۵ دقیقه بعد از تشکیل کمپکس مقدار جذب ثابت شده است. بنابراین محلول تهیه شده به منظور تشکیل کامل کمپلکس، باید حدود ۳۵ دقیقه بماند سپس عمل استخراج بر روی آن انجام گیرد [۱۴۴].

جدول (۳-۴) : نتایج حاصل از بررسی اثر زمان بر تشکیل کمپکس

سیگنال تجزیه‌ای (جذب: A)	زمان (دقیقه)
۰/۰۴۲	۰
۰/۰۵۲	۵
۰/۰۶۲	۱۰
۰/۰۶۷	۱۵
۰/۰۷۴	۲۰
۰/۰۷۹	۲۵
۰/۰۸۲	۳۰
۰/۰۸۵	۳۵
۰/۰۸۸	۴۰
۰/۰۸۸	۴۵

۳-۱-۴-۲- بررسی اثر pH محلول

ابتدا اثر pH بر روی سیگنال تجزیه‌ای در محدوده $\text{pH} = 3/0 - 7/0$ بررسی شد. در این بررسی روش کار به شیوه زیر بود:

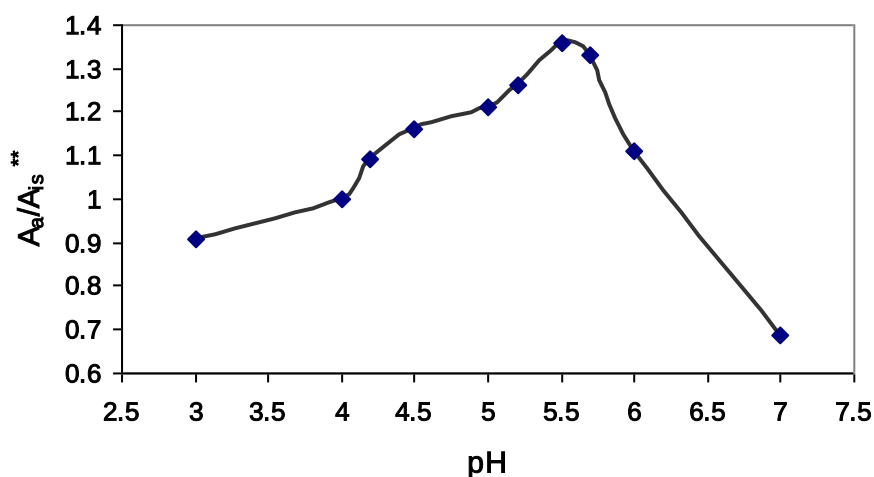
$20/0$ میلی لیتر محلول $0/20$ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) به همراه $1/0$ میلی لیتر لیگاند $5/77 \times 10^{-3}$ مولار و $1/0$ میلی لیتر بافر استاتی در محدوده $\text{pH} = 3/0 - 6/0$ و بافر فسفاتی در $7/0 =$ pH وارد بالن حجمی 25 میلی لیتری شد و محلول موردنظر با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. بعد از به حجم رساندن و یکنواخت کردن، محلول به مدت 35 دقیقه در حمام آب $25/0$ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس به درون لوله آزمایش وارد گردید و مقدار $100/0$ میکرولیتر از حلال آلی دکانول به همراه استاندارد داخلی به محلول آبی اضافه گردید. سرعت همزن در 1000 دور بر دقیقه تنظیم شد و به مدت 30 دقیقه در دمای $25/0$ درجه سانتی گراد استخراج صورت گرفت. سپس $50/0$ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکرو پیپت برداشته شد و به لوله آزمایش کوچکی انتقال داده شد.

ابتدا 5 قطره اسید نیتریک غلیظ به فاز آلی جهت شکسته شدن کمپلکس کبالت با لیگاند ۲-نیتروزو-۱-نفتول و شکسته شدن کمپلکس مس با لیگند نئو کوپرون اضافه شد و سپس تا حجم $1/0$ میلی لیتر با اتانول رقیق گردید. نمونه آماده شده به دستگاه جذب اتمی شعله ای وارد گردید و نسبت سیگنال جذبی کبالت به سیگنال جذبی مس پس از اندازه گیری به دست آمد و یادداشت شد.

نتایج در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۴)، نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که در $\text{pH} = 5/5$ مقدار استخراج آنالیت توسط حلال آلی به بیشترین مقدار خود می رسد و در نتیجه حساسیت بیشتری ایجاد می گردد. لذا $\text{pH} = 5/5$ بعنوان pH بهینه برای بررسی های بعدی انتخاب گردید.

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

جذب کبالت جذب مس	pH
۰/۹۱	۳/۰
۱/۰۰	۴/۰
۱/۰۹	۴/۲
۱/۱۶	۴/۵
۱/۲۱	۵/۰
۱/۲۶	۵/۲
۱/۳۶	۵/۵
۱/۳۳	۵/۷
۱/۱۱	۶/۰
۰/۶۸۰	۷/۰



A_a^{**} : جذب آنالیت (Absorbance of analyte)

A_{is} : جذب استاندارد داخلی (Absorbance of internal standard)

شکل (۳-۴): بررسی اثر pH بر حساسیت، شرایط: غلظت آنالیت ۰/۱۶ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند $10^{-4} \times 2/31$ مولار، بافر استاتی در $pH = 3/0 - 6/0$ ، $pH = 7/0$ ، مدت تشکیل کمپلکس ۳۵ دقیقه، دمای استخراج ۲۵/۰ درجه سانتیگراد، زمان استخراج ۳۰ دقیقه، سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، حجم حلال آلی ۱۰۰/۰ میکرو لیتر، حلال استخراج کننده دکانول

۳-۴-۱-۳- بررسی اثر نوع بافر

پس از بررسی pH محلول، برای دستیابی به حساسیت بیشتر نوع بافر شامل استاتی، فتالاتی و سیتراتی مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود.

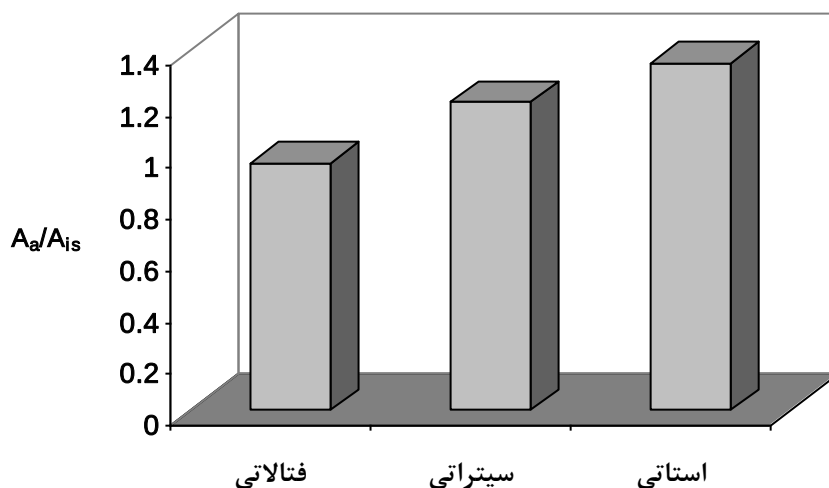
۲۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) به همراه ۱/۰ میلی لیتر لیگاند $5/77 \times 10^{-3}$ مولار و ۱/۰ میلی لیتر بافر یکبار از نوع استاتی با pH=۵/۵، باردیگر از نوع فتالاتی با pH=۵/۵ و نهایتاً از نوع سیتراتی با pH=۵/۵ وارد بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری شد و محلول موردنظر با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. بعد از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول به مدت ۳۵ دقیقه در حمام آب ۲۵/۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس به درون لوله آزمایش وارد گردید و مقدار ۱۰۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی دکانول به همراه استاندارد به محلول آبی اضافه گردید. سرعت همزن در ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتی گراد استخراج صورت گرفت. سپس ۵۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکرو پیپت برداشته شد و به لوله آزمایش کوچکی انتقال داده شد.

ابتدا ۵ قطره اسید نیتریک غلیظ به فاز آلی جهت شکسته شدن کمپلکس کبالت با لیگاند ۲-نیتروزو-۱-نفتول و شکسته شدن کمپلکس مس با لیگاند نئو کوپرون اضافه شد و سپس تا حجم ۱/۰ میلی لیتر با اتانول رقیق گردید. نمونه آماده شده به دستگاه جذب اتمی شعله ای وارد گردید و نسبت سیگنال جذبی کبالت به سیگنال جذبی مس پس از اندازه گیری به دست آمد و یادداشت شد.

نتایج در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۵)، نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که در محیط بافری استاتی مقدار استخراج آنالیت توسط حلال آلی به بیشترین مقدار خود می رسد. در نتیجه سیگنال تجزیه ای بیشتری ایجاد می شود. لذا بافر استاتی بعنوان بافر بهینه برای مراحل بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۶): نتایج حاصل از بررسی اثر نوع بافر

نوع بافر	جذب کبالت جذب مس
فتالاتی	۰/۶۹۰
سیتراتی	۱/۲۰
استاتی	۱/۳۵



شکل (۳-۵): بررسی نوع بافر بر حساسیت، شرایط: غلظت آنالیت ۰/۱۶ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند $10^{-4} \times 2/31$ مولار، $pH=5/5$ ، مدت تشکیل کمپلکس ۳۵ دقیقه، دمای استخراج ۲۵/۰ درجه سانتیگراد، زمان استخراج ۳۰ دقیقه، سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، حجم حلال آلی ۱۰۰/۰ میکرو لیتر، حلال استخراج کننده دکانول

۳-۴-۱-۴- بررسی اثر غلظت لیگاند

پس از بهینه کردن نوع بافر به بررسی اثر غلظت لیگاند در محدوده $5/54 \times 10^{-4}$ - 10^{-5} $4/62$ مولار پرداخته شد.

روش کار به این ترتیب بود که محلولهایی با غلظتهای مختلف لیگاند به همراه ۲۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $pH=5/5$ وارد بالن حجمی ۲۵ میلی لیتر شد و با آب دوبار تقطیر تا خط نشانه رقیق شد. بعد از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول به مدت ۳۵ دقیقه در حمام آب ۲۵/۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد.

سپس به درون لوله آزمایش وارد گردید و مقدار ۱۰۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی دکانول به همراه استاندارد داخلی به محلول آبی اضافه گردید. سرعت همزن در ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتی گراد استخراج صورت گرفت. سپس ۵۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکرو پیپت برداشته شد و به لوله آزمایش کوچکی انتقال داده شد.

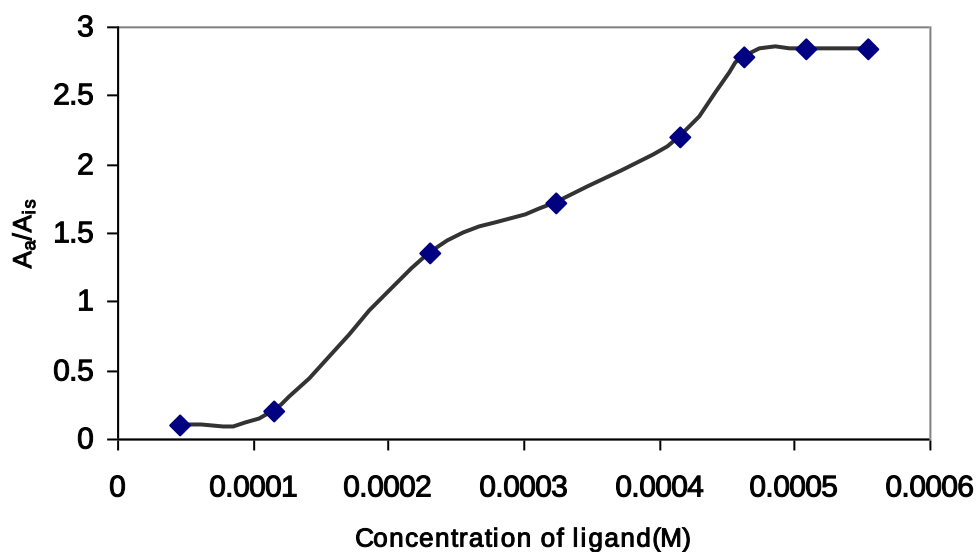
ابتدا ۵ قطره اسید نیتریک غلیظ به فاز آلی جهت شکسته شدن کمپلکس کبالت با لیگاند ۲-نیتروزو-۱-نفتول و شکسته شدن کمپلکس مس با لیگاند نئو کوپرون اضافه شد و سپس تا حجم ۱/۰ میلی لیتر با اتانول رقیق گردید. نمونه آماده شده به دستگاه جذب اتمی شعله ای وارد گردید و نسبت سیگنال جذبی کبالت به سیگنال جذبی مس پس از اندازه گیری به دست آمد و یادداشت شد.

نتایج در جدول (۷-۳) و شکل (۶-۳)، نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت لیگاند مقدار سیگنال تجزیه ای افزایش یافته و سپس ثابت شده است. بنابراین غلظت $5/08 \times 10^{-4}$ مولار برای لیگاند بعنوان غلظت بهینه انتخاب شد و در بررسی های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۷-۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت لیگاند

غلظت لیگاند (مولار)	جذب کبالت جذب مس
$4/62 \times 10^{-5}$	۰/۱۰۰
$1/15 \times 10^{-4}$	۰/۲۰۰
$2/31 \times 10^{-4}$	۱/۳۵
$3/23 \times 10^{-4}$	۱/۷۲
$4/16 \times 10^{-4}$	۲/۲۰
$4/62 \times 10^{-4}$	۲/۷۸
$5/08 \times 10^{-4}$	۲/۸۴

۲/۸۴	$5/54 \times 10^{-4}$
------	-----------------------



شکل (۳-۶): بررسی اثر غلظت لیگاند بر حساسیت، شرایط: غلظت آنالیت ۰/۱۶ میلی گرم بر لیتر، بافر استاتی pH = ۵/۵، مدت تشکیل کمپلکس ۳۵ دقیقه، دمای استخراج ۲۵/۰ درجه سانتیگراد، زمان استخراج ۳۰ دقیقه سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، حجم حلال آلی ۱۰۰/۰ میکرو لیتر، حلال آلی استخراج کننده دکانول

۳-۱-۴-۵- بررسی اثر زمان استخراج

پس از بررسی غلظت لیگاند، زمان استخراج در محدوده ۵-۴۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی روش کار به صورت زیر بود.

۲۰/۰ میلی لیتر از محلول ۰/۲ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) به همراه ۲/۲ میلی لیتر لیگاند $5/77 \times 10^{-3}$ مولار و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی pH=۵/۵ وارد بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری شد و محلول موردنظر با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. بعد از به حجم رساندن و یکنواخت کردن

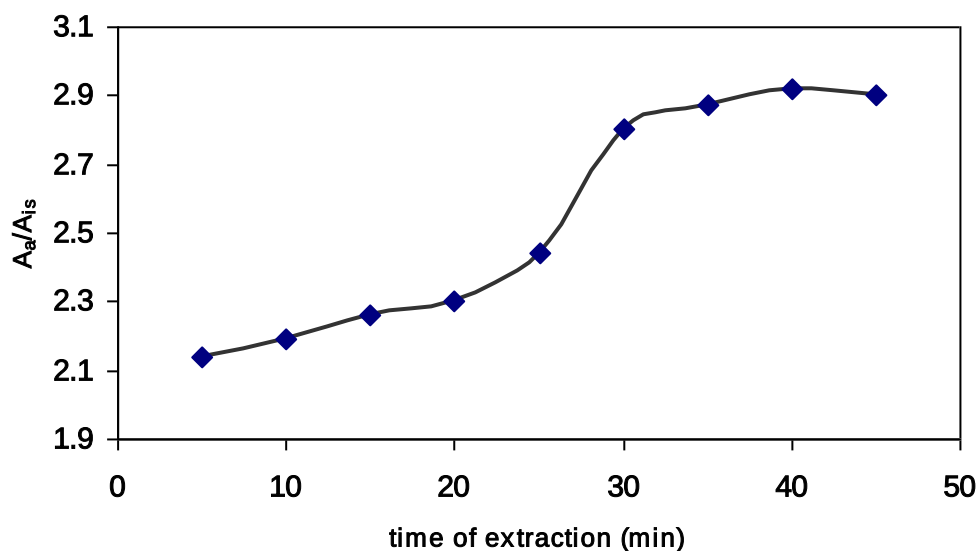
محلول به مدت ۳۵ دقیقه در حمام آب ۲۵/۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس به درون لوله آزمایش وارد گردید و مقدار ۱۰۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی دکانول به همراه استاندارد داخلی به محلول آبی اضافه گردید. سرعت همزن در ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد و در محدوده زمانی ۴۵-۵ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتی‌گراد استخراج صورت گرفت. سپس ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکرو پیپت برداشته شد و به لوله آزمایش کوچکی انتقال داده شد.

ابتدا ۵ قطره اسید نیتریک غلیظ به فاز آلی جهت شکسته شدن کمپلکس کبالت با لیگاند ۲-نیتروزو-۱-نفتول و شکسته شدن کمپلکس مس با لیگاند نئو کوپرون اضافه شد و سپس تا حجم ۱/۰ میلی لیتر با اتانول رقیق گردید. نمونه آماده شده به دستگاه جذب اتمی شعله ای وارد گردید و نسبت سیگنال جذبی کبالت به سیگنال جذبی مس پس از اندازه گیری به دست آمد و یادداشت شد.

نتایج در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۷)، آمده است. نتایج نشان می دهد که زمان بهینه استخراج ۳۰ دقیقه می باشد. بنابراین، این زمان برای مراحل بعدی استفاده شد.

جدول (۳-۸): نتایج حاصل از بررسی اثر زمان استخراج

زمان استخراج (دقیقه)	جذب کبالت جذب مس
۵	۲/۱۴
۱۰	۲/۱۹
۱۵	۲/۲۶
۲۰	۲/۳۰
۲۵	۲/۴۴
۳۰	۲/۸۰
۳۵	۲/۸۷
۴۰	۲/۹۲
۴۵	۲/۹۰



شکل (۷-۳): بررسی اثر زمان استخراج بر حساسیت، شرایط: غلظت آنالیت ۰/۱۶ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند $5/77 \times 10^{-4}$ مولار، بافر استاتی $pH=5/5$ ، مدت تشکیل کمپلکس ۳۵ دقیقه، دمای استخراج ۲۵/۰ درجه سانتیگراد، سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، حجم حلال آلی ۱۰۰/۰ میکرو لیتر، حلال استخراج کننده دکانول

۳-۱-۴-۶- بررسی اثر حجم حلال آلی

پس از بررسی زمان استخراج حجم حلال آبی در محدوده ۸۰/۰-۱۶۰/۰ میکرو لیتر مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی به صورت زیر انجام گرفت.

۲۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) به همراه ۲/۲ میلی لیتر لیگاند $5/77 \times 10^{-4}$ مولار و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $pH=5/5$ وارد با لن حجمی ۲۵ میلی لیتری شد و محلول مورد نظر با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. بعد از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول، به مدت ۳۵ دقیقه در حمام آب ۲۵/۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس به درون لوله آزمایش وارد گردید و حجم های متفاوتی از حلال آلی دکانول به همراه استاندارد داخلی در محدوده ۸۰/۰-۱۶۰/۰ میکرو لیتر به محلول آبی اضافه گردید. سرعت همزن در ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد استخراج صورت گرفت. سپس ۵۰/۰

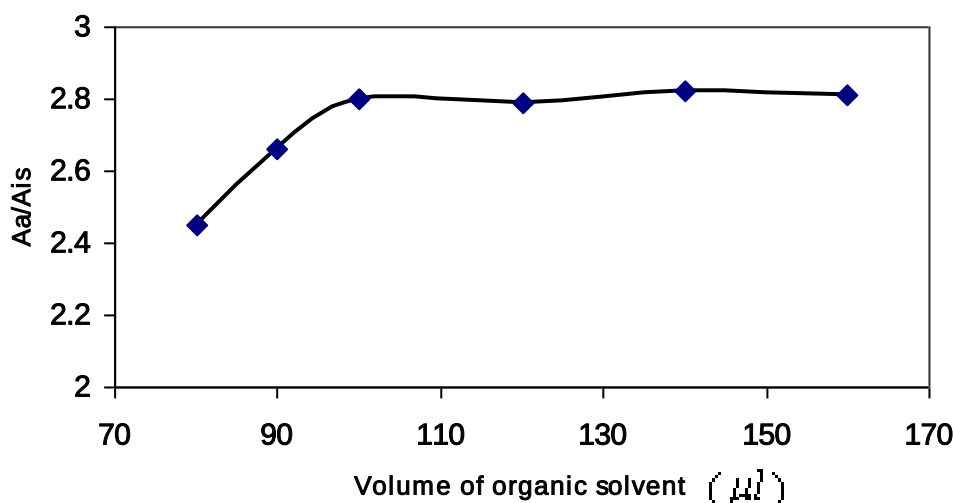
میکرولیتتر از حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکروپیپت برداشته شد و به لوله آزمایش کوچکی انتقال داده شد.

ابتدا ۵ قطره اسید نیتریک غلیظ به فاز آلی جهت شکسته شدن کمپلکس کبالت با لیگاند ۲-نیتروزو-۱-نفتول و شکسته شدن کمپلکس مس با لیگاند نئو کوپرون اضافه شد و سپس تا حجم ۱/۰ میلی لیتر با اتانول رقیق گردید. نمونه آماده شده به دستگاه جذب اتمی شعله ای وارد گردید و نسبت سیگنال جذبی کبالت به سیگنال جذبی مس پس از اندازه گیری به دست آمد و یادداشت شد.

نتایج در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۸)، آمده است. نتایج نشان می دهد که حجم ۱۰۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی حجم بهینه برای استخراج است. بنابراین این حجم برای مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۳-۹): بررسی اثر نتایج حاصل از بررسی حجم حلال آلی

حجم حلال آلی (میکرولیتر)	جذب کبالت جذب مس
۸۰	۲/۴۵
۹۰	۲/۶۶
۱۰۰	۲/۸۰
۱۲۰	۲/۷۹
۱۴۰	۲/۸۲
۱۶۰	۲/۸۱



شکل (۳-۸): بررسی اثر حجم حلال آلی بر حساسیت شرایط : غلظت آنالیت ۰/۱۶ میلی گرم بر لیتر ، غلظت لیگاند 5×10^{-4} مولار ، بافر استاتی $\text{pH}=5/5$ ، مدت تشکیل کمپلکس ۳۵ دقیقه، دمای استخراج ۲۵/۰ درجه سانتیگراد، سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه ، زمان استخراج ۳۰ دقیقه، حلال استخراج کننده دکانول

۳-۱-۴-۷- بررسی اثر نوع حلال آلی

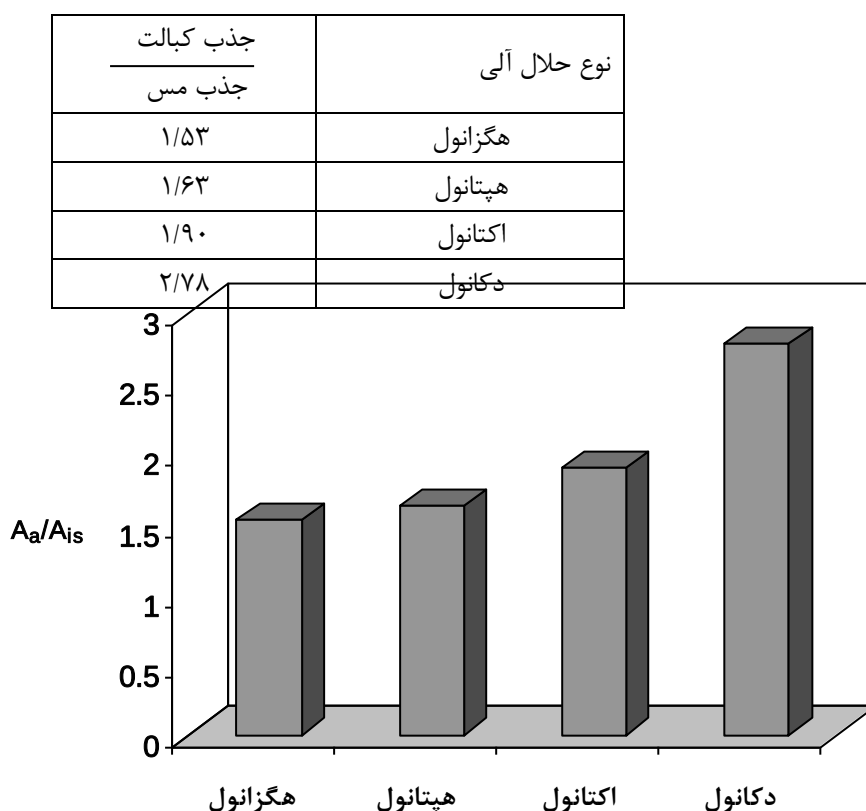
پس از بررسی حجم حلال آلی، نوع حلال آلی که شامل دکانول، اکتانول، هپتانول و هگزانول بود مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی روش کار به صورت زیر بود.

۲۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) به همراه ۲/۲ میلی لیتر لیگاند لیگاند $5/77 \times 10^{-3}$ مولار و ۱/۰ میلی لیتر بافر از نوع استاتی با $\text{pH}=5/5$ وارد بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری شد و محلول موردنظر با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. بعد از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول به مدت ۳۵ دقیقه در حمام آب ۲۵/۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد. سپس به درون لوله آزمایش وارد گردید و مقدار ۱۰۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی دکانول، اکتانول، هپتانول و هگزانول، که هر کدام به همراه استاندارد داخلی بودند، هر بار به محلول آبی اضافه شد. سرعت همزن در ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد استخراج صورت گرفت. سپس ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکرو پیپت برداشته شد و به لوله آزمایش کوچکی انتقال داده شد.

ابتدا ۵ قطره اسید نیتریک غلیظ به فاز آلی جهت شکسته شدن کمپلکس کبالت با لیگاند ۲-نیتروزو-۱-نفتول و شکسته شدن کمپلکس مس با لیگاند نئوکوپرون اضافه شد و سپس تا حجم ۱/۰ میلی لیتر با اتانول رقیق گردید. نمونه آماده شده به دستگاه جذب اتمی شعله ای وارد گردید و نسبت سیگنال جذبی کبالت به سیگنال جذبی مس پس از اندازه گیری به دست آمد و یادداشت شد.

نتایج در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۹)، آمده است نتایج نشان می دهد که حلال آلی دکانول بیشترین سیگنال تجزیه ای را تولید می کند و بنابراین بعنوان حلال بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۱۰): بررسی اثر نوع حلال آلی



شکل (۳-۹): بررسی اثر نوع حلال آلی بر حساسیت: شرایط : غلظت آنالیت ۰/۱۶ میلی گرم بر لیتر ، غلظت لیگاند 5.0×10^{-4} مولار ، بافر استاتی $pH=5.5$ ، مدت تشکیل کمپلکس ۳۵ دقیقه ،دمای استخراج ۲۵/۰ درجه سانتیگراد ، سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، زمان استخراج ۳۰ دقیقه ،حجم حلال آلی ۱۰۰/۰ میکرو لیتر ، حلال استخراج کننده دکانول

۳-۱-۴-۸- بررسی اثر سرعت همزدن

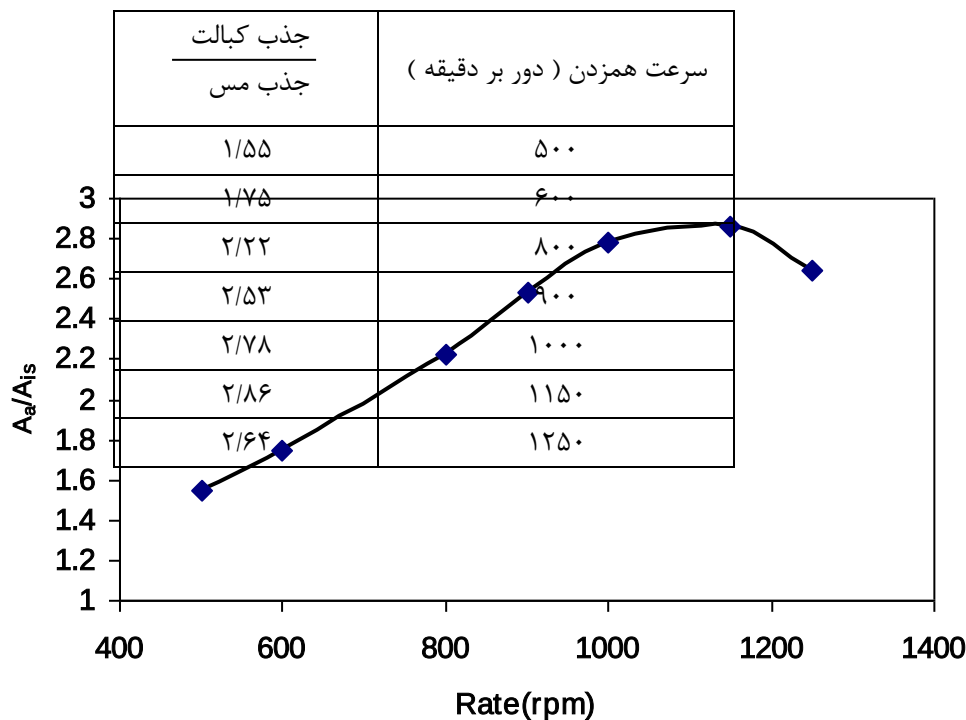
پس از بررسی نوع حلال آلی به بررسی سرعت همزدن در محدوده ۵۰۰-۱۲۵۰ دور بر دقیقه پرداخته شد. روش کار به صورت زیر بود.

۲۰/۰ میلی لیتر از محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) به همراه ۲/۲ میلی لیتر لیگاند $5/77 \times 10^3$ مولار غلظت و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی $pH=5/5$ ، وارد بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری شد و محلول موردنظر با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. بعد از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول به مدت ۳۵ دقیقه در حمام آب ۲۵/۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس به درون لوله آزمایش وارد گردید و مقدار ۱۰۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی دکانول به همراه استاندارد داخلی به محلول آبی اضافه گردید. در مدت زمان ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه و سرعت همزن در محدوده ۵۰۰-۱۲۵۰ دور بر دقیقه استخراج صورت گرفت. سپس ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکرو پیپت برداشته شد و به لوله آزمایش کوچکی انتقال داده شد.

ابتدا ۵ قطره اسید نیتریک غلیظ به فاز آلی جهت شکسته شدن کمپلکس کبالت با لیگاند ۲-نیتروزو-۱-نفتول و شکسته شدن کمپلکس مس با لیگاند نئو کوپرون اضافه شد و سپس تا حجم ۱/۰ میلی لیتر با اتانول رقیق گردید. نمونه آماده شده به دستگاه جذب اتمی شعله ای وارد گردید و نسبت سیگنال جذبی کبالت به سیگنال جذبی مس پس از اندازه گیری به دست آمد و یادداشت شد.

نتایج در جدول (۳-۱۱) و در شکل (۳-۱۰)، آمده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش میزان سرعت هم زدن، میزان استخراج افزایش یافته و در ۱۱۵۰ دور بر دقیقه مقدار سیگنال تجزیه ای به بیشترین مقدار خود رسیده است. لذا ۱۱۵۰ دور بر دقیقه بعنوان سرعت بهینه برای بررسی های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۱۱-۳) بررسی اثر سرعت هم زدن



شکل (۱۰-۳): بررسی اثر سرعت همزدن بر حساسیت، شرایط: غلظت آنالیت ۰/۱۶ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند $5/08 \times 10^{-4}$ مولار، بافر استاتی $pH=5/5$ ، مدت تشکیل کمپلکس ۳۵ دقیقه، دمای استخراج ۲۵/۰ درجه سانتیگراد، زمان استخراج ۳۰ دقیقه، حجم حلال آلی ۱۰۰/۰ میکرولیتر، حلال استخراج کننده دکانول

۳-۱-۴-۹- بررسی اثر دما

در این مرحله به بررسی اثر دما بر راندمان استخراج در محدوده ۴۵-۵ درجه سانتی گراد پرداخته شد. روش کار در این بررسی به صورت زیر بود.

۲۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) به همراه ۲/۲ میلی لیتر لیگاند $5/77 \times 10^{-3}$ مولار و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی $pH=5/5$ ، وارد بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری شد و محلول موردنظر با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. بعد از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول به مدت ۳۵ دقیقه در حمام آب ۲۵/۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس به درون لوله آزمایش وارد گردید و مقدار ۱۰۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی دکانول به همراه استاندارد داخلی به

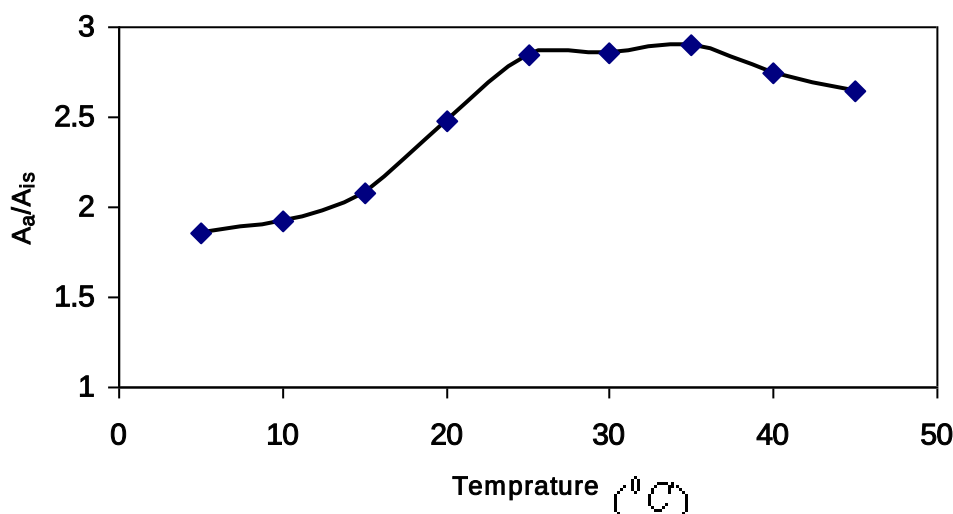
محلول آبی اضافه گردید. سرعت همزن در ۱۱۵۰ دور بر دقیقه تنظیم شد و به مدت ۳۰ دقیقه در محدوده دمایی ۵/۰-۴۵/۰ درجه سانتی گراد استخراج صورت گرفت. سپس ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکرو پیپت برداشته شد و به لوله آزمایش کوچکی انتقال داده شد.

ابتدا ۵ قطره اسید نیتریک غلیظ به فاز آلی جهت شکسته شدن کمپلکس کبالت با لیگاند ۲-نیتروزو-۱-نفتول و شکسته شدن کمپلکس مس با لیگاند نئو کوپرون اضافه شد و سپس تا حجم ۱/۰ میلی لیتر با اتانول رقیق گردید. نمونه آماده شده به دستگاه جذب اتمی شعله ای وارد گردید و نسبت سیگنال جذبی کبالت به سیگنال جذبی مس پس از اندازه گیری به دست آمد و یادداشت شد.

نتایج در جدول (۳-۱۲) و در شکل (۳-۱۱)، آمده است. بررسی نتایج نشان می دهد که دمای بهینه استخراج ۳۵/۰ درجه سانتی گراد می باشد. که به عنوان دمای بهینه برای بررسی های بعدی انتخاب شد.

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

دما (درجه سانتیگراد)	جذب کبالت جذب مس
۵	۱/۸۶
۱۰	۱/۹۲
۱۵	۲/۰۸
۲۰	۲/۴۸
۲۵	۲/۸۵
۳۰	۲/۸۶
۳۵	۲/۹۰
۴۰	۲/۷۴
۴۵	۲/۶۵



شکل (۳-۱۱): بررسی اثر دما بر حساسیت، شرایط: غلظت آنالیت ۰/۱۶ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند $5/08 \times 10^{-4}$ مولار، بافر استاتی، $pH = 5/5$ ، مدت تشکیل کمپلکس ۳۵ دقیقه، حجم حلال آلی ۱۰۰/۰ میکرولیتر، سرعت ۱۱۵۰ دور بر دقیقه، زمان استخراج ۳۰ دقیقه، حلال استخراج کننده دکانول

۳-۱-۴-۱۰- بررسی اثر قدرت یونی

بررسی قدرت یونی با استفاده از محلول نمک سدیم کلرید در گستره غلظتی ۰/۰-۱۰/۰

درصد وزنی- حجمی انجام شد. روش کار به صورت زیر بود.

۲۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) به همراه ۲/۲ میلی لیتر لیگاند

$5/77 \times 10^{-3}$ مولار و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی $pH = 5/5$ و با تنظیم قدرت یونی (غلظت نمک)

به وسیله سدیم کلرید در گستره غلظتی ۰/۰-۱۰/۰ در صد وزنی- حجمی، وارد بالن حجمی ۲۵

میلی لیتری شد و محلول موردنظر با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. بعد از به حجم رساندن و

یکنواخت کردن محلول به مدت ۳۵ دقیقه در حمام آب ۲۵/۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد.

سپس به درون لوله آزمایش وارد گردید و مقدار ۱۰۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی دکانول به همراه

استاندارد داخلی به محلول آبی اضافه گردید. سرعت همزن در ۱۱۵۰ دور بر دقیقه تنظیم شد و به

مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۵/۰ درجه سانتی گراد استخراج صورت گرفت. سپس ۵۰/۰ میکرولیتر از

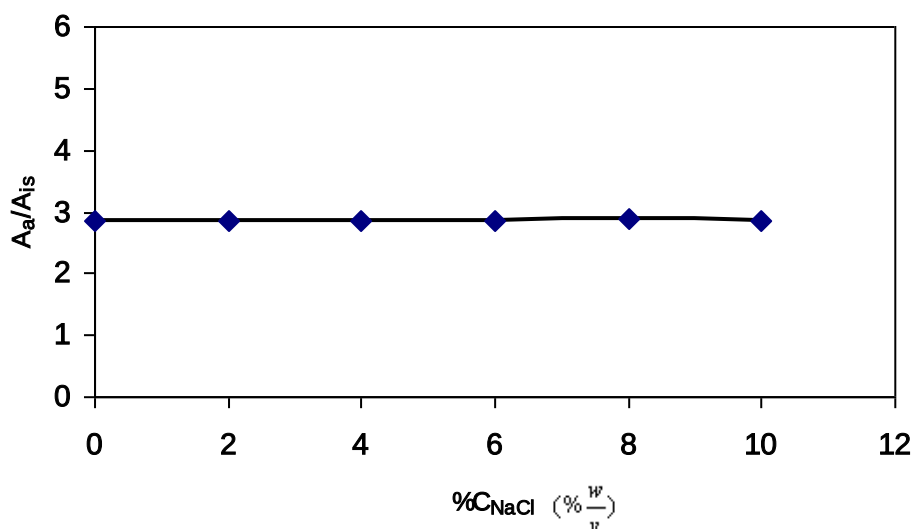
حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکرو پیپت برداشته شد و به لوله آزمایش کوچکی انتقال داده شد.

ابتدا ۵ قطره اسید نیتریک غلیظ به فاز آلی جهت شکسته شدن کمپلکس کبالت با لیگاند ۲-نیتروزو-۱-نفتول و شکسته شدن کمپلکس مس با لیگاند نئو کوپرون اضافه شد و سپس تا حجم ۱/۰ میلی لیتر با اتانول رقیق گردید. نمونه آماده شده به دستگاه جذب اتمی شعله ای وارد گردید و نسبت سیگنال جذبی کبالت به سیگنال جذبی مس پس از اندازه گیری به دست آمد و یادداشت شد.

نتایج در جدول (۳-۱۳) و در شکل (۳-۱۲)، آمده است. بررسی نتایج نشان می دهد که با تغییر قدرت یونی تفاوت چندانی در سیگنال تجزیه ای مشاهده نمی شود.

جدول (۳-۱۳): بررسی اثر قدرت یونی

غلظت نمک (درصدوزنی / حجمی)	جذب کبالت جذب مس
۰/۰	۲/۸۷
۲/۰	۲/۸۷
۴/۰	۲/۸۷
۶/۰	۲/۸۵
۸/۰	۲/۸۸
۱۰/۰	۲/۸۷



شکل (۳-۱۲): بررسی اثر قدرت یونی بر حساسیت، شرایط: غلظت آنالیت ۰/۱۶ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند $5/0.8 \times 10^{-4}$ مولار، بافر استاتی، $pH = 5/5$ ، مدت تشکیل کمپلکس ۳۵ دقیقه، دمای استخراج ۳۵/۰ درجه سانتیگراد حجم حلال آلی ۱۰۰/۰ میکرولیتر، سرعت ۱۱۵۰ دور بر دقیقه، زمان استخراج ۳۰ دقیقه، حلال استخراج کننده دکانول

۳-۱-۵- شرایط بهینه ریز استخراج با حلال

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

۱- زمان تشکیل کمپلکس ۳۵ دقیقه

۲- ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $pH = 5/5$ برای ۲۵ میلی لیتر نمونه

۳- غلظت $5/0.8 \times 10^{-4}$ مولار نسبت به لیگاند

۴- زمان ۳۰ دقیقه برای استخراج

۵- حجم حلال آلی دکانول ۱۰۰/۰ میکرولیتر جهت انجام ریز استخراج

۶- سرعت همزدن ۱۱۵۰ دور بر دقیقه

۷- دمای ریز استخراج ۳۵/۰ درجه سانتی گراد.

۳-۱-۶- رسم منحنی کالیبراسیون

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

محلولهایی با غلظت های متفاوت از یون کبالت در گستره غلظتی ۰/۰۱۰-۰/۴۰ میلی گرم بر لیتر به همراه ۲/۲ میلی لیتر لیگاند با غلظت $5/77 \times 10^{-3}$ مولار در محیط بافر استاتی pH=۵/۵ (۱/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری) تهیه شد. سپس استخراج تحت شرایط بهینه برای هر کدام از غلظت ها صورت گرفت و سیگنال تجزیه ای بدست آمده بر حسب غلظت اولیه گونه در فاز آبی رسم گردید. نتایج حاصل نشان می دهد که در این محدوده غلظتی تابعیت خطی بین سیگنال تجزیه ای اندازه گیری شده و غلظت یون کبالت در محلول وجود دارد.

نتایج بدست آمده برای منحنی کالیبراسیون در جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۳)، آمده است.

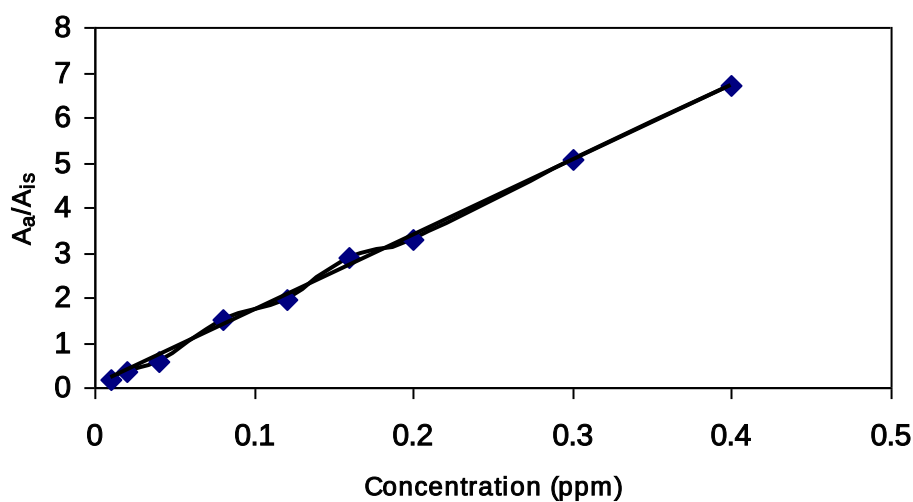
معادله رگرسیون برای استخراج یون کبالت به صورت زیر بدست آمده است.

$$S = ۱۶/۷۱۰ C_{Co(II)} + ۰/۰۳۹۰ \quad r = ۰/۹۹۸۹$$

S : سیگنال تجزیه ای (نسبت سیگنال جذبی کبالت به سبگنال جذبی مس)
 $C_{Co(II)}$: غلظت کبالت (II) بر حسب میکرو گرم بر میلی لیتر

جدول (۳-۱۴): سیگنال تجزیه ای بدست آمده برای غلظت های مختلف کبالت در محدوده ۰/۴۰-۰/۱۰ میکرو گرم بر میلی لیتر

غلظت کبالت (میکرو گرم بر میلی لیتر)	جذب کبالت جذب مس
۰/۱۰	۰/۲۰
۰/۲۰	۰/۳۷
۰/۴۰	۰/۶۰
۰/۸۰	۱/۵۳
۰/۱۲	۱/۹۵
۰/۱۶	۲/۸۷
۰/۲۰	۳/۲۷
۰/۳۰	۵/۰۷
۰/۴۰	۶/۷۱



شکل (۳-۱۳): نمودار منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۴۰-۰/۱۰ میکرو گرم بر میلی لیتر :
 غلظت لیگاند $5/08 \times 10^{-4}$ مولار، بافر استاتی، $pH=5/5$ ، مدت تشکیل کمپلکس ۳۵ دقیقه، حجم حلال آلی ۱۰۰/۰ میکرولیتر، سرعت ۱۱۵۰ دور بر دقیقه، زمان استخراج ۳۰ دقیقه، حلال استخراج کننده دکانول

۳-۱-۷- بررسی اثر مزاحمت ها:

یکی از مهمترین مراحل در توسعه یک روش تجزیه ای، بررسی مزاحمت احتمالی گونه های مختلف در اندازه گیری گونه مورد نظر به منظور استفاده از آن در تجزیه نمونه های حقیقی است. با بررسی مزاحمت ها می توان به میزان گزینش پذیری یک روش پی برد. علیرغم گزینش پذیری ذاتی در اندازه گیری توسط طیف سنجی جذب اتمی شعله، مزاحمت های احتمالی کاتیونها و آنیونها توسط روش ریز استخراج با حلال و اندازه گیری با جذب اتمی شعله بررسی شد. روش کار به صورت زیر بود:

با انتخاب نمونه حاوی 0.20 میلی گرم بر لیتر کبالت (II) و $2/2$ میلی لیتر لیگاند با غلظت $5/77 \times 10^3$ مولار و $1/0$ میلی لیتر بافر استاتی $pH=5/5$ که همه محلولها به حجم 25 میلی لیتر رسانده شد، در غیاب گونه مزاحم و در شرایط بهینه، برای 6 بار تکراری، عمل استخراج صورت گرفت و اندازه گیری انجام شد و انحراف استاندارد سیگنال تجزیه ای حاصل محاسبه شد. محدوده اطمینان با توجه به رابطه $A^- \pm 3S$ بدست آمد. که در این رابطه A^- میانگین سیگنال تجزیه ای و S انحراف استاندارد سیگنال تجزیه ای می باشد.

سپس برای بررسی اثر مزاحمت هریون، یون مورد نظر به میزان 1000 برابر وزنی - وزنی نسبت به یون کبالت (II) به محلول اضافه شد. جذب اتمی محلول حاصل پس از استخراج اندازه گیری شده و سیگنال تجزیه ای به دست آمد اگر مقدار سیگنال تجزیه ای به دست آمده در فاصله اطمینان قرار داشت به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست و در غیر این صورت نسبت گونه مزاحم به یون کبالت مرتباً کم می شد تا دیگر مزاحمتی مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۵)، آمده است.

با توجه به نتایج بدست آمده معلوم گردید که تعداد زیادی از یون ها هنگامی که به اندازه 1000 برابر کبالت در نمونه حضور داشته باشند در تعیین کبالت مزاحمت جدی ایجاد نمی کنند. بیشترین اثر مزاحمت برای نیکل می باشد.

جدول (۳-۱۵): نتایج حاصل از بررسی اثر گونه های مزاحم در اندازه گیری یون کبالت با غلظت ۰/۲ میکرو گرم بر میلی لیتر

حد مجاز (نسبت وزنی گونه به کبالت	گونه مورد بررسی
۱۰۰۰	$Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, Li^{+}, Ba^{2+}, V^{5+}$ $Cr^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, K^{+}, Cd^{2+}, Cl^{-}$ $I^{-}, F^{-}, NO_2^{-}, NO_3^{-}, ClO_3^{-}, SO_4^{2-}, HCOO^{-}$ $CH_3COO^{-}, SCN^{-}, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}$
۸۰۰	نئو کوپرن
۶۰۰	Fe^{2+}
۲۰۰	HPO_4^{2-} و سیترات
۲۵	Ni^{2+}

۳-۱-۸-دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش، غلظت های متفاوتی از کبالت در دامنه خطی کالیبراسیون انتخاب شد و محلولهایی با غلظت های انتخاب شده کبالت و شرایط بهینه سایر اجزا ساخته شد.

برای هر یک از غلظتهای انتخاب شده ۶ بار اندازه گیری تکراری انجام گردید و با استفاده از سیگنال های تجزیه ای به دست آمده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون، مقدار کبالت معادل با هر سیگنال تجزیه ای محاسبه شد. سپس میزان انحراف استاندارد برای غلظت کبالت در هر نمونه محاسبه شد.

نتایج بدست آمده در جدول (۳-۱۶)، آمده شده است.

جدول (۱۶-۳): نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش

میزان کبالت موجود (میکروگرم بر میلی لیتر)	میزان کبالت اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر) (n=۶)	درصد بازیابی %
۰/۰۸۰	0.0018 ± 0.082	۱۰۲
۰/۱۶۰	0.0030 ± 0.162	۱۰۱
۰/۳۰	0.0070 ± 0.30	۱۰۰

۳-۱-۹- حد تشخیص روش

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

$$LoD = \frac{KS_b}{m} \quad \text{رابطه (۱-۳)}$$

که در این رابطه k ضریب اطمینان، S_b انحراف استاندارد سیگنال های تکراری اندازه گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر نشان داد که مقدار منطقی برای K برابر با ۳ است [۱۴۵]. برای بدست آوردن حد تشخیص در این روش، به صورت زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری، ۲/۲ میلی لیتر محلول ۲- نیتروزو-۱-نفتول $5/77 \times 10^{-3}$ مولار منتقل شد سپس ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی $pH = 5/5$ اضافه گردید و محلول حاصل با آب دوبار تقطیر تا حجم ۲۵ میلی لیتری رقیق گردید. بعد از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول و بعد از گذشت زمان ۳۵ دقیقه عملیات استخراج در شرایط بهینه انجام گرفت. سپس ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی استخراج کننده توسط میکرو پیپت برداشته شد و به لوله آزمایش کوچکی انتقال داده شد.

ابتدا ۵ قطره اسید نیتریک غلیظ به فاز آلی اضافه شد و سپس تا حجم ۱/۰ میلی لیتر با اتانول رقیق گردید. نمونه آماده شده به دستگاه جذب اتمی شعله ای وارد گردید و سیگنال تجزی ای مورد نظر یادداشت شد.

این مراحل برای ۶ اندازه‌گیری تکراری انجام شد. مقدار انحراف استاندارد برای سیگنال تجزیه ای شاهد مطابق رابطه زیر محاسبه گردید.

$$S = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{رابطه (۲-۳)}$$

در این رابطه x_i سیگنال تجزیه ای اندازه گیری شده، $\bar{x}$ میانگین سیگنال های تجزیه ای و n تعداد اندازه گیری ها می باشد.

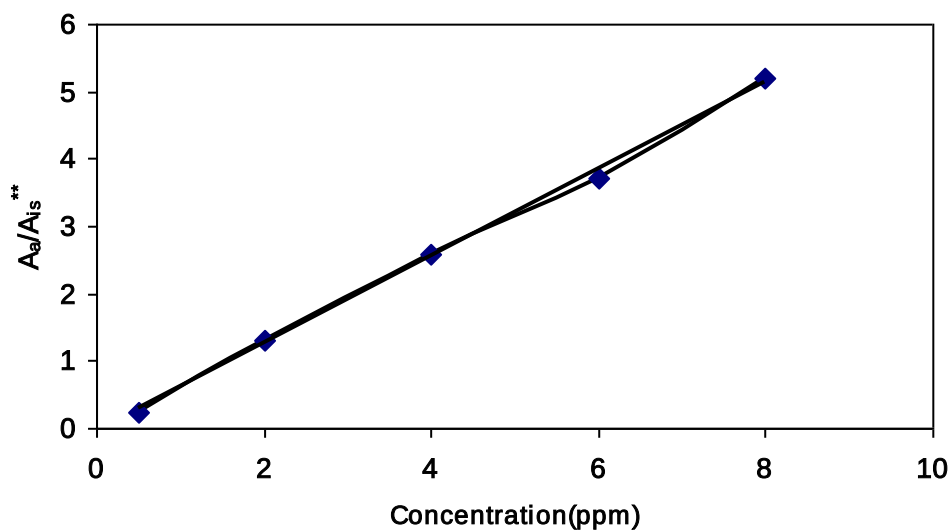
در نتیجه با توجه به رابطه (۱-۳) و مقدار $S = 1/0.9 \times 10^{-3}$ مقدار حد تشخیص تئوری روش 0.2 ppb بدست آمد.

۳-۱-۱۰- فاکتور تغلیظ

برای تعیین میزان پیش تغلیظ ابتدا نیاز به تهیه منحنی درجه بندی مستقیم است. بدین منظور محلولهای استاندارد کبالت در محدوده غلظتی $8/0 - 0/50$ میلی گرم بر لیتر تهیه شدند. با رقیق سازی از محلول هزار میلی گرم بر لیتر کبالت (II) محلول 50 میلی گرم بر لیتر آن تهیه گردید. سپس حجم های مشخصی از آن برای تهیه ی محلول هایی با غلظت $8/0 - 0/50$ میلی گرم بر لیتر کبالت (II) برداشته شد و وارد بالن حجمی 10 میلی لیتری شد. سپس مقدار $2/5$ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ به همراه $0/5$ میلی لیتر دکانول همراه با استاندارد داخلی مس وارد بالن حجمی شد و با اتانول به حجم رسانده شد. سپس میزان سیگنال جذبی کبالت و مس توسط دستگاه خوانده شد و منحنی سیگنال تجزیه ای (نسبت سیگنال جذبی کبالت به سیگنال جذبی مس) بر حسب غلظت کبالت (II) رسم گردید. نتایج در جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۱۴) آمده است.

جدول (۳-۱۷) : سیگنال مستقیم تجزیه ای به دست آمده برای غلظت‌های مختلف کبالت در محدوده ۸/۰ – ۰/۵۰ میکرو گرم بر میلی لیتر

غلظت کبالت (میکرو گرم بر میلی لیتر)	جذب کبالت جذب مس
۰/۵۰	۰/۲۵
۲/۰	۱/۳۲
۴/۰	۲/۵۷
۶/۰	۳/۷۲
۸/۰	۵/۲۰



شکل (۳-۱۴) : منحنی سیگنال مستقیم تجزیه ای کبالت

A_a^{**} : جذب آنالیت (Absorbance of analyte)

A_{is} : جذب استاندارد داخلی (Absorbance of internal standard)

$$S = 0.6469 C_{Co(II)} - 0.373$$

$$r = 0.9992$$

S : سیگنال تجزیه ای کبالت

$C_{Co(II)}$: غلظت کبالت (II) بر حسب میکرو گرم بر میلی لیتر

فاکتور تغلیظ از رابطه ی (۳-۳) [۱۴۶] به دست آمد.

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

m_1 = شیب منحنی کالیبراسیون مستقیم

m_2 = شیب منحنی کالیبراسیون تغلیظ

$$EF = \frac{m_2}{m_1} = \frac{1671}{06469} = 258\%$$

۳-۱-۱۱- درصد بازیابی

برای به دست آوردن درصد بازیابی روش به طریق تجربی، به صورت زیر عمل شد. با قرار دادن میزان سیگنال تجزیه ای (نسبت سیگنال جذبی کبالت به سیگنال جذبی مس) بعد از پیش تغلیظ در معادله منحنی درجه بندی مستقیم میزان غلظت کبالت (II) بازیافت شده به دست آمد. سپس مقدار میکرو گرم های آن در حجم ۱/۰ میلی لیتر محاسبه گردید. از تقسیم مقدار میکرو گرم کبالت بازیافت شده به میکرو گرم کبالت موجود درصد بازیابی محاسبه شد. نتایج حاصل برای تعدادی از غلظت های کبالت (II) در جدول (۳-۱۸) آمده است.

جدول (۳-۱۸) - نتایج محاسبه ی درصد بازیابی کبالت (II)

درصد بازیابی	میکرو گرم موجود	میکرو گرم بازیافت شده	غلظت کبالت (میکرو گرم بر میلی لیتر)
۱۰۴/۳	۱۰/۰	۱۰/۴۳	۰/۴۰
۱۰۵/۳	۷/۵	۷/۸۹	۰/۳۰
۱۰۲/۲	۵/۰	۵/۱۱	۰/۲۰
۱۰۲/۳	۳/۰	۳/۰۷	۰/۱۲

۱۰۳/۵ % = میانگین درصد بازیابی به طریق تجربی

درصد بازیابی تئوری روش طبق رابطه ی (۳-۴) [۱۴۷] به دست می آید .

$$R\% = EF \times \frac{V_a}{V_i} \quad \text{رابطه (۳-۴)}$$

$$R\% = 2583 \times \frac{1}{25} = 103\%$$

V_a = حجم فاز دریافت کننده (قطره)

V_i = حجم فاز آبی دهنده

۳-۱-۱۲- کاربرد روش

۳-۱-۱۲-۱- اندازه گیری کبالت در نمونه های سنتزی

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی در اندازه گیری کبالت از چند نمونه سنتزی استفاده شد. برای تهیه نمونه های سنتزی از آب شهر و آب یک چشمه اطراف شهر شاهرود استفاده شد. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از یون کبالت به حجم ثابتی از آب شهر و آب چشمه اضافه گردید تا نمونه های سنتزی بدست آید. نمونه های حاصل به روش پیشنهادی استخراج و اندازه گیری شدند. هر اندازه گیری ۳ بار تکرار شد. در اندازه گیری ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از اندازه گیری در جدول های (۳-۱۹) و (۳-۲۰)، آمده است.

جدول (۳-۱۹): نتایج حاصل از اندازه گیری کبالت در نمونه های آب سنتزی

نمونه	کبالت اضافه شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	کبالت اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	درصد بازیابی
آب شهر	۰/۰۷۰	۰/۰۷۱ ± ۰/۰۰۴*	۱۰۱
آب شهر	۰/۰۹۰	۰/۰۸۹ ± ۰/۰۰۲۰	۹۹
آب شهر	۰/۱۱	۰/۱۱ ± ۰/۰۰۳۰	۱۰۰

* انحراف استاندارد ۳ بار اندازه گیری تکراری

(۳-۲۰): نتایج حاصل از اندازه گیری کبالت و نمونه های آب چشمه

نمونه آب	کبالت اضافه شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	کبالت اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	درصد بازیابی
آب چشمه	۰/۱۰	$۰/۱۰ \pm ۰/۰۶۰$	۱۰۰
آب چشمه	۰/۲۰	$۰/۱۹ \pm ۰/۰۰۷۰$	۹۵

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

۴- بحث و نتیجه گیری

۴-۱- بهینه سازی متغیر های تجربی

۴-۱-۱- اثر pH

جداسازی یون های فلزی بوسیله روش میکرو استخراج با حلال مستلزم تشکیل یک کمپلکس با آب گریزی مناسب می باشد. این کمپلکس باید دارای تمایل زیادی به حلال آلی استخراج کننده باشد. pH نقش موثری در تشکیل کمپلکس کاتیونهای فلزی ، پایداری، فرمول کمپلکس و بار کمپلکس آنها ایفا می کند و بر این اساس اثر pH بر تشکیل کمپلکس و استخراج آن در محدوده pH ۳/۰ تا ۷/۰ مورد بررسی قرار گرفت.

واکنش بین یونهای کبالت و ۲-نیتروزو-۱-نفتول در محیط اسیدی ضعیف و در $PH \geq 4$ انجام می شود و کمپلکس تشکیل شده پایدار است. این فرایند به آهستگی صورت می گیرد. به همین دلیل محلول نمونه بعد از اضافه شدن واکنشگر و قبل از استخراج کمپلکس حاصله برای مدت ۳۵ دقیقه به حال خود باید بماند [۱۴۴].

فرایند تشکیل کمپلکس و استخراج آن در فاز آلی شامل چند تعادل و چند گونه است. در میان فاز آبی، لیگاند تفکیک نشده HL، باز مزدوج آن L^- ، کمپلکس لیگاند-فلز ML_n ، یونهای فلزی و هیدرونیوم حضور دارند.



لیگاند مذکور (۲-نیتروزو-۱-نفتول) همانند کمپلکس آن با یون فلزی کبالت (II) در حلال آلی انحلال پذیر است. به گونه ای که ضرایب توزیع K_{d_1} و K_{d_2} عموماً از نظر عددی بزرگ هستند. افزون بر این غلظت Co^{+2} در لایه آلی غیر قطبی معمولاً در غالب موارد به صفر میل می کند.

همانطور که در معادله (۲-۴) نشان داده شده است غلظت واکنش گر فعال L^- ، وابسته به pH است.

با توجه به واکنش‌های بالا، با افزایش pH (تا یک حد معینی) غلظت L^- ، در فاز آبی افزایش یافته و در نتیجه غلظت کمپلکس در فاز آبی افزایش می‌یابد. هر چقدر غلظت کمپلکس در فاز آبی بیشتر شود مقدار بیشتری از آن در فاز آلی استخراج می‌شود. بنا براین با افزایش pH تا ۵/۵ امکان تشکیل کمپلکس بیشتر میشود و کمپلکسی با ساختار مناسب جهت استخراج به فاز آلی تشکیل میشود. ساختار کمپلکس در این ناحیه از pH احتمالاً به صورت $Co(L)_2HL$ میباشد. در pH های بالاتر از ۵/۵ هر چند ممکن است امکان تشکیل کمپلکس افزایش یابد ولی احتمالاً ساختار کمپلکس طوری تغییر می‌کند که امکان استخراج آن کمتر شود. از طرف دیگر در pH های بالا امکان تشکیل رسوب هیدروکسید کبالت افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج جدول (۳-۵) و شکل (۳-۴)، $pH=5/5$ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

۴-۱-۲- اثر نوع بافر

در بررسی نوع بافر بافر یونهای سیتрат، استات و فتالات به محیط آبی که کمپلکس کبالت در آن قرار دارد اضافه شد. در حضور این یونها با توجه به بالا بودن غلظت آنها نسبت به غلظت لیگاند با در نظر گرفتن مقدار ثابت تشکیل، احتمال واکنش کبالت با فتالات از بقیه بیشتر است و در نتیجه باعث کاهش میزان تشکیل کمپلکس کبالت با لیگاند شده و سیگنال تجزیه ای کاهش می‌یابد لذا بافر استاتی به عنوان بافر بهینه انتخاب شد.

۴-۱-۳- اثر غلظت لیگاند

اثر غلظت در محدوده $10^{-4} \times 5/54 - 10^{-5} \times 4/62$ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۶)، نشان می‌دهد که با افزایش غلظت لیگاند تا $10^{-4} \times 4/62$ مولار سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و سپس سیگنال تقریباً ثابت می‌شود. علت این است که با افزایش غلظت لیگاند میزان تشکیل کمپلکس افزایش یافته و در نتیجه میزان استخراج کمپلکس در فاز آلی

افزایش می‌یابد و از این غلظت به بالاترین کمپلکس تقریباً مستقل از غلظت لیگاند می‌شود در نتیجه میزان استخراج آن هم ثابت می‌گردد و سیگنال تجزیه‌ای ثابت می‌شود. لذا غلظت $10^{-4} \times$ ۵/۰۸ مولار به عنوان غلظت بهینه لیگاند انتخاب شد.

۴-۱-۴- اثر زمان هم زدن

اثر زمان هم زدن در محدوده ۵-۴۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۷)، نشان می‌دهد که با افزایش زمان تا ۳۰ دقیقه میزان استخراج افزایش یافته است. باید توجه کرد که این روش یک روش استخراج ناکامل است و در آن کل گونه به درون قطره استخراج نمی‌شود و گونه بین توده محلول و میکرو قطره توزیع می‌شود. غلظت گونه در میکرو قطره زمانی به حداکثر میزان خود می‌رسد که تعادل برقرار شود. در این روش تنها اجازه داده می‌شود تا با انتقال جرم، مقدار مناسبی از گونه به داخل قطره استخراج شود. بنابراین با افزایش زمان تا ۳۰ دقیقه راندمان استخراج افزایش می‌یابد و بعد از آن تقریباً ثابت می‌شود.

۴-۱-۵- اثر حجم حلال آلی

در بررسی حجم حلال آلی، استخراج آنالیت با حجم‌های مختلف حلال آلی دکانول در محدوده ۱۶۰/۰ - ۸۰/۰ میکرولیتر مورد بررسی قرار گرفت. مقدار آنالیت استخراج شده به حجم میکرو قطره وابسته است. نتایج در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۸)، نشان می‌دهد که پاسخ تجزیه‌ای با افزایش حجم حلال آلی افزایش می‌یابد. با افزایش حجم قطره، سطح تماس گونه‌ها با حلال افزایش یافته و سرعت انتقال جرم و نفوذ گونه‌ها به درون حلال آلی بیشتر می‌شود. در این محدوده میزان سیگنال تجزیه‌ای در ۱۰۰/۰ میکرولیتر بیشترین مقدار است و این حجم انتخابی، قطره‌ای تکرار پذیر را تشکیل داده و استفاده از سرعت‌های بالای همزدن را امکان‌پذیر می‌نماید. بنابر این حجم ۱۰۰/۰ میکرو لیتر به عنوان حجم بهینه برای حلال آلی انتخاب گردید.

۴-۱-۶- اثر نوع حلال آلی

یکی از پارامترهای مهم در این روش نوع حلال آلی است بنابر این اثر چند نوع حلال مختلف بر استخراج مورد بررسی قرار گرفت. حلال استخراج کننده باید با توجه به نوع گونه مورد نظر انتخاب شود و در مجموع حلال آلی باید ویژگی‌های زیر را داشته باشد.

۱- امتزاج پذیر با آب نباشد یا حداقل حلالیت را در آب داشته باشد این ویژگی به شدت بر روی تکرار پذیری اثر می‌گذارد.

۲- گزینش پذیری خوبی برای ترکیب یا ترکیبات مورد نظر داشته باشد.

۳- فراریت کمی داشته باشد. زیرا تبخیر حلال در حین عمل استخراج ثابت نگه داشتن حجم فاز آلی را مشکل می‌کند.

۴- چگالی حلال باید از آب کمتر باشد تا بتواند روی آب یک لایه تشکیل دهد.

۵- حلال باید به گونه‌ای انتخاب شود که تمایل گونه در حالت مولکولی به حلال آلی زیاد باشد.

با توجه به غیر قطبی بودن کمپلکس کبالت با ۲- نیتروژو- ۱- نفتول [۱۴۳] میزان استخراج و سیگنال تجزیه‌ای برای حلال‌هایی که غیر قطبی‌ترند بیشتر است. همانطور که در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۹)، مشخص است، دکانول بیشترین راندمان استخراج را ایجاد کرد که این بدلیل تمایل بیشتر گونه در حالت مولکولی به دکانول نسبت به حلال‌های دیگر بود. بنابراین دکانول بعنوان حلال استخراج انتخاب شد.

۴-۱-۷- اثر سرعت همزدن

اثر سرعت همزدن بر حساسیت در محدوده ۱۲۵۰-۵۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۰)، نشان می‌دهد که با افزایش سرعت هم زدن از ۵۰۰ تا ۱۱۵۰ دور بر دقیقه سیگنال تجزیه ای افزایش می‌یابد و بعد از آن کاهش درنسبت سیگنال را مشاهده می‌کنیم که علت افزایش نسبت سیگنال تا ۱۱۵۰ دور بر دقیقه این است که هم زدن محلول، اولاً بدلیل ایجاد همرفت و کاهش ضخامت لایه نرست کارایی استخراج را افزایش داده و ثانیاً زمان استخراج را به ویژه برای آنالیز مولکول‌های بزرگ کم می‌کند. بر طبق تئوری فیلم تا فاصله δ_{aq} (لایه نرست) مانده به مرز مشترک فاز آبی و آلی توزیع گونه در محلول یکنواخت است. ضریب انتقال جرم در فاز آبی خیلی بیشتر از ضریب انتقال جرم در فاز آلی است در نتیجه انتقال جرم در فاز آبی، سرعت انتقال جرم کلی گونه به داخل میکرو قطره را کنترل می‌کند. از طرفی ضریب انتقال جرم طبق رابطه $\beta_{aq} = \frac{D_{aq}}{\delta_{aq}}$ به ضخامت لایه نرست هم مربوط می‌شود. با افزایش سرعت چرخش، ضخامت لایه نفوذ کاهش یافته و باعث افزایش ضریب انتقال جرم و افزایش کارایی استخراج می‌شود [۱۴۶]. علاوه بر جریان‌های همرفتی بوجود آمده بر اثر هم زدن محلول با مگنت، ایجاد گرداب در فاز آبی از اهمیت بالایی برخوردار است. زیرا باعث کشیده شدن فاز آلی به داخل فاز آبی می‌شود و سطح تماس دو فاز را افزایش می‌دهد و در نتیجه انتقال گونه از فاز آبی به فاز آلی سریع‌تر صورت می‌گیرد. علت کاهش سیگنال تجزیه ای در دور بالاتر از ۱۱۵۰ به دلیل حل شدن جزئی فاز آلی در فاز آبی می‌باشد و حلال آلی که در ابتدا تنها در قطره حضور داشت میان دو فاز توزیع میشود. لذا سرعت ۱۱۵۰ دور بر دقیقه به عنوان دور بهینه انتخاب شد.

اثر دما در محدوده ۴۵/۰-۵/۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج جدول (۳-۱۲) و شکل (۳-۱۱)، نشان می‌دهد که افزایش دما تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد باعث افزایش جنبش مولکول‌های گونه می‌شود و همین امر باعث می‌شود که ضریب نفوذ گونه در لایه نرست در فصل مشترک فاز آبی و فاز آلی افزایش یابد. افزایش بیشتر دما باعث کاهش حجم قطره بدلیل حل شدن در فاز آبی است. لذا دمای ۳۵/۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

۴-۱-۹- اثر قدرت یونی

اثر قدرت یونی بر حساسیت در ناحیه غلظتی ۱۰-۰ درصد وزنی- حجمی سدیم کلرید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۳) و شکل (۳-۱۲)، نشان می‌دهد که قدرت یونی تأثیر چندانی بر حساسیت روش ندارد. دلیل این امر در زیر آمده است.

هنگامی که نمک به آب اضافه می‌شود، پدیده زیر اتفاق می‌افتد. این پدیده به اثر نمک خارجی^{۹۳} معروف است و به این صورت ایجاد می‌شود که مولکول‌های آب در اطراف مولکول‌های یونی نمک، کره‌های آبپوشی تشکیل می‌دهند و این موضوع باعث کاهش مولکول‌های آب برای آبپوشی مولکول‌های گونه شده و باعث رانش آن‌ها به سمت حلال آلی و در نتیجه افزایش کارایی استخراج می‌شود. از طرفی احتمالاً فاز آلی اشباع از گونه استخراج شده می‌گردد. نتایج تجربی نشان می‌دهد که دو پدیده ذکر شده، اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند [۱۴۸].

۴-۲- ارقام شایستگی روش

⁹³ Salting out

بررسی ها نشان می‌دهد که در محدوده غلظتی $0/40-0/10$ میلی گرم بر لیتر کبالت، بین غلظت کبالت و سیگنال تجزیه ای رابطه خطی وجود دارد. معادلات مربوطه و مقادیر ضریب همبستگی در بخش (۳-۱-۶) آمده است.

مقدار انحراف استاندارد برای اندازه گیریهای تکراری غلظتهای $0/80$ ، $0/16$ و $0/30$ میلی گرم بر لیتر کبالت به ترتیب برابر با $2/18$ ، $1/73$ و $2/33$ ٪ می‌باشد که نشان دهنده دقت خوب روش است. مقادیر در صد بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۱۶) بیانگر صحت روش می‌باشد. مقدار حد تشخیص روش $0/20$ میکروگرم بر لیتر بدست آمد. فاکتور تغلیظ روش تحت شرایط بهینه $25/83$ بدست آمد.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۱۵) بیان میکند که بیشتر کاتیونها و آنیونها در اندازه گیری کبالت مزاحم نیستند و روش از انتخابگری بالایی برخوردار است. نتایج حاصل از اندازه گیری کبالت در نمونه های سنتزی تهیه شده از آب شهر و آب چشمه در جداول (۳-۱۹) و (۳-۲۰) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که روش پیشنهادی دقت و صحت خوبی در اندازه گیری کبالت در نمونه های حقیقی دارد

۳-۴- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود

روش پیشنهادی دارای فاکتور پیش تغلیظ بیشتری نسبت به برخی از روشهای ذکر شده [۳۷] و دارای حد تشخیص پایین تری نسبت به روش [۳۰ و ۳۱ و ۳۳ و ۳۷ و ۳۸] است.

۴-۴- نتیجه گیری

علاوه بر ارقام شایستگی روش مذکور این روش بسیاری از معایب روش استخراج مایع-مایع معمولی را برطرف می‌سازد و از جمله مزایای این روش، این است که:

- به دلیل استفاده از استاندارد داخلی از تکرار پذیری مناسبی برخوردار است.

- مصرف حلال های آلی که اغلب حلالهای سمی و گران قیمتی هستند، کم است.
- دو فاز در یکدیگر پراکنده نشده و بعد از مرحله استخراج نیاز به جمع آوری فاز استخراج شده نمی باشد.
- زمان استخراج خیلی زیاد نیست چون سطح تماس دو فاز آبی و آلی زیاد است و انتقال آنالیت از فاز آبی به فاز آلی به سرعت انجام می گیرد.
- حجم فاز استخراج شده کم است. از این رو می توان کل نمونه استخراج شده را به دستگاه تجزیه ای تزریق کرد. (بعضی از سیستم ها ظرفیت پذیرفتن مقدار کمی از نمونه ها را دارند)
- تبخیر حلال حد اقل است چون همواره در محاصره فاز آبی قرار دارد.
- کار کردن با این روش نیاز به دستگاههای پیچیده ندارد.
- این روش بسیار ساده و کم هزینه است.

۴-۵- آینده نگری

میتوان از این روش برای اندازه گیری مقادیر کم کبالت با استفاده از دیگر روشهای ریز استخراج با حلال مانند ریز استخراج مایع - مایع پخشی استفاده نمود. همچنین چون مقدار نمونه استخراج شده کم است میتوان با میکرو سرنگ نمونه برداری را انجام داد و آنرا به دستگاههای تجزیه ای که قادر به اندازه گیری مقادیر کم نمونه هستند تزریق نمود. امکان اندازه گیری همزمان تعدادی از عناصر دیگر فلزی با این روش پیش تغلیظ / جداسازی وجود دارد.

[1] - <http://www.ngdir.ir/PDefault.asp>

[۲] - کوتی ، محمد ، ۱۳۷۵ ، مفاهیم شیمی فلزهای واسطه ، انتشارات دانشگاه شهید چمران، ص ۳۹۹

[3] - petrakajic, Ingrid Milosev. Boris pihlar Venceslav pisot. (2003) " Determination of trace cobalt concentration in human serum by adsorptive stripping voltammetry " **J.of Trace elements in medicine and Biology** ,17,3, ,pp.153-158

[4] - ieczyslaw Korolczak. Aleksandra Moroziewicz Malgorzata Grabarczyk katarzyna paluszek. (2005) " Determination of traces of cobalt in the presence nioxime and cetyltrimethyl ammonium bromide by adsorptive stripping voltammetry " **Talanta** . 65,4, .pp.1003 -1007

[5] - Lau ,O-W., Ho ,S.Y. (1993) " Simultaneous determination of traces of iron, cobalt, nickel, copper, mercury and lead in water by energy – dispersive x-ray fluorescence spectrometry after preconcentration as their piperazino – 1,4- bis(dithiocarbamate) complexes " **Analytica Chimica Acta** ,280,2,,pp .269-277

[6] – Sperling, M., Yin, X., Welz ,B. (1991) " Flow injection on-line separation and preconcentration for electrothermal atomic absorption spectrometry. part 2. determination of ultra trace amounts of cobalt in water " **journal of Analytical Atomic spectrometry** ,6,8, .pp .615-621

[7] – Cundeva, K., Stafilov, T. (1997) " Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cobalt ,copper and nickel in fresh water after preconcentration " **Analytical Letters** 30,4, .pp .833-845

[8] - Aristidis N . Anthemidis , George A. Zachariadis and John A . stratis . (2002) " Cobalt ultra-trace on-line preconcentration and determination using PTFE turnings packed column and electrothermal atomic adsorption spectrometry " **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** .17 .pp .1330-1334 .

- [9] – Soledad Cerutti, Susana Moyano, Jose A. Gasquez, Jorge Stripeikis, Roberto A. Olsina and Luis D. Martinez (2003) " On- line preconcentration of cobalt in drinking water using a minicolumn packed with activated carbon coupled to electrothermal atomic absorption spectrometric determination " **Spectrochimica Acta part B: Atomic spectroscopy** 58,11, .pp .2015-2021
- [10] – Korkisch, J., Sorio, I. (1975) " determination of seven trace elements in natural waters after separation by solvent extraction and anion exchange chromatography " **Analitica chimica Acta** ,79 .pp .207-218
- [11] – Liu, X., Fang, Z. (1995) " Flam Atomic absorption spectrometric determination of cobalt in biological materials using a flow – injection system with on-line preconcentration by ion-pair adsorption " **Analitica chemical Acta** ,316,131, .pp .329-335
- [12] - Dominguez, M.D.P., Escribano, M.T.S., Pinilla Macias, J.M., Hernandez, L.H.(1990)"Determination of trace amounts of cobalt in water by solid-phase spectrophotometry after preconcentration on a nitroso R salt chelating resin" **Microchemical Journal** .42,3,pp.323-330
- [13] - Trojanowicz . M. pyrzynska . K(1994) "fiow –injection preconcentration of Co on 1-nitroso-2-naphtol-3,6-disulfonate modified alumina for flame atomic absorption spectrometry" **Analytica chimica Acta** .287,pp.247-252
- [14] - Yingxue ye, Akbar Ali, xiaofeng yin(2002)"cobalt determination with FI-FAAS after on-line sorbent preconcentration using 1-nitroso-2-naphtol" **Talanta** 57,pp.945-951
- [15] - A. M. Haji shabani, S. Dadfarnia, K. Dehghan(2003)"on-line preconcentration and determination of cobalt by chelating microcolumns and flow injection atomic spectrometry" **Talanta** 59,pp.719-725

- [16] - A.Safavi,N.Iranpoor.N.Saghir,S.Momeni(2006)"a new solid sorbent for preconcentration and determination of traces of cobalt ion" *Analytica chemical Acta* 569,pp.139-144
- [17] - M.Ghaedi,F. Ahmadi,M..Soylak(2007)"preconcentration and separation of nickel,copper and cobalt using solid-phase extraction and their determination in some real samples" **Journal of Hazardous Materials** 147,pp.226-231
- [18] - Durali Mendil . Mustafa Tuzen . Mustafa Soyuk(2008)"A biosorption system for metal ions on penicillium italicum-loaded on sepabeads SP 70 prior to flame atomic absorption spectrometric determinations" **Journal of Hazardous Materials**,152,3,pp.1171-1178
- [19] – jones, M,Kirkbright, G.F,Ranson , L.,West, T.S (1973) " The simultaneous determination of traces of cobalt,Chromium,copper,iron,manganese and zinc by atomic fluorescence spectrometry with preconcentration by on automated solvent extraction procedure " **Analytica chimica Acta** 63 ,11,.pp .210-215
- [20] – victor pavski, Alfio Corsini,Sheldon Landsberger (1989) " Multielement preconcentration of trace metals from natural waters by solvent extraction with an alkylated oxine derivative " **Talanta** , 36,3, . pp . 367-372
- [21] – Linbo, Xia , Bin , Hu, Zucheng Jiang , Yunliwu , Yuliang (2004) " Single drop microextraction combined with low-temperature electrothermal vaporization Icp-MS for the determination of trace Be ,Co , Pd and Cd in biological samples " **Analytical chemistry** 76,10, . pp .2910 - 2915
- [22] – Farzaneh Shemirani, Nader Shokoufi (2007)"Laser induced thermal lens spectrometry for cobalt determination after cloud point extraction " **Anal chim Acta** , 577,2, . pp . 238-243
- [23] – Marcos Almeida Bezerra, Sergio mitihiro do Nascimento maeda , Eliane padua oliveria ,Maria de Fatima Batista de carvalho, Ricardo Erthal santelli (2007) " Internal standardization for the determination of cadmium ,cobalt ,chromium and

manganese in saline produced water from petroleum industry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction " **Spectrochimica Acta part B : Atomic spectroscopy** . 62,9, . pp .985-991

[24] – Yamini , Y . Faraji , M , Shariati , S , Hassani , R , Ghambarian , m . (2008)" On–line metals preconcentration and simultaneous determination using cloud point extraction and inductively coupled plasma optical emission spectrometry in water samples " **Analytical chimica Acta** 612,2, .pp .144-151.

[25] – S.A.Baraket,M.Rusan,D.Thorburn Burns"spectrophotometric determination of cobalt by microextraction of benzyltributylammonium tetrathiocyanato cobalt"(1997)**Analytica chimica Acta** ,355,2,pp.163-166

[26] - YUN J. , CHOI H. (2000) "Micellar colorimetric determination of iron,cobalt, nickel and copper using 1-nitroso-2-naphthol" 52,5,. pp. 893 – 902

[27] - A .Safavi ,H .Abdollahi ,M .R .Hormozi Nezhad ,R .Kamali (2004) " cloud point extraction , preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water sample " **Spectrochimica Acta part A: molecular and Biomolecular spectroscopy** . 60,12, .pp .2897-2901

[28] - N.Shokoufi ,F .Shemirani ,Y .Assadi (2007) " Fiber optic –linear array detection spectrophotometry in combination with dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration and determination of palladium and cobalt " **Anal chim** .597,2,.pp 349-356

[29] - N, shokoufi,.F,shemirani,.F,menarzadeh(2007) " Fiber optis-linear-array detection spectrophotometry in combination with cloud point for simultaneous preconcentration and determination cobalt and nickel " **Anal chim Acta**.601,2,.pp204-211

[30] – Jianrong Chen,Khay chuan teo (2001) " Determination of cobalt and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction " **.Analytica chimica Acta** 434,2, .pp .325-330

- [31] - Jamshid L.Manzoori and Ahad Bavili – Tabrizi (2003)" cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of cobalt and nickel in water samples " **Microchimica Acta** 141,3, . pp .201-207
- [32] - Clesia , C . Nascentes , Marco Aurelio Z.Arruda (2003) " cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration " *Talanta* 61,6, .pp .759-768
- [33] - Manzoori,J.L.karim – Nezhad (2003) " Sensetive and simple cloud point preconcentration atomic absorption spectrometry :A pplication to the determination of cobalt in urine samples" **Anlytical Sciences** 19,4, . pp .579-583
- [34] - George L.Donati, ClesiaC. Nascentes , Ana Rita A.Nogueira , Marco A.Z.Arruda and Joaquim A . Nobrega (2006) "Acid extraction and cloud point preconcentration as sample preparation strategies for cobalt determination in biological matbrials by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry " **Microchemical Journal** 82,2, . pp .189-195
- [35] - Jamali , M.R.Assadi, Y , Shemirari,F. (2007) " Homogeneous liqud-liquid extraction and determination of cobalt , copper and nickel in water samples by flame atomic absorption spectrometry " **Separation science and Technology** 42,42, .pp .3503-3515
- [36] - Valfredo Azevedo Lemos,Robson Silvada Franca, Bruno oliveria Moreira (2007) " cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples flame atomic absorption spectrometry " **Sepration and purification Teahnology** 54,3, . pp .349-354
- [37] - Dallali, N, Zahedi , M. M. yamini. y (2007) " Simultaneous cloud point extraction and determination of Zn,Co,Ni,Pb by flame atomic absorption spectrometry using 2-guanidinoben zimidazole as the complexing agent " **Scientia Iranica** 14 ,4,.pp .291-296

- [38] - Hongmei jiang .Yongchao , Qin and Bin Hu. (2008) " Dispersive liquid phase microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples " **Talanta** 74 ,5,.pp.1160-1165
- [39] - Gharehbaghi, Maysam,shemirani,Farzaneh,Baghdadi, Majid (2008) "Dispersive liquid-liquid microextraction and spectrophotometric determination of cobalt in water samples " **International journal of environmental and Analytical chemistry** 88,7, .pp .513-523
- [40] - M.F.Alpendurada.(2000) **J. Chromatogr.A**, 889,p3.
- [41] - A.J. Handley.(1999) **Extraction Methods In Organic Analysis**,CRC Press, Boca Raton, FL.
- [42] - R.M. Smith.(2003) **j. Chromatogr, A** 1000,p3.
- [۴۳] - قلی زاده ا،(۱۳۸۶)، پایان نامه ارشد " دانشکده شیمی اندازه گیری فنتانیل به روش میکرو استخراج فاز مایع به همراه استخراج برگشتی ترکیب شده با HPLC / UV"، دانشگاه شهید بهشتی.
- [44] - D.Harvey.(2000) **Modern Analytical Chemistry**,McGraw-Hill Press, New York.
- [45] - T.Akumara, K.Imamara, Y.Nishikawa.(1996) **J.Chromatogr. Sci**,34,p190.
- [46] - F.I. Onuska, J.High Resolut.(1989) **Chromatogr.**,. 12, p4.
- [47] - D. Barcelo.(1991) **Analyst** ,116,p681.
- [48] - R.M.Smith.(2003)."Before the injection-modern methods of sample preparation for separation techniques" **J.Chromatogr.A**, 1000, pp3-27.
- [49] - H.Prosen and L.Zupancic.Kraij(1999).Trends **Anal Chem**,18,p272

- [50] - M.F Apendurada.(2000)."Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis",**J.Chromatogr.A**, 889, pp3-14.
- [51] - Z.Zhang, M.J.Yang, J.Pawliszyn.(1994) **Anal. Chem**, 66,p 844.
- [52] - F.Rouessac, . Roussac.(2000)**Chemical Analysis**, John Wiley & Sons, England
- [53] - R. Belcher, R.J. Martin, W.I. Stephen.(1973) **Anal. Chem**, 45 ,p1197.
- [54] - S.Oshite, M.Furkawa, S.Igarashi.(2001) **Analyst**, 126,p703.
- [55] - A.R. Ghiasvand, S.Shadabi, E. Mohagheghzadeh.(2004) **Anal. Sci**,20,p917.
- [56] - H. Ebrahimzadeh,Y.Yamini, F.Kamarei, S.Shariati.(2007) **Anal. Chim. Acta**, 594,p93.
- [57] - I. Lisks.(2000) **J. Chromatogr, A** 885 ,p3.
- [58] - N.J.K.Simpson (Ed),(2000), **Solid Phase Extraction, Principles,Techniques and Applications**, Marce Dekker, New York.
- [59] - V. Camel, G. E. Pacey.(1996) **Anal. Chem**, 68 p93.
- [60] - S. Shuling, M.Xiadong, L. Chongjio.(2007) **Food Control**, 18 ,p 448.
- [61] - James S.Fritz." Analytical solid-phase extraction".1999, Published by Wiley-VCH , New York, pp 1,2,3,197,198,199.
- [62] - A.Aspeger, J.Efer, T.Koal, W.Engelward.(2002) **J. Chromatogr. A**,960,p109.
- [63] - A. C. Schepkens.(2001) **Anal. Lett**, 34 ,p1499.

- [64] - A.Coentili,D.Perret,S. Machese, R. Mastropasqua, R. Curini, A. Dicorcia.(2002) **Chromatographia** ,56 ,p25.
- [65] - A.C. Mogenboom, W. M. A. Niesen, U.A.T. Brinkman.(2001) **J. Sep. Sci**, 24 ,p331.
- [66] - J.R. Bone, R. M. M. Smith.(1999) **Anal. Commun.** 36,p 375.
- [67] - G.L.Arthur and J.Pwliszyn. (1990)**Anal.Chem**,62,P2145.
- [68] - H.Prosen, L.Zupancic.Kraij.(1999). Trends **Anal.Chem**, 18, p 272
- [69] - Jacek Namiesnik, Bogdan Zygmunt ,Anna Jastrzebska.(2000)."Application of solid phase microe xtraction for determination of organic vapours in gaseous matrices", *J. Chromatogr. A*, 255, p 405.
- [70] - A. M. A dams, C. Meng, H. Yukio, J.J. Langenfeld, M. Zhuang, J.M. Yang, Z. Zhouao.(1995). **Enwiro. Sci Tecnnol**, 29 ,p693.
- [71] - L.C.Arthur,K. Pratt, S. Motlagh, J. Pawliszyn, R. P. Belardi.(1993) **Anal. Chim. Acta**, 284 ,p 265.
- [72] - Z. Zhang, J. Pawliszyn.(1993) **Anal. Chem**, 65 ,p 1843.
- [73] - J. Pawliszyn.(1997) **Solid Phase Microextraction**, Wiley-VCH Inc., Toronto.
- [74] - Z. Zhang, J. Poerschmann, J.Pawliszyn.(1996) **Anal. Chem.**,. 33 ,p219.
- [75] - E.Baltussen.Sandra.F.David and C.Cromers. (1999)**J.Micricol**,11,p737.
- [76] - P.Popp.C.Bauer and L.Wennrich.(2001) **Anl.Chim Acta**,436,p10.
- [77] - P.Sandra.B.Tienpont,J.Vercammen.A.Trendoux.T.SandraandF.David (2001) **J.Chromatogr,A** 928,p117

- [78] - D.A.J.Murray.(1979).**J.Chromatogr** ,177,p133.
- [79] - M. A. Jeannot, F. F. Cantwell.(1996) **Anal. Chem**, 68,p2236.
- [80] - M. A. Jeannot, F. F. Cantwell.(1997) **Anal. Chem**,69,p 235.
- [81] - L.S. Jager, A.R.J. Andrews.(2001) **J. Chromatogr. A**, 911 ,p 97.
- [82] - M. A. Jeannot, F. F. Cantwell.(1997) **Anal. Chem**, 69 ,p 2935.
- [83] - L.S. Jager, A. R. J. Andrews.(1999) **Chromatographia** 50 ,p 733.
- [84] - H. Zhang, A. R. J. A ndrews.(2000) **J. Environ. Monit**, 2 ,p 656.
- [85] - L. S. Jager, A.R. J. Andrews.(2000) **Analyst**, 125 ,p 1943.
- [86] - E. Psillakis, N. Kalogerakis.(2001) **J. Chromatogr. A** ,907 ,p 211.
- [87] - Y.He, H. K. Lee.(1997)."Liquid- phase micro extraction in a single drop of organic solvent by using a convential microsyring". **Anal.Chem**, 69, pp 4634- 4640.
- [88] - Y.Wang, Y.C. Kwok, Y. He, H. K. Lee.(1998) **Anal. Chem**, 70 ,p 4610.
- [89] - L. Hou, H.K. Lee.(2002) **J. Chromatogr. A**, 976 ,p 377.
- [90] - F.Ahmadi,Y.Assadi,S.M.R. Milani Hosseini, M.Rezaee.(2006) **J. Chromatogr. A**, 1101 ,p307.
- [91] - S. Liu, P. K. Dasgupta.(1995) **Anal. Chem**, 67 ,p 2042.
- [92] - A. A. Cardoso, P. K. Dasgupta.(1995) **Anal. Chem**, 67 ,p 2562.
- [93] - G. Audunsson.(1986) **Anal. Chem**, 58 ,p 2714.

[94] - J.A. Jonsson, L. Mathiasson.(1992) Trends in **Anal. Chem**,11 ,p106.

[95] - E. Thoradason, S. Palmarsdottir, S. Palmarsdottir, L. Mathiasson.(1996) J. A. Jonsson, **Anal. Chem**, 68 ,p 2559.

[۹۶] - محمد حجتی، پایان نامه کارشناسی ارشد به راهنمایی دکتر یدالله یمنی، دانشگاه تربیت مدرس (۱۳۸۰).

[97] - M. Ma, F. F. Cantwell.(1998) **Anal. Chem**, 70 ,p 3912.

[98] - M. Ma, Fredrick F.Cantwell.(1999)."Solvent micro extraction with simultaneous back extraction for sample cleanup and preconcentration in to a single microdrop" **Anal.Chem**.71, pp 2652-2657.

[99] - M. Ma, Fredrick F.Cantwell.(1999)."Solvent micro extraction with simultaneous back extraction for sample cleanup and preconcentration in to a single microdrop" **Anal Chem**.71, pp 388-393

[100] - Hanghui Liu, Purnendu k. Dasgupta.(1996)"Analytical chemistry in a drop:Solvent extraction in a microdrop ".**Anal Chem**.68,11,1817-1821.

[101] - M.A Jennot and F.F.Cantwell.(1996) **Anal Chem**,68,p2236.

[102] - M.A Jennot and F.F.Cantwell. (1997)**Anal Chem**,69,p235.

[103] - Wuping Liu , Hian Kee Lee, (2000)"Continuous-flow microextraction exceeding 1000-fold concentration of dilute analytes", **Anal.Chem**, 72, pp 4462- 4467.

[104] - K.E.Rusmussen S,Pederson.Bjergaard,M.Krough H.G.Vgland and T.Gronhaug. (2000)**j.Chromatogr A**,837,p3.

[105] - A. L. Theis, A.J. Waldaok, S.M. Hansen, M. A. Jeannot.(2001) **Anal. Chem**, 73 ,p 5651.

- [106] - M. Chamsaz, M. H. Arbad-Zavar, S. Nazari.(2003) **J. Anal. Atom. Spectrom**, 18 ,p 79.
- [107] - J. M. Kokosa, A. Przyjazny.(2003) **J. Chromatogr. A**, 983 ,p 205.
- [108]- X. Li, X. Xu, X. Wang, L. Ma, Int. J. Environ.(2004) **Anal. Chem**, 84 ,p 633.
- [109] - Yadollah Yamini, Mohammad Hojjati, Majid Haji-Hosseini, Mojtaba Shamsipur. (2004)."Headspace solvent microextraction a new method applied to the preconcentration of 2-butoxyethanol from aqueous solutions into a single microdrop ",**Talanta**, 62, pp 265- 270.
- [110] - N. Li, C. Deng, X. Yin, N. Yao, X. Shen, X. Zhang.(2005) **Anal. Biochem**, 342 ,p 318.
- [111] - J. Zhang, T. Su, H. K. Lee.(2005) **Anal. Chem**, 77 ,p 1988.
- [112] - Erik Hansson, Minna Hakkarainen.(2006)."Multiple head space single-drop micro extraction,a new technique for quantitative determination of styrene in polystyrene J.of. **Chromatography A**, 1102, PP 91-95.
- [113] - Yi He, Angelica Vargas, Youn-Jung Kang.(2007) "Headspace liquid-phase micro extraction of methamphetamine and amphetamine in urine by an aqueous drop" .**Anal Chim Acta**, 589, pp 225–230.
- [114] - G. Shen, H. K. Lee.(2003) **Anal. Chem**, 75 ,p98.
- [115] - C.Deng, N.Li, X.Wang, X.Zhang, J.Zeng, Rapid Commun(2005).**Mass Spectrom**, 19 ,p 467
- [116] - C. Deng, X. Yang, X. Zhang.(2005) **Talanta**, 68 ,p6.
- [117] - C. Deng, N. Yao, A. Wang, X. Zhang.(2005) **Anal. Chim. Acta**, 536,p 237.
- [118] - M. Saraji.(2005) **J. Chromatogr. A**, 1062 ,p 15.

- [119] - G. Ouyang, W. Zhao, J. Pawliszyn.(2005) **Anal. Chem**, 77 ,p 8122.
- [120] - E. Hansson, M. Hakkarainen.(2006) **J. Chromatogr. A**, 1103 ,p 15.
- [121] - M.Rezaee,Y.Assadi,M.R.M.Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S.Berijani.(2006) **J. Chromatogr. A** ,1116 ,p1.
- [122] - S.Berijani, Y.Assadi, M.Anbia, M.R.M.Hosseni, E.Aghaee (2006) **J.hromatogr.A**, 1123,p1
- [123] - N. Fattahi, S. Samadi, Y. Assadi, M. R. M. Hosseini.(2007) **J. Chromatogr. A** ,1169 ,p 63.
- [124] - Elham Zeini Jahromi , Araz Bidary , Yaghoub Assadi , Mohammad Reza Milani Hoseiny, Mohammad Reza Jamali.(2007)."Dispersive liquid- liquid microextraction combined whith graphite furnace atomic absorption spectrometry ultra trace determination of cadmium in water samples",**Anal.Chim. Acta** ,585, pp 305- 311.
- [125] - Ueno, K.,Imamura, T.,Cheng,K.L., **Handbook of Organic Analytical Reagents**, CRC Press,Boca Raton,FL,1992
- [126] - Danesi , P.R,Chiarizia ,R,. CRC Cit Rev. **And . chem..** to(1980)1-126.
- [127] - Laddha, G.S., Degaleesan, T.E. (1976) **Transport Phenomena in Liquid Extraction**; Tata McGraw-Hill : New Delhi, ; Chapter 3.
- [128] - Tarasov, V.V., Yagodin, G.A. (1988) **In Ion Exchange and Solvent Extraction**; Marinsky, J.A., Marcus, Y., Eds.; Marcel Dekker; New York, Vol. 10, Chapter 4.
- [129] - Davies, J.T., Rideal, E.K., **Interfacial phenomena**; Academic Press: New York, 1961; Chapter.
- [130] - Pratt, H.R.C, **In Handbook of Solvent Extraction**; Lo, T.C., Baird, M.H.,Hanson, C., Eds.; Wiley: New York, 1983; Chapter 3.

- [131] - Hanna, G.J., Noble, R.D.(1985) **Chem. Rev.** 85 ,pp583-598
- [132] - Cussler E.L., Diffusion: **Mass Transfer in Fluid Systems**; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1984; Chapter 1,2,9,11.
- [133] - Nernst, W.,Z. Pys.(1904) **Chem.** 47,pp52-55
- [134] - Lewis, W.K., Whitman, W.G.(1954) **Ind. Eng. Chem**, 16,pp1215-1220.
- [135] - Higbie, R.(1935) **Trans. AIChE** 31 ,pp365-389.
- [136] - Danckwerts, P.V., **Ind. Eng. Chem.** 43,pp1460-1467.
- [137] - Crank, J., **The Mathematics of Diffusion**,2nd ed.,; Clarendon Press: Oxford, UK, 1975; Chapter 3.
- [138] - Hein j., and Jeannot M. (1999),Abs.paper **American chem.soc.**21,p884.
- [139] - Ingle,J.,Crouch,S.,**Spectrochemical Analysis**,Prentice-Hall,USA,1998
- [140] -Kellner,R,Mermet,J.M.,Otto,M.,Widmer,H.M.,**analytical Chemistry**,Wiley-VCH,Berlin,2004.
- [۱۴۱] - اسکوگ، د.ا.، وست، د.م.، ترجمه کارگشا، ک. و دیگران، "اصول تجزیه دستگاهی" مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۱۳۶۹
- [۱۴۲] - رایبسنون، ج. دابلیو.، ترجمه پوررضا، ن.، "اسپکتروسکوپی جذب اتمی" انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز، ۱۳۷۱
- [143] – Zygmunt Marczen, (1986) " Separation an spectrophotometry determination of element " ,. Vol. 1,.Mary Masson, First published,. pp246-250
- [144] –H.Ssekaal.,(1970) " The use of 2-nitroso-1 naphthol as an extraction and spectrophotometric reagent for cobalt in plant materials " **Analytica chimica Acta**,.5,.pp 503-508

- [145] - H.Kaisar ,. (1987) ,. **Analytical chemistry** , 42 p 100
- [146] -Krystyan.,Pyrznka., Krzysztof.Kilian (2007)"on line sorption-based system for determination of cadmium with atomic spectrometry detectors" **water research** 41.pp 2839-2851
- [147] -Ali sarafray-Yazdi farideh Mofazzeli,Zarrin eshaghi (2008) "Directly suspended droplet three liquid-phase microextraction on Diclofenace prior to LC" **Talanta** 67.pp 49-53
- [148] - Psiltakis .E ., and Andrew A.R.J .,(1999) .,**chromatographia** ., 50 .,p 733

Determination of trace amounts of cobalt (II) by Atomic absorption Spectrometry method after solvent drop microextraction

Abstract

A simple, low cost and sensitive method based on solvent microextraction (SME) for separation/preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry was proposed for the determination of trace amounts of cobalt (II). The analytical procedure involved the formation of a hydrophobic complex by mixing the analyte solution with an 2-Nitroso-1-naphthol(2NP) solution. The effect of affenent parameters such as pH, concentration of ligand, kind of buffer, kind and volume organic solvent, extraction time, stirring rate of sample solution, temperature and ionic strength were investigated. Also effects of foreign ions were stadied. In the suitable conditions, the complex of cobalt-2NP entred into micro organic phase and separation of analyte from the matrix was achieved. Under the optimized chemical and instrumental conditions a linear calibration curve in the range of 10-400 $\mu\text{g L}^{-1}$, with detection limit 0.20 $\mu\text{g L}^{-1}$ and enrichment facror of 25/83 were achieved, respectively the relative standard deviation for six replicate determination of 80, 160 and 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ of cobalt were %2.18, %1.73 and %2.33, respectively. The metod was successfully applied for determination of cobalt (II) in the natural and spiked water samples.

Keywords : Cobalt, 2-nitroso-1-naphtol, solvent drop microextraction, precincentration, flame atomic absorption spectroscopy



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

Determination of trace amounts of cobalt(II) by atomic
absorption spectrometry method after solvent drop
microextra ction

Elaheh Sedighi

Supervisor:
Dr.Nasser Goudarzi

Bahman 1387