





دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

کاربرد میکرواستخراج فاز مایع به کمک ورتکس و استفاده از یک لیگاند بر پایه آمین به عنوان عامل کمپلکس دهنده و حلال استخراج برای اندازه گیری مقادیر کم مس (II) به

وسیله طیف سنجی جذب اتمی شعله

نگارنده:

زهرا فلاحی

استاد راهنما:

دکتر ناصر گودرزی

استاد مشاور:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

مهر ۱۴۰۰

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه اثار و از خودگذشتگی

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است

به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و سرکردانی و ترس دینا هسان به شجاعت می گراید

و به پاس محبت های بی دینشان که هرگز فروکش نمی کند

تشکر و قدردانی:

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که لطف و کرم بی کرانش اینجانب را نیز در برگرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در کسره علم و معرفت بردارم و میسر گشت تا از مرز حد دانش و تجربه بزرگان و نیک اندیشان خوشه چینی کرده باشم. شاکرم که به من فرصتی داد تا از محضر اساتید بزرگوار بهره گیرم و گامی هر چند کوچک در کسره و بیکران علم و معرفت بردارم.

از جناب آقای دکتر ناصر کودری، استاد راهنمای فریخته و بزرگوارم که اولین روشنی بخش و راهنمای این راه بودند، کمال تشکر و پاسنگزاری را دارم.

بعین از آقای دکتر منصور عرب چم جلی که زحمت مشاوری این پیمان نامه را منتقل شدند، تشکر و قدردانی می کنم. از اساتیدی فرزانه و دلسوز، جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهنی و سرکار خانم فاطمه مصدرا لامور که زحمت دآوری این پیمان نامه را منتقل شدند؛ کمال تشکر را دارم.

از خانواده بزرگوارم که همیشه همراه من بودند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از کارکنان محترم دانشکده شیمی که به بکارهای صیانتی را با اینجانب داشته اند تشکر می نمایم.

و در پایان از هم کلاسی ها و دوستان خوبم که در مراحل انجام این تحقیق کمک و همراه بنده بودند نهایت پاسنگزاری را داشته و برای همه این عزیزان آرزوی سلامتی و

سعادت می نمایم.

تعهدنامه

اینجانب **زهرا فلاحي** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه کاربرد میکرواستخراج فاز مایع به کمک ورتکس و استفاده از یک لیگاند بر پایه آمین به عنوان عامل کمپلکس دهنده و حلال استخراج برای اندازه گیری مقادیر کم مس (II) به وسیله طیف سنجی جذب اتمی شعله تحت راهنمایی دکتر ناصر گودرزی و مشاوره دکتر منصور عرب چم جنگلی متعهد می شوم :

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

امضای دانشجو

تاریخ

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

در این مطالعه، از روش میکرو استخراج فاز مایع به کمک ورتکس به عنوان روشی ساده، سریع و کارآمد برای استخراج گزینشی مقادیر بسیار کم یون مس (II)، استفاده شده است. در روش ارائه شده، لیگاندان و آن دی متیل آن اکتیل آمین به عنوان حلال استخراج و عامل کمپلکس دهنده که قادر به تشکیل کمپلکس هیدروفوب با یون مس (II) است، به کار گرفته شد. مقادیر یون مس (II) با استفاده از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) تعیین مقدار شد. همچنین در کار حاضر، از ورتکس جهت حذف حلال پخش کننده استفاده شد. تاثیر پارامترهای متفاوت بر راندمان استخراج همچون pH، نوع و حجم بافر، حجم لیگاند (به عنوان حلال استخراج کننده و عامل کمپلکس دهنده)، حجم فاز آبی، دما، زمان ورتکس، قدرت یونی، نوع نمک، زمان سانتریفیوژ و دور سانتریفیوژ بررسی بهینه شدند. تحت شرایط بهینه، محدوده خطی منحنی کالیبراسیون $0.005-0.03$ میلی گرم بر لیتر، حد تشخیص 0.00093 میلی گرم بر لیتر و فاکتور پیش تغلیظ نیز $22/6$ است. مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای ۳ اندازه گیری تکراری در غلظت های 0.04 ، 0.08 و 0.240 میلی گرم بر لیتر به ترتیب برابر با $2/5$ ، $4/87$ و $1/64$ درصد به دست آمده است. این روش به طور موفقیت آمیزی برای اندازه گیری یون های مس (II) در نمونه های حقیقی آب و چای به کار برده شده است.

کلمات کلیدی: مس (II)، میکرواستخراج فاز مایع، آن و آن دی متیل آن اکتیل آمین، اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای

فهرست مطالب

فهرست شکل ها	ر
فهرست جدول ها	ش
فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ تاریخچه	۲
۳-۱ خواص مس	۳
۴-۱ کاربردهای مس	۴
۵-۱ اثرات بیولوژیکی مس	۵
۶-۱ مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه گیری مس	۵
فصل دوم: تئوری	۱۱
۱-۲ مقدمه ای بر روشهای آماده سازی نمونه	۱۲
۲-۲ استخراج	۱۳
۱-۲-۲ روشهای ماکرو استخراج با فاز مایع	۱۴
۲-۲-۲ روشهای میکرو استخراج با فاز مایع	۱۴
۳-۲ طیف سنجی جذب اتمی	۲۰
۱-۳-۲ تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی	۲۰
۲-۳-۲ دستگاهوری جذب اتمی	۲۰
۳-۳-۲ منابع تابش اولیه	۲۱
۴-۳-۲ اتمسازها در جذب اتمی	۲۲
۴-۲ فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه های اتمی	۲۵
۱-۴-۲ اصول اندازه گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی	۲۶
فصل سوم: تجربی	۲۷

۱-۳	مقدمه	۲۸
۲-۳	محلولهای مورد استفاده و طرز تهیه آنها	۲۸
۱-۲-۳	دستگاهها و وسایل مورد استفاده	۳۰
۳-۳	ثبت طیف جذبی و بررسی تشکیل کمپلکس	۳۱
۴-۳	روش کار	۳۳
۵-۳	رسم منحنی کالیبراسیون مستقیم مس (II)	۳۴
۶-۳	بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر استخراج مس (II)	۳۶
۱-۶-۳	بررسی pH محلول نمونه	۳۷
۲-۶-۳	بررسی اثر نوع بافر	۳۹
۳-۶-۳	بررسی اثر حجم بافر	۴۱
۴-۶-۳	حجم لیگاند (حلال استخراج کننده و کمپلکسدهنده)	۴۳
۵-۶-۳	بررسی حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج	۴۵
۶-۶-۳	بررسی اثر دما	۴۹
۷-۶-۳	بررسی اثر مدت زمان ورتکس	۵۰
۸-۶-۳	بهینه سازی قدرت یونی محلول (اثر نمک)	۵۲
۹-۶-۳	بررسی اثر نوع نمک	۵۴
۱۰-۶-۳	بهینه سازی زمان سانتریفیوژ	۵۶
۱۱-۶-۳	بهینه سازی سرعت چرخش سانتریفیوژ	۵۸
۱۲-۶-۳	نتایج حاصل از بهینه سازی یک متغیر در زمان	۶۰
۷-۳	رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ	۶۱
۸-۳	بررسی اثر گونه های مزاحم	۶۳
۹-۳	ارقام شایستگی اندازه گیری مس (II)	۶۵
۱-۹-۳	دقت و صحت روش	۶۶
۱۰-۳	فاکتور پیش تغلیظ	۶۷
۱۱-۳	اندازه گیری مس (II) در نمونه های حقیقی	۶۷
۱-۱۱-۳	اندازه گیری مس (II) در نمونه آب شهر شاهرود	۶۸
۲-۱۱-۳	اندازه گیری مس (II) در نمونه چای ایرانی	۶۹
۷۱	فصل چهارم	
۱-۴	ارقام شایستگی روش	۷۲
۲-۴	مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش های موجود	۷۲

۷۴	۳-۴ نتیجه گیری
۷۵	۴-۴ آینده نگری
۷۶	فهرست منابع
۸۳	Abstract

فهرست شکل ها

- شکل (۱-۲) میکرواستخراج قطره آلی شناور (SFODME) ۱۶
- شکل (۲-۲) میکرواستخراج مایع-مایع پخشی مبتنی بر قطره آلی منجمد شناور (DLLME-) ۱۷
- شکل (۳-۲) میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به کمک تکان دهنده مغناطیسی (MSA-) ۱۸
- شکل (۴-۲) شمایی از سطح مقطع یک لامپ کاتد توخالی [۳۸] ۲۲
- شکل (۵-۲) ساختار شعله ۲۳
- شکل (۶-۲) فرآیندهای انجام شده طی اتمسازی [۳۷] ۲۵
- شکل (۱-۳) طیف جذبی کمپلکس [DMOA-(cu(II)]، شرایط: ۱/۰ میلی لیتر محلول ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر محلول مس (II)، ۳۰۰ میکرو لیتر محلول ان دی متیل اکتیل آمین (DMOA)، اتانول ۳۲
- شکل (۲-۳) طیف جذبی شاهد، شرایط: ۳۰۰ میکرو لیتر محلول ان دی متیل اکتیل آمین (DMOA)، اتانول ۳۲
- شکل (۳-۳) منحنی کالیبراسیون مستقیم مس (II) ۳۵
- شکل (۴-۳) بررسی اثر pH، شرایط: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۵۰ میکرو لیتر حلال آلی آمینی، ۱/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه ۳۹
- شکل (۵-۳) بررسی نوع بافر، شرایط: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۵۰ میکرو لیتر حلال آلی آمینی، ۱/۰ میلی لیتر بافر با pH=۵، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه

سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه ۴۱

شکل (۶-۳) بررسی اثر حجم بافر، شرایط: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۵۰ میکرو لیتر حلال آلی آمینی، بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه

سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه ۴۳

شکل (۷-۳) بررسی حجم لیگاند (حلال استخراج کننده و کمپلکس دهنده)، شرایط: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه ۴۵

شکل (۸-۳) بررسی تاثیر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج در میکروگرم ثابت مس، شرایط آزمایش: ۰/۰۰۲ میلی گرم مس، ۱۵۰ میکرو لیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه ۴۷

شکل (۹-۳) بررسی تاثیر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج در غلظت ثابت مس، شرایط آزمایش: محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرو لیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه ۴۸

شکل (۱۰-۳) بررسی اثر دما، شرایط آزمایش: ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرو لیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه ۵۰

شکل (۱۱-۳) بررسی اثر زمان ورتکس، شرایط آزمایش: ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرو لیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه ۵۲

شکل (۱۲-۳) بررسی اثر نمک، شرایط آزمایش: ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرو لیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، ۴ دقیقه ورتکس،

۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه ۵۴

شکل (۱۳-۳) بررسی اثر نوع نمک، شرایط آزمایش: ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۲ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرولیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، ۲٪ نمک، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور دقیقه ۵۶

شکل (۱۴-۳) بررسی اثر زمان سانتریفیوژ، شرایط آزمایش: ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرولیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، ۲٪ نمک KNO_3 ، ۴ دقیقه ورتکس، سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه ۵۸

شکل (۱۵-۳) بررسی اثر سرعت چرخش سانتریفیوژ، شرایط آزمایش: ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرو لیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، ۲٪ نمک KNO_3 ، ۴ دقیقه ورتکس، ۹ دقیقه سانتریفیوژ ۵۹

شکل (۱۶-۳) منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ مس (II): شرایط آزمایش: ۱۵۰ میکرولیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، ۲٪ نمک KNO_3 ، ۴ دقیقه ورتکس، ۹ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه ۶۲

فهرست جدول‌ها

جدول (۱-۱) خواص عمومی مس	۴
جدول (۱-۳) مواد شیمیایی مورد استفاده	۲۹
جدول (۲-۳) پارامترهای دستگاهی برای اندازه‌گیری جذب مس	۳۰
جدول (۳-۳): سیگنالهای مستقیم به دست آمده ۱۰-۱ میلی‌گرم بر لیتر مس (II)	۳۵
جدول (۴-۳) نتایج حاصل از کالیبراسیون مستقیم مس (II)	۳۶
جدول (۵-۳) بررسی اثر pH بر میزان استخراج	۳۸
جدول (۶-۳) بررسی نوع بافر	۴۰
جدول (۷-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر حجم بافر	۴۲
جدول (۸-۳) بررسی اثر حجم لیگاند (حلال استخراج کننده و کمپلکس دهنده)	۴۴
جدول (۹-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی در میکروگرم ثابت	۴۶
جدول (۱۰-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی در غلظت ثابت	۴۸
جدول (۱۱-۳) نتایج حاصل از بررسی دما بر راندمان استخراج	۵۰
جدول (۱۲-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر زمان و رتکس بر راندمان استخراج	۵۱
جدول (۱۳-۳) نتایج حاصل از افزودن درصدهای مختلف از نمک KNO_3	۵۳
جدول (۱۴-۳) بررسی اثر نوع نمک بر راندمان استخراج	۵۵
جدول (۱۵-۳) بررسی اثر زمان سانتریفیوژ بر راندمان استخراج	۵۷
جدول (۱۶-۳) نتایج حاصل از تغییر سرعت چرخش سانتریفیوژ	۵۹
جدول (۱۷-۳) نتایج حاصل از بهینه‌سازی یک متغیر در زمان	۶۰
جدول (۱۸-۳) نتایج حاصل از کالیبراسون پیش تغلیظ مس (II)	۶۲

جدول (۳-۱۹) نتایج حاصل از کالیبراسیون پیش تغلیظ	۶۳
جدول (۳-۲۰) نتایج حاصل از بررسی گونه های مزاحم	۶۴
جدول (۳-۲۱) حد تشخیص روش	۶۵
جدول (۳-۲۲) بررسی دقت و صحت در شرایط منحنی کالیبراسیون	۶۷
جدول (۳-۲۳) نتایج حاصل از پیش تغلیظ و اندازه گیری مس (II) در نمونه آب شهر شاهرود	۶۸
جدول (۳-۲۴) نتایج حاصل از پیش تغلیظ و اندازه گیری مس (II) در نمونه چای ایرانی	۷۰
جدول (۴-۱) مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روش های گزارش شده برای پیش تغلیظ و	
اندازه گیری مس (II)	۷۳

فصل اول: مقدمه

۱-۱ مقدمه

گسترش صنایع و استفاده روز افزون از فلزات سبب انتشار وسیع آن‌ها در محیط زیست گشته است، به طوری که این فلزات از راه‌های گوناگون قادر به ورود به زنجیره غذایی و در نهایت سیستم‌های بیولوژیکی می‌باشند. افزایش عناصر فلزی بالاخص فلزات واسطه سنگین در محیط زیست حتی در مقادیر بسیار اندک، آثار زیان‌باری را بر سلامتی انسان‌ها و دیگر جانداران در پی دارد. از این رو، شناسایی و اندازه‌گیری این عناصر در جهت کنترل و جلوگیری از افزایش نامطلوب آن‌ها امری ضروری است. یکی از این فلزات سنگین مس می‌باشد که در این قسمت از پایان‌نامه به بررسی خصوصیات و اثرات مس پرداخته می‌شود.

۱-۲ تاریخچه

مس احتمالاً قدیمی‌ترین فلز مورد استفاده انسان می‌باشد به طوری که اولین مشاهدات آن به ۸۷۰۰ سال قبل از میلاد برمی‌گردد. اولین بهره‌برداری لایه‌های مس در قبرس و مربوط به ۳۰۰۰ سال قبل از میلاد می‌شود و نام فلز مس (Cyprium) از آنجا گرفته شده است که بعدها تحت تغییرات زبان به (Cuprum) درآمد و در نهایت انگلیسی شده و به لغت (Copper) تبدیل شد. مصریان دریافتند افزودن مقدار کمی قلع به مس، قالب‌گیری مس را آسانتر می‌کند، بنابراین آلیاژهای برنزی که در مصر کشف می‌شوند، قدمتی همانند مس دارند. استفاده از مس در چین حداقل متعلق به ۳۰۰۰ سال پیش از میلاد بوده و از ۱۲۰۰ سال قبل از میلاد در این کشور برنز مرغوب ساخته شده است [۱].

بعضی از دانشمندان عقیده دارند که اولین بار، مس در ایران شناخته و به کار برده شده است و از دلایل این دانشمندان، رنگ روی ظروف سفالی است که در تل ابلیس در کرمان به دست آمده و قدمتی برابر ۶۰۰۰ سال دارد. ایران از نظر منابع و ذخایر مس به سبب شرایط ویژه زمین‌شناسی، در دنیا جایگاهی خاص دارد و بخشی از کمربند جهانی مس از کشورمان عبور می‌کند. از مهمترین معادن

واقع بر روی این کمر بند می توان به معادن سرچشمه، میدوک، دره زارو در استان کرمان و ... اشاره کرد [۲].

۳-۱ خواص مس

مس یک عنصر فلزی با قابلیت چکش خواری مناسب، خاصیت کشسانی خوب و مقاوم در برابر خوردگی و دارای جلای فلزی و هدایت الکتریکی و حرارتی بالا می باشد. سطح تازه فلز مس دارای رنگ نارنجی متمایل به قرمز می باشد؛ در حالی که فلز مس گداخته در دمای بالا رنگ سبز از خود نشر می دهد. این فلز دارای شبکه مکعبی مرکز وجوه پر می باشد. چگالی آن برابر ۸۹۰۰ کیلوگرم بر متر مکعب می باشد که تقریباً سه برابر آلومینیوم است. هدایت الکتریکی و حرارتی مس تقریباً ۱/۵ برابر آلومینیوم می باشد و بعد از نقره در رده دوم قرار دارد [۳،۴]. تعدادی از خواص فیزیکی و شیمیایی مس در جدول (۱-۱) ذکر شده است. این عنصر معمولاً به شکل معدنی در اغلب کانی ها یافت می شود که از مهمترین این کانی ها می توان به مس فلزی (Cu)، کالکوپیریت^۱ (CuFeS)، کوولین^۲ (CuS)، کالکوزین^۳ (Cu₂S) اشاره نمود [۵].

¹ Chalcopyrite

² Covellite

³ Chalcocite

جدول (۱-۱) خواص عمومی مس

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

۴-۱ کاربردهای مس

مس دارای کاربردهای متنوعی است که در زیر به برخی از آنها اشاره می‌شود :

- در غذای حیوانات و گیاهان به عنوان یک افزودنی ضروری
- در حشره کش‌ها، آفت کش‌ها و عامل محافظ چوب در مقابل پوسیدگی و حملات موریه‌ها
- در قارچ کش‌ها به جای تیوکاربامات‌ها و به عنوان عامل ضد جلبک در استخرها
- لامپ‌های خلاء ، لامپ‌های پرتوی کاتدی و مگنترون‌ها در اجاق‌های ماکروویو
- وسایل موسیقی، بخصوص سازهای بادی
- سیم‌ها و لوله و دستگیره‌های درب و سایر وسایل منزل [۶].

۵-۱ اثرات بیولوژیکی مس

وجود مس برای انسان‌ها، حیوانات و گیاهان ضروری است. از جمله فواید مس می‌توان به جلوگیری از پوکی استخوان، جلوگیری از پیری پوست از طریق کمک به تولید کلاژن در بدن، بهبود سلامت قلب و عروق، حفظ عملکرد ایمنی بدن از طریق کمک به تولید و پشتیبانی گلبول‌های سفید خون و ارتقا سلامت مغز از طریق ایفا نقش در فرآیندهای عصبی و مرتبط با رشد اشاره کرد. بی‌توجهی به مس‌آلودگی آب‌ها و مواد غذایی توسط فلزات سنگین می‌تواند عواقب جبران‌ناپذیری در بر داشته باشد. حد غیرمجاز مس در بدن سبب ایجاد مشکلات قلبی، آسیب‌های کبدی، اختلالات کلیوی، سردرد، سرگیجه، زردی، اثرات گوارشی (حالت تهوع، استفراغ، اسهال، بیماری‌های معده و روده) و ناهنجاری‌های گلبول قرمز نظیر کم‌خونی می‌گردد [۷].

سازمان جهانی بهداشت متوسط نیاز بدن به مس را ۱۲/۵ میکروگرم بر کیلوگرم برای بزرگسالان و ۵۰ میکروگرم بر کیلوگرم برای کودکان (به ازای هر کیلوگرم وزن انسان در یک روز) برآورد کرده است [۸].

بر اساس گزارش سازمان جهانی بهداشت، حد مجاز مس در آب آشامیدنی ۲ میلی گرم بر لیتر است. از طرف دیگر طبق گزارش سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا، حداکثر غلظت مس در آب صنعتی ۱/۳ میلی گرم بر لیتر توصیه می‌شود [۹].

۶-۱ مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری مس

تاکنون روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم مس گزارش شده است. در این روش‌ها، ابتدا مس با روش‌های مختلف پیش‌تخلیظ شده، سپس با روش‌های دستگاهی اندازه‌گیری می‌شود. از جمله روش‌هایی که برای پیش‌تخلیظ مس به کار برده شده است، می‌توان به روش‌های

استخراج با فاز جامد [۱۰]، استخراج نقطه ابری [۱۱]، انجماد قطره آلی شناور [۱۲]، روش‌های الکتروشیمیایی [۱۳] و میکرواستخراج مایع-مایع پخشی [۱۴] اشاره کرد. در زیر خلاصه‌ای از کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری مس آورده شده است.

در سال ۲۰۱۶، کاراداس^۱ و گروهش، مس را پس از پیش تغلیظ با استفاده از روش میکرواستخراج انجماد قطره آلی شناور^۲ (SFODME)، توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای (FAAS)^۳ اندازه‌گیری کردند. در این روش از ان-او-وانیلیدین-۲-آمینو-پی-کرزول^۴، به عنوان عامل کمپلکس دهنده و نیز ۱-آن دکانول^۵، به عنوان حلال استخراج‌کننده استفاده شده است. در شرایط بهینه فاکتور پیش تغلیظ ۲۰، حد تشخیص ۰/۹۳ میکروگرم بر لیتر برای مس گزارش شده است [۱۵].

در سال ۲۰۱۷ چاغلار^۶ و همکارانش، از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر مبنای مایع یونی (IL-DLLME)^۷ و اسپکتروفوتومتری فرابنفش-مرئی (UV-Vis) برای اندازه‌گیری مس استفاده کردند. در این کار از ۳-دی‌متیل آمینو رودانین^۸ عامل کی‌لیت کننده، ۱-هپتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوئورو فسفات^۹ به عنوان حلال استخراج و اتانول به عنوان حلال پخش کننده استفاده شده است. تحت شرایط بهینه دامنه خطی، حد تشخیص، فاکتور تغلیظ و انحراف استاندارد برای مس به ترتیب، ۲/۲-۱۲/۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۰/۸۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۵ و ۰/۱۸٪ به دست آمده است [۱۶].

¹ Karadaş

² Solidification of a floating organic drop microextraction

³ Flame atomic absorption spectroscopy

⁴ N-o-vanillidine-2-amino-p-cresol

⁵ 1-undecanol

⁶ Çağlar

⁷ Ionic liquid- dispersive liquid-liquid microextraction

⁸ 3-dimethylaminorhodanine

⁹ 1-Heptyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

در سال ۲۰۱۸ ورنر^۱، از روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به کمک ماورا صوت بر پایه انجماد فاز آبی^۲ (UA-DLLME-SAP) جفت شده با کروماتوگرافی مایع-فرابنفش^۳ (LC-UV) برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر کم مس، سرب، نیکل، کبالت، کادمیم، استفاده کرد. در این روش از آمونیوم پیرولیدین دی تیو کاربامات^۴ به عنوان عامل کمپلکس دهنده و تری هگزیل تترا دسیل فسفونیم بیس (۴،۴،۲-تری متیل پنتیل) فسفینات^۵ (Cyphos IL 104) به عنوان حلال استخراج کننده استفاده شده است. در این روش همچنین از ماورا صوت بجای حلال پخش کننده استفاده شده است. در شرایط بهینه، فاکتور پیش تغلیظ برای یون مس ۲۰۷، محدوده خطی ۱۰۰-۰/۵ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۰۲ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۵٪ برای اندازه گیری مس گزارش شده است [۱۷].

در سال ۲۰۱۹، آلتونی^۶ و همکارانش، از روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به کمک ماورا صوت (UA-DLLME)^۷ بر مبنای حلال طبیعی یوتکتیک ژرف (NADES)^۸، جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر کم مس، سرب و کادمیم استفاده کردند. در این تحقیق از معرف متیل گرین^۹ به عنوان عامل کی لیت کننده، حلال یوتکتیک ژرف حاصل از مخلوط کردن سیتریک اسید و ساکارز (با نسبت مولی ۳ به ۲) به عنوان حلال استخراج کننده و تتراهیدرو فوران^{۱۰} (THF) به عنوان حلال پخش کننده استفاده شده است. تحت شرایط بهینه دامنه خطی برای یون مس ۳۵۰-۰/۳ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۰۷۷ میکروگرم

¹ Werner

² Ionic liquid ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction

³ Liquid chromatography-ultraviolet

⁴ Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate

⁵ trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis[(2,4,4-trimethyl)pentyl]phosphinate

⁶ Altunay

⁷ Ultrasound assisted-dispersive liquid-liquid microextraction

⁸ Natural deep eutectic solvent

⁹ Methyl green

¹⁰ Tetrahydrofuran

بر لیتر، فاکتور پیش تغلیظ ۱۰۵ و انحراف استاندارد ۳/۲ برای اندازه‌گیری مس به دست آمد [۱۸].

در سال ۲۰۱۹، باقریان و همکارانش، از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر کم مس استفاده کردند. در این روش از سالوفن به عنوان عامل کمپلکس دهنده، کلروفرم^۱ به عنوان حلال استخراج کننده و استون به عنوان حلال پخش کننده استفاده شد. در شرایط بهینه دامنه خطی، حد تشخیص و فاکتور غنی سازی برای اندازه‌گیری مس به ترتیب، ۱۲-۳/۰ میکروگرم در لیتر، ۰/۶ میکروگرم بر لیتر و ۴۸ به دست آمد [۱۹].

در سال ۲۰۲۰، دیوریکلی^۲ و همکارانش، از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر کم مس و کبالت استفاده کردند. این کار بعد از تشکیل کمپلکس با دیتیزون^۳ به عنوان عامل کی لیت کننده صورت گرفته است. در این روش همچنین از کلروفرم به عنوان حلال استخراج کننده و استون به عنوان حلال پخش کننده استفاده شد. در شرایط بهینه دامنه خطی، حد تشخیص، فاکتور تغلیظ و انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری مس به ترتیب، ۸-۰ میلی گرم بر لیتر، ۱/۲۳ میکروگرم بر لیتر، ۲۰ و ۸/۴٪ به دست آمد [۲۰].

در سال ۲۰۲۰، مگدا^۴ و همکارانش برای اندازه‌گیری مس، کبالت و نیکل از روش استخراج نقطه ابری (CPE)^۵ و اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای استفاده کردند. در این بررسی از ان-بنزآمیدو-ان-بنزوئیل تیوکاربامید (HBBTC)^۶ و نیز ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB)^۱ به ترتیب به عنوان

¹ Chloroform

² Divrikli

³ Dithizone

⁴ Magda

⁵ Cloud point extraction

⁶ N-benzamido-N'-benzoylthiocarbamide

عامل کی لیت کننده و سورفکتانت استفاده شده است. تحت شرایط بهینه حد تشخیص، فاکتور تغلیظ و انحراف استاندارد برای اندازه گیری مس به ترتیب، ۰/۹ میکروگرم بر لیتر، ۸۰ و ۰/۱۸٪ به دست آمده است [۲۱].

در سال ۲۰۲۰، فابیو^۲ و گروهش، مس، نیکل و کبالت را پس از پیش تغلیظ با استفاده از روش میکرواستخراج انجماد قطره آلی شناور^۳ (SFODME) به کمک ماورا صوت، توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای اندازه گیری کردند. در این روش از ۱- (۲-تiazolil آزو)-۲-نفتول^۴ (TAN)، به عنوان عامل کمپلکس دهنده و نیز ۱-آن دکانول، به عنوان حلال استخراج کننده استفاده شده است. در شرایط بهینه فاکتور پیش تغلیظ ۱۵، حد تشخیص ۰/۰۳ میکروگرم بر گرم و انحراف استاندارد نسبی ۲/۸٪ برای اندازه گیری مس گزارش شده است [۲۲].

در سال ۲۰۲۰، اوزکنتار^۵ و همکارانش، از روش استخراج فاز جامد و اسپکترومتری جذب اتمی شعله برای اندازه گیری مس استفاده کردند. در این روش از جاذب سنتزی پیروکاتکول بنفش-اکسید گرافن مغناطیسی (PV-MGO)^۶ به عنوان فاز جامد استفاده شد. در شرایط بهینه فاکتور تغلیظ ۲۰ و حد تشخیص ۴ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. همچنین انحراف استاندارد نسبی ۴/۹۳٪ برای اندازه گیری مس گزارش شده است [۲۳].

در سال ۲۰۲۰، شیخ و همکارانش برای اندازه گیری مس، منگنز و نیکل از روش استخراج نقطه ابری و اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای استفاده کردند. در این بررسی از ۲-آمینو-۶- (۱-تiazol-۳-تiazol-۱-یل) -

¹ cetyltrimethylammonium bromide

² Fabio

³ Solidified floating organic drop microextraction

⁴ 1-(2-Thiazolylazo)-2-naphthol

⁵ Ozkantar

⁶ Pyrocatechol violet-magnetic graphene oxide

۲-دiazyl)-فنول^۱ و نیز تریتون ایکس-۱۱۴^۲ به ترتیب به عنوان عامل کی لیت کننده و سورفکتانت استفاده شده است. تحت شرایط بهینه حد تشخیص، فاکتور تغلیظ و انحراف استاندارد برای اندازه-

گیری مس به ترتیب، ۰/۳۷ میکروگرم بر لیتر، ۱۴ و ۲/۲٪ به دست آمده است [۲۴]

در سال ۲۰۲۰، مهدی نیا و همکارانش، مس را پس از پیش تغلیظ به روش استخراج فاز جامد پخشی^۳ توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله اندازه گیری کردند. در این روش از نانو کامپوزیت پلی استایرن مغناطیسی سنتز شده به عنوان فاز جامد استفاده شد. در شرایط بهینه فاکتور پیش تغلیظ ۵۵ و حد تشخیص ۱/۶ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۲/۵٪ به دست آمده است [۲۵]

^۱ 2-amino-6-(1,3-thiazol-2-diazeyl)-phenol

^۲ Triton X-114

^۳ Dispersive solid-phase extraction

فصل دوم: تئوری

۲-۱ مقدمه‌ای بر روش‌های آماده‌سازی نمونه

هر روش تجزیه‌ای شامل سه مرحله اساسی است که عبارت‌اند از: آماده‌سازی نمونه، اندازه‌گیری نمونه و پردازش و تفسیر داده‌ها، که مجموعه این مراحل چرخه آنالیز نامیده می‌شوند.

با وجود پیشرفت‌های زیادی که طی چند دهه اخیر در تکنیک‌های اندازه‌گیری صورت گرفته است و علی‌رغم وجود ابزارهای بسیار دقیق تجزیه‌ای، یکی از مهمترین مشکلات تجزیه‌گرها عدم امکان ارائه مستقیم نمونه و ماتریکس آن به دستگاه‌های اندازه‌گیری است. به همین خاطر آماده‌سازی نمونه مرحله مهم و ضروری در هر روش تجزیه‌ای است.

اهداف عمومی روش‌های آماده‌سازی نمونه به شرح زیر است:

- حذف مزاحمت‌های ناشی از ماتریکس نمونه در مراحل جداسازی و شناسایی نمونه و در تغلیظ نمونه به منظور اندازه‌گیری مقادیر کم و افزایش گزینش‌پذیری روش
- نتیجه افزایش گزینش‌پذیری
- در صورت لزوم تبدیل آنالیت‌ها به فرم مناسب‌تر برای تشخیص و جداسازی بهتر
- فراهم کردن یک روش تکرارپذیر و کارآمد که مستقل از تغییرات ماتریکس نمونه باشد.
- مفهوم اساسی روش آماده‌سازی نمونه تبدیل بافت واقعی به نوعی از نمونه است که برای تجزیه مناسب باشد.

به دلیل اهمیت بالای تکرارپذیری روش، روش‌های تجزیه‌ای خودکار که در آن‌ها اندازه‌گیری نمونه بدون دخالت فرد صورت می‌گیرد به طور روزافزون در حال گسترش است. روش‌های متفاوتی در این زمینه وجود دارد، مهمترین نکات مورد توجه شیمی‌دانان در این فرایندها که کاربردهای زیادی در فرایندهای تجزیه‌ای دارند به قرار زیر می‌باشند:

- استفاده از نمونه‌های اولیه با ابعاد کوچک جهت تجزیه مقادیر بسیار کم
- گزینش‌پذیری بیشتر در استخراج
- افزایش توانمندی بالقوه جهت خودکار نمودن روش
- یافتن روش‌های سازگارتر با محیط زیست با مصرف کمتر مواد آلاینده و حلال‌های آلی [۲۶].

۲-۲ استخراج

استخراج قدیمی‌ترین و اساسی‌ترین روش آماده سازی نمونه می‌باشد که در آن آزمایشگر گونه مورد نظر را به کمک حلال از بافت نمونه جدا می‌کند به نحوی که حداقل مزاحمت‌های ممکن وارد مرحله اندازه‌گیری کمی شود.

روش‌های مرسوم استخراج عبارت از توزیع و پخش آنالیت‌ها داخل حلال غیرقابل امتزاج، به تله انداختن آن‌ها روی ستون یا ماتریکس فاز جامد، تبخیر نمونه تا حد خشک شدن و شستشوی انتخابی آنالیت‌ها با حلال می‌باشد [۲۶].

استخراج با حلال در حقیقت فرایند جداسازی یک جز از مخلوط با حل کردن آن در حلالی که ترکیبات دیگر در آن قابل حل نیستند و یا حداقل حلالیت کمتری دارند تعریف می‌شود.

انواع روش‌های استخراج از نظر میزان مصرف حلال را به دو دسته کلی تقسیم بندی می‌کنند:

-روش‌های ماکرو استخراج

-روش‌های میکرو استخراج (مینیاتوری)

۲-۲-۱ روش‌های ماکرو استخراج با فاز مایع

روش‌های ماکرو استخراج با فاز مایع را به دو دسته کلی استخراج مایع-مایع و تزریق جریانی تقسیم بندی می‌کنند.

استخراج مایع-مایع توزیع نابرابر یک جسم بین دو حلال غیرقابل اختلاط می‌باشد. گونه مورد نظر از حلالی که قبلاً در آن حل شده است (معمولاً آب) به حلال غیرقابل اختلاط دیگر (مثلاً تترا کلرید کربن) انتقال می‌یابد. شروع روش استخراج مایع-مایع در سال ۱۹۲۵ و همراه با سنتز دیتیزون بود که پس از آن به دلیل سادگی روش، سرعت بالای آن و استفاده از وسایل ساده مانند قیف کاربرد آن افزایش یافت.

استخراج با حلال، بر اصل همجنس _ همجنس را حل میکند استوار است. بدین ترتیب که حلال‌های قطبی، مواد قطبی را جداسازی می‌کنند و حلال‌های غیر قطبی برای جداسازی مواد غیر قطبی به کار می‌روند. بنابراین انجام پیش بینی‌های کیفی با در نظر گرفتن قطبیت ترکیب‌ها میسر می‌باشد.

روش استخراج مایع-مایع علی‌رغم تمام محاسن، روشی زمان‌گیر می‌باشد و امکان تشکیل کف و امولسیون در آن وجود دارد. نیاز به حجم زیادی از حلال با قیمت و سمیت نسبتاً زیاد دارد و معمولاً در طی چند مرحله انجام آن امکان از دست دادن مقداری از نمونه وجود دارد [۲۷، ۲۸].

۲-۲-۲ روش‌های میکرواستخراج با فاز مایع

استخراج مایع-مایع (LLE) یک روش آماده‌سازی سنتی و فراگیر نمونه است که در بسیاری از روش‌های تجزیه‌ای استاندارد به کار می‌رود. اما معایب اصلی LLE معمولی، به کار بردن مقادیر زیادی از حلال‌های آلی گران قیمت، سمی و آلاینده محیط زیست؛ وقت‌گیر بودن و چند مرحله‌ای

بودن آن است. برای غلبه بر این مشکلات، برخی تکنیک‌ها نظیر اندازه‌گیری تزریق در جریان استخراج با حلال، استخراج با فاز جامد و میکرواستخراج با فاز جامد، توسعه داده شده‌اند. با این حال، تحقیقات اخیر به سمت کوچک‌سازی روش LLE سنتی پیش رفته است. ایده اصلی این مساله، کاهش قابل ملاحظه در نسبت حجم حلال آلی به فاز آبی است که این امر منجر به ابداع روش‌های جدید میکرواستخراج با حلال شده است [۲۹، ۳۰].

در زیر به بررسی اجمالی تعدادی از روش‌های میکرواستخراج مایع-مایع می‌پردازیم:

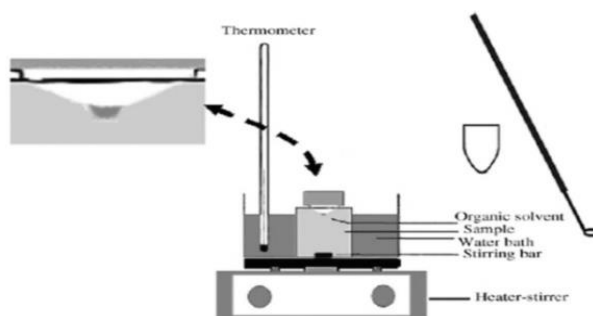
۲-۲-۱ میکرواستخراج مایع-مایع با کمک هوا^۱ (AALLME)

روش میکرواستخراج مایع-مایع با کمک هوا به عنوان یک تکنیک جدید میکرواستخراج است. تکنیک میکرواستخراج با کمک هوا یک روش جدید از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی است. در این روش حجم کمتری از حلال آلی به عنوان حلال استخراج کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد و از هیچ حلال پخشی استفاده نمی‌شود. یک حجم بسیار کم (در حد میکرولیتر) از حلال استخراج کننده به داخل محلول نمونه آبی در یک لوله آزمایش مخروطی شکل، منتقل شده و سپس مخلوط بارها و مکرر به داخل سرنگ شیشه ای مکیده می‌شود و سپس به داخل لوله آزمایش تزریق می‌شود. به وسیله این عمل کدورت محلول بیشتر و بیشتر افزایش می‌یابد. بعد از انجام این چرخه مخلوط سانتریفیوژ می‌شود و فاز آلی جدا شده و سپس توسط یک روش دستگاهی مورد تجزیه قرار می‌گیرد [۳۱].

¹ Air-Assisted Liquid-Liquid Microextraction

۲-۲-۲-۲ میکرواستخراج قطره آلی شناور^۱ (SFODME)

در سال ۲۰۰۷، خلیلی زنجانی و همکارانش یک روش جدید میکرواستخراج مایع-مایع بر اساس قطره آلی منجمد شناور معرفی کردند. در این روش یک حجم کم از حلال آلی با نقطه ذوبی نزدیک به دمای اتاق (۱۰-۳۰ درجه سانتی گراد) بر روی سطح یک محلول آبی شناور می شود. فاز آبی برای مدت زمانی تعیین شده به هم زده می شود سپس نمونه به حمام یخ منتقل می شود. زمانی که حلال آلی منجمد شد به یک ظرف مخروطی کوچک منتقل شده و سپس به آن اجازه داده می شود تا ذوب شود و برای تعیین آنالیت مورد استفاده قرار می گیرد. SFODME یک روش استخراج تعادلی است به طوری که غلظت آنالیت در محلول آلی به یک سطح معین افزایش می یابد و پس از آن سیستم وارد تعادل می شود و غلظت آنالیت در فاز پذیرنده آلی نسبت به زمان ثابت باقی می ماند. بازیابی استخراج در این روش توسط ضرایب توزیع واقعی حجم نمونه و حجم فاز پذیرنده تعیین می شود. بنابراین هنگامی که توزیع نسبتاً بالاست و غلظت آنالیت در نمونه در سطح ناچیز است بازیابی کمی از آنالیت در یک حجم میکرولیتری از فاز آلی امکان پذیر است. در این روش حلال باید نقطه ذوبی در محدوده ۱۰-۳۰ درجه سانتی گراد داشته باشد و در آب حل نشود. بنابراین از معایب این روش می توان محدودیت در انتخاب حلال مناسب و نیاز به انجماد حلال استخراج کننده را نام برد [۳۲، ۳۳].



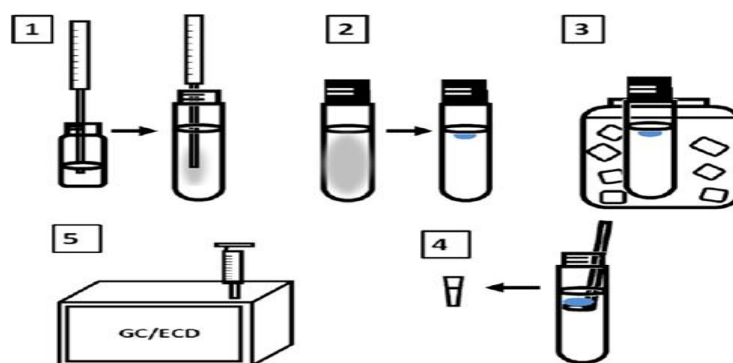
شکل (۱-۲) میکرواستخراج قطره آلی شناور (SFODME)

¹ Solidified Floating Organic Drop Microextraction

۳-۲-۲-۲ میکرواستخراج مایع-مایع پخشی مبتنی بر قطره آلی منجمد شناور^۱

(DLLME-SFO)

میکرواستخراج مایع-مایع پخشی مبتنی بر قطره آلی جامد شناور ترکیبی از دو روش DLLME و SFODME است که بر مشکلات این روش‌ها غلبه می‌کند. حلال استخراج کننده در این روش دانسیته پایین و سمیت کمی دارد. مطابق شکل (۲-۲) محلول نمونه آبی را در یک لوله آزمایش درپوش‌دار ریخته و حلال پخشی حاوی حلال استخراج کننده به محلول نمونه تزریق می‌شود. یک محلول ابری در لوله آزمایش تشکیل می‌شود. سطح تماس زیاد بین نمونه و قطرات استخراج کننده، سرعت انتقال جرم را افزایش داده به گونه‌ای که این روش همانند DLLME سریع است و زمان استخراج کوتاه‌تر از روش SFODME است. بعد از سانتریفیوژ قطره آلی شناور در حمام یخ منجمد شده سپس آن را جدا نموده و به لوله ای انتقال داده که در آن سریعاً ذوب شده و در نهایت برای تجزیه به دستگاه تجزیه ای تزریق می‌شود [۳۴، ۳۵].



شکل (۲-۲) میکرواستخراج مایع-مایع پخشی مبتنی بر قطره آلی منجمد شناور (DLLME-SFO)

¹ Dispersive Liquid-Liquid Microextraction- Solidified Floating Organic

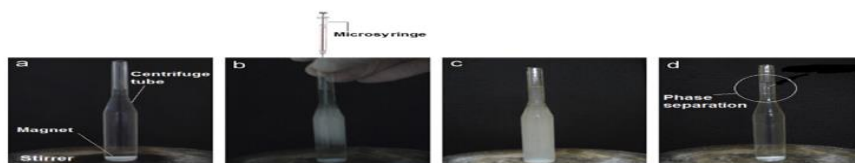
۴-۲-۲-۲ میکرواستخراج مایع-مایع پخشی - مایعات یونی^۱ (IL-DLLME)

روش IL-DLLME معمولی بر اساس مخلوطی ساده از نمونه آبی حاوی آنالیت‌ها، مایعات یونی استفاده شده به عنوان حلال استخراج کننده و حلال پخشی است. این مخلوط می‌تواند به صورت دستی و یا با کمک اولتراسونیک، ماکروویو و ورتکس هم زده شود. آنالیت‌ها در میکرو قطرات مایعات یونی پیش تغلیظ می‌شوند و سپس با سانتریفیوژ جداسازی می‌شوند. این روش همانند DLLME از یک حلال آلی به عنوان پخش کننده استفاده می‌شود با این تفاوت که از مایعات یونی به جای یک حلال آلی معمولی به عنوان استخراج کننده استفاده می‌شود. در بعضی موارد حلال پخشی برای بهبود سینتیک می‌تواند یک سورفکتانت و یا یک مایع یونی آبگریز باشد [۳۶].

۵-۲-۲-۲ میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به کمک تکان دهنده مغناطیسی^۲

(MSA-DLLME)

این روش اولین بار توسط ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۹ معرفی شد که بر پایه یک سیستم دو جزئی از حلال استخراج کننده و محلول آبی (بدون حلال پخش کننده) است. در این روش مگنت جایگزین حلال پخشی شده است. ابتدا تزریق سریع حلال استخراج کننده باعث تسریع فرآیند انتقال جرم از محلول آبی به حلال استخراج کننده می‌شود، سپس تکان دادن محلول توسط مگنت باعث دوام ابری می‌گردد [۳۷].



شکل (۳-۲) میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به کمک تکان دهنده مغناطیسی (MSA-DLLME)

¹ Ionic Liquids- Dispersive Liquid-Liquid Microextraction

² Magnetic Stirring-Assisted Dispersive Liquid-Liquid Microextraction

۲-۲-۶ میکرو استخراج فاز مایع با لیگاند بر پایه آمین به کمک ورتکس

بدون مصرف حلال پخش کننده و حلال استخراج جداگانه

این روش اولین بار توسط هابیلا و همکارانش در سال ۲۰۱۹ معرفی شد که در آن از یک لیگاند بر پایه آمین بدون مصرف حلال پخش کننده و حلال استخراج جداگانه استفاده شده است. حذف حلال پخش کننده علاوه بر کاهش سمیت شرایط را برای بهبود ضریب توزیع فراهم کرده علاوه بر این، روشی ساده، سریع و سازگار با محیط زیست است. لازم به ذکر است که در این تحقیق عامل کمپلکس دهنده به عنوان حلال استخراج نیز استفاده شده است؛ در واقع یک ماده آلی هم به عنوان حلال استخراج و هم به عنوان عامل کمپلکس دهنده استفاده شده است و به کمک ورتکس نیز حلال پخش کننده حذف گردیده است که کمک شایانی به حفظ محیط زیست نموده و این روش حرکتی به سمت شیمی سبز می باشد [۳۸].

از آنجایی که تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر پیش تغلیظ مقادیر کم مس با روش میکرواستخراج فاز مایع به کمک ورتکس و استفاده از یک لیگاند بر پایه آمین به عنوان عامل کمپلکس دهنده و حلال استخراج گزارش نشده است. در این پژوهش طبق مرجع [۳۸] برای اولین بار از لیگاند ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین^۱ به عنوان حلال استخراج و عامل کمپلکس دهنده با کمک ورتکس بدون نیاز به حلال پخش کننده برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر کم مس با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای استفاده شده است.

¹ N,N-Dimethyl-n-octylamine

۲-۳ طیف سنجی جذب اتمی

۲-۳-۱ تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی

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

اولین بار والش، طرح جذب اتمی را در سال ۱۹۵۳ ارائه داد و کاربرد واقعی جذب اتمی برای تجزیه شیمیایی در سال ۱۹۵۵ توسط والش^۱، آلکمید^۲، میلانز^۳، نشان داده شد و در نهایت اولین دستگاه تجاری جذب اتمی در سال ۱۹۵۹ وارد بازار شد [۳۹].

۲-۳-۲ دستگاه‌وری جذب اتمی

اجزای سازنده دستگاه‌های اسپکتروسکوپی جذب اتمی عبارتند از:

- منبع تابش
- نگهدارنده نمونه
- طول موج گزین
- آشکارساز
- تقویت کننده
- پردازشگر علامت

¹ Walsh

² Alkemade

³ Milatz

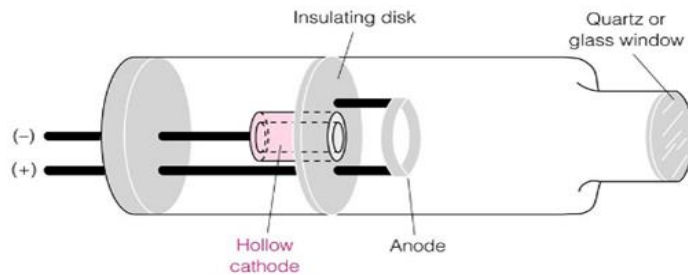
۲-۳-۳ منابع تابش اولیه

متداول ترین منابع تابش مقدماتی مورد استفاده لامپ کاتد توخالی^۱ (HCL) و لامپ تخلیه بدون الکتروود^۲ (EDL) هستند. هر دو این لامپ ها بر اساس تخلیه در فشار پایین می باشند. لامپ های کاتدی توخالی (HCL) متداول ترین منبع برای اندازه گیری های جذب اتمی است. این لامپ در شکل (۲-۴) نشان داده شده است. این لامپ متشکل از یک لوله شیشه ای دیواره ضخیم است که در یک سر آن پنجره ای شفاف تعبیه شده است. دو سیم تنگستن در داخل سر دیگر لوله لحیم شده اند. یکی از این سیم ها به عنوان آند عمل می کند. به انتهای سیم دیگر یک استوانه توخالی فلزی وصل شده است. این استوانه به عنوان کاتد عمل کرده و از جنس فلزی است که طیف آن مورد نظر است و یا برای نگهداری لایه ای از این فلز عمل می کند. لوله با گاز خالص نئون یا آرگون پر می شود. یونش گاز بی اثر هنگامی اتفاق می افتد که پتانسیلی به بزرگی ۳۰۰ ولت بین دو الکتروود اعمال و جریانی در حدود ۵-۱۵ میلی آمپر در اثر مهاجرت یون ها و الکترون ها تولید شود. اگر پتانسیل به اندازه کافی بزرگ باشد، کاتیون های گازی انرژی جنبشی کافی برای کندن بعضی از اتم های فلزی از سطح کاتد را کسب و یک ابر اتمی تولید می کنند. این فرایند را بیرون اندازی^۳ می نامند. بخشی از اتم های فلزی بیرون انداخته شده در حالت های برانگیخته اند و بنابراین تابش ویژه خود را همچنان که به حالت پایه برمیگردند نشر می کنند. در نهایت اتم های فلزی به سطح کاتد یا دیواره های شیشه ای لوله نفوذ می کنند و ته نشین می شوند [۴۰].

¹ Hollow Cathode Lamp

² Electrodeless Discharge Lamp

³ Sputtering



شکل (۴-۲) شمایی از سطح مقطع یک لامپ کاتد توخالی [۴۱]

۴-۳-۲ اتم سازها در جذب اتمی

در یک تجزیه اتمی عناصر موجود در نمونه باید به صورت ذرات اتمی و خنثی کاهیده شده و تبخیر گردند. سپس به طریقی در مسیر پرتو تابش پاشیده شوند. که تعداد اتم‌ها به نحو تکرارپذیری متناسب با غلظت آنها در نمونه باشد. یکی از متداول ترین اتم سازها در جذب اتمی، اتم ساز شعله ای است که در اینجا توضیح داده میشود [۴۰].

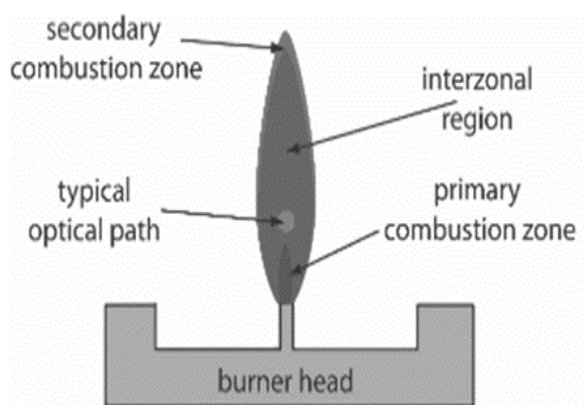
۱-۴-۳-۲ اتم ساز های شعله ای

اتم سازهای شعله ای در اسپکترومتری جذب اتمی، فلوئوروسانسی و نشری به کار گرفته می-شوند. از نظر رفتار تکرارپذیری، به نظر می رسد که اتم سازی با شعله بر روش هایی مانند تبخیر الکتروگرمایی، قوس الکتریکی و... به استثنای پلاسمای جفت شده القایی برتری دارد. از نظر کارایی نمونه برداری و بنابراین حساسیت، سایر روش های اتم سازی خیلی بهترند. علت این عیب روش های شعله‌ای کوتاه بودن زمان توقف اتم‌های آزاد در مسیر جذب بوده در نتیجه موجب بازده پایین سیستم مشعل- مه پاش می‌شود. عامل دیگر رقیق سازی اتم‌های آن با گازهای احتراقی می‌باشد [۴۰].

۲-۴-۳-۲ ساختار شعله

نواحی مهم یک شعله شامل منطقه احتراق اولیه، ناحیه مخروطی داخلی و ناحیه مخروطی خارجی می باشد.

نواحی مهم شعله در شکل (۵-۲) نشان داده شده است. ظاهر و اندازه نسبی این نواحی با نسبت سوخت به اکسند و همچنین نوع سوخت اکسند تغییر قابل توجهی می‌کند. منطقه احتراق اولیه با نورتابی آبی رنگ خود که از طیف های نورانی CH و C_2 و سایر رادیکال‌ها ناشی می‌شود، قابل تشخیص است. تعادل گرمایی در این ناحیه برقرار نمی‌شود و به همین دلیل از منطقه ی احتراق اولیه به ندرت در اسپکتروسکوپی شعله‌ای استفاده می‌شود. ناحیه مخروطی داخلی در شعله های هیدروکربنی استوکیومتری باریک است و ارتفاع آن ممکن است در منابع غنی از سوخت استیلن-اکسیژن یا استیلن-نیتروژن اکسید به چند سانتی متر برسد. این منطقه اغلب غنی از اتم‌های آزاد است و پر استفاده ترین قسمت شعله در اسپکترومتری اتمی است. مخروط خارجی یک منطقه ی واکنش ثانویه است که در آن محصولات مخروط داخلی به اکسید های مولکولی پایدار تبدیل و سپس به محیط اطراف پاشیده می شوند [۴۰].



شکل (۵-۲) ساختار شعله

۲-۳-۴-۳ مه پاش

تشکیل اتم‌های آزاد در شعله و پلاسما به خصوصیات سیستم انتقال دهنده مه پاش- اتمی- کننده وابسته است. نوع مه پاش استفاده شده بر روی بازده مه پاشی، حلال زدایی و تبخیر تاثیر می‌گذارد. متداول ترین انواع مه پاش های مورد استفاده در اسپکترومتری اتمی عبارتند از:

- مه پاش بادی^۱
- مه پاش متخلخل^۲
- مه پاش مافوق صوت^۳
- مه پاش برای مواد جامد معلق زیاد^۴
- مه پاش مولد قطرات مجزا^۵

۲-۳-۴ مه پاش بادی

متداول ترین مه پاش ها، نوع بادی آن هاست. این مه پاش ها به دو صورت مه پاش بادی متحد المركز^۶ و مه پاش بادی عمومی^۷ وجود دارند. در این مه پاش ها یک جریان متراکم گاز (اکسیدان)، محلول را به صورت مه یا افشانه در می آورد [۴۰].

سرعت و راندمان مه پاشی به پارامترهای زیر وابسته است:

- میزان افت فشار در طول لوله های موئین نمونه
- قطر لوله موئینه (سرعت مکش با عکس توان چهارم قطر لوله موئینه ارتباط دارد).
- ویسکوزیته محلول (اثر معکوس)

¹ Pneumatic Nebulizer

² Frit Nebulizer

³ Ultrasonic Nebulizer

⁴ High Solid Nebulizer

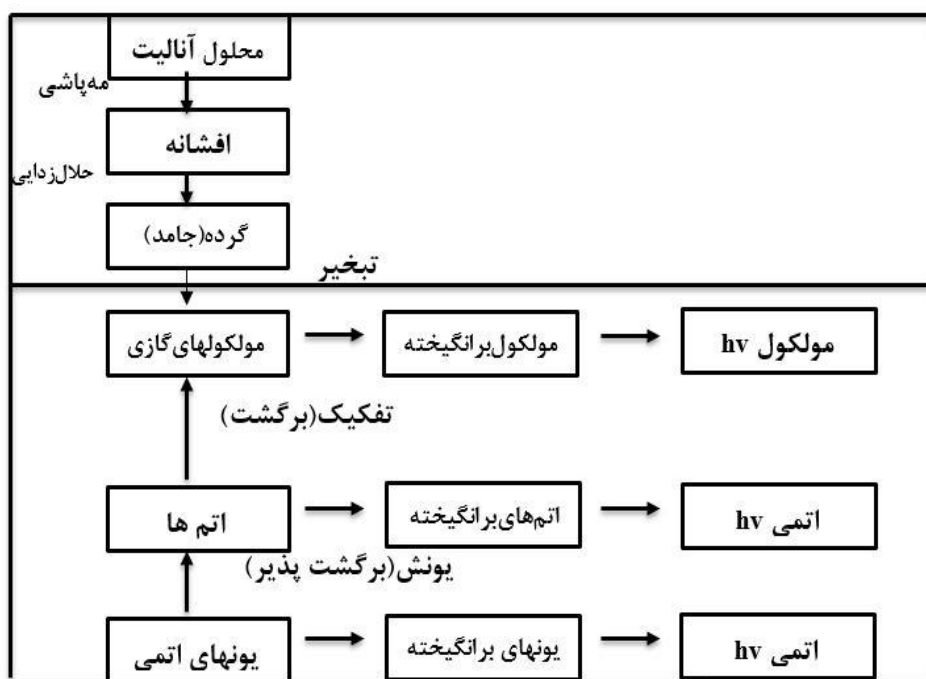
⁵ Isolated Droplet Generator Nebulizer

⁶ Concentric Pneumatic Nebulizer

⁷ Angular or Cross Flow Pneumatic Nebulizer

۴-۲ 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 (۶-۲) نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۶-۲) می بینیم سیستم وارد کننده نمونه ، نمونه را به صورت افشانه ای با قطرات بسیار ریز به شعله وارد می کند. چنین فرآیندی به اصطلاح مه پاشی نامیده می شود. دمای بالای شعله باعث تبخیر حلال و سپس تبخیر آئروسول خشک باقی مانده می شود. هنگامی که اتم های آزاد تشکیل می شوند می توانند توسط برخورد با تابش برانگیخته شوند تا خطوط طیفی حاصل شود یا با تشکیل اتم های آزاد باعث کاهش شدت تابش منبع شوند [۴۰].



شکل (۶-۲) فرآیندهای انجام شده طی اتمسازی [۴۰]

۲-۴-۱ اصول اندازه‌گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی

فرایند تجزیه‌ای در اسپکتروسکوپی جذب اتمی شامل تبدیل مولکول‌ها یا یون‌ها به اتم‌های آزاد و سپس اندازه‌گیری میزان جذب تابش به وسیله این اتم‌های آزاد می‌باشد بر اساس رابطه (۲-۱)، جذب در اتم‌ها از قانون بیر پیروی می‌کند:

$$I = I_0 e^{a.b.c}$$

رابطه (۲-۱)

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

اگرچه اصول پایه قانون بیر - لامبرت در اسپکتروسکوپی جذب اتمی به کار برده می‌شود، ولی در عمل به کار بردن این رابطه به صورتی که هست برای اندازه‌گیری غلظت آنالیت، امکان پذیر نمی‌باشد؛ زیرا در اسپکتروسکوپی مولکولی محلول‌های مورد تجزیه یکنواخت بوده و غلظت مولکولی در تمام طول مسیر جذب نور ثابت می‌باشد ولی در یک سیستم از اتم‌های آزاد غلظت اتم‌های آزاد در طول مسیر جذب نور ثابت نمی‌ماند. به این دلیل قانون بیر - لامبرت را نمی‌توان مستقیم برای تعیین غلظت اتم‌های آزاد از محلول نمونه به کار برد. از طرف دیگر تعداد اتم‌ها در مسیر نور در حالت تعادل ترمودینامیکی با محلول نمونه و با محصولات احتراق می‌باشند. همچنین تعداد اتم‌های آزاد به غلظت فلز نمونه بستگی دارد. بنابراین می‌توان یک منحنی استاندارد که میزان جذب را به غلظت ارتباط می‌دهد؛ رسم کرد و از آن برای اهداف تجزیه‌ای استفاده کرد [۴۱].

فصل سوم:

تجربی

۳-۱ مقدمه

با توجه به تاثیرات زیست‌محیطی مس، اثرات آن بر روی سلامتی و اهمیت و کاربرد آن که در فصل اول به آن اشاره شد، ارائه روشی حساس، ساده و گزینش‌پذیر برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم آن ضروری است. در این کار پژوهشی، روش میکرواستخراج فاز مایع برای جداسازی و پیش‌تغلیظ مقادیر کم یون مس(II) در نمونه‌های محیطی و اندازه‌گیری آن‌ها بوسیله طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای مورد بررسی و تحقیق قرار گرفت. جهت استخراج یون مذکور و تبدیل آن به یک گونه آبگریز (هیدروفوب) از لیگاندان آن و آن دی متیل آن اکتیل آمین^۱ به عنوان حلال استخراج و عامل کمپلکس دهنده استفاده شد و نیز به کمک ورتکس حلال پخش کننده حذف گردیده است. استخراج یون مس(II) به روش میکرواستخراج مایع با استفاده از این لیگاند برای اولین بار با لحاظ نمودن کارکرد آسان و سرعت بالا و مصرف بسیار پایین حلال آلی مضر و گران و بازده تغلیظ بالا و عدم نیاز به حلال آلی پخش کننده و حلال استخراج جداگانه به عنوان معیار انتخاب روش، عمده‌ترین هدف تحقیق حاضر است که مورد بررسی قرار گرفته است. در این فصل نتایج تجربی حاصل از روش به کار برده شده ارائه خواهد شد.

۳-۲ محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیه آن‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده به همراه شرکت سازنده در جدول (۳-۱) مواد شیمیایی مورد استفاده آمده است. کلیه مواد مورد استفاده در این پروژه دارای خلوص تجزیه‌ای می‌باشند.

محلول مس(II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از انحلال ۰/۳۸۰۲ گرم نمک نیترات مس(II) سه آبه، در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول‌های رقیق تر نیز، هر روز با رقیق سازی متوالی از محلول غلیظ تهیه می‌شد.

^۱ N,N-Dimethyl-N-octylamine

محلول بافر استاتی با pH=5 از اختلاط حجم های معین از محلول های استیک اسید ۱ مولار و سدیم هیدروکسید ۱ مولار ، محلول بافر فسفاتی با pH های ۳ تا ۸ از اختلاط حجم های معینی از دی سدیم هیدروژن فسفات ۰/۶۶ مولار و پتاسیم دی هیدروژن فسفات ۰/۶۶ مولار، محلول بافر سیتراتی از اختلاط حجم های معینی از نمک سدیم سیترات ۲ آب ۰/۱ مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار تهیه و pH دقیق همه این محلول های بافری با اضافه کردن مقادیر کمی از اسید توسط pH متر تنظیم شد.

همچنین حلال آلی ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین که به عنوان حلال استخراج و عامل کمپلکس دهنده استفاده شد از شرکت مرک خریداری شد.

برای رقیق سازی فاز آلی از محلول ۰/۰۱ مولار نیتریک اسید در حلال اتانول استفاده شد.

جدول (۱-۳) مواد شیمیایی مورد استفاده

نام ماده شیمیایی	فرمول	شرکت سازنده
اتانول	C ₂ H ₅ OH	مرک ^۱
پتاسیم دی هیدروژن فسفات	KH ₂ PO ₄	مرک
دی سدیم هیدروژن فسفات	Na ₂ HPO ₄	مرک
سدیم هیدروکسید	NaOH	مرک
هیدروکلریک اسید	HCl	مرک
استیک اسید	CH ₃ COOH	مرک
سدیم کلرید	NaCl	مرک
پتاسیم نیترات	KNO ₃	مرک
پتاسیم کلرید	KCl	مرک
نمک نیترات مس (II) سه آب	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	مرک
نیتریک اسید	HNO ₃	مرک
ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین	C ₁₀ H ₂₃ N	مرک

¹ Merck

۳-۲-۱ دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده

تمامی اندازه‌گیری‌های جذب مس توسط دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای^۱ شیمادزو مدل AA-670^۲ ساخت کشور ژاپن مجهز به لامپ کاتد توخالی مس و شعله هوا-استیلن (به عنوان سوخت و اکسنده) انجام شد. پارامترهای دستگاهی مطابق با جدول (۳-۲) تنظیم گردید.

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

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

برای تنظیم pH محلول بافری ، از pH متر دیجیتالی ساخت شرکت متراهم مدل ۷۸۰^۳ مجهز به الکتروود ترکیبی شیشه‌ای-کالومل (۳/۰ مولار پتاسیم کلرید) استفاده شد و برای سانتیفریوژ کردن محلول‌ها نیز از دستگاه سانتیفریوژ فرویلابو مدل SW14R^۴ استفاده شد.

^۱ Flame Atomic Absorption Spectrophotometry

^۲ Shimadzu AA-670

^۳ Metrohm 780

^۴ Froilabo SW14R

برای توزین مواد شیمیایی از ترازوی تجزیه‌ای با دقت ۰/۱ میلی گرم سارتوریوس A200S^۱ ساخت شرکت آلمان استفاده شد. همچنین برای برداشتن حجم معینی از حلال از میکروپیپت‌های ۱۰۰ و ۱۰۰۰ میکرولیتری با حجم قابل تنظیم ساخت شرکت اپندورف^۲ (مدل Research 100) استفاده گردید.

برای ثبت طیف‌های جذبی در ناحیه مرئی و فرابنفش از دستگاه اسپکتروفتومتر شیمادزو^۳ مدل UV-160 مجهز به سل کوارتز ۱/۰ سانتیمتری استفاده شد.

۳-۳ ثبت طیف جذبی و بررسی تشکیل کمپلکس

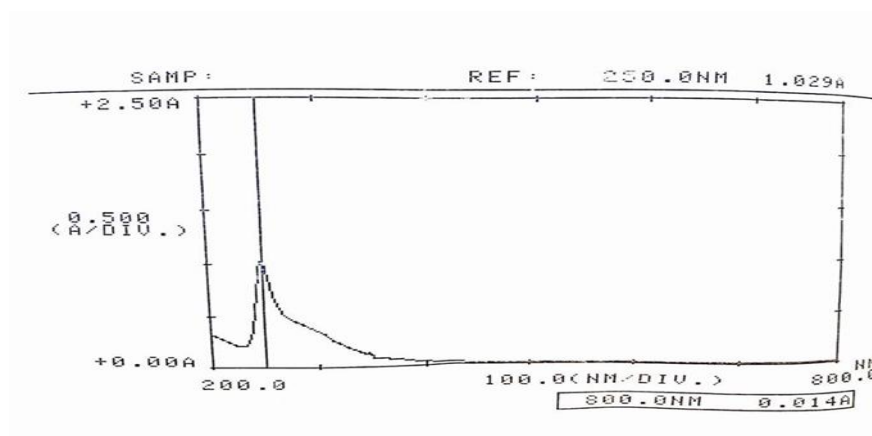
به منظور بررسی امکان تشکیل کمپلکس بین مس (II) و ان دی متیل ان اکتیل آمین به صورت زیر عمل شد:

در لوله آزمایش، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر محلول مس (II)، ۳۰۰ میکرو-لیتر حلال ان دی متیل ان اکتیل آمین اضافه و با اتانول به حجم ۳ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس محلول به داخل سل اسپکتروفتومتر منتقل و طیف جذبی آن در ناحیه ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر ثبت شد. جزئیات طیف کمپلکس مس با لیگاند ان دی متیل ان اکتیل آمین در شکل (۳-۱) نشان داده شده است. طیف کمپلکس ماکزیمم جذبی در ۲۵۰ نانومتر نشان می‌دهد. طیف جذبی محلول شاهد مانند نمونه ثبت گردید با این تفاوت که به جای محلول مس (II) نیترات، ۱ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد. همان‌طور که در شکل (۳-۲) مشخص است، طیف جذبی شاهد ماکزیمم جذبی را در ۲۳۴ نانومتر نشان می‌دهد. بنابراین ماکزیمم جذب کمپلکس نسبت به ماکزیمم جذب لیگاند جا به جا شده است که این امر نشان دهنده‌ی تشکیل کمپلکس می‌باشد.

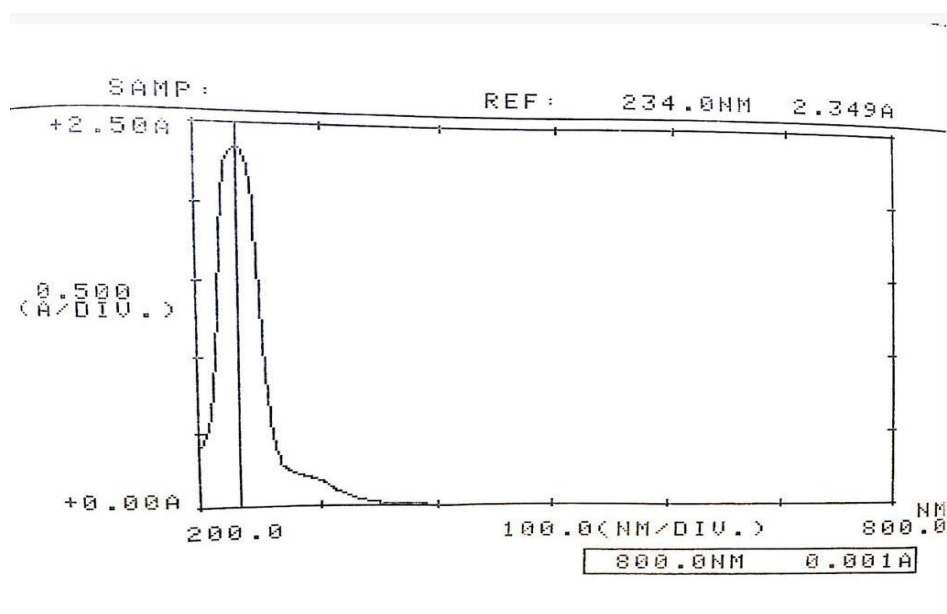
¹ Sartorius

² Eppendorf

³ Shimadzu UV-160



شکل (۱-۳) طیف جذبی کمپلکس [DMOA-Cu(II)]، شرایط: ۱/۰ میلی لیتر محلول ۱۰۰/۰ میلی گرم بر لیتر محلول مس (II) ، ۳۰۰ میکرو لیتر حلال ان دی متیل ان اکتیل آمین (DMOA) ، ۲ میلی لیتر اتانول



شکل (۲-۳) طیف جذبی شاهد، شرایط: ۳۰۰ میکرو لیتر حلال ان دی متیل ان اکتیل آمین (DMOA) ، ۲ میلی لیتر اتانول

۳-۴ روش کار

به طور کلی مراحل انجام میکرواستخراج فاز مایع با لیگاند بر پایه آمین به عنوان عامل کمپلکس دهنده و حلال استخراج به کمک ورتکس بدون مصرف حلال پخش کننده و حلال استخراج جداگانه، شامل سه مرحله افزودن حلال ان ان دی متیل ان اکتیل آمین به عنوان عامل کمپلکس دهنده و حلال استخراج، به محلول حاوی آنالیت، ورتکس محلول نمونه جهت پخش حلال ان ان دی متیل ان اکتیل آمین و حذف حلال پخش کننده، سانتریفیوژ کردن مخلوط به منظور جدا کردن فاز غنی شده آنالیت (حلال بر پایه آمین) می باشد. ابتدا حجم معینی از حلال ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین (حلال استخراج و عامل کمپلکس دهنده) که توسط میکروپیپت برداشته شده به نمونه آبی حاوی مس در یک لوله آزمایش افزوده شد. سپس مخلوط به مدت ۴ دقیقه ورتکس گردید؛ در اثر ورتکس محلول کدر یا ابری تشکیل می شود که این کدورت به علت پخش ذرات ریز حلال ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین (حلال استخراج و عامل کمپلکس دهنده) به درون حلال آبی می باشد. در این مرحله یون های آنالیت که با لیگاند تشکیل کمپلکس داده اند به داخل قطرات ریز حلال استخراج-کننده وارد می شوند، سپس این مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. در نتیجه قطرات ریز حلال استخراج کننده که دارای دانسیته کمتری نسبت به آب می باشند در قسمت بالای فاز آبی قرار گرفتند. فاز آبی که در قسمت پایین لوله قرار گرفته را با استفاده از سرنگ جدا کرده و فاز آلی (حلال آلی استخراج کننده) باقی مانده در لوله را به کمک میکروپیپت جدا و اندازه گیری نموده و به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با نیتریک اسید ۰/۰۱ مولار در اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق شد. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی شعله ای وارد و مطابق با شرایط ذکر شده در جدول (۳-۲) اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مانند نمونه اندازه گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد.

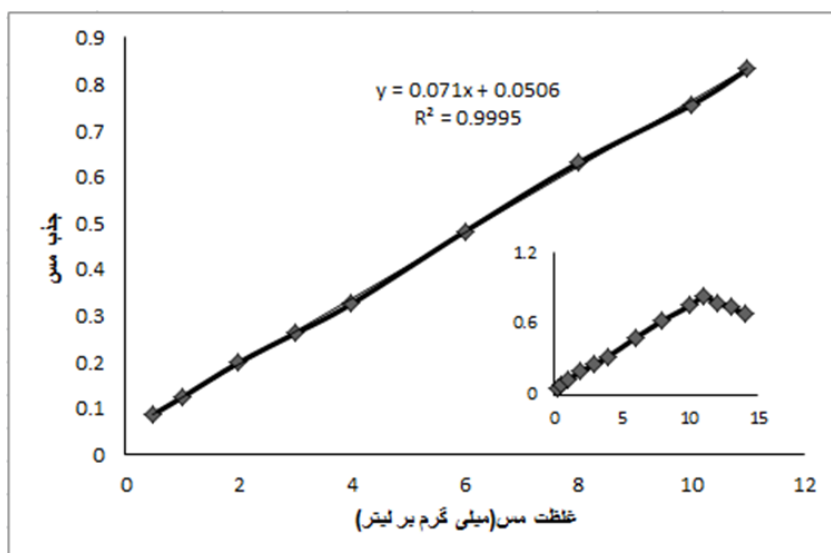
اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه‌ای یا جذب مس ثبت گردید. قابل ذکر است که برای بهینه سازی تمام پارامترها هر اندازه‌گیری سه بار تکرار گردید و از میانگین اندازه‌گیری‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای استفاده شد. در روش میکرواستخراج مورد نظر به علت این که حجم حلال آلی حاصل برای خواندن سیگنال به کمک دستگاه جذب اتمی کافی نیست لذا با یک حلال مناسب رقیق شد. بدین منظور از محلول ۰/۰۱ مولار اسید نیتریک در اتانول، که سیگنال‌های آن تکرارپذیر و سیگنال شاهد آن پایین بود به عنوان حلال رقیق‌کننده، جهت رقیق کردن فاز آلی استفاده شد.

۳-۵ رسم منحنی کالیبراسیون مستقیم مس (II)

برای به دست آوردن محدوده خطی نمونه‌های استاندارد، ابتدا برای تهیه محلول ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر مس (II) اتانولی، ۱ میلی لیتر محلول آبی ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر مس (II) با محلول ۰/۰۱ مولار اسید نیتریک اتانولی تا حجم ۱۰ میلی لیتر رقیق شد. سپس محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف ۱۱-۰/۵ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) با رقیق‌سازی از محلول ۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) اتانولی، در حلال اتانول تهیه شد. در مرحله بعد ۳۰۰ میکرولیتر از این محلول‌ها به ویال ۱/۵ میلی-لیتری منتقل و به منظور یکسان‌سازی شرایط محلول‌های استاندارد با قطره آلی استخراج شده، به هر ویال ۱۰۰ میکرولیتر حلال آن و آن دی متیل آن اکتیل آمین افزوده شد. جذب این محلول‌ها با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد، سیگنال شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد، با این تفاوت که مس به آن اضافه نشد. سیگنال تجزیه‌ای از تفاوت سیگنال شاهد و سیگنال نمونه به دست آمد. منحنی سیگنال آنالیت بر حسب غلظت مس (II) رسم گردید. که نتایج آن در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۳) آورده شده است. نتایج حاصل از کالیبراسیون مستقیم مس در جدول (۴-۳) آمده است.

جدول (۳-۳): سیگنال‌های مستقیم به دست آمده ۰/۵-۱۱ میلی گرم بر لیتر مس (II)

غلظت مس (میلی گرم بر لیتر)	جذب مس
۰/۵	۰/۰۸۶
۱	۰/۱۲۲
۲	۰/۱۹۷
۳	۰/۲۶۰
۴	۰/۳۲۵
۶	۰/۴۸۱
۸	۰/۶۲۹
۱۰	۰/۷۵۴
۱۱	۰/۸۳۲



شکل (۳-۳) منحنی کالیبراسیون مستقیم مس (II)

جدول (۳-۴) نتایج حاصل از کالیبراسیون مستقیم مس (II)

آنالیت	معادله کالیبراسیون	R^2	ناحیه خطی (میلی گرم بر لیتر)	طول موج (نانومتر)
مس (II)	$y = 0.071x + 0.0506$	۰/۹۹۹۵	۰/۵ - ۱۱	۳۲۴/۸

برای مس معادله کالیبراسیون به دست آمد. سپس سیگنال آنالیت را پس از استخراج در معادله کالیبراسیون مربوطه قرار داده و غلظت آنالیت استخراج شده به دست آمد (C_2). از رابطه (۳-۱) جهت به دست آوردن درصد بازیابی استفاده شد که در آن C_1 غلظت آنالیت قبل از استخراج، C_2 غلظت آنالیت پس از استخراج، V_1 حجم نمونه اولیه و V_2 حجم فاز پذیرنده نهایی می باشد.

$$R = \frac{C_2 V_2}{C_1 V_1} \times 100 \quad \text{رابطه (۳-۱)}$$

۳-۶ بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر استخراج مس (II)

به منظور فراهم کردن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، متغیرهای مختلف که بر روی حساسیت روش تاثیر دارند، مورد بررسی قرار گرفتند. در بررسی تمامی متغیرها از روش بهینه سازی یک متغیر در یک زمان استفاده شد. در این روش تمام متغیرها ثابت در نظر گرفته شده 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. بررسی pH محلول نمونه

۲. نوع بافر

۳. حجم بافر

۴. حجم لیگاند (حلال استخراج کننده و کمپلکس دهنده)

۵. حجم فاز آبی

۶. دما

۷. زمان ورتکس

۸. قدرت یونی (اثر نمک)

۹. نوع نمک

۱۰. زمان سانتریفیوژ

۱۱. دور سانتریفیوژ

۳-۶-۱ بررسی pH محلول نمونه

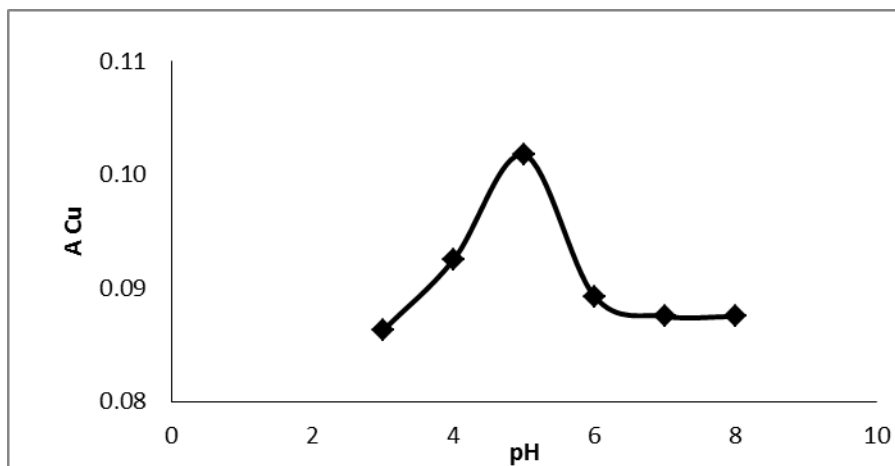
اثر pH بر روی تشکیل کمپلکس و به دنبال آن استخراج مس در محدوده $pH=3/0-8/0$ مورد بررسی قرار گرفت. در یک لوله آزمایش، ۴/۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر مس (II) وارد شد و به آن ۱/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با pHهای متفاوت افزوده شد و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رقیق شد. سپس ۲۵۰ میکرولیتر حلال ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین (حلال استخراج و عامل کمپلکس دهنده) به ۱۰/۰ میلی لیتر محلول نمونه آبی حاوی مس درون لوله آزمایش اضافه شد؛ این مخلوط به مدت ۴ دقیقه ورتکس گردید و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. فاز آبی که در قسمت پایین لوله قرار گرفته را با استفاده از سرنگ جدا نموده و فاز آلی (حلال آلی استخراج کننده) باقی مانده در لوله را به کمک میکروپپیت برداشته و اندازه گیری نموده و به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با نیتریک اسید ۰/۰۱ مولار در اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق و نهایتاً جذب محلول نمونه توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مانند نمونه اندازه گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد.

اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه‌ای یا جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۵) و در شکل (۳-۴) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در $pH=5$ مقدار استخراج آنالیت به بیشترین مقدار خود می‌رسد و در نتیجه حساسیت بیشتری ایجاد می‌گردد، لذا $pH=5$ بعنوان pH بهینه برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردید.

علت این امر را می‌توان بدین صورت توجیه نمود که در pH های بسیار پایین به دلیل پروتونه شدن نقاط کئوردینه دهنده لیگاند، میزان تشکیل کمپلکس کاهش یافته و در نهایت غلظت کمپلکس استخراج شده نیز کاهش خواهد یافت، در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای تا $pH=5$ روند افزایشی را نشان می‌دهد. همچنین در pH های بالاتر از ۵ امکان رقابت گروه‌های هیدروکسیل با لیگاند جهت واکنش با مس زیاد شده و لذا امکان تشکیل کمپلکس کم می‌شود. لذا $pH=5$ بعنوان pH بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۵) بررسی اثر pH بر میزان استخراج

pH	جذب مس	راندمان استخراج (%)
۳/۰	۰/۰۸۶	۱۰/۰
۴/۰	۰/۰۹۳	۱۱/۸
۵/۰	۰/۱۰۲	۱۴/۴
۶/۰	۰/۰۸۹	۱۰/۹
۷/۰	۰/۰۸۸	۱۰/۴
۸/۰	۰/۰۸۸	۱۰/۴



شکل (۳-۴) بررسی اثر pH، شرایط: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۵۰ میکرولیتر حلال آلی آمینی، ۱/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه

۳-۶-۲ بررسی اثر نوع بافر

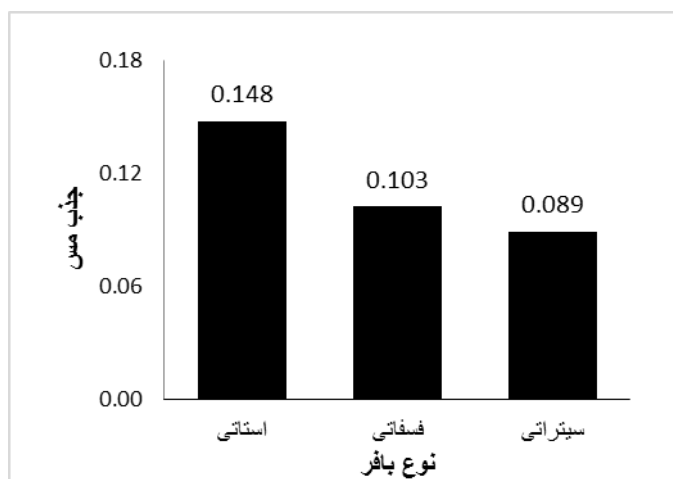
پس از بررسی اثر pH، برای دستیابی به حساسیت بیشتر، نوع بافر شامل بافرهای فسفاتی، استاتی و سیتراتی مورد بررسی قرار گرفت. در یک لوله آزمایش، ۴/۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر مس (II) وارد شد و به آن ۱/۰ میلی لیتر محلول بافری pH=۵/۰ از هر کدام از بافرهای فسفاتی، استاتی و سیتراتی در آزمایش‌های جداگانه اضافه شد و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رقیق شد. سپس ۲۵۰ میکرولیتر حلال ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین (حلال استخراج و عامل کمپلکس دهنده) به ۱۰/۰ میلی لیتر محلول نمونه آبی حاوی مس درون لوله آزمایش اضافه شد؛ این مخلوط به مدت ۴ دقیقه ورتکس گردید و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس فاز آبی که در قسمت پایین لوله قرار گرفته را با استفاده از سرنگ جدا نموده و فاز آلی (حلال آلی استخراج کننده) باقی مانده در لوله را به کمک میکروپیپت برداشته و اندازه‌گیری نموده و به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با نیتریک اسید ۰/۰۱ مولار در اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق و نهایتاً

جذب محلول نمونه توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه گیری شد، با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۶) و در شکل (۳-۵) آورده شده است. نتایج نشان می دهد که در محیط بافری استاتی مقدار استخراج آنالیت به بیشترین مقدار خود می رسد لذا بافر استاتی به عنوان بافر بهینه برای مراحل بعدی انتخاب شد.

برای توجیه این پدیده می توان گفت که در حضور یون های فسفات، استات و سترات با توجه به بالا بودن غلظت آنها نسبت به غلظت لیگاند با در نظر گرفتن مقدار ثابت تشکیل، احتمال واکنش مس با سترات از بقیه بیشتر است و در نتیجه باعث کاهش میزان تشکیل کمپلکس مس با لیگاند شده و سیگنال تجزیه ای کاهش می یابد. به دلیل برهمکنش های بیشتر یون فسفات نسبت به استات با کاتیون ها، بافر استاتی به عنوان بافر بهینه در بررسی های بعدی به کار گرفته شد.

جدول (۳-۶) بررسی نوع بافر

نوع بافر	جذب مس	راندمان استخراج (%)
استاتی	۰/۱۴۸	۲۷/۴
فسفاتی	۰/۱۰۳	۱۴/۶
سیراتی	۰/۰۸۹	۱۰/۷



شکل (۳-۵) بررسی نوع بافر، شرایط: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۵۰ میکرو لیتر حلال آلی آمینی، ۱/۰ میلی لیتر بافر با pH=۵، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه

۳-۶-۳ بررسی اثر حجم بافر

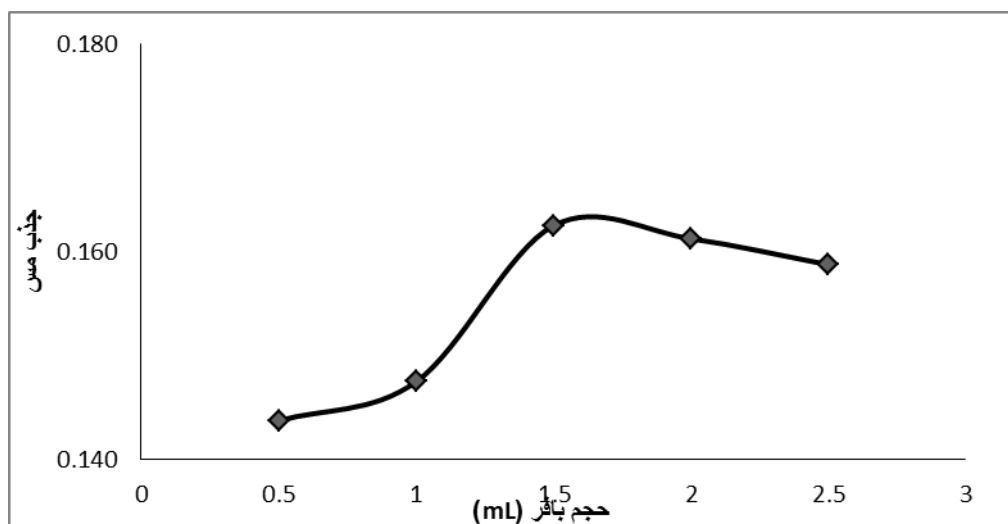
اثر حجم بافر بر روی میزان تشکیل کمپلکس و استخراج مس، در دامنه ۲/۵-۰/۵ میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به این صورت بود که به یک لوله آزمایش، ۴/۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر مس (II) وارد شد و به آن حجم های متفاوتی از محلول بافر استاتی با pH=۵/۰ در آزمایشات جداگانه افزوده شد و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رقیق شد. سپس ۲۵۰ میکرو لیتر حلال ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین (حلال استخراج و عامل کمپلکس دهنده) به ۱۰/۰ میلی لیتر محلول نمونه آبی حاوی مس درون لوله آزمایش اضافه شد. این مخلوط به مدت ۴ دقیقه ورتکس گردید و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس فاز آبی که در قسمت پایین لوله قرار گرفته را با استفاده از سرنگ جدا نموده و فاز آلی (حلال آلی استخراج کننده) باقی مانده در لوله را به کمک میکروپیپت برداشته و اندازه گیری نموده و به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با نیتریک اسید ۰/۰۱ مولار در اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرو لیتر رقیق و نهایتاً جذب محلول نمونه توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. همچنین محلول شاهد مثل محلول

نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول مس (II) اضافه نشد و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۷-۳) و در شکل (۶-۳) مشاهده می‌شود.

همان طور که نتایج نشان می‌دهد، حجم ۱/۵ میلی‌لیتر بافر سیگنال تجزیه‌ای و راندمان استخراج بیشترین مقدار را دارد و افزایش حجم از ۱/۵ میلی‌لیتر به بعد نیز تغییر قابل توجهی در جذب‌ها مشاهده نمی‌شود بنابراین حجم ۱/۵ میلی‌لیتر از محلول بافری برای تثبیت pH برای مطالعات بعدی انتخاب شد. این امر احتمالاً بدین دلیل اتفاق می‌افتد که از حجم ۱/۵ میلی‌لیتر به بعد بافر توان کافی برای ایجاد pH مورد نظر را دارد.

جدول (۷-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر حجم بافر

حجم بافر (ml)	جذب مس	راندمان استخراج (%)
۰/۵۰	۰/۱۴۴	۲۶/۲
۱/۰	۰/۱۴۸	۲۷/۳
۱/۵	۰/۱۶۳	۳۱/۵
۲/۰	۰/۱۶۱	۳۱/۲
۲/۵	۰/۱۵۹	۳۰/۵



شکل (۶-۳) بررسی اثر حجم بافر، شرایط: ۱۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۲۵۰ میکرو لیتر حلال آلی آمینی، بافر استاتی با pH = ۵، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه

۳-۶-۴ حجم لیگاند (حلال استخراج کننده و کمپلکس دهنده)

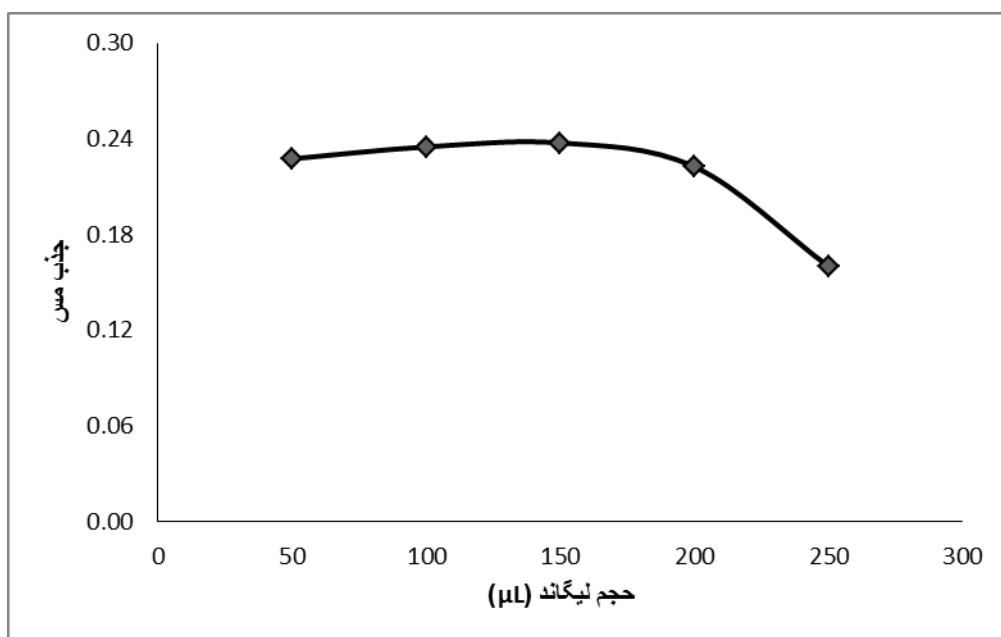
در این مرحله اثر حجم لیگاند ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین (حلال استخراج کننده و کمپلکس دهنده) در محدوده ۲۵۰-۵۰ میکرو لیتر مورد بررسی قرار گرفت.

در یک لوله آزمایش، ۴/۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر مس (II) وارد شد و به آن ۱/۵ میلی لیتر محلول بافر استاتی با pH=۵/۰ افزوده شد و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رقیق شد. سپس حجم های متفاوتی از لیگاند ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین (حلال استخراج کننده و کمپلکس دهنده) در آزمایشات جداگانه افزوده شد. این مخلوط به مدت ۴ دقیقه ورتکس گردید و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس فاز آبی که در قسمت پایین لوله قرار گرفته را با استفاده از سرنگ جدا نموده و فاز آلی (حلال آلی استخراج کننده) باقی مانده در لوله را به کمک میکروپیپت برداشته و اندازه گیری نموده و به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با نیتریک اسید ۰/۰۱ مولار در اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرو لیتر رقیق و نهایتاً جذب محلول نمونه توسط

دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد همانند شرایط بالا در غیاب یون مس به دست آمد و اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۸) و در شکل (۳-۷) مشاهده می شود. همانطور که نتایج نشان می دهد، برای محلول مس با غلظت ۰/۲ میلی گرم بر لیتر سیگنال تجزیه ای تا حجم ۱۵۰ میکرولیتر تقریباً ثابت است اما به علت این که در پایان استخراج جمع آوری حجم کم فاز آلی استخراجی در حجم های ۵۰ و ۱۰۰ میکرولیتر به دلیل حلالیت جزئی در آب مشکل است لذا حجم ۱۵۰ میکرولیتر به عنوان حجم بهینه انتخاب شد همچنین با افزایش حجم لیگاند (حلال استخراج کننده و کمپلکس دهنده) سیگنال تجزیه ای به دلیل اثر رقت کاهش می یابد. در نتیجه حجم ۱۵۰ میکرولیتر لیگاند آن و آن دی متیل آن اکتیل آمین به عنوان عامل کمپلکس دهنده و حلال استخراج کننده برای به دست آوردن ۱۰۰ میکرولیتر فاز آلی استخراج شده، در آزمایش های بعدی استفاده شد.

جدول (۳-۸) بررسی اثر حجم لیگاند (حلال استخراج کننده و کمپلکس دهنده)

حجم لیگاند (میکرو لیتر)	جذب مس	راندمان استخراج (%)	حجم فاز آلی جمع آوری شده (میکرولیتر)
۵۰	۰/۲۲۸	۴۹/۸	۲۰
۱۰۰	۰/۲۳۵	۵۱/۹	۵۰
۱۵۰	۰/۲۳۸	۵۲/۶	۱۰۰
۲۰۰	۰/۲۲۳	۴۸/۴	۱۵۰
۲۵۰	۰/۱۶۰	۳۰/۸	۲۰۰



شکل (۷-۳) بررسی حجم لیگاند (حلال استخراج کننده و کمپلکس دهنده)، شرایط: ۱۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با pH = ۵، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه

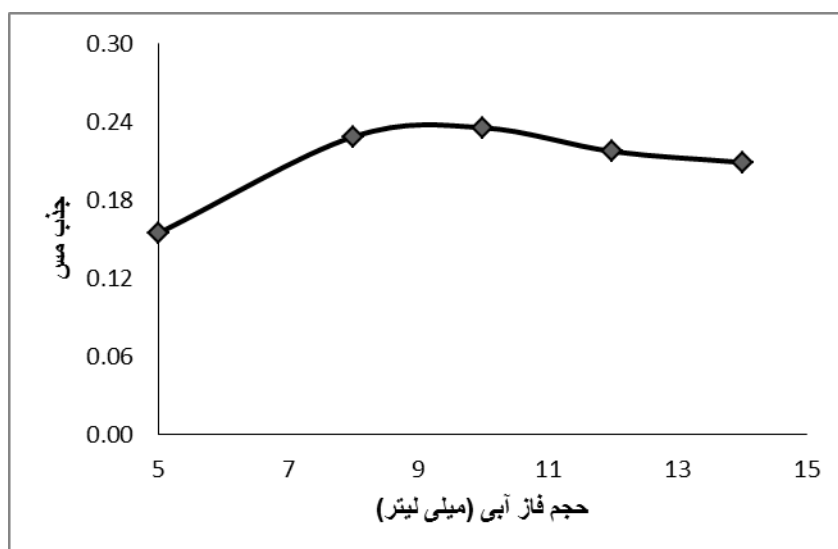
۳-۶-۵ بررسی حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج

اثر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج به دو صورت مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی اول به گونه‌ای عمل شد که مقدار میلی گرم مس در محلول ثابت باشد. برای این منظور محلول‌هایی از نمونه با حجم‌هایی در محدوده ۵/۰-۱۴/۰ میلی لیتر، حاوی ۰/۰۰۲ میلی گرم مس، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی pH=۵/۰ و ۱۵۰ میکرولیتر حلال ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین تهیه شدند. محلول‌ها به مدت ۴ دقیقه ورتکس و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. سپس فاز آبی که در قسمت پایین لوله قرار گرفته را با استفاده از سرنگ جدا نموده و فاز آلی (حلال آلی استخراج کننده) باقی مانده در لوله را به کمک میکروپیت برداشته و اندازه‌گیری نموده و به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با نیتریک اسید ۰/۰۱ مولار در اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق و نهایتاً

جذب محلول نمونه توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد همانند شرایط بالا در غیاب یون مس به دست آمد و اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۹-۳) و شکل (۸-۳) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود در حجم های کم فاز آبی، راندمان استخراج کم است و این امر ناشی از عدم تشکیل محلول ابری مناسب است، از طرفی با افزایش حجم فاز آبی، حجم فاز آلی جمع آوری شده کاهش می یابد که این امر ناشی از افزایش انحلال پذیری حلال استخراج کننده در فاز آبی می باشد. به همین علت حجم ۱۰/۰ میلی لیتر از نمونه به عنوان حجم بهینه نمونه در نظر گرفته شد.

جدول (۹-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی در میکروگرم ثابت

حجم نمونه آبی (mL)	جذب مس	راندمان استخراج (%)	حجم فاز آلی استخراج شده (μL)
۵	۰/۱۵۵	۲۹/۳	۱۲۰
۸	۰/۲۲۸	۵۰/۰	۱۱۰
۱۰	۰/۲۳۸	۵۲/۶	۱۰۰
۱۲	۰/۲۱۷	۴۶/۹	۹۵
۱۴	۰/۲۰۹	۴۴/۵	۹۰



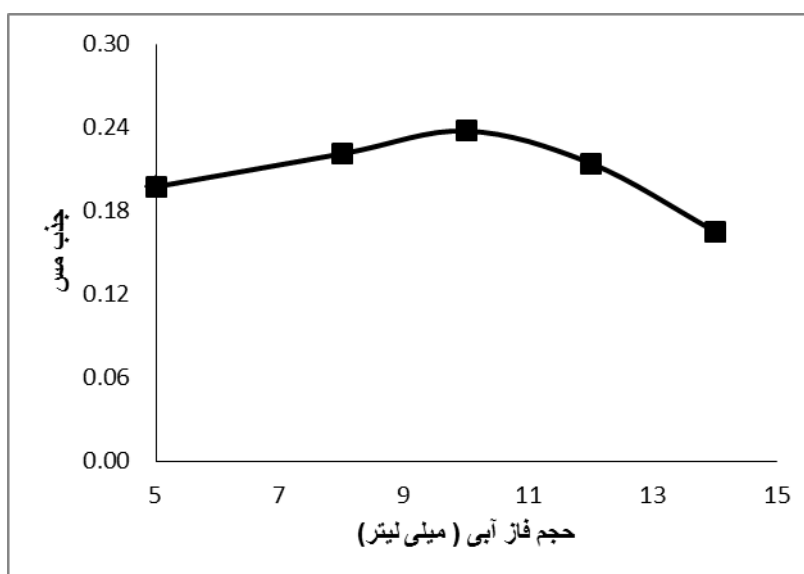
شکل (۳-۸) بررسی تاثیر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج در میلی گرم ثابت مس، شرایط آزمایش: ۰/۰۰۲ میلی گرم مس، ۱۵۰ میکرو لیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی-لیتر بافر استاتی با pH = ۵، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه

در بررسی دوم، به محلول‌های مس (با حجم‌هایی در محدوده ۵/۰-۱۴/۰ میلی‌لیتر با غلظت ثابت ۰/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر)، ۱/۵ میلی‌لیتر بافر استاتی pH=۵/۰ و ۱۵۰ میکرولیتر حلال آن و آن دی متیل آن اکتیل آمین افزوده شد. محلول‌ها به مدت ۴ دقیقه ورتکس و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. سپس فاز آبی که در قسمت پایین لوله قرار گرفته را با استفاده از سرنگ جدا نموده و فاز آلی (حلال آلی استخراج کننده) باقی مانده در لوله را به کمک میکروپیپت برداشته و اندازه‌گیری نموده و به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با نیتریک اسید ۰/۰۱ مولار در اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق و نهایتاً جذب محلول نمونه توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس(II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۹) آورده شده است. نتایج هر دو آزمایش نشان می‌دهد که تا ۱۰/۰ میلی‌لیتر راندمان استخراج افزایش و بعد از آن به دلیل کم شدن شدت جریان گردابی در

حجم‌های بالا کاهش می‌یابد. بدین ترتیب ۱۰/۰ میلی‌لیتر به عنوان حجم بهینه برای نمونه آبی انتخاب شد.

جدول (۱۰-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی در غلظت ثابت

حجم فاز آلی استخراج شده	راندمان استخراج (%)	جذب مس	حجم نمونه آبی
۱۲۰	۴۱/۴	۰/۱۹۷	۵
۱۱۰	۴۸/۱	۰/۲۲۱	۸
۱۰۰	۵۲/۶	۰/۲۳۸	۱۰
۹۵	۴۶/۱	۰/۲۱۴	۱۲
۹۰	۳۲/۳	۰/۱۶۵	۱۴



شکل (۹-۳) بررسی تاثیر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج در غلظت ثابت مس، شرایط آزمایش: محلول ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرو لیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با pH = ۵، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه

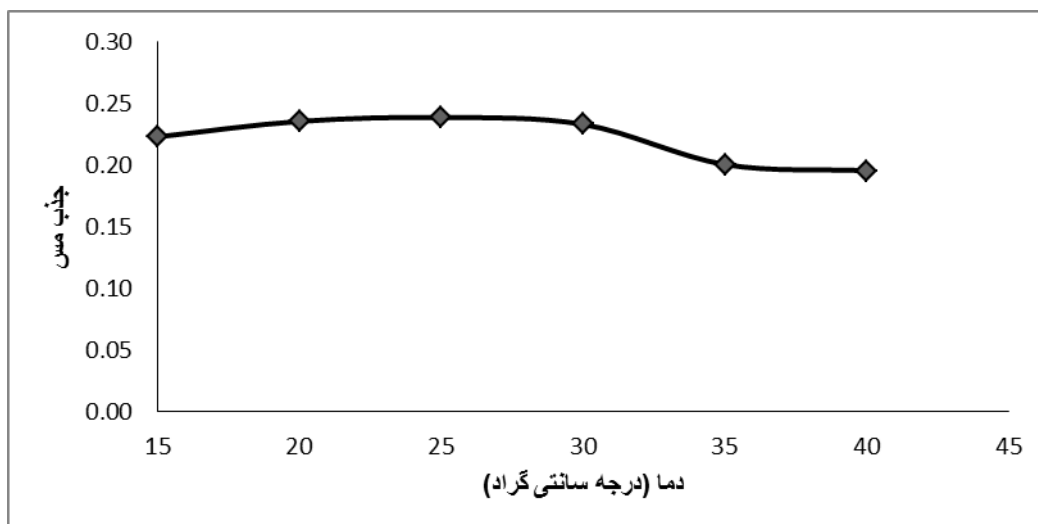
۳-۶-۶ بررسی اثر دما

در این مرحله تاثیر دما بر استخراج در محدوده ۴۰-۱۵ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت.

در یک لوله آزمایش، ۴/۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر مس (II) وارد شد و به آن ۱/۵ میلی لیتر محلول بافر استاتی با $pH=5/0$ افزوده شد و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رقیق شد. سپس در دماهای متفاوت به آن‌ها ۱۵۰ میکرولیتر حلال آن و آن دی متیل آن اکتیل آمین (حلال استخراج و عامل کمپلکس دهنده) اضافه شد؛ این مخلوط به مدت ۴ دقیقه ورتکس گردید و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. پس از انتقال کامل فاز آلی جدا شده به یک ویال، با نیتریک اسید ۰/۰۱ مولار در اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق و نهایتاً جذب محلول نمونه توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مانند نمونه اندازه گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه ای یا جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۱۱) و در شکل (۳-۱۰) آورده شده است. نتایج نشان می دهد که مقدار استخراج آنالیت توسط حلال آلی در دامنه دمایی ۳۰-۱۵ درجه سانتی گراد تقریباً ثابت می باشد و در دماهای بالاتر کاهش می یابد که می تواند ناشی از ناپایداری حلال استخراج کننده به خاطر افزایش حلالیت آن در فاز آبی در دماهای بالا باشد. لذا در بررسی های بعدی از دمای ۲۵ درجه سانتی گراد که دمای محیط نیز می باشد، استفاده شد.

جدول (۱۱-۳) نتایج حاصل از بررسی دما بر راندمان استخراج

دما	جذب مس	راندمان استخراج (%)	حجم فاز آلی استخراج شده
۱۵	۰/۲۲۳	۴۸/۴	۱۰۰
۲۰	۰/۲۳۵	۵۱/۹	۱۰۰
۲۵	۰/۲۳۸	۵۲/۸	۱۰۰
۳۰	۰/۲۳۳	۵۱/۲	۱۰۰
۳۵	۰/۲۰۰	۴۲/۱	۹۵
۴۰	۰/۱۹۵	۴۰/۷	۹۵



شکل (۱۰-۳) بررسی اثر دما، شرایط آزمایش: ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرولیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه

۳-۶-۷ بررسی اثر مدت زمان ورتکس

زمان ورتکس در محدوده ۱-۶ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. محلول‌های نمونه و شاهد مطابق

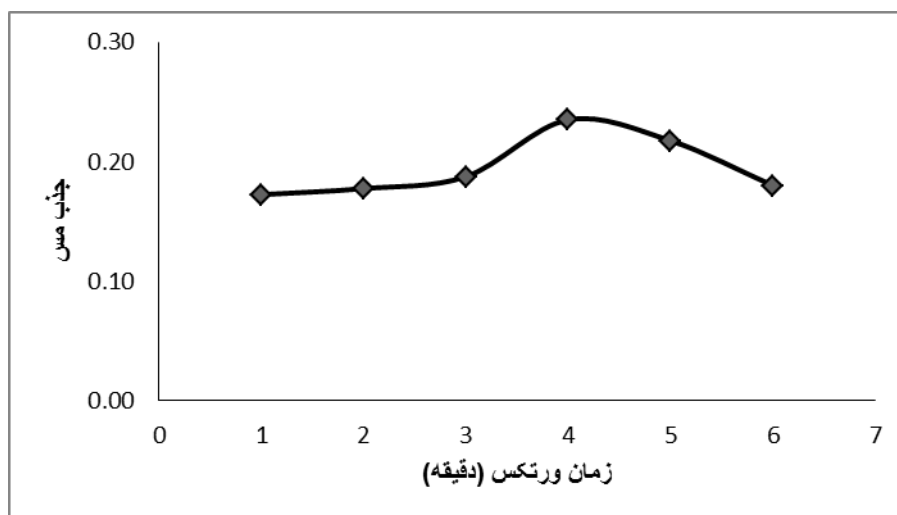
بخش ۰ تهیه شدند و به آن‌ها ۱۵۰ میکرولیتر حلال ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین (حلال

استخراج و عامل کمپلکس دهنده) اضافه شد. محلول‌های نمونه و شاهد در زمان‌های ۱ تا ۶ دقیقه

ورتکس گردیدند و سپس به مدت ۱۰ دقیقه (با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه) سانتریفیوژ شدند. پس از انتقال کامل فاز آلی جدا شده به یک ویال، با نیتریک اسید ۰/۰۱ مولار در اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق و نهایتاً جذب محلول نمونه توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مانند نمونه اندازه گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه ای یا جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۱۲-۳) و در شکل (۱۱-۳) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود در مدت زمان ۴ دقیقه ورتکس، بیشترین راندمان استخراج حاصل می شود و می توان گفت که در این مدت زمان حلال آن دی متیل آن اکتیل آمین بهتر در محلول پخش می شود و آنالیت بیشتری را به خود جذب می کند.

جدول (۱۲-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر زمان ورتکس بر راندمان استخراج

زمان ورتکس (min)	جذب مس	راندمان استخراج (%)	حجم فاز آلی استخراج شده (μL)
۱	۰/۱۷۳	۳۴/۳	۱۰۰
۲	۰/۱۷۸	۳۵/۷	۱۰۰
۳	۰/۱۸۸	۳۸/۶	۱۰۰
۴	۰/۲۳۸	۵۲/۶	۱۰۰
۵	۰/۲۱۸	۴۷/۰	۱۰۰
۶	۰/۱۸۰	۳۶/۵	۱۰۰



شکل (۱۱-۳) بررسی اثر زمان ورتکس، شرایط آزمایش: ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرولیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $pH=5$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه

۳-۶-۸ بهینه سازی قدرت یونی محلول (اثر نمک)

اثر نمک از فاکتورهایی است که به صورت عمومی در روش‌های استخراجی مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای بررسی این اثر به صورت زیر عمل شد:

به یک لوله آزمایش حاوی ۴/۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر مس (II)، ۱/۵ میلی لیتر محلول بافر استاتی با $pH=5$ ، حجم‌های متفاوت ۰-۴/۰ میلی لیتر از محلول نمک پتاسیم نیترات (۱۰/۰ (w/v)٪ در آزمایشات جداگانه افزوده شد و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رقیق شد. سپس به آن ۱۵۰ میکرولیتر حلال آن و آن دی متیل آن اکتیل آمین اضافه شد؛ این مخلوط به مدت ۴ دقیقه ورتکس گردید و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در ۶۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد.

در این بخش محدوده غلظتی (w/v) ۰-۴٪ از نمک پتاسیم نیترات جهت بررسی قدرت یونی استفاده گردید. همان طور که در جدول (۱۳-۳) و شکل (۱۲-۳) مشاهده می‌شود، با افزایش میزان

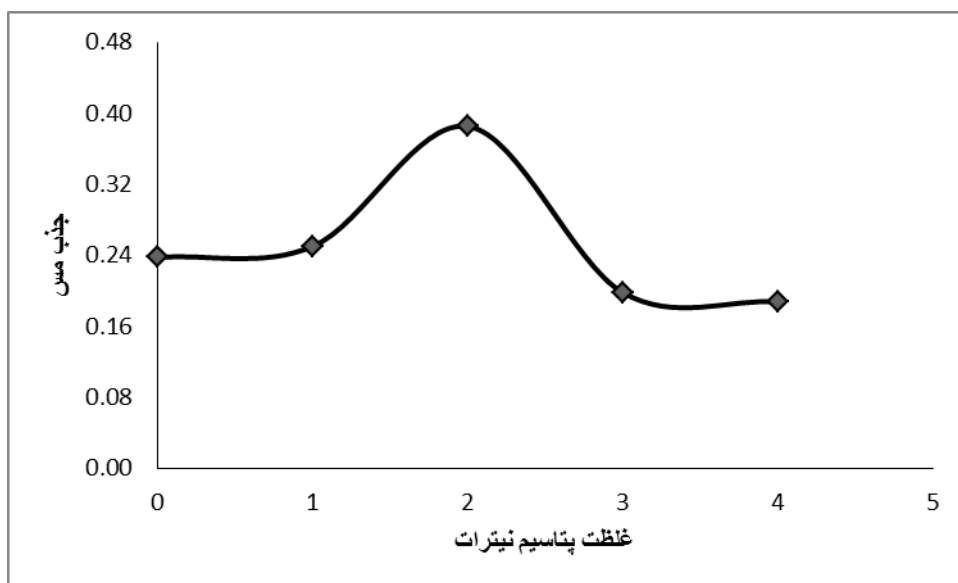
نمک تا ۲٪ (w/v) ، سیگنال تجزیه‌ای و درصد بازیابی افزایش و سپس کاهش می‌یابد.

یون‌های حاصل از تفکیک نمک، آنالیت‌ها را در محیط آبی جابجا می‌کنند و در نتیجه انتقال جرم آنها به درون فاز آلی افزایش می‌یابد [۴۲]. از آنجایی که چگالی لیگاند آن آن دی متیل آن اکتیل آمین (فاز آلی) نزدیک به محلول نمونه (فاز آبی) است، افزودن نمک قبل از استخراج با تغییر چگالی محلول، منجر به جداسازی بهتر فازها شد.

همچنین نمک با کاهش حلالیت آنالیت‌ها در فاز آبی می‌تواند باعث افزایش توزیع آن‌ها به درون فاز آلی شود. به عبارت دیگر نمک، آب اطراف آنالیت را جذب کرده و بدین صورت آنالیت راحت‌تر می‌تواند به فاز آلی انتقال یابد [۴۲]. کاهش سیگنال‌های تجزیه‌ای در مقادیر بیشتر از ۲٪ (w/v) را می‌توان به افزایش ویسکوزیته محلول آبی و کاهش انتقال جرم آنالیت از محلول به حلال آلی نسبت داد. همچنین افزایش بیش از حد نمک و ایجاد حالت اشباع مانع از استخراج آنالیت‌ها و کاهش سیگنال تجزیه‌ای شد [۴۲]. لذا در ادامه بررسی اثر پارامترها از ۲٪ (w/v) نمک KNO_3 استفاده گردید.

جدول (۳-۱۳) نتایج حاصل از افزودن درصدهای مختلف از نمک KNO_3

درصد KNO_3 افزوده شده (w/v)	جذب مس	راندمان استخراج (%)	حجم فاز آلی استخراج شده (μL)
۰	۰/۲۳۸	۵۲/۶	۱۰۰
۱	۰/۲۵۰	۵۶/۲	۱۰۰
۲	۰/۳۸۵	۹۴/۲	۱۰۰
۳	۰/۱۹۸	۴۱/۴	۱۰۰
۴	۰/۱۸۸	۳۸/۶	۱۰۰



شکل (۳-۱۲) بررسی اثر نمک، شرایط آزمایش: ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرو لیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه

۳-۶-۹ بررسی اثر نوع نمک

پس از بررسی اثر نمک، برای دستیابی به حساسیت بیشتر، نوع نمک شامل نمک‌های، پتاسیم کلرید، سدیم کلرید و پتاسیم نیترات مورد بررسی قرار گرفت.

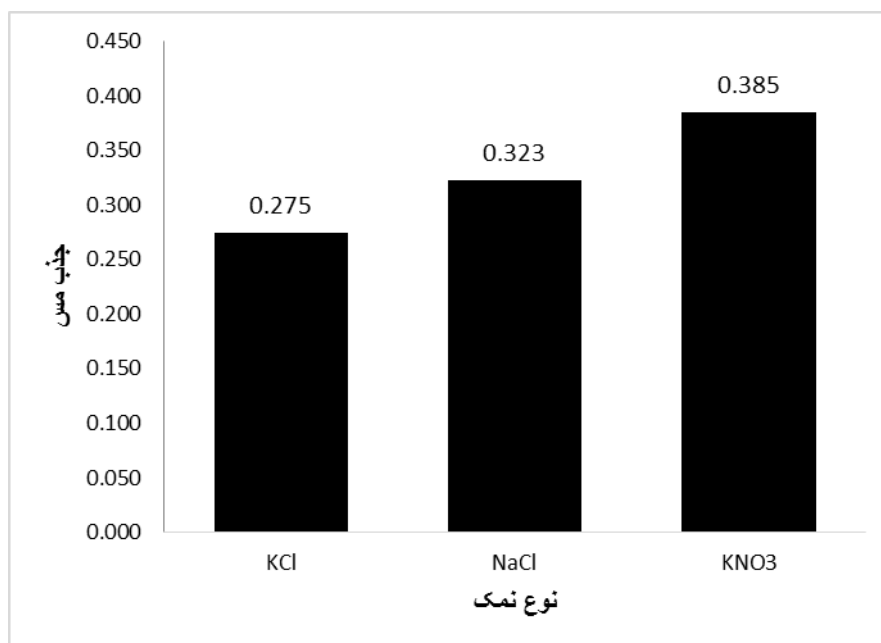
در یک لوله آزمایش، ۴/۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر مس (II) وارد شد و به آن ۱/۵ میلی لیتر محلول بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ افزوده شد سپس ۲/۰ میلی لیتر محلول (w/v) ۱۰/۰٪ (برای دستیابی به غلظت بهینه نمک (۲٪(w/v) از هر کدام از نمک‌های پتاسیم کلرید، سدیم کلرید، پتاسیم نیترات در آزمایشات جداگانه اضافه شد و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رقیق شد و به آن‌ها ۱۵۰ میکرو لیتر حلال آن و آن دی متیل آن اکتیل آمین (حلال استخراج و عامل کمپلکس دهنده) اضافه شد. محلول‌های نمونه و شاهد به مدت ۴ دقیقه ورتکس گردیدند و سپس به مدت ۱۰ دقیقه (با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه) سانتریفیوژ شدند. پس از انتقال کامل فاز آلی جدا شده به یک ویال، با نیتریک اسید ۰/۰۱ مولار در اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرو لیتر رقیق و نهایتاً جذب محلول نمونه

توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مانند نمونه اندازه گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه ای یا جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن جدول (۳-۱۴) و در شکل (۳-۱۳) آورده شده است.

نتایج نشان می دهد که میزان جذب مس بدین ترتیب $KNO_3 > NaCl > KCl$ است که احتمالا می تواند بخاطر مزاحمت بیشتر یون کلر در غلظت های بالا باشد.

جدول (۳-۱۴) بررسی اثر نوع نمک بر راندمان استخراج

نوع نمک افزوده شده	جذب مس	راندمان استخراج (%)	حجم فاز آلی استخراج شده (μL)
KNO_3	۰/۳۸۵	۹۴/۲	۱۰۰
KCl	۰/۲۷۵	۶۳/۲	۱۰۰
NaCl	۰/۳۲۳	۷۶/۵	۱۰۰



شکل (۳-۱۳) بررسی اثر نوع نمک، شرایط آزمایش: ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۲ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرو لیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ ، ۲٪ نمک، ۴ دقیقه ورتکس، ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور دقیقه

۳-۶-۱۰ بهینه سازی زمان سانتریفیوژ

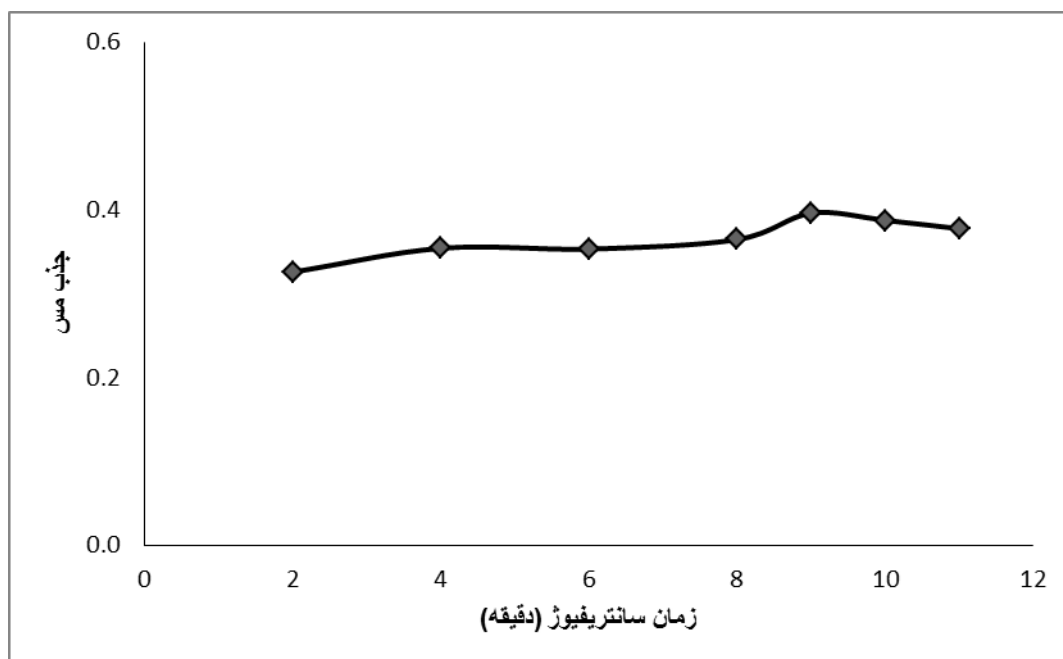
یکی دیگر از پارامترهای موثر بر بازده استخراج زمان سانتریفیوژ است که به صورت زیر مورد بررسی قرار گرفت:

در یک لوله آزمایش، ۴/۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ میلی گرم بر لیتر مس (II) وارد شد سپس به آن ۱/۵ میلی لیتر محلول بافر استاتی با $\text{pH} = 5$ و ۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم نترات (۱۰٪ (w/v) اضافه شد و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رقیق شد و به آن ۱۵۰ میکرو لیتر حلال ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین (حلال استخراج و عامل کمپلکس دهنده) اضافه شد. محلول به مدت ۴ دقیقه ورتکس گردید. سپس محلول ها در زمان های ۲ تا ۱۱ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شدند. پس از انتقال کامل فاز آلی جدا شده به یک ویال، با نیتریک اسید ۰/۰۱ مولار در اتانول تا

حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق و نهایتاً جذب محلول نمونه توسط دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه-گیری شد. جذب محلول شاهد هم مانند نمونه اندازه گیری شد، با این تفاوت که به آن مس(II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه ای یا جذب مس در نظر گرفته شد. سانتیفریوژ موجب شکستن محیط امولسیون و سرعت بخشیدن به جدایی فازها به منظور جداسازی محلول حاوی آنالیت استخراج شده می شود. در طی زمان های کمتر قطره های معلق در محلول و قطره های جذب شده به دیواره داخلی لوله آزمایش که حاوی کمپلکس مس(II) می باشند به طور کامل جدا نمی شوند، بنابراین حجم فاز آلی جدا شده کم خواهد بود، که این امر سبب کاهش راندمان استخراج می شود. از طرفی زمان طولانی سانتیفریوژ نیز برای استخراج مناسب نیست، زیرا در اثر طولانی شدن زمان و گرم شدن محلول بخشی از حلال آلی در فاز آبی حل می شود که این امر سبب کاهش راندمان استخراج می شود. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۵) و در شکل (۳-۱۴) نشان می دهد که بازده استخراج با افزایش زمان سانتیفریوژ تا ۹ دقیقه افزایش یافته و از آن پس کاهش می یابد. بنابراین ۹ دقیقه به عنوان زمان سانتیفریوژ در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۱۵) بررسی اثر زمان سانتیفریوژ بر راندمان استخراج

زمان سانتیفریوژ	جذب مس	راندمان استخراج (%)	حجم فاز آلی استخراج شده (μL)
۲	۰/۳۲۶	۷۷/۵	۸۵
۴	۰/۳۵۴	۸۵/۵	۹۰
۶	۰/۳۵۳	۸۵/۳	۹۵
۸	۰/۳۶۵	۸۸/۴	۱۰۰
۹	۰/۳۹۶	۹۷/۷	۱۰۰
۱۰	۰/۳۸۸	۹۴/۹	۱۰۰
۱۱	۰/۳۷۸	۹۲/۱	۹۵



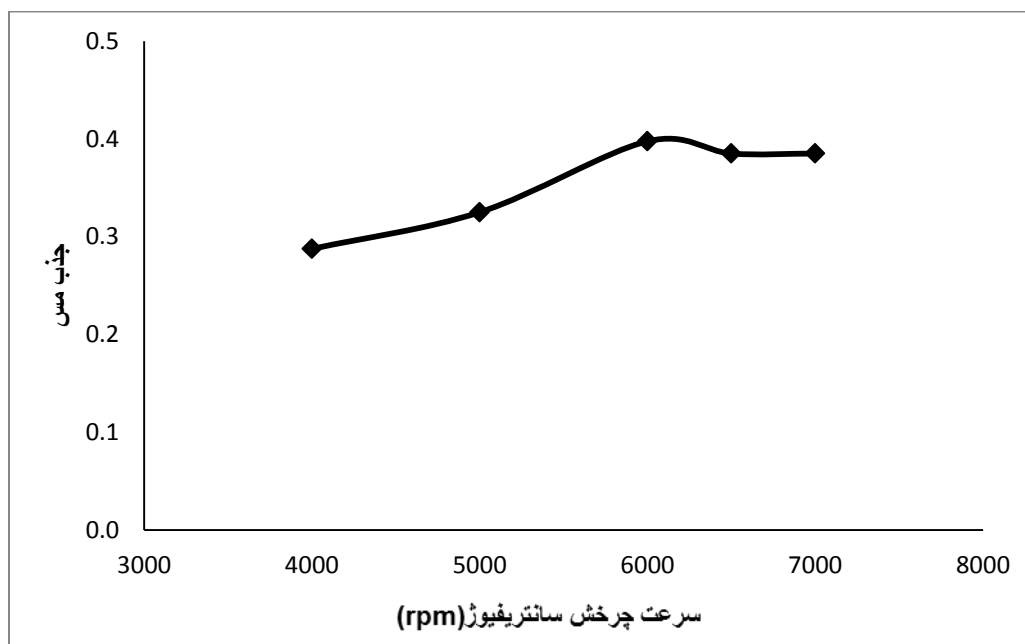
شکل (۳-۱۴) بررسی اثر زمان سانتریفیوژ، شرایط آزمایش: ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرولیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با pH = ۵، ۲٪ نمک KNO_3 ، ۴ دقیقه ورتکس، سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه

۳-۶-۱۱ بهینه سازی سرعت چرخش سانتریفیوژ

یکی دیگر از پارامترهای موثر سرعت چرخش سانتریفیوژ است که طبق روش ارائه شده در بخش (۳-۶-۱۰) دور چرخش سانتریفیوژ در هر دقیقه در محدوده ۴۰۰۰-۷۰۰۰ مورد بررسی قرار گرفت که با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۱۶) و در شکل (۳-۱۵) سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به عنوان سرعت چرخش بهینه سانتریفیوژ انتخاب شد. با افزایش سرعت سانتریفیوژ تا ۶۰۰۰ دور بر دقیقه، مقدار فاز آلی جدا شده بیشتر شده و در نتیجه میزان استخراج افزایش پیدا می کند. با افزایش سرعت سانتریفیوژ از ۵۰۰۰ دور بر دقیقه به بالا، مقدار فاز آلی جدا شده ثابت باقی می ماند و در نتیجه میزان سیگنال های تجزیه ای تقریباً ثابت باقی می ماند.

جدول (۳-۱۶) نتایج حاصل از تغییر سرعت چرخش سانتریفیوژ

سرعت سانتریفیوژ (rpm)	جذب مس	راندمان استخراج (%)	حجم فاز آلی استخراج شده (μL)
۴۰۰۰	۰/۲۸۸	۶۶/۷	۹۵
۵۰۰۰	۰/۳۲۵	۷۷/۳	۹۵
۶۰۰۰	۰/۳۹۸	۹۷/۷	۱۰۰
۶۵۰۰	۰/۳۸۵	۹۴/۲	۱۰۰
۷۰۰۰	۰/۳۸۵	۹۴/۲	۱۰۰



شکل (۳-۱۵) بررسی اثر سرعت چرخش سانتریفیوژ، شرایط آزمایش: ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۲ میلی گرم بر لیتر مس، ۱۵۰ میکرو لیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با pH = ۵، ۲٪ نمک KNO_3 ، ۴ دقیقه ورتکس، ۹ دقیقه سانتریفیوژ

۳-۶-۱۲ نتایج حاصل از بهینه‌سازی یک متغیر در زمان

نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر روی میزان استخراج به روش

یک متغیر در زمان در جدول (۳-۱۷) آورده شده است.

جدول (۳-۱۷) نتایج حاصل از بهینه‌سازی یک متغیر در زمان

پارامتر	مقدار بهینه
pH محلول	۵/۰
نوع بافر	استاتی
حجم بافر (میلی لیتر)	۱/۵
حجم حلال آلی (μL)	۱۵۰
حجم فاز آبی (mL)	۱۰/۰
دما (درجه سانتی‌گراد)	۲۵
زمان ورتکس (دقیقه)	۴
قدرت یونی (w/v)	۲/۰
نوع نمک	KNO_3
زمان سانتریفیوژ (دقیقه)	۹
تعداد دور چرخش سانتریفیوژ (rpm)	۶۰۰۰

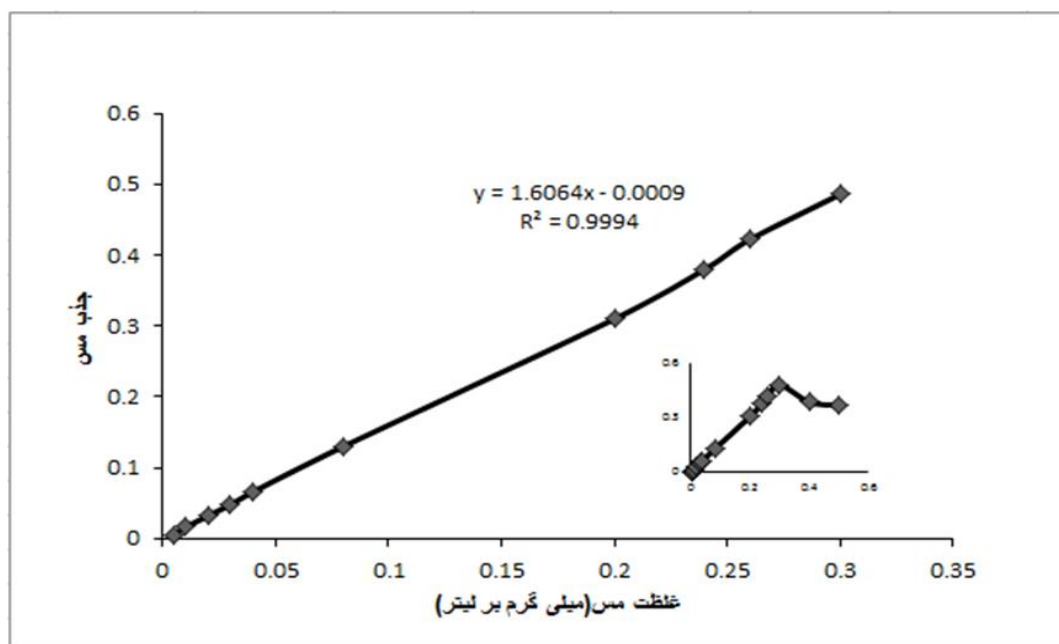
۷-۳ رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ

کالیبراسیون مهمترین مرحله در توسعه یک روش تجزیه‌ای می‌باشد. با استفاده از کالیبراسیون، می‌توان رابطه‌ای مناسب بین غلظت نمونه مورد آنالیز و سیگنال ثبت شده در آشکارساز را به دست آورد. ارزش و کارایی یک روش آنالیز با توجه به گستره دامنه خطی آن و حساسیت و تکرارپذیری نتایج در آن قابل ارزیابی می‌باشد. این پارامترها با توجه به منحنی کالیبراسیون برای یک روش قابل استخراج می‌باشد.

پس از دستیابی به شرایط بهینه استخراج مس (II)، منحنی کالیبراسیون آن در غلظت‌های مختلف به دست آمد. در یک لوله آزمایش ۴ میلی لیتر محلول مس (II) با غلظت‌های متفاوت وارد شد و به آن ۱/۵ میلی لیتر محلول بافر استاتی با $pH=5/0$ ، ۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم نیترات ۱۰/۰٪ اضافه شد و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رقیق شد. سپس به آن ۱۵۰ میکرولیتر حلال ان و ان دی متیل ان اکتیل آمین افزوده شد. عمل استخراج بر روی نمونه تحت شرایط بهینه انجام گرفت و فاز آلی جدا شده با نیتریک اسید ۰/۰۱ مولار در اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق شد و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. بر روی محلول شاهد هم مثل نمونه استخراج انجام شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد و جذب آن اندازه‌گیری شد. نتایج اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب مس در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۱۶) آورده شده است. در معادلات ارائه شده در جدول (۳-۱۹)، Y ، جذب مس (II) (سیگنال تجزیه ای)، X غلظت مس (II) بر حسب میلی گرم بر لیتر و R^2 ضریب همبستگی است.

جدول (۳-۱۸) نتایج حاصل از کالیبراسیون پیش تغلیظ مس (II)

سیگنال	غلظت مس (II) (میلی گرم بر لیتر)
۰/۰۰۵	۰/۰۰۵
۰/۰۱۶	۰/۰۱
۰/۰۳۲	۰/۰۲
۰/۰۴۸	۰/۰۳
۰/۰۶۶	۰/۰۴
۰/۱۳۰	۰/۰۸
۰/۳۱۰	۰/۲
۰/۳۸۸	۰/۲۴
۰/۴۲۲	۰/۲۶
۰/۴۸۶	۰/۳۰



شکل (۳-۱۶) منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ مس (II): شرایط آزمایش: ۱۵۰ میکرو لیتر حلال آلی، ۱/۵ میلی لیتر بافر استاتی با pH = ۵، نمک ۲٪ KNO₃، ۴ دقیقه ورتکس، ۹ دقیقه سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه

جدول (۱۹-۳) نتایج حاصل از کالیبراسیون پیش تغلیظ

آنالیت	معادله کالیبراسیون	R^2	ناحیه خطی (میلی گرم بر لیتر)	طول موج (نانومتر)
مس (II)	$y = 1/6064x - 0/0009$	0/9994	0/005-0/3	۳۲۴/۸

۳-۸ بررسی اثر گونه‌های مزاحم

برای بررسی قابلیت کاربرد روش میکرواستخراج مایع مبتنی بر لیگاند آمینی، اندازه‌گیری مس (II) در نمونه‌های حقیقی، اثر مزاحمت‌های احتمالی در پیش‌تغلیظ مس (II) و اندازه‌گیری آن با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای مورد استفاده قرار گرفت. در بررسی اثر یون‌های مزاحم، اصولاً کاهش سیگنال تجزیه‌ای، ناشی از رقابت سایر یون‌ها در تشکیل کمپلکس یا رسوب با عامل کمپلکس‌دهنده و یا آنالیت است. روش کار در بررسی اثر مزاحمت‌ها به صورت زیر بود:

ابتدا سیگنال محلول نمونه با سه بار تکرار، تحت شرایط بهینه و در غیاب یون‌های مزاحم اندازه‌گیری شد. به این صورت که در یک لوله سانتریفیوژ، ۴/۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر مس (II)، ۱/۵ میلی‌لیتر محلول بافر استاتی با $pH=5/0$ ، ۲/۰ میلی‌لیتر محلول پتاسیم نیترات ۱۰٪ اضافه شد و با آب مقطر تا حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رقیق شد. سپس به آن ۱۵۰ میکرولیتر حلال آن و آن دی‌متیل آن اکتیل آمین (حلال استخراج و عامل کمپلکس‌دهنده) اضافه شد. عمل استخراج بر روی نمونه تحت شرایط بهینه انجام گرفت و فاز آلی جدا شده با اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق شد. سپس جذب محلول‌ها با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر اندازه‌گیری شد.

در مرحله بعد میانگین جذب سه بار اندازه‌گیری (A) و نیز انحراف استاندارد آن‌ها محاسبه شد. محدوده قابل قبول برای نوسان سیگنال، با توجه به رابطه $\bar{A} \pm 3S_A$ به دست آمد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت احتمالی هر گونه، یون مورد نظر با نسبت ۱۰۰۰۰ برابر وزنی - وزنی، نسبت به یون مس (II) به محلول اولیه اضافه شد. اگر سیگنال تجزیه‌ای به دست آمده در حضور گونه مورد نظر در دامنه $\bar{A} \pm 3S_A$ قرار گیرد به این معنا است که گونه مورد نظر با نسبت موجود مزاحم نیست. در غیر این صورت نسبت وزنی - حجمی گونه مزاحم آنقدر کاهش داده شد تا سیگنال تجزیه‌ای در دامنه $\bar{A} \pm 3S_A$ قرار گیرد. نتایج حاصل این بررسی برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مس (II) در جدول (۳-۲۰) نشان می‌دهد که تنها گونه‌های CO^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} در نسبت ۵۰ برابر وزنی-وزنی مزاحم هستند، بنابراین روش مورد مطالعه روشی گزینش‌پذیر می‌باشد.

جدول (۳-۲۰) نتایج حاصل از بررسی گونه‌های مزاحم

نسبت غلظت گونه به غلظت مس (II)	گونه‌های مورد بررسی
۱۰۰۰۰	K^+ , Cl^- , Na^+ , NO_3^- , F^- , Cl^- , Li^+ , CH_3COO^- , HCOO^- , SO_3^{2-}
۵۰۰۰	SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+}
۱۰۰۰	SCN^- , Ba^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
۱۰۰	Hg^{2+} , Ni^{2+}
۵۰	CO^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+}

۳-۹ ارقام شایستگی اندازه گیری مس (II)

ارقام شایستگی روش، نظیر حد تشخیص (LOD)، گستره خطی (LR)، و دقت و صحت روش در استخراج مس (II)، توسط روش ارائه شده و اندازه گیری آن‌ها با FAAS در این قسمت بررسی خواهد شد. حد تشخیص یک روش، حداقل غلظت یا وزنی از آنالیت است که می‌تواند با سطح اطمینان مشخص آشکارسازی شود. برای محاسبه حد تشخیص از رابطه (۲-۳) استفاده خواهد شد.

$$LOD = \frac{KS_{bl}}{m} \quad \text{رابطه (۲-۳)}$$

S_{bl} = انحراف استاندارد شاهد

m = شیب منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ

K = ضریب اطمینان

بر طبق استدلال کزیر، مقدار منطقی و قابل قبول برای این ضریب ثابت عدد $k = 3$ است [۴۳].

با ۵ بار اندازه‌گیری تکراری روی محلول شاهد (فاقد آنالیت) طبق شرایط بهینه، و پس از محاسبه انحراف استاندارد نمونه شاهد و مشخص بودن شیب منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ برای آنالیت، می‌توان با استفاده از رابطه (۲-۳)، مقدار حد تشخیص روش را برای مس (II) به دست آورد که در جدول (۲۱-۳) آورده شده است.

جدول (۲۱-۳۰) حد تشخیص روش

ترکیب	انحراف استاندارد سیگنال شاهد (S_{bl})	حد تشخیص (میلی گرم بر لیتر)
مس (II)	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۰۹۳

۳-۹-۱ دقت و صحت روش

برای بررسی دقت و صحت روش، محلول‌هایی حاوی غلظت‌های متفاوتی از مس (II) در محدوده دامنه خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب و در شرایط بهینه عمل استخراج بر روی آن‌ها انجام گرفت. برای هر یک از غلظت‌های انتخاب شده، ۳ بار اندازه‌گیری تکراری انجام گرفت و با استفاده از سیگنال‌های تجزیه‌ای به دست آمده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون پیش‌تغلیظ، غلظت معادل با هر سیگنال تجزیه‌ای محاسبه شد، سپس انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای هر غلظت طبق رابطه (۳-۳) محاسبه گردید.

$$\%RSD = \frac{s_c}{\bar{c}} \times 100 \quad \text{رابطه (۳-۳)}$$

در این رابطه s_c ، انحراف استاندارد غلظت و $\bar{c}$ ، میانگین غلظت می‌باشد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۲) برای مس (II) نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت که روش مذکور دارای دقت و صحت قابل قبولی می‌باشد. مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۳ اندازه‌گیری و ۲ درجه آزادی، ۴/۳۰ می‌باشد. مقدار t از رابطه (۳-۴) به دست می‌آید:

$$t = \frac{X - \mu}{S} \sqrt{n} \quad \text{رابطه (۳-۴)}$$

در این رابطه X مقدار غلظت اندازه‌گیری شده، μ مقدار واقعی یا اولیه برای هر غلظت، S انحراف استاندارد مربوط به سه اندازه‌گیری تکراری و n تعداد تکرارها می‌باشد.

جدول (۳-۲۲) بررسی دقت و صحت در شرایط منحنی کالیبراسیون

درصد بازایی	مقدار t^*	RSD% (n=3)	غلظت آنالیت اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر) $\pm$ (انحراف استاندارد)	غلظت مس موجود در محلول آبی (میلی گرم بر لیتر)	آنالیت
۱۰۰	۰	۲/۵	۰/۰۴۰ $\pm$ ۰/۰۰۱	۰/۰۴۰	مس (II)
۱۰۲/۵	۰/۸۶	۴/۸۷	۰/۰۸۲ $\pm$ ۰/۰۰۴	۰/۰۸۰	
۱۰۱/۲	۱/۲۹	۱/۶۴	۰/۲۴۳ $\pm$ ۰/۰۰۴	۰/۲۴۰	

* مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای دو درجه آزادی برابر ۴/۳۰ می باشد.

۳-۱۰ فاکتور پیش تغلیظ^۱

فاکتور پیش تغلیظ (PF)، به صورت نسبت شیب منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ بر شیب منحنی کالیبراسیون مستقیم تعریف می شود [۴۴]. که در رابطه (۳-۵)، m_1 شیب منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ و m_2 شیب منحنی کالیبراسیون مستقیم است. که محاسبه شده است، مقدار فاکتور پیش تغلیظ برای مس (II)، ۲۲/۶ به دست آمد.

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

۳-۱۱ اندازه گیری مس (II) در نمونه های حقیقی

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی به منظور استفاده در نمونه های حقیقی با بافت های مختلف، این روش برای پیش تغلیظ، جداسازی و اندازه گیری مس (II) در نمونه ، آب شهر و چای با اعمال شرایط بهینه به کار گرفته شد.

¹ Preconcentration factor

۳-۱۱-۱ اندازه گیری مس (II) در نمونه آب شهر شاهرود

به منظور بررسی توانایی روش پیشنهادی برای استفاده جهت آنالیز نمونه حقیقی آب شهر شاهرود آب شهر با کاغذ صافی، صاف گردید سپس سه غلظت از نمونه مورد مطالعه انتخاب گردید. در یک بالن ۱۰/۰ میلی لیتری، ۲/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم نیتрат (w/v) ۱۰٪ و ۱/۵۰ میلی لیتر بافر استاتی pH=۵/۰، ۱/۰ میلی لیتر از محلول مس (II) با غلظت ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ میلی گرم بر لیتر افزوده شد و با آب شهر به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسید و سپس استخراج تحت شرایط بهینه انجام شد و در نهایت ۱۰۰/۰ میکرولیتر حلال آن دی متیل ان اکتیل آمین از هر یک از نمونه های آب شهر استخراج شده با اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق شد و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله ای اندازه گیری و سیگنال تجزیه ای حاصل ثبت شد و با استفاده از روش افزایش استاندارد تعیین مقدار گردید. هر آزمایش سه بار تکرار شد. نتایج حاصل برای مس (II) در جدول (۳-۲۳) گزارش شده است.

جدول (۳-۲۳) نتایج حاصل از پیش تغلیظ و اندازه گیری مس (II) در نمونه آب شهر شاهرود

غلظت اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	غلظت مس اندازه گیری شده	RSD% (n=3)	مقدار t^*	درصد بازیابی
۰/۰	<LOD	-	-	-
۰/۰۱۰	۰/۰۰۰۳ ± ۰/۰۱۰	۳	۰	۱۰۰
۰/۰۲	۰/۰۰۰۷ ± ۰/۰۱۹	۳/۶۸	۲/۴۸	۹۵
۰/۰۳	۰/۰۰۱ ± ۰/۰۳۱	۳/۲۲	۱/۷۳	۱۰۳/۳

* مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای دو درجه آزادی برابر ۴/۳۰ می باشد.

از مقایسه مقادیر t محاسبه شده با مقدار t بحرانی و نیز با توجه به درصد های بازیابی برای هر غلظت، می توان نتیجه گرفت روش پیشنهادی دارای صحت خوبی برای پیش تغلیظ، جداسازی و

اندازه‌گیری آنالیت مورد مطالعه در نمونه آب می‌باشد. مقادیر RSD به دست آمده، دقت خوب روش را برای آنالیز نمونه آب نشان می‌دهد.

۲-۱۱-۳ اندازه‌گیری مس (II) در نمونه چای ایرانی

روش هضم اسیدی برای نمونه چای بدین صورت انجام گرفت که ابتدا نمونه‌ی چای در داخل آون در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. سپس، ۱۰/۰ میلی‌گرم از نمونه خشک توزین و به یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد، ۷/۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ به آن اضافه شد و روی آن با شیشه ساعت پوشانده شد، به مدت یک شبانه روز بشر به همین صورت باقی ماند. محتوای آن در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه حرارت داده شد. پس از آن، نمونه سرد گردید تا زمانی که محلول شفاف شود (حدود یک ساعت) بعد، شیشه ساعت را برداشته و در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد تا اسید بخار شود، رسوب حاصله در ۵/۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۱ مولار کاملاً حل گردید و محلول با سدیم هیدروکسید خنثی گردید و محلول به یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل و به حجم رسانده شد [۴۵].

سپس برای بررسی نمونه حقیقی چای در یک بالن ۱۰/۰ میلی‌لیتری، ۲/۰ میلی‌لیتر محلول پتاسیم نیترات ۱۰٪ و ۱/۵۰ میلی‌لیتر بافر استاتی $pH=5/0$ ، یک میلی‌لیتر از محلول مس (II) با غلظت ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ میلی‌گرم بر لیتر افزوده شد و با محلول تهیه شده از چای به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید و سپس استخراج تحت شرایط بهینه انجام شد.

و در نهایت ۱۰۰/۰ میکرولیتر حلال آن دی متیل ان اکتیل آمین از هر یک از نمونه‌های چای استخراج شده با اتانول تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق شد و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. و سیگنال تجزیه‌ای حاصل ثبت شد و با استفاده از روش افزایش استاندارد تعیین مقدار گردید. هر آزمایش سه بار تکرار شد.

نتایج حاصل برای مس (II) در جدول (۳-۲۴) گزارش شده است.

جدول (۳-۲۴) نتایج حاصل از پیش تغلیظ و اندازه گیری مس (II) در نمونه چای ایرانی

درصد بازیابی	مقدار t^*	RSD% (n=3)	غلظت مس اندازه گیری شده	غلظت اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)
-	-	-	< LOD	۰/۰
۹۰	۲/۸۸	۴/۴۴	$۰/۰۰۹ \pm ۰/۰۰۰۶$	۰/۰۱
۹۵	۳/۴۶	۱/۵۷	$۰/۰۱۹ \pm ۰/۰۰۰۵$	۰/۰۲
۹۶/۶	۱/۷۳	۳/۴۴	$۰/۰۲۹ \pm ۰/۰۰۱$	۰/۰۳

* مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای دو درجه آزادی برابر ۴/۳۰ می باشد.

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از روش میکرواستخراج فاز مایع به کمک ورتکس و استفاده از یک لیگاند بر پایه آمین به عنوان عامل کمپلکس‌دهنده به کمک طیف سنجی جذب اتمی شعله مقادیر کم مس (II) اندازه‌گیری شد.

۴-۱ ارقام شایستگی روش

بررسی‌ها نشان داد که در ناحیه خطی غلظت برای مس (II) $0.005-0.3$ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. معادلات مربوط و مقادیر ضریب تعیین در جدول (۳-۱۹) آمده است. مطابق جدول (۳-۲۲) مقادیر انحراف معیار نسبی برای ۳ اندازه‌گیری تکراری در غلظت‌های 0.04 ، 0.08 و 0.240 میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برابر $2/5$ ، $4/87$ و $1/64$ برای مس (II) می‌باشد که نشان‌دهنده دقت خوب این روش است.

مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده برای غلظت‌های ذکر شده در جدول (۳-۲۲) بیانگر صحت خوب روش است. مقدار حد تشخیص برای مس (II) 0.00093 میلی‌گرم بر لیتر و فاکتور پیش تغلیظ تحت شرایط بهینه $22/6$ به دست آمد. بر اساس نتایج حاصل از اندازه‌گیری مس (II) در نمونه‌های چای و آب شهر در جدول (۳-۲۳) و جدول (۳-۲۴) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که می‌توان روش پیشنهادی را با دقت و صحت خوبی در اندازه‌گیری مس (II) در نمونه‌های حقیقی به کار گرفت.

۴-۲ مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش‌های موجود

در جدول (۴-۱) فهرستی از برخی از روش‌های پیش تغلیظ به کار گرفته شده برای اندازه‌گیری مس (II) آورده شده است. در این جدول پارامترهای مختلف، مانند حد تشخیص، دامنه خطی برای مقایسه آورده شده است. روش پیشنهادی نسبت به برخی از روش‌های گزارش شده بهتر است. مقایسه ارقام شایستگی گزارش شده برای این روش‌ها در اندازه‌گیری مس (II) با روش پیشنهادی نشان

می‌دهد که روش ارائه شده در این پروژه نسبت به برخی از روش‌های گزارش شده دارای حد تشخیص پایین‌تر و دامنه خطی وسیع‌تر می‌باشد.

جدول (۱-۴) مقایسه روش پیشنهادی با برخی از روش‌های گزارش شده برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مس (II)

مرجع	روش پیشنهادی	حد تشخیص (میلی گرم بر لیتر)	ناحیه خطی (میلی گرم بر لیتر)	حجم نمونه پیش تغلیظ	فاکتور پیش تغلیظ
[۱۵]	DLLME-SFO	۰/۰۰۰۹۳	-	۲۰	۲۰
[۱۶]	IL-DLLME	۰/۸۳	۲/۲-۱۲/۲	۱۰	-
[۱۹]	DLLME	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۳-۰/۱۲	۱۰	۴۸
[۲۰]	DLLME	۰/۰۰۱۲۳	۰-۸	۵	-
[۲۳]	PV-MGO	۰/۰۰۰۴	-	۴۰	۲۰
[۲۴]	CPE	۰/۰۰۱۶	-	۵۰	۵۵
کار حاضر	VA-LPME	۰/۰۰۰۹۳	۰/۰۰۵-۰/۳	۱۰	۲۲/۶

۴-۳ نتیجه گیری

در این پروژه از روش ساده و حساس میکرو استخراج مایع به کمک ورتکس برای پیش تغلیظ مقادیر کم مس (II)، قبل از اندازه گیری به کمک اسپکترومتری جذب اتمی شعله استفاده شده است. امکان استفاده از روش میکرواستخراج فاز مایع به کمک ورتکس و استفاده از حلال آلی بر پایه آمین برای جداسازی و پیش تغلیظ مس (II) به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله برای اولین بار در این کار تحقیقاتی مورد بررسی قرار گرفته است.

از مزایای روش پیشنهادی می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. مصرف کم حلال استخراج در حد چند صد میکرو لیتر از مزایای این روش می باشد.
۲. روشی ساده، سریع و دقیق است.
۳. عدم نیاز به استفاده از حلال های آلی هالوژنه و حلال های پخش کننده
۴. برای اجرای روش به تجهیزات ساده، ارزان و قابل دسترسی نیاز داریم، بنابراین به-عنوان یک روش تجزیه معمول در آزمایشگاه ها می تواند استفاده شود.
۵. نسبت به روش هایی که در آن ها از حلال پخش کننده و حلال آلی استفاده می شود از سمیت کمتری برخوردار است.
۶. نسبت به سایر روش ها ضریب توزیع بهتری دارد.
۷. فاکتور تغلیظ و بازیابی مناسبی دارد.
۸. دارای صحت بالا در آنالیز نمونه های حقیقی است.

۴-۴ آینده نگری

- ✓ کاربرد روش پیشنهادی در پیش تغلیظ و اندازه گیری سایر یون های فلزی
- ✓ کاربرد روش پیشنهادی در پیش تغلیظ و اندازه گیری آلاینده های زیست محیطی و ترکیبات دارویی
- ✓ کاربرد سایر روش های پیش تغلیظ جهت اندازه گیری یون فلزی مورد مطالعه

فهرست منابع

- [1] G. W. C. Kaye , T. H. Laby, *Tables of Physical and Chemical Constants*, Longman, 16th Edition, 1995. .
- [2] “www.ngdir.com.” .
- [3] H. Wayne Richardson, *Handbook of copper compounds and applications*, CRC Press, New York, USA, 1997. .
- [4] “D. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida, USA, 2004.”
- [5] W. F. Smith, J. Hashemi, (2003). *Foundations of Materials Science and Engineering*. McGraw-Hill Professional. p. 223. .
- [6] L. Engström, A.G. Aurubis , *The Copper Book for Architecture*, Sweden, Second edition 2013. .
- [7] “<https://www.verywellhealth.com/copper-benefits-4178854>.” .
- [8] M. Hassan, Z. Erbas, U. Alshana, and M. Soylak, “Ligandless reversed-phase switchable-hydrophilicity solvent liquid–liquid microextraction combined with flame-atomic absorption spectrometry for the determination of copper in oil samples,” *Microchem. J.*, vol. 156, no. February, p. 104868, 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.104868.
- [9] M. Harja, G. Buema, N. Lupu, H. Chiriac, D. D. Herea, and G. Ciobanu, “Fly ash coated with magnetic materials: Improved adsorbent for Cu (II) removal from wastewater,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 1, pp. 1–18, 2021, doi: 10.3390/ma14010063.
- [10] N. Almasoud *et al.*, “Nano-clay as a solid phase microextractor of copper, cadmium and lead for ultra-trace quantification by ICP-MS,” *Anal. Methods*, vol. 12, no. 41, pp. 4949–4955, 2020, doi: 10.1039/d0ay01343a.
- [11] N. Jalbani and S. Bhutto, “Application of a Graphene Oxide for Determination of

Cadmium , Lead , Copper and Zinc ions at Trace Level in Personal Care Products using Solid Phase Extraction by Atomic Absorption Spectrometry : A Multivariate Study,” no. July, 2020.

- [12] P. Viñas, N. Campillo, and V. Andruch, “Recent achievements in solidified floating organic drop microextraction,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 68, pp. 48–77, 2015, doi: 10.1016/j.trac.2015.02.005.
- [13] E. A. Al-Harbi and M. S. El-Shahawi, “Square Wave-Anodic Stripping Voltammetric Determination of Copper at a Bismuth Film/Glassy Carbon Electrode Using 3-[(2-Mercapto-Vinyl)-Hydrazono]- 1,3-Dihydro-Indol-2-One,” *Electroanalysis*, vol. 30, no. 8, pp. 1829–1838, 2018, doi: 10.1002/elan.201800092.
- [14] K. Adhami, H. Asadollahzadeh, and M. Ghazizadeh, “Preconcentration and determination of nickel (II) and copper (II) ions, in vegetable oils by [TBP] [PO4] IL-based dispersive liquid–liquid microextraction technique, and flame atomic absorption spectrophotometry,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 89, no. January, p. 103457, 2020, doi: 10.1016/j.jfca.2020.103457.
- [15] C. Karadaş and D. Kara, “Dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for preconcentration and determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry,” *Food Chem.*, vol. 220, pp. 242–248, 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.09.005.
- [16] Y. Çağlar and E. T. Saka, “Ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction procedure for the spectrophotometric determination of copper using 3-dimethylamino rhodanine as a chelating agent in natural waters,” *Karbala Int. J. Mod. Sci.*, vol. 3, no. 4, pp. 185–190, 2017, doi: 10.1016/j.kijoms.2017.09.002.
- [17] Werner, Justyna. "Ionic liquid ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of the aqueous phase for preconcentration of heavy metals ions prior to determination by LC-UV." *Talanta* 182 (2018): 69-

- [18] N. Altunay, A. Elik, and R. Gürkan, "Monitoring of some trace metals in honeys by flame atomic absorption spectrometry after ultrasound assisted-dispersive liquid liquid microextraction using natural deep eutectic solvent," *Microchem. J.*, vol. 147, pp. 49–59, 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.03.003.
- [19] Bagherian, Ghadamali, et al. "Determination of copper (II) by flame atomic absorption spectrometry after its perconcentration by a highly selective and environmentally friendly dispersive liquid–liquid microextraction technique." *Journal of Analytical Science and Technology* 10.1 (2019): 1-11.
- [20] U. Divrikli, F. Altun, A. Akdoğan, M. Soylak, and L. Elçi, "An efficient green microextraction method of Co and Cu in environmental samples prior to their flame atomic absorption spectrometric detection," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 7319, 2020, doi: 10.1080/03067319.2020.1711891.
- [21] M. Akl, A. Molouk, and A. AL-Rabasi, "Cloud point extraction and FAAS determination of copper(II) at trace level in environmental samples using N-benzamido-N'-benzoylthiocarbamide and CTAB," *Egypt. J. Chem.*, vol. 0, no. 0, pp. 0–0, 2020, doi: 10.21608/ejchem.2020.36387.2752.
- [22] F. De S Dias, S. C. De S R Neto, L. De N Pires, and V. A. Lemos, "Emulsification solidified floating organic drop microextraction assisted by ultrasound for the determination of nickel, cobalt and copper in oyster and fish samples," *Anal. Methods*, vol. 12, no. 6, pp. 865–871, 2020, doi: 10.1039/c9ay02453k.
- [23] N. Ozkantar, E. Yilmaz, M. Soylak, and M. Tuzen, "Pyrocatechol violet impregnated magnetic graphene oxide for magnetic solid phase microextraction of copper in water, black tea and diet supplements," *Food Chem.*, vol. 321, no. March, p. 126737, 2020, doi: 10.1016/j.foodchem.2020.126737.
- [24] R. El Sheikh, M. Shaltout, K. El Nabawy, and A. A. Gouda, "A Green Enrichment Method of Copper, Manganese and Nickel in WaterSamples via

- Cloud Point Extraction,” *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, vol. 7, no. 1, pp. 49–60, 2020.
- [25] A. Mehdinia, M. Salamat, and A. Jabbari, “Preparation of a magnetic polystyrene nanocomposite for dispersive solid-phase extraction of copper ions in environmental samples,” *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-60232-x.
- [26] R. M. Smith, “Before the injection - Modern methods of sample preparation for separation techniques,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1000, no. 1–2, pp. 3–27, 2003, doi: 10.1016/S0021-9673(03)00511-9.
- [27] B. Buszewski and T. Ligor, “LOGC Europe February 2002 Single-Drop Extraction versus Solid-Phase Microextraction for the Analysis of VOCs in Water,” *LC GC Eur.*, vol. 15, no. 2, pp. 92–97, 2002.
- [28] Y. He and H. K. Lee, “Combination of solid-phase extraction and field-amplified concentration for trace analysis of organonitrogen pesticides by micellar electrokinetic chromatography,” *Electrophoresis*, vol. 18, no. 11, pp. 2036–2041, 1997, doi: 10.1002/elps.1150181126.
- [29] E. Psillakis and N. Kalogerakis, “Developments in liquid-phase microextraction,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 22, no. 9, pp. 565–574, 2003, doi: 10.1016/S0165-9936(03)01007-0.
- [30] T. S. Ho, J. L. E. Reubsaet, H. S. Anthonsen, S. Pedersen-Bjergaard, and K. E. Rasmussen, “Liquid-phase microextraction based on carrier mediated transport combined with liquid chromatography-mass spectrometry: New concept for the determination of polar drugs in a single drop of human plasma,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1072, no. 1, pp. 29–36, 2005, doi: 10.1016/j.chroma.2004.11.078.
- [31] M. A. Farajzadeh and M. R. A. Mogaddam, “Air-assisted liquid-liquid microextraction method as a novel microextraction technique; Application in extraction and preconcentration of phthalate esters in aqueous sample followed by gas chromatography-flame ionization detection,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 728,

- pp. 31–38, 2012, doi: 10.1016/j.aca.2012.03.031.
- [32] S. Dadfarnia and A. M. Haji Shabani, “Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals-A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 658, no. 2, pp. 107–119, 2010, doi: 10.1016/j.aca.2009.11.022.
- [33] M. R. Khalili Zanjani, Y. Yamini, S. Shariati, and J. Å. Jönsson, “A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 585, no. 2, pp. 286–293, 2007, doi: 10.1016/j.aca.2006.12.049.
- [34] M. I. Leong and S. Da Huang, “Dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic drop for extraction of organochlorine pesticides in water samples,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, no. 45, pp. 7645–7650, 2009, doi: 10.1016/j.chroma.2009.09.004.
- [35] M. I. Leong and S. Da Huang, “Dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic drop combined with gas chromatography with electron-capture or mass spectrometry detection,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1211, no. 1–2, pp. 8–12, 2008, doi: 10.1016/j.chroma.2008.09.111.
- [36] M. J. Trujillo-Rodríguez, P. Rocío-Bautista, V. Pino, and A. M. Afonso, “Ionic liquids in dispersive liquid-liquid microextraction,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 51, pp. 87–106, 2013, doi: 10.1016/j.trac.2013.06.008.
- [37] E. Ranjbari and M. R. Hadjmohammadi, “Magnetic stirring-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by high performance liquid chromatography for determination of phthalate esters in drinking and environmental water samples,” *Talanta*, vol. 100, pp. 447–453, 2012, doi: 10.1016/j.talanta.2012.08.019.
- [38] Habila, M. A., et al. "A new amine based microextraction of lead (II) in real

water samples using flame atomic absorption spectrometry." *Microchemical Journal* 148 (2019): 214-219.

[۳۹] "جعفری، م، (۱۳۹۷) پایان نامه ارشد: "کاربرد میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف برای اندازه گیری مقادیر کم سرب در روغن های خوراکی با اسپکترومتری جذب اتمی شعله"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود."

[۴۰] داگلاس ای، اسگوک، جیمز جی لری، (۱۳۸۰)، "اصول تجزیه دستگاهی"، جلد اول، ترجمه ژیلآزاد، کارگشا، چاپ اول، نشر دانشگاهی تهران، ص ۱۷۰-۱۵۸.

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

- [42] Sorouraddin, Saeed Mohammad, Mir Ali Farajzadeh, and Tohid Okhravi. "Cyclohexylamine as extraction solvent and chelating agent in extraction and preconcentration of some heavy metals in aqueous samples based on heat-induced homogeneous liquid-liquid extraction." *Talanta* 175 (2017): 359-365.
- [43] Smith, Roger M. "Before the injection—modern methods of sample preparation for separation techniques." *Journal of chromatography A* 1000.1-2 (2003): 3-27.
- [44] Farajzadeh, Mir Ali, Morteza Bahram, and Jan Åke Jönsson. "Dispersive liquid–liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography–diode array detection as an efficient and sensitive technique for determination of antioxidants." *Analytica Chimica Acta* 591.1 (2007): 69-79.
- [45] Tokalıoğlu, Şerife, and Fatma Gürbüz. "Selective determination of copper and iron in various food samples by the solid phase extraction." *Food Chemistry* 123.1 (2010): 183-187., Mir Ali, Morteza Bahram, and Jan Åke Jönsson. "Dispersive liquid–liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography–diode array detection as an efficient and sensitive technique for determination of antioxidants." *Analytica Chimica Acta* 591.1 (2007): 69-79.

Abstract

In this study, the liquid phase microextraction method using vortex has been used as a simple, fast and efficient method for selective extraction of trace amounts of copper(II) ion. The extraction solvent and complexing agent in the suggested approach was N,N-Dimethyl-n-octylamine, which may form a hydrophobic complex with copper(II) ion. The copper(II) ion values were determined using a flame atomic absorption spectroscopy (FAAS). Additionally, in the present study, the vortex was employed for the elimination of the dispersive solvent. The effect of different parameters on extraction efficiency such as pH, type and volume of buffer, volume of ligand (as extracting solvent and complexing agent), aqueous phase volume, temperature, vortex time, ionic strength, salt type, centrifuge time, centrifuge speed were investigated and optimized. Under the optimal conditions, the linear range of the calibration curve is 0/005-0/3 mg/L, the detection limit is 0/00093 mg/L, and the pre-concentration factor is 22/6. Relative standard deviation values for repetitive measurements at concentrations of 0/04, 0/08 and 0/240 mg/L were achieved 2/5%, 4/87% and 1/64%, respectively. This method has been successfully used for the measurement of copper(II) ions in water and tea real samples.

Keywords: Copper(II), Liquid phase microextraction, N,N-Dimethyl-n-octylamine, Flame atomic absorption spectrometry



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Analytical Chemistry

Application of vortex assisted-liquid phase
microextraction by an amine-based ligand as complexing
agent and solvent extraction for determination of trace
amount of Copper (II) by flame atomic absorption

Zahra Fallahi

Supervisor:

Dr. Nasser Goudarzi

Advisor:

Dr. Mansour Arab Chamjangali

july 2021