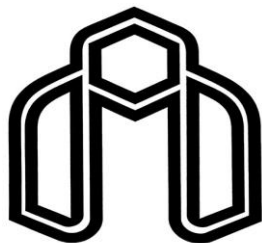


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی تجزیه

پایان نامه کارشناسی ارشد

اندازه گیری مقادیر کم مس با استفاده از اسپکترومتری جذب

اتمی شعله ای بعد از ریز استخراج با حلال آلی

خدیجه آقاجانیپور گزافرودی

استاد راهنما:

دکتر ناصر گودرزی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان

خرداد ۱۳۸۸

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

به دو گوهر نایاب زندگی که وجودم برایشان همه رنج
بوده و وجودشان برایم همه مهر، توانشان رفت تا به
توانایی برسم و مویشان سپید گشت تا رویم سپید بماند.

تقدیم به برادرانم مجید و حمید

به دو سرو تناور زندگی، که سایه و گرمای حضورشان
شادی و گرمی بخش زندگی بوده و هست.

تشکر و سپاسگزاری

سپاس او را که حنان مهرپرور است. در پهنه قدرتش هیچم، سپاس که این هیچ را توان آموختن داد.

من در نوشتن این اثر تحقیقی، مدیون همه آموزگاران، دبیران و اساتیدی هستم که در مقاطع مختلف از خرمن دانش وجودشان بهره برده‌ام و بیش از همه بر خود لازم می‌دانم مراتب سپاس و قدردانی خویش را از زحمات استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر ناصر گودرزی ابراز دارم که از ابتدا تا انتهای این پژوهش همواره مرا با راهنمایی‌های خود هدایت نمودند و هیچگاه حمایت خویش را دریغ نمودند. از جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی به خاطر کمک‌هایشان در امر مشاوره و تصحیح پایان نامه تشکر می‌نمایم.

از جناب آقای دکتر منصور عرب چم‌جنگلی و دکتر محمد باخرد که زحمت داوری و بازخوانی این پایان نامه را تقبل فرمودند بی‌نهایت سپاسگزارم.

از استاد عزیزم جناب آقای دکتر ذوالقرنین که انتخاب گرایش تحصیلم را مدیون مهر و توجه ایشان هستم سپاسگزارم.

از جناب آقای مهندس محسن لاری بابت تمامی محبت‌ها، کمک‌ها و دلسوزی‌هایشان ممنونم. از آقای وحید کلی و سرکار خانم برنجی که کمال همکاری را با اینجانب داشتند تشکر می‌نمایم. از دوستان بسیار مهربانم خانم‌ها الهه صدیقی، سپیده سلطان پناه، لاله شریف رضویان و معصومه داوودی که حضورشان همیشه مایه دلگرمی بود و در مدت تحصیلم از هیچ کمکی دریغ نمودند سپاسگزارم.

اندازه گیری مقادیر کم مس با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای بعد از ریز استخراج با حلال آلی

چکیده

در این پایان نامه یک روش با گزینش پذیری بالا، ساده و حساس برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم مس ارائه شده است. در این بررسی ابتدا نئوکوپروئین هیدروکلراید به عنوان عامل کمپلکس کننده با Cu(I) در محلول آبی کمپلکس داد و از روش نمونه برداری ریز استخراج مستقیم در قطره حلال آلی برای تغلیظ، استفاده شد. در این تکنیک یک قطره از حلال، آزادانه بر روی سطح فاز آبی غیر قابل امتزاج با حلال قرار می گرفت که این فاز توسط یک مگنت مغناطیسی که در ته ظرف قرار داشت هم زده می شد و تولید یک حالت گردابی می نمود. حلال آلی در انتهای این گرداب قرار می گرفت و بعد از گذشت زمان استخراج، قسمتی از حلال آلی توسط میکروپپیت برداشته شده و مقدار مس آن با دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله اندازه گیری گشت. در این راستا پارامترهایی مانند pH، نوع و حجم حلال آلی استخراج کننده، زمان استخراج و دور همزدن بهینه گردید. تحت شرایط بهینه فاکتور پیش تغلیظ ۲۶/۳۷ و مقدار بازیابی ۹۸/۰۶ بدست آمد. منحنی کالیبراسیون در دامنه ۰/۲۴-۰/۰۰۸ میلی گرم بر لیتر خطی بود و حد تشخیص روش نیز ۰/۸۳ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای ۶ بار اندازه گیری تکراری با غلظت‌های (۰/۰۰۸، ۰/۷۲، ۰/۱۴۴) میلی گرم بر لیتر به ترتیب (۶/۱۳٪، ۳/۶۹٪، ۲/۵۷٪) درصد به دست آمد.

کلمات کلیدی: ریز استخراج در حلال، نئوکوپروئین هیدروکلراید، اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای

فهرست

چکیده

فصل اول

- ۱
- ۱-۱ - اهمیت و کاربرد مس ۲
- ۱-۱-۱ - تاریخچه ۲
- ۱-۱-۲ - خواص مس ۳
- ۱-۱-۳ - مصارف عمده مس ۴
- ۱-۱-۴ - تأثیرات زیست محیطی مس ۶
- ۱-۱-۴-۱ - فواید مس در بدن ۶
- ۱-۱-۴-۲ - علائم کمبود مس ۷
- ۱-۱-۴-۳ - مسمومیت دریافت بیش از حد مس ۷
- ۱-۱-۵ - مقدار حد مجاز مس در آب آشامیدنی ۸
- ۱-۱-۶ - روش‌های پیش تغلیظ عنصر مس ۸
- ۱-۲ - مروری بر کارهای انجام شده در اندازه‌گیری مس به روش پیش تغلیظ و اسپکترومتری جذب اتمی شعله ۱۰

فصل دوم

- ۱۵
- ۱-۲ - مقدمه ۱۶
- ۲-۲ - آماده‌سازی ۱۷
- ۳-۲ - جداسازی و استخراج ۱۸
- ۴-۲ - تقسیم بندی روش‌های ریزاستخراج ۲۳
- ۱-۴-۲ - استخراج میکرو با فاز جامد (SPME) ۲۵
- ۲-۴-۲ - استخراج میکرو با فاز مایع (LPME) ۲۷
- ۲-۴-۲-۱ - حالت ایستا ۲۸
- ۲-۴-۲-۲ - حالت پویا ۲۹
- ۳-۴-۲ - ریز استخراج در فاز مایع با کمک فیبر تو خالی (HF/LPME) ۳۰
- ۴-۴-۲ - میکرو استخراج در فضای فوقانی فاز مایع (HS/LPME) ۳۲
- ۵-۴-۲ - ریز استخراج با حلال همراه با استخراج برگشتی (LPME/BE) ۳۴
- ۱-۵-۴-۲ - ریز استخراج با حلال همراه با استخراج برگشتی با کاهش حجم فاز دریافت کننده ۳۵
- ۶-۴-۲ - ریزاستخراج با حلال آلی توسط میله‌ای از جنس فیبر متخلخل (SBME) ۳۶
- ۷-۴-۲ - میکرو استخراج مایع- مایع پخشی (DLSME) ۳۷
- ۸-۴-۲ - میکرو استخراج با حلال در نمونه در حال جریان (CFME) ۳۹
- ۹-۴-۲ - استخراج درون یک قطره (SDME) ۴۰
- ۱-۹-۴-۲ - استخراج قطره در قطره (DDSME) ۴۱
- ۲-۹-۴-۲ - ریز استخراج مستقیم توسط یک قطره (DSDME) ۴۲
- ۵-۲ - تئوری ریز استخراج با قطره حلال ۴۴
- ۱-۵-۲ - ضریب توزیع ۴۴

۴۵	۲-۵-۲- نسبت توزیع
۴۶	۳-۵-۲- برخی معادله‌های مهم توصیف‌کننده جنبه‌های تعادلی و سینتیکی ریزاستخراج حلال
۵۰	۴-۵-۲- مدل‌های انتقال جرم
۵۰	۱-۴-۵-۲- تئوری لایه
۵۱	۲-۴-۵-۲- تئوری نفوذ
۵۴	۶-۲- طیف سنجی جذب اتمی
۵۴	۱-۶-۲- دستگاهوری جذب اتمی شعله‌ای
۵۵	۱-۱-۶-۲- منابع تابش
۵۵	۲-۱-۶-۲- اتمسازها در جذب اتمی
۵۶	۱-۲-۱-۶-۲- مراحل اتمساز پیوسته
۵۷	۲-۲-۱-۶-۲- اتمی‌کننده‌های شعله‌ای
۵۸	۳-۲-۱-۶-۲- انواع شعله‌ها
۵۹	۳-۱-۶-۲- مه پاش‌ها
۶۰	۷-۲- اصول اندازه‌گیری درطیف‌سنجی جذب اتمی

۶۲

فصل سوم

۱-۳- تعیین مقادیر کم یون مس (II) با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای بعد از پیش تغلیظ با ریز استخراج مستقیم در

۶۳	قطره حلال آلی
۶۳	۱-۱-۳- محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیه آن‌ها
۶۵	۲-۱-۳- وسایل و دستگاه‌های لازم
۶۶	۳-۱-۳- سرعت تشکیل کمپلکس
۶۸	۴-۱-۳- بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر بر روش اندازه‌گیری مس
۶۹	۵-۱-۳- طرز تهیه استاندارد داخلی
۷۰	۶-۱-۳- طرز انجام عمل پیش تغلیظ عنصر مس به روش DSDME و اندازه‌گیری سیگنال تجزیه‌ای آن
۷۱	۱-۶-۱-۳- بررسی اثر pH
۷۳	۲-۶-۱-۳- بررسی نوع بافر با $pH=4/20$
۷۴	۳-۶-۱-۳- بررسی اثر غلظت لیگاند
۷۶	۴-۶-۱-۳- بررسی اثر حجم حلال آلی
۷۸	۵-۶-۱-۳- بررسی اثر نوع حلال آلی
۸۰	۶-۶-۱-۳- بررسی اثر سرعت استخراج
۸۲	۷-۶-۱-۳- بررسی اثر زمان استخراج
۸۴	۸-۶-۱-۳- بررسی اثر دما
۸۶	۹-۶-۱-۳- بررسی اثر قدرت یونی
۸۸	۷-۱-۳- شرایط بهینه ریز استخراج با حلال
۸۸	۸-۱-۳- رسم منحنی کالیبراسیون
۹۰	۹-۱-۳- بررسی اثر مزاحمت
۹۲	۱۰-۱-۳- حد تشخیص
۹۳	۱۱-۱-۳- دقت و صحت روش

- ۹۴.....۱۲-۱-۳- تعیین فاکتور پیش تغلیظ و درصد بازیابی
- ۹۷.....۱۳-۱-۳- کاربرد روش
- ۹۷.....۱-۱۳-۱-۳- اندازه گیری مس در نمونه های سنتزی

فصل چهارم

- ۹۸
- ۹۹..... ۱-۴- اثر pH
- ۹۹..... ۱-۴- مشخصات لیگاند نئوکوپروئین هیدرو کلراید (N.C.H.C)
- ۱۰۲..... ۲-۴- اثر غلظت لیگاند نئوکوپروئین هیدروکلراید
- ۱۰۲..... ۳-۴- اثر حجم حلال آلی (حجم قطره) به عنوان فاز گیرنده
- ۱۰۲..... ۴-۴- اثر نوع حلال آلی به عنوان فاز استخراج کننده
- ۱۰۴..... ۵-۴- سرعت استخراج
- ۱۰۵..... ۶-۴- اثر زمان استخراج
- ۱۰۵..... ۷-۴- اثر دما
- ۱۰۶..... ۸-۴- اثر قدرت یونی
- ۱۰۶..... ۹-۴- نتیجه گیری
- ۱۰۷..... ۱۰-۴- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود
- ۱۰۸..... ۱۱-۴- آینده نگری

پیوست

۱۱۰

مراجع

چکیده

فصل اول

مقدمه

۱-۱- اهمیت و کاربرد مس

۱-۱-۱- تاریخچه

مس را در زبان یونانی چالکوس^۱ و در زبان رومی ایس کپیروم^۲ می‌نامند و تمام این لغات، از لغت لاتین آن یعنی کوپروم^۳ مشتق شده است. گفته می‌شود که کلمه لاتین کوپروم نیز از جزیره قبرس^۴ اخذ گردیده چراکه در ادوار گذشته، قبرس یک تولیدکننده مهم مس بوده و مردمان عصر حجر نواحی مدیترانه، سنگ‌های سرخ محتوی مس که در جزیره قبرس یافت می‌شده است را تبدیل به آلات و ابزار گوناگون می‌نمودند. بعدها این اصطلاح ساده شده و به واژه انگلیسی کوپر^۵ تغییر نموده است. مس برای تعدادی از تمدن‌های قدیمی ثبت شده، شناخته شده بود و به دلیل فراوانی و وجود قطعات بزرگ مس در طبیعت، تاریخ استفاده از آن حداقل به ۱۰۰۰۰ سال پیش می‌رسد. مصنوعات مصری که از مس و آلیاژ آن با قلع یافت شده تقریباً متعلق به ۳۰۰۰ سال قبل از میلاد هستند. مصریان دریافتند افزودن مقدار کمی قلع، قالب‌گیری مس را آسان‌تر می‌کند بنابراین آلیاژهای برنزی که در مصر کشف می‌شوند تقریباً قدمتی همانند مس دارند، در یکی از اهرام، یک سامانه لوله‌کشی با مس پیدا شده که مربوط به ۵۰۰۰ سال پیش است. استفاده از مس در چین باستان حداقل به ۲۰۰۰ سال قبل از میلاد مربوط بوده و تا ۱۲۰۰ سال قبل از میلاد در این کشور برنز مرغوب ساخته شده است. در اروپا مرد یخی باستانی که متعلق به ۳۲۰۰ سال قبل از میلاد است، تبری با نوک مسی در دست دارد که درجه خلوص فلز آن ۹۹/۷٪ می‌باشد [۱].

بعضی از دانشمندان و باستان‌شناسان عقیده دارند که اولین بار مس در ایران شناخته شده و بکار رفته است، از دلایل این دانشمندان رنگ روی ظروف سفالینی است که در تل ابلیس در کرمان بدست آمده و قدمتی حدود ۶۰۰۰ سال دارد [۲].

^۱ Chalkos

^۲ Aes cyprum

^۳ Cuprum

^۴ Cyprus

^۵ Copper

بر اساس آمار سال ۱۹۸۵، کشورهای شیلی، آمریکا و شوروی سابق به ترتیب با ۷۹، ۵۷ و ۵۷

میلیون تن صاحبان بزرگترین منابع مس جهان هستند [۲].

۱-۱-۲- خواص مس

مس یک عنصر فلزی به رنگ قهوه‌ای مایل به قرمز، دارای جلای فلزی و مقاوم در برابر خوردگی است. این فلز رسانای خوب گرما و الکتریسیته بوده و پس از نقره بیش‌ترین رسانایی دمایی را در میان فلزات دارد. مس بیست و نهمین عنصر جدول تناوبی و بیست و چهارمین عنصر فراوان در پوسته زمین است. این عنصر دارای حالت‌های اکسیداسیون متفاوت است که در دماهای پایین، مس (II) پایدارترین حالت مس می‌باشد. ترکیبات مس رنگی بوده و یون‌های پیچیده تشکیل می‌دهد. بیش از ۲۰۰ نوع کانی مس تا به حال شناخته شده است ولی کانی‌هایی که اهمیت تجاری دارند بیش از ۱۷ مورد نمی‌باشند. از مهم‌ترین این کانی‌ها می‌توان به مس فلزی (Cu)، کالکوپیریت ($CuFeS_2$)، کوولین (CuS)، کالکوزین (Cu_2S)، مالاکیت $Cu(OH)_2$ و آزوریت ($Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$) اشاره نمود. تعدادی از خواص فیزیکی و شیمیایی مس در جدول زیر ذکر شده است [۲].

جدول (۱-۱): خواص فیزیکی و شیمیایی مس [۲]

Cu	نماد شیمیایی
۲۹	عدد اتمی
۶۳/۵۴۶	وزن اتمی
$[Ar]3d^{10}4s^1$	آرایش الکترونی
۱۰۸۳	($^{\circ}C$) نقطه ذوب
۲۵۶۷	($^{\circ}C$) نقطه جوش
۸/۹۶	دانسیته در $20^{\circ}C$ (g/cm^3)
۲	تعداد ایزو توپ‌های طبیعی

۱-۱-۳- مصارف عمده مس

وجود مس به صورت طبیعی در محیط و ویژگی مطلوب سهولت در شکل پذیری یا چکش خواری این فلز با ابزار ابتدائی، که امکان ساخت ابزار صنعتی، زیورآلات، لوله و مخازن آب، سکه و شمشیر، مجسمه و مانند آن را در دوران باستان فراهم می نمود، این فلز را به صورت مهم ترین ماده در توسعه تمدن بشر در آورد. مدارک موجود نشان می دهد تا اواخر سال های ۱۸۰۰ میلادی کاربرد مس به طور نسبی محدود بوده است [۲].

با اختراع تلگراف، تلفن، برق و خطوط انتقال نیرو در اواخر قرن نوزدهم، سیم های مسی به یک محصول نهایی بسیار با اهمیت تبدیل شدند. اکتشافات و اختراعات مرتبط با برق و مغناطیس در اواخر قرن هجدهم و اوایل قرن نوزدهم که توسط دانشمندانی چون آمپر، فارادی و اهم صورت گرفت و محصولات ساخته شده از مس، به آغاز انقلاب صنعتی و سوق دادن مس به عصری جدید کمک کرد [۲].

از اواخر قرن نوزدهم در اثر ارتباطی که فلز مس با الکتریسیته پیدا نمود، هم کاربرد این فلز از تنوع بسیار برخوردار گردید و هم به دلیل ارتباط مصرف الکتریسیته با سطح زندگی، مقدار مصرف مس به یکی از شاخص های تعیین سطح زندگی در جوامع مختلف جهان مبدل شد، به طوری که امروزه ۷۰ درصد مس تولید شده جهان در صنعت الکتریسیته و الکترونیک استفاده می شود. اگرچه در قرن اخیر مس، به عنوان دومین فلز پرمصرف، پس از فولاد مکان خود را به فلز آلومینیوم واگذار نموده و به سومین فلز تنزل یافته است، با این وجود مس و آلیاژهای آن در بسیاری از کاربردها کماکان بی رقیب مانده است [۲].

بطور کلی در مواردی که خواص انتقال الکتریکی و حرارتی زیاد با طول عمر و مقاومت قابل توجه نسبت به فرسودگی مورد نیاز است، مس و آلیاژهای آن که درجات سختی مختلفی دارند، بکار می روند. از آلیاژهای مس می توان به برنز و برنج اشاره نمود که به ترتیب با افزودن قلع و روی به مس

ساخته می‌شوند. مس در میان فلزاتی که کاربردهای وسیع صنعتی دارند، هادی‌ترین فلز، از نظر هدایت الکتریکی است. مس به دلیل ثبات شیمیایی و تشکیل سریع غشاء نازکی از اکسید بر سطح آن، چنان مقاومتی نسبت به زنگ‌زدگی و آلودگی‌های بیولوژیک پیدا می‌کند که از نظر کار در آب و بخصوص آب شور دریا، هیچ فلز یا آلیاژ دیگری نمی‌تواند با آن رقابت کند. ویژگی‌های مذکور دامنه وسیعی از کاربردها را برای مس و آلیاژهای آن ایجاد کرده است که از این کاربردها بطور اختصار می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۲]:

- سیم‌های مسی
- لوله‌های مسی
- در ماشین‌آلات و تجهیزات صنعتی و خانگی
- مجسمه سازی (مجسمه آزادی شامل ۱۷۹۰۰۰ پوند مس می‌باشد)
- آهن‌رباهای الکتریکی
- موتورها، بخصوص موتورهای الکترو مغناطیسی
- کلیدها و تقویت کننده‌های الکتریکی
- لامپ‌های خلاء و لامپ‌های پرتو کاتدی
- در لعاب سرامیکی و در رنگ‌آمیزی شیشه
- به‌عنوان آفت‌کش در کشاورزی
- در صنایع نظامی
- وسایل موسیقی
- ضرب سکه

۱-۱-۴ - تأثیرات زیست محیطی مس

مس برای حیات تمامی گیاهان و جانوارن ضروری است. مس موجود در بدن، در کبد و قسمت‌های اصلی سیستم عصبی مرکزی مخصوصاً مغز یافت می‌شود. میزان نیاز روزانه‌ی مس در یک فرد بزرگسال حدود ۲ تا ۳ میلی‌گرم می‌باشد. این مقدار بیش از دریافت در رژیم غذایی است. این عنصر بیشتر در اعمال آنزیمی دخالت دارد [۳].

۱-۱-۴-۱ - فواید مس در بدن

از فواید مس در بدن انسان می‌توان به موارد زیر اشاره نمود [۳]:

- مس به اکسیده شدن گلوکز و در نتیجه آزاد شدن انرژی در بدن کمک می‌کند.
- جزئی از آنزیم ضروری برای سنتز هورمون آدرنالین می‌باشد.
- به جذب آهن توسط بدن کمک می‌کند.
- با فعالیت آنزیم‌های روده‌ای در ارتباط نزدیک می‌باشد.
- به غده تیروئید برای تعادل در ترشح هورمون‌ها یاری می‌رساند.
- سطوح پایین مس، موجب خفگی سلول‌ها و فقدان اکسیژن در آن‌ها می‌شود.
- به عملکرد مغز و اعصاب کمک می‌کند.
- سطح مس در بدن خانم‌ها با میزان هورمون استروژن در ارتباط است.

کمبود این عنصر نادر است و معمولاً در بیماران مبتلا به نارسایی کلیه، ویلسون^۱، مبتلایان به

سوء تغذیه و نوزادانی که در درازمدت تنها با شیرگاو تغذیه شده باشند، دیده می‌شود. نوتروپنی^۲

^۱ Wilson

^۲ Neutropenia

بهترین علامت مربوط به کمبود مس می‌باشد که عبارت است از کاهش غیر طبیعی تعداد گلبول‌های سفید خون.

۱-۱-۴-۲- علائم کمبود مس

کمبود مس منجر به بروز موارد زیر می‌شود [۳]:

- کاهش کلسترول مورد نیاز بدن
- مشکلات پوستی
- التهاب قوزک پا
- توهم‌های شنوایی
- افسردگی

۱-۱-۴-۳- مسمومیت دریافت بیش از حد مس

دریافت بالای مس منجر به سردرد، کاهش قند خون، افزایش ضربان قلب و تهوع می‌شود. مس اضافی در مغز و کبد، ته‌نشین شده، به کلیه‌ها آسیب می‌رساند و مانع تولید ادرار می‌شود. مسمومیت با مس باعث کم‌خونی و ریزش مو در خانم‌ها می‌شود. مقدار بالای مس، با عنصر روی که برای ساخت آنزیم‌های گوارشی لازم است، تداخل می‌کند. مسمومیت با مس در کودکان با بیش‌فعالی، اختلالات یادگیری مانند اختلال در خواندن و نوشتن، اختلال در میزان توجه و عفونت گوش همراه است. از دیگر علائم مسمومیت با مس که با روانشناسی در ارتباط است می‌توان به افسردگی، توهم، بی‌خوابی، تغییرات شخصیت، جنون و علائم چند شخصیتی مانند تحریک پذیری زیاد، عدم آگاهی و درک نسبت به حواس پنجگانه و زمان اشاره کرد [۳].

۱-۱-۵- مقدار حد مجاز مس در آب آشامیدنی

همانطور که در مطالب قبلی بیان شد نیاز روزانه یک فرد بالغ به عنصر مس بسیار کم است و مقادیر زیاد عنصر مس به عنوان سم تلقی شده و برای موجودات زنده از جمله انسان خطرناک می باشد، بنابراین همواره به کنترل میزان دقیق این عنصر نیازمندیم. در بسیاری از کشورها مقدار مجاز این عنصر در آب آشامیدنی در محدوده ۱/۰-۲/۰ میکروگرم بر لیتر اعلام شده است [۴،۵].

۱-۱-۶- روش های پیش تغلیظ عنصر مس

روش های زیادی در زمینه پیش تغلیظ و اندازه گیری عنصر مس معرفی شده است اما به دلیل مقادیر بسیار کم مس در نمونه های محیطی، اثرات و مشکلات بافت و محدودیت های وسایل اندازه گیری، در بسیاری از موارد اندازه گیری مستقیم عناصر از جمله مس وجود ندارد و به استخراج و پیش تغلیظ نیازمندیم. در زیر به تعدادی از روش های پیش تغلیظ مس اشاره می شود.

استخراج بر روی فاز جامد [۶-۱۱]، رسوب گیری و تعیین آن به وسیله FAAS^۱ [۱۲]، کروماتوگرافی یونی^۲ و تعیین مقدار به وسیله جذب اتمی الکتروترمال [۱۳]، پیش تغلیظ به وسیله شناورسازی^۳ و تعیین کمی آن به وسیله جذب اتمی الکتروترمال [۱۴]، استخراج مایع- مایع و تعیین مقدار به وسیله جذب اتمی شعله [۱۵،۱۶]، استخراج در حلال و تعیین به روش اسپکتروفتومتری [۱۷]، پیش تغلیظ در مایسل^۴ [۱۸]، پیش تغلیظ به وسیله رزین و تعیین به وسیله FAAS [۱۹]، استخراج بر روی کربن فعال و تعیین به وسیله FAAS و اسپکترومتری نشری پلاسما [۲۰-۲۱].

^۱ Flame Atomic Absorption Spectrometry

^۲ Ion chromatographic

^۳ Flotation

^۴ Micelle

اما روش‌هایی که برای استخراج و پیش تغلیظ عنصر مس به کار رفته‌اند دارای مشکلاتی نظیر افزودن مقادیر زیاد مواد شیمیایی، از دست رفتن حلال، دستگاهوری پیچیده، مقادیر زیاد زباله‌های شیمیایی باقیمانده بعد از استخراج و نیازمند به زمان طولانی هستند [۲۲]. به همین دلیل تکنیک‌های جدیدی برای کاهش و محدود نمودن استفاده از حلال‌های آلی، کاهش هزینه، کاهش مقدار زباله‌های شیمیایی و همچنین ساده نمودن روش ابداع شده‌اند که این دسته تکنیک‌ها روش‌های ریز استخراج نامیده می‌شوند.

* با توجه به این مساله که از روش‌های میکرواستخراج مستقیم برای اندازه‌گیری عنصر مس استفاده نشده است، لذا در قسمت مروری بر کارهای انجام شده در اندازه‌گیری مس، به تعدادی از روش‌های استخراج نقطه ابری^۱ و مایع-مایع پخشی^۲ [۳۰-۲۳] اشاره می‌شود.

^۱ Cloud-point extraction

^۲ Dispersive liquid-liquid extraction

۱-۲- مروری بر کارهای انجام شده در اندازه‌گیری مس به روش پیش‌تغلیظ و

اسپکترومتری جذب اتمی شعله

در سال ۲۰۰۴ دینیز^۱ و همکارانش یک سیستم خودکار استخراج مایع-مایع را برای پیش‌تغلیظ Cu(II) پیشنهاد دادند که بر پایه استفاده از یک محفظه ریزاستخراج ناپیوسته^۲ استوار بود. در این سیستم کمپلکس Cu(II) و ۱- (۲-پیریدیلازو) نفتول^۳ توسط یک پمپ پریستالتیک و با استفاده از هوا به‌عنوان حامل به داخل محفظه تزریق گشت. در این بررسی از ایزو بوتیل‌متیل‌کتون^۴ به‌عنوان حلال استفاده شد و تحت شرایط بهینه‌ی زمان هم‌زدن ۳۰ ثانیه، برای نسبت حجمی ۱:۱۰ فاز آبی به فاز آلی، مقادیر دامنه خطی ۲۵ تا ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۵ میکروگرم بر لیتر، فاکتور پیش‌تغلیظ ۱۰ و RSD^۵ برای ۵ اندازه‌گیری تکراری با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر ۰.۶٪ محاسبه گردید. برای نسبت حجمی ۱:۲ فاز آبی به فاز آلی، مقادیر دامنه خطی ۱۶۰۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، حد تشخیص ۲۰ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه‌گیری تکراری با غلظت ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر، ۰.۲٪ به‌دست آمد. از این روش برای تعیین مقادیر مس در آب دریاچه زارآ، کبد خوک، آب رودخانه نگرو^۶ و کورومین^۸ استفاده شده است [۲۳].

در سال ۲۰۰۴ شمیرانی و همکارانش از روش استخراج نقطه ابری و اسپکترومتری جذب اتمی برای پیش‌تغلیظ و تعیین مقادیر کم سرب و مس، در نمونه‌های مختلف آب استفاده نمودند. در

^۱ Diniz

^۲ Micro batch

^۳ 1-(2-Pyridylazo) naphthol (PAN)

^۴ Isobutyl methyl ketone (MIBK)

^۵ Root mean Square Deviation

^۶ Zara

^۷ Negro

^۸ Curumin

این روش ابتدا آنالیت درون محلول اولیه در حضور محلول ۰/۱ درصد وزنی-حجمی تریتون X-۱۱۴^۱ با پیروگالول^۲ کمپلکس داد. استخراج در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت و فاز غنی از سورفاکتانت با متانول اسیدی شده رقیق گشت. بعد از بهینه کردن شرایط تشکیل کمپلکس و استخراج، فاکتورهای پیش تغلیظ برای عنصر سرب ۷۲ و برای عنصر مس ۸۵ به دست آمد. تحت شرایط بهینه حد تشخیص روش برای عنصر سرب ۰/۴ میکروگرم برلیتر، دامنه خطی ۰/۴-۱۸۵/۰ میکروگرم برلیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری با غلظت ۱۰ میکروگرم برلیتر، ۲/۵ درصد گزارش شد. برای عنصر مس نیز حد تشخیص ۰/۰۵ میکروگرم برلیتر، دامنه خطی ۰/۰۵-۵۰ میکروگرم برلیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری با غلظت ۱۰ میکروگرم برلیتر ۱/۹ درصد به دست آمد [۲۴].

در سال ۲۰۰۷ گودرزی از یک روش پیش تغلیظ نقطه ابری برای تعیین عنصر مس استفاده نمود. در این روش واکنشگر ۱و۵-دی فنیل-بنزویین^۳ (کوپرن)^۴ به عنوان عامل کمپلکس دهنده و تریتون X-۱۱۴ به عنوان سورفاکتانت استفاده شدند. بعد از جداسازی فازها، فاز غنی از سورفاکتانت با استفاده از متانول اسیدی شسته شده و مقدار مس اندازه‌گیری شد. بعد از بهینه کردن شرایط استخراج و کمپلکس، فاکتور پیش تغلیظ برابر ۸۸، حد تشخیص ۰/۰۴ میکروگرم برلیتر، دامنه خطی ۰/۰-۵۰/۰ میکروگرم برلیتر و RSD روش برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری با غلظت ۱۰ میکروگرم برلیتر ۱/۹٪ به دست آمد. از این روش برای تعیین مقادیر مس در نمونه‌های آب رودخانه و دریا استفاده شده است [۲۵].

^۱ Triton X-114

^۲ Pyrogallol

^۳ 1,5-Diphenyl-benzoin

^۴ Cupron

در سال ۲۰۰۷ بی پروا و همکارانش از روش استخراج نقطه ابری و اسپکترومتری جذب اتمی برای پیش تغلیظ و تعیین مقادیر کم مس استفاده نمودند. در این روش از ۶- (۲- نفتیل-۳،۳-دی هیدرازو-از- تیرازین-۳- تیون)^۱ به عنوان لیگاند و از تریتون X-۱۱۴ به عنوان سورفاکتانت استفاده شد. بعد از بهینه کردن شرایط تشکیل کمپلکس و استخراج، استخراج در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت و در مرحله بعد متانول اسیدی شده به فاز غنی از سورفاکتانت اضافه گشت. در این روش فاکتور پیش تغلیظ ۲۲/۴، دامنه خطی ۱۰۰-۰/۲۲ نانوگرم بر میلی لیتر، حد تشخیص ۰/۲۲ نانوگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه گیری تکراری با غلظت ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر ۲/۱ درصد به دست آمد [۲۶].

در سال ۲۰۰۸ لموس^۲ و همکارانش از روش پیش تغلیظ نقطه ابری برای جداسازی و پیش تغلیظ عناصر مس و نیکل استفاده نمودند. این دو عنصر به همراه ۲- (۲- بنزو تیازو لیاازو)-۵-(N)، N-دی اتیل) آمینوفنل^۳ و تریتون محلول آبی اولیه را تشکیل دادند. بعد از جداسازی، فاز غنی از سورفاکتانت توسط متانول اسیدی شده شسته و مقادیر مس و نیکل توسط اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله اندازه گیری شدند. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص برای نمونه مس ۰/۱ و برای نمونه نیکل ۰/۴ میکروگرم بر گرم و دقت روش برای ۱۰ اندازه گیری تکراری در غلظت ۷۵/۰ میکروگرم بر لیتر برای هر کدام از عناصر مس و نیکل به ترتیب ۶/۴ و ۱/۰ درصد به دست آمد. دامنه خطی در این روش برای مس ۱۰۰/۰-۱/۰ میکروگرم بر لیتر و برای نیکل ۱۰۰/۰-۵/۰ میکروگرم بر لیتر و مقادیر فاکتور پیش تغلیظ برای نمونه مس و نیکل به ترتیب ۲۹ و ۲۵ گزارش شده است. این روش برای تعیین مقادیر مس و نیکل در نمونه های مواد غذایی به کار رفته است [۲۷].

¹ 6-(2-naphthyl)-2,3-dihydro-as-triazine-3-thione (NDTT)

² Lemos

³ 2-(2-benzothiazolylazo)-5-(N,N-diethyl) aminophenol (BDAP)

در سال ۲۰۰۸ فرج‌زاده و همکارانش از روش استخراج مایع-مایع پراکنده کننده و دستگاه FAAS برای پیش تغلیظ و تعیین Cu(II) استفاده نمودند و ماده ۸- هیدروکسی کوئینولین^۱ به‌عنوان عامل کی‌لیت‌کننده قبل از استخراج به کار رفت. در این بررسی در شرایط بهینه‌ی حجم نمونه ۵ میلی لیتر، ۱/۵ میلی لیتر متانول به عنوان حلال پخش‌کننده، ۲۵۰ میکرولیتر کلروفرم به عنوان حلال استخراج‌کننده، دامنه خطی ۲۰۰-۵۰ میکروگرم بر لیتر، مقدار حد تشخیص ۳ میکروگرم بر لیتر، فاکتور پیش‌تغلیظ ۴۲ و RSD برای ۶ اندازه‌گیری تکراری در غلظت ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر ۵/۱٪ به دست آمد. از این روش برای تعدادی از نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی استفاده شده است [۲۸].

در سال ۲۰۰۸ شکرالهی و همکارانش از روش استخراج نقطه ابری برای پیش‌تغلیظ Cu(II) در نمونه‌های مختلف استفاده نمودند. در این روش ابتدا فلز مس با ماده ۴- (فنیل دیازنیل) بنزن-۱،۳-دی‌آمین^۲ در حضور سورفاکتانت تریتون X-۱۱۴ تشکیل کمپلکس داده و قبل از اندازه‌گیری مس توسط دستگاه FAAS، ۰/۵ میلی لیتر متانول اسیدی شده با اسید نیتریک ۱/۰ مولار به فاز حاوی سورفاکتانت اضافه شد. حد تشخیص این روش برابر ۰/۶ نانوگرم بر میلی لیتر، دامنه خطی ۰/۲۶-۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر، فاکتور پیش‌تغلیظ ۳۰ و RSD برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری ۱/۰٪ به دست آمد [۲۹].

در سال ۲۰۰۸ ستیرواقلو^۳ و همکارانش از روش استخراج نقطه ابری و دستگاه FAAS، برای پیش‌تغلیظ Cu(II) و اندازه‌گیری آن در نمونه‌های آب استفاده نمودند. در این روش ابتدا آنالیت با

^۱ 8-Hydroxy quinoline

^۲ 4-(phenyl diazenyl) benzene-1,3-diamine (PDBDM)

^۳ Satiroglu

لیگاند ۱،۲-دی‌هیدروکسی آنتراکوینن-۳-سولفونیک اسید^۱ کمپلکس تشکیل داد. در این واکنش اکتیل فنوکسی پلی اتوکسی اتانول^۲ به عنوان سورفاکتانت اضافه شد. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص روش ۱/۰۷ نانوگرم بر میلی‌لیتر، فاکتور پیش تغلیظ ۲۱، دامنه خطی ۲۰۰-۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر و انحراف استاندارد نسبی روش برای ۹ اندازه‌گیری تکراری با غلظت ۱۰۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر ۲/۱٪ به دست آمد [۳۰].

¹ 1,2-Dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid

² Octyl phenoxy polyethoxy ethanol

فصل دوم

تئوری

۲-۱- مقدمه

در سال‌های اخیر شیمی تجزیه بواسطه پیدایش روش‌ها، دستگاه‌ها و نیازهای جدید، اهمیت بسیار زیادی یافته و وابستگی زیادی در صنایع گوناگون به آن احساس می‌شود. راجع به اهمیت این رشته کافی است یادآور شویم که مطالعه هیچ سیستمی بدون دانستن درصد اجزای تشکیل دهنده آن امکان‌پذیر نیست. بدیهی است که عملیات شناسایی و اندازه‌گیری همواره به منظور تحقق سه هدف انجام می‌گیرد که شامل تعیین خواص کیفی، کمی و تعیین ساختار فرمولی می‌باشند [۳۱].

بطور کلی یک تجزیه کمی دارای مراحل زیر است [۳۲]:

- انتخاب روش
- تهیه نمونه نماینده
- تهیه نمونه آزمایشگاهی
- انحلال نمونه در حلال مناسب
- در صورت امکان، جداسازی مزاحمت‌ها
- اندازه‌گیری خصوصیات آنالیت
- محاسبه و بحث درباره نتایج
- برآورد اعتبار روش

مراحل بالا را می‌توان به سه دسته اساسی آماده سازی، اندازه‌گیری نمونه و پردازش و تفسیر

داده‌ها خلاصه کرد [۳۳].

۲-۲- آماده‌سازی

بیشتر وسایل و دستگاه‌های اندازه‌گیری در شیمی تجزیه قادر نیستند آنالیت و عنصر مورد نظر را بطور مستقیم از بافت جدا کرده و مقدار آن را اندازه‌گیری نمایند، در نتیجه معمولاً در تمامی آزمایشات به یک مرحله آماده‌سازی نمونه همواره نیازمند خواهیم بود. مفهوم اساسی آماده‌سازی، تبدیل بافت واقعی به نوعی از نمونه است که برای تجزیه مناسب باشد. آماده‌سازی نمونه یک مرحله مهم و ضروری در هر آزمایش تجزیه‌ای است. از طرفی این مرحله اغلب وقت‌گیر و کسل‌کننده بوده و از نظر زمانی یک عامل محدود‌کننده در اندازه‌گیری ترکیبات مورد نظر است. بنابراین کاهش زمان مرحله آماده‌سازی نمونه برای شیمی‌دان‌ها مهم بوده و باید با یافتن تکنیک‌های جدید آن را کاهش داد [۳۳].

آماده‌سازی به دلایل زیر انجام می‌گیرد [۳۳]:

- تبدیل گونه به فرم مناسب‌تر برای جداسازی و تشخیص بهتر
- حذف مزاحمت‌ها بخصوص مزاحمت‌های ناشی از بافت نمونه در مراحل جداسازی و تشخیص نمونه که این کار گزینش‌پذیری روش را افزایش می‌دهد.
- تغلیظ آنالیت به منظور اندازه‌گیری مقادیر کم آن.
- دستیابی به یک روش مناسب تکرار پذیر که مستقل از تغییرات بافت نمونه عمل نماید.

یکی از قدیمی‌ترین و اساسی‌ترین روش‌های جداسازی، روش استخراج است که در آن ماده مورد نظر را به‌گونه‌ای از بافت جدا می‌کنند که کمترین درجه مزاحمت را در مراحل بعدی تجزیه‌ای داشته باشیم [۳۳].

۲-۳- جداسازی و استخراج

در تمامی روش‌های تجزیه‌ای برای راحتی و سرعت بیشتر انجام مراحل آزمایش، همواره این تمایل وجود دارد که سیگنالی بدست آید که با غلظت آنالیت مورد نظر در بافت نمونه رابطه مستقیم داشته باشد، اما متأسفانه روش‌های تجزیه‌ای کمی وجود دارند که به اندازه کافی گزینش‌پذیر هستند. مشکل متداول دیگر این است که آنالیت همیشه دارای غلظت مناسبی برای اندازه‌گیری نیست. بنابراین در آزمایشات تجزیه‌ای اغلب به یک مرحله جداسازی یا پیش‌تغلیظ احتیاج است. تجهیزات مورد نیاز برای جداسازی و یا پیش‌تغلیظ به روش انتخابی و به نوع نمونه مورد بررسی بستگی دارد. به هر حال اگر تنها یکی از شاخص‌های فیزیکی یا شیمیایی گونه تجزیه‌شونده با سایر ترکیبات موجود در بافت نمونه متفاوت باشد، می‌توان آن‌ها را از هم جدا کرد. در جدول (۲-۱) به تعدادی از روش‌های جداسازی اشاره شده است [۳۴].

جدول (۲-۱): روش‌های جداسازی [۳۴]

استفاده	جداسازی بوسیله	جداسازی بوسیله	جداسازی بوسیله	اساس جداسازی
از غیر یکنواختی غلظت به عنوان اساس جداسازی	مانع	واکنشگرهای شیمیایی مختلف	گرما	فراریت
—	—	—	تقطیر	—
—	—	کروماتوگرافی گاز- مایع استخراج با حلال کروماتوگرافی توزیعی ^۱	—	ضریب توزیع
—	—	تعویض یون	—	تعادل تعویضی (تبادلی) ^۲
—	—	کروماتوگرافی جذب سطحی کروماتوگرافی گاز- جامد	—	فعالیت سطحی
—	ژل صافی دیالیز الکترودیالیز	—	—	هندسه مولکولی
الکتروفورز	—	—	—	مهاجرت الکتریکی

^۱ Partition chromatography

^۲ Exchange equilibrium

یکی از روش‌های استخراج بر پایه توزیع انتخابی گونه تجزیه شونده یا مزاحم، بین دو فاز غیر قابل امتزاج در هم می‌باشد که از مهم‌ترین این روش‌ها استخراج مایع-مایع (LLE)^۱ و استخراج بر روی فاز جامد (SPE)^۲ است [۳۴].

در سال‌های اخیر تلاش‌های قابل ملاحظه‌ای برای توسعه روش‌های جدید و بهبود روش‌های رایج استخراج، انجام گرفته است که کاهش زمان آنالیز، خودکار شدن روش‌های استخراج با بازده‌های معادل یا بیشتر از روش‌های قدیمی، گزینش‌پذیری بهتر آنالیت، تکرارپذیری بالا، حذف یا کاهش استفاده از حلال‌های خطرناک، کاهش هزینه عملکرد روش و آسانی کوپل شدن با سایر دستگاه‌های تجزیه‌ای از دست‌آوردهای روش‌های استخراج جدید می‌باشد [۳۴-۳۶].

▪ استخراج مایع - مایع (LLE)

این روش بر اساس توزیع یک گونه بین دو حلال غیر قابل امتزاج استوار است. معمولاً در این روش یک فاز آبی و فاز دیگر از نوع حلال آلی است و گونه موردنظر که در هر دو این فازها قابل حل شدن است، بین آن‌ها توزیع می‌شود. در این روش ترکیبات مورد نظر می‌توانند به صورت گزینشی از محلول‌های آبی به حلال‌های آلی و یا بالعکس استخراج گردند. جداسازی مطلوب در LLE با تنظیم پارامترهای شیمیایی نظیر pH، نوع حلال و غلظت واکنشگر پوشاننده (لیگاند) انجام می‌شود. از مزایای LLE می‌توان به سرعت، مدت زمان کم استخراج، سادگی، راحتی و تکرارپذیری مناسب آن اشاره کرد [۳۴-۳۶].

^۱ Liquid Liquid extraction

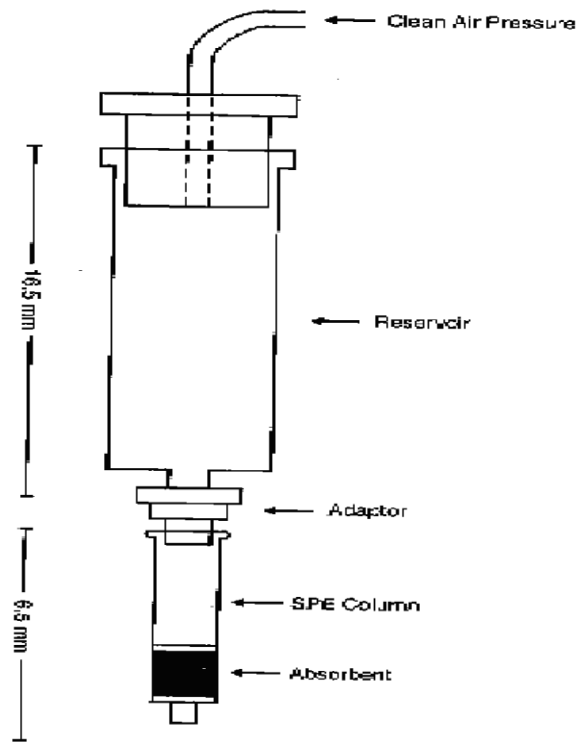
^۲ Solid phase extraction

در این روش راندمان استخراج به ضریب توزیع، نسبت حجمی فازها و تعداد دفعات استخراج بستگی دارد، انتخاب نوع حلال نیز به نوع گونه‌ها بستگی دارد [۳۷-۳۹].

مشکل بسیار مهم این روش، استفاده از مقادیر بسیار زیاد از حلال‌های آلی است که علاوه بر هزینه زیاد به دلیل سمی بودن و مصرف حجم زیاد از حلال‌های خالص و گران‌قیمت و همچنین تبخیر و دور ریختن حجم زیادی از این حلال‌های سمی و قابل اشتعال، باعث خطرات جدی در آزمایشگاه و همچنین برای فرد آزمایش کننده خواهد شد. از طرف دیگر، مواد زائد خطرناکی را نیز به وجود خواهد آورد که از بین بردن خود این مواد زائد و یا تبدیل کردن آن‌ها به مواد کم‌خطر نیز بسیار هزینه‌بر است و در نهایت خودکار نمودن روش مشکل است [۴۰-۴۳].

▪ استخراج بر روی فاز جامد (SPE)

SPE نیز یکی دیگر از روش‌های جداسازی است که از سال ۱۹۷۰ رواج پیدا کرد. در این روش حل شونده‌ها از یک فاز مایع به درون یک فاز جامد استخراج می‌گردند. این روش شامل ذراتی متخلخل و کوچک از جنس سیلیکا است که یک فاز یا پلیمر آلی پیوند یافته است. فاز ساکن در این روش به صورت دانه‌های ماده جاذب (کارتریج) یا دیسک‌های مسطح هستند که روی ذرات سیلیکا تثبیت گشته‌اند و در مرحله بعد درون تیوپ‌های کوچک قرار داده می‌شوند. نمونه‌های حاوی آنالیت که درون فاز متحرک هستند از درون این تیوپ‌ها عبور داده می‌شوند و آنالیت بر روی این فاز ساکن تغلیظ می‌گردد. نمونه‌ای از این تیوپ‌ها در شکل (۲-۱) نشان داده شده است [۴۴].



شکل (۱-۲): نمونه‌ای از دستگاه SPE [۴۲]

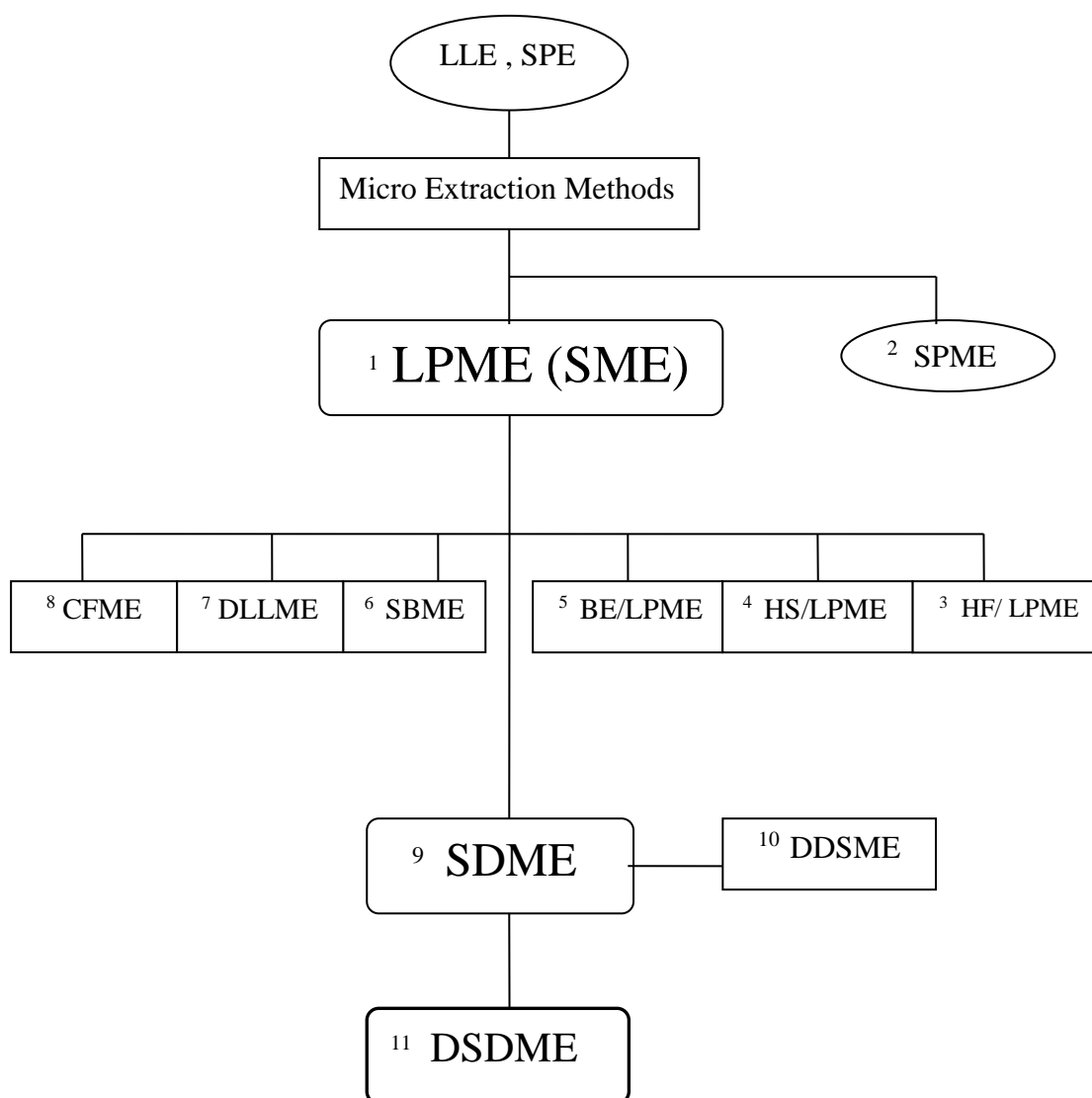
این روش تنها به نمونه‌های با بافت مایع محدود نمی‌شود و جداسازی نمونه‌های با بافت گاز یا هوا هم در آن میسر است. مواد استخراج شده بر روی ذرات فاز جامد، به وسیله شستشوی این فاز با یک حلال مایع مناسب قابل جداسازی است. از این حلال‌های شوینده می‌توان به استون، متانول و استونیتریل اشاره کرد. معمولاً در این روش حجم حلال مورد نیاز برای جداسازی کامل آنالیت، بسیار کم است. از مزایای این روش می‌توان به سرعت، کاربرد آسان، استفاده از حجم‌های کم حلال‌های آلی، تغلیظ خوب، خودکار شدن روش و سازگاری بیشتر با محیط را نام برد. از طرفی در مواردی گونه‌ها به دلیل جذب سطحی قوی به راحتی از روی فاز جامد جدا نمی‌گردند و برای جداسازی به چند مرحله شویش و در مورد دستگاه اندازه‌گیری GC به دماهای بالاتر احتیاج است. از معایب دیگر آن می‌توان به هزینه‌بر بودن و عمر محدود فازهای ساکن اشاره نمود [۴۴].

از مهم‌ترین مسائلی که همواره ذهن دانشمندان را به خود مشغول داشته است دستیابی به روشی است که در آن نمونه سریع‌تر، ساده‌تر و ارزان‌تر، به‌صورت تکرارپذیر و دارای سازگاری بیشتر با محیط زیست آماده‌سازی گردد. در دو دهه اخیر، به‌منظور غلبه بر مشکلاتی که در روش‌های استخراج LLE و SPE وجود داشت، تکنیک‌های جدیدی ارائه شده است که در آن‌ها آماده‌سازی نمونه با سرعت، سهولت و کارایی بالاتری انجام می‌شود. این روش‌های جدید، روش‌های "ریز استخراج"^۱ نامیده می‌شوند [۴۴].

۲-۴- تقسیم بندی روش‌های ریزاستخراج

دیاگرام صفحه بعد تقسیم بندی تعدادی از مهم‌ترین روش‌های ریز استخراج را به صورت ساده نشان می‌دهد که در قسمت‌های بعد بطور خلاصه شرح داده می‌شوند.

^۱ Micro extractions methods



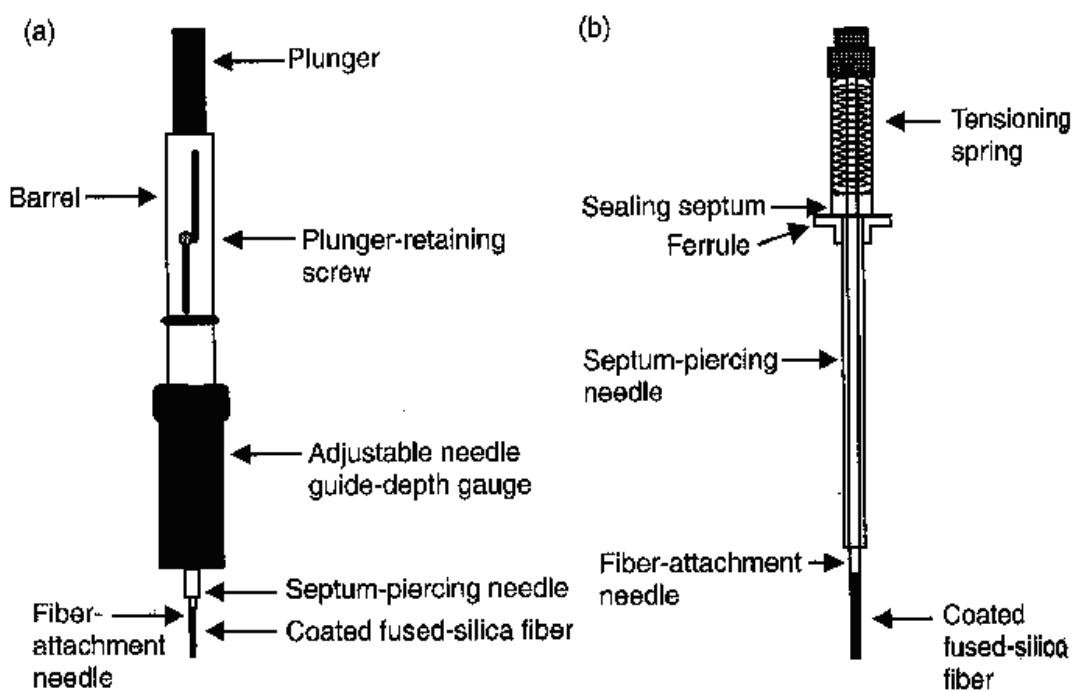
(۲-۲) : دیاگرام طبقه بندی روشهای ریز استخراج

1. Liquid phase microextraction (Solvent microextraction)
2. Solid phase microextraction
3. Hollow fiber liquid phase microextraction
4. Head space liquid phase microextraction
5. Back / liquid phase microextraction
6. Solvent bar microextraction
7. Dispersive liquid liquid microextraction
8. Continous flow microextraction
9. Single drop microextraction
10. Drop in drop solvent microextraction
11. Directly suspended droplet solvent microextraction

تقسیم بندی روش های میکرو نیز به دو دسته اصلی ریز استخراج در فاز جامد و ریز استخراج در فاز مایع انجام می گیرد.

۲-۴-۱- استخراج میکرو با فاز جامد (SPME)^۱

در روش ریز استخراج با فاز جامد، یک فاز جامد استخراج کننده با حجم بسیار کوچک بر روی فیبرهایی از جنس سیلیکا نشانده می شود. در شکل (۲-۳) دو نمونه از تجهیزاتی که در SPME استفاده می شود، نشان داده شده است [۴۲].



شکل (۲-۳): نمونه هایی از تجهیزات SPME [۴۲]

^۱ Solid phase micro extraction

در هر دو این تجهیزات، قسمت فتیله‌ای شکل فیبر، بوسیله یک فاز جامد از جنس پلی سیلوکسان^۱ یا پلیمرهای دیگر به طول ۱ سانتی‌متر پوشیده می‌شوند. فیبر با استفاده از چسب‌های مخصوص به یک تیوپ از جنس فولاد ضد زنگ متصل می‌شود که این تیوپ قادر است داخل سرنگ حرکت نماید. در ابتدا برای محافظت از فیبر شکننده، تیوپ و فیبر متصل به آن داخل سرنگ قرار داده می‌شود. بعد از اینکه قسمت سوزنی شکل سرنگ، داخل ظرف نمونه قرار گرفت، فیبر حاوی فاز استخراج کننده را از داخل سرنگ خارج نموده و برای یک زمان مشخص (۱۵-۲ دقیقه برای نمونه‌های مایع) درون محلول حاوی آنالیت قرار می‌گیرد تا آنالیت بر روی آن تغلیظ گردد. در مرحله بعد فیبر به داخل سرنگ کشیده می‌شود. در این هنگام می‌توان سوزن را مستقیماً به داخل اتاقک تزریق با دمای بالا در دستگاه GC وارد نمود. SPME دارای چندین مزیت مهم است که عبارتند از [۴۲]:

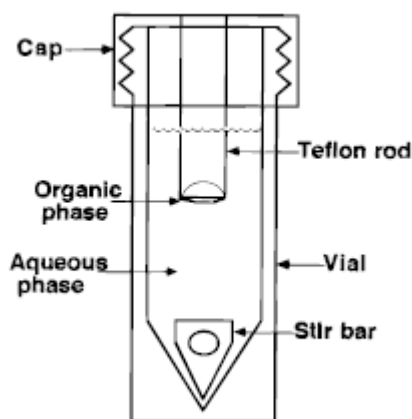
- زمانی که برای رسیدن به تعادل میان غلظت آنالیت استخراج شده بر روی فیبر و غلظت آنالیت درون نمونه احتیاج است، بسیار کوتاه می‌باشد.
- در دماهای مناسب در مورد دستگاه اندازه‌گیری GC و اجذب آنالیت به سرعت اتفاق می‌افتد و در نتیجه یک پیک تیز و متقارن مشاهده خواهد شد.
- حد تشخیص‌های به دست آمده توسط این روش بسیار پایین هستند.
- قابلیت اتصال به دستگاه‌های اندازه‌گیری از جمله GC, HPLC و GC-MS را داراست.

از مشکلات محدودکننده این روش نیز می‌توان به محدودیت عمر نگهدارنده فاز جامد و شکننده بودن ساختار آن‌ها، احتمال تخریب پوشش فاز ساکن و وجود اثر حافظه که حتی در بالاترین دماهای واجذب نیز به سختی قابل حذف است اشاره نمود [۴۵، ۴۶].

^۱ Polysiloxane

۲-۴-۲- استخراج میکرو با فاز مایع (LPME)^۱

در سال ۱۹۷۹ موری^۲ با استفاده از ۲۰۰ میکرولیتر حلال آلی یک سیستم میکرو استخراج با GC ارائه داد [۴۷]. پس از آن تلاش‌های زیادی برای کاهش بیشتر حجم حلال آلی صورت گرفت تا اینکه در سال ۱۹۹۵ جین‌نات^۳ و کانت‌ول^۴ با به‌کارگیری اصول استخراج مایع-مایع توانستند سیستمی ابداع کنند که در آن حجم حلال آلی به ۸/۰ میکرولیتر کاهش یافته بود. سیستم میکرو استخراج با حلال شامل یک شیشه کوچک (۱/۰ میلی‌لیتری) حاوی نمونه آبی و یک پروب بود که داخل پروب با ۸/۰ میکرولیتر حلال آلی پر شده بود. برای ایجاد جریان همرفت محلول با سرعت ۱۵۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده می‌شد که این امر باعث افزایش انتقال جرم آنالیت به درون فاز آلی شده و کارایی استخراج را افزایش می‌داد. در نهایت ۱/۰ میکرولیتر از حلال آلی که آنالیت درون آن تغلیظ شده بود توسط میکروسرنگ به GC تزریق می‌گشت. مزیت این روش نسبت به LLE این است که دو فاز در یکدیگر پراکنده نشده و بعد از مرحله استخراج نیاز به جمع‌آوری فاز استخراج شده نمی‌باشد [۴۸].



شکل (۲-۴): دستگاه SME ساخته شده کانت‌ول [۴۸]

تلاش بعدی این محققین استفاده از یک قطره آلی ۱/۰ میکرولیتری فرو برده شده در محلول آبی نمونه توسط میکروسرنگ بود که به این روش استخراج میکرو توسط تک قطره نیز گفته می‌شود [۴۹].

^۱ Liquid phase micro extraction

^۲ Murray

^۳ Jean not

^۴ Cantwell

کاهش حجم حلال به مقادیر بسیار کم و توافق بین ضرایب انتشار تجربی و تئوری بر اعتبار روش نوپای SME افزود. در ادامه مطالعات تئوریک سیستم، جین نات و همکارانش از روش SME برای آنالیز یک ماکرومولکول استفاده نمودند و نتایج حاصل در مقایسه با فاز جامد که معمولاً برای جداسازی آنالیت‌های به اندازه مولکولی کوچک به کار می‌رود، نشان داد که این روش کارایی مناسبی دارد.

LPME شامل دو حالت مختلف است [۵۰]:

- حالت ایستا^۱
- حالت پویا^۲

۲-۴-۲-۱- حالت ایستا

در این حالت با استفاده از یک سرنگ، قطره که حکم فاز آلی را دارد درون فاز آبی تشکیل می‌شود، فاز آبی نیز در حال هم‌خوردن است. بعد از دادن زمان کافی برای انجام عمل استخراج، قطره دوباره به داخل سرنگ کشیده می‌شود و به دستگاه اندازه‌گیری تزریق می‌گردد. مشکل اصلی در حالت ایستا این است که قطره آویخته از سوزن میکرو سرنگ به دلیل هم‌زدن فاز آبی به راحتی از سوزن جدا می‌شود. در کل حالت ایستا در نمونه‌هایی که بافت تمیز دارند بهتر عمل می‌نماید زیرا ذرات معلق و همچنین حباب هوا می‌تواند با ناپایدار نمودن قطره بر روی استخراج اثر بگذارد. دو عامل بسیار مهم بر ناپایداری قطره، سرعت هم‌زدن فاز آبی و زمان استخراج می‌باشند. نمایی از حالت ایستا در روش LPME در شکل (۲-۵) نشان داده شده است [۵۰].

۲-۴-۲-۲- حالت پویا

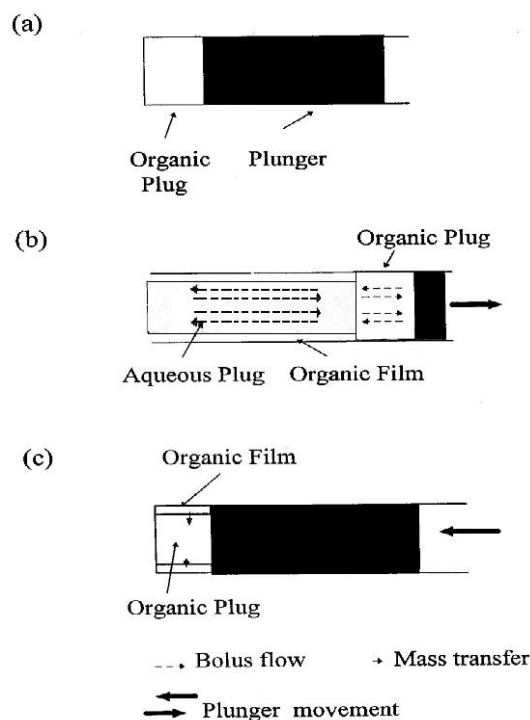
در حالت پویا بعد از اینکه حلال آلی داخل سرنگ کشیده شد، به دنبال آن فاز آبی نیز به داخل سرنگ کشیده می‌شود و برای یک مدت زمان کوتاه در مجاورت و تماس با میکرو فیلم‌هایی از حلال

^۱ Static

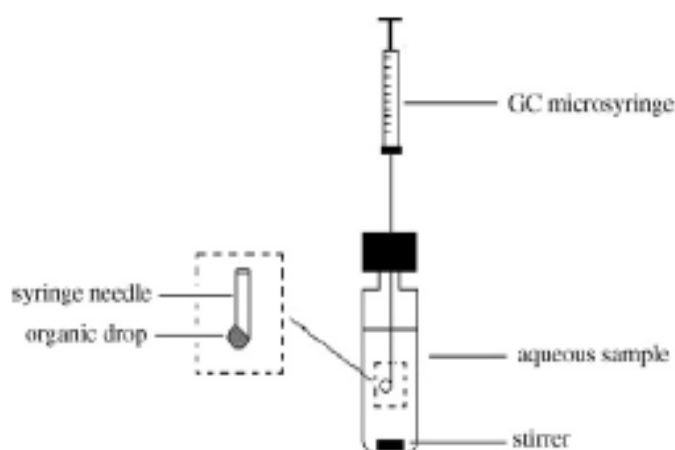
^۲ Dynamic

قرار می‌گیرد که در هنگام کشیده شدن فاز آبی به داخل سرنگ، بر دیواره‌ی آن ایجاد می‌شوند. در مرحله بعد فاز آبی خارج شده و میکروفیلیم‌های حلال آلی به درون توده حلال برمی‌گردند. این عمل چندین بار تکرار می‌شود بدین معنی که فاز آبی قبلی خارج شده و فاز آبی جدید وارد سرنگ می‌شود. پارامترهایی مانند حجم حلال آلی، تعداد دفعات پر و خالی شدن سرنگ و زمان تماس دو فاز بر روی استخراج و تکرار پذیری این حالت بسیار موثر است. طرح شماتیک این روش در شکل (۲-۶) نشان داده شده است [۵۰].

بررسی‌های انجام گرفته نشان می‌دهد که حالت پویا در LPME دارای فاکتور پیش تغلیظ بهتر و زمان استخراج کوتاه‌تری نسبت به حالت ایستا است، در حالیکه حالت ایستا از مزیت تکرار پذیری مناسب‌تری، برخوردار می‌باشد [۵۰].



شکل (۲-۵): مراحل استخراج در فیلم نازک از حلال آلی درون میکرو سرنگ (حالت پویا) [۵۰]



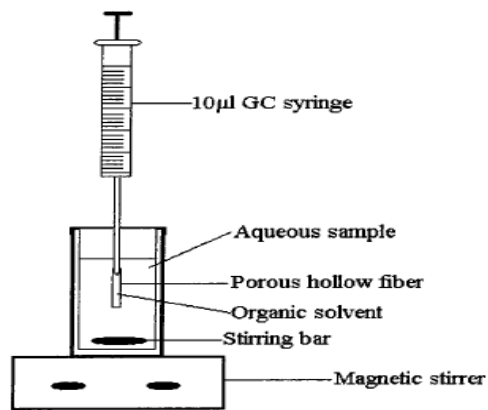
شکل (۲-۶): ریز استخراج در حالت ایستا فاز مایع [۵۱]

۲-۴-۳- ریز استخراج در فاز مایع با کمک فیبر تو خالی (HF/LPME)^۱

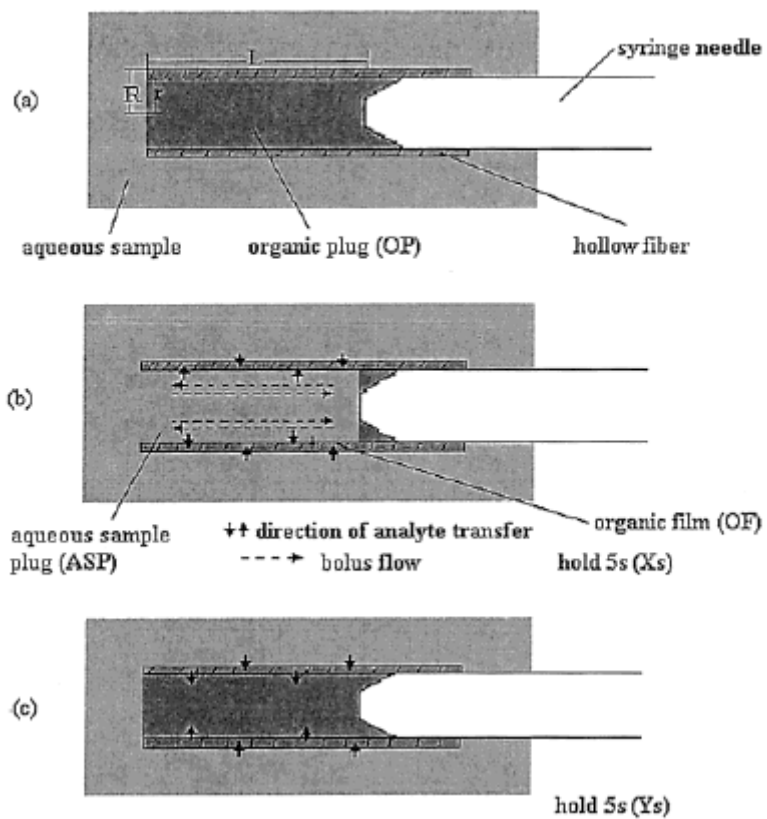
این روش برای اولین بار توسط راسموسن^۲ در سال ۲۰۰۰ معرفی گردید [۵۲]. در این روش از یک فیبر تو خالی متخلخل استفاده می‌شود. قبل از به کار بردن فیبر، آن را برای چند ثانیه درون حلال استخراج کننده قرار می‌دهند تا حفرات آن از حلال پر شود. سپس یک انتهای فیبر با حرارت بسته شده و حلال آلی توسط میکرو سرنگ به داخل آن تزریق می‌شود و بعد آن را به داخل محلول نمونه وارد می‌کنند، به صورتی که طرف بسته فیبر به سمت پایین و داخل محلول قرار می‌گیرد. با استفاده از این فیبر در مقایسه با روش‌های قبل می‌توان مقادیر بیشتری از حلال را به کار برد و سرعت هم‌زدن را نیز می‌توان افزایش داد که باعث افزایش تغلیظ می‌شود. بعد از سپری شدن زمان استخراج، حلال استخراج کننده‌ی داخل فیبر، توسط یک میکرو سرنگ به دستگاه اندازه‌گیری کروماتوگرافی گازی تزریق می‌شود. این روش نیز می‌تواند به دو حالت ایستا و پویا انجام شود [۵۳].

^۱ Hollow fiber liquid phase microextraction

^۲ Rasmussen



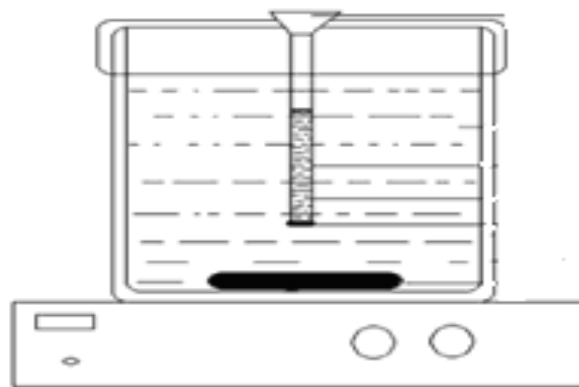
شکل (۷-۲): استخراج درون قطره با حمایت فیبر تو خالی (حالت ایستا) [۵۳]



شکل (۸-۲): استخراج درون قطره با حمایت فیبر تو خالی (حالت پویا) [۵۴]

از این روش برای تعیین مقدار پیوند انواع دارو با پروتئین آلبومین داخل پلاسما [۵۴] و تعیین مقادیر ماده ارگانو کلرین^۱ آفت کش ها در آب استفاده شده است [۵۵].

نوع دیگری از HF/LPME نیز وجود دارد که تفاوت آن با روش بیان شده در طول و قطر بیشتر فیبر توخالی است. همچنین در روش قبل فیبر توخالی با استفاده از سرنگ داخل محلول معلق نگه داشته می شد ولی در این روش در انتهای فیبر یک قسمت مخروطی وجود دارد که به گیره متصل شده و مانع از سقوط فیبر درون فاز آبی می گردد. شمایی از این وسیله در شکل (۲-۹) نشان داده شده است [۵۶].



شکل (۲-۹): مراحل استخراج توسط روش HF/LPME [۵۶]

۲-۴-۴- میکرو استخراج در فضای فوقانی فاز مایع (HS/LPME)^۲

این تکنیک معمولاً برای تعیین ترکیبات فرار و نیمه فرار استفاده می شود و به دلیل اینکه فاز استخراج کننده در تماس مستقیم با بافت نمونه قرار ندارد برای نمونه های با بافت پیچیده قابل کاربرد است. در این روش فاز حاوی آنالیت درون یک ظرف مهر و موم شده و فاز استخراج کننده در بالای فاز دهنده در حال هم زدن قرار می گیرد و در مرحله بعد نمونه تا جایی که ترکیبات فرار در فاز گازی به تعادل

^۱ Organo Chlorine

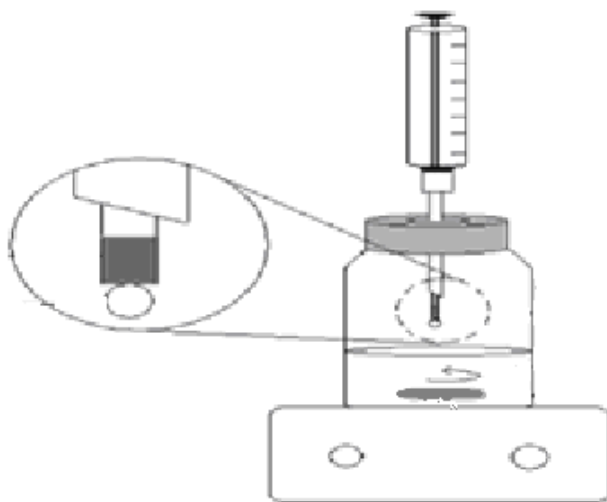
^۲ Head space liquid phase microextraction

برسند حرارت داده می‌شود. بعد از سپری شدن زمان استخراج، گونه موردنظر که به حالت فرار در آمده است، در حلال آلی استخراج می‌گردد، سپس قطره به داخل میکرو سرنگ کشیده شده و به دستگاه اندازه‌گیری تزریق می‌شود. در این سیستم دو نوع تعادل وجود دارد:

▪ بین بافت نمونه و فضای فوقانی

▪ بین فضای فوقانی و فاز پذیرنده

در این روش دما بطور ویژه‌ای بر انتقال آنالیت از فاز آبی به فضای فوقانی و از فضای فوقانی به فاز استخراج کننده اثر دارد. به‌منظور افزایش سرعت استخراج در این روش می‌توان نمونه را قبل از انجام آزمایش تا دمایی که برای استخراج در نظر گرفته شده حرارت داد. شمایی از این روش استخراج در شکل (۲-۱۰) نشان داده شده است [۵۷].



شکل (۲-۱۰): استخراج در یک قطره در فضای فوقانی فاز مایع [۵۷]

لازم به ذکر است حلالی که در این روش استفاده می‌شود باید فشار بخار مناسبی داشته باشد تا از تبخیر قطره در حین استخراج جلوگیری شود، به همین دلیل از حلال‌های با فشار بخار پایین استفاده می‌نمایند. این در حالی است که بیشتر حلال‌های مناسب برای کروماتوگرافی گازی باید فشار بخار به‌نسبت بالایی داشته باشند بنابراین می‌توان گفت انتخاب حلال مناسب، یک عامل محدود

کننده‌ی کارایی این روش است. بطور کلی این روش یک روش راحت، کم‌هزینه و ساده است که دقت و حساسیت مناسبی را در زمان‌های استخراج کوتاه ارائه می‌دهد. از دیگر مزایای این روش این است که هم‌زدن سریع نمونه اختلالی در پایداری قطره ایجاد نمی‌کند [۵۸-۵۹]. به دلیل ویژگی‌های مناسب، این روش در سال‌های اخیر بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [۶۴-۶۰].

به منظور کاهش مشکل انتخاب حلال، شن^۱ و لی^۲ حالت پویا را برای ریز استخراج در فضای فوقانی پیشنهاد دادند [۶۵]. در این روش نیز دقیقاً مانند حالت پویا در LPME عادی که قبلاً توضیح داده شد، استخراج در داخل و بدنه میکروسرنگ انجام می‌گیرد. وقتی پیستون سرنگ به سمت بالا جابه‌جا می‌شود یک فیلم از حلال آلی همراه با کشیدن بخارات نمونه در دیواره داخلی سرنگ تشکیل می‌شود و بدین وسیله آنالیت‌های گازی بین فیلم حلال آلی و فاز گازی توزیع می‌شوند بعد از سپری شدن زمان استخراج، پیستون سرنگ برای خروج بخارها فشار داده شده و در این هنگام فیلم حلال آلی که حامل آنالیت است مجدداً با توده حلال آلی مخلوط می‌شود. نتیجه اینکه انتخاب حلال آلی در این روش (حالت پویا) در مقایسه با HS-LPME ایستا راحت‌تر می‌باشد [۶۶].

۲-۴-۵- ریز استخراج با حلال همراه با استخراج برگشتی (BE /LPME)^۳

کانتول و ما^۴ این سیستم را در سال ۱۹۹۸ معرفی کردند که می‌تواند در یک زمان کوتاه استخراج رفت و برگشتی هم‌زمان را انجام داده و گونه را بطور کلی استخراج کند. در این کار که در شکل (۲-۱۱) نشان داده شده است فاز آلی n-اکتان با حجم ۴۰ تا ۸۰ میکرولیتر داخل یک واشر تفلونی در بالای یک فاز آبی حاوی نمونه با حجم ۰/۵ تا ۱/۰ میلی‌لیتر قرار گرفته است و بالای فاز آلی نیز یک فاز آبی دریافت کننده با حجم ۱۰۰ تا ۲۰۰ میکرولیتر قرار داده شده است. گونه‌های یونی با

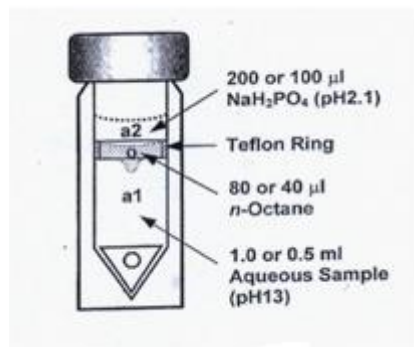
^۱ Shen

^۲ Lee

^۳ Back extraction/ Liquid phase microextraction

^۴ Ma

اعمال pH مناسب در فاز آبی نمونه (pH=۱۳) و استخراج کننده (pH=۲/۱) وارد سیستم حلال آلی می‌شوند و سپس وارد محلول آبی دوم می‌گردند. با هم‌زدن محلول نمونه این سیر در فاز آلی و آبی استخراج کننده القا می‌گردد. پس از اتمام زمان استخراج، مقداری از فاز استخراج کننده (a₂) به صورت مستقیم برای آنالیز به HPLC تزریق می‌شود. این تکنیک برای گونه‌های یونی مناسب می‌باشد. با انتخاب pH مناسب در فاز آبی (a₁) گونه به صورت خنثی در می‌آید تا توانایی عبور از غشا را داشته باشد سپس برای جلوگیری از بازگشت مجدد گونه از فاز دریافت کننده (a₂) به فاز آلی، شرایط pH در فاز آبی پذیرنده طوری انتخاب می‌شود که گونه به فرم یونی باشد [۶۷].



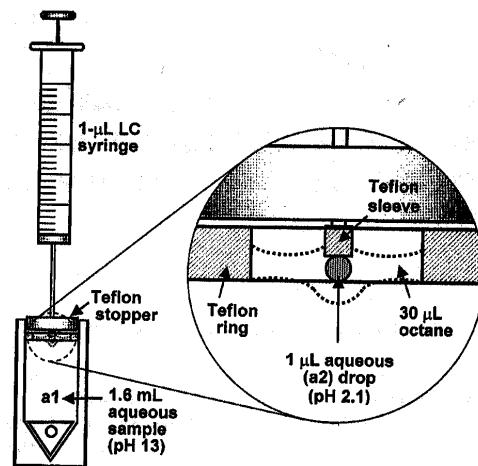
شکل (۲-۱۱): نمایی از سیستم (BE/LPME) [۶۷]

۲-۴-۵-۱- ریز استخراج با حلال همراه با استخراج برگشتی با کاهش حجم فاز دریافت

کننده

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

شکل (۲-۱۲)، اصول این تکنیک را نشان می‌دهد. درون حلقه تفلونی ۳۰ میکرولیتر حلال آلی قرار دارد. حلقه در مجاورت محلول محتوی آنالیت با pH پایین قرار می‌گیرد [۶۸].



شکل (۲-۱۲): ریز استخراج با حلال همراه با استخراج برگشتی با کاهش حجم فاز دریافت کننده [۶۸]

از این روش برای تعیین سولفون آمیدها^۱ و آمین‌های آروماتیکی در نمونه‌های آب استفاده شده است [۶۹-۷۰].

۲-۴-۶- ریزاستخراج با حلال آلی توسط میله‌ای از جنس فیبر متخلخل

(SBME)^۲

این روش توسط جیانگ^۳ و لی در سال ۲۰۰۴ معرفی شد که در آن حلال آلی استخراج کننده درون فیبری توخالی با جنس پلی دی‌متیل سیلوکسان (PDMS)^۴ که در دو طرف مهر و موم شده است قرار می‌گیرد. در این روش ابتدا یک انتهای فیبر توسط حرارت بسته شده و بعد توسط یک میکروسرنج حلال آلی به داخل آن منتقل می‌شود. سر دیگر فیبر نیز بسته شده و سپس در فاز آبی

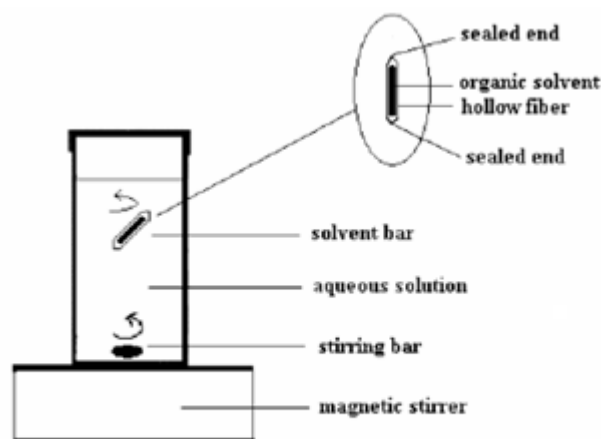
^۱ Sulfon amides

^۲ Solvent bar microextraction

^۳ Jiang

^۴ Poly dimethylsiloxane

در حال هم‌زدن رها می‌شود. بعد از سپری شدن زمان استخراج، فیبر از داخل فاز آبی خارج شده و حلال داخل آن توسط میکروسرنگ به دستگاه اندازه‌گیری GC تزریق می‌شود. نمونه‌ای از این روش استخراج در شکل (۲-۱۳) نشان داده شده است. این روش برای اندازه‌گیری پنتا کلرو بنزن^۱ و هگزا کلرو بنزن^۲ استفاده شد. در این بررسی فاکتور پیش تغلیظ در مدت زمان استخراج ۱۰ دقیقه برای (PCB) ۱۱۰ و برای (HCB) ۷۰ بدست آمد. در این روش به علت انتقال جرم مناسب که ناشی از حرکات شدید فیبر حاوی حلال آلی است، استخراج بخوبی انجام می‌گیرد و به دلیل شکل خاص آن در نمونه‌های با ذرات معلق مانند نمونه‌های دوغابی خاک قابل استفاده است [۷۱].



شکل (۲-۱۳): نمایی از استخراج توسط روش SBME [۷۱]

۲-۴-۷- میکرو استخراج مایع-مایع پخشی (DLLME)^۳

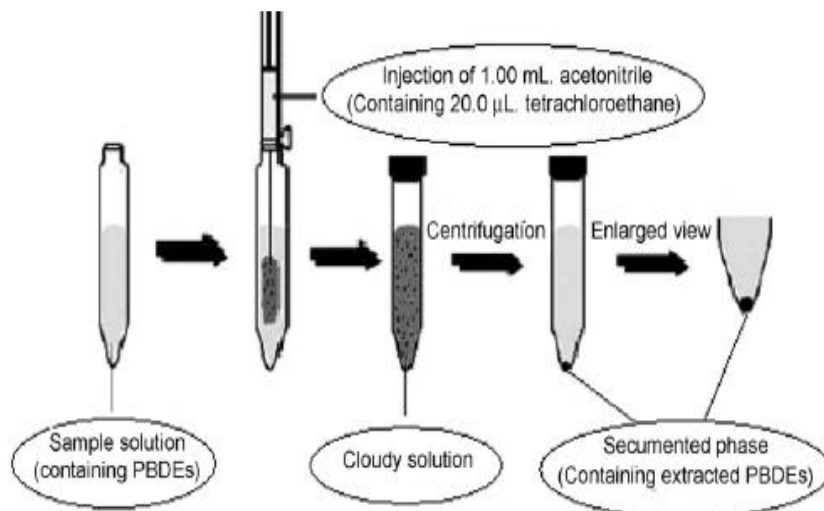
این روش برای اولین بار در سال ۲۰۰۶ توسط دکتر اسدی در دانشگاه علم و صنعت ایران ابداع شد [۷۲]. این تکنیک نوعی از میکرو استخراج مایع-مایع بوده و شامل دو مرحله اصلی است. در مرحله اول مخلوطی از حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده که قابلیت امتزاج با هر دو فاز آبی و آلی را دارد، توسط یک میکروسرنگ به سرعت داخل فاز آبی که آنالیت در آن قرار دارد تزریق می‌شود

^۱ Penta Chloro Benzene (PCB)

^۲ Hexa Chloro Benzen (HCB)

^۳ Dispersive liquid liquid microextraction

و یک محلول کدر و ابری شکل می‌سازد که ناشی از معلق شدن فاز آلی به صورت قطرات فوق‌العاده ریز در فاز آبی است. لازم به ذکر است کدر بودن تا زمانی که محلول سانتریفیوژ نشود باقی می‌ماند. بدین ترتیب یک سطح تماس وسیع ایجاد شده و سرعت استخراج به حداکثر مقدار خود می‌رسد، بطوری که آن را مستقل از زمان دانسته و استخراج "آنی" می‌نامند که این مساله مهم‌ترین مزیت این روش است. مرحله دوم شامل جداسازی فازها بوسیله انجام عمل سانتریفیوژ است که با این عمل فاز حاوی آنالیت در انتهای لوله مخروطی شکل آزمایش رسوب نموده که در مرحله بعد به دستگاه‌های اندازه‌گیری تزریق می‌شود. از مزایای این روش می‌توان به سادگی و سرعت انجام مراحل، نیاز به حجم کم از حلال‌های گران‌قیمت و سمی، هزینه کم، بازیافت زیاد و فاکتور پیش تغلیظ خوب آن اشاره نمود. علاوه بر این روش فوق، نیاز به ابزار و مهارت خاصی نداشته، بنابراین به راحتی قابل اجرا بوده و با تکرارپذیری خوب می‌باشد، همچنین به دلیل استفاده‌ی مقدار کم از حلال‌های آلی سازگاری بیشتری با محیط زیست دارد [۷۳-۷۴].



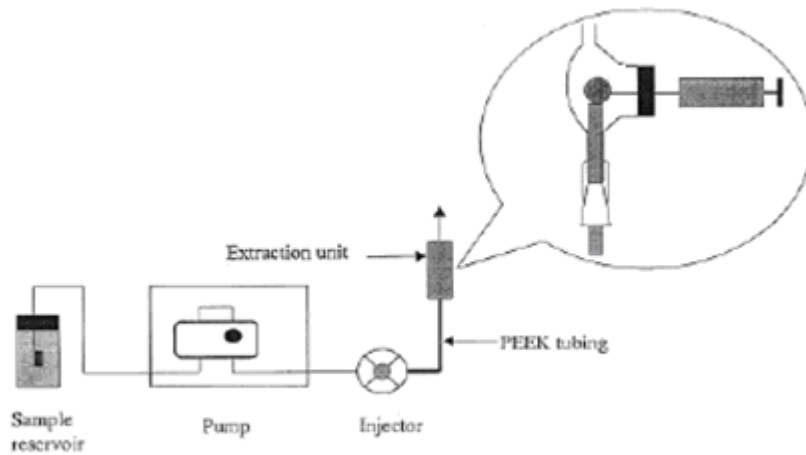
شکل (۲-۱۴): مراحل استخراج به وسیله روش مایع - مایع پخشی [۷۵]

از این روش برای تعیین بسیاری از ترکیبات مانند کاتیون‌های مختلف استفاده شده است [۷۵-۸۰].

۲-۴-۸- میکرو استخراج با حلال در نمونه در حال جریان (CFME)^۱

این روش اولین بار در سال ۲۰۰۰ توسط لیو^۲ و لی معرفی شد. در این روش نمونه آبی بطور پیوسته با جریان ثابت از طریق یک لوله از جنس پلی اتراترکتون^۳ وارد یک اتاقک شیشه‌ای با حجم ۰/۵ میلی لیتر می‌شود. قطره آلی از طریق یک شیر تزریق معمولی HPLC وارد سیستم شده و همراه جریان به سمت بیرون لوله (PEEK) حرکت کرده ولی رفتاری خلاف رفتار فاز آبی از خود نشان می‌دهد به این صورت که فاز آبی از مکان خروج تعبیه شده در محفظه استخراج خارج می‌گردد ولی حلال آلی نزدیک سرلوله (PEEK) جمع شده و یک قطره حلال آلی را تشکیل می‌دهد که در نهایت توسط میکروسرنگ از داخل محفظه خارج می‌گردد.

چون در این روش فاز آبی که حاوی محلول نمونه است بطور پیوسته در اطراف قطره پمپ می‌شود و فاز آبی جدید جایگزین فاز آبی قبلی می‌شود، فاکتور پیش تغلیظ (۱۶۰۰-۲۶۰) بدست آمده از آن بسیار بالا خواهد بود [۸۱].



شکل (۲-۱۵): مراحل استخراج بوسیله روش استخراج با حلال از نمونه در حال جریان [۸۱]

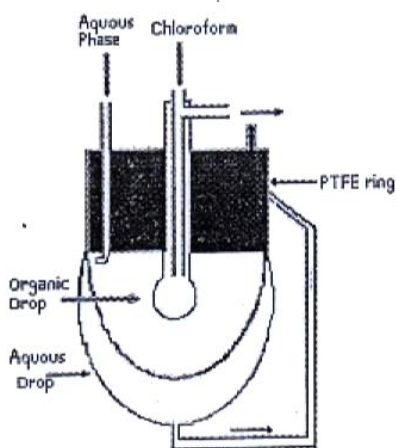
^۱ Continuous flow microextraction

^۲ Liu

^۳ Poly ether ether ketone (PEEK)

۲-۴-۹- استخراج درون یک قطره (SDME)

این روش ادامه‌ای بر روش‌های میکرواستخراج است و در سال ۱۹۹۶ توسط لیو و داسگوپتا^۱ بر پایه اصول استخراج مایع-مایع بنا شده است. در این روش از یک ریز قطره ۱/۳ میکرولیتری برای استخراج سدیم دو دسیل سولفات بهره گرفته شد. استخراج از قطره به داخل ریز قطره بطور اتوماتیک انجام شده و آشکارسازی نوری در محل صورت می‌گیرد. در این روش قطره آبی توسط یک مجرای خارجی به محفظه نمونه وصل بوده و این قطره پیوسته از یک سمت به داخل محفظه نمونه وارد شده و از سمت دیگر خارج می‌گردد که در شکل (۲-۱۶) آمده است. پس از سپری شدن زمان استخراج و تغلیظ شدن گونه در قطره حلال آلی، سیگنال جذبی این قطره آلی توسط آشکارساز مناسب اندازه‌گیری شده و از این طریق غلظت گونه مشخص می‌گردد. از مزایای این روش می‌توان به سادگی، سرعت، نسبت کوچک حجم فاز آلی به فاز آبی، مصرف ناچیز حلال آلی، ترکیب مراحل استخراج، پیش تغلیظ و تزریق به دستگاه اندازه‌گیری و کم هزینه بودن روش اشاره کرد [۸۲].

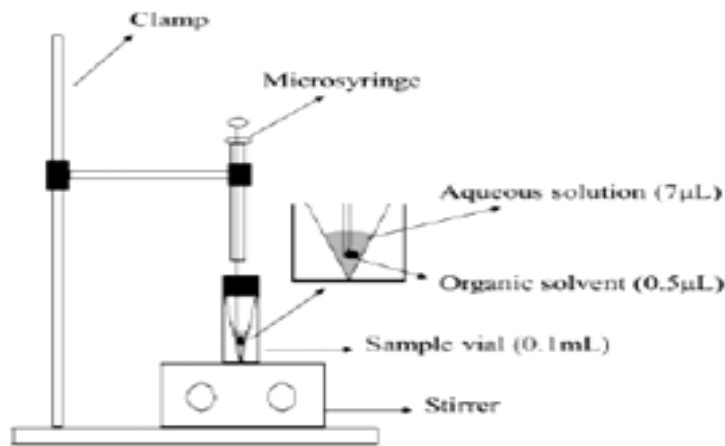


شکل (۲-۱۶): سیستم استخراج درون یک قطره [۸۲]

^۱ Dasgupta

۲-۴-۹-۱- استخراج قطره در قطره (DDSME)

در این روش همانطور که در شکل (۲-۱۷) مشاهده می‌شود، درون یک ظرف مخصوص که حداکثر ۰/۱ میلی‌لیتر گنجایش آن است، ۷ میکرولیتر از فاز آبی با غلظت ۱۰ میلی‌گرم برلیتر وارد شد، در مرحله بعد از یک میکروسرنگ برای تشکیل قطره‌ای به حجم ۰/۵ میکرولیتر استفاده گردید. این قطره بصورت آویخته درون فاز آبی قرار گرفت که بعد از سپری شدن زمان استخراج به داخل سرنگ برگردانده شده و به دستگاه اندازه‌گیری GC تزریق شد [۸۳].



شکل (۲-۱۷): استخراج به روش قطره در قطره [۸۳]

به دلیل مزایای روش‌های ریز استخراج در قطره، این روش برای تعیین بسیاری از ترکیبات مورد استفاده قرار گرفته است [۹۳-۸۴].

۲-۴-۹-۲- ریز استخراج مستقیم توسط یک قطره (DSDME)^۱

این تکنیک یک روش جدید نمونه برداری است که اولین بار توسط یانگ چنگ^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۶ معرفی شد. در این روش قطره‌ای از حلال که حکم فاز آلی را دارد، بر روی سطح فاز آبی حاوی نمونه بطور آزادانه و بدون کمک هیچ وسیله‌ای قرار می‌گیرد. در این روش از یک ظرف استوانه‌ای استفاده شده که در انتهای ظرف نیز مگنت قرار داده شده که با قرار گرفتن ظرف بر روی هم‌زن مغناطیسی، هم‌زدن محلول بصورت متقارن انجام خواهد شد. باید در نظر داشت که مگنت مورد استفاده باید با قطر داخلی ظرف نمونه متناسب باشد تا بتواند آزادانه بچرخد و حالت گردابی حاصل از آن تا حدی که امکان دارد بصورت متقارن باشد. این حالت گردابی متقارن باعث می‌شود قطره در مرکز ظرف قرار گرفته و با دیواره‌ها تماس پیدا نکند، از طرفی قرار دادن و بر داشتن قطره در حالت گردابی متقارن نیز راحت‌تر است. با توجه به دانسیته حلال آلی نسبت به دانسیته فاز آبی دو احتمال وجود دارد:

(۱) $\rho_o < \rho_{aq}$: در این حالت حلال بر روی سطح آب پخش می‌شود و شناور باقی می‌ماند.

(۲) $\rho_{aq} < \rho_o$: در این حالت حلال به دلیل سنگینی به سمت پایین کشیده می‌شود و با کف ظرف تماس می‌یابد.

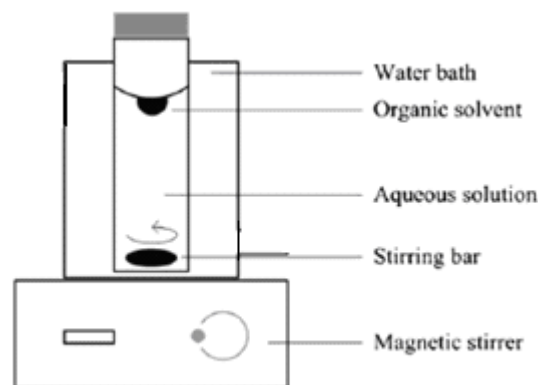
در این روش حالت ایده‌آل حالتی است که حلال بر روی سطح آب پخش شود زیرا قطره در سطح فاز آبی تشکیل شده و نقل و انتقال آن راحت‌تر انجام می‌گیرد. در صورت استفاده از حلال نوع اول، این حلال به علت چرخش مگنت با یک فرکانس ثابت یک حالت چرخش گردابی پایدار پیدا می‌کند. در هر صورت قسمتهایی از محلول که نزدیک مگنت هستند سرعت حرکت بالاتری نسبت به سایر قسمت‌های محلول خواهند داشت [۹۴].

^۱ Directly suspended droplet microextraction

^۲ Yangcheng

به دلیل ایجاد حالت گردابی قسمت توده اصلی قطره و قطرات مشتق شده از آن هر کدام بصورت جداگانه متحمل یک چرخش می‌شوند. همچنین در DSDME سعی می‌شود تا حلالی با کمترین مقدار حلالیت درون فاز آبی انتخاب گردد. بعد از گذشت زمان مورد نیاز برای استخراج، دور هم‌زدن کاهش داده شده و بعد قطره توسط یک میکروسرنگ برداشته شده و به دستگاه‌های اندازه‌گیری تزریق می‌گردد. از مزایای این روش می‌توان به دستگاهوری بسیار ساده و کم هزینه، سرعت بالای رسیدن به حالت تعادل، استفاده ناچیز از حلال‌های سمی و گران قیمت، ترکیب مراحل استخراج، پیش تغلیظ و تزریق را نام برد. این روش شاید بازیافت آنالیت ضعیفتری را دارا باشد اما در عوض پیش تغلیظ آنالیت معمولا بطور قابل قبولی بالاست [۹۴]. شکل (۲-۱۸) شمایی از دستگاه استفاده شده در روش DSDME را نشان می‌دهد [۹۴].

در مقایسه با روش‌های ریز استخراج با حلال، این روش وسعت انتخاب بیشتر و عملکرد راحت‌تری در بهینه‌سازی پارامترها دارد. بخصوص در مورد پارامترهای حجم حلال آلی و سرعت هم‌زدن محدودیتی وجود ندارد. به دلیل وسعت انتخاب در مورد حجم حلال آلی این روش به یک تکنیک مناسب برای استفاده در دستگاه‌های اندازه‌گیری مانند GC, HPLC تبدیل شده است. روش DSDME برای آنالیز نمونه‌های رقیق آبی و دارو ها در ادرار استفاده شده است [۹۴-۹۵]. شکل (۲-۱۸) شمایی از دستگاه استفاده شده در روش DSDME را نشان می‌دهد [۹۴].



شکل (۲-۱۸): دستگاه استخراج به روش DSDME [۹۴]

۲-۵- تئوری ریز استخراج با قطره حلال

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

۲-۵-۱- ضریب توزیع

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

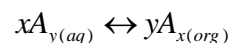


زیر نویس‌های (aq) و (org) به فازهای آبی و آلی باز می‌گردند. بطور ایده‌آل نسبت فعالیت‌های A در دو فاز ثابت، و مستقل از کل مقدار A است. یعنی در هر دمای معین، ثابت تعادل K_d ، ضریب توزیع است.

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

عبارت داخل کروشه دقیقاً فعالیت‌های A در دو حلال است. اما غلظت‌های مولی را اغلب می‌توان بدون خطای جدی جایگزین آن نمود. غالباً K_d بطور تقریبی با نسبت حلالیت A در دو فاز برابر است. هنگامی که حل شونده در حالت‌های شیمیایی متفاوتی در دو حلال وجود داشته باشد تعادل بصورت معادله (۲-۳) درمی‌آید.

$$(3-2)$$



و ضریب توزیع بصورت معادله (۲-۴)، دیده می‌شود.

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

۲-۵-۲- نسبت توزیع

نسبت توزیع D برای یک آنالیت، بصورت غلظت‌های تجزیه‌ای آن در دو حلال امتزاج ناپذیر تعریف می‌شود. برای یک سیستم ساده همانگونه که بوسیله معادله (۲-۱) توصیف شد نسبت توزیع با ضریب توزیع یکسان است. برای سیستم‌های پیچیده‌تر این روند می‌تواند کاملاً متفاوت باشد. برای مثال برای توزیع یک اسید چرب HA بین آب و دی اتیل اتر می‌توانیم بنویسیم.

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

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

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

برعکس هیچ تفکیک قابل توجهی از اسید در لایه آلی غیر قطبی رخ نمی‌دهد. لذا غلظت‌های

تعادلی و تجزیه‌ای HA یکسان هستند و می‌توانیم بنویسیم:

$$C_{org} = [HA_{org}] \quad (7-2)$$

با جایگزینی دو عبارت آخر در معادله (۲-۵)، معادله (۲-۸)، بدست می‌آید.

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

بمنظور مرتبط نمودن D با K_d برای گونه‌های HA، عبارت مربوط به ثابت تفکیک HA را در

معادله فوق جایگزین می‌نمائیم.

$$D = \frac{[HA_{(org)}]}{[HA_{(aq)}] + \frac{[HA_{(aq)}]K_a}{[H_3O_{(aq)}^+]}} \quad (9-2)$$

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

می شود.

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

با جایگزینی K_d بجای نسبت غلظت‌های تعادلی و بازآرایی آن معادله (۱۱-۲)، بدست می آید.

$$D = \frac{K_d [H_3O^+]}{1 + K_a} = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (11-2)$$

این معادله را می توان بمنظور محاسبه مقدار استخراج HA از محلول‌های آبی به کار برد [۹۶].

۲-۵-۳- برخی معادله‌های مهم توصیف‌کننده جنبه‌های تعادلی و سینتیکی ریزاستخراج با

حلال

معادله‌های ارائه شده، در مورد هر سیستم دو فازی مایع که تحت شرایط هم‌زدن با سرعت ثابت به سمت تعادل توزیعی حرکت می‌کند قابل اعمال می‌باشد. به شرطی که آنالیت ابتدا فقط در یک فاز حضور داشته باشد. مدل‌سازی انتقال جرم، امکان توصیف سرعت استخراج را با دانستن ضرایب نفوذ آنالیت فراهم می‌نماید.

الف- دیدگاه تعادلی

محدوده آشکارسازی در سیستم در نهایت باید حد آشکارسازی دستگاه باشد. بنابراین غلظت آنالیت در فاز آلی پس از تعادل می‌بایست در محدوده توانایی آشکارسازی سیستم باشد. غلظت تعادلی در فاز آلی بوسیله معادله (۱۲-۲) ارائه می‌گردد.

$$C_{o,eq} = K_d C_{aq,eq} = \frac{K_d C_{aq,initial}}{1 + K_d V_o / V_{aq}} \quad (12-2)$$

که $C_{aq,eq}$ و $C_{aq,in}$ غلظت‌های فاز آبی در ابتدا و در تعادل هستند. V_o و V_{aq} حجم‌های فاز آلی و آبی و K_d ضریب توزیعی است که بوسیله معادله (۱۳-۲) ارائه می‌شود.

$$K_d = C_{o,eq} / C_{aq,eq} \quad (13-2)$$

بنابراین K_d و یا $C_{aq,in}$ باید به حد کافی بزرگ باشد و نسبت فازی V_o/V_{aq} تا حد قابل قبولی کوچک باشد تا از مشکلات آشکارسازی پرهیز گردد. همچنین در مورد زمان، ممکن است در یک کاربرد تجزیه‌ای تعادل فرا نرسیده باشد. لذا غلظت فاز آلی ممکن است تا حدی پایین تر از $C_{o,eq}$ باشد [۴۸].

ب- دیدگاه سینتیکی

معادله سرعت کلی برای استخراج مایع-مایع را می‌توان بصورت معادله (۱۴-۲)، نوشت

[۹۷-۱۰۳].

$$\frac{dC_o}{dt} = \frac{A_i}{V_o} \bar{\beta}_0 (K_d C_{aq} - C_o) \quad (14-2)$$

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

با فرض انتقال سریع از سطح مشترک مایع-مایع، ضریب انتقال جرم کلی را می‌توان بصورت

معادله (۱۵-۲) بیان نمود.

$$\frac{1}{\bar{\beta}_0} = \frac{1}{\beta_0} + \frac{K_d}{\beta_{aq}} \quad (15-2)$$

که β_0 و β_{aq} ضرایب انتقال جرم برای فازهای آلی و آبی هستند که بوسیله جریان در سطح

مشترک تعریف می‌شوند.

$$\frac{1}{A_i} \frac{dn}{dt} = \beta_{aq} (C_{aq} - C_{aq,i}) = \beta_0 (C_{o,i} - C_o) \quad (16-2)$$

زیر نویس i به غلظت در ناحیه‌ای مربوط می‌شود که بلافاصله در مجاورت سطح مشترک قرار دارد. در حالیکه C_o و C_{aq} به غلظت‌های توده‌ای محلول اطلاق می‌گردد. معادله (۱۶-۲) مستلزم این است که هیچ تجمع یا تخلیه آنالیت در سطح مشترک وجود نداشته باشد و حالت پایا در سطح مشترک برقرار باشد. افزون بر این، فرض می‌شود که تعادل در سطح مشترک در همه زمان‌ها برقرار باشد لذا:

$$K_d = C_{o,i}/C_{aq,i} \quad (17-2)$$

بمنظور حل معادله (۱۴-۲) C_{aq} را می‌توان بر حسب C_o و از روی روابط تعادل و توازن جرمی نوشت:

$$C_{aq} = \frac{C_{aq,in} V_{aq} - C_o V_o}{V_{aq}} \quad (18-2)$$

پس از جایگذاری از معادله (۱۸-۲) معادله (۱۴-۲) را می‌توان بصورت معادله (۱۹-۲) بازنویسی نمود.

$$C_o = C_{o,eq} [1 - e^{-kt}] \quad (19-2)$$

که k ثابت سرعت مشاهده شده بر حسب S^{-1} می‌باشد.

$$k = \frac{A_i}{V_o} \bar{\beta}_0 [K_d \frac{V_o}{V_{aq}} + 1] \quad (20-2)$$

با رسم مقادیر تجربی C_o در مقابل زمان در معادله (۱۹-۲)، می‌توان k و $C_{o,eq}$ را بدست آورد. از معادله‌های (۱۳-۲) و (۱۸-۲) می‌توان ضریب توزیع K_d را طبق معادله (۲۱-۲) محاسبه نمود.

$$K_d = \frac{C_{o,eq} V_{aq}}{C_{aq,initial} V_{aq} - C_{o,eq} V_o} \quad (21-2)$$

با توجه به شرایط ذکر شده ضریب انتقال جرم کلی $\bar{\beta}_0$ را می‌توان بوسیله معادله (۲۰-۲) تخمین زد. چراکه A_i را می‌توان با صحت معقولی بدست آورد. برای یک ترکیب ویژه از آنالیت و حلال، $\bar{\beta}_0$ ثابت خواهد بود. مشروط بر این که سرعت هم‌زدن و دما ثابت باشند. باید توجه داشت در صورتی که K_d بزرگ باشد (یعنی برای مولکول‌های آب‌گریز) معادله (۲-۱۵)، بصورت معادله (۲۲-۲) درمی‌آید. $\bar{\beta}_0$ را می‌توان بطور مستقیم ارزیابی نمود.

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

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

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

$$K \cong \frac{A_i \beta_{aq}}{V_0 K_d} \quad (۲۳-۲)$$

در این حالت ثابت سرعت هم با V_0 و هم با K_d نسبت معکوس دارد و با β_{aq} نسبت مستقیم دارد و مستقل از V_{aq} و β_0 می‌باشد. در صورت عدم اعتبار تقریب‌ها، وابستگی K به پارامترهای

تجربی پیچیده‌تر می‌شود (معادله‌های ۲-۱۵ و ۲۰). این نکته را هم باید مد نظر قرار داد که تایید و تصدیق تجربی این وابستگی‌ها مشکل است چرا که متغیرها نمی‌توانند بصورت مجزا و مستقل کنترل شوند [۴۸].

۲-۵-۴- مدل‌های انتقال جرم

تا اینجا ضریب انتقال جرم بصورت یک پارامتر تجربی مرتبط کننده شار جرمی و اختلاف غلظت در نظر گرفته شد که به عنوان یک نیروی محرکه عمل می‌نماید. تفسیر ضریب انتقال جرم مدل‌سازی سیستم را می‌طلبد که مثلاً بوسیله تئوری دو لایه ویتمن^۱ [۱۰۳، ۱۰۱، ۹۸، ۹۷] یا تئوری نفوذ هیگبی^۲ [۱۰۳، ۱۰۱، ۱۰۰، ۹۸] بررسی می‌شود.

۲-۵-۴-۱- تئوری لایه^۳

این تئوری نخستین بار بوسیله نرست^۴ پیشنهاد شد [۱۰۴] و بعدها بوسیله لوئیس^۵ و ویتمن [۱۰۵] توسعه یافت. این تئوری فرض می‌نماید که هیچ حرکتی از محلول در فاصله بسیار نزدیک در مجاورت سطح مشترک (مثلاً به اندازه ضخامت یک مولکول) وجود ندارد و به تدریج شدت همرفت (یعنی جریان اختلاط) محلول در محل‌هایی دورتر از سطح مشترک افزایش می‌یابد. این شرط که بررسی ریاضی آن در تئوری لایه مشکل می‌باشد، با فرض اینکه اختلاط همرفتی کامل و همگن درون توده محلول تا فاصله کوچک δ سانتیمتری از سطح مشترک مایع-مایع وجود دارد تقریب زده می‌شود. فرض می‌شود که لایه مایع با ضخامت δ که لایه نفوذ نرست نامیده می‌شود کاملاً راکد و

^۱ withman two-film theory

^۲ hightie's penetration theory

^۳ film theory

^۴ Nernst

^۵ Lewis

ایستا و غیرهمرفت بوده به نحوی که یک مولکول نمونه تنها با عمل نفوذ خالص^۱ عبور نماید. در حالت پایا در این لایه، ضریب انتقال جرم آبی بوسیله معادله (۲۴-۲) ارائه می‌گردد.

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

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

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

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

و بوسیله معادله (۲۶-۲)، ارائه می‌شود.

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

با جایگذاری از معادله (۲۶-۲)، در معادله (۲۵-۲)، به معادله زیر خواهیم رسید:

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

از روی شباهت معادله (۲۷-۲) با معادله (۱۶-۲)، معادله (۲۷-۲) برای ضریب انتقال جرم فاز

آبی بدست می‌آید.

۲-۴-۵-۲- تئوری نفوذ

این تئوری نخستین بار بوسیله هیگبی^۲ ارائه شد [۱۰۶] و بعد توسط دانک‌ورتز^۳ اصلاح شد

[۱۰۷]. در سطح مشترک، یک جزء حجمی کوچک از سیال از یک فاز در یک لحظه، در تماس با فاز

دیگر در مدت زمان مواجهه t_e قرار دارد که پس از آن جزء حجمی به عقب برگشته و درون توده

^۱ Pure diffusion

^۲ Higbie

^۳ danckwerts

سیال مخلوط می‌شود. انتقال جرم حل شونده از طریق نفوذ خطی ناپایا و در مدت زمان t_e رخ می‌دهد و عبارت نتیجه شده برای ضریب انتقال جرم فاز آبی برابر است با :

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

که t_e برای یک سرعت همزدن معین مقداری ثابت است. در سرعت‌های همزدن سریع‌تر مقدار t_e کوچک‌تر است. برخلاف وابستگی خطی پیش‌بینی شده از روی تئوری لایه یک وابستگی ریشه‌ی دوم β_{aq} به D_{aq} بوسیله تئوری نفوذ پیش‌بینی می‌شود. معادله (28-2) را می‌توان از روی قانون دوم نفوذ فیک به‌دست آورد.

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

این رابطه در مورد هر دو فاز قابل اعمال است. در اینجا نفوذ حالت ناپایا برای یک جزء سیال آبی با غلظت همگن ابتدایی $C_{aq,\infty}$ به یک جزء سیال آلی با غلظت همگن $C_{o,\infty}$ در نظر گرفته می‌شود. فاز آبی در $x < 0$ و فاز آلی در $x > 0$ قرار دارند. فرض بر این است که تعادل در سطح مشترک برقرار شده یا به حالتی است که می‌توان معادله (29-2) را بکار برد بنابراین می‌توان از قانون اول فیک استفاده کرد:

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

بر مبنای عملکرد کرانک^۱ [۱۰۸] حل معادله (29-2) با شرایط مرزی که بوسیله معادله (29-2) و a ارائه می‌گردد برابر است با :

$$(31-2)$$

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

¹Crank

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

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

غلظت سطح مشترک آبی $C_{aq,i}$ ثابت است و بوسیله معادله (33-2) ارائه می‌شود.

$$(33-2)$$

$$C_{aq,i} = \frac{\sqrt{D_{aq} C_{aq,\infty}} + \sqrt{D_o C_{o,\infty}}}{\sqrt{D_{aq}} + K_d \sqrt{D_o}}$$

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

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

معادله‌های (31-2) و (32-2) به همراه غلظت‌های سطح مشترک ارائه شده توسط معادله‌های

(33-2) و (34-2) که راه‌حل‌های قانون دوم فیک (معادله 29-2) هستند. شار آبی¹ (بصورت تابعی از

زمان) در سطح مشترک را می‌توان با قانون دوم فیک (معادله 29-2) و با مشتق‌گیری از C_{aq} نسبت به

²b محاسبه نمود.

$$\frac{1}{A_i} \frac{dn}{dt} = \sqrt{\frac{D_{aq}}{\pi t}} (C_{aq,\infty} - C_{aq,i}) \quad (35-2)$$

کل مول‌های انتقال یافته در طول بازه زمانی t_e (زمان تماس) را می‌توان با انتگرال‌گیری از معادله

(35-2) از $t=0$ تا $t=t_e$ بدست آورد.

$$n = 2A_i (C_{aq,\infty} - C_{aq,i}) \sqrt{\frac{D_{aq} t_e}{\pi}} \quad (36-2)$$

شار میانگین بعد از گذشتن زمان t_e به صورت معادله (37-2) محاسبه می‌شود.

$$\frac{1}{A_i} \frac{n}{t_e} = 2 \sqrt{\frac{D_{aq}}{\pi t_e}} (C_{aq,\infty} - C_{aq,i}) \quad (37-2)$$

¹ instantaneous flux

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

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

مناسب‌ترین مدل (یعنی تئوری لایه یا تئوری نفوذ) برای سیستم ریز استخراج با حلال با اندازه‌گیری مستقل هر دو پارامتر β_{aq} و D_{aq} برای یک سری از ترکیب‌ها بمنظور تعیین رابطه بین دو پارامتر انتخاب می‌شود در حالیکه مشخص است که هر دو مدل تقریب‌هایی برای حالت واقعی هستند.

۲-۶- طیف‌سنجی جذب اتمی

در سال‌های اخیر طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای بخاطر سادگی، موثر بودن و ارزانی نسبی یکی از پرکاربردترین تکنیک‌های تجزیه‌ی مقادیر کم عناصر است که تجزیه سریع و حساس‌تر غلظت‌های پایین فلزات در محلول‌های آبی را امکان پذیر می‌سازد. تاریخچه طیف‌سنجی نوری به مشاهدات نیوتن در سال ۱۶۷۲ برمی‌گردد. او ملاحظه کرد که نورخورشید بعد از گذشتن از داخل منشور به رنگ‌های گوناگون تجزیه می‌گردد، ولی کاربرد واقعی جذب اتمی برای تجزیه شیمیایی اولین بار در سال ۱۹۵۵ توسط والش^۱، آلکیمید^۲ و میلانز^۳ انجام گرفت و در نهایت دستگاه جذب اتمی در سال ۱۹۵۹ بطور تجاری وارد بازار گشت [۱۰۹].

۲-۶-۱- دستگاهوری جذب اتمی شعله‌ای

^۱ Walsh

^۲ Alkemade

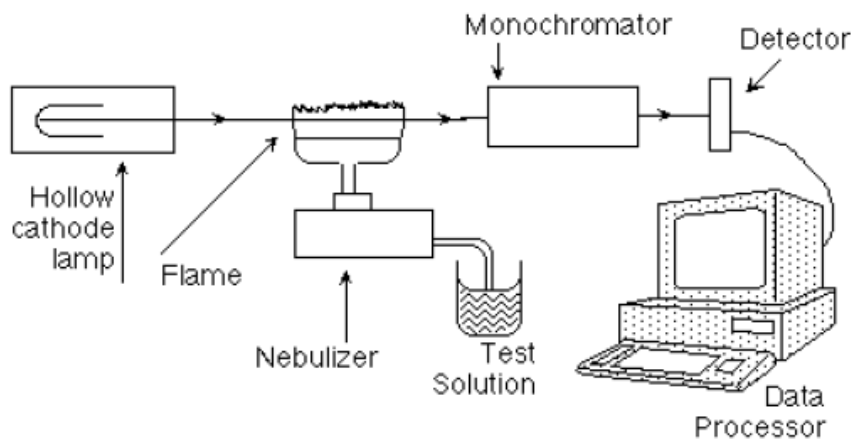
^۳ Milatz

اجزای سازنده‌ی دستگاه‌های جذب اتمی عبارتند از [۱۱۰]:

(۱) منبع تابش

(۲) اتمی کننده

(۳) مه پاش



شکل (۲-۱۹): شمای ساده‌ای از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای

۲-۱-۶-۱- منابع تابش

لامپ کاتدی توخالی و لامپ تخلیه‌ای بدون الکتروود مهم‌ترین منابع خطی برای روش جذب اتمی

هستند. عملکرد هر دو این لامپ‌ها بر اساس تخلیه در فشار پایین می‌باشد [۱۱۰].

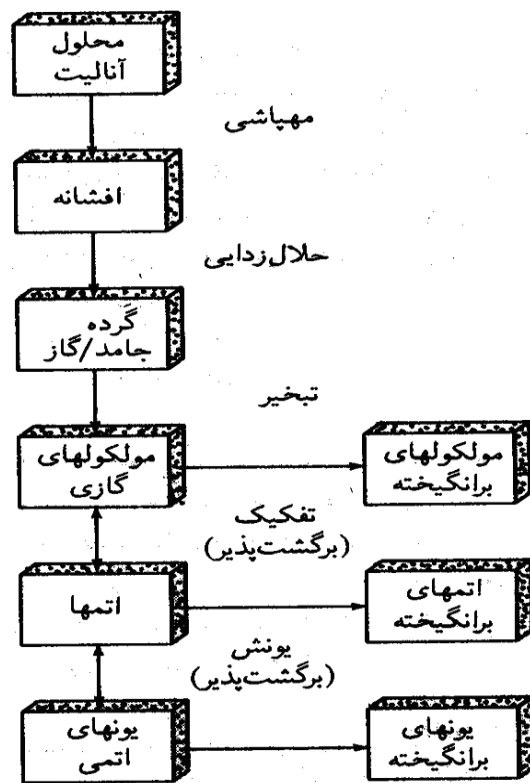
۲-۱-۶-۲- اتمسازها در جذب اتمی

فرآیند تجزیه‌ای که در دستگاه جذب اتمی رخ می‌دهد شامل تبدیل مولکول‌ها یا یون‌ها به اتم‌های آزاد و سپس اندازه‌گیری جذب تابش بوسیله این اتم‌های آزاد می‌باشد. برای تبدیل نمونه‌ها به بخارات اتمی فرآیند اتمساز انجام می‌گیرد. فرآیند اتمی کردن به دو صورت پیوسته و گسسته انجام می‌شود. در نوع پیوسته نمونه با سرعتی ثابت و بطور پیوسته به داخل اتمی کننده فرستاده می‌شود و به

همین دلیل، علامت طیفی نسبت به زمان ثابت است که اتمسازی بوسیله شعله در این دسته قرار می‌گیرد. در اتمسازهای گسسته، مقدار معینی از نمونه بصورت یک توپی از مایع یا جامد وارد می‌شود. علامت طیفی در این هنگام به ماکزیمم مقدار رسیده و سپس همراه با خارج شدن بخاراتمی از ناحیه گرم شده به صفر کاهش می‌یابد [۱۱۰].

۲-۶-۱-۲-۱- مراحل اتمسازی پیوسته

در ابتدا محلولی از نمونه بوسیله جریانی از گاز فشرده به توده‌ای از قطرات بسیار ریز تبدیل می‌شود. این فرایند را مهپاشی می‌نامند. سپس جریان گاز، نمونه را به ناحیه گرم شده منتقل می‌نماید، یعنی جایی که اتمسازی انجام می‌شود. مجموعه پیچیده‌ای از رویدادها که در فرایند اتمسازی اتفاق می‌افتد در شکل (۲-۲۰) نشان داده شده است. اولین مرحله شامل حلال‌زدایی است که در آن حلال تبخیر می‌شود تا گردی از ذرات مولکولی جامد ریز تولید کند سپس تفکیک مولکول‌ها به تشکیل یک گاز اتمی منجر می‌شود، اتم‌ها به نوبه خود می‌توانند به یون‌ها و الکترون‌ها تبدیل شوند. پس در نهایت مخلوطی از اتم‌های آنالیت، یون‌های آنالیت، مولکول‌های نمونه، مولکول‌های اکسید آنالیت و تعدادی گونه‌های مولکولی و اتمی دیگر که ناشی از واکنش بین سوخت، اکسنده و نمونه هستند، تولید خواهند شد. به دلیل فرایندهای پیچیده‌ای که در مرحله اتمسازی پیوسته وجود دارد می‌توان گفت که این مرحله بحرانی‌ترین مرحله در طیف‌سنجی شعله‌ای است [۱۱۰].



(۲-۲۰): مراحل اتمی شدن پیوسته [۱۱۰]

روش‌های متفاوتی برای انجام فرایند اتمسازی وجود دارد که از این روش‌ها می‌توان به اتمسازی توسط شعله، پلاسمای آرگون جفت شده القایی، پلاسمای آرگون با جریان مستقیم، قوس الکتریکی و جرقه الکتریکی را نام برد. به دلیل استفاده از روش اتمسازی توسط شعله، این روش در اینجا توضیح داده می‌شود [۱۱۰].

۲-۶-۱-۲-۲- اتمی‌کننده‌های شعله‌ای

در یک تجزیه اتمی عناصر موجود در نمونه باید بصورت ذرات اتمی و خنثی کاهیده شده و تبخیر گردند و به طریقی در مسیر پرتو تابش پاشیده شوند که تعداد اتم‌ها به نحو تکرارپذیری متناسب با غلظت آن‌ها در نمونه باشد. اتمسازهای شعله‌ای در اسپکترومتری جذب، فلوئورسانس و نشر اتمی بکار گرفته می‌شوند. این روش از نظر رفتار تکرارپذیری از بسیاری از روش‌ها مانند قوس

و جرقه به استثنای پلاسمای جفت شده القایی برتر است ولی از نظر کارایی نمونه برداری و حساسیت از سایر روش‌های اتمسازی در مرتبه پایین‌تری قرار دارد. دلیل این عیب روش‌های اتمی‌کننده شعله‌ای، کوتاه بودن زمان توقف اتم‌های آزاد در مسیر جذب بوده که منجر به بازده پایین سیستم مشعل - مه پاش می‌شود. عامل دیگر رقیق‌سازی اتم‌های نمونه با گازهای احتراق می‌باشد. در اتمسازی به روش شعله از دو نوع مشعل تمام مصرف‌کن و پیش مخلوط‌کن استفاده می‌شود. در مشعل تمام مصرف‌کن، محلول نمونه، سوخت و اکسیدان از داخل کانال‌های جدا انتقال داده می‌شود. سپس در دهانه پایه مشعل با یکدیگر مخلوط می‌شوند. در مشعل پیش مخلوط‌کن نمونه بوسیله جریانی از اکسند به داخل یک محفظه بزرگ مکیده می‌شود، سپس مه رقیق نمونه با اکسند و سوخت مخلوط می‌شوند و سپس به طرف دهانه مشعل رانده می‌شوند. مشعل‌های پیش مخلوط‌کن، مشعل‌هایی با جریان آرام، شعله‌ای به نسبت بی‌صدا و با طول مسیر بلند فراهم می‌کنند. این خواص سبب بهتر شدن حساسیت و تکرار پذیری می‌شوند. در این نوع مشعل محفظه پیش مخلوط‌کن حاوی مخلوطی از گازهای منفجره است که اگر سرعت‌های جریان کافی نباشند، ممکن است با پس‌زدن شعله مشتعل شود. به همین دلیل سیستم به دریچه رها کننده‌ی فشار مجهز شده است. در عمل به دلیل حساسیت و تکرارپذیری بالا و مسدود شدن کمتر دهانه شعله و غیره، مشعل پیش مخلوط‌کن بر مشعل تمام مصرف‌کن ترجیح داده می‌شود [۱۱۰].

۲-۶-۱-۲-۳- انواع شعله‌ها

در طیف‌سنجی شعله‌ای از سوخت‌های مختلفی مانند گاز طبیعی، هیدروژن و استیلن استفاده می‌شود که با توجه به اکسیدانت مورد استفاده، گستره دمایی بدست آمده از شعله‌ی حاصل از سوخت و اکسیدانت متفاوت است. معمولاً در شعله‌های با دمای پایین از هوا و در شعله‌های با دمای بالا از اکسیژن یا نیتروز اکسید استفاده می‌شود. سوخت و اکسیدانت معمولاً با مقادیر استوکیومتری ترکیب

می‌شوند. سرعت جریان مخلوط سوخت/اکسیدانت نیز یک متغیر مهم است که باید دقیقاً کنترل شود، این سرعت تا حد زیادی به نوع سوخت و اکسیدانت استفاده شده بستگی دارد [۱۱۰].

۲-۶-۱-۳- مه پاش‌ها

تشکیل اتم‌های آزاد در شعله به خصوصیات سیستم انتقال دهنده مه پاش- اتمی‌کننده بستگی دارد. نوع مه پاش مورد استفاده بر روی بازده مه‌پاشی، حلال‌زدایی و تبخیر تاثیرگذار است. از میان انواع مه پاش‌ها، مه پاش‌های بادی از کاربرد بیشتری برخوردار هستند.

این مه پاش‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند:

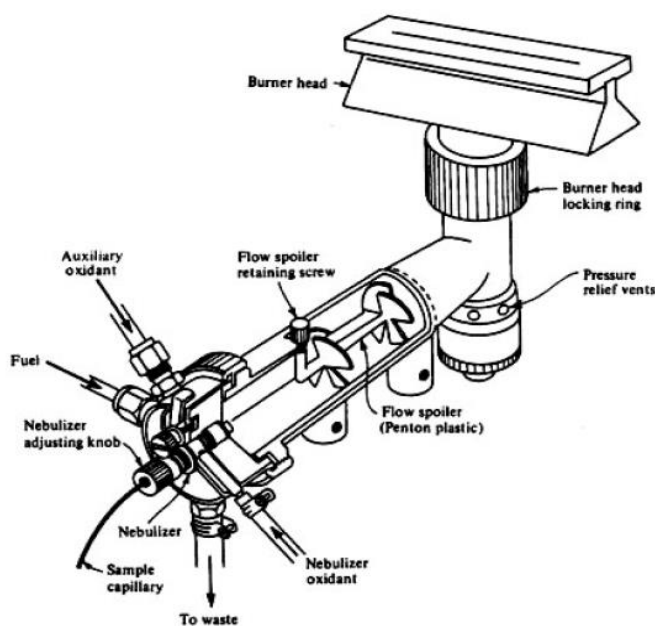
(۱) مه پاش‌های بادی متحدالمركز^۱

(۲) مه پاش‌های بادی عمودی^۲

در این مه‌پاش‌ها یک جریان متراکم گاز (اکسیدانت) وجود دارد که سرعت زیاد این گاز، مایع را به قطره‌های ریزی با ابعاد مختلف تبدیل می‌کند. شکل (۲-۲۱) یک مشعل تجاری با جریان آرام مجهز به مه‌پاش هم‌مركز را نشان می‌دهد [۱۱۰].

^۱ Concentric pneumatic nebulizer

^۲ Angular or cross flow pneumatic nebulizer



شکل (۲-۲۱): مشعل تجاری با جریان آرام مجهز به مه‌پاش هم مرکز [۱۱۰]

۲-۷- اصول اندازه‌گیری در طیف‌سنجی جذب اتمی

فرآیند تجزیه‌ای در طیف‌سنجی جذب اتمی شامل تبدیل مولکول‌ها یا یون‌ها به اتم‌های آزاد و سپس اندازه‌گیری میزان جذب تابش بوسیله این اتم‌های آزاد می‌باشد. هنگامی که نمونه وارد شعله می‌شود جذب توسط اتم‌ها صورت می‌گیرد و ارقام بدست آمده میزان جذب را نشان می‌دهد. برای تجزیه کمی لازم است که این ارقام را به غلظت عنصر مورد اندازه‌گیری در نمونه تبدیل کرد. معمولاً از قانون بیر-لامبرت^۱ که در رابطه (۲-۳۸) مشاهده می‌شود، برای این کار استفاده می‌گردد.

$$I_1 = I_0 e^{-abc} \quad \text{رابطه (۲-۳۸)}$$

در رابطه‌ی (۲-۳۸)، I_1 مقدار نور خارج شده از یک محلول، I_0 شدت نور وارد شده به محلول، a ضریب جذب، b طول مسیر نور و c غلظت محلول می‌باشند. اگر چه اصول پایه‌ای قانون بیر-لامبرت در طیف‌سنجی جذب اتمی بکار برده می‌شود، اما در عمل بکار بردن این رابطه بصورتی که

^۱ Beer-Lambert

هست برای اندازه‌گیری غلظت آنالیت امکان پذیر نمی‌باشد. این مساله بدان جهت است که در طیف‌سنجی 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 اتم‌ها در طول مسیر جذب نور ثابت نمی‌ماند به همین دلیل از منحنی استاندارد یا منحنی تجزیه‌ای که رابطه‌ی میان غلظت و جذب را برای عنصر مورد نظر نشان می‌دهد، استفاده می‌نمایند. این عمل عموماً با اندازه‌گیری جذب محلول‌های استاندارد با غلظت مشخص انجام می‌شود [۱۱۱].

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- تعیین مقادیر کم یون مس (II) با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای بعد از

پیش تغلیظ با ریز استخراج مستقیم در قطره حلال آلی

با توجه به اهمیت و کاربردهای مس که در فصل اول به آن‌ها اشاره گردید، ارائه روشی حساس، ساده و گزینش‌پذیر برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم آن لازم به نظر می‌رسد. در این بخش نتایج تجربی حاصل از روش ریزاستخراج مستقیم با حلال برای تغلیظ مقادیر بسیار کم یون مس (II) و اندازه‌گیری آن بوسیله طیف‌سنجی جذب اتمی شعله ارائه شده است.

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

در تهیه تمام محلول‌ها از آب دو بار تقطیر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای استفاده شده است که در جدول (۳-۱) آمده است.

جدول (۳-۱): مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت	فرمول	ماده
مرک ^۱	<i>cu</i>	پودر مس
مرک	<i>HNO₃</i>	نیتریک اسید
مرک	<i>CH₃COOH</i>	استیک اسید
مرک	<i>NaOH</i>	سدیم هیدروکسید
هاناول ^۳	<i>NH₂OH.HCL</i>	هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ^۲
مرک	<i>C₁₄H₁₃N₂CL · H₂O</i>	نئوکوپروئین هیدروکلراید
مرک	<i>C₂H₅OH</i>	اتانول
مرک	<i>C₁₀H₂₁OH</i>	دکانول
فلوکا ^۴	<i>C₁₂H₈N₂CL · H₂O</i>	اورتو فنانترولین
مرک	<i>(NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O</i>	نمک مور

^۱ Merck

^۲ Hydroxyl Amin HydroChloride (NH₂OH .HCL)

^۳ Hanawa

^۴ Fluka

محلول مس (II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از انحلال ۰/۱۰۰۰ گرم از پودر مس در ۴ تا ۵ قطره نیتریک اسید غلیظ^۱ و رقیق کردن با آب دو بار تقطیر، در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول های رقیق تر در هر روز، با رقیق سازی از محلول غلیظ تهیه شد.

محلول ۶/۰ درصد وزنی-حجمی هیدروکسیل آمین هیدروکلراید از انحلال ۶/۱۸۶ گرم از پودر آن با مارک هاناوا با درصد خلوص ۹۷ درصد و رقیق کردن با آب دو بار تقطیر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

محلول ۰/۱۰ درصد وزنی-حجمی نئوکوپروئین هیدروکلراید^۲ که از انحلال ۰/۱۰۱۰ گرم از پودر مرک آن با درصد خلوص ۹۹ درصد بعد از انحلال در ۲/۰ میلی لیتر اتانول^۳ مرک و سپس رقیق نمودن آن با آب دو بار تقطیر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

محلول بافر استاتی با $pH=4/20$ از مخلوط کردن ۱۹۷/۹ میلی لیتر محلول ۱/۰ نرمال استیک اسید^۴ و ۵۰ میلی لیتر محلول سود^۵ ۱/۰ نرمال که با آب دو بار تقطیر به حجم ۵۰۰ میلی لیتر رسانده شد، تهیه گردید و سپس توسط pH -متر تنظیم گردید.

محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر $Fe(II)$ که از انحلال ۰/۷۰۸۰ گرم از پودر نمک مور با درصد خلوص ۹۹ درصد در بالن ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر اورتوفنانتروپین که از انحلال ۰/۱۰۱۰ گرم از پودر آن با درصد خلوص ۹۹ درصد در بالن ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

¹ Nitric Acid

² Neocuproine HydroChloride (NC)

³ Etanol

⁴ Acetic Acid

⁵ NaOH

۳-۱-۲- وسایل و دستگاه‌های لازم

برای اندازه‌گیری جذب محلول‌های مورد نظر از یک دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله شیمادزو^۱ مدل AA-670 ، مجهز به لامپ هالوکاتد مس و شعله هوا-استیلن استفاده شد. پارامترهای دستگاهی نیز مطابق جدول (۲-۳) تنظیم گردید.

جدول (۲-۳): شرایط پارامترهای دستگاهی برای اندازه‌گیری Cu

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

جدول (۳-۳): شرایط پارامترهای دستگاهی برای اندازه‌گیری Fe

۳۷۲ /۱	طول موج (nm)
۸	جریان لامپ (mA)
۲	سرعت جریان استیلن (L/min)
۸	سرعت جریان هوا (L/min)
۶	ارتفاع شعله (mm)
۱۰	طول مشعل (cm)

^۱ Shimadzu

برای ثبت طیف‌های جذبی در ناحیه مرئی و فرابنفش از دستگاه اسپکتروفوتومتر شیمادزو مدل UV-۱۶۰ مجهز به سل شیشه‌ای ۰/۵۰ سانتیمتری استفاده شد.

برای اندازه‌گیری pH محلول‌های بافری از دستگاه pH-متر، متراهم^۱ با مدل ۷۴۴ مجهز به یک الکتروود غشاء شیشه‌ای ترکیبی استفاده شد.

برای هم‌زدن و گرم‌نمودن محلول نمونه و دستیابی به دمای مورد نظر در طی استخراج از یک دستگاه هم‌زن-گرم کن هایدولف^۲ مدل MR 3001 استفاده گردید.

برای برداشتن حجم مشخصی از حلال آلی از یک میکروپیپت ساخت شرکت اپندرف^۳ استفاده شد.

۳-۱-۳- سرعت تشکیل کمپلکس

برای بررسی تاثیر زمان بر کامل شدن واکنش بین مس و لیگاند به این ترتیب عمل شد که در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری به ترتیب ۵/۰ میلی‌لیتر محلول مس (II) با غلظت ۱۰/۰ میلی‌گرم برلیتر، ۳/۰ میلی‌لیتر محلول ۶/۰ درصد وزنی-حجمی هیدروکسیل آمین هیدروکلراید، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول نئوکوپروئین هیدروکلراید ۰/۱۰ درصد وزنی-حجمی و ۱/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با $\text{pH}=4/20$ اضافه گردید. سپس محلول حاصل تا حجم ۲۵ میلی‌لیتر با آب مقطر رقیق گردید. پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول، مقدار معین از آن به داخل سل شیشه‌ای منتقل گردید و در فاصله موجی ۱۰۰۰-۳۵۰ نانومتر، ۷ طیف جذبی متوالی که هر یک با فاصله زمانی ۵ دقیقه از هم گرفته شد. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش زمان، مقدار جذب کمپلکس تغییر محسوسی نمی‌نماید و بنابراین زمان بر روی تشکیل کمپلکس بی‌اثر است. طیف‌هایی که در شکل‌های (۳-۱) و (۳-۲) مشاهده می‌شود به ترتیب، مربوط به کمپلکس $[\text{Cu(I)-NC}]$ و شاهد مربوط به آن می‌باشد که مقادیر

¹ Metrohm

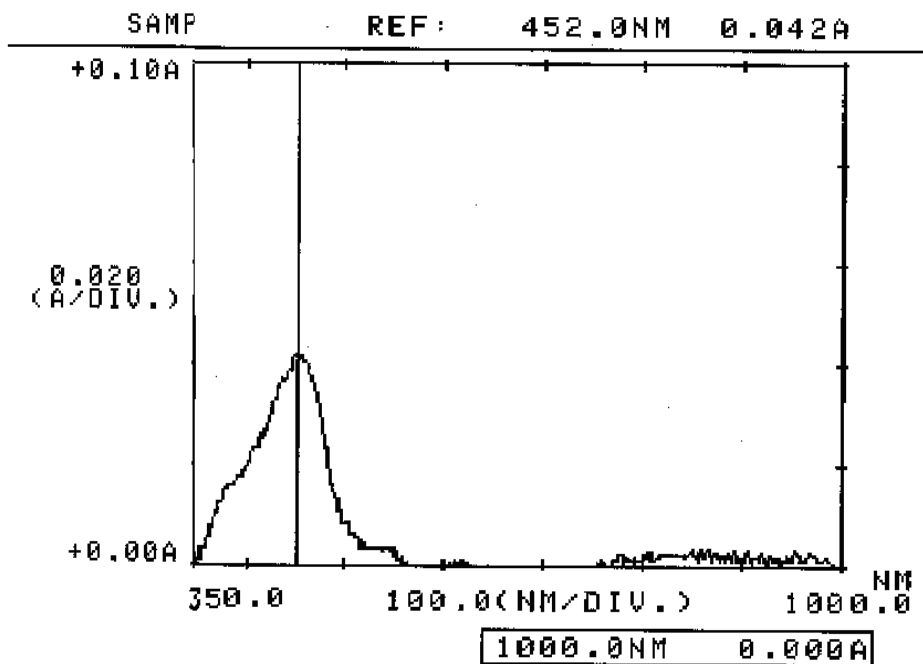
² Heidolf

³ Eppendorf

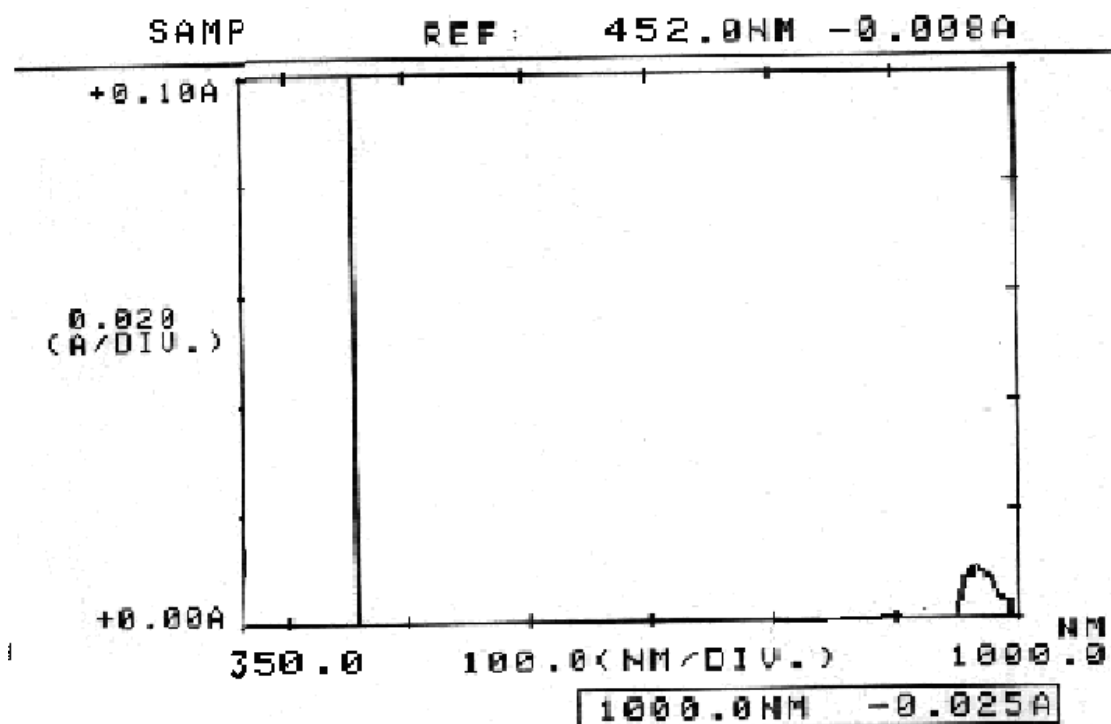
جذب آن‌ها در طول موج ماکزیمم ۴۵۲ نانومتر خوانده شده است. برای گرفتن طیف جذبی شاهد، محلول اولیه مانند کمپلکس تهیه گردید با این تفاوت که یون‌های مس به آن اضافه نمی‌شد.

جدول (۳-۴): اثر زمان بر کامل شدن واکنش تشکیل کمپلکس

زمان (دقیقه)	A
۰	۰/۰۴۳
۵	۰/۰۴۳
۱۰	۰/۰۴۳
۱۵	۰/۰۴۲
۲۰	۰/۰۴۲
۲۵	۰/۰۴۱
۳۰	۰/۰۴۲



شکل (۳-۱): طیف جذبی کمپلکس [Cu(I)-NC] شرایط: ۵/۰ میلی لیتر محلول ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر Cu(II)، هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۰/۷۲ درصد وزنی- حجمی، لیگاند NC 4×10^{-3} درصد وزنی- حجمی، ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH= ۴/۲۰، دما ۲۵/۰ درجه سانتیگراد.



شکل (۲-۳): طیف جذبی شاهد، شرایط: هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۰/۷۲ درصد وزنی-حجمی، لیگاند NC $4/0 \times 10^{-3}$ درصد وزنی حجمی، ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH= ۴/۲۰، دما ۲۵/۰ درجه سانتیگراد.

۳-۱-۴- بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر بر روش اندازه‌گیری مس

بمنظور فراهم‌نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حدتشخیص، متغیرهای موثر بر میزان استخراج و جذب کمپلکس [Cu(I)-NC] مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند. در بررسی متغیرهای موثر از روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان^۱ استفاده گردید. در این روش همه‌ی متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده می‌شود تا مقدار بهینه آن مشخص گردد. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفت به ترتیب عبارتند از:

^۱ One at a time

۱. pH
۲. نوع بافر
۳. غلظت لیگاند
۴. حجم حلال آلی
۵. نوع حلال آلی
۶. سرعت هم زدن
۷. زمان استخراج
۸. دما
۹. قدرت یونی

۳-۱-۵- طرز تهیه استاندارد داخلی

در استخراج و اندازه‌گیری عنصر مس به روش ریز استخراج در حلال از عنصر Fe(II) به عنوان استاندارد داخلی استفاده گردید. بنابراین قبل از انجام هرگونه عملی برای تغلیظ عنصر مس و بهینه نمودن شرایط موثر بر استخراج، ابتدا باید عنصر آهن به درون حلال آلی انتقال داده می‌شد. برای این کار از کمپلکس Fe(II)-اورتوفنانترولین استفاده شد. برای تهیه این کمپلکس ۱۰/۰ میلی‌لیتر از محلول Fe(II) ساخته شده از نمک‌مور با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به همراه ۱/۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اورتوفنانترولین به درون یک بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری منتقل شده و با آب دوبار تقطیر تا حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رقیق گردید. درون بشر مگنت قرار داده شد و بشر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. ۲۰/۰ میلی‌لیتر از حلال آلی دکانول به همراه ۰/۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱۰ درصد سدیم دو دسیل سولفات (SDS) به آن اضافه گردید. این محلول به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شد

و بعد از گذشتن این زمان حلال آلی دکانول که به دلیل انتقال یافتن کمپلکس Fe(II) - اورتو فنانتروپین از بی‌رنگ به صورتی تغییر رنگ داده بود توسط میکروپیت از روی فاز آبی جمع‌آوری شده و با حلال خالص دکانول تا حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر رقیق گردیده و به این ترتیب استاندارد داخلی به داخل حلال آلی منتقل گردید.

۳-۱-۶- طرز انجام عمل پیش تغلیظ عنصر مس به روش DSDME و اندازه‌گیری

سیگنال تجزیه‌ای آن

برای بهینه‌سازی تمام پارامترها بصورت زیر عمل شد. کلیه محلول‌ها قبل از انجام آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب $25/0$ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. محلول نمونه با رقیق‌سازی از محلول مس Cu(II) ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، افزودن مقدار مشخصی از هیدروکسیل‌آمین هیدروکلراید، افزودن محلول لیگاند NC و افزودن $1/0$ میلی‌لیتر محلول بافر استاتی در pH مورد نظر در بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتری تهیه شد. پس از به حجم رساندن و یکنواخت کردن محلول نمونه، این محلول به داخل یک لوله آزمایش به طول $15/0$ سانتی‌متر و قطر $2/5$ سانتی‌متر منتقل گردید. یک مگنت به طول $2/0$ سانتی‌متر در انتهای ظرف قرار داده شد. لوله توسط گیره فلزی بر روی مرکز دستگاه گرم‌کن- همزن قرار گرفته و سرعت چرخش همزن نیز بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. در مرحله بعد حجم مشخصی از حلال آلی که حاوی کمپلکس Fe(II) - اورتو فنانتروپین بود توسط میکروپیت به مرکز حالت گردابی تشکیل شده در محلول که در اثر هم‌زدن محلول ایجاد شده بود، انتقال یافت. پس از گذشت ۵ دقیقه استخراج به درون فاز آلی انجام شد. با کم‌کردن دور هم‌زدن، قسمتی از حلال آلی که نمونه موجود در فاز آبی در آن منتقل شده بود، توسط میکروپیت برداشته شده و به درون یک لوله آزمایش کوچک منتقل شده و تا حجم $1/0$ میلی‌لیتر با اتانول رقیق گردید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و جذب اتمی مربوط به عنصر مس در طول موج

۳۲۴/۸ نانومتر و در شرایط ذکر شده در جدول (۲-۳) و همچنین جذب اتمی عنصر آهن نیز در طول موج ۳۷۲/۱ نانومتر و در شرایط ذکر شده در جدول (۳-۳) اندازه‌گیری و نسبت جذب اتمی عنصر مس به جذب اتمی عنصر آهن به‌عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. این سیگنال تجزیه‌ای متناسب با غلظت کمپلکس مس استخراج شده درون قطره می‌باشد.

محلول شاهد نیز همانند روش فوق تهیه شد با این تفاوت که به محلول شاهد یون‌های Cu(II) اضافه نمی‌شد. به دلیل اینکه محلول شاهد در خط جذب اتمی مس، دارای سیگنال بود، سیگنال تجزیه‌ای کل با استفاده از رابطه رو به رو به دست آمد. $\frac{A_{Cu}}{A_{Fe}} - \frac{A_b}{A_{Fe}}$ که A_b جذب قطره شاهد در خط جذب اتمی مس (۳۲۴/۸ nm) می‌باشد.

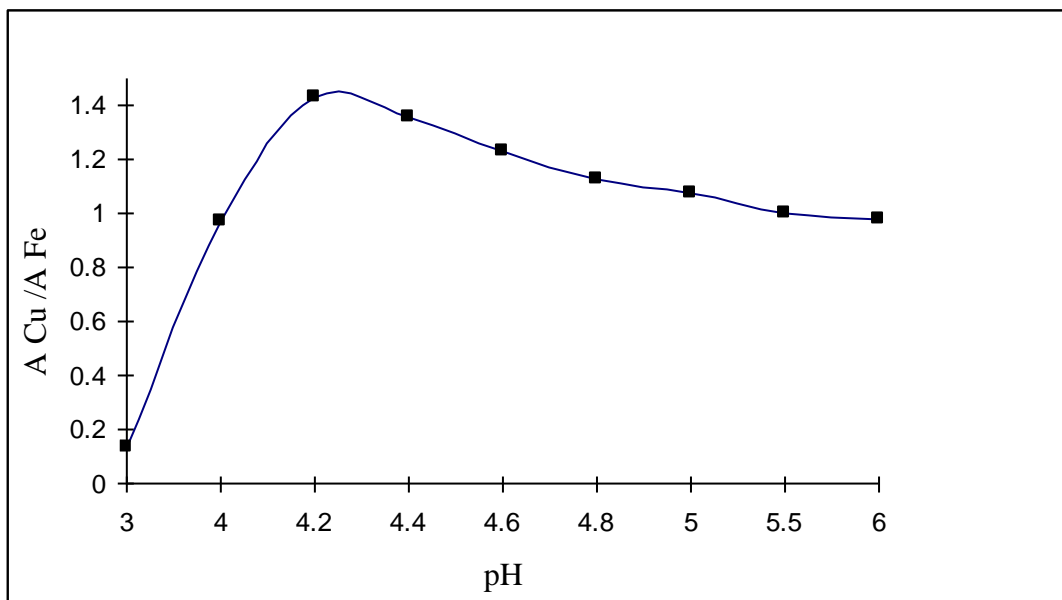
۳-۱-۶-۱- بررسی اثر pH

اثر pH بر روی سیگنال تجزیه‌ای کمپلکس، در ناحیه ۳/۰۰-۶/۰۰ مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی به یک بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتری، ۱۵/۰ میلی‌لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۳/۰ میلی‌لیتر هیدروکسیل آمین هیدرو کلراید ۶/۰ درصد وزنی- حجمی، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول لیگاند NC با غلظت ۰/۱۰ درصد وزنی- حجمی و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول بافر استاتی با pH=۴/۲۰ منتقل شده و با افزودن آب دوبار تقطیر تا خط نشانه‌ی بالن رقیق گردید. این محلول به لوله آزمایش منتقل و هم‌زن مغناطیسی نیز روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شده و سپس مقدار ۱۰۰/۰ میکرولیتر حلال آلی دکانول که حاوی استاندارد داخلی بود، به محلول اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه استخراج در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم‌زدن، ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیت برداشته شد. این حجم برداشته شده با اتانول، به حجم ۱/۰ میلی‌لیتر رسید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و جذب اتمی مربوط به مس در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر و در شرایط دستگاهی آورده شده در جدول (۲-۳) اندازه‌گیری شد. جذب اتمی آهن نیز در طول موج ۳۷۲/۱ نانومتر و در شرایط دستگاهی آورده شده

در جدول (۳-۳) اندازه‌گیری و نسبت جذب اتمی مس به جذب اتمی آهن به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۵-۳) و شکل (۳-۳) نشان داده شده‌است. این نتایج نشان می‌داد که در $\text{pH}=4/20$ استخراج آنالیت توسط حلال آلی به بیشترین مقدار خود می‌رسد. لذا $\text{pH}=4/20$ به عنوان pH بهینه برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردید. جدول (۳-۳)

(۵): نتایج حاصل از بررسی اثر pH

pH	A _{Cu} / A _{Fe}
۳/۰۰	۰/۱۳۰
۴/۰۰	۰/۹۷۰
۴/۲۰	۱/۴۳
۴/۴۰	۱/۳۶
۴/۶۰	۱/۲۳
۴/۸۰	۱/۱۳
۵/۰۰	۱/۰۸
۵/۵۰	۱/۰۰
۶/۰۰	۰/۹۸۰



شکل (۳-۳): بررسی اثر pH : محلول Cu(II) با غلظت $0/12$ میلی‌گرم برلیتر، هیدروکسیل آمین هیدرو کلراید $0/72$ درصد وزنی- حجمی، لیگاند $\text{NC} \times 10^{-3} / 4$ درصد وزنی- حجمی، $1/0$ میلی‌لیتر بافر استاتی، دما $25/0$ درجه سانتیگراد، $100/0$ میکرولیتر حلال آلی دکانول، دور هم‌زدن 1000 دور بر دقیقه، زمان استخراج 15 دقیقه.

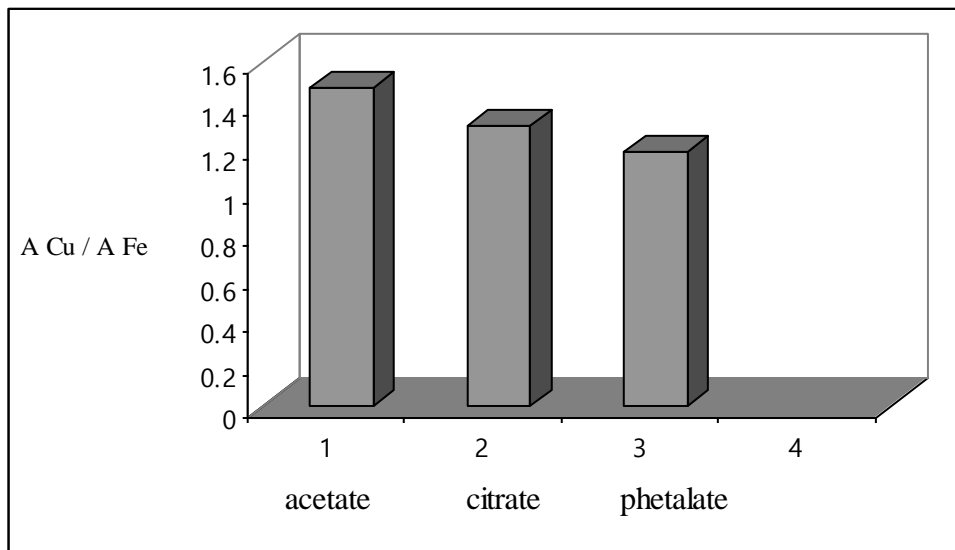
۳-۱-۶-۲- بررسی نوع بافر با $pH=4/20$

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

۱۵/۰ میلی لیتر محلول $Cu(II)$ با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۳/۰ میلی لیتر هیدروکسید آمین هیدروکلراید ۶/۰ درصد وزنی- حجمی، ۱/۰ میلی لیتر محلول لیگاند NC با غلظت ۰/۱۰ درصد وزنی- حجمی و ۱/۰ میلی لیتر محلول بافر، یک بار از نوع استاتی با $pH=4/20$ بار دیگر بافر سیتراتی با $pH=4/20$ و در نهایت بافر فتالاتی با $pH=4/20$ وارد بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری شد و محلول مورد نظر با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. این محلول به لوله آزمایش منتقل و همزن مغناطیسی بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شده و سپس مقدار ۱۰۰/۰ میکرو لیتر حلال آلی دکانول که حاوی استاندارد داخلی بود، به محلول اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه استخراج در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم زدن، ۵۰/۰ میکرو لیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکرو پیپت برداشته شد. این حجم برداشته شده با اتانول، به حجم ۱/۰ میلی لیتر رسید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال تجزیه ای در شرایط ارائه شده در بخش (۳-۱-۶) اندازه گیری شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۴) نشان داده شده است. این نتایج نشان می داد که نوع بافر تاثیر چندانی بر روی استخراج نداشت ولی به مقدار کمی در محیط بافری استاتی بیشتر بود، لذا بافر نوع استاتی به عنوان بافر بهینه برای بررسی های بعدی انتخاب شد.

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

نوع بافر	A_{Cu} / A_{Fe}
استاتی	۱/۴۸
سیتراتی	۱/۳۰
فتالاتی	۱/۱۸



شکل (۳-۴): بررسی اثر نوع بافر: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۱۲ میلی گرم بر لیتر، هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۰/۷۲ درصد وزنی-حجمی، لیگاند NC $4/0 \times 10^{-3}$ درصد وزنی-حجمی و ۱/۰ میلی لیتر بافر با $pH=4/20$ ، دما ۲۵/۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰/۰ میکرولیتر حلال آلی دکانول، دور هم زدن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، زمان استخراج ۱۵ دقیقه.

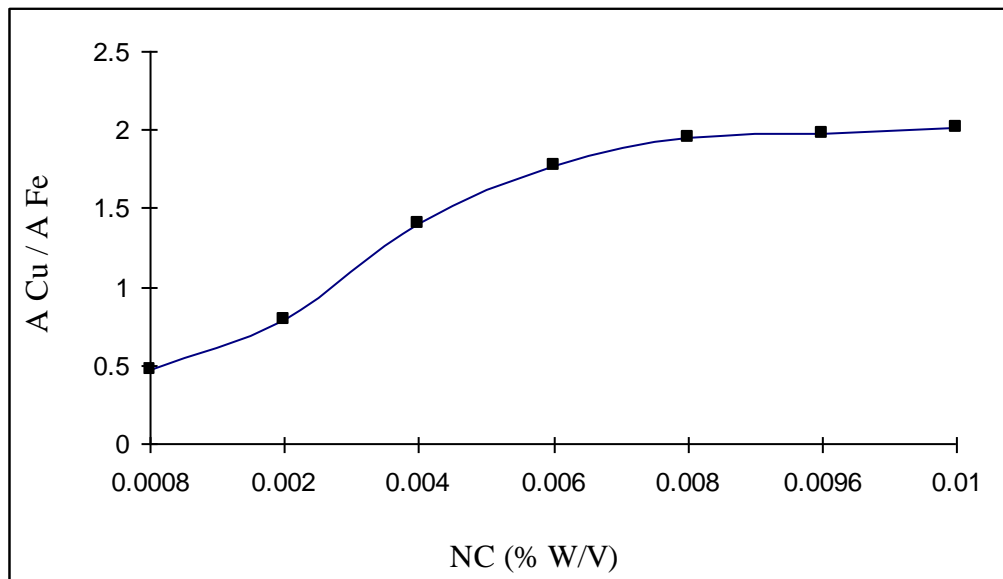
۳-۱-۶-۳- بررسی اثر غلظت لیگاند

پس از بهینه کردن نوع بافر به بررسی اثر غلظت لیگاند در محدوده 10^{-4} تا 10^{-3} میلی لیتر $8/0 \times 10^{-4}$ درصد وزنی-حجمی پرداخته شد. روش کار به این ترتیب بود که محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف لیگاند به همراه ۱۵/۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۳/۰ میلی لیتر هیدروکسیل آمین هیدرو کلراید ۶/۰ درصد وزنی-حجمی، ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $pH=4/20$ وارد بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری شد و با آب دو بار تقطیر تا خط نشانه رقیق شد. در مرحله بعد این محلول به لوله آزمایش منتقل و هم‌زن مغناطیسی بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم و مقدار ۱۰۰/۰ میکرولیتر حلال آلی دکانول که حاوی استاندارد داخلی بود، به محلول اضافه شده و به مدت ۱۵ دقیقه استخراج در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم‌زدن، ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیت برداشته شد. این حجم برداشته شده با اتانول، به حجم ۱/۰ میلی لیتر رسید. در این مرحله محلول به دستگاه جذباتمی وارد و جذب

اتمی مربوط به مس در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر و در شرایط دستگاهی آورده شده در جدول (۲-۳) اندازه‌گیری شد. جذب اتمی آهن نیز در طول موج ۳۷۲/۱ نانومتر و در شرایط دستگاهی آورده شده در جدول (۳-۳) اندازه‌گیری و نسبت جذب اتمی مس به جذب اتمی آهن به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۷-۳) و شکل (۵-۳) نشان داده شده‌است. این نتایج نشان می‌داد که با افزایش غلظت لیگاند مقدار سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و سپس ثابت شده است. بنابراین غلظت $9/6 \times 10^{-3}$ درصد وزنی-حجمی لیگاند NC به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد و در بررسی‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

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

غلظت NC (W/V)%	A_{Cu} / A_{Fe}
8×10^{-4}	۰/۴۷۰
20×10^{-4}	۰/۷۹۰
40×10^{-4}	۱/۴۰
60×10^{-4}	۱/۷۷
80×10^{-4}	۱/۹۵
96×10^{-4}	۱/۹۸
10×10^{-3}	۲/۰۱



شکل (۳-۵): بررسی اثر غلظت لیگاند: محلول Cu(II) با غلظت ۰/۱۲ میلی گرم بر لیتر، هیدروکسیل آمین هیدرو کلراید ۰/۷۲ درصد وزنی- حجمی، ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۴/۲۰، دما ۲۵/۰ درجه سانتیگراد، ۱۰۰/۰ میکرو لیتر حلال آلی دکانول، دور هم زدن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، زمان استخراج ۱۵ دقیقه.

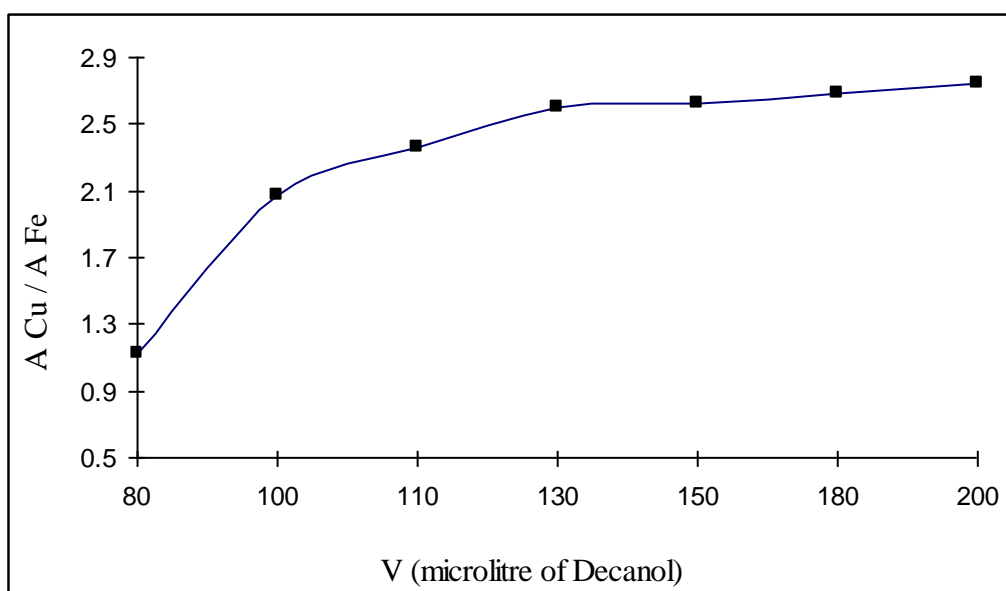
۳-۱-۶-۴- بررسی اثر حجم حلال آلی

پس از بررسی اثر غلظت لیگاند حجم حلال آلی در محدوده ۲۰۰/۰-۸۰/۰ میکرو لیتر مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی ۱۵/۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۳/۰ میلی لیتر هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۶/۰ درصد وزنی- حجمی، ۲/۴۰ میلی لیتر محلول لیگاند NC ۰/۱۰ درصد وزنی- حجمی و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۴/۲۰ وارد بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری شد و با آب دوبار تقطیر به حجم رسید. این محلول به لوله آزمایش منتقل و همزن مغناطیسی بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم گردید. در مرحله بعد حجم‌های مختلفی از حلال آلی دکانول که حاوی استاندارد داخلی بود در محدوده ۲۰۰/۰-۸۰/۰ میکرو لیتر به محلول آبی اضافه و استخراج به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم‌زدن، ۵۰/۰ میکرو لیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکرو پپیت برداشته شد. این حجم برداشته شده با اتانول، به حجم ۱/۰ میلی لیتر رسید.

در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و و سیگنال تجزیه‌ای در شرایط ارائه شده در بخش (۳-۱-۶) اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۶) نشان داده شده‌است. این نتایج نشان می‌داد که سیگنال تجزیه‌ای در حجم‌های ۱۳۰/۰ میکرولیتر و بالاتر به مقدار خیلی کمی افزایش داشته است و تقریباً ثابت می‌باشد. بنابراین حجم بهینه‌ی حلال آلی برای بررسی‌های بعدی ۱۳۰/۰ میکرولیتر در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۸): نتایج حاصل از بررسی حجم حلال آلی

حجم حلال آلی (میکرو لیتر)	A_{Cu} / A_{Fe}
۸۰/۰	۱/۱۳
۱۰۰/۰	۲/۰۷
۱۱۰/۰	۲/۳۶
۱۳۰/۰	۲/۶۰
۱۵۰/۰	۲/۶۳
۱۸۰/۰	۲/۶۹
۲۰۰/۰	۲/۷۵



شکل (۳-۶): بررسی اثر حجم حلال آلی: شرایط: Cu(II) با غلظت ۰/۱۲ میلی‌گرم بر لیتر، هیدروکسیل آمین هیدرو کلراید ۰/۷۲ درصد وزنی- حجمی، لیگاند $NC \times 10^{-3} \times 9/6$ درصد وزنی- حجمی، ۱/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با $pH=4/20$ ، دما ۲۵/۰ درجه سانتیگراد، دور هم‌زدن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، زمان استخراج ۱۵ دقیقه.

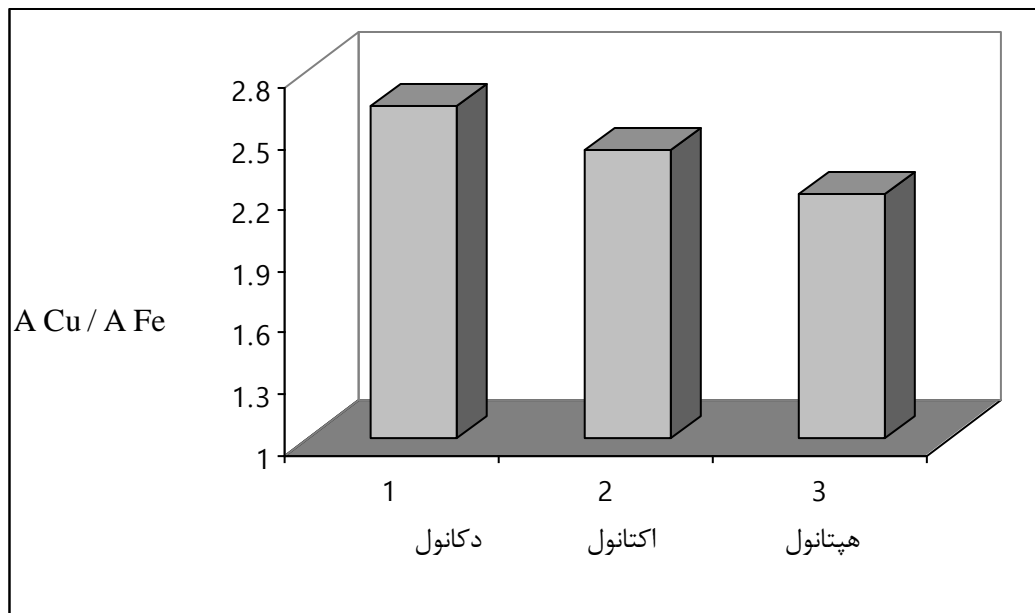
۳-۱-۶-۵- بررسی اثر نوع حلال آلی

پس از بررسی اثر حجم حلال آلی، اثر ۴ نوع حلال آلی مختلف که شامل دکانول، اکتانول، هپتانول و سیکلوهگزانول مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی ۱۵/۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۳/۰ میلی لیتر هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۶/۰ درصد وزنی- حجمی، ۲/۴۰ میلی لیتر محلول لیگاند NC با غلظت ۰/۱۰ درصد وزنی- حجمی و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی با pH=۴/۲۰ به درون یک بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری منتقل شد و توسط آب دوبار تقطیر به حجم رسید. این محلول به لوله آزمایش منتقل و همزن مغناطیسی بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شده و سپس ۱۳۰/۰ میکرولیتر از حلال‌های آلی دکانول، اکتانول و هپتانول که همگی حاوی استاندارد داخلی بودند بطور جداگانه به محلول آبی اضافه و استخراج به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم‌زدن، ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیت برداشته شد. این حجم برداشته شده با اتانول، به حجم ۱/۰ میلی لیتر رسید.

در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و و سیگنال تجزیه‌ای در شرایط ارائه شده در بخش (۳-۱-۶) اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است امکان استفاده از حلال سیکلوهگزانول (به دلیل تشکیل ندادن قطره در فاز آبی) نبود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۷) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌داد که ماکزیمم سیگنال تجزیه‌ای در حضور دکانول بدست می‌آید. به همین دلیل از این حلال آلی برای مطالعات بعدی استفاده شد.

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

حلال آلی	A_{Cu} / A_{Fe}
۱-دکانول	۲/۶۳
۱-اکتانول	۲/۴۲
۱-هپتانول	۲/۲۰
۱-سیکلوهگزانول	—



شکل (۳-۷): بررسی اثر نوع حلال، شرایط: $Cu(II)$ با غلظت 0.12 میلی گرم بر لیتر، هیدروکسیل آمین هیدرو کلراید 0.72 درصد وزنی- حجمی، لیگاند $NC \times 10^{-3} \times 9/6$ درصد وزنی- حجمی، $1/0$ میلی لیتر بافر استاتی $pH=4/20$ ، دما $25/0$ درجه سانتیگراد، $130/0$ میکرو لیتر حلال آلی، دور هم زدن 1000 دور بر دقیقه، زمان استخراج 15 دقیقه.

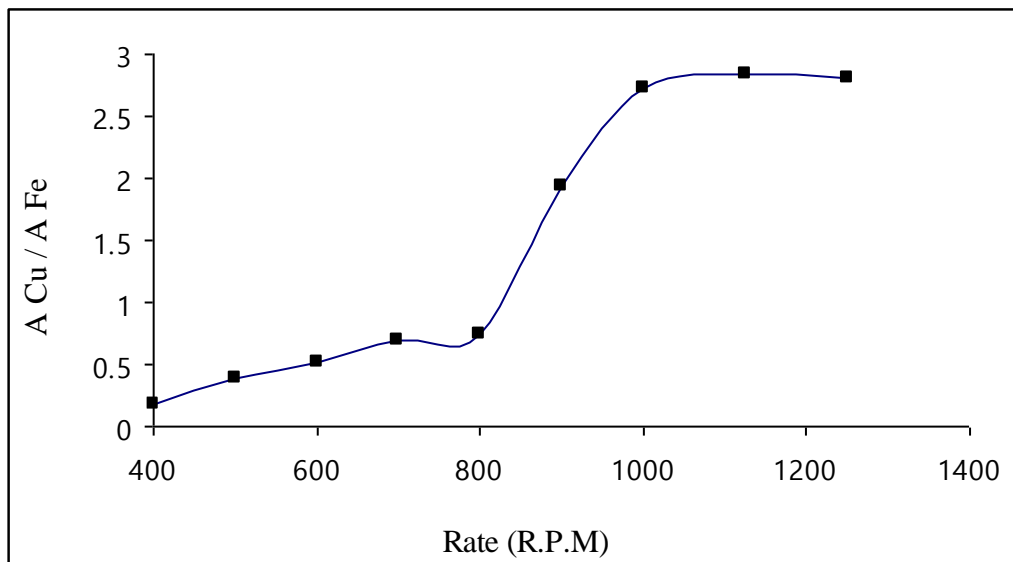
۳-۱-۶-۶- بررسی اثر سرعت استخراج

پس از بررسی نوع حلال آلی به بررسی سرعت هم‌زدن در محدوده ۱۲۵۰-۴۰۰ دور بر دقیقه بررسی گشت. در این بررسی ۱۵/۰ میلی‌لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۳/۰ میلی‌لیتر هیدروکسیل آمین هیدرو کلراید ۶/۰ درصد وزنی- حجمی، ۲/۴۰ میلی‌لیتر محلول لیگاند NC با غلظت ۰/۱۰ درصد وزنی- حجمی و ۱/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با $pH=4/20$ به درون یک بالن حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری منتقل و توسط آب دوبار تقطیر به حجم رسید. این محلول به لوله آزمایش منتقل و هم‌زن مغناطیسی در محدوده ۱۲۵۰-۴۰۰ دور بر دقیقه تنظیم گردید. ۱۳۰/۰ میکرولیتر حلال آلی دکانول به محلول در حال هم‌زدن اضافه شد. استخراج به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم‌زدن، ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیپت برداشته شد. این حجم برداشته شده با اتانول، به حجم ۱/۰ میلی‌لیتر رسید.

در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و جذب اتمی مربوط به مس در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر و در شرایط دستگاهی آورده شده در جدول (۲-۳) اندازه‌گیری شد. جذب اتمی آهن نیز در طول موج ۳۷۲/۱ نانومتر و در شرایط دستگاهی آورده شده در جدول (۳-۳) اندازه‌گیری و نسبت جذب اتمی عنصر مس به جذب اتمی عنصر آهن به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۱۰-۳) و شکل (۸-۳) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌داد که با افزایش میزان سرعت هم‌زدن، میزان استخراج افزایش یافته و در ۱۱۲۵ دور بر دقیقه مقدار سیگنال تجزیه‌ای به بیشترین مقدار خود می‌رسد. لذا ۱۱۲۵ دور بر دقیقه به عنوان سرعت بهینه استخراج برای بررسی‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۳-۱۰): نتایج حاصل از بررسی سرعت استخراج

سرعت استخراج (RPM)	A_{Cu} / A_{Fe}
۴۰۰	۰/۱۸۰
۵۰۰	۰/۳۸۰
۶۰۰	۰/۵۲۰
۷۰۰	۰/۶۹۰
۸۰۰	۰/۷۵۰
۹۰۰	۱/۹۴
۱۰۰۰	۲/۷۳
۱۱۲۵	۲/۸۴
۱۲۵۰	۲/۸۰



شکل (۳-۸): بررسی اثر دور هم زدن فاز آبی: شرایط: $Cu(II)$ با غلظت ۰/۱۲ میلی گرم برلیتر، هیدروکسیل آمین هیدرو کلراید ۰/۷۲ درصد وزنی-حجمی، لیگاند $NC \times 10^{-3}$ ۹/۶ درصد وزنی-حجمی، ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی $pH=4.20$ ، دما ۲۵/۰ درجه سانتیگراد، ۱۳۰/۰ میکرو لیتر حلال آلی دکانول، زمان استخراج ۱۵ دقیقه.

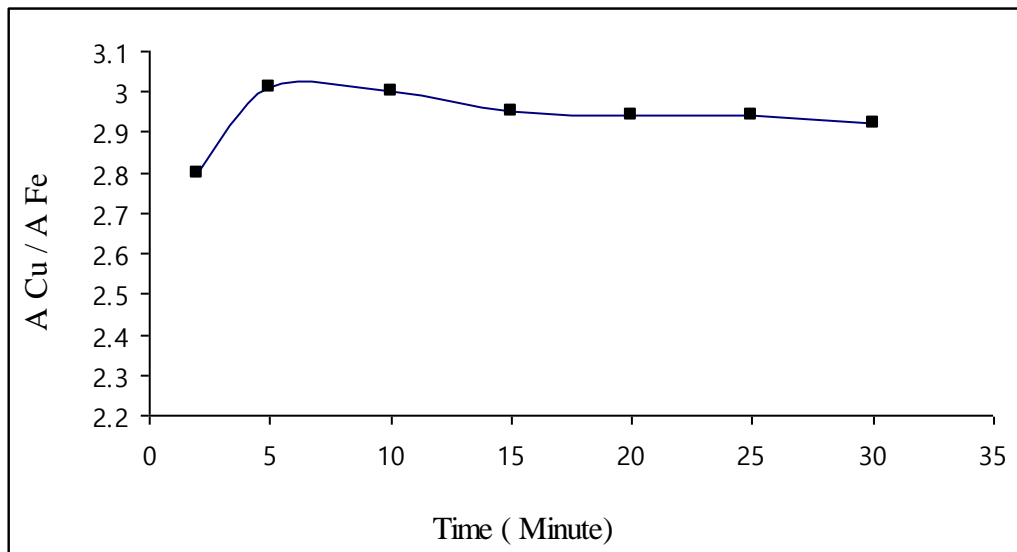
۳-۱-۶-۷- بررسی اثر زمان استخراج

پس از بررسی دوره‌م‌زدن، زمان استخراج در محدوده ۲-۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی روش کار به این صورت بود. در این بررسی ۱۵/۰ میلی‌لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۳/۰ میلی‌لیتر هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۶/۰ درصد وزنی-حجمی، ۲/۴۰ میلی‌لیتر محلول لیگاند NC با غلظت ۰/۱۰ درصد وزنی-حجمی و ۱/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با ۴/۲۰ $\text{pH} =$ وارد بالن حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری شد و توسط آب دوبار تقطیر به حجم رسید. بعد از به‌حجم رساندن و یکنواخت کردن، کمپلکس به درون لوله آزمایش وارد شد، سرعت هم‌زن مغناطیسی بر روی ۱۱۲۵ دور بر دقیقه تنظیم و مقدار ۱۳۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی دکانول که حاوی استاندارد داخلی بود به محلول آبی اضافه گردید و در محدوده زمانی ۲-۳۰ دقیقه در دمای ۲۵/۰ درجه سانتی‌گراد استخراج صورت گرفت. سپس ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکروپیپت برداشته شد و به لوله آزمایش کوچکی انتقال داده شد. این حجم برداشته شده با اتانول، به حجم ۱/۰ میلی‌لیتر رسید.

در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و و سیگنال تجزیه‌ای در شرایط ارائه شده در بخش (۳-۱-۶) اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۹) نشان داده شده‌است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای در مدت زمان ۵ دقیقه ماکزیمم مقدار را داراست و در زمان‌های بیشتر تقریباً ثابت باقی می‌ماند. لذا در بررسی‌های بعدی مدت زمان استخراج ۵ دقیقه در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۱۱): نتایج حاصل از بررسی زمان استخراج

زمان استخراج (دقیقه)	A_{Cu} / A_{Fe}
۲	۲/۸۲
۵	۳/۰۱
۱۰	۳/۰۰
۱۵	۲/۹۵
۲۰	۲/۹۴
۲۵	۲/۹۴
۳۰	۲/۸۸



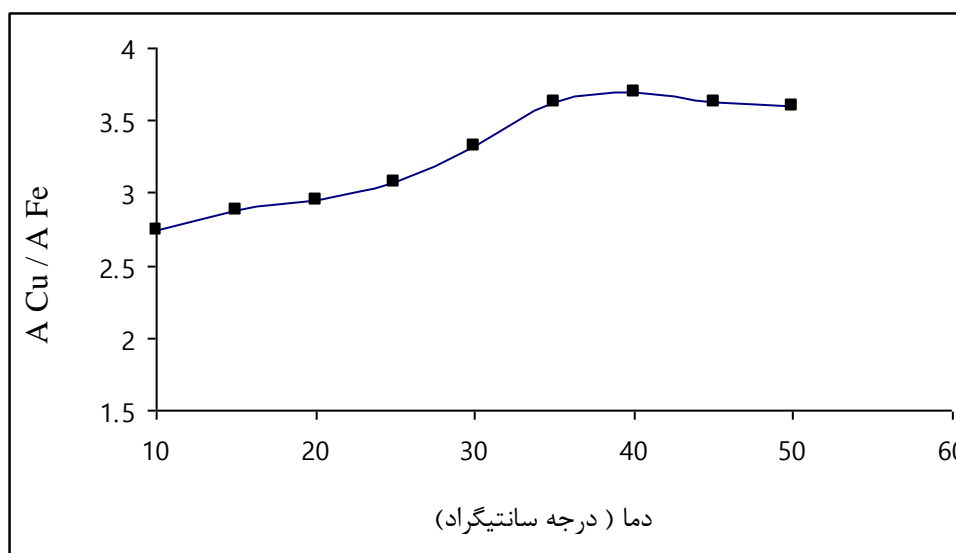
شکل (۳-۹): بررسی اثر زمان استخراج: ۱۵/۰ میلی لیتر محلول $Cu(II)$ با غلظت $۰/۲۰$ میلی گرم بر لیتر، ۳/۰ میلی لیتر هیدروکسیل آمین هیدرو کلراید ۶/۰ درصد وزنی- حجمی، لیگاند NC با غلظت $۹/۶ \times 10^{-3}$ درصد وزنی- حجمی و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی $pH=۴/۲۰$ دما ۲۵/۰ درجه سانتیگراد، ۱۳۰/۰ میکرو لیتر دکانول، دور هم‌زدن ۱۱۲۵ دور بر دقیقه.

۳-۱-۶-۸- بررسی اثر دما

در این مرحله به بررسی اثر دما در محدوده ۵۰/۰-۱۰/۰ درجه سانتیگراد پرداخته شد. در این بررسی ۱۵/۰ میلی‌لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۳/۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۶/۰ درصد وزنی-حجمی، ۲/۴۰ میلی‌لیتر محلول لیگاند NC با غلظت ۰/۱۰ درصد وزنی-حجمی و ۱/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با $pH=4/20$ وارد بالن حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری شد و با آب دو بار تقطیر به حجم رسید. بعد از به حجم رساندن و یکنواخت کردن، کمپلکس به درون لوله آزمایش وارد شد، سرعت هم‌زن مغناطیسی بر روی ۱۱۲۵ دور بر دقیقه تنظیم و مقدار ۱۳۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی دکانول که حاوی استاندارد داخلی بود به محلول آبی اضافه گردید و استخراج به مدت ۵ دقیقه در محدوده ۵۰/۰-۱۰/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. سپس ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکروپیپت برداشته شد و به لوله آزمایش کوچکی انتقال داده شد. این حجم برداشته شده با اتانول، به حجم ۱/۰ میلی‌لیتر رسید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و جذب اتمی مربوط به مس در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر و در شرایط دستگاهی آورده شده در جدول (۲-۳) اندازه‌گیری شد. جذب اتمی آهن نیز در طول موج ۳۷۲/۱ نانومتر و در شرایط دستگاهی آورده شده در جدول (۳-۳) اندازه‌گیری و نسبت جذب اتمی عنصر مس به جذب اتمی عنصر آهن به‌عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۲) و شکل (۳-۱۰) نشان داده شده‌است. نتایج حاصل از این بررسی نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای در دمای ۴۰/۰ درجه سانتیگراد ماکزیمم مقدار را داراست. لذا در بررسی‌های بعدی از این دما استفاده شد.

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

دما (°C)	A_{Cu} / A_{Fe}
۱۰/۰	۲/۷۴
۱۵/۰	۲/۸۸
۲۰/۰	۲/۹۵
۲۵/۰	۳/۰۷
۳۰/۰	۳/۳۲
۳۵/۰	۳/۶۳
۴۰/۰	۳/۶۹
۴۵/۰	۳/۶۳
۵۰/۰	۳/۶۰



شکل (۳-۱۰): بررسی اثر دما: ۱۵/۰ میلی لیتر محلول $Cu(II)$ با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، محلول هیدروکسیل آمین هیدرو کلراید ۰/۷۲ درصد وزنی- حجمی، لیگاند NC با غلظت $۹/۶ \times 10^{-3}$ درصد وزنی- حجمی و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی $pH=۴/۲۰$ ، ۱۳۰/۰ میکرو لیتر دکانول، دور هم‌زدن ۱۱۲۵ دور بر دقیقه، زمان استخراج ۵ دقیقه.

۳-۱-۶-۹- بررسی اثر قدرت یونی

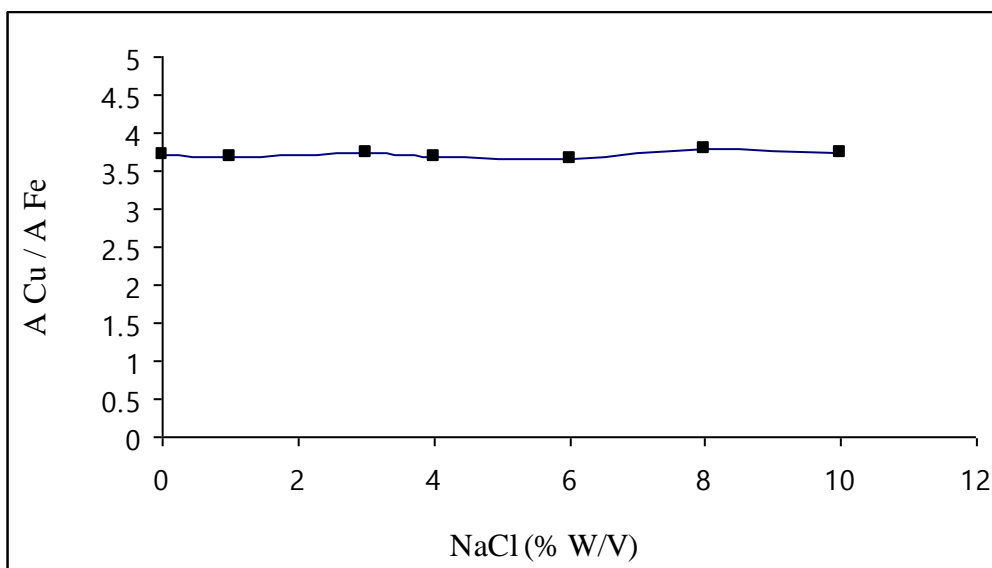
بررسی قدرت یونی با استفاده از نمک سدیم کلرید در گستره غلظتی (۰/۰-۱۰/۰) درصد وزنی- حجمی انجام شد. روش کار بصورت زیر بود.

۱۵/۰ میلی لیتر محلول Cu(II) با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم برلیتر، ۳/۰ میلی لیتر هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۶/۰ درصد وزنی-حجمی، ۲/۴۰ میلی لیتر محلول لیگاند NC با غلظت ۰/۱۰ درصد وزنی-حجمی، ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = ۴/۲۰$ بود و غلظت‌های مختلف نمک سدیم کلرید در گستره غلظتی (۰/۰-۱۰/۰) درصد وزنی- حجمی که در بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری و با آب دو بار تقطیر به حجم رسید. بعد از به حجم رساندن و یکنواخت کردن، کمپلکس به درون لوله آزمایش وارد شد، سرعت هم‌زن مغناطیسی بر روی ۱۱۲۵ دور بر دقیقه تنظیم و مقدار ۱۳۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی دکانول که حاوی استاندارد داخلی بود به محلول آبی اضافه گردید و استخراج به مدت ۵ دقیقه در دمای ۴۰/۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت. سپس ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه آبی در آن استخراج شده بود توسط میکروپیپت برداشته شد و به لوله آزمایش کوچکی انتقال داده شد. این حجم برداشته شده با اتانول، به حجم ۱/۰ میلی لیتر رسید.

در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و جذب اتمی مربوط به مس در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر و در شرایط دستگاهی آورده شده در جدول (۲-۳) اندازه‌گیری شد. جذب اتمی آهن نیز در طول موج ۳۷۲/۱ نانومتر و در شرایط دستگاهی آورده شده در جدول (۳-۳) اندازه‌گیری و نسبت جذب اتمی عنصر مس به جذب اتمی عنصر آهن به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۳) و شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. نتایج حاصل از این بررسی نشان می‌دهد که با تغییر قدرت یونی سیگنال تجزیه‌ای تغییر نمی‌کند.

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

قدرت یونی (% W/V)	A_{Cu} / A_{Fe}
۰/۰۰۰	۳/۷۲
۱/۰۰۰	۳/۶۹
۳/۰۰۰	۳/۷۵
۴/۰۰۰	۳/۶۹
۶/۰۰۰	۳/۶۷
۸/۰۰۰	۳/۷۸
۱۰/۰۰	۳/۷۳



شکل (۳-۱۱): بررسی اثر قدرت یونی: ۱۵ میلی لیتر محلول $Cu(II)$ با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، محلول هیدروکسیل آمین هیدرو کلراید ۰/۷۲ درصد وزنی - حجمی، محلول لیگاند NC با غلظت $۹/۶ \times 10^{-3}$ درصد وزنی - حجمی و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی $pH=۴/۲۰$. ۱۳۰/۰ میکرو لیتر دکانول، دور هم زدن ۱۱۲۵ دور بر دقیقه، دما ۴۰/۰ درجه سانتیگراد، زمان هم زدن ۵ دقیقه.

۳-۱-۷- شرایط بهینه ریز استخراج با حلال

با توجه به نتایج تجربی حاصل در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر روی استخراج، شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت که در جدول (۳-۱۴) ارائه می‌گردد.

جدول (۳-۱۴): شرایط بهینه ریز استخراج با حلال

۴/۲۰	pH
استاتی	نوع بافر استفاده شده
$9/6 \times 10^{-3} (W/V)$	NC غلظت لیگاند
۱۳۰/۰ میکرولیتر	حجم حلال آلی
دکانول	نوع حلال آلی
۱۱۲۵ دور بر دقیقه	سرعت همزدن فاز آبی
۵ دقیقه	مدت زمان استخراج
۴۰/۰ درجه سانتیگراد	دمای استخراج

۳-۱-۸- رسم منحنی کالیبراسیون

در شرایط بهینه از پارامترهای شیمیایی و دستگاهی، منحنی کالیبراسیون برای اندازه‌گیری یون مس به دست آمد. روش کار بصورت زیر بود.

محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از یون مس در گستره‌ی غلظتی ۰/۲۴۰ - ۰/۰۰۸ میلی‌گرم بر لیتر ساخته شد. تمامی این محلول‌ها در حضور ۳/۰ میلی‌لیتر هیدروکسیل‌آمین هیدروکلرید ۶/۰

درصد وزنی-حجمی، ۲/۴۰ میلی لیتر محلول لیگاند NC با غلظت ۰/۱۰ درصد وزنی-حجمی و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی pH=۴/۲۰ در بالن ۲۵ میلی لیتری تهیه شد. سپس استخراج تحت شرایط بهینه برای هر کدام از غلظت‌ها صورت گرفت و سیگنال تجزیه‌ای بدست آمده بر حسب غلظت اولیه گونه در فاز آبی رسم گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۱۲) نشان می‌دهد که در این گستره‌ی غلظتی ۰/۲۴۰ - ۰/۰۰۸ میلی گرم بر لیتر، تابعیت خطی بین سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده و غلظت یون مس در محلول وجود دارد. معادله بهترین خط از روش رگرسیون حداقل مربعات برای مقادیر غلظت و سیگنال تجزیه‌ای مربوط به استخراج یون مس بصورت زیر بدست آمد.

$$y = 31/06 C_{Cu} + 0/077 \quad r = 0/9992$$

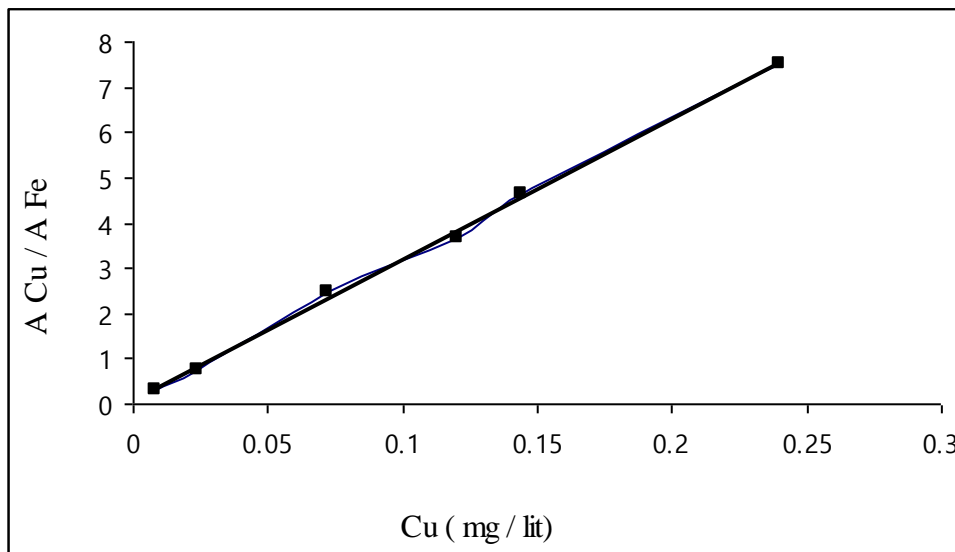
C_{Cu} : غلظت Cu(II) در فاز آبی بر حسب میلی گرم بر لیتر

y : سیگنال تجزیه‌ای (نسبت سیگنال جذبی مس در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر به جذب اتمی

آهن طول موج ۳۷۲/۱ نانومتر)

جدول (۳-۱۵): سیگنال‌های تجزیه‌ای بدست آمده برای غلظت‌های مختلف مس در محدوده ۰/۲۴۰ - ۰/۰۰۸ میلی گرم بر لیتر

Cu (میلی گرم بر لیتر)	A _{Cu} / A _{Fe}
۰/۰۰۸	۰/۳۰۰
۰/۰۲۴	۰/۷۵
۰/۰۷۲	۲/۴۸
۰/۱۲۰	۳/۶۹
۰/۱۴۴	۴/۶۳
۰/۲۴۰	۷/۵۰



شکل (۳-۱۲): منحنی کالیبراسیون برای Cu: هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۰/۷۲ درصد وزنی- حجمی، غلظت لیگاند NC با غلظت $9/6 \times 10^{-3}$ درصد وزنی- حجمی، ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی $pH=4/20$ ، ۱۳۰/۰ میکرولیتر دکانول، سرعت استخراج ۱۱۲۵ دور بر دقیقه، دما ۴۰/۰ درجه سانتیگراد، زمان استخراج ۵ دقیقه.

۳-۱-۹- بررسی اثر مزاحمت

برای بررسی قابلیت کاربرد روش ریزاستخراج با حلال، در اندازه گیری مس (II)، در نمونه های حقیقی، اثر مزاحمت های احتمالی کاتیون ها و آنیون های مختلف در پیش تغلیظ عنصر مس با استفاده از این روش و اندازه گیری آن توسط دستگاه جذب اتمی شعله مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار به این صورت بود که ابتدا در غیاب گونه های مزاحم ۶ محلول مس (II) درون بالن های ۲۵ میلی لیتری تهیه شد. به درون بالن ها ۱۵/۰ میلی لیتر مس (II) با غلظت ۰/۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۳/۰ میلی لیتر هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۶/۰ درصد وزنی- حجمی، ۲/۴۰ میلی لیتر محلول لیگاند NC با غلظت ۰/۱۰ درصد وزنی- حجمی و ۱/۰ میلی لیتر بافر استاتی $pH=4/20$ منتقل شد و با آب دو بار تقطیر به حجم رسید. در مرحله بعد عمل استخراج بر روی این محلول ها و تحت شرایط بهینه انجام گرفت. بعد از اندازه گیری سیگنال تجزیه ای (A_{Cu} / A_{Fe}) ، انحراف استاندارد محاسبه شد. محدوده اطمینان با توجه به رابطه $\bar{A} \pm 3S_A$ بدست آمد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت احتمالی

هرگونه، یون مورد نظر با نسبت ۱۰۰۰ برابر وزنی- وزنی، نسبت به یون مس (II) به محلول اولیه اضافه شد. در مرحله بعد بر روی این محلول عمل استخراج صورت گرفت و سیگنال تجزیه‌ای مربوط به آن بدست آمد. در صورتی که سیگنال تجزیه‌ای (نسبت جذب اتمی عنصر مس به جذب اتمی عنصر آهن) بدست آمده در حضور گونه مزاحم در دامنه $\bar{A} \pm 3S_A$ قرار می‌گرفت، به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست. در غیر این صورت نسبت وزنی گونه‌ی مزاحم آنقدر کاهش داده می‌شد تا سیگنال تجزیه در دامنه $\bar{A} \pm 3S_A$ قرارگیرد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۶) نشان داده شده‌است. با توجه به نتایج بدست آمده معلوم گردید که تعداد زیادی از یون‌ها هنگامی که به اندازه ۱۰۰۰ برابر مس در نمونه حضور داشته باشند در تعیین آن مزاحمت جدی ایجاد نمی‌کنند.

(۳-۱۶): نتایج حاصل از بررسی اثرگونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری یون مس با غلظت ۰/۱۲ میلی‌گرم برلیتر

گونه مورد بررسی	حد مجاز گونه مزاحم (W/W)
استات، سیترات، اورتوفنانترولین $Zn^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, HPO_4^{2-}$ $, Na^+, Li^+, Ba^{2+}, V^{5+}, Cr^{3+}, K^+, Cd^{2+}, Cl^-, I^-, F^-, NO_2^-$ $NO_3^-, ClO_3^{2-}, SO_4^{2-}, HCOO^-, CH_3COO^-, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}$	۱۰۰۰
SCN^-, Pb^{2+}	۸۰۰

۳-۱-۱۰- حد تشخیص

حد تشخیص تئوری روش را می‌توان با استفاده از معادله (۳-۱) به دست آورد.

$$LoD = \frac{KS_b}{m} \quad (۳-۱)$$

در این معادله k ضریب اطمینان است که طبق تعریف کیزر برابر ۳ در نظر گرفته شد [۱۱۲]، S_b انحراف استاندارد سیگنال‌های تکراری اندازه‌گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. برای بدست آوردن حد تشخیص بصورت زیر عمل شد.

به یک بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتری، ۳/۰ میلی‌لیتر هیدروکسیل آمین هیدرو کلراید ۶/۰ درصد وزنی-حجمی، ۲/۴۰ میلی‌لیتر محلول لیگاند NC باغلظت ۰/۱۰ درصد وزنی-حجمی و ۱/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی $pH=۴/۲۰$ منتقل شد و با آب دو بار تقطیر به حجم رسید. این محلول به لوله آزمایش منتقل و هم‌زن مغناطیسی بر روی ۱۱۲۵ دور بر دقیقه تنظیم و سپس ۱۳۰/۰ میکرولیتر حلال آلی دکانول به محلول در حال هم‌زدن اضافه شد. استخراج به مدت ۵ دقیقه در دمای ۴۰/۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. در مرحله بعد با کم کردن دور هم‌زدن، ۵۰/۰ میکرولیتر از حلال آلی که نمونه در آن استخراج شده بود توسط میکروپیت برداشته شد. این حجم برداشته شده با اتانول، به حجم ۱/۰ میلی‌لیتر رسید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و جذب اتمی در طول موج مس در ۳۲۴/۸ نانومتر و در شرایط دستگاهی آورده شده در جدول (۳-۲) اندازه‌گیری شد. جذب اتمی آهن نیز در طول موج ۳۷۲/۱ نانومتر و در شرایط دستگاهی آورده شده در جدول (۳-۳) اندازه‌گیری و نسبت جذب اتمی در طول موج مس به جذب اتمی عنصر آهن به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. مقدار انحراف استاندارد برای سیگنال تجزیه‌ای شاهد مطابق رابطه زیر محاسبه گردید.

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

در این رابطه X_i سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده، \bar{X} میانگین سیگنال‌های تجزیه‌ای و n تعداد اندازه‌گیری‌ها می‌باشد. با استفاده از رابطه‌های بالا مقدار حد تشخیص تئوری روش برابر است با:

$$^1\text{LOD} = 0.83 \text{ میکروگرم بر لیتر}$$

۳-۱-۱۱- دقت و صحت روش

برای بررسی دقت و صحت روش، غلظت‌های متفاوتی از مس در محدوده دامنه خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شد و محلول‌هایی با غلظت‌های انتخاب شده‌ی مس، در شرایط بهینه ساخته و عمل استخراج بر روی آن انجام گرفت. برای هر یک از غلظت‌های انتخاب شده ۶ بار اندازه‌گیری تکراری انجام گرفت و با استفاده از سیگنال‌های تجزیه‌ای بدست آمده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون، مقدار مس معادل با هر سیگنال تجزیه‌ای محاسبه شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۷) نشان داده شده است.

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

میزان مس موجود (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	RSD% n = 6	درصد بازیابی
۰/۰۰۸	۰/۰۰۷۹	۶/۱۳	۹۹/۱۲
۰/۰۷۲	۰/۰۷۳	۳/۶۹	۱۰۱/۳۹
۰/۱۴۴	۰/۱۴۴	۲/۷۸	۱۰۰/۰۰

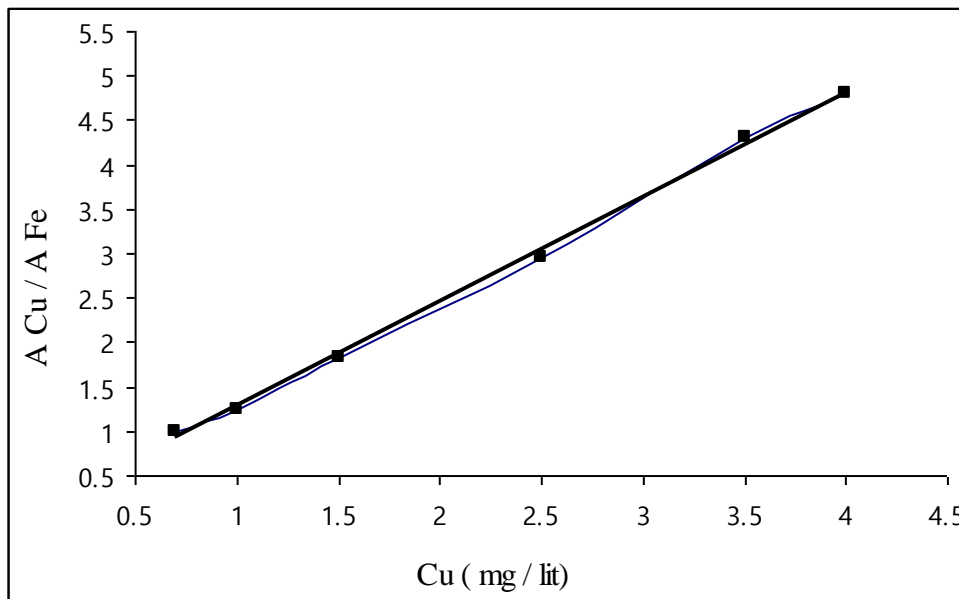
^۱ Limit Of Detection

۳-۱-۱۲- تعیین فاکتور پیش تغلیظ و درصد بازیابی

برای تعیین مقدار فاکتور پیش تغلیظ ابتدا به یک منحنی درجه‌بندی مستقیم نیاز است. با رقیق سازی از محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مس (II) محلول ۲۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر آن با رقیق سازی توسط اتانول ساخته شد. سپس حجم‌های مشخصی از آن برای تهیه‌ی محلول‌هایی در محدوده غلظتی ۰/۷۰-۴/۰ میلی‌گرم بر لیتر مس (II) برداشته شده و به بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری اضافه شد. بمنظور یکسان بودن شرایط این محلول‌های استاندارد با قطره حلال آلی ۰/۵۰ میلی‌لیتر از حلال دکانول نیز به آن اضافه شده و با اتانول به حجم رسید، سپس سیگنال جذبی هر یک از محلول‌ها توسط دستگاه خوانده شد و منحنی سیگنال تجزیه‌ای (نسبت سیگنال جذبی مس به سیگنال جذبی آهن) بر حسب غلظت مس (II) رسم گردید. نتایج در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۱۳) آمده است.

جدول (۳-۱۸): سیگنال تجزیه‌ای مستقیم بدست آمده غلظت‌های ۰/۷۰-۴/۰ میلی‌گرم بر لیتر مس (II)

Cu (میلی‌گرم بر لیتر)	A Cu/ A Fe
۰/۷۰	۰/۱۰۰
۱/۰	۱/۲۵
۱/۵	۱/۸۴
۲/۵	۲/۹۵
۳/۵	۴/۳۱
۴/۰	۴/۸۰



شکل (۳-۱۳): منحنی سیگنال تجزیه‌ای مستقیم مس (II)

$$y = 1/178 C_{Cu} + 0/0995$$

$$r = 0/9990$$

C_{Cu} : غلظت Cu(II) در فاز آبی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر

γ : سیگنال تجزیه‌ای (نسبت سیگنال جذبی مس در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر به جذب اتمی

آهن طول موج ۳۷۲/۱ نانومتر)

بعد از رسم این منحنی درجه‌بندی بمنظور محاسبه فاکتور پیش تغلیظ، شیب منحنی

پیش تغلیظ به شیب منحنی درجه‌بندی تقسیم گردید [۱۱۳]. که در رابطه (۳-۳)، M_1 شیب منحنی

کالیبراسیون پیش تغلیظ و m_2 شیب منحنی کالیبراسیون مستقیم است. با استفاده از این رابطه

مقدار فاکتور پیش تغلیظ ۲۶/۳۷ بدست آمد.

$$EF = \frac{M_1}{m_2} = 26/37 \quad (3-3)$$

برای بدست آوردن درصد بازیابی روش به طریق تجربی، بصورت زیر عمل شد. با قرار دادن میزان سیگنال تجزیه‌ای (نسبت سیگنال جذبی مس به سیگنال جذبی آهن) بعد از پیش تغلیظ، در معادله منحنی درجه‌بندی مستقیم، میزان غلظت مس (II) بدست آمد. سپس مقدار میلی‌گرم مس بعد از عمل پیش‌تغلیظ و در محلول اولیه محاسبه شد. از تقسیم میلی‌گرم‌های بازیافت شده به اولیه، درصد بازیابی محاسبه شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۹) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۹): نتایج محاسبه درصد بازیابی مس (II)

درصد بازیابی	میلی‌گرم بازیافت شده	میلی‌گرم اولیه	غلظت مس (II) (میلی‌گرم بر لیتر)
۸۵/۰۰	۰/۱۷۰	۰/۲۰	۰/۰۰۸
۹۲/۰۰	۰/۵۵۲	۰/۶۰	۰/۰۲۴
۱۰۱/۶۷	۳/۰۵	۳/۰	۰/۱۲
۱۰۶/۹۵	۳/۸۵	۳/۶	۰/۱۴۴
۱۰۴/۶۷	۶/۲۸	۶/۰	۰/۲۴

۹۸/۰۶ = میانگین درصد بازیابی به روش تجربی

درصد بازیابی تئوری روش طبق رابطه (۳-۴) بدست می‌آید [۱۱۴].

$$\% R = EF \times \frac{V_o}{V_{aq}} \times 100 \quad \text{رابطه (۳-۴)}$$

$$\% R = ۲۶/۳۷ \times ۰/۰۴ \times ۱۰۰ = ۱۰۵/۴۸$$

V_o : حجم فاز دریافت کننده = ۱/۰ میلی‌لیتر V_{aq} : حجم فاز آبی = ۲۵ میلی‌لیتر

۳-۱-۱۳- کاربرد روش

۳-۱-۱۳- اندازه‌گیری مس در نمونه‌های سنتزی

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی در اندازه‌گیری مس از نمونه سنتزی استفاده شد. برای تهیه این نمونه‌ها از آب شهر شاهرود به عنوان بافت ثابت استفاده گردید. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از یون مس به حجم ثابتی از آب شهر اضافه گردید تا نمونه‌های سنتزی تهیه شوند. ابتدا ۵ غلظت در دامنه خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شد و برای هر غلظت ۳ بار به روش پیشنهادی عمل استخراج و اندازه‌گیری انجام گرفت و به روش افزایش استاندارد و با استفاده از عمل برون‌یابی مقادیر غلظت نمونه‌های سنتزی اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۰) آمده است.

جدول (۳-۲۰): نتایج حاصل از بررسی نمونه سنتزی

RSD ($n = 3$)	درصد بازیابی	مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مس اضافه شده (میلی‌گرم بر لیتر)	نمونه آب
—	—	$LOD <$	—	آب شهر
۶/۰۳	۱۰۵/۴۲	۰/۰۲۴۶	۰/۰۲۴۰	آب شهر
۳/۴۳	۱۰۱/۹	۰/۰۷۳۴	۰/۰۷۲۰	آب شهر
۲/۲۲	۹۹/۱۷	۰/۱۱۹۰	۰/۱۲۰۰	آب شهر

فصل چهارم

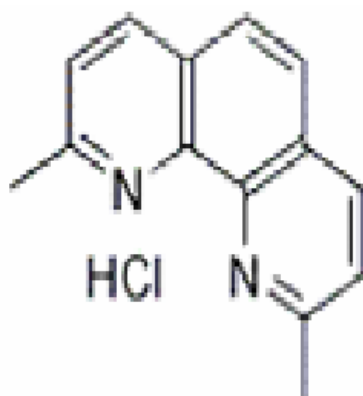
بحث و نتیجه‌گیری

۴-۱- اثر pH

جداسازی یون‌های فلزی بوسیله روش میکرواستخراج با حلال مستلزم تشکیل یک کمپلکس با آب‌گریزی مناسب می‌باشد. همانطور که در فصل قبل بیان شد در استخراج یون مس در روش ریز استخراج با حلال از لیگاند نئوکوپروئین هیدروکلراید استفاده شد.

۴-۱-۱- مشخصات لیگاند نئوکوپروئین هیدروکلراید (N.C.H.C)

نئوکوپروئین هیدروکلراید با نام آیوپاک (۹۲- دی متیل-۱۰و-۱- فنانترولین منو هیدرو کلراید)^۱ از خانواده نئوکوپروئین است که نام آیوپاک آن‌ها (۹۲- دی متیل-۱۰و-۱- فنانترولین)^۲ می‌باشد. این ماده اولین بار توسط اسمیت^۳ و مک کوردی^۴ معرفی شد. این لیگاند، یک عامل واکنشگر ویژه^۵ برای عنصر Cu(I) می‌باشد. در شکل‌های (۴-۱) و (۴-۲) ساختار لیگاند و طیف جذبی کمپلکس Cu(I) با لیگاندهای خانواده کوپروئین نشان داده شده است [۱۱۵].



شکل (۴-۱): ساختار لیگاند نئوکوپروئین هیدرو کلراید

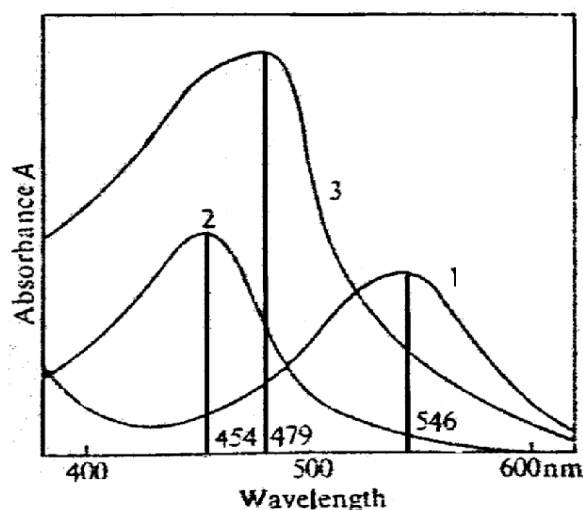
^۱ 2,9-dimethyl -1,10 -phenanthroline mono hydrochloride

^۲ 2,9-dimethyl -1,10- phenanthroline

^۳ Esmith

^۴ Mccurdy

^۵ Specific



شکل (۲-۴): طیف جذبی کمپلکس Cu (I) با لیگاند های کوپروئین (شماره ۱)،

نئوکوپروئین (شماره ۲) و باتوکوپروئین (شماره ۳) [۱۱۵]

نئوکوپروئین هیدروکلراید در دامنه $\text{pH} = 3-10$ کمپلکس های نارنجی رنگی با Cu(I) می سازد که به فرم کلی $[\text{CuL}_2]^+$ هستند. این کمپلکس ها دارای بار مثبت و ساختار تتراهدرال هستند. برای تبدیل یون های Cu(II) به Cu(I) نیز از واکنشگر کاهنده هیدروکسیل آمین هیدروکلراید استفاده می شود [۱۱۶، ۱۱۷].

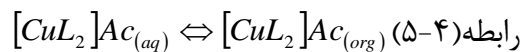
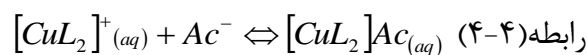
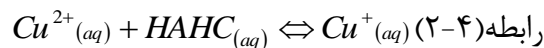
به علت باردار بودن کمپلکس از یون استات به عنوان یون مخالف^۱ استفاده می شود تا کمپلکس به صورت بدون بار درآید و استخراج آن در فاز آلی با سرعت و سهولت بیشتری انجام گیرد. در این حالت کمپلکس بصورت $[\text{CuL}_2]\text{Ac}$ در می آید [۱۱۸].

حضور گروه های آلکیل یا آریل در خانواده فنانترولین و کمپلکس هایش باعث کاهش حلالیت این مواد در آب و افزایش استخراج آنها در حلال های آلی خواهد شد. نئوکوپروئین هیدروکلراید دارای دو گروه متیل در موقعیت های ۹ و ۲ در (۱ و ۱۰- فنانترولین) است و به علت اثر ممانعت فضایی،

^۱ Counter ion

عنصر آهن (II) قادر به واکنش با لیگاند نخواهد بود. [۱۱۷، ۱۱۸] لازم به ذکر است از عنصر آهن (II) در روش ریزاستخراج مس به عنوان استاندارد داخلی استفاده شده است.

مراحل استخراج یون مس در روش ریزاستخراج را می توان بصورت زیر نشان داد.



در حضور H^{+} ، نقاط کئوردینه دهنده در لیگاند (N نیتروژن) پروتونه می شوند. بنابراین تشکیل کمپلکس های فلزی این لیگاند تابعی از غلظت یون H^{+} است. به دلیل پروتونه شدن دو نیتروژن در pH های بسیار پایین میزان تشکیل کمپلکس در فاز آبی کاهش می یابد که باعث کاهش غلظت این کمپلکس در فاز آلی نیز خواهد شد. با افزایش غلظت H^{+} در محیط می توان لیگاند را به فرم پروتونه شده در آورد و یونهای مس را از حالت کمپلکس خارج نمود. از این پدیده برای استخراج برگشتی یون های مس می توان استفاده کرد [۱۱۵، ۱۱۸].

در بررسی انجام شده با افزایش pH تا $\text{pH}=۴/۲$ به دلیل کاهش غلظت H^{+} سیگنال تجزیه ای افزایش یافته و در pH های بالاتر کاهش می یابد که احتمالاً به دلیل تشکیل رسوب کم محلول $\text{Cu}(\text{OH})_2$ است. به همین دلیل از $\text{pH}=۴/۲$ برای مطالعات بعدی استفاده شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۵-۳) و شکل (۳-۳) نشان داده شده است.

۲-۴- اثر غلظت لیگاند نئوکوپروئین هیدروکلراید

اثر غلظت لیگاند در ناحیه غلظتی ($10^{-3} \times 10^{-4}$ - $10^{-4} \times 10^{-4}$) درصد وزنی - حجمی بر میزان جذب کمپلکس [Cu(I)- N.C.H.C] مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۵) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت لیگاند تا $9/6 \times 10^{-4}$ درصد وزنی - حجمی استخراج کمپلکس افزایش یافته و سپس تا غلظت $0/01$ درصد وزنی - حجمی تقریباً ثابت باقی می‌ماند. افزایش ابتدایی در استخراج، امری کاملاً طبیعی است زیرا با افزایش غلظت لیگاند، میزان تشکیل کمپلکس در فاز آبی افزایش می‌یابد که به دلیل تعادلی بودن استخراج در روش DSDME، بالطبع با انجام عمل تغلیظ، باعث افزایش غلظت کمپلکس در فاز آلی نیز خواهد شد. در حالیکه با افزایش غلظت لیگاند به علت مستقل شدن تشکیل کمپلکس از غلظت لیگاند و کامل شدن واکنش تشکیل کمپلکس، مقدار استخراج تقریباً ثابت باقی می‌ماند. به همین دلیل از غلظت $9/6 \times 10^{-4}$ درصد وزنی - حجمی در بررسی‌های بعدی استفاده شد.

۳-۴- اثر حجم حلال آلی (حجم قطره) به عنوان فاز گیرنده

در این مرحله حجم حلال آلی دکانول به عنوان فاز گیرنده بر روی راندمان استخراج بررسی شد. هر چند بر طبق رابطه (۲-۲۰) که در زیر مشاهده می‌شود، کاهش حجم قطره باعث افزایش غلظت گونه

$$k = \frac{A_i}{V_o} \bar{\beta}_0 \left[K_d \frac{V_o}{V_{aq}} + 1 \right] \quad \text{در}$$

فاز پذیرنده می‌شود اما زمان رسیدن به حالت تعادل نیز به همراه آن افزایش خواهد یافت، از طرفی با افزایش حجم قطره به علت افزایش سطح تماس بین قطره یا فاز آلی با فاز آبی تعداد ملکول‌های آنالیت بیشتری جذب قطره می‌شوند [۶۷]. در بررسی انجام شده حجم حلال آلی در

۱۳۰/۰ میکرولیتر و پس از آن، دارای بیشترین مقدار بوده به این دلیل از این حجم در مراحل بعدی استفاده شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۶) نمایش داده شده است.

۴-۴- اثر نوع حلال آلی به عنوان فاز استخراج کننده

یکی از پارامترهای مهم در ریزاستخراج با حلال، نوع حلال آلی است. حلال استخراج کننده باید با توجه به آنالیت انتخاب گردد و بطور کل باید ویژگی‌های زیر را داشته باشد:

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

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

۳. فراربت کمی داشته باشد زیرا تبخیر حلال در حین عمل استخراج، ثابت نگه‌داشتن حجم فاز آلی را مشکل می‌سازد.

۴. چگالی حلال باید از آب (۰/۹۹۷۱ در ۲۵ درجه سانتی‌گراد) کمتر باشد تا بتواند روی آب یک لایه تشکیل بدهد.

۵. حلال آلی باید به‌گونه‌ای انتخاب شود که تمایل گونه در حالت مولکولی به حلال آلی زیاد باشد ولی در حالت یونی به فاز آبی تمایل داشته باشد [۴۰].

در این تحقیق کارایی استخراج ۴ حلال سیکلو هگزانول، هپتانول، اکتانول و دکانول که حلال‌های متداول در ریزاستخراج هستند، به‌عنوان فاز آلی بررسی گردید. حلال سیکلو هگزانول به علت اینکه قادر به تشکیل قطره به عنوان فاز آلی نبود و درون فاز آبی حل می‌شد در استخراج استفاده نشد. در جدول (۴-۱) تعدادی از خواص حلال‌های نامبرده نظیر دانسیته، نقطه جوش و حلالیت در آب آورده شده است.

جدول (۱-۴) - تعدادی از خواص حلال‌های استفاده شده در روش ریز استخراج با حلال

حلال	دکانول	اکتانول	هپتانول	سیکلو هگزانول
دانسیته (g/cm^3)	۰/۸۲۹۷	۰/۸۲۶۲	۰/۸۲۱۹	۰/۹۶۲۴
نقطه جوش ($^{\circ}\text{C}$)	۲۸۲/۵	۲۳۱/۱	۱۷۶/۴	۱۶۰/۸
حلالیت در آب (% S/mass)	۰/۰۰۳۷	۰/۰۵۴	۰/۲۵	۴/۶۲

با توجه به جدول (۱-۴)، جدول (۳-۹) و شکل (۳-۷) می‌توان نشان داد که از میان سه حلال استفاده شده برای ریزاستخراج، سیگنال تجزیه‌ای در مورد حلال دکانول بیشترین مقدار را داشت که این مساله به دلیل تمایل بیشتر کمپلکس به این حلال می‌باشد. همچنین با توجه به خصوصیات مناسب این حلال که در جدول (۱-۴) آورده شده است، از حلال دکانول برای بررسی‌های بعدی استفاده شد.

۴-۵- سرعت استخراج

اثر سرعت هم‌زدن بر روی استخراج در ناحیه ۱۲۵۰-۴۰۰ مورد بررسی قرار گرفت. بطور کلی در روش DSDME سرعت هم‌زدن یک تاثیر مستقیم بر روی شکل قطره و خواص انتقال جرم در محلول نمونه را دارد. در بررسی انجام شده که در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۸) نشان داده شده است با افزایش سرعت هم‌زدن تا ۱۱۲۵ دور بر دقیقه، قطره در راستای عمود بر حرکت مگنت امتداد می‌یافت و حالت گردابی عمیق‌تری ایجاد می‌نمود که باعث افزایش سطح تماس بین دو فاز آبی و آلی می‌شد و از طرفی انتقال جرم و رساندن آنالیت از نقاط مختلف فاز آبی به نزدیکی سطح تماس دو فاز با سرعت بیشتر و راحت‌تر انجام می‌گرفت که باعث افزایش استخراج می‌شد. این مساله را با استفاده از تئوری لایه نیز می‌توان نشان داد، در معادله (۲-۲۴) $\beta_{aq} = D_{aq} / \delta_{aq}$ که در توضیح تئوری لایه در فصل دوم بیان شد، به راحتی می‌توان نشان داد که با کاهش δ_{aq} (ضخامت لایه نرنست) به واسطه

همزدن محلول، β_{aq} و مقدار انتقال جرم افزایش می‌یابد. به همین دلیل با افزایش سرعت همزدن تا ۱۱۲۵ دور بر دقیقه میزان سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یافت. از طرفی افزایش بسیار زیاد سرعت همزدن محلول تا ۱۲۵۰ دور بر دقیقه می‌تواند باعث تغییر شکل شدید قطره و واژگونی شده و آن را به قطرات ریزی تبدیل کند که درون فاز آبی پخش یا به دیواره‌های ظرف می‌چسبد که جمع‌آوری آن را ناممکن نموده و یا باعث حل شدن نسبی آن در فاز آبی خواهد شد. به دلایل ذکر شده از سرعت همزدن ۱۱۲۵ دور بر دقیقه در بررسی‌های بعدی استفاده شد.

۴-۶- اثر زمان استخراج

اثر زمان همزدن در بازه زمانی ۲-۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۹) نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای بعد از سپری شدن مدت زمان ۵ دقیقه ماکزیمم مقدار را داراست. غلظت گونه در میکرو قطره زمانی به حداکثر میزان خود می‌رسد که تعادل برقرار شود. در بررسی انجام شده ماکزیمم مقدار استخراج در ۵ دقیقه بدست آمد و در سایر زمان‌ها تقریباً ثابت باقی می‌ماند.

۴-۷- اثر دما

اثر دما در دامنه ۱۰/۰-۵۰/۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. دما بر روی دو عامل تعادل و انتقال جرم اثر دارد. زیرا با افزایش جنبش مولکولی، ضریب نفوذ گونه افزایش می‌یابد که این

مساله خود طبق رابطه (۲-۲۰) $k = \frac{A_i}{V_o} \bar{\beta}_0 [K_d \frac{V_o}{V_{aq}} + 1]$ باعث افزایش میزان استخراج

خواهد شد. به همین دلیل همانطور که در جدول (۳-۱۳) و شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است، تا دمای ۴۰/۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش دما و تسریع انتقال جرم مقدار سیگنال تجزیه‌ای افزایش

می‌یافت. از طرفی با تغییر دما، مقدار حلالیت حلال‌های آلی در آب تغییر خواهد کرد. با در نظر گرفتن این مساله که حجم حلال آلی استفاده شده در مراحل استخراج بسیار کوچک است (۰/۱۳۰ میکرولیتر)، افزایش دما تا ۵۰/۰ درجه سانتیگراد باعث حل شدن نسبی حلال در فاز آبی خواهد گشت. لذا دمای ۴۰/۰ درجه سانتیگراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

۴-۸- اثر قدرت یونی

در بررسی اثر قدرت یونی از غلظت‌های مختلف از نمک سدیم کلرید در دامنه (۰-۱۰) درصد وزنی - حجمی استفاده شد. نتایج این بررسی در جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. در هنگام افزودن نمک، مولکول‌های آب در اطراف مولکول‌های یونی نمک، کره‌های آبپوشی تشکیل می‌دهند و این موضوع باعث کاهش مولکول‌های آب برای آبپوشی مولکول‌های گونه شده و باعث رانش آن‌ها به سمت حلال آلی و در نتیجه افزایش کارایی استخراج می‌شود که این پدیده به اثر salting-out معروف است. از طرفی به دلیل اینکه خود کمپلکس به صورت زوج یون استخراج می‌شود، حضور نمک باعث جداسازی زوج یون ایجاد شده می‌گردد که به نوبه خود باعث باردار شدن مجدد کمپلکس شده و مانع از استخراج آن در حلال آلی می‌شود. این دو پدیده به صورت دو پدیده متضاد عمل می‌کنند و اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند [۱۱۹].

۴-۹- نتیجه‌گیری

این روش بسیاری از معایب روش استخراج مایع-مایع معمولی را برطرف می‌سازد. از جمله مزایای این روش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. مصرف حلال‌های آلی که اغلب حلال‌های سمی و گران قیمتی هستند، کم است.

۲. به دلیل استفاده از استاندارد داخلی از تکرار پذیری مناسبی برخوردار است.
۳. زمان استخراج خیلی زیاد نیست چون سطح تماس دو فاز آبی و آلی زیاد است و انتقال آنالیت به علت امکان استفاده از دوره‌های بالاتر هم‌زدن از فاز آبی به فاز آلی به سرعت انجام می‌گیرد.
۴. در این روش به دلیل شکل خاص آن، نسبت به سایر روش‌های استخراج دامنه عملکرد و انتخاب بیشتری در مورد تعدادی از پارامترها وجود دارد. از این پارامترها می‌توان به حجم حلال آلی و سرعت هم‌زدن اشاره کرد.
۵. امکان استفاده از حجم‌های بیشتر برای حلال آلی باعث می‌شود بتوان این تکنیک استخراج را با دستگاه HPLC کوپل نمود.
۶. تبخیر حلال حداقل است چون همواره در محاصره فاز آبی قرار دارد.
۷. کار کردن با این روش نیاز به دستگاه‌های پیچیده ندارد.
۸. این روش بسیار ساده و کم هزینه است.

۴-۱۰- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود

روش پیشنهادی دارای فاکتور پیش تغلیظ بیشتری نسبت به روشهای ذکر شده‌ی

[۳۰،۲۶،۲۳] و دارای حد تشخیص پایین‌تری نسبت به روشهای [۳۰،۲۸،۲۳] است.

سال	لیگاند	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	فاکتور پیش تغلیظ	روش
۲۰۰۸	۱ و ۲- دی هیدروکسی آنتراکونین-۳- سولفونیک اسید	۵	۱۰	[۲۳]
۲۰۰۴	۱- (۲- پیریدیلازو) نفتول	-	۲۲/۴	[۲۶]
۲۰۰۷	۶- (۲- نفتیل-۲،۳- دی هیدرازو- از- تیرازین-۳- تیون)	۳	-	[۲۸]
۲۰۰۸	۸- هیدروکسی کوئینولین	۱/۰۷	۲۱	[۳۰]
-	نئوکوپروئین هیدروکلراید	۰/۸۳	۲۶/۳۳	روش پیشنهادی

۴-۱۱- آینده نگری

می توان مقادیر کم مس را با استفاده از این سیستم شیمیایی و دیگر روش های ریزاستخراج با حلال استخراج نمود. همچنین چون مقدار نمونه استخراج شده کم است می توان بعد از نمونه برداری آن را به دستگاه های تجزیه ای که قادر به اندازه گیری مقادیر کم نمونه هستند و مشکل رقیق سازی بعد از استخراج در آنها وجود ندارد، تزریق نمود.

- [1] www.ngdir.com
- [2] www.wikipedia.com
- [3] www.tebyan.com
- [4] P. Rumori , V. Cerda. (2003)."Reversed flow injecthion and sandwich sequential injection methods for the spectrophotometric determination of copper(II) with cuprizine" *Anal . Chim . Acta*. 486, 3 , pp 227-235.
- [5] Z. Szigeti, I. Bitter, K. Toth, C. Lotkoczy, D. J. Fliegel, D. Gunther, E. Pretch. (2005) "A novel polymeric membrane electrode for the potentiometric analysis of Cu(II) in drinking water" *Anal. Chim. Acta*. 532, pp 129-136.
- [6] E. Kenduzler, A. Rehber Turker.(2003)" Atomic absorption spectrophotometric determination of trace copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Ambersorb 572". *Anal. Chim. Acta*, 480, pp 259–266.
- [7] P. Hashemi, S. Bagheri, M. R. Fathi. (2005). "Factorial design for optimization of experimental variables in preconcentration of copper by a chromotropic acid loaded Q-Sepharose adsorbent", *Talanta*, 68 , pp 72–78.
- [8] R. J. Cassella, O. I. B. Magalhaes, M. T. Couto, E. L. S. Lima, M. A. F. S. Neves, F. M. B. Coutinho. (2005)." Synthesis and application of a functionalized resin for flow injection / FAAS copper determination in waters", *Talanta* ,67, pp121–128 .
- [9]V. A. Lemos, P. X. Baliza.(2005)"Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothio phenol as a newsorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper", *Talanta* , 67 pp 564–570.
- [10] N. Tokman, S. Akman, C. Ozeroglu. (2004)." Determination of lead, copper and manganese by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation/ concentration using a water-soluble polymer", *Talanta* , 63 pp 699–703.
- [11] E. L. Dasilva, E. M. Ganzarolli, E. Carasek.(2004)."Use of Nb₂O₅–SiO₂ in an automated on-line preconcentration system for determination of copper and cadmium by FAAS ,*Talanta* ,62, pp 727–733
- [12] M. Soylak, S. Saracoglu, U. Divrikli, L. Elci.(2005)."Coprecipitation of heavy metals with erbium hydroxide for their flame atomic absorption spectrometric determination in environmental samples", *Talanta* ,66 , pp1098–1102.
- [13] S. Scaccia, G. Zappa, N. Basili.(2001)."Ion chromatographic preconcentration of Cu and Cd from ultra-high purity water and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry", *J.Chromatogr. A*, 915 , pp 167–175.

- [14] K. Cundeva, T. Stafilov, G. Pavlovska.(2000)."Flotation separation of cobalt and copper from fresh waters and their determination by electrothermal atomic absorption spectrometry", *Microchem. J*, 65 ,pp 165–175.
- [15]P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Pineiro, R. Gonzalez-Iglesias, A. Bermejo Barrera. (2002)."Multivariate optimization of solvent extraction with 1,1,1-tri fluoro acetyl acetates for the determination of total and labile Cu and Fe in river surface water by flame atomic absorption spectrometry", *Spectrochim. Acta B*,57, pp 1951 – 1966.
- [16] Carlos E. S Mirandaa, Susana Olivaresb, Boaventura F. Reisc, Francisco M. Luzard.(2000)."On-line preconcentration employing a Tannin resin for copper determination in plant material and food stuff by atomic absorption spectrometry" *J. Braz. Chem. Soc.* 11, 1, pp 44-49.
- [17] M. R. Shishehbore, N. Nasirizadeha, A. M. Haji Shabani, M. Tabatabaee.(2005)." Spectrophotometric Determination of Trace Copper after Preconcentration with 1,5- Diphenylcarbazone on Microcrystalline Naphthalene", *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 50, ³, pp 130-134.
- [18] Masataka Hiraide, Tsuyoshi Itoh.(2004) "Ultra filtration and Alumina adsorption of Micelles for the preconcentration of copper (II) in water", *Analytical Science*, 20, pp 231-233.
- [19] Carlos E. S. Mirandaa, Susana Olivaresb, Boaventura F. Reisc, Francisco M. Luzardob. (2000)."On-line preconcentration employing a Tannin resin for Copper determination in plant material and food stuff by atomic absorption spectrometry", *J. Braz. Chem. Soc.*, 11, 1, pp 44-49.
- [20] Seung-Hyoun Lee and Hee-Seon Choi. (2003)." Determination of Copper after Preconcentration as Its 1-Nitroso-2-naphthol Complex onto Activated Carbon", *Bull Korean Chem. Soc.* 24, 11, pp 1705-1707.
- [21] E. A. Takara, S. D. Pasini-Cabello, S. Cerutti, J. A. G´asquez, L. D. Martinez. (2005) "On-line preconcentration/determination of copper in parenteral solutions using activated carbon by inductively coupled plasma optical emission spectrometry ", *J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* , 39 , pp 735–739.
- [22] Ahad Bavili Tabrizi. (2007)"Development of a cloud point extraction-spectrofluorimetric method for trace copper(II) determination in water samples and parenteral solutions", *J. of Hazardous Materials B*,139, pp 260–264.
- [23] Maria Celeste Teixeira Diniz, Orlando Fatibello Filho, Jarbas R Rohwedder.(2004) "An automated system for liquid–liquid extraction based on a new micro-batch extraction chamber with on-line detection preconcentration and determination of copper(II)" *Anal. Chim. Acta* , 525, pp 281-287.

- [24] Farzaneh Shemirani, Shiva Dehghan Abkenar, Asieh Khatouni.(2004) "Determination of trace amounts of Lead and Copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction", *Bull Korean Chem. Soc.*, 25, 8, pp 1133-1136.
- [25] Nasser Goudarzi.(2007)"Determination of trace amounts of Copper in river and sea water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) after cloud-point preconcentration". *Braz. Chem. Soc.* 18 ,7, pp 1348-1352.
- [26] Pourya Biparva, Mohammad Reza Hadjmohammadi. (2007)."Cloud point extraction using NDTT reagent for preconcentration and determination of Copper in some environmental water samples by flame atomic absorption spectroscopy", *Acta .Chim .Slov.*, 54, pp 805–810.
- [27] Valfredo Azevedo Lemos, Moacy Selis Santos, Graciete Teixeira David, Mardson Vasconcelos Maciel, Marcos de Almeida Bezerra.(2008)."Development of a cloud-point extraction method for copper and nickel determination in food samples". *J.of. Hazardous Materials.*, 159, pp 245–251.
- [28] Mir Ali Farajzadeh, Morteza Bahram, Behzad Ghorbani mehr, Jan Ake Jasson. (2008)"Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction of copper(II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate: Application to determination of copper in different water samples". *Talanta*.
- [29] Ardeshir Shokrollahi, Mehrorang Ghaedi, Omid Hossainia, Narges Khanjari, Mustafa Soy lak.(2008)."Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry combination for copper(II) ion in environmental and biological samples" *J.of. Hazardous Materials.*, 160 , pp 435– 440.
- [30] Nuray Satiroglu, Cigdem Arpa.(2008)"Cloud point extraction for the determination of trace copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry", *Microchim .Acta.*, 162, pp107–112.

[۳۱] ادیسی م، معصومی ع، " مبانی و روش های تجزیه " چاپ اول، انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی تهران - شمال. صفحات ۲، ۳.

[۳۲] اسکوگ / وست / هولر ، ۱۳۷۹ "مبانی شیمی تجزیه" چاپ اول، ترجمه فرشاد صیرفی زاده / رضا تبارکی / علیرضا اعتمادیان، صفحه ۳، انتشارات جهاد دانشگاهی (ماجد).

[۳۳] قلی زاده ا، (۱۳۸۶)، پایان نامه ارشد " دانشکده شیمی اندازه گیری فنتانیل به روش میکرو استخراج فاز مایع به همراه استخراج برگشتی ترکیب شده با HPLC / UV"، دانشگاه شهید بهشتی.

- [34] John A. Dean."Chemical separation methods"Published by Van Nostrand. Reinhold company. New York.
- [35] Z. Zhang, M. J. Yang, J. Pawliszyn.(1994).*Anal. Chem.* 66, p 844.
- [36] F. Rouessac, Roussac, (2000)" *Chemical analysis*" John Wily and sons, England.
- [37] T. Akumara, K. Imamara, Y. Nishikawa.(1996)." *J. Chromatogr. Sci*, 34, p 190.
- [38] F. I. Onuska, J. Hgh Resolute.(1998).*Chromatogr.*,. 12, p 4.
- [39] D. Barcelo.(1991). *Analyst*, 116, p 681.
- [40] E. Psillakis, N. Kalogerakis,(2003). "Developments in liquid phase microextraction". *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 10, pp 565-574.
- [41] R. M. Smith. (2003)."Before the injection-modern methods of sample preparation for separation techniques" *J. Chromatogr. A*, 1000, pp3-27.
- [42] H. Prosen, L. Zupancic. Kraij.(1999). Trends *Anal. Chem*, 18, p 272.
- [43] M. F. Apendurada. (2000)."Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis", *J. Chromatogr. A*, 889, pp3-14.
- [44] James S. Fritz." Analytical solid-phase extraction".1999, Published by Wiley-VCH , New York, pp 1-3,197-199.
- [45] Jacek Namiesnik, Bogdan Zygmunt ,Anna Jastrzebska.(2000)."Application of solid phase microextraction for determination of organic vapours in gaseous matrices", *J. Chromatogr. A*, 255, p 405.
- [46] Eleftheria Psillakis, Nicolas Kalogerakis.(2001)."Solid phase microextraction versus single drop microextraction for the analysis of nitroaromatic explosives in water samples ", *J. Chromatogr. A*, 938, pp 113.
- [47] Murray, D. A. J. (1979).*J. Chromatogr.*, 177, pp134-140.
- [48] Michael.A. Jeannot, Frederrick F. Cantwell.(1996)."Solvent microextraction in to a single drop", *Anal. Chem*, 68, pp 2236- 2240.
- [49] Michael A. Jeannot, Federick F.Cantwell.(1997) " Mass transfer characteristics of solvent extraction in to a single drop at the tip of a syringe needle ".*Anal. Chem.* 69 , pp 235-239.
- [50] Y.He, H. K. Lee.(1997)."Liquid- phase micro extraction in a single drop of organic solvent by using a convential microsyringe". *Anal. Chem.* 69, pp 4634- 4640.
- [51] Li Xu, Chanbasha Basheer, Hian Kee Lee.(2007)," Developments in single-drop microextraction". *J. Chromatogr. A*, 1152, pp184-192.
- [52] K. E. Rasmussen, S. Pederson. Bjergard, M. Krough, H. G. Vgland, T. Gronhaug (2000) "Liquid phase micro extraction with hollow fiber as a sample preparation

technique prior to gas chromatography/ mass spectrometry" *J.Chromatogr A*, 837, p 3.

- [53] Limian Zhao, Hian Kee Lee.(2002)."Liquid-phase microextraction combined with hollow fiber as a sample preparation technique prior to gas chromatography / Mass Spectrometry". *Anal. Chem.* 74, pp 2486-2492.
- [54] Huafeng Fu, Jiyu Guan, James J.Bao.(2006)"A hollow fiber solvent microextraction approach to measure drug-protein binding", *Anal. Sci*, 22, pp 1565-1569.
- [55] Chanbasha Basheer, Valiyaveettil Suresh, Ravindranath Renu, Hian Kee.Lee(2004) (2004)."Development and application of polymer-coated hollow fiber membrane microextraction to the determination of organochlorine pesticides in water".*J.of Chromatography A*, 1033 ,pp 213-220.
- [56] Yu Gao Guo , Jie Zhang , Dan Ning Liu , Hua Feng Fu.(2006)"Determination of *n*-octanol-water partition coefficients by hollow-fiber membrane solvent micro extraction coupled with HPLC". *Anal. Bioanal. Chem*, 386 , pp 2193-2198.
- [57] Yi He, Angelica Vargas, Youn-Jung Kang.(2007) "Headspace liquid-phase micro extraction of methamphetamine and amphetamine in urine by an aqueous drop" *Anal .Chim. Acta*, 589, pp 225-230.
- [58] Aaren L. Theis, Adam J. Waldack, Susan M. Hasnsen, Michel A. Jeannot.(2001). "Head space solvent micro extraction". *Anal. Chem*, 73, pp 5651-5654.
- [59] Yadollah Yamini, Mohammad Hojjati, Majid Haji-Hosseini, Mojtaba Shamsipur. (2004)."Headspace solvent microextraction a new method applied to the preconcentration of 2-butoxyethanol from aqueous solutions into a single micro drop ",*Talanta*, 62, pp 265- 270.
- [60] Erik Hansson, Minna Hakkarainen.(2006)."Multiple head space single-drop micro extraction,a new technique for quantitative determination of styrene in polystyrene J.of. *Chromatography A*, 1102, PP 91-95.
- [61] Mahmoud Chamsaz, Mohammad Hossein Arbab-Zavar, Nazari , Saeid Nazari. (2003)."Determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry using headspace liquid phase microextraction after in situ hydride generation". J.of *Anal. At. Spectrom*, 18, pp 1279-1282.
- [62] Sandra Fragueiro, Isela Lavilla, Carlos Bendicho. (2004)."Headspace sequestration of arsine onto a Pd(II)-containing aqueous drop as a preconcentration method for electrothermal atomic absorption spectrometry". *Spectro. Chim. Acta Part B*, 59, pp 851-855.
- [63] Sandra Fragueiro, Isela Lavilla, Carlos Bendicho.(2006)"Hydride generation-head space single drop microextraction -electrothermal atomic absorption spectrometry method for determination of selenium in waters after photoassisted prerreduction" *Talanta* ,68, pp 1096-1101.

- [64] Sandra. Gil, Sandra Fragueiro, Isela Lavilla, Carlos. Bendicho. (2005) "Determination of methyl mercury by electrothermal atomic absorption spectrometry using head space single drop microextraction with in situ hydride generation", *Spectro .Chim. Acta, Part B*, 60, pp 145-150.
- [65] G.Shen, H. K. Lee.(2003), *Anal. Chem*, 75, p 98.
- [66] C. Deng, N. Li, X. Wang, X. Zhang, J. Zeng, Rapid Commun. (2005). *Mass Spectrom*, 19 , p 467.
- [67] M. Ma, Fredrick F. Cantwell.(1999)."Solvent micro extraction with simultaneous back-extraction for sample clean up and preconcentration : preconcentration in to a single microdrop", *Anal. Chem*, 70, p 3912.
- [68] M. Ma, Fredrick F. Cantwell. (1999)."Solvent micro extraction with simultaneous backe xtraction for sample cleanup and preconcentration in to a single microdrop" *Anal.Chem*, 71, pp 388-393.
- [69] Lingyan Zhu, Chiew Boon Tay, Hian Kee Lee.(2002)" Liquid–liquid–liquid micro extraction of aromatic amines from water samples combined with high-performance liquid chromatography" J.of. *Chromatography A*, 963 , pp 231–237.
- [70] Che Yi Lin, Shang Da Huang.(2008)."Application of liquid-liquid-liquid micro extraction and high-performance liquid -chromatography for the determination of sulfonamides in water" *Anal. Chim . Acta*, 612, pp 37-38.
- [71] Xianmin Jiang, Hian Kee Lee.(2004)."Solvent Bar Microextraction".*Anal .Chem*, 76,18, pp 5591-5596.
- [72] M. Rezaee,Y. Assadi, M. R. Hosseini, E, Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani. (2006). *J. Chromatogr. A*, 1116, p 1.
- [73] Hadi Farahani, Parviz Norouzi, Rassoul Dinarvand, Mohammad Reza Ganjali. (2007)."Development of dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples".J.of. *Chromatography A*, 1172 , pp 105–112.
- [74] Pei Liang, Jing Xu, Qian Li.(2008)."Application of dispersive liquid–liquid micro extraction and high-performance liquid chromatography for the determination of three phthalate esters in water samples" *Anal. Chim. Acta*, 609, pp 53 –58.
- [75] Yanyan Li, Guohui Wei, Jia Hu, Xiujuan Liu, Xinna Zhao, Xuedong Wang.(2008) "Dispersive liquid-liquid micro extraction followed by reversed phase-performanc liquid chromatography for the determination of poly brominated diphenyl ethersat trace levels in landfill leachate and environmental water samples", *Anal. Chim. Acta* ,615, pp 96-103.

- [76] Mohammad Taghi Naseri, Payam Hemmatkhan, MohammadReza Milani Hosseini, Yaghoob Assadi.(2008) "Combination of dispersive liquid- liquid micro extraction with flame atomic absorption spectrometry using micro sample introduction for determination of lead in water samples", *Anal. Chim. Acta*, 610, pp 135- 141.
- [77] Araz Bidary, Elham Zeini Jahromi, Yaghoob Assadi, Mohammad Reza Milani Hoseiny (2007)"Monitoring of selenium in water samples using dispersive liquid liquid microextraction followed by iridium modifiedtube graphite furnace atomic absorption spectrometry". *J.Micro Chemical* ,87, pp 6 -12.
- [78] Hongmei Jiang, Yongchao Qin, Bin Hu.(2008)"Dispersive liquid phase micro extraction (DLPME) combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples". *Talanta*, 74, pp 1160- 1165.
- [79] Elham Zeini Jahromi , Araz Bidary , Yaghoob Assadi , Mohammad Reza Milani Hoseiny, Mohammad Reza Jamali.(2007). "Dispersive liquid- liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry ultra trace determination of cadmium in water samples". *Anal. Chim. Acta* ,585, pp 305- 311.
- [80] Yanyan Li, Guohui Wei, Jia Hu, Xiujuan Liu, Xinna Zhao, Xuedong Wang. (2008)" Dispersive liquid- liquid micro extraction followed by reversed phase-high performance liquid chromatography for the determination of polybrominated diphenyl ethers at trace levels in land fill leachate and environmental water samples". *Anal. Chim. Acta*. 615,pp 96-103.
- [81] Wuping Liu, Hian Kee Lee(2000). "Continuous-flow microextraction exceeding 1000-fold concentration of dilute analytes", *Anal. Chem*, 72, pp 4462- 4467.
- [82] Hanghui Liu, Purnendu k. Dasgupta.(1996)"Analytical chemistry in a drop :Solvent extraction in a microdrop ". *Anal. Chem*.68, 11, 1817-1821.
- [83] Hui-Fen Wu, Jyh-Hao Yen, Chen Che Chin.(2006)"Combining drop to drop solvent microextraction with gas chromatography /mass spectrometry using electronic ionization and self ion/molecule reaction method to determine methoxy acetophenone isomers in one drop of water". *Anal. Chem* , 78,5, pp 1707-1712.
- [84] Limbo Xia, Hu B, Jiang Z, Yunli Wu, Li Li, Rui Chen (2005)" 8- Hydroxy quinoline chloroform single drop microextraction and electrothermal vaporization ICP-MS for the fractionation of aluminium in natural waters and drinks". *Anal. At Spectrom*, 20, pp 441-446.
- [85] Jamshid L. Manzoori, Mohammad Amjadi, Jafar Abulhassani. (2008). "Ionic liquid based single drop microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of manganese in water samples". *J.of. Talanta*.
- [86] Limbo Xia, Bin Hu, Zucheng Jiang, Yunli Wu, Yu Liang (2004)"Single drop micro extraction combined with low temperature electrothermal vaporization ICPMS for the

determination of Trace Be, Co, Pd and Cd in biological samples" *Anal Chem*, 76,10 pp 2910-2915.

- [87] Zefeng Fan(2007)"Determination of antimony(III)and total antimony by singledrop microextraction combined with electrothermalatomic absorption spectrometry"*Anal .Chim. Acta* ,585, pp 300-304.
- [88] Pei Liang, Rui Liu, Jing Cao.(2008)"Single drop micro extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for determination of lead in biological samples".*Microchim. Acta*, 160, pp 135-139.
- [89] Li Li, Bin Hu, Linbo Xia, Zucheng Jiang (2006) "Determination of trace Cd and Pb in environmental and biological samples by ETV-ICP-MS after single-drop micro extraction".*Talanta*, 70, pp 468-473.
- [90] Zhefeng Fan, Wei Zhou,(2006)"Dithizone-chloroform single drop micro extraction system combined with electrothermal atomic absorption spectrometry using Ir as permanent modifier for the determination of Cd in water and biological samples". *Spectro.Chim. Acta Part B*, 61,pp 870-874.
- [91] T. Ligor, B. Buszewski.(2000)"Extraction of trace organic pollutants from aqueous samples by a single drop method".*Chromatographia Supplement*, 51, pp 279-282.
- [92] Rima Zalieckaite, Edita Adomaviciute,Vida Vickackaite.(2007)"Single drop micro extraction for the determination of phthalate esters". J.of. *Chemija*, 18, 3, pp 25- 29.
- [93] Constantine. Stalikas. (2007)" Single-drop microextraction followed by in-drop derivatization for the analysis of organic compounds by gas chromatography",Pak. *J.Anal. Environ. Chem*, 8, ^{1,2},pp 72-74.
- [94] Lu Yangcheng, Lin Quan, Luo Guangsheng, Dai Youyuan(2006)"Directly suspended droplet microextraction". *Anal. Chim. Acta*. 566 , pp 259 –264.
- [95] Ali Sarafraz-Yazdi , Samaneh Raouf-Yazdinejad, Zarrin Es'haghi,(2007)" Directly suspended droplet microextraction and analysis of amitriptyline and nortriptylineby Gc". *Chromatographia*, 66,pp 613-617.
- [96] Ueno. K., Imamura, T., Cheng, K.L." *Handbook of organic analytical reagents*", CRC. Press, Boca Raton, FL, 1992.
- [97] Danesi, P.R, Chiarizia, R. CRC Cit. Rev. *And. Chem*.(1980),1-126.
- [98] Laddha,G.S.,Degaleesan,T.E.(1976),**Transport phenomena in liquid extraction**, Tata McGraw- Hill,New Delhi,Chapter 3.
- [99] Tarasov, V.V.,Yagodin, G.A.(1988)" **In ion exchange and solvent extraction**" Marinsky, J.A., Marcus.Y., Eds., Marcel Dekker; New York, Vol.10, Chapter 4.

- [100] Davis, J.T., Rideal, E.K., **Interfacial phenomena**; Academic press; New York, 1961.
- [101] Pratt, H.R.C, In **Handbook of Solvent Extraction**; Lo.T.C., Baird, M.H., Hanson, C., Eds.; Wiley: New York 1983; Chapter 3.
- [102] Hanna, G.J., Noble, R.D. (1985). **Chem.Rev.** 85, pp 583-598.
- [103] Cussler E.L., **Diffusion: Mass Transfer in Fluid System**: Cambridge University press: Cambridge, UK, 1984; Chapter 1,2,9,11.
- [104] Nernst, W., **Z.Pys.** (1904). **Chem.** 47, pp 52-55.
- [105] Lewis, W. K., Whitman, W.G. (1954) **Ind.Eng.Chem**, 16, pp 1215-1220.
- [106] Higbie, R. (1935) **Trans. AIChE** 31, PP 365-389.
- [107] Danckwerts, P. V. **Ind.Eng.** (1951) **Chem.** 43, pp 1460-1467.
- [108] Crank, J., **The Mathematics of Diffusion**, 2 ed.; Clarendon press: Oxford, UK, 1975; Chapter 3.
- [۱۰۹] نوروز اصل، ز. ۱۳۷۲، پایان نامه کارشناسی ارشد. "مطالعه فلزات سنگین در تالاب انزلی به روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی و کروماتوگرافی"، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه.
- [۱۱۰] داگلاس ای. اسکوگ، جیمز جی. لری، ۱۳۸۰، "شیمی تجزیه دستگامی"، چاپ اول، ترجمه آزاد. ژ. سلاجقه، ع. شمسی پور، م. کارگشا، ک. صفحات ۱۷۰-۱۶۵، ۱۵۹، ۱۵۸ مرکز نشر دانشگاه تهران.
- [۱۱۱] ج. دبلیو. رابینسون، ۱۳۷۱، "اسپکتروسکوپی جذب اتمی". چاپ اول، ترجمه پوررضان. انتشارات دانشگاه شهید چمران.
- [112] H. Kaiser. (1987), **Analytical chemistry**, 42, p100.
- [113] Krystyan Pyrzyńska, Krzysztof Kilian. (2007). "On line sorption –based systems for determination of cadmium with atomic spectrometry detectors". **Water research** 41. pp 2839-2851.

[114] AliSarafraz Yazdy, Farideh Mofazzeli,Zarrin Eshaghy.(2008)"Directly suspended droplet three liquid phase microextraction of Diclofenac prior to LC"
Chromatographia, 67 pp 49-53.

[115] Zygmunt, Marzen."Sepration and spectrophotometric determination of elements"
First published, halfted press, pp 262-264.

[۱۱۶] مرجع در پیوست.

[117] E. B. Sandel (1959)." Photometric determination of traces of metals" .Fourth Edition of part (I) of Colorimetric determination of traces of metals. Published by Willy and Sons. pp 362-366.

[118] Parviz Ashtari, Kemin Wang, Xiaohai Yang, Shasheng Huang, Yadollah Yamini. (2005)."Novel sepration of copper (II) in water samples based on neocuproine modified magnetic micro particlrs" *.Anal. Chem.* 550, pp 18-23.

[119] Psiltakis.E., Andrew A. R. J.(1999). *Chromatographia*. 50, p733.

High sensitive, selective and simple method for determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) after solvent microextraction

ABSTRACT

In this study a highly simple and sensitive spectrometric method for determination of copper (II) is proposed.

In this investigation, neocuproine hydrochloride (NC) was used as complexing agent and new preconcentration method termed directly suspended droplet solvent microextraction (DSDME), was developed. In this technique a free microdroplet of solvent is delivered to the surface of an immiscible aqueous sample while being agitated by a stirring bar placed on the bottom of the sample cell and creating vortex at the center of the vial, also solvent is placed at the bottom of the vortex. when extraction is completed, a portion of the organic droplet is sampled with a microsyringe

and its copper content determined by flame atomic absorption spectrometry. Some effective parameters on extraction and complex formation, such as pH, the kind of extraction solvent, solvent volume, extraction time, stirring rate, were optimized. Under the optimum conditions, the enrichment factor of 26.37 and recovery 98.06 was obtained. The calibration curve was linear in the range of 0.008-0.24 mg/L with detection limit of 0.83 μ g/L. The relative standard deviation for six determination of concentration (0.008, 0.72, 0.144 mg/L) of copper was (6.13%, 3.69%, 2.78%) respectively. As a result, this method can be successfully applied for the determination of copper in different samples.

Keyword: Solvent microextraction, Neocuproine hydrochloride, Flame atomic absorption spectrometry



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

Determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) after solvent microextraction

Kh. Aghajanpour Gezafrudy

Supervisor:
Dr N.Goudarzi

Advisor:
Dr Gh.Bagherian

Spring 2009