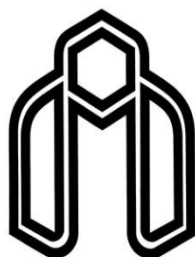


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

عنوان:

گونه شناسی کروم (III) و کروم (VI) به روش استخراج بر-خط فاز جامد
و اندازه گیری توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای

ارائه دهنده: سید مجید میرحیدری

اساتید راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

دکتر ناصر گودرزی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ۱۳۸۹

تقدیم به:

پدر دلسوزم

کسی که تفکر والایش شوق آموختن را، دستان پرتلاشش ایستادن را و چهره مصمم او جرات حرکت را به من آموخت
کسی که آرزویش موفقیت و رسیدن فرزندانش به اوج شکوفایی علم و دانش و تحصیلات بود
کسی که وجودش پشتوانه‌ای بر تلاشم بود
کسی که جبران محبت‌هایش هرگز برایم میسر نیست

تقدیم به:

مادر مهربانم

که همه وجودم از اوست
به پاس محبت‌ها و فداکاری‌های بی دریغش
مادری که سراسر زندگی همچون شمعی می سوزد تا به زندگی فرزندانش گرمی و نور بخشد
مادری که حتی پیشکش هستی‌ام یارای قدردانی از زحمات او را ندارد

تقدیم به:

خواهر و برادران عزیزم

که دلشاد از شادیشان و دلگرم از دیدار وجودشان هستم
کسانی که صمیمانه‌ترین پشتوانه در مراحل مختلف زندگی‌ام بوده‌اند

تقدیم به:

والاترین و برترین مربیان زندگی‌ام

آنان که صادقانه زیستن و صبورانه بودن را به من آموختند
آنان که فروغ نگاهشان و روشنی رویشان، سرمایه‌های جاودانی زندگی‌ام می باشد
باشد این تلاش ناچیز مرهمی بر خستگی آنها که صمیمانه دوستشان دارم

تقدیر و تشکر

سپاس پروردگار یکتا را که وجود بی وجودم را در جاده‌های دانش بشری سوق داد تا با ذره‌ای از بیکران علم آشنا شوم. سپاس پدر و مادرم که با تمام وجود امکان تکاپو در این وادی پر پیچ و خم را میسر نمودند. تقدیم برترین سپاس و قدردانی خدمت اساتید راهنمای بزرگوام، جناب آقای دکتر ناصر گودرزی و جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی که با صبر و حوصله، دقت نظر خاص و دانش پربار خود راهنمایی پایان نامه این حقیر را پذیرا شدند.

از اساتید ارجمند و گرامی جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی و سرکار خانم دکتر مصدراامور که زحمت داوری و تصحیح این پایان نامه را متقبل شدند، از جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان و از دیگر اساتید گرانقدری که در طول دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد افتخار شاگردیشان را داشتم صمیمانه سپاسگزارم.

از کمکهای بی دریغ دانشجویان کارشناسی ارشد ۸۶ و ۸۷، آقای وحید مصیبی، آقای علی فردوسی، آقای مسعود شکوری، آقای مهدی محمدرضایی و همچنین خانم مه‌دا نصرالله زاده، خانم بهاره فهیمی راد، خانم زهرا گنجه، خانم صفورا کاویان، خانم زهرا قشقای و بویژه آقای علی مخلصیان نهایت تشکر را دارم.

از همراهیها و کمکهای دوستانه پسر خاله و پسر دایی گرامی‌ام، آقای محمد هادی کرباسی و آقای سید وحید موسوی‌پور و همچنین دوستان دوره کارشناسی‌ام، آقای مسعود شکری و آقای شهرام صیدی با تمام وجود قدردانی می‌کنم.

گونه شناسی کروم(III) و کروم(VI) به روش استخراج بر-خط فاز جامد و اندازه گیری توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای

چکیده:

در این پایان نامه یک روش ساده، حساس و سریع برای پیش تغلیظ و جداسازی مقادیر بسیار کم کروم(III) و کروم(VI) و اندازه گیری بر-خط این دو گونه با استفاده از روش تزریق در جریان پیوسته و کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ارائه شده است. ستون پر شده با پلی استیرن کلرومتیله اصلاح شده با N,N- بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین (PS-NAPdien) برای پیش تغلیظ بر-خط کروم(III) و کروم(VI) در نمونه‌هایی با محیط بافری (pH=6/7)، مورد استفاده قرار گرفت. شویش کروم(III) بازداری شده در ستون بوسیله هیدروکلریک اسید 1/5 مولار و شویش کروم(VI) بازداری شده در ستون بوسیله دو شویش متوالی با مخلوط 2/5 مولار آمونیوم نترات و 1 مولار از آمونیاک صورت گرفت. به منظور بررسی پیش تغلیظ کمی و اندازه گیری کروم(III) و کروم(VI) متغیرهای شیمیایی و دستگاهی موثر در سیستم طراحی شده بهینه سازی شدند. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی 60/0-5/0 میکروگرم بر لیتر برای کروم(III) و در ناحیه غلظتی 180/0-10/0 میکروگرم بر لیتر برای کروم(VI) خطی است. مقدار حد تشخیص برای کروم(III) و کروم(VI) در پیش تغلیظ 10 میلی لیتر از نمونه به ترتیب برابر 0/6 و 2/5 میکروگرم بر لیتر به دست آمده‌اند. فاکتور پیش تغلیظ روش در حجم پیش تغلیظ 10 میلی لیتر، به ترتیب 70 و 30 می باشد. انحراف استاندارد نسبی برای 6 اندازه گیری تکراری در محلول‌های حاوی مخلوط کروم(III) و کروم(VI) برای کروم(III) در سطح غلظتی 10/0، 20/0 و 40/0 میکروگرم بر لیتر، به ترتیب، 3/9٪، 2/45٪ و 2/55٪ و برای کروم(VI) در سطح غلظتی 20/0، 40/0 و 100/0 میکروگرم بر لیتر، به ترتیب برابر 4/1٪، 2/2٪ و 0/8٪ است. تأثیر سایر گونه های مزاحم موجود در بیشتر نمونه های حقیقی مورد بررسی قرار گرفت. صحت روش پیشنهاد شده بوسیله آنالیز نمونه های آبی مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

لغات کلیدی: اسپکترومتری جذب اتمی، گونه شناسی و پیش تغلیظ بر-خط، پلی استیرن، کروم(III) و کروم(VI).

فهرست

فصل اول

مقدمه

- ۱-۱- تاریخچه کروم ۱
- ۲-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی کروم ۲
- ۳-۱- مصارف عمده کروم ۳
- ۱-۳-۱- صنایع متالوژی ۳
- ۲-۳-۱- مواد نسوز ۳
- ۳-۳-۱- داروسازی ۳
- ۴-۳-۱- سایر کاربردها ۳
- ۴-۱- بیولوژی و تأثیرات زیست محیطی کروم ۳
- ۵-۱- بیماری‌های ناشی از قرار گیری در معرض کروم ۴
- ۶-۱- علائم ناشی از آلودگی به کروم ۴
- ۷-۱- مروری بر کارهای انجام شده در جداسازی و اندازه گیری گونه‌های کروم به روش پیش تغلیظ و اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای ۵

فصل دوم

تئوری

- ۱-۲- استخراج فاز جامد (SPE) ۱۶
- ۱-۱-۲- تاریخچه ۱۶
- ۲-۱-۲- معرفی استخراج با فاز جامد ۱۷
- ۳-۱-۲- دلایل استفاده از روش SPE ۱۷
- ۴-۱-۲- مقایسه استخراج فاز جامد با استخراج مایع-مایع ۱۷
- ۵-۱-۲- مراحل استخراج با فاز جامد ۱۸
- ۱-۵-۱-۲- انتخاب نوع فاز جامد ۱۸
- ۲-۵-۱-۲- آماده سازی ستون ۱۹
- ۳-۵-۱-۲- عبور نمونه ۱۹
- ۴-۵-۱-۲- شستشوی جاذب ۲۰

- ۲۰-۱-۵-۵- شویش آنالیت ۲۰
- ۲۰-۱-۶- انواع فازهای جامد ۲۰
- ۲۱-۱-۶-۱- میکروستون‌ها ۲۱
- ۲۱-۱-۶-۲- کارتریج‌ها و لوله‌های سرنگی مصرفی ۲۱
- ۲۲-۱-۶-۳- دیسکها ۲۲
- ۲۳-۱-۷- خصوصیات مطلوب جاذبه‌های SPE ۲۳
- ۲۳-۱-۷-۱- مساحت سطح زیاد ۲۳
- ۲۴-۱-۷-۲- جذب سطحی برگشت پذیر ۲۴
- ۲۴-۱-۷-۳- خلوص و ناخالصی‌هایی که به میزان اندکی از فاز جامد شسته می شوند ۲۴
- ۲۴-۱-۷-۴- سختی و محکمی و پایداری شیمیایی بالا ۲۴
- ۲۴-۱-۷-۵- درصد بازیابی بالا ۲۴
- ۲۴-۱-۸- مزایای SPE ۲۴
- ۲۵-۱-۸-۱- پیش تغلیظ ۲۵
- ۲۵-۱-۸-۲- نگه داری و ذخیره سازی گونه‌ها ۲۵
- ۲۶-۱-۸-۳- گزینش پذیری بالا ۲۶
- ۲۶-۱-۸-۴- اتوماسیون و امکان اتصال بر-خط به تکنیک‌های تجزیه‌ای ۲۶
- ۲۶-۱-۹- اتصال بر-خط به اسپکترومتری جذب اتمی ۲۶
- ۲۷-۲- آنالیز با تزریق در جریان (FIA) ۲۷
- ۲۸-۱-۲- تاریخچه ۲۸
- ۲۸-۲-۲- دستگاهوری ۲۸
- ۳۰-۲-۳- اجزای اساسی در سیستم (FIA) ۳۰
- ۳۰-۲-۳-۱- وسایل انتقال دهنده نمونه و واکنشگرها ۳۰
- ۳۱-۲-۳-۲- مارپیچ واکنش ۳۱
- ۳۱-۲-۳-۳- سیستمهای تزریق نمونه ۳۱
- ۳۲-۲-۳-۴- آشکار سازها ۳۲
- ۳۲-۲-۴- FIA وسیله‌ای برای انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه ۳۲
- ۳۳-۲-۵- روش پیش تغلیظ بر-خط نمونه به روش FIA ۳۳
- ۳۵-۲-۳- طیف جذب اتمی ۳۵
- ۳۵-۲-۳-۱- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی ۳۵
- ۳۶-۲-۳- دستگاهوری جذب اتمی ۳۶
- ۳۶-۲-۳-۳- منابع تابش اولیه ۳۶
- ۳۷-۲-۳-۴- اتم سازها در جذب اتمی ۳۷
- ۳۸-۲-۳-۴-۱- اتم سازهای شعله ای ۳۸

۳۹ ۲-۳-۴-۲- مه پاش
۴۰ ۲-۳-۴-۳- مه پاش بادی
۴۰ ۲-۳-۵- فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه‌های اتمی
۴۲ ۲-۳-۶- اصول اندازه گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی

فصل سوم

تجربی

۴۴	۳-۱- جداسازی، پیش تغلیظ و اندازه گیری پیوسته مقادیر بسیار کم کروم(III) و کروم(VI) با روش اسپکترومتری جذب اتمی
۴۴	۳-۲- مواد شیمیایی و محلول‌های مورد استفاده
۴۵	۳-۳- تهیه لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین
۴۶	۳-۴- واکنش لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی استیرن
۴۷	۳-۵- تهیه ستون پیش تغلیظ
۴۷	۳-۶- وسایل و دستگاه‌های لازم
۴۸	۳-۷- سیستم شیمیایی مورد استفاده
۵۰	۳-۸- طراحی سیستم پیش تغلیظ جریان پیوسته
۵۲	۳-۹- بررسی تاثیر شوینده کروم(III) بر روی شویس کروم(VI) و تاثیر شوینده کروم(VI) بر روی شویس کروم(III)
۵۴	۳-۱۰- بهینه سازی عوامل مؤثر بر سیستم تجزیه‌ای مورد استفاده
۵۵	۳-۱۰-۱- بررسی اثر pH
۵۸	۳-۱۰-۲- بررسی و بهینه سازی حجم بافر
۶۰	۳-۱۰-۳- بررسی و بهینه سازی نوع شوینده
۶۲	۳-۱۰-۴- بررسی و بهینه سازی غلظت شوینده
۶۶	۳-۱۰-۵- بررسی و بهینه‌سازی حجم شوینده
۶۸	۳-۱۰-۶- بررسی و بهینه سازی سرعت جریان نمونه
۷۰	۳-۱۰-۷- بررسی و بهینه سازی سرعت جریان شوینده
۷۳	۳-۱۰-۸- بررسی و بهینه سازی طول ستون (مواد پرکننده ستون)

- ۷۵ ۳-۱۰-۹- بررسی و بهینه سازی حجم پیش تغلیظ
- ۷۹ ۳-۱۰-۱۰- بررسی قدرت یونی (اثر نمک)
- ۸۲ ۳-۱۱- شرایط بهینه
- ۸۲ ۳-۱۲- کالیبراسیون
- ۸۵ ۳-۱۳- دقت و صحت روش
- ۸۶ ۳-۱۴- حد تشخیص روش
- ۸۷ ۳-۱۵- بررسی اثر مزاحمت یون ها
- ۸۸ ۳-۱۶- فاکتور پیش تغلیظ
- ۹۰ ۳-۱۷- درصد بازیابی روش
- ۹۱ ۳-۱۸- بررسی ظرفیت ستون
- ۹۲ ۳-۱۹- سرعت نمونه گیری، ضریب مصرف و غلظت موثر روش
- ۹۳ ۳-۲۰- اندازه گیری کروم(VI) و کروم(III) در نمونه های سنتزی

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

- ۹۶ ۴-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده
- ۹۷ ۴-۲- بهینه سازی متغیر های تجربی
- ۱۰۳ ۴-۳- ارقام شایستگی روش
- ۱۰۴ ۴-۴- مقایسه روش با سایر روشهای انجام شده
- ۱۰۸ ۴-۵- آینده نگری

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۲) - مراحل مختلف استخراج با فاز جامد ۱۸
- شکل (۲-۲) - انواع مختلف فاز جامد مصرفی ۲۱
- شکل (۳-۲) - طرح کلی یک سیستم FIA ۲۸
- شکل (۴-۲) - پاسخ یک آشکار ساز نوعی به محلول رنگی که به طور متوالی به سیستم تزریق شده است ۲۹
- شکل (۵-۲) - نمایش اثر متقابل غلظت‌کهای پمپ پرستالتیک و لوله‌های آن ۳۰
- شکل (۶-۲) - سیستم تزریق شش قسمتی ۳۲
- شکل (۷-۲) - یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله ۳۳
- شکل (۸-۲) - قاعده روش پیش تغلیظ توسط FIA ۳۴
- شکل (۹-۲) - سیستم ساده تک کاناله با دو دریچه FIA برای پیش تغلیظ بر-خط مقادیر بسیار کم یونهای فلزی ۳۴
- شکل (۱۰-۲) - سطح مقطع شمایی یک لامپ کاتدی تو خالی ۳۷
- شکل (۱۱-۲) - تصویر یک مشعل پیش مخلوط کن ۳۹
- شکل (۱۲-۲) - فرایندهای انجام شده طی اتمسازی ۴۱
- شکل (۱-۳) - پیک‌های حاصل از شویش متوالی کروم(III) و کروم(VI) ۴۹
- شکل (۲-۳) - طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در این پروژه ۵۱
- شکل (۳-۳) - بررسی اثر pH نمونه بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI) ۵۷
- شکل (۴-۳) - بررسی اثر pH نمونه بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III) ۵۷
- شکل (۵-۳) - بررسی اثر حجم بافر بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI) ۵۹
- شکل (۶-۳) - بررسی اثر حجم بافر بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III) ۵۹
- شکل (۷-۳) - بررسی اثر غلظت شوینده هیدروکلریک اسید بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI) ۶۳
- شکل (۸-۳) - بررسی اثر غلظت آمونیوم نیترات بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III) ۶۵

- شکل (۳-۹) - بررسی اثر غلظت آمونیاک بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III)..... ۶۶
- شکل (۳-۱۰) - بررسی اثر حجم شوینده بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI)..... ۶۷
- شکل (۳-۱۱) - بررسی اثر حجم شوینده بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III)..... ۶۸
- شکل (۳-۱۲) - بررسی اثر سرعت جریان نمونه بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI) در حجم پیش تغلیظ ثابت..... ۶۹
- شکل (۳-۱۳) - بررسی اثر سرعت جریان نمونه بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III) در حجم پیش تغلیظ ثابت..... ۷۰
- شکل (۳-۱۴) - بررسی اثر سرعت جریان شویش بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI)..... ۷۲
- شکل (۳-۱۵) - بررسی اثر سرعت جریان شویش بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III)..... ۷۲
- شکل (۳-۱۶) - بررسی اثر طول ستون بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI)..... ۷۴
- شکل (۳-۱۷) - بررسی اثر طول ستون بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III)..... ۷۴
- شکل (۳-۱۸) - بررسی اثر حجم نمونه در محلول‌های شامل کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI)..... ۷۶
- شکل (۳-۱۹) - بررسی اثر حجم نمونه در محلول‌های شامل کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III)..... ۷۷
- شکل (۳-۲۰) - بررسی اثر حجم نمونه در محلول‌های شامل کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI)..... ۷۸
- شکل (۳-۲۱) - بررسی اثر حجم نمونه در محلول‌های شامل کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III)..... ۷۸
- شکل (۳-۲۲) - بررسی اثر قدرت یونی روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI)..... ۸۰
- شکل (۳-۲۳) - بررسی اثر قدرت یونی بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III)..... ۸۱
- شکل (۳-۲۴) - منحنی کالیبراسیون برای محلول کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI)..... ۸۴
- شکل (۳-۲۵) - منحنی کالیبراسیون برای محلول کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III)..... ۸۵

شکل (۴-۱) الف) ساختار پیشنهادی کمپلکس لیگاند N,N بیس(نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری
آمین با کروم(III). ب) ساختار پیشنهادی پیوند الکتروستاتیک لیگاند N,N بیس(نفتیلیدن ایمینو)
دی اتیلن تری آمین با کروم(VI).....۹۶

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۱) - ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کروم ۲
- جدول (۱-۲) - انواع اتم سازهای به کار گرفته شده برای اسپکتروفتومتری اتمی ۳۸
- جدول (۱-۳) - مواد شیمیایی مورد نیاز در تهیه محلول‌ها و مواد استفاده شده ۴۴
- جدول (۲-۳) - تنظیمات دستگاهی اسپکترومتر جذب اتمی شعله ۴۷
- جدول (۳-۳) - بررسی اثر شویش متوالی با هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار و سپس با شوینده آمونیوم نیترات ۲/۰ مولار و آمونیاک ۰/۵ مولار بر روی سیگنال‌های جذب حاصل از کروم(VI) ۵۳
- جدول (۴-۳) - بررسی اثر شویش متوالی با هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار و سپس با شوینده آمونیوم نیترات ۲/۰ مولار و آمونیاک ۰/۵ مولار بر روی سیگنال‌های جذب حاصل از کروم(VI) ۵۳
- جدول (۵-۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH ۵۶
- جدول (۶-۳) - نتایج حاصل از بررسی حجم بافر فسفاتی با $pH=6/7$ ۵۸
- جدول (۷-۳) - نتایج حاصل از بررسی نوع شوینده برای کروم(III) ۶۱
- جدول (۸-۳) - نتایج حاصل از بررسی نوع شوینده برای کروم(VI) ۶۲
- جدول (۹-۳) - نتایج حاصل از بررسی غلظت شوینده کروم(III) ۶۳
- جدول (۱۰-۳) - نتایج حاصل از بررسی غلظت آمونیوم نیترات در شوینده کروم(VI) در حالیکه غلظت آمونیاک برابر ۰/۵ مولار و ثابت در نظر گرفته شد ۶۴
- جدول (۱۱-۳) - نتایج حاصل از بررسی غلظت آمونیاک در شوینده کروم(VI) در حالیکه غلظت آمونیوم نیترات برابر ۲/۵ مولار و ثابت در نظر گرفته شد ۶۵
- جدول (۱۲-۳) - نتایج حاصل از بررسی حجم شوینده کروم(III) ۶۷
- جدول (۱۳-۳) - نتایج حاصل از بررسی حجم شوینده کروم(VI) ۶۷
- جدول (۱۴-۳) - نتایج حاصل از بررسی سرعت جریان نمونه ۶۹
- جدول (۱۵-۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت شوینده ۷۱
- جدول (۱۶-۳) - نتایج حاصل از در صد بازیابی در بررسی اثر سرعت شوینده ۷۱
- جدول (۱۷-۳) - نتایج حاصل از بررسی طول ستون ۷۳
- جدول (۱۸-۳) - نتایج حاصل از بررسی حجم نمونه در غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر از آنالیت ۷۶
- جدول (۱۹-۳) - نتایج حاصل از بررسی حجم نمونه در غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر از آنالیت ۷۷
- جدول (۲۰-۳) - بررسی اثر قدرت یونی بر روی سیگنال گونه کروم(III) ۸۰
- جدول (۲۱-۳) - بررسی اثر قدرت یونی بر روی سیگنال گونه کروم(VI) ۸۱
- جدول (۲۲-۳) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون برای حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر کروم(III) ۸۳

جدول (۳-۲۳) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون برای حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر کروم(VI).....	۸۴
جدول (۳-۲۴) - بررسی دقت و صحت کروم(III) و کروم(VI) در محلول حاوی مخلوط کروم(III) و کروم(VI).....	۸۶
جدول (۳-۲۵) - بررسی اثر مزاحمت گونه های مزاحم و حد مجاز آنها نسبت به کروم(VI) و کروم(III) در محلول مخلوط آنها.....	۸۸
جدول (۳-۲۶) - اندازه گیری کروم(III) و کروم(VI) در نمونه آب شهر شاهرود.....	۹۴
جدول (۳-۲۷) - اندازه گیری کروم(III) و کروم(VI) در نمونه آب معدنی دماوند.....	۹۴
جدول (۳-۲۸) - اندازه گیری کروم(III) و کروم(VI) در نمونه آب شهر سبزوار.....	۹۴
جدول (۴-۱) - روشهای پیش تغلیظ بر- خط کروم(III) و کروم(VI) با استفاده از جاذبهای مختلف.....	۱۰۷

فصل اول

مقدمه

۱-۱- تاریخچه کروم

کانی کرومیت تا پیش از سال ۱۷۶۶ به نام «سرب قرمز» شناخته می‌شد. در سال ۱۷۶۱ جان گاتلاب لیمن^۱ دریافت که یک کانی قرمز نارنجی در کوه‌های اورال وجود دارد که او آن را سرب قرمز سیبریایی^۲ نامید. گرچه او به اشتباه آنرا ترکیب سرب با آهن و سلنیم انگاشت، آن ماده معدنی در حقیقت کرومات سرب ($PbCrO_4$) بود. پیتر سیمون پالاس^۳ در سال ۱۷۷۰ این ماده معدنی (سرب قرمز سیبریایی) را در همان مکانی که لیمن قبلاً دیده بود مشاهده کرد و دریافت که این ماده می‌تواند خصوصیات مفید زیادی داشته باشد. از جمله این خصوصیات کاربرد آن بعنوان رنگدانه در تولید رنگ بود که استفاده از این ویژگی به سرعت توسعه یافت. در سال ۱۷۹۷ نیکلاس-لوئیس واکوئیلین^۴ نمونه‌هایی از سنگ معدن کروکوئیت^۵ را پیدا کرد، او با مخلوط کردن کروکوئیت و هیدرو کلریک اسید موفق به تهیه اکسید کروم (CrO_3) گشت و در سال ۱۷۹۸ متوجه شد که با حرارت دادن این اکسید در کوره‌های ذغالی می‌توان کروم فلزی بدست آورد. از آنجائیکه ترکیبات کروم اکثراً دارای رنگ‌های گوناگون از قبیل قرمز، زرد، آبی روشن و ... می‌باشند، واکوئیلین با درک این امر نام این عنصر را از لغت یونانی کروما^۶ به معنی رنگ اقتباس نمود. بر اساس آمارهای گزارش شده عمده ذخائر کرومیت (۸۱٪) در آفریقای جنوبی قرار دارد و قزاقستان با دارا بودن ۱۱٪ از ذخائر دنیا در رتبه دوم واقع شده است. کشور زیمبابوه دارای ۴٪ از ذخائر کرومیت دنیا و سایر کشورهای جهان نیز دارای ۴٪ مابقی می‌باشند [۱].

^۱ -Johann Gottlob Lehmann

^۲ - Sybryayy red lead

^۳ - Peter Simon Pallas

^۴ - Nicolas-Louis Vauquelin

^۵ - Crocoite

^۶ - Chroma

۱-۲- مشخصات فیزیکی و شیمیایی کروم

کروم، فلزی سخت، براق و به رنگ خاکستری فلزی و جلاپذیر است. معمول ترین حالت‌های اکسیداسیون کروم ۲، ۳ و ۶+ است که حالت ۳+ پایدارترین آنها و حالت‌های ۴+ و ۵+ نسبتاً کمیاب می‌باشند. ترکیبات کروم در حالت اکسیداسیون ۶+ اکسید کننده‌هایی قوی هستند. تماس هوا با این فلز، باعث ایجاد یک قشر اکسیدی بسیار نازک، متراکم، چسبنده و محافظ می‌شود. که بقیه فلز را از اکسید شدن و خوردگی حفظ می‌نماید. این فلز در خالص ترین حالت خود (بیش از ۹۹/۹۹٪ کروم) به مقدار محدود از طریق روش‌های ویژه و تبخیر در خلاء تولید می‌شود و به دلیل کاربرد وسیع آن در صنایع، به عنوان فلز استراتژیک مطرح می‌باشد. در طبیعت بیش از ۲۵ کانی حاوی کروم شناسایی شده است، اما تنها و مهمترین کانی اقتصادی آن کرومیت می‌باشد. رنگ آن از سیاه آهنی تا سیاه قهوه‌ای تغییر می‌کند، دارای جلای فلزی بوده و رنگ خاکه آن قهوه‌ای می‌باشد. همچنین بر روی شعله ذوب نمی‌شود و برخلاف کانی مگنتیت در اسیدها حل می‌شود. این فلز به واسطه ویژگی‌های فیزیکی خاص، موارد استفاده وسیعی در صنایع متالورژیکی، شیمیایی و دیرگدازها (نسوزها) یافته است و همچنین در آلیاژهای آهنی و غیرآهنی به منظور ایجاد سختی و مقاومت در مقابل اکسایش و خوردگی به کار برده می‌شود. جدول (۱-۱) خواص فیزیکی و شیمیایی کروم را نشان می‌دهد [۱، ۲].

جدول (۱-۱) - ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کروم [۲]

Cr	نشانه شیمیایی
۲۴	عدد اتمی
۵۱/۹۹۶	وزن اتمی
$[Ar]3d^5 4s^1$	آرایش الکترونی
۱۸۵۷ درجه سانتی‌گراد	نقطه ذوب
۲۶۷۲ درجه سانتی‌گراد	نقطه جوش
۷۱/۴۰ گرم بر سانتیمتر مکعب	دانسیته
۱۲۸ پیکومتر	شعاع اتمی

۱-۳-۳- مصارف عمده کروم

۱-۳-۱- صنایع متالوژی

به علت مقاومت در برابر خوردگی، حرارت، سایش، فرسودگی و اکسید شدن کروم در تهیه انواع آلیاژها کاربرد دارد. ۶۵٪ کروم در متالوژی مصرف می شود. فولاد ضد زنگ، مهم ترین آلیاژ تولید شده در صنعت فولاد است و یک تا دو درصد تولید فولاد جهان را شامل می شود، فولاد ضد زنگ با دارا بودن ۱۲ تا ۳۶ درصد کروم، ۸۰٪ مصرف جهانی کروم را به خود اختصاص داده است.

۱-۳-۲- مواد نسوز

۱۸٪ کرومیت در تهیه مواد نسوز مصرف می شود. بکارگیری کرومیت در نسوزها سبب بالا رفتن کیفیت آنها می شود و مقاومت مکانیکی آنها را در دمای بالا افزایش می دهد.

۱-۳-۳- داروسازی

کروم مورد استفاده در صنایع داروسازی، (^{51}Cr) است و این ایزوتوپ به صورت کرومات سدیم برای اندازه گیری حجم و تعداد گلبول های خون در بیماران کاربرد دارد. از کلرید کروم (^{51}Cr) برای تعیین مقدار از دست رفتن سرم پروتئین در معده و روده استفاده می شود.

۱-۳-۵- سایر کاربردها

از دیگر کاربردهای کروم می توان در تولید موادی از قبیل دی کرومات سدیم، کرومات باریم، بی کرومات پتاسیم، کرومات سدیم و غیره نام برد [۱].

۱-۴- بیولوژی و تأثیرات زیست محیطی کروم

کروم (III) یکی از گونه های کروم با فراوانی کم است که وجود آن برای تنظیم متابولیسم قند در بدن انسان ضرورت دارد. کمبودها و نارسایی های کروم (III) میتواند بر روی توانایی انسولین در تنظیم تعادل قند خون تأثیر داشته و منجر به بالا رفتن قند خون شود. همچنین کمبود کروم (III) در

حیوانات و انسان، ناهنجاری‌هایی را در دستگاه عصبی به وجود می‌آورد. مطالعات نشان داده است که کمبود کروم(III) در بدن باعث افزایش خطرات بیماری‌های قلب و عروق می‌شود. نیاز به کروم در رژیم غذایی روزانه کاملاً مشخص نیست ولیکن برخی مقدار کروم(III) مورد نیاز بدن انسان را در اشخاص بالغ بین ۵۰ تا ۲۰۰ میکروگرم در روز می‌دانند و در صورت کمبود آن از فرآورده‌های دارویی آن استفاده می‌کنند. عنصر کروم و مواد مرکب حاوی آن به صورت کروم(III) معمولاً سلامتی را به خطر نمی‌اندازد ولی به صورت کروم(VI) می‌تواند سمی باشد و اگر به اندازه نیمی از قاشق چایخوری کروم(VI) مصرف شود مسمومیت‌های کشنده‌ای ایجاد می‌کند و در موارد مصرف کمتر ایجاد سرطان میکند. در سال ۱۹۵۸ سازمان بهداشت جهانی(WHO)^۱ حداکثر میزان مصرف مجاز کروم(VI) از جنبه سلامتی را ۰/۰۵ میلی‌گرم در هر لیتر آب آشامیدنی پیشنهاد کرد که این پیشنهاد بارها بررسی شد و در این فاصله زمانی مقدار اعلام شده تغییر نکرد[۱].

۱-۵- بیماری‌های ناشی از قرار گیری در معرض کروم

- استنشاق ترکیبات ۶ ظرفیتی کروم در دراز مدت باعث سرطان ریه می‌شود
- سرطان برونش
- آماس پوستی

۱-۶- علائم ناشی از آلودگی به کروم

- آسیب به چشم‌ها، پوست و غشای مخاطی
- تخریب سینوس‌ها و سوزش چشم
- اختلالات قلبی
- آماس‌های پوستی

¹ - WORLD HEALTH ORGANIZATION

■ در صورت تماس با پوست منجر به حساسیت، خشک شدن و زخم‌های پوستی شامل زخم‌های عمیق بر روی دست‌ها و بازوها می‌شود.

■ در صورت تنفس باعث آب ریزش بینی، خونریزی بینی، زخم پرده‌های بینی می‌شود.

■ در صورت هضم در مقادیر بالا باعث زخم معده، تشنج، آسیب‌های کلیه، کبد و حتی مرگ می‌شود

[۸].

با توجه به موارد ذکر شده اندازه گیری مقادیر بسیار کم کروم(III) و کروم(VI) به صورت جداگانه از اهمیت خاص برخوردار است.

۱-۷- مروری بر کارهای انجام شده در جداسازی و اندازه گیری گونه‌های کروم به روش پیش تغلیظ و اسپکترومتری جذب اتمی

کروم(III) گونه‌ای غیرسمی است و کمبود آن باعث ایجاد ناهنجاری‌هایی در دستگاه عصبی حیوانات و انسان‌ها می‌شود، ولی کروم(VI) حتی در مقادیر بسیار کم آن هم ایجاد سمیت می‌نماید و مصرف دراز مدت آن باعث بروز بیماری‌های خطرناکی از جمله سرطان می‌شود، گونه شناسی و اندازه گیری دقیق کروم(III) و کروم(VI) در نمونه‌های مختلف محیطی از اهمیت زیادی برخوردار است. گونه شناسی کروم عمدتاً بوسیله ترکیبی از یک روش جداسازی همراه با یک دستگاه دارای قدرت آشکارسازی خوب امکان پذیر است. دستگاه‌هایی که عموماً به عنوان آشکارساز به کار برده می‌شوند شامل اسپکترومتری جذب اتمی کوره گرافیتی^۱(GFAAS)، اسپکترومتری نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی^۲(ICP-OES)، اسپکترومتری جرمی پلاسمای جفت شده القایی^۳(ICP-MS)[۳]، اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای^۴(FAAS)، اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال^۵(ETAAS) و

^۱ - Graphite furnace atomic absorption spectrometry

^۲ - Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry

^۳ - Inductively coupled plasma-mass spectrometry

^۴ - Flame atomic absorption spectrometry

^۵ - Electrothermal atomic absorption spectrometry

اسپکتروفوتومتري^۱ می باشد. اندازه گیری گونه‌های کروم با استفاده از این دستگاهها دارای محدودیت‌هایی می باشد که از جمله این محدودیت‌ها عدم توانایی آنها در اندازه گیری غلظت های پایین (میکرو گرم بر لیتر) می باشد. همچنین این دستگاهها قادر به جداسازی گونه ها از یکدیگر نبوده و تنها مقدار کلی این عنصر را اندازه گیری می کنند. از آنجا که اندازه گیری غلظت گونه‌های مختلف کروم بصورت جداگانه بسیار حائز اهمیت بوده و نیز چون اغلب غلظت گونه‌های کروم در آبهای طبیعی و فاضلابها در سطح غلظتی میکرو گرم بر لیتر میباشد لذا احتیاج به تکنیکی است که توانایی جداسازی گونه‌های کروم را از یکدیگر داشته و بتواند آنها را تغلیظ نماید [۴]. از متداولترین این تکنیک‌ها میتوان از کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا [۵]، کروماتوگرافی گازی [۶]، کروماتوگرافی یونی [۷]، الکتروفورز با لوله موئین [۸]، استخراج با حلال [۹]، استخراج با فاز جامد [۱۰]، هم‌رسوبی [۱۱]، ولتامتری [۱۲] نام برد. استخراج با فاز جامد با روش تزریق در جریان پیوسته^۲ نیز میتواند به عنوان یک ابزار قدرتمند برای جداسازی و پیش تغلیظ به کار گرفته شود [۴].

در میان روش‌های پیش تغلیظ، استخراج با فاز جامد ویژگی‌های مطلوبی از قبیل سادگی، گزینش پذیری، انعطاف پذیری، اقتصادی بودن، سازگاری با محیط زیست، امکان نمونه گیری در محل و قابلیت خودکار شدن دارد [۱۳]. با توجه به اینکه سیستم بکار گرفته شده در این پروژه پیش تغلیظ و جداسازی کروم و اندازه گیری بر- خط^۳ آن با اسپکترومتری جذب اتمی با استفاده از یک نوع جاذب جدید سنتزی می باشد، در این قسمت توضیح مختصری درباره گزارش‌های موجود در اندازه گیری و جداسازی کروم با این روش ارائه می شود.

در سال ۱۹۸۳ ایسوزاکی^۴ و همکارانش روشی را برای اندازه گیری مقادیر میکروگرم بر لیتر کروم (III) و کروم (VI) با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال پیشنهاد کرده‌اند.

^۱- Specterophotometry

^۲- On-line flow injection

^۳- On-line

^۴- Isozaki

کروم(III) موجود در ۲۵۰ میلی لیتر نمونه در $\text{pH} = 4$ بصورت کمی بر روی کیلکس-۱۰۰ (مش بزرگتر از ۴۰۰) بازداری شد. بعد از جمع آوری رزین بر روی یک صافی ۵ میلی لیتر از سوسپانسیون آن را آماده سازی نموده و سپس ۱۰ میکرولیتر از آن را به کوره گرافیتی تزریق کرده و سطح زیر پیک مربوط به کروم را اندازه گیری کرده‌اند. کروم(VI) باقی مانده در زیر صافی توسط هیدروکلریک اسید و هیدروژن پراکسید به کروم(III) کاهش یافته و به طریقه مشابه اندازه گیری شده‌اند. RSD. % برای کروم(III) و کروم(VI) برای غلظت ۱ میکروگرم بر لیتر از هر کدام برابر ۲/۳ و ۳/۷. گزارش شده است [۱۴].

در سال ۱۹۹۴ نقماش^۱ و همکارانش برای پیش تغلیظ بر-خط کروم(III) و کروم(VI) چندین جاذب سلولزی آماده سازی شده، یک رزین کمپلکس دهنده و یک رزین تعویض یونی را مورد بررسی قرار داده‌اند. سلولز همراه با گروه‌های فسفونیک اسید برای پیش تغلیظ کروم(III) بسیار مناسب بوده در حالیکه مشتقات سلولز با گروه‌های آمین نوع چهارم برای پیش تغلیظ کروم(VI) به کار رفته است. مقدار سیگنال کروم(III) و کروم(VI) توسط FAAS اندازه گیری شده است. در شرایط بهینه برای حجم ۵۰ میلی لیتر از نمونه حد تشخیص برابر ۰/۷۸ و ۱/۴ میکروگرم بر لیتر به ترتیب برای کروم(III) و کروم(VI) گزارش شده است [۱۵].

در سال ۱۹۹۵ منظوری^۲ و همکارانش یک روش راحت و مناسب برای گونه شناسی کروم(III) و کروم(VI) در محلول‌های آبی را با بکارگیری یک ریز ستون پر شده با آلومینای اصلاح شده توسط دودسیل سولفات را ارائه داده‌اند. در شرایط بهینه $\text{pH} = 0.6$ و سرعت جریان نمونه ۱ میلی لیتر بر دقیقه، کروم(VI) بر روی ستون بازداری شده و کروم(III) موجود در محلول زیرین ستون توسط GFAAS اندازه گیری شده است. مقدار کل کروم بصورت مستقیم توسط GFAAS اندازه گیری شده است. مقدار کروم(VI) از تفاضل این دو مقدار بدست آمده است. انحراف استاندارد نسبی

^۱ - Naghmush

^۲ - Manzoori

برای ۱۰ بار اندازه گیری در غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر برای کروم(III) و کروم (VI) و ۴۰ میکروگرم بر لیتر برای مقدار کل کروم به ترتیب برابر ۰/۱/۴، ۰/۳/۶ و ۰/۱/۸ گزارش شده است. همچنین حد تشخیص متناظر با آنها به ترتیب برابر ۰/۵۷، ۰/۶۱ و ۰/۳۵ میکروگرم بر لیتر اعلام شده است [۱۶].

در سال ۲۰۰۰ سریزو^۱ و همکارانش یک روش را برای پیش تغلیظ و گونه شناسی کروم ارائه نموده‌اند. در این روش از یک فاز آنیونی قوی ساکس^۲ برای بازداري استفاده شده است. جداسازی به این صورت انجام شده که ابتدا با عبور محلول نمونه، کروم(VI) بازداري شده و سپس با عبور سدیم کلرید ۰/۵ مولار شسته شده و توسط اسپکترومتری جذب اتمی اندازه گیری شده است. سپس کروم(III) را با EDTA به فرم (CrY⁻) تبدیل نموده و مقدار کلی کروم را اندازه گیری کرده‌اند. از تفاضل این دو مقدار غلظت کروم (III) بدست آمده است. در این تحقیق شرایط بازداري و شویش بهینه شده و مزاحمت یونهای دیگر از قبیل باریم (II)، آهن (III)، قلع (II)، منگنز (II)، منیزیم (II)، کلسیم (II)، آلومینیوم(III)، یدید، برمید، فلوراید، سولفات، فسفات، بیکربنات و نیترات مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته‌اند. حد تشخیص برای کروم (III) و کروم(VI) به ترتیب برابر ۰/۴ و ۱/۱ میکروگرم بر لیتر و تکثیر پذیری ۹٪ اعلام شده‌اند. نتایج بدست آمده با این روش برای اندازه گیری کروم (III) و کروم(VI) در آب فاضلاب با حدود اطمینان ۹۵٪ در توافق بوده اند [۱۷].

در سال ۲۰۰۱ مارکوس^۳ و همکارانش به کمک آنالیز تزریق متوالی و اسپکترومتری جذب اتمی روشی را برای گونه شناسی کروم ارائه نموده‌اند. این روش شامل بازداري بر- خط گونه آنیونی کروم(VI) و گونه کاتیونی کروم(III) روی ریز ستون ساخته شده از یک لوله پلی تترا فلئورواتیلن پر شده با آلومینا می باشد. شویش انتخابی کروم(VI) با آمونیاک ۲ مولار و کروم (III) توسط نیتریک اسید ۰/۲ مولار انجام شده است. حد تشخیص بدست آمده برای کروم (VI) و کروم (III) به ترتیب

¹ - Cerezo

² - SAX

³ - Marqués

۴۲ و ۸۱ میکروگرم بر لیتر می باشد. انحراف استاندارد نسبی برای سه بار اندازه گیری مستقل در نمونه‌های حقیقی در غلظت‌های بین ۰/۵ تا ۲ میلی گرم بر لیتر کروم کمتر از ۱۰٪ بوده است. درصد بازیابی برای نمونه‌های طبیعی حاوی کروم(VI) افزوده شده بین ۱۰۳-۹۳ درصد و برای کروم(III) بین ۱۰۶-۱۰۰ درصد بدست آمده است. در نمونه‌های طبیعی که هر دو فرم کروم افزوده شده است، میانگین درصد بازیابی از ۱۰۱-۸۶ درصد برای کروم(VI) و ۱۱۷-۹۱ درصد برای کروم(III) تغییر کرده است [۱۸].

در سال ۲۰۰۳ هایتی فلیک^۱ و همکارانش از یک رزین پلیمری جدید برای پیش تغلیظ و جداسازی کروم شش ظرفیتی از نمونه‌های آبی استفاده کردند. این رزین که غیر قابل حل در آب می باشد از واکنش برومو سوکسینید اسید با اتصالات عرضی ملامین ساخته شده است. سایت‌های فعال بر روی این جاذب را گروه‌های -NH- (سوکسینید اسید) یا نمک‌های وابسته به آن تشکیل می دهد. این رزین به طور کمی کروم (VI) را در مقادیر pH بین ۲ و ۴ زمانیکه سرعت جریان بین ۱ تا ۵ میلی لیتر بر دقیقه باقی باشد، بازداری می کند و با ۲۵ میلی لیتر سود ۰/۱ مولار بصورت کامل شسته می شود و توسط FAAS اندازه گیری می شود. کروم(III) موجود در محلول زیرین توسط هیدروکلریک اسید و پراکسید هیدروژن به کروم(VI) اکسید شده و به طریق مشابه اندازه گیری شده است. حد تشخیص برای کروم(III) و کروم(VI) به ترتیب برابر ۵/۳ و ۴/۲ میکروگرم بر لیتر بوده و درصد بازیابی برای هر دو گونه بین ۹۷-۱۰۰ درصد گزارش شده‌اند [۱۹].

در سال ۲۰۰۴ سان^۲ و همکارانش توسط پیش تغلیظ به روش تزریق در جریان پیوسته با یک سیستم دو ستونی و اندازه گیری توسط FAAS توانستند گونه‌های کروم(III) و کروم(VI) را در نمونه‌های آب اندازه گیری کنند. کروم(III) و کروم(VI) روی دو ریز ستون حاوی رزین‌های تعویض یونی بازداری شده و به ترتیب توسط نیتریک اسید ۱۵ درصد و آمونیوم نترات ۸ درصد شسته شده و مستقیماً وارد مه‌پاش دستگاه شده‌اند. RSD٪ در این روش برای کروم(III) و کروم(VI) به ترتیب

¹ - Hayati Filik

² - Sun

برابر ۳/۷۲٪ و ۳/۶۶٪ و حد تشخیص به ترتیب برابر ۰/۴۴۲ و ۰/۵۳۲ میکروگرم بر لیتر بوده است. دامنه خطی برای کروم (III) و کروم (VI) در محدوده ۰-۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر بوده و ضریب هم بستگی برای هر کدام به ترتیب ۰/۹۹۸۴ و ۰/۹۹۹۶ و درصد بازیابی بین ۹۴/۴ تا ۱۰۶ درصد برای هر دو گونه بدست آمده است [۲۰].

در سال ۲۰۰۵ دمینگ^۱ و همکارانش روشی را برای گونه شناسی کروم در خاک با استفاده از GFAAS گسترش دادند. در این پژوهش کروم (III) با EDTA ۰/۰۵ مولار تشکیل فرم آنیونی CrY^- داده و سپس همراه با کروم (VI) توسط یک ستون تبادل یونی که حاوی تری متیل آمین کلراید بوده و به عنوان یک مبادله کننده آنیونی عمل می کند جذب شده است. جداسازی از طریق شویش شیبی مرحله‌ای انجام می شود. در مرحله اول گونه CrY^- توسط سدیم کلراید ۰/۱ مولار شسته شده و سپس کروم (VI) با سدیم کلراید ۰/۵ مولار ستون را ترک کرده است. منحنی کالیبراسیون برای کروم (III) و کروم (VI) در ناحیه ۰-۱۵ نانوگرم بر میلی لیتر خطی بوده و به ترتیب دارای ضریب همبستگی ۰/۹۹۷۶ و ۰/۹۸۹۷ می باشد. حد تشخیص برای این دو گونه به ترتیب ۰/۰۷ و ۰/۱۹ نانوگرم بر میلی لیتر و RSD٪ به ترتیب برابر ۰/۷۸ و ۱/۸٪ بدست آمده است [۲۱].

در سال ۲۰۰۵ پیزانیک^۲ و همکارانش یک روش ساده با اسپکترومتری جذب اتمی کوره گرافیتی برای گونه شناسی کروم در آب‌های معدنی و نمک‌ها ارائه داده‌اند. جداسازی کروم (VI) از کروم (III) توسط استخراج فاز جامد با آمونیوم پیرولیدین دی تیوکربامات (APDC) انجام شده است. کمپلکس APDC با کروم (VI) در محلول نمونه تحت شرایط مناسب ایجاد شده و بر روی رزین HP-2MG جذب سطحی می شود و بدین طریق از بافت نمونه جداسازی می شود. کمپلکس بازداری شده متعاقباً توسط نیتریک اسید غلیظ شسته شده و اندازه گیری شده است. مقدار کل کروم بصورت مستقیم توسط GFAAS اندازه گیری شده و از تفاضل این دو مقدار غلظت کروم (III) محاسبه گردیده است. حد تشخیص روش برای کروم (VI) و مقدار کل کروم به ترتیب برابر ۰/۰۳ و ۰/۳ میکروگرم بر لیتر

¹ - Deming

² - Pszonicki

گزارش شده است. مقدار RSD % برای کروم(VI) در غلظت ۰/۱۴ میکروگرم بر لیتر برابر ۹ % و برای مقدار کل کروم در غلظت ۵/۶ میکروگرم بر لیتر برابر ۵ % بدست آمده است. درصد بازیابی برای کروم(VI) بسته به نوع نمونه بین ۹۴-۱۰۰ % بدست آمده است [۲۲].

در سال ۲۰۰۶ سویلک^۱ و همکارش یک روش بچ^۲ توسط استخراج با فاز جامد برای گونه شناسی کروم(III) و کروم(VI) در نمونه‌های حقیقی پیشنهاد کرده‌اند. روش بر پایه جذب سطحی کروم(III) بصورت کمپلکس با دی تیازونات بر روی رزین کروموزورب^۳ ۱۰۸ بوده و سپس بعد از شویش توسط FAAS اندازه گیری شده است. بعد از کاهش کروم(VI) توسط سولفوریک اسید غلیظ و اتانول مقدار کل کروم اندازه گیری شد. ظرفیت جذب جذب برای کروم(III) برابر ۴/۵۰ میلی گرم بر گرم جاذب می باشد. حد تشخیص روش برای کروم(III) برابر ۰/۷۵ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. خطای نسبی و انحراف استاندارد نسبی نیز به ترتیب ۵ % و ۹ % اعلام شده است [۲۳].

در سال ۲۰۰۷ ام. سویلک^۴ و همکارانش روشی را برای گونه شناسی کروم(III) و کروم(VI) بوسیله استخراج فاز جامد بر روی امبرلیت^۵ XAD-۲۰۱۰ و اندازه گیری توسط FAAS پیشنهاد داده‌اند. در این روش پیشنهادی کروم (VI) در مقادیر pH بین ۲ و ۳ با دی اتیل دی تیوکربامات تشکیل کمپلکس داده و بر روی امبرلیت XAD-۲۰۱۰ جذب سطحی گردیده است. مقدار کل کروم نیز پس از اکسایش کروم(III) به کروم(VI) توسط هیدروژن پراکساید ۳ % با FAAS اندازه گیری شده است. حد تشخیص برای کروم(VI) برابر ۱/۲۸ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش تغلیظ برابر ۲۵ بدست آمده است [۲۴].

^۱ - Soy lak

^۲ - Batch

^۳ - Chromosorb 108

^۴ - M. Soy lak

^۵ - Amberlite XAD-2010

در سال ۲۰۰۸ محمود^۱ و همکارانش روشی را برای گونه شناسی وپیش تغلیظ کروم(III) و کروم(VI) بر پایه استخراج با فاز جامد ارائه نموده‌اند. در این روش سه فاز جدید آلومینا (I-III) توسط جذب فیزیکی ایزاتین - تیوسمی کاربازون^۲ در pHهای مختلف بر روی آن ایجاد شده و خاصیت گزینش پذیری این سه فاز بر اساس ضریب توزیع و فاکتور جداسازی گونه‌های کروم در مقابل یون‌های مزاحم مورد بررسی قرار گرفته است. درصد بازیابی کمی برای کروم (VI) در PH=۱ بر روی این سه فاز برابر ۹۹/۹-۱۰۰ درصد بوده و برای کروم (III) در pH=۷ درصد بازیابی ۱۰۰٪ بوده است. ظرفیت جذب برای کروم (III) بر روی فاز (I) و (II) برابر ۷۶۰ میکرومول بر گرم جذب و بر روی فاز (III) ۷۸۰ میکرومول بر گرم جذب بوده است. ظرفیت جذب برای کروم(VI) بر روی فاز (I) و (II) برابر ۲۰۰ میکرومول بر گرم جذب و بر روی فاز (III) ۴۰۰ میکرومول بر گرم جذب گزارش شده است [۲۵].

ال - اسمای^۳ و همکارانش در سال ۲۰۰۸ گونه‌های سه ظرفیتی و شش ظرفیتی کروم را با استفاده از ۱- (۳، ۴- دی هیدروکسی بنزآلدهید) -۲- استیل پیریدینیوم کلراید هیدرازون^۴ (DAPCH) که بر روی Duolite C₂₀ نشانده شده است را با روش ستونی جداسازی و در محلول‌های مختلف توسط FAAS اندازه گیری کرده‌اند. کروم(III) با تشکیل کمپلکس پایدار و کروم(VI) با تشکیل زوج یون مولکولی $[Cr_2O_7]^{2-}$ $[H_2DAPCH-Duolite C_{20}]^{2+}$ بازداري شده است. آنها بر اساس نتایج نشان داده‌اند که pH می تواند به عنوان عامل اصلی جداسازی عمل کند. بدین صورت که در pH=۲ فقط کروم(VI) و در pH=۶ فقط کروم(III) بازداري شده‌اند. ظرفیت جذب برای کروم(III) و کروم(VI) به ترتیب ۴۱/۶ و ۲۰/۰۵ میلی گرم بر گرم جذب و فاکتور پیش تغلیظ ۱۵۰ و

^۱ - Mahmoud

^۲ - Isatin-thiosemicarbazone

^۳ - El-Asmy

^۴ - 1-(3,4-dihydroxybenzaldehyde)-2-acetylpyridiniumchloride hydrazone

۲۰۰ اعلام شده است. حد تشخیص بدست آمده برای دو گونه به ترتیب ۱۳/۳ و ۱۰/۰ قسمت در بیلیون (ppb) محاسبه شده است. RSD این روش نیز ۰.۴٪ بدست آمده است [۲۶].

در سال ۲۰۰۸ نارین^۱ و همکارانش به دلیل سمی بودن کروم (VI) به سبب خاصیت شیمیایی آن روشی را برای گونه شناسی کروم در نمونه‌های محیطی گسترش دادند. در این روش ابتدا کروم (VI) با دی فنیل کاربازون تشکیل کمپلکس داده است و سپس بر روی رزین XAD-1180 جذب سطحی شده است. سپس کمپلکس مربوطه توسط محلول ۱ مولار نیتریک اسید در استون با سرعت جریان ۲ میلی لیتر بر دقیقه شسته شده است. محلول شویش شده به منظور خارج سازی استون توسط هیتر تا حجم ۱-۰/۵ میلی لیتر تبخیر شده و مجدداً با نیتریک اسید ۱ مولار تا ۲-۵ میلی لیتر به حجم رسانده شده و سپس توسط FAAS اندازه گیری گردیده است. اندازه گیری مقدار کل کروم پس از اکسایش کروم (III) به کروم (VI) توسط پتاسیم دی اکسی سولفات در محیط اسیدی انجام شده است. فاکتور پیش تغلیظ در این روش برابر ۷۵ و حد تشخیص بر پایه ۳ برابر انحراف استاندارد شاهد ($N=21$) برای کروم (VI) و کل کروم به ترتیب برابر ۷/۷ و ۸/۶ میکروگرم بر لیتر اعلام شده است [۱۳].

در سال ۲۰۰۹ کاراسک^۲ و همکارانش با استفاده از استخراج فاز جامد مجهز به سیستم تزریق در جریان و کوپل شده با FAAS توانستند روش جدیدی برای گونه شناسی کروم در آب ابداع کنند. رفتار جذبی کروم (III) و کروم (VI) بر روی $Nb_2O_5-SiO_2$ امکان جداسازی گزینشی کروم (III) از کروم (VI) را در فاصله pH بین ۶ تا ۹ امکان پذیر کرده است. در این دامنه از pH تنها کروم (III) بر روی جاذب بازداري شده لذا برای اندازه گیری کل کروم ابتدا کروم (VI) توسط سدیم سولفیت در محیط اسیدی به کروم (III) تبدیل شده و سپس توسط همان روش اندازه گیری شده است. حد

^۱ - Narin

^۲ - Carasek

تشخیص برای کروم(III) برابر 0.34 میکروگرم بر لیتر و دقت کمتر از $4/6$ ٪ گزارش شده است. نتایج درصد بازیابی برای نمونه‌های طبیعی مختلف بین $90-105$ درصد اعلام شده است [27].

در سال 2009 تودینو^۱ و همکارانش توسط تکنیک تزریق بر جریان- استخراج با فاز جامد و اندازه گیری با ET-AAS سیستمی را برای بازداري گزینشی کروم(VI) ارائه کرده‌اند. ظرفیت جذب ستون به منظور یافتن بیشترین بازیابی برای کروم(VI) بدون اینکه هیچگونه مزاحمتی از طرف کروم(III) ایجاد شود در pHهای مختلف برای دو گونه مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته است. ماکزیمم جذب در pH بین 2 تا 3 برای کروم(VI) برابر $4/35$ میلی مول بر گرم جاذب بدست آمده است در حالیکه ماکزیمم جذب برای کروم(III) در این ناحیه از pH برابر 0.07 میلی مول بر گرم جاذب بوده است. یک ستون $7/9$ میکرولیتری که از یک جاذب متخلخل هیبریدی پر شده است، کروم(VI) را به فرم آنیونی در ستون بازداري کرده است. در مرحله شویش از مخلوط $0/1$ مولار هیدروکسیل آمونیوم کلراید در 1 مولار هیدروکلریک اسید استفاده شده است. فاکتور پیش تغلیظ 27 برای روش بدست آمده است. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص برای کروم(VI) برابر $1/2$ نانوگرم بر لیتر و RSD آن برابر $2/5$ ٪ اعلام شده است. فرکانس نمونه برداری 21 بار در ساعت گزارش شده است [28].

در سال 2009 ممون^۲ و همکارانش یک روش ساده و حساس بر پایه استخراج فاز جامد بر روی XAD-16 که توسط استیل استون اصلاح شده است ابداع کرده‌اند و از آن برای جداسازی کروم(III) و کروم(VI) در نمونه‌های آب طبیعی استفاده نموده‌اند. جداسازی بر اساس تفاوت ظرفیت ستون برای دو گونه در pHهای متفاوت صورت گرفته است. کروم(III) در pH بین 2 تا 3 بازداري شده در حالیکه کروم(VI) در $pH = 1$ بازداري شده است. گونه‌های بازداري شده کروم(III) و کروم(VI) به ترتیب توسط 5 میلی لیتر نیتریک اسید 2 مولار و سود 2 مولار شویش شده و توسط

^۱ - Tudino

^۲ - Memon

AAS اندازه گیری شده‌اند. حد تشخیص ۲۰ و ۱۴ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش تغلیظ برابر ۱۰۰

و ۱۴۰ به ترتیب برای کروم(III) و کروم(VI) گزارش شده‌اند [۲۹].

فصل دوم

تئوری

۲-۱- استخراج فاز جامد (SPE)

۲-۱-۱- تاریخچه

استخراج با فاز جامد از سال ۱۹۰۶ با کروماتوگرافی کلاسیک که در آن از یک محیط جاذب جهت جداسازی جزء مورد نظر استفاده شد آغاز گردید. در حدود سال ۱۹۳۰ سیلیکا، آلومینا، فلورسیل و خاک دیاتومه به عنوان جاذب‌هایی جهت تغلیظ و جذب نمونه‌های قطبی (فاز نرمال) استفاده شد. در سال ۱۹۵۰ برای اولین بار یک مقاله در مورد آنچه که امروزه بنام کروماتوگرافی فاز معکوس شناخته شده، چاپ گردید که در آن کروماتوگرافی، فاز ساکن غیر قطبی برای جذب ترکیبات غیر قطبی از حلال قطبی تهیه شد. در همان سال استفاده از زغال برای جداسازی تعداد زیادی از ترکیبات آلی از آب بکار برده شد. یک دسته از فازهای جامد، در سال ۱۹۶۰ تحت عنوان رزین‌های XAD معرفی شدند که این رزین‌ها سهم عمده‌ای را در استخراج گونه‌های آلی قطبی و مواد مربوط به خاک از آب داشته‌اند. در همین حال، استفاده از ستون‌های فاز معکوس پیوند شده هم در کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا رایج گردید. رشد چشمگیر SPE به عنوان یک روش آماده سازی نمونه از اواسط دهه ۱۹۷۰ شروع شد و با معرفی خانواده پلیمرهای متخلخل در این دهه توجه مجدد محققان به آنالیز نمونه‌های هوا، آب و نمونه‌های بیولوژیکی معطوف گردید. کارتریج‌ها در سال ۱۹۷۸ توسط شرکت واترز^۱ به طور تجاری وارد بازار شدند و با ورود آنها استفاده از SPE در آزمایشگاه‌ها متداول شد. امروزه امکان استفاده از کارتریج‌ها با بیش از ۳۰ نوع فاز ساکن برای جداسازی و تغلیظ گونه مورد آزمایش حتی در بافت‌های پیچیده وجود دارد [۳۰].

^۱ - Waters

۲-۱-۲- معرفی استخراج با فاز جامد

اصول و قواعد SPE مشابه استخراج مایع-مایع می باشد بدین معنی که شامل توزیع ماده حل شده بین دو فاز است با این تفاوت که به جای دو فاز مایع مخلوط نشدنی در استخراج مایع-مایع، این روش شامل توزیع بین یک فاز مایع (بافت نمونه) و یک فاز جامد (جاذب) می باشد.

طرز عمل SPE شامل عبور نمونه مایع یا گاز از میان یک ستون، کارتریج، لوله یا یک دیسک حاوی یک جاذب که آنالیت را نگه داری می کند، می باشد. بعد از اینکه تمام نمونه از میان جاذب عبور داده شد آنالیت‌های بازداری شده بوسیله شستشو با یک حلال مناسب بازیابی می شوند [۳۰].

۲-۱-۳- دلایل استفاده از روش SPE

تکنیک‌های تجزیه‌ای همانند اسپکترومتری جذب اتمی و اسپکترومتری پلاسمای جفت شده القایی دارای گزینش پذیری و حساسیت خوبی هستند ولی برای آنالیز مقادیر بسیار کم آنالیت‌ها در نمونه‌های مختلف (بویژه نمونه‌های آبی) به یک مرحله پیش تغلیظ نیاز است. علاوه بر این از آنجاییکه معمولاً غلظت بالایی از ترکیبات مزاحم همراه آنالیت‌ها وجود دارند لذا یک مرحله تمیز سازی^۱ قبل از اندازه گیری لازم است [۳۱].

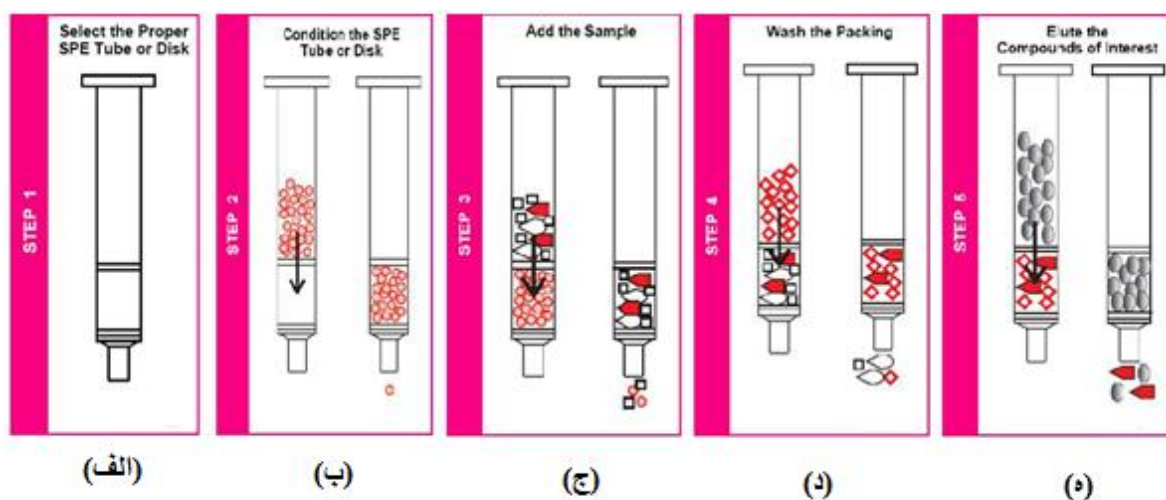
۲-۱-۴- مقایسه استخراج فاز جامد با استخراج مایع-مایع

استخراج‌های مایع - مایع برای پیش تغلیظ عناصر در غلظت‌های بسیار پایین معمولاً وقت گیر و پر دردسر هستند. بعلاوه نیاز به کنترل شدید پارامترهای موثر بر استخراج همانند دما، pH و قدرت یونی می باشد. در نتیجه امروزه روش SPE جایگزین روش‌های کلاسیک استخراج مایع-مایع شده است. این تکنیک به علت کاهش مصرف حلال آلی، قیمت و زمان استخراج بسیار جالب است [۳۱].

^۱ - Clean-up

۲-۱-۵- مراحل استخراج با فاز جامد

شکل (۱-۲) مراحل متوالی پنج گانه SPE را نشان می دهد که اساس استخراج فاز جامد می باشد.



شکل (۱-۲) - مراحل مختلف استخراج با فاز جامد. (الف): انتخاب جاذب مناسب، (ب): آماده سازی ستون، (ج): عبور نمونه از ستون، (د): شستشوی ستون به منظور حذف مزاحمتها و (ه): شویش آنالیت از ستون.

۲-۱-۵-۱- انتخاب نوع فاز جامد

انتخاب صحیح ستون SPE برای استخراج صحیح SPE ضروری است. در یک فرایند استخراج عوامل مختلفی مانند خصوصیات آنالیت، خصوصیات ماتریس نمونه، درجه خلوص مورد نیاز و روش تجزیه‌ای نهایی انتخاب و گزینش ستون را تحت تاثیر قرار می دهند.

فازهای جامد بر حسب مکانیسم بازداری در چهار دسته غیر قطبی، قطبی، مدهای مخلوط و تبادل یونی قرار می گیرند. اولین فاکتور موثر بر انتخاب گروه‌های جاذب، خصوصیات آنالیت می باشد. ساختمان شیمیایی آنالیت‌های مورد نظر به ما نشان می دهد که کدام گروه از جاذب‌ها را انتخاب کنیم. گروه‌های عاملی آنالیت باید با مکانیسم‌های بازداری جاذب هماهنگی داشته باشند و این موضوع به آبی یا آلی بودن حلالی که آنالیت در آن حل شده نیز بستگی دارد، زیرا حلال‌های

مشخصی باعث بازداري بهتر و بيشتري آناليت روي يك گروه جاذب نسبت به جاذب ديگر مي شوند. براي مثال، يك نمونه آبي كه مقدار نمك آن زياد بوده و شامل آناليت با گروههاي عاملی غير قطبي مي باشد (مانند استروئيدها در ادرار) بايد بوسيله جاذبهاي غير قطبي بازداري شود. يك محلول آبي با قدرت يوني پايين شامل يك آناليت اسيدی (مانند اسيدهاي آلي در مشروبات الكلي) بايد توسط جاذبهاي تعويض آنيون بازداري شود. در صورتيكه نمونهاي شامل آناليتهايي با گروههاي هيدروكسيل يا آمين باشد بازداري توسط جاذبهاي تعويض كاتيون انجام مي شود.

۲-۱-۵-۲- آماده سازي ستون

در اين مرحله جاذب جامد توسط يك حلال مناسب آماده سازي¹ مي شود. اين مرحله سبب مرطوب شدن مواد پرکننده شده و گروههاي عاملی نيز حلال پوشی مي شوند. به علاوه در اين مرحله ناخالصيهاي موجود در مواد جاذب حذف مي شوند. همچنين حبابهاي هواي موجود در ستون خالی شده و فضاهای خالی داخل ستون توسط حلال پر مي شوند. حلال مورد استفاده در مرحله آماده سازي به طبيعت جاذب بستگی دارد. بعد از عبور حلال، آب يا محلول بافري با pH و قدرت يوني مشابه نمونه از داخل فاز جامد عبور داده مي شود. بايد دقت شود تا فاز جاذب بين مرحله آماده سازي و مرحله عبور نمونه خشک نشود در غير اين صورت آناليتها به خوبي بازداري نشده و راندمان بازيابی مناسبی بدست نخواهد آمد. اگر جاذب براي بيش از چند دقيقه خشک شود بايد مرحله آماده سازي مجدداً انجام شود.

۲-۱-۵-۳- عبور نمونه

حجم نمونه مورد استفاده بستگی به نوع سيستم مورد استفاده داشته كه ممكن است از يك ميلي ليتر تا يك ليتر متغير باشد. نمونه ممكن است با استفاده از نيروی جاذبه، پمپ كردن و يا ايجاد خلاء، از داخل ستون عبور نمايد. سرعت جريان عبوري نمونه از داخل جاذب بايد به اندازه كافي

¹-Conditioning

پایین باشد تا با بازداری موثر آنالیت‌ها بر روی جاذب تغلیظ شوند. اگر چه اجزای بافت می تواند توسط فاز جامد بازداری شود ولی اکثر آنها از داخل فاز جامد عبور کرده و در نتیجه خالص سازی نمونه انجام می شود.

۲-۱-۵-۴- شستشوی جاذب

شستن جاذب با یک حلال مناسب و دارای قدرت شویش پایین انجام می گیرد در این مرحله ناخالصی‌های موجود در بافت نمونه که بر روی جاذب جذب شده‌اند شده و این شویش باید توسط حلالی انجام شود که باعث جدا شدن آنالیت از سطح جاذب نشود. همچنین اگر حلال در آنالیز آنالیت استخراج شده مشکل ساز باشد آنگاه یک مرحله خشک کردن جهت حذف حلال از سطح فاز جامد توصیه می شود.

۲-۱-۵-۵- شویش آنالیت

مرحله نهایی شامل شویش آنالیت مورد نظر با حلال مناسب است. حجم حلال شوینده و همچنین غظت آن باید طوری انتخاب شود تا بازیافت کمی آنالیت‌ها همراه با حداقل رقیق سازی امکان پذیر شود. بعلاوه سرعت جریان شوینده برای اطمینان از شویش کامل باید بدقت تنظیم شود [۳۰-۳۲].

۲-۱-۶- انواع فازهای جامد

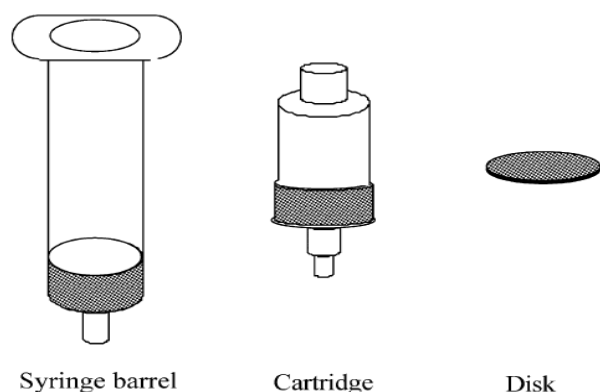
جاذب‌های جامد معمولا به فرم‌های تجاری مختلف همانند میکروستون^۱، کارتریج^۲، لوله سرنگی^۳ و دیسک^۴ وجود دارند [۳۳-۳۵]. سه نوع از پرکاربردترین جاذب‌ها در شکل (۲-۲) آورده شده است.

^۱ - Micro -Column

^۲ - Cartridge

^۳ - Syringe barrel

^۴ - Disk



شکل (۲-۲) - انواع مختلف فاز جامد مصرفی

۲-۱-۶-۱- میکروستون‌ها

معمولاً از میکروستون‌ها برای استخراج مقادیر بسیار کم عناصر از نمونه‌های مختلف استفاده می‌شود. امکان پر کردن میکروستون‌ها با جاذب‌های مختلف وجود دارد لذا محدوده وسیع تری از جاذب‌ها را می‌توان در مقایسه با کارتریج‌ها و دیسک‌های تجاری و مصرفی انتخاب نمود. همچنین اندازه ستون (یعنی وزن جاذب) می‌تواند بر اساس حجم نمونه انتخاب شود. با توجه به اینکه این ستون‌ها

می‌توانند برای حجم زیاد نمونه استفاده شوند، در نتیجه پیش تغلیظ یون‌های فلزی با غلظت بسیار کم امکان پذیر می‌گردد. از آنجائیکه چنین ستون‌هایی باید مجدداً استفاده شوند لذا شستشوی کامل آنها بسیار مهم است. بعلاوه قطر داخلی میکروستون‌ها باریک بوده و کاربردشان به سرعت جریان‌هایی در حد ۱-۱۰ میلی لیتر بر دقیقه محدود می‌شود. در نتیجه برای حجم‌های زیاد نمونه به زمان پیش تغلیظ طولانی نیاز است [۳۶-۳۷].

۲-۱-۶-۲- کارتریج‌ها و لوله‌های سرنگی مصرفی

امروزه کارتریج‌ها و لوله‌های سرنگی جزء پر کاربردترین جاذب‌های مورد استفاده در استخراج با فاز جامد هستند و معمولاً از جنس پلی پروپیلن و پلی اتیلن بوده و از مواد پرکننده ای با گروه‌های

عاملی مختلف پر شده اند. جاذب‌های جامد بین دو فیلتر پلی پروپیلن با منافذ ۲۰ میکرومتری قرار داده می شوند (گاهی از فیلترهای شیشه‌ای نیز استفاده می شود) وزن فاز جامد درون کارتریج‌ها از ۱۰۰ میلی گرم تا یک گرم و یا بیشتر تغییر می کند. حجم لوله‌های سرنگی بین ۱ تا ۲۵ میلی لیتر بوده و وزن پر کننده‌های آن بین ۱۰ میلی گرم تا ۵۰ گرم متغیر است. لوله‌های سرنگی دارای نوک استاندارد در قسمت انتهایی هستند که قابلیت اتصال به انواع پمپ‌های خلاء را دارند. کارتریج‌ها علاوه بر نوک تحتانی دارای نوک فوقانی نیز هستند و تحت این شرایط، امکان استفاده از فشار مثبت و فشار منفی وجود دارد که از فشرده شدن فاز جاذب جلوگیری می کند. از مهمترین معایب کارتریج‌ها و لوله‌های سرنگی می توان به سرعت‌های پایین آماده سازی نمونه و گرفتگی آنها توسط ذرات و ترکیبات موجود در بافت نمونه به علت سطح مقطع پایین اشاره نمود. ایجاد کانال در داخل کارتریج، ظرفیت بازداری آنالیت‌ها را کاهش داده و سبب آلوده شدن آنالیت‌های پیش تغلیظ شده به ناخالصی‌های موجود در مواد پر کننده می شود [۳۶-۳۷].

۲-۱-۶-۳- دیسک‌ها

در صورت استفاده از دیسک‌های تخت با سطح مقطع بالا مشکلات مربوط به ستون‌ها، کارتریج‌ها و لوله‌ها را نخواهیم داشت [۶۰]. در تهیه دیسک‌ها از مواد پر کننده در یک بافت پلی تترافلورواتیلن (PTFE) با ترکیب درصد ۹۰٪ وزنی- وزنی جاذب و ۱۰٪ وزنی- وزنی فیبرهای PTFE استفاده می گردد. در انواع دیگر دیسک‌ها از بافت فیبر شیشه ای برای نگه داری ذرات جاذب استفاده می شود که این ذرات عبور جریان‌های بالا را امکان پذیر می سازند. دیسک‌ها با قطرهای مختلف بین ۴ تا ۹۰ میلی متر در دسترس هستند. دیسک‌هایی با قطر ۴۷ میلی متر جزء پر استفاده ترین نوع دیسک‌ها هستند. به علت فضای خالی کم، سطح مقطع بالا و اندازه کوچک ذرات، توزیع آنالیت‌ها در دیسک‌ها بهتر از کارتریج‌ها انجام می شود. بنابراین جرم کمتری از ماده جاذب برای حجم مشابه‌ای از نمونه لازم است. بنابراین دیسک‌ها به حجم کمتری از حلال هم در مرحله آماده سازی و هم در مرحله شویس نیاز دارند. بعلاوه فشار برگشتی پایین دیسک‌ها امکان استفاده از آنها در سرعت جریان-

های بالا را فراهم ساخته و سطح گسترده دیسک‌ها احتمال گرفتگی را به حداقل می‌رساند. همچنین تکنیک‌های جدید نشانیدن فاز جاذب در داخل دیسک از ایجاد کانال در آن جلوگیری نموده و انتقال جرم را بهبود می‌بخشد.

یکی از معایب استفاده از دیسک‌ها کاهش حجم حد است (حجم حد بیشترین حجم عبوری نمونه از روی دیسک است بدون اینکه آنالیت مورد نظر از دیسک خارج شود). همچنین ظرفیت دیسک کمتر از کارتریج بوده و بنابراین برای نمونه‌های حقیقی (همانند آب رودخانه یا دریا دارای مقادیر زیاد مواد آلی طبیعی) گونه‌های فلزی بطور کامل و کمی بازدارنی نمی‌شوند. دیسک‌ها برای آنالیت‌هایی توصیه می‌شوند که برهم کنش قوی با فاز جاذب داشته باشند [۳۸].

۲-۱-۷- خصوصیات مطلوب جاذبهای SPE

۲-۱-۷-۱- مساحت سطح زیاد

در روش SPE جذب یک ماده حل شده در نمونه به سطح تماس ذرات SPE بستگی دارد. به طور کلی میزان تخلخل ذرات و مساحت آنها با هم رابطه معکوس دارند، به گونه‌ای که با افزایش تخلخل ذرات مساحت سطح ذره افزایش می‌یابد. با افزایش مساحت سطح جاذب برهمکنش آن با آنالیت بیشتر شده و باعث افزایش کارایی جاذب می‌شود.

۲-۱-۷-۲- جذب سطحی برگشت پذیر

انجام موفق SPE دارای دو ضرورت اساسی می‌باشد:

الف- جذب ماده حل شونده توسط ذرات استخراج کننده دارای تکرارپذیری بالایی باشد

ب- مواد حل شده مورد نظر بایستی به راحتی و بطور کامل از ذرات استخراج کننده شویش شوند.

۲-۱-۷-۳- خلوص و ناخالصی‌هایی که به میزان اندکی از فاز جامد شسته می شوند

ذرات جامد باید عاری از هرگونه ناخالصی که ممکن است در حین شویش اجزای نمونه از فاز جامد شسته شوند، باشند. در صورتیکه خالص‌سازی ذرات فاز جامد لازم باشد این کار را می توان از طریق شستشو با یک حلال آلی یا یک حلال دیگر انجام داد.

۲-۱-۷-۴- سختی و محکمی و پایداری شیمیایی بالا

در بعضی موارد لازم است محلول نمونه یا شوینده اسیدی یا بازی باشد، بنابراین ذرات جامد باید در حضور محلول نمونه و یا حلال‌های آلی و آبی در مرحله شویش پایدار باشند. همچنین به منظور نگهداری شرایط مناسب جریان برای حلال‌ها و نمونه‌ها در طول فرایند استخراج، جاذب نباید از ستون خارج شده و یا در برابر حلال متورم شود. معمولاً رزین‌های جاذب توسط حلال‌های مختلف تحت تاثیر قرار می گیرند، اما امروزه دسته‌ای از رزین‌ها با پیوندهای عرضی زیاد این مشکل را برطرف نموده و به همین دلیل برای SPE مناسبتر می باشند.

۲-۱-۷-۵- درصد بازیابی بالا

تعیین مقدار یک آنالیت هنگامی بطور مطلوب انجام می شود که بازیابی آن بطور کامل صورت گیرد. انجام آنالیزهای کمی به روش SPE مستلزم بازیابی با درصد ثابت و معینی از هر یک از آنالیت‌ها در طول مراحل استخراج و شویش می باشد [۳۹].

۲-۱-۸- مزایای SPE

استخراج‌های مایع - مایع برای پیش تغلیظ عناصر در غلظت‌های بسیار پایین معمولاً وقت گیر و پرمه‌تر هستند. بعلاوه نیازمند کنترل شدید شرایط استخراج مانند دما، pH و قدرت یونی می باشند. در نتیجه امروزه روش SPE جایگزین روش‌های کلاسیک استخراج مایع-مایع شده است. این

تکنیک به علت کاستن مصرف حلال آلی، هزینه کم و زمان استخراج کوتاه بسیار مورد توجه می باشد [۳۱]. رسیدن به درصد‌های بازیافت و فاکتورهای تغلیظ بالا در این روش امکان پذیر بوده و SPE می تواند بطور بر- خط به تکنیک‌های تجزیه ای همانند کروماتوگرافی مایع، اسپکترومتری جذب اتمی و یا اسپکترومتری پلاسمای جفت شده القایی (ICP) متصل شود. کاربردهای SPE به علت وجود جاذب‌های جامد متعدد وسیع تر از روش LLE هستند. SPE دارای مزایای بسیاری است که بطور خلاصه به آنها پرداخته میشود.

۲-۱-۸-۱- پیش تغلیظ

چون در روش LLE از حجم‌های بالای حلال آلی استفاده می شود، لذا فاکتور پیش تغلیظ در این روش پایین است. فرآیند SPE امکان پیش تغلیظ همزمان عناصر با غلظت کم همراه با حذف مزاحمت‌های بافتی را فراهم می سازد و مصرف حلال‌های آلی سمی و آلاینده محیط زیست در این روش به حداقل می رسد. تغلیظ بالای آنالیت استخراج شده به سادگی از طریق شستن ترکیبات جذب شده با حجمی بسیار کمتر از حجم نمونه حاصل می شود. بنابراین دسترسی به فاکتور پیش تغلیظ بالا امکان پذیر می شود [۴۰، ۴۱].

۲-۱-۸-۲- نگه داری و ذخیره سازی گونه‌ها

با استفاده از SPE می توان آنالیت‌های مورد نظر را در محل نمونه برداری بر روی فاز جامد جذب نمود و سپس نمونه‌های ذخیره شده را جهت آنالیز به آزمایشگاه منتقل نموده و یا برای مدت چند روز گونه‌های فلزی را نگهداری کرد [۴۲-۴۳، ۳۷-۳۵]. این کاربرد SPE برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم عناصر بسیار حائز اهمیت است زیرا انتقال مستقیم نمونه به آزمایشگاه و نگهداری آن تا زمان آنالیز مشکلاتی را از جمله اینکه ممکن است آنالیت در طی این زمان دستخوش تغییراتی شود به همراه خواهد داشت. بعلاوه فضای اشغال شده توسط جاذب‌های جامد بسیار کم است و از نگهداری ظروف حجیم اجتناب می شود.

۲-۱-۸-۳- گزینش پذیری بالا

گاهی اوقات SPE استخراج گزینش پذیر و پیش تغلیظ یک عنصر خاص را امکان پذیر می‌سازد. به عنوان مثال در هنگام آشکار سازی اسپکترومتری فلزات سنگین در آب‌های سطحی باید فلزات غیر سمی همانند آهن و روی حذف شوند در صورتی که این عناصر در غلظت‌های بالایی در این آب‌ها وجود دارند [۴۴]. همچنین ممکن است بعضی از گونه‌های یک فلز بر روی فاز جامد بازداری شده و سایر گونه‌ها از آن عبور کنند، در نتیجه گونه شناسی با استفاده از SPE میسر می‌شود [۴۶]. بعلاوه از این گزینش پذیری بالا می‌توان در جهت حذف ترکیبات مزاحم در تعیین فلزات (همانند ترکیبات چربی در نمونه‌های بیولوژیکی) استفاده نمود [۴۶].

۲-۱-۸-۴- اتوماسیون و امکان اتصال بر-خط به تکنیک‌های تجزیه‌ای

SPE می‌تواند به آسانی بصورت خودکار درآید و اخیراً سیستم‌های خودکار شده متعددی به صورت تجاری ارائه شده‌اند.

علاوه بر این، SPE می‌تواند بصورت بر-خط به تکنیک‌های تجزیه‌ای متصل شود. در روش بر-خط از دستکاری کردن نمونه در بین مراحل پیش تغلیظ و آنالیز ممانعت به عمل می‌آید. در نتیجه خطر از دست دادن آنالیت و آلوده شدن نمونه به حداقل رسیده و تکرار پذیری بالا میسر می‌شود. برای نمونه‌های پیچیده، سیستم‌های بر-خط SPE ترجیح داده می‌شوند، زیرا انعطاف پذیری این روش بالا بوده و امکان آنالیز نمونه استخراج شده با روش‌های مختلف آنالیزی وجود دارد [۴۷].

۲-۱-۹- اتصال بر-خط به اسپکترومتری جذب اتمی

اولسن و همکارانش [۴۸] و همچنین فانگ و همکارانش [۴۹-۵۰] برای اولین بار سیستم پیش تغلیظ تزریق جریان بر-خط متصل به اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای را گزارش کردند. آن‌ها از میکروستون‌های پر شده با مبادله کننده کاتیونی استفاده کردند. بعدها این محققین همین سیستم را به دستگاه ETAAS متصل کردند [۴۷]. از آن به بعد مقالات متعددی در زمینه پیش

تغلیظ بر- خط با اسپکترومتری جذب اتمی با سیستم‌های تجزیه ای تزریق در جریان^۱ گزارش شده است. جاذب‌هایی که در سیستم پیش تغلیظ تزریق پیوسته استفاده می‌شوند باید آنالیت‌ها را سریعاً جذب کرده و به دنبال آن فرایند و اجذبشان نیز سریع باشد. همچنین گزینش‌پذیری جاذب‌ها باید به اندازه کافی بالا باشد. در عمل جاذب سیلیکا(C₁₈) یکی از پر استفاده ترین جاذب‌های مورد استفاده در این سیستم است. معمولاً برای شستشو از حلال‌های آلی (همانند متانول) استفاده می‌شود. همچنین برای بالا بردن کارایی بازداری فلزات، عوامل کمپلکس دهنده به محلول نمونه اضافه می‌شوند که در این سیستم‌ها مبنای انتخاب عوامل کمپلکس دهنده، واکنش سریع آن‌ها با فلزات است.

۲-۲- آنالیز با تزریق در جریان (FIA)

در چند سال گذشته یکی از پیشرفت‌های مهم در شیمی تجزیه که تحول زیادی در تجزیه مواد مختلف ایجاد کرده است، ابداع سیستم‌های تجزیه خود کار بوده است. این سیستم‌ها که قادرند نتایج تجزیه ای زیادی را با کمترین دخالت نیروی انسانی فراهم آورند در ابتدا برای استفاده در آزمایشگاه‌های تشخیص طبی طراحی شدند. در این آزمایشگاه‌ها باید تعداد بسیار زیادی تجزیه با قیمت ارزان انجام شود و در واقع دو عامل کثرت تعداد نمونه و نیاز به کاهش هزینه، سبب تکمیل و پیشرفت تدریجی روش‌های تجزیه خودکار شدند. امروزه دستگاه‌های تجزیه خودکار، کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف پیدا کرده اند. در کنترل کیفی فرآیندهای صنعتی و برای اندازه گیری روزمره انواع مختلفی از ذرات و گونه‌های شیمیایی موجود در هوا، خاک و محصولات دارویی و کشاورزی از روش‌های تجزیه خودکار استفاده می‌شود [۵۱].

روش تجزیه‌ای تزریق در جریان یکی از انواع روش‌های تجزیه خودکار می باشد که در سال- های اخیر مقالات مختلفی در این باره به چاپ رسیده است. در اینجا سعی شده است توضیحات مختصری برای آشنایی کلی با این روش ارائه شود.

^۱ - Flow injection analysis

۲-۲-۱- تاریخچه

روش تجزیه ای تزریق در جریان برای اولین بار در سال ۱۹۷۵ توسط روزیکا و هانسن و با انتشار مقاله‌ای معرفی شد [۵۲]، این روش از روش‌های آنالیز جریانی قطعه قطعه^۱ که در سالهای ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰ رایج شده بودند، منتج شد. در سیستمهای جریانی قطعه قطعه، نمونه‌ها توسط جریان یک محلول حاوی حباب‌های حاوی هوا تا آشکار ساز حمل می شوند. در این سیستم‌ها حباب‌های هوا دو نقش مهم دارند: اول اینکه وجود حباب‌ها، مانع از آلودگی جانبی نمونه‌ها می شوند و دیگر اینکه حباب‌ها از پخش نمونه‌ها جلوگیری می کنند. طراحان سیستم تزریق در جریان نشان دادند که در صورتیکه یک سیستم از این نوع به خوبی طراحی شود، بدون استفاده از حباب نیز، دو مزیت فوق به دست می آید. علاوه بر این، عدم استفاده از حباب هوا مزایای دیگری نیز برای این روش ایجاد می کند که از جمله این مزایا می توان به چند مورد زیر اشاره کرد:

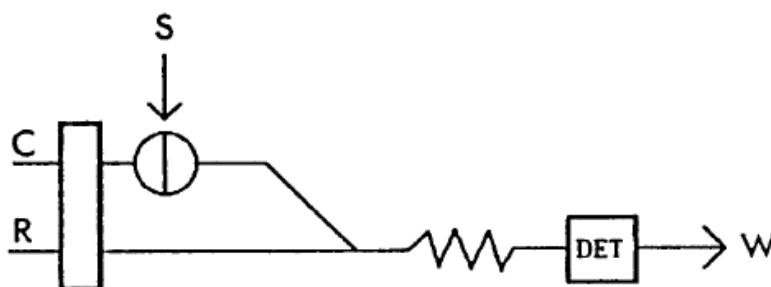
الف- سرعت تجزیه بیشتر (تا ۱۰۰ نمونه در ساعت)

ب- ساده و انعطاف پذیر بودن قسمت‌های سیستم (به جز قسمت تزریق نمونه)

ج- اختلاط تکرار پذیر نمونه و واکنشگر (به دلیل عدم حضور هوا) [۵۱].

۲-۲-۲- دستگاهوری

طرحی از یک سیستم بسیار ساده تجزیه‌ای تزریق در جریان در شکل (۲-۳) نشان داده شده است.

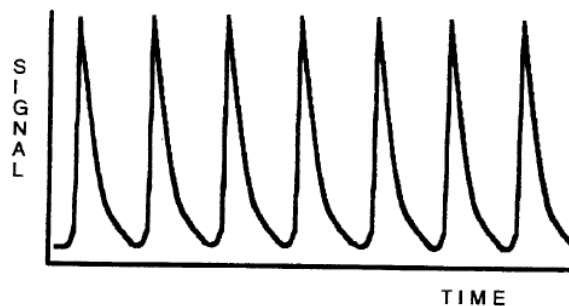


شکل (۲-۳) - طرح کلی یک سیستم FIA، C: حامل، R: واکنشگر، S: نمونه، DET: آشکار ساز، W: پساب

^۱ - Segmented continuous analysis

در اینجا نمونه از طریق یک سیستم تزریق، به سیال غیر واکنشگر که نقش حامل را دارد، وارد می‌شود. معمولاً حامل ممکن است محلول بافر، محلولی از یک نمک و یا آب باشد. توده نمونه درون لوله حرکت کرده و در محل لوله T شکل (ناحیه اختلاط) با محلول واکنشگر، که از طریق لوله دیگری و توسط یک پمپ (معمولاً پمپ پرستالتیک^۱) به طرف ناحیه اختلاط^۲ انتقال یافته، ترکیب می‌شود. مخلوط نمونه و واکنشگر از درون لوله ماریپیچی مخلوط کننده گذشته و به آشکارساز می‌رسد تا علامت خاص مربوط به واکنش بین نمونه و واکنشگر ثبت گردد. در مدت عبور نمونه و واکنشگر از ماریپیچ مخلوط کننده توده نمونه به تدریج به درون سیال واکنشگر نفوذ کرده و در ضمن این عمل واکنش مورد نظر انجام می‌گیرد و نتیجه حاصل در آشکارساز مشخص می‌شود. محلول پس از عبور از آشکارساز به طرف فاضلاب هدایت می‌شود[۵۳].

همچنان که در بخش (۲-۱-۲) بیان شد یکی از مزایای FIA تکرارپذیری بالای این سیستم تجزیه‌ای است. شکل (۲-۴) پاسخ یک آشکارساز نوعی را در یک سیستم FIA که برای یک محلول رنگی که به صورت تکرار پذیر به سیستم تزریق شده را نشان می‌دهد. از روی این شکل تکرار پذیری بسیار عالی سیستم‌های FIA به خوبی مشخص است[۵۳].



شکل (۲-۴) - پاسخ یک آشکارساز نوعی به محلول رنگی که به طور متوالی به سیستم تزریق شده است

^۱ - Peristaltic pump

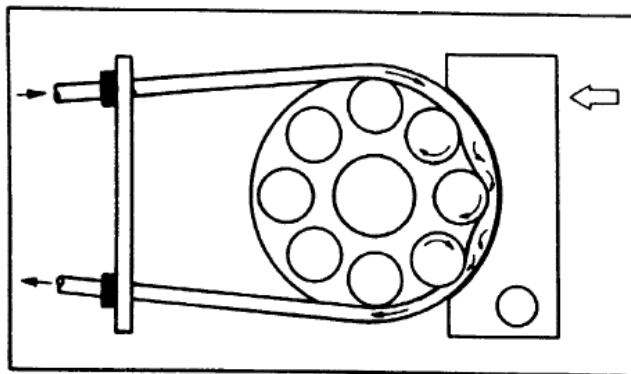
^۲ - Mixing coil

۳-۲-۲- اجزای اساسی در سیستم (FIA)

در این قسمت اجزای متفاوت بکار رفته در یک سیستم معمولی FIA را معرفی می کنیم.

۱-۳-۲-۲- وسایل انتقال دهنده نمونه و واکنشگرها

استفاده از پمپ پریستالتیک معمول ترین روش انتقال نمونه و واکنشگرها در این سیستمها می باشد. پمپ پریستالتیک، وسیله‌ای است که با غلطک‌های خود سیال را در داخل لوله‌های پلاستیکی فشرده و به جلو می‌راند. اساس کاریک پمپ پریستالتیک در شکل (۲-۵) نشان داده شده است. همان طوریکه در شکل دیده می‌شود، در هر لحظه حداقل سه غلطک با لوله‌ها در تماس بوده و فشار ناشی از آنها می‌تواند جریان پیوسته‌ای از سیال‌ها را درون لوله‌ها ایجاد کند.



شکل (۲-۵) - نمایش اثر متقابل غلطک‌های پمپ پریستالتیک و لوله‌های آن

سرعت جریان محلول‌ها را می‌توان با تنظیم سرعت موتور و انتخاب قطر داخلی لوله‌ها کنترل کرد. امروزه لوله‌هایی با قطرهای داخلی متنوع از ۰.۲۵ میلی‌متر در دسترس هستند که امکان ایجاد جریان‌های از ۰.۰۰۵ / ۴۰ میلی‌لیتر بر دقیقه را فراهم می‌کنند، در پمپ‌های پریستالتیک معمولاً غلطک‌ها دارای طول کافی هستند و می‌توانند به طور همزمان در چندین لوله جریان ایجاد کنند.

لوله‌های مورد استفاده در پمپ پریستالتیک از جنس‌های مختلفی ساخته می‌شوند. معمولاً لوله‌ها از جنس پلی وینیل کلراید، سیلیکون و دیگر مواد پلاستیکی ساخته می‌شوند و نوع لوله مورد

استفاده با توجه به سیال جاری باید انتخاب شود. برای سیال‌های آبی و الکلی، می‌توان از لوله‌های پلی وینیل کلراید^۱ استفاده کرد ولی برای حلال‌های خیلی اسیدی و یا قلیایی و همچنین محلول‌های آلی، باید از لوله‌های مخصوص استفاده کرد [۵۱].

۲-۲-۳-۲- ماریپیج واکنش^۲

همچنان که در شکل (۲-۳) نشان داده شده است، در اغلب سیستم‌های تزریق در جریان، یک لوله ماریپیجی وجود دارد که به ماریپیج مخلوط کننده یا ماریپیج واکنش معروف است و هدف، افزایش اختلاط شعاعی نمونه و واکنشگر با همدیگر می‌باشد تا علامت ایجاد شده از این اختلاط بزرگتر و مشخص‌تر باشد [۵۱].

۲-۳-۳- سیستم‌های تزریق نمونه^۳

سیستم‌های تزریق نمونه در روش‌های تجزیه‌ای تزریق در جریان، مشابه سیستم‌های تزریقی کروماتوگرافی مایع به خصوص HPLC می‌باشند. برای یک تجزیه موفق لازم است که محلول نمونه با سرعت و به صورت یک توده واحد از مایع تزریق شده و در هنگام تزریق در جریان حاصل اغتشاش ایجاد نکند، به همین دلیل مطمئن‌ترین راه تزریق نمونه در جریان پیوسته استفاده از شیر تزریق چرخان^۴ و لوپ نمونه برداری^۵ است. شکل ساده‌ای از یک سیستم تزریق شش قسمتی در شکل (۲-۶) نشان داده شده است. در این شکل، دو مرحله پر شدن مدار نمونه برداری و سپس تزریق نمونه مشخص شده است [۵۱].

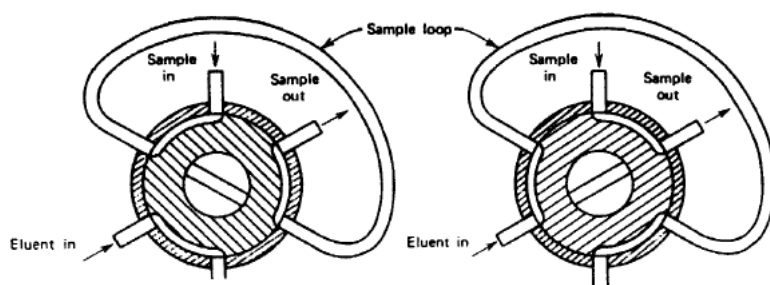
^۱ - Poly vinyl chloride

^۲ - Reaction coil

^۳ - Injectors

^۴ - Rotatory injection valve.

^۵ - Sampling loop



شکل (۶-۲) - سیستم تزریق شش قسمتی [۵۳]

۴-۳-۲-۲ آشکار سازها^۱

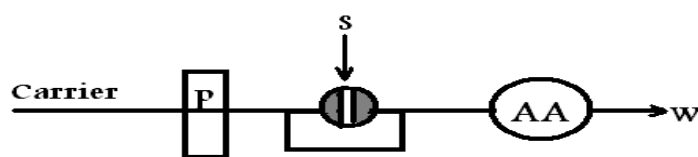
آشکارسازهایی که در سیستم‌های تزریق جریانی استفاده می‌شوند، مشابه آشکارسازهای HPLC می‌باشند. انواع آشکارسازهایی که مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارتند از: جذب و نشر اتمی، جذب ملکولی، فلئورسانس ملکولی، روش‌های الکتروشیمیایی، شکست سنجی، کدرسنجی، طیف سنجی زیرقرمز با تبدیل فوری، طیف سنجی رامان، طیف سنجی جرمی و روش‌های رنگ سنجی می‌باشند [۵۱].

۴-۲-۲ FIA وسیله‌ای برای انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه

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

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

^۱ - Detectors



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

طرح نشان داده شده در شکل (۷-۲) امکان دستیابی به انتقال تکرارپذیر و مکرر نمونه را فراهم می کند .

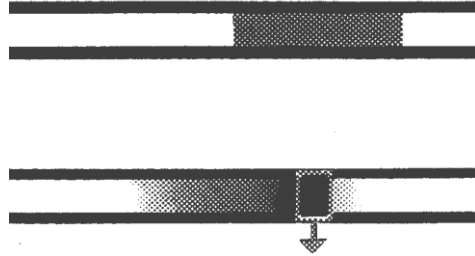
از دیگر مزایای ترکیب روش FIA با روش جذب اتمی افزایش فرکانس نمونه برداری است. آنچه که دارای اهمیت است این است که در طی زمان لازم برای تزریق یک نمونه به روش تزریق معمولی، با روش FIA امکان تزریق دو نمونه جداگانه وجود دارد. مزیت دیگر این روش این است که آشکارساز نیاز به مدت زمان کوتاهی برای نمایش سیگنال نمونه دارد و در بقیه‌ی زمان آشکارساز توسط محلول حاصل تمیز می‌شود، بنابراین نسبت زمان شستشو به نمونه گذاری بسیار بالا بوده و در نتیجه امکان مسدود شدن شعله به واسطه میزان نمک بالا بسیار کاهش یافته یا به صفر می‌رسد.

یکی دیگر از کاربردهای FIA استفاده از آن برای انتقال و پیش تغلیظ نمونه به صورت بر - خط است. این هدف هنگامی قابل دستیابی است که FIA با راکتورهای ستونی مناسب همراه شود. با توجه به اینکه در این پروژه از روش FIA برای پیش تغلیظ و وارد سازی نمونه و FAAS به صورت برخط استفاده شده است لذا در بخش‌های بعدی مروری بر این کاربرد FIA می‌کنیم [۵۳].

روش پیش تغلیظ بر - خط نمونه به روش FIA

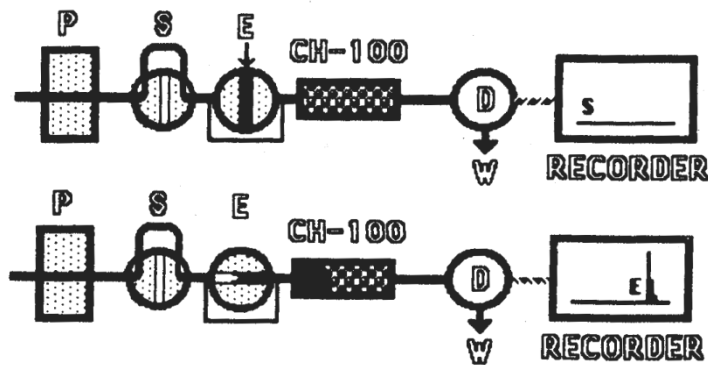
قواعد تکنیک پیش تغلیظ بوسیله روش FIA در شکل (۸-۲) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود غلظت آنالیت در ستون به وسیله‌ی یک ستون کوچک پر شده

با جاذب افزایش می‌یابد و سپس به وسیله‌ی حجم کوچکی از محلول شسته می‌شود. بعلاوه چگونگی ایجاد پراکندگی کمتر برای نمونه با وارد کردن مقدار نسبتاً زیاد محلول نمونه نشان داده شده است.



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

این روش برای دست‌یابی به حساسیت در اندازه‌گیری مقادیر خیلی کم کاتیون و آنیون عناصر در محلول‌های خیلی رقیق با آشکارسازی توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله استفاده می‌شود. هر چرخه نمونه‌گیری شامل دو عملیات جداگانه شامل پیش تغلیظ و شویش می‌باشد.



شکل (۹-۲) - سیستم ساده تک‌کاناله با دو دریچه FIA برای پیش تغلیظ بر - خط مقادیر بسیار کم یونهای فلزی

ساده‌ترین روش، سیستم FIA تک‌کاناله که دارای دو دریچه است، می‌باشد. در ابتدا حجم زیادی از نمونه (مثلاً ۵ میلی‌لیتر) توسط دریچه‌ی (S) به درون جریان حامل تزریق می‌شود و به جلو رانده می‌شود. سپس حجمی کوچک از شوینده (همانند ۵۰ میکرولیتر از نیتریک اسید ۱ مولار) توسط دریچه‌ی دوم (E) تزریق شده و آنالیتی را که در حدود ۱۰۰ برابر پیش تغلیظ شده است به

سمت آشکارساز می‌برد. مهمترین مزیت پیش تغلیظ به صورت بر - خط این است که نمونه و استانداردها متحمل رفتار مشابهی از زمان تزریق تا زمان آشکار سازی شده و ستون تبادلگر یون صورت مشابه برای همه‌ی نمونه‌ها و استانداردها استفاده می‌گردد. در نتیجه هندسه‌ی جریان و واکنش‌هایی که به دنبال آن رخ می‌دهد در سیستم FIA به صورت دقیق و تکرارپذیر انجام می‌شود. در این روش جذب کمی آنالیت از محلول شرط لازم نمی‌باشد اما شستشوی پس از آن بایستی به صورت کمی انجام شود.

افراد دیگر طرح موجود در شکل (۲-۹) را اصطلاح کردند و سیستمی با دو پمپ پیش تغلیظ ارائه دادند که به طور متناوب کار می‌کنند. مزیت این طرح این است که هنگامی که یک ستون در مرحله‌ی پیش تغلیظ است ستون دیگر در مرحله شویش است یا برعکس. همان‌گونه که چرخه‌ی عملکرد هر یک از ستون‌ها شامل مرحله بارگیری (زمانی که نمونه به درون حلقه داخلی نمونه تزریق می‌شود)، مرحله تبادل یون و مرحله شویش می‌باشد. مرحله شویش بسیار سریعتر از مرحله بارگذاری است. در نتیجه با این طرح تنها هدف دست یافتنی اصلاح فرکانس نمونه گذاری می‌باشد. نمی‌توان اصلاحاتی در مرحله شویش انجام داد زیرا مراحل تعیین کننده سرعت، مراحل بارگیری و تبادل یون است [۵۵].

۲-۳- طیف جذب اتمی

۲-۳-۱- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی

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

تاریخچه‌ی طیف سنجی نوری به سال ۱۶۷۲ بر می‌گردد. در آن زمان نیوتن مشاهده نمود وقتی که نور خورشید از داخل منشور عبور می‌کند به رنگ‌های گوناگونی تجزیه می‌گردد. در سال-

های ۱۸۰۲ و ۱۸۱۷ به ترتیب ولاستون^۱ و فرانهورفر^۲ خطوط جذبی سیاهی را در طیف خورشید مشاهده کردند. اصول بنیادی طیف‌های جذب اتمی توسط بونزن^۳ و کیرشهف^۴ در سال ۱۸۶۰ توصیف گردید. در طی نیمه‌ی اول قرن بیستم روش‌های جذب به طور گسترده‌ای توسط ستاره شناسان برای مطالعه‌ی فلزات در ستاره‌ها به کار گرفته شد. کاربرد واقعی جذب اتمی برای تجزیه‌ی شیمیایی اولین بار در سال ۱۹۵۵ توسط والش^۵، آلکیمید^۶، میلانز^۷ انجام گرفت. والش طرح جذب اتمی را در سال ۱۹۵۳ ارائه داد و این دستگاه به صورت تجاری در سال ۱۹۵۹ وارد بازار شد [۵۶].

۲-۳-۲- دستگاهوری جذب اتمی

اجزای سازنده‌ی دستگاه‌های اسپکتروسکوپی جذب اتمی عبارتند از :

۱- منبع تابش

۲- نگهدارنده‌ی نمونه

۳- طول موج‌گزین

۴- آشکار ساز

۵- تقویت کننده

۶- پردازشگر علامت

۲-۳-۳- منابع تابش اولیه

متداولترین منابع تابش مقدماتی مورد استفاده لامپ کاتدی توخالی^۸ (HCL) و لامپ تخلیه بدون الکتروود (EDL)^۹ هستند. هر دو این لامپ‌ها بر اساس تخلیه در فشار پایین می‌باشند. لامپ-

^۱ - Welaston

^۲ - Fraunhofer

^۳ - Bunsen

^۴ - Kirchoff

^۵ - Walsh

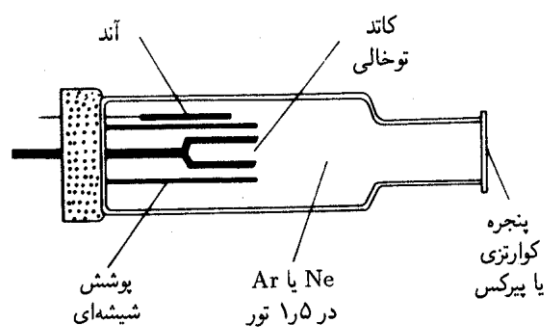
^۶ - Alkemade

^۷ - Milatz

^۸ - Hollow Cathod Lamp(HCL)

^۹ - Electrodeless Discharge Lamp

های کاتدی تو خالی (HCL) متداولترین منبع برای اندازه گیری‌های جذب اتمی، است. تصویر این لامپ در شکل (۲-۱۰) نشان داده شده است. این لامپ متشکل از یک لوله شیشه‌ای با دیواره‌ی ضخیم است که در یک سر آن پنجره‌ای شفاف تعبیه شده است. دو سیم تنگستن در داخل سر دیگر لوله لحیم شده اند. یکی از این سیم‌ها به عنوان آند عمل می‌کند. به انتهای سیم دیگر یک استوانه‌ی تو خالی فلزی وصل شده است. این استوانه به عنوان کاتد عمل کرده و از جنس فلزی است که طیف آن مورد نظر است و یا برای نگهداری لایه‌ای از این فلز عمل می‌کند. لوله با گاز خالص نئون و یا آرگون پر می‌شود. یونش گاز بی اثر هنگامی اتفاق می‌افتد که پتانسیلی به بزرگی ۳۰۰ ولت بین دو الکتروود اعمال و جریانی در حدود ۱۵-۵ میلی آمپر در اثر مهاجرت یون‌ها و الکترون‌ها تولید شود. اگر پتانسیل به اندازه‌ی کافی بزرگ باشد، کاتیون‌های گازی انرژی جنبشی کافی برای کندن بعضی از اتم‌های فلزی از سطح کاتد را کسب و یک ابر اتمی تولید می‌کنند. این فرایند را بیرون اندازی^۱ می‌نامند. بخشی از اتم‌های فلزی بیرون انداخته شده در حالت‌های برانگیخته‌اند و بنابراین تابش ویژه‌ی خود را هم چنان که به حالت پایه بر می‌گردند نشر می‌کنند. در نهایت اتم‌های فلزی مجدداً به سطح کاتد یا دیواره‌های شیشه‌ای لوله نفوذ می‌کنند و ته نشین می‌شوند [۵۷].



شکل (۲-۱۰) - سطح مقطع شمایی یک لامپ کاتدی تو خالی [۵۷]

۲-۳-۴- اتم سازها در جذب اتمی

^۱ - Sputtering

انواع اتم سازها در جدول (۱-۲) فهرست شده است. از بین اتم سازهای ذکر شده در این

جدول، اتم سازهای شعله‌ای به دلیل کاربرد در اینجا توضیح داده می شود [۵۷].

جدول (۱-۲) - انواع اتم سازهای به کار گرفته شده برای اسپکتروفتومتری اتمی

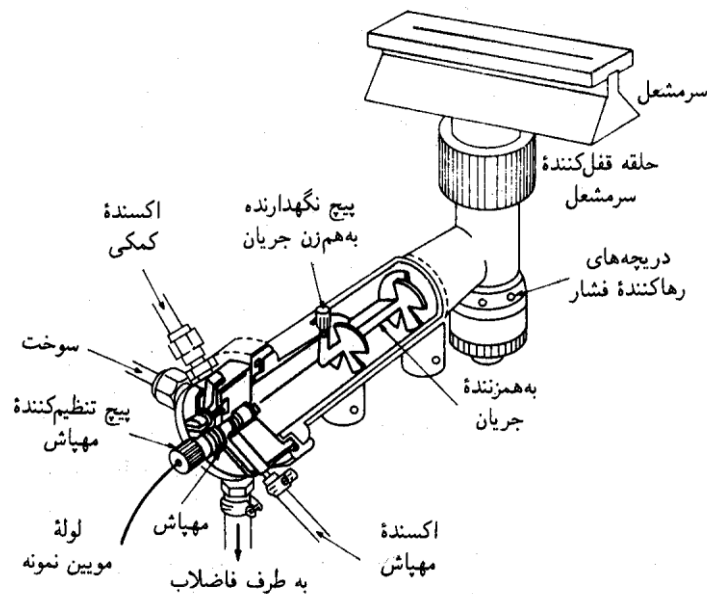
نوع اتم ساز	دمای اتم سازی نوعی (\dot{C})
شعله	۱۷۰۰ تا ۳۱۵۰
تبخیر الکترو گرمایی	۱۲۰۰ تا ۳۰۰۰
پلاسمای جفت شده ی القایی	۴۰۰۰ تا ۶۰۰۰
پلاسمای آرگون با جریان مستقیم	۴۰۰۰ تا ۶۰۰۰
پلاسمای آرگون القایی ریز موج	۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰
پلاسمای تخلیه ای افروزشی	نا گرمایی
قوس الکتریکی	۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰
جرقه ی الکتریکی	۴۰۰۰۰

۲-۳-۴-۱- اتم سازهای شعله ای

اتم سازهای شعله ای در اسپکتروفتومتری جذب اتمی، فلوئورسانی و نشری به کار گرفته می شوند. از نظر رفتار تکرارپذیری، به نظر میرسد که اتم سازی با شعله بر روشهایی مانند تبخیر الکتروگرمایی، قوس الکتریکی، جرقه الکتریکی و ... به استثنای پلاسمای جفت شده القایی برتری دارد. از نظر کارایی نمونه برداری و بنابراین حساسیت، سایر روشهای اتم سازی خیلی بهترند. علت این عیب روشهای شعله ای کوتاه بودن زمان توقف اتمهای آزاد در مسیر جذب بوده در نتیجه موجب بازده پایین سیستم مشعل - مه پاش می شود. عامل دیگر رقیق سازی اتمهای آن با گازهای احتراقی می باشد .

در جذب اتمی بیشتر، از دو نوع مشعل تمام مصرف کن و پیش مخلوط کن استفاده می شود. در مشعل تمام مصرف کن محلول نمونه، سوخت و اکسیدان از داخل کانالهای جدا انتقال داده می شود. سپس در دهانه پایه مشعل شعله با یکدیگر مخلوط می شوند. در مشعل پیش مخلوط کن نمونه

به داخل یک محفظه بزرگ به وسیله جریانی از اکسنده مکیده می شود (اثر برنولی)^۱ سپس مه رقیق نمونه، اکسنده و سوخت مخلوط می شوند و سپس به طرف دهانه مشعل رانده می شوند. مشعل‌های پیش مخلوط کن، مشعل‌هایی با جریان آرام، شعله ای نسبتاً بی صدا و با طول مسیر بلند فراهم می کنند. این خواص سبب بهتر شدن حساسیت و تکرار پذیری می شوند. در این نوع مشعل محفظه پیش مخلوط کن حاوی مخلوطی از گازهای منفجره است. که اگر سرعت‌های جریان کافی نباشند، ممکن است با پس زدن شعله مشتعل شود. به همین دلیل سیستم به دریچه رها کننده‌ی فشار مجهز شده است. در عمل به دلیل حساسیت و تکرار پذیری بالا و مسدود شدن کمتر دهانه شعله و غیره مشتعل پیش مخلوط کن بر مشعل تمام مصرف کن ترجیح داده می شود. تصویر یک مشعل پیش مخلوط کن در شکل (۲-۱۱) نشان داده شده است [۵۷].



شکل (۲-۱۱) - تصویر یک مشعل پیش مخلوط کن [۵۷]

۲-۳-۴-۲- مه پاش

تشکیل اتم‌های آزاد در شعله و پلاسما به خصوصیات سیستم انتقال دهنده مه‌پاش اتمی کننده وابسته است. نوع مه‌پاش استفاده شده بر روی بازده مه‌پاشی، حلال زدایی و تبخیر تاثیر می

1- Bernouli

گذارد. در اینجا متداول ترین انواع مه‌پاش‌های مورد استفاده در اسپکترومتری اتمی ذکر شده و به جهت کاربرد وسیع مه‌پاش‌های بادی این نوع مه‌پاش‌ها توضیح داده می‌شوند [۵۷].

۱- مه‌پاش‌های بادی^۱

۲- مه‌پاش متخلخل^۲

۳- مه‌پاش مافوق صوت^۳

۴- مه‌پاش برای مواد جامد معلق زیاد^۴

۵- مه‌پاش مولد قطرات مجزا^۵

۲-۳-۴- مه‌پاش بادی

متداولترین مه‌پاش‌ها، مه‌پاش بادی است. این مه‌پاش‌ها به دو صورت مه‌پاش‌های بادی متحدالمرکز^۶ و مه‌پاش‌های بادی عمومی^۷ وجود دارند. در این مه‌پاش‌ها یک جریان متراکم گاز (اکسیدان)، محلول را به صورت مه یا افشانه در می‌آورد [۵۷].

سرعت و راندمان مه‌پاشی به پارامترهای زیر وابسته است :

۱- میزان افت فشار در طول لوله‌های موئینه نمونه

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

۳- ویسکوزیته محلول (اثر معکوس)

۲-۳-۵- فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه‌های اتمی

^۱ - Pneumatic Nebulizer

^۲ - Frit Nebulizer

^۳ - Ultrasonic Nebulizer

^۴ - High Solid Nebulizer

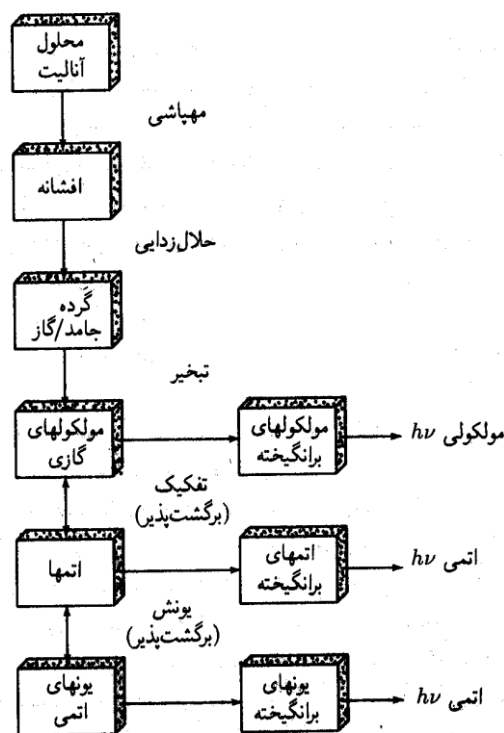
^۵ - Isolated Droplet Generator Nebulizer

^۶ - Concentric Pneumatic Nebulizer

^۷ - Angular or Cross Flow Pnumatic Nebulizer

فرآیندهای لازم برای تبدیل محلول نمونه به بخار اتمی با وارد کردن پیوسته نمونه به اتم ساز ، در شکل (۲-۱۲) نشان داده شده است .

همانطور که مشاهده می شود سیستم وارد کننده نمونه، نمونه را به صورت افشانه‌ای با قطرات بسیار ریز به محیط شعله وارد می کند. چنین فرآیندی به اصطلاح مه‌پاشی نامیده می شود. دمای بالای شعله باعث تبخیر حلال و سپس تبخیر آئروسول خشک باقیمانده می شود. هنگامی که اتم‌های آزاد شکل می گیرند می توانند توسط برخورد با تابش برانگیخته شوند تا خطوط طیفی حاصل شود و با اینکه با تشکیل اتم‌های آزاد این اتم‌ها در معرض تابش منبع برانگیخته شده و باعث کاهش در شدت تابش منبع می شوند [۵۷].



شکل (۲-۱۲) - فرایندهای انجام شده طی اتمساز

۲-۳-۶- اصول اندازه گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی

فرآیند تجزیه‌ای در اسپکتروسکوپی جذب اتمی شامل تبدیل مولکول‌ها با یون‌ها به اتم‌های آزاد و سپس اندازه گیری میزان جذب تابش به وسیله این اتم‌های آزاد می باشد .

بر اساس رابطه ی (۱-۲) جذب در اتم‌ها از قانون بیر پیروی می کند :

$$I_1 = I_0 e^{-a.b.c}$$

در این رابطه I_1 مقدار نور خارج شده از یک محلول، I_0 شدت نور وارد شده به محلول a ضریب جذب، b طول مسیر نور، C غلظت محلول می باشند.

اگر چه اصول پایه ای قانون بیر- لامبرت در اسپکتروسکوپی جذب اتمی به کار برده می شود، در عمل به کار بردن این رابطه به صورتی که هست برای اندازه‌گیری غلظت آنالیت، امکانپذیر نمی باشند. این بدان جهت است که در اسپکتروسکوپی مولکولی محلول‌های مورد تجزیه یکنواخت بوده و غلظت مولکولی در تمام طول مسیر جذب نور ثابت می باشد. لیکن در یک سیستم از اتم‌های آزاد، غلظت اتم‌های آزاد در طول مسیر جذب نور ثابت نمی ماند. به این دلیل قانون بیر- لامبرت را نمی توان مستقیماً برای تعیین غلظت اتم‌های آزاد از محلول نمونه به کار برد. تعداد اتم‌ها در مسیر نور در حالت تعادل ترمودینامیکی با محلول نمونه و با محصولات احتراق می باشد. این تعداد اتم‌های آزاد، به غلظت فلزی که در نمونه تعیین می شود، بستگی دارد. بنابراین می توان یک منحنی استاندارد که میزان جذب را به غلظت ارتباط می دهد رسم کرد [۵۸].

فصل سوم

تجربی

۳-۱- جداسازی، پیش تغلیظ و اندازه گیری پیوسته مقادیر بسیار کم کروم (III)

و کروم (VI) با روش اسپکترومتری جذب اتمی

با وجود اینکه کروم (III) گونه‌ای غیرسمی است و برای متابولیسم قند خون لازم می باشد، ولی کروم (VI) حتی در مقادیر بسیار کم آن هم ایجاد سمیت نموده و مصرف دراز مدت آن باعث بروز بیماری‌های خطرناکی از جمله سرطان می شود، لذا اندازه گیری دقیق و صحیح مقادیر کروم (III) و کروم (VI) در نمونه‌های مختلف محیطی از اهمیت زیادی برخوردار است. در این پروژه یک روش بسیار حساس و ساده برای جداسازی و اندازه‌گیری دو گونه کروم بر اساس پیش تغلیظ جریان پیوسته و اسپکترومتری جذب اتمی ارائه می شود.

۳-۲- مواد شیمیایی و محلول‌های مورد استفاده

جدول (۳-۱) - مواد شیمیایی مورد نیاز در تهیه محلول‌ها و مواد استفاده شده

شرکت	فرمول	ماده
ریدل ^{۷۴}	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	کروم کلراید (III)
مرک ^{۷۵}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	پتاسیم دی کرومات
مرک	HCl	هیدروکلریک اسید
مرک	NH_3	آمونیاک
مرک	NH_4NO_3	آمونیم نترات
مرک	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	دی پتاسیم هیدروژن فسفات
مرک	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	سدیم دی هیدروژن فسفات
مرک	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2$	۲ - هیدروکسی نفتالدهید
مرک	$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$	دی اتیلن تری آمین
مرک	$(\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl})_n$	پلی استیرن کلرو متیله
مرک	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	دی اکسان
مرک	CH_3OH	متانول

^{۷۴} - Riedel

^{۷۵} - MERK

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

محلول‌های کروم(III) و کروم(VI) با غلظت ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از انحلال ۵/۲۸۲۹ گرم از کروم(III) کلرید شش آب و ۳/۱۷۵ گرم پتاسیم دی‌کرومات دو آب در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. محلول‌های با غلظت کمتر در هر روز از محلول غلیظ تهیه می‌شدند.

محلول بافر با $\text{pH}=6/7$ از اختلاط حجم‌های معین از محلول‌های ۱/۱۵ مولار سدیم دی‌هیدروژن فسفات و ۱/۱۵ مولار دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات تهیه شده و سپس pH محلول به کمک pH متر دقیقاً تنظیم گردید [۵۹]. محلول پنج نرمال هیدروکلریک اسید و آمونیاک به ترتیب از حل کردن ۴۱/۴ و ۳۷/۴۵ میلی‌لیتر از محلول تجاری آنها در بالن صد میلی‌لیتری ساخته شد. محلول آمونیوم نیترات پنج نرمال از حل کردن ۴۰/۰۳ گرم نمک مرک آن در بالن حجمی صد میلی‌لیتری ساخته شد. محلول ۱/۵ مولار هیدروکلریک اسید از رقیق کردن ۱۵ میلی‌لیتر از محلول پنج نرمال آن با آب دوبار تقطیر در بالن پنجاه میلی‌لیتری ساخته شد. مخلوط آمونیوم نیترات ۲/۵ مولار و آمونیاک ۱/۰ مولار به ترتیب از رقیق سازی ۲۵ و ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های پنج نرمال آمونیوم نیترات و آمونیاک در یک بالن پنجاه میلی‌لیتری ساخته شدند.

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

لیگاند طبق روش ذکر شده در مراجع [۶۰-۶۱] تهیه شد. ۱۷/۲ گرم (۰/۱ مول) ۲- هیدروکسی نفتالدهید در ۷۵/۰ میلی‌لیتر متانول حل شده و قطره قطره به محلول حاوی ۵/۱۵ گرم (۰/۰۵۰ مول) دی اتیلن تری آمین حل شده در ۲۵/۰ میلی‌لیتر متانول در یک بالن رفلاکس ۲۵۰/۰ میلی‌لیتری اضافه گردید. سپس مخلوط واکنش به مدت یک ساعت رفلاکس شده و بعد از کاهش حجم محلول به ۵۰ میلی‌لیتر، اضافی حلال تحت جریان هوا تبخیر شد. در نهایت مایع ویسکوز زرد رنگ حاصل شده در شرایط خلأ خشک گردید. نتایج حاصل از طیف IR و UV-Vis برای جاذب بصورت زیر می‌باشد:

IR(KBr): ۳۴۵۰, ۲۹۵۰, ۲۸۸۵, ۱۶۳۵, ۱۵۸۳, ۱۴۶۰, ۱۲۸۰, ۱۲۱۵, ۱۱۴۵, ۱۰۴۵, ۸۴۵, ۷۵۰
cm⁻¹

UV-Vis, λ_{\max} (nm): ۴۰۰, ۳۱۰, ۲۸۵, ۲۴۷, ۲۲۰

۳-۴- واکنش لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین با

پلی استیرن کلرو متیله (تهیه جاذب)

جاذب مطابق روش گزارش شده در مرجع [۶۲] تهیه گردید. به این منظور در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، مقدار ۵/۰ گرم از پلی استیرن کلرومتیله به ۵۰ میلی لیتر دی اکسان اضافه شد. سپس مقدار ۲/۰ گرم از لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین به مخلوط بالن اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت دو روز رفلاکس شد و پس از آن محتوی بالن را دکانته و ابتدا چند بار با دی اکسان و سپس چندین بار با متانول شستشو داده شد. سپس به مدت دو ساعت برای خشک کردن در آون در دمای ۱۰۰°C قرار داده شد. مقدار نیتروژن بر اساس آنالیز عنصری برابر ۳/۴۵٪ بدست آمد. نتایج حاصل از طیف IR به صورت زیر می باشد:

IR(KBr): ۳۴۲۵, ۳۰۲۵, ۲۹۱۵, ۱۶۳۵, ۱۵۸۶, ۱۴۷۷, ۱۴۵۲, ۱۴۲۶, ۱۳۴۹, ۱۲۸۰, ۱۲۱۰,
۱۱۵۰, ۱۰۷۰, ۱۰۵۰, ۹۸۵, ۹۰۵, ۸۶۵, ۸۴۵, ۷۵۰, ۶۹۷, ۵۶۳, ۴۹۰ cm⁻¹

به منظور تأیید اتصال لیگاند بر روی پلیمر طیف IR آن در نواحی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ ثبت شد. پیک مربوط به C-Cl گروه‌های CH₂Cl پلیمر در ناحیه ۱۲۶۴ cm⁻¹ ظاهری گردد و بعد از اتصال لیگاند به پلی استیرن این پیک حذف می گردد. همچنین یک پیک در نواحی ۱۶۳۵ cm⁻¹ مربوط به پیوند ایمینی C=N- لیگاند در طیف IR پلیمر اصلاح شده با لیگاند ظاهر می شود در حالیکه این پیک در طیف IR پلیمر به تنهایی ظاهر نمی گردد. این شواهد بیانگر اتصال کمپلکس بر روی پلیمر است.

۳-۵- تهیه ستون پیش تغلیظ

برای تهیه ستون پیش تغلیظ از لوله‌های پلی اتیلنی با قطر داخلی ۲ میلی متر استفاده شد. مقدار صد میلی گرم از پلی استیرن اصلاح شده توسط لیگاند N,N-بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین برای پر کردن ستون به طول ۷/۵ سانتی متر به روش خشک استفاده شد. به منظور خارج نشدن ماده پر کننده ستون، دو انتهای آن توسط پشم شیشه مسدود شد. پس از پر کردن و آماده سازی، ستون ابتدا به مدت یک دقیقه با آب دوبار تقطیر، سپس به مدت یک دقیقه با هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار و سپس به مدت یک دقیقه با آمونیاک ۲/۰ مولار با سرعت جریان ۴ میلی لیتر بر دقیقه شستشو داده شد. مقدار اضافی آمونیاک با عبور آب دوبار تقطیر تا نزدیک به خنثی شدن شستشو گردید.

۳-۶- وسایل و دستگاه‌های لازم

تمامی اندازه‌گیری‌ها توسط دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای شیمادزو مدل AA-670 مجهز به لامپ کاندی تو خالی کروم و شعله‌ی هوا- استیلن انجام شد. پارامترهای دستگاهی مطابق با شرایط ذکر شده در جدول (۳-۲) تنظیم گردید.

جدول (۳-۲) - تنظیمات دستگاهی اسپکترومتر جذب اتمی شعله

عنصر	کروم
طول موج (nm)	۳۵۷/۹
جریان لامپ (mA)	۵
پهنای شکاف (nm)	۰/۵
سرعت جریان استیلن (L/min)	۲/۶
سرعت جریان هوا (L/min)	۸
ارتفاع شعله (mm)	۶
طول مشعل (cm)	۱۰

برای تنظیم pH محلول‌های بافری از دستگاه pH متر مدل ۷۴۴ ساخت شرکت مترام ۷۶ مجهز به الکتروود شیشه‌ی ترکیبی استفاده شد. برای پمپ محلول نمونه از یک پمپ پرستالتیک مدل ۵۲۰۱ (شرکت هایدولف^{۷۷}) مجهز به لوله‌های با جنس تایگون^{۷۸} با قطرهای داخلی متفاوت و سرعت چرخش موتور قابل تنظیم استفاده گردید. سرعت جریان موردنظر از نمونه با بکارگیری لوله‌های تایگون با قطر مناسب و تنظیم سرعت چرخش موتور پمپ تنظیم گردید. شیر انتخاب^{۷۹} شش راهه رثوداین^{۸۰} مدل ۵۰۱۱ ساخت شرکت ساپلکو^{۸۱} برای مراحل پیش تغلیظ و شویس استفاده شد. لوله‌های پلی اتیلنی با قطر ۲ میلی‌متر برای تهیه‌ی ستون فاز جامد استفاده گردید. طیف‌های UV-Vis بوسیله‌ی اسپکتروفتومتر شیمادزو مدل UV-۱۶۰ و طیف‌های IR بوسیله‌ی اسپکتروفتومتر شیمادزو مدل IR-۴۷۰ ثبت گردید.

۳-۷- سیستم شیمیایی مورد استفاده

بررسی‌های اولیه نشان داد که در pH های نزدیک به $pH=7/0$ ، جاذب سنتزی مورد استفاده توانایی بازداری هر دو گونه کروم(III) و کروم(VI) را به طور کمی دارا می باشد. بررسی‌های بیشتر نشان داد که محلول هیدروکلریک اسید قادر است یون‌های کروم(III) بازداری شده را بصورت انتخابی شویس نماید. در حالیکه مخلوط آمونیوم نیترات و آمونیاک توانایی شویس یون‌های کروم(VI) ستون را دارد. بنابراین برای اندازه گیری و گونه شناسی یون‌های کروم(III) و کروم(VI) با استفاده از یک ستون و یکبار عمل پیش تغلیظ، از شویس ترتیبی ابتدا با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید برای شویس کروم(III) و سپس از مخلوط آمونیوم نیترات و آمونیاک برای شویس کروم(VI) استفاده شد. آزمایشات بیشتر برای انتخاب توالی نشان داد که اگر ابتدا ستون حاوی یون‌های کروم(III) و

^{۷۶} - Metrohm

^{۷۷} - Heidolph

^{۷۸} - Tygon

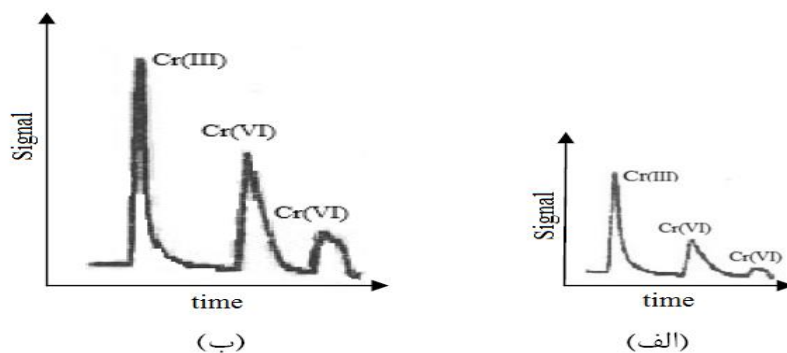
^{۷۹} - Selection Valve (SV)

^{۸۰} - Rheodyne

^{۸۱} - Supelco

کروم(VI) بازداری شده، بوسیله محلول هیدروکلریک اسید شسته شود و سپس ستون با مخلوط آمونیوم نیترات و آمونیاک شسته شود شویش دوگونه بصورت مستقل و بدون خطا امکان پذیر است. ولی اگر ابتدا شویش با مخلوط آمونیوم نیترات و آمونیاک انجام شود و سپس از شوینده هیدروکلریک اسید استفاده گردد در شویش اول مقداری از کروم(III) همراه با کروم(VI) شسته می شود. بنابراین ابتدا ستون با تزریق محلول هیدروکلریک اسید شسته شد(شویش کروم(III)) و سپس بوسیله تزریق مخلوط آمونیوم نیترات و آمونیاک شسته شد (شویش کروم(VI)).

میزان کامل بودن شویش یون‌های کروم(III) و کروم(VI) بوسیله تزریق متوالی دو شوینده متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور به ستون حاوی یون‌های کروم(III) و کروم(VI) بازداری شده ابتدا دوبار متوالی محلول هیدروکلریک اسید و سپس دوبار متوالی مخلوط آمونیوم نیترات و آمونیاک تزریق گردید. سیگنال‌های ثبت شده در شکل (۳-۱) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل دیده می شود شویش کروم(III) توسط یک بار شویش با HCl به طور کامل و کمی انجام گرفته و احتیاج به شویش بیشتر ندارد. در صورتیکه شویش کروم(VI) با یک بار شویش به طور کامل انجام نشده و برای تکمیل شویش آن نیاز به دوبار تزریق متوالی مخلوط آمونیوم نیترات و آمونیاک است.

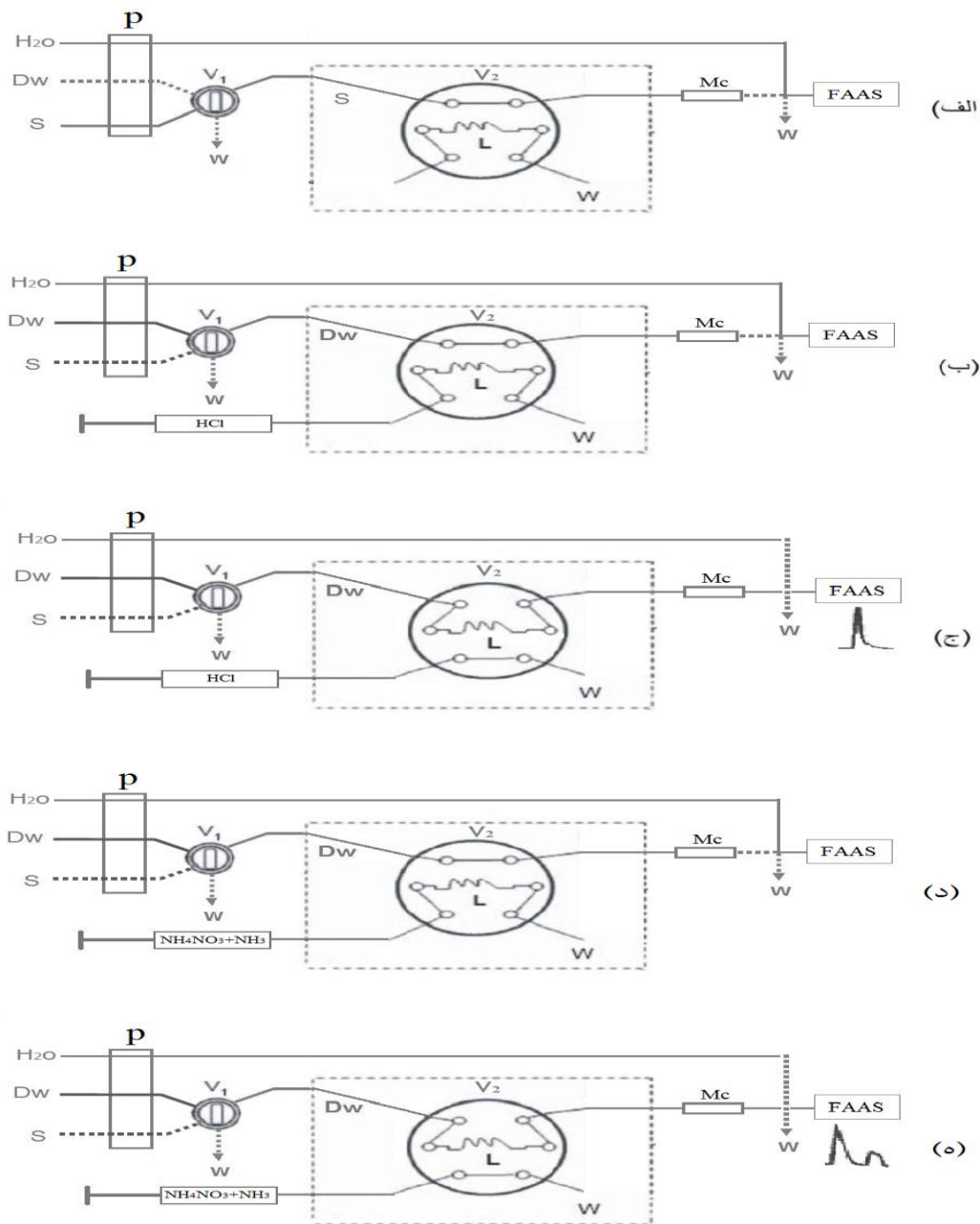


شکل (۳-۱)- پیک‌های حاصل از شویش متوالی کروم(III) و کروم(VI). شرایط: حجم شوینده ۲۵۰ میکرولیتر، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده کروم(III) و مخلوط آمونیوم نیترات ۲/۵ مولار و آمونیاک ۱/۰ مولار به عنوان شوینده کروم(VI)، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه. الف) غلظت ۰/۰۴ میلی گرم بر لیتر از کروم(III) و کروم(VI). ب) غلظت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر از کروم(III) و کروم(VI).

۳-۸- طراحی سیستم پیش تغلیظ جریان پیوسته

در شکل (۳-۱) طرح کلی سیستم پیش تغلیظ و اندازه گیری متوالی کروم(III) و کروم(VI) به روش تزریق متوالی شوینده نشان داده شده است. بر اساس سیستم طراحی شده ستون پیش تغلیظ مستقیماً به شیر تزریق دو (V_2) متصل شده و مقدار نمونه مورد نظر برای پیش تغلیظ بر اساس زمان عبور نمونه از ستون تنظیم می شود. عمل پیش تغلیظ به این صورت انجام می گیرد که ابتدا شیر انتخاب (V_1) در حالت عبور نمونه و شیر تزریق دو (V_2) در حالت بارگذاری قرار می گیرد و نمونه به کمک پمپ و با سرعت جریان مشخص از ستون عبور داده می شود. تا اینکه کروم(III) و کروم(VI) موجود در نمونه بر روی ستون جذب شود(مرحله الف). پس از گذشت زمان معینی (بسته به حجم مورد نظر برای پیش تغلیظ) با چرخش شیر انتخاب یک (V_1)، آب دوبار تقطیر با سرعت جریان معین به مدت ۳۰ ثانیه از ستون عبور کرده و محلول هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده کروم(III) به درون لوپ تزریق می شود(مرحله ب). سپس با چرخش شیر تزریق دو (V_2) به حالت تزریق، جریان آب دوبار تقطیر باعث رانده شدن شوینده کروم(III) به درون ستون شده و کروم(III) بازداري شده در ستون شسته شده و وارد مه پاش دستگاه جذب اتمی شده و سیگنال تجزیه ای مربوط به آن ثبت می گردد(مرحله ج). سپس شیر تزریق دو (V_2) مجدداً در حالت بارگذاری قرار گرفته و آب دوبار تقطیر از ستون عبور داده می شود تا سیگنال دستگاه جذب اتمی به سیگنال خط پایه برسد. در همین حین، شوینده مخلوط آمونیوم نیترات و آمونیاک به عنوان شوینده کروم(VI) به درون لوپ تزریق می گردد(مرحله د) و سپس با چرخاندن شیر تزریق دو (V_2)، و قرار دادن آن در حالت تزریق، مخلوط آمونیوم نیترات و آمونیاک از ستون عبور می کند و سیگنال تجزیه ای اولین شویش کروم(VI) ثبت می شود(مرحله ه). سپس با قرار گرفتن شیر تزریق دو (V_2) در حالت بارگذاری شوینده کروم(VI) دوباره به درون لوپ تزریق شده و پس از صفر شدن سیگنال اولین شویش با چرخانده شدن شیر تزریق دو (V_2)، به حالت تزریق، سیگنال دومین شویش کروم(VI) توسط دستگاه جذب

اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری می‌شود. با جمع مقدار این دو سیگنال مقدار سیگنال تجزیه‌ای برای کروم(VI) بدست می‌آید.



شکل (۲-۳) - طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در این پروژه. الف) پیش تغلیظ (Preconcentration). ب) شستشو با آب مقطر (Washing) و تزریق شوینده کروم(III) (ج) شویش با هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار برای اندازه‌گیری کروم(III). د) شستشو با آب مقطر و تزریق شوینده کروم(VI). ه) شویش با مخلوط آمونیوم نیترات ۲/۵ مولار و آمونیاک ۱/۰ مولار برای اندازه‌گیری کروم(VI). DW: آب دوبار تقطیر، S: نمونه، P: پرستالتیک پمپ، V₁: شیر انتخاب، V₂: شیر تزریق، L: لوپ، W: پساب، MC: ریز ستون.

۳-۹- بررسی تاثیر شوینده کروم(III) بر روی شویش کروم(VI) و تاثیر

شوینده کروم(VI) بر روی شویش کروم(III)

به منظور جلوگیری از ایجاد خطا در اندازه گیری مقادیر صحیح کروم(III) و کروم(VI)، اثر شویش هر یک از شوینده ها بر روی شویش گونه دیگر بررسی شد. از آنجائیکه طبق سیستم پیشنهادی در بخش(۳-۸) شویش اول توسط هیدرو کلریک اسید و برای شویش کروم(III) بکار می رود، لذا جهت حصول اطمینان از اینکه این شوینده تنها گونه کروم(III) را می شوید و باعث شویش گونه کروم(VI) بازاری شده در ستون نمی شود، در دو غلظت متفاوت از کروم(VI) اثر شوینده هیدرو کلریک اسید بررسی شد. نحوه بررسی به این صورت بود که دو محلول جداگانه با غلظت ۰/۱ و ۰/۰۴ میلی گرم بر لیتر از گونه کروم(VI) ساخته شده و طبق سیستم پیشنهادی از ستون عبور داده شد. در اولین شویش ابتدا ستون توسط هیدرو کلریک اسید ۲/۰ مولار شویش شد و سیگنال آن که، مربوط به شسته شدن کروم(VI) توسط این شوینده می باشد ثبت شد. سپس سیگنال حاصل از دو شویش متوالی کروم(VI) با مخلوط آمونیوم نیترات ۲/۰ مولار و آمونیاک ۰/۵ مولار اندازه گیری و ثبت گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۳) نشان داده شده است. نتایج حاصل از این جدول نشان می دهد که سیگنال حاصل از شویش کروم(VI) توسط شوینده کروم(III) (هیدرو کلریک اسید ۲/۰ مولار) در حدود ۰/۰۰۳ - ۰/۰۰۲ ثابت بوده و قابل صرف نظر کردن است و در اندازه گیری ها خطایی ایجاد نمی کند.

بررسی اثر شوینده کروم(VI) بر روی شویش کروم(III) پس از اینکه اولین شویش توسط هیدرو کلریک اسید ۲/۰ مولار انجام شد در دو غلظت ۰/۱ و ۰/۰۴ میلی گرم بر لیتر از محلول هایی که تنها حاوی گونه کروم(III) بود صورت گرفت که نتایج آن در جدول(۳-۴) نشان داده شده است. داده های این جدول نشان می دهد که سیگنال حاصل از دو شویش کروم(III) توسط شوینده کروم(VI) (مخلوط آمونیوم نیترات ۲/۰ مولار و آمونیاک ۰/۵ مولار) که بعد از اولین شویش توسط

شوینده کروم(III) (هیدرو کلریک اسید ۲/۰ مولار) انجام شده است بسیار کوچک و در حد سیگنال شاهد می باشد. بنابراین نتایج نشان می دهد که بعد از شویش ستون با هیدرو کلریک اسید تمام کروم(III) موجود در آن شویش می شود و چیزی از کروم(III) باقی نمی ماند که توسط شوینده کروم(VI) شویش شود لذا خطایی در اندازه گیری کروم(VI) بوجود نمی آید.

جدول (۳-۳) - بررسی اثر شویش متوالی با هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار و سپس با شوینده آمونیوم نیترات ۲/۰ مولار و آمونیاک ۰/۵ مولار بر روی سیگنال های جذب حاصل از کروم(III)

نوع شوینده	شویش شماره	جذب کروم(VI) ۰/۱ ppm	جذب کروم(VI) ۰/۰۴ ppm
HCl(2M)	۱	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲
NH ₄ NO ₃ (2M) + NH ₃ (۰/۵M)	۲	۰/۰۴۱	۰/۰۱۸
	۳	۰/۰۱۰	۰/۰۰۴

جدول (۴-۳) - بررسی اثر شویش متوالی با هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار و سپس با شوینده آمونیوم نیترات ۲/۰ مولار و آمونیاک ۰/۵ مولار بر روی سیگنال های جذب حاصل از کروم(VI)

نوع شوینده	شویش شماره	جذب کروم(III) ۰/۱ ppm	جذب کروم(III) ۰/۰۴ ppm
HCl(2M)	۱	۰/۱۰۷	۰/۰۵۶
NH ₄ NO ₃ (2M) + NH ₃ (۰/۵M)	۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱
	۳	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰

۳-۱۰- بهینه سازی عوامل مؤثر بر سیستم تجزیه‌ای مورد استفاده

کلیه روش‌های تجزیه‌ای تابعی از عوامل مختلفی هستند که هر کدام به نحوی در مکانیزم عمل و در پاسخ دخالت دارند. در بهینه‌سازی این عوامل در یک سیستم تجزیه‌ای از روش‌های مختلفی می‌توان استفاده کرد. ساده‌ترین آن‌ها روش تک عاملی یا یک متغیر در زمان می‌باشد. در این روش کلیه عوامل مؤثر، به جز یکی از آن‌ها ثابت در نظر گرفته شده و تغییرات یک عامل روی پاسخ سیستم بررسی می‌شود. سپس با انتخاب مقدار بهینه این عامل، بقیه عوامل نیز به همین ترتیب بهینه می‌شوند.

روش تک عاملی نیاز به زمان، امکانات و تعداد آزمایشات کمتری دارد و به همین دلیل در این تحقیق برای بهینه‌سازی سیستم از روش تک عاملی استفاده شده است. به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، پارامترهای مختلف شیمیایی و دستگاهی مؤثر بر روی عملکرد سیستم مورد بررسی قرار گرفتند که به ترتیب عبارتند از:

۱- pH نمونه

۲- حجم بافر

۳- نوع شوینده

۴- غلظت شوینده

۵- حجم شوینده

۶- سرعت جریان نمونه و شوینده در حجم پیش تغلیظ ثابت

۷- طول ستون (مقدار مواد پر کننده‌ی ستون)

۸- حجم پیش تغلیظ

۹- قدرت یونی (اثر نمک)

از آنجاییکه امکان دارد رفتار کروم(III) و کروم(VI) در محلول‌هایی که هر یک از گونه‌ها به تنهایی وجود دارند با رفتار آنها در محلول‌هایی بصورت مخلوط متفاوت باشد، لذا در بررسی تمامی پارامترهای موثر بر روی سیستم، از سه محلول، یعنی محلول حاوی گونه کروم(III)، محلول حاوی گونه کروم(VI) و محلولی که حاوی هر دو گونه کروم(III) و کروم(VI) با غلظت برابر می باشد استفاده گردید.

بر طبق سیستم پیش تغلیظ ارائه شده در قسمت (۳-۸) در کلیه مراحل بهینه سازی سیگنال حاصل از شویش اول با هیدروکلریک اسید به عنوان سیگنال تجزیه‌ای کروم(III) و مجموع دو سیگنال حاصل از دو شویش متوالی با مخلوط آمونیوم نیترات و آمونیاک به عنوان سیگنال تجزیه ای کروم(VI) در نظر گرفته شد.

۳-۱۰-۱- بررسی اثر pH

در این بررسی، ابتدا محلول‌های بافر فسفاتی در محدوده pH بین ۳/۰ تا ۹/۲ تهیه شدند. سپس محلول‌هایی با غلظت ۰/۰۴۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم(III) تنها، کروم(VI) تنها و مخلوط دوتایی آنها که توسط هر یک از بافرهای تهیه شده (۵ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰) در pH مورد نظر بافری شده بود، تهیه شدند. با عبور ۱۰ میلی‌لیتر از هر یک از محلول‌های تهیه شده از ستون ۷/۵ سانتی متری در سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه (مدت ۱۵۰ ثانیه) عمل پیش تغلیظ انجام شد. پس از عمل پیش تغلیظ، مطابق با سیستم طراحی شده در شکل (۳-۲-ب) با چرخش شیر انتخاب یک درموقعیت شستشو، آب دوبار تقطیر با سرعت ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه از ستون عبور داده شد تا ناخالصی‌های باقیمانده در ستون شسته شود درحالی‌که در حین شستشوی ستون توسط آب دوبار تقطیر، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار توسط یک سرنگ به لوپ ۵۷۰ میکرولیتری تزریق گردید. پس از عبور آب دوبار تقطیر، با قرار دادن شیر تزریق دو در حالت تزریق (شکل ۳-۲-ج)، ستون حاوی کروم بازدارنده بوسیله محلول شوینده هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار، با سرعت جریان ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه شسته شده و وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی

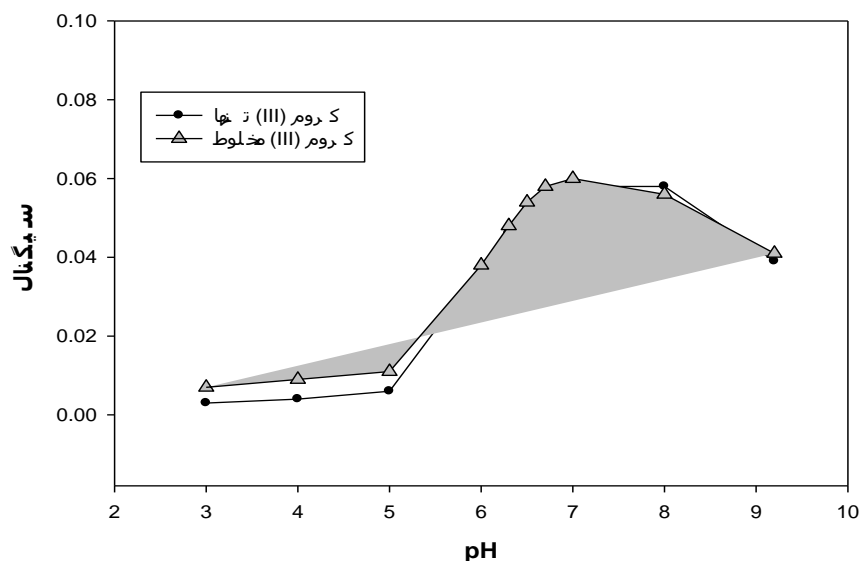
گردید و سیگنال مربوط به آن ثبت شد. پس از کاهش سیگنال حاصل از شویس کروم(III) به سیگنال پایه، شیر تزریق دو به حالت بارگذاری برگردانده شد و مخلوط ۲ مولار آمونیوم نیترات و ۰/۵ مولار آمونیاک، توسط سرنگ جداگانه ای به درون لوپ تزریق گردید (شکل ۳-۲-۵). سپس شیر تزریق دو در موقعیت تزریق قرار گرفته و محلول شوینده حاوی ۲ مولار آمونیوم نیترات و ۰/۵ مولار آمونیاک از ستون عبور داده شد. کروم(VI) بازداري شده در ستون شسته شده و وارد دستگاه جذب اتمی گردید و سیگنال آن ثبت شد. شستشو کروم(VI) یکبار دیگر تکرار شده و مجموع سیگنال‌های حاصله به عنوان سیگنال کروم(VI) در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۵) و نمودار حاصل از تغییرات جذب با pH در شکل‌های (۳-۳) و (۳-۴) آمده است. همان طور که مشاهده می شود بهترین pH برای اندازه گیری همزمان دو گونه کروم(III) و کروم(VI) در pH=۶/۷ می باشد. لذا pH=۶/۷ به عنوان pH بهینه برای مطالعات بعدی در نظر گرفته شد.

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

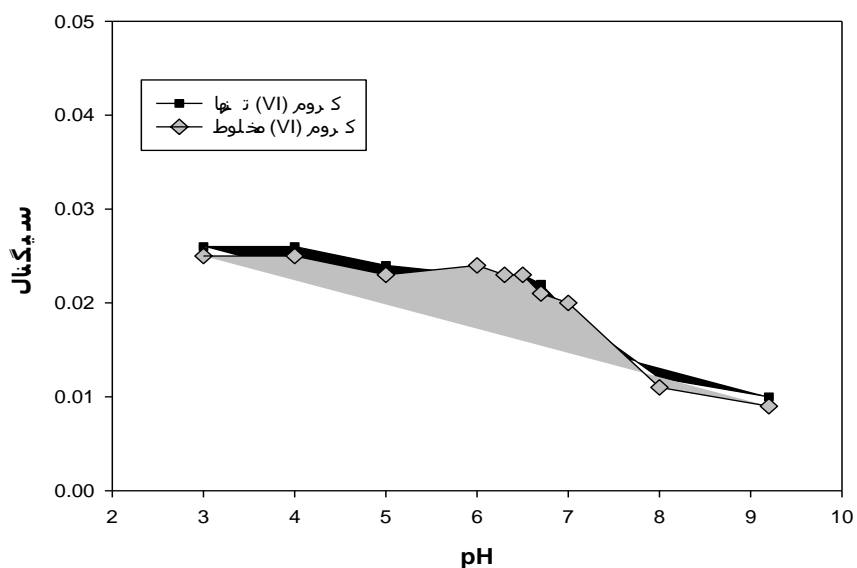
جذب حاصل از		جذب حاصل از		pH
کروم(VI) به صورت مخلوط با کروم(III)	کروم(VI) به تنهایی	کروم(III) به صورت مخلوط با کروم(VI)**	کروم(III) به تنهایی*	
۰/۰۲۵	۰/۰۲۶	۰/۰۰۷	۰/۰۰۳	۳/۰
۰/۰۲۵	۰/۰۲۶	۰/۰۰۹	۰/۰۰۴	۴/۰
۰/۰۲۳	۰/۰۲۴	۰/۰۱۱	۰/۰۰۶	۵/۰
۰/۰۲۴	۰/۰۲۳	۰/۰۳۸	۰/۰۳۷	۶/۰
۰/۰۲۳	۰/۰۲۳	۰/۰۴۸	۰/۰۴۶	۶/۳
۰/۰۲۳	۰/۰۲۳	۰/۰۵۴	۰/۰۵۳	۶/۵
۰/۰۲۱	۰/۰۲۲	۰/۰۵۸	۰/۰۵۶	۶/۷
۰/۰۲۰	۰/۰۱۹	۰/۰۶۰	۰/۰۵۸	۷/۰
۰/۰۱۱	۰/۰۱۲	۰/۰۵۶	۰/۰۵۸	۸/۰
۰/۰۰۹	۰/۰۱۰	۰/۰۴۱	۰/۰۳۹	۹/۲

*-در حالت تنها فقط گونه مورد نظر در محلول نمونه وجود دارد.

** - در حالت مخلوط هر دو گونه کروم(III) و کروم(VI) با غلظت برابر در محلول نمونه وجود دارد.



شکل (۳-۳) - بررسی اثر pH نمونه بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI). شرایط : حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر ، غلظت کروم(III) ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر، ۵ میلی لیتر بافر مورد نظر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، حجم شوینده ۵۷۰ میکرو لیتر، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه ، سرعت جریان شوینده ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه ، طول ستون ۷/۵ سانتی متر و هیدرو کلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده ، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه



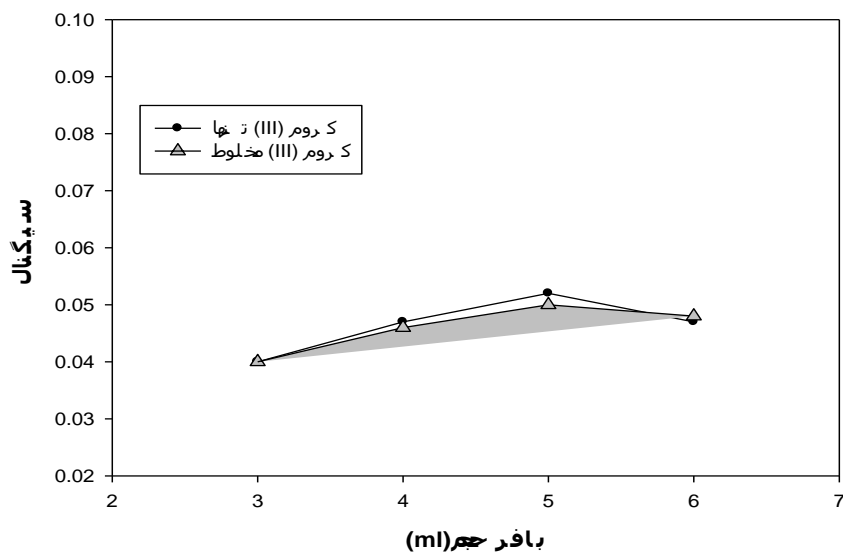
شکل (۳-۴) - بررسی اثر pH نمونه بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III). شرایط : حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر ، غلظت کروم(VI) ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر، ۵ میلی لیتر بافر مورد نظر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، حجم شوینده ۵۷۰ میکرو لیتر، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه ، سرعت جریان شوینده ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه ، طول ستون ۷/۵ سانتی متر، مخلوط آمونیوم نیترات ۲/۰ مولار و ۰/۵ مولار آمونیاک به عنوان شوینده، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه

۳-۱۰-۲- بررسی و بهینه سازی حجم بافر

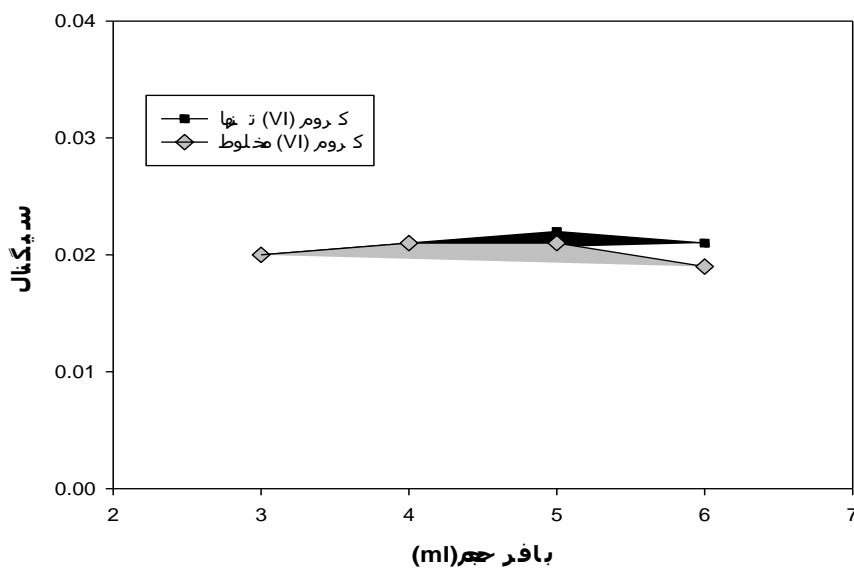
در این قسمت، با اضافه کردن بافر با $pH=6/7$ در محدوده حجمی ۳-۶ میلی لیتر به ۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر کروم، تاثیر حجم بافر بر روی سیگنال تجزیه‌ای بررسی شد. روش کار نیز به این صورت بود که، ۱۰ میلی لیتر از هر یک از محلول‌های کروم (VI) تنها، کروم (III) تنها و مخلوط دوتایی آنها که حاوی حجم‌های متفاوتی از محلول بافر $pH=6/7$ بودند با سرعت جریان ۴ میلی لیتر بر دقیقه از ستون ۷/۵ سانتی‌متری عبور داده شد. پس از گذشت ۱۵۰ ثانیه زمان پیش تغلیظ و همچنین انجام مراحل شویش متوالی ذکر شده در بخش (۳-۸)، سیگنال‌های مربوط به کروم (III) و کروم (VI) به ترتیب مشاهده و ثبت شد. نتایج و نمودار حاصل از این بررسی در جدول (۳-۶) و شکل‌های (۳-۵) و (۳-۶) نشان داده شده است. با توجه به اینکه سیگنال‌های تجزیه‌ای در حجم ۵ میلی لیتر از بافر بیشترین مقدار را برای کروم (III) بدست می دهد لذا حجم بافر ۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۶) - نتایج حاصل از بررسی حجم بافر فسفات‌ی با $pH=6/7$

جذب حاصل از		جذب حاصل از		حجم بافر (میلی لیتر)
کروم (VI) به صورت مخلوط با کروم (III)	کروم (VI) به تنهایی	کروم (III) به صورت مخلوط با کروم (VI)	کروم (III) به تنهایی	
۰/۰۲۰	۰/۰۲۰	۰/۰۴۱	۰/۰۴	۳
۰/۰۲۱	۰/۰۲۱	۰/۰۴۶	۰/۰۴۷	۴
۰/۰۲۱	۰/۰۲۲	۰/۰۵	۰/۰۵۲	۵
۰/۰۱۹	۰/۰۲۱	۰/۰۴۸	۰/۰۴۷	۶



شکل (۳-۵) - بررسی اثر حجم بافر بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI). شرایط : بافر فسفاتی $pH=6/7$ ، حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت $0/040$ میلی گرم بر لیتر، حجم شوینده ۵۷۰ میکرو لیتر، سرعت جریان آنالیت $4/0$ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده $3/8$ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون $7/5$ سانتی متر، هیدرو کلریک اسید $2/0$ مولار به عنوان شوینده، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه



شکل (۳-۶) - بررسی اثر حجم بافر بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III). شرایط : بافر فسفاتی $pH=6/7$ ، حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت $0/040$ میلی گرم بر لیتر، حجم شوینده ۵۷۰ میکرو لیتر، سرعت جریان آنالیت $4/0$ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده $3/8$ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون $7/5$ سانتی متر، مخلوط آمونیوم نترات ۲ مولار و $0/5$ مولار آمونیاک به عنوان شوینده، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه

۳-۱۰-۳- بررسی و بهینه سازی نوع شوینده

در بررسی نوع شوینده برای کروم(III)، محلول‌های هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار، نیتریک اسید ۲/۰ مولار و سولفوریک اسید ۱/۰ مولار به صورت جداگانه برای شویش کروم(III) بازداری شده در ستون در مرحله پیش تغلیظ استفاده شد. نحوه کار نیز به این صورت بود که، ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر کروم(III) به تنهایی و کروم(III) بصورت مخلوط با کروم(VI) در شرایط $pH=6/7$ (۵ میلی لیتر بافر دربالن حجمی ۵۰ میلی لیتر) و سرعت جریان ۴ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت در ستون ۷/۵ سانتی‌متری پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۵۰ ثانیه) و ۳۰ ثانیه عبور آب دوبار تقطیر شیر تزریق دو در موقعیت تزریق قرار گرفت تا امکان عبور شوینده کروم(III) از ستون فراهم شود. در این حالت خروجی ستون حاصل از شویش به وسیله هر یک از محلول‌های شوینده در سرعت جریان ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شده و سیگنال‌های حاصل ثبت شدند. همانطور که نتایج موجود در جدول (۳-۷) و (۳-۸) نشان می‌دهد شوینده نیتریک اسید علاوه بر شویش کروم(III)، گونه کروم(VI) را نیز شویش می‌کند و لذا باعث افزایش سیگنال کروم(III) در حالتیکه به صورت مخلوط با کروم(VI) است نسبت به زمانی که کروم(III) به تنهایی مورد استفاده قرار گرفته شده است می‌شود. لذا از بکارگیری نیتریک اسید به عنوان شوینده کروم(III) خودداری شد، زیرا باعث ایجاد خطا در اندازه‌گیری مقادیر صحیح سیگنال‌های کروم(III) و کروم(VI) به صورت جداگانه می‌شود. از بین دو شوینده دیگر نتایج ثبت شده در جدول (۳-۷) نشان می‌دهد که قدرت شویندگی هیدروکلریک اسید نسبت به شوینده دیگر بیشتر بوده و در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای حاصل از آن بیشتر است، بنابراین هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده کروم(III) مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۳-۷) - نتایج حاصل از بررسی نوع شوینده برای کروم (III)

جذب حاصل از		نوع شوینده
کروم (III) به صورت مخلوط با کروم (VI)	کروم (III) به تنهایی	
۰/۰۵۵	۰/۰۵۴	HCl (۲M)
۰/۰۳۹	۰/۰۳۷	H ₂ SO ₄ (۱M)
۰/۰۷	۰/۰۵۵	HNO ₃ (۲M)

در بهینه کردن نوع شوینده برای کروم (VI)، محلول‌های آمونیاک ۲/۰ مولار، آمونیوم نیترات ۲/۰ مولار، نیتریک اسید ۲/۰ مولار و مخلوط آمونیوم نیترات ۱/۵ مولار و ۰/۵ مولار آمونیاک مورد بررسی قرار گرفتند. نحوه شویش بدین صورت است که پس از انجام عمل پیش تغلیظ و شویش ستون توسط شوینده کروم (III)، با قرار دادن شیر تزریق دو در حالت پیش تغلیظ و ۳۰ ثانیه عبور آب دوبار تقطیر، شوینده کروم (VI) به درون لوپ تزریق شده و سپس با قرار دادن شیر تزریق دو در حالت شویش سیگنال اولین شویش کروم (VI) ثبت می شود و سپس مجدداً شیر تزریق دو در حالت پیش تغلیظ قرار گرفته و شوینده کروم (VI) دوباره به لوپ تزریق شد، و پس از انجام دومین شویش سیگنال آن ثبت گردید. از جمع ۲ سیگنال مربوط به شویش کروم (VI) مقدار سیگنال کل بدست می آید. در جدول (۳-۸) مقدار سیگنال کل مربوط به شوینده‌های کروم (VI) نشان داده شده است. بر طبق داده‌های گزارش شده در این جدول، مخلوط نیترات آمونیوم ۱/۵ مولار و ۰/۵ مولار آمونیاک به علت دارا بودن بالاترین سیگنال به عنوان شوینده کروم (VI) انتخاب می شود.

جدول (۳-۸) - نتایج حاصل از بررسی نوع شوینده برای کروم (VI)

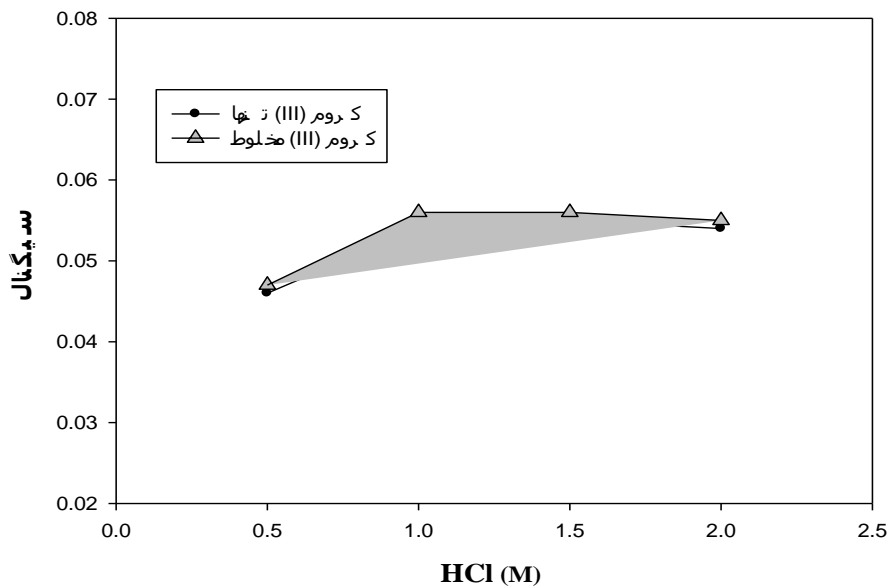
جذب حاصل از		نوع شوینده
کروم (VI) به صورت مخلوط با کروم (III)	کروم (VI) به تنهایی	
۰/۰۱۴	۰/۰۱۴	NH ₃ (۲M)
۰/۰۱۴	۰/۰۱۵	NH ₄ NO ₃ (۲M)
۰/۰۰۹	۰/۰۰۹	HNO ₃ (۲M)
۰/۰۲۰	۰/۰۱۹	NH ₄ NO ₃ (۱/۵M) + NH ₃ (۰/۵M)

۳-۱۰-۴- بررسی و بهینه سازی غلظت شوینده

در این مرحله برای بررسی اثر غلظت شوینده کروم (III)، غلظت‌های مختلف از هیدروکلریک اسید در محدوده غلظتی ۰/۵ تا ۲/۰ مولار تهیه شد. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر کروم (III) تنها و کروم (III) به صورت مخلوط با کروم (VI) در محیط بافر فسفاتی با pH= ۶/۷ (۵ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰) در ستون ۷/۵ سانتی متری و سرعت جریان ۴ میلی لیتر بر دقیقه پیش تغلیظ شد. پس از ۳۰ ثانیه عبور آب دوبار تقطیر و سپس با قراردادن شیر انتخاب دو در موقعیت تزریق، کروم (III) بازداري شده بوسیله محلول‌های هیدروکلریک اسید با غلظت‌های مختلف و با سرعت جریان ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه از شوینده شسته شده و وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شد. سپس جذب حاصل از شویس توسط هر یک از محلول‌ها اندازه‌گیری و ثبت شد. همچنین درصد بازیابی برای غلظت‌های متفاوت از شوینده بصورت تجربی مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۱۷) محاسبه گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۷) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در غلظت‌های بالاتر از ۱/۰ مولار از هیدروکلریک اسید سیگنال تقریباً ثابت شده است و لذا غلظت ۱/۵ مولار هیدروکلریک اسید به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. همچنین قابل ذکر است که در غلظت ۱/۵ مولار هیدروکلریک اسید درصد بازیابی شویس کروم (III) دارای مقدار مطلوبی است.

جدول (۳-۹) - نتایج حاصل از بررسی غلظت شوینده کروم(III)

درصد بازیابی (%) حاصل از		جذب حاصل از		غلظت HCL (مولار)
کروم(III) به صورت مخلوط با کروم(VI)	کروم(III) به تنهایی	کروم(III) به صورت مخلوط با کروم(VI)	کروم(III) به تنهایی	
٪ ۸۷	٪ ۸۵	۰/۰۴۷	۰/۰۴۶	۰/۵۰
٪ ۹۳/۱	٪ ۹۳/۱	۰/۰۵۶	۰/۰۵۴	۱/۰
٪ ۹۴/۴	٪ ۹۵/۸	۰/۰۵۶	۰/۰۵۵	۱/۵
٪ ۹۴/۴	٪ ۹۵/۸	۰/۰۵۵	۰/۰۵۴	۲/۰

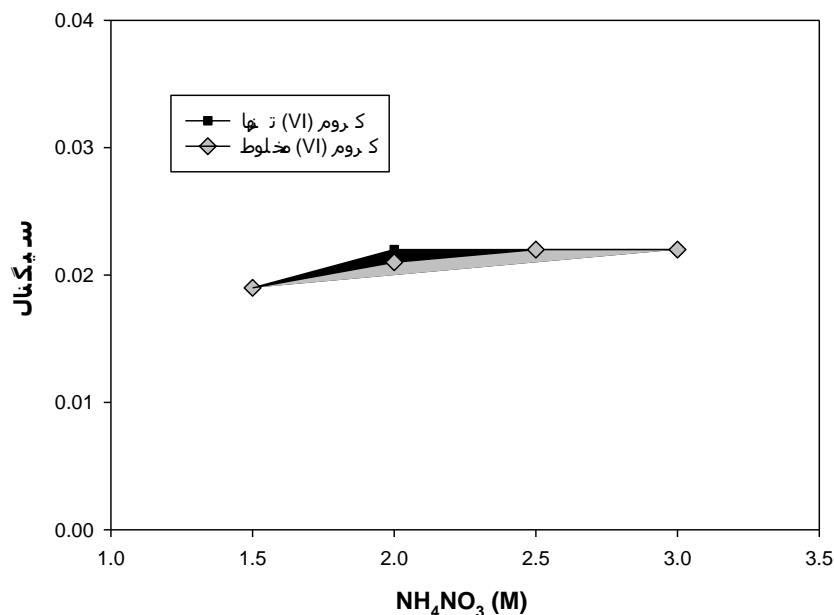


شکل (۳-۷) - بررسی اثر غلظت شوینده هیدروکلریک اسید بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI). شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر، ۵ میلی لیتر بافر فسفات $\text{pH} = 6/7$ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، حجم شوینده ۵۷۰ میکرو لیتر، سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت، سرعت جریان شوینده ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۵ سانتی متری، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه

مخلوط آمونیوم نیترات و آمونیاک در غلظت‌های متفاوت از آمونیوم نیترات و سپس غلظت‌های متفاوت از آمونیاک برای بهینه کردن غلظت شوینده کروم(VI) بررسی شد. در این بررسی ابتدا شوینده نسبت به غلظت آمونیوم نیترات در غلظت ثابت از آمونیاک ۰/۵ مولار بهینه شد. سپس شوینده نسبت به غلظت آمونیاک در غلظت ثابت از آمونیوم نیترات ۲/۵ مولار بهینه شد. در این مرحله پس از انجام مراحل پیش تغلیظ و سپس شویش کروم(III) توسط هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار، سیگنال کروم(VI) با انجام دوبار شویش متوالی در غلظت‌های مختلف از شوینده در سرعت جریان ۳/۸ میلی‌لیتر بر دقیقه اندازه‌گیری و ثبت شد. از جمع سیگنال دو شویش مقدار سیگنال کل بدست آمد. همچنین درصد بازیابی برای غلظت‌های متفاوت از شوینده بصورت تجربی مطابق با روش ذکر شده در بخش(۳-۱۷) محاسبه گردید. نتایج حاصل در جداول (۳-۱۰) و (۳-۱۱) و در شکل‌های (۳-۸) و (۳-۹) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در غلظت‌های بالاتر از ۲/۰ مولار آمونیوم نیترات و همچنین در غلظت‌های بیشتر از ۰/۷۵ مولار آمونیاک، سیگنال تقریباً ثابت شده است. لذا غلظت ۲/۵ مولار آمونیوم نیترات و ۱/۰ مولار آمونیاک به عنوان شوینده بهینه کروم(VI) در نظر گرفته شد.

جدول(۳-۱۰)- نتایج حاصل از بررسی غلظت آمونیوم نیترات در شوینده کروم(VI) در حالیکه غلظت آمونیاک برابر ۰/۵ مولار و ثابت در نظر گرفته شد

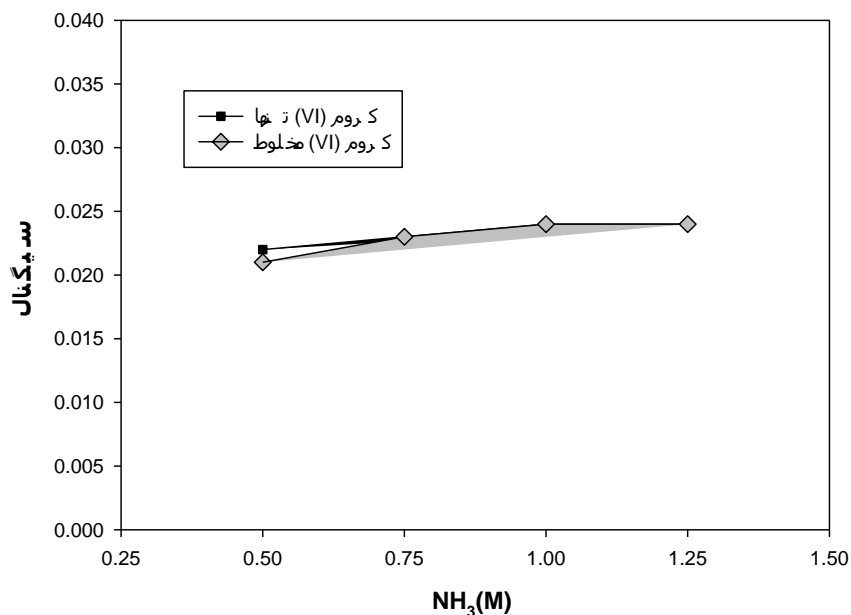
درصد بازیابی(%) حاصل از		جذب حاصل از		غلظت NH ₄ NO ₃ (مولار)
کروم(VI) به صورت مخلوط با کروم(III)	کروم(VI) به تنهایی	کروم(VI) به صورت مخلوط با کروم(III)	کروم(VI) به تنهایی	
٪ ۷۹/۷	٪ ۷۶/۷	۰/۰۱۹	۰/۰۱۹	۱/۵
٪ ۸۴/۲	٪ ۸۱/۲	۰/۰۲۱	۰/۰۲۲	۲/۰
٪ ۸۷/۲	٪ ۸۴/۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۲/۵
٪ ۸۵/۷	٪ ۸۷/۲	۰/۰۲۲	۰/۰۲۲	۳/۰



شکل (۳-۸) - بررسی اثر غلظت آمونیوم نیترات بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III). غلظت ۰/۵ مولار آمونیاک در کلیه غلظت‌های آمونیوم نیترات ثابت است. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر، ۵ میلی لیتر بافر فسفاتی ۶/۷ pH در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، حجم شوینده ۵۷۰ میکرو لیتر، سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت، سرعت جریان شوینده ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۵، سانتی متری، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه

جدول (۳-۱۱) - نتایج حاصل از بررسی غلظت آمونیاک در شوینده کروم(VI) در حالیکه غلظت آمونیوم نیترات برابر ۲/۵ مولار و ثابت در نظر گرفته شد

درصد بازیابی (%) حاصل از		جذب حاصل از		غلظت NH_3 (مولار)
کروم(VI) به صورت مخلوط با کروم(III)	کروم(VI) به تنهایی	کروم(VI) به صورت مخلوط با کروم(III)	کروم(VI) به تنهایی	
۸۷/۲ %	۸۴/۲ %	۰/۰۲۱	۰/۰۲۲	۰/۵۰
۹۰/۲ %	۸۸/۷ %	۰/۰۲۳	۰/۰۲۳	۰/۷۵
۹۰/۲ %	۹۱/۷ %	۰/۰۲۴	۰/۰۲۴	۱/۰۰
۸۸/۷ %	۹۱/۷ %	۰/۰۲۴	۰/۰۲۴	۱/۲۵



شکل (۳-۹) - بررسی اثر غلظت آمونیاک بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III). غلظت ۲/۵ مولار آمونیوم نیترات در کلیه غلظت‌های آمونیاک ثابت است. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر، ۵/۰ میلی لیتر بافر فسفات $\text{pH}=6/7$ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، حجم شوینده ۵۷۰ میکرو لیتر، سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت، سرعت جریان شوینده ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۵، سانتی متری، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه

۳-۱۰-۵- بررسی و بهینه‌سازی حجم شوینده

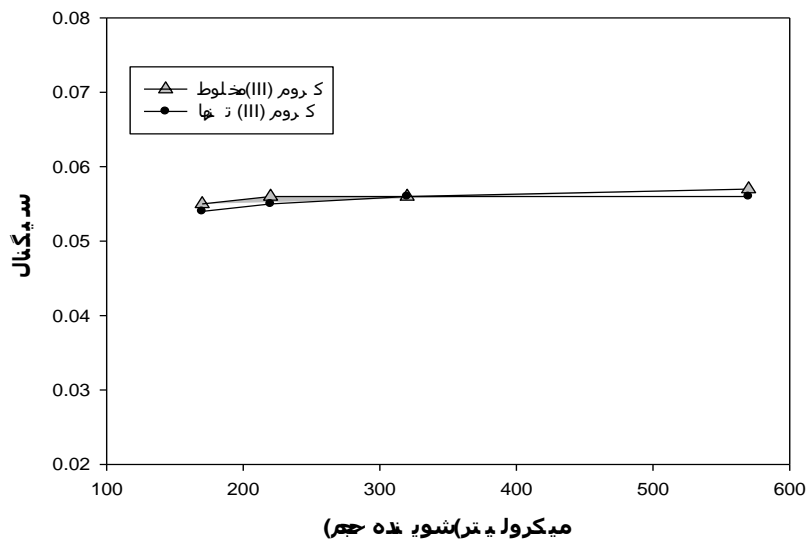
در این مرحله از بهینه سازی، حجم‌های متفاوت از شوینده با بکارگیری لوپ‌هایی در محدوده حجمی ۱۷۰ تا ۵۷۰ میکرو لیتر و سرعت جریان عبور نمونه ۴ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شویش ثابت، و برابر با ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه و بر روی حجم ۱۰ میلی لیتر از محلول‌های شامل کروم(VI) تنها، کروم(III) تنها و محلول شامل مخلوط دوتایی کروم(III) و کروم(VI) با غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر در محیط بافر فسفات $\text{pH}=6/7$ (۵/۰ میلی لیتر در بالن ۵۰ میلی لیتری) با استفاده از ستون ۷/۵ سانتی متری پیش تغلیظ انجام گرفت و سیگنال‌های آن ثبت گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۲) و شکل (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۱) آورده شده است. درصد بازیابی بصورت تجربی مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۱۷) محاسبه گردید. با توجه به درصد بازیابی و مقدار سیگنال‌ها حجم ۳۲۰ میکرو لیتر به عنوان حجم بهینه شوینده در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۱۲) - نتایج حاصل از بررسی حجم شوینده کروم (III)

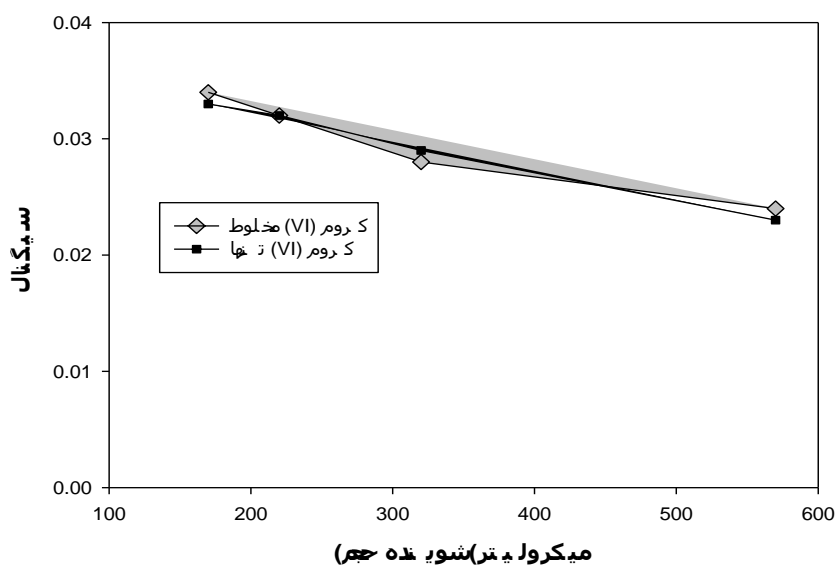
درصد بازیابی (%) حاصل از		جذب حاصل از		حجم شوینده (میکرولیتر)
کروم (III) به صورت مخلوط با کروم (VI)	کروم (III) به تنهایی	کروم (III) به صورت مخلوط با کروم (VI)	کروم (III) به تنهایی	
٪ ۹۰/۴	٪ ۹۱/۷	۰/۰۵۵	۰/۰۵۴	۱۷۰
٪ ۹۳/۱	٪ ۹۱/۰	۰/۰۵۶	۰/۰۵۵	۲۲۰
٪ ۹۵/۱	٪ ۹۴/۴	۰/۰۵۶	۰/۰۵۶	۳۲۰
٪ ۹۵/۱	٪ ۹۳/۱	۰/۰۵۷	۰/۰۵۶	۵۷۰

جدول (۳-۱۳) - نتایج حاصل از بررسی حجم شوینده کروم (VI)

درصد بازیابی (%) حاصل از		جذب حاصل از		حجم شوینده (میکرولیتر)
کروم (VI) به صورت مخلوط با کروم (III)	کروم (VI) به تنهایی	کروم (VI) به صورت مخلوط با کروم (III)	کروم (VI) به تنهایی	
٪ ۷۶/۷	٪ ۷۳/۷	۰/۰۳۴	۰/۰۳۳	۱۷۰
٪ ۸۲/۰	٪ ۸۴/۰	۰/۰۳۲	۰/۰۳۲	۲۲۰
٪ ۹۳/۲	٪ ۹۳/۲	۰/۰۲۸	۰/۰۲۹	۳۲۰
٪ ۹۳/۲	٪ ۹۱/۰	۰/۰۲۴	۰/۰۲۳	۵۷۰



شکل (۳-۱۰) - بررسی اثر حجم شوینده بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم (III) تنها و کروم (III) مخلوط با کروم (VI). شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر، ۵ میلی لیتر بافر فسفات $\text{pH} = 6/7$ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت، سرعت جریان شوینده ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۵ سانتی متری، هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به عنوان شوینده کروم (III)، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه



شکل (۳-۱۱) - بررسی اثر حجم شوینده بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم (VI) تنها و کروم (VI) مخلوط با کروم (III). شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر، ۵ میلی لیتر بافر فسفاتی ۶/۷ pH در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت، سرعت جریان شوینده ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۵ سانتی متری، مخلوط آمونیوم نترات ۲/۵ مولار و ۱/۵ مولار آمونیاک به عنوان شوینده کروم (VI)، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه

۳-۱۰-۶- بررسی و بهینه‌سازی سرعت جریان نمونه

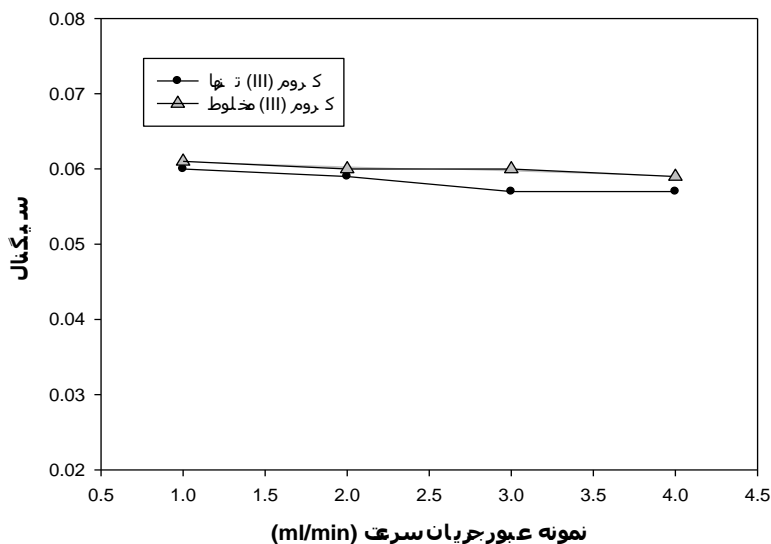
در این بررسی، سرعت جریان عبور نمونه از ستون در محدوده ۱/۰ تا ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه تنظیم شده و سرعت جریان شویش ثابت و برابر با ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه در نظر گرفته شد. سرعت جریان‌های بالاتر بدلیل ایجاد فشار برگشتی به کار برده نشد. این بررسی با حجم ۱۰ میلی لیتر از محلول‌های کروم (VI) تنها، کروم (III) تنها و مخلوط کروم (III) و کروم (VI) با غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر، در محیط بافر فسفاتی ۶/۷ pH (۵/۰ میلی لیتر در بالن ۵۰ میلی لیتری) و با استفاده از ستون ۷/۵ سانتی متری پیش تغلیظ انجام گرفت.

در این مطالعه با توجه به سرعت در نظر گرفته شده برای عبور نمونه، مدت زمان لازم برای پیش تغلیظ حجم ۱۰ میلی لیتر از نمونه محاسبه گردید. پس از گذشت زمان محاسبه شده و سپس ۳۰ ثانیه عبور آب دوبار تقطیر، شیر تزریق دو در موقعیت تزریق قرار گرفت و شوینده با سرعت جریان

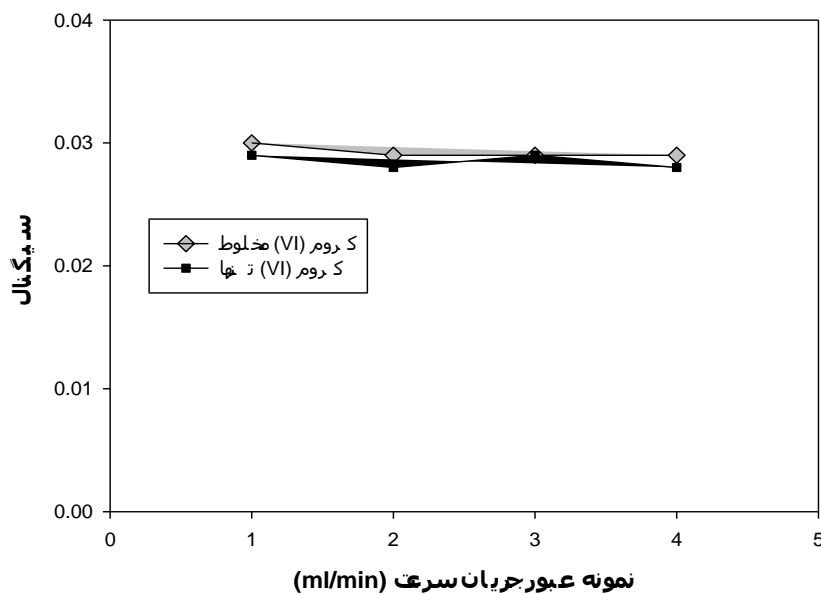
ثابت ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه ستون را شویش کرد و خروجی آن وارد مه پاش دستگاه جذب اتمی شد. سیگنال‌های حاصل از نمونه اندازه‌گیری و ثبت شد که نتایج و نمودارهای آن در جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۲) و (۳-۱۳) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش سرعت جریان آنالیت میزان سیگنال تجزیه‌ای تقریباً ثابت است. به دلیل اینکه در سرعت جریان‌های خیلی پایین فرکانس نمونه برداری کاهش می‌یابد، لذا سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه به عنوان سرعت جریان بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۱۴) - نتایج حاصل از بررسی سرعت جریان نمونه

جذب حاصل از کروم (VI) به صورت مخلوط با کروم (III)		جذب حاصل از کروم (III) به تنهایی		سرعت جریان نمونه (میلی لیتر بر دقیقه)
کروم (VI) به صورت مخلوط با کروم (III)	جذب کروم (VI) تنها	کروم (III) به صورت مخلوط با کروم (VI)	کروم (III) به تنهایی	
۰/۰۳۰	۰/۰۲۹	۰/۰۶۱	۰/۰۶۰	۱
۰/۰۲۹	۰/۰۲۸	۰/۰۶۰	۰/۰۵۹	۲
۰/۰۲۹	۰/۰۲۹	۰/۰۶۰	۰/۰۵۷	۳
۰/۰۲۹	۰/۰۲۸	۰/۰۵۹	۰/۰۵۷	۴



شکل (۳-۱۲) - بررسی اثر سرعت جریان نمونه بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم (III) تنها و کروم (III) مخلوط با کروم (VI) در حجم پیش تغلیظ ثابت. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفاتی pH=۶/۷ (۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۷/۵ سانتی متری، حجم شوینده ۳۲۰ میکرولیتر، هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به عنوان شوینده کروم (III)، سرعت جریان شوینده ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه است.



شکل (۳-۱۳) - بررسی اثر سرعت جریان نمونه بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم (VI) تنها و کروم (VI) مخلوط با کروم (III) در حجم پیش تغلیظ ثابت. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفاتی ۶/۷ pH (۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۷/۵ سانتی متری، حجم شوینده ۳۲۰ میکرولیتر، مخلوط آمونیوم نیترات ۲/۵ مولار و ۱/۰ مولار آمونیاک به عنوان شوینده، سرعت جریان شوینده ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه است

۳-۱۰-۷- بررسی و بهینه سازی سرعت جریان شوینده

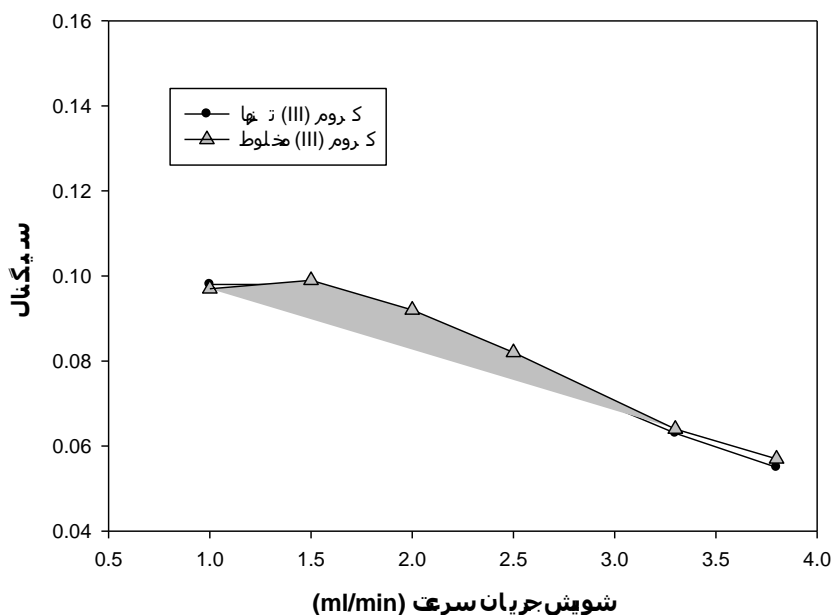
در این بخش، سرعت جریان نمونه در مقدار بهینه ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه تنظیم شده و سرعت جریان شوینده در محدوده ۱/۰ تا ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه تغییر داده شد. روش کار مشابه بهینه سازی سرعت جریان نمونه بوده و در غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر از محلول‌های کروم (VI) تنها، کروم (III) تنها و مخلوط دوتایی کروم (III) و کروم (VI) بررسی صورت گرفت. نتایج حاصل برای مقدار سیگنال‌ها و درصد بازیابی در جدول (۳-۱۵) و جدول (۳-۱۶) و نیز شکل (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است. درصد بازیابی بصورت تجربی مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۱۷) محاسبه گردید. با توجه به نتایج سرعت جریان ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه که حداکثر سیگنال را ایجاد می کند و درصد بازیابی خوبی بدست می دهد به عنوان سرعت جریان بهینه شویس مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۳-۱۵) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت جریان شوینده

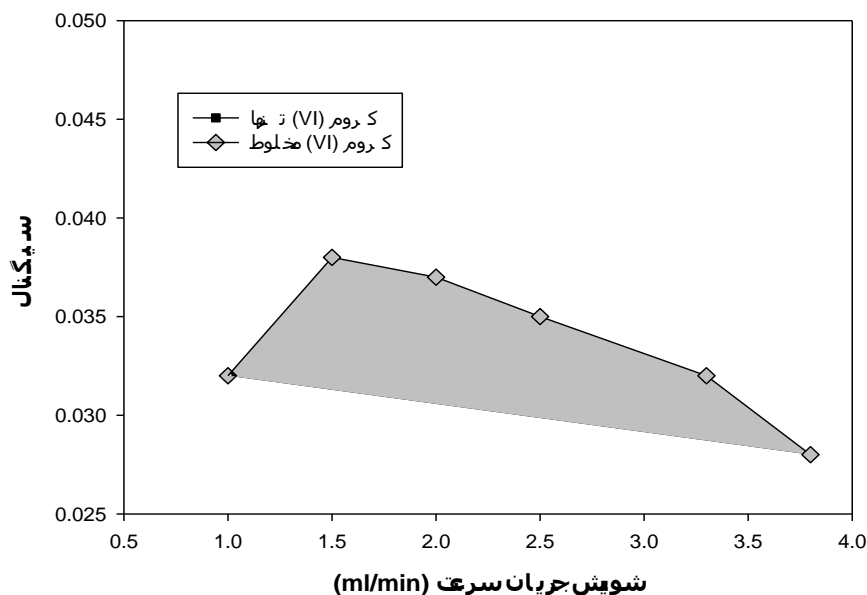
جذب حاصل از		جذب حاصل از		سرعت جریان شوینده (میلی لیتر بر دقیقه)
جذب کروم (VI) مخلوط	جذب کروم (VI) تنها	کروم (III) به صورت مخلوط با کروم (VI)	کروم (III) به تنهایی	
۰/۰۳۲	۰/۰۳۲	۰/۰۹۷	۰/۰۹۸	۱
۰/۰۳۸	۰/۰۳۷	۰/۰۹۹	۰/۰۹۸	۱/۵
۰/۰۳۷	۰/۰۳۶	۰/۰۹۲	۰/۰۹۰	۲
۰/۰۳۵	۰/۰۳۴	۰/۰۸۲	۰/۰۷۹	۲/۵
۰/۰۳۲	۰/۰۳۱	۰/۰۶۴	۰/۰۶۳	۳/۳
۰/۰۲۸	۰/۰۲۸	۰/۰۵۷	۰/۰۵۵	۳/۸

جدول (۳-۱۶) - نتایج حاصل از درصد بازیابی در بررسی اثر سرعت جریان شوینده

درصد بازیابی (%) حاصل از				سرعت جریان شوینده (میلی لیتر بر دقیقه)
درصد بازیابی (%) کروم (VI) مخلوط	درصد بازیابی (%) کروم (VI) تنها	درصد بازیابی (%) کروم (III) مخلوط	درصد بازیابی (%) کروم (III) به تنهایی	
٪ ۸۸/۷	٪ ۸۶/۵	٪ ۹۷/۰	٪ ۹۳/۱	۱
٪ ۹۳/۲	٪ ۹۰/۱	٪ ۹۵/۱	٪ ۹۵/۱	۱/۵
٪ ۹۵/۵	٪ ۹۳/۲	٪ ۹۷/۰	٪ ۹۳/۱	۲
٪ ۹۳/۲	٪ ۹۱/۰	٪ ۹۳/۱	٪ ۹۵/۱	۲/۵
٪ ۹۰/۱	٪ ۹۳/۲	٪ ۹۵/۱	٪ ۹۳/۱	۳/۳
٪ ۹۳/۲	٪ ۹۵/۵	٪ ۹۳/۱	٪ ۹۱/۰	۳/۸



شکل (۳-۱۴) - بررسی اثر سرعت جریان شویش بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI) شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفات $\text{pH} = 6/7$ (۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۷/۵ سانتی متری، حجم شوینده ۳۲۰ میکرولیتر، هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به عنوان شوینده کروم(III)، سرعت جریان نمونه ۴ میلی لیتر بر دقیقه است.



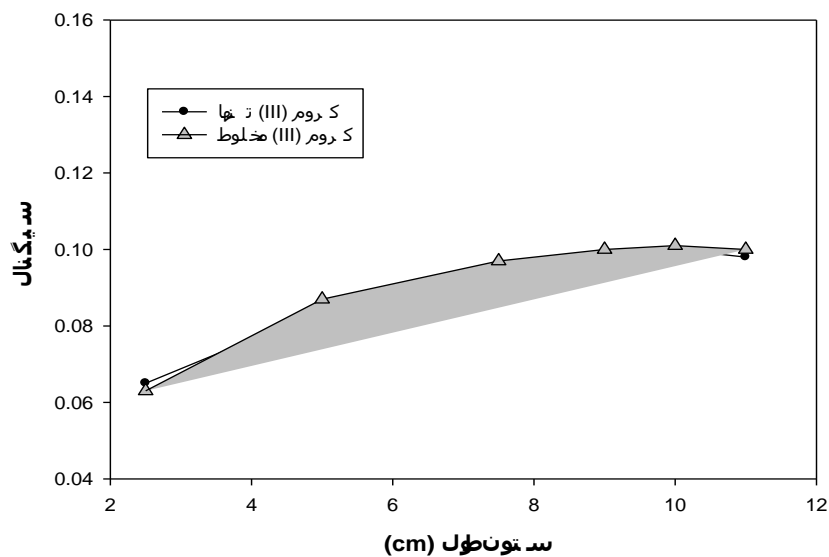
شکل (۳-۱۵) - بررسی اثر سرعت جریان شویش بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III) شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفات $\text{pH} = 6/7$ (۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۷/۵ سانتی متری، حجم شوینده ۳۲۰ میکرولیتر، مخلوط آمونیوم نترات ۲/۵ مولار و ۱/۰ مولار آمونیاک به عنوان شوینده کروم(VI)، سرعت جریان نمونه ۴ میلی لیتر بر دقیقه است.

۳-۱۰-۸- بررسی و بهینه سازی طول ستون (مواد پرکننده ستون)

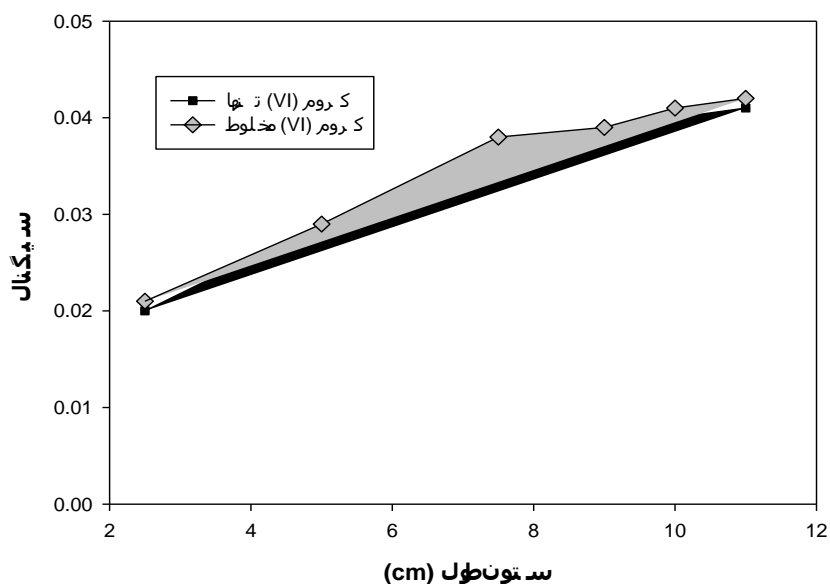
برای بهینه سازی طول ستون، ستون‌هایی در محدوده طولی ۲/۵ تا ۱۱ سانتیمتر که شامل مقادیر مختلف برای ماده پر کننده بودند تهیه شد. سپس با شرایط بهینه شده قبل، اثر مقدار ماده پر کننده (طول ستون) بر سیگنال تجزیه‌ای در غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر از کروم(VI) تنها، کروم(III) تنها و مخلوط کروم(III) و کروم(VI) بررسی شد. این بهینه سازی به صورت زیر انجام شد: حجم ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر هر یک از محلول‌ها در محیط فسفات با pH=۶/۷ با سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه از هر یک از ستون‌های تهیه شده، عبور داده شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۵۰ ثانیه) با چرخش شیر انتخاب یک در حالت عبور آب دوبار تقطیر ۳۰ ثانیه آب دوبار تقطیر با سرعت جریان ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده می شد. سپس شیر تزریق دو در حالت شویش قرار می گرفت و محلول هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار با سرعت جریان ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی گردید. شویش کروم(VI) نیز توسط شوینده بهینه آن در دو مرحله متوالی صورت گرفت و جذب محلول‌های شسته شده بوسیله FAAS اندازه گیری و ثبت شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۱۶) و شکل (۳-۱۷) گزارش شده است. با بررسی نتایج به دست آمده مقدار بهینه برای طول ستون ۱۰/۰ سانتیمتر با ۱۴۰ میلی‌گرم از جاذب انتخاب شد.

جدول(۳-۱۷)- نتایج حاصل از بررسی طول ستون

جذب حاصل از		جذب حاصل از		وزن جاذب (میلی‌گرم)	طول ستون (سانتی متر)
جذب کروم(VI) مخلوط	جذب کروم(VI) تنها	کروم(III) به صورت مخلوط با کروم(VI)	کروم(III) به تنهایی		
۰/۰۲۱	۰/۰۲۰	۰/۰۶۳	۰/۰۶۵	۳۴/۵	۲/۵
۰/۰۲۹	۰/۰۲۹	۰/۰۸۷	۰/۰۸۴	۷۰	۵/۰
۰/۰۳۸	۰/۰۳۷	۰/۰۹۷	۰/۰۹۶	۱۰۵	۷/۵
۰/۰۳۹	۰/۰۳۹	۰/۱۰۰	۰/۰۹۸	۱۲۵	۹/۰
۰/۰۴۱	۰/۰۴۰	۰/۱۰۱	۰/۱۰۰	۱۴۰	۱۰
۰/۰۴۲	۰/۰۴۱	۰/۱۰۰	۰/۰۹۸	۱۵۴/۵	۱۱



شکل (۳-۱۶)- بررسی اثر طول ستون بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI). شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفات $\text{pH}=6/7$ (۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، حجم شوینده ۳۲۰ میکرولیتر، هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به عنوان شوینده کروم(III)، سرعت جریان نمونه ۴ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شویش ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه است.



شکل (۳-۱۷)- بررسی اثر طول ستون بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III). شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفات $\text{pH}=6/7$ (۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، حجم شوینده ۳۲۰ میکرولیتر، مخلوط آمونیوم نترات ۲/۵ مولار و ۱/۰ مولار آمونیاک به عنوان شوینده کروم(VI)، سرعت جریان نمونه ۴ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شویش ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه است.

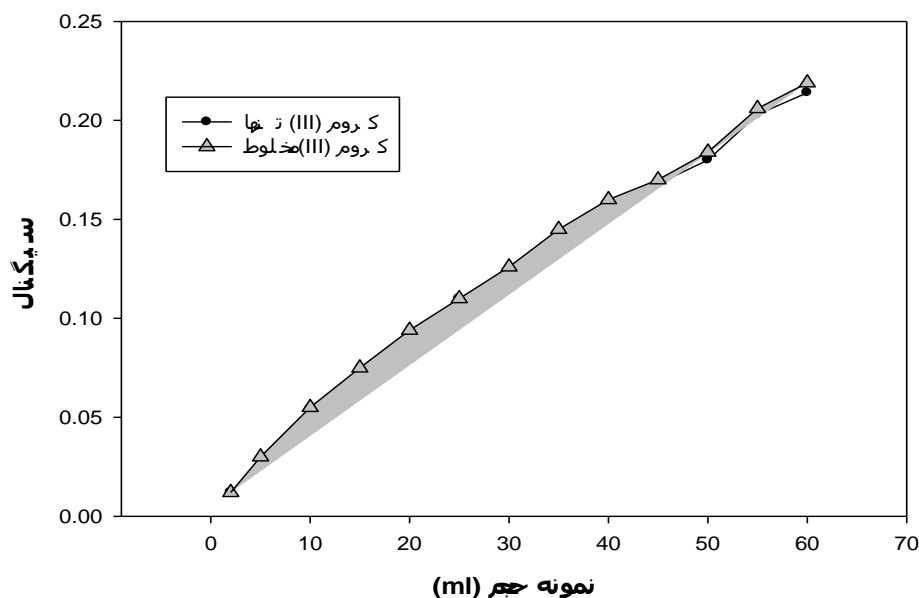
۳-۱۰-۹- بررسی و بهینه سازی حجم پیش تغلیظ

در این مرحله به منظور بهینه کردن حجم پیش تغلیظ، با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترهای بهینه شده در مراحل قبل، در سرعت جریان ثابت عبور نمونه از ستون و با تنظیم زمان، اجازه عبور حجم‌های مشخص و متفاوتی از محلول نمونه از ستون فراهم شد.

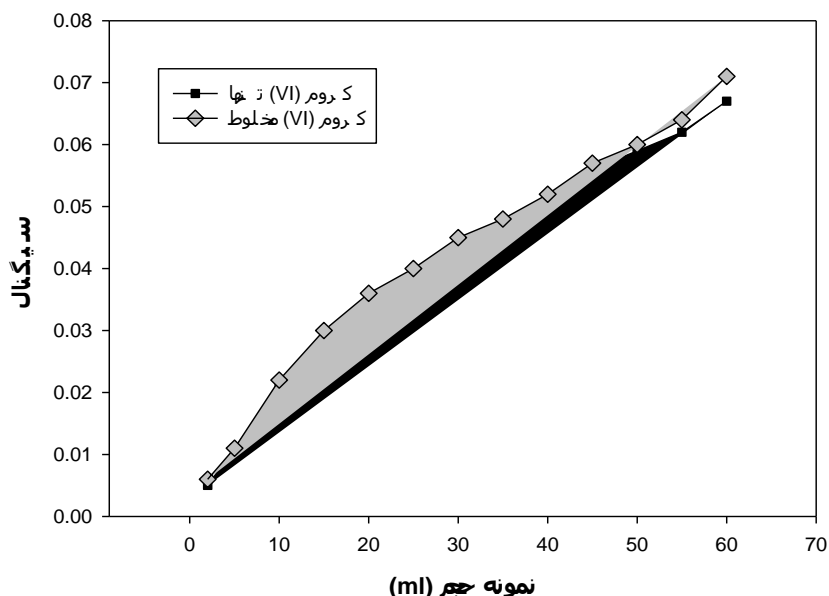
در این بررسی، محلول‌های ۰/۰۴۰ و ۰/۰۲ میلی‌گرم بر لیتر از کروم(VI) تنها، کروم(III) تنها و مخلوط کروم(III) و کروم(VI) در محیط با بافر فسفات $\text{pH}=6/7$ (۵/۰ میلی‌لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری) با سرعت ۴/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون ۱۰/۰ سانتی‌متری عبور داده شد. پس از گذشت زمان لازم برای عبور حجم در نظر گرفته شده، با تغییر موقعیت شیر انتخاب یک در حالت عبور آب دوبار تقطیر ۳۰ ثانیه آب دوبار تقطیر با سرعت جریان ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد. سپس شیر تزریق دو در حالت شویش قرار گرفت و محلول هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار با سرعت جریان ۱/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد و سیگنال کروم(III) اندازه گیری و ثبت شد. با قرار گرفتن شیر تزریق دو در حالت پیش تغلیظ مجدداً آب دوبار تقطیر از ستون عبور داده شد و شوینده کروم(VI) به درون لوپ تزریق شده و با قرار گرفتن شیر تزریق دو در حالت شویش مخلوط ۲/۵ مولار از نیترات آمونیوم و ۱ مولار آمونیاک با سرعت جریان ۱/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون عبور و سیگنال کروم(VI) اندازه‌گیری و ثبت می‌شود شویش دوم کروم(VI) به همین طریق مجدداً اندازه‌گیری شده و از جمع دو سیگنال، سیگنال کل بدست می‌آید. نتایج و نمودار حاصل از این بررسی به ترتیب در جدول (۱۸-۳) و شکل (۱۸-۳) و (۱۹-۳) و در جدول (۱۹-۳) و در شکل (۲۰-۳) و (۲۱-۳) گزارش شده است. همانطور که در این نمودارها دیده می‌شود تا حجم بالایی از نمونه (۶۰ میلی‌لیتر) سیگنال تجزیه‌ای بطور خطی افزایش یافته که نشان دهنده کارایی خوب روش در آنالیز نمونه با حجم‌های بالاتر است. در بررسی‌های بعدی به منظور کاهش زمان پیش تغلیظ و افزایش سرعت اندازه‌گیری، حجم ۱۰ میلی‌لیتر (زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه) برای پیش تغلیظ استفاده شد.

جدول (۳-۱۸) - نتایج حاصل از بررسی حجم نمونه در غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر از آنالیت

جذب حاصل از		جذب حاصل از		حجم (میلی لیتر)
جذب کروم (VI) مخلوط	جذب کروم (VI) تنها	کروم (III) به صورت مخلوط با کروم (VI)	کروم (III) به تنهایی	
۰/۰۰۶	۰/۰۰۵	۰/۰۱۲	۰/۰۱۲	۲/۰
۰/۰۱۱	۰/۰۱۱	۰/۰۳۰	۰/۰۲۸	۵/۰
۰/۰۲۲	۰/۰۲۱	۰/۰۵۵	۰/۰۵۴	۱۰
۰/۰۳۰	۰/۰۲۸	۰/۰۷۵	۰/۰۷۲	۱۵
۰/۰۳۶	۰/۰۳۴	۰/۰۹۴	۰/۰۹۲	۲۰
۰/۰۴۰	۰/۰۳۹	۰/۱۱۰	۰/۱۱۰	۲۵
۰/۰۴۵	۰/۰۴۴	۰/۱۲۶	۰/۱۲۴	۳۰
۰/۰۴۸	۰/۰۴۸	۰/۱۴۵	۰/۱۴۰	۳۵
۰/۰۵۲	۰/۰۵۱	۰/۱۶۰	۰/۱۵۵	۴۰
۰/۰۵۷	۰/۰۵۶	۰/۱۷۰	۰/۱۶۸	۴۵
۰/۰۶۰	۰/۰۵۹	۰/۱۸۴	۰/۱۸۰	۵۰
۰/۰۶۴	۰/۰۶۲	۰/۲۰۶	۰/۲۰۳	۵۵
۰/۰۷۱	۰/۰۶۷	۰/۲۲۰	۰/۲۱۶	۶۰



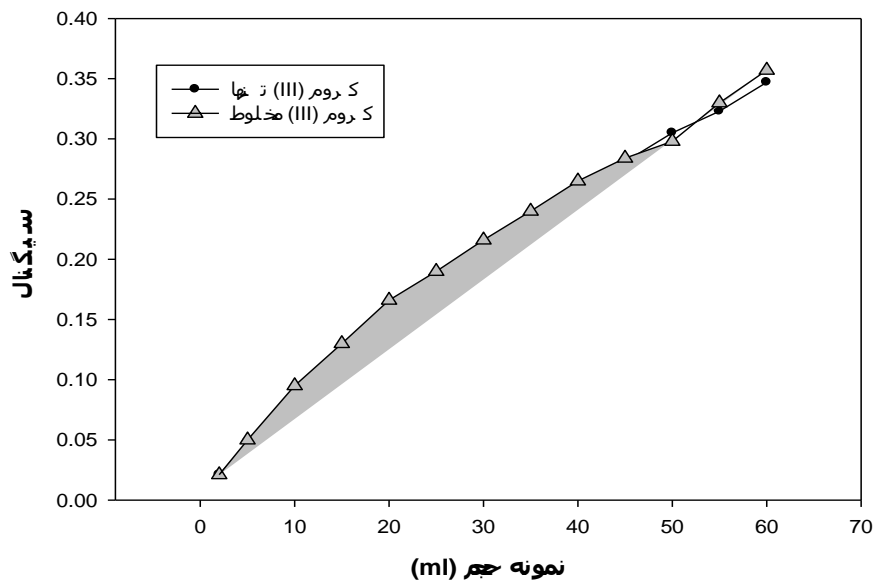
شکل (۳-۱۸) - بررسی اثر حجم نمونه در محلول‌های شامل کروم (III) تنها و کروم (III) مخلوط با کروم (VI). شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفات $\text{pH} = 6/7$ (۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۱۰/۰ سانتی متری، غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر از آنالیت، حجم شوینده ۳۲۰ میکرولیتر، هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به عنوان شوینده کروم (III)، سرعت جریان نمونه ۴ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شویش ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه است.



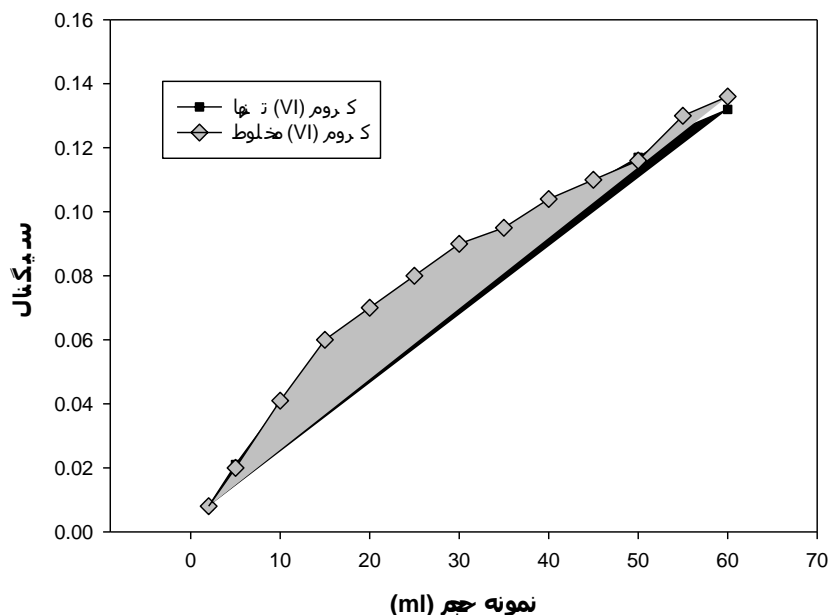
شکل (۳-۱۹) - بررسی اثر حجم نمونه در محلول‌های شامل کروم (VI) تنها و کروم (VI) مخلوط با کروم (III). شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفات $\text{pH} = 6/7$ (۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۱۰/۰ سانتی متری، غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر از آنالیت، حجم شوینده ۳۲۰ میکرولیتر، مخلوط آمونیوم نیترات ۲/۵ مولار و ۱/۰ مولار آمونیاک به عنوان شوینده کروم (VI)، سرعت جریان نمونه ۴ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شویش ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه است.

جدول (۳-۱۹) - نتایج حاصل از بررسی حجم نمونه در غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر از آنالیت

جذب حاصل از		جذب حاصل از		حجم (میلی لیتر)
جذب کروم (VI) مخلوط	جذب کروم (VI) تنها	کروم (III) به صورت مخلوط با کروم (VI)	کروم (III) به تنهایی	
۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۰/۰۲۱	۰/۰۲۱	۲/۰
۰/۰۲۰	۰/۰۲۱	۰/۰۵۰	۰/۰۴۸	۵/۰
۰/۰۴۱	۰/۰۴۰	۰/۰۹۵	۰/۰۹۲	۱۰
۰/۰۶۰	۰/۰۵۸	۰/۱۳۰	۰/۱۲۷	۱۵
۰/۰۷۰	۰/۰۷۰	۰/۱۶۶	۰/۱۶۳	۲۰
۰/۰۸۰	۰/۰۷۸	۰/۱۹۰	۰/۱۸۷	۲۵
۰/۰۹۰	۰/۰۸۹	۰/۲۱۶	۰/۲۱۴	۳۰
۰/۰۹۵	۰/۰۹۳	۰/۲۴۰	۰/۲۳۶	۳۵
۰/۱۰۴	۰/۱۰۲	۰/۲۶۵	۰/۲۶۱	۴۰
۰/۱۱۰	۰/۱۰۹	۰/۲۸۴	۰/۲۸۱	۴۵
۰/۱۱۶	۰/۱۱۷	۰/۲۹۸	۰/۳۰۵	۵۰
۰/۱۳۰	۰/۱۲۶	۰/۳۳۰	۰/۳۲۳	۵۵
۰/۱۳۶	۰/۱۳۲	۰/۳۵۷	۰/۳۴۷	۶۰



شکل (۳-۲۰) - بررسی اثر حجم نمونه در محلول‌های شامل کروم (III) تنها و کروم (III) مخلوط با کروم (VI). شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفات $\text{pH} = 6/7$ (۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۱۰/۰ سانتی متری، غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر از آنالیت، حجم شوینده ۳۲۰ میکرولیتر، هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به عنوان شوینده کروم (III)، سرعت جریان نمونه ۴ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شویش ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه است.



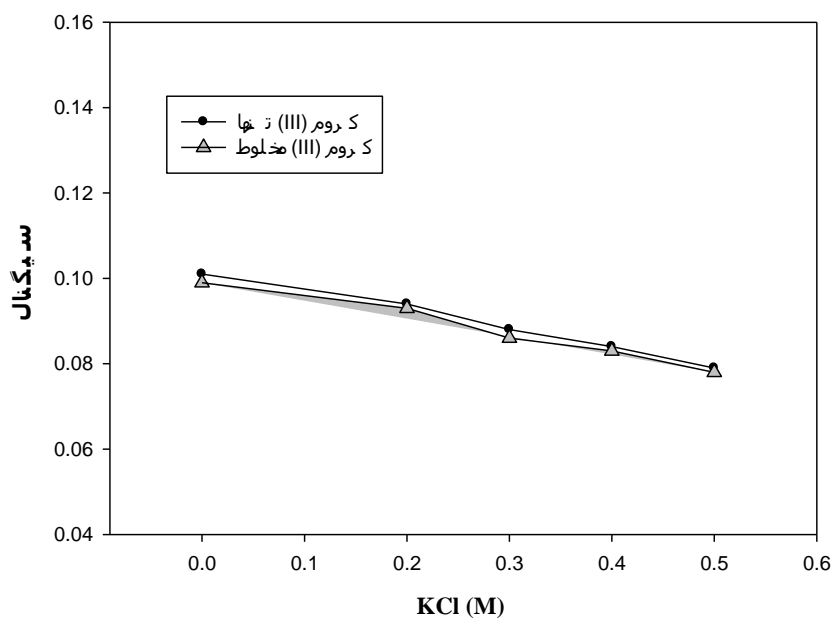
شکل (۳-۲۱) - بررسی اثر حجم نمونه در محلول‌های شامل کروم (VI) تنها و کروم (VI) مخلوط با کروم (III). شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفات $\text{pH} = 6/7$ (۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۱۰/۰ سانتی متری، غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر از آنالیت، حجم شوینده ۳۲۰ میکرولیتر، مخلوط آمونیوم نیترات ۲/۵ مولار و ۱/۰ مولار آمونیاک به عنوان شوینده کروم (VI)، سرعت جریان نمونه ۴ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شویش ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه است.

۳-۱۰-۱۰- بررسی قدرت یونی (اثر نمک)

به علت اینکه نمونه‌های حقیقی دارای محیط‌هایی با قدرت یونی متفاوت هستند، لذا کارایی ستون در محیط‌هایی با قدرت یونی متفاوت بررسی شد. در این قسمت برای تهیه محیط‌هایی با قدرت یونی مختلف از نمک پتاسیم کلراید ۲/۰ مولار استفاده شد. روش کار به این صورت بود که محلول-های کروم(VI) تنها، کروم(III) تنها و مخلوط دوتایی کروم(III) و کروم(VI) با غلظت ۰/۰۴۰ میلی-گرم بر لیتر (بافری شده بوسیله بافر فسفاتی $\text{pH}=6/7$) که قدرت یونی آن‌ها بوسیله پتاسیم کلراید در محدوده غلظتی ۰/۰۰-۰/۱۰ مولار برای محلول‌های کروم(VI) و در محدوده غلظتی ۰/۰۰-۰/۵۰ مولار برای محلول‌های کروم(III) تنظیم شده است تهیه شدند. سپس ۱۰ میلی لیتر از هریک از محلول‌ها در سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت با عبور از ستون ۱۰ سانتیمتری پیش تغلیظ شدند. پس از گذشت زمان لازم برای عبور حجم در نظر گرفته شده، با تغییر موقعیت شیر انتخاب یک به حالت عبور آب دوبار تقطیر، ۳۰ ثانیه آب دوبار تقطیر با سرعت جریان ۴ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شده و سپس شیر تزریق دو در حالت شویش قرار گرفت. در این حالت محلول هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار با سرعت جریان ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد و سیگنال کروم(III) اندازه گیری و ثبت شد. سپس با قرار گرفتن شیر تزریق دو در حالت پیش تغلیظ مجدداً آب دوبار تقطیر از ستون عبور نموده و شوینده کروم(VI) به درون لوب تزریق شد و پس از صفر شدن سیگنال کروم(III) با قرار گرفتن شیر تزریق دو در حالت شویش مخلوط ۲/۵ مولار از نترات آمونیوم و ۱ مولار از آمونیاک با سرعت جریان ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد و سیگنال کروم(VI) اندازه گیری و ثبت شد. شویش دوم کروم(VI) به همین طریق پس از صفر شدن اولین سیگنال شویش مجدداً اندازه گیری شده و از جمع دو سیگنال، سیگنال کل بدست آمد. نتایج حاصل در جدول (۳-۳) (۱۸) و شکل (۳-۲۳) برای محلول‌های کروم(III) و در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۲۴) گزارش شده است. این بررسی نشان می دهد که افزایش قدرت یونی، میزان کروم(III) و کروم(VI) بازداری شده در ستون و در نتیجه سیگنال جذبی ایجاد شده در ستون را کاهش می دهد.

جدول (۳-۲۰) - بررسی اثر قدرت یونی بر روی سیگنال گونه کروم(III)

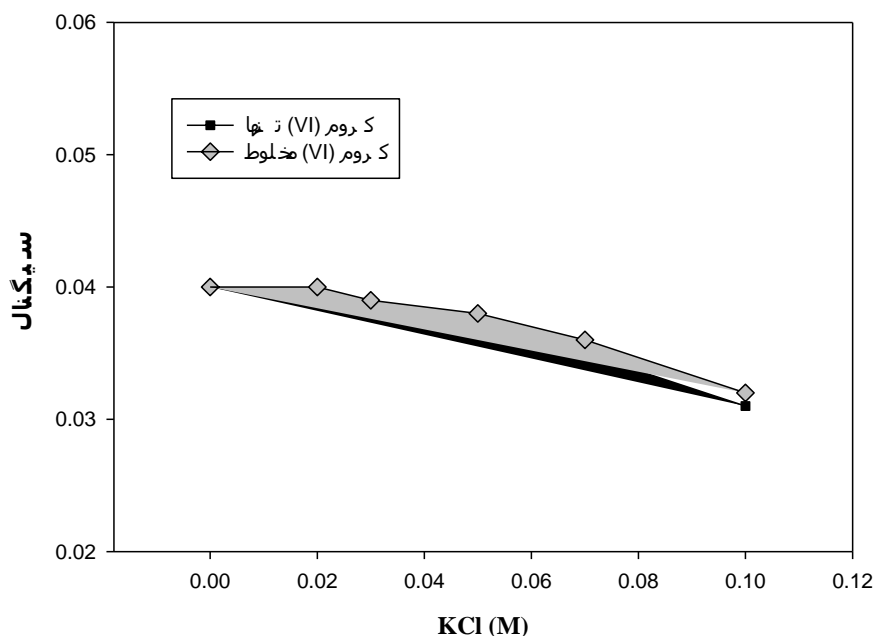
جذب حاصل از		غلظت کلرید پتاسیم (مولار)
کروم(III) به صورت مخلوط با کروم(VI)	کروم(III) به تنهایی	
۰/۰۹۹	۰/۱۰۱	۰/۰
۰/۰۹۳	۰/۰۹۴	۰/۲
۰/۰۸۶	۰/۰۸۸	۰/۳
۰/۰۸۳	۰/۰۸۴	۰/۴
۰/۰۷۸	۰/۰۷۹	۰/۵



شکل (۳-۲۲) - بررسی اثر قدرت یونی روی سیگنال جذب حاصل از کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI). شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفات $\text{pH} = 6/7$ (۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۱۰/۰ سانتی متری، غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر از آنالیت، حجم شوینده ۳۲۰ میکرولیتر، هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به عنوان شوینده کروم(III)، سرعت جریان نمونه ۴ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شویش ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه است.

جدول (۳-۲۱) - بررسی اثر قدرت یونی بر روی سیگنال گونه کروم (VI)

جذب حاصل از		غلظت پتاسیم کلرید (مولار)
جذب کروم (VI) مخلوط	جذب کروم (VI) تنها	
۰/۰۴۰	۰/۰۴۰	۰/۰۰
۰/۰۴۰	۰/۰۳۹	۰/۰۲
۰/۰۳۹	۰/۰۳۸	۰/۰۳
۰/۰۳۸	۰/۰۳۸	۰/۰۵
۰/۰۳۶	۰/۰۳۵	۰/۰۷
۰/۰۳۲	۰/۰۳۱	۰/۱



شکل (۳-۲۳) - بررسی اثر قدرت یونی بر روی سیگنال جذب حاصل از کروم (VI) تنها و کروم (VI) مخلوط با کروم (III). شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفات $\text{pH} = 6/7$ (۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۱۰/۰ سانتی متری، غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر از آنالیت، حجم شوینده ۳۲۰ میکرولیتر، مخلوط آمونیوم نترات ۲/۵ مولار و ۱/۰ مولار آمونیاک به عنوان شوینده کروم (VI)، سرعت جریان نمونه ۴ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شویش ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه است.

۳-۱۱- شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر عملکرد سیستم شرایط بهینه زیر جهت رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت:

- ۱- ۵/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH}=6/7$ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری
- ۲- هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به عنوان شوینده کروم(III) و مخلوط ۲/۵ مولار از آمونیوم نیترات و ۱ مولار از آمونیاک به عنوان شوینده کروم(VI)
- ۳- حجم شوینده ۳۲۰ میکرولیتر
- ۴- سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه برای نمونه و ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه برای شوینده
- ۵- طول ستون ۱۰ سانتی متری
- ۶- حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر

۳-۱۲- کالیبراسیون

کالیبراسیون مهمترین مرحله در توسعه یک روش تجزیه‌ای می باشد. با استفاده از کالیبراسیون، می توان رابطه‌ی مناسب بین غلظت نمونه مورد آنالیز و سیگنال ثبت شده در آشکار ساز به دست آورد. ارزش و کارایی یک روش آنالیز با توجه به گستره دامنه خطی آن و حساسیت و تکرار پذیری نتایج در آن قابل ارزیابی می باشد. این پارامترها با توجه به منحنی کالیبراسیون برای یک روش قابل استخراج می باشد.

برای رسم منحنی کالیبراسیون در این روش غلظت‌های مختلفی از محلول کروم(VI) به تنهایی و کروم(VI) بصورت مخلوط با کروم(III) با غلظت برابر از هر دو گونه در محدوده غلظتی ۰/۰۱۰ تا ۰/۱۲۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت‌های مختلفی از محلول کروم(III) تنها و کروم(III) بصورت مخلوط با کروم(VI) با غلظت برابر از هر دو گونه در محدوده غلظتی ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شدند. سپس در شرایط بهینه غلظتی و دستگاهی، سیگنال تجزیه‌ای برای ۱۰ میلی لیتر از هر محلول

اندازه گیری و ثبت گردید. برای هر غلظت سه اندازه گیری تکراری انجام شد. جدول (۳-۲۰) و نمودار شکل (۳-۲۳) تغییرات شدت سیگنال را برای محلول‌های کروم(III) تنها و کروم(III) بصورت مخلوط با کروم(VI) و جدول (۳-۲۱) و نمودار شکل (۳-۲۴) تغییرات شدت سیگنال‌های ثبت شده را برای محلول‌های کروم(VI) تنها و کروم(VI) بصورت مخلوط با کروم(III) توسط دستگاه جذب اتمی نشان می‌دهد. با پردازش داده‌ها به روش حداقل مربعات، معادله‌ی رگرسیون برای حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر از محلول‌های مخلوط کروم(III) و کروم(VI) در محدوده غلظتی ذکر شده به صورت زیر به دست آمد.

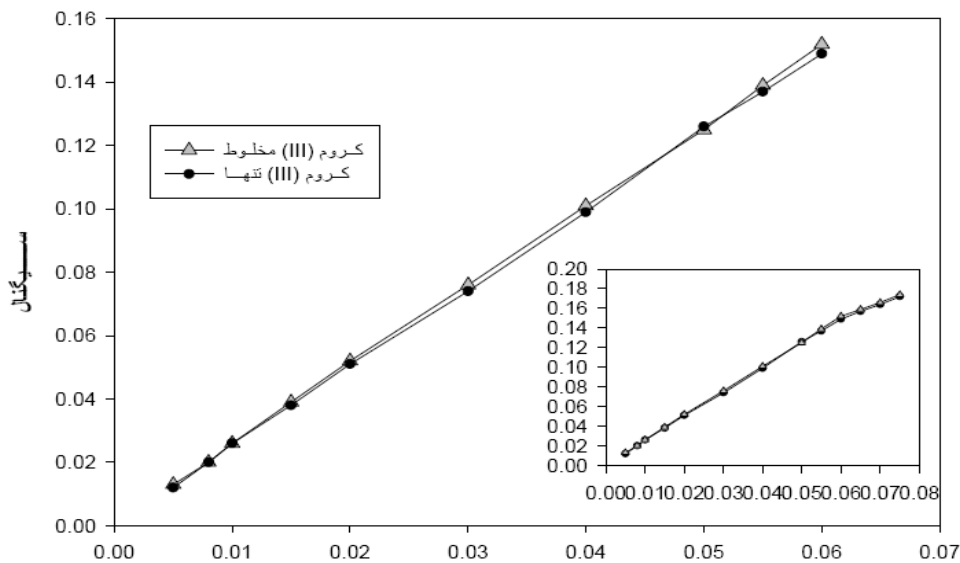
$$A = 1/00 C_{Cr(VI)} - 0/002 \quad r = 0/9998$$

$$A = 2/51 C_{Cr(III)} + 0/001 \quad r = 0/9999$$

که در آن A میزان جذب و $C_{Cr(VI)}$ و $C_{Cr(III)}$ به ترتیب غلظت کروم(VI) و کروم(III) در محلول حاوی مخلوط دوتایی آنها بر حسب میلی گرم بر میلی لیتر است.

جدول (۳-۲۲) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون برای حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر کروم(III)

جذب حاصل از		غلظت کروم(III) (میلی گرم بر لیتر)
کروم(III) به صورت مخلوط با کروم(VI)	کروم(III) به تنهایی	
۰/۰۱۳	۰/۰۱۲	۰/۰۰۵
۰/۰۲۰	۰/۰۲۰	۰/۰۰۸
۰/۰۲۶	۰/۰۲۶	۰/۰۱۰
۰/۰۳۹	۰/۰۳۸	۰/۰۱۵
۰/۰۵۲	۰/۰۵۱	۰/۰۲۰
۰/۰۷۶	۰/۰۷۴	۰/۰۳۰
۰/۱۰۱	۰/۰۹۹	۰/۰۴۰
۰/۱۲۵	۰/۱۲۶	۰/۰۵۰
۰/۱۳۹	۰/۱۳۷	۰/۰۵۵
۰/۱۵۲	۰/۱۴۹	۰/۰۶۰
۰/۱۵۹	۰/۱۵۷	۰/۰۶۵
۰/۱۶۶	۰/۱۶۴	۰/۰۷۰
۰/۱۷۴	۰/۱۷۲	۰/۰۷۵

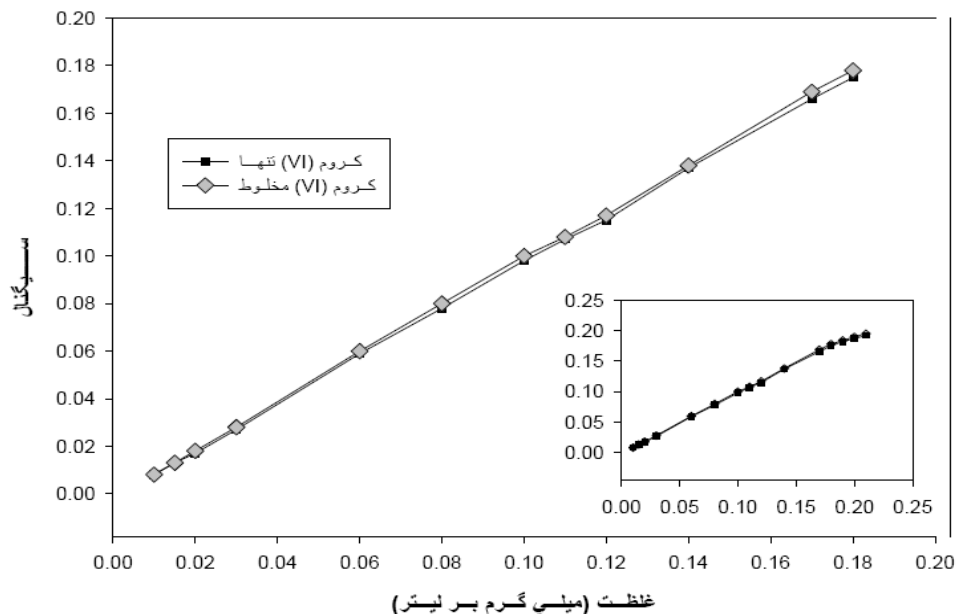


غلظت (میلی گرم بر لیتر)

شکل (۳-۲۴) - منحنی کالیبراسیون برای محلول کروم(III) تنها و کروم(III) مخلوط با کروم(VI). شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفاتی pH= ۶/۷ (۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۱۰/۰ سانتی متری، حجم شوینده ۳۲۰ میکرو لیتر، هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار به عنوان شوینده کروم(III)، سرعت جریان نمونه ۴ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شویش ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه است.

جدول (۳-۲۳) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون برای حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر کروم(VI)

جذب حاصل از		غلظت کروم(VI) (میلی گرم بر لیتر)
جذب کروم(VI) مخلوط	جذب کروم(VI) تنها	
۰/۰۰۸	۰/۰۰۸	۰/۰۱۰
۰/۰۱۳	۰/۰۱۳	۰/۰۱۵
۰/۰۱۸	۰/۰۱۷	۰/۰۲۰
۰/۰۲۸	۰/۰۲۷	۰/۰۳۰
۰/۰۶۰	۰/۰۵۹	۰/۰۶۰
۰/۰۸۰	۰/۰۷۸	۰/۰۸۰
۰/۱۰۰	۰/۰۹۸	۰/۱۰۰
۰/۱۰۸	۰/۱۰۷	۰/۱۱۰
۰/۱۱۷	۰/۱۱۵	۰/۱۲۰
۰/۱۳۸	۰/۱۳۷	۰/۱۴۰
۰/۱۶۹	۰/۱۶۶	۰/۱۷۰
۰/۱۷۸	۰/۱۷۵	۰/۱۸۰
۰/۱۸۴	۰/۱۸۲	۰/۱۹۰
۰/۱۹۰	۰/۱۸۷	۰/۲۰۰
۰/۱۹۵	۰/۱۹۲	۰/۲۱۰



شکل (۳-۲۵) - منحنی کالیبراسیون برای محلول کروم(VI) تنها و کروم(VI) مخلوط با کروم(III). شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفاتی pH= ۶/۷ (۵ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۱۰/۰ سانتی متری، حجم شوینده ۳۲۰ میکرو لیتر، مخلوط آمونیوم نیترات ۲/۵ مولار و ۱/۰ مولار آمونیاک به عنوان شوینده کروم(VI)، سرعت جریان نمونه ۴ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شویش ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه است.

۳-۱۳- دقت و صحت روش

برای محاسبه درصد انحراف معیار نسبی^{۸۲} (RSD) روش، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت در دامنه خطی به دست آمده برای منحنی کالیبراسیون، تهیه شدند. ۱۰ میلی لیتر از محلول حاوی مخلوط دوتایی کروم(III) و کروم(VI) تهیه شدند و ۶ بار اندازه‌گیری تکراری در شرایط بهینه انجام شد و سیگنال‌های حاصل ثبت گردید. با استفاده از سیگنال‌های به دست آمده و با توجه به منحنی کالیبراسیون، غلظت معادل هر سیگنال به دست آمد و سپس مقدار انحراف استاندارد نسبی برای هر غلظت طبق رابطه‌های (۳-۱) و (۳-۲) محاسبه گردید.

^{۸۲} - Relative standard deviation

$$S = \sqrt{\frac{\sum (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \quad \text{رابطه (۱-۳)}$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{C}} \times 100 \quad \text{رابطه (۲-۳)}$$

در این رابطه‌ها S انحراف استاندارد، C_i غلظت نمونه i ام، \bar{C} میانگین غلظت‌ها و n تعداد اندازه گیری‌ها می باشد.

نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲۴-۳) و جدول (۲۵-۳) نشان داده شده است.

جدول (۲۴-۳) - بررسی دقت و صحت کروم (III) و کروم (VI) در محلول حاوی مخلوط دوتایی کروم (III) و کروم (VI)

درصد بازیابی		%RSD		مقدار کروم اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)		مقدار کروم موجود (میلی گرم بر لیتر)	
کروم (VI)	کروم (III)	کروم (VI)	کروم (III)	کروم (VI)	کروم (III)	کروم (VI)	کروم (III)
۱۰۰/۴	۱۰۳	۴/۱	۳/۹	۰/۱۰۰۴ ± ۰/۰۰۰۸*	۰/۰۱۰۳ ± ۰/۰۰۰۴*	۰/۱۰۰۰	۰/۰۱۰۰
۹۶/۵	۱۰۲	۲/۲	۲/۴۵	۰/۰۱۹۰ ± ۰/۰۰۰۸	۰/۰۲۰۴ ± ۰/۰۰۰۵	۰/۰۲۰۰	۰/۰۲۰۰
۱۰۲/۲	۹۸	۰/۸	۲/۵۵	۰/۰۴۰۹ ± ۰/۰۰۰۹	۰/۰۳۹۲ ± ۰/۰۰۱۰	۰/۰۴۰۰	۰/۰۴۰۰

*انحراف استاندارد ۶ بار اندازه گیری تکراری

۳-۱۴ - حد تشخیص روش

حد تشخیص تئوری با استفاده از رابطه (۳-۳) محاسبه می شود

$$L.O.D = \frac{kS_b}{m} \quad \text{رابطه (۳-۳)}$$

که در این رابطه k ضریب اطمینان، S_b انحراف استاندارد سیگنال‌های حاصل از اندازه گیری‌های تکراری برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر نشان داد که مقدار منطقی برای k برابر ۳ است [۶۳]. برای به دست آوردن حد تشخیص روش، محلول شاهد که شامل آب دوبار تقطیر و محیط بافر فسفات $pH=6/7$ بوده ۱۰ بار به صورت تکراری با حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر و

شویس تحت شرایط بهینه اندازه گیری شده و انحراف استاندارد حاصل از این ۱۰ اندازه گیری تکراری محاسبه شد. با توجه به انحراف استاندارد شاهد $8/4 \times 10^{-4}$ و $5/2 \times 10^{-4}$ و شیب منحنی کالیبراسیون ۱/۰۰ و ۲/۵۱ که به ترتیب برای کروم(VI) و کروم(III) بدست آمد، مقدار حد تشخیص روش برای این حجم پیش تغلیظ، ۲/۵ و ۰/۶ میکروگرم بر لیتر به ترتیب برای کروم(VI) و کروم(III) به دست آمد.

۳-۱۵- بررسی اثر مزاحمت یون‌ها

علیرغم گزینش پذیری ذاتی در اندازه گیری توسط FAAS، با انتخاب نمونه با غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر مزاحمت احتمالی کاتیون‌ها و آنیون‌ها توسط روش پیش تغلیظ بر-خط و اندازه گیری با FAAS بررسی شد. روش کار نیز به صورت زیر بود:

ابتدا میزان جذب آنالیت در غیاب گونه‌ی مزاحم در شرایط بهینه برای ۵ اندازه گیری بدست آمد و انحراف استاندارد جذب‌های حاصل محاسبه گردید. محدوده‌ی اطمینان با توجه به رابطه‌ی $\bar{A} \pm 3S$ به دست آمد که در این محدوده \bar{A} میانگین سیگنال‌های به دست آمده برای غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر کروم(VI) و کروم(III) در محلول مخلوط آنها و S انحراف استاندارد آنها می باشد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت هر یون، یون موردنظر به میزان ۱۰۰۰ برابر وزنی-وزنی نسبت به کروم(VI) و کروم(III) به محلول اضافه شد. جذب اتمی محلول حاصل پس از پیش تغلیظ به صورت بر-خط اندازه گیری شد. اگر مقدار جذب در فاصله‌ی اطمینان $\bar{A} \pm 3S$ قرار داشت به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود مزاحم نیست در غیر این صورت نسبت گونه‌ی مزاحم به یون کروم(VI) یا کروم(III) مرتباً کم می شد تا دیگر مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۴) آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده معلوم گردید که تعداد زیادی از کاتیون‌ها و آنیون‌های بررسی شده تا ۱۰۰۰ برابر وزنی-وزنی نسبت به کروم(VI) و کروم(III) در این روش مزاحمتی نداشته‌اند.

جدول (۳-۲۵) - بررسی اثر مزاحمت گونه های مزاحم و حد مجاز آنها نسبت به کروم (VI) و کروم (III) در محلول مخلوط دوتایی آنها (۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر)

حد مجاز گونه مزاحم	گونه مزاحم کروم (III)	گونه مزاحم کروم (VI)
۱۰۰۰ برابر	$K^+, Na^+, Ca^{2+}, Li^+, Co^{2+}, SO_4^{2-}, NH_4^+, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, C_2O_4^{2-}, NO_2^-, EDTA, Sn^{2+}$, سیترات	$K^+, Na^+, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Li^{2+}, Co^{2+}, S_2O_5^{2-}, SO_4^{2-}, NH_4^+, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, EDTA, Sn^{2+}, C_2O_4^{2-}, NO_2^-$, سیترات
۸۰۰ برابر	$Pb^{2+}, S_2O_5^{2-}, CO_3^{2-}, Mg^{2+}$	CO_3^{2-}
۶۰۰ برابر	$Cd^{2+}, Hg^{2+}, Mo^{2+}, CN^-$	CN^-
۵۰ برابر	Mn^{2+}	

۳-۱۶- فاکتور پیش تغلیظ^{۸۳}

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

نسبت غلظت دو آنالیت که اولی بدون پیش تغلیظ و دومی با پیش تغلیظ عدد جذب یکسانی داشته باشند [۶۴].

برای بررسی توانایی ستون استفاده شده در روش پیشنهادی در میزان پیش تغلیظ یون

کروم (VI) و کروم (III) به روش زیر عمل شد:

محلول‌هایی با غلظت‌های معین و متفاوت از کروم (VI) و کروم (III) در محیط با فر فسفاتی $pH=6/7$ تهیه شد. ابتدا میزان جذب هر یک از محلول‌ها بدون انجام عمل پیش تغلیظ و توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه گیری شد و سیگنال‌های مورد نظر توسط ثبات، ثبت شد. سپس حجم‌های ۱۰/۰ میلی لیتری از محلول‌های مخلوط دوتایی کروم (VI) و کروم (III) تهیه شده تحت شرایط بهینه پیش تغلیظ شد و جذب محلول حاصل از شویش توسط سیستم تزریق در جریان پیوسته اسپکترومتری جذب اتمی به صورت بر- خط اندازه گیری شد. در این مرحله نیز سیگنال‌ها توسط

^{۸۳} - Preconcentration factor

ثبات، ثبت گردید. با مقایسه ارتفاع پیک‌های به دست آمده در دو مرحله مشخص شد که ارتفاع پیک محلول ۱/۲ میلی‌گرم بر لیتر کروم(VI) بدون انجام پیش تغلیظ با ارتفاع پیک محلول ۰/۰۴۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم(VI) و ارتفاع پیک محلول ۲/۸ میلی‌گرم بر لیتر کروم(III) بدون انجام پیش تغلیظ با ارتفاع پیک محلول ۰/۰۴۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم(III) پیش تغلیظ شده پیش تغلیظ شده تحت شرایط بهینه با یکدیگر برابرند.

با این توضیحات فاکتور پیش تغلیظ توسط رابطه‌ی (۳-۴)، برای کروم(VI) برابر با ۳۰ و برای کروم(III) برابر با ۷۰ به دست آمد. در این رابطه C_1 غلظت کروم(VI) یا کروم(III) بدون انجام فرآیند پیش تغلیظ و C_2 غلظت کروم(VI) یا کروم(III) تحت فرآیند پیش تغلیظ می باشد.

$$PF = \frac{C_1}{C_2} \quad \text{رابطه (۳-۴)}$$

فاکتور پیش تغلیظ را همچنین می توان از نسبت شیب‌های منحنی‌های کالیبراسیون به دست آمده، با پیش تغلیظ و بدون پیش تغلیظ محاسبه کرد [۶۵].

با توجه به اینکه معادله‌ی خط به دست آمده بدون پیش تغلیظ و با اندازه گیری مستقیم با دستگاه جذب اتمی برای کروم(VI) به صورت $A = 0.010 C_{Cr(VI)} + 0.030$ و برای کروم(III) به صورت $A = 0.009 C_{Cr(III)} + 0.034$ می باشد، نسبت بین شیب این خط با شیب منحنی کالیبراسیون به دست آمده برای روش، فاکتور پیش تغلیظ ۳۳ و ۷۴ به ترتیب برای کروم(VI) یا کروم(III) به دست می آید.

۳-۱۷- درصد بازیابی^{۸۴} روش

درصد بازیابی یک روش به صورت نسبت مقدار آنالیت شسته شده از ستون پس از پیش تغلیظ به مقدار آنالیت موجود در محلول اولیه (قبل از پیش تغلیظ) تعریف می شود. درصد بازیابی که برای یک روش طراحی شده انتظار می رود توسط رابطه (۳-۵) بیان می شود:

$$\% R = \frac{V_{eluent}}{V_{sample}} \times PF \times 100 \quad \text{رابطه (۳-۵)}$$

که در آن PF فاکتور پیش تغلیظ روش، V_{sample} حجم نمونه پیش تغلیظ شده و V_{eluent} حجم شوینده مصرفی می باشد.

با توجه به اینکه زمان مورد نیاز برای شویش کروم(III) بازداری شده در ستون با سرعت جریان ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه شوینده، ۵ تا ۶ ثانیه می باشد، حجم شوینده مصرفی محاسبه شده ۰/۱۳۶ میلی لیتر است و در حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۷۰ درصد بازیابی با توجه به رابطه (۳-۴)، ۹۵٪ به دست آمد.

زمان مورد نیاز برای شویش کروم(VI) بازداری شده در ستون با سرعت جریان ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه شوینده، ۱۲ تا ۱۳ ثانیه می باشد، حجم شوینده مصرفی محاسبه شده ۰/۳۰۷ میلی لیتر است و در حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۳۰، درصد بازیابی با توجه به رابطه (۳-۴)، ۹۲٪ به دست آمد.

همچنین برای بدست آوردن درصد بازیابی تجربی در این روش به صورت زیر عمل شد:

محلول‌هایی با غلظت‌های معین و متفاوت از کروم(VI) در محیطی که نسبت به نیترات آمونیوم ۲/۵ مولار و نسبت به آمونیاک ۱/۰ مولار است ساخته شد. محلول‌های کروم(III) نیز در محیطی که نسبت به هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار است تهیه شدند. ابتدا میزان جذب هر یک از محلول‌ها بدون انجام عمل پیش تغلیظ و توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه گیری شد و سیگنال‌های مورد

^{۸۴} - Recovery factor

نظر توسط ثبات ثبت شده و با توجه به این سیگنال‌ها منحنی کالیبراسیون حاصل رسم شد. سپس ۱۰ میلی لیتر از محلول ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر حاوی مخلوط کروم(VI) و کروم(III) تحت شرایط بهینه پیش تغلیظ شد و در مرحله شویش، کروم(III) بازداری شده در ستون توسط هیدروکلریک اسید ۱/۵ مولار در یک ظرف ۱/۰ میلی لیتری و کروم(VI) بازداری شده بواسطه دو شویش متوالی در دو ظرف ۱/۰ میلی لیتری با تنظیم زمان شویش (با توجه به سرعت ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه شوینده) جمع آوری شد. سیگنال محلول‌های جمع آوری شده از ستون در این حالت توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه گیری شد. با توجه به اینکه مجموع دو سیگنال حاصل از دو شویش متوالی کروم(VI) برابر ۰/۰۲۱ بدست آمده لذا با قرار دادن آن در منحنی کالیبراسیون در حالت اندازه گیری مستقیم کروم(VI) و بدون پیش تغلیظ، میزان کروم(VI) موجود در محلول حاصل از پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر کروم(VI) در ۱/۰ میلی لیتر برابر ۰/۳۶۷ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. نسبت بین مقدار به دست آمده با مقدار واقعی کروم(VI) در محلول اولیه درصد بازیابی ۹۲٪ را برای کروم(VI) نشان می دهد. همچنین سیگنال حاصل از شویش کروم(III) برابر ۰/۰۲۲ بدست آمد لذا با قرار دادن آن در منحنی کالیبراسیون در حالت اندازه گیری مستقیم کروم(III) و بدون پیش تغلیظ، میزان کروم(III) موجود در محلول حاصل از پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر کروم(III) در ۱/۰ میلی لیتر برابر ۰/۳۸۲ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. نسبت بین مقدار به دست آمده با مقدار واقعی کروم(III) در محلول اولیه درصد بازیابی ۹۵٪ را برای کروم(III) نشان می دهد.

۳-۱۸- بررسی ظرفیت ستون

ظرفیت ستون پر شده با پلی استیرن اصلاح شده با لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین به صورت دستی محاسبه گردید. به این منظور ۱۰۰ میلی گرم از این رزین که ابتدا به مدت ۵ دقیقه با هیدروکلریک اسید ۲ مولار و سپس به مدت ۵ دقیقه با آمونیاک ۲ مولار شسته شده و با آب دو بار تقطیر خنثی شد، سپس دو محلول جداگانه که یکی حاوی ۱۰۰ میلی لیتر

محلول کروم(VI) و دیگری حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول کروم(III) با غلظت ۱/۰ میلی گرم بر لیتر می باشد در محیط با بافر فسفاتی $pH=6/7$ تهیه شدند. هر یک از محلول ها به همراه ۱۰۰ میلی گرم از رزین آماده سازی شده در یک بشر به مدت ۰/۵ ساعت هم زده شد، سپس میزان کروم(VI) و کروم(III) موجود در محلول زیرین متعلق به هر یک از آنها توسط مکش مستقیم با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. از اختلاف کروم(VI) و کروم(III) موجود در محلول اولیه و کروم(VI) و کروم(III) موجود در محلول پس از جذب روی رزین، ظرفیت ستون محاسبه گردید. با توجه به نتایج، ظرفیت ستون برابر ۳۱۰ میکروگرم برای کروم(VI) و ۲۰۷ میکروگرم برای کروم(III) به ازای هر گرم رزین آماده سازی شده به دست آمد.

۳-۱۹- سرعت نمونه گیری^{۸۵}، ضریب مصرف^{۸۶} و غلظت موثر^{۸۷} روش [۶۵]

سرعت نمونه گیری، تعداد اندازه گیری های قابل انجام توسط روش را در یک ساعت نشان می دهد. بیشتر بودن تعداد اندازه گیری ها نشان دهنده کارایی بیشتر روش است. در این روش با توجه به زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه، ۳۰ ثانیه زمان شستشو با آب دوبار تقطیر و ۴۵ ثانیه زمان شویش در حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر از محلول نمونه، سرعت نمونه گیری روش، ۱۶ نمونه بر ساعت است.

ضریب مصرف (CI) در یک روش پیش تغلیظ به صورت حجمی از محلول در میلی لیتر تعریف می شود که فاکتور پیش تغلیظ را یک واحد افزایش می دهد. کمتر بودن این ضریب در یک روش پیش تغلیظ، کارایی بیشتر روش را نشان می دهد. با توجه به اینکه در حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، فاکتور پیش تغلیظ برای کروم(VI) برابر ۳۰ و برای کروم(III) برابر ۷۰ به دست آمده است، ضریب مصرف برای کروم(VI) و کروم(III) به ترتیب برابر ۰/۳۳ و ۰/۱۴ بر میلی لیتر می باشد.

^{۸۵} - Sampling rate

^{۸۶} - Consumption Index

^{۸۷} - Concentration efficiency

کارایی غلظت (CE) به صورت حاصل ضرب فاکتور پیش تغلیظ در سرعت نمونه گیری روش در دقیقه تعریف می شود. با توجه به فاکتور پیش تغلیظ ۳۰ و ۷۰ به ترتیب برای کروم(VI) و کروم(III) و سرعت نمونه گیری ۱۶ نمونه در ساعت (۰/۲۷ نمونه در دقیقه) برای روش، کارایی غلظت این روش برای کروم(VI) برابر ۸/۱ و برای کروم(III) برابر ۱۸/۹ بر دقیقه به دست می آید. کارایی غلظت بیشتر برای مقایسه روش‌های مختلف پیش تغلیظ و اندازه گیری بر - خط که فاکتور پیش تغلیظ و فرکانس نمونه گیری متفاوت دارند، بکار برده می شود.

۳-۲۰- اندازه گیری کروم(VI) و کروم(III) در نمونه‌های سنتزی

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی در اندازه گیری کروم (VI) و کروم(III) از چند نمونه‌ی سنتزی استفاده شد. برای تهیه ی نمونه‌های سنتزی از آب شهر شاهرود و آب معدنی دماوند و آب شهر سبزوار استفاده شد. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از کروم (VI) و کروم(III) بصورت مخلوط دوتایی به حجم ثابتی از آب شهر شاهرود و آب معدنی دماوند و آب شهر سبزوار اضافه گردید تا نمونه‌های سنتزی به دست آید. نمونه‌های سنتزی حاصل به روش پیشنهادی پیش تغلیظ و اندازه گیری شد. هر اندازه گیری ۳ بار تکرار شد. در اندازه گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از اندازه گیری‌ها در جدول‌های (۳-۲۷)، (۳-۲۸)، و جدول (۳-۲۹) آمده است. مقدار $t_{critical}$ در سطح اطمینان ۹۵٪ و برای ۳ اندازه گیری ۴/۳۰ گزارش شده است.

جدول (۳-۲۶) - اندازه گیری کروم (III) و کروم (VI) در نمونه آب شهر شاهرود

درصد بازیابی		مقدار کروم اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)		مقدار کروم اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	
کروم (VI)	کروم (III)	کروم (VI)	کروم (III)	کروم (VI)	کروم (III)
-	-	< DL	< DL	-	-
۱۰۶/۰	۹۴/۱	$۰/۰۱۰۶ \pm ۰/۰۰۰۶^*$	$۰/۰۰۴۷ \pm ۰/۰۰۰۲^*$	۰/۰۱۰۰	۰/۰۰۵۰
۱۰۱/۰	۱۰۳/۵	$۰/۰۳۰۳ \pm ۰/۰۰۰۶$	$۰/۰۱۰۳ \pm ۰/۰۰۰۲$	۰/۰۳۰۰	۰/۰۱۰۰
۹۹/۶	۹۹/۸	$۰/۰۶۹۷ \pm ۰/۰۰۰۵$	$۰/۰۲۹۹ \pm ۰/۰۰۰۱$	۰/۰۷۰۰	۰/۰۳۰۰

* انحراف استاندارد ۳ اندازه گیری تکراری

جدول (۳-۲۷) - اندازه گیری کروم (III) و کروم (VI) در نمونه آب معدنی دماوند

درصد بازیابی		مقدار کروم اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)		مقدار کروم اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	
کروم (VI)	کروم (III)	کروم (VI)	کروم (III)	کروم (VI)	کروم (III)
۹۳/۰	-	$۰/۰۰۹۳ \pm ۰/۰۰۰۳^*$	< DL	۰/۰۱۰۰	-
-	۱۰۱/۶	< DL	$۰/۰۲۵۴ \pm ۰/۰۰۰۴^*$	-	۰/۰۲۵۰
۹۶/۲	۹۸/۹	$۰/۰۳۸۵ \pm ۰/۰۰۱۵$	$۰/۰۲۷۷ \pm ۰/۰۰۰۲$	۰/۰۴۰۰	۰/۰۲۸۰
۹۸/۰	۹۶/۰	$۰/۰۶۸۶ \pm ۰/۰۰۰۹$	$۰/۰۰۴۸ \pm ۰/۰۰۰۳$	۰/۰۷۰۰	۰/۰۰۵۰

* انحراف استاندارد ۳ اندازه گیری تکراری

جدول (۳-۲۸) - اندازه گیری کروم (III) و کروم (VI) در نمونه آب شهر سبزوار

کروم (VI) موجود در آب شهر سبزوار (mg/L)	درصد بازیابی		مقدار کروم اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)		مقدار کروم اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	
	کروم (VI)	کروم (III)	کروم (VI)	کروم (III)	کروم (VI)	کروم (III)
۰/۰۴۳	-	-	$۰/۰۴۳۰ \pm ۰/۰۰۰۸^*$	< DL	-	-
	۹۹/۲	۱۰۱/۰	$۰/۰۶۲۵ \pm ۰/۰۰۰۴$	$۰/۰۱۰۱ \pm ۰/۰۰۰۳$	۰/۰۲۰۰	۰/۰۱۰۰
	۱۰۳/۰	۹۵/۵	$۰/۰۷۵۲ \pm ۰/۰۰۱۱$	$۰/۰۱۹۱ \pm ۰/۰۰۱۳$	۰/۰۳۰۰	۰/۰۲۰۰

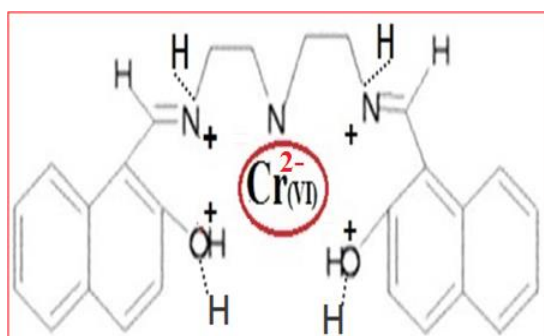
* انحراف استاندارد ۳ اندازه گیری تکرار

فصل چہارم

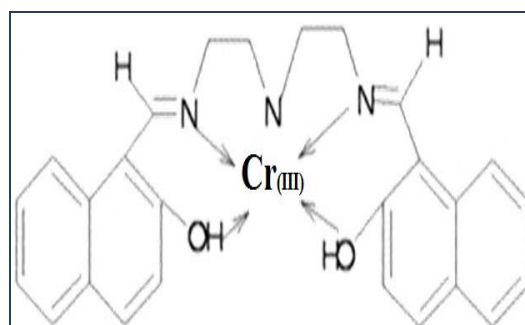
بحث و نتیجہ گیری

۴-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده

در این پروژه از پلی استیرن که به عنوان یک فاز جامد پلیمری در استخراج فاز جامد مورد استفاده قرار می گیرد برای پر کردن ستون پیش تغلیظ استفاده شده است. برخی از مزیت‌های استفاده از فازهای جامد پلیمری شامل هزینه پایین، آماده سازی آسان، تخلخل بالا و در نتیجه سطح تماس مناسب و پایداری در محیط‌های اسیدی و بازی می باشد. به منظور افزایش گزینش پذیری و نیز افزایش ظرفیت جاذب می توان پلیمر را با یک لیگاند که بر روی پلیمر تثبیت شده اصلاح نمود. لیگاند مورد استفاده در این پروژه N,N - بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین است که توسط پیوندهای شیمیایی بر روی پلی استیرن قرار گرفته است. لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین یک لیگاند شیف باز و چهار دندانه است که توانایی زیادی برای تشکیل کمپلکس با تعدادی از فلزات واسطه از جمله کادمیوم، کبالت، مس، نیکل، سرب و کروم(III) دارد [۶۲، ۶۶، ۶۷، ۶۸]. این لیگاند دارای ۲ گروه اکسیژن و ۳ گروه نیتروژن دهنده است. ساختار احتمالی کمپلکس کروم(III) - لیگاند با نسبت استوکیومتری $M:L = 1:1$ در شکل (۴-۱) آورده شده است. گونه کروم(VI) از طریق برهمکنش الکتروستاتیک با گروه‌های $-NHR^+$ و $-OH_2^+$ که در pH های اسیدی و یا کمی اسیدی تشکیل می شوند، بازداری می شود [۱۹].



(ب)



(الف)

شکل (۴-۱) - الف) ساختار پیشنهادی کمپلکس لیگاند N,N بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین با کروم(III) (III) (ب) ساختار پیشنهادی پیوند الکتروستاتیک لیگاند N,N بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین با کروم(VI) (VI)

ترتیب شویش به این صورت انجام شد که ابتدا ستون توسط هیدروکلریک اسید جهت دیدن سیگنال کروم(III) شویش شد. سپس برای دیدن سیگنال کروم(VI) ستون توسط مخلوط آمونیوم نیترات و آمونیاک بصورت دوبار متوالی شویش شد. اگر شویش ستون ابتدا توسط مخلوط آمونیوم نیترات و آمونیاک انجام شود، بدلیل وجود آمونیاک و ایجاد pH های بالاتر از $pH=8/0$ جاذب را از شرایط بهینه خود برای بازداری کروم(III) خارج کرده و لذا علاوه بر شویش کروم(VI) باعث شویش کروم(III) بازداری شده در ستون شده و باعث ایجاد خطای مثبت در اندازه گیری کروم(VI) و ایجاد خطای منفی در اندازه گیری کروم(III) می شود.

۴-۲- بهینه سازی متغیرهای تجربی

ظرفیت تشکیل کمپلکس توسط گروه‌های کی لیت دهنده جاذب پلیمری به pH محیط وابسته است. لذا اثر pH در محدوده $pH=3/0-9/2$ و بوسیله بافرهای تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۳) و (۳-۴) نشان می‌دهد که با افزایش pH سیگنال تجزیه‌ای کروم(III) افزایش یافته و سیگنال تجزیه‌ای کروم(VI) کاهش می‌یابد. در $pH=6/7$ سیگنال تجزیه‌ای حاصل از شویش کروم(III) و کروم(VI) تقریباً بالا بوده و امکان اندازه گیری همزمان کروم(III) و کروم(VI) در این pH وجود دارد. این پدیده را به این صورت می‌توان توجیه کرد که پروتونه شدن گروه‌های کی لیت دهنده لیگاند (NAPdein) در محیط اسیدی زیاد بوده، در نتیجه احتمال تشکیل کمپلکس کروم(III) کم شده و در نتیجه بازداری کروم(III) در محیط‌های اسیدی کامل نمی‌باشد. در pH های بالاتر از این ناحیه نیز بدلیل اینکه گروه‌های $-NHR^+$ و $-OH_2^+$ که مسئول بازداری کروم(VI) در ستون می‌باشد به فرم خنثی $-NR$ و $-OH$ تبدیل می‌شود، لذا میزان بازداری کروم(VI) در pH های بالا کاهش می‌یابد. لذا با توجه به موارد ذکر شده، $pH=6/7$ بهترین pH برای بازداری کروم(III) و کروم(VI) با لیگاند مورد نظر است.

اثر حجم بافر فسفاتی با $pH=6/7$ بر حساسیت روش در گستره حجمی ۳-۶ میلی لیتر بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۵) و (۳-۶) نشان می‌دهد که حجم بافر اضافه شده بر

روی سیگنال کروم(III) و کروم(VI) تاثیر چندانی ندارد. لذا حجم ۵ میلی لیتر از بافر به عنوان حجم بافر بهینه به کار برده شد.

بطور کلی عملکرد سیستم پیش تغلیظ بر خط کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله از سه جنبه مورد بررسی قرار می‌گیرد. ۱- توانایی آن در شویش کامل آنالیت بازداری شده در ستون ۲- گزینش پذیری در شویش آنالیت مورد نظر ۳- سازگاری شوینده با تکنیک تجزیه ای بکار گرفته شده در اندازه‌گیری آنالیت پیش تغلیظ شده. علاوه بر این دلایل، شوینده مناسب بایستی توانایی شویش کامل آنالیت جذب شده در ستون با حجم کمتر را دارا باشد تا فاکتور پیش تغلیظ بزرگتری حاصل شود.

در این روش برای شویش کروم(III) از شوینده اسیدی استفاده گردید تا پروتون‌های آن با زوج الکترون‌های غیر پیوندی لیگاند برهم کنش داده، پیوند لیگاند و کروم(III) شکسته شده و از ستون خارج شود. به این منظور شوینده‌های هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار، نیتریک اسید ۲/۰ مولار و سولفوریک اسید ۱/۰ مولار برای بررسی میزان بازیابی روش مورد استفاده قرار گرفتند که نتایج آن در جدول (۷-۳) نشان داده شده است. همانطور که نتایج در جدول (۷-۳) و (۸-۳) نشان می‌دهد نیتریک اسید ۲/۰ مولار علاوه بر شویش کروم(III)، گونه کروم(VI) را نیز می‌شوید و لذا باعث ایجاد خطا در اندازه‌گیری مقادیر صحیح سیگنال‌های کروم(III) و کروم(VI) به صورت جداگانه می‌شود. بنابراین از به کار بردن آن به عنوان شوینده کروم(III) صرف نظر شد. از دو شوینده دیگر با توجه به سیگنال‌های بدست آمده توانایی شویش کروم(III) بازداری شده با هیدروکلریک اسید بیشتر از سولفوریک اسید بوده و لذا به عنوان شوینده کروم(III) انتخاب شد. همچنین لازم به ذکر است که در سری اسپکتروشیمیایی یون Cl^- لیگاند قویتری نسبت به یون SO_4^{2-} بوده لذا کمپلکس آن با کروم(III) آسانتر تشکیل شده و واجذب آن از سطح جاذب بهتر صورت می‌گیرد. اثر غلظت شوینده‌ی هیدروکلریک اسید بر حساسیت در ناحیه غلظتی ۰/۵۰ تا ۲/۰ مولار هیدروکلریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول (۹-۳) و شکل (۷-۳) نشان می‌دهد که میزان شویش کروم(III) و

در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای کروم(III) تا غلظت ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید افزایش یافته و پس از آن تقریباً ثابت می‌شود. با افزایش غلظت هیدروکلریک اسید غلظت یون‌های H^+ در محیط افزایش یافته و لذا پروتونه شدن گروه‌های کی لیت دهنده لیگاند بهتر صورت گرفته و آزاد سازی یون‌های کروم(III) از بستر جاذب بهتر انجام می‌شود. لذا غلظت ۱/۵ مولار از این اسید به عنوان شوینده بهینه انتخاب گردید تا از شویش کامل آنالیت بازداری شده در ستون اطمینان حاصل شود.

برای شویش کروم(VI) از شوینده‌های دارای گونه‌های آنیونی مانند OH^- و NO_3^- که قدرت شویش بالایی دارند، استفاده شد. این شوینده‌ها با غلبه بر پیوند الکتروستاتیک بین فرم آنیونی کروم(VI) و فرم کاتیونی NHR^+ و $-OH_2^+$ موجب شویش کروم(VI) از سطح جاذب می‌شوند. همچنین این شوینده‌ها چون دارای محیط قلیایی هستند لذا سبب خنثی شدن این جایگاه‌ها شده و باعث رها سازی کروم(VI) از سطح جاذب می‌شود. به منظور یافتن بهترین شوینده، آمونیوم نیترات ۲ مولار، آمونیاک ۲ مولار، نیتریک اسید ۲ مولار و مخلوط ۱/۵ مولار آمونیوم نیترات و ۰/۵۰ مولار از آمونیاک مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج حاصل در جدول (۳-۸) نشان داده شده است. با توجه به سیگنال‌های بدست آمده برای چهار شوینده قدرت شویش توسط شوینده مخلوط ۱/۵ مولار آمونیوم نیترات و ۰/۵۰ مولار از آمونیاک بیشتر از دیگر شوینده‌ها می‌باشد که به عنوان شوینده کروم(VI) انتخاب شد. برای بررسی اثر غلظت بر روی قدرت شویش و حساسیت ابتدا شوینده نسبت به غلظت آمونیوم نیترات در غلظت ثابت ۰/۵۰ مولار از آمونیاک بهینه شد و غلظت آمونیوم نیترات در محدوده غلظتی ۱/۵-۳ مولار تغییر داده شد و سیگنال‌های آن ثبت شد. مقادیر این سیگنال‌ها در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۸) نشان داده می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای کروم(VI) تا غلظت ۲/۰ مولار آمونیوم نیترات افزایش یافته و پس از آن تقریباً ثابت شده لذا غلظت ۲/۵ مولار از آمونیوم نیترات به عنوان غلظت بهینه آن در نظر گرفته شد. در بررسی تاثیر غلظت آمونیاک بر حساسیت، غلظت ۲/۵ مولار آمونیوم نیترات ثابت و غلظت آمونیاک در محدوده غلظتی ۱/۲۵-۰/۵۰ مولار تغییر داده شد و تاثیر آن بر سیگنال‌های تجزیه‌ای ثبت شد و در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۹) نشان داده شد،

همانطوریکه نتایج نشان می دهند که تا غلظت $1/00$ مولار آمونیاک سیگنال اندکی افزایش پیدا کرده و پس از آن ثابت شده است، لذا غلظت $1/00$ مولار از آمونیاک به عنوان غلظت بهینه آن در شوینده مخلوط در نظر گرفته شد. غلظتهای بالاتر از شوینده بعثت اثرات تخریبی آن بر دستگاه جذب اتمی و مواد جاذب پر کننده ستون و همچنین کاهش مصرف شوینده مورد استفاده قرار نگرفت.

اثر حجم شوینده در محدوده حجمی $570-170$ میکرولیتر به منظور یافتن درصد بازیابی مناسب و همچنین سیگنال تجزیه‌ای بالا مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در جدول (۳-۱۲) و شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است، مقدار سیگنال و همچنین درصد بازیابی کروم(III) تقریباً مستقل از حجم شوینده بوده و با تغییر حجم شوینده تغییری ندارد. برای گونه کروم(VI) همانطور که در جدول (۳-۱۳) و شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است در حجم‌های کمتر از 320 میکرولیتر با وجود اینکه مقدار سیگنال‌ها تا حدودی افزایش یافته، اما به علت کافی نبودن حجم شوینده، شویش به صورت کامل صورت نگرفته و لذا درصد بازیابی کاهش و مقداری از آنالیت در ستون باقی می ماند. لذا از به کار بردن این حجم‌ها خودداری شد. حجم بالاتر از 320 میکرولیتر نیز به دلیل کاهش سیگنال تجزیه‌ای به کار برده نشد و حجم 320 میکرولیتر به دلیل اینکه حجم شوینده مورد نیاز کافی بوده و همچنین با توجه به اینکه سیگنال آن در سطح مطلوبی قرار دارد به عنوان حجم بهینه شوینده انتخاب شد.

بهینه سازی سرعت جریان نمونه به منظور کسب اطمینان از بازداری کمی و کامل نمونه بر روی فاز جامد صورت می گیرد. مقدار بهینه این پارامتر باید به گونه‌ای انتخاب شود که حداقل زمان مورد نیاز برای این میزان بازداری در حجم مورد نظر تعیین شده و دستیابی به فرکانس نمونه برداری بیشتر امکان پذیر گردد. لذا به این منظور در حالیکه همه شرایط بهینه قبلی ثابت نگه داشته شده، سرعت جریان نمونه در محدوده $4-1$ میلی لیتر بر دقیقه، در حجم پیش تغلیظ ثابت 10 میلی لیتر، تغییر داده شد و اثر آن بر حساسیت روش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله نیز در جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۲) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود

برای غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر از محلول‌های کروم(III) تنها و کروم(VI) تنها و مخلوط کروم(III) و کروم(VI) در محدوده سرعت جریان ۴-۱ میلی لیتر بر دقیقه میزان جذب تقریباً ثابت می باشد. این نتایج بیانگر این است که سینتیک واکنش کروم(III) با لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین سریع بوده و از طرف دیگر جذب الکتروستاتیکی کروم(VI) در این محدوده از سرعت جریان نمونه سریع و کاهش محسوسی در سیگنال جذب آن با افزایش سرعت جریان دیده نمی شود. افزایش حساسیت روش با بکارگیری سرعت جریان‌های کمتر باعث افزایش زمان نمونه گیری و در نتیجه کاهش فرکانس نمونه برداری روش می گردد. در نتیجه سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه به عنوان سرعت جریان بهینه برای عبور نمونه از ستون انتخاب شد.

در سیستم پیش تغلیظ بکار گرفته شده سرعت جریان شوینده باید به اندازه کافی بالا باشد تا از شویش اضافی ستون جلوگیری شده و از طرفی سرعت باید به اندازه کافی پایین باشد تا از شویش کامل آنالیت بازداری شده در سطح جاذب اطمینان حاصل شود. به این منظور، برای غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر در حالیکه سرعت جریان نمونه در ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه ثابت بود، سرعت جریان شوینده در محدوده ۱/۰ تا ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه تغییر داده شد و اثر این تغییر در سیگنال تجزیه‌ای به دست آمده بررسی شد. همان طور که در جدول (۳-۱۵) و جدول (۳-۱۶) و نیز شکل (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۵) مشاهده می شود، با کاهش سرعت جریان از ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه تا سرعت جریان ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه برای شوینده کروم(III) و کروم(VI)، مقدار سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و در سرعت جریان پایین تر از ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه سیگنال کروم(III) ثابت و سیگنال کروم(VI) کمی کاهش می یابد. با وجود اینکه سرعت جریان شویش ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه با سرعت مکش مه‌پاش دستگاه جذب اتمی (۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه) تطابق ندارد افزایش سیگنال تجزیه‌ای در سرعت جریان‌های پایین تر از سرعت مکش مه‌پاش دستگاه جذب اتمی می تواند به دلیل کاهش میزان پخش شدگی باند شویش در سرعت جریان‌های پایین باشد [۶۹]. بنابراین سرعت جریان شویش ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه که درصد بازیابی برای هر دو گونه کروم(III) و کروم(VI) نیز در این سرعت

جریان دارای مقدار مطلوبی است به عنوان سرعت جریان شویش بهینه در نظر گرفته شد. از طرفی در این سرعت جریان حجم کمتری از شوینده برای شویش کامل کروم(III) و کروم(VI) بازداري شده به کار گرفته شده و در نتیجه فاکتور پيش تغليظ بهتری به دست می آید (چون با افزایش سرعت جریان شوینده حجم مورد نیاز برای شویش کامل افزایش می یابد).

اثر طول ستون (مقدار ماده پر کننده) در غلظت ۰/۰۴۰ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۱۶) و شکل (۳-۱۷) نشان داده شده است برای گونه کروم(III) تا طول ستون ۷/۵ سانتی متر سیگنال تجزیه ای افزایش یافته و در طول ستونهای بیشتر سیگنال تقریباً ثابت می شود. برای گونه کروم(VI) افزایش سیگنال تا طول ستون ۱۰/۰ سانتی متر بوده و بعد از آن ثابت شده است. افزایش سیگنال با افزایش طول ستون را می توان به افزایش عوامل کی لیت دهنده و افزایش سطح تماس جاذب دانسته و ثابت شدن آن را نیز می توان به افزایش میزان پخش نمونه در طول های بیشتر مرتبط دانست. بنابراین برای افزایش دامنه خطی منحنی کالیبراسیون و همچنین برای جلوگیری از اشباع شدن سریع ستون، ستون ۱۰/۰ سانتی متری به عنوان طول ستون بهینه انتخاب شد.

اثر حجم نمونه پيش تغليظ شده برای دو غلظت ۰/۰۲ و ۰/۰۴ میلی گرم بر لیتر از محلول های کروم(III) تنها و کروم(VI) تنها و مخلوط کروم(III) و کروم(VI) در سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه نمونه و در دامنه حجمی ۶۰-۲/۰ میلی لیتر (بازه زمانی ۱۵-۰/۵ دقیقه) برای بررسی اثر حجم روی حساسیت روش انجام شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۱۸) و شکل (۳-۱۹) برای غلظت ۰/۰۲ و در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۲۰) و شکل (۳-۲۱) برای غلظت ۰/۰۴ نشان می دهد که با افزایش حجم پيش تغليظ، میزان انتقال جرم آنالیت از فاز مایع به فاز جامد افزایش یافته و مطابق با آن سیگنال تجزیه ای نیز افزایش می یابد. از این رو به منظور کاهش زمان آنالیز و افزایش سرعت نمونه گیری حجم ۱۰ میلی لیتر نمونه برای پيش تغليظ در مراحل بعد انتخاب گردید. در

مواردی که نیاز به حد تشخیص خیلی پایین باشد می توان از حجم های پیش تغلیظ بالاتر استفاده کرد.

اثر قدرت یونی بر حساسیت در ناحیه غلظتی ۰/۵۰-۰/۰ مولار پتاسیم کلراید برای گونه کروم(III) و در ناحیه غلظتی ۰/۱۰-۰/۰ مولار پتاسیم کلراید برای گونه کروم(VI) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۰) و (۳-۲۱) و همچنین در شکل (۳-۲۲) و (۳-۲۳) نشان می دهد که با افزایش قدرت یونی در محدوده ذکر شده میزان بازداری کروم(III) و کروم(VI) توسط جاذب مورد نظر به کندی کاهش می یابد. این کاهش در سیگنال برای گونه کروم(III) را می توان به دلیل کاهش فعالیت کروم(III) و در نتیجه کاهش تشکیل کمپلکس دانست. گونه کروم(VI) بدلیل اینکه از طریق جاذبه الکتروستاتیکی بازداری شده و با مکانیسم تشکیل کمپلکس بازداری نمی شود لذا این کاهش در سیگنال را می توان اثر رقابتی یون های Cl^- که در غلظت بسیار بالاتری نسبت به گونه آنیونی کروم(VI) وجود دارند دانست.

۴-۳- ارقام شایستگی روش

بررسی ها نشان داد که در محدوده غلظتی ۰/۰۶-۰/۰۰۵ میکرو گرم بر لیتر برای کروم(III) و همچنین در محدوده غلظتی ۰/۱۸-۰/۰۱ میکرو گرم بر لیتر برای کروم(VI) با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، بین غلظت کروم و سیگنال تجزیه ای رابطه ای خطی وجود دارد. معادله مربوطه و ضریب همبستگی در بخش (۳-۹) آمده است.

مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه گیری تکراری برای کروم(III) بصورت مخلوط با کروم(VI) در غلظت های ۰/۱۰، ۰/۲۰ و ۰/۴۰ میلی گرم بر لیتر با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر به ترتیب ۳/۹٪، ۲/۴۵٪ و ۲/۵۵٪ می باشد، همچنین مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه گیری تکراری برای کروم(VI) بصورت مخلوط با کروم(III) در غلظت های ۰/۲۰، ۰/۴۰ و ۰/۱۰۰ میلی گرم بر لیتر با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر به ترتیب ۴/۱٪، ۲/۲٪ و ۰/۸۰٪ می

باشد که نشان دهنده دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۲۴) و (۳-۲۵) نیز بیانگر صحت خوب روش است.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۱۴) بیان این است که بیشتر کاتیون ها و آنیونها در اندازه گیری کروم(III) و کروم(VI) مزاحم نیستند و روش نسبت به اکثر روش های ارائه شده در بخش (۱-۸) از گزینش پذیری بالایی برخوردار است.

مقدار حد تشخیص برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، برای کروم(III) و کروم(VI) در حالت مخلوط به ترتیب برابر ۰/۶ و ۲/۵ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. نتایج نشان می دهد که ستون حاوی ۱۰۰ میلی گرم پلیمر عامل دار شده قادر به بازداری ۲۰/۷ میکروگرم کروم(III) و ۳۱/۰ میکروگرم کروم(VI) بوده، بنابراین ظرفیت بازداری ستون ۲۰۷ میکروگرم کروم(III) و ۳۱۰ میکروگرم کروم(VI) به ازای هر گرم جاذب به دست می آید.

فاکتور پیش تغلیظ تحت شرایط بهینه برای کروم(III) و کروم(VI) به ترتیب ۷۰ و ۳۰ به دست آمد. درصد بازیابی روش در شرایط بهینه برای کروم(III) و کروم(VI) به ترتیب برابر ۹۵٪ و ۹۲٪ به دست آمد. فرکانس نمونه برداری برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر (با زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و ۳۰ ثانیه شستشو با آب و زمان شویش ۴۵ ثانیه) ۱۶ نمونه در ساعت به دست آمده است. نتایج حاصل از اندازه گیری در نمونه های سنتزی تهیه شده از آب شهر شاهرود، آب معدنی دماوند و آب شهر سبزوار به ترتیب در جدول (۳-۲۷) تا جدول (۳-۲۹) آمده است. این نتایج نشان می دهد که روش پیشنهادی دارای دقت و صحت خوبی در اندازه گیری کروم(III) و کروم(VI) در نمونه های حقیقی می باشد.

۴-۴- مقایسه روش با سایر روشهای انجام شده

این روش کارایی سیستم پیش تغلیظ بر- خط کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله با استفاده از یک ستون پر شده با پلی استیرن اصلاح شده با لیگاند N، N- بیس(نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری امین که از طریق پیوندهای شیمیایی بر روی پلی استیرن تثبیت شده است را برای اندازه

گیری کروم(III) و کروم(VI) در نمونه‌های مختلف آبی نشان می‌دهد. رزین سنتز شده جدید در تمامی بررسی‌های انجام شده پایداری شیمیایی خوبی را نشان می‌دهد. همچنین مشکلاتی نظیر متورم شدن جاذب و افزایش حجم آن که باعث ایجاد فشار زیادی در ستون می‌شود را ندارد، به طوریکه می‌توان بدون تعویض ستون یا استفاده از جاذب جدید آزمایش‌های زیادی (۲۰۰ آزمایش) را انجام داد. کار انجام شده، یک روش موثر برای بهبود حساسیت روش جذب اتمی در اندازه‌گیری کروم(III) و کروم(VI) بطور جداگانه می‌باشد.

تاکنون برای گونه شناسی (Speciation) دو گونه کروم(III) و کروم(VI) از دو ستون مجزا استفاده می‌شده و یا اینکه با اکسید کردن کروم(III) توسط یک واکنشگر اکسید کننده خاص و یا احیا کردن و کروم(VI) به کروم(III) یک گونه را به گونه دیگر تبدیل کرده و سپس آنرا توسط یک ستون اندازه‌گیری می‌کرده‌اند. مشکلات اساسی که در فرایندهای قبلی وجود دارد مشکلاتی از قبیل احتیاج داشتن به ستون اضافی و متعاقباً احتیاج داشتن به لوازم آزمایشگاهی دیگر از قبیل پمپ اضافی جهت انتقال آنالیت و شوینده به ستون دیگر می‌باشد همچنین در صورت استفاده از واکنشگر خاص جهت تبدیل یک گونه به گونه دیگر مشکلاتی از قبیل: ۱- احتیاج به واکنشگرهای اضافی لذا هزینه آنالیز بالاتر می‌رود ۲- از آنجا که اغلب این واکنشگرها سمی بوده و برای محیط زیست مضر می‌باشند لذا خطر آلودگی به این مواد وجود دارد ۳- انجام واکنش توسط این واکنشگرها اغلب زمانگیر بوده و گاهی برای هر آنالیز یک شبانه روز زمان لازم است از این رو اینگونه فرایندها بسیار زمانگیر بوده و مقرون به صرفه نمی‌باشند.

از ویژگی‌های روش پیشنهادی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- کاهش هزینه‌های مربوط به امکانات و مواد شیمیایی اضافی

همانطور که گفته شد در روش‌های قبلی جهت جداسازی و اندازه‌گیری هر گونه از دو ستون جاذب و یا از واکنشگرهای شیمیایی جهت تبدیل یک گونه به گونه دیگر برای جداسازی استفاده می‌شده که این اعمال خود نیازمند لوازم و تجهیزات آزمایشگاهی بیشتر و همچنین مواد شیمیایی اضافی

می باشد. اما با توجه به خصوصیت جاذب سنتزی جدید و همچنین فرایند جدیدی که در این روش به کار برده شده پیش تغلیظ و جداسازی گونه‌های کروم بر روی یک ستون صورت می گیرد و توسط دو شویش جداگانه توسط دو شوینده متفاوت انجام می شود. لذا مشکلاتی که در روش‌های قبلی برای اندازه گیری این دو گونه وجود داشت با استفاده از این روش برطرف می شود.

۲- کاهش زمان مربوط به آنالیز و در نتیجه کارایی بالاتر

در کار موجود به دلیل اینکه جذب دو گونه کروم بر روی یک ستون صورت می گیرد و لذا احتیاج به عبور محلول حاوی کروم از دو ستون مجزا که احتیاج به زمان بیشتری دارد نمی باشد. همچنین در فرایندهایی که برای جداسازی از واکنشگرهای شیمیایی استفاده می شود هر واکنش احتیاج به زمانی خاص جهت تبدیل یک گونه به گونه دیگر می باشد و اغلب بسیار زمانبر هستند. ولی در این پروژه با توجه به نوع جاذب ساخته شده و نیز نوع روش به کار برده شده احتیاج به واکنشهای شیمیایی نمی باشد و به همین دلیل این روش دارای سرعت آنالیز و کارایی بالاتری می باشد.

۳- کاهش خطر آلودگی به مواد شیمیایی

بدلیل اینکه در این روش از مواد شیمیایی و نیز مواد آلی که اغلب سمی می باشند جهت جداسازی دو گونه کروم (III) و کروم (VI) استفاده نمی شود لذا خطر آلودگی فرد و محیط زیست توسط این مواد وجود ندارد.

با توجه به موارد ذکر شده سیستم بکار گرفته شده بسیار ساده، سریع، دارای شرایط استفاده آسان، کاملاً خودکار و دارای حساسیت و انتخاب پذیری خوبی برای جداسازی و اندازه گیری گونه‌های کروم (III) و کروم (VI) است. در جدول (۴-۱) مقایسه بین روش پیشنهادی با تعدادی دیگر از روش‌های موجود که در آنها از جاذب‌های مختلف استفاده شده، نشان داده شده است. ویژگی‌های تجزیه‌ای مختلف، نظیر حد تشخیص، فاکتور پیش تغلیظ و RSD % برای مقایسه این روش‌ها در جدول آمده است. همانطور که در این جدول دیده می شود روش موجود در حجم‌های کم از نمونه

قادر به ایجاد فاکتور پیش تغلیظ بالا بوده و حد تشخیص برای آن نسبت به تعداد زیادی از کارهای قبلی (کارهای اعلام شده در مراجع [13], [18], [19], [23], [26], [29]) بهتر بوده و نشان دهنده توانایی بالای روش ارائه شده در اندازه گیری مقادیر بسیار کم کروم می باشد. همچنین مقدار **RSD** % روش موجود نسبت به اغلب کارهایی که با این روش ارائه شده بهتر می باشد (کارهای اعلام شده در مراجع [17], [18], [20], [23], [26], [27])، که بیانگر دقت بالای روش و تکرار پذیر بودن آن است.

جدول (۴-۱) - روشهای پیش تغلیظ بر- خط کروم(III) و کروم(VI) با استفاده از جاذبهای مختلف

جاذب	لیگاند		LOD (μgL^{-1})		EF		% RSD		ref
	Cr (III)	Cr (VI)	Cr (III)	Cr (VI)	Cr (III)	Cr (VI)	Cr (III)	Cr (VI)	
SAX	-	-	۰/۴	۱/۱	-	-	۹	۹	[۱۷]
alumina	-	-	۸۱	۴۲	-	-	۱۰	۱۰	[۱۸]
melamine	-	Bromo succinic acid	۴/۲	۵/۳	-	-	۲-۳	۲-۳	[۱۹]
ion exchange resins	-	-	۰/۴۴۲	۰/۵۳۲	-	-	۳/۲۷	۳/۶۶	[۲۰]
Chromosorb 108	dithizone	-	۰/۷۵	-	۷۱	-	-	۹	[۲۳]
Amberlite XAD-2010	-	-	-	۱/۲۸	-	۲۵	-	-	[۲۴]
Duolite C ₂₀	DAPCH	DAPCH	۱۳/۳	۱۰	۱۵۰	۲۰۰	۴	۴	[۲۶]
Amberlite XAD-1180	-	diphenyl carbazone	-	۷/۷	-	۷۵	-	-	[۱۳]
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	-	-	۰/۳۴	-	۲۳	-	۴/۶	-	[۲۷]
XAD-16	acetyl acetone	acetyl acetone	۲۰	۱۴	۱۰۰	۱۴۰	۲	۲	[۲۹]
Polystyrene			۰/۶	۲/۵	۷۰	۳۰	۲/۵۵	۲/۲۰	کار موجود

۴-۶- آینده نگری

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

به دلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی قابل قبول برای پلی استیرن به عنوان فاز جامد می توان با تثبیت عوامل کمپلکس دهنده دیگری بر روی آن کارایی این پلیمر را در سیستم بکار گرفته شده برای اندازه گیری مقادیر کم کروم(III) و کروم(VI) و تعدادی دیگر از یونهای فلزی بررسی کرد. با توجه به اینکه گونه کروم(III) در pH های خنثی و کم قلیایی بهترین بازداری را دارد ولی گونه کروم(VI) در محیطهای اسیدی بازداری بهتری دارد. لذا برای افزایش حساسیت روش می توان گونه شناسی را در دو محلول با pH متفاوت انجام داد.

همانطور که در نتایج بخش تجربی مشاهده می شود سیگنال کروم(III) در مقایسه با سیگنال کروم(VI) با غلظت های برابر بیشتر می باشد. لذا برای افزایش حساسیت روش نسبت به کروم(VI) می توان آنرا توسط یک عامل کاهنده مناسب به کروم(III) تبدیل کرده و سپس آنرا با روش پیشنهادی اندازه گیری کرد.

[1] www.ngdir.com

[2] www.wikipedia.com

[3] Wenling Hu, Fei Zheng, Bin Hu, (2008). “Simultaneous separation and speciation of inorganic As(III)/As(V) and Cr(III)/Cr(VI) in natural waters utilizing capillary microextraction on ordered mesoporous Al₂O₃ prior to their on-line determination by ICP-MS”. **J. Hazard. Mater** 151, pp 58–64

[4] Manuela Kim, Jorge Stripeikis, Mabel Tudino, (2009) . “Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr(VI) by selective separation and preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn”. **Spectrochim. Acta Part B** 64, pp 500–505

[5] S. Hirata, H.Toshimitsu, (2005). “Determination of arsenic species and arsenosugars in marine samples by HPLC–ICP-MS”, **Anal. Bioanal. Chem.** 383, pp 454–460.

[6] D. Kremer, G. Ilgen, J. Feldmann, (2005) . “ GC-ICP-MS determination of dimethylselenide in human breath after ingestion of Se-77-enriched selenite: monitoring of in-vivo methylation of selenium”, **Anal. Bioanal. Chem.** 383, pp 509–515.

[7] K. Tirez, W. Brusten, A. Cluyts, J. Patyn, N. De Brucker, (2003) . “Determination of hexavalent chromium by species specific isotope dilution mass spectrometry and ion chromatography 1,5-diphenylcarbazine spectrophotometry”, **J. Anal. At. Spectrom.** 18, pp 922–932.

[8] Q.J. Song, G.M. Greenway, T. McCreedy, (2003) .“ Interfacing microchip capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry for chromium speciation”, **J. Anal. At. Spectrom.** 18, pp 1–3.

[9] M. Yaman, G. Kaya, (2005). “Speciation of iron(II) and (III) by using solvent extraction and flame atomic absorption spectrometry”, **Anal. Chim. Acta.** 540, pp 77–81.

[10] C.H. Yu, Q.T. Cai, Z.X. Guo, Z.G. Yang, S.B. Khoo, (2004) . “ Simultaneous speciation of inorganic selenium and tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry following selective solid-phase extraction separation”, **J. Anal. At. Spectrom.** 19 , pp 410–413.

[11] R. Murata, T. Shimizu, N. Uehara, (2005) . “ Speciation arsenic(III) and arsenic(V) in natural water by graphite furnace AAS after coprecipitation with a copper–pyrrolidinedithiocarbamate complex”, **Bunseki Kagaku** 54, pp 831–836.

[12] J.H. Pei, M.L. Tercier-Waeber, J. Buffle, (2000) . “Simultaneous determination and speciation of zinc, cadmium, lead, and copper in natural water with minimum handling and artifacts by voltammetry on a gel-integrated microelectrode array”, **Anal. Chem.** 72, pp 161–171.

- [13] Ibrahim Narin, Ayse Kars, Mustafa Soylak, (2008). "A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples". **J. Hazard. Mater** 150, pp 453–458
- [14] Akinori Isozaki, Kazuhiro Kumagai, Satori Utsumi, (1983). "An atomic absorption spectrometric method for the individual determination of chromium(III) and chromium(VI) by atomization of chromium from a chelating resin in a graphite tube". **Anal. Chim. Acta.** 153, pp 15-22
- [15] Abdulmagid M. Naghmush, Krystyna Pyrzy ska, Marek Trojanowicz, (1994). "Determination of chromium in different oxidation states by selective on-line preconcentration on cellulose sorbents and flow-injection flame atomic absorption spectrometry". **Anal. Chim. Acta.** 288, pp 247-257
- [16] Jamshid L. Manzoori, Mohammad H. Sorouraddin, Farzaneh Shemirani, (1995). "Chromium speciation by a surfactant-coated alumina microcolumn using electrothermal atomic absorption spectrometry". **Talanta** 42, pp 1151-1155
- [17] D.M. Adria´-Cerezo, M. Llobat-Estelle´s, A.R. Mauri´-Aucejo, (2000). "Preconcentration and speciation of chromium in waters using solid-phase extraction and atomic absorption spectrometry". **Talanta** 51, pp 531–536
- [18] M. J. Marqués, A. Morales-Rubio, A. Salvador, M. de la Guardia (2001). "Chromium speciation using activated alumina microcolumns and sequential injection analysis-flame atomic absorption spectrometry". **Talanta** 53, pp 1229-1239
- [19] Melek Dog˘utan, Hayati Filik *, Izzet Tor(2003). "Preconcentration and speciation of chromium using a melamine based polymeric sequestering succinic acid resin: its application for Cr(VI) and Cr(III) determination in wastewater ". **Talanta** 59, pp 1053_ 1060
- [20] H-W. Sun^{a,*}, W-J. Kang^b, J. Ha^c, S-X. Liang^a and S-G. Shen(2004). "Determination of Cr(III) and Cr(VI) in Environmental Waters by Derivative Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Flow Injection On-Line Preconcentration with Double-Microcolumn Adsorption", **J. Iran. Chem. Soc.** Vol. 1, No. 1, **September**, pp 40-46
- [21] Guoxin Hu, Richard L. Deming*(2005). "Speciation of bio-available chromium in soils by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry". **Anal. Chim. Acta.** 535, pp 237–242
- [22] Jadwiga Chwastowska, Witold Skwara, El'zbieta Sterli´nska, Leon Pszonicki* (2005). "Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry". **Talanta** 66, pp 1345–1349
- [23] Mustafa Tuzen a, Mustafa Soylak b,* (2006). "Chromium speciation in environmental samples by solid phase extraction on Chromosorb 108". **J. Hazard. Mater** B129, pp 266–273

[24] V.N. Bulut ^a, C. Duran ^b, M. Tufekci ^b, L. Elci ^c, M. Soylak ^{d,*} (2007). "Speciation of Cr(III) and Cr(VI) after column solid phase extraction on Amberlite XAD-2010". **J. Hazard. Mater** 143, pp 112–117

[25] Mohamed E. Mahmoud^{a,*}, Amr A. Yakout ^b, Somia B. Ahmed^b, Maher M. Osman^b(2008). "Speciation, selective extraction and preconcentration of chromium ions via alumina-functionalized-isatin-thiosemicarbazone". **J. Hazard. Mater** 158, pp 541–548

[26] M.M. Hassanien ^a, I.M. Kenawy^b, A.M. El-Menshawy^b, A.A. El-Asmy^{b,*} (2008). "A novel method for speciation of Cr(III) and Cr(VI) and individual determination using Duolite C20 modified with active hydrazone. " **J. Hazard. Mater** 158, pp 170–176

[27] Edmar Martendal, Heloisa Franc, a Maltez, Eduardo Carasek*(2009). "Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples determined by selective separation and preconcentration on silica gel chemically modified with niobium(V) oxide". **J. Hazard. Mater** 161, pp 450–456

[28] Manuela Kim, Jorge Stripeikis, Mabel Tudino* (2009). "Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr(VI) by selective separation and preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn". **Spectrochim. Acta Part B** 64, pp 500–505

[29] Jamil-ur-Rahman Memon^a, Saima Q. Memon^{b,*}, M.I. Bhanger^a, M.Y. Khuhawar ^b (2009). "Use of modified sorbent for the separation and preconcentration of chromium species from industrial waste water". **J. Hazard. Mater** 163, pp 511–516

[۳۰] ندا بهداروند (۱۳۸۴) " استخراج فاز جامد نیکل و بیسموت بصورت کمپلکس با متیل تیمول بلو بر روی ستون جاذب نفتالین واندازه گیری با دستگاه جذب اتمی شعله ای " دانشگاه سیستان و بلوچستان، ص ۱-۳

[31] Valerie Camel (2003). "Solid phase extraction of trace elements" **Spectrochimica Acta Part B** ,58 , pp 1177 – 1233

[32] Sigma-Aldrich Co (1998). "Guide to Solid Phase Extraction" Bulletin 910.

[33] C.F. Poole(2000), "Solid-phase extraction" , *Encyclopedia of Separation Science*, 3 , **Academic Press**, pp. 1405.

[34] E.M. Thurman, K. Snavely (2000), "Advances in solid-phase extraction disks for environmental chemistry" , **Trends Anal. Chem**, 19,pp 18–26

[35] C.F. Poole(2000), "Solid-phase extraction with disks" , **Encyclopedia of Separation Science**, 9, *Academic Press*, pp 4141.

- [36] G.A. Junk, M.J. Avery, J.J. Richard (1988), "Interferences in solid-phase extraction using C-18 bonded porous silica cartridges", **Anal. Chem**, *60*, pp 1347-1350
- [37] O. Evans, B.J. Jacobs, A.L. Cohen (1991), "Liquid-solid extraction of tributyltin from marine sediments", **Analyst**, *116*, pp 15
- [38] D.F. Hagen, C.G. Markell, G.A. Schmitt, D.D. Blevins (1990), "Membrane approach to solid-phase extractions", **Anal.Chim. Acta**, *236*, pp 157-164
- [۳۹] فریتز ج.، ترجمه اکبری، ب.، قریشی، م.، وحید دستجردی، م.، " استخراج فاز جامد تجزیه‌ای " جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۸۱.
- [4۰] R.E. Majors (1989), "Sample preparation for HPLC and gas chromatography using solid-phase extraction", **LG-GC**, *4*, pp 972.
- [41] R.E. Sturgeon, S.S. Berman, A. Desaulniers, D.S. Russell (1980), "Pre-concentration of trace metals from sea-water for determination by graphite-fumace atomic-absorption spectrometry". **Talanta**, *27*, pp 85-94
- [42] D.M. Sanchez, R. Martin, R. Morante, J. Marin, M.L.Munuera, (2000). " Preconcentration speciation method for mercury compounds in water samples using solid phase extraction followed by reversed phase high performance liquid chromatography", **Talanta**, *52*, pp 671-679
- [43] M.C. Yebra, N. Carro, M.F. Enriquez, A. Moreno-Cid, A. Garcia (2001), " Field sample pre-concentration of copper in sea water using chelating minicolumns subsequently incorporated on a flow-injection-flame atomic absorption spectrometry system", **Analyst**, *126*, pp 933-937
- [44] E. Castillo, J.-L. Cortina, J.-L. Beltran, M.-D. Prat, M.Granados(2001), "Simultaneous determination of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) in surface waters by solid phase extraction and flow injection analysis with spectrophotometric detection", **Analyst**, *126*, pp 1149-1153
- [45] M. Shamsipur, A.R. Ghiasvand, H. Sharghi, H. Naeimi(2000), "Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base", **Anal. Chim. Acta**, *408*, pp 271-277
- [46] E. Gonzalez-Toledo, M. Benzi, R. Compano, M. Granados,M.D (2001). " Prat, Speciation of organotin compounds in shellfish by liquid chromatography-fluorimetric detection", **Anal. Chim. Acta**, *443*, pp 183-190
- [47] O. Keil, J. Dahmen, D.A. Volmer (1999), " Automated matrix separation and preconcentration for the trace level determination of metal impurities in ultrapure inorganic salts by high-resolution ICP-MS", **Fresenius J. Anal. Chem**, *364*, pp 694.
- [48] S. Olsen, L.C.R. Pessenda, J. Ruzicka, E.H. Hansen (1983), " Combination of flow injection analysis with flame atomic absorption spectrophotometry: determination of trace amounts of heavy metals in polluted seawater", **Analyst**, *108*, pp 905.

[49] Z. Fang, J. Ruzicka, E.H. Hansen (1984), "An efficient flowinjection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavymetals by atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim.Acta*, 164, pp 23-39

[50] Z. Fang, Z. Zhu, S. Zhang, S. Xu, L. Guo, L. Sun (1988), "Online separation and preconcentration in flow injection analysis", *Anal. Chim. Acta*, 214, pp 41-55

[۵۱] محمد رضا الماسیان (۱۳۷۴) "اندازه گیری تلوریم به روش تزریق در جریان پیوسته" دانشگاه تربیت مدرس، ص ۳۵-۱

[52] Ruzika j.and Hansen . E.H . (1975) , "Flow injection analyses : Part I. A new concept of fast continuous flow analysis " *Anal .chim . Acta* ,78, pp 145 -157

[53] Karlberg B., pacey G.E, (1989) " Flow injection analysis, A partieal guide" **Elsevier science publishers B.V.**, pp13-90

[54] Kellender, R., Mermet, j. –M., Otto, M., Varcacel, M. and Widmer, H.M., (2004) " **Analytical chemistry** ", WILEY-VCH,

[55] Ruzika, j. and Hansen, E. H., (1987) "Flow injection Analysis" , pp 62

[۵۶] نوروز اصل، ر.، (۱۳۷۲) " مطالعه فلزات سنگین در تالاب انزلی به روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی و کروماتو گرافی "، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، پایان نامه کارشناسی ارشد

[۵۷] داگلاس ای. اسکوگ، جیمز جی لری، (۱۳۸۰)، " اصول تجزیه دستگاهی "، جلد اول، ترجمه ژیلآ آزاد، کارگشا، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی تهران، ص ۱۷۰-۱۵۸

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

[59] Nicholas Bobrov " Handbook of analytical chemistry" pp 25^v

[60] W.M. Coleman, R.K. Boggess, J.W. Hughes, L.T. Taylor,(1981) " Electrochemical studies of manganese(II) complexes containing pentadentate ligands with O₂N₃, O₃N₂, and O₂SN₂ donor sets", *Inorg. Chem.* 20, pp 700-706

[61] T. Benabdallah, A.H. Al-taiar and H. Reffas, (2004) " Spectrophotometric studies of the behaviour of multidentate schiff base ligands with copper(II) in methanol solution" **S. Afr. J. Chem** , 57 ,pp 33–36

[62] M. Arab Chamjangali*, S. Talebzadeh Farooji, B. Bahramian, (2010) "Application of chloromethylated polystyrene functionalized withN,N-bis(naphthylideneimino) diethylenetriamine in an on-line preconcentration system for the determination of cadmium by FAAS" **J. Hazard. Mater.** 174, pp 843–850

[63] kaisor, (1987), **Analytical chemistry**, 42, pp100

[64] Pinto, C. G., Pavon, j. L. P., Cardero, B. M., Beato, E. R. and Sanches, S. S., j. (1996) **Anal. At. Spect.**, 11, pp 37

[65] Krystyna Pyrzynska, Krzysztof Kilian, (2007) "on line sorption- based systems for derermination of cadmium with atomic spectrometry detectors " **Water research**, 41, pp 2839-2851

[۶۶] کلوانی نیتلی، س، (۱۳۸۶)، "اندازه گیری همزمان مس (II) و نیکل (II) به روش اسپکترومتری با استفاده از کالیبراسیون چند متغیره PLS و اندازه گیری مقادیر کم مس (II) به روش اسپکترومتری جذب اتمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[۶۷] شریف رضویان، ل، (۱۳۸۶)، " اندازه گیری مقادیر کم اگزالات به روش اسپکتروفوتومتری و اندازه گیری مقادیر بسیار کم کبالت به روش جذب اتمی"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[۶۸] زهرا گنجه، س، (۱۳۸۸)، " پیش تغلیظ و اندازه گیری پیوسته مقادیر کم سرب (II) به روش اسپکترومتری جذب اتمی"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی شاهرود.

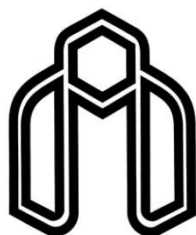
[69] Aristidis N. Anthemidis *, Salome-Juliette V. Koussoroplis, (2007). "Determination of chromium(VI) and lead in water samples by on-linesorption preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry using a PCTFE-beads packed column" **Talanta**. 71, pp 1728–1733

Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by on-line solid phase extraction and determination by flame atomic absorption spectrometry

Abstract

A simple and sensitive flow injection-flame atomic absorption spectrometric (FI-FAAS) procedure was developed for the on-line preconcentration and determination of trace levels of Cr(III) and Cr(VI). A mini-column packed with a chloromethylated polystyrene functionalized with N,N-bis(naphthylideneimino)diethylenetriamine (PS-NAPdein) was used for the on-line enrichment of Cr(III) and Cr(VI) from samples at pH=6.7. The Cr(III) was eluted from the mini-column using 1.5M hydrochloric acid and Cr(VI) was eluted by two sequential elutions with a mixture of ammonium nitrate 2.5M and ammoniac 1.0M. Chemical and flow injection variables were optimized for the quantitative preconcentration and determination of Cr(III) and Cr(VI). Under the optimum conditions, calibration graphs were linear over the optimum concentration range of 5.0-60.0 μgL^{-1} for Cr(III) and 10.0-180.0 μgL^{-1} for Cr(VI). The detection limit (DL) value for the preconcentration of 10.0 ml of sample solution were 0.6 μgL^{-1} and 2.5 μgL^{-1} for Cr(III) and Cr(VI) respectively. An enrichment factor of 70-fold and 30-fold were obtained for 10.0 ml sample volume of Cr(III) and Cr(VI) respectively. The relative standard deviation for 6 replicate determination of Cr(III) at the 10.0, 20.0, 40.0 level were 3.9%, 2.45%, 2.55% and for Cr(VI) at the 10.0, 40.0, 100.0 level were 4.1%, 2.2%, 0.8% respectively. The effect of the presence of various species commonly associated with real samples was also investigated. The accuracy of the proposed method was demonstrated by analyzing different water samples.

Keywords: Atomic absorption spectrometry; on-line speciation and preconcentration; polystyrene; Cr(III) and Cr(VI).



دانشگاه صنعتی شاهرود

Shahrood University of Technology
Faculty of Chemistry

Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by on-line solid phase extraction
and determination by flame atomic absorption spectrometry

By:

Sayyed Majid Mirheydari

Supervisor:

Dr.Mansour Arab Chamjangali

Dr.Nasser Goudarzi

July 2010