

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : علوم پایه

گروه : شیمی

پیش تغلیظ و اندازه گیری پیوسته مقادیر کم سرب (II) به روش
اسپکترومتری جذب اتمی

دانشجو : زهرا گنجه

استاد راهنما :

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور :

دکتر ناصر گودرزی

پایان نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۸۸

خداوندا!

تو را سپاس از آن رو که تبعیدی زمینمان کردی... بی فرصت گناه و عصیان، بودن معنی نداشت!
تو را سپاس که می توانم آزادانه در برابر چشمانت گناه کنم! چرا که چشم امیدم بر بخشایش
توست.

تو را سپاس که گاهی ناچارم اشک بریزم، تا بیاموزم که لبخندهایم را ارج نهم.

سپاس به خاطر فراموشی، که تلخی ها را از خاطر من محو می کند.

سپاس به خاطر ناتوانی ام، که کمک می کند توانایی ها را فراموش نکنم.

سپاس به خاطر شکست ها و زمین خوردن ها، که دوباره برخاستن را به من می آموزند.

تو را سپاس به خاطر رفتن های بی بازگشت، چرا که در هر رفتنی امید وصالی ابدی است.

سپاس به خاطر همه آن چه که از من دریغ داشتی، چرا که همیشه چیزی هست که به خاطر
رسیدن به آن محتاج تکاپو باشم!

سپاس به خاطر زخم هایی که می خورم و بدی هایی که می بینم، از آن رو که می آموزم چگونه
دیگری را ببخشایم.

سپاس که گاه می توانم انکار کنم، تا از یاد نبرم که در برابرت تا چه اندازه حقیرم!

خداوندا! تو را سپاس که هستم!

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

آن دو فرشته ای که من، خواهر و دو برادرم تمام دنیای کوچک و تمام آرزوهای بزرگشان بوده ایم. در فراز و نشیب زندگی صدایشان اعتبارم می بخشید و هیچ گاه ذره ای از خوبی هایشان را سپاس نتوانم گفت.

تقدیم به همسر مهربانم

او که بودنش تاج افتخاری است بر سرم؛ دستم را گرفت و راه رفتن را در این وادی پر فراز و نشیب بر من آسان کرد و من موفقیتم را مدیون استقامت، مهربانی و همراهی او هستم.

و تقدیم به:

آموزگارانی که برایم زندگی؛ بودن و انسان بودن را معنا کردند.

حال این برگ سبزی است تحفه درویش؛ تقدیم آنان....

تقدیر و تشکر

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که لطف و کرم بی کرانش اینجانب را نیز در بر گرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در گستره علم و معرفت بردارم و میسر گشت تا از خرمن دانش و تجربه بزرگان و نیک اندیشان خوشه چینی کرده باشم.

اکنون که به یاری خداوند متعال، این دوره پرخاطره از دوران تحصیل را به پایان رسانده ام هرچند واژه ها را یارای آن نیست که لطف، محبت و بزرگواری کسانی را که در تمام دوران زندگییم جرعه نوش دریای مهر و محبتشان بوده ام به تصویر بکشم، اما به رسم ادب و احترام بوسه بر دستانشان زده و بر خود واجب می دانم زحمات پدر و مادر مهربانم و همسر دلسوزم که همواره راه گشای مشکلاتم در تمام مراحل زندگی بوده اند ارج نهاده و مراتب تشکر قلبی و باطنی خویش را از الطاف و مهربانی های آنها ابراز دارم. همچنین لازم میدانم که از زحمات فراوان استاد توانمندم جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی که با راهنمایی ها و نظرات ارزنده و صبر و حوصله فراوان، نقش مهمی در به ثمر رساندن این کار داشته اند صمیمانه تقدیر و تشکر نمایم، بی تردید انجام این پایان نامه بدون همکاری و راهنمایی ایشان هرگز ممکن نبود. از استاد بزرگوام آقای دکتر ناصر گودرزی که مشاوره این پروژه را بر عهده داشتند، کمال تشکر را دارم. از آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی و آقای دکتر بهرام بهرامیان که زحمت نقد و داوری کار را بر عهده داشتند نهایت تشکر و قدردانی را دارم. همچنین از دوستان بزرگوام که مایه دلگرمی اینجانب بوده و متحمل زحمات زیادی شدند نهایت سپاسگزاری و امتنان را دارم.

پیش تغلیظ و اندازه گیری پیوسته مقادیر بسیار کم سرب به روش اسپکترومتری

جذب اتمی

چکیده

در این پایان نامه یک روش ساده و حساس برای پیش تغلیظ بر-خط و اندازه گیری مقادیر بسیار کم سرب (II) با استفاده از روش تزریق در جریان پیوسته 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 سرب (II) مورد استفاده قرار گرفت. شویس سرب بازداری شده در ستون بوسیله هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار صورت گرفت. به منظور بررسی پیش تغلیظ کمی و اندازه گیری سرب (II) متغیرهای شیمیایی و دستگاهی موثر در سیستم طراحی شده بهینه سازی شدند. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۲ - ۰/۰۰۸ میکروگرم بر میلی لیتر خطی است. مقدار حد تشخیص برای پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر از نمونه، ۰/۰۰۵ میکروگرم بر میلی لیتر به دست آمد. فاکتور پیش تغلیظ روش در حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، ۲۲ می باشد. انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه گیری تکراری سرب (II) در سطح غلظتی ۰/۰۲، ۰/۱۰ و ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر، به ترتیب، ۴/۸٪، ۲/۰٪ و ۶/۳٪ است. تأثیر سایر گونه های مزاحم موجود در بیشتر نمونه های حقیقی مورد بررسی قرار گرفت. صحت روش پیشنهاد شده بوسیله آنالیزنمونه های حقیقی مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

لغات کلیدی: اسپکترومتری جذب اتمی شعله، پیش تغلیظ بر-خط، پلی استیرن، سرب (II).

فصل اول

مقدمه

- ۱-۱- سرب ۱
- ۲-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی سرب ۱
- ۳-۱- کاربرد های سرب ۲
- ۴-۱- اثرات سرب بر روی انسان ۳
- ۵-۱- اثرات زیست محیطی سرب ۴
- ۶-۱- مروری بر روشهای اندازه گیری سرب به کمک تکنیک پیش تغلیظ و اسپکترومتری جذب اتمی
شعله ۵

فصل دوم

تئوری

- ۱-۲- استخراج فاز جامد (SPE) ۱۳
- ۱-۱-۲- تاریخچه ۱۳
- ۲-۱-۲- تئوری استخراج فاز جامد ۱۳
- ۳-۱-۲- معرفی روش SPE ۱۴
- ۴-۱-۲- بازداري عناصر در سطح غلظتی بسیار پایین بر روی جاذب ۱۵
- ۱-۴-۱-۲- جذب ۱۶
- ۲-۴-۱-۲- کی لیت شدن ۱۶
- ۵-۱-۲- شویش عناصر از سطح جاذب ۱۸
- ۶-۱-۲- انواع فازهای جامد ۱۸
- ۱-۶-۱-۲- میکروستون ها ۱۹
- ۲-۶-۱-۲- کارتریج ها و لوله های سرنگی مصرفی ۲۰
- ۳-۶-۱-۲- دیسکها ۲۰
- ۷-۱-۲- مزایای SPE ۲۱
- ۱-۷-۱-۲- پیش تغلیظ ۲۲
- ۲-۷-۱-۲- نگه داری و ذخیره سازی گونه ها ۲۲
- ۳-۷-۱-۲- گزینش پذیری بالا ۲۳
- ۴-۷-۱-۲- اتوماسیون و امکان اتصال بر خط به تکنیک های تجزیه ای ۲۳

- ۲۴.....۸-۱-۲- اتصال بر- خط به اسپکترومتری جذب اتمی
- ۲۴.....۲-۲- آنالیز با تزریق در جریان (FIA)
- ۲۵.....۱-۲-۲- تاریخچه
- ۲۶.....۲-۲-۲- دستگاهوری
- ۲۷.....۳-۲-۲- اجزای اساسی در سیستم FIA
- ۲۷.....۱-۳-۲-۲- وسایل انتقال دهنده نمونه و واکنشگرها
- ۲۹.....۲-۳-۲-۲- ماریچ و واکنش
- ۲۹.....۳-۳-۲-۲- سیستمهای تزریق نمونه
- ۳۰.....۴-۳-۲-۲- آشکار سازها
- ۳۰.....۴-۲-۲- FIA وسیله‌ای برای انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه
- ۳۲.....۵-۲-۲- روش پیش تغلیظ بر - خط نمونه به روش FIA
- ۳۴.....۳-۲- طیف جذب اتمی
- ۳۴.....۱-۳-۲- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی
- ۳۵.....۲-۳-۲- دستگاهوری جذب اتمی
- ۳۵.....۳-۳-۲- منابع تابش اولیه
- ۳۶.....۴-۳-۲- اتم سازها در جذب اتمی
- ۳۶.....۱-۴-۳-۲- اتم سازهای شعله ای
- ۳۷.....۲-۴-۳-۲- ساختار شعله
- ۳۸.....۳-۴-۳-۲- مه پاش
- ۳۹.....۴-۴-۳-۲- مه پاش بادی
- ۳۹.....۵-۳-۲- فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه های اتمی
- ۴۰.....۶-۳-۲- اصول اندازه گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی

فصل سوم

تجربی

- ۴۲..... پیش تغلیظ و اندازه گیری پیوسته مقادیر بسیار کم سرب به روش جذب اتمی
- ۴۲..... ۱- مواد شیمیایی و محلول های مورد استفاده و طرز تهیه ی آنها
- ۴۳..... ۲- تهیه لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین
- ۳-۳- تهیه پلی استیرن کلره اصلاح شده با لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین
- ۴۳..... آمین
- ۴۴..... ۴-۳- تهیه ستون پیش تغلیظ

- ۴۴-۵-۳- وسایل و دستگاه های لازم.....
- ۴۶-۶-۳- طراحی سیستم پیش تغلیظ جریان پیوسته.....
- ۴۷-۷-۳- روش بهینه سازی عوامل مؤثر بر سیستم.....
- ۴۸-۱-۷-۳- بررسی و بهینه سازی pH محیط.....
- ۵۰-۲-۷-۳- بررسی و بهینه سازی حجم بافر.....
- ۵۱-۳-۷-۳- بررسی و بهینه سازی نوع شوینده.....
- ۵۲-۴-۷-۳- بررسی و بهینه سازی غلظت شوینده.....
- ۵۴-۵-۷-۳- بررسی و بهینه سازی سرعت جریان نمونه.....
- ۵۵-۶-۷-۳- بررسی و بهینه سازی سرعت جریان شوینده.....
- ۵۶-۷-۷-۳- بررسی اثر حجم پیش تغلیظ.....
- ۵۷-۸-۷-۳- بررسی و بهینه سازی طول ستون (مواد پرکننده ستون).....
- ۵۹-۹-۷-۳- بررسی قدرت یونی (اثر نمک).....
- ۶۰-۸-۳- شرایط بهینه.....
- ۶۱-۹-۳- کالیبراسیون.....
- ۶۲-۱۰-۳- دقت و صحت روش.....
- ۶۳-۱۱-۳- حد تشخیص روش.....
- ۶۴-۱۲-۳- بررسی اثر مزاحمت یونها.....
- ۶۵-۱۳-۳- فاکتور پیش تغلیظ.....
- ۶۷-۱۴-۳- درصد بازیابی روش.....
- ۶۸-۱۵-۳- بررسی ظرفیت ستون.....
- ۶۹-۱۶-۳- سرعت نمونه گیری، ضریب مصرف و کارایی غلظت روش.....
- ۶۹-۱۷-۳- اندازه گیری سرب در نمونه های حقیقی.....
- ۶۹-۱-۱۷-۳- اندازه گیری سرب در نمونه های آب.....
- ۷۱-۲-۱۷-۳- اندازه گیری سرب در نمونه چمن.....
- ۷۲-۳-۱۷-۳- اندازه گیری سرب در نمونه موی انسان.....

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

- ۷۳-۱-۴- سیستم شیمیایی مورد استفاده.....
- ۷۴-۲-۴- بهینه سازی متغیر های تجربی.....
- ۷۸-۳-۴- ارقام شایستگی روش.....

۴-۴- مقایسه روش با سایر روشهای انجام شده ۷۹

۴-۵- آینده نگری ۸۱

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۲) - مراحل مختلف استخراج با فاز جامد ۱۴
- شکل (۲-۲) - انواع مختلف فاز جامد مصرفی ۱۹
- شکل (۳-۲) - طرح کلی یک سیستم FIA ۲۶
- شکل (۴-۲) - پاسخ یک آشکار ساز نوعی به محلول رنگی که به طور متوالی تزریق شده ۲۷
- شکل (۵-۲) - نمایش اثر متقابل غلظت‌کهای پمپ پرستالتیک و لوله‌های آن ۲۸
- شکل (۶-۲) - سیستم تزریق شش قسمتی ۳۰
- شکل (۷-۲) - اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله ۳۱
- شکل (۸-۲) - سیستم ساده تزریق در جریان پیوسته برای تعیین یون‌های فلزات ۳۱
- شکل (۹-۲) - اساس روش پیش تغلیظ توسط FIA ۳۲
- شکل (۱۰-۲) - سیستم ساده تک کاناله با دو دریچه FIA برای پیش تغلیظ بر - خط مقادیر بسیار کم یونهای فلزی ۳۴
- شکل (۱۱-۲) - شمایی از سطح مقطع یک لامپ کاتدی تو خالی ۳۶
- شکل (۱۲-۲) - ساختار شعله ۳۸
- شکل (۱۳-۲) - فرایندهای انجام شده طی اتمسازی ۴۰
- شکل (۱-۳) - واکنش لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی استیرن ۴۴
- شکل (۲-۳) - طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در این پروژه ۴۶
- شکل (۳-۳) - بررسی اثر pH نمونه ۴۹
- شکل (۴-۳) - بررسی اثر حجم بافر ۵۱
- شکل (۵-۳) - بررسی اثر نوع شوینده ۵۲
- شکل (۶-۳) - بررسی اثر غلظت شوینده هیدروکلریک اسید بر حساسیت ۵۳
- شکل (۷-۳) - بررسی اثر سرعت جریان نمونه در حجم پیش تغلیظ ثابت ۵۵
- شکل (۸-۳) - بررسی اثر سرعت جریان شوینده در حجم پیش تغلیظ ثابت ۵۶
- شکل (۹-۳) - بررسی اثر حجم نمونه پیش تغلیظ شده ۵۷
- شکل (۱۰-۳) - بررسی اثر طول ستون ۵۹
- شکل (۱۱-۳) - بررسی اثر قدرت یونی برای محلول ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر سرب ۶۰
- شکل (۱۲-۳) - منحنی کالیبراسیون ۶۲
- شکل (۱۳-۳) - تعیین فاکتور پیش تغلیظ ۶۶
- شکل (۱-۴) - ساختار پیشنهادی کمپلکس لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین با سرب (II) ۷۳

فهرست جدول‌ها

- جدول (۲-۱) ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سرب ۲
- جدول (۱-۳) - مواد شیمیایی مورد نیاز در تهیه محلولها و مواد استفاده شده ۴۲
- جدول (۲-۳) - شرایط دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله برای اندازه‌گیری سرب ۴۵
- جدول (۳-۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH نمونه ۴۹
- جدول (۴-۳) - نتایج حاصل از بررسی حجم بافر فسفاتی $pH=7/5$ ۵۰
- جدول (۵-۳) - نتایج حاصل از بررسی نوع شوینده ۵۲
- جدول (۶-۳) - نتایج حاصل از بررسی غلظت شوینده ۵۳
- جدول (۷-۳) - نتایج حاصل از بررسی سرعت جریان نمونه ۵۴
- جدول (۸-۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت جریان شوینده ۵۵
- جدول (۹-۳) - نتایج حاصل از حجم نمونه پیش تغلیظ ۵۷
- جدول (۱۰-۳) - نتایج حاصل از بررسی طول ستون ۵۸
- جدول (۱۱-۳) - بررسی اثر قدرت یونی ۶۰
- جدول (۱۲-۳) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون برای حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی‌لیتر ... ۶۲
- جدول (۱۳-۳) - بررسی دقت و صحت ۶۳
- جدول (۱۴-۳) - بررسی اثر مزاحمت گونه‌های مزاحم و حد مجاز آنها نسبت به سرب (۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر) ۶۵
- جدول (۱۵-۳) - اندازه‌گیری سرب در نمونه آب چشمه شاهرود ۷۰
- جدول (۱۶-۳) - اندازه‌گیری سرب در نمونه آب شاهرود ۷۰
- جدول (۱۷-۳) - اندازه‌گیری سرب در نمونه چمن ۷۱
- جدول (۱۸-۳) - اندازه‌گیری سرب در نمونه موی مرد ۷۲
- جدول (۱۹-۳) - اندازه‌گیری سرب در نمونه موی زن ۷۲

فصل اول

مقدمه

۱-۱- سرب

سرب عنصری فلزی است که در جدول تناوبی با نشان Pb و عدد اتمی ۸۲ وجود دارد. نشان Pb برای سرب خلاصه نام لاتین آن پلوموم^۱ است. سرب عنصری سنگین، سمی، چکش خوار و دارای رنگ خاکستری کدر می‌باشد. استفاده از سرب در جوامع مورد جدیدی نیست، بلکه این فلز به سبب چکش خواری و انعطاف پذیری اش هزاران سال است که مورد استفاده می‌باشد.

۱-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی سرب

سرب فلزی بسیار نرم، پایدار و براق که دارای رنگ خاکستری کدر می‌باشد. هنگامیکه تازه تراشیده می‌شود، سفید مایل به آبی است اما در معرض هوا به رنگ خاکستری تیره تبدیل می‌شود. این عنصر فلزی انعطاف پذیر بوده و از خاصیت هدایت الکتریکی پایینی برخوردار است. این فلز به شدت در برابر پوسیدگی مقاومت می‌کند و به همین علت از آن برای نگهداری مایعات فرسایشگر (مثل اسید سولفوریک) استفاده می‌شود. با افزودن مقدار خیلی کمی آنتیموان یا فلزات دیگر به سرب می‌توان آن را سخت نمود. جدول (۱-۲) خواص فیزیکی و شیمیایی سرب را نشان می‌دهد [۱].

^۱ -Plumbum

جدول (۲-۱) ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سرب

نشانه شیمیایی	Pb
شکل	فلزی نرم و سفید مایل به آبی
ویژگی‌ها	چکش خوار و انعطاف پذیر
نقطه ذوب	۳۲۷ درجه سانتی‌گراد
نقطه جوش	۱۷۴۰ درجه سانتی‌گراد
چگالی	۱/۵۱ کیلوگرم بر متر مکعب
عدد اتمی	۸۲
وزن اتمی	۲۰۷

۱-۳- کاربردهای سرب

- این فلز (در حالت عنصری) پس از آهن، آلومینیوم، مس و روی بیشترین کاربرد را دارد. برخی از کاربردهای سرب به صورت زیر می باشد:
- ۱- اصلی ترین کاربرد سرب در تهیه باطری های سربی برای وسایل نقلیه می باشد.
 - ۲- در سازه های ساختمانی و هم چنین در وسایل تزئینی، سقف ها، لوله ها و پنجره های ساختمانی به کار می رود .
 - ۳- رنگدانه های مورد استفاده در لعاب سرامیک و لوله های انتقال آب حاوی این فلز هستند.
 - ۴- به منظور بهبود توانایی موتور و بازده سوخت مقداری سرب به بنزین اضافه می کنند.
 - ۵- در اجزای الکترونیکی، روکش کابل و مهمات نیز از این فلز استفاده می شود.
 - ۶- در آلیاژها، اتصالات و هم چنین در بامها به عنوان درزگیر برای محافظت اتصالات در برابر باران مورد استفاده قرار می گیرد.

۱-۴- اثرات سرب بر روی انسان

سرب حیات انسان را در معرض خطر قرار می‌دهد و بیشترین سربی که وارد بدن انسان می‌شود در خون وجود دارد. نهایتاً مقدار آن به یک سطح ثابت رسیده و مقدار اضافی سرب در بافت‌های نرم به خصوص مغز استخوان وارد می‌شود و در مغز استخوان رسوب می‌کند. به علت مشابه بودن اندازه Pb^{2+} و Ca^{2+} ، یون سرب جانشین کلسیم می‌شود.

جذب سرب در بدن اشخاصی که کمبود کلسیم دارند، بیشتر بوده و در کودکان نیز جذب آن بیشتر از بزرگسالان است. سرب هم چنین از راه مداخله در کار آنزیم‌ها، مزاحم تولید هموگلوبین شده و با پایین آمدن سطح هموگلوبین باعث ایجاد کم‌خونی می‌شود. جنین و کودکان زیر هفت سال حتی در مقابل سطوح کم سرب هم آسیب پذیر هستند. این فلز از جفت جنین عبور کرده، وارد بدن جنین می‌شود و باعث سقط یا نارس به دنیا آمدن جنین می‌شود. هم چنین در کودکان از رشد عادی مغز جلوگیری کرده و روی رفتار، دقت و ضریب هوشی کودکان تأثیرات زیانباری دارد [۲].

به طور کلی سرب بر سلامتی انسان دو نوع تأثیر دارد، یکی اثر کوتاه مدت با مقدار سرب بالا و دیگری بلند مدت که با مقدار سرب پایین ظاهر می‌شود. امروزه عمده‌ترین تأثیر سرب بر سلامتی انسان اثر کوتاه مدت آن است. اثرات کوتاه مدت با مقدار سرب بالا شامل ضعف عضلانی، احساس دل درد، سر درد و تهوع می‌باشد. عوارض بلند مدت با مقدار کم سرب، آسیب به شبکه عصبی و مغز به خصوص در کودکان و بیماری‌های کلیوی می‌باشد [۳].

۱-۵- اثرات زیست محیطی سرب

سرب فراوانترین و پر مصرفترین فلز سنگین می‌باشد. کار کردن با سرب به علت نقطه ذوب کم آسان بوده و به سادگی می‌توان آن را به اشکال گوناگون در آورد. کاربردهای بسیار این عنصر سبب پراکندگی مهار نشدنی آن شده است و غلظت زیست محیطی آن در بیشتر کشورها رو به افزایش است. سرب تا زمانی که به صورت آزاد و غیر یونی باشد مشکل زیست محیطی به حساب نمی‌آید، بلکه سرب به صورت حل شده یا یونی آلاینده زیست محیطی به شمار می‌رود.

بخش اعظم سرب در محیط زیست ناشی از سرب انتشار یافته از وسایل نقلیه می‌باشد، منشاء تمام تتراآلکیل‌های سرب در فضا، تقریباً از تبخیر بنزین می‌باشد. این ترکیب‌ها در آب حل نمی‌شوند، ولی از راه پوست جذب می‌شوند. سرب اکسید معلق در هوا در نهایت روی زمین، آب، میوه‌ها یا سبزیجات می‌نشیند و از آن طریق وارد زنجیره غذایی می‌شود. امروزه در کشورهای صنعتی از بنزین سرب دار استفاده نمی‌شود، اما در بسیاری از کشورهای دنیا استفاده از بنزین سرب دار هم چنان ادامه دارد [۲].

بنابر استاندارد سازمان جهانی بهداشت در سال ۱۹۹۶، غلظت سرب در آب آشامیدنی به ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر محدود شده است [۴] و طبق استاندارد آب آشامیدنی ایران، حد مجاز سرب در آب آشامیدنی ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر است [۵]. هم‌چنین سازمان غذا و داروی آمریکا مقادیر سرب قابل تحمل در غذای روزانه کودکان زیر ۶ سال، زنان باردار و سایر بالغین را به ترتیب ۶، ۲۵ و ۷۵ میکروگرم تعیین کرده است [۶].

این آمار نشان می‌دهد که سرب حتی در غلظت‌های پایین برای سلامتی انسان مضر است و بنابراین اندازه‌گیری سرب در غلظت‌های پایین حائز اهمیت است.

۱-۶- مروری بر روشهای اندازه‌گیری سرب به کمک تکنیک پیش تغلیظ و

اسپکترومتری جذب اتمی شعله

استخراج فاز جامد^۱ (SPE)، به عنوان یک روش پیش تغلیظ-جداسازی کوپل شده با تکنیک‌های مختلف اسپکترومتری جذب اتمی شعله (FAAS) اسپکترومتری جذب اتمی با کوره الکتروترمال (ETAAS) [۷ - ۱۳]، پلاسمای القایی جفت شده با اسپکترومتری نشری نوری (ICP-OES) [۱۴-۱۸] و پلاسمای القایی جفت شده با اسپکترومتری جرمی (ICP-MS) [۱۹-۲۲]، کوپل شده و به صورت وسیعی در اندازه‌گیری عناصر سنگین از جمله سرب در نمونه‌های مختلف آبی (آب شهر و دریا، پساب‌های صنعتی)، نمونه‌های بیولوژیکی و نمونه‌های محیطی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

از میان تکنیک‌های جذب اتمی، اسپکترومتری جذب اتمی شعله بدلیل داشتن مزایایی نظیر امکان واردسازی بالای نمونه، هزینه پایین، دقت و گزینش پذیری بالا از روشهای متداول در اندازه‌گیری این دسته از عناصر است. اما بواسطه میزان بسیار کم این عناصر و پیچیدگی بافت نمونه‌های حقیقی و محدودیت اسپکترومتری جذب اتمی شعله که شامل حد تشخیص بالا و مزاحمت شیمیایی بافت نمونه می‌باشد مقادیر خیلی کم این عناصر با استفاده از این روش قابل تعیین نیستند. این مشکل با بکارگیری یک مرحله پیش تغلیظ حل شده است، زیرا در پیش تغلیظ همزمان با جداسازی آنالیت از بافت نمونه، غلظت آنالیت افزایش می‌یابد. روشهای زیادی به صورت دستی^۲ یا بر-خط^۳ شامل هم رسوبی، استخراج مایع-مایع، استخراج فاز جامد و استخراج نقطه ابری^۴ برای پیش تغلیظ این عناصر بکار برده می‌شود [۲۳]. از میان این روش‌ها، روش استخراج فاز جامد به دلیل داشتن مزایایی نظیر سادگی روش، گستره وسیع انتخاب فاز جامد، فاکتور پیش تغلیظ بالا، زمان استخراج کوتاه و توانایی جداسازی چند عنصری بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. مزیت مهم این

^۱ - Solid phase extraction

^۲ - Batch

^۳ - On-line

^۴ - Cloud point extraction

روش پیش تغلیظ این است که به آسانی می‌تواند با سیستم‌های تزریق پیوسته بکارگرفته شود و بنابراین از آن می‌توان در پیش تغلیظ و اندازه‌گیری بر- خط عناصر استفاده کرد. امروزه یافتن مواد جدید به عنوان استخراج کننده فاز جامد به عنوان یک زمینه تحقیقاتی مهم در سیستم‌های پیش تغلیظ مطرح می‌باشد.

با توجه به اینکه سیستم بکارگرفته شده در این پروژه پیش تغلیظ سرب و اندازه‌گیری بر- خط آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله با استفاده از یک نوع جاذب جدید سنتزی می‌باشد، در این قسمت توضیح مختصری درباره گزارش‌های موجود در اندازه‌گیری سرب به روش پیش تغلیظ بر- خط با FAAS ارائه می‌شود.

در سال ۲۰۰۲ استراتیس^۱ و همکارانش برای پیش تغلیظ سرب از فاز جامد پلی تترا فلورو اورتان^۲ (PTFE) استفاده کردند. در این گزارش ابتدا سرب را با آمونیوم پیرولیدین دی تیو کربامات^۳ (APDC) ترکیب شده و کمپلکس بدون بار Pb(II)-PDC حاصله بر روی سطح جاذب آبگریز PTFE جذب شده است. با استفاده از ایزو بوتیل متیل کتون^۴ (IBMK) به عنوان شوینده و در محدوده pH ۱/۴ تا ۳/۲ فرکانس نمونه برداری ۱۵ نمونه در ساعت به دست آمده است. در این روش ناحیه خطی غلظت ۱۰۰-۱/۶ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. فاکتور پیش تغلیظ، حد تشخیص و RSD روش (در غلظت ۳۰ میکروگرم بر لیتر) به ترتیب ۳۳، ۰/۸ میکروگرم بر لیتر و ۲/۶٪ گزارش شده است. این روش برای آنالیز سرب در نمونه‌های مختلف محیطی به طور موفقیت آمیزی به کار برده شده است [۲۴].

در سال ۲۰۰۲ استراتیس و همکارانش یک روش ساده، حساس و کم هزینه برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری بر خط سرب در آب و نمونه‌های بیولوژیکی ارائه داده‌اند. در این روش کمپلکس سرب با

^۱ - Stratis

^۲ - Polytetrafluorouretane

^۳ - Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate

^۴ - Isobutyl methyl ketone

آمونیم پیرولیدین دی تیو کربامات بر روی جاذب اسفنج پلی اورتان اشباع نشده بازداري می‌شود. با شوینده ایزو بوتیل متیل کتون، فرکانس نمونه برداری ۳۶ نمونه در ساعت می‌باشد. فاکتور پیش تغلیظ و حد تشخیص روش به ترتیب ۱۳۱ و ۱/۸ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. دقت این روش در غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر ۳/۴٪ به دست آمده است [۲۵].

در سال ۲۰۰۲ لموس^۱ و همکارانش از اسفنج پلی اورتان اصلاح شده با ۲- (۲- بنزولیدازو)-۲-پارا کرزول^۲ (BTAC) به عنوان پر کننده ستون پیش تغلیظ در استخراج فاز جامد سرب استفاده نموده و pH بهینه نیز ۷ می‌باشد. با شوینده هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار، حد تشخیص روش برای اندازه گیری سرب ۱/۰ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای غلظت ۱۰ و ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر سرب به ترتیب ۶/۰ و ۰/۷ درصد می‌باشد. این روش برای اندازه‌گیری سرب در نمونه مشروبات الکلی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۶].

در سال ۲۰۰۳ ماتوسو^۳ و همکارانش با استفاده از سیلیکا ژل^۴ اصلاح شده با فسفات زیرکونیوم (VI)^۵ پیش تغلیظ فاز جامد و اندازه‌گیری بر خط سرب و مس با FAAS را گزارش نموده‌اند در این روش و در محیطی با pH = ۴/۵، شوینده نیتریک اسید ۱/۰ مولار و با سرعت جریان عبور نمونه از ستون ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، فاکتور پیش تغلیظ، حد تشخیص و حد تعیین روش به ترتیب ۳۰، ۶/۱ میکروگرم بر لیتر و ۱۶/۷ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری ۱۶/۷ میکروگرم بر لیتر سرب ۴/۷٪ گزارش شده است. این روش برای اندازه‌گیری سرب در نمونه آب رودخانه و آب صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۷].

در سال ۲۰۰۴ آرودا^۶ و همکارانش از جاذب طبیعی سبوس برنج برای پیش تغلیظ سرب و کادمیوم استفاده کردند. در این روش در شرایط بهینه (۴ دقیقه پیش تغلیظ نمونه در سرعت جریان

¹ -Lemos

² -2-(2-benzothiazolylazo)-p-cresol

³ -Matoso

⁴ -Silica gel

⁵ -Zirconium(VI)phosphate

⁶ -Arruda

۶/۰ میلی لیتر بر دقیقه و حجم ۳۰۰ میکرولیتر از شوینده نیتریک اسید (۱/۰ مولار) حد تشخیص و فاکتور پیش تغلیظ برای سرب به ترتیب ۱۴/۱ میکروگرم بر لیتر و ۴۶/۰ به دست آمده است. این روش برای اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های آب به کار گرفته شده است [۲۸].

در سال ۲۰۰۶ مصطفی توزن^۱ و همکارانش با استفاده از دی بنزیل دی تیو کربامات به عنوان عامل کیلیت دهنده و دوکس اپتیپور^۲ ۴۹۳-۷ به عنوان ماده جاذب پیش تغلیظ سرب و کادمیوم و اندازه‌گیری بر خط آن با FAAS را انجام داده‌اند. حد تشخیص روش برای سرب و درصد بازیابی به ترتیب ۰/۶۵ میکروگرم بر لیتر و ۱۰۲-۹۵٪ گزارش شده است. دقت روش برای ۱۱ اندازه‌گیری تکراری کم‌تر از ۵٪ می‌باشد. این روش برای اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های محیطی به کار گرفته شده است [۲۹].

در سال ۲۰۰۶ آنتمیدیس^۳ و همکارانش روشی برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری بر خط سرب و مس با FAAS ارائه نموده‌اند، که در آن کمپلکس سرب با دی اتیل دی تیو فسفات^۴ (DDPA) بر روی جاذب پلی کلرو تری فلورو اتیلن^۵ (PCTFE) بازدار می‌شود. در این روش ایزو بوتیل متیل کتون (IBMK) به عنوان شوینده با سرعت جریان ۲/۸ میلی لیتر بر دقیقه مورد استفاده قرار گرفته است. حد تشخیص و دقت (در غلظت ۴۰ میکروگرم بر لیتر سرب) به ترتیب ۲/۷ میکروگرم بر لیتر و ۲/۲٪ گزارش شده است. این روش برای اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های مختلف آب مورد استفاده قرار گرفته است [۳۰].

در سال ۲۰۰۶ لموس^۶ و همکارانش از اسفنج پلی اورتان اصلاح شده با ۲-۶-متیل-۲-تيازوليلازو) کروموتروپیک اسید^۷ (Me-BTANC) به عنوان پرکننده مینی ستون برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری بر-خط سرب با FAAS در نمونه‌های محیطی استفاده نمودند. فاکتور پیش تغلیظ برای

¹ -Mustafa Tuzen

² -Dowex Optipore

³ -Anthemidis

⁴ -Diethyldithiophosphate

⁵ -Polychlorotrifluoroethylene

⁶ -Lemos

⁷ -2-(6-methyl-2-benzothiazolylazo) chromotropic acid

۱۸۰ ثانیه پیش تغلیظ ۳۷ گزارش شده است. حد تشخیص و دقت روش در غلظت ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر سرب به ترتیب ۳/۷۵ میکروگرم بر لیتر و ۴/۴٪ به دست آمده است. این روش برای اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های محیطی شامل چای سیاه، برگ اسفناج، آب شهر و آب معدنی مورد استفاده قرار گرفته است [۳۱].

در سال ۲۰۰۷ تانتولانی^۱ و همکارانش از سیلیکا ژل اصلاح شده با آمینو تیوآمیدو آنتراکینون^۲ به عنوان فاز جامد برای پیش تغلیظ سرب استفاده نموده‌اند. در این گزارش ظرفیت جداسازی و حد تشخیص برای سرب به ترتیب ۰/۵۶ میلی مول بر گرم و ۲۲/۵ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. این روش برای تعیین سرب در آب آشامیدنی و آب شهر استفاده شده است [۳۲].

در سال ۲۰۰۷ قانیدی^۳ و همکارانش یک روش پیش تغلیظ با گزینش پذیری بالا را برای سرب پیشنهاد کرده‌اند. در این گزارش از آلومینا - سدیم دو دسیل سولفات^۴ (SDS) اصلاح شده با ۴ - (۴- متوکسی بنزیلیدن ایمین) تیو فنول^۵ (MBITP) به عنوان فاز جامد برای بازداری سرب استفاده شده است. با شوینده اسید نیتریک ۱/۰ مولار در استون و شرایط بهینه پیش تغلیظ محدوده خطی ۱/۲ - ۰/۰۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر، حد تشخیص ۱/۶ نانوگرم بر میلی‌لیتر و دقت برای ۱۱ اندازه‌گیری تکراری بر روی سرب ۰/۰۹٪ به دست آمده است. از این روش برای تعیین سرب در نمونه‌های مختلف حاوی سرب استفاده شده است [۳۳].

در سال ۲۰۰۷ احمدی^۶ و همکارانش یک روش ساده و حساس برای پیش تغلیظ سرب و چند فلز دیگر در نمونه‌های حقیقی پیشنهاد کرده‌اند. این روش جذب سرب به صورت کمپلکس ۶۰۴ - دی هیدروکسی - ۲ - مرکاپتو پیریمیدین^۷ (DHMP) بر روی کربن فعال شده به عنوان فاز جامد پایه‌گذاری شده است. در این روش با شوینده نیتریک اسید ۲/۰ مولار در استون و شرایط بهینه، محدوده خطی

¹ -Tuntulani

² -Aminothioamidoanthraquinone

³ -Ghaedi

⁴ -Alumina-sodium dodecyl sulfate

⁵ -4- (4-methoxybenzylidenimine) thiophenole

⁶ -Ahmadi

⁷ -4, 6-dihydroxy-2-mercaptopyrimidine

غلظت ۱/۰-۰/۰۴ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است. حد تشخیص، دقت روش، درصد بازیابی و ظرفیت ستون به ترتیب ۸/۴ نانوگرم بر میلی لیتر، ۱/۴٪، ۹۸/۸٪ و ۰/۴۵ میلی گرم بر گرم می باشد. این روش برای اندازه گیری سرب در نمونه های آب، برگ اسفناج و کبد گاو مورد استفاده قرار گرفته است [۳۴].

در سال ۲۰۰۷ آنتمیدیس و همکارانش از دانه های پلی کلرو تری فلورو اتیلن آب گریز (PCTFE) به عنوان جاذب برای سیستم پیش تغلیظ بر خط سرب استفاده کردند. pH بهینه برای جذب موثر کمپلکس سرب با آمونیوم پیرولیدین دی تیو کربامات در ستون پر شده با PCTFE محدوده pH ۳/۲-۱/۵ می باشد. با استفاده از ایزو بوتیل متیل کتون به عنوان شوینده حد تشخیص، فاکتور پیش تغلیظ و سرعت نمونه برداری برای سرب به ترتیب ۱/۲ میکروگرم بر لیتر، ۲۲۰ و ۳۰ نمونه در ساعت به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی روش برای اندازه گیری سرب در غلظت ۳۰ میکروگرم بر لیتر سرب ۲/۱٪ گزارش شده است. این روش برای اندازه گیری سرب در نمونه آب به کار گرفته شده است [۳۵].

در سال ۲۰۰۷ بایتاک^۱ و همکارانش برای پیش تغلیظ سرب از یک میکرو ستون پر شده به وسیله یک جاذب طبیعی (پودر شاخ قوچ) با عامل کیلیت دهنده ۱- نیتروزو ۲- نفتول ۶۳ دی سولفونیک اسید^۲ استفاده کردند. درصد بازیابی سرب در این روش ۹۷ ± ۲٪ می باشد. حد تشخیص روش، فاکتور پیش تغلیظ و ظرفیت جاذب به ترتیب ۵/۶۲ نانوگرم بر میلی لیتر، ۵۰ و ۴/۵۵ میلی گرم بر گرم گزارش شده است. این روش برای اندازه گیری سرب در نمونه های مختلف آب، هویج و کاهو مورد استفاده قرار گرفته است [۳۶].

در سال ۲۰۰۸ انصافی^۳ و همکارانش برای پیش تغلیظ سرب از یک مینی ستون پر شده با کربن فعال شده^۴ و زایلن نارنجی^۱ استفاده کردند. در این روش فاکتور پیش تغلیظ ۲۰۰ و حد تشخیص

^۱ -Baytak

^۲ -1-nitroso-2-naphtol-3,6-disulphonic acid

^۳ -Ensafi

^۴ -Activated carbon

روش ۰/۴ نانوگرم بر میلی لیتر می باشد. این روش برای اندازه گیری سرب در آب رودخانه، پساب و آب شهر مورد استفاده قرار گرفته است [۳۷].

در سال ۲۰۰۸ احمدی^۲ و همکارانش از ۵ و ۵- دی فنیل ایمیدازولین ۲ و ۴- دی ان (فنیتوئین)^۳ (DFTD) و ۵ و ۵- دی فنیل ایمیدازولین ۲- تیون، ۴- ان (تیوفنیتوئین)^۴ (DFID) و ۲- (۴- متوکسی - بنزیلیدین ایمین) تیو فنول^۵ (MBIP) برای اصلاح کربن فعال شده به عنوان جاذب برای پیش تغلیظ سرب و مس استفاده کردند. حد تشخیص روش با کربن فعال اصلاح شده با DFID ۰/۶۵ میکروگرم بر لیتر و برای کربن فعال اصلاح شده با DFTD ۰/۵۲ میکروگرم بر لیتر و برای کربن فعال اصلاح شده با MBIP ۰/۴۶ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. انحراف استاندارد روش کم تر از ۴٪ و درصد بازیابی بیشتر از ۹۵٪ گزارش شده است. این روش برای اندازه گیری سرب در نمونه های آب و خاک نتایج رضایت بخشی را نشان داده است [۳۸].

در سال ۲۰۰۸ لین^۶ و همکارانش یک عامل کیفیت دهنده جدید را معرفی کردند. این عامل کیفیت دهنده اسید گالیک^۷ می باشد که روی گروه های آمینوی سیلیکا ژل تثبیت می شود. در شرایط بهینه، در پیش تغلیظ سرب، ظرفیت جداسازی ۱۲/۶۳ میلی گرم بر گرم و فاکتور پیش تغلیظ حدود ۲۰۰ گزارش شده است. در این روش حد تشخیص و حد کمی به ترتیب ۰/۵۸ و ۱/۰۸ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است [۳۹].

در سال ۲۰۰۸ مالتز^۸ و همکارانش از سیلیکا ژل اصلاح شده با اکسید نیوبوم (V) به عنوان پرکننده مینی ستون برای پیش تغلیظ و اندازه گیری بر- خط سرب با FAAS در آب استفاده نمودند.

¹ -Xylenol orange

² -Ahmadi

³ -5, 5-diphenylimidazolidine-2,4-dione (phenytoin)

⁴ -5, 5-diphenylimidazolidine-2-thione-, 4-one (thiophenytin)

⁵ -2-(4-methoxy-benzylidenimine) thiophenole

⁶ -Lin

⁷ -Gallic acid

⁸ -Maltez

حد تشخیص و دقت روش به ترتیب ۰/۳۵ میکروگرم بر لیتر و ۱/۶٪ به دست آمده است. نتایج درصد بازیابی سرب در نمونه های مختلف محیطی در محدوده ۹۰ تا ۱۰۴٪ می باشد [۴۰].

در سال ۲۰۰۹ افزلی^۱ و همکارانش برای پیش تغلیظ سرب و منگنز از یک مینی ستون پر شده با رزین آمبرلیت XAD-4 و واکنشگر پیروکتکول استفاده کردند. در شرایط بهینه، محدوده pH ۴/۰-۶/۵ و سرعت جریان نمونه ۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه گزارش شده است. در این روش با استفاده از اسید نیتریک ۴/۰ مولار به عنوان شوینده، فاکتور پیش تغلیظ ۱۶۰ و حد تشخیص روش ۳۷/۲۸ نانوگرم بر میلی لیتر می باشد [۴۱].

در سال ۲۰۰۹ بورهام^۲ از اسفنج پلی اورتان اصلاح شده با ۲-آمینو استیل تیو فنول (AATP) به عنوان پرکننده مینی ستون برای جداسازی گزینشی، پیش تغلیظ و اندازه گیری بر-خط سرب و کادمیوم با FAAS در نمونه های مختلف استفاده نمود. فاکتور پیش تغلیظ برای سرب ۱۶۷ به دست آمده است. حد تشخیص ۰/۰۶۶ میکروگرم بر لیتر و دقت روش برای ۵ اندازه گیری تکراری کمتر از ۱۰٪ گزارش شده است. [۴۲].

¹ -Afzali

² -Burham

فصل دوم

تئوری

۲-۱- استخراج فاز جامد (SPE)

۲-۱-۱- تاریخچه

سابقه تاریخی استخراج فاز جامد، به اوایل دهه ۱۹۷۰ برمی گردد که در آن زمان ستون‌ها انباشته شده با ذرات رزین XAD توسط روهم و هالس^۲ به منظور غلظت‌های بسیار کمی از آلاینده‌های آلی موجود در آب مورد استفاده قرار گرفتند. اما کربن فعال چندین سال قبل از سال ۱۹۷۰ به منظور تغلیظ مواد آلی حل شده پیش از انجام تجزیه مورد استفاده قرار گرفته بود [۴۳].

۲-۱-۲- تئوری استخراج فاز جامد

استخراج با فاز جامد یکی از روش‌های آماده‌سازی نمونه است که در آن آنالیت‌ها از طریق جذب بر روی فاز جامد تغلیظ و خالص‌سازی شده و سپس آنالیت‌های جذب شده با استفاده از یک حلال مناسب شسته می‌شوند. معمولاً فاز جامد شامل ذرات کوچک و متخلخلی از سیلیکا می‌باشد که به یک فاز آلی یا یک پلیمر آلی (مثل پلی استیرن دارای پیوند عرضی) پیوند داده شده‌اند. در سال‌های اخیر SPE بطور موفقیت‌آمیزی برای جداسازی و اندازه‌گیری یونهای فلزی در غلظت‌های بسیار پایین استفاده شده است [۴۴].

استخراج مایع-مایع^۳ (LLE) نیز یک روش کلاسیک برای پیش‌تغلیظ یونهای فلزی و یا حذف مزاحمت‌های بافتی است. اساس SPE مشابه روش استخراج مایع-مایع شامل توزیع نمونه‌ها بین دو فاز است، با این تفاوت که در LLE توزیع بین دو فاز مایع امتزاج ناپذیر است ولی در SPE توزیع بین فاز مایع (بافت نمونه) و فاز جامد (جاذب) انجام می‌شود. این روش آماده‌سازی نمونه می‌تواند آنالیت‌های موجود در محلول را از طریق جذب بر روی فاز جاذب تغلیظ و خالص‌سازی کند. در این روش

¹-Solid phase extraction

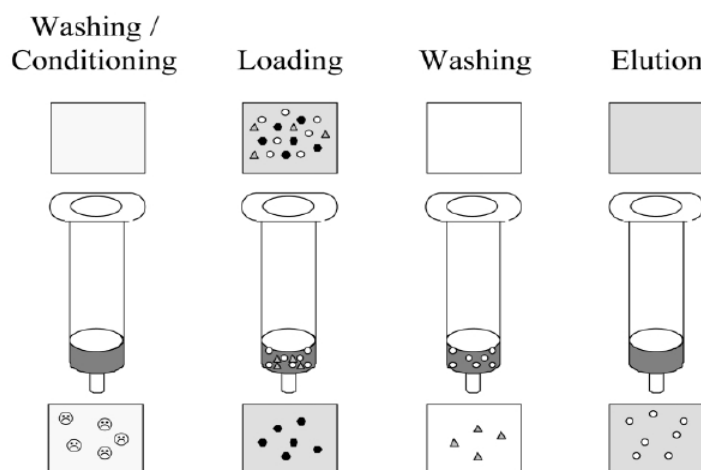
²-Rohm and Hass

³-Liquid-liquid extraction

نمونه از داخل یک کارتریج، یک لوله یا یک دیسک حاوی فاز جاذب عبور کرده و آنالیت‌ها بازداری می‌شوند سپس آنالیت‌های جذب شده با استفاده از یک شوینده مناسب بازیافت می‌شوند [۴۴].

۲-۱-۳- معرفی روش SPE

روش SPE معمولاً از سه الی چهار مرحله متوالی (شکل ۲-۱) تشکیل شده است. ابتدا جاذب جامد توسط یک حلال مناسب آماده‌سازی^۱ می‌شود. این مرحله بسیار ضروری است زیرا سبب مرطوب شدن مواد پرکننده شده و گروه‌های عاملی را حلال پوشی می‌کند. بعلاوه در این مرحله ناخالصی‌های موجود در مواد جاذب نیز حذف می‌شوند. همچنین حبابهای هوای موجود در ستون خالی شده و فضاهای خالی داخل ستون توسط حلال پر می‌شوند. نوع حلال آماده‌سازی به طبیعت جاذب بستگی دارد. بعد از عبور حلال، آب یا محلول بافری با pH و قدرت یونی مشابه نمونه از داخل فاز جامد عبور می‌کند. باید دقت شود تا فاز جاذب بین مرحله آماده‌سازی و مرحله عبور نمونه خشک نشود در غیر این صورت آنالیت‌ها به خوبی بازداری نشده و بازیافت‌های ضعیفی بدست می‌آید. اگر جاذب برای بیش از چند دقیقه خشک شود باید مرحله آماده‌سازی مجدداً انجام شود و اگر دوباره آماده‌سازی انجام نشود بازیافت آنالیت ناقص خواهد بود.



شکل (۲-۱) - مراحل مختلف استخراج با فاز جامد

^۱ -Condition

مرحله دوم عبور نمونه از داخل فاز جامد است. بسته به نوع سیستم مورد استفاده، حجم‌های نمونه می‌تواند بین یک میلی لیتر تا یک لیتر تغییر کند. نمونه ممکن است با استفاده از نیروی جاذبه، پمپ کردن و یا ایجاد خلاء، از داخل ستون عبور نماید. سرعت جریان عبوری نمونه از داخل جاذب باید به اندازه کافی پایین باشد تا با بازداري مؤثر آنالیت‌ها بر روی جاذب تغلیظ شوند. اگر چه اجزای بافت می‌تواند توسط فاز جامد بازداري شود ولی اکثر آنها از داخل فاز جامد عبور می‌کنند و در نتیجه خالص‌سازی نمونه امکان پذیر می‌شود.

مرحله سوم شستن جامد جاذب با یک حلال مناسب و دارای قدرت شویش پایین می باشد. اجزای بافت جذب شده بر روی فاز جامد توسط حلال شسته می‌شوند بدون اینکه آنالیت‌ها واجذب شوند. همچنین اگر آب در آنالیز آنالیت استخراج شده مشکل‌ساز باشد آنگاه یک مرحله خشک کردن جهت حذف آب از سطح فاز جامد توصیه می‌شود.

مرحله نهایی شامل شستن آنالیت‌های مورد نظر با حلال مناسب است بدون اینکه اجزای بافت بازداري شده واجذب شوند. حجم حلال شوینده باید طوری انتخاب شود تا بازیافت کمی آنالیت‌ها همراه با حداقل رقیق‌سازی امکان پذیر شود. بعلاوه سرعت جریان شوینده برای اطمینان از شویش کامل باید بدقت تنظیم شود [۴۴].

۲-۱-۴- بازداري عناصر در سطح غلظتی بسیار پایین بر روی جاذب

برای پیش تغلیظ عناصر در سطح غلظتی بسیار پایین باید آنها را بر روی فاز جاذب جذب نمود. مکانیسم جذب به طبیعت جاذب بستگی دارد و ممکن است شامل جذب ساده، کی‌لیت شدن یا مبادله یونی باشد. همچنین ممکن است از فرایند استخراج با فاز جامد زوج - یون^۱ استفاده شود.

۱ - Ion pair solid phase extraction

۲-۱-۴-۱- جذب

عناصر در حد غلظتی بسیار کم معمولاً از طریق نیروهای واندروالسی و یا بر هم کنش‌های آگریزی بر روی فاز جامد بسیار غیر قطبی (فاز معکوس) جذب می‌شوند. اکتا دسیل سیلیکا (C18-silica) متداول‌ترین جاذب فاز معکوس است. اخیراً فازهای پلیمری معکوس بویژه کوپلیمر استیرن-دی‌وینیل بنزن ارائه شده است. هنگامی که آنالیت دارای الکترون‌های π باشد، این نوع پلیمرها امکان برهم کنش‌های $\pi-\pi$ اضافی را فراهم می‌سازند. معمولاً چنین بر هم کنش‌هایی برای سیستم‌های بر-خط مناسب هستند، زیرا چندان قوی نیستند و به سرعت شکسته می‌شوند. با وجود این، چون گونه‌های فلزی به شکل یونی هستند لذا بر روی چنین جاذب‌هایی بازداري نمی‌شوند. معمولاً در این نوع جاذب‌ها فرآیند شستشو با استفاده از حلال‌های آلی همانند متانول یا استونیتریل انجام می‌شود.

۲-۱-۴-۲- کی‌لیت شدن

اتم‌های گروه‌های عاملی توانایی کی‌لیت شدن با عناصر فلزی را دارند. اتم‌هایی مانند نیتروژن (N) موجود در آمینها، گروه‌های آزو، آمیدها و نیتریلها، اکسیژن (به عنوان مثال O موجود در گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل، فنولیک اتر، کربونیل و فسفوریل) و گوگرد (مانند گوگرد موجود در تیولها، تیوکارباماتها و تیواترها) به عنوان عامل کی‌لیت دهنده استفاده می‌شوند. طبیعت گروه‌های عاملی، گزینش‌پذیری لیگاند نسبت به عناصر مختلف را تعیین خواهد کرد. عوامل کی‌لیت دهنده ممکن است برای تشکیل کمپلکس مستقیماً به نمونه اضافی شده و سپس کمپلکس‌های تشکیل شده بر روی جاذب مناسب بازداري شوند. روش دیگر وارد کردن گروه‌های عاملی کی‌لیت دهنده به داخل جاذب است که برای این منظور سه روش وجود دارد:

۱- سنتز جاذب‌های جدید حاوی عوامل کی‌لیت دهنده

۲- پیوند شیمیایی گروه‌های عاملی بر روی جاذب (یا جاذب‌های عامل دار شده)

۳- پیوند فیزیکی گروه‌های عاملی بر روی جاذب از طریق اشباع‌سازی فاز جامد با محلولی از لیگاند کی لیت دهنده.

مشکل اصلی در استفاده از جاذب‌های نوع سه، کنده شدن عامل کی لیت دهنده از روی جاذب جامد در طی مراحل عبور نمونه و شویش است که سبب کاهش عمر جاذب تهیه شده می‌شود. روش‌های مختلف تثبیت لیگاند بطور موفقیت‌آمیزی در پیش تغلیظ، جداسازی مقدار یون‌های فلزی استفاده شده اند [۴۵-۴۸].

پیوند یون‌های فلزی به گروه‌های عاملی کی لیت دهنده به فاکتورهای متعددی وابسته است که این فاکتورها عبارتند از:

۱- طبیعت، بار و اندازه یون‌های فلزی

۲- طبیعت اتم‌های دهنده زوج الکترون در لیگاند

۳- شرایط بافری که در آن استخراج فلز و پیوند شدن به گروه‌های دهنده لیگاند صورت می‌گیرد.

۴- طبیعت فاز جامد (همانند درجه پیوند عرضی برای پلیمرها).

در بعضی از موارد با دانستن مقادیر ثابت‌های تشکیل کمپلکس فلز با عامل کی لیت دهنده می‌توان رفتار جاذب‌های اصلاح شده با عوامل کی لیت دهنده را در پیش تغلیظ عناصر پیشگویی کرد. با وجود این نوع جامد جاذب نیز در فرایند کی لیت شدن مؤثر است و گاهی اوقات منجر به تشکیل کمپلکس‌هایی با استوکیومتری غیر از استوکیومتری مشاهده شده در واکنش همگن می‌شود [۴۹-۵۰].

۲-۱-۵- شویس عناصر از سطح جاذب

نوع شوینده بر اساس تمایل بیشتر عنصر جذب شده به حلال شوینده، در مقایسه با جامد جاذب انتخاب می‌شود تا از شکسته شدن بر همکنش با جاذب اطمینان حاصل شود. بنابراین اگر بازداری بر روی فاز جاذب در اثر کی لیت شدن باشد آنگاه حلال می‌تواند حاوی یک عامل کی لیت دهنده با ثابت تشکیل کمپلکس قویتر باشد. همچنین فرایند شویس ممکن است با استفاده از یک اسید انجام شود که به موجب آن کی لیت شکسته شده و یون های فلزی آزاد می‌شوند. اگر بازداری از طریق فرآیند مبادله یونی صورت گیرد آنگاه بدلیل وابسته بودن فرایند مبادله یونی به pH ممکن است از شوینده هایی با pH های مختلف همانند محلول های اسیدی استفاده شود. شویس گزینشی گونه مورد نظر بسیار حائز اهمیت است. بنابراین اگر یون های فلزی قوی تر از ترکیبات مزاحم بازداری شده باشند، باید از حلالی با قدرت شویس متوسط، قبل از شستشوی گونه های مورد نظر استفاده شود [۴۴].

۲-۱-۶- انواع فازهای جامد

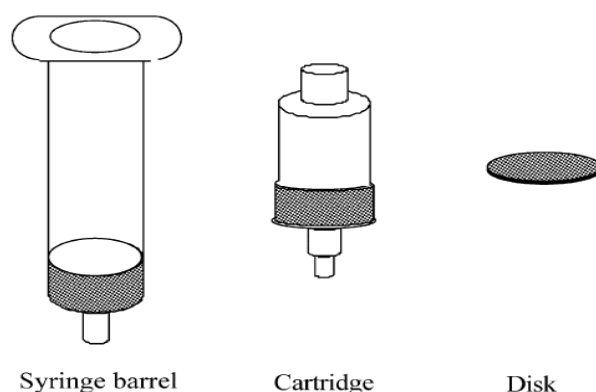
جاذب های جامد معمولاً به فرمهای تجاری مختلف همانند میکروستون^۱، کارتریج^۲، لوله سرنگی^۳ و دیسک^۴ وجود دارند [۵۱-۵۳]. سه نوع از پرکاربردترین جاذبها در شکل (۲-۲) آورده شده است.

^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. با توجه به اینکه امکان پر کردن میکروستون‌ها با جاذب‌های مختلف وجود دارد لذا محدوده وسیع تری از جاذب‌ها را می‌توان در مقایسه با کارتریج‌ها و دیسک‌های تجاری 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 است 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.

۲-۱-۶-۲- کارتریج ها و لوله های سرنگی مصرفی

امروزه کارتریج‌ها و لوله‌های سرنگی جزء پر کاربردترین طرح‌های مورد استفاده در استخراج با فاز جامد هستند و معمولاً از جنس پلی پروپیلن و پلی اتیلن هستند و از مواد پرکننده با گروه‌های عاملی مختلف پر شده‌اند.

جاذب‌های جامد بین دو فیلتر پلی پروپیلن با منافذ ۲۰ میکرومتری قرار داده می‌شوند (گاهی اوقات از فیلترهایی از جنس شیشه استفاده می‌شود) و وزن فاز جامد درون کارتریج‌ها از ۱۰۰ میلی گرم تا یک گرم و بیشتر تغییر می‌کند. حجم لوله‌های سرنگی بین ۱ تا ۲۵ میلی لیتر بوده و وزن پرکننده‌های آن بین ۱۰ میلی گرم تا ۵۰ گرم است. لوله‌های سرنگی دارای نوک استاندارد در قسمت انتهایی هستند که قابلیت اتصال به انواع پمپ‌های خلاء SPE را دارند.

کارتریج‌ها علاوه بر نوک تحتانی دارای نوک فوقانی نیز هستند. بنابراین در این طرح امکان استفاده از فشار مثبت و فشار منفی وجود دارد که از فشرده شدن فاز جاذب جلوگیری می‌کند. از مهمترین معایب کارتریج‌ها و لوله‌های سرنگی می‌توان به سرعت‌های پایین آماده‌سازی نمونه و گرفتگی شان بوسیله ذرات و ترکیبات موجود در بافت نمونه به علت سطح مقطع پایین اشاره نمود. ایجاد کانال در داخل کارتریج، ظرفیت بازداری آنالیت‌ها را کاهش می‌دهد و سبب آلوده شدن آنالیت‌های پیش تغلیظ شده به ناخالصی‌های موجود در مواد پرکننده می‌شود [۵۴-۵۵].

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 [۵۳]. در تهیه دیسکها مواد پرکننده در یک بافت پلی تترافلورواتیلن (PTFE) با ترکیب درصد ۹۰٪ وزنی- وزنی جاذب و ۱۰٪ وزنی- وزنی فیبرهای PTFE جا داده می‌شوند [۵۶]. در انواع دیگر دیسکها از بافت فیبر شیشه‌ای برای نگهداری ذرات جاذب استفاده می‌شود که این ذرات عبور جریان‌های بالا را امکان پذیر می‌سازند.

دیسک‌ها در قطرهای مختلف بین ۴ تا ۹۰ میلی متر در دسترس هستند. دیسک‌هایی با قطر ۴۷ میلی متر جزء پر استفاده‌ترین نوع دیسک‌ها هستند. به علت فضای خالی کم، سطح مقطع بالا و اندازه کوچک ذرات، توزیع آنالیت‌ها در دیسک‌ها بهتر از کارتریج‌ها انجام می‌شود. بنابراین جرم کمتری از ماده جاذب برای حجم مشابه‌ای از نمونه لازم است. بنابراین دیسک‌ها به حجم کمتری از حلال هم در مرحله آماده‌سازی و هم در مرحله شویش نیاز دارند. بعلاوه فشار برگشتی پایین دیسک‌ها امکان استفاده از آنها در سرعت جریان‌های بالا را فراهم می‌سازد و سطح گسترده دیسک‌ها احتمال گرفتگی را به حداقل می‌رساند. همچنین تکنیک‌های جدید نشانند فاز جاذب در داخل دیسک از ایجاد کانال در آن جلوگیری می‌کند 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 است بنابراین برای نمونه‌های حقیقی (همانند آب رودخانه یا دریا دارای مقادیر زیاد مواد آلی طبیعی) گونه‌های فلزی بطور کامل و کمی بازداری نمی‌شوند. دیسک‌ها برای آنالیت‌هایی توصیه می‌شوند که برهم کنش قوی با فاز جاذب داشته باشند.

۲-۱-۷- مزایای SPE

استخراج‌های مایع - مایع برای پیش تغلیظ عناصر در غلظت‌های بسیار پایین معمولاً وقت‌گیر و پرمسرت هستند. بعلاوه به کنترل شدید شرایط استخراجی همانند دما، pH و قدرت یونی نیاز است. در نتیجه امروزه روش SPE جایگزین روش‌های کلاسیک استخراج مایع-مایع شده است. این تکنیک به علت کاستن مصرف حلال آلی، قیمت و زمان استخراج بسیار جالب است [۵۷]. همچنین رسیدن به درصد‌های بازیافت و فاکتورهای تغلیظ بالا در این روش امکان‌پذیر می‌باشد [۵۸]. SPE می‌تواند بطور بر- خط به تکنیک‌های تجزیه‌ای همانند کروماتوگرافی مایع، اسپکترومتری جذب اتمی و یا

اسپکترومتری پلاسمای جفت شده القایی (ICP) متصل شود. کاربردهای SPE به علت وجود جاذب-های جامد متعدد وسیع تر از روش LLE هستند. مزایای SPE در قسمت ذیل آورده شده است.

۲-۱-۷-۱- پیش تغلیظ

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

۲-۱-۷-۲- نگهداری و ذخیره‌سازی گونه‌ها

با استفاده از SPE می‌توان آنالیت‌های مورد نظر را در محل نمونه برداری بر روی فاز جامد جذب نمود، سپس نمونه‌های ذخیره شده را جهت آنالیز به آزمایشگاه منتقل نموده و یا برای مدت چند روز گونه‌های فلزی را نگهداری کرد [۵۹-۶۰، ۵۵-۵۳]. این کاربرد SPE برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم عناصر بسیار حائز اهمیت است. زیرا انتقال مستقیم نمونه به آزمایشگاه و نگهداری آن تا زمان آنالیز مشکلاتی را به همراه خواهد داشت از جمله اینکه ممکن است آنالیت در طی این زمان دستخوش تغییراتی شود. بعلاوه فضای اشغال شده توسط جاذب‌های جامد بسیار کم است و از نگهداری ظروف حجیم اجتناب می‌شود.

۲-۱-۷-۳- گزینش پذیری بالا

گاهی اوقات SPE استخراج گزینش پذیر و پیش تغلیظ یک عنصر خاص را امکان پذیر می‌سازد. به عنوان مثال در هنگام آشکارسازی 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 [۶۱]. همچنین ممکن است بعضی از گونه‌های یک فلز بر روی فاز جامد بازداری شده و سایر گونه‌های آن عبور کنند، در نتیجه گونه شناسی با استفاده از SPE میسر می‌شود [۶۲]. بعلاوه از این گزینش پذیری بالا می‌توان در جهت حذف ترکیبات مزاحم در تعیین فلزات (همانند ترکیبات چربی در نمونه‌های بیولوژیکی) استفاده نمود [۶۳].

۲-۱-۷-۴- 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. در سیستم‌های بر-خط چون تمام حجم آنالیز می‌شود، لذا حجم نمونه مورد نیاز برای SPE کاهش می‌یابد. برای نمونه‌های پیچیده، سیستم‌های بر-خط SPE ترجیح داده می‌شوند، زیرا انعطاف پذیری این روش‌ها بالا بوده و امکان تجزیه نمونه استخراج شده با روش‌های مختلف تجزیه‌ای وجود دارد [۶۴].

۲-۱-۸- اتصال بر- خط SPE به اسپکترومتری جذب اتمی

اولئن و همکارانش [۶۵] و فانگ و همکارانش [۶۶، ۶۷] برای اولین بار سیستم بر-خط پیش تغلیظ تزریق جریان متصل به اسپکترومتری جذب اتمی شعله^۱ (FAAS) را گزارش کردند. آن‌ها از میکروستون‌های پر شده با مبادله کننده کاتیونی استفاده کردند. بعدها این محققین همین سیستم را به دستگاه ET-AAS^۲ متصل کردند [۶۴]. از آن به بعد مقالات متعددی در زمینه پیش تغلیظ بر-خط با اسپکترومتری جذب اتمی با سیستمهای تجزیه ای تزریق در جریان^۳ گزارش شده است. جاذب‌هایی که در سیستم پیش تغلیظ تزریق پیوسته استفاده می‌شوند باید آنالیتها را سریعاً جذب کرده و به دنبال آن فرایند واجذبشان نیز سریع باشد. به علاوه گزینش پذیری جاذب‌ها باید به اندازه کافی بالا باشد. 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. در این سیستم‌ها مبنای انتخاب عوامل کمپلکس دهنده واکنش سریع آنها با فلزات است.

۲-۲- آنالیز با تزریق در جریان (FIA)

در چندین سال گذشته یکی از پیشرفتهای مهم در شیمی تجزیه که تحول زیادی در تجزیه مواد مختلف ایجاد کرده است، ابداع سیستمهای تجزیه خودکار بوده است. این سیستمها که قادرند نتایج تجزیه‌ای 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 زیاد تجزیه با قیمت ارزان انجام شود 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 زمینه های مختلف پیدا کرده‌اند. در کنترل کیفی فرآیندهای صنعتی و برای اندازه‌گیری روزمره انواع

^۱ -Flame atomic absorption spectrometry (FAAS)

^۲ -Electro thermal atomic absorption spectrometry

^۳ -Flow injection analysis

مختلفی از ذرات و گونه‌های شیمیایی موجود در هوا، خاک و محصولات دارویی و کشاورزی از روشهای تجزیه خودکار استفاده می شود [۶۸].

روش تجزیه‌ای تزریق در جریان یکی از انواع روشهای تجزیه خودکار می‌باشد که در سالهای 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.

۲-۲-۱- تاریخچه

روش تجزیه ای تزریق در جریان برای اولین بار در سال ۱۹۷۵ توسط روزیکا و هانسن^۱ و با انتشار مقاله‌ای معرفی شد [۶۹]، این روش از روشهای آنالیز جریانی قطعه قطعه^۲ که در سالهای ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰ رایج شده بودند، منتج شد. در سیستمهای جریانی قطعه قطعه، نمونه‌ها بوسیله 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 صورتی که 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، 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)

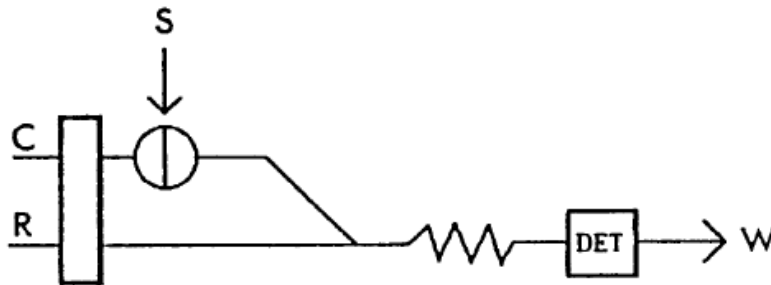
ج- اختلاط تکرار پذیر نمونه و واکنشگر (به دلیل عدم حضور هوا) [۶۹].

^۱ - Ruzika and Hansen

^۲ -Segmented flow analysis

۲-۲-۲- دستگاہوری^۱

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

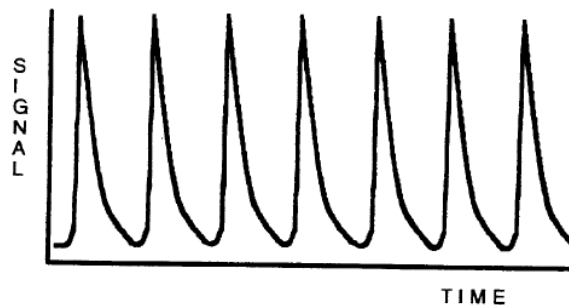
در اینجا نمونه از طریق یک سیستم تزریق، به سیال غیر واکنشگر که نقش حامل را دارد، وارد می‌شود. معمولاً حامل ممکن است محلول بافر، محلولی از یک نمک و یا آب باشد. توده نمونه درون لوله حرکت کرده و در محل لوله T شکل (ناحیه اختلاط) با محلول واکنشگر، که از طریق لوله دیگری و توسط یک پمپ (معمولاً پمپ پرستالتیک^۲) به طرف ناحیه اختلاط انتقال می‌یابد، 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 [۷۰].

همچنان که در بخش (۲-۲-۱) بیان شد یکی از مزایای FIA تکرارپذیری بالای این سیستم تجزیه‌ای است. شکل (۲-۴) پاسخ یک آشکارساز نوعی را در یک سیستم FIA، برای یک محلول رنگی

^۱ - Instrumentation

^۲ - Peristaltic pump

که به صورت تکرار پذیر به سیستم تزریق شده نشان می‌دهد. از روی این شکل تکرار پذیری بسیار عالی سیستمهای FIA به خوبی مشخص است [۷۰].



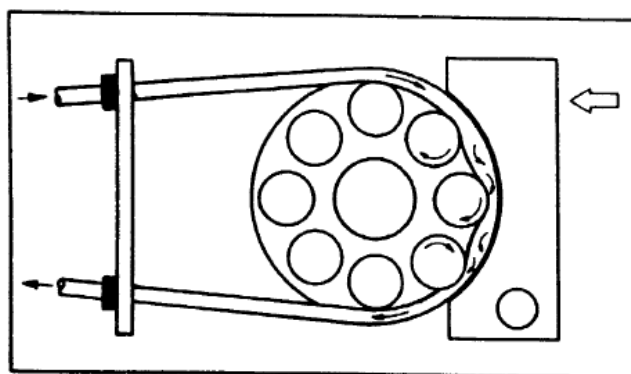
شکل (۴-۲) - پاسخ یک آشکار ساز نوعی به محلول رنگی که به طور متوالی به سیستم تزریق شده است

۳-۲-۲- اجزای اساسی در سیستم FIA

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

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

انتقال محلول در سیستم تجزیه‌ای تزریق در جریان، دارای اهمیت زیادی است. محلولها باید در یک سرعت جریان ثابت و با کمترین ضربه، در سیستم جریان یابند. روش‌های گوناگونی برای انتقال محلولها در سیستمهای جریانی وجود دارند. استفاده از پمپ پریستالتیک معمولی‌ترین روش انتقال نمونه و واکنشگرها در این سیستمها می‌باشد. پمپ پریستالتیک، وسیله‌ای است که با غلطکهای خود سیال را در داخل لوله‌های پلاستیکی فشرده و به جلو می‌راند. اساس کار یک پمپ پریستالتیک در شکل (۵-۲) نشان داده شده است. همان طوری که 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 (۵-۲) - نمایش اثر متقابل غلطکهای پمپ پریستالتیک و لوله‌های آن

پمپ‌های جدید معمولاً ۸ تا ۱۰ غلطک دارند که در یک آرایش دایره‌ای قرار گرفته‌اند و هر لحظه نیمی از غلطکها با لوله‌ها در تماس هستند، این امر باعث می‌شود که جریان ایجاد شده در داخل لوله‌ها تقریباً فاقد ضربه باشد. سرعت جریان محلولها را می‌توان با تنظیم سرعت موتور و انتخاب قطر داخلی لوله‌ها کنترل کرد. امروزه لوله‌هایی با قطرهای داخلی متنوع از ۴ - ۰/۲۵ میلی‌متر در دسترس هستند که امکان ایجاد جریانهایی از ۴۰ - ۰/۰۰۰۵ 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 می‌باشند. معمولاً لوله‌ها از جنس پلی وینیل کلراید، سیلیکون و دیگر مواد پلاستیکی ساخته می‌شوند. 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 [۶۸].

^۱ -Poly vinyl chloride

۲-۲-۳-۲- ماریپیج واکنش^۱

همچنان که در شکل (۲-۳) نشان داده شده است، در اغلب سیستمهای تزریق در جریان، یک لوله ماریپیچی وجود دارد که به ماریپیج مخلوط کننده یا ماریپیج واکنش معروف است و هدف از تعبیه آن، افزایش اختلاط شعاعی نمونه و واکنشگر با همدیگر می باشد تا علامت ایجاد شده از این اختلاط بزرگتر و مشخص تر باشد [۶۸].

۲-۲-۳-۳- سیستمهای تزریق نمونه^۲

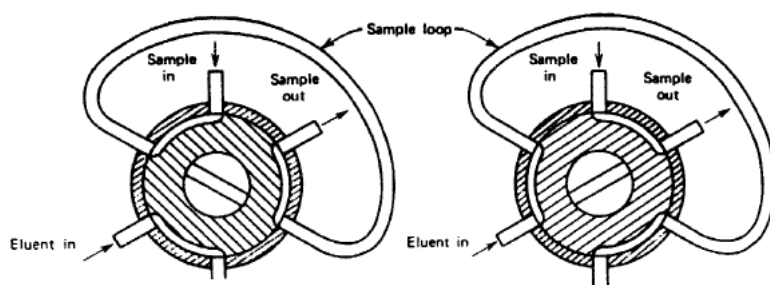
سیستمهای تزریق نمونه در روشهای تجزیه‌ای تزریق در جریان، مشابه سیستمهای تزریقی کروماتوگرافی مایع به خصوص HPLC می باشند. برای یک تجزیه موفق لازم است که محلول نمونه با سرعت و به صورت یک توده واحد از مایع تزریق شده و در هنگام تزریق در جریان حاصل اغتشاش ایجاد نکند، به همین دلیل مطمئن ترین راه تزریق نمونه در جریان پیوسته استفاده از شیر تزریق چرخان^۳ و مدار نمونه برداری^۴ 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. حجم مدار نمونه برداری بسته به حجم تزریق قابل تغییر است و معمولاً در محدوده ۲۰۰-۵ میکرو لیتر قرار دارد [۶۸].

¹ -Reaction coil

² -Injectors

³ -Rotatory injection valve

⁴ -Sampling loop



شکل (۶-۲) - سیستم تزریق شش قسمتی [۶۸]

۲-۲-۳-۴ - آشکار سازها^۱

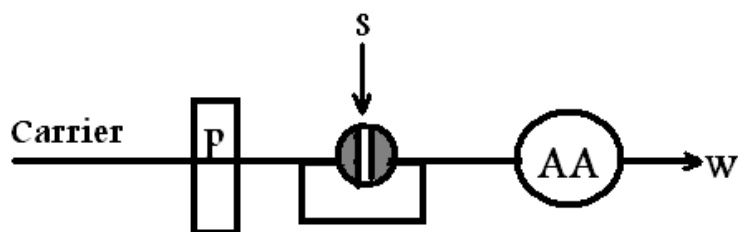
آشکارسازهایی که در سیستم‌های تزریق جریانی استفاده می‌شوند، مشابه آشکارسازهای HPLC می‌باشند. از انواع آشکارسازهایی که مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به جذب و نشر اتمی، جذب ملکولی، فلوئورسانس ملکولی، روشهای الکتروشیمیایی، شکست سنجی، کدرسنجی، طیف سنجی زیر قرمز با تبدیل فوریه، طیف سنجی رامان، طیف سنجی جرمی و روشهای رنگ سنجی اشاره نمود [۶۸].

۲-۲-۴ - 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.

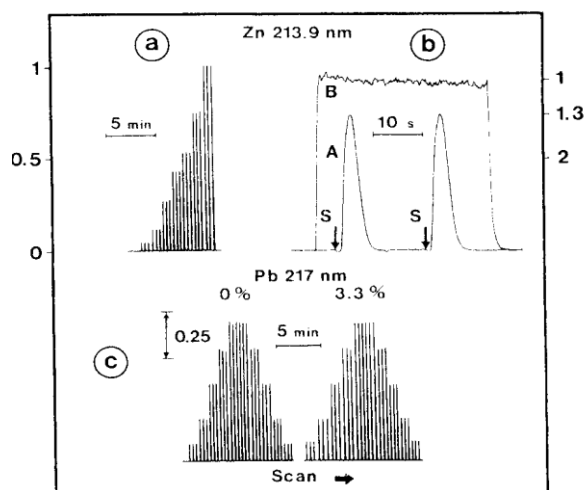
مثالی از کاربرد FIA در انتقال نمونه، ترکیب آن با اسپکترومتری جذب اتمی است. اسپکترومتری جذب اتمی یکی از چندین دستگاههای تجزیه‌ای است که کارایی آن در ترکیب با FIA بسیار افزایش می‌یابد. شکل (۷-۲) یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله را نشان می‌دهد.

^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 می‌کند که این امر در شکل (۸-۲) نشان داده شده است.



شکل (۸-۲) - از سیستم ساده تزریق در جریان پیوسته با آشکارساز اسپکترومتری جذب اتمی برای تعیین یون‌های فلزات استفاده می‌شود. آزمایش در شرایط: سرعت جریان ۴/۹ میلی لیتر بر دقیقه و حجم تزریقی نمونه ۱۵۰ میکرو لیتر انجام شده است. a- منحنی درجه بندی فلز روی در گستره ۲/۰ - ۰/۱ میکرو گرم بر میلی لیتر b- پاسخ ثبت شده به ازای ۱/۵ میکرو گرم بر میلی لیتر روی c- منحنی درجه بندی مربوط به سرب در گستره ۲۰-۲ میکرو گرم بر میلی لیتر در حضور ۰٪ و ۳/۳٪ محلول سدیم کلراید

از دیگر مزایای ترکیب روش FIA با روش جذب اتمی افزایش فرکانس نمونه‌برداری است. آنچه که دارای اهمیت است این است که در طی زمان لازم برای وارد کردن یک نمونه به دستگاه جذب

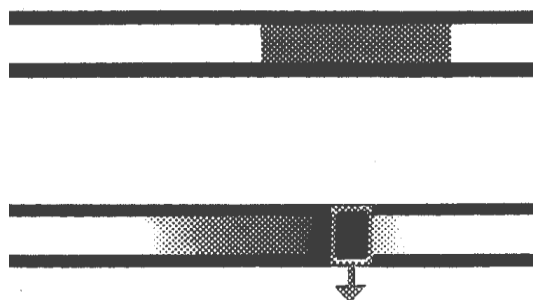
اتمی به روش معمولی، می توان با روش FIA دو نمونه جداگانه را تزریق نمود. بعلاوه همانگونه که در شکل (۸-۲) قابل مشاهده است روش FIA دقت و صحت روش را بالا می برد.

مزیت دیگر این روش این است که آشکارساز نیاز به مدت زمان کوتاهی برای نمایش سیگنال نمونه دارد و در بقیه ی زمان آشکارساز، توسط محلول حاصل تمیز می شود، 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 می رسد.

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 به AAS به صورت برخط استفاده شده است لذا در بخش های بعدی مروری بر این کاربرد FIA می شود.

۲-۲-۵- روش پیش تغلیظ بر - خط نمونه به روش FIA

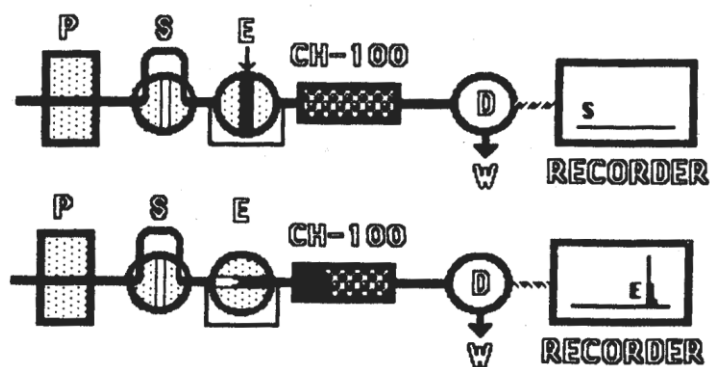
قواعد تکنیک پیش تغلیظ بوسیله روش FIA در شکل (۹-۲) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل مشاهده می شود با عبور نمونه از میان یک ستون کوچک پر شده با جاذب غلظت آنالیت در ستون افزایش می یابد و سپس آنالیت به وسیله ی حجم کوچکی از محلول شسته می شود. بعلاوه در شکل (۹-۲) پراکندگی کم برای حجم های نسبتاً زیاد محلول نمونه، نشان داده شده است.



شکل (۹-۲) - اساس روش پیش تغلیظ توسط FIA

این روش برای دست یابی به حساسیت های بالا در اندازه گیری مقادیر خیلی کم کاتیون عناصر در محلول های خیلی رقیق با آشکارسازی توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله استفاده می شود. هر چرخه نمونه گیری شامل دو عملیات جداگانه پیش تغلیظ و شویش می باشد.

ساده ترین روش، سیستم FIA تک کاناله است که دارای دو دریچه می باشد. در ابتدا حجم زیادی از نمونه (مثلاً ۵ میلی لیتر) توسط دریچه ی (S) به درون جریان حامل تزریق می شود و به جلو رانده می شود. سپس حجمی کوچک از شوینده (همانند ۵۰ میکرولیتر از نیتریک اسید ۱ مولار) توسط دریچه ی دوم (E) تزریق می شود و آنالیتی را که در حدود ۱۰۰ برابر پیش تغلیظ شده است به سمت آشکارساز می برد. مهمترین مزیت پیش تغلیظ به صورت بر - خط این است که نمونه و استانداردها متحمل رفتار مشابهی از زمان تزریق تا زمان آشکارسازی می شوند و ستون جاذب به صورت مشابه برای همه ی نمونه ها و استانداردها استفاده می گردد . در نتیجه هندسه ی جریان و واکنش هایی که به دنبال آن رخ می دهد در سیستم FIA به صورت دقیق و تکرارپذیر انجام می شود. در این روش جذب کمی آنالیت از محلول شرط لازم نمی باشد اما شستشوی پس از آن بایستی به صورت کمی انجام شود. افراد دیگر طرح موجود در شکل (۲-۱۰) را اصلاح کردند و سیستمی با دو پمپ پیش تغلیظ ارائه دادند که به طور متناوب کار می کنند. مزیت این طرح این است که هنگامی که یک ستون در مرحله ی پیش تغلیظ است ستون دیگر در مرحله شویش است یا برعکس. همان گونه که چرخه ی عملکرد هر یک از ستون ها شامل مرحله بارگیری (زمانی که نمونه به درون حلقه داخلی نمونه تزریق می شود)، مرحله تبادل یون و مرحله شویش می باشد. مرحله شویش بسیار سریعتر از مرحله بارگذاری



شکل (۲-۱۰) - سیستم ساده تک کاناله با دو دریچه FIA برای پیش تعبیض بر - خط مقادیر بسیار کم یونهای فلزی

است. در نتیجه با این طرح تنها هدف دست یافتنی اصلاح فرکانس نمونه گذاری می باشد. نمی توان اصلاحاتی در مرحله شویش انجام داد زیرا مراحل تعیین کننده سرعت مراحل بارگیری و تبادل یون است.

۳-۲- طیف سنجی جذب اتمی

۳-۲-۱- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی

تجزیه مقادیر کم با پیشرفت علم و تکنولوژی روز به روز اهمیت بیشتری پیدا کرده و روش ها و دستگاه های ویژه ای را برای تجزیه سریع و حساستر غلظت های پایین فلزات در محلول های آبی می طلبد. روش جذب اتمی با شعله و یا کوره گرافیتی یکی از این تکنیک ها بوده و می تواند برای تجزیه حدود ۷۰ عنصر با دقت و حساسیت عالی و انحراف استاندارد بهتر از ۱٪ به کار رود. اولین بار والش طرح جذب اتمی را در سال ۱۹۵۳ ارائه داد و کاربرد واقعی جذب اتمی برای تجزیه شیمیایی در سال ۱۹۵۵ توسط والش^۱، آلکیمید^۲، میلانز^۳ نشان داده شد و در نهایت اولین دستگاه تجاری جذب اتمی در سال ۱۹۵۹ وارد بازار شد [۷۱].

^۱ -Walsh

^۲ -Alkemade

^۳ -Milatz

۲-۳-۲- دستگاہوری جذب اتمی

اجزای سازنده ی دستگاہهای اسپکتروسکوپی جذب اتمی عبارتند از :

منبع تابش

نگهدارنده نمونه

طول موج گزین

آشکار ساز

تقویت کننده

پردازشگر علامت

۲-۳-۳- منابع تابش اولیه

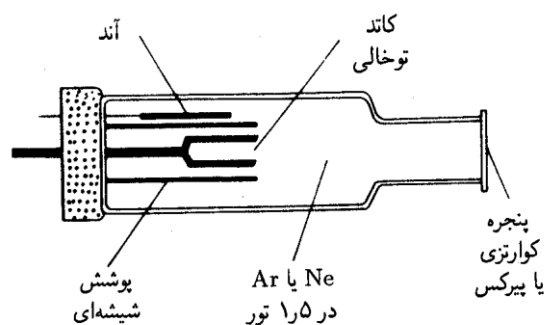
متداولترین منابع تابش مقدماتی مورد استفاده لامپ کاتدی توخالی^۱ (HCL) و لامپ تخلیه بدون الکتروود^۲ (EDL) هستند . هر دو این لامپها بر اساس تخلیه در فشار پایین میباشند. لامپهای کاتدی تو خالی (HCL) متداولترین منبع برای اندازه گیریهای جذب اتمی، است. تصویر این لامپ در شکل (۲-۱۱) نشان داده شده است. این لامپ متشکل از یک لوله شیشه‌ای با دیواره ضخیم است که در یک سر آن پنجره‌ای شفاف تعبیه شده است. دو سیم تنگستن در داخل سر دیگر لوله لحیم شده‌اند. یکی از این سیمها به عنوان آند عمل می‌کند. به انتهای سیم دیگر یک استوانه 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 اندازه

^۱ -Hollow Cathod Lamp(HCL)

^۲ -Electrodeless Discharge Lamp

کافی بزرگ باشد، کاتیون‌های گازی انرژی جنبشی کافی برای کندن بعضی از اتم‌های فلزی از سطح کاتد را کسب و یک ابر اتمی تولید می‌کند. این فرایند را بیرون اندازی^۱ می‌نامند.

بخشی از اتم‌های فلزی بیرون انداخته شده در حالت‌های برانگیخته‌اند و بنابراین تابش ویژه 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 [۷۲].



شکل (۲-۱۱) - شمایی از سطح مقطع یک لامپ کاتدی تو خالی [۷۲]

۲-۳-۴- اتم سازها در جذب اتمی

در یک تجزیه اتمی عناصر موجود در نمونه باید به صورت ذرات اتمی و خنثی کاهیده شده و تبخیر گردند. سپس به طریقی در مسیر پرتو تابش پاشیده شوند که تعداد اتم‌ها به نحو تکرارپذیری متناسب با غلظت آنها در نمونه باشد. یکی از متداول ترین اتم سازها در جذب اتمی، اتم ساز شعله ای است که در اینجا توضیح داده می شود [۷۲].

۲-۳-۴-۱- اتم سازهای شعله ای

اتم سازهای شعله‌ای در اسپکتروفتومتری جذب اتمی، فلوئورسانی و نشری به کار گرفته می‌شوند. از نظر رفتار تکرارپذیری، به نظر می‌رسد که اتم‌سازی با شعله بر روش‌هایی مانند تبخیر

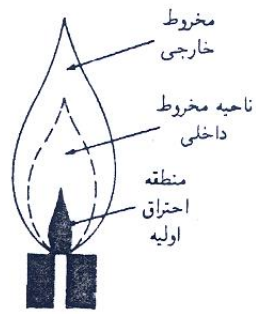
^۱ -Sputtering

الکتروگرمایی، قوس الکتریکی، جرقه الکتریکی و ... به استثنای پلاسمای جفت شده القایی برتری دارد. از نظر کارایی نمونه برداری و بنابراین حساسیت، سایر روش‌های اتم‌سازی خیلی بهترند. علت این عیب روش‌های شعله‌ای کوتاه بودن زمان توقف اتم‌های آزاد در مسیر جذب بوده در نتیجه موجب بازده پایین سیستم مشعل - مه پاش می‌شود. عامل دیگر رقیق سازی اتم‌های آن با گازهای احتراقی می‌باشد.

۲-۳-۴-۲- ساختار شعله

نواحی مهم یک شعله شامل منطقه احتراق اولیه، ناحیه مخروط داخلی و ناحیه مخروط خارجی می‌شود. نواحی مهم شعله در شکل (۲-۱۳) نشان داده شده است. ظاهر و اندازه‌ی نسبی این نواحی با نسبت سوخت به اکسنده و همچنین نوع سوخت و اکسنده تغییر قابل توجهی می‌کند. منطقه‌ی احتراق اولیه با نورتابی آبی رنگ خود که از طیف‌های نورانی CH و C_2 و سایر رادیکال‌ها ناشی می‌شود، قابل تشخیص است. تعادل گرمایی معمولاً در این ناحیه برقرار نمی‌شود و به همین دلیل از منطقه‌ی احتراق اولیه به ندرت در اسپکتروسکوپی شعله‌ای استفاده می‌شود.

ناحیه مخروط داخلی در شعله‌های هیدروکربنی استوکیومتری نسبتاً باریک است و ارتفاع آن ممکن است در منابع با سوخت غنی استیلن-اکسیژن یا استیلن-نیتروز اکسید به چند سانتی‌متر برسد. این منطقه اغلب غنی از اتم‌های آزاد است و پر استفاده‌ترین قسمت شعله در اسپکترومتری اتمی است. مخروط خارجی یک منطقه‌ی واکنش ثانویه است که در آن محصولات مخروط داخلی به اکسیدهای مولکولی پایدار تبدیل و سپس به محیط اطراف پاشیده می‌شوند [۷۲].



شکل (۲-۱۲) ساختار شعله

۲-۳-۴-۳- مه پاش

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

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

¹ -Pneumatic Nebulizer

² -Frit Nebulizer

³ -Ultrasonic Nebulizer

⁴ -High Solid Nebulizer

⁵ -Isolated Droplet Generator Nebulizer

۲-۳-۴-۴- مه پاش بادی

متداولترین مه پاشها، نوع بادی آنها است. این مه پاشها به دو صورت مه پاشهای بادی متحدالمرکز^۱ و مه پاشهای بادی عمومی^۲ وجود دارند. در این مه پاشها یک جریان متراکم گاز (اکسیدان)، محلول را به صورت مه یا افشانه در می آورد [۷۲].

سرعت و راندمان مه پاشی به پارامترهای زیر وابسته است :

- میزان افت فشار در طول لوله‌های موئینه نمونه

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

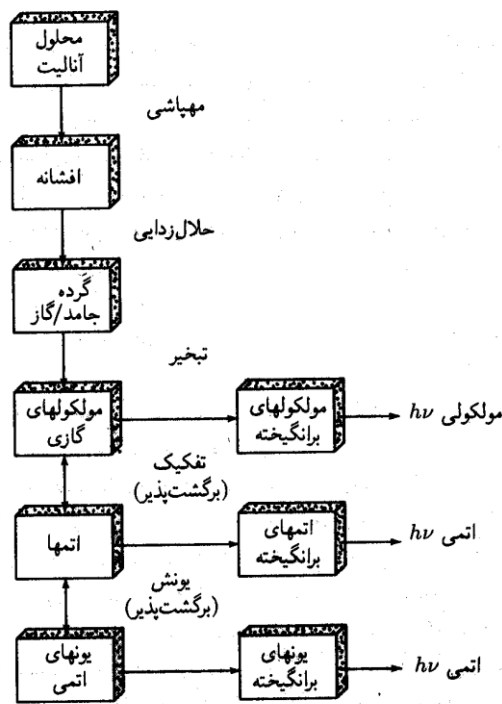
- ویسکوزیته محلول (اثر معکوس)

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

فرآیندهای لازم برای تبدیل محلول نمونه به بخار اتمی با وارد کردن پیوسته نمونه به اتم‌ساز، در شکل (۲-۱۴) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود سیستم وارد کننده نمونه، نمونه را به صورت افشانه‌ای با قطرات بسیار ریز به محیط شعله وارد می‌کند. چنین فرآیندی به اصطلاح مه پاشی نامیده می‌شود. دمای بالای شعله باعث تبخیر حلال و سپس تبخیر آئروسول خشک باقیمانده می‌شود. هنگامی که اتم‌های آزاد شکل می‌گیرند می‌توانند توسط برخورد با تابش برانگیخته شده تا خطوط طیفی حاصل شود و یا با تشکیل اتم‌های آزاد باعث کاهش شدت تابش منبع می‌شوند [۷۲].

¹ -Concentric Pneumatic Nebulizer

² -Angular or Cross Flow Pnumatic Nebulizer



شکل (۲-۱۳) - فرایندهای انجام شده طی اتمسازی

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

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

$$I = I_0 e^{-a \cdot b \cdot c} \quad (1-1)$$

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

اگر چه اصول پایه‌ای قانون بیر - لامبرت در اسپکتروسکوپی جذب اتمی به کار برده می‌شود، ولی در عمل به کار بردن این رابطه به صورتی که هست برای اندازه‌گیری غلظت آنالیت، امکانپذیر نمی‌باشد. زیرا در اسپکتروسکوپی مولکولی محلول‌های مورد تجزیه یکنواخت بوده و غلظت مولکولی

در تمام طول مسیر جذب نور ثابت می‌باشد. ولی در یک سیستم از اتم‌های آزاد، غلظت اتم‌های آزاد در طول مسیر جذب نور ثابت نمی‌ماند. به این دلیل قانون بیر- لامبرت را نمی‌توان مستقیماً برای تعیین غلظت اتم‌های آزاد از محلول نمونه به کار برد. از طرف دیگر تعداد اتم‌ها در مسیر نور در حالت تعادل ترمودینامیکی با محلول نمونه و با محصولات احتراق می‌باشند. هم چنین تعداد اتم‌های آزاد به غلظت فلز نمونه بستگی دارد. بنابراین می‌توان یک منحنی استاندارد که میزان جذب را به غلظت ارتباط می‌دهد رسم کرد و از آن برای اهداف تجزیه ای استفاده نمود [۷۳].

فصل سوم

تجربہ

پیش تغلیظ و اندازه‌گیری پیوسته مقادیر بسیار کم سرب به روش جذب اتمی

با توجه به اینکه سرب عنصری سمی است و حتی در مقادیر بسیار کم آن هم ایجاد سمیت می‌نماید اندازه‌گیری دقیق و صحیح آن در نمونه‌های مختلف محیطی از اهمیت زیادی برخوردار است. در این پروژه یک روش بسیار حساس برای اندازه‌گیری سرب بر اساس پیش تغلیظ جریان پیوسته و اسپکترومتری جذب اتمی ارائه خواهد شد.

۳-۱- مواد شیمیایی و محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیه ی آنها

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

ماده	فرمول	شرکت
سرب نیترات	$Pb(NO_3)_2$	مرک
نیتریک اسید	HNO_3	مرک
سولفوریک اسید	H_2SO_4	مرک
سدیم دی هیدروژن فسفات	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	مرک
دی پتاسیم هیدروژن فسفات	$K_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	مرک
۲-هیدروکسی نفتالدهید	$C_8H_{11}O_2$	مرک
دی اتیلن تری آمین	$C_4H_{13}N_3$	مرک
دی اکسان	C_4H_8O	مرک

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

محلول سرب با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از انحلال ۰/۱۵۹۸ گرم از نمک سرب (II) نیترات ۹۹/۰ درصد در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. محلول‌های با غلظت کمتر در هر روز از محلول غلیظ تهیه می‌شد.

محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار از انحلال ۱۶/۶ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ (مرک)

در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد.

محلول بافر با $\text{pH}=7.5$ از اختلاط حجم‌های معین از محلول‌های $1/15$ مولار سدیم دی هیدروژن فسفات و $1/15$ مولار دی پتاسیم هیدروژن فسفات و تنظیم pH محلول به کمک pH متر تهیه شد.

۳-۲- تهیه لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین

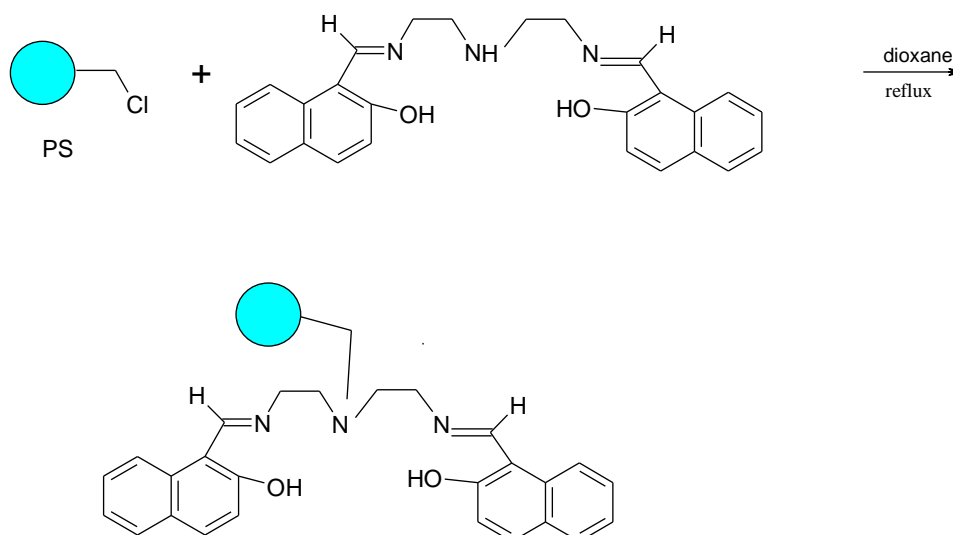
لیگاند طبق روش ذکر شده در مراجع [۷۴-۷۵] تهیه شد. $17/2$ گرم (0.1 مول) 2 - هیدروکسی نفتالدهید در $75/0$ میلی لیتر متانول حل شده و قطره قطره به محلول حاوی $5/15$ گرم (0.50 مول) دی اتیلن تری آمین حل شده در $25/0$ میلی لیتر متانول در یک بالن رفلاکس $250/0$ میلی لیتری اضافه گردید. سپس مخلوط واکنش به مدت یک ساعت رفلاکس گردید. بعد از کاهش حجم محلول به 50 میلی لیتر، اضافی حلال تحت جریان هوا تبخیر شد. در نهایت مایع ویسکوز زرد رنگ حاصل شده در شرایط خلأ خشک گردید.

۳-۳- تهیه پلی استیرن کلرومتیله اصلاح شده با لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو)

ایمینو) دی اتیلن تری آمین

جاذب اصلاح شده طبق روش ذکر شده در مرجع [۷۶] تهیه شد. در یک بالن 100 میلی لیتری مقدار $5/0$ گرم از پلی استیرن کلرومتیله به 50 میلی لیتر دی اکسان اضافه شد. سپس مقدار $2/0$ گرم از لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت دو روز رفلاکس شد. پس از آن محتوی بالن را دکانته کرده و ابتدا چند بار با دی اکسان و سپس چندین بار با متانول شستشو داده شد و جهت خشک کردن به مدت دو ساعت در 100°C قرار داده شد.

واکنش لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی استیرن در شکل (۳-۱) نشان داده شده است [۷۶].



شکل (۳-۱)- واکنش لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین با پلی استیرن

۳-۴- تهیه ستون پیش تغلیظ

برای تهیه ستون پیش تغلیظ از لوله‌های پلی اتیلنی با قطر داخلی ۲ میلی‌متر استفاده شد. ۱۰۰/۰ میلی‌گرم از پلی استیرن اصلاح شده توسط لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین برای پر کردن ستون به طول ۷/۰ سانتی‌متر 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 ۱ دقیقه آب دوبار تقطیر و سپس به مدت ۳۰ ثانیه هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار برای شستشو عبور داده شد. مقدار اضافی اسید با عبور آب دوبار تقطیر تا نزدیک به خنثی شدن شسته شد.

۳-۵- وسایل و دستگاه‌های لازم

تمامی اندازه‌گیری‌ها توسط دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله ای شیمادزو، مدل AA- 670 مجهز به لامپ کاتدی توخالی سرب و شعله ی هوا- استیلن انجام شد. پارامترهای دستگاهی مطابق با شرایط ذکر شده در جدول (۳-۲) تنظیم گردید.

جدول (۲-۳) - شرایط دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای برای اندازه‌گیری سرب

عنصر	سرب
طول موج (nm)	۲۱۷/۰
جریان لامپ (mA)	۷
پهنای شکاف (nm)	۰/۳
سرعت جریان استیلن (L/min)	۱/۸
سرعت جریان هوا (L/min)	۸
ارتفاع شعله (mm)	۶
طول مشعل (cm)	۱۰

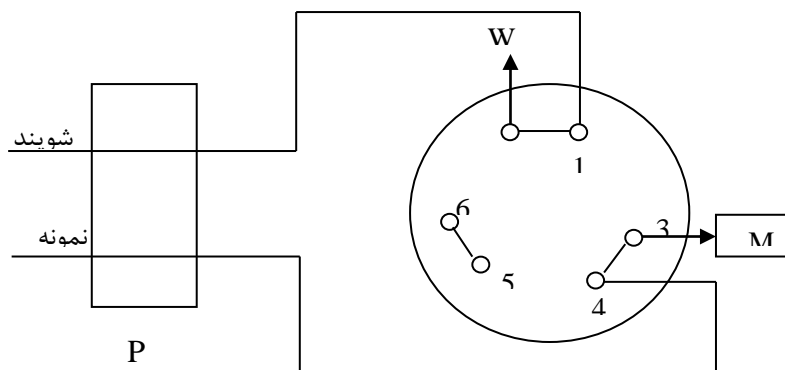
برای تنظیم pH محلول‌های بافری از دستگاه pH متر مدل ۷۴۴ ساخت شرکت متراهم^۱ مجهز به الکتروود شیشه‌ی ترکیبی استفاده شد. برای پمپ کردن محلول نمونه از یک پمپ پریستالتیک مدل ۵۲۰۱ (شرکت هایدولف^۲) مجهز به لوله‌های با جنس تایگون^۳ با قطرهای داخلی متفاوت و سرعت چرخش موتور قابل تنظیم استفاده گردید. سرعت جریان موردنظر از نمونه با بکارگیری لوله‌های تایگون با قطر مناسب و تنظیم سرعت چرخش موتور پمپ تنظیم گردید. شیر انتخاب^۴ شش راهه رئوداین^۵ مدل ۵۰۱۱ ساخت شرکت ساپلکو^۶ برای مراحل پیش تغلیظ و شویش استفاده شد. لوله‌های پلی اتیلنی با قطر ۲ میلی‌متر برای تهیه‌ی ستون فاز جامد استفاده گردید. تصاویر SEM بوسیله‌ی SEM مدل ۳۰ XL ساخت شرکت فیلیپس^۷ به دست آمد. طیف UV-Vis بوسیله‌ی اسپکتروفتومتر شیمادزو مدل UV-۱۶۰ و طیف‌های IR بوسیله‌ی اسپکتروفتومتر شیمادزو مدل IR-۴۷۰ به دست آمد.

1- Metrohm
 2 - Hidolph
 3 - Tygon
 4 - Selection Valve (SV)
 5 - Rheodyne
 6 - Supelco
 7 - Philips

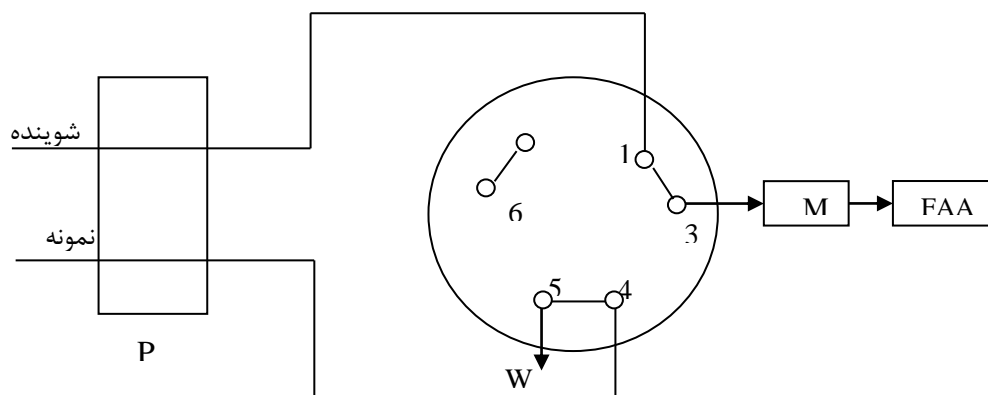
۳-۶- طراحی سیستم پیش تغلیظ جریان پیوسته

سیستم پیش تغلیظ پیوسته که برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز سرب مورد استفاده قرار گرفت، سعی شد تا حد ممکن ساده و بدون پیچیدگی باشد. در شکل (۲-۳) طرح کلی این سیستم در دو حالت پیش تغلیظ و شویش به صورت جداگانه نشان داده شده است.

(الف)



(ب)



شکل (۲-۳) - طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در این پروژه. (الف) طرح شیر انتخاب در حالت پیش تغلیظ. (ب) طرح شیر انتخاب در حالت شویش ستون، که در آن MC: ستون پیش تغلیظ و P: پمپ می باشد.

بر اساس سیستم طراحی شده ستون پیش تغلیظ مستقیماً به شیر انتخاب متصل شده و مقدار نمونه مورد نظر برای پیش تغلیظ بر اساس زمان عبور نمونه از ستون تنظیم می‌شود. به این صورت که ابتدا شیر انتخاب در حالت پیش تغلیظ قرار گرفته و نمونه به کمک پمپ و تحت سرعت جریان مشخصی از ستون عبور داده می‌شود تا اینکه سرب موجود در نمونه بر روی ستون جذب شود. پس از گذشت زمان معینی (بسته به حجم مورد نظر برای پیش تغلیظ) با چرخش شیر انتخاب محلول شوینده از ستون عبور می‌کند و سرب بازدارنده توسط ستون، بوسیله جریانی از شوینده شسته شده و وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شود. سپس سیگنالهای تجزیه‌ای نمونه در این حالت بوسیله دستگاه جذب اتمی ثبت می‌شود. در این سیستم همانطور که مشاهده می‌شود نمونه‌گیری با استفاده از جریان تولید شده به وسیله پمپ صورت می‌گیرد. مزیت این حالت اتلاف زمان کم بین دو تزریق متوالی نمونه و سرعت بیشتر آنالیز است.

۳-۷- روش بهینه سازی عوامل مؤثر بر سیستم مورد استفاده

کلیه روشهای تجزیه‌ای تابعی از عوامل مختلف هستند که هر کدام به نحوی در مکانیسم عمل و هم‌چنین در پاسخ دخالت دارند. در بهینه سازی این عوامل در یک سیستم تجزیه‌ای از روشهای مختلفی می‌توان استفاده کرد. ساده ترین آنها روش تک عاملی می‌باشد. در این روش کلیه عوامل مؤثر، به جز یکی از آنها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و تغییرات یک عامل روی پاسخ سیستم بررسی می‌شود و با انتخاب پاسخ بهینه در این حالت، بقیه عوامل 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. در این کار به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، پارامترهای مختلف شیمیایی و دستگاهی مؤثر بر عملکرد سیستم، مورد بررسی قرار گرفتند که به ترتیب عبارتند از :

۱- pH نمونه

۲- حجم بافر

۳- نوع شوینده

۴- غلظت شوینده

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

۶- حجم پیش تغلیظ

۷- طول ستون (مقدار مواد پر کننده ی ستون)

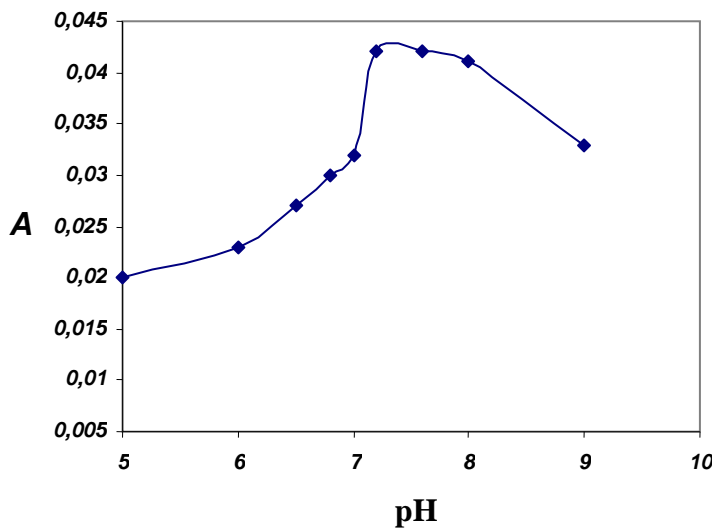
۸- قدرت یونی (اثر نمک)

۳-۷-۱- بررسی و بهینه سازی pH محیط

در این بررسی، ابتدا محلولهای بافر فسفاتی در محدوده $pH = 5.0 - 9.0$ تهیه شدند. در مرحله اندازه گیری ۱۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر سرب بافری شده در pH مورد نظر (به وسیله ۱/۰ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۱۰۰) با عبور از ستون ۷/۰ سانتی متری در سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه پیش تغلیظ شد. پس از گذشت ۱۵۰ ثانیه زمان پیش تغلیظ، مطابق با سیستم طراحی شده در شکل (۳-۳) با چرخش شیر انتخاب در موقعیت عبور شوینده، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد. سپس خروجی ستون که شامل سرب بازداری شده در ستون است وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی گردید. سیگنالهای تجزیه ای برای محلولهای نمونه با pH های مختلف توسط FAAS اندازه گیری و ثبت شدند. سیگنالهای حاصل در جدول (۳-۳) گزارش شده و نمودار حاصل از تغییرات جذب با pH در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود در محدوده pH ۷/۲-۸/۰، مقدار سیگنال بیشتر بوده و شرایط $pH=7.5$ به عنوان pH بهینه برای مطالعات بعدی در نظر گرفته شد.

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

جذب	pH
۰/۰۲۰	۵/۰
۰/۰۲۳	۶/۰
۰/۰۲۷	۶/۵
۰/۰۳۰	۶/۸
۰/۰۳۲	۷/۰
۰/۰۴۲	۷/۲
۰/۰۴۲	۷/۵
۰/۰۴۱	۸/۰
۰/۰۳۳	۹/۰



شکل (۳-۳) - بررسی اثر pH نمونه. شرایط : حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر ، غلظت سرب ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر مورد نظر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۰ سانتی متر و هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه

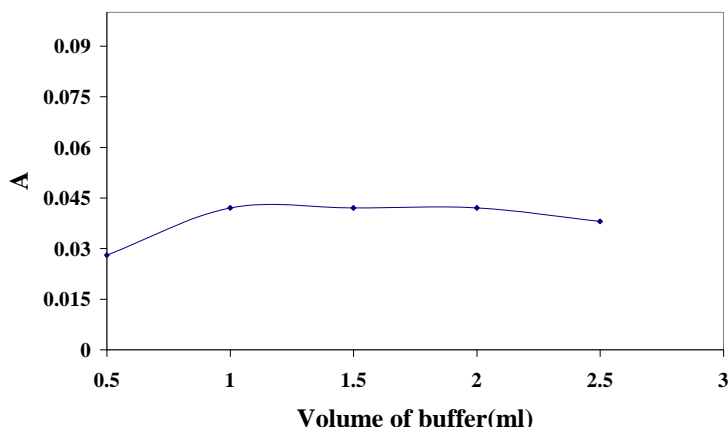
۳-۷-۲- بررسی و بهینه سازی حجم بافر

در این مطالعه، با اضافه کردن بافر با $\text{pH}=7/5$ در محدوده حجمی $2/5-0/50$ میلی لیتر به 100 میلی لیتر محلول $0/10$ میلی گرم بر لیتر سرب، تاثیر حجم بافر بر روی سیگنال تجزیه‌ای بررسی شد. روش کار به این صورت بود:

10 میلی لیتر از هر یک از محلول‌های تهیه شده که حاوی حجم‌های متفاوتی از محلول بافر $\text{pH}=7/5$ بودند با سرعت جریان $4/0$ میلی لیتر بر دقیقه از ستون $7/0$ سانتی‌متری عبور داده شد. پس از گذشت 150 ثانیه زمان پیش تغلیظ، با چرخش شیر انتخاب، هیدروکلریک اسید $2/0$ مولار با سرعت $3/3$ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد. سپس خروجی ستون وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شده و سیگنال جذب هر یک از محلولها ثبت شد. نتایج و نمودار حاصل از این بررسی در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۴) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که حجم بافر در محدوده $2/5-1/0$ میلی لیتر تاثیر زیادی بر سیگنال تجزیه‌ای به دست آمده ندارد. لذا حجم بافر $1/0$ میلی لیتر در بالن حجمی 100 میلی‌لیتری به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. غلظت گونه‌های بافری کننده NaH_2PO_4 و K_2HPO_4 به ترتیب برابر با $1/49 \times 10^{-4}$ و $5/18 \times 10^{-4}$ در حجم بهینه بافر به دست آمده است.

جدول (۳-۴) - نتایج حاصل از بررسی حجم بافر فسفاتی $\text{pH}=7/5$

حجم بافر (میلی لیتر)	جذب (میلی گرم بر لیتر)
$0/50$	$0/028$
$1/0$	$0/042$
$1/5$	$0/040$
$2/0$	$0/042$
$2/5$	$0/039$



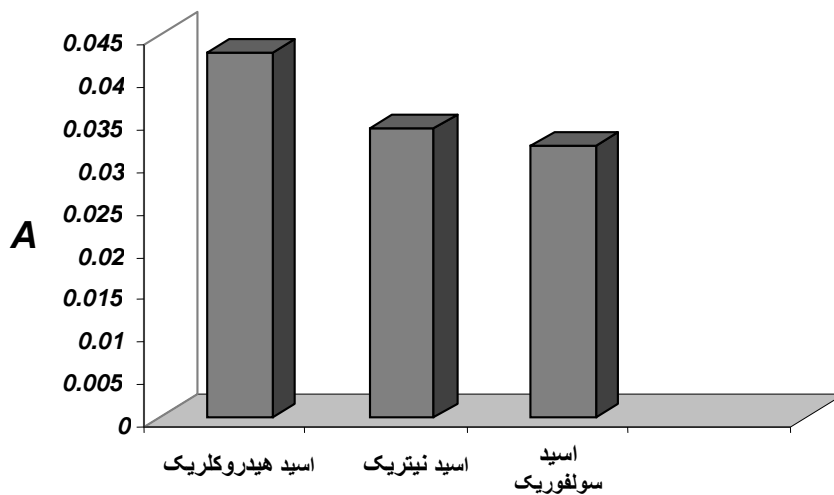
شکل (۳-۴) - بررسی اثر حجم بافر. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۰ سانتی متر، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه

۳-۷-۳- بررسی و بهینه سازی نوع شوینده

در بررسی نوع شوینده، محلولهای هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار، نیتریک اسید ۲/۰ مولار و سولفوریک اسید ۲/۰ مولار را تهیه کرده و از هر یک از آنها به صورت جداگانه برای مرحله شویش سرب بازداری شده در ستون در مرحله پیش تغلیظ استفاده شد. ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ میلی گرم بر لیتر سرب در شرایط $pH=7/5$ (۰/۵۰ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتر) و سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت در ستون ۷/۰ سانتی متری پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۵۰ ثانیه) شیر انتخاب در موقعیتی قرار گرفت که امکان عبور شوینده از ستون فراهم شود. در این حالت خروجی ستون حاصل از شویش به وسیله هر یک از محلولهای شوینده در سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شده و سیگنالهای حاصل ثبت شدند. نتایج ثبت شده در جدول (۳-۵) نشان می دهد که قدرت شویندگی هیدروکلریک اسید نسبت به دو شوینده دیگر بیشتر بوده و در نتیجه سیگنال تجزیه ای حاصل از آن بیشتر است. لذا، هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده مورد استفاده قرار گرفت. نمودار حاصل از تغییرات جذب با نوع شوینده در شکل (۳-۵) نشان داده شده است.

جدول (۳-۵) - نتایج حاصل از بررسی نوع شوینده

نوع شوینده	جذب
HCl (۲M)	۰/۰۴۳
HNO ₃ (۲M)	۰/۰۳۴
H ₂ SO ₄ (۱M)	۰/۰۳۲



شکل (۳-۵) بررسی اثر نوع شوینده. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر pH=۷/۵ در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۰ سانتی متر، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه

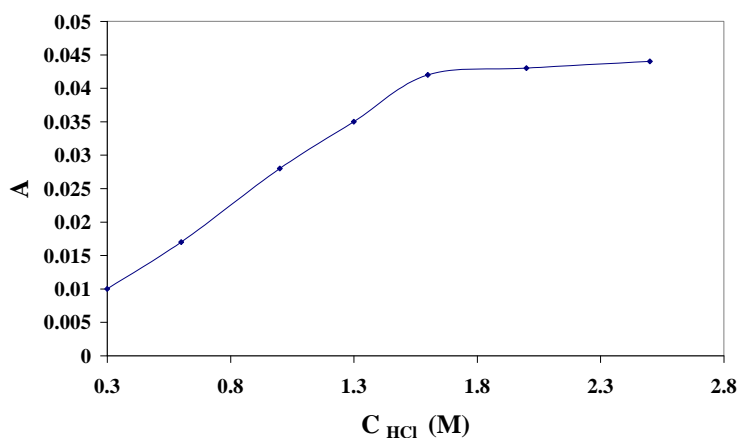
۳-۷-۴- بررسی و بهینه سازی غلظت شوینده

در این مرحله غلظت‌های مختلف از هیدروکلریک اسید در محدوده غلظتی ۰/۳ تا ۲/۵ مولار تهیه شد. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر سرب در محیط بافر فسفاتی با pH= ۷/۵ (۰/۵۰ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) در ستون ۷/۰ سانتی متری و سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه در مدت زمان ۱۵۰ ثانیه پیش تغلیظ شد. سپس با قراردادن شیر انتخاب در موقعیت عبور شوینده، سرب بازدارنده شده بوسیله محلولهای هیدروکلریک اسید با غلظت‌های مختلف و با سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه از شوینده شسته شده و وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی

شد. سپس جذب حاصل از شویش توسط هر یک از محلولها اندازه‌گیری و ثبت شد. نتایج حاصل در جدول (۶-۳) و شکل (۶-۳) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در غلظت های بالاتر از ۱/۶ مولار هیدروکلریک اسید، سیگنال تقریباً ثابت می‌شود. لذا غلظت ۲/۰ مولار هیدروکلریک اسید به عنوان غلظت بهینه شوینده، در مطالعات بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۶-۳) - نتایج حاصل از بررسی غلظت شوینده

جذب	غلظت شوینده (مولار)
۰/۰۱۰	۰/۳۰
۰/۰۱۷	۰/۶۰
۰/۰۲۸	۱/۰
۰/۰۳۵	۱/۳
۰/۰۴۲	۱/۶
۰/۰۴۳	۲/۰
۰/۰۴۴	۲/۵



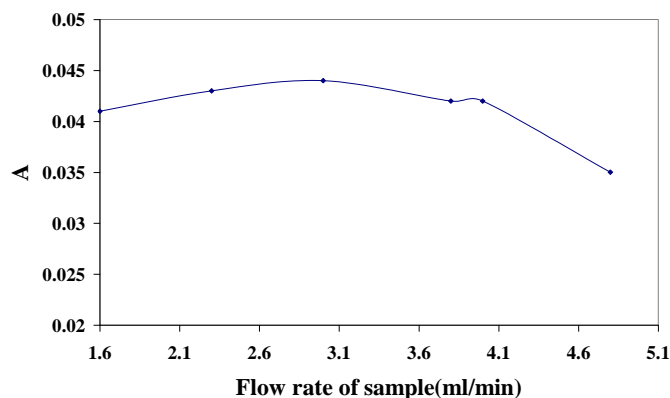
شکل (۶-۳) - بررسی اثر غلظت شوینده هیدروکلریک اسید بر حساسیت. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۰/۵۰ میلی لیتر بافر فسفاتی pH=۷/۵ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت، سرعت جریان شوینده ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۷/۰ سانتی متری، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه

۳-۷-۵- بررسی و بهینه سازی سرعت جریان نمونه

در این بررسی، اثر سرعت جریان عبور نمونه از ستون بر حساسیت در محدوده ۴/۸-۱/۶ میلی لیتر بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت در حالی که سرعت جریان شویش ثابت و برابر با ۳/۳ میلی لیتر در نظر گرفته شد. در این بررسی حجم های ثابت ۱۰ میلی لیتری از محلول هایی با غلظت ۰/۱۰ میلی-گرم بر لیتر سرب، بافری شده با بافر فسفاتی $pH=7/5$ (۰/۵۰ میلی لیتر در بالن ۵۰ میلی لیتری) در ستون ۷/۰ سانتی متری در سرعت جریان های مختلف پیش تغلیظ شدند. 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 و پس از گذشت زمان محاسبه شده شیر انتخاب در موقعیت عبور شوینده هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار، با سرعت جریان ثابت ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه قرار گرفته و خروجی ستون وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شد. سیگنال های حاصل از نمونه اندازه گیری و ثبت شد. نتایج و نمودارهای حاصل به ترتیب در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۷) نشان داده شده است. همانطور که مشا هده می شود با افزایش سرعت جریان آنالیت تا سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه سیگنال تجزیه ای ثابت است و در سرعت جریان های بالاتر از ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه به دلیل کاهش میزان بازداری سرب بر روی لیگاند حساسیت سیگنال ها کاهش می یابد. اما به دلیل اینکه در سرعت جریان های خیلی پایین فرکانس نمونه برداری کاهش می یابد، سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر در دقیقه به عنوان سرعت جریان بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۷) - نتایج حاصل از بررسی سرعت جریان نمونه

جذب (۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر)	سرعت جریان آنالیت (میلی لیتر بر دقیقه)
۰/۰۴۱	۱/۶
۰/۰۴۳	۲/۳
۰/۰۴۴	۳/۰
۰/۰۴۲	۳/۸
۰/۰۴۲	۴/۰
۰/۰۳۵	۴/۸



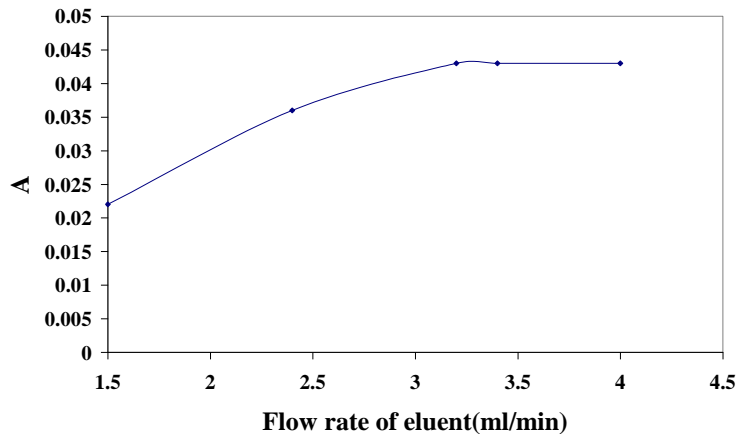
شکل (۳-۷) - بررسی اثر سرعت جریان نمونه در حجم پیش تغلیظ ثابت. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفات $\text{pH} = 7.5$ (۰/۵۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۷/۰ سانتی متری، سرعت جریان شوینده ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، زمان شویش ۳۰ ثانیه، غلظت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر سرب

۳-۷-۶ - بررسی و بهینه سازی سرعت جریان شوینده

در این مطالعه، سرعت جریان نمونه در مقدار بهینه ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه تنظیم شده و سرعت جریان شوینده در محدوده ۴/۰ - ۱/۵ میلی لیتر بر دقیقه تغییر داده شد. با افزایش سرعت جریان شوینده تا سرعت جریان ۳/۲ میلی لیتر بر دقیقه سیگنال تجزیه‌ای افزایش می یابد و بعد از آن سیگنال تجزیه ای ثابت می شود. نتایج حاصل در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۸) نشان داده شد. بنابراین با توجه به نتایج، سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه که حداکثر سیگنال را ایجاد می کند و با سرعت مکش مهپاش دستگاه تطابق دارد مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۳-۸) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت جریان شوینده

جذب (۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر)	سرعت جریان شوینده (میلی لیتر بر دقیقه)
۰/۰۲۲	۱/۵
۰/۰۳۶	۲/۴
۰/۰۴۳	۳/۲
۰/۰۴۳	۳/۴
۰/۰۴۳	۴/۰



شکل (۳-۸) - بررسی اثر سرعت جریان شوینده در حجم پیش تغلیظ ثابت. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر فسفاتی pH=۷/۵ (میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۷/۰ سانتی متری، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه، زمان شویش ۳۰ ثانیه و غلظت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر سرب

۳-۷-۷- بررسی اثر حجم پیش تغلیظ

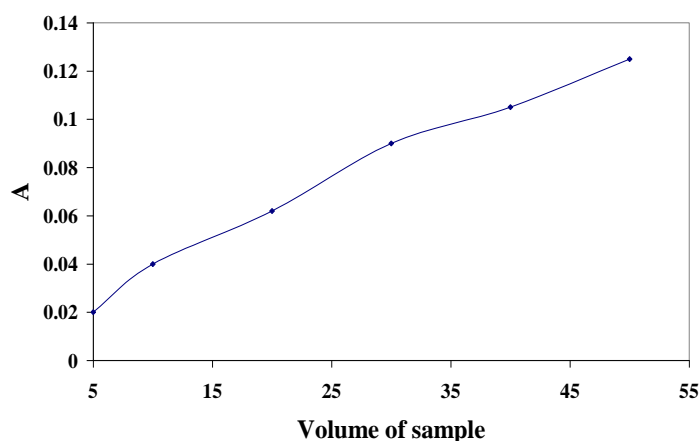
در این مرحله به منظور بررسی اثر حجم پیش تغلیظ، با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترهای بهینه شده در مراحل قبل، در سرعت جریان ثابت عبور نمونه از ستون و با تنظیم زمان، اجازه عبور حجم‌های مشخص و متفاوتی از محلول نمونه در محدوده ۵۰ - ۵/۰ میلی لیتر از ستون فراهم شد.

در این بررسی محلول‌های ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر از سرب در محیط با بافر فسفاتی pH=۷/۵ (۵۰/۰ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) با سرعت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه در محدوده زمانی ۷۵-۷۵۰ ثانیه از ستون ۷/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از گذشت زمان لازم برای عبور حجم در نظر گرفته شده، با تغییر موقعیت شیر انتخاب محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار از ستون عبور داده شد. خروجی ستون وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شده و سیگنال تجزیه‌ای ثبت شد. نتایج و نمودار حاصل از این بررسی به ترتیب در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۹) گزارش شده است. با توجه به سیگنال‌های تجزیه‌ای با افزایش حجم نمونه سیگنال تجزیه‌ای به طور خطی افزایش می یابد

که در بررسی‌های بعدی برای کاهش زمان پیش تغلیظ و افزایش زمان نمونه‌گذاری حجم ۱۰ میلی‌لیتر (زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه) برای پیش تغلیظ استفاده شد.

جدول (۳-۹) - نتایج حاصل از حجم نمونه پیش تغلیظ

جذب (۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر)	حجم پیش تغلیظ (میلی لیتر)
۰/۰۲۰	۵/۰
۰/۰۴۰	۱۰
۰/۰۶۲	۲۰
۰/۰۹۰	۳۰
۰/۱۰۵	۴۰
۰/۱۲۵	۵۰



شکل (۳-۹) - بررسی اثر حجم نمونه پیش تغلیظ شده. شرایط: بافر فسفاتی pH=۷/۰ (۰/۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت و ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه شوینده، ستون پیش تغلیظ ۷/۰ سانتی متری، زمان شویش ۳۰ ثانیه و غلظت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر سرب

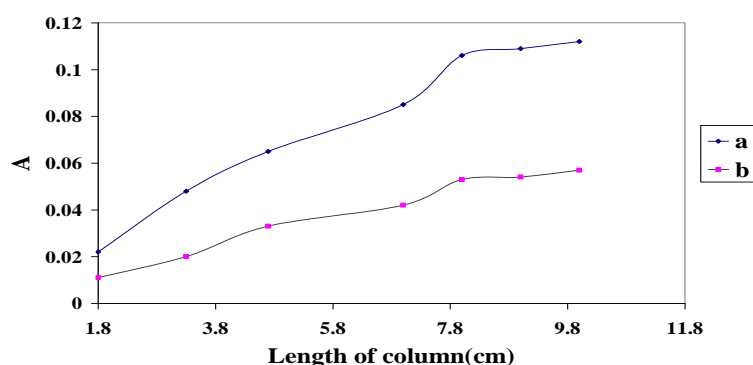
۳-۷-۸ - بررسی و بهینه سازی طول ستون (مقدار جاذب)

برای بهینه سازی طول ستون، ستون‌هایی در محدوده طولی ۱/۸ تا ۱۰ سانتی متری با قطر داخلی یکسان که شامل مقادیر مختلف از جاذب بودند تهیه شدند و در شرایط بهینه شده سایر پارامترها، اثر مقدار ماده پرکننده (طول ستون) بر سیگنال تجزیه‌ای در غلظت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر سرب بررسی شد. در این بهینه‌سازی به صورت زیر عمل شد:

حجم‌های ۱۰ و ۲۰ میلی‌لیتری از محلول ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب، بافوری شده در محیط فسفاتی با $\text{pH}=7/5$ با سرعت جریان ۴/۰ میلی‌لیتری بر دقیقه از هر یک از ستون‌های تهیه شده عبور داده شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ با چرخش شیر انتخاب محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت جریان ۳/۳ میلی‌لیتر بر دقیقه به مدت زمان ۳۰ ثانیه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی گردید. جذب محلول شسته شده بوسیله FAAS اندازه‌گیری و ثبت شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۰) گزارش شده است با بررسی نتایج به دست آمده مقدار بهینه طول ستون ۹/۰ سانتی‌متری با ۱۱۳ میلی‌گرم از جاذب انتخاب شد.

جدول(۳-۱۰)- نتایج حاصل از بررسی طول ستون

وزن جاذب پرکننده (میلی‌گرم)	جذب		طول ستون (سانتی متر)
	حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر	حجم پیش تغلیظ ۲۰/۰ میلی لیتر	
۲۵/۵۰	۰/۰۱۱۰	۰/۰۲۲۰	۱/۸
۴۵/۱۰	۰/۰۲۲۰	۰/۰۴۸۰	۳/۳
۶۳/۲۰	۰/۰۳۷۰	۰/۰۶۸۰	۴/۷
۹۴/۱۰	۰/۰۴۸۰	۰/۰۸۷۰	۷/۰
۱۰۴/۱	۰/۰۶۲	۰/۱۱۲	۸/۰
۱۱۳/۲	۰/۰۶۴	۰/۱۱۹	۹/۰
۱۳۶/۴	۰/۰۶۷	۰/۱۲۴	۱۰



شکل (۳-۱۰) - بررسی اثر طول ستون. شرایط: بافر فسفاتی pH=۷/۵ (۰/۵ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت و ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه شوینده، زمان شویش ۳۰ ثانیه. (a) پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر از محلول سرب با غلظت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر (b) پیش تغلیظ ۲۰ میلی لیتر از محلول سرب با غلظت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر

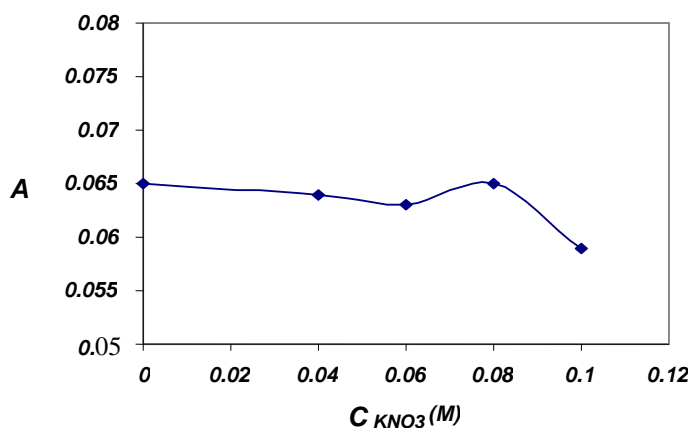
۳-۷-۹- بررسی قدرت یونی (اثر نمک)

در این بررسی برای تهیه محیط‌هایی با قدرت یونی مختلف از نمک پتاسیم نیترات با غلظت‌های مختلف استفاده شد. روش کار به صورت زیر است:

محلول‌های سرب با غلظت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر بافری شده بوسیله بافر فسفاتی در pH= ۷/۵ که قدرت یونی آنها بوسیله پتاسیم نیترات در محدوده غلظتی ۰/۱۰-۰/۰۰ مولار تنظیم شده است تهیه شد. سپس حجم‌های ۱۰/۰ میلی لیتر از هر یک از محلولها در سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت با عبور از ستون ۹/۰ سانتی متری پیش تغلیظ شدند. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۵۰ ثانیه) با تغییر موقعیت شیر انتخاب محلول هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور کرده و خروجی ستون شامل شوینده و سرب بازداری شده وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شد. سپس سیگنال جذب حاصل از آنها اندازه‌گیری و ثبت شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۱) گزارش شده است. این بررسی نشان می‌دهد که با افزایش قدرت یونی تا غلظت ۰/۰۸ مولار نیترات پتاسیم سیگنال تجزیه ای ثابت است.

جدول (۳-۱۱) - بررسی اثر قدرت یونی

جذب (۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر)	غلظت پتاسیم نیترات (مولار)
۰/۰۶۵	۰/۰۰
۰/۰۶۴	۰/۰۴
۰/۰۶۳	۰/۰۶
۰/۰۶۵	۰/۰۸
۰/۰۵۹	۰/۱



شکل (۳-۱۱) - بررسی اثر قدرت یونی برای محلول ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر سرب. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر سرب، بافر فسفاتی $\text{pH} = 7/5$ (۰/۵۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۹/۰ سانتی متری، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

۳-۸ - شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر عملکرد سیستم شرایط

بهینه زیر در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت:

- ۱- ۱/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH} = 7/5$ در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری
- ۲- هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده
- ۳- سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه برای نمونه و ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه برای شوینده
- ۴- حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر
- ۵- طول ستون ۹/۰ سانتی متری

۳-۹- کالیبراسیون

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

برای تهیه منحنی کالیبراسیون روش غلظت‌های مختلفی از محلول سرب در محدوده غلظتی ۰/۰۰۵۰ تا ۰/۲۵ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شدند. سپس به صورت متوالی از غلظت‌های کم تا زیاد با استفاده از سیستم طراحی شده در شکل (۳-۳) و در شرایط بهینه غلظتی و دستگاهی، سیگنال تجزیه‌ای برای ۱۰ میلی‌لیتر از هر محلول ثبت گردید. برای هر غلظت سه اندازه‌گیری تکراری انجام شد. جدول (۳-۱۲) و نمودار شکل (۳-۱۲) شدت سیگنال‌های ثبت شده توسط دستگاه جذب اتمی برای غلظت‌های متفاوت را نشان می‌دهد.

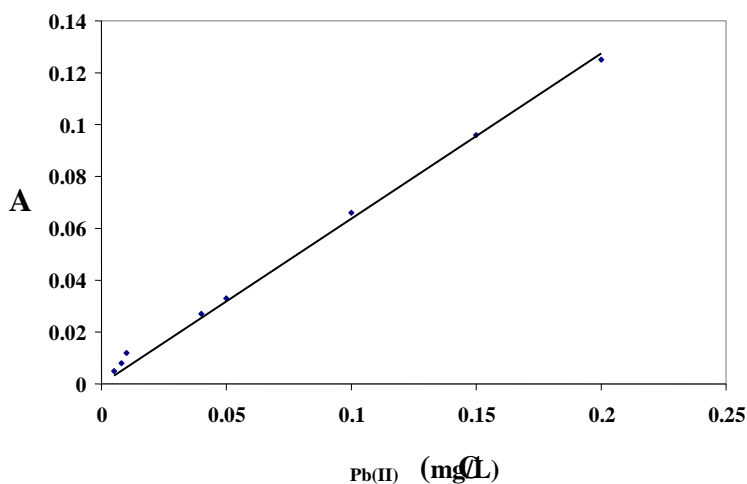
با پردازش داده‌ها به روش حداقل مربعات، معادله‌ی رگرسیون خطی برای حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی‌لیتر در محدوده غلظتی ۰/۲۰ - ۰/۰۰۸۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب به صورت زیر به دست آمد

$$A = 0.61 C_{Pb(II)} + 0.004 \quad r = 0.9996 \quad (n=7)$$

که در آن A سیگنال جذب و $C_{Pb(II)}$ غلظت سرب بر حسب میلی‌گرم بر میلی‌لیتر است.

جدول (۳-۱۲) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون برای حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر

جذب	غلظت سرب (میلی گرم بر لیتر)
۰/۰۰۸	۰/۰۰۸۰
۰/۰۱۲	۰/۰۱۰
۰/۰۲۷	۰/۰۴۰
۰/۰۳۳	۰/۰۵۰
۰/۰۶۶	۰/۱۰
۰/۰۹۶	۰/۱۵
۰/۱۲۵	۰/۲۰



شکل (۳-۱۲) - منحنی کالیبراسیون. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر سرب، بافر فسفات $\text{pH} = 7/5$ ، ستون پیش تغلیظ ۹/۰ سانتی متری، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه، زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه

۳-۱۰- دقت و صحت روش

برای محاسبه درصد انحراف معیار نسبی (RSD) و صحت روش، محلولهایی با غلظت‌های متفاوت در دامنه خطی به دست آمده برای منحنی کالیبراسیون، تهیه شدند. برای ۱۰ میلی لیتر از محلول‌های تهیه شده ۶ بار اندازه‌گیری تکراری در شرایط بهینه شده انجام شده 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 رابطه زیر محاسبه گردید.

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

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

که نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۳) نشان داده شده است. مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۶ بار اندازه گیری تکراری ۲/۵۷ می باشد.

جدول (۳-۱۳) - بررسی دقت و صحت

مقدار t	درصد بازیابی	% RSD	مقدار سرب اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار سرب موجود (میلی گرم بر لیتر)
۲/۴۵	۱۰۵	۴/۸	۰/۰۲۱۰ ± ۰/۰۰۱*	۰/۰۲۰۰
۲/۴۵	۱۰۲	۲/۰	۰/۱۰۲ ± ۰/۰۰۲	۰/۱۰۰
۰/۹۴	۱۰۲	۶/۳	۰/۲۰۵ ± ۰/۰۱۳	۰/۲۰۰

* انحراف استاندارد ۶ بار اندازه گیری تکراری

۳-۱۱- 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 تکراری اندازه گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر نشان داد که مقدار منطقی برای k برابر ۳ است.

برای به دست آوردن حد تشخیص روش، شاهد حاوی آب دو بار تقطیر در محیط بافر فسفاتی

pH=۷/۵ تهیه گردید و سیگنال جذبی حاصل از پیش تغلیظ آن، ۱۰ بار به صورت تکراری با حجم

پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر و شویش تحت شرایط بهینه اندازه گیری شده و انحراف استاندارد حاصل از

این ۱۰ اندازه‌گیری تکراری محاسبه شد. با توجه به انحراف استاندارد $10^{-3} \times 1/1$ بدست آمده برای شاهد و شیب ۰/۶۱ در منحنی کالیبراسیون، مقدار حد تشخیص روش برای این حجم پیش تغلیظ، ۰/۰۰۵۲ میلی گرم بر لیتر سرب به دست آمد.

۱۲-۳- بررسی اثر مزاحمت یونها

علی رغم گزینش پذیری ذاتی در اندازه‌گیری توسط FAAS، با انتخاب نمونه با غلظت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر مزاحمت احتمالی کاتیون‌ها و آنیون‌ها توسط روش پیش تغلیظ بر- خط و اندازه‌گیری با FAAS بررسی شد. روش کار به صورت زیر بود:

ابتدا میزان جذب اتمی نمونه در غیاب گونه‌ی مزاحم در شرایط بهینه برای ۵ بار تکراری اندازه‌گیری شد 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 ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر سرب و S انحراف استاندارد آنها می‌باشد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت هر یون، یون موردنظر به میزان ۱۰۰۰ برابر وزنی- وزنی نسبت به سرب (II) به محلول اضافه شد. جذب اتمی محلول حاصل پس از پیش تغلیظ به صورت بر- خط اندازه‌گیری شد. اگر مقدار جذب در فاصله‌ی اطمینان $\bar{A} \pm 3S$ قرار داشت به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود مزاحم نیست در غیر این صورت نسبت گونه‌ی مزاحم به یون سرب مرتباً کم می‌شد 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 تعدادی از یون‌ها هنگامی که به اندازه ی ۱۰۰۰ برابر سرب در نمونه حضور داشته باشند در تعیین سرب مزاحمتی ایجاد نمی‌کنند. بیشترین اثر مزاحمت برای Al^{3+} و Hg^{2+} می‌باشد، Hg^{2+} تا ۱۰ برابر وزنی-وزنی سرب (II) و Al^{3+} نیز تا ۱۰ برابر وزنی-وزنی سرب (II) در اندازه‌گیری سرب مزاحمت ایجاد می‌کردند. مزاحمت یون Al^{3+} با استفاده از یون فلوراید با غلظت ۸۰ میلی گرم بر لیتر تا حد

۱۰۰۰ برابر وزنی-وزنی سرب (II) کاهش یافت. مزاحمت یون Hg^{2+} با استفاده از یون تیوسیانات با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تا حد ۱۰۰۰ برابر وزنی-وزنی سرب (II) رفع شد.

جدول (۳-۱۴) - بررسی اثر مزاحمت گونه های مزاحم و حد مجاز آنها نسبت به سرب (۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر)

گونه مزاحم	حد مجاز گونه مزاحم
$Na^+, K^+, I^-, Fe^{3+}, NO_2^-, NO_3^-, SCN^-, C_2O_4^{2-}$	۱۰۰۰
F^-, Cl^-, Zn^{2+}	۸۰۰
$Co^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, S_2O_3^{2-}$	۲۰۰
$Mg^{2+}, Sn^{2+}, Ni^{2+}$	۱۰۰
Ag^+	۵۰
$EDTA, Cr^{6+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+}$	۱۰

۳-۱۳- فاکتور پیش تغلیظ^۱

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. برای بررسی فاکتور پیش تغلیظ روش پیشنهادی در پیش تغلیظ یون سرب به روش زیر عمل شد:

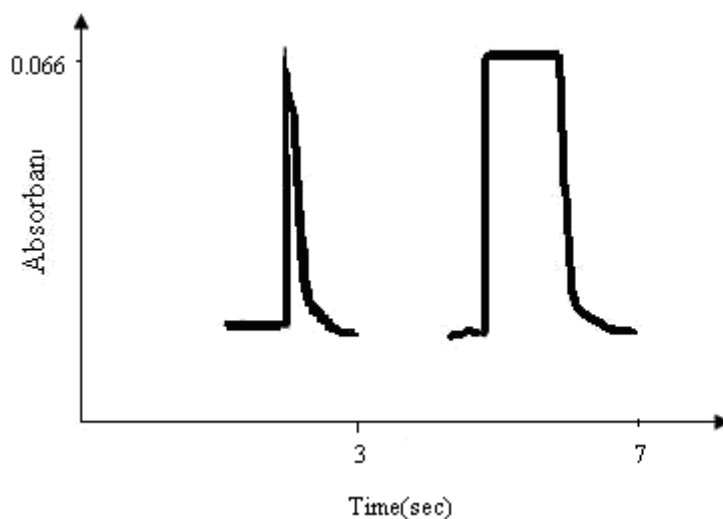
محلول هایی با غلظت های معین و متفاوت از سرب در حضور HCl ۲/۰ مولار تهیه شد. ابتدا میزان جذب هر یک از محلول ها بدون انجام عمل پیش تغلیظ و توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه گیری شد و سیگنال های مورد نظر توسط دستگاه، ثبت شد. سپس حجم های ۱۰ میلی لیتری از محلول های تهیه شده تحت شرایط بهینه پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۵۰ ثانیه) با چرخش شیر انتخاب محلول شوینده ی هیدروکلریک اسید از داخل ستون عبور داده

^۱ - Preconcentration factor

شد. سپس جذب محلول حاصل از شویش توسط سیستم تزریق در جریان پیوسته- اسپکترومتری جذب اتمی به صورت بر- خط اندازه گیری شد. در این مرحله نیز سیگنالها توسط ثبات، ثبت گردید. با مقایسه ارتفاع پیکهای به دست آمده در دو مرحله مشخص شد که ارتفاع پیک محلول ۲/۰ میلی- گرم بر لیتر سرب بدون انجام پیش تغلیظ با ارتفاع پیک محلول ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر سرب پیش- تغلیظ شده تحت شرایط بهینه با یکدیگر برابرند.

با این توضیحات فاکتور پیش تغلیظ توسط رابطه ی (۳-۴)، برابر با ۲۰ به دست آمد. در این رابطه C_1 غلظت سرب بدون انجام فرآیند پیش تغلیظ و C_2 غلظت سرب تحت فرآیند پیش تغلیظ می باشد. نتایج حاصل در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است.

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



شکل (۳-۱۳)- تعیین فاکتور پیش تغلیظ. مقایسه ی سیگنالهای حاصل از محلول ۲/۰ میلی گرم بر لیتر سرب در اندازه- گیری با مکش مستقیم مه پاش و محلول ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر سرب با استفاده از پیش تغلیظ بر- خط تحت شرایط بهینه.

فاکتور پیش تغلیظ را همچنین می توان از نسبت شیبهای منحنیهای کالیبراسیون به دست آمده، با پیش تغلیظ و بدون پیش تغلیظ محاسبه کرد. با توجه به اینکه معادله ی خط به دست آمده بدون پیش تغلیظ (با اندازه گیری مستقیم با دستگاه جذب اتمی) به صورت $A = 0.0286 C_{Pb(II)} - 0.0106$ می باشد، که در این رابطه $C_{Pb(II)}$ غلظت سرب بر حسب

میلی گرم بر لیتر و A جذب اندازه گیری شده در طول موج ۲۱۷ نانومتر می باشد. با محاسبه نسبت بین شیب این خط با شیب منحنی کالیبراسیون به دست آمده برای روش (با پیش تغلیظ)، فاکتور پیش تغلیظ برابر با ۲۲ به دست آمد.

۱۴-۳- درصد بازیابی^۱ 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 کامل آنالیت بازداري شده در ستون با سرعت جریان ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه شوینده، ۸ ثانیه می باشد، حجم شوینده مصرفی محاسبه شده ۰/۴۴ میلی لیتر است و در حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۲۲ درصد بازیابی با توجه به رابطه (۳-۴)، ۹۷٪ 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 سرب در حضور HCl ۲/۰ مولار تهیه شد. ابتدا میزان جذب هر یک از محلولها بدون انجام عمل پیش تغلیظ و توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه گیری شد. سپس با توجه به سیگنالهای به دست آمده منحنی کالیبراسیون رسم گردید. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر سرب تحت شرایط بهینه پیش تغلیظ شد و در مرحله شویش، سرب

^۱ - Recovery percent

بازداری شده در ستون توسط هیدروکلریک اسید و با تنظیم زمان شویش (با توجه به سرعت ۳/۳ میلی لیتر بر دقیقه شوینده) در ۱/۰ میلی لیتر از شوینده جمع آوری شد.

سیگنال محلول جمع آوری شده از ستون در این حالت توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه گیری شد. با توجه به سیگنال ۰/۰۱۷ بدست آمده برای محلول جمع آوری شده و قرار دادن آن در منحنی کالیبراسیون در حالت اندازه گیری مستقیم سرب و بدون پیش تغلیظ، میزان سرب موجود در محلول حاصل از پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر سرب در ۱/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۹۷ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. نسبت بین مقدار به دست آمده با مقدار واقعی سرب در محلول اولیه درصد بازیابی ۹۷٪ را برای روش نشان می دهد.

۳-۱۵- 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 شسته شده و در آب دو بار تقطیر خنثی شده بود، با ۲۵ میلی لیتر محلول با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر از سرب (II) و در محیط با بافر فسفاتی pH=۷/۵ در یک بشر همزده شد. پس از گذشت ۱ ساعت، میزان سرب موجود در محلول توسط مکش مستقیم با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. از اختلاف سرب موجود در محلول اولیه و سرب موجود در محلول پس از جذب روی رزین، ظرفیت ستون محاسبه گردید. با توجه به نتایج به دست آمده ظرفیت ستون ۲۲۸ میکروگرم سرب به ازای هر گرم رزین به دست آمد.

۱۶-۳- سرعت نمونه گیری^۱، ضریب مصرف^۲ و کارآیی غلظت^۳ روش [۷۷]

سرعت نمونه گیری، تعداد اندازه گیری های قابل انجام توسط روش را در یک ساعت نشان می دهد. بیشتر بودن تعداد اندازه گیریها نشان دهنده کارایی بیشتر روش است. در این روش با توجه به زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه در حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر از محلول نمونه، سرعت نمونه گیری روش، ۲۰ نمونه بر ساعت است.

ضریب مصرف (CI) در یک روش پیش تغلیظ، به صورت حجمی از محلول (بر حسب 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 روش ۲۲ به دست آمده است، ضریب مصرف این روش ۰/۴۰ بر میلی لیتر می باشد.

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 ۲۲ و سرعت نمونه گیری ۲۰ نمونه در ساعت (۰/۳۳ نمونه در دقیقه) برای روش، کارآیی غلظت این روش ۷/۳ 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.

۱۷-۳- اندازه گیری سرب در نمونه های حقیقی

۱-۱۷-۳- اندازه گیری سرب در نمونه های آب

برای بررسی کارآیی روش پیشنهادی در اندازه گیری سرب در نمونه های آب از چند نمونه سنتزی آب استفاده شد. برای تهیه نمونه های سنتزی از آب شهر و آب چشمه ی شاهرود استفاده

¹ - Sampling rate

² - Consumption Index

³ - Concentration efficiency

شد. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از یون سرب به حجم ثابتی از آب شهر و آب چشمه اضافه گردید تا نمونه‌های سنتزی به دست آید. نمونه‌های سنتزی حاصل به روش پیشنهادی پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری شد و هر اندازه‌گیری نیز ۳ بار تکرار شد. در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها در جدول‌های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) آمده است. مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪، برای ۳ بار اندازه‌گیری ۴/۳۰ می‌باشد.

جدول (۳-۱۵)- اندازه‌گیری سرب در نمونه آب چشمه شاهرود

مقادیر t	درصد بازیابی	مقدار سرب اندازه‌گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار سرب اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)
-	-	< DL	-
۱/۷۳	۹۵/۰	۰/۰۱۹ ± ۰/۰۰۱*	۰/۰۲۰
۰/۸۷	۹۷/۵	۰/۰۳۹ ± ۰/۰۰۲	۰/۰۴۰
۱/۱۵	۹۶/۰	۰/۰۹۶ ± ۰/۰۰۶	۰/۱۰

جدول (۳-۱۶)- اندازه‌گیری سرب در نمونه آب شهر شاهرود

مقادیر t	درصد بازیابی	مقدار سرب اندازه‌گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار سرب اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)
-	-	< DL	-
-	۱۰۰	۰/۰۱۵ ± ۰/۰۰۱	۰/۰۱۵
۲/۶	۹۴	۰/۰۴۷ ± ۰/۰۰۲	۰/۰۵۰
-	۱۰۰	۰/۱۲ ± ۰/۰۱	۰/۱۲

۳-۱۷-۲- اندازه‌گیری سرب در نمونه چمن

برای اندازه‌گیری سرب در نمونه چمن به صورت زیر عمل شد:

ابتدا نمونه چمن خشک شده و ۰/۵۰۰۰ گرم از آن توزین شد. سپس ۱/۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر و ۱/۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه گردید. سپس به آهستگی همراه هم زدن حرارت داده شد تا نمونه حل گردد و بخار قهوه‌ای رنگ کاملاً خارج شود. بعد از سرد شدن و افزودن محلول سود ۲/۰ مولار تا حد خنثی شدن، مقداری آب دوبار تقطیر به آن اضافه شده و محلول به وسیله کاغذ صافی (واتمن شماره یک) صاف شده و به یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل گردید و با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. ۵/۰ میلی‌لیتر از نمونه آماده شده به بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شده و پس از به حجم رساندن، تحت شرایط بهینه، پیش تغلیظ شده و سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری گردید. برای آزمایش بازیابی، مقادیر مشخصی از یون سرب به حجم ۵/۰ میلی‌لیتر از نمونه‌های آماده شده اضافه گردید و پس از به حجم رساندن در بالن ۵۰ میلی‌لیتری، تحت شرایط بهینه، نمونه‌های حاصل به روش پیشنهادی پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری شد و هر اندازه‌گیری نیز ۳ بار تکرار شد. در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید که نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها در جدول (۳-۱۷) آمده است.

جدول (۳-۱۷)- اندازه‌گیری سرب در نمونه چمن

مقدار t	درصد بازیابی	مقدار سرب اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار سرب اضافه شده (میلی‌گرم بر لیتر)
-	-	< DL	-
۱/۷۳	۹۵/۰	۰/۰۱۹ ± ۰/۰۰۱	۰/۰۲۰
۲/۱۶	۱۱۰	۰/۰۵۵ ± ۰/۰۰۴	۰/۰۵۰
۱/۷۳	۱۰۵/۷	۰/۰۷۴ ± ۰/۰۰۴	۰/۰۷۰

۳-۱۷-۳- اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های موی انسان

برای اندازه‌گیری سرب در موی انسان به ترتیب زیر عمل شد :

ابتدا ۱/۰۰۰۰ گرم از نمونه مو توزین شد و به قطعات کوچکتری تبدیل شد. سپس همانند روش آماده سازی نمونه های چمن (بخش ۳-۱۷-۲) نمونه ها آماده شدند و با روش پیشنهادی تجزیه شدند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری سرب در نمونه موی مرد و زن به ترتیب در جداول (۳-۱۸) و (۳-۱۹) آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده مقدار سرب در نمونه موی زن و مرد به ترتیب ۱۲ و ۱۵ میکروگرم بر گرم به دست آمد.

جدول (۳-۱۸)- اندازه گیری سرب در نمونه موی مرد

مقدار سرب اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار سرب اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	درصد بازیابی	نتایج آزمون t	سرب موجود در نمونه موی مرد (میکروگرم بر گرم)
-	0.015 ± 0.001	-	-	۱۵
۰/۰۲۰	0.034 ± 0.002	۹۵	۰/۸۷	
۰/۰۳۵	0.048 ± 0.002	۹۴/۳	۱/۷۳	

جدول (۳-۱۹)- اندازه گیری سرب در نمونه موی زن

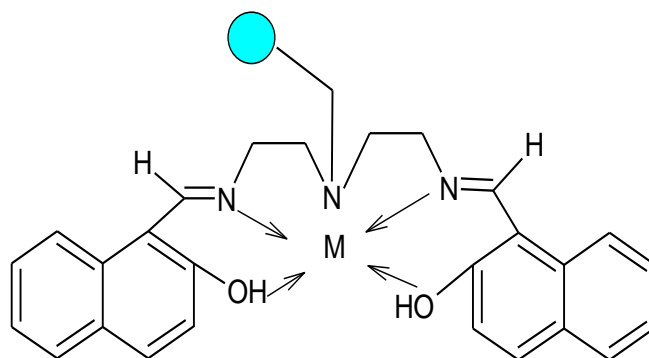
مقدار سرب اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار سرب اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	درصد بازیابی	نتایج آزمون t	سرب موجود در نمونه موی زن (میکروگرم بر گرم)
-	0.012 ± 0.001	-	-	۱۲
۰/۰۵۰	0.061 ± 0.002	۹۸	۰/۸۷	
۰/۰۸۰	0.094 ± 0.002	۱۰۲/۵	۱/۷۳	

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 می‌گیرد برای پر کردن ستون پیش تغلیظ استفاده شده است. برخی از مزیت‌های استفاده از فازهای جامد پلیمری شامل هزینه پایین، آماده‌سازی آسان، تخلخل بالا و در نتیجه سطح تماس مناسب، و پایداری در محیط‌های اسیدی و بازی می‌باشد. هنگام استفاده از پلی استیرن به عنوان فاز جامد افزایش یک عامل کمپلکس دهنده با آنالیت به محلول نمونه، یا به صورت تثبیت شده بر روی پلیمر مورد نیاز می‌باشد. عامل کمپلکس دهنده استفاده شده در این پروژه لیگاند 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 کبالت، مس و سرب را دارد [۷۸-۸۰]. این لیگاند دارای ۲ گروه اکسیژن و ۳ گروه نیتروژن دهنده است. ساختار احتمالی کمپلکس سرب- لیگاند با نسبت استوکیومتری ۱:۱ M:L در شکل (۴-۱) آورده شده است.



شکل (۴-۱)- ساختار پیشنهادی کمپلکس لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین با سرب (II)

۲-۴- بهینه‌سازی متغیر های تجربی

ظرفیت تشکیل کمپلکس توسط گروه‌های کی‌لیت دهنده جاذب پلیمری به pH محیط وابسته است. لذا اثر pH در محدود ۹/۰-۵/۰ pH و بوسیله بافرهای تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۳) نشان می‌دهد که در محدوده pH=۷/۲-۸/۰ سیگنال تجزیه‌ای حاصل از شویس ستون بیشتر و ثابت است. در pH های کمتر و بیشتر از این ناحیه سیگنال تجزیه‌ای کمتر می‌باشد. این پدیده را به این صورت می‌توان توجیه کرد که پروتونه شدن گروه‌های کی‌لیت دهنده لیگاند N,N بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین در محیط اسیدی زیاد بوده ، در نتیجه احتمال تشکیل کمپلکس کم می‌شود و در نتیجه بازداري سرب در محیط‌های اسیدی کامل نمی‌باشد. در pH های بالاتر از این ناحیه نیز رقابت بین گروه‌های هیدروکسیل موجود در محیط و لیگاند برای تشکیل کمپلکس با سرب وجود دارد و در نتیجه بازداري این فلز بر روی لیگاند کاهش می‌یابد. لذا pH=۷/۵ به عنوان بهترین محیط برای تشکیل کمپلکس سرب با لیگاند مورد نظر انتخاب گردید.

اثر حجم بافر فسفاتی pH=۷/۵ بر حساسیت روش در گستره حجمی ۰/۵-۲/۵ میلی‌لیتر بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۴) نشان می‌دهد که حجم بافر اضافه شده در گستره حجمی ۱/۰-۲/۵ میلی‌لیتر تاثیر زیادی بر سیگنال به دست آمده ندارد. لذا حجم بافر ۱/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

انتخاب یک شوینده مناسب برای بهبود عملکرد سیستم پیش‌تغلیظ بر خط کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله به سه دلیل مورد بررسی قرار می‌گیرد. ۱- توانایی آن در شویس کامل آنالیت بازداري شده در ستون ۲- گزینش پذیری در شویس آنالیت مورد نظر ۳- سازگاری شوینده با تکنیک تجزیه‌ای بکار گرفته شده به عنوان آشکارساز. علاوه بر این دلایل شوینده مناسب بایستی توانایی شویس کامل آنالیت جذب شده در ستون با حجم کمتر را دارا باشد تا فاکتور پیش-تغلیظ بزرگتری حاصل شود.

در این روش از شوینده اسیدی استفاده گردید تا پروتونهای آن با زوج الکترونهاى غیر پیوندی لیگاند برهم کنش داده، پیوند لیگاند و فلز شکسته شود و فلز 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 (۳-۵) و شکل (۳-۵) نشان داده شده است. با توجه به این نتایج، هیدروکلریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده بهینه انتخاب گردید. زیرا با توجه به سیگنالهای بدست آمده توانایی شویش سرب بازداری شده با این شوینده بیشتر از سولفوریک اسید و نیتریک اسید است. لازم به ذکر است که این شوینده از طریق کاهش شدید در pH ستون موجب کاهش ظرفیت کمپلکس دهنده‌گی لیگاند تثبیت شده بر سطح فاز جامد می‌شود. هم چنین کمپلکس آنیونی کلرید-سرب (II) به واجذب سرب (II) از سطح فاز جامد کمک می‌کند. اثر غلظت شوینده‌ی هیدروکلریک اسید بر حساسیت در ناحیه غلظتی ۰/۳ تا ۲/۵ مولار هیدروکلریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. در نتایج حاصل در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۶) نشان می‌دهد که میزان شویش و در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای سرب تا غلظت ۱/۶ مولار هیدروکلریک اسید افزایش یافته و پس از آن تقریباً ثابت می‌شود. لذا غلظت ۲/۰ مولار از این اسید به عنوان شوینده انتخاب گردید تا از شویش کامل آنالیت بازداری شده در ستون اطمینان حاصل شود. غلظتهای بالاتر از شوینده بعلت اثرات تخریبی آن بر دستگاه جذب اتمی مورد استفاده قرار نگیرد.

بهینه‌سازی سرعت جریان نمونه به منظور کسب اطمینان از بازداری کمی کامل نمونه بر روی فاز جامد صورت می‌گیرد. مقدار بهینه این پارامتر باید به گونه‌ای انتخاب شود که حداقل زمان مورد نیاز برای این میزان بازداری در حجم مورد نظر تعیین شود 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 ۴/۸-۱/۶ میلی‌لیتر بر دقیقه، برای غلظت ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و در حجم پیش تغلیظ ثابت ۱۰ میلی‌لیتر، تغییر داده شد و اثر آن بر حساسیت روش مورد بررسی قرار گرفته است. که نتایج این بررسی در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۷) آورده شده است. همان طور که مشاهده

می‌شود برای غلظت ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب در محدوده سرعت جریان ۴/۰ - ۱/۶ میلی‌لیتر بر دقیقه میزان مورد بررسی میزان جذب تقریباً ثابت می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد، سینتیک واکنش سرب با لیگاند N,N - بیس (نفتیلیدین ایمینو) دی اتیلن تری آمین سریع می‌باشد. از طرفی افزایش حساسیت روش با بکارگیری سرعت جریان‌های کمتر باعث افزایش زمان نمونه‌گیری و در نتیجه کاهش فرکانس نمونه برداری روش می‌گردد. در نتیجه سرعت جریان ۴/۰ میلی‌لیتر 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 شود 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 ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در حالیکه سرعت جریان آنالیت در ۴/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه ثابت بود، سرعت جریان شوینده در محدوده ۱/۵ تا ۴/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه تغییر داده شد و اثر این تغییر در سیگنال تجزیه‌ای به دست آمده بررسی شد. همان طور که در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۸) مشاهده می‌شود، در سرعت جریان‌های کمتر از ۲/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه برای شوینده، میزان سیگنال تجزیه‌ای پایین است و در محدوده ۳/۲ تا ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه این سیگنال بالا بوده و تقریباً ثابت است. با توجه به این مشاهدات می‌توان نتیجه گرفت در سرعت جریان پایین به دلیل عدم تطابق سرعت جریان شوینده با سرعت مکش مهپاش دستگاه جذب اتمی، میزان ورود نمونه به داخل مهپاش کم بوده و در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای کم است. بنابراین سرعت جریان ۳/۳ میلی‌لیتر بر دقیقه از شوینده به عنوان بهینه انتخاب شد زیرا در این شرایط بیشترین تطابق با سرعت مکش مهپاش وجود دارد. از طرفی در این سرعت جریان حجم کمتری از شوینده برای شویش کامل سرب بازداری شده به کار گرفته می‌شود و در نتیجه فاکتور پیش تغلیظ بهتری به دست می‌آید (چون با افزایش سرعت جریان شوینده حجم مورد نیاز برای شویش کامل افزایش می‌یابد).

اثر حجم نمونه پیش‌تغلیظ شده در سرعت جریان $4/0$ میلی‌لیتر بر دقیقه نمونه بر روی حساسیت واکنش در دامنه حجمی $50 - 5/0$ میلی‌لیتر (بازه زمانی $75-750$ ثانیه) بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۹-۳) و شکل (۹-۳) نشان می‌دهد که با افزایش حجم پیش‌تغلیظ، میزان انتقال جرم آنالیت از فاز مایع به فاز جامد افزایش یافته و مطابق با آن سیگنال تجزیه‌ای نیز افزایش می‌یابد. از این رو به منظور کاهش زمان آنالیز و افزایش سرعت نمونه‌گیری حجم 10 میلی‌لیتر نمونه برای پیش‌تغلیظ در مراحل بعد انتخاب گردید. در مواردی که نیاز به حد تشخیص خیلی پایین باشد می‌توان از حجم‌های پیش‌تغلیظ بالاتر استفاده کرد.

اثر طول ستون (مقدار ماده پرکننده) برای غلظت $0/10$ میلی‌گرم بر لیتر سرب مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در جدول (۱۰-۳) و شکل (۱۰-۳) نشان داده شده است برای غلظت $0/10$ میلی‌گرم بر لیتر سرب تا طول ستون $9/0$ سانتی‌متر سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در طول ستون‌های بیشتر سیگنال تقریباً ثابت می‌شود. افزایش سیگنال را می‌توان به دلیل افزایش عوامل کی-لیت دهنده و ثابت شدن آن را به دلیل افزایش میزان پخش نمونه در طول‌های بیشتر توجیه کرد. لذا برای افزایش دامنه خطی منحنی کالیبراسیون و همچنین برای جلوگیری از پرشدن سریع ستون، ستون $9/0$ سانتی‌متری به عنوان طول ستون بهینه انتخاب شد.

اثر قدرت یونی بر حساسیت در ناحیه غلظتی $0/10 - 0/0$ مولار پتاسیم نترات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۱۱-۳) و شکل (۱۱-۳) نشان می‌دهد که با افزایش قدرت یونی میزان بازداري سرب توسط لیگاند تقریباً ثابت است.

۴-۳- ارقام شایستگی روش

بررسی‌ها نشان داد در محدوده غلظتی ۰/۰۰۸-۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر سرب برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، بین غلظت سرب و سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. معادله مربوطه و ضریب همبستگی در بخش (۳-۹) آمده است.

مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه‌گیری تکراری برای غلظت‌های ۰/۰۲، ۰/۱۰ و ۰/۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب با حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر به ترتیب ۴/۸٪، ۲/۰٪ و ۳/۶٪ می‌باشد که نشان دهنده دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۱۳) بیانگر صحت روش است.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۱۴) بیان می‌کند که بیشتر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در اندازه‌گیری سرب مزاحم نیستند و روش نسبت به بیشتر روش‌های ارائه شده در بخش (۱-۶) از گزینش‌پذیری بالایی برخوردار است.

مقدار حد تشخیص برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، ۰/۰۰۵۲ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. نتایج و محاسبات نشان می‌دهد که ستون حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم پلیمر عامل دار شده قادر به بازداری ۲۲/۸ میکروگرم سرب بوده، بنابراین ظرفیت بازداری ستون ۲۲۸ میکروگرم سرب به ازای هر گرم پلیمر به دست می‌آید. از طرفی ستون مورد نظر، کارایی حداقل ۱۰۰۰ اندازه‌گیری را داراست.

فاکتور پیش‌تغلیظ و درصد بازیابی روش تحت شرایط بهینه به ترتیب ۲۲ و ۹۷٪ به دست آمد. فرکانس نمونه برداری برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر (با زمان پیش‌تغلیظ ۱۵۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه) ۲۰ نمونه در ساعت به دست آمده است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری در نمونه‌های سنتزی تهیه شده از آب شهر و آب چشمه شاهرود و نمونه چمن و موی انسان در جدول‌های (۳-۱۵)، (۳-۱۶)، (۳-۱۷)، (۳-۱۸) و (۳-۱۹) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که روش پیشنهادی دقت و صحت خوبی در اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های حقیقی دارد.

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 سرب در نمونه‌های مختلف آبی نشان می‌دهد. رزین سنتز شده جدید در تمامی بررسی‌های انجام شده پایداری شیمیایی خوبی را نشان می‌دهد و مشکلاتی نظیر متورم شدن جاذب و افزایش حجم آن که باعث ایجاد فشار زیادی در ستون می‌شود را ندارد به طوری که می‌توان بدون تعویض ستون یا استفاده از جاذب جدید آزمایشات زیادی را انجام داد. کار انجام شده، یک روش موثر برای بهبود حساسیت جذب اتمی برای اندازه‌گیری سرب است.

سیستم بکار گرفته شده بسیار ساده، سریع، دارای شرایط استفاده آسان، کاملاً خودکار و دارای حساسیت و انتخاب پذیری خوبی برای اندازه‌گیری سرب است. در جدول (۴-۱) مقایسه بین روش پیشنهادی با تعدادی دیگر از روشهای موجود که در آنها از جاذب های اصلاح شده با لیگاندهای مختلف که از طریق پیوند شیمیایی بر روی جاذب تثبیت شده‌اند نشان داده شده است. ویژگیهای تجزیه‌ای مختلف، نظیر فاکتور پیش تغلیظ، حد تشخیص برای مقایسه این روش‌ها بکار گرفته شده است.

جدول (۱-۴) - روشهای پیش تغلیظ بر- خط سرب با استفاده از جاذبهای اصلاح شده شیمیایی

جاذب	لیگاند	LOD (μgL^{-1})	EF	LDR (μgL^{-1})	ref
PTFE	Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate	۰/۸	۳۳	۶/۱-۱۰۰	[۲۴]
Polyurethane foam	Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate	۱/۸	۱۳۱	-	[۲۵]
Polyurethane foam	BTAC	۱/۰	-	-	[۲۶]
Silica gel	Zirconium (IV)phosphate	۶/۱	۳۰	-	[۲۷]
Modified rice husks	-	۱۴/۱	۴۶	-	[۲۸]
Dowex Optipore V-493	Dibenzylidithio carbamate	۰/۶۵	-	-	[۲۹]
PCTFE	DDPA	۲/۷	-	-	[۳۰]
Polyurethane foam	Me-BTANC	۳/۷۵	۲۲۰	-	[۳۱]
Silica gel	Aminothioamidoanthraquinone	۲۲/۵	-	-	[۳۲]
SDS	MBITP	۱/۶	-	-	[۳۳]
Activated carbon	4,6-dihydroxy-2-mercaptopyrimidine	۸/۴	-	۵۰-۱۲۰۰	[۳۴]
PCTFE	Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate	۱/۲	-	۴۰-۱۰۰۰	[۳۵]
ram horn powder	1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulphonic acid	۵/۶۲	۵۰	-	[۳۶]

ادامه جدول (۱-۴)

جاذب	لیگاند	LOD (μgL^{-1})	EF	LDR (μgL^{-1})	ref
Activated carbon	Xylenol orange	۰/۴	۲۰۰	-	[۳۷]
Activated carbon	DFID	۰/۶۵	-	-	[۳۸]
Silica gel	Gallic acid	۰/۵۸	۲۰۰	-	[۳۹]
Silica gel	niobium(V) oxide	۰/۳۵	-	-	[۴۰]
Amberlite XAD-4	pyrocatechol reagent	۳۷/۲۸	۱۶۰	-	[۴۱]
polyurethane foam	2-aminoacetylthiophenol	۰/۰۶۶	۱۶۷	-	[۴۲]
Polystyrene	N-N-bis(Naphti lidinimino) ethylene thriamine	۵/۲	۲۲	۸/۲-۲۰۰	کار موجود

با توجه به جدول (۱-۴) حد تشخیص به دست آمده توانایی این روش در اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم سرب را نشان می‌دهد که حد تشخیص روش از روشهای (۲۷-۲۸-۳۲-۳۴-۳۶-۴۱) بهتر است. رنج خطی غلظت نیز در این روش گستره غلظتی بالایی را در بر می‌گیرد.

۴-۵- آینده نگری

با توجه به اینکه در برخی مواقع امکان دسترسی سریع به دستگاه جذب اتمی شعله و اندازه‌گیری دقیق وجود ندارد، همچنین به دلیل جذب سطحی شدید نمونه با مقادیر کم بر دیواره ظرف انتقال نمونه، در چنین مواردی می‌توان پمپ و ستون را به محل نمونه برداری انتقال و عمل پیش‌تغلیظ تحت شرایط بهینه را انجام داد. بررسی امکان انجام فرایند پیش‌تغلیظ میدانی با بکارگیری روش ارائه شده پیشنهاد می‌شود.

با توجه به 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 سرب و تعدادی دیگر از یونهای فلزی بررسی کرد.

- [1] – www.daneshnameh.roshd.ir
- [2] – www.wikipedia.or
- [3] – www.pezeshk.us
- [4] – E. Correia, P. Oliveira, V. Oliverria (2000). “Simultaneous determination of Cd and Pb in food stuff by electro thermal atomic absorption spectrometry”. *Anal.Chim. Acta*, 405, pp 205–211.
- [5] - <http://news.moe.org.ir>
- [6] - www.ebtekarnews.com
- [7] – X. Long, R. Chomchoei, P. Ga"n, E.H Hansen(2004). “Evaluation of a novel PTFE material for use as a means for separation and preconcentration of trace levels of metal ions in sequential injection (SI) and sequential injection lab-on-valve (SI-LOV) systems. Determination of cadmium(II) with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)”. *Anal.Chim. Acta* ,523, pp 279–286.
- [8] – S. Xingguang, W. Meijia, Z. Yihua, J. Jiahua, Z. Hanqi, J. Qinhan(2003). “Semi-online preconcentration of Cd, Mn and Pb on activated carbon for GFAAS”.*Talanta*, 59, pp 989–997.
- [9] - F.M. Ferná'ndez, J.D. Stripeikis, M.B. Tudino, O.E. Troccoli (1997).”Fully automated on-line separation preconcentration system for electrothermal atomic absorption spectrometry: determination of cadmium and lead in sea-water”. *Analyst* ,122, pp 679–684.
- [10] - Z.R. Xu, H.Y. Pan, S.K Kun, Z.L. Fang(2000). “A sequential injection on-line column preconcentration system for determination of cadmium by electrothermal atomic absorption spectrometry”. *Spectrochim. Acta Part B* , 55, pp 213–219.
- [11] - P.G. Su, S.D. Huang(1998). “Use of 4-(2-pyridylazo)resorcinol or 2- (2-pyridylazo)--dimethylaminophenol as chelating agent for determination of cadmium in sweater by atomic absorption spectrometry with on-line flow-injection sorbent extraction”.*Anal. Chim. Acta* , 376,pp 305–311.
- [12] – B. Welz, M. Sperling, X. Sun(1993). “Analysis of high-purity reagents using automatic on-line column preconcentrationseparation and electrothermal atomic absorption spectrometry”. *J. Anal. Chem.* 346, pp 550–555.
- [13] - Y.H. Sung, S.D. Huang(2003).“On-line preconcentration system coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of bismuth, cadmium and lead in urine ”. *Anal. Chim. Acta* ,495,pp 165–176.
- [14] – S. Cerutti, M.F. Silva, J.A. Ga'squez, R.A. Olsina, L.D. Martinez(2003).“On-line preconcentration/determination of cadmium in drinking water on activated carbon using 8-hydroxyquinoline in a flow injection system coupled to an inductively coupled plasma optical emission spectrometer ”. *Spectrochim. Acta Part B* ,58, pp. 43–50

- [15] - H.A. Acevedo, F.A. Vazquez, R.G. Wuilloud, R.A. Olsina, L.D. Martinez (2001). “ On-line preconcentration using an Amberlite XAD-16 resin and determination of cadmium by flow-injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry ”. *Chem. Anal.* 46,pp 59–67.
- [16] - M. Zougagh, A. Garcia de Tores, J.M. Cano Pavo´ n(2002). “ Determination of cadmium in water by ICP-AES with on-line adsorption preconcentration using DPTH-gel and TS-gel microcolumns ”. *Talanta* ,56,pp 753–761.
- [17] - A.A. Menega´ rio, M.F. Gine´ (2001). “Micro-scale flow system for online multielement preconcentration from saliva digests and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry”. *Spectrochim. Acta Part B* ,56,pp 1917–1925.
- [18] - E. Vassileva, N. Furuta(2003). “Application of iminodiacetate chelating resin Muromac A-1 in on-line preconcentration and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace elements in natural waters”. *Spectrochim. Acta Part B* ,58,pp 1541–1552.
- [19] -K.H. Lee, M. Oshima, S. Motomizu(2002). “ Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of heavy metals in sea-water samples after pre-treatment with a chelating resin disk by an on-line flow injection method” . *Analyst* ,127,pp 769–774.
- [20] – S. Hirata, T. Kajiya, N. Takano, M. Aihara, K. Honda, O. Shikino, E. Nakayama(2003). “Determination of trace metals in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry using metal alkoxide glass immobilized 8-quinolinol” . *Anal. Chim. Acta* ,499, pp 157–165.
- [21] – J. Yin, Z. Jiang, G. Chang, B. Hu(2005). “Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using a nanometer-sized alumina packed micro-column” . *Anal. Chim. Acta* ,540,pp 333–339.
- [22] – S. Hirata, Y. Ishida, M. Aihara, K. Honda, O. Shikino(2001) . “Determination of trace metals in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry” . *Anal. Chim. Acta* ,438,pp 205–214.
- [23] – M. Tuzen, K. Parlak, M. Soylak,(2005) . “Enrichment/separation of cadmium(II) and lead(II) in environmental samples by solid phase extraction”. *J. Hazard. Mater*,121,pp 79-87.
- [24] – A. George, N. Zachariadis, A. Anthemidis, A. Stratis(2002). “Determination of lead by on-line solid phase extraction using a PTFE micro-column and flame atomic absorption spectrometry” . *Talanta* , 57,pp 919-927.
- [25] – A. Anthemidis, A. Zachariadis, A. Stratis(2002). “On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium(VI) using unloaded polyurethane foam

packed column by flame atomic absorption spectrometry in a natural waters and biological samples” . *Talanta*, 58, pp 831-840.

- [26] – A. Lemos, M. Guardia, L. Ferreira(2002). “An on-line system for preconcentration and determination of lead in wine samples by FAAS”. *Talanta* ,58, pp 475-780.
- [27] – E. Matoso, L. Kubota, S. Cadore (2003). “ Use of silica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration and determination of lead and copper by flame atomic absorption spectrometry”. *Talanta* , 60, pp 1105-1111.
- [28] – C. Tarley, S. Ferreira, M. Arruda (2004) .“Use of modified rice husks as a natural solid sorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS ”.*Microchim. J.*,77 ,pp163-175.
- [29] – E. Melek, M. Tuzen, M. Soylak(2006). “Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II) and lead(II) after their solid phase extraction as dibenzylthiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493 ”. *Anal. Chim. Acta*, 578,pp 213-219.
- [30] - A. Anthemidis, G. Ioannou(2006) .“Evaluation of polychlorotrifluoroethylene as sorbent material for on-line solid phase extraction systems: Determination of copper and lead by flame atomic absorption spectrometry in water samples”. *Anal. Chim. Acta*,575 , pp 126-132.
- [31] - E. Gama, A. Lima, V. Lemos(2006). “ Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/ Me-BTANC”. *J. Hazard. Mater*, 136 ,pp 752-762.
- [32] - W. Ngeontae, W. Aeungmaitrepirom, T. Tuntulani(2007). “Chmically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentrationof Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II) ”. *Talanta* ,71, pp 1075-1082.
- [33] - M. Ghaedi, M. Montazerzohori, M. Soylak (2007). “Solid phase extraction method for selective determination of Pb(II) in water samples using 4-(4-methoxybenzylideneimine) thiophenole”. *J. Hazard. Mater*, 142, pp 368-373
- [34] - M. Gaedi, F. Ahmadi, A. Shokrollahi(2007). “Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry” . *J. Hazard. Mater*, 142, pp272-278.
- [35] – A. Anthemidis, V. Koussoroplis(2007). “Determination of chromium (VI) and lead in water samples by on-line sorption preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry using a PCTFE- beads packed column ”. *Talant* , 71, pp 1728-1733.
- [36] – S. Baytak (2007). “Solid-phase extractor with ram horn powder for lead and cadmium determination in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry”. *Acta. Chim. Sloven.* ,54 ,pp385-391

- [37] – A. Ensafi, A. Zendegi(2008) .“On-line separation and preconcentration of lead (II) by solid phase extraction using activated carbon loaded with xylenol orange and its determination by flame atomic absorption spectrometry ”. *J. Hazard. Mater*, 150,pp 554-559.
- [38] – M. Ghaedi, F. Ahmadi, Z. Tavakoli(2008). “Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead”. *J. Hazard. Mater*, 152, pp 1248-1255.
- [39] – F. Xie, X. Lin, X. Wu, Z. Xie(2008). “Solid phase extraction of lead(II), copper(II), cadmium(II) and nickel(II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry”. *Talanta* ,74, pp 836-843.
- [40] – - K. Cravo, D.P. Roux, H. Maltez, J.S. Carletto, E. Martendal, E. Carasek(2008). “Application of factorial design and Doehlert matrix for determination of trace lead in environmental samples by on-line column preconcentration FAAS using silica gel chemically modified with niobium(V) oxide”.*Anal. Science* ,24(3) ,pp365-370
- [41] – S.Z. Mohammadi Mobarakeh, D. Afzali, M.A. Taher, R. Dargahi(2009) .“Determination of Trace Amounts of Lead and Manganese in Water Samples After Simultaneous Preconcentration onto Modified Amberlite XAD-4 Resin”. *J. AOAC International* , 92,pp 1576-1579
- [42] - N. Burham(2009). “Separation and preconcentration system for lead and cadmium determination in natural samples using 2-aminoacetylthiophenol modified polyurethane foam ”. *J.Desal*.249.pp 1199-1205
- [43] - I. Liska(2000). “Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview” . *J. Chromatogr.A*. 885 ,pp 3 - 16
- [44] – V. Camel (2003). “Solid phase extraction of trace elements” . *Spectrochim. Acta Part B* ,58 , pp 1177 – 1233
- [45] - M. Chikuma, M. Nakayama, T. Itoh, H. Tanaka, K. Itoh (1980) “ Chelate-forming resins prepared by modification of anion-exchange resins”. *Talanta* ,27 ,pp 807 - 810.
- [46] - H. Akaiwa, H. Kawamoto, K. Ogura(1981). “ Kinetic studies of ion-exchange of cobalt(II) and nickel(II) on a resin loaded with 5-sulfo-8-quinolinol”. *Talanta*, 28 pp 337 - 339
- [47] - K.S. Lee, W. Lee, D.W. Lee(1978). “ Selective separation of metal ions by a chelating agent-loaded anion exchanger” . *Anal. Chem*, 50,pp 255 - 258
- [48] - K. Kilian, K. Pyrzynska(2001). “ Preconcentration of metal ions on porphyrin-modified sorbents as pretreatment step in AAS determination” . *Fresenius J. Anal. Chem*. 371,pp 1076.

- [49] - M. Pesavento, R. Biesuz, M. Gallorini, A. Profumo(1993). “ Sorption mechanism of trace amounts of divalent metal ions on a chelating resin containing iminodiacetate groups”. *Anal. Chem*, 65,pp 2522 - 2527
- [50] - M. Pesavento, R. Biesuz, J.L. Cortina(1994). “ Sorption of metal ions on a weak acid cation-exchange resin containing carboxylic groups” . *Anal. Chim. Acta* ,298, pp 225 - 232
- [51] - C.F. Poole(2000). “ Solid-phase extraction” . **Encyclopedia of Separation Science**, 3 , Academic Press, pp. 1405-1409.
- [52] - E.M. Thurman, K. Snavely(2000). “ Advances in solid-phase extraction disks for environmental chemistry” . *Trends Anal. Chem*, 19,pp 18–26
- [53] - C.F. Poole(2000). “ Solid-phase extraction with disks” . **Encyclopedia of Separation Science**, 9, Academic Press, pp 41-44.
- [54] - 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
- [55] - O. Evans, B.J. Jacobs, A.L. Cohen(1991). “ Liquid–solid extraction of tributyltin from marine sediments” . *Analyst* ,116,pp 15-19
- [56] - 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
- [57] - R.E. Majors(1989). “ Sample preparation for HPLC and gas chromatography using solid-phase extraction” . *LG-GC* ,4 ,pp 972-975.
- [58] - 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
- [59] - 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
- [60] - 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
- [61] -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

- [62] - 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
- [63] - E. Gonzalez Toledo, M. Benzi, R. Compano, M. Granados(2001). " Prat, Speciation of organotin compounds in shellfish by liquid chromatography–fluorimetric detection" . *Anal. Chim. Acta* ,443 ,pp 183-190
- [64] -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 694-699.
- [65] - 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 905-913.
- [66] - 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
- [67] - 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

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

- [69] – j. Ruzika, E.H. Hansen(1975). "Flow injection analyses : Part I. A new concept of fast continuous flow analysis ". *Anal .chim . Acta* ,78, pp 145 -157
- [70] – B. Karlberg, G.E. pacey(1989). " Flow injection analysis, A partieal guide ". **Elsevier science publishers B.V.**, pp13-90

[۷۱] - 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

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

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

[74] - 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

[75] - 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

[76] - M.Arab Chamjangali, S.Talebzadeh Farooji, B. Bahramian ."Application of chloromethylated polystyrene functionalized with N, N- is (naphthylideneimino) diethylene triamine in an on-line preconcentration system for the determination of cadmium by FAAS" *J. Hazard. Mater.* 174 ,pp 843-850

[77] – K. Pyrzyńska, K. Kilian(2007) "On line sorption- based systems for derermination of cadmium with atomic spectrometry detectors ". **Water research**, 41, pp 2839-2851

[۷۸] - 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

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

[۸۰] - طالب زاده فاروجی، س، (۱۳۸۷)، " پیش تغلیظ و اندازه گیری پیوسته مقادیر کم کادمیوم به روش اسپکترومتری جذب اتمی"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی شاهرود

On-line preconcentration and determination of ultra trace amount of lead by atomic absorption spectrometry

Abstract

In this study, a sensitive on-line solid phase preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometric (SP-FAAS) procedure was developed for the determination of trace levels of lead (II) in different real samples. A mini-column packed with a chloromethylated polystyrene functionalized with N,N-bis (naphthylideneimino) diethylenetriamine (PS-NAPdein) was used for the enrichment of trace amounts of lead from water samples. The preconcentrated Pb(II) ions were eluted from the mini-column using 2.0M hydrochloric acid. Chemical and flow injection variables were optimized for the quantitative preconcentration and determination of lead(II). Under the optimum conditions, calibration graph was linear over the range of 0.008-0.2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for the preconcentration volume of 10.0 ml sample solution. The detection limit (DL) value for the preconcentration of 10.0 ml of sample solution was 0.005 $\mu\text{g mL}^{-1}$. An enrichment factor for a sample volume of 10.0 ml was obtained. The relative standard deviation for 6 replicate determination of lead(II) at the 0.02, 0.10 and 0.20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ levels were 4.8%, 2.0% and 6.3%, 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 real samples.

Key words: *flame atomic absorption spectrometry, on line preconcentration, polystyrene, Lead(II)*



Shahrood University of Technology
Faculty of Chemistry

On-line preconcentration and determination of ultra trace
amount of lead by atomic absorption method

By:
Zahra Ganjeh

Supervisor:
Dr.Mansour Arab Chamjangali

Jan 2010