

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: علوم پایه

گروه: شیمی

عنوان:

استخراج فاز جامد و اندازه گیری پیوسته مقادیر کم مس (II) در نمونه‌های

حقیقی به روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله

دانشجو: علی مخلصیان

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

پایان نامه کارشناسی ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تقدیم به:

روح مهربان مادرم به امید بجزد رضایتی که در بهشت بر لبانش نشیند.

تقدیر و شکر

اول پاس مخصوص ذات اقدس الهی است، بهیچ‌برگی بدون اراده اش بر زمین نخواهد افتاد و جنبه‌های راقدرت زیست و حرکت نیست جز آن که خالق یکتا اراده کرده باشد. حال آن که او انسان را فطرت و ادتاً به چشم جان‌مند و عقل، تأمین‌شده در نظامی که هر جزء آن ظرافت است و حکمت.

دوم کلام، بر خضوع است و فروتنی در برابر مقام پدر و مادر که اگر نبود دست‌های پر مهر و لب‌های دعاگویشان، دست‌یاری خدا نیز بر سر بنده اش چنین مهربان نوازشگری نمی‌کرد.

سوم پاس زمیندهی استاد است و مقام معلم. آموزگاران یا مبران علم و کشفانی اندویدان معنوی برای بچوسی که جوینده‌ی دانش است، باشد که روزی پوینده‌ی این ره گردیم. در اینجا بر من فرض است نام بدون از استاد گران‌بایه ام جناب آقای دکتر عرب‌چم. جنجلی به رسم قدروانی و پاسکزاری که اگر نبود مشاورت و ولایتان با من ساگر، این دفتر مرکز به سرانجام نمی‌رسید. در حاصل کار هر آنچه نشان از کمال دارد، از لطف ایشان است و کاستی‌ها از خامی و نارسایی دانش من. با این امید که دست روزگار فرصت دهد برای افزودن اندوخته‌ها و نشر آموخته‌ها. و اما از دوستانم آقایان مصیبی، میرحیدری، محمد رضایی و کلمر بچمن خانما نصرالله زاده، فیمی و کاویان پاس گزارم که در این دو سال نه‌تنها من را در شادها به‌راهی کردند پورته بچون برادر و خواهرم دست‌مهربانی و یاری را از من دریغ نکردند. از ایشان بشکرمی کنم برای تمام اوقات شاد و تلخی که با هم گذرانیدیم.

تعهدنامه

اینجناب علی مخلصیان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه: استخراج فاز جامد و اندازه‌گیری پیوسته مقادیر کم مس (II) در نمونه‌های حقیقی به روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله عرب چم‌جنگلی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجناب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
-
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تاثیرگذار بوده‌اند در

مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.

- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجودات زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

تاریخ

امضای

دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد.
استخراج فاز جامد و اندازه گیری پیوسته مقادیر کم مس در نمونه های حقیقی به روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله

چکیده

در این پایان نامه یک روش ساده و حساس برای استخراج فاز جامد بر-خط و اندازه گیری مقادیر بسیار کم مس (II) با استفاده از روش تزریق در جریان کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ارائه شده است. در این روش مینی ستون پر شده با پلی استایرن کلرومتیله اصلاح شده با لیگاند ۱- فنیل-۲،۲- پروپان دی ان- ۲- اکسیم تیو سمی کاربازون (PPDOT) در $pH=5/0$ به منظور بازداری بر-خط مس (II) مورد استفاده قرار گرفت. مس بازداری شده در ستون بوسیله نیتریک اسید $1/0$ مولار شسته شد و مستقیماً وارد مه پاش شد. به منظور بررسی پیش تغلیظ کمی و اندازه گیری مس (II) متغیرهای شیمیایی و دستگاهی موثر در سیستم طراحی شده بهینه سازی شدند. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $120-3$ میکروگرم بر لیتر خطی است. مقدار

حد تشخیص و فاکتور پیش تغلیظ برای حجم ۱۰ میلی لیتر از نمونه (زمان پیش تغلیظ ۴ دقیقه)، به ترتیب ۰/۵۹ میکروگرم بر لیتر و ۴۰ به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه گیری تکراری مس (II) در سطح غلظتی ۰/۰۰۴۰، ۰/۰۲۰ و ۰/۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر، به ترتیب، ۵/۰٪، ۲/۰٪ و ۱/۶٪ است. تأثیر سایر گونه‌های مزاحم موجود در بیشتر نمونه‌های حقیقی مورد بررسی قرار گرفت. صحت روش پیشنهاد شده بوسیله آنالیز نمونه‌های حقیقی مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

لغات کلیدی: اسپکترومتری جذب اتمی شعله، استخراج فاز جامد، پیوسته، مس (II).

فهرست

فصل اول

- ۱-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی مس ۲
- ۲-۱- تاریخچه و ژئوشیمی مس ۳
- ۳-۱- کاربردهای مس ۳
- ۴-۱- نقش زیست شناختی مس ۴
- ۵-۱- مروری بر کارهای انجام شده در اندازه‌گیری مس به روش پیش تغلیظ و اسپکترومتری جذب اتمی شعله ۶

فصل دوم

- ۱-۲- مقدمه‌ای بر روشهای آماده‌سازی نمونه ۱۵
- ۲-۲- استخراج ۱۶
- ۱-۲-۲- استخراج فاز جامد (SPE) ۱۷

۱۸ ۲-۲-۲- تئوری روش SPE
۱۹ ۳-۲-۲- بازداري عناصر در سطح غلظتي بسيارپايين بر روي جاذب
۱۹ ۱-۳-۲-۲- جذب
۲۰ ۲-۳-۲-۲- کي لیت شدن
۲۱ ۳-۳-۲-۲- شويش عناصر از سطح جاذب
۲۲ ۳-۲- انواع فازهای جامد
۲۳ ۱-۳-۲- میکروستونها
۲۳ ۲-۳-۲- کارتریجها و لولههای سرنگی مصرفی
۲۴ ۳-۳-۲- دیسکها
۲۵ ۴-۲- مزایای SPE
۲۵ ۱-۴-۲- پیش تغلیظ
۲۶ ۲-۴-۲- نگهداری و ذخیرهسازی گونهها
۲۶ ۳-۴-۲- گزینش پذیری بالا
۲۷ ۴-۴-۲- اتوماسیون و امکان اتصال بر-خط به تکنیکهای تجزیه‌ای
۲۷ ۵-۲- اتصال بر-خط SPE به اسپکترومتری جذب اتمی
۲۸ ۶-۲- آنالیز با تزریق در جریان (FIA)
۲۸ ۱-۶-۲- تاریخچه
۲۹ ۲-۶-۲- دستگاهوری
۳۰ ۳-۶-۲- اجزای اساسی در سیستم FIA
۳۱ ۱-۳-۶-۲- وسایل انتقال دهنده نمونه و واکنشگرها
۳۲ ۲-۳-۶-۲- ماریپیچ واکنش
۳۲ ۳-۳-۶-۲- سیستمهای تزریق نمونه
۳۳ ۴-۳-۶-۲- آشکار سازها
۳۳ ۷-۲- FIA وسیله‌ای برای انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه
۳۵ ۸-۲- روش پیش تغلیظ بر-خط نمونه به روش FIA
۳۷ ۹-۲- طیف جذب اتمی

- ۳۷ ۱-۹-۲- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی
- ۳۸ ۲-۹-۲- دستگاهوری جذب اتمی
- ۳۸ ۳-۹-۲- منابع تابش اولیه
- ۴۰ ۴-۹-۲- اتم سازها در جذب اتمی
- ۴۰ ۱-۴-۹-۲- اتم سازهای شعله‌ای
- ۴۱ ۲-۴-۹-۲- مه‌پاش
- ۴۳ ۵-۹-۲- فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه‌های اتمی
- ۴۴ ۶-۹-۲- اصول اندازه‌گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی

فصل سوم

- ۴۷ ۱-۳- پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری پیوسته مقادیر بسیار کم مس به روش جذب اتمی
- ۴۷ ۲-۳- مواد شیمیایی، محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیه‌ی آنها
- ۴۸ ۱-۲-۳- تهیه لیگاند ۱- فنیل- ۲،۱ پروپان دی ان- ۲- اکسیم تیو سمی کاربازون (PPDOT)
- ۴۹ ۲-۲-۳- واکنش لیگاند ۱- فنیل- ۲،۱ پروپان دی ان- ۲- اکسیم تیو سمی کاربازون با پلی استایرن کلرو متیله
- ۵۲ ۳-۲-۳- تهیه ستون پیش‌تغلیظ
- ۵۲ ۳-۳- وسایل و دستگاه‌های لازم
- ۵۳ ۴-۳- سیستم شیمیایی مورد استفاده
- ۵۴ ۵-۳- طراحی سیستم پیش‌تغلیظ جریان پیوسته
- ۵۶ ۶-۳- روش بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر سیستم
- ۵۷ ۱-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی pH محیط
- ۵۹ ۲-۶-۳- بررسی نوع بافر با (pH=۵/۰)
- ۶۰ ۳-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی حجم بافر
- ۶۲ ۴-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی نوع شوینده
- ۶۳ ۵-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی غلظت شوینده
- ۶۵ ۶-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی سرعت جریان نمونه

- ۶۷-۳-۶-۷- بررسی و بهینه سازی سرعت جریان شوینده.....
- ۶۹-۳-۶-۱۰- بررسی و بهینه سازی طول ستون (مواد پرکننده ستون).....
- ۷۱-۳-۶-۱۱- بررسی و بهینه سازی حجم پیش.....
- ۷۳-۳-۶-۱۲- بررسی قدرت یونی (اثر نمک).....
- ۷۵-۳-۷- شرایط بهینه.....
- ۷۵-۳-۸- کالیبراسیون.....
- ۷۷-۳-۹- دقت و صحت روش.....
- ۷۸-۳-۱۰- حد تشخیص روش.....
- ۷۹-۳-۱۱- بررسی اثر مزاحمت یونها.....
- ۸۰-۳-۱۲- فاکتور پیش تغلیظ.....
- ۸۲-۳-۱۳- درصد بازیابی روش.....
- ۸۳-۳-۱۴- بررسی ظرفیت ستون.....
- ۸۴-۳-۱۵- سرعت نمونه گیری، ضریب مصرف و غلظت موثر روش.....
- ۸۵-۳-۱۶- اندازه گیری مس در نمونه های حقیقی.....
- ۸۵-۳-۱۶-۱- اندازه گیری مس در نمونه های آب.....
- ۸۶-۳-۱۷- اندازه گیری مس در نمونه خاک.....
- ۸۷-۳-۱۸- اندازه گیری مس در نمونه شیر.....

فصل چهارم

- ۹۰-۴-۱- ارقام شایستگی روش.....
- ۹۱-۴-۲- مقایسه روش با سایر روش های انجام شده.....
- ۹۲-۴-۳- آینده نگری.....

فهرست جداول

- جدول (۱-۱)- خواص فیزیکی و شیمیایی مس..... ۲
- جدول (۱-۲)- انواع اتم سازهای به کار گرفته شده برای اسپکتروفتومتری اتمی..... ۴۰
- جدول (۱-۳)- مواد شیمیایی مورد نیاز در تهیه محلول ها و مواد استفاده شده..... ۴۶
- جدول (۲-۳)- تنظیمات دستگاهی اسپکترومتر جذب اتمی شعله..... ۵۱

جدول (۳-۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH نمونه.....	۵۷
جدول (۴-۳) - نتایج حاصل از بررسی نوع بافر.....	۵۸
جدول (۵-۳) - نتایج حاصل از بررسی حجم بافر استاتی pH=۵/۰.....	۶۰
جدول (۶-۳) - نتایج حاصل از بررسی نوع شوینده.....	۶۲
جدول (۷-۳) - نتایج حاصل از بررسی غلظت شوینده.....	۶۳
جدول (۸-۳) - نتایج حاصل از بررسی سرعت جریان نمونه.....	۶۵
جدول (۹-۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت شوینده.....	۶۷
جدول (۱۰-۳) - نتایج حاصل از بررسی طول ستون.....	۶۹
جدول (۱۱-۳) - نتایج حاصل از حجم نمونه پیش تغلیظ.....	۷۱
جدول (۱۲-۳) - بررسی اثر قدرت یونی.....	۷۳
جدول (۱۳-۳) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون برای حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی-لیتر.....	۷۵
جدول (۱۴-۳) - بررسی دقت و صحت.....	۷۷
جدول (۱۵-۳) - بررسی اثر مزاحمت گونه های مزاحم و حد مجاز آنها نسبت به مس (۰/۰۲۰) میلی گرم بر لیتر).....	۷۹
جدول (۱۶-۳) - اندازه گیری مس در نمونه آب شهر شاهرود.....	۸۴
جدول (۱۷-۳) - اندازه گیری مس در نمونه ی آب معدنی.....	۸۵
جدول (۱۸-۳) - اندازه گیری مس در نمونه های آب چشمه ی شاهرود.....	۸۵
جدول (۱۹-۳) - اندازه گیری مس در نمونه خاک.....	۸۶
جدول (۲۰-۳) - اندازه گیری مس در نمونه شیر.....	۸۷
جدول (۱-۴) - روشهای پیش تغلیظ بر- خط مس با استفاده از جاذب های اصلاح شده شیمی.....	۹۱

فهرست اشکال

شکل (۱-۲) - مراحل یک فرایند آنالیز شامل مرحله آماده سازی نمونه.....	۱۶
شکل (۲-۲) - مراحل مختلف استخراج با فاز جامد.....	۱۸
شکل (۳-۲) - انواع مختلف فاز جامد مصرفی.....	۲۲
شکل (۴-۲) - طرح کلی یک سیستم FIA.....	۲۹
شکل (۵-۲) - پاسخ یک آشکار ساز نوعی به محلول رنگی که به طور متوالی به سیستم تزریق شده است.....	۳۰
شکل (۶-۲) - نمایش اثر متقابل غلظتک های پمپ پرستالتیک و لوله های آن.....	۳۱

- شکل (۷-۲) - سیستم تزریق شش قسمتی ۳۳
- شکل (۸-۲) - یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله ۳۴
- شکل (۹-۲) - از سیستم ساده تزریق در جریان پیوسته با آشکار ساز اسپکترومتری جذب اتمی برای تعیین یون‌های فلزات استفاده می‌شود..... ۳۴
- شکل (۱۰-۲) - قاعده روش پیش‌تغلیظ توسط FIA ۳۵
- شکل (۱۱-۲) - سیستم ساده تک کاناله با دو دریچه FIA برای پیش‌تغلیظ بر- خط مقادیر بسیار کم یون‌های فلزی..... ۳۶
- شکل (۱۲-۲) - سطح مقطع شمایی یک لامپ کاتدی تو خالی..... ۳۹
- شکل (۱۳-۲) - تصویر یک مشعل پیش مخلوط‌کن..... ۴۱
- شکل (۱۴-۲) - فرایندهای انجام شده طی اتمسازی..... ۴۳
- شکل (۱-۳) - واکنش لیگاند ۱ - فنیل - ۱،۲ - پروپان دی ان - ۲ - اکسیم با پلی استایرن..... ۴۸
- شکل (۲-۳) - طیف FT-IR پلی‌استایرن ۴۹
- شکل (۳-۳) - طیف FT-IR پلیمر اصلاح شده با لیگاند ۴۹
- شکل (۴-۳) - تصویر SEM: (الف) پلی‌استایرن کلرومتیله (ب) لیگاند متصل به پلی‌استایرن ۵۰
- شکل (۵-۳) - ساختار پیشنهادی کمپلکس لیگاند ۱ - فنیل - ۱،۲ - پروپان دی ان - ۲ - اکسیم با مس (II) ۵۳
- شکل (۶-۳) - طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در این پروژه ۵۴
- شکل (۷-۳) - اثر pH نمونه بر میزان جذب ۵۷
- شکل (۸-۳) - اثر نوع بافر بر حساسیت شرایط ۵۹
- شکل (۹-۳) - اثر حجم بافر بر میزان جذب شرایط ۶۰
- شکل (۱۰-۳) - اثر غلظت شوینده نیتریک اسید بر حساسیت ۶۳
- شکل (۱۱-۳) - اثر سرعت جریان نمونه در حجم پیش‌تغلیظ ثابت بر میزان جذب ۶۵
- شکل (۱۲-۳) - اثر سرعت جریان شوینده در حجم پیش‌تغلیظ ثابت بر حساسیت ۶۷
- شکل (۱۳-۳) - اثر طول ستون بر میزان جذب. شرایط ۶۹
- شکل (۱۴-۳) - تغییرات جذب با تغییر در حجم نمونه پیش‌تغلیظ شده ۷۱
- شکل (۱۵-۳) - اثر قدرت یونی بر حساسیت..... ۷۳
- شکل (۱۶-۳) - منحنی کالیبراسیون ۷۶
- شکل (۱۷-۳) - تعیین فاکتور پیش‌تغلیظ ۸۰

فصل اول

مقدمه

با توجه به اهمیت مس در منابع مختلف آلیاژی، دارویی، غذایی، بیولوژیکی و حضور این عنصر و ترکیبات آن در منابع آب و خاک ابتدا مروری بر خواص فیزیکی و شیمیایی این عنصر، اهمیت، کاربردها و کارهای گزارش شده در زمینه‌ی اندازه‌گیری مس به روش جذب اتمی به صورت مختصر آورده شده است.

۱-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی مس

مس بیست و نهمین عنصر جدول تناوبی و جزء عناصر ردیف اول واسطه و بیست و چهارمین عنصر فراوان در پوسته‌ی زمین است. برای آن دو ایزوتوپ طبیعی گزارش شده است. مس یک عنصر فلزی با قابلیت انعطاف و چکش‌خواری، به رنگ قهوه‌ای متمایل به قرمز، دارای جلای فلزی، مقاوم در برابر خوردگی و دیامغناطیس است. مس تنها فلزی است که به صورت خالص به مقدار زیاد در توده‌های بزرگ یافت می‌شود. این فلز رسانای خوب الکتریسیته و گرما بوده و پس از نقره بیشترین رسانایی دمایی را در میان فلزات دارد.

جدول (۱-۱) - خواص فیزیکی و شیمیایی مس

۲۹	عدد اتمی
۶۳/۵۴۶	وزن اتمی
۲	تعداد ایزوتوپ‌های طبیعی
$[Ar]3d^104s^1$	آرایش الکترونی
۱/۹	الکترونگاتیویته (درجه‌ی پائولینگ)
۱۰۸۳	نقطه‌ی ذوب (C^0)
۲۵۶۷	نقطه‌ی جوش (C^0)
۸/۹۶	دانسیتته در C^0 20 (g/cm^3)

۱-۲- تاریخچه و ژئوشیمی مس

تاریخ استفاده از مس حداقل به ۱۰۰۰۰ سال قبل می‌رسد. احتمالاً این فلز قدیمی‌ترین فلز مورد استفاده‌ی انسان می‌باشد. در ابتدا مقدار زیادی از این فلز در قبرس استخراج می‌شد. مس در طبیعت به صورت خالص، سولفیدی و اکسیدی موجود است. مس طبیعی در حالت آزاد به صورت توده‌های بزرگ یا به صورت پراکنده در سنگ‌های آذرین در قشر زمین وجود دارد. مس در بعضی نقاط دنیا مانند ایران، ایالات متحده‌ی آمریکا، چین و شیلی دیده شده است.

۱-۳- کاربردهای مس

وجود مس به صورت طبیعی و سهولت شکل‌پذیری و چکش‌خواری این فلز با ابزار ابتدایی که امکان ساخت ابزار صنعتی، زیور آلات، لوله، مخازن آب، سکه و شمشیر را در دوران باستان فراهم می‌نمود این فلز را به صورت مهم‌ترین ماده در توسعه‌ی تمدن بشر در آورد. مدارک موجود نشان می‌دهد تا اواخر سال ۱۸۰۰ میلادی کاربرد مس نسبتاً محدود بوده است. اختراعات مرتبط با برق و مغناطیس در اواخر قرن هیجدهم و اوایل قرن نوزدهم توسط دانشمندانی مانند ادیسون^۱، آمپر^۲، فارادی^۳ و اهم^۴ موجب سوق دادن مس و محصولات آن به عصر جدید انقلاب صنعتی شد. دو نوع از آلیاژهای مس شامل آلیاژ برنج (آلیاژ مس-روی) و آلیاژ برنز (آلیاژ مس-قلع) می‌باشند. مس با در خلوص ۹۹/۹۹۹۹ درصد به صورت تجاری در دسترس است.

۱. Edison

۲. Ampere

۳. Faraday

۴. Ohm

اگر چه در قرن اخیر، مس به عنوان دومین فلز پرمصرف پس از فولاد مکان خود را به فلز آلومینیوم واگذار کرده و مقام سوم مصرف را دارد با این وجود به دلیل خواص هدایت الکتریکی، انتقال حرارتی، طول عمر و مقاومت قابل توجه نسبت به فرسودگی همچنان بی‌رقیب مانده است.

ثبات شیمیایی مس و تشکیل سریع غشاء نازکی از اکسید بر سطح موجب مقاومت بسیار بالای این فلز در برابر زنگ‌زدگی و آلودگی‌های بیولوژیکی شده و موجب می‌شود که از نظر کاربرد در آب و به خصوص آب شور دریا نسبت به فلزات و آلیاژهای دیگر برتر باشد.

مس ضمن آنکه خاصیت شکل‌پذیری خوبی دارد قابلیت آلیاژ شدن با درجات مختلف سختی را نیز دارا می‌باشد. ویژگی‌های ذکر شده دامنه‌ی وسیعی از کاربردها را برای مس و آلیاژهای آن ایجاد کرده است که در کلیه‌ی ماشین‌آلات و تجهیزات صنعتی و خانگی، وسایل حمل و نقل، صنایع نظامی، هدایت‌کننده‌های موج برای تشعشع میکروویو، لامپ‌های پرتو کاتدی، لامپ‌های خلاء، کلیدها و تقویت‌کننده‌های الکتریکی، آهنربای الکتریکی، موتورهای الکترومغناطیس و ضرب سکه به نوعی حضور یافته و مقدار مصرف آن در کمتر از یک قرن در حدود ۲۰ برابر افزایش یافته است.

۱-۴- نقش زیست‌شناختی مس

وجود مس برای کلیه‌ی گیاهان و حیوانات ضروری می‌باشد. مس در آنزیم‌های متنوعی، از جمله سیتوکروم سی‌اکسیداز^۱ و آنزیم سوپراکسید دیسموتاز^۲ وجود دارد و فلز اصلی در رنگدانه‌ی حمل اکسیژن هموسیانین^۳ می‌باشد. مس در جریان خون عمدتاً روی پروتئین پلاسمای سرولوپلاسمین^۴ حرکت می‌کند.

-
1. Cytochrome C Oxidase
 2. Super Oxide Dismutase
 ۳. Hemocyanin
 ۴. Ceruloplasmin

یک حالت ارثی ناشی از اثرات مس بیماری ویلسون^۱ می‌باشد که موجب باقی ماندن مس در بدن و عدم ورود آن به صفرا توسط کبد می‌شود، این بیماری در صورت عدم درمان می‌تواند منجر آسیب‌های کبدی و مغزی شود.

در سال ۱۹۹۶ سازمان بهداشت جهانی در همکاری با آژانس برنامه‌ی بین المللی ایمنی شیمیایی به این نتیجه رسید که اثرات کمبود دریافت مس بسیار خطرناک تر از ازدیاد دریافت آن است. حضور مس برای حفظ عملکرد ایمنی بدن و استحکام استخوان، رشد گلبول‌های قرمز و سفید خون، متابولیسم کلسترول و گلوکز، حفظ سلامت قلب، انتقال آهن و رشد مغز ضروری می‌باشد.

اخیراً دانشمندان فواید سلامتی استفاده از مس در لوله‌کشی خانه‌ها را کشف کرده‌اند. اثرات ضد میکروبی مس و جلوگیری از تولید میکرواورگانیزم‌هایی مانند باکتری، ویروس، جلبک و انگل‌های عفونی در آب‌های آشامیدنی دلیل استفاده از این عنصر در لوله‌کشی آب خانگی می‌باشد. سهم آب آشامیدنی در تامین مس مورد نیاز بدن در حدود ۱۵ میکروگرم در روز می‌باشد.

عنصر مس پس از ورود به شبکه‌ی آبراهه‌های شهری در مسیر حرکت خود به سمت رودخانه‌ها، با مواد آلی و آنیون‌های مختلف موجود در محیط، پیوند شیمیایی برقرار می‌کند این عمل سبب می‌شود تا مس به لحاظ زیستی غیر فعال شود. بدین ترتیب قابلیت جذب مس توسط موجودات زنده از بین رفته و مس به عنوان عنصری بی‌ضرر از بدن دفع می‌گردد.

مصرف مقدار زیاد مس به کبد و کلیه‌ها صدمه زده و حتی منجر به مرگ می‌شود اما سرطان‌زا بودن مس هنوز اثبات نشده‌است. در صورت سرایت مس به بدن به علت حساسیت شدید، بیماری شبیه آنفولانزا در بدن ایجاد می‌شود که به آن تب فلز گویند و بعد از دو روز برطرف خواهد شد. مقالات علمی فراوانی وجود دارند که رابطه‌ی بین قرارگیری طولانی مدت در معرض کنسانتره‌های مس و کاهش هوش در نوجوانان را نشان می‌دهد.

۱. Wilson

تأثیرات ناشی از نوشیدن آب دارای مقادیر بالای مس شامل استفراغ، اسهال، درد معده یا شکم و حالت تهوع مداوم می‌باشد. کودکان زیر یک سال نسبت به بزرگسالان حساسیت بیشتری نسبت به مس داشته و تداوم مشاهده‌ی عوارض فوق (بیشتر از ۱۴ روز) در اثر نوشیدن آب آلوده حاوی بیشتر از ۱/۰ میکروگرم بر لیتر مس در کودکان برای کلیه و کبد مضر می‌باشد. افراد با کبد غیر سالم و دارای بیماری ویلسون مستعد پذیرش چنین عوارضی هستند. لذا اندازه‌گیری مس در مقادیر کم در نمونه‌های آب از اهمیت بالایی برخوردار است [۱].

۱-۵- مروری بر کارهای انجام شده در اندازه‌گیری مس به روش پیش‌تغلیظ و اسپکترومتری جذب اتمی شعله

اسپکترومتری جذب اتمی شعله (FAAS) یا کوره‌ی الکتریکی (ETC)، پلاسما‌ی القایی جفت شده با اسپکترومتری نشری نوری (ICP-OES)، پلاسما‌ی القایی جفت شده با اسپکترومتری جرمی (ICP-MS) و تکنیک‌های الکتریکی تجزیه‌ای، تکنیک‌های اصلی دستگاهی برای اندازه‌گیری مقادیر کم یون‌های فلزی سنگین هستند. حضور فلزهای سنگین در مقادیر کمتر از حد تشخیص این تکنیک‌های دستگاهی یک مشکل اصلی می‌باشد. برای حل این مشکل، تکنیک‌های پیش‌تغلیظ شامل استخراج مایع-مایع^۱، استخراج نقطه‌ی ابری^۲، رسوب‌دهی الکتریکی^۳، هم‌رسوبی^۴، فیلتراسیون غشایی^۵ و استخراج فاز جامد^۶ (SPE) توسط محققان در سرتاسر جهان به کار گرفته می‌شود. از میان این روش‌ها استخراج فاز جامد به دلیل داشتن مزایایی نظیر سادگی روش، هزینه‌ی کم، گستره وسیع

۱. Liquid Liquid Extraction

۲. Cloud Point Extraction

۳. Electrodeposition

۴. Coprecipitation

۵. Membrane Filtration

۶. Solid Phase Extraction

انتخاب فاز جامد، فاکتور پیش تغلیظ بالا، زمان استخراج کوتاه، و توانایی جداسازی چند عنصری بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. مزیت مهم این روش پیش تغلیظ این است که به آسانی می‌تواند با سیستم‌های تزریق پیوسته^۱ (FI) بکارگرفته شود [۲]. 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 بکار گرفته شده در این پروژه، پیش تغلیظ مس و اندازه‌گیری پیوسته‌ی 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 مس به روش پیش تغلیظ پیوسته با FAAS ارائه می‌شود.

در سال ۱۹۹۷ واس کانسلز^۲ و همکارانش برای تعیین مس و چند کاتیون دیگر در نمونه‌های آب دریا از سیستم پیش تغلیظ پیوسته با FAAS استفاده کردند. در این اندازه‌گیری با استفاده از نیتریک اسید ۲ مولار به عنوان شوینده، مس در مقادیر میکروگرم بر میلی لیتر اندازه‌گیری شده است [۳].

در سال ۱۹۹۹، علی^۳ و همکارانش برای پیش تغلیظ مس، کبالت و کادمیوم از یک میکروستون پر شده توسط C_{18} با عامل کیلیت دهنده‌ی ۱،۱۰- فنانترولین^۴ در سیستم FI-FAAS استفاده کردند. تحت شرایط بهینه، pH=۵-۶ با زمان تثبیت ۳۰ ثانیه و زمان شویش ۱۰ ثانیه با اتانول، مقادیر حد تشخیص، فاکتور غنی‌سازی و انحراف استاندارد نسبی برای مس به ترتیب ۰/۳ میکروگرم برلیتر، ۳۲ و ۳/۰٪ گزارش شده‌اند. در این روش فرکانس نمونه‌برداری ۹۰ نمونه بر ساعت می‌باشد. این روش برای اندازه‌گیری کاتیون‌های مورد نظر در صدف‌های دریایی و رودخانه‌ای قابل استفاده می‌باشد [۴].

۱. Flow Injection

۲. Vasconcelos

۳. Ali

۴. 1,10-phenanthroline

در سال ۲۰۰۲، آنزمیدیس^۱ و همکارانش یک روش ساده، ارزان و حساس برای پیش‌تغلیظ پیوسته مس و سرب با FAAS ارائه دادند. این روش بر اساس تشکیل کمپلکس کاتیون فلز با آمونیوم پیرولیدین دی‌تیو کربامات^۲ بر سطح اسفنج پلی‌اورتان^۳ و سپس شویش با ایزومتیل کتون استوار است. فرکانس نمونه‌برداری ۳۶ نمونه بر ساعت، حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی برای غلظت ۱۰/۰ میکروگرم بر لیتر به ترتیب ۰/۲ میکروگرم بر لیتر و ۲/۸٪ به دست آمده است. از این روش برای آنالیز نمونه‌های محیطی استفاده شده است [۵].

در سال ۲۰۰۳ ماتوسو^۴ و همکارانش با استفاده از سیلیکاژل^۵ اصلاح شده با فسفات زیرکونیوم (VI) پیش‌تغلیظ فاز جامد و اندازه‌گیری پیوسته سرب و مس با FAAS را گزارش نموده‌اند. در این روش محلول نمونه با سرعت جریان ۲/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه با $pH=4/5$ از ستون شیشه‌ای حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم جاذب عبور داده می‌شود. از نیتریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده استفاده شده است. فاکتور پیش‌تغلیظ، حد تشخیص^۶ و حد تعیین^۷ روش به ترتیب ۳۰، ۱/۱ میکروگرم بر لیتر و ۳/۳ میکروگرم بر لیتر برای مس به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری ۳/۳ میکروگرم بر لیتر مس ۴/۷٪ گزارش شده است. این روش برای اندازه‌گیری مس و سرب آب رودخانه و پساب صنایع مورد استفاده قرار گرفته است [۶].

۱. Anthemidis

۲. Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate

۳. Polyurethane Foam

۴. Matoso

۵. Silica gel

۶. Detection Limit

۷. Quantification Limit

در سال ۲۰۰۴، ریس^۱ و همکارانش یک روش آنالیز جریان^۲ برای تعیین مس، کروم و آهن در روغن‌های روان کننده با استفاده از FAAS ارائه دادند. فرکانس نمونه برداری ۵۰ نمونه بر ساعت و منحنی درجه بندی در دامنه‌ی ۰/۰-۴۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر مس با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸۵ خطی می‌باشد. انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه‌گیری تکراری کمتر از ۲/۰٪ گزارش شده است [۷].

در سال ۲۰۰۴، سیلوا^۳ و همکارانش یک روش جدید تزریق جریان (FI) برای اندازه‌گیری مقادیر کم مس ارائه دادند. پیش‌تغلیظ پیوسته از طریق مینی ستون پر شده با سیلیکاژل اصلاح شده با گروه‌های پروپیل ۳-(۱-ایمیدازولیل)^۴ انجام شد. بعد از مرحله‌ی پیش‌تغلیظ، آنالیت با محلول نیتریک اسید شسته و با اسپکترومتری جذب اتمی شعله اندازه‌گیری شد. برای زمان پیش‌تغلیظ ۹۰ ثانیه، فاکتور پیش‌تغلیظ ۲۵/۸-۱۹/۵ و ۳۶/۲-۴۲/۲ به ترتیب برای مساحت و ارتفاع پیک بدست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر با حجم پیش‌تغلیظ ۱۱/۲ میلی‌لیتر، ۱/۲ و ۱/۴٪ به ترتیب برای سطح و ارتفاع پیک می‌باشد. حد تشخیص ۰/۴ و ۰/۲ میکروگرم بر لیتر به ترتیب با توجه به سطح و ارتفاع پیک برای زمان پیش‌تغلیظ ۹۰ ثانیه می‌باشد [۸].

در سال ۲۰۰۵، کاسلا^۵ و همکارانش، یک روش جدید برای تعیین مقادیر کم مس با استفاده از سیستم تزریق جریان کوپل شده با استخراج فاز جامد و FAAS به عنوان آشکارساز ارائه دادند. در فرایند پیش‌تغلیظ از یک مینی ستون پر شده با رزین استایرن-دی‌وینیل بنزن با گروه عاملی (S)-۲-[هیدروکسی-بیس-(۴-وینیل-فنیل)-متیل]-پیرولیدین-۱-کربوکسیلیک اسید اتیل استر^۶ استفاده شده است. تحت شرایط بهینه‌ی pH=۹/۰ با شوینده‌ی هیدرو کلریک اسید ۲/۰ مولار با

۱. Reis

۲. Flow Analysis

۳. Silva

۴. 3(1-imidazolyl)propyl groups

۵. Cassella

۶. (S)-2-[hydroxy-bis-(4-vinyl-phenyl)-methyl]-pyrrolidine-1-carboxylic acid ethyl ester

حجم‌های پیش‌تغلیظ ۱۳/۲ و ۲۶/۴ میلی لیتر مقادیر حد تشخیص مس به ترتیب ۱/۱ و ۰/۹ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی به ترتیب ۱/۰٪ و ۵/۳٪ و فرکانس نمونه برداری به ترتیب ۲۵ و ۱۳ نمونه بر ساعت گزارش شده اند. از این روش برای آنالیز آب معدنی، آب شهر و آب دریا با دامنهی بازیابی ۱۰۶ - ۷۹٪ استفاده شده است [۹].

دادفرنیا^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ از واکنشگر سالن^۲ I (N', N'-Bis (Salicylidene) Ethylene Diamine) اتیلن دی آمین^۳ تثبیت شده بر سطح آلومینا با پوشش سورفکتانت برای پیش‌تغلیظ مستقیم مس و سرب از FI-FAAS استفاده کردند. تحت شرایط بهینه pH= ۹/۰ و تزریق ۲۵۰ میکرولیتر نیتریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، مقادیر حد تشخیص و فاکتور پیش‌تغلیظ به ترتیب ۰/۳ میکروگرم بر لیتر و ۱۰۰ به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای ۷ اندازه‌گیری تکراری غلظت ۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر مس (II)، ۴/۵٪ به دست آمده است [۱۰].

در سال ۲۰۰۶ دادفرنیا و همکارانش از یک جاذب جدید برپایه‌ی تثبیت واکنشگر سالن، ۲' و ۲-[۳-آزا-۱-۵-پنتاندیل بیس (نیتریلومتیلیدین)]-بیس فنول^۴ روی آلومینای پوشش داده شده با سورفکتانت برای اندازه‌گیری همزمان نقره، روی و مس در نمونه‌های آبی و بیولوژیکی استفاده کردند. اثر پارامترهای تجربی نظیر pH، حجم و سرعت جریان نمونه، شوینده و اثرات یون‌های ماتریکس روی فرآیند پیش‌تغلیظ بررسی شد. فاکتور پیش‌تغلیظ، انحراف استاندارد نسبی برای غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر و حد تشخیص روش برای مس به ترتیب ۱۶۶، ۴/۵٪ و ۰/۴۷ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است [۱۱].

۱. Dadfarnia

۲. Salen I

۳. N,N'-Bis (Salicylidene) Ethylene Diamine

۴. 2,2'-[3-aza-1,5-pentanedyle bis (nitrilomethylidyne)]-bis-phenol

در سال ۲۰۰۶ آنزیمیدیس و همکارانش از پلی کلرو تری فلئورو اتیلن^۱ (PCTFE) به عنوان مواد پرکننده ستون برای جداسازی و پیش تغلیظ پیوسته‌ی مس و سرب استفاده کردند. در این مطالعه از FAAS به عنوان دکتور استفاده شده است. کمپلکس فلز با لیگاند دی اتیل دی تیو فسفات^۲ روی سطح پلی کلرو تری فلئورو اتیلن جذب می‌شود. از ایزو بوتیل متیل کتون با سرعت جریان ۲/۸ میلی لیتر بر دقیقه برای شویش آنالیت استفاده شده است. جاذب پیشنهادی مقاومت شیمیایی و فیزیکی خوبی دارد، سینتیک جذب سطحی سریع، اجازه‌ی سرعت جریان‌های بالا تا ۱۵ میلی لیتر بر دقیقه را به نمونه می‌دهد. برای اندازه‌گیری مس، زمان پیش تغلیظ ۹۰ ثانیه و فرکانس نمونه‌برداری ۳۰ نمونه بر ساعت و فاکتور پیش تغلیظ ۲۵۰ می‌باشد. حد تشخیص و دقت (در غلظت ۲/۰ میکروگرم بر لیتر مس) به ترتیب ۰/۰۷ میکروگرم بر لیتر و ۱/۸٪ گزارش شده است. این روش برای اندازه‌گیری مس در نمونه‌های مختلف آب مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. در سال ۲۰۰۷، لموس^۳ و همکارانش از واکنش بین ۲،۳ - دی هیدروکسی بنزالدهید با گروه آمینی در اسفنج پلی اورتان فاز جامد جدیدی به وجود آوردند. تحت شرایط بهینه‌ی آزمایش در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه تثبیت مس بر فاز جامد، مقادیر فاکتور غنی‌سازی و حد تشخیص به ترتیب ۴۲ و ۰/۴ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری مس، کبالت و نیکل بوسیله‌ی FAAS در نمونه‌های اسفنج، آرد برنج و آرد ذرت استفاده شده است [۱۳].

پارک^۴ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ از یک ستون پیش تغلیظ پر شده با ذرات نرم شده آمبرلیت XAD-41^۵ پوشش داده شده با بیسموتیول I^۶ برای اندازه‌گیری مس و کادمیوم در نمونه-

۱. Polychlorotrifluoroethylene

۲. Diethyldithiophosphate

۳. Lemos

۴. Park n

۵. Amberlite XAD-41

۶. Bismuthiol I

های حقیقی مختلف با FAAS استفاده کرده‌اند. محدوددهی خطی، ضریب همبستگی و حد تشخیص روش برای مس به ترتیب ۱۲۰-۲/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر، ۰/۹۹۲۱ و ۱/۰۲ نانوگرم بر میلی‌لیتر به دست آمده است [۱۴].

در سال ۲۰۰۸، بوک^۱ و همکارانش یک روش استخراج فاز جامد برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مس با FAAS ارائه دادند. در این روش مس در یک مینی ستون پر شده با رزین کروموزورب ۱۰۵^۲ پوشش داده شده با پیروکتکول^۳ بنفش در محدوده‌ی ۵-۸ pH بازداري شده است. از اسید نیتریک ۱/۰ مولار به عنوان شوینده استفاده شده است. چندین پارامتر نظیر pH محلول نمونه، مقدار رزین، حجم نمونه و شوینده، سرعت جریان نمونه و شوینده بررسی شده است. در شرایط بهینه، زمان پیش‌تغلیظ ۱۵ دقیقه، حجم پیش‌تغلیظ ۳۰ میلی لیتر حد تشخیص ۰/۰۲ میکروگرم برلیتر می‌باشد. انحراف استاندارد نسبی روش برای غلظت ۰/۰۳ میکروگرم برلیتر ۱/۱٪ اعلام شده است [۱۵].

در سال ۲۰۰۸ سریف^۴ و همکارانش از یک ستون جدید برای روش میکرواستخراج فاز جامد جهت اندازه‌گیری مس (II) و آهن (III) در نمونه‌های مختلف با آشکارسازی FAAS استفاده کرده‌اند. در این روش کمپلکس فلز با لیگاند -N- بنزویل -N- فنیل هیدروکسیل آمین^۵ روی رزین آمبرلیت XAD-1180 بازداري شده است. از اسید هیدروکلریک ۱/۰ مولار در استون به عنوان شوینده استفاده شده است. درصد بازیابی روش، انحراف استاندارد نسبی و فاکتور پیش‌تغلیظ در شرایط بهینه به

۱. Buke

۲. Chromosorb 105 resin

۳. pyrocatechol violet

۴. Serife

۵. N-benzoyl-N-phe-nylhydroxylamine

ترتیب بیشتر از ۹۵ درصد، کمتر از ۲/۰٪ و ۵۰ به دست آمده است. حد تشخیص روش برای مس ۰/۸۲ میکروگرم برلیتر به دست آمده است [۱۶].

در سال ۲۰۰۹ حاجی شعبانی^۱ و همکارانش یک سیستم استخراج فاز جامد جفت شده با FAAS برای اندازه‌گیری مس و کادمیوم در سطح میکروگرم بر لیتر ارائه دادند. در این روش آنالیت در یک میکروستون پر شده با آلومینای اصلاح شده با سدیم دو دسیل سولفات (SDS)^۲ و ۱۰-۱ فنانترولین^۳، بازداری شده و از اتانول به عنوان شوینده استفاده شده است. مقادیر انحراف استاندارد نسبی در غلظت ۲۰ میکروگرم برلیتر مس ۱/۴٪ به دست آمده است. حد تشخیص روش ۰/۰۴ میکروگرم بر لیتر مس گزارش شده است [۱۷].

در سال ۲۰۰۹ خسروان^۴ و همکارانش از یک ستون پر شده با سیلیکاژل اصلاح شده با ۲-آمینو تیو فنول^۵ برای پیش‌تغلیظ مس با FAAS استفاده کردند. در این روش مس بازداری شده در محیطی با pH=۵ در یک ستون شیشه‌ای پر شده با مواد جاذب با شوینده نیتریک اسید با سرعت جریان ۲ میلی‌لیتر بر دقیقه شسته شده است. برای این روش حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی هفت اندازه‌گیری تکراری برای غلظت ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۰/۱۲۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر و ۱/۸٪ به دست آمده است [۱۸].

۱. Haji Shabani

۲. Sodium Dodecyl Sulfate

۳. 1,10-phenanthroline

۴. Khosravan

۵. 2-Aminothiophenol

فصل دوم

تئوری

۲-۱- مقدمه‌ای بر روش‌های آماده‌سازی نمونه

در طی چند دهه اخیر رشد بی نظیری در تکنیک‌های اندازه‌گیری کمی صورت گرفته است. توسعه دستگاه‌هایی از قبیل کروماتوگرافی، اسپکتروسکوپی، میکروسکوپی و همین‌طور حسگرها و ابزارهای میکرو تحت تاثیر همین پیشرفت‌ها بوده است. علی‌رغم پیشرفت ابزارهای تجزیه‌ای هنوز هم در بسیاری از موارد، اندازه‌گیری‌های کاملاً غیر تخریبی وجود ندارد.

در اغلب اندازه‌گیری‌ها، یک یا چند مرحله آماده‌سازی نمونه ضروری و لازم است. هدف این مراحل پاک‌سازی و عاری‌سازی^۱ یا افزایش و بهبود بخشیدن سیگنال است. آماده‌سازی نمونه یکی از مراحل اساسی در فرایندهای اندازه‌گیری است به طوری که اندازه‌گیری‌ها را به سمت کند شدن و پر زحمت شدن سوق می‌دهد. لذا توجه چندانی به آماده‌سازی نمونه تا همین اواخر نشده بود. به هر حال آماده‌سازی نمونه در طی این دو دهه آخر به سرعت تغییر یافته و رشد زیادی در این صنعت دیده می‌شود. این مرحله یکی از نیازهای صنایع داروسازی و زیست محیطی است که به تعداد زیادی آماده سازی نمونه قبل از تجزیه نیاز دارند [۱۹]. آماده سازی نمونه معمولاً اهداف زیر را دنبال می‌کند:

- تغلیظ آنالیت به منظور اندازه‌گیری مقادیر کم آن.

- حذف مزاحمت‌های بالقوه در مراحل جداسازی و تشخیص آنالیت و در نتیجه افزایش

گزینش‌پذیری روش.

- در صورت لزوم، تبدیل گونه به فرم مناسب‌تر برای جداسازی و تشخیص بهتر.

- فراهم کردن یک روش تکرارپذیر و قوی، که مستقل از تغییرات ماتریکس نمونه عمل نماید.

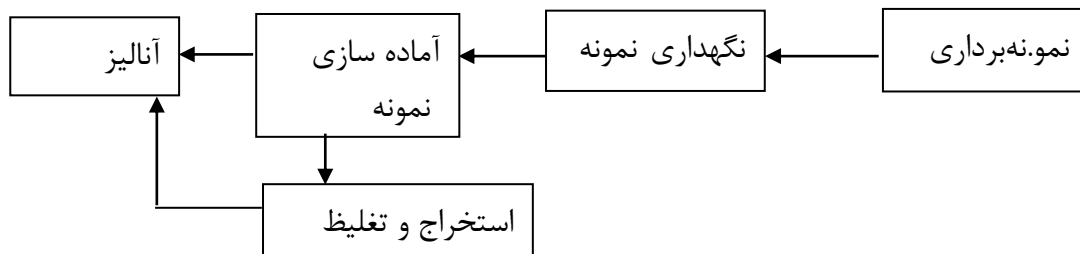
از آنجایی که تکرارپذیری در روش‌های آماده‌سازی نمونه اهمیت بسیار زیادی دارد، تکنیک‌های

خودکار که در آنها نمونه بدون دخالت فردی مورد سنجش قرار می‌گیرد هر روز در حال افزایش

است [۲۰].

۱. Clean up

برخی از مراحل رایج همراه با فرایند آنالیز که شامل مرحله آماده‌سازی نمونه نیز می‌باشند در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل (۱-۲) - مراحل یک فرایند آنالیز شامل مرحله آماده‌سازی نمونه

۲-۲- استخراج

مرحله آماده‌سازی نمونه در یک روش تجزیه‌ای معمولاً شامل یک فرایند استخراج است که منجر به تغلیظ گونه‌های مورد نظر از بافت نمونه می‌شود. استخراج مایع-مایع^۱ (LLE) یک روش کلاسیک برای پیش‌تغلیظ یونهای فلزی و یا حذف مزاحمت‌های بافتی است. استخراج با فاز جامد^۲ (SPE) یکی دیگر از روش‌های پیش‌تغلیظ است که مزیت‌های مهمی نسبت به روش‌های استخراج مایع-مایع دارد. در این روش مصرف حلال‌های آلی سمی و گران قیمت به حداقل رسیده و زمان لازم برای آماده‌سازی نمونه کاهش می‌یابد. همچنین فاکتور پیش‌تغلیظ روش SPE بالاتر از روش LLE است.

۱. Liquid- Liquid Extraction

۲. Solid- Phase Extraction

۲-۲-۱- استخراج فاز جامد (SPE)

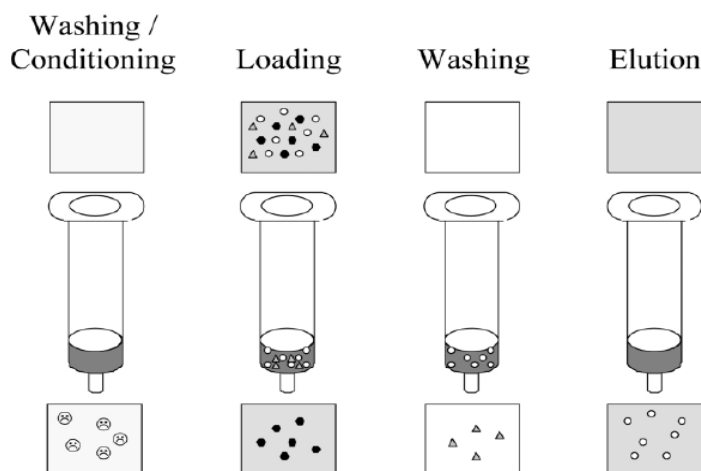
استخراج با فاز جامد یکی از روش‌های آماده سازی نمونه است که در آن آنالیتها از طریق جذب بر روی فاز جامد تغلیظ و خالص سازی شده و سپس آنالیت‌های جذب شده با استفاده از یک حلال مناسب شسته می‌شوند در سال‌های اخیر SPE بطور موفقیت آمیزی برای جداسازی و اندازه‌گیری یونهای فلزی در غلظت‌های بسیار پایین استفاده شده است [۲۱].

سالیان زیادی از کشف خاصیت پیوند شدن مولکول‌های ترکیبات آلی به سطوح جاذب می‌گذرد ولی اولین کاربردهای تجربی SPE از پنج دهه پیش شروع شده است. ایده استخراج با فاز جامد از سیستم‌های کروماتوگرافی کلاسیک گرفته شده است. این تکنیک به طور گسترده‌ای در پنجاه سال پیش برای پیش‌تغلیظ ریزآلاینده‌های آلی، بویژه حشره‌کش‌ها، در نمونه‌های آبی به کار گرفته شد. رشد چشمگیر SPE به عنوان یک روش آماده‌سازی نمونه از اواسط دهه ۱۹۷۰ شروع شده و تا کنون مقالات زیادی در زمینه توسعه و کاربردهای SPE در مجلات علمی به چاپ رسیده اند [۲۲].

اساس SPE مشابه روش استخراج مایع-مایع شامل توزیع نمونه بین دو فاز است، با این تفاوت که در LLE توزیع بین دو فاز مایع امتزاج‌ناپذیر 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 خالص سازی کند. در این روش نمونه از داخل یک کارت‌ریج، یک لوله یا یک دیسک حاوی فاز جاذب عبور می‌کند و آنالیت‌ها بازداری می‌شوند سپس آنالیت‌های جذب شده با استفاده از یک شوینده مناسب بازیافت می‌شوند [۲۱].

۲-۲-۲- تئوری روش SPE

روش SPE معمولاً از سه الی چهار مرحله متوالی به صورتیکه در شکل (۲-۲) نشان داده شده 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 حلال‌پوشی می‌کند. به علاوه در این مرحله ناخالصی‌های موجود در مواد جاذب 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 بازداري نشده و بازیافت‌های ضعیفی بدست می‌آید. اگر جاذب برای بیش از چند دقیقه خشک شود باید مرحله آماده‌سازی مجدداً انجام شود.



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

۱. Conditioning

مرحله دوم عبور نمونه از داخل فاز جامد است. بسته به نوع سیستم مورد استفاده، حجم های نمونه می تواند 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 موثر آنالیت ها بر روی جاذب تغلیظ شوند. اگر چه اجزای بافت می تواند توسط فاز جامد بازداري شود ولی اکثر آنها از داخل فاز جامد عبور می کنند و در نتیجه خالص سازی نمونه امکان پذیر می شود. مرحله سوم ممکن است شستن جاذب جامد با یک حلال مناسب و دارای قدرت شویش پایین باشد. اجزای بافت جذب شده بر روی فاز جامد توسط حلال شسته می شوند بدون اینکه آنالیت ها شسته شوند. همچنین اگر آب در آنالیز آنالیت استخراج شده مشکل ساز باشد آنگاه یک مرحله خشک کردن جهت حذف آب از سطح فاز جامد توصیه می شود. مرحله نهایی شامل شستن آنالیت های مورد نظر با حلال مناسب است بدون اینکه اجزای بافت بازداري شده واجذب شوند. حجم حلال شوینده باید طوری انتخاب شود تا باز یافت کمی آنالیت ها همراه با حداقل رقیق سازی امکان پذیر شود. بعلاوه سرعت جریان شوینده برای اطمینان از شویش کامل باید بدقت تنظیم شود [۲۱].

۲-۲-۳- 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 سطحی، کی لیت شدن یا مبادله یونی باشد. همچنین ممکن است از فرایند استخراج با فاز جامد زوج-یونی استفاده شود.

۲-۲-۳-۱- جذب

عناصر در حد غلظتی بسیار کم معمولاً از طریق نیروهای واندروالسی و یا بر هم کنش های

آبگریز بر روی فاز جامد بسیار غیرقطبی (فاز معکوس) جذب می شوند.

اکتا دسیل دسیلیکا^۱ متداولترین جاذب فاز معکوس است. اخیراً فازهای پلیمری معکوس بویژه کopolymer استایرن-دی وینیل بنزن ارائه شده است. هنگامی که الکترون های π در آنالیت موجود باشند، این نوع پلیمرها امکان برهم کنش های $\pi-\pi$ اضافی را فراهم می سازند. معمولاً چنین برهم کنش هایی برای سیستم های بر-خط مناسب هستند، زیرا چندان قوی نیستند و به سرعت شکسته می شوند. با وجود این چون گونه های فلزی به شکل یونی هستند لذا بر روی چنین جاذب هایی بازداری نمی شوند. معمولاً در این نوع جاذب ها فرایند شستشو با استفاده از حلال های آلی همانند متانول یا استونیتریل انجام می شود.

۲-۲-۳-۲- کی لیت شدن

اتم های گروه های عاملی توانایی کی لیت شدن با عناصر فلزی را دارند. اتم هایی که غالباً از آنها به عنوان عامل کی لیت دهنده استفاده می شود عبارتند از نیتروژن (N موجود در آمینها، گروه های آزو، آمیدها و نیتریلها)، اکسیژن (به عنوان مثال O موجود در گروه های کربوکسیل، هیدروکسیل، فنولیک، اتر، کربونیل و فسفوریل) و گوگرد (مانند گوگرد موجود در تیولها، تیوکارباماتها و تیواترها). طبیعت گروه های عاملی، گزینش پذیری لیگاند نسبت به عناصر مختلف را تعیین می کند. عوامل کی لیت دهنده ممکن است برای تشکیل کمپلکس مستقیماً به نمونه اضافه شده، سپس کمپلکس های تشکیل شده بر روی جاذب مناسب بازداری شوند. روش دیگر، وارد کردن گروه های عاملی کی لیت دهنده به داخل جاذب است. برای این منظور سه روش وجود دارد:

۱- سنتز جاذب های جدید حاوی عوامل کی لیت دهنده

۲- پیوند شیمیایی گروه های عاملی بر روی جاذب (یا جاذب های عامل دار شده)

۱. C₁₈- Silika

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

مشکل اصلی در استفاده از جاذب‌های نوع سه، کنده شدن عامل کی‌لیت 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 پیش‌تغلیظ و جداسازی کمی یون‌های فلزی استفاده شده‌اند [۲۶ - ۲۳].

پیوند یون‌های فلزی به گروه‌های عاملی کی‌لیت 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 کی‌لیت دهنده می‌توان رفتار جاذب‌های اصلاح شده با عوامل کی‌لیت دهنده را در پیش‌تغلیظ عناصر پیشگویی کرد. با وجود این، نوع جاذب جامد نیز در فرایند کی‌لیت شدن موثر است و گاهی اوقات منجر به تشکیل کمپلکس‌هایی با استوکیومتری غیر از استوکیومتری مشاهده شده در واکنش همگن می‌شود [۲۷ و ۲۸].

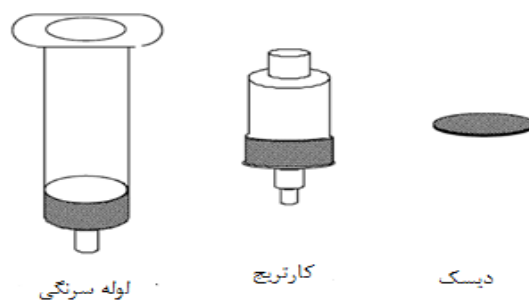
۲-۲-۳- شویش عناصر از سطح جاذب

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 کی‌لیت شدن باشد آنگاه حلال می‌تواند حاوی یک عامل کی‌لیت دهنده با ثابت تشکیل کمپلکس قویتر باشد. همچنین فرایند شویش ممکن است با استفاده از یک اسید انجام شود که به موجب آن کی‌لیت شکسته شده و یون‌های فلزی آزاد می‌شوند. اگر بازداری از طریق فرآیند مبادله یونی صورت گیرد آنگاه بدلیل وابسته بودن فرایند مبادله یونی به pH ممکن است از شوینده‌هایی با pHهای مختلف همانند محلول‌های اسیدی استفاده شود. شویش گزینشی گونه مورد نظر بسیار حائز اهمیت است. بنابراین اگر یون‌های فلزی قوی‌تر از ترکیبات مزاحم بازداری شده باشند، باید از حلالی با قدرت شویش متوسط، قبل از شستشوی گونه‌های مورد نظر استفاده شود [۲۱].

۲-۳- انواع فازهای جامد

جاذب‌های جامد معمولاً به فرم‌های تجاری مختلف همانند میکروستون^۱، کارتریج^۲، لوله سرنگی^۳ و دیسک^۴ وجود دارند [۲۹-۳۱]. سه نوع از پرکاربردترین جاذب‌ها در شکل (۲-۳) آورده شده است.



شکل (۲-۳) - انواع مختلف فاز جامد مصرفی

-
۱. Micro-Column
 ۲. Cartridge
 ۳. Syringe barrel
 ۴. Disk

۲-۳-۱- میکروستون‌ها

معمولاً از میکروستون‌ها برای استخراج مقادیر بسیار کم عناصر در نمونه‌های مختلف استفاده می‌شود. امکان پر کردن میکروستون‌ها با جاذب‌های مختلف وجود دارد لذا محدوده وسیع تری از جاذب‌ها را می‌توان در مقایسه با کارتریج‌ها و دیسک‌های تجاری 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 پیش‌تغلیظ یون‌های فلزی با غلظت بسیار کم امکان‌پذیر 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 میلی‌لیتر بر دقیقه محدود می‌شود. در نتیجه برای حجم‌های زیاد نمونه به زمان پیش‌تغلیظ طولانی نیاز است.

۲-۳-۲- کارتریج‌ها و لوله‌های سرنگی مصرفی

امروزه کارتریج‌ها و لوله‌های سرنگی جزء پرکاربردترین طرح‌های مورد استفاده در استخراج با فاز جامد هستند و معمولاً از جنس پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن هستند و از مواد پرکننده‌ای با گروه‌های عاملی مختلف پر شده‌اند. جاذب‌های جامد بین دو فیلتر پلی‌پروپیلن با منافذ ۲۰ میکرومتری قرار داده می‌شوند (گاهی اوقات از فیلترهایی از جنس شیشه استفاده می‌شود). وزن فاز جامد درون کارتریج‌ها از ۱۰۰ میلی‌گرم تا یک گرم و بیشتر تغییر می‌کند. حجم لوله‌های سرنگی بین ۱ تا ۲۵ میلی‌لیتر بوده و وزن پرکننده‌های آن بین ۱۰ میلی‌گرم 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 کارتريج، ظرفیت بازداري آنالیت‌ها را کاهش می‌دهد و سبب آلوده شدن آنالیت‌های پیش‌تغلیظ شده به ناخالصی‌های موجود در مواد پرکننده می‌شود [۳۲ و ۳۳].

۲-۳-۳- دیسکها

در صورت استفاده از دیسک‌های تخت با سطح مقطع بالا مشکلات مربوط به ستون‌ها، کارتريج‌ها و لوله‌ها برطرف می‌شود [۳۱]. در تهیه دیسکها مواد پرکننده در یک بافت پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) با ترکیب درصد ۹۰٪ وزنی-وزنی جاذب و ۱۰٪ وزنی-وزنی فیبرهای PTFE جا داده می‌شوند [۳۴]. در انواع دیگر دیسکها از بافت فیبر شیشه‌ای برای نگهداری ذرات جاذب استفاده می‌شود که این ذرات عبور جریان‌های زیاد را امکان‌پذیر می‌سازند.

دیسکها در قطرهای مختلف بین ۴ تا ۹۰ میلی‌متر در دسترس هستند. دیسک‌هایی با قطر ۴۷ میلی‌متر جزء پر استفاده ترین نوع دیسکها هستند. به علت فضای خالی کم، سطح مقطع بالا و اندازه کوچک ذرات، توزیع آنالیت‌ها در دیسکها بهتر از کارتريجها 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 زیاد را فراهم می‌سازد و سطح گسترده دیسکها احتمال گرفتگی را به حداقل می‌رساند. همچنین تکنیک‌های جدید نشانندن 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 کارتريج است. بنابراین برای نمونه‌های حقیقی (همانند آب رودخانه یا دریا دارای مقادیر زیاد مواد آلی طبیعی) گونه‌های

فلزی بطور کامل و کمی بازداري نمی‌شوند. دیسک‌ها برای آنالیت‌هایی توصیه می‌شوند که برهم‌کنش قوی با فاز جاذب داشته باشند.

۲-۴- مزایای SPE

استخراج‌های مایع-مایع برای پیش‌تغلیظ عناصر در غلظت‌های بسیار کم معمولاً وقت‌گیر و پرمال است. در دسرها 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 کاهش مصرف حلال آلی، قیمت و زمان استخراج بسیار جالب است [۳۵]. همچنین رسیدن به درصد‌های بازیافت و فاکتورهای تغلیظ بالا در این روش امکان‌پذیر می‌باشد [۳۶]. استخراج فاز جامد 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 جاذب‌های جامد متعدد وسیع‌تر از روش LLE هستند. مزایای SPE در قسمت ذیل آورده شده است.

۲-۴-۱- پیش‌تغلیظ

چون در روش LLE از حجم‌های بالای حلال آلی استفاده می‌شود، لذا فاکتورهای پیش‌تغلیظ در این روش پایین است. فرآیند SPE امکان پیش‌تغلیظ 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 امکان‌پذیر می‌شود.

۲-۴-۲- 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 [۳۷-۳۸، ۳۱-۳۳]. 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.

۲-۴-۳- گزینش پذیری بالا

گاهی اوقات SPE استخراج گزینش‌پذیر و پیش‌تغلیظ یک عنصر خاص را امکان‌پذیر 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 [۳۹]. می‌توان فازهای جامدی طراحی کرد که این گونه‌های مزاحم را بازدارد ننماید. همچنین ممکن است بعضی از گونه‌های یک فلز بر روی فاز جامد بازدارد شده و سایر گونه‌های آن عبور کنند، در نتیجه گونه‌شناسی با استفاده از SPE میسر می‌شود [۴۰]. بعلاوه از این گزینش‌پذیری بالا می‌توان در جهت حذف ترکیبات مزاحم در تعیین فلزات (همانند ترکیبات چربی در نمونه‌های بیولوژیکی) استفاده نمود [۴۱].

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

استخراج فاز جامد 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 پیش‌تغلیظ 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 نمونه آنالیز می‌شود، لذا حجم نمونه مورد نیاز برای SPE کاهش می‌یابد. با وجود این برای نمونه‌های پیچیده، سیستم‌های بر-خط SPE ترجیح داده می‌شوند. زیرا انعطاف‌پذیری این روش بالا بوده و امکان آنالیز نمونه استخراج شده با روش‌های مختلف آنالیزی وجود دارد [۴۲].

۲-۵-۵- اتصال بر-خط SPE به اسپکترومتری جذب اتمی

اولسن و همکارانش [۴۳] و فانگ و همکارانش [۴۴ و ۴۵] برای اولین بار سیستم پیش‌تغلیظ تزریق جریان بر-خط متصل به اسپکترومتری جذب اتمی شعله (F-AAS) را گزارش کردند. آن‌ها از میکروستون‌های پر شده با مبادله کننده کاتیونی استفاده کردند. بعدها این محققین همین سیستم را به دستگاه ET-AAS متصل کردند [۴۲]. از آن به بعد مقالات متعددی در زمینه پیش‌تغلیظ بر-خط با اسپکترومتری جذب اتمی با سیستم‌های تجزیه‌ای تزریق در جریان^۱ گزارش شده است. جاذب‌هایی که در سیستم پیش‌تغلیظ تزریق پیوسته استفاده می‌شوند باید آنالیتها را سریعاً جذب کرده و به دنبال آن فرایند واجذبشان نیز سریع باشد. به علاوه گزینش‌پذیری جاذب‌ها باید به اندازه کافی بالا باشد. در عمل جاذب سیلیکا- C_{18} یکی از پر استفاده ترین جاذب‌های مورد استفاده در این سیستم است. معمولاً برای شستشو از حلال‌های آلی (همانند متانول) استفاده می‌شود. همچنین برای بالا بردن

۱. Flow injection analysis

کارایی بازداري فلزات، عوامل کمپلکس دهنده به محلول نمونه اضافه می‌شوند. در این سیستم‌ها مبنای انتخاب عوامل کمپلکس دهنده واکنش سریع آنها با فلزات است.

۲-۶- 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 خود کار 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 زمینه‌های مختلف پیدا کرده‌اند. در کنترل کیفی فرآیندهای صنعتی و برای اندازه‌گیری روزمره انواع مختلفی از ذرات و گونه‌های شیمیایی موجود در هوا، خاک و محصولات دارویی و کشاورزی از روش‌های تجزیه خودکار استفاده می‌شود [۴۶]. 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.

۲-۶-۱- تاریخچه

روش تجزیه‌ای تزریق در جریان برای اولین بار در سال ۱۹۷۵ توسط روزیکا و هانسن با انتشار مقاله‌ای معرفی شد [۴۷]، این روش از روش‌های آنالیز جریانی قطعه قطعه^۱ که در سال‌های ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰ رایج شده بودند، منتج شد. در سیستم‌های جریانی قطعه قطعه، نمونه‌ها بوسیله جریان یک محلول حاوی حباب‌های هوا تا آشکارساز حمل می‌شوند. در این سیستم‌ها حباب‌های هوا دو نقش

۱. Segmented continuous analysis

مهم دارند: اول اینکه وجود حباب‌ها، مانع از آلودگی جانبی نمونه‌ها می‌شوند و دیگر اینکه حباب‌ها از پخش نمونه‌ها جلوگیری می‌کنند. طراحان سیستم تزریق در جریان نشان دادند که در صورتیکه یک سیستم از این نوع به خوبی طراحی شود، بدون استفاده از حباب نیز، دو مزیت فوق به دست می‌آید. علاوه بر این، عدم استفاده از حباب هوا مزایای دیگری نیز برای این روش ایجاد می‌کند، از جمله این مزایا می‌توان به چند مورد زیر اشاره کرد:

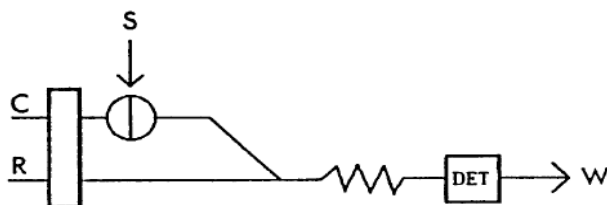
الف- سرعت تجزیه بیشتر (تا ۱۰۰ نمونه در ساعت)

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

ج- اختلاط تکرارپذیر نمونه و واکنشگر (به دلیل عدم حضور هوا) [۴۶].

۲-۶-۲- دستگاهوری^۱

طرحی از یک سیستم بسیار ساده تجزیه‌ای تزریق در جریان در شکل (۲-۴) نشان داده شده است.



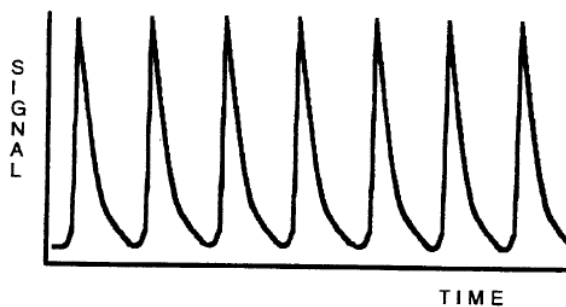
شکل (۲-۴)- طرح کلی یک سیستم FIA , C: حامل، R: واکنشگر، S: نمونه، DET: آشکار ساز، W: پساب.

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

^۱. Instrumentation

و توسط یک پمپ (معمولاً پمپ پریستالتیک^۱) به طرف ناحیه اختلاط^۲ انتقال می‌یابد، ترکیب می‌شود. مخلوط نمونه و واکنشگر از درون لوله مارپیچی 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 مارپیچ 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 [۴۸].

همچنان که در بخش (۷-۲) بیان شد یکی از مزایای FIA تکرارپذیری بالای این سیستم تجزیه‌ای است. شکل (۵-۲) پاسخ یک آشکارساز نوعی را در یک سیستم FIA، برای یک محلول رنگی که به صورت تکرارپذیر به سیستم تزریق شده نشان می‌دهد. از روی این شکل تکرارپذیری بسیار عالی سیستم‌های FIA به خوبی مشخص است [۴۸].



شکل (۵-۲) - پاسخ یک آشکارساز نوعی به محلول رنگی که به طور متوالی به سیستم تزریق شده است.

۲-۶-۳- اجزای اساسی در سیستم FIA

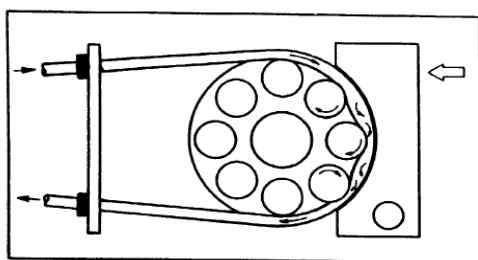
در این قسمت اجزای متفاوت بکار رفته در یک سیستم معمولی FIA را معرفی می‌کنیم.

۱. Peristaltic pump

۲. Mixing coil

۲-۶-۳-۱- 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 ضربان، در سیستم جریان یابند. روش‌های گوناگونی برای انتقال محلول‌ها در سیستم‌های جریانی وجود دارند. استفاده از پمپ پرستالتیک معمولی‌ترین روش انتقال نمونه و واکنشگرها در این سیستم‌ها می‌باشد. پمپ پرستالتیک، وسیله‌ای است که با غلطک‌های خود سیال را در داخل لوله‌های پلاستیکی فشرده و به جلو می‌راند. اساس کار یک پمپ پرستالتیک در شکل (۲-۶) نشان داده شده است. همان طوریکه در شکل دیده می‌شود، در هر لحظه حداقل سه غلطک با لوله‌ها در تماس بوده و فشار ناشی از آنها می‌تواند جریان پیوسته‌ای از سیال‌ها را درون لوله‌ها ایجاد کند



شکل (۲-۶) - نمایش اثر متقابل غلطک‌های پمپ پرستالتیک 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 ضربان باشد. سرعت جریان محلول‌ها را می‌توان با تنظیم سرعت موتور و انتخاب قطر داخلی لوله‌ها کنترل کرد. امروز لوله‌هایی با قطرهای داخلی متنوع از ۰/۲۵ تا ۴ میلی‌متر در دسترس هستند که امکان ایجاد جریان‌هایی از ۰/۰۰۵ تا ۴۰ میلی‌لیتر بر دقیقه را فراهم می‌کنند، در پمپ‌های پرستالتیک معمولاً غلطک‌ها دارای طول کافی هستند و می‌توانند به طور همزمان در چندین لوله جریان ایجاد کنند. لوله‌های مورد استفاده در پمپ پرستالتیک از جنس‌های مختلفی

ساخته می‌شوند. معمولاً لوله‌ها از جنس پلی وینیل کلراید^۱، 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 استفاده کرد ولی برای حلال‌های خیلی اسیدی و یا قلیایی و همچنین محلول‌های آلی، باید از لوله‌های مخصوص استفاده کرد [۴۶].

۲-۶-۳-۲- مارپیچ واکنش^۲

همچنان که در شکل (۲-۴) نشان داده شده است، در اغلب سیستم‌های تزریق در جریان، یک لوله مارپیچی وجود دارد که به مارپیچ مخلوط کننده یا مارپیچ واکنش معروف است و هدف از آن، افزایش اختلاط شعاعی نمونه و واکنشگر با همدیگر می‌باشد تا علامت ایجاد شده از این اختلاط بزرگتر و مشخص‌تر باشد [۴۶].

۲-۶-۳-۳- سیستم‌های تزریق نمونه^۳

سیستم‌های تزریق نمونه در روش‌های تجزیه‌ای تزریق در جریان، مشابه سیستم‌های تزریقی کروماتوگرافی مایع به خصوص HPLC می‌باشند. برای یک تجزیه موفق لازم است که محلول نمونه با سرعت و به صورت یک توده واحد از مایع تزریق شده و در هنگام تزریق در جریان حاصل اغتشاش ایجاد نکند، به همین دلیل مطمئن‌ترین راه تزریق نمونه در جریان پیوسته استفاده از شیر تزریق چرخان^۴ و مدار نمونه برداری^۵ است. شکل ساده‌ای از یک سیستم تزریق شش قسمتی در شکل (۲-۷) نشان داده شده است. در این شکل، دو مرحله پر شدن مدار نمونه برداری و سپس تزریق نمونه

۱. Poly vinyl chloride

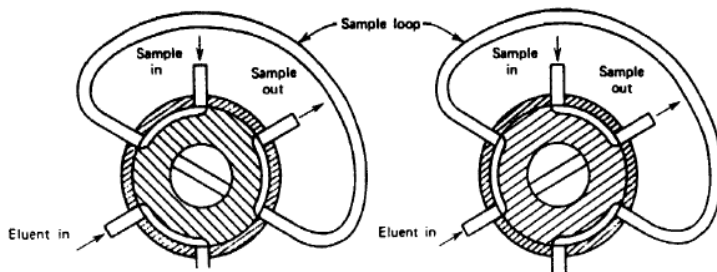
۲. Reaction coil

۳. Injectors

۴. Rotatory injection valve.

۵. Sampling loop

مشخص شده است. حجم مدار نمونه‌برداری بسته به حجم تزریق قابل تغییر است و معمولاً در محدوده ۲۰۰-۵ میکرولیتر قرار دارد [۴۶].



شکل (۲-۷) - سیستم تزریق شش قسمتی [۴۸]

۲-۶-۳-۴ - آشکار سازها^۱

آشکارسازهایی که در سیستم‌های تزریق جریانی استفاده می‌شوند، مشابه آشکارسازهای HPLC می‌باشند. انواع آشکارسازهایی که مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارتند از: جذب و نشر اتمی، جذب ملکولی، فلئوئورسانس ملکولی، روش‌های الکتروشیمیایی، شکست سنجی، کدرسنجی، طیف سنجی زیرقرمز با تبدیل فوری، طیف سنجی رامان، طیف سنجی جرمی و روشهای رنگ سنجی می‌باشند [۴۶].

۲-۷ - FIA وسیله‌ای برای انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه

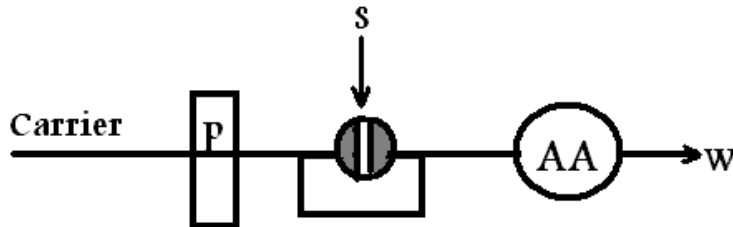
یکی از کاربردهای روش FIA استفاده از آن به منظور انتقال دقیق و تکرارپذیر نمونه به سمت یک آشکارساز ویژه است. در استفاده از FIA این اطمینان وجود دارد که تمامی شرایط در چرخه اندازه‌گیری به خوبی ثابت نگه داشته می‌شود.

مثالی از کاربرد FIA در انتقال نمونه، ترکیب آن با اسپکترومتری جذب اتمی است.

اسپکترومتری جذب اتمی یکی از چندین دستگاه تجزیه‌ای است که کارایی آن در ترکیب با FIA

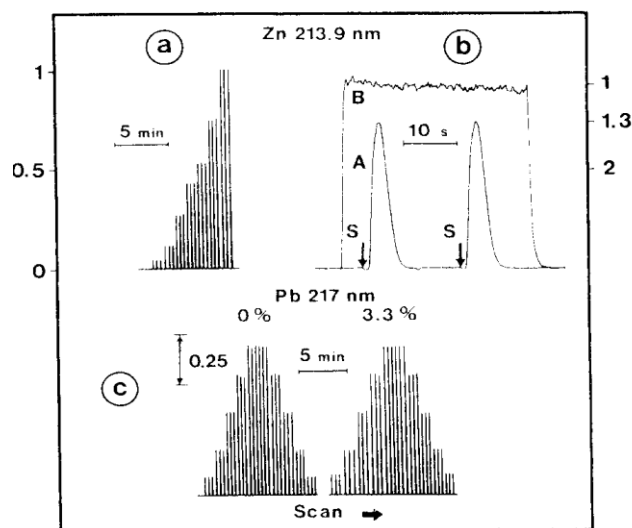
۱. Detectors

بسیار افزایش می‌یابد. شکل (۸-۲) یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله را نشان می‌دهد.



شکل (۸-۲) - یک سیستم شامل یک خط اتصال ساده بین پمپ و تزریق کننده و اسپکترومتری جذب اتمی شعله.

طرح نشان داده شده در شکل (۸-۲) امکان دستیابی به انتقال تکرارپذیر و مکرر نمونه را فراهم می‌کند که این امر در شکل (۹-۲) نشان داده شده است.

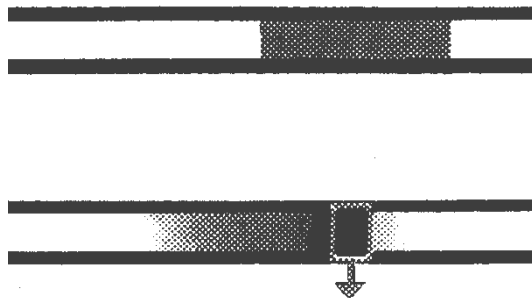


شکل (۹-۲) - از سیستم ساده تزریق در جریان پیوسته با آشکار ساز اسپکترومتری جذب اتمی برای تعیین یون‌های فلزات استفاده می‌شود. شرایط آزمایش: سرعت جریان ۴/۹ میلی لیتر بر دقیقه و حجم تزریقی نمونه ۱۵۰ میکرو لیتر انجام شده است. a - منحنی درجه بندی فلز روی در گستره ۲/۰ - ۰/۱ میکروگرم بر میلی لیتر b - پاسخ ثبت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

از دیگر مزایای این ترکیب روش FIA با روش جذب اتمی افزایش فرکانس نمونه برداری است. آنچه که دارای اهمیت است این است که در طی زمان لازم برای تزریق یک نمونه به روش تزریق معمولی، با روش FIA امکان تزریق دو نمونه جداگانه وجود دارد. بعلاوه همانگونه که در شکل (۲-۹) 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 بقیه‌ی 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 واردسازی نمونه و AAS به صورت برخط استفاده شده است لذا در بخش های بعدی مروری بر این کاربرد FIA می کنیم [۴۹].

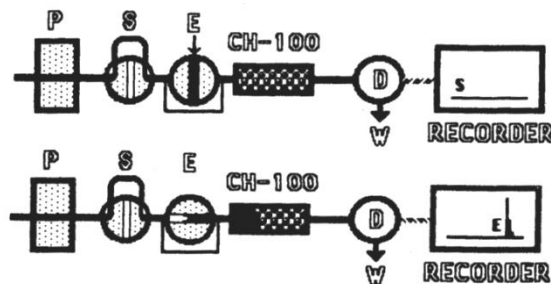
۲-۸- روش پیش تغلیظ بر - خط نمونه به روش FIA

قواعد تکنیک پیش تغلیظ بوسیله روش FIA در شکل (۲-۱۰) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل مشاهده می شود به وسیله ی یک ستون کوچک پر شده غلظت آنالیت در ستون افزایش می یابد و سپس به وسیله ی حجم کوچکی از محلول شسته می شود. بعلاوه چگونگی ایجاد پراکندگی کمتر برای نمونه با وارد کردن مقدار نسبتاً زیاد محلول نمونه نشان داده شده است.



شکل (۲-۱۰) - قاعده روش پیش تغلیظ توسط FIA

این روش برای اندازه‌گیری مقادیر خیلی کم کاتیون عناصر در محلول‌های خیلی رقیق با حساسیتی بالا توسط اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله به کار گرفته می‌شود. هر چرخه نمونه‌گیری شامل دو عملیات جداگانه است: پیش‌تغلیظ و شویش.



شکل (۲-۱۱) - سیستم ساده تک کاناله با دو دریچه FIA برای پیش‌تغلیظ بر - خط مقادیر بسیار کم یون‌های فلزی.

ساده‌ترین روش، سیستم FIA تک کاناله که دارای دو دریچه است، می‌باشد (شکل (۲-۱۱)). در ابتدا حجم زیادی از نمونه (مثلاً ۵ میلی‌لیتر) توسط دریچه‌ی (S) به درون جریان حامل تزریق می‌شود و به جلو رانده می‌شود. سپس حجمی کوچک از شوینده (همانند ۵۰ میکرولیتر از نیتریک اسید ۱ مولار) توسط دریچه‌ی دوم (E) تزریق می‌شود و آنالیتی را که در حدود ۱۰۰ برابر پیش‌تغلیظ شده است به سمت آشکارساز می‌برد. مهم‌ترین مزیت پیش‌تغلیظ به صورت بر - خط این است که نمونه و استانداردها متحمل رفتار مشابهی از زمان تزریق تا زمان آشکارسازی می‌شوند و ستون تبادلگر یون به صورت مشابه برای همه‌ی نمونه‌ها و استانداردها استفاده می‌گردد و در نتیجه هندسه‌ی جریان و واکنش‌هایی که به دنبال آن رخ می‌دهد در سیستم FIA به صورت دقیق و تکرارپذیر انجام می‌شود. در این روش جذب کمی آنالیت از محلول شرط لازم نمی‌باشد اما شستشوی پس از آن بایستی به صورت کمی انجام شود.

محققین دیگری طرح موجود در شکل (۲-۱۱) را اصلاح کردند و سیستمی با دو پمپ پیش-تغلیظ ارائه دادند که به طور متناوب کار می‌کنند [۵۰]. مزیت این طرح این است که هنگامی که یک ستون در مرحله‌ی پیش‌تغلیظ است ستون دیگر در مرحله شویش است یا برعکس. همان‌گونه که

چرخه‌ی عملکرد هر یک از ستون‌ها شامل مرحله بارگیری (زمانی که نمونه به درون حلقه داخلی نمونه تزریق می‌شود)، مرحله تبادل یون و مرحله شویش می‌باشد. مرحله شویش بسیار سریعتر از مرحله بارگذاری است. در نتیجه با این طرح تنها هدف دست یافتنی اصلاح فرکانس نمونه‌گذاری می‌باشد و نمی‌توان اصلاحاتی در مرحله شویش انجام داد زیرا مراحل تعیین کننده سرعت، مراحل بارگیری و تبادل یون است [۵۰].

۹-۲- طیف جذب اتمی

۹-۲-۱- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی

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

تاریخچه‌ی طیف‌سنجی نوری به سال ۱۶۷۲ بر می‌گردد. در آن زمان نیوتن مشاهده نمود وقتی که نور خورشید از داخل منشور عبور می‌کند به رنگ‌های گوناگونی تجزیه می‌گردد. در سال‌های ۱۸۰۲ و ۱۸۱۷ به ترتیب ولاستون^۱ و فرانیهوفر^۲ خطوط جذبی سیاهی را در طیف خورشید مشاهده کردند. اصول بنیادی طیف‌های جذب اتمی توسط بونزن^۳ و کیرشهف^۴ در سال ۱۸۶۰ توصیف گردید. در طی نیمه‌ی اول قرن بیستم روش‌های جذب به طور گسترده‌ای توسط ستاره شناسان برای مطالعه‌ی

۱. Welaston

۲. Fraunhofer

۳. Bunsen

۴. Kirchoff

فلزات در ستاره‌ها به کار گرفته شد. کاربرد واقعی جذب اتمی برای تجزیه‌ی شیمیایی اولین بار در سال ۱۹۵۵ توسط والش^۱، آلکیمید^۲، میلانز^۳ انجام گرفت. والش طرح جذب اتمی را در سال ۱۹۵۳ ارائه داد و این دستگاه به صورت تجاری در سال ۱۹۵۹ وارد بازار شد [۵۱].

۲-۹-۲- دستگاهوری جذب اتمی

اجزای سازنده‌ی دستگاه‌های اسپکتروسکوپی جذب اتمی عبارتند از:

۱. منبع تابش
۲. نگهدارنده‌ی نمونه و اتمساز
۳. طول موج‌گزین
۴. آشکارساز
۵. تقویت کننده
۶. پردازشگر علامت

۲-۹-۳- منابع تابش اولیه

متداول‌ترین منابع تابش مقدماتی مورد استفاده لامپ کاتدی توخالی^۴ (HCL) و لامپ تخلیه بدون الکتروود (EDL)^۵ هستند. هر دو این لامپ‌ها بر اساس تخلیه در فشار پایین می‌باشند. لامپ‌های کاتدی تو خالی (HCL) متداولترین منبع برای اندازه‌گیری‌های جذب اتمی است. تصویر این لامپ در

۱. Walsh

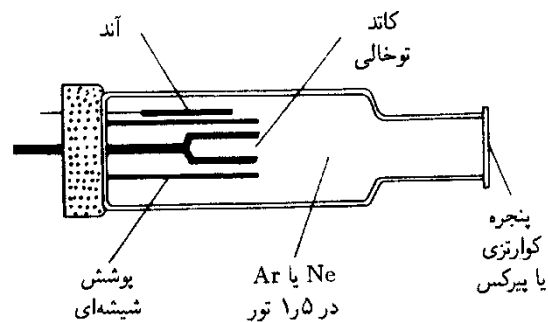
۲. Alkemade

۳. Milatz

۴. Hollow Cathod Lamp(HCL)

۵. Electrodeless Discharge Lamp

شکل (۲-۱۲) نشان داده شده است. این لامپ متشکل از یک لوله شیشه‌ای با دیواره‌ی ضخیم است که در یک سر آن پنجره‌ای شفاف تعبیه شده است. دو سیم تنگستن در داخل سر دیگر لوله لحیم شده‌اند. یکی از این سیم‌ها به عنوان آند عمل می‌کند. به انتهای سیم دیگر یک استوانه‌ی تو خالی فلزی وصل شده است. این استوانه به عنوان کاتد عمل کرده و از جنس فلزی است که طیف آن مورد نظر است و یا برای نگهداری لایه‌ای از این فلز عمل می‌کند. لوله با گاز خالص نئون و یا آرگون پر می‌شود. یونش گاز بی‌اثر هنگامی اتفاق می‌افتد که پتانسیلی به بزرگی ۳۰۰ ولت بین دو الکتروود اعمال و جریانی در حدود ۱۵-۵ میلی‌آمپر در اثر مهاجرت یونها و الکترون‌ها تولید می‌شود. اگر پتانسیل به اندازه‌ی کافی بزرگ باشد، کاتیون‌های گازی انرژی جنبشی کافی برای کندن بعضی از اتم‌های فلزی از سطح کاتد را کسب و یک ابر اتمی تولید می‌کنند. این فرایند را بیرون اندازی^۱ می‌نامند. بخشی از اتم‌های فلزی بیرون انداخته شده در حالت‌های برانگیخته‌اند و بنابراین تابش ویژه‌ی خود را همچنان 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 [۵۲].



شکل (۲-۱۲) - سطح مقطع شمایی یک لامپ کاتدی تو خالی [۵۲]

۲-۹-۴- 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 و به طریقی در مسیر پرتو تابش پاشیده شوند که تعداد اتمها به نحو تکرارپذیری متناسب با غلظت آنها در نمونه باشد. انواع اتم سازهای مورد استفاده در جذب اتمی در جدول (۲-۱) فهرست شده است، که در اینجا اتمسازهای شعله‌ای توضیح داده می‌شود [۵۲].

جدول (۲-۱) - انواع اتمسازهای به کار گرفته شده برای اسپکتروفتومتری جذب اتمی

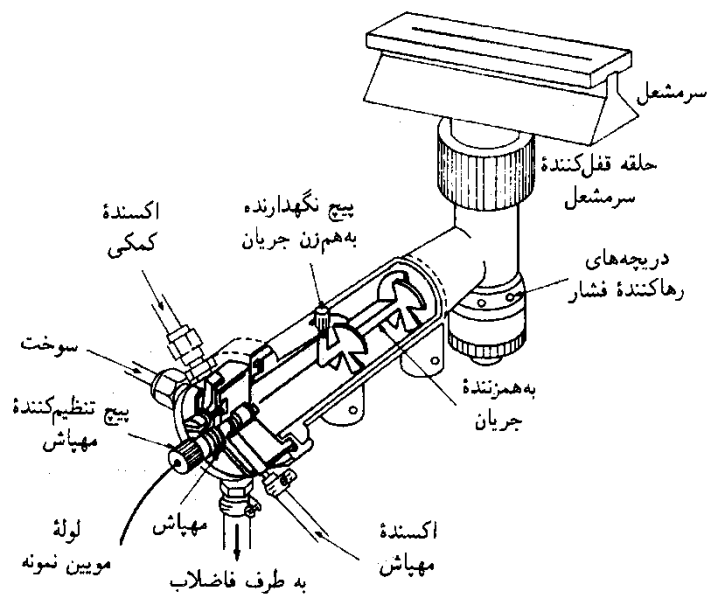
نوع اتم ساز	دمای اتم سازی نوعی (C ⁰)
شعله	۱۷۰۰ تا ۳۱۵۰
تبخیر الکترو گرمایی	۱۲۰۰ تا ۳۰۰۰

۲-۹-۴-۱- اتم سازهای شعله‌ای

اتم سازهای شعله‌ای در اسپکتروفتومتری جذب اتمی، فلورسانسی و نشری به کار گرفته می‌شوند. از نظر رفتار تکرارپذیری، به نظر میرسد که اتمساز با شعله بر روشهایی مانند تبخیر الکتروگرمایی، قوس الکتریکی، جرقه الکتریکی و ... به استثنای پلاسمای جفت شده القایی برتری دارد. از نظر کارایی نمونه برداری و بنابراین حساسیت، سایر روشهای اتمساز خیلی بهترند. علت این عیب روشهای شعله‌ای، کوتاه بودن زمان توقف اتمهای آزاد در مسیر جذب بوده در نتیجه موجب بازده کم سیستم مشعل-مه پاش می‌شود. عامل دیگر رقیق سازی اتمهای نمونه با گازهای احتراقی در اتمساز شعله می‌باشد. در جذب اتمی بیشتر، از دو نوع مشعل تمام مصرف کن و پیش مخلوط کن استفاده می‌شود. در مشعل تمام مصرف کن محلول نمونه، سوخت و اکسیدان از داخل کانالهای جدا انتقال داده می‌شود. سپس در دهانه پایه مشعل شعله با یکدیگر مخلوط می‌شوند. در مشعل پیش

مخلوط کن نمونه به داخل یک محفظه بزرگ به وسیله جریانی از اکسنده مکیده می شود (اثر برنولی^۱) سپس مه رقیق نمونه، اکسنده و سوخت مخلوط می شوند و سپس به طرف دهانه مشعل رانده می شوند. مشعل های پیش مخلوط کن، مشعل هایی با جریان آرام، شعله ای نسبتاً بی صدا و با طول مسیر بلند فراهم می کنند. این خواص سبب بهتر شدن حساسیت و تکرارپذیری می شوند. در این نوع مشعل محفظه پیش مخلوط کن حاوی مخلوطی از گازهای منفجره است، که اگر سرعت های جریان کافی نباشند، ممکن است با پس زدن شعله مشتعل شود. به همین دلیل سیستم به دریچه رها کننده ی فشار مجهز شده است. در عمل به دلیل حساسیت و تکرارپذیری بالا و مسدود شدن کمتر دهانه شعله و غیره مشعل پیش مخلوط کن بر مشعل تمام مصرف کن ترجیح داده می شود [۵۲].

تصویر یک مشعل پیش مخلوط کن در شکل (۲-۱۳) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱۳) - تصویر یک مشعل پیش مخلوط کن [۵۲]

۱. Bernouli

۲-۹-۴-۲- مه پاش

تشکیل اتم‌های آزاد در شعله و پلاسما به خصوصیات سیستم انتقال دهنده مه پاش - اتم‌ساز وابسته است. نوع مه پاش استفاده شده بر روی بازده مه پاشی، حلال زدایی و تبخیر تاثیر می‌گذارد. در اینجا متداول‌ترین انواع مه پاش‌های مورد استفاده در اسپکترومتری اتمی ذکر شده و به دلیل کاربرد وسیع مه پاش‌های بادی این نوع مه پاش‌ها توضیح داده می‌شوند [۵۲].

۱- مه پاش های 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

متداولترین مه پاش‌ها، مه پاش بادی است. این مه پاش‌ها به دو صورت مه پاش‌های بادی متحدالمرکز ۶ و مه پاش‌های بادی زاویه‌ای ۷ وجود دارند. در این مه پاش‌ها یک جریان متراکم گاز (اکسیدان)، محلول را به صورت مه یا افشانه در می‌آورد [۵۲].

سرعت و راندمان مه پاشی به پارامترهای زیر وابسته است:

۱. میزان افت فشار در طول لوله‌های موئینه نمونه

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

۱. Pneumatic Nebulizer

۲. Frit Nebulizer

۳. Ultrasonic Nebulizer

۴. High Solid Nebulizer

۵. Isolated Droplet Generator Nebulizer

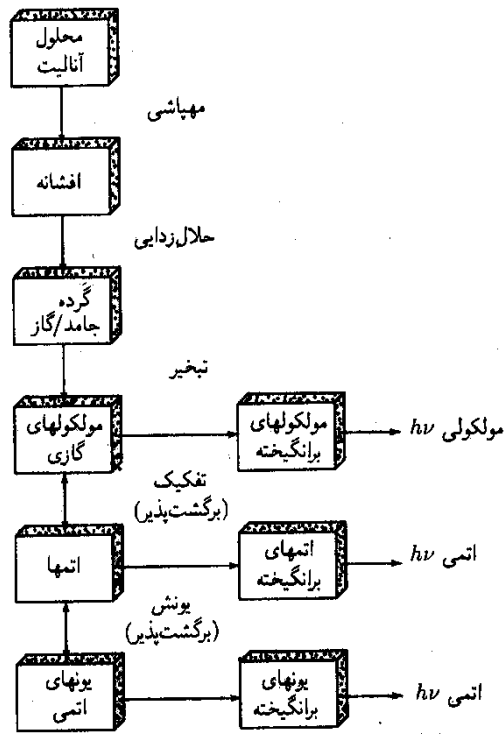
۶. Concentric Pneumatic Nebulizer

۷. Angular or Cross Flow Pnumatic Nebulizer

۳. ویسکوزیته محلول (اثر معکوس)

۲-۹-۵- فرآیندهای لازم برای تشکیل گونه‌های اتمی

در ابتدا محلولی از نمونه بوسیله جریانی از گاز فشرده به توده‌ای از قطرات بسیار ریز تبدیل می‌شود. این فرایند را مه‌پاشی می‌نامند. سپس جریان گاز، نمونه را به ناحیه گرم شده منتقل می‌کند. یعنی جایی که اتمساز انجام می‌شود. مجموعه پیچیده‌ای از رویدادها که در فرایند اتم‌سازی اتفاق می‌افتد در شکل (۲-۱۴) نشان داده شده است. اولین مرحله شامل حلال‌زدایی است که در آن حلال تبخیر می‌شود تا گردی از ذرات مولکولی جامد ریز تولید کند. سپس تفکیک مولکول‌ها به تشکیل یک گاز اتمی منجر می‌شود، اتم‌ها به نوبه خود می‌توانند به یون‌ها و الکترون‌ها تبدیل شوند. سپس در نهایت مخلوطی از اتم‌ها و یون‌های آنالیت، مولکول‌های نمونه، مولکول‌های اکسید آنالیت و تعدادی گونه‌های مولکولی و اتمی دیگر که ناشی از واکنش بین سوخت، اکسنده و نمونه هستند، تولید خواهند شد. به دلیل فرایندهای پیچیده‌ای که در مرحله اتم‌سازی پیوسته وجود دارد می‌توان گفت که این مرحله بحرانی‌ترین مرحله در طیف‌سنجی شعله‌ای است [۴۵].



شکل (۲-۱۴) - فرایندهای انجام شده طی اتمسازی.

۲-۹-۶- 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:

$$I_1 = I_0 e^{-a \cdot b \cdot c} \quad (1-1)$$

در این رابطه I_1 شدت تابش خارج شده از یک محلول، I_0 شدت تابش 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، در عمل به کار بردن این رابطه به صورتی که هست برای اندازه‌گیری غلظت آنالیت، امکان‌پذیر نمی‌باشند. این بدان جهت است که در

اسپکتروسکوپی مولکولی محلول‌های مورد تجزیه یکنواخت بوده و غلظت مولکولی در تمام طول مسیر جذب نور ثابت می‌باشد. لیکن 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. تعداد اتم‌ها در مسیر نور در حالت تعادل ترمودینامیکی با محلول نمونه و با محصولات احتراق می‌باشد. این تعداد اتم‌های آزاد، به غلظت فلزی که در نمونه تعیین می‌شود، بستگی دارد. بنابراین می‌توان یک منحنی استاندارد که میزان جذب را به غلظت ارتباط می‌دهد رسم کرد. در درجه حرارت‌هایی که معمولاً در اتم‌کننده‌های شعله‌ای با آن مواجه هستیم، قسمت اعظم اتم‌های آزاد در حالت پایه به سر می‌برند. حتی اگر تعداد اتم‌های برانگیخته شدیداً افزایش یابد، تعداد کل اتم‌های غیر برانگیخته تقریباً به طور محسوسی تغییر نمی‌کند. برای یک مجموعه داده شده از اتم‌ها، حالت پایه پرجمعیت‌ترین حالت بوده و در محدوده خطای تجربی مستقل از درجه حرارت می‌باشد. همچنین هیچ عاملی که ارتباط طول موج جذب را به جذب کل نشان دهد، وجود ندارد. برخلاف نشر، مقدار کل جذب مستقل از طول موج جذب می‌باشد [۵۳].

فصل سوم

تجربہ

۱-۳- پیش تغلیظ و اندازه‌گیری پیوسته مقادیر بسیار کم مس به روش جذب اتمی

با توجه به تاثیرات بیولوژیکی و زیست محیطی مس و اهمیت آن که در فصل اول به آن اشاره گردید، ارائه روشی حساس، ساده و گزینش‌پذیر برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم آن لازم به نظر می‌رسد. در این بخش نتایج تجربی و جزئیات توسعه یک روش بسیار حساس برای اندازه‌گیری مس بر اساس پیش تغلیظ جریان پیوسته و اسپکترومتری جذب اتمی ارائه خواهد شد.

۲-۳- مواد شیمیایی، محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیهی آنها

لیست مواد شیمیایی مورد استفاده به همراه شرکت سازنده آنها در جدول (۱-۳) آمده است.

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

شرکت	فرمول	ماده
مرک	CuSO_4	مس سولفات
مرک	HNO_3	نیتریک اسید
مرک	CH_3COOH	استیک اسید
مرک	NaOH	سدیم هیدروکسید
مرک	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$	۱-فنیل - ۱،۲ - پروپان دی ان - ۲ - اکسیم
مرک	$\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$	تیو سمی کاربازید
مرک	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	اتانول
مرک	$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}$	پلی استایرن کلرو متیله
مرک	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	N,N دی متیل فرمامید (DMF)
مرک	CH_4O	متانول
مرک	H_2SO_4	سولفوریک اسید
مرک	HCl	هیدروکلریک اسید

در تهیه‌ی تمام محلول‌ها از آب دو بار تقطیر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای استفاده شد. محلول مس (II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از انحلال ۰/۲۵۳۷ گرم از نمک مس (II) سولفات ۹۹/۰ درصد در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول‌های با غلظت کمتر در هر روز از محلول غلیظ تهیه می‌شد.

محلول نیتریک اسید ۱/۰ مولار از انحلال ۷/۰ میلی لیتر نیتریک اسید غلیظ در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول بافر استاتی با $\text{pH}=5/0$ از مخلوط کردن حجم‌های معین از محلول‌های ۱/۰ نرمال استیک اسید و ۱/۰ نرمال سود تهیه شد و سپس pH آن بوسیله دستگاه pH متر تنظیم گردید.

۳-۲-۱- تهیه لیگاند ۱- فنیل- ۲ پروپان دی ان- ۲- اکسیم تیو سمی

کاربازون (PPDOT)

لیگاند طبق روش ذکر شده در مرجع [۵۴] تهیه شد. ۵/۰۰۰ گرم (۰/۰۳۰ مول) ۱- فنیل-۲- پروپان دی ان- ۲- اکسیم^۱ حل شده در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۱ درصد اتانول- اسید هیدروکلریک، به محلول حاوی ۲/۸۰۰ گرم (۰/۰۳۰ مول) تیو سمی کاربازید حل شده در آب داغ در یک بالن رفلاکس ۲۵۰/۰ میلی لیتری اضافه شد. سپس مخلوط واکنش به مدت سه ساعت رفلاکس گردید. پس از خنک شدن، محصول زرد کم رنگی تشکیل گردید. این محصول با آب داغ و کمی متانول سرد شسته شد و در نهایت در شرایط خلاء خشک گردید. طیف IR بدست آمده ساختار لیگاند را تایید می‌کند. نتایج حاصل از طیف IR به صورت زیر می‌باشد:

IR (KBr): ۳۳۴۸, ۳۲۵۱, ۱۶۱۰, ۱۱۹۹ cm^{-1}

۱. 1- Phenyl- 1,2- propandione- 2- oxime- thiosemicarbazone

۳-۲-۲- واکنش لیگاند ۱- فنیل- ۱،۲- پروپان دی ان- ۲- اکسیم تيو سمی

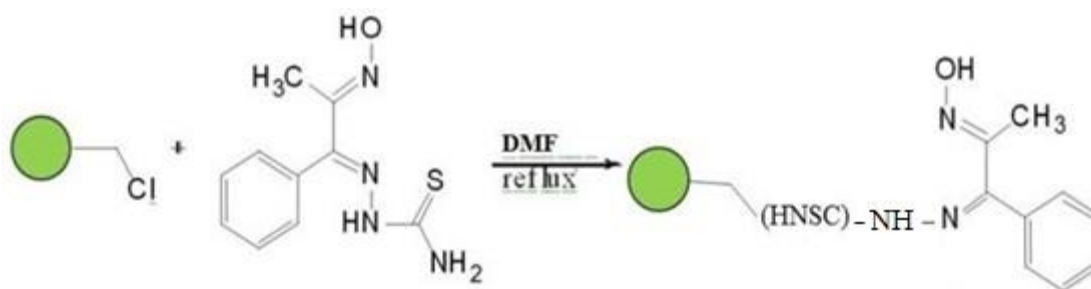
کاربازون با پلی استایرن کلرو متیله

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۵/۰۰ گرم از پلی استایرن کلرو متیله به ۵۰ میلی لیتر DMF اضافه شد، سپس مقدار ۲/۰۰ گرم از لیگاند ۱- فنیل- ۱،۲- پروپان دی ان- ۲- اکسیم تيو سمی کاربازون (PPDOT) اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت رفلکس شد. پس از آن محتوی بالن را دکانته کرده و ابتدا چند بار با DMF و سپس چندین بار با متانول شستشو داده شد، جهت خشک کردن به مدت دو ساعت در آون با دمای 100°C قرار گرفت. مقدار نیتروژن بر اساس آنالیز عنصری برابر ۴/۷۷٪ بدست آمد. نتایج حاصل از طیف IR به صورت زیر می باشد:

IR (KBr): $3026, 2922, 1678, 1602, 1493, 1451, 1154, 1028, 906, 828, 761, 700,$
 536 cm^{-1}

واکنش لیگاند ۱- فنیل- ۱،۲- پروپان دی ان- ۲- اکسیم تيو سمی کاربازون با پلی استایرن

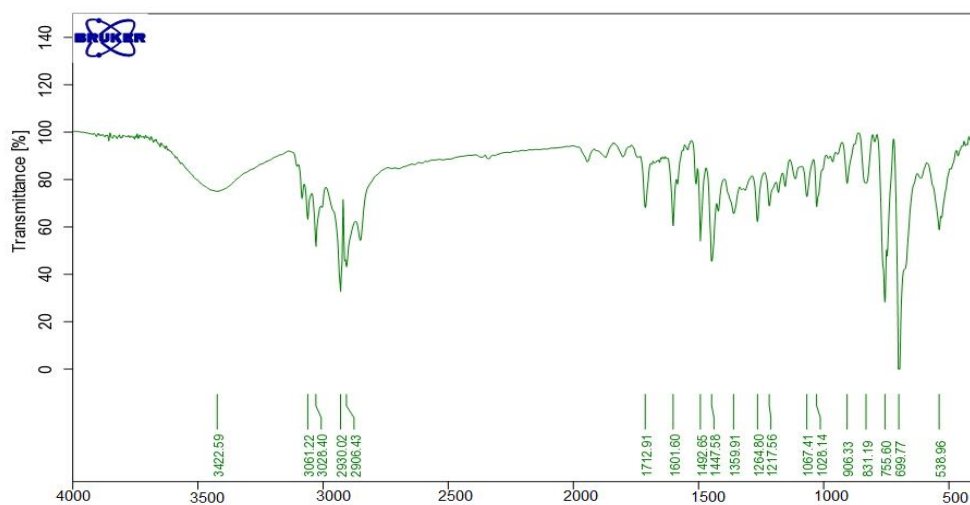
در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



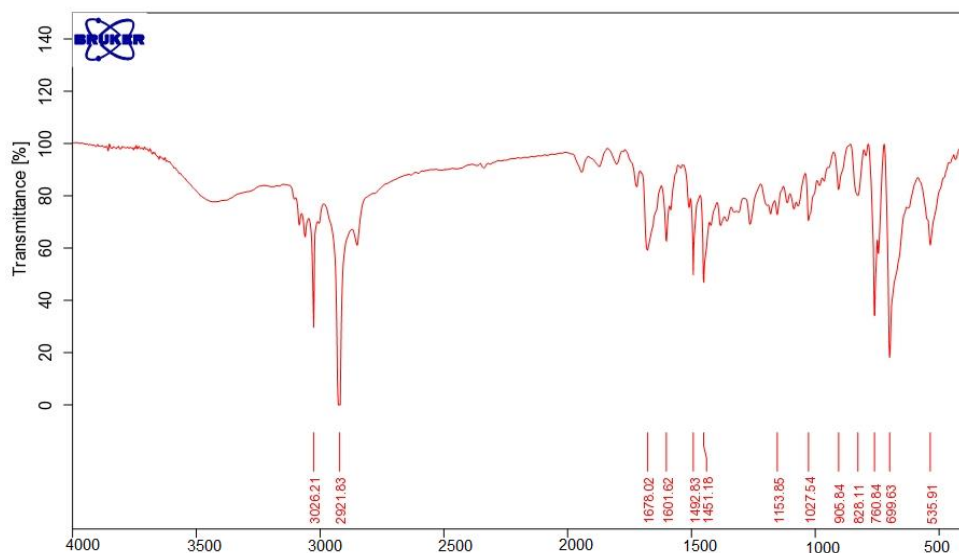
شکل (۱-۳)- واکنش لیگاند ۱- فنیل- ۱،۲- پروپان دی ان- ۲- اکسیم تيو سمی کاربازون با پلی استایرن

به منظور تأیید اتصال لیگاند بر روی پلیمر طیف FT-IR آن در نواحی $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ثبت شد که در شکل (۲-۳) نشان داده شده است. پیک مربوط به C-Cl گروه های CH_2Cl پلیمر در ناحیه 1264 cm^{-1} ظاهر می گردد ولی بعد از اتصال لیگاند به پلی استایرن همان طور که در شکل

(۳-۳) نشان داده شده است، این پیک ضعیف می‌گردد و همچنین پیک در نواحی 1678 cm^{-1} مربوط به پیوند ایمینی $\text{C}=\text{N}$ - لیگاند در طیف FT-IR پلیمر اصلاح شده با لیگاند (شکل (۳-۳)) ظاهر می‌شود در حالیکه این پیک در طیف FT-IR پلیمر (شکل (۲-۳)) به تنهایی ظاهر نمی‌گردد. این شواهد بیانگر اتصال لیگاند بر روی پلیمر است.

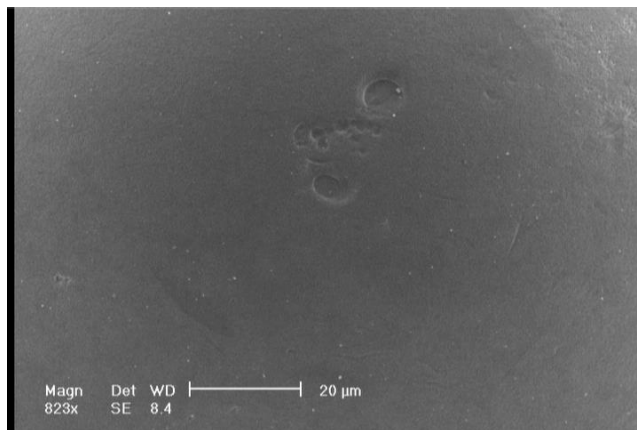


شکل (۲-۳) - طیف پلیمر پلی‌استایرن

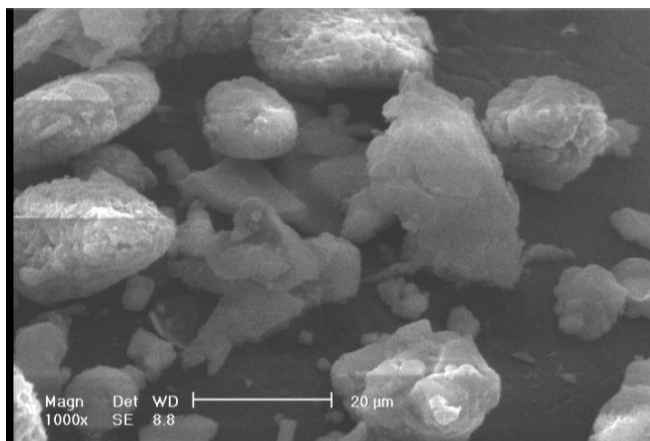


شکل (۳-۳) - پلیمر پلی‌استایرن اصلاح شده با لیگاند

تصاویر میکروسکوپ پوششی الکترونی^۱ لیگاند در شکل (۳-۴) نشان می‌دهد که ناهمواری سطح در پلیمر اصلاح شده در مقایسه با پلی‌استایرن افزایش یافته است که حاکی از اتصال لیگاند آزاد به پلیمر می‌باشد. بر اساس آنالیز عنصری مقدار نیتروژن برابر ۴/۷۷٪ (۰/۸۵ میلی مول بر گرم) به دست آمده است، که نشان می‌دهد ۶۰ درصد از کل اتم‌های کلر در پلیمر توسط اتم‌های لیگاند استخلاف شده است.



(الف)



(ب)

شکل (۳-۴) - تصویر SEM: (الف) پلی‌استایرن کلرومتیله (ب) لیگاند متصل به پلی‌استایرن

1. Scanning Electronic Microscope (SEM)

۳-۲-۳- تهیه ستون پیش تغلیظ

برای تهیه ستون پیش تغلیظ از لوله‌های شیشه‌ای با قطر داخلی ۲/۵ میلی متر استفاده شد. ۱۴۰ میلی گرم از پلی استایرن اصلاح شده توسط لیگاند ۱- فنیل- ۱،۲- پروپان دی ان- ۲- اکسیم تیو سمی کاربازون برای پر کردن ستون به طول ۵/۰ سانتی متر به روش خشک استفاده شد. به منظور خارج نشدن ماده پر کننده ستون، دو انتهای ستون توسط پشم شیشه مسدود شد. پس از پر کردن، به منظور آماده سازی ستون، ابتدا به مدت ۱ دقیقه آب دوبار تقطیر و سپس به مدت ۳۰ ثانیه نیتریک اسید ۲/۰ مولار برای شستشو عبور داده شد. مقدار اضافی اسید با عبور آب دوبار تقطیر تا نزدیک به خنثی شدن شسته شد.

۳-۳- وسایل و دستگاه‌های لازم

تمامی اندازه گیری‌ها توسط دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای شیمادزو AA- 670 مجهز به لامپ کاتدی تو خالی مس و شعله‌ی هوا- استیلن انجام شد. پارامترهای دستگاهی مطابق با جدول (۲-۳) تنظیم گردید.

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

۳۲۴/۸	طول موج (nm)
۳	جریان لامپ (mA)
۰/۵	پهنای شکاف (nm)
۱/۸	سرعت جریان استیلن (L/min)
۸	سرعت جریان هوا (L/min)
۶	ارتفاع شعله (cm)
۱۰	طول مشعل (cm)

برای تنظیم pH محلول‌های بافری از دستگاه pH متر مدل ۷۴۴ ساخت شرکت متراهم^۱ مجهز به الکتروود شیشه‌ی ترکیبی استفاده شد. برای پمپ محلول نمونه از یک پمپ پرستالتیک 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 مورد نظر از نمونه با بکارگیری لوله‌های تایگون با قطر مناسب و تنظیم سرعت چرخش موتور پمپ تنظیم گردید. شیر انتخاب^۴ شش راهه رثوداین^۵ مدل ۵۰۱۱ ساخت شرکت سابلکو^۶ برای مراحل پیش‌تغلیظ و شویش استفاده شد. لوله‌های شیشه‌ای با قطر ۲/۵ میلی متر برای تهیه‌ی ستون فاز جامد استفاده گردید. تصاویر SEM بوسیله‌ی SEM مدل ۳۰ XL ساخت شرکت فیلیپس به دست آمد. آنالیز عنصری جاذب اصلاح شده با دستگاه SEM SERIES II ۲۴۰۰ از شرکت پرکین المر^۷ انجام شد. طیف‌های FTIR بوسیله‌ی دستگاه FTIR بروکر مدل ورتکس^۸ ۷۰ به دست آمد.

۳-۴- سیستم شیمیایی مورد استفاده

در این پروژه از پلی استایرن که به عنوان یک فاز جامد پلیمری در استخراج فاز جامد مورد استفاده قرار می گیرد برای پر کردن ستون پیش‌تغلیظ 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 می باشد. هنگام استفاده از پلی استایرن به عنوان فاز

۱. Metrohm

۲. Hidolph

۳. Tygon

۴. Selection Valve (SV)

۵. Rheodyne

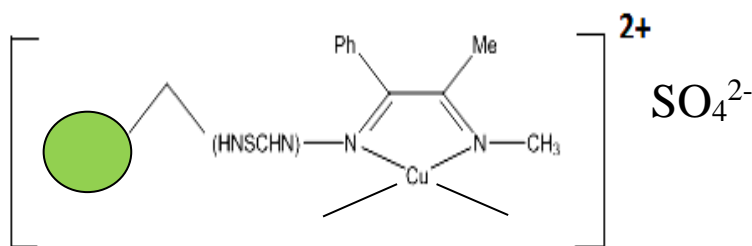
۶. Sabelko

۷. Perkin Elmer

۸. Bruker vertex 70 FT-IR

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 PPDOT است که توسط پیوندهای شیمیایی بر روی پلی استایرن قرار گرفته است. این لیگاند دارای دو گروه عاملی اکسیم و تیو سمی کاربازون می‌باشد.

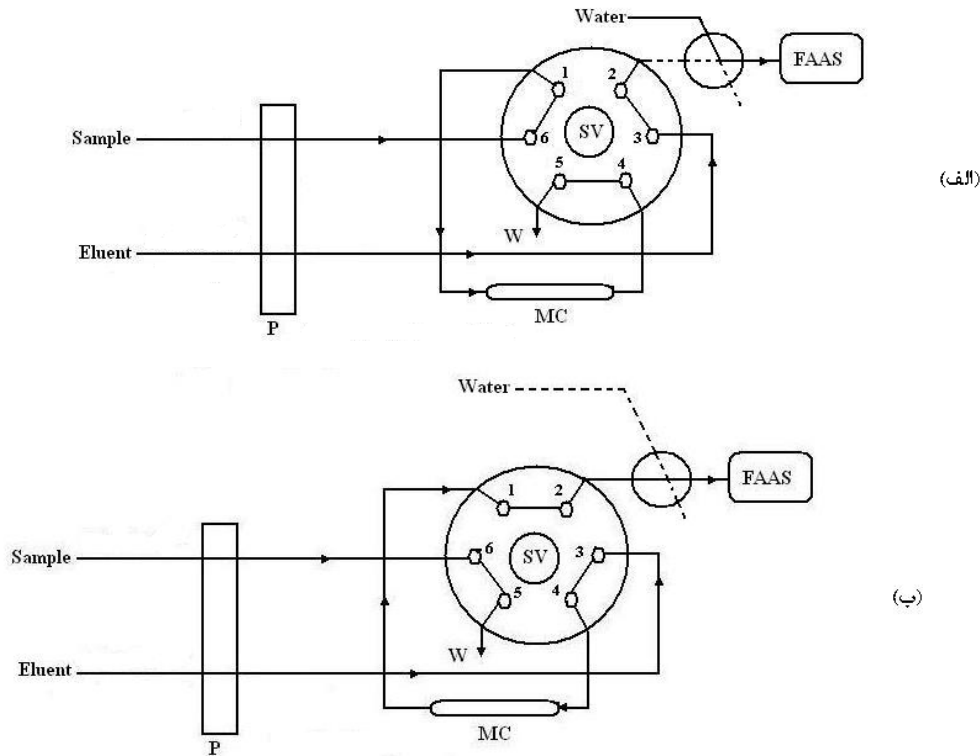
PPDOT یک لیگاند غیر ویژه است که با بسیاری از کاتیون‌های فلزات واسطه نظیر مس(II)، نیکل(II)، روی(II)، کبالت(II)، نقره(I)، آهن(II) و آهن(III) کمپلکس تشکیل می‌دهد [۵۴ و ۵۵]. ساختار احتمالی کمپلکس مس- لیگاند با نسبت استوکیومتری $M:L=1:2$ در شکل (۳-۵) آورده شده است.



شکل (۳-۵) - ساختار پیشنهادی کمپلکس لیگاند ۱- فنیل - ۱،۲- پروپان دی ان - ۲- اکسیم تیو سمی کاربازون با مس(II)

۳-۵- طراحی سیستم پیش تغلیظ جریان پیوسته

شکل (۳-۶)، سیستم پیش تغلیظ پیوسته که برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز مس طراحی شده است را نشان می‌دهد. در این طراحی سعی شده است که سیستم تا حد ممکن ساده و بدون پیچیدگی باشد. در این شکل چگونگی عبور جریان شوینده و نمونه در دو حالت پیش‌تغلیظ و شویش به صورت جداگانه نشان داده شده است.



شکل (۳-۶) - طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در این پروژه. الف) طرح شیر انتخاب در حالت پیش تغلیظ (Preconcentration). ب) طرح شیر انتخاب در حالت شویش ستون (Elution). P: پرستالتیک پمپ، SV: شیر انتخاب، W: پساب، MC: ریز ستون.

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 مس 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 کرده و مس بازداری شده توسط ستون، بوسیله جریانی از شوینده شسته شده و وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی می‌شود. سپس سیگنال‌های تجزیه‌ای نمونه در این حالت بوسیله دستگاه جذب اتمی ثبت می‌شود. در این سیستم همانطور که مشاهده می‌شود نمونه-

گیری با استفاده از جریان تولید شده به وسیله‌ی پمپ صورت می‌گیرد. مزیت این حالت اتلاف زمان کم بین دو تزریق متوالی نمونه و سرعت بیشتر آنالیز است.

۳-۶- روش بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر سیستم

کلیه روش‌های تجزیه‌ای تابعی از عوامل مختلفی هستند که هر کدام به نحوی در چگونگی عمل و پاسخ دخالت دارند. در بهینه‌سازی این عوامل در یک سیستم تجزیه‌ای، می‌توان از روش‌های مختلفی استفاده کرد. ساده‌ترین آنها روش یک متغیر در یک زمان^۱ می‌باشد. در این روش کلیه عوامل دخیل، به جز یکی از آنها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و تغییرات یک پارامتر روی پاسخ سیستم بررسی می‌شود و با انتخاب پاسخ بهینه در این حالت، بقیه پارامترها به همین ترتیب بهینه می‌شوند. روش یک متغیر در یک زمان 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 روی عملکرد سیستم مورد بررسی قرار گرفتند که این عوامل به ترتیب عبارتند از:

۱- pH نمونه

۲- نوع بافر

۳- حجم بافر

۴- نوع شوینده

۵- غلظت شوینده

۶- سرعت جریان نمونه در حجم پیش‌تغلیظ ثابت

۷- سرعت جریان شوینده در حجم پیش‌تغلیظ ثابت

۸- حجم پیش‌تغلیظ

۱. One- at- a- time

۹- طول ستون (مقدار مواد پر کننده‌ی ستون)

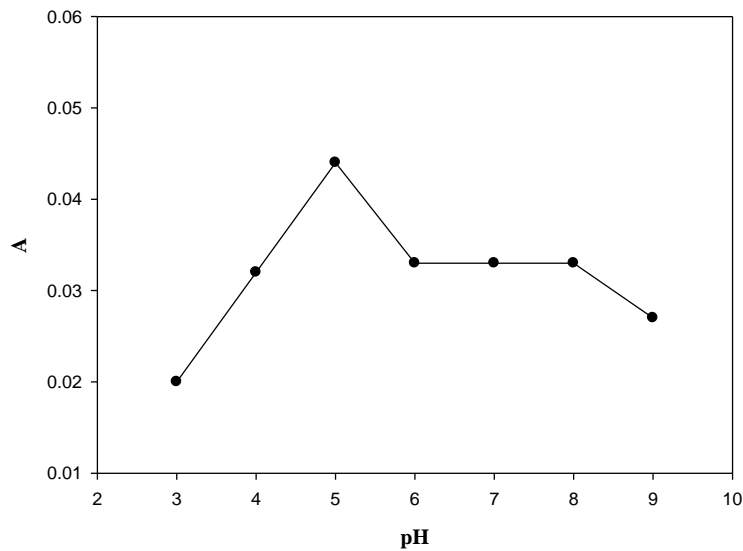
۱۰- قدرت یونی (اثر نمک)

۳-۶-۱- بررسی و بهینه سازی pH محیط

ظرفیت تشکیل کمپلکس توسط گروه‌های کی‌لیت دهنده جاذب پلیمری به pH محیط وابسته است. لذا اثر pH در محدوده ۹/۰-۳/۰ pH و بوسیله بافرهای تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی ابتدا محلول‌های بافر، فسفاتی در محدوده ۹/۰-۳/۰ pH تهیه شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر مس که توسط هر یک از بافرهای تهیه شده (۱/۰ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) در pH مورد نظر بافری شده است با عبور از ستون ۵/۰ سانتی‌متری در سرعت جریان ۳ میلی‌لیتر بر دقیقه پیش‌تغلیظ شد. پس از گذشت ۲۰۰ ثانیه زمان پیش‌تغلیظ، مطابق با سیستم طراحی شده در شکل (۳-۶) با چرخش شیر انتخاب درموقعیت عبور شوینده، نیتریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت ۳ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون که شامل مس بازداری شده در ستون است وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی گردید. سیگنال‌های تجزیه‌ای برای محلول‌های نمونه با pHهای مختلف توسط FAAS اندازه‌گیری و ثبت شدند. سیگنال‌های جذب حاصله در جدول (۳-۳) گزارش شده و نمودار حاصل از تغییرات جذب با pH در شکل (۳-۷) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در pH=۵/۰ مقدار سیگنال بیشینه می‌باشد. این پدیده را به این صورت می‌توان توجیه کرد که پروتونه شدن گروه‌های کی‌لیت دهنده لیگاند ۱- فنیل- ۱،۲ پروپان دی‌ان- ۲- اکسیم تیو سمی کاربازون در محیط‌های با pH کمتر از ۵ زیاد بوده، در نتیجه احتمال تشکیل کمپلکس کم می‌شود و در نتیجه بازداری مس در محیط‌های با pH کمتر از ۵ کامل نمی‌باشد. کاهش سیگنال در pHهای بالاتر از ۵ را می‌توان به رقابت بین گروه‌های هیدروکسیل موجود در محیط و لیگاند برای تشکیل کمپلکس با مس و همچنین اثرات مزاحمت یون فسفات نسبت داد. لذا pH=۵/۰ 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	۳/۰
۰/۰۳۲	۴/۰
۰/۰۴۴	۵/۰
۰/۰۳۳	۶/۰
۰/۰۳۳	۷/۰
۰/۰۳۳	۸/۰
۰/۰۲۷	۹/۰



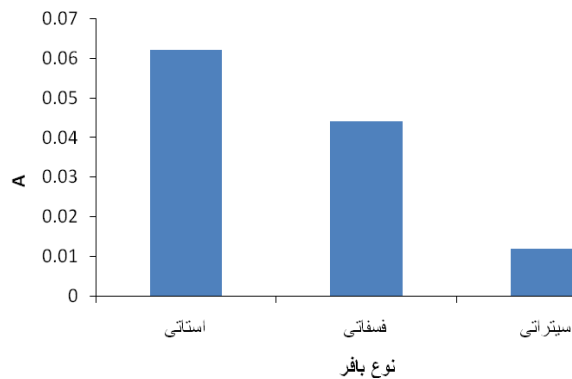
شکل (۳-۷) - اثر pH نمونه بر میزان جذب. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت مس ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر مورد نظر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۵/۰ سانتی متر و نیتریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، زمان پیش تغلیظ ۲۰۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

۳-۶-۲- بررسی نوع بافر با (pH=۵/۰)

پس از بررسی pH محلول، برای دستیابی به حساسیت بیشتر، اثر نوع بافر مورد بررسی قرار گرفت که در اینجا برخی بافرهای استاتی، فسفاتی و سیتراتی استفاده شده و روش کار به صورت زیر بود: ابتدا حجم‌های ۵۰ میلی لیتری از محلول نمونه حاوی ۰/۰۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) و یک میلی لیتر بافر pH=۵/۰ از بافرهای مختلف تهیه گردید. سپس محلول‌ها با سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه از ستون ۵/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از گذشت ۲۰۰ ثانیه زمان پیش-تغلیظ با چرخش شیر انتخاب، نیتریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شده و سیگنال جذب هر یک از محلول‌ها ثبت شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۸) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بافر سیتراتی و فسفاتی سیگنال جذبی کمتری از استاتی دارند که به دلیل اثر پوشانندگی آنها می‌باشد. لذا از بافر استاتی برای بررسی‌های بعدی استفاده شده است.

جدول (۳-۴): نتایج حاصل از بررسی نوع بافر

نوع بافر	A _{Cu}
استاتی	۰/۰۶۲
فسفاتی	۰/۰۴۴
سیتراتی	۰/۰۱۲



شکل (۳-۸) - اثر نوع بافر بر حساسیت شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت مس ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر مورد نظر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۵/۰ سانتی متر و نیتریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، زمان پیش تغلیظ ۲۰۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه

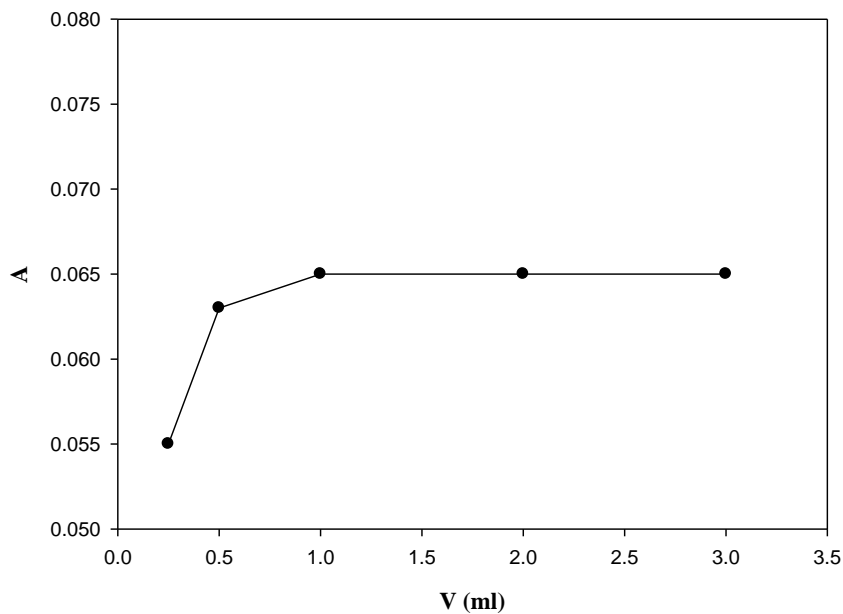
۳-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی حجم بافر

در این مطالعه، با اضافه کردن بافر با $pH=5/0$ در محدوده حجمی ۰/۲۵-۳/۰ میلی لیتر به ۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، تاثیر حجم بافر بر حساسیت روش بررسی شد. روش کار به این صورت بود:

۱۰ میلی لیتر از هر یک از محلول‌های تهیه شده که حاوی حجم‌های متفاوتی از محلول بافری با $pH=5/0$ بودند با سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه از ستون ۵/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از گذشت ۲۰۰ ثانیه زمان پیش تغلیظ با چرخش شیر انتخاب، نیتریک اسید ۲/۰ مولار با سرعت جریان ۳/۰ 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 (۳-۵) و شکل (۳-۹) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای در محدوده‌ی ۱ تا ۳ میلی لیتر حجم بافر ثابت است. با توجه به اینکه هر چه حجم بافر بیشتر شود ظرفیت آن افزایش می‌یابد لذا حجم بافر ۲/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری به عنوان مقدار بهینه در بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۵) - نتایج حاصل از بررسی حجم بافر استاتی pH=۵/۰

جذب (۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر)	حجم بافر (میلی لیتر)
۰/۰۵۵	۰/۲۵
۰/۰۶۳	۰/۵۰
۰/۰۶۵	۱/۰
۰/۰۶۵	۲/۰
۰/۰۶۵	۳/۰



شکل (۳-۹) - اثر حجم بافر بر میزان جذب. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، غلظت آنالیت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر، سرعت جریان آنالیت ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۵/۰ سانتی متر، نیتریک اسید ۲/۰ مولار به عنوان شوینده، زمان پیش تغلیظ ۲۰۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

۳-۶-۴- بررسی و بهینه سازی نوع شوینده

یک شوینده مناسب برای بهبود عملکرد سیستم پیش تغلیظ بر خط جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله باید خصوصیات زیر را داشته باشد. ۱- توانایی در شویش کامل آنالیت بازداری شده در ستون ۲- گزینش پذیری در شویش آنالیت مورد نظر و ۳- سازگاری شوینده با تکنیک تجزیه‌ای بکار گرفته شده در اندازه‌گیری آنالیت پیش تغلیظ شده. علاوه بر این دلایل شوینده مناسب بایستی توانایی شویش کامل آنالیت جذب شده در ستون با حجم کمتر را دارا باشد تا فاکتور پیش تغلیظ بزرگتری حاصل شود. در این روش از شوینده اسیدی استفاده گردید تا پروتون‌های آن با زوج الکترون‌های غیرپیوندی لیگاند برهم‌کنش داده، پیوند لیگاند و فلز شکسته شود و فلز از ستون خارج شود. در بررسی نوع شوینده، محلول‌های هیدروکلریک اسید ۲/۰ نرمال، نیتریک اسید ۲/۰ نرمال و سولفوریک اسید ۲/۰ نرمال را تهیه کرده و از هر یک از آنها به صورت جداگانه برای مرحله شویش مس بازداری شده در ستون در مرحله پیش تغلیظ استفاده شد. ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس در شرایط $pH=5/0$ (۲/۰ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتر) و سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت در ستون ۵/۰ سانتی‌متری پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش-تغلیظ (۲۰۰ 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 ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شده و سیگنال‌های حاصل ثبت شدند. نتایج ثبت شده در جدول (۳-۶) نشان می‌دهد که قدرت شویندگی شوینده‌های مختلف با یکدیگر تفاوت معنی‌داری ندارند. ولی به علت اینکه توانایی انجام واکنش‌های جانبی توسط نیترات کمتر بوده و با توجه به اینکه یون نیترات یک بافت پذیرفته شده برای بررسی‌های جذب اتمی شعله است [۵۶]، نیتریک اسید بعنوان شوینده مناسب انتخاب گردید.

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

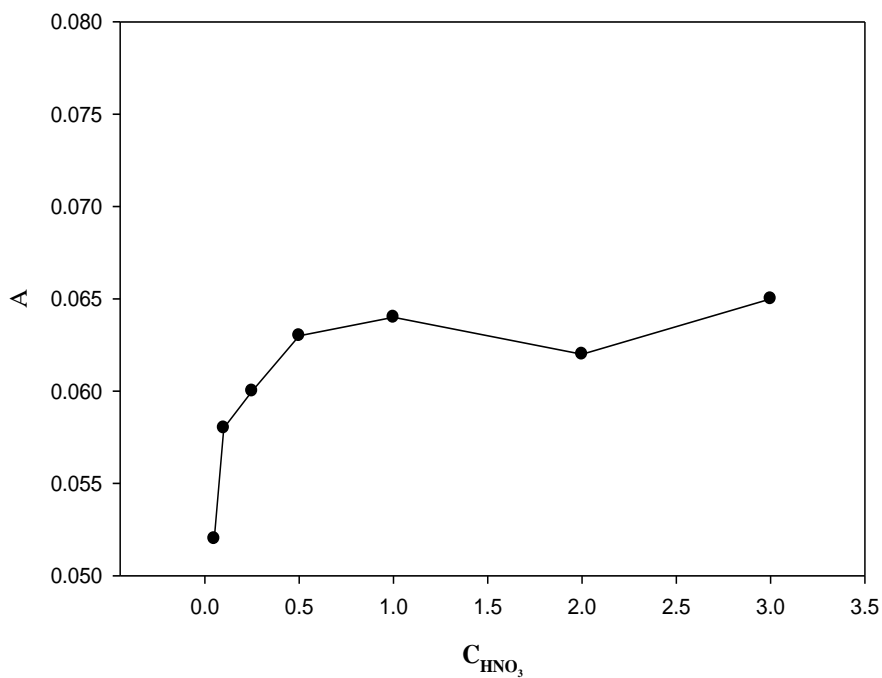
نوع شوینده	جذب
HCl (۲N)	۰/۰۵۹
HNO ₃ (۲N)	۰/۰۶۳
H ₂ SO ₄ (۲N)	۰/۰۵۶

۳-۶-۵- بررسی و بهینه‌سازی غلظت شوینده

اثر غلظت شوینده‌ی نیتریک اسید بر حساسیت روش در محدوده غلظتی ۰/۰۲۵ تا ۳/۰ مولار اسید نیتریک مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس در محیط بافر استاتی با $pH=۵/۰$ (۲/۰ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰) در ستون ۵/۰ سانتی‌متری و سرعت جریان ۳/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه را در مدت زمان ۲۰۰ ثانیه پیش‌تغلیظ شد. سپس با قراردادن شیر انتخاب در موقعیت عبور شوینده، مس بازداری شده بوسیله محلول‌های نیتریک اسید با غلظت‌های مختلف و با سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه از شوینده شسته شده و وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شد و جذب حاصل از شویس توسط هر یک از محلول‌ها اندازه‌گیری و ثبت شد. همچنین درصد بازیابی برای غلظت‌های متفاوت از شوینده بصورت تجربی مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۱۲) محاسبه گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۰) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود میزان شویس و در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای مس تا غلظت ۰/۵ مولار اسید نیتریک افزایش یافته و پس از آن تقریباً ثابت می‌شود. لذا غلظت ۱/۰ مولار از این اسید به عنوان شوینده انتخاب گردید تا از شویس کامل آنالیت بازداری شده در ستون اطمینان حاصل شود. غلظت‌های بالاتر از شوینده بعثت اثرات تخریبی آن بر دستگاه جذب اتمی مورد استفاده قرار نگرفت.

جدول (۳-۷) - نتایج حاصل از بررسی غلظت شوینده

غلظت شوینده	جذب	درصد بازیابی
۰/۰۵	۰/۰۵۲	٪ ۶۸
۰/۱۰	۰/۰۵۸	٪ ۷۳
۰/۲۵	۰/۰۶۰	٪ ۷۷
۰/۵۰	۰/۰۶۳	٪ ۸۱
۱/۰	۰/۰۶۴	٪ ۸۱
۲/۰	۰/۰۶۲	٪ ۸۱
۳/۰	۰/۰۶۵	٪ ۸۱



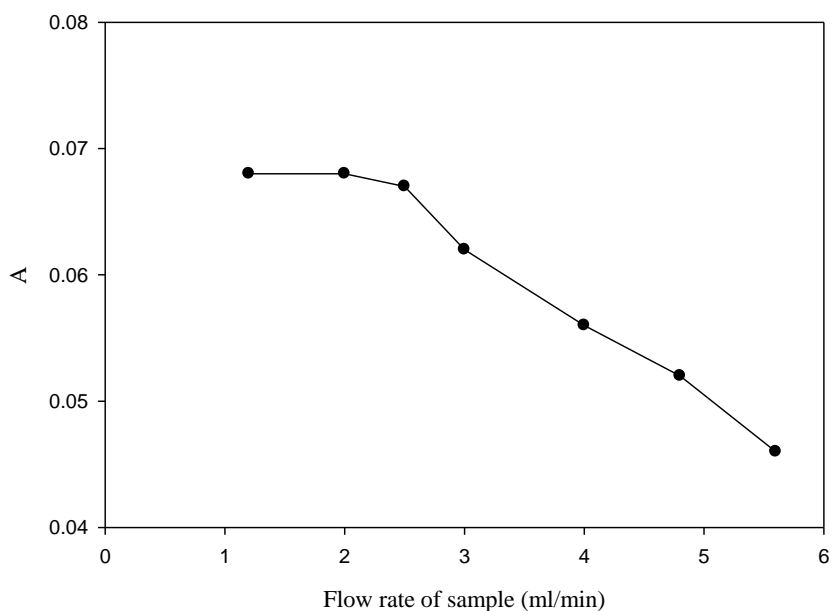
شکل (۳-۱۰) - اثر غلظت شوینده نیتریک اسید بر میزان جذب. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت مس ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر، ۲/۰ میلی لیتر بافر مورد نظر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۵/۰ سانتی متر، زمان پیش-تغلیظ ۲۰۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

۳-۶-۶- بررسی و بهینه سازی سرعت جریان نمونه

بهینه سازی سرعت جریان نمونه به منظور کسب اطمینان از بازداری کمی کامل نمونه بر روی فاز جامد صورت می گیرد. مقدار بهینه این پارامتر باید به گونه ای 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 $5/6-1/2$ میلی لیتر بر دقیقه، برای غلظت $0/020$ میلی گرم بر لیتر و در حجم پیش تغلیظ 10 میلی لیتر، تغییر داده شد و اثر آن بر حساسیت روش مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه با توجه به سرعت جریان در نظر گرفته شده برای عبور نمونه، مدت زمان لازم برای پیش-تغلیظ حجم 10 میلی لیتر از نمونه محاسبه گردید و پس از گذشت زمان محاسبه شده شیر انتخاب در موقعیت عبور شوینده نیتریک اسید $1/0$ مولار، با سرعت جریان ثابت $3/0$ میلی لیتر بر دقیقه قرار گرفته و خروجی ستون وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شد. سیگنال های حاصل از نمونه اندازه گیری ثبت شد که نتایج و نمودارهای حاصل در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود برای غلظت $0/020$ میلی گرم بر لیتر مس در محدوده سرعت جریان $1/2$ تا $2/5$ میلی لیتر بر دقیقه میزان جذب تقریباً ثابت می باشد، در حالیکه در سرعت جریان های بالاتر از $2/5$ میلی لیتر بر دقیقه به دلیل کاهش میزان بازداری مس بر روی لیگاند میزان جذب به آرامی کاهش می یابد. اما به دلیل اینکه در سرعت جریان های خیلی پایین فرکانس نمونه برداری کاهش می یابد، سرعت جریان $2/5$ میلی لیتر بر دقیقه به عنوان سرعت جریان بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد. بر این اساس برای حجم $10/0$ میلی لیتر از نمونه، زمان پیش تغلیظ از 200 ثانیه به 240 ثانیه تغییر می یابد.

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

میزان جذب	سرعت جریان آنالیت (میلی لیتر بر دقیقه)
۰/۰۶۸	۱/۲
۰/۰۶۸	۲/۰
۰/۰۶۷	۲/۵
۰/۰۶۲	۳/۰
۰/۰۵۶	۴/۰
۰/۰۵۱	۴/۸
۰/۰۴۵	۵/۶



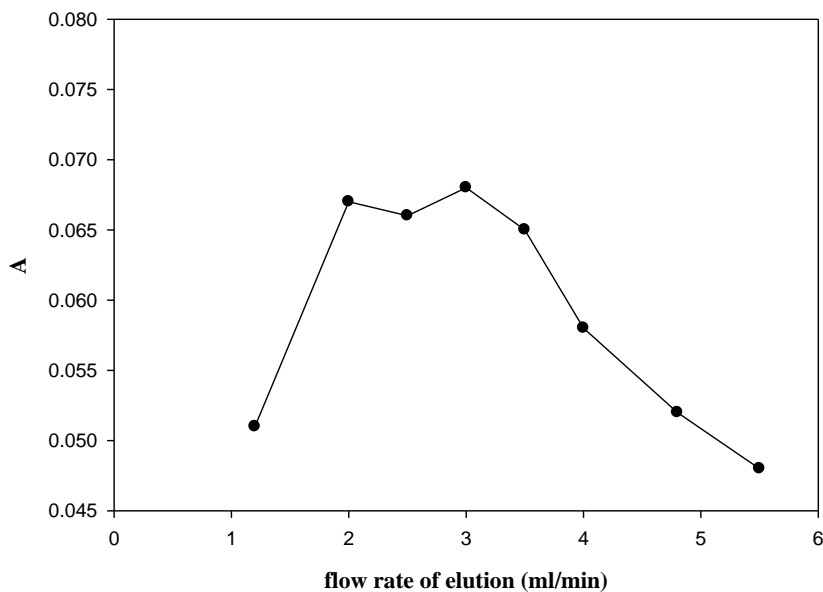
شکل (۳-۱۱) - اثر سرعت جریان نمونه در حجم پیش تغلیظ ثابت بر میزان جذب. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر استاتی ۵/۰ pH (۲/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، نیتریک اسید ۱ مولار به عنوان شوینده، ستون پیش تغلیظ ۵/۰ سانتی متری، سرعت جریان شوینده ۳/۰ میلی-لیتر بر دقیقه، زمان شویش ۳۰ ثانیه.

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

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 بازاری شده در سطح جاذب اطمینان حاصل شود. در بررسی این پارامتر، سرعت جریان نمونه در مقدار بهینه ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه تنظیم شده و سرعت جریان شوینده در محدوده ۱/۲ تا ۵/۵ میلی لیتر بر دقیقه تغییر داده شد. روش کار مشابه بهینه سازی سرعت جریان نمونه بود و در غلظت ۰/۰۲ میکروگرم بر میلی لیتر آنالیت بررسی صورت گرفت. نتایج حاصل در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۲) نشان داده شد. همان طور که مشاهده می شود در محدوده ی سرعت جریان ۳/۵-۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه سیگنال تجزیه ای تقریباً ثابت است و در سرعت جریان بالاتر از ۳/۵ میلی لیتر بر دقیقه سیگنال تجزیه ای کاهش می یابد. با توجه به این مشاهدات می توان نتیجه گرفت که 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 تجزیه ای کم است. کاهش سیگنال در سرعت جریان بالا به دلیل کافی نبودن زمان برای شویش کامل مس جذب شده در سطح لیگاند است. بنابراین سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه از شوینده که به سرعت مکش مهپاش دستگاه نزدیک است به عنوان سرعت جریان بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۹) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت شوینده

جذب (۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر)	سرعت جریان شوینده (میلی لیتر بر دقیقه)
۰/۰۵۱	۱/۲
۰/۰۶۷	۲/۰
۰/۰۶۶	۲/۵
۰/۰۶۸	۳/۰
۰/۰۶۵	۳/۵
۰/۰۵۸	۴/۰
۰/۰۵۲	۴/۸
۰/۰۴۸	۵/۵



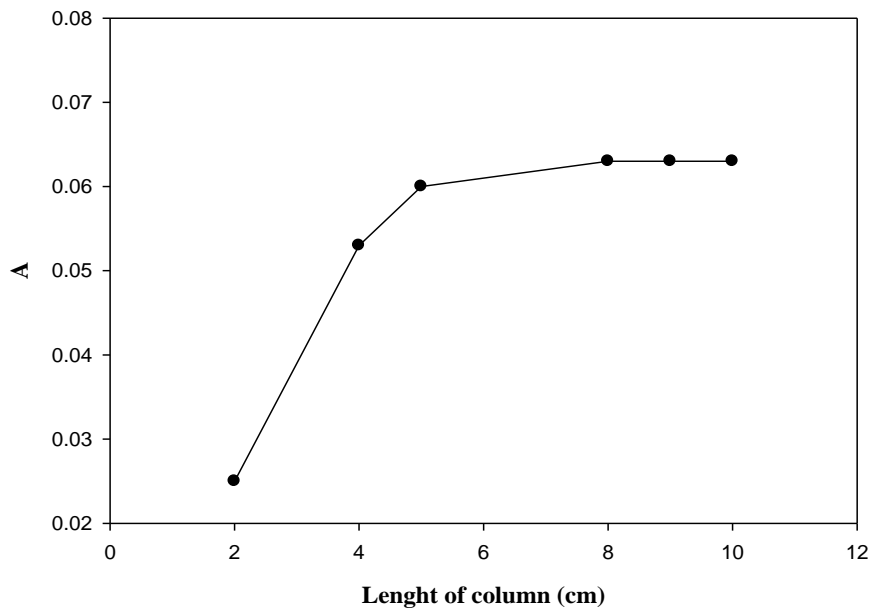
شکل (۳-۱۲) - اثر سرعت جریان شوینده در حجم پیش تغلیظ ثابت بر حساسیت. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، بافر استاتی pH=۵/۰ (۲/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، نیتریک اسید ۱ مولار به عنوان شوینده، ستون پیش تغلیظ ۵/۰ سانتی متری، سرعت جریان آنالیت ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه، زمان پیش تغلیظ ۲۴۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه، غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس.

۳-۶-۱۰- بررسی و بهینه سازی طول ستون (مواد پرکننده ستون)

برای بهینه‌سازی طول ستون، ستون‌هایی در محدوده طولی ۲/۰ تا ۱۰/۰ سانتی متری که شامل مقادیر مختلف ماده پر کننده بودند تهیه شدند و با شرایط بهینه شده قبل، اثر مقدار ماده پر کننده (طول ستون) بر سیگنال تجزیه ای در غلظت ۰/۰۲۰ از مس بررسی شد. در این بهینه‌سازی به صورت زیر عمل شد. حجم ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، بافری شده در محیط استاتی با pH=۵/۰ با سرعت جریان ۲/۵ میلی لیتری بر دقیقه از هر یک از ستون‌های تهیه شده عبور داده شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۲۴۰ ثانیه) با چرخش شیر انتخاب محلول نیتریک اسید ۱/۰ مولار با سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر 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 (۳-۱۳) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب (طول ستون) تا طول ستون ۵/۰ سانتی‌متر سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و در طول‌های ستون بیشتر از ۵/۰ سانتی‌متر سیگنال تجزیه‌ای تقریباً ثابت است. افزایش سیگنال را می‌توان به دلیل افزایش عوامل کی‌لیت دهنده و ثابت شدن آن را به دلیل افزایش میزان پخش نمونه در طول‌های بیشتر ستون نسبت داد. با توجه به اینکه هر چه مقدار جاذب بیشتر باشد، ظرفیت بازداری آنالیت بیشتر شده و حد بالای منحنی کالیبراسیون بیشتر می‌شود و همچنین برای جلوگیری از مسدود شدن سریع ستون، ستون ۹/۰ سانتی متری با ۲۴۰ میلی گرم از جاذب به عنوان طول ستون بهینه انتخاب شد.

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

میزان جاذب	طول ستون (سانتی متر)	جذب (۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر)
۵۶	۲/۰	۰/۰۲۵
۹۸	۴/۰	۰/۰۵۳
۱۴۲	۵/۰	۰/۰۶۰
۱۷۸	۸/۰	۰/۰۶۳
۲۱۲	۹/۰	۰/۰۶۳
۲۴۰	۱۰	۰/۰۶۳



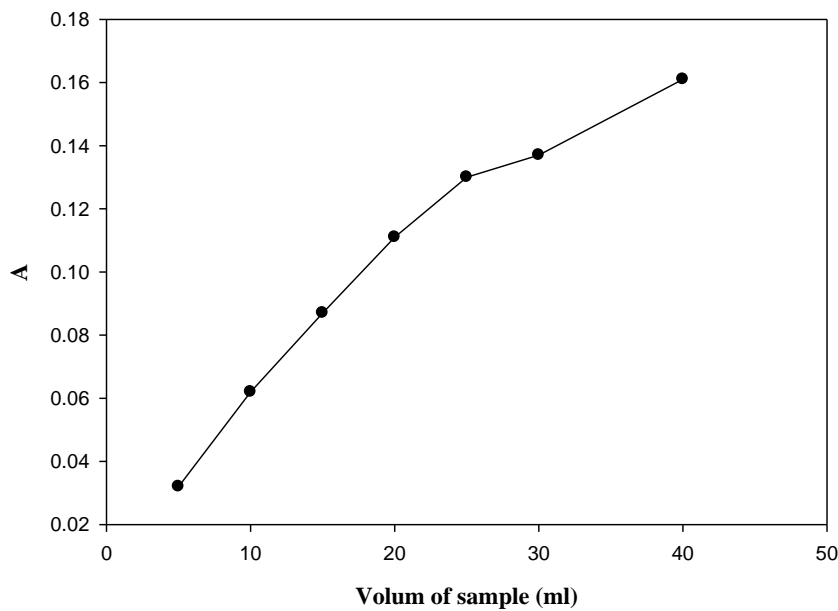
شکل (۳-۱۳) - اثر طول ستون بر میزان جذب. شرایط: بافر استاتی pH=۵/۰ (۲/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، سرعت جریان ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت و ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه شوینده، زمان پیش تغلیظ ۲۴۰ ثانیه، نیتریک اسید ۱ مولار به عنوان شوینده، زمان شویش ۳۰ ثانیه و غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس با حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر.

۳-۶-۱۱- بررسی و بهینه‌سازی حجم پیش‌تغلیظ

اثر حجم نمونه پیش‌تغلیظ شده در سرعت جریان ۲/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه نمونه بر روی حساسیت واکنش در دامنه حجمی ۴۰-۵/۰ میلی‌لیتر (بازه زمانی ۱۶-۲/۰ دقیقه) مطالعه شد. در این بررسی حجم‌های مختلفی از محلول ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر از مس در محیطی با بافر استاتی pH=۵/۰ (۲/۰ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) با سرعت ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه از ستون ۹/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از گذشت زمان لازم برای عبور حجم در نظر گرفته شده، با تغییر موقعیت شیر انتخاب محلول نیتریک اسید ۱/۰ مولار از ستون عبور داده شد. خروجی ستون در این حالت وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شده و سیگنال تجزیه‌ای ثبت شد. نتایج و نمودار حاصل از این بررسی به ترتیب در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۴) گزارش شده است. نتایج 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. بنابراین در بررسی‌های بعدی برای کاهش زمان پیش‌تغلیظ و افزایش دفعات نمونه‌گذاری حجم ۱۰ میلی‌لیتر (زمان پیش‌تغلیظ ۲۴۰ ثانیه) برای پیش‌تغلیظ استفاده شد. در مواردی که نیاز به حد تشخیص خیلی پایین باشد می‌توان از حجم‌های پیش‌تغلیظ بالاتر استفاده کرد.

جدول (۳-۱۱) - نتایج حاصل از حجم نمونه پیش تغلیظ

جذب (۰/۰۱۰ میلی گرم بر لیتر)	حجم پیش تغلیظ (میلی لیتر)
۰/۰۳۲	۵/۰
۰/۰۶۲	۱۰
۰/۰۸۷	۱۵
۰/۱۱۱	۲۰
۰/۱۳۰	۲۵
۰/۱۳۷	۳۰
۰/۱۶۱	۴۰



شکل (۳-۱۴) - تغییرات جذب با تغییر در حجم نمونه پیش تغلیظ شده. شرایط: غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، بافر استاتی pH=۵/۰ (۲/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، سرعت جریان ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت و ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه شوینده، نیتریک اسید ۱ مولار به عنوان شوینده، ستون پیش تغلیظ ۹/۰ سانتی - متری و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

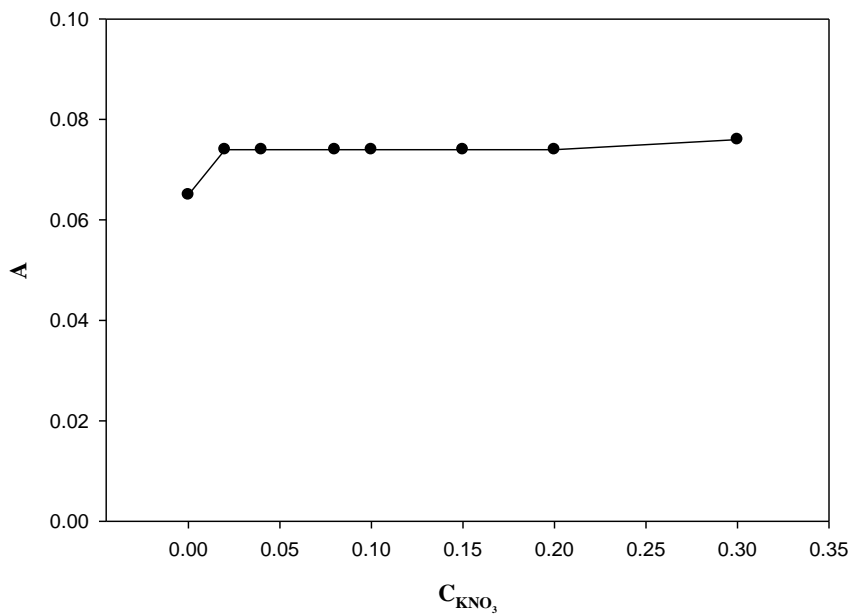
۳-۶-۱۲- بررسی قدرت یونی (اثر نمک)

اثر قدرت یونی بر سیگنال تجزیه‌ای در ناحیه‌ی غلظتی ۰/۳۰-۰/۰ مولار پتاسیم نیترات مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی برای تهیه محیط‌هایی با قدرت یونی مختلف از نمک پتاسیم نیترات ۲/۰ مولار استفاده شد. روش کار به این صورت می باشد:

محلول‌های مس با غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر بافری شده بوسیله بافر استاتی در pH= ۵/۰ که قدرت یونی آنها بوسیله پتاسیم نیترات در محدوده غلظتی ۰/۳۰-۰/۰۰ مولار تنظیم شده است تهیه شد. سپس ۱۰ میلی لیتر از هریک از محلول‌ها در سرعت جریان ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه آنالیت با عبور از ستون ۹/۰ سانتی متری پیش‌تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش‌تغلیظ (۲۴۰ ثانیه) با تغییر موقعیت شیر انتخاب محلول نیتریک اسید ۱/۰ مولار با سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور کرده و خروجی ستون شامل شوینده و مس باز داری شده وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شد و سیگنال جذب حاصل از آنها اندازه‌گیری و ثبت شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۲) و شکل (۳-۱۵) گزارش شده است. این بررسی نشان می‌دهد که با افزایش غلظت تا ۰/۰۲ مولار نیترات پتاسیم، میزان مس باز داری شده در ستون و در نتیجه سیگنال جذبی ایجاد شده در ستون نسبت به عدم حضور نمک نیترات پتاسیم افزایش یافته در حالی که با افزایش غلظت‌های بالاتر از آن تغییری در میزان سیگنال جذبی مشاهده نشده است. اثر الکترولیت بر پایه‌ی جاذبه الکترواستاتیکی بین یون‌های الکترولیت و یونهای گونه‌های واکنش دهنده با بار مخالف می‌باشد. از آنجایی که در pH= ۵/۰ تعداد گونه‌های باردار موجود در دو سمت تعادل یکسانند (مس و کمپلکس آن باردار است)، افزایش نمک پتاسیم نیترات در محدوده‌ی ۰/۳-۰/۰۲ مولار روی تعادل، اثر کمی روی سینتیک تشکیل کمپلکس دارد. در نتیجه سیگنال جذبی به میزان کمی افزایش می‌یابد.

جدول (۳-۱۲) - بررسی اثر قدرت یونی

غلظت پتاسیم نیترات (مولار)	جذب (۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر)
۰/۰۰	۰/۰۶۵
۰/۰۲	۰/۰۷۴
۰/۰۴	۰/۰۷۴
۰/۰۸	۰/۰۷۴
۰/۱	۰/۰۷۴
۰/۱۵	۰/۰۷۴
۰/۲۰	۰/۰۷۴
۰/۳۰	۰/۰۷۶



شکل (۳-۱۵) - اثر قدرت یونی بر حساسیت. شرایط: ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس، حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر مس، بافر استاتی ۵/۰ pH (۲/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری)، ستون پیش تغلیظ ۹/۰ سانتی متری، سرعت جریان آنالیت ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه و سرعت جریان شوینده ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، نیتریک اسید ۱ مولار به عنوان شوینده، زمان پیش تغلیظ ۲۴۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

۳-۷- 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- ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH}=5/0$ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری
- ۲- نیتریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده
- ۳- سرعت جریان ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه برای نمونه و ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه برای شوینده
- ۴- حجم پیش‌تغلیظ ۱۰ میلی لیتر
- ۵- طول ستون ۹/۰ سانتی متری (حاوی ۲۴۰ میلی گرم جاذب)

۳-۸- 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 کالیبراسیون این روش، غلظت‌های مختلفی از محلول مس در محدوده غلظتی ۰/۰۰۳ تا ۰/۱۲۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شدند. سپس به صورت متوالی از غلظت‌های کم تا زیاد با استفاده از سیستم طراحی شده در شکل (۳-۶) و در شرایط بهینه غلظتی و دستگاهی، سیگنال تجزیه‌ای برای ۱۰ میلی لیتر از هر محلول ثبت گردید. برای هر غلظت سه اندازه‌گیری تکراری انجام شد. جدول (۳-۱۳) و نمودار شکل (۳-۱۶) تغییرات شدت سیگنال‌های ثبت شده توسط دستگاه جذب اتمی برای غلظت‌های متفاوت را نشان می‌دهد. با پردازش داده‌ها به روش حداقل مربعات،

معادله‌ی رگرسیون برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰ میلی‌لیتر در محدوده غلظتی ۰/۱۲۰ - ۰/۰۰۳۰ میکرو

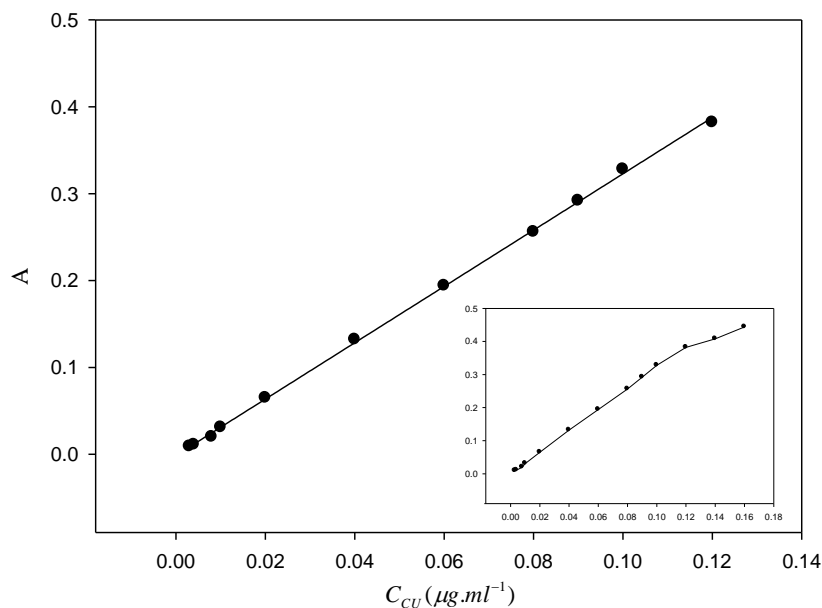
گرم بر میلی‌لیتر مس به صورت زیر به دست آمد.

$$A = ۳/۲۴۱ C_{Cu(II)} - ۰/۰۰۱ \quad r=۰/۹۹۹۷ \quad (n=۱۱)$$

که در آن A سیگنال جذب و $C_{Cu(II)}$ غلظت مس بر حسب میکروگرم بر میلی‌لیتر است.

جدول (۳-۱۳) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰ میلی‌لیتر

جذب	غلظت مس (میکرو گرم بر میلی لیتر)
۰/۰۰۹	۰/۰۰۳
۰/۰۱۱	۰/۰۰۴۰
۰/۰۲۰	۰/۰۰۸۰
۰/۰۳۱	۰/۰۱۰
۰/۰۶۵	۰/۰۲۰
۰/۱۳۲	۰/۰۴۰
۰/۱۹۴	۰/۰۶۰
۰/۲۵۶	۰/۰۸۰
۰/۲۹۲	۰/۰۹۰
۰/۳۲۸	۰/۱۰
۰/۳۸۲	۰/۱۲



شکل (۳-۱۶) - منحنی کالیبراسیون. شرایط: حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر مس، بافر استاتی ۵/۰ pH = ۲/۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، ستون پیش تغلیظ ۹/۰ سانتی متری، سرعت جریان آنالیت ۲/۵ میلی لیتر بر دقیقه، سرعت جریان شوینده ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه، زمان پیش تغلیظ ۲۴۰ ثانیه و زمان شویش ۳۰ ثانیه.

۳-۹- دقت و صحت روش

برای محاسبه درصد انحراف معیار نسبی (RSD) 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 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 روابط زیر محاسبه گردید.

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

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

مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری‌های تکراری برای غلظت‌های ۰/۰۲۰، ۰/۰۰۴۰، ۰/۰۰۲۰ و ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مس با حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر به ترتیب ۵/۰٪، ۲/۰٪ و ۱/۶٪ به دست آمده که نشان دهنده دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۱۴-۳) بیانگر صحت روش است.

جدول (۱۴-۳) - بررسی دقت و صحت

درصد بازیابی	RSD%	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار مس موجود (میلی‌گرم بر لیتر)
۱۰۰/۰	۵/۰	۰/۰۰۴۰۰ ± ۰/۰۰۰۲*	۰/۰۰۴۰۰
۱۰۲/۰	۲/۰	۰/۰۲۰۴ ± ۰/۰۰۰۴	۰/۰۲۰۰
۱۰۲/۶	۱/۶	۰/۱۰۲۶ ± ۰/۰۰۱۶	۰/۱۰۰

*انحراف استاندارد ۶ بار اندازه‌گیری تکراری

۳-۱۰- حد تشخیص روش

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

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

در این رابطه k ضریب اطمینان، S_b انحراف استاندارد سیگنال‌های تکراری اندازه‌گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر^۱ نشان داد که مقدار منطقی برای k برابر ۳ است [۵۷].

برای به دست آوردن حد تشخیص روش، آب دوبار تقطیر در محیط بافر استاتی $pH=5/0$ بعنوان شاهد استفاده شد و سیگنال جذبی آن ۱۰ بار به صورت تکراری با حجم پیش‌تغلیظ ۱۰ میلی‌لیتر و شویش تحت شرایط بهینه اندازه‌گیری شد. انحراف استاندارد حاصل از این ۱۰ اندازه‌گیری تکراری

۱.Kazer

محاسبه گردید. با توجه به انحراف استاندارد $6/324 \times 10^{-4}$ بدست آمده برای شاهد و شیب $3/24$ در منحنی کالیبراسیون، مقدار حد تشخیص روش برای این حجم پیش تغلیظ، $0/59$ میکرو گرم بر لیتر مس به دست آمد.

۳-۱۱- بررسی اثر مزاحمت یون‌ها

علیرغم گزینش پذیری ذاتی در اندازه‌گیری توسط FAAS، با انتخاب نمونه با غلظت $0/02$ میلی‌گرم بر لیتر مزاحمت احتمالی کاتیون‌ها و آنیون‌ها توسط روش پیش تغلیظ پیوسته و اندازه‌گیری با FAAS بررسی شد که 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 قابل قبول سیگنال با توجه به رابطه‌ی $\bar{A} \pm 3S$ به دست آمد که در این محدوده \bar{A} میانگین سیگنال‌های به دست آمده برای غلظت $0/020$ میلی‌گرم بر لیتر مس و S انحراف استاندارد آنها می‌باشد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت هر یون، یون موردنظر به میزان 10000 برابر وزنی- وزنی نسبت به مس (II) به محلول اضافه شد. جذب اتمی محلول حاصل پس از پیش تغلیظ به صورت بر- خط اندازه‌گیری شد. اگر مقدار جذب در $\bar{A} \pm 3S$ قرار داشت به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود مزاحم نیست در غیر این صورت نسبت گونه‌ی مزاحم به یون مس مرتباً کم می‌شد تا دیگر مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۵) آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده معلوم گردید که تعداد زیادی از کاتیون‌ها و آنیون‌های بررسی شده در این روش مزاحمتی نداشته‌اند (10000 تا 250 برابر غلظتی برای مس $0/02$ میلی‌گرم بر لیتر). بیشترین اثر مزاحمت برای یون جیوه (II) می‌باشد. مزاحمت یون جیوه (II) در 100 برابر وزنی-وزنی مس (II) با افزایش محلول SCN^- با غلظت 100 میلی‌گرم بر لیتر (5000 برابر وزنی-وزنی مس) بر طرف شد. مزاحمت یون آهن (III) نیز تا حد 500

برابر وزنی-وزنی مس(II) با استفاده از یون SCN^- با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر (۵۰۰۰ برابر وزنی-وزنی مس) رفع شد.

جدول (۳-۱۵)- بررسی اثر مزاحمت گونه های مزاحم و حد مجاز آنها نسبت به مس (۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر)

گونه مزاحم	حد مجاز گونه مزاحم
$K^+, Na^+, F^-, Mg^{2+}, Ca^{2+}, NO_3^-$	۱۰۰۰۰ برابر
$CO_3^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, Zn^{2+}, Cr^{+6}, SCN^-, Mn^{2+}$ $Ba^{2+}, pb^{2+}, Cr^{3+}, SO_4^{2-}$ Cd^{2+}, Fe^{2+}, NH_4^+	۵۰۰۰ برابر
فسفات	۲۵۰۰ برابر
$Co^{2+}, Ag^+, Al^{3+}, Ni^{2+}$	۱۰۰۰ برابر
سیترات	۲۵۰ برابر
Fe^{3+}	۱۰۰ برابر
$Hg^{2+}, EDTA$	۵ برابر

۳-۱۲- فاکتور پیش تغلیظ^۱

فاکتور پیش تغلیظ برای یک گونه به صورت نسبت غلظت دو آنالیت که اولی بدون پیش تغلیظ و دومی با پیش تغلیظ عدد جذب یکسانی داشته باشند تعریف می شود [۵۸].

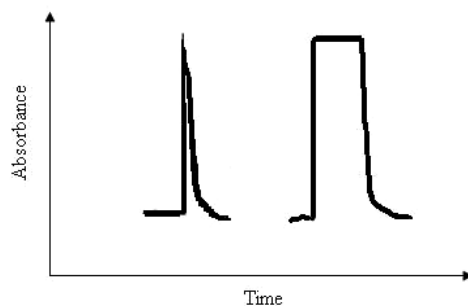
برای اندازه گیری فاکتور پیش تغلیظ یون مس به روش پیشنهادی زیر عمل شد:

محلول هایی با غلظت های معین و متفاوت از مس در محیط اسیدی (اسید نیتریک) تهیه شد. ابتدا میزان جذب هر یک از محلول ها بدون انجام عمل پیش تغلیظ و توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه گیری و سیگنال های مورد نظر ثبت شد. سپس حجم های ۱۰/۰ میلی لیتری از محلول های تهیه شده تحت شرایط بهینه پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۲۴۰)

۱. Preconcentration factor

ثانیه) با چرخش شیر انتخاب محلول شوینده‌ی نیتریک اسید از داخل ستون عبور داده شد. سپس جذب محلول حاصل از شویش توسط سیستم تزریق در جریان پیوسته- اسپکترومتری جذب اتمی به صورت پیوسته اندازه‌گیری 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 ۱/۰ میلی گرم بر لیتر مس بدون انجام پیش‌تغلیظ با ارتفاع پیک محلول ۰/۰۲۵ میلی گرم بر لیتر مس پیش‌تغلیظ شده تحت شرایط بهینه با یکدیگر برابرند. سیگنال‌های حاصله در شکل (۳-۱۷) نشان داده شده‌اند با این توضیحات فاکتور پیش‌تغلیظ توسط رابطه‌ی (۳-۴)، برابر با ۴۰ به دست آمد. در این رابطه C_1 غلظت مس بدون انجام فرآیند پیش‌تغلیظ و C_2 غلظت مس تحت فرآیند پیش‌تغلیظ می‌باشد.

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



شکل (۳-۱۷)- تعیین فاکتور پیش‌تغلیظ. مقایسه‌ی سیگنال‌های حاصل از محلول ۱/۰ میلی گرم بر لیتر مس در اندازه‌گیری با مکش مستقیم مهپاش و محلول ۰/۰۲۵ میلی گرم بر لیتر مس با استفاده از پیش‌تغلیظ بر- خط تحت شرایط بهینه.

فاکتور پیش‌تغلیظ را همچنین می‌توان از نسبت شیب‌های منحنی‌های کالیبراسیون به دست

آمده، با پیش‌تغلیظ و بدون پیش‌تغلیظ محاسبه کرد [۵۹].

با توجه به اینکه معادله ی خط به دست آمده بدون پیش تغلیظ و با اندازه گیری مستقیم با دستگاه جذب اتمی به صورت $A = 0.009 C_{Cu(II)} - 0.078$ می باشد، از نسبت بین شیب این خط با شیب منحنی کالیبراسیون به دست آمده برای روش، فاکتور پیش تغلیظ روش ۴۱ محاسبه گردید.

۳-۱۳- درصد بازیابی^۱ روش

درصد بازیابی این 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 تئوری که برای یک روش طراحی شده انتظار می رود توسط رابطه (۳-۵) بیان می شود [۵۶]:

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

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 بازدارى شده در ستون با سرعت جریان ۳/۰ میلی لیتر بر دقیقه شوینده، ۴ ثانیه می باشد، حجم شوینده مصرفی محاسبه شده ۰/۲۰۰ میلی لیتر است و در حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۴۰ درصد بازیابی با توجه به رابطه (۳-۵)، ۸۰٪ به دست آمد.

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

محلوهایی با غلظتهای معین و متفاوت از مس در محیطی که نسبت به اسید نیتریک ۱/۰ مولار است تهیه شد. ابتدا میزان جذب هر یک از محلولها بدون انجام عمل پیش تغلیظ و توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه گیری شد و سیگنالهای مورد نظر توسط ثبات ثبت شده و با توجه به این سیگنالها منحنی کالیبراسیون حاصل رسم شد. سپس ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۰

۱. Recovery factor

میلی گرم بر لیتر مس (۰/۲۰ میکروگرم مس) تحت شرایط بهینه پیش تغلیظ شد و در مرحله شویش، مس بازاری شده در ستون توسط نیتریک اسید و با تنظیم زمان شویش (با توجه به سرعت ۳/۰ 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 بدست آمده برای محلول جمع آوری شده و قرار دادن آن در منحنی کالیبراسیون در حالت اندازه گیری مستقیم مس و بدون پیش تغلیظ، میزان مس موجود در محلول حاصل از پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر مس در ۱/۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۰/۰۱۶ میکروگرم به دست آمد. نسبت بین مقدار به دست آمده با مقدار واقعی مس در محلول اولیه درصد بازیابی ۸۰٪ را برای روش نشان می دهد.

۳-۱۴- بررسی ظرفیت ستون

ظرفیت ستون پر شده با پلی استایرن اصلاح شده با لیگاند ۱- فنیل- ۲، پروپان دی ان- ۲- اکسیم تیو سمی کاربازون به صورت دستی^۱ محاسبه گردید. به این منظور ۱۰۰ میلی گرم از این رزین که ابتدا به مدت ۵ دقیقه با نیتریک اسید شسته شده و با آب دو بار تقطیر خنثی شد، با ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۱/۰ میلی گرم بر لیتر از مس (II) و در محیط با بافر استاتی pH=۵/۰ در یک بشر همزده شد. پس از گذشت ۴۵ دقیقه، میزان مس موجود در محلول توسط مکش مستقیم با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. از اختلاف مس موجود در محلول اولیه و مس موجود در محلول پس از جذب روی رزین، ظرفیت ستون محاسبه گردید. با توجه به نتایج، ظرفیت ستون ۸۲۰ میکروگرم مس به ازای هر گرم رزین به دست آمد.

۱. Batch

۳-۱۵- سرعت نمونه گیری^۱، ضریب مصرف^۲ و غلظت موثر^۳ روش [۵۹]

سرعت نمونه گیری، تعداد اندازه گیری های قابل انجام توسط روش را در یک ساعت نشان می دهد. بیشتر بودن تعداد اندازه گیری ها نشان دهنده کارایی بیشتر روش است. در این روش با توجه به زمان پیش تغلیظ ۲۴۰ ثانیه، زمان شویش ۳۰ ثانیه و زمان خنثی کردن بستر در حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر از محلول نمونه، سرعت نمونه گیری روش، ۱۲ 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 ۴۰ به دست آمده است، ضریب مصرف این روش ۰/۲۵ بر میلی لیتر محاسبه شد.

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 ۴۰ و سرعت نمونه گیری ۱۲ نمونه در ساعت (۰/۲ نمونه در دقیقه) برای روش، غلظت موثر این روش ۸/۰ بر دقیقه به دست می آید. غلظت موثر، بیشتر برای مقایسه روش های مختلف پیش تغلیظ و اندازه گیری پیوسته که فاکتور پیش تغلیظ و فرکانس نمونه گیری متفاوت دارند، بکار برده می شود.

۱. Sampling rate

۲. Consumption Index

۳. Concentration efficiency

۳-۱۶- اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی

۳-۱۶-۱- اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آب

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی در اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آب از چند نمونه‌ی سنتزی استفاده شد. برای تهیه‌ی نمونه‌های سنتزی از آب شهر، آب معدنی و آب چشمه‌ی شاهرود استفاده شد. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از یون مس به حجم ثابتی از آب شهر، آب چشمه شاهرود و آب معدنی اضافه گردید تا نمونه‌های سنتزی به دست آید. نمونه‌های سنتزی حاصل به روش پیشنهادی پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۳ بار تکرار شد. در اندازه‌گیری مس در آب شهر شاهرود، آب معدنی و آب چشمه‌ی شاهرود از افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها در جدول‌های (۳-۱۶)، (۳-۱۷) و (۳-۱۸) آمده است. مقدار $t_{critical}$ در سطح اطمینان ۹۵٪ و برای ۳ اندازه‌گیری ۴/۳۰ گزارش شده است.

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

مقدار t محاسبه شده	درصد بازیابی	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار مس اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)
-	-	< DL	-
۰/۵۹	۱۰۱/۶	۰/۰۱۰۱۶ ± ۰/۰۰۰۴۷*	۰/۰۱۰
۱/۰۳	۹۸/۴	۰/۰۹۸۴۰ ± ۰/۰۰۲۷	۰/۱۰

*انحراف استاندارد ۳ اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳-۱۷) - اندازه‌گیری مس در نمونه‌ی آب معدنی

مقدار مس اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	درصد بازیابی	مقادیر t محاسبه شده
-	< DL	-	-
۰/۰۱۰	۰/۰۰۰۴۶* ± ۰/۰۰۹۹۷	۹۹/۷	۰/۱۱۳
۰/۰۴۰	۰/۰۰۱۲ ± ۰/۰۳۸۰	۹۵/۰	۲/۸۹

*انحراف استاندارد ۳ اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳-۱۸) - اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آب چشمه‌ی شاهرود

مقدار مس اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	درصد بازیابی	مقادیر t محاسبه شده
-	< DL	-	-
۰/۰۱۰	۰/۰۰۰۶۲* ± ۰/۰۰۰۹۶	۹۶/۰	۱/۱۲
۰/۰۵۰	۰/۰۰۲۱۱ ± ۰/۰۵۰۲۴	۱۰۰/۵	۰/۲۰

*انحراف استاندارد ۳ اندازه‌گیری تکراری

۳-۱۷ - اندازه‌گیری مس در نمونه خاک

ابتدا نمونه خاک خشک شده و ۲۰ گرم از آن توزین شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر، ۱۲ میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ و ۳ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد حجمی-حجمی افزوده شد. سپس به آهستگی همراه هم زدن حرارت داده شد تا حجم آن نصف گردد. بعد از سرد شدن محلول به وسیله کاغذ صافی (واتمن شماره یک) صاف شده و به یک بالن حجمی ۵۰۰ میلی‌لیتری منتقل گردید [۶۰]. از محلول پتاسیم هیدروکسید جهت خنثی نمودن محلول استفاده شد و با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. ۲/۰ میلی‌لیتر از محلول آماده شده به بالن ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شده که پس از به حجم رساندن، تحت شرایط بهینه، پیش تغلیظ شده و سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری

گردید. برای آزمایش بازیابی، مقادیر مشخصی از یون مس به حجم ۵۰/۰ میلی لیتر از نمونه‌های آماده شده اضافه گردید و پس از به حجم رساندن در بالن ۵۰ میلی لیتری، 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 (۱۹-۳) آمده است.

جدول (۱۹-۳) - اندازه‌گیری مس در نمونه‌خاک

مقدار مس اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	درصد بازیابی	مقادیر t محاسبه شده	مس موجود در نمونه خاک (میکروگرم بر گرم)
-	$0.063 \pm 0.00030^*$	-	-	3.94 ± 0.117
۰/۰۲۰	0.026 ± 0.00035	۹۸/۵	۱/۴۸	
۰/۰۶۰	0.064 ± 0.0011	۹۶/۲	۳/۶۲	

*انحراف استاندارد ۳ اندازه‌گیری تکراری

۱۸-۳- اندازه‌گیری مس در نمونه شیر

به بشر حاوی ۱۰ میلی لیتر نمونه شیر، ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید غلیظ و ۳ میلی لیتر پیر اکسید هیدروژن ۳۰ درصد حجمی-حجمی افزوده شد. سپس همراه هم زدن تا دمای جوش حرارت داده شد و حرارت دادن به مدت ۴۰ دقیقه ادامه یافت. مواد جامد باقیمانده در ۱۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید یک مولار حل شده و محلول شفاف بدست آمده با پتاسیم هیدروکسید رقیق خنثی گردید. سپس با آب دوبار تقطیر تا حجم ۵۰ میلی لیتر رقیق گشت [۶۱]. ۲۰/۰ میلی لیتر از محلول آماده شده به بالن ۵۰ میلی لیتر منتقل شده و پس از به حجم رساندن، تحت شرایط بهینه، پیش‌تغلیظ شده و سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری گردید. برای آزمایش بازیابی، مقادیر مشخصی از یون مس به حجم ۵۰/۰ میلی لیتر از نمونه‌های آماده شده اضافه گردید و پس از به حجم رساندن در بالن ۵۰ میلی لیتری، تحت

شرایط بهینه، نمونه‌های حاصل به روش پیشنهادی پیش تغلیظ 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 (۳-۲۰) آمده است.

جدول (۳-۲۰)- اندازه‌گیری مس در نمونه شیر

مس موجود در نمونه شیر (میکروگرم بر میلی‌لیتر)	مقادیر محاسبه شده	درصد بازیابی	مقدار مس اندازه‌گیری شده (میلی‌گرم بر لیتر)	مقدار مس اضافه شده (میلی‌گرم بر لیتر)
۰/۱۵۲ ± ۰/۰۱۰	-	-	۰/۰۱۲۲ ± ۰/۰۰۰۸۳۰*	-
	۲/۲۴	۹۴/۴	۰/۰۳۱۱ ± ۰/۰۰۰۸۵۰	۰/۰۲۰۰
	۱/۸۰	۱۰۲	۰/۰۵۳۳ ± ۰/۰۰۱۰۶	۰/۰۴۰۰

*انحراف استاندارد ۳ اندازه‌گیری تکراری

فصل چہارم

نتیجہ گیری

۴-۱- ارقام شایستگی روش

بررسی ها نشان داد در محدوده غلظتی ۰/۱۲ - ۰/۳۰ میکرو گرم بر لیتر مس برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، بین غلظت مس و سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. معادله مربوطه و ضریب همبستگی در بخش (۳-۷) آمده است.

مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه گیری تکراری برای غلظت های ۰/۰۴۰، ۰/۰۲۰ و ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر مس با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر به ترتیب ۵/۸٪، ۲٪ و ۰/۱۶٪ می باشد که نشان دهنده دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۱۴) بیانگر صحت روش است.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۱۵) بیان می کند که بیشتر کاتیون ها و آنیونها در اندازه-گیری مس مزاحم نیستند و روش نسبت به بیشتر روش های ارائه شده در بخش (۱-۵) از گزینش پذیری بالایی برخوردار است.

مقدار حد تشخیص برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، ۰/۵۹ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.

نتایج و محاسبات نشان می دهد که ستون حاوی ۱۰۰ میلی گرم پلیمر عامل دار شده قادر به بازداری ۸۲/۰ میکروگرم مس بوده، بنابراین ظرفیت بازداری ستون ۸۲۰ میکروگرم مس به ازای هر گرم پلیمر به دست می آید. از طرفی ستون مورد نظر، کارایی حداقل ۱۰۰۰ اندازه گیری را داراست. فاکتور پیش تغلیظ و درصد بازیابی روش تحت شرایط بهینه به ترتیب ۴۰ و ۸۰٪ به دست آمد. فرکانس نمونه برداری برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر (با زمان پیش تغلیظ ۲۴۰ ثانیه، زمان شویش ۳۰ ثانیه و زمان خنثی کردن بستر ۳۰ ثانیه) ۱۲ نمونه در ساعت به دست آمده است. نتایج حاصل از اندازه گیری مس در نمونه‌های حقیقی خاک و شیر و همچنین نمونه‌های سنتزی تهیه شده

از آب شهر، آب معدنی و آب چشمه شاهرود در جدول‌های (۳-۱۶) تا (۳-۲۰) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که روش پیشنهادی دقت و صحت خوبی در اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی دارد.

۴-۲- مقایسه روش با سایر روشهای انجام شده

این روش کارایی سیستم پیش‌تغلیظ بر- خط کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله با استفاده از یک ستون پر شده با پلی استیرن اصلاح شده با لیگاند ۱- فنیل-۱،۲- پروپان دی ان- ۲- اکسیم تیو سمی کاربازون که از طریق پیوندهای شیمیایی بر روی پلی استایرن تثبیت شده است را برای اندازه‌گیری مس 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 مس است. سیستم بکار گرفته شده بسیار ساده، سریع، دارای شرایط استفاده آسان، کاملاً خودکار و دارای حساسیت و انتخاب پذیری خوبی برای اندازه‌گیری مس است. در جدول (۴-۱) مقایسه بین روش پیشنهادی با تعدادی دیگر از روشهای موجود که در آنها از جاذب‌های اصلاح شده با لیگاندهای مختلف که از طریق پیوند شیمیایی بر روی جاذب تثبیت شده‌اند نشان داده شده است. ویژگی‌های تجزیه‌ای مختلف، نظیر فاکتور پیش‌تغلیظ، حد تشخیص، نوع شوینده و حجم محلول نمونه برای مقایسه این روش ها بکار گرفته شده است.

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

جاذب	لیگاند	Eluent	Sample volume (mL)	PF	DL (μgL^{-1})	Ref
Alumina	(N,N-bis(salicylidene) ethylenediamine)	HNO ₃	۲۰	۸۲	۰/۴۳	۱۰
styrene-divinylbenzene resin	(S)-2-[hydroxy-bis-(4-vinyl-phenyl)-methyl]-pyrrolidine-1-carboxylic acid ethyl ester	HCl	۱۳/۲	۲۱	۱/۱	۹
Silica gel	zirconium (IV) phosphate	HNO ₃	۳۰۰	۳۰	۱/۱	۶
Alumina	1,10-phenanthroline	Ethanol	۲۰	۱۷۵	۰/۰۴	۱۷
Polyurethaen foam	ammonium pyrrolidine dithiocarbamate	Isobutyl Methyl Ketone	۱۲	۱۷۰	۰/۲	۵
Polychloro trifluoroethylee	Diethyldithiophosphate	Isobutyl methyl ketone	۱۷/۴	۲۵۰	۰/۰۷	۱۲
Dowex Optipore SD-2	5-methyl-4-(2-thiazolylazo) resorcinol	HNO ₃	۲۵۰	۵۰	۱۰/۲	۶۲
Octadecyl Silica	Bis(5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde)-1,2-propanediimine	HNO ₃	۲۰۰۰	۴۰۰	۲/۴	۶۳
Analcime zeolite	Pyrocatechol violet	HNO ₃	۱۰۰۰	۲۰۰	۰/۰۵	۶۴
Chromosorb 105	pyrocatechol violet	HCl	۳۰	۶۰	۱/۶۷	۱۵
Octadecyl silica	bis-(3-methoxy salicylaldehyde)-1,6-hexane	EDTA	۱۰۰۰	۱۰۰	۰/۰۳	۶۵
Amberlite XAD-2	1,10-phenanthroline	Ethanol	۱۰۰۰	۱۰۰	۳/۹	۶۶
Styrene imprinted polymer	2,2'-[ethane-1,2-diylbis(nitrilo(E)methylidene)]bis(6-allyl-4-methoxyphenol)	HNO ₃	۲/۰	۵۸	۱/۰۷	۶۷
Sepabeads	N ¹ ,N ² -bis(4-fluorobenzylidene)ethane-1,2-diamine	HNO ₃	۱۵۰۰	۱۸۸	۱/۶	۶۱
Amberlite XAD-4	4-(2-pyridylazo) resorcinol	Ethanol	۷۵	۲۲۱	۰/۰۸	۶۸
PVC	2-phenyl-1H-benzo[d]imidazole (PHBI)	HNO ₃	۴۵۰	۹۰	۰/۹۵	۶۹
Polystyrene	1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone	HNO ₃	۱۰	۴۰	۰/۵۹	کار ارائه شده

۴-۳- آینده نگری

با توجه به اینکه در برخی مواقع امکان دسترسی سریع به دستگاه جذب اتمی شعله و اندازه گیری دقیق وجود ندارد، همچنین به دلیل جذب سطحی شدید نمونه با مقادیر کم بر دیواره ظرف انتقال نمونه، در چنین مواردی می توان پمپ و ستون را به محل نمونه برداری انتقال و عمل پیش تغلیظ تحت شرایط بهینه را انجام داد. بررسی امکان انجام فرایند پیش تغلیظ میدانی با بکارگیری روش ارائه شده پیشنهاد می شود. با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی قابل قبول برای پلی استایرن 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 مس و تعدادی دیگر از یونهای فلزی بررسی کرد.

- [1] – www.ngdir.com
- [2] – M. Soylak, O. Ercan (2009). “Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes”. *J. Hazard. Mater*, 168, pp 1527–1531
- [3] _ Vasconcelos, M. T. S. D. and Leal, M. F. C., (1997). “Speciation of Cu, Pb, Cd and Hg in waters of the Oporto coast in Portugal, using pre-concentration in a Chelamine resin column 1”. *Analytica Chimica Acta*, 353, pp 189-198.
- [4] – Ali A., Yin, X., Shen, H., Ye, Y. X. and Eu, X(1999). “1,10-Phenanthroline as a complexing agent for on-line sorbent extraction/preconcentration for flow injection-flame atomic absorption spectrometry” *Analytica Chimica Acta*, 392, pp 283-289
- [5] _ A. N. Anthemidis, G. A. Zachariadis, J. 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 natural waters and biological samples”. *Talanta*, 58, pp 831- 840.
- [6] _ 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.
- [7] – B. F. Reis, M. Knochen, G. Pignalosa, N. Cabrera, J. Giglio (2004). “ A multicommuted flow system for the determination of copper, chromium, iron and lead in lubricating oils with detection by flame AAS”. *Talanta*, 64, pp 1220-1225
- [8] – E. Silva, A. Martins, A. Valentini, E. Carasek (2004). “Application of silica gel organofunctionalized with 3(1-imidazolyl) propyl in an on-line preconcentration system for the determination of copper by FAAS”. *Talanta*, 64, pp 181-189.
- [9] – R. Cassella, M. Couto, F. Coutinho (2005) “Synthesis and application of a functionalized resin for flow injection/F AAS copper determination in waters”. *Talanta*, 67, pp 121-128.
- [10] – S.Dadfarnia, A. Hajishabani, A. Tamaddon, F. and rezai (2005). “Immobilized salen (N,N'-bis (salicylidene) ethylenediamine) as a complexing agent for on-line sorbent extraction/preconcentration and flow injection–flame atomic absorption spectrometry” *Analytica Chimica Acta*, 539, pp 69-75

- [11] – S.Dadfarnia, A. Hajishabani, F. Tamaddon (2006). “Silver, zinc and copper determination in water and biological samples employing FI-FAAS and a microcolumn of immobilized 2, 2’-[3-aza-1,5-pentanediyalebis(nitrilomethylidyne)]-bisphenol on surfactant coated alumina”. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy* **51**, N0 6. pp 302-311
- [12] – 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”. *Analytica Chimica Acta*, **575**, pp 126-132.
- [13] – V. A. Lemos, A. S. D. Passos, G. D. S. Santana, D. G. D. Silva (2007). “Determination of cobalt, copper and nickel in food samples after pre-concentration on a new pyrocatechol-functionalized polyurethane foam sorbent”. *Reactive and Functional Polymers*, **67**, pp 573–581
- [14] – D. Park, H. Choi (2007). “Determination of Cadmium(II) and Copper(II) by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration on Column with Pulverized Amberlite XAD-4 with Bismuthiol I ”. *Bull. Korean Chem. Soc*, Vol 28, No 8, pp. 1375–1382
- [15] – B. Buke, U. Divrikli, M. Soylak, L. Elci (2008). “On-line preconcentration of copper as its pyrocatechol violet complex on Chromosorb 105 for flame atomic absorption spectrometric determinations”. *J. Hazard. Mater*, **163**, pp 1298-1302
- [16] – S. Tokalıoğlu, A. Livkebabcı (2008). “A new solid-phase extraction method for the determination of Cu(II) and Fe(III) in various samples by flame atomic absorption spectrometry using N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine”. *Microchim. Acta*, **164**, pp 471-477
- [17] – A. Hajishabani, S. Dadfarnia, Z. Dehghani (2009). “On-line solid phase extraction system using 1,10-phenanthroline immobilized on surfactant coated alumina for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper and cadmium”. *Talanta*, **79**, pp 1066-1070
- [18] – M. Khosravan, A. Saljooghi (2009). “Synthesis, Characterization of Silica Gel Phases Chemically Immobilized with -2-Aminothiophenol and the Use of it for Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Copper and Batch Studies by

- Flame Atomic Absorption Spectrometry". *European Journal*, Vol 34, No 2, pp 228-236
- [19] – S. Mitra, R. Brukh. (2003). "Sample preparation techniques in analytical chemistry", Gohn Wiley & Sons Inc, New York.
- [20] – R.A. Smith. (2003). "Befor the injection-modern method of sample preparation for techniques". *J. Chromatogr. A*, 1000, pp 3-27.
- [21] – Valerie Camel (2003). "Solid phase extraction of trace elements" *Spectrochimica Acta Part B*, 58 pp 1177-1233
- [22] – I. Liska, (2000). "Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview". *J. Chromatogr. A*, 885, pp 3 – 16
- [23] - 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.
- [24] - 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
- [25] - 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
- [26] - 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 1076-1078
- [27] - 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
- [28] - M. Pesavento, R. Biesuz, J.L. Cortina (1994). "Sorption of metal ions on a weak acid cation-exchange resin containing carboxylic groups". *Analytica Chimica Acta*, 298, pp 225 – 232
- [29] - C.F. Poole (2000). "Solid-phase extraction". **Encyclopedia of Separation Science**, 3 , Academic Press, pp. 1405-1409.
- [30] - E.M. Thurman, K. Snavely (2000). "Advances in solid-phase extraction disks for environmental chemistry". *Trends Anal. Chem*, 19, pp 18–26
- [31] - C.F. Poolev (2000). "Solid-phase extraction with disks". **Encyclopedia of Separation Science**, 9, Academic Press, pp 41-44.

- [32] - 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
- [33] - O. Evans, B.J. Jacobs, A.L. Cohen (1991). "Liquid-solid extraction of tributyltin from marine sediments". *Analyst*, 116, pp 15-19
- [34] - D.F. Hagen, C.G. Markell, G.A. Schmitt, D.D. Blevins (1990). "Membrane approach to solid-phase extractions". *Analytica Chimica Acta*, 236, pp 157-164
- [35] - R.E. Majors (1989). "Sample preparation for HPLC and gas chromatography using solid-phase extraction". *LG-GC*, 4, pp 972-975.
- [36] - R.E. Sturgeon, S.S. Berman, A. Desaulniers, D.S. Russell (1980). "Preconcentration of trace metals from sea-water for determination by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry". *Talanta*, 27, pp 85-94
- [37] - 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
- [38] - 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
- [39] - 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
- [40] - 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". *Analytica Chimica Acta*, 408, pp 271-277
- [41] - E. Gonzalez Toledo, M. Benzi, R. Compano, M. Granados (2001). "Prat, Speciation of organotin compounds in shellfish by liquid chromatography-fluorimetric detection". *Analytica Chimica Acta*, 443, pp 183-190
- [42] - 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

[43] - 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.

[44] - Z. Fang, J. Ruzicka, E.H. Hansen (1984). "An efficient flow injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry". *Analytica Chimica Acta*, 164, pp 23-39

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

[۴۶] - محمد رضا الماسیان (۱۳۷۴) "اندازه‌گیری تلوریم به روش تزریق در جریان پیوسته" دانشگاه تربیت

مدرس، ص ۱-۳۵

[47] - j. Ruzicka, E.H. Hansen (1975). "Flow injection analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis". *Analytica Chimica Acta*, 78, pp 145-157

[48] - B. Karlberg, G.E. pacey (1989). "Flow injection analysis, A partial guide". **Elsevier science publishers B.V**, pp 13-90

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

[50] - Ruzicka, j. and Hansen, E. H., (1987). "Flow injection Analysis", pp 62

[۵۱] - نوروز اصل، ر.، (۱۳۷۲) "مطالعه فلزات سنگین در تالاب انزلی به روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی و

کروماتوگرافی"، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، پایان نامه کارشناسی ارشد

[۵۲] - داگلاس ای. اسکوگ، جیمز جی لری، (۱۳۸۰)، "اصول تجزیه دستگاهی"، جلد اول، ترجمه ژیلآ آزاد،

کارگشا، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی تهران، ص ۱۷۰-۱۵۸

[۵۳] - رایبسنون، ج. د.، (۱۳۷۱) "اسپکتروسکوپی جذب اتمی"، پوررضا، ن، چاپ اول، دانشگاه شهید چمران

اهواز، ص ۹-۱۰

[54] - K.H. Reddy, N.B.L. Prasad, T.S. Reddy. (2003). "Analytical properties of 1-phenyl-1, 2 propanedione-2-oxime thiosemicarbazone: Simultaneous spectrophotometric

determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds” *Talanta.*, 59, pp 425-433

[55] – M. Arab. Chamjangali, S. Soltanpanah, N. Goudarzi. (2009). “Development and characterization of a copper optical sensor based on immobilization of synthesized 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone on a triacetylcellulose membrane” *Sens. Actuators B.*, 138, pp 251-256.

[۵۶] – طالبزاده فاروجی، س(۸۷)، "پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر کم کادمیوم(II) به روش اسپکترومتری جذب اتمی"،

دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[57] – kaisor, (1987). Analytical chemistry, 42, pp100

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

[59] – Krystyna Pyrzynska, Krzysztof Kilian, (2007). “On line sorption- based systems for derermination of cadmium with atomic spectrometry detectors ” **Water research**, 41, pp 2839-2851

[60] – M. Ghaedi, F. Ahmadi, (2007). “Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples” *J. Hazard. Mater*, 147, pp 226-231

[61] – M. Ghaedi, R. Shabani, (2009). “Preconcentration and separation of trace amount of copper (II) on N1, N2-bis(4-fluorobenzylidene)ethane-1,2-diamine loaded on Sepabeads SP70” *J. Hazard. Mater*, 170, pp 169-174

[62] – M. Tuzen, M. Soylak, D. Citak, (2009). “A preconcentration system for determination of copper and nickel in water and food samples employing flame atomic absorption spectrometry” *J. Hazard. Mater*, 162, pp 1041-1045

[63] –S.A. Fathi, M.R. Yaftian, (2008). “Enrichment of trace amounts of copper(II) ions in water samples using octadecyl silica disks modified by a Schiff base ionophore prior to flame atomic absorption spectrometric determination” *J. Hazard. Mater*, 164:133-137

[64] – D. Afzali, A. Mostafavi, M. A. Taher, A. Moradian, (2007). “Flame atomic absorption spectrometry determination of trace amounts of copper after separation and preconcentration onto TDMBAC-treated analcime pyrocatechol-immobilized”. *Talanta*, 71, pp 971-975

- [65] – M.H. Mashhadizadeh, M. Pesteh, M. Talakesh, (2008). “Solid phase extraction of copper (II) by sorption on octadecyl silica membrane disk modified with a new Schiff base and determination with atomic absorption spectrometry”. *Spectrochim Acta Part B*, 63, 885-888
- [66] – T.P.O. Castro Martha, N. Baccan, (2005). “Application of factorial design in optimization of preconcentration procedure for copper determination in soft drink by flame atomic absorption spectrometry”. *Talanta* 65, pp1264-1269
- [67] – A. Tobiasz, S. Walas, B. Trzewik, (2009). “Cu(II)-imprinted styrene–divinylbenzene beads as a new sorbent for flow injection-flame atomic absorption determination of copper.” *Microchem J*, 93, pp 87-92.
- [68] – M.C. Yebra, N. Carro, A. Moreno-Cid, (2002). “Optimization of a field flow preconcentration system by experimental design for the determination of copper in sea water by flow-injection-atomic absorption spectrometry”. *Spectrochimica Acta Part B* 57, pp 85-93.
- [69] – M. Ghaedi, K. Niknam, A. Shokrollahi (2008). “A solid phase extraction procedure for Fe³⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions on 2-phenyl-1H-benzo[d] imidazole loaded on Triton X-100-coated polyvinyl chloride”. *J. Hazard. Mater*, 158, pp 131–136

On-line solid phase extraction and determination ultra trace of copper (II) in real samples by flame atomic absorption spectrometry

Abstrac

This work reports a simple and sensitive on-line solid phase extraction system for the preconcentration and determination of Cu (II) by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The method is based on the on-line retention of copper at pH 5.0 on a minicolumn packed with the modified chloromethylated polystyrene by 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone (PPDOT). The retained Cu (II) eluted with $1/0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ and introduced directly to nebulizer for determination. The influence of several chemical and flow variables were optimized for the quantitative preconcentration of copper (II) and a study of interference level of various ions was also carried out. At optimized conditions, the calibration graph was obtained linear over the concentration rang of $3.00\text{--}120. \mu\text{gL}^{-1}$ for 10 ml sample solution (4 min preconcentration time). The relative standard deviations ($n=6$) at 0.0040, 0.020 and $0.10 \mu\text{g mL}^{-1}$ levels for copper were 5.0%, 2.0% and 1.6%, respectively. The 3δ limit of detection and enrichment fator were $0.59 \mu\text{g L}^{-1}$ and 40 respectively. The method was applied to the determination of trace levels of Cu (II) in different real samples with satisfactory results.

Key words: copper (II), On-line solid phase extraction, flame atomic absorption spectrometry



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

On-line solid phase extraction and determination of ultratrace
of copper (II) in real samples by flame atomic absorption
spectrometry

By:

Ali Mokhlesian

Supervisor:

Dr. Mansour Arab Chamjangali