

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

پایان نامه کارشناسی ارشد

اندازه‌گیری مقادیر کم نقره با لیگاند ۱- فنیل - ۱،۲- پروپان دیون - ۲- اکسیم

تیوسمی کاربازونبه عنوان عامل کمپلکس دهنده و با استفاده از میکرواستخراج

مایع - مایع پخشی - اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای

دانشجو:

محمد صاری خان خلجانی

استاد راهنما:

دکتر ناصر گودرزی

استاد مشاور:

دکتر منصور عرب چمنگلی

بهمن ماه ۱۳۹۰



خدای رابی ساگرم که از روی کرم، پدر و مادری فدکار نصیم ساخته تا در سایه

دخت پر بار وجودشان بیایم و از ریشه آنها شاخ و برگ کیرم و از سایه وجودشان

در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم.

والدینی که بودشان تاج افتخاری است بر سرم و نشان دلیلی است بر بودنم. چرا

که این دو وجود پس از پروردگاریه، هستی ام بوده اند، دستم را گرفتند و راه رفتن

را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند.

آموزگاری که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند.

حال این، برگ سبزی است که تقدیم آنان باد.

با تشکر و قدردانی فراوان از:

استاد بزرگوار و عزیزم، جناب آقای دکتر ناصر گودرزی که امر راهنمایی این پایان نامه را بر عهده

داشته و همواره اینجانب را از راهنماییهای ارزشمند و تجربیات گرانبهای خود بهره مند ساختند.

استاد گرامی، جناب آقای دکتر منصور عرب چمنگلی که در امر مشاوره این پایان نامه به بنده کمک نمودند.

اساتید ارجمند، جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی و سرکار خانم فاطمه مصدرالامور که زحمت داوری و بازخوانی پایان نامه را تقبل فرمودند.

کارکنان محترم دانشکده شیمی، جناب آقای اللهیاری، سرکار خانم جعفری، جناب آقای مهندس کلی، جناب آقای مهندس مومنی و سرکار خانم مهندس برنجی که نهایت همکاری را با اینجانب داشتند.

دوستان خوبم، به ویژه دانشجویان کارشناسی ارشد شیمی ۸۸، شیمی ۸۷، شیمی ۸۹، مهندسی معدن ۸۸ و ریاضی ۸۸ که در طول این پروژه، همیشه مشوق و همراه بنده بودند.

خانواده گرانقدرم، که در تمامی مراحل زندگی همواره مرا مورد لطف قرار داده و حمایت نمودند.

مقالات مستخرج از این پایان نامه:

۱- کاربرد میکرواستخراج مایع- مایع پخشی - طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای برای اندازه-

گیری مقادیر کم مس، هجدهمین سمینار شیمی تجزیه ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان-

زاهدان، اردیبهشت ۱۳۹۰.

۲- اندازه‌گیری مقادیر کم نقره در نمونه‌های آبی توسط طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای پس

ازپیش تغلیظ با میکرواستخراج مایع- مایع پخشی، پنجمین سمینار ملی شیمی و محیط زیست،

دانشگاه شهید چمران- اهواز، دی ۱۳۹۰.



اندازه‌گیری مقادیر کم نقره با لیگاند ۱- فنیل - ۱،۲- پروپان دیون - ۲-اکسیم تیوسمی کاربازونبه عنوان عامل کمپلکس دهنده و با استفاده از میکرواستخراج مایع- مایع پخشی- اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای

## چکیده

در این پایان نامه، یک روش ساده، حساس و سریع میکرواستخراج مایع-مایع پخشی برای پیش‌تغلیظ یون‌های نقره (I) قبل از اندازه‌گیری توسط طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای ارائه شده است. در این روش، ابتدا یون نقره (I) با لیگاند ۱- فنیل-۲،۱- پروپان دیون-۲- اکسیم تیوسمی کاربازون (PPDOT) کمپلکس تشکیل داده و سپس این کمپلکس بعد از تزریق مخلوط حلال‌های استخراج و پخش کننده با نسبت حجمی بهینه به محلول نمونه آبی، به داخل قطرات حلال استخراج، استخراج شد. بعد از سانتریفیوژ کردن، فاز آلیحاوی یون نقره ته‌نشین شد و پس از جداسازی، فاز آلی رقیق و مقدار نقره توسط طیف‌سنجی جذب اتمی تعیین مقدار گردید. در این روش، از کلروفورم و متانول به ترتیب به عنوان حلال استخراج و حلال پخش کننده استفاده شد. تاثیر متغیرهایی مانند pH، نوع و حجم بافر، نوع و حجم حلال استخراج، نوع و حجم حلال پخش کننده، غلظت لیگاند، حجم نمونه آبی، زمان استخراج، زمان سانتریفیوژ و قدرت یونی بررسی و بهینه شدند. همچنین تاثیر یون‌های مزاحم، مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه، دامنه خطی منحنی درجه‌بندی در محدوده ۰/۱۲-۰/۰۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۶۱ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش‌تغلیظ ۳۵/۵ به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه‌گیری تکراری با غلظت‌های ۰/۰۸۰، ۰/۰۲۰۰ و ۰/۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر یون نقره (I) به ترتیب ۲/۵۳، ۱/۴۸ و ۲/۴۹ درصد حاصل شده است. این روش به طور موفقیت‌آمیزی برای اندازه‌گیری نقره در نمونه‌های حقیقی به کار برده شده است.

واژگان کلیدی: نقره، ۱- فنیل - ۱،۲- پروپان دیون-۲- اکسیم تیوسمی کاربازون، میکرواستخراج مایع- مایع پخشی، طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای.



## فهرست مطالب

عنوان.....	شماره صفحه
چکیده فارسی	
<b>فصل اول: مقدمه</b>	۱
۱-۱: اهمیت کاربرد نقره.....	۲
۱-۱-۱: تاریخچه.....	۲
۱-۱-۲: خواص فیزیکی و شیمیایی نقره.....	۲
۱-۱-۳: کاربردهای نقره.....	۵
۱-۱-۴: تاثیرات زیست محیطی و سلامتی نقره.....	۶
۱-۱-۵: مرور بر کارهای انجام شده در اندازه گیری نقره.....	۷
<b>فصل دوم: تئوری</b>	۱۵
۲-۱: مقدمه ای بر روش های آماد هسازن نمونه و پیش تغلیظ.....	۱۶
۲-۱-۱: روش های پیش تغلیظ.....	۱۸
۲-۲: روش های میکرو استخراج.....	۲۳
۲-۲-۱: روش های میکرو استخراج اجزای مایع.....	۲۴
۲-۲-۲-۱: روش های میکرو استخراج و ناستفاده از غشای الیوفیبر.....	۲۶
۲-۲-۲-۲-۱: میکرو استخراج کقطره (SDME).....	۲۶
۲-۲-۲-۲-۱-۱: میکرو استخراج کقطره همستقیم.....	۲۷
۲-۲-۲-۲-۱-۲: میکرو استخراج کقطره در فضای فوقانی.....	۳۱
۲-۲-۲-۲-۱-۳: میکرو استخراج اجزای ناپیوسته.....	۳۲
۲-۲-۲-۲-۱-۴: میکرو استخراج اجزای مستقیم با قطر همعلق.....	۳۳
۲-۲-۲-۲-۱-۵: میکرو استخراج اجزای مایع - مایع.....	۳۵
۲-۲-۲-۲-۱-۶: میکرو استخراج اجزای مایع با فیبر متخلخل.....	۳۸
۲-۲-۲-۲-۱-۷: میکرو استخراج اجزای مایع - مایع.....	۴۰
۲-۲-۲-۲-۱-۸: عوامل موثر در بازده میکرو استخراج اجزای مایع - مایع.....	۴۲
۲-۲-۲-۲-۱-۹: مزایا و معایب میکرو استخراج اجزای مایع - مایع.....	۴۴

۴۵	..... کاربردهای میکرواستخراج جماعی - مایعپخشی
۵۰	..... ۳-۲: طیف سنجی جذب اتمی
۵۰	..... ۱-۳-۲: اصول اندازه گیری در طیف سنجی جذب اتمی
۵۲	..... <b>فصل سوم: تجربی</b>
۵۳	..... ۱-۳: تعیین مقدار کمیونقره (I) با طیف سنجی جذب اتمی شعله ای بعد از پیش تغلیظ با میکرواستخراج جماعی - مایعپخشی
۵۳	..... ۱-۳-۱: محلول های مورد استفاده و طرز تهیه آنها
۵۵	..... ۱-۳-۲: تهیه لیگاند ۱- فنیل- ۲،۱- پروپاندیون- ۲- اکسیم تیوسمی کاربازون
۵۶	..... ۱-۳-۳: وسایل و دستگاه های لازم
۵۷	..... ۱-۳-۴: بررسی تشکیل کمپلکس Ag-PPDOT
۵۹	..... ۱-۳-۵: بررسی های اولیه شرایط استخراج
۶۴	..... ۱-۳-۶: بررسی پهنه سازیمتغیرهای موثر بر روش اندازه گیری نقره
۶۵	..... ۱-۳-۷: روش کار در بهینه سازی متغیرها
۶۸	..... ۱-۳-۷-۱: بررسی اثر pH
۷۱	..... ۱-۳-۷-۲: بررسی نوع بافر
۷۳	..... ۱-۳-۷-۳: بررسی حجم بافر
۷۶	..... ۱-۳-۷-۴: بررسی اثر نوع محلول استخراج
۷۹	..... ۱-۳-۷-۵: بررسی اثر نوع محلول پخش کننده
۸۲	..... ۱-۳-۷-۶: بررسی اثر حجم محلول استخراج
۸۶	..... ۱-۳-۷-۷: بررسی اثر حجم محلول پخش کننده
۹۸	..... ۱-۳-۷-۸: بررسی اثر غلظت لیگاند
۲۹	..... ۱-۳-۷-۹: بررسی اثر حجم فاز آبی
۹۵	..... ۱-۳-۷-۱۰: بررسی اثر زمان استخراج
۹۸	..... ۱-۳-۷-۱۱: بررسی اثر زمان سانتریفیوژ
۱۰۰	..... ۱-۳-۷-۱۲: بررسی اثر قدرت یونی
۱۰۳	..... ۱-۳-۸: شرایط بهینه میکرواستخراج جماعی - مایعپخشی نقره

- ۳-۱-۹: رسم‌نخند در جه‌بندی ..... ۳۱۰
- ۳-۱-۱۰: بررسی اثر مزاحمت ..... ۱۰۶
- ۳-۱-۱۱: حد تشخیص ..... ۱۰۸
- ۳-۱-۱۲: دقت‌وصحت ..... ۱۰۹
- ۳-۱-۱۳: تعیین‌فاکتور پیش‌تغلیظ‌و در صد باز یابی ..... ۱۱۰
- ۳-۱-۱۴: شاخص مصرف ..... ۱۱۱
- ۳-۱-۱۵: کاربرد روش ..... ۱۱۱
- ۳-۱-۱۵-۱: اندازه‌گیری‌نقره‌در نمونه‌های حقیقی ..... ۱۱۱
- ۳-۱-۱۴: فصل‌چهارم: بحث و نتیجه‌گیری ..... ۱۱۴
- ۴-۱: سیستم‌شیمیایی‌مورد استفاده ..... ۱۱۵
- ۴-۲: بحث ..... ۱۱۸
- ۴-۲-۱: ارقام‌شایسته‌گی‌روش ..... ۱۱۸
- ۴-۲-۲: مقایسه‌میکرواستخراج‌امایع - مایع‌خشکی‌یاد‌یگر روش‌های پیش‌تغلیظ‌نقره ..... ۱۱۹
- ۴-۳: نتیجه‌گیری ..... ۱۲۱
- ۴-۴: آینده‌نگری (پیشنهاد برای کارهای بعدی) ..... ۱۲۲
- مراجع ..... ۱۲۳

چکیده انگلیسی

# فصل اول

## مقدمه

## ۱-۱- اهمیت و کاربرد نقره

با توجه به اهمیت نقره در صنایع مختلف عکاسی، جواهرسازی، داروسازی، الکتریکی، الکترونیکی، پزشکی و دندانپزشکی و همچنین حضور ترکیبات آن در محیط زیست و تاثیر آن بر روی سلامتی، ابتدا مروری بر خواص فیزیکی و شیمیایی این عنصر خواهد شد.

### ۱-۱-۱- تاریخچه

یکی از اندیشه‌های انسان اولیه استفاده از فلزات مختلف جهت تسهیل امور روزمره خود بوده است. نقره‌ها قدمت هزاران ساله به صورت وسایل تزئینیو ظروف آشپزخانه، اهداف تجاریو تعداد زیاد از سیستم‌های پولی استفاده می‌شود. فلز نقره به عنوان دومین فلز قیمتی بعد از طلا از گذشته دور مورد توجه بوده است و از آن در کتاب‌های فراعنه مصری، که قدمت این کتاب‌ها به حدود ۳۶۰۰ سال قبل از میلاد مسیح می‌رسد، یاد شده است [۱]. نام اصیل و باستانی این فلز آنگلو- ساکسون<sup>۱</sup> است و در زبانهای انگلیسی، اسپانیایی، فرانسوی و آلمانی به ترتیب به سیلور<sup>۲</sup>، پلاتا<sup>۳</sup>، آرژنت<sup>۴</sup> و سیلبر<sup>۵</sup> معروف است [۲].

### ۱-۱-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی نقره

نقره چهل و هفتمین عنصر جدول تناوبی است و در گروه یک و دوره چهارم عناصر واسطه قرار دارد. این عنصر در میان عناصر از لحاظ فراوانی طبیعی در پوسته زمین در رده شصت و ششم قرار دارد [۱]. نقره عنصری فلزی، سفید، جلاپذیر، شکل‌پذیر، نرم، چکش‌خوار، دیامغناطیس و مقاوم در

---

<sup>1</sup>Anglo-Saxon

<sup>2</sup>Silver

<sup>3</sup>Plata

<sup>4</sup>Argent

<sup>5</sup>Silber

برابراکسیداسیون است، اما به هنگام قرار گرفتن در معرض ازن<sup>۱</sup>، هیدروژن سولفید و هوای دارای سولفور کدر می‌شود. این فلز از لحاظ شیمیایی فعال نیست اما می‌تواند با نیتریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ گرم واکنش دهد. همچنین در واکنش با هیدروژن سولفید موجود در هوا تشکیل نقره سولفید می‌دهد. نقره رسانای خوب گرما و الکتریسیته است. این فلز در میان تمامی عناصر، بالاترین میزان رسانایی الکتریکی و در میان تمامی فلزات، بالاترین میزان رسانایی گرمایی را دارد. نقره خالص‌دارای بالاترین انعکاسوری است، اما اشعه‌ماوراء بنفش را به صورت ضعیفی منعکس می‌کند. همچنین هالیدهای نقره در برابر نور حساس هستند [۳].

حالت‌های اکسیداسیون نقره شامل نقره یک ظرفیتی<sup>۲</sup>، دو ظرفیتی<sup>۳</sup> و سه ظرفیتی<sup>۴</sup> می‌باشد که در میان آنها نقره یک ظرفیتی پایدارترین حالت اکسیداسیون آن است. از نقره ۲۵ رادیوایزوتوپ شناخته شده است که این رادیوایزوتوپ‌ها دارای اجراماتی ۱۰۲ الی ۱۱۷ می‌باشند. در بین ایزوتوپ‌های مختلف نقره،  $^{107}\text{Ag}$  و  $^{109}\text{Ag}$  ایزوتوپ‌های پایدار می‌باشند. طولانی‌ترین نیمه عمر متعلق به  $^{105}\text{Ag}$  به مدت ۴۱/۲۹ روز می‌باشد.  $^{111}\text{Ag}$  و  $^{112}\text{Ag}$  نیز به ترتیب نیمه عمر ۷/۴۵ روز و ۳/۱۳ ساعت دارند. بقیه رادیوایزوتوپ‌های نقره دارای نیمه عمری کمتر از یک ساعت هستند. نقره تعداد زیادی حالات نیمه پایدار دارد [۴]. عنصر نقره در کانی‌ها و به شکل آزاد یافت می‌شود و فراوانی نسبی نقره در ترکیب پوسته‌جماد زمین ۰/۰۰۰۰۱٪ می‌باشد. این عنصر در سنگ معدن‌های دارای آرژنتیت، سرب، سرب و روی، مس و طلا یافت می‌شود. دو نوع از ترکیبات معدنی نقره شناخته شده هستند: ۱- ترکیباتی که در آنها نقره به مقدار کم و به صورت فلز فرعی وجود دارد. باید توجه داشت که ۸۰ درصد نقره جهان به همین شکل موجود است. ۲- کانی‌های اختصاصی نقره که این عنصر مهم‌ترین فلز قابل استخراج در آنها می‌باشد.

<sup>1</sup>Ozone  
<sup>2</sup>Ag(I)  
<sup>3</sup>Ag(II)  
<sup>4</sup>Ag(III)

## فصل اول - مقدمه

از مهم‌ترین کانی‌های نقره می‌توان به نقره طبیعی (Ag)، آرژنتیت ( $Ag_2S$ )، آکانتیت ( $Ag_2S$ )، پروستیت ( $Ag_3AsS_3$ )، پیرارژیریت ( $Ag_3SbS_4$ )، استفانیت ( $Ag_5SbS_4$ )، میارژیریت ( $AgSbS_2$ )، سیلوانیت ( $(Au,Ag)Te_2$ ) و استرومایریت ( $CuAgS$ ) اشاره نمود [۱]. نقره از خالص‌سازی و پالایش الکتریکی مس به دست می‌آید. نقره برای کاربردهای تجاری دارای خلوص ۹۹/۹ درصد است. برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی نقره در جدول (۱-۱) ذکر شده است [۵،۶].

جدول (۱-۱): خواص فیزیکی و شیمیایی نقره

۴۷	عدد اتمی
۱۰۷/۸۶۸۲	وزن اتمی
۳	تعداد ایزوتوپهای طبیعی
$[Kr] 4d^10, 5s^1$	آرایش الکترونی
۱،۲،۳	حالت‌های اکسایش
۱/۹۳	الکترون‌گاتیویته (درجه پائولینگ)
۹۶۱/۷۸	نقطه ذوب ( $^{\circ}C$ )
۲۲۱۲	نقطه جوش ( $^{\circ}C$ )
۱۰/۴۹۲	چگالی ( $g.cm^{-3}$ )
۲۵۰/۵۸	گرمای تبخیر ( $KJ.mol^{-1}$ )
۲۵/۳۵۰	ظرفیت گرمایی ویژه ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
۴/۲۹	رسانایی گرمایی ( $W.cm^{-1}.K^{-1}$ )

### ۱-۱-۳- کاربردهای نقره

نقره عمدتاً به صورت فلز و یا نمکهای هالید آن مخصوصاً نیترات نقره برای ساختن فیلم عکاسی به کار می‌رود [۷]. رسانایی الکتریکی بالای نقره باعث کاربرد آن در صنایع الکتریکی و الکترونیکی شده است اما بالا بودن قیمت آن محدودیت‌هایی را در این زمینه ایجاد کرده است. مثلاً از آلیاژهای نقره-روی و نقره-کادمیم در باتری‌های با ظرفیت بالا استفاده می‌شود. از طرفی، خواص کاتالیستی نقره باعث می‌شود که به عنوان یک فلز ایده‌آل در واکنش‌های اکسیداسیون مورد استفاده قرار گیرد [۸،۹]. عنصر نقره خاصیت ضدباکتریایی و قارچ‌کشی داشته و در مواردی در فرایند سالم‌سازی آب به کار برده می‌شود [۱۰،۱۱]. همچنین در پزشکی، ترکیبات متعددی از نقره مانند استات نقره، بورات نقره، منگنات نقره، نیترات نقره، کربنات نقره، کلرید نقره، کرومات نقره، یدید نقره، لاکتات نقره و پروتئین نقره برای معالجه بیماری‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال، از محلول رقیق نیترات نقره در درمان میخچه، زگیل، خارش و همچنین درمان سوختگی‌ها استفاده می‌شود. در زمان‌های قدیم، از ترکیبات نقره برای درمان صرع و زخم معده استفاده می‌کردند، اما امروزه این ترکیبات به ندرت برای درمان بیماری‌های داخلی به کار می‌رود. برای زمان‌های طولانی، نقره و آلیاژهای آن در جراحی‌های مجامه کاربرد داشت. در دندانپزشکی نقره به صورت ملقمه نقره-قلع برای پر کردن دندان استفاده می‌شود [۱۲]. نقره استرلینگ که دارای ۹۲/۵ درصد نقره است در جواهرسازی، تهیه ظروف نقره‌ای و نقره آلات به کار می‌رود [۶]. از رنگ‌های حاصل از نقره در تهیه جوهر چاپ استفاده می‌شود. همچنین کلرید نقره در ساخت مواد شفاف و یدید نقره در تلقیح ابرها برای تولید باران مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۳]. نقره به دلیل ناپایداری در مقابل اسیدهای غیر اکسند به صورت بوته و یا سایر وسایل شیمیایی مصرف می‌شود. این فلز در اغلب مصارفش با یک یا چند عنصر آلیاژ شده و بدین صورت مصرف می‌شود.



### ۱-۱-۴- تأثیرات زیست محیطی و سلامتی نقره

نقره به صورت طبیعی در بدن انسان وجود ندارد. نقرهخالص غیرسمی است اما نمک‌های آن سمی بوده و ممکن است سرطان‌زا باشند. نقره به صورت‌تروپاز و زیرزمینی از معادن استخراج می‌شود. نقره‌دارا یا اثرات میکروب‌کشی است و می‌تواند ارگان‌سیم‌های میکروبی را در لوله‌های آزمایشگاهی از بین ببرد. نقره می‌تواند همراه با مس به صورت عاملی برای خارج کردن جلبک‌های موجود در استخرهای شنا استفاده شود [۱۱]. اما بیشتر استخرها به علت مشکلات آلودگی، از نقره استفاده نمی‌کنند و به جای آن از کلوئیدهای مس-روی استفاده می‌کنند. نقره به صورت یک ضد باکتری فعالیت نموده و به هنگام تماس با باکتری در اثر جذب اکسیژن اکسید می‌شود [۱۴].

هیپوکراتس<sup>۱</sup>، پدر علم پزشکی مدرن، عنوان نمود که نقره خواص التیامی و ضد بیماری‌مفیدی دارد. انواع مختلف مواد مرکب حاوی نقره جامد برای درمان انواع بیماری‌ها استفاده می‌گردد. همچنین این مواد در بهبود سوختگی‌ها و التیام استخوان‌ها به کار می‌روند [۱۵]. مسمومیت حاد و مزمن ناشی از ترکیبات نقره در انسان بسیار کمتر از فلزات سنگین‌دیگری مانند جیوه، تالیم یا کادمیاست. علت این امر عمدتاً تبدیل سریع نقره به ترکیبات نامحلول است که بخصوص در بدن انسان، کلرید نقره و آلبومینات نقره می‌باشند. میزان LD50 برای ترکیبات محلول نقره در جانوران ۵۰-۵۰۰ میلی گرم نقره بر کیلوگرم و در انسان ۲۹ میلی گرم نقره بر کیلوگرم وزن بدن است [۱۶]. تقریباً تنها عامل مسمومیت با نقره میزان دز بالای نقره بطور اتفاقی با مواد دارویی نقره‌دار است. تماس دراز مدت با ترکیبات نقره یا نقره فلزی پودر شده باعث جذب این فلز در بدن می‌شود [۱۷] که این امر منجر به تیرگی پوست و رنگی شدن آن در برابر نور و ایجاد لکه‌های چشمی می‌شود. معمولاً نقره از طریق هوای تنفسی جذب می‌شود هر چند که داروهای حاوی نقره مانند نقره کلوئیدی نیز می‌توانند موجب بدرنگی پوست و مخاط شوند. افرادی که به تولید نقره‌نیترات و فرآیندهای نقره‌کاری مشغول هستند، در معرض بیشترین خطر

<sup>۱</sup>Hippocrates

قرار دارند [۱۸]. قرار گرفتن در مقابل بخار نقره با غلظت بالا باعث سرگیجه، سردرد، مشکلات تنفسی، سوزش مجاری تنفسی می شود. غلظت بسیار بالای آن باعث خواب آلودگی، گیجی، کاهش فشار خون، بیهوشی، کما و در نهایت مرگ می شود. همچنین خوردن آن اختلالات معده، حالت تهوع، استفراغ، اسهال و خواب آلودگی را به دنبال دارد [۱۹]. یون نقره نیز برای جانداران بسیار سمی است، بنحوی که یون آزاد نقره با غلظت ۵-۱ میکروگرم بر لیتر برای گونه‌های گیاهی آبی وحساس، بی-مهرگان و ماهیان استخوانی مضر است و در غلظت ۰/۱۷ میکروگرم بر لیتر رشد ماهی قزل آلا را با مشکل مواجه می کند.

نقره برای بسیاری از سیستم‌های زیست شناختی، عنصری حیاتی و از طرفی یک عنصر سمی است. مقدار این عنصر در نمونه‌های محیطی با ازدیاد استفاده از ترکیبات نقره و محصولات حاوی نقره در صنعت و پزشکی افزایش می‌یابد. نقره می‌تواند از طریق پساب‌های صنعتی وارد محیط شده و ممکن است به عنوان آلاینده آب مخاطره آمیز باشد [۲۰، ۲۱].

### ۱-۱-۵- مروری بر کارهای انجام شده در اندازه‌گیری نقره

همانطور که قبلاً اشاره شد، نقره برای بسیاری از سیستم‌های زیست شناختی هم حیاتی و هم سمی است. بنابراین اندازه‌گیری مقادیر کم و بسیار کم نقره اهمیت زیادی دارد. چندین روش طیف سنجی اتمی شامل طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای<sup>۱</sup> و الکتروترمال<sup>۲</sup> (ETAAS, FAAS) طیف سنجی نشر اتمی با پلاسمای جفت شده القائی<sup>۳</sup> (ICP-OES) و طیف سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القائی<sup>۴</sup> (ICP-MS) برای تعیین نقره در نمونه‌های محیطی مختلف پیشنهاد شده است. اغلب، طیف-

<sup>1</sup>Flame atomic absorption spectrometry (FAAS)

<sup>2</sup>Electrothermal atomic absorption spectrometry(ETAAS)

<sup>3</sup>Inductively coupled plasma-optic emission spectrometry (ICP-OES)

<sup>4</sup>Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)

سنجی جذب اتمی شعله‌ای به علت زمان آنالیز کوتاه، سادگی نسبی و هزینه کمتر در اندازه‌گیری عناصر با مقادیر کم مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما از آن جایی که تعیین مقادیر کم نقره در نمونه‌های آبی به دلیل غلظت پایین آن و اثرات زمینه مشکل است، بنابراین بایستی از روش‌های جداسازی و پیش‌تغلیظ قبل از اندازه‌گیری استفاده کرد. در زیر به برخی روش‌های اندازه‌گیری نقره همراه با پیش-تغلیظ این عنصر که در گذشته انجام گرفته‌اند، اشاره می‌شود.

در سال ۱۹۸۷ سامارا<sup>۱</sup> و همکارش [۲۲] از روش استخراج با فاز جامد و طیف سنجی جذب اتمی برای پیش‌تغلیظ و تعیین مقادیر کم یون‌های نقره (I)، طلا (III) و پالادیوم (II) استفاده نمودند. در این روش از سیلیکاژل به عنوان بستر جامد و از ۲،۲-دی‌پیریدیل-۳-[(۴-آمینو-۵-مرکاپتو)-۱،۲،۴-تری‌آزولیل] هیدرازون<sup>۲</sup> نگه‌داری شده روی آن به عنوان عامل استخراج یون‌های فلزی استفاده شد.

در سال ۱۹۹۰ کویتزی<sup>۳</sup> و همکارانش [۲۳] از روش استخراج با فاز جامد و طیف سنجی جذب اتمی تزریق در جریان برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری پیوسته (on-line) نقره استفاده نمودند. در این سیستم از ستون آلومینای فعال شده به عنوان جاذب سطحی استفاده شد. نقره با پمپاژ محلول نمونه از سراسر ستون با یک سرعت جریان معینی روی ستون آلومینا انباشته شد و سپس با استفاده از یک شیر تزریق و یک وسیله رابط ساده به سیستم، نقره از طریق شویش به داخل مه‌پاش طیف‌سنج جذب اتمی اندازه‌گیری شد. حد تشخیص روش ۴ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای غلظت-های بالاتر از ۱۰ میکروگرم بر لیتر  $\pm 5\%$  به دست آمد.

در سال ۲۰۰۲ سانت‌آنا<sup>۴</sup> و همکارانش [۲۴] از سیستم ته‌نشینی-انحلال و طیف سنجی جذب اتمی شعله با تزریق در جریان برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری نقره استفاده نمودند. در این روش پیش-

<sup>1</sup>Samara  
2,2'-Dipyridyl-3-[4-amino-5-mercapto)-1,2,4-triazolyl] hydrazone

<sup>3</sup>Coetzee

<sup>4</sup>Sant'Ana

تغلیظ، نقره به صورت کمپلکس با پارا- دی متیل آمینو بنزیلیدن-رودانین<sup>۱</sup> (PDBR) به صورت پیوسته ته نشین شد و سپس رسوب توسط پتاسیم سیانید حل شد. در این روش فاکتور غنی سازی در زمان پیش تغلیظ ۳ دقیقه، برابر با ۲۰ به دست آمده است. همچنین دامنه خطی، حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی برای ۲۰ اندازه گیری تکراری با غلظت ۳۰ نانوگرم بر میلی لیتر برای یون نقره به ترتیب ۱۶۰-۳۰ نانوگرم بر میلی لیتر، ۵ نانوگرم بر میلی لیتر و ۴/۷٪ گزارش شده است. این روش برای آنالیز نمونه‌های مرجع زیست شناختی، آلیاژ و کانی به کار برده شده است.

در سال ۲۰۰۳ افسلان<sup>۲</sup> و همکارش [۲۵] از روش استخراج با فاز جامد و دستگاه FAAS برای پیش-تغلیظ و اندازه گیری نقره استفاده نمودند. در این روش از سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان سورفاکتانت، از ۲- مرکاپتوبنزیوتیازول (MBT)<sup>۳</sup> به عنوان عامل کمپلکس کننده و از  $\gamma$ -آلومینا به عنوان فاز جامد برای جذب سطحی یون‌های نقره استفاده شد. بعد از آماده کردن جذب سطحی، محلول یون نقره با سرعت جریان معینی از ستون عبور نموده و یون نقره جذب سطحی شده با محلول تیواوره شسته و غلظت آن در محلول حاصل از شویس پس از رقیق سازی مناسب توسط دستگاه FAAS اندازه گیری شد. انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ اندازه گیری تکراری با غلظت ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر، ۱/۵۹٪ و فاکتور پیش تغلیظ نیز ۱۰۰ به دست آمده است.

در سال ۲۰۰۳ منظوری<sup>۴</sup> و همکارش [۲۶] از روش استخراج نقطه ابری و طیف سنجی جذب اتمی شعله برای پیش تغلیظ گزینش پذیر و تعیین مقادیر کم نقره استفاده نمودند. در این روش، آنالیت در محلول آبی اولیه توسط سولفوریک اسید ( $\text{pH} < 1$ ) اسیدی و محلول ۰/۰۴ درصد حجمی- حجمی ریتون X-114 به عنوان سورفاکتانت اضافه شد. بعد از جدا سازی فازها، مبنیبر جداسازی نقطه ابری

<sup>1</sup>p-Dimethylaminobenzilidene-rhodanine (PDBR)

<sup>2</sup>Absalan

<sup>3</sup>2- Mercaptobenzothiazole (MBT)

<sup>4</sup>Manzoori

مخلوط، فاز غنی از سورفکتانت توسط تتراهیدروفوران<sup>۱</sup>(THF) رقیق و آنالیت در محلول غنی سازی شده با FAAS اندازه گیری شد. تحت شرایط بهینه، فاکتور پیش تغلیظ ۴۳ برای ۱۰ میلی لیتر از محلول نمونه، دامنه خطی ۲۰۰-۳ نانوگرم بر میلی لیتر و حد تشخیص ۰/۵۶ نانوگرم بر میلی لیتر به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی روش نیز برای ۵ اندازه گیری تکراری با غلظت ۱۰ نانوگرم بر میلی لیتر، ۲/۱۴ درصد گزارش شده است. این روش برای تعیین نقره در نمونه های آب به کار برده شده است.

در سال ۲۰۰۶ دینگ<sup>۲</sup> و همکارانش [۲۷] از روش استخراج با فاز جامد برای جداسازی و پیش-تغلیظ یون نقره و تعیین آن با دستگاه FAAS استفاده نمودند. در این روش از میکروستون پر شده با نانولوله های کربنی چند دیواره<sup>۳</sup>(MWCNTs) به عنوان فاز جامد استفاده شد. پارامترهای تجربی بهینه از قبیل pH نمونه، سرعت جریان و حجم نمونه، شرایط شویش و یون های مزاحم بررسی شدند. در این سیستم، یون های نقره به طور کمی در محدوده ۷-۹pH توسط ستون بازداری و سپس به طور کامل با نیتریک اسید ۱/۰ مولار شسته شد. حد تشخیص این روش ۰/۶ نانوگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی با غلظت ۱۰ نانوگرم بر میلی لیتر برای یون نقره، ۳/۸٪ به دست آمده است. از این روش برای تعیین مقادیر کم نقره در نمونه های آب و معدنی استفاده شده است.

در سال ۲۰۰۷ کولیچنکو<sup>۴</sup> و همکارانش [۲۸] از روش استخراج مایسلی در نقطه ابری و طیف سنج جذب اتمی الکتروترمال برای پیش تغلیظ و اندازه گیری نقره استفاده نمودند. در این روش از ۴-۲-تيازولیل آزو) رزورسینول<sup>۵</sup> استفاده شد. انحراف استاندارد نسبی روش برای ۴ اندازه گیری تکراری با غلظت ۵/۹ میکروگرم بر لیتر، ۵٪ به دست آمده است.

<sup>1</sup>Tetrahydrofuran (THF)

<sup>2</sup>Ding

<sup>3</sup>Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs)

<sup>4</sup>Kulichenko

<sup>5</sup>4-(2-Thiazolylazo)resorcinol

در سال ۲۰۰۹ آیاتا<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۹] از روش استخراج با فاز جامد و طیف سنجی جذب اتمی شعله برای پیش تغلیظ و تعیین نقره در نمونه‌های آب معدنی استفاده نمودند. در این روش، N,N'-دی بوتیل - بنزوئیل تیواوره<sup>۲</sup> (DBBT) روی یک بستر پلیمری، Amberlite XAD-16 تثبیت شد و به عنوان عامل استخراج و پیش تغلیظ یون‌های نقره استفاده شد. شرایط موثر بر استخراج، قبل از اندازه-گیری با FAAS بهینه شدند. محدوده pH بهینه برای جذب سطحی کمی، ۵-۲ بود. ظرفیت جذب رزین، ۰/۱۱۵ میلی‌مول یون نقره بر گرم رزین به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی و حد تشخیص به ترتیب ۳/۱٪ با غلظت ۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر یون نقره و ۰/۱۱ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است.

در سال ۲۰۰۹ محمدی<sup>۳</sup> و همکارانش [۳۰] از روش جدید میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بدون لیگاند و طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای برای پیش تغلیظ مقادیر کم یون نقره و اندازه‌گیری آن استفاده نمودند. در این روش از کربن تتراکلرید و اتانول به ترتیب به عنوان حلال‌های استخراج و پخش کننده و از یون کلرید با غلظت ۰/۱ درصد وزنی- حجمی برای تشکیل رسوب نقره کلرید استفاده شد. تشکیل رسوب در pH=۵ انجام و یون‌های نقره بعد از تزریق مخلوط حلال‌های استخراج و پخش کننده با نسبت حجمی بهینه به فاز آبی به داخل فاز آلی استخراج شدند. بعد از سانتریفیوژ کردن، فاز آلی حاوی نقره ته‌نشین شد. پس از جدا سازی، ۰/۵۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید<sup>۴</sup> (DMF) به فاز آلی اضافه شد و مقدار نقره توسط FAAS اندازه‌گیری شد. تحت شرایط بهینه، دامنه خطی ۵/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر تا ۲/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، فاکتور پیش تغلیظ ۱۶، حد تشخیص ۱/۲ نانوگرم بر میلی‌لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ۸ اندازه‌گیری تکراری با غلظت ۰/۵ میکروگرم بر میلی-

<sup>۱</sup>Ayata

<sup>۲</sup>N,N'-Dibutyl-N-benzoylthiourea (DBBT)

<sup>۳</sup>Mohammadi

<sup>۴</sup>Dimethylformamide (DMF)

لیتر یون نقره،  $\pm 1/5\%$  به دست آمده است. این روش برای اندازه گیری مقادیر کم نقره در نمونه‌های استاندارد و آب با نتایج مطلوب به کار برده شده است.

در سال ۲۰۰۹ فتحی<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۱] از روش استخراج فاز جامد و طیف سنجی جذب اتمی شعله برای پیش تغلیظ و تعیین نقره استفاده نمودند. در این روش یون‌های نقره روی نفتالن اصلاح شده با دی‌تیزون در یک ستون جذب سطحی شدند. سپس یون‌های نقره جذب سطحی شده با محلول تیواوره شسته و با دستگاه FAAS اندازه‌گیری شدند. عوامل موثر بر شرایط جذب سطحی از قبیل pH، غلظت واکنشگر، حجم شوینده، سرعت جریان و یون‌های مزاحم بررسی و بهینه شدند. حد تشخیص روش برای عنصر نقره  $3/9$  نانوگرم بر میلی‌لیتر، دامنه خطی  $10-100$  نانوگرم بر میلی‌لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای  $10$  اندازه‌گیری تکراری با غلظت‌های  $40$  و  $600$  نانوگرم بر میلی‌لیتر برای یون نقره، به ترتیب  $4/4\%$  و  $0/9\%$  به دست آمد. همچنین ظرفیت جذب سطحی ستون  $29$  میکروگرم یون نقره به ازای یک گرم جاذب خشک محاسبه شد. از این روش برای تعیین نقره در نمونه‌های معدنی، فیلم رادیولوژی و مرهم زخم استفاده شده است.

در سال ۲۰۱۰ لیانگ<sup>۲</sup> و همکارانش [۳۲] از روش جدید میکرواستخراج مایع-مایع پخشی جایگزینی و طیف‌سنجی جذب اتمی با کوره گرافیتی برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر کم نقره استفاده نمودند. در این روش دی‌اتیل‌دی‌تیوکاربامات (DDTC) به عنوان عامل کمپلکس‌کننده، کربن‌تتراکلرید به عنوان حلال استخراج و متانول به عنوان حلال پخش‌کننده استفاده شدند. تحت شرایط بهینه، دامنه خطی  $0/1-5/0$  نانوگرم بر میلی‌لیتر، حد تشخیص  $20$  نانوگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی برای  $7$  اندازه‌گیری تکراری با غلظت  $0/5$  نانوگرم بر میلی‌لیتر،  $2/7$  درصد به دست آمد. این روش به طور موفقیت‌آمیزی برای تعیین مقادیر کم نقره در برخی نمونه‌های محیطی و معدنی با نتایج مطلوب به کار برده شد.

<sup>1</sup>Fathi

<sup>2</sup>Liang

در سال ۲۰۱۱ آنتمیدیس<sup>۱</sup> و همکارش [۳۳] از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به صورت تزریق مرحله‌ای پیوسته<sup>۲</sup> برای جداسازی و پیش تغلیظ نقره با استفاده از استخراج حلال در حجم میکرولیتر و تعیین آن با طیف سنجی جذب اتمی شعله برای پیش تغلیظ و تعیین مقادیر کم نقره استفاده نمودند. در این روش از متانول به عنوان حلال پخش کننده و ۱-دودکانول<sup>۳</sup> ۲/۰ درصد حجمی- حجمی به عنوان حلال استخراج کننده استفاده شد. همچنین از دی‌اتیل‌دی‌تیو-کاربامات (DDTC) ۰/۳ درصد وزنی- حجمی به عنوان عامل کی‌لیت کننده استفاده گردید. به واسطه این فرایند اختلاط پیوسته، یک محلول ابری شکل ایجاد گردید که ناشی از پخش شدن فاز آلی به صورت قطرات ریز در فاز آبی بود. محلول ابری از داخل یک میکروستون پر شده با تراشه‌های پلی (اتراترکتون)<sup>۴</sup> عبور کرد و قطرات ریز استخراج کننده از فاز آبی به آسانی جدا شدند. ۶۰۰ میکرولیتر متیل ایزوبوتیلکتون<sup>۵</sup> برای شویس آنالیت استفاده شد و آنالیت مستقیماً به مه‌پاش FAAS منتقل شد. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص روش ۰/۱۵ میکروگرم بر لیتر، دامنه خطی ۰/۴-۲۰/۰ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری با غلظت ۵/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۹٪ و فاکتور پیش تغلیظ ۱۸۶ به دست آمده است. از این روش برای آنالیز نمونه‌های آب محیطی استفاده شده است.

در سال ۲۰۱۱ کوکورو<sup>۶</sup> و همکارانش [۳۴] از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و طیف سنجی مرئی- ماورای بنفش برای پیش تغلیظ و تعیین نقره استفاده کردند. در این کار ابتدا زوج یون  $AgI_2^-$  و بیسیندوکرپوسیانیل<sup>۷</sup> تشکیل و سپس این زوج یون به کمک روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به فاز آلی استخراج و به دنبال آن عنصر نقره توسط طیف‌سنجی UV-Vis تعیین شد. در

<sup>1</sup>Anthemidis

<sup>2</sup>Sequential injection (SI) on-line dispersive liquid-liquid microextraction

<sup>3</sup>1-Dodecanol

<sup>4</sup>Poly(etheretherketone)-turnings

<sup>5</sup>Methyl isobutyl ketone (MIBK)

<sup>6</sup>Koc'urov'a

<sup>7</sup>Bisindocarbocyanine



این روش تولوئن<sup>۱</sup> به عنوان حلال استخراج، کربن تتراکلرید به عنوان حلال کمکی برای تنظیم چگالی حلال و اتانول به عنوان حلال پخش کننده استفاده شدند. همچنین بعد از جدا سازی فازها، فاز آلی تحت امواج فراصوت قرار گرفت. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص روش برای ۱۰ اندازه گیری تکراری ۰/۰۳ میلی گرم بر لیتر و دامنه خطی ۲/۱-۰/۰۷ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است.

در سال ۲۰۱۱ کریمی<sup>۲</sup> و همکارانش [۳۵] از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با آلومینیا برای جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر کم یون نقره و دستگاه FAAS برای اندازه گیری آن استفاده کردند. در این روش ابتدا مخلوط مناسبی از ۲- مرکاپتوبنزنوتیازول<sup>۳</sup> و سدیم دودسیل سولفات<sup>۴</sup> (SDS) روی نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با آلومینیا تثبیت شدند و سپس عمل جداسازی و پیش تغلیظ یون های نقره توسط نانوذرات انجام شد. در مرحله بعد، جاذب سطحی مغناطیسی به آسانی و سریعاً با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی جدا شد. در این بررسی از سدیم تیوسولفات برای شویس یون های نقره جذب سطحی شده استفاده گردید. سرانجام، نانوجاذب های مغناطیسی توسط مگنت از محلول جدا شدند و نقره موجود توسط دستگاه FAAS اندازه گیری شد. شرایط تجربی بهینه از قبیل pH، حجم نمونه، غلظت و حجم شوینده و یون های همراه بررسی و تثبیت شدند. تحت شرایط تجربی بهینه، فاکتور غنی سازی، حد تشخیص و دامنه خطی یون های نقره (I) به ترتیب ۲۵۰، ۰/۵۶ نانوگرم بر میلی لیتر و ۱۰۰/۰-۲/۰ نانوگرم بر میلی لیتر به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی روش نیز برای ۱۰ اندازه گیری تکراری با غلظت ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر برای یون نقره ۳/۱٪ گزارش شده است. این روش برای تعیین نقره در نمونه های مختلف آب به کار رفته است.

<sup>1</sup>Toluene

<sup>2</sup>Karimi

<sup>3</sup>2-mercaptobenzothiazole

<sup>4</sup>sodium dodecyl sulfates (SDS)

## فصل دوم

### تئوری

## ۲-۱- مقدمه‌ای بر روش‌های آماده‌سازی نمونه و پیش‌تغلیظ

در طی چند دهه اخیر، رشد بی‌نظیری در روش‌های اندازه‌گیری کمی صورت گرفته است. توسعه دستگاه‌هایی از قبیل کروماتوگرافی، اسپکتروسکوپی، میکروسکوپی، حسگرها و ابزارهای میکرو تحت همین پیشرفت‌ها اتفاق افتاده است. علی‌رغم پیشرفت در ساخت ابزارهای اندازه‌گیری هنوز هم در بسیاری از موارد، اندازه‌گیری‌های کاملاً غیر تخریبی وجود ندارد.

در اغلب اندازه‌گیری‌ها، یک یا چند مرحله آماده‌سازی نمونه ضروری است. هدف این مراحل پاک-سازی و عاری‌سازی<sup>۱</sup> یا افزایش و بهبود دادن سیگنال مورد اندازه‌گیری است. آماده‌سازی نمونه تاثیر مستقیمی روی صحت، دقت و حد تشخیص اندازه‌گیری تجزیه‌ای دارد و اغلب مرحله تعیین‌کننده سرعت فرایند تجزیه‌ای است، مخصوصاً وقتی که اندازه‌گیری آنالیت با مقدار کم مورد نظر است [۳۶]. معمولاً لازم است نمونه‌های آبی برای جداسازی و تغلیظ آنالیت‌ها و انجام استخراج مناسب نمونه برای اندازه‌گیری دستگاهی فرآوری شوند. بنابراین آماده‌سازی نمونه یکی از مراحل اساسی در فرایندهای تجزیه‌ای است. شیمی‌دانان تجزیه درصد یافتن روش‌هایی هستند که سریعتر و کم‌هزینه‌تر باشند و بتوانند دقت و صحت خوب و حد تشخیص قابل قبولی را تامین کنند.

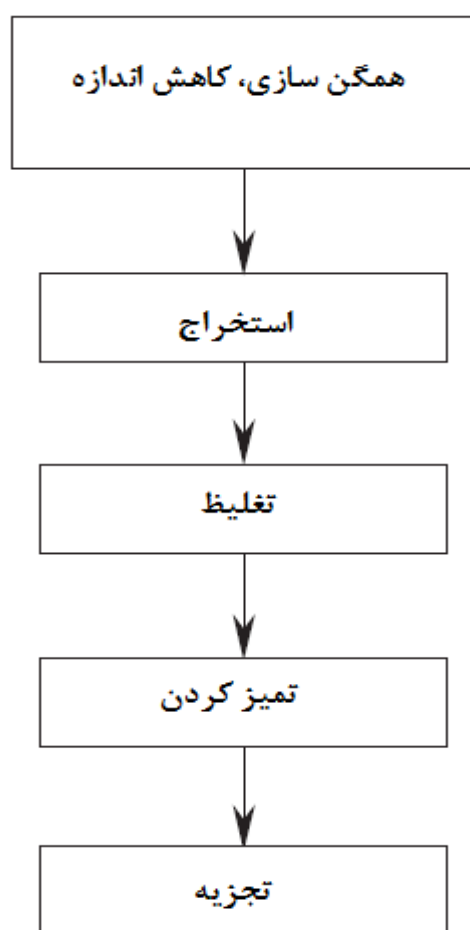
با این حال آماده‌سازی نمونه در طی دو دهه اخیر به سرعت گسترش یافته و پیشرفت قابل توجهی در این زمینه مشاهده شده است. این مرحله یکی از نیازهای داروسازی و زیست‌محیطی است که به تعداد زیادی آماده‌سازی نمونه قبل از تجزیه نیاز دارند [۳۷]. آماده‌سازی نمونه معمولاً اهداف زیر را دنبال می‌کند:

- تغلیظ آنالیت به منظور اندازه‌گیری مقادیر کم آن.

- حذف مزاحمت‌های بالقوه در مراحل جداسازی و تشخیص آنالیت و در نتیجه افزایش گزینش-پذیری روش.

<sup>۱</sup>Clean-up

- در صورت لزوم، تبدیل گونه به شکل مناسب‌تر برای جداسازی و تشخیص بهتر.
  - فراهم نمودن یک روش تکرار پذیر و قوی، که مستقل از تغییرات ماتریکس نمونه عمل نماید.
- با توجه به اینکه تکرار پذیری در روش‌های آماده سازی نمونه اهمیت بسیار زیادی دارد، تکنیک‌های خودکار که در آنها نمونه بدون دخالت شخصی آنالیز می‌شود همواره در حال افزایش است [۳۸].
- برخی از مراحل متداول همراه با فرایند تجزیه که شامل مرحله آماده سازی نمونه نیز می‌باشند در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل (۱-۲): مراحل یک فرایند تجزیه شامل مرحله آماده‌سازی نمونه [۳۷]

رشد تئوری و تکنیک پیش‌تغلیظ به شیمی دانان تجزیه کمک می‌کند تا بسیاری از مشکلات مهم را که ناشی از ارتباط با پیشرفت در فناوری هسته‌ای، الکترونیک، متالورژی، تحقیقات زیست محیطی و

غیره است، حل نمایند. استفاده گسترده از تکنیکهای دستگاهی نوین، ضرورت استفاده از روشهای پیش تغلیظ را حذف نمی کند و برعکس، مزایای جدید استفاده از این روشها را تضمین می کند. پس از انجام پیش تغلیظ، نسبت غلظت یا مقدار آنالیت (با مقادیر کم) به مقدار اجزای زمینه یا ماتریس افزایش می یابد. در برخی موارد انجام پیش تغلیظ باعث کاهش حد تشخیص می شود. در تجزیه اسپکترومتری جذب اتمی، ورود آنالیت استخراج شده به داخل شعله معمولاً شرایط اتمی کردن<sup>۱</sup> را مساعد می کند، به طوریکه حساسیت اندازه گیری افزایش و حد تشخیص کاهش می یابد.

وقتی که تجزیه چند عنصری انجام می شود، مزاحمتهای زمینه با ماهیت و منشأ مختلف ممکن است بر صحت و دقت اندازه گیری (و بنابراین حد تشخیص) تاثیر بگذارد.

### ۲-۱-۱- روشهای پیش تغلیظ

برای پیش تغلیظ آنالیت روشهای زیر می توانند به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گیرند:

۱- هم رسوبی و ته نشینی<sup>۲</sup>

۲- روشهای کروماتوگرافی<sup>۳</sup>

۳- روشهای جذبی<sup>۴</sup> (شامل مبادله یونی و جذب سطحی)

۴- استخراج<sup>۵</sup>

۵- تقطیر<sup>۶</sup>

---

<sup>۱</sup>Atomization

<sup>۲</sup>Coprecipitation and precipitation

<sup>۳</sup>Chromatography methods

<sup>۴</sup>Sorption methods

<sup>۵</sup>Extraction

<sup>۶</sup>Distillation

- ۶- استخراج با گاز<sup>۱</sup>
- ۷- روشهای الکتروشیمیایی<sup>۲</sup>
- ۸- ذوب منطقه‌ای<sup>۳</sup>
- ۹- خاکستر سازی<sup>۴</sup>
- ۱۰- شناور سازی<sup>۵</sup>
- ۱۱- مافوق سانتریفیوژ کردن<sup>۶</sup>
- ۱۲- مافوق صاف کردن<sup>۷</sup>
- ۱۳- صاف کردن با ژل<sup>۸</sup>
- ۱۴- دیالیز<sup>۹</sup>
- ۱۵- نفوذ<sup>۱۰</sup>
- ۱۶- نفوذ حرارتی<sup>۱۱</sup>
- ۱۷- نوبلور سازی<sup>۱۲</sup>

یک روش پیش تغلیظ بایستی نسبتاً ساده باشد، بتواند اجزای درشت و ریز نمونه را به‌طور تمیز جدا کند و با روش اندازه‌گیری سازگار باشد. وقتی که روش پیش تغلیظ انتخاب می‌شود، اطلاعات یا فرضیاتی در رابطه با آنالیت مهم می‌باشند (حالت اکسیداسیون، حالت یونی یا کلوئیدی در محلولها و غیره باید در نظر گرفته شوند). تاثیر متقابل ماتریس و آنالیت‌ها در طول آماده‌سازی نمونه نیز می-

---

<sup>1</sup>Gas extraction  
<sup>2</sup>Electrochemical methods  
<sup>3</sup>Zone melting  
<sup>4</sup>Ashing  
<sup>5</sup>Floatation  
<sup>6</sup>ultracentrifugation  
<sup>7</sup>Ultrafiltration  
<sup>8</sup>Gel filtration  
<sup>9</sup>Dialysis  
<sup>10</sup>Diffusion  
<sup>11</sup>Thermodiffusion  
<sup>12</sup>Recrystalization

بایست مورد توجه قرار گیرد که می‌توان به امکان تشکیل آزنوتروپ در طول تقطیر و هم‌رسوبی در طول ته‌نشینی اشاره نمود. با توجه به موضوع پایان‌نامه در این بخش فقط روش‌های استخراج مورد بحث قرار می‌گیرد.

استخراج: مرحله آماده‌سازی نمونه در یک روش تجزیه‌ای معمولاً دارای یک فرایند استخراج است که منجر به تغلیظ گونه‌های مورد نظر از بافت نمونه می‌گردد. همچنین استخراج می‌تواند در میزان سرعت، سهولت و گزینش پذیری متفاوت باشد. روش‌های گوناگونی از قبیل استخراج توسط حلال از جامدات و استخراج مایع-مایع از محلولها و استخراج گازها مورد استفاده قرار می‌گیرند. حلال‌های مورد استفاده در استخراج می‌توانند حلال‌های آلی و سیالات فوق بحرانی باشند. با تغییر برخی شرایط مانند فشار، دما، pH و انتخاب صحیح حلال می‌توان گزینش پذیری روش استخراج را بهبود بخشید. کلیه روش‌های استخراج از اساس مشابهی برای تغلیظ گونه و متمرکز کردن آن در یک فاز بهره می‌جویند. هر گونه بر اساس عواملی مانند ثابت توزیع، دما و حجم نسبی فازها بین دو فاز توزیع می‌شود.

استخراج به صورتهای مختلفی از جمله: استخراج مایع-مایع<sup>۱</sup> (LLE) یا استخراج با حلال<sup>۲</sup> که قدیمی‌ترین و پرستفاده‌ترین روش پیش تغلیظ است، انجام می‌شود. در این روش آنالیت بین فازهای مایع امتزاج ناپذیر متفاوت، معمولاً آب و یک حلال آلی توزیع می‌شود. البته LLE در سیستم‌های غیر آبی نیز به کار می‌رود. استخراج مایع-مایع برای حذف بافت و برای جداسازی آنالیت با راندمان بالا مناسب است. ممکن است استخراج برای پیش تغلیظ گزینش پذیر چندین ترکیب به طور همزمان مورد استفاده قرار گیرد [۳۹].

در استخراج با حلال، نسبت توزیع اغلب بیانگر میزان استخراج آنالیت از یک فاز به فاز دیگر است. نسبت توزیع برابر با نسبت غلظت آنالیت یا گونه حل شونده در فاز آلی بر غلظت آن در فاز آبی

<sup>۱</sup>Liquid-Liquid Extraction (LLE)

<sup>۲</sup>Solvent Extraction

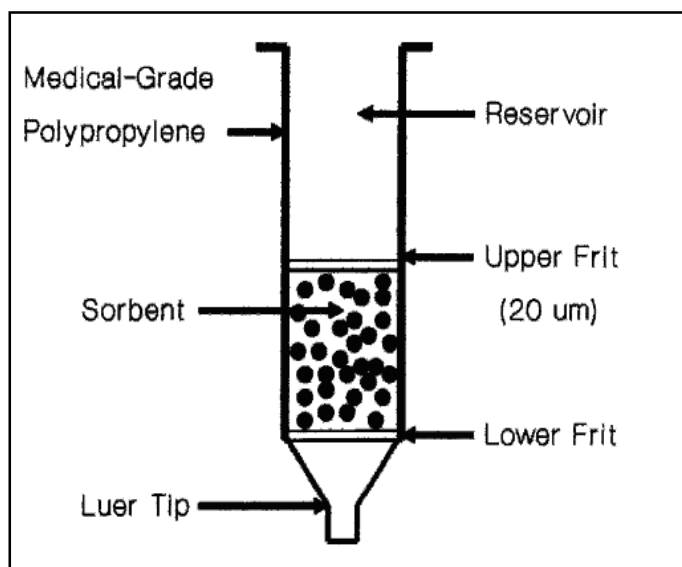
است. بسته به نوع سیستم، نسبت توزیع می‌تواند تابع دما، غلظت گونه‌های شیمیایی در سیستم و عوامل زیاد دیگر باشد. در این روش حل شونده‌های قطبی‌تر در حلالهای قطبی‌تر و حل شونده‌های کمتر قطبی در حلالهای کمتر قطبی حل می‌شوند.

ضریب پیش تغلیظ نسبتاً پایین، یکی از محدودیتهای روش فوق است. از دیگر معایب روش LLE می‌توان به تشکیل امولسیون، استفاده از مقادیر زیاد نمونه و حجم زیاد از حلالهای آلی سمی و در نتیجه ایجاد مقادیر زیاد آلاینده‌ها اشاره نمود. این معایب باعث می‌شوند که این روش پرهزینه، وقت گیر و عامل خطری برای محیط زیست باشد.

روشهای جذبی: این روشها تنوع زیادی دارند و بر اساس توزیع آنالیت بین دو فاز ثابت و متحرک استوار می‌باشند. مزیت برخی روشهای جذبی این است که در این روشها امکان ترکیب مراحل پیش تغلیظ و اندازه‌گیری وجود دارد. این مساله باعث بهبود سرعت اندازه‌گیری و امکان جداسازی گونه‌ها با خواص مشابه و دستیابی به مقادیر ضریب پیش تغلیظ بالا می‌شود [۳۹].

یکی از مهمترین و پرکاربردترین روشهای جذبی، روش استخراج با فاز جامد (SPE) است. این روش برای اولین بار در سال ۱۹۵۰ برای آنالیز گونه‌های آلی در آب استفاده شد. ستونهای تجاری برای استفاده در استخراج با فاز جامد در سال ۱۹۷۰ معرفی شدند. یک نمونه از این ستونها در شکل (۲-۲) نشان داده شده است. از آن زمان به بعد این روش به سرعت توسعه یافته و به طور موفقیت آمیزی از فازهای سیلیکای پیوندی نیز به عنوان جاذب استفاده شده است.





شکل (۲-۲): یک کارتریج مورد استفاده در استخراج با فاز جامد [۴۰]

استخراج با فاز جامد دارای چهار مرحله است:

- ۱- آماده سازی<sup>۱</sup>: برای آماده سازی کارتریج یا دیسک، یک حلال آلی قطبی مانند متانول یا اتانول از روی آن عبور داده می‌شود. فاز جاذب، جامد خشک است که اغلب دارای زنجیره‌های C<sub>18</sub> و یا C<sub>8</sub> است. این زنجیره‌های کربنی در هم فرو رفته‌اند و بایستی باز شده تا مقدار فضاها یا محل‌های فعالی که آنالیت بر روی آن قرار می‌گیرد، به حداکثر مقدار برسد.
- ۲- جذب سطحی<sup>۲</sup> آنالیت: در این مرحله محلول حاوی آنالیت به تدریج و به صورت پیوسته از روی فاز جامد عبور داده می‌شود. گونه‌های آنالیت در محل‌های فعال جاذب قرار می‌گیرند و بدین ترتیب بر روی آن جذب سطحی می‌شوند.
- ۳- شستشو<sup>۳</sup>: در این مرحله از حلالی برای شستشوی فاز جامد استفاده می‌شود که نتواند آنالیت را از روی سطح جاذب شسته و جدا کند، بلکه فقط مزاحمت‌هایی را که همراه با آنالیت جذب سطح فاز

<sup>1</sup>Conditioning

<sup>2</sup>Adsorption

<sup>3</sup>Washing

جامد شده‌اند، از سطح جاذب جدا می‌کند. در این مرحله تنظیم pH بسیار حیاتی است زیرا، مثلاً اگر شویش آنالیت در pH بازی انجام شود باید مرحله شستشو دارای محیط اسیدی باشد تا آنالیت به همراه مزاحمت‌ها از روی سطح جاذب شسته نشود.

۴- شویش<sup>۱</sup>: در این مرحله از یک حلال آلی برای شویش آنالیت از روی سطح فاز جامد و استخراج آن استفاده می‌شود. سپس آنالیت با یکی از روش‌های اندازه‌گیری تعیین می‌شود [۴۰].

### ۲-۲- روش‌های میکرواستخراج

بیشتر روش‌های مرسوم نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه نظیر سوکسوله<sup>۲</sup> و غیره، بر اساس فناوری‌های قرن نوزدهم پایه‌گذاری شده‌اند. این روش‌ها اغلب وقت‌گیر بوده و به دلیل چند مرحله‌ای بودن، خطر اتلاف قسمتی از نمونه در آنها وجود دارد و معمولاً در این روش‌ها از حجم زیادی از حلال‌های آلی استفاده می‌شود. این خصوصیات، روش‌های مذکور را با مشکلات عدم خودکار شدن و ارائه مستقیم به سیستم‌های نوین نمونه‌برداری و جداسازی روبرو ساخته است. از طرف دیگر، صرف هزینه بالا، خطرات تهدید کننده برای سلامت شخص آزمایشگر و اثرات سوء آن بر محیط زیست به دلیل مصرف بالای حلال‌های آلی، دیگر معضلات روش‌های سنتی آماده‌سازی نمونه هستند. از اینرو، در دو دهه اخیر تلاش‌های زیادی در جهت کوچک‌سازی روش‌های مذکور انجام شده است [۴۱].

---

<sup>1</sup>Elution  
<sup>2</sup>Soxhlet

### ۲-۲-۱- روش‌های میکرواستخراج با فاز مایع<sup>۱</sup>

استخراج مایع- مایع (LLE) یک روش آماده‌سازی سنتی و فراگیر نمونه است که در بسیاری از روش‌های تجزیه‌ای استاندارد به کار می‌رود. اما عیب اصلی LLE معمولی، استفاده از مقادیر زیاد از حلال‌های آلی خالص، گران قیمت بودن آن، آلوده نمودن محیط زیست، وقت‌گیر بودن و چند مرحله‌ای بودن آن است. برای غلبه بر این مشکلات، برخی تکنیک‌ها نظیر اندازه‌گیری تزریق در جریان استخراج با حلال، استخراج با فاز جامد و میکرواستخراج با فاز جامد، توسعه داده شده‌اند. با اینحال، تحقیقات اخیر به سمت کوچک‌سازی روش LLE سنتی پیش رفته است. ایده اصلی این مساله، کاهش قابل ملاحظه در نسبت حجم حلال آلی به فاز آبی است که این امر منجر به ابداع روش‌های جدید میکرواستخراج با حلال شده است.

میکرواستخراج با حلال نیز همانند میکرواستخراج با فاز جامد یک روش فراگیر نیست و تمام آنالیت جهت تجزیه، استخراج و پیش تغلیظ نمی‌گردد. در این روش از یک حلال آلی غیر قابل امتزاج با فاز آبی حاوی نمونه استفاده می‌شود و حجم فاز آلی بسیار کمتر از فاز آبی است. همچنین گرایش آنالیت به انحلال در فاز استخراج کننده بسیار بیشتر از محلول نمونه است. درجه توزیع و نیز درصد آنالیت استخراج شده به دلیل ثابت بودن بافت نمونه و فاز استخراج کننده، ثابت خواهد بود و با نظر به اینکه توزیع، تابع غلظت آنالیت نیست بنابراین تعیین کمی نمونه از روی مقدار خالص استخراج شده قابل محاسبه است [۴۲-۴۳].

از زمان ارائه اولیه روش میکرواستخراج فاز مایع تاکنون، شیوه‌های متفاوتی از آن به منظور بهبود عملکرد، ارائه شده است. می‌توان انواع روش‌های میکرو استخراج با فاز مایع را به سه دسته کلی زیر تقسیم نمود:

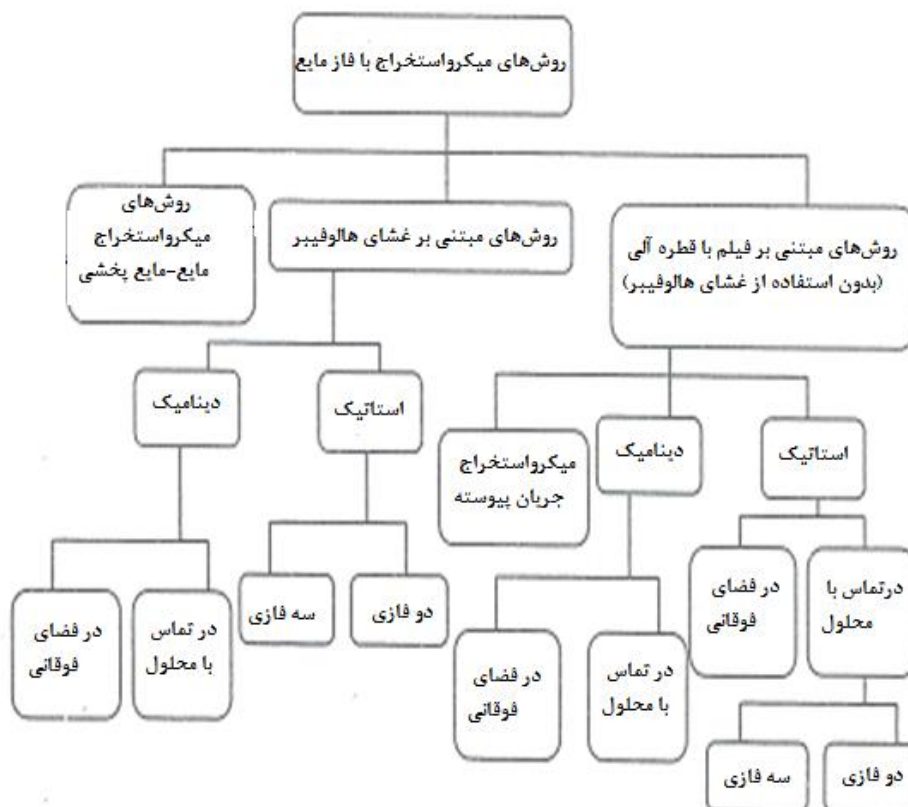
<sup>۱</sup>Liquid phase microextraction (LPME)

۱- میکرواستخراج فاز مایع با استفاده از غشاء فیبر متخلخل<sup>۱</sup>

۲- میکرواستخراج فاز مایع بدون استفاده از غشاء فیبر متخلخل<sup>۲</sup>

۳- میکرواستخراج مایع-مایع پخشی<sup>۳</sup>

تقسیم‌بندی انواع روش‌های میکرواستخراج فاز مایع در شکل (۲-۳) نشان داده شده است.



شکل (۲-۳): تقسیم‌بندی انواع روش‌های میکرواستخراج فاز مایع [۴۴]

<sup>۱</sup>Hollow-fiber liquid-phase microextraction (HF-LPME)

<sup>۲</sup>Liquid phase microextraction without hollow-fiber

<sup>۳</sup>Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME)

اختلاف اصلی دسته اول و دوم، وجود یا عدم وجود غشا بین دو فاز آبی و آلی است که هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارد. ولی تکنیک دسته سوم به علت استفاده از یک سیستم سه تایی حلال با روش‌های دیگر میکرواستخراج تفاوت اساسی دارد [۴۴].

### ۲-۱-۱-۲- روش‌های میکرواستخراج بدون استفاده از غشای هالوفیبر

#### ۲-۱-۱-۲-۲- میکرواستخراج تک قطره (SDME)

میکرواستخراج تک قطره یا به طور خلاصه SDME یک روش آماده‌سازی ساده، ارزان، سریع و مقدار بسیار کم حلال آلی است که در آن نسبت حجم فاز استخراج کننده به حجم نمونه کاهش یافته است. SDME یک روش فراگیر نیست و تنها بخش کوچکی از آنالیت برای تجزیه استخراج و پیش تغلیظ می‌شود. SDME از زمان اولین کاربردش در سال ۱۹۹۷ به عنوان یک روش استخراج (اگرچه تقریباً فقط در زمینه آلی) برای آنالیت‌های زیادی استفاده شده است. در واقع، اولین کاربرد این تکنیک در زمینه معدنی در سال ۲۰۰۳ منتشر شد، یعنی زمانی که چمساز<sup>۱</sup> روش میکرواستخراج تک قطره در فضای فوقانی<sup>۲</sup> را برای تعیین (As(III) و As کل با اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال به کار برد [۴۵]. بعد از آن، تعداد کارهای منتشر شده در زمینه SDME به طور معناداری افزایش یافت. پنج شیوه SDME برای استخراج و پیش تغلیظ آنالیت‌های آلی استفاده شده‌اند: میکرواستخراج تک قطره مستقیم<sup>۳</sup> (Direct-SDME)، میکرواستخراج تک قطره در فضای فوقانی (HS-SDME)، میکرواستخراج مایع-مایع-مایع<sup>۴</sup> (LLLME)، میکرواستخراج جریان پیوسته<sup>۵</sup> (CFME) و میکرواستخراج مستقیم با قطره معلق در محلول<sup>۱</sup> (DSDME)

<sup>۱</sup>Chamsaz

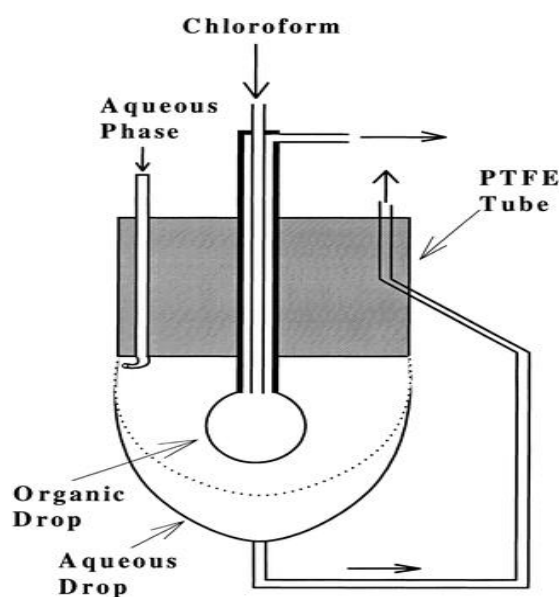
<sup>۲</sup>Head-space single drop microextraction

<sup>۳</sup>Direct-single drop microextraction

<sup>۴</sup>Liquid-liquid-liquid microextraction

<sup>۵</sup>Continuous-flow microextraction





شکل (۲-۴): سیستم میکرواستخراج قطره در قطره [۵۵]

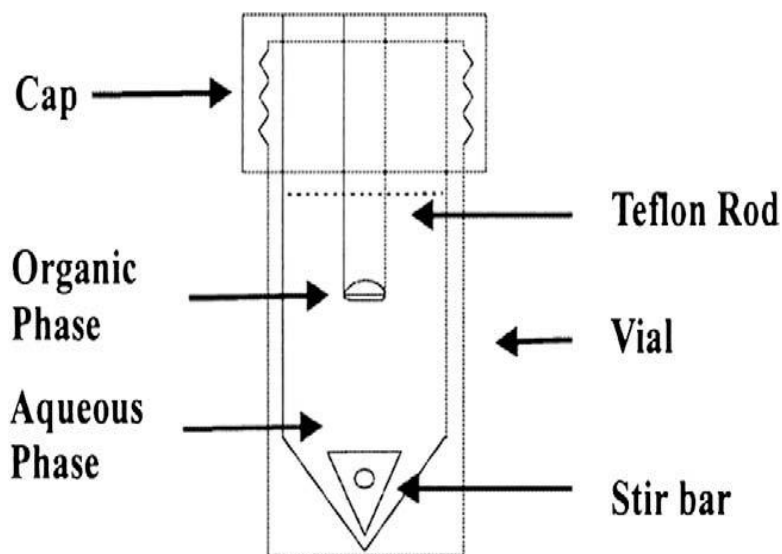
تقریباً در همان زمان، جینات<sup>۱</sup> و کانتول<sup>۲</sup> [۵۶] سیستمی را بر اساس استفاده از یک میله تفلونی برای نگه داشتن یک قطره ۸ میکرولیتری از حلال آلی مانند n-اکتان در محلول آبی در حال به هم خوردن معرفی نمودند. از این سیستم برای استخراج ۴-متیل استوفنون<sup>۳</sup> استفاده شد. بعد از انجام عمل استخراج برای مدت زمان معینی، بخش ۱ میکرولیتری از فاز آلی توسط یک میکروسرنج برداشته شده و برای اندازه‌گیری کمی به داخل ستون دستگاه کروماتوگرافی گازی<sup>۴</sup> (CG) تزریق شد. شمایی از این سیستم در شکل (۲-۵) نشان داده شده است.

<sup>1</sup>Jeannot

<sup>2</sup>Cantwell

<sup>3</sup>4-Methylacetophenone

<sup>4</sup>Gas chromatography



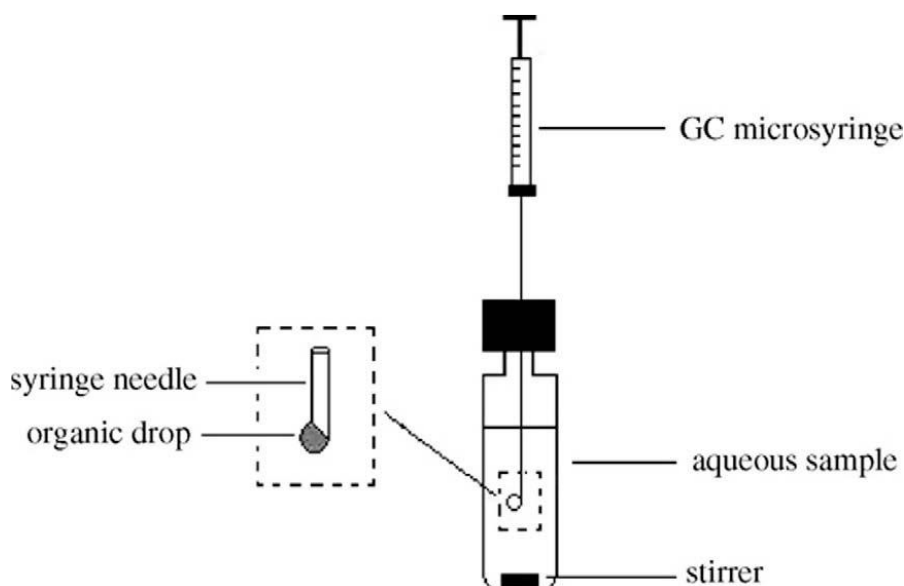
شکل (۲-۵): سیستم میکرواستخراج به کمک میله تفلونی [۵۶]

دو روش فوق، میکرواستخراج تک قطره ایستا<sup>۱</sup> یا میکرواستخراج فاز مایع ایستا<sup>۲</sup> نامیده می-شوند. یکی از معایب این روش این است که استخراج و تزریق به طور جداگانه و با دستگاه‌های متفاوت انجام می‌گیرند. برای غلبه بر این مشکل، جینات و کانتول [۵۷] از یک میکروسرنگ به عنوان نگهدارنده حلال آلی استفاده نمودند. شکل (۲-۶)، شمایی از این سیستم را نشان می‌دهد. در این سیستم میکروسرنگ هم به عنوان نگهدارنده و هم به عنوان تزریق کننده حلال آلی به کار رفته و استخراج و تزریق با استفاده از یک وسیله انجام شد.

<sup>۱</sup>Static-single drop microextraction

<sup>۲</sup>Static-liquid phase microextraction





شکل (۲-۶): سیستم میکرواستخراج قطره در تماس با محلول با استفاده از میکروسرنگ [۵۷]

به منظور بهبود راندمان استخراج، هی<sup>۱</sup> و لی<sup>۲</sup> [۵۸] میکرواستخراج فاز مایع پویا<sup>۳</sup> را معرفی نمودند. در این روش از یک میکروسرنگ و یک تزریق کننده نمونه GC استفاده شد. مطابق شکل (۲-۷)، در LPME پویا استخراج با کشیدن نمونه آبی به داخل یک میکروسرنگ که قبلاً با حلال آلی پر شده بود، انجام می‌شود. بعد از انجام استخراج، فاز آبی از سرنگ خارج شده و این فرایند چندین بار تکرار می‌شود. در پایان این کار، حلال آلی باقیمانده برای آنالیز بیشتر به داخل دستگاه GC تزریق می‌شود. در LPME پویا، استخراج اصولاً در غشای نازک آلی تشکیل شده روی طرف درونی غشای میکروسرنگ و سوزن اتفاق می‌افتد.

مقایسه LPME ایستا با LPME پویا برای برخی ترکیبات بنزنی کلردار شده نشان داد که دو روش از لحاظ مصرف حلال آلی (کمتر از ۲ میکرولیتر)، قابل مقایسه هستند. LPME ایستا تکثیرپذیری بهتری را تامین می‌کند، اما غنی‌سازی محدودتر و زمان استخراج طولانی‌تری دارد. LPME

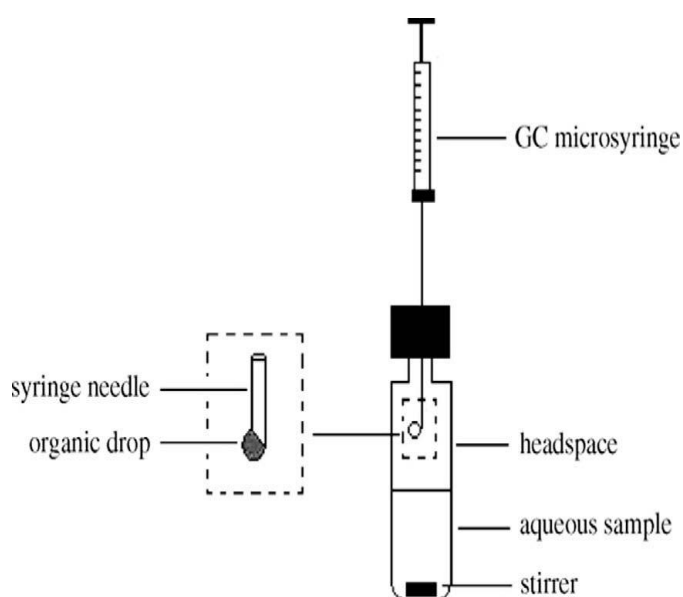
<sup>۱</sup>He

<sup>۲</sup>Lee

<sup>۳</sup>Dynamic- liquid phase microextraction



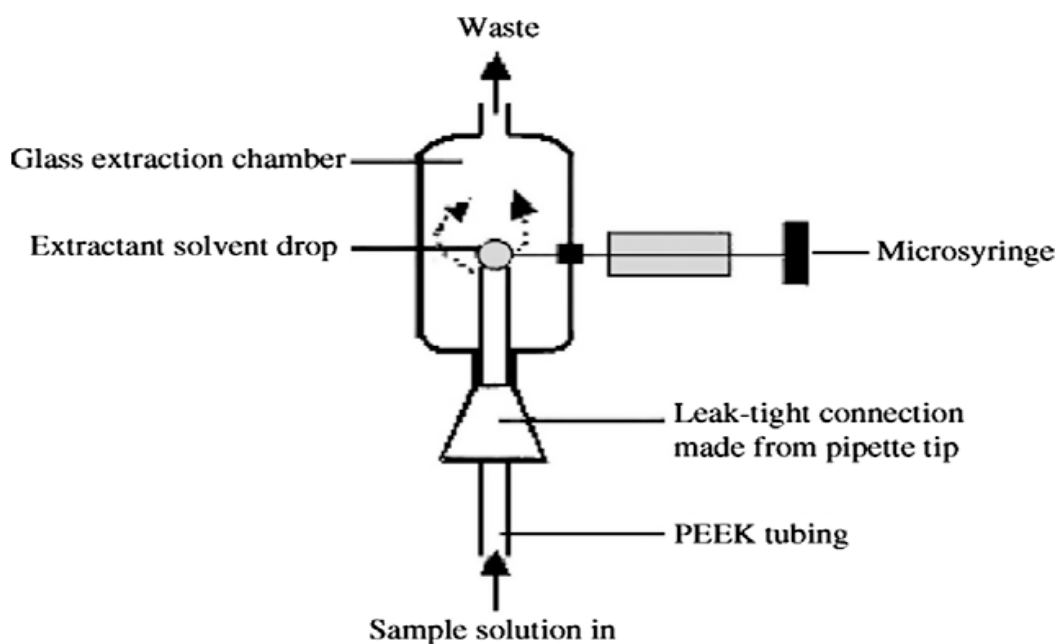
رامعرفی نمودند. در این روش مطابق شکل (۸-۲)، استخراج آنالیت‌ها از طریق معلق کردن یک میکروقطره از حلال غیر آبی از نوک یک میکروسرنگ واقع شده در فضای فوقانی نمونه (که دمای آن در مقدار معینی برای مدت زمان استخراج بهینه ثابت شده است) انجام می‌شود. قطره در طول زمان استخراج در نوک سوزن میکروسرنگ باقی می‌ماند و سپس به داخل میکروسرنگ کشیده شده و برای اندازه‌گیری کیفی و کمی آنالیت‌های استخراج شده، استفاده می‌شود.



شکل (۸-۲): سیستم میکرواستخراج مایع در فضای فوقانی محلول با استفاده از میکروسرنگ [۶۱]

#### ۲-۱-۱-۲-۲- میکرواستخراج جریان پیوسته

لیو و لی [۶۲] یک روش میکرواستخراج مایع-مایع جدید به نام میکرواستخراج جریان پیوسته (CFME) را گزارش دادند. همچنانکه در شکل (۹-۲) مشاهده می‌شود، در این روش، نمونه به جای به هم خوردن به طور پیوسته با یک سرعت جریات ثابتی، پمپ می‌شود و زمانی که محفظه پر از نمونه است، یک قطره در نوک سوزن یک میکروسرنگ تشکیل می‌شود. بر خلاف روش‌های SDME بالا، قطره حلال در تماس با محلول نمونه تازه و در حال جریان قرار می‌گیرد. سرعت جریان باید میکرواستخراج موثر آنالیت‌ها را بدون سقوط قطره یا تشکیل حباب، تامین کند.



شکل (۲-۹): سیستم میکرواستخراج جریان پیوسته [۶۲]

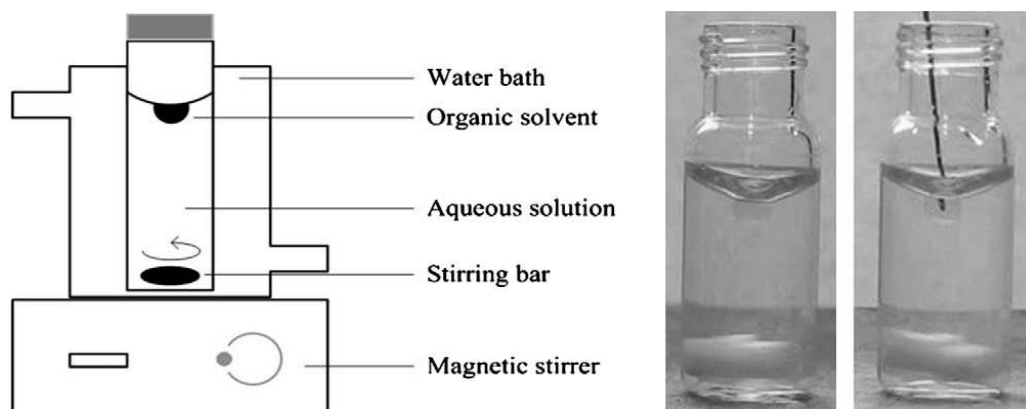
### ۲-۱-۱-۳- میکرواستخراج مستقیم با قطره معلق

LPME بر پایه میکروقطرات ایستا، برخی معایب را به همراه دارد. اولاً میکروقطرات به علت گرانروی و آشفتگی میدان جریان می‌توانند تکیه‌گاه خود را از دست بدهند. همچنین به هم زدن، کارایی استخراج یا فاکتور غنی‌سازی را کاهش می‌دهد. حجم میکروقطره به ۵ میکرولیتر محدود می‌شود که منجر به سازگاری پایین با برخی دستگاههایی که به حجم‌های تزریق بیشتری نیاز دارند (مانند HPLC)، می‌شود.

در سال‌های اخیر، لو<sup>۱</sup> و همکارانش [۶۳] DSDME را به عنوان روش نمونه‌برداری جدید توسعه دادند همچنانکه در تصویر (۲-۱۰) ملاحظه می‌کنید، در این روش یک همزن مغناطیسی در پایین یک ویال حاوی نمونه آبی قرار داده می‌شود و در یک سرعت مورد نیاز برای تولید گرداب

<sup>۱</sup>Lu

آهسته، چرخانده می‌شود. اگر حجم کوچکی از یک حلال آلی امتزاج‌ناپذیر به سطح محلول آبی اضافه شود، گرداب باعث تشکیل قطره مجزا در مرکز یا نزدیکی مرکز چرخش می‌شود. همچنین خود قطره ممکن است روی سطح فاز آبی بچرخد که این کار سبب افزایش انتقال جرم می‌شود. در مقایسه با تکنیک‌های دیگر LPME بر مبنای سیستم‌های قطره (مانند SDME)، این تکنیک گزینش‌پذیری بیشتری را در انتخاب فاکتورهای عملیاتی، مخصوصاً مقدار حلال و فرکانس به هم زدن تامین می‌کند. همچنین امکان به کار بردن حلال‌های آلی با حجم‌های بیشتر در این روش باعث سازگاری آن با HPLC (علاوه بر GC) می‌شود.



شکل (۲-۱۰): سیستم میکرواستخراج مستقیم با قطره معلق در محلول [۶۳]

در سال ۲۰۰۸، سرافراز یزدی<sup>۱</sup> و همکارانش [۶۴] روش DSDME را توسعه دادند و برای اندازه-گیری دیکلوفناک<sup>۲</sup> آن را با HPLC ترکیب کردند.

DSDME روش خیلی ساده می‌باشد و زمان درجه‌بندی آن کوتاه است. عیب اصلی این روش، مشکل به دست آوردن قطره معلق با مقدار کوچک (کمتر از ۵ میکرولیتر) از محلول است. جمع-آوری دقیق میکروقطره با استفاده از میکروسرنج غیر ممکن است و ممکن است مقداری آب به

<sup>۱</sup>Sarafraz-Yazdi

<sup>۲</sup>diclofenac

داخل سرنگ منتقل شود و مشکلاتی را برای برخی دستگاهها (مانند<sup>1</sup> GC-ECD) ایجاد کند. برای غلبه بر این مشکل، زنجانی<sup>2</sup> و همکارانش [۶۵] یک روش نمونه برداری جدید را بر پایه جامدسازی قطره آلی شناور ابداع کردند. در این روش، یک حلال آلی با حجم کم با نقطه ذوب نزدیک دمای اتاق روی سطح محلول آبی شناور شد. محلول برای مدت زمان معینی به هم زده شد. حلال آلی بعد از منجمد شدن به داخل یک ویال مخروطی شکل منتقل شد و حلال آلی ذوب شده برای اندازه گیری آنالیت استفاده شد.

### ۲-۱-۱-۴- میکرواستخراج مایع-مایع-مایع<sup>۳</sup>

در سال ۱۹۹۹، ما<sup>۴</sup> و کانتول [۶۶] یک روش میکرواستخراج با حلال را با پس استخراج همزمان به داخل یک میکروقطره مجزا برای تصفیه و پیش تغلیظ نمونه قبل از اندازه گیری با کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>۵</sup> با دتکتور آرایه دیود نوری<sup>۶</sup> (HPLC-PDA)، گزارش نمودند. در این روش که میکرواستخراج مایع-مایع-مایع (LLLME) یا SDME سه فازی نامیده شد، غشای مایع آلی در داخل حلقه تفنون واقع در بالای محلول آبی محدود می شود. با کمک یک میکروسرنگ، یک میکروقطره از نمونه آبی دریافت کننده در داخل غشای مایع آلی معلق می شود. به هم زدن مستقیم نمونه آبی باعث همرفت القا شده غیر مستقیم در دو فاز دیگر (به دلیل انتقال گشتاور) از میان فصل مشترک مایع-مایع می شود. با تنظیم pH محلول آبی، می توان آنالیتها را به شکل خنثی و آبگریز تبدیل و به داخل فاز آلی استخراج نمود. سرانجام، با تنظیم pH میکروقطره آبی (فاز دریافت

<sup>1</sup>Electron-capture detector(ECD)

<sup>2</sup>Zanjani

<sup>3</sup>Liquid-liquid-liquid microextraction(LLLME)

<sup>4</sup>Ma

<sup>5</sup>High performance liquid chromatography

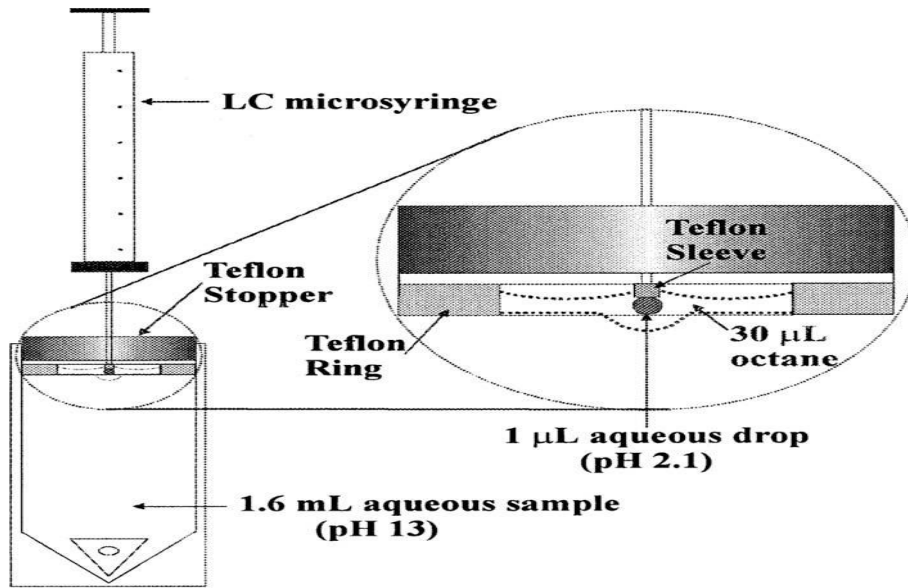
<sup>6</sup>Photo-diode array (PDA)

کننده)، آنالیت‌ها یونیزه شده و می‌توانند به داخل آن پس‌استخراج شوند. شمایی از سیستم میکرو-استخراج مایع-مایع-مایع در شکل (۲-۱۱) نشان داده شده است.

امکان دیگر، استفاده از دو عامل کمپلکس‌کننده مختلف است که یکی به محلول نمونه اضافه و دیگری در قطره آبی حل می‌شود. در این روش، پیکربندی قطره آبی/غشای آلی پایدار بوده و استفاده از سرعت‌های به هم زدن خیلی بالا را امکان‌پذیر می‌سازد. اگر میکروقطره آبی حاوی کمپلکس‌کننده-ای باشد که یک کمپلکس قویتر با آنالیت بدهد، تشکیل یک کمپلکس خنثی استخراج آن را به داخل لایه آلی و پس‌استخراج آن به داخل قطره امکان‌پذیر می‌سازد. این نوع روش میکرواستخراج برای اندازه‌گیری نهایی مانند HPLC، الکتروفورز موئینه<sup>۱</sup> (CE) و طیف‌سنجی اتمی (AS) مناسب است.

---

<sup>۱</sup>Capillary electrophoresis (CE)



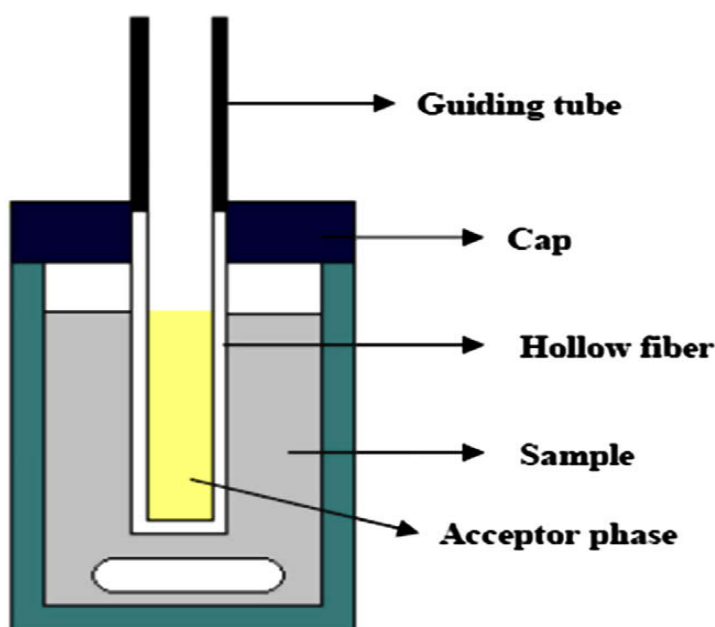
شکل (۲-۱۱): سیستم میکرواستخراج سه فازی با استفاده از حلقه تفلونی [۶۶]

اما این سیستم معایبی نیز دارد، از جمله اینکه لازم است محل حلقه دقیقاً تنظیم شود تا سطح پایینی آن در تماس با سطح فوقانی محلول حاوی نمونه قرار گیرد. با توجه به اینکه ظرف بعد از هر بار استخراج شسته می‌شود، تنظیم این شرایط بسیار سخت بوده و می‌تواند خطا ایجاد کند. این عیب در سیستم ارائه شده توسط سرافراز و همکارانش [۶۷] رفع شده است. در این روش به جای ویال معمولی از یک بالن حجمی ۵ میلی‌لیتری به عنوان ظرف نمونه استفاده شد که حلال آلی در قسمت گردنه باریک این بالن روی محلول آبی قرار می‌گیرد. شکل مخصوص بالن حجمی باعث محدود شدن فصل مشترک بین محلول نمونه و حلال آلی به یک سطح کوچک می‌شود. زمانی که محلول ساکن است، قطر این فصل مشترک تقریباً با قطر داخلی قسمت باریک گردنه بالن برابر است. فصل مشترک در اثر به هم زدن محلول به علت ایجاد جریان گردابی افزایش یافته، در نتیجه فرایند انتقال جرم و به تبع آن میزان استخراج افزایش می‌یابد.



۲-۱-۲-۲- میکرواستخراج فاز مایع با فیبر متخلخل

پدرسن<sup>۱</sup> و راسموسن<sup>۲</sup> [۶۸] برای اولین بار روش میکرواستخراج با فیبر متخلخل را معرفی نمودند. در این روش از فیبرهای متخلخل پلی پروپیلنی به عنوان غشا استفاده می‌شود. در این روش، ابتدا وپال نمونه با نمونه آبی پر می‌شود. بخش کوتاهی از فیبر متخلخل ممکن است یا به صورت میله با پایه مسدود یا به صورت U- شکل باشد. قبل از استخراج، فیبر متخلخل در داخل حلال آلی برای مدت زمان کوتاهی غوطه‌ور شده تا حلال در حفرات آن تثبیت شود و سپس مازاد حلال برداشته می‌شود. در تصویر (۱۲-۲) طرح روش HF-LPME نشان داده شده است.



شکل (۱۲-۲): سیستم میکرواستخراج فاز مایع با فیبر متخلخل [۶۹]

در این روش از یک حلال غیر قابل امتزاج با آب استفاده می‌شود تا از باقی ماندن آن در داخل حفرات بدون نفوذ به محلول نمونه اطمینان حاصل شود. حلال آلی لایه نازکی را بر روی جداره فیبر متخلخل تشکیل می‌دهد. حلال استخراج باید با فیبر متخلخل سازگار باشد، بطوریکه حفرات موجود

<sup>1</sup>Pedersen

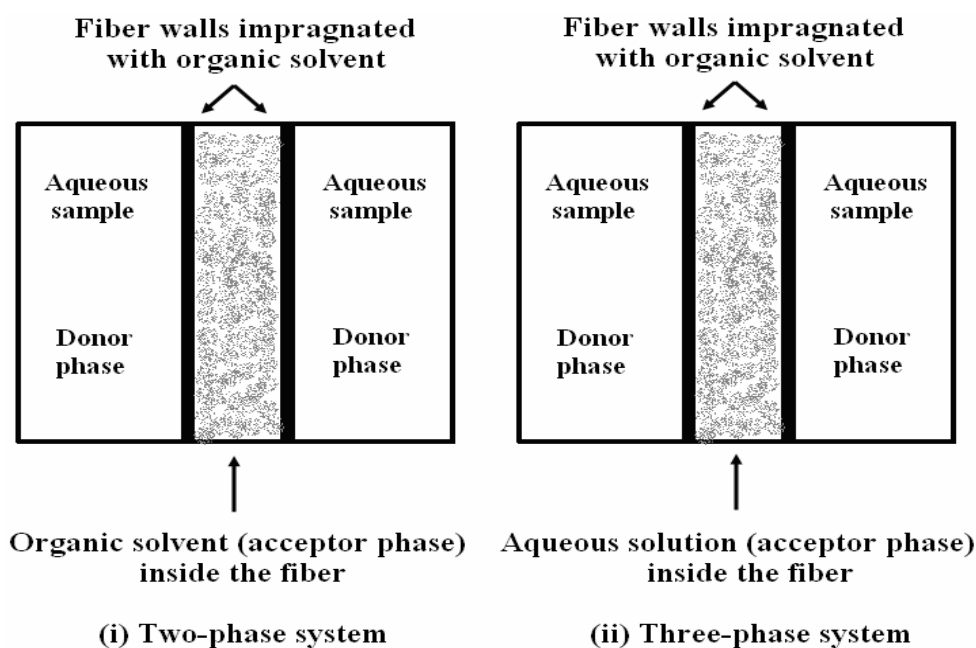
<sup>2</sup>Rasmussen

در جداره فیبر متخلخل به طور کامل پر شوند. سپس محلول پذیرنده، لومن فیبر متخلخل<sup>۱</sup> را پر می‌کند، این محلول پذیرنده می‌تواند یک حلال آلی باشد که به ایجاد سیستم استخراج دو فازی منجر می‌شود یا محلول آبی اسیدی یا قلیایی باشد که سیستم استخراج سه فازی را به وجود می‌آورد. در سیستم LPME دو فازی، آنالیت‌های هدف از نمونه آبی به حلال آلی (محلول پذیرنده) موجود در جداره متخلخل و داخل لومن فیبر متخلخل استخراج می‌شوند. این سیستم ممکن است برای اکثر نمونه‌ها که قابلیت انحلال آنها در حلال آلی غیر قابل امتزاج بیشتر از محیط آبی است، به کار رود. محلول پذیرنده ممکن است به طور مستقیم با GC موئینه آنالیز شود یا ممکن است در یک محیط آبی تبخیر و برای تزریق به HPLC یا CE در یک محیط آبی بازسازی شود.

در LPME سه فازی، آنالیت‌ها از نمونه آبی توسط حلال آلی به حفرات فیبر متخلخل و سپس به محلول پذیرنده آبی در داخل لومن فیبر متخلخل استخراج می‌شوند. این روش میکرواستخراج به آنالیت‌های بازی یا اسیدی با عوامل یونیزه شونده محدود می‌شود. برای استخراج ترکیبات بازی، pH نمونه بایستی برای توقف انحلال آنالیت در محدوده بازی تنظیم شود، در حالیکه pH محلول پذیرنده بایستی برای افزایش انحلال آنالیت پایین باشد. در این حالت، ترکیبات بازی ممکن است به آسانی به فاز آلی و سپس به فاز پذیرنده بدون پس استخراج به فاز آلی استخراج شوند. در مقابل، برای آنالیت‌های اسیدی pH محلول نمونه باید پایین باشد و محلول پذیرنده قلیایی باید در داخل لومن فیبر استفاده شود. بعد از استخراج، محلول پذیرنده آبی را می‌توان مستقیماً به HPLC و یا CE تزریق نمود. شیوه‌های LPME دو فازی و سه فازی در شکل (۲-۱۳) به طور شماتیک نشان داده شده است.

---

<sup>۱</sup>Lumen of the hollow-fiber



شکل (۲-۱۳): شیوه‌های LPME دو فازی و سه فازی [۴۲]

### ۲-۱-۲-۳- میکرواستخراج مایع-مایع پخشی

در سال ۲۰۰۶، اسدی<sup>۱</sup> و همکارانش [۷۰] یک روش میکرواستخراج فاز مایع جدید را با نام میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) توسعه دادند. در این روش، از یک سیستم حلال سه جزئی استفاده می‌شود و مراحل استخراج آن نیز در شکل (۲-۱۴) نشان داده شده است. مطابق شکل، ابتدا حجم معینی از محلول نمونه حاوی آنالیت در یک لوله آزمایش مخروطی شکل قرار داده می‌شود. سپس مخلوط مناسبی از دو حلال، یکی به عنوان حلال استخراج<sup>۲</sup> و دیگری در نقش حلال پخش کننده<sup>۳</sup> توسط سرنگ یا پیپت سریعاً به محلول نمونه تزریق می‌شود. سپس مخلوط به شدت تکان داده شده تا یک محلول ابری (آب و حلال پخش کننده و حلال استخراج) در لوله آزمایش تشکیل شود. در اثر این کار، سطح تماس بین حلال استخراج و فاز آبی (نمونه) به طور نامحدود بزرگ می‌شود، در نتیجه سرعت انتقال جرم برای آنالیت از فاز آبی به فاز استخراج افزایش می‌یابد. سپس، حالت

<sup>۱</sup>Assadi

<sup>۲</sup>Extraction solvent

<sup>۳</sup>Disperser solvent

تعدادل سریعا برقرار شده و در نتیجه زمان استخراج خیلی کوتاه خواهد شد. زمان استخراج خیلی کوتاه در DLLME مزیت جالب توجه این روش در مقایسه با روش‌های دیگر استخراج است. بعد از سانتریفیوژ کردن، ذرات ریز حلال استخراج در پایین لوله آزمایش ته‌نشین می‌شوند. فاز ته‌نشین شده حاصل، با یک میکروسرنج برداشته شده و برای تجزیه به دستگاه مورد نظر مانند GC، FAAS و ETAAS منتقل خواهد شد.

DLLME یک روش LLE در مقیاس کوچک است که در آن فقط چند میکرولیتر از حلال استخراج استفاده می‌شود و آنالیت‌ها در یک فرایند تعادلی بین محلول نمونه و حلال استخراج توزیع می‌شوند. ضریب توزیع (K) به صورت نسبت غلظت آنالیت در حلال استخراج به غلظت آنالیت در محلول نمونه تعریف می‌شود. میکرواستخراج مایع-مایع پخشی تنها برای آنالیت‌های با خاصیت چربی دوستی بالا یا متوسط ( $K > 500$ ) و کم قطب‌قابل اجرا است و برای آنالیت‌های خنثی با خاصیت آبدوستی بالا مناسب نیست. در مواردی که محلولیت گونه‌ها در آب نسبتا بالا باشد و یا نظیر کاتیون‌ها محلول در آب باشند، لازم است که بنحوی محلولیت آنها را در آب کاهش داد. به عنوان مثال می‌توان برای کاتیون‌ها از لیگاندهای آلی با آبگریزی مناسب جهت تشکیل کمپلکس‌های کم محلول در آب استفاده نمود تا عمل استخراج انجام گیرد [۷۱]. برای نمونه‌های اسیدی یا بازی، ضریب توزیع می‌تواند با تنظیم مقدار pH محلول نمونه افزایش یابد که این امر باعث می‌شود که نمونه‌ها در حالت غیر یونی وجود داشته باشند. یکی از پارامترهای مهم دیگر فاکتور غنی‌سازی<sup>۱</sup> است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$EF = C_{sed} / C_0 \quad (1-2)$$

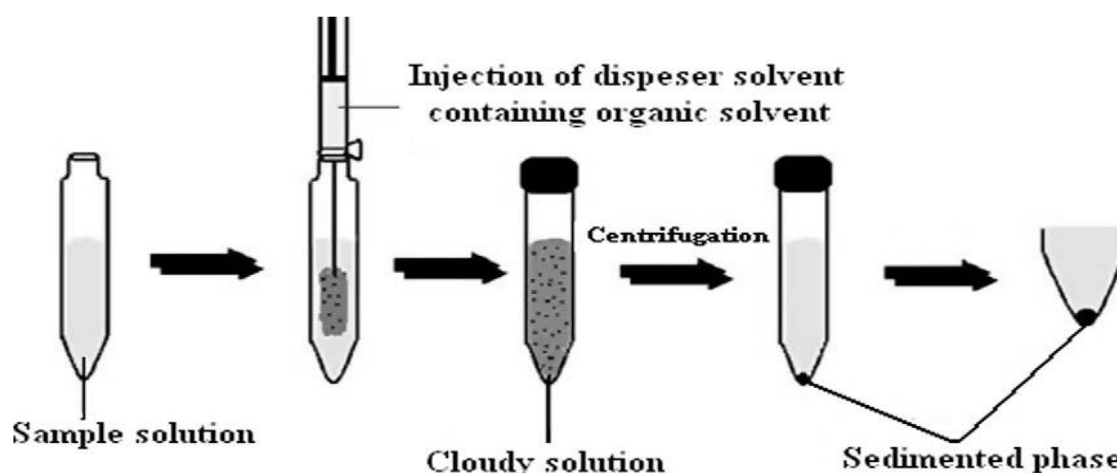
در رابطه فوق EF،  $C_{sed}$  و  $C_0$  به ترتیب فاکتور غنی‌سازی، غلظت آنالیت در فاز ته‌نشین شده و غلظت اولیه آنالیت در محلول نمونه آبی هستند. فاکتور بازیابی استخراج نیز به صورت زیر تعریف می‌شود:

<sup>1</sup>Enrichment factor (EF)

$$R = (C_{sed} V_{sed}) / (C_o V_{aq}) \quad (2-2)$$

$$R = V_{sed} / V_{aq} \times EF \quad (3-2)$$

در روابط فوق  $R$ ،  $V_{sed}$  و  $V_{aq}$  به ترتیب فاکتور بازیابی استخراج، حجم فاز ته‌نشین شده و حجم محلول نمونه آبی می‌باشند.



شکل (۲-۱۴): مراحل مختلف میکرواستخراج مایع-مایع پخشی [۷۲]

۲-۲-۱-۳-۱- عوامل موثر در بازده میکرواستخراج مایع-مایع پخشی

بازده استخراج آنالیت توسط DLLME با چند فاکتور از جمله نوع و حجم حلال‌های استخراج و پخش‌کننده، زمان استخراج و قدرت یونی تعیین می‌شود.

الف) انتخاب حلال استخراج: انتخاب حلال استخراج مناسب، یک عامل مهم برای فرایند DLLME است. حلال استخراج باید خصوصیات مناسبی برای این روش داشته باشد، یکی اینکه باید چگالی بالاتری نسبت به آب داشته باشد تا امکان جدا کردن حلال استخراج از فاز آبی به وسیله سانتریفیوژ کردن امکانپذیر باشد (البته با این شرط که هدف، ته‌نشین کردن فاز آلی باشد). خصوصیات مهم دیگر حلال استخراج، قابلیت استخراج ترکیبات مورد نظر، رفتار کروماتوگرافی خوب و انحلال پایین در آب

هستند. هیدروکربن‌های هالوژن‌دار مانند کلروبنزن، کلروفرم، کربن‌تتراکلرید و تتراکلرواتیلن به علت چگالی بالایشان از جمله ترکیباتی هستند که به عنوان حلال‌های استخراج از آنها استفاده می‌شود.

ب) انتخاب حلال پخش‌کننده: حلال پخش‌کننده در حلال استخراج محلول است و بایستی با آب بیشتر قابل امتزاج باشد، بنابراین حلال استخراج قادر خواهد بود تا به صورت ذرات ریز در فاز آبی برای تشکیل محلول ابری پخش شود. در چنین مواردی، سطح تماس بین حلال استخراج و فاز آبی به طور نامحدودی بزرگ شده و بنابراین بازده استخراج افزایش می‌یابد. متانول، اتانول، استونیتریل و تتراهیدروفوران حلال‌های پخش‌کننده‌ای هستند که به طور معمول در این روش مورد استفاده قرار می‌گیرند.

پ) تاثیر حجم حلال استخراج: یکی از عوامل موثر بر فاکتور غنی‌سازی، حجم حلال استخراج است که با افزایش آن، فاز آلی ته‌نشین شده بعد از سانتریفیوژ کردن افزایش یافته و در نتیجه غلظت آنالیت در فاز آلی کاهش می‌یابد. اگر چه بازیابی استخراج تقریباً ثابت می‌ماند، اما فاکتور غنی‌سازی کاهش می‌یابد. این کار منجر به کاهش حساسیت اندازه‌گیری برای نمونه‌ها می‌شود. بنابراین حجم حلال استخراج باید بنحوی انتخاب شود که بتواند هم فاکتور غنی‌سازی بالا و هم حجم کافی برای اندازه‌گیری آنالیت را تامین کند.

ت) تاثیر حجم حلال پخش‌کننده: حجم حلال پخش‌کننده مستقیماً بر تشکیل محلول ابری، درجه پخش حلال استخراج در فاز آبی و متعاقب آن بر بازده استخراج تاثیر می‌گذارد.

ث) تاثیر pH: تشکیل یک کمپلکس (وقتی که آنالیت، یک یون فلزی باشد) با خاصیت آبگریزی کافی برای جداسازی یون‌های فلزی با میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، یک شرط لازم محسوب می‌شود. پایداری یک کمپلکس فلز-لیگاند و بنابراین استخراج آن، قویاً به pH وابسته است. pH می‌تواند نقش مهمی را در تولید گونه‌های قابل استخراج از آنالیت‌های یونی قبل از استخراج با DLLME ایفا نماید. مقدار pH نیز به عامل کمپلکس‌کننده و ویژگی‌های یون‌های آنالیت بستگی دارد.

ج) تاثیر زمان استخراج: در DLLME، زمان استخراج به صورت فاصله زمانی از لحظه تزریق مخلوط حلال‌های استخراج و پخش کننده و سانتی‌فیوژ کردن محلول تعریف می‌شود. آشکار است که زمان استخراج تاثیر کمی روی بازده استخراج در DLLME دارد. علت آن، این است که حلال استخراج می‌تواند بعد از تزریق مخلوط حلال‌های استخراج و پخش کننده به خوبی پخش شود، در نتیجه آنالیت به طور سریع از فاز آبی به فاز استخراج منتقل و سپس حالت تعادل سریعاً برقرار می‌شود.

چ) تاثیر قدرت یونی: انحلال‌پذیری آنالیت و حلال استخراج آلی در فاز آبی معمولاً با افزایش قدرت یونی کاهش می‌یابد که این حالت برای حصول فاکتور بازیابی بالا مطلوب است. اما همزمان حجم فاز آلی به دست آمده افزایش می‌یابد، در نتیجه غلظت آنالیت در فاز آلی و به تبع آن فاکتور غنی‌سازی کاهش می‌یابد. بنابراین می‌بایست شرایطی از نظر قدرت یونی محلول فراهم شود که پارامترهای ذکر شده در حالت مطلوبی به دست آیند.

### ۲-۲-۱-۲-۳-۲- مزایا و معایب میکرواستخراج مایع-مایع پخشی

میکرواستخراج مایع-مایع پخشی از جمله زیرگروه‌های استخراج مایع-مایع متداول می‌باشد، ولی تا حدود زیادی معایب آن را برطرف می‌سازد [۷۱]. اساس این روش مانند LLE است (بر اساس توزیع نسبی آنالیت بین دو حلال غیر قابل امتزاج با هم)، اما به علت افزایش سطح تماس بین دو حلال و کاهش حجم حلال آلی مصرفی، معایب آن را ندارد. از دیگر مزایای روش DLLME می‌توان به سادگی، کم هزینه بودن، فاکتور بازیابی و فاکتور غنی‌سازی بالا و سازگاری با محیط زیست اشاره نمود. بنابراین این روش بر سایر روش‌های LPME برتری دارد که آن را مدیون استفاده از حلال واسطه پخش کننده است.

البته لازم به ذکر است که DLLME نیز دارای معایبی می‌باشد. از آن جمله نیاز به حجم نسبتاً زیاد از حلال پخش کننده، نیاز به حلال‌های بسیار خالص و محدودیت در انتخاب حلال‌های استخراج به علت شرایط چگالی و نقطه جوش را می‌توان ذکر نمود [۷۱].

۲-۲-۱-۳-۳- کاربردهای میکرواستخراج مایع- مایع پخشی

DLLME به عنوان یک روش جدید آماده‌سازی نمونه می‌تواند با GC، HPLC، FAAS و برخی دیگر از دستگاه‌های اندازه‌گیری ترکیب شود. جهرمی<sup>۱</sup> و همکارانش [۷۰] روش DLLME را قبل از تجزیه و اندازه‌گیری هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای<sup>۲</sup> در نمونه‌های آبی با استفاده از کروماتوگرافی گازی- آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای<sup>۳</sup> (GC-FID) به کار بردند. فاکتور پیش‌تغلیظ برای این مواد بین ۶۰۳ و ۱۱۱۳ به دست آمد. سپس، طیف‌سنجی جذب اتمی با کوره گرافیتی<sup>۴</sup> (GF-AAS) با DLLME برای اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های آبی ترکیب شد [۷۳]. ناصری<sup>۵</sup> و همکارانش [۷۴] ترکیب DLLME و FAAS را برای اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های آبی به کار بردند. در این کار با استفاده از سیستم ورود میکرونمونه، سیگنال‌های خیلی یکنواخت و تکرارپذیر حاصل شد. فاکتور غنی‌سازی روش ۴۵۰ و حد تشخیص ۰/۵ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. از این روش برای اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های آب شهر، چاه، رودخانه و دریا استفاده شد. آنها همچنین از همان روش برای تشخیص مقادیر خیلی کم سرب در نمونه‌های آب به وسیله طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال استفاده نمودند [۷۵].

فرجزاده<sup>۶</sup> و همکارانش [۷۶] از DLLME-HPLC برای استخراج و تجزیه تعدادی از آنتی‌اکسیدانها استفاده نمودند. همچنین، شمیرانی<sup>۷</sup> و همکارانش [۷۷] طیف‌سنجی آشکارساز آرایه خطی فیبر نوری<sup>۸</sup> (FO-LADS) و DLLME را برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری همزمان پالادیم و کبالت در آب

<sup>۱</sup>Jahromi

<sup>۲</sup>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

<sup>۳</sup>Flame ionization detection (FID)

<sup>۴</sup>Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS)

<sup>۵</sup>Nasari

<sup>۶</sup>Farajzadeh

<sup>۷</sup>Shemirani

<sup>۸</sup>Fiber optic-linear array detection spectrophotometry



آشامیدنی، آب شهر، آب رودخانه، آب دریا و نمونه‌های سنتزی ترکیب کردند. فنگ<sup>۱</sup> و همکارانش [۷۸] یک روش DLLME جدید را مبنی بر جامد کردن قطره آلی شناور<sup>۲</sup> (DLLME-SFO) ارائه نمود. فاکتور غنی‌سازی در این روش نسبت به LPME معمول، تقریباً دو برابر افزایش نشان داد.

میکرواستخراج مایع-مایع پخشی می‌تواند با SPE برای بهبود گزینش‌پذیری فرایند آماده‌سازی نمونه و یا کاهش حد کمی<sup>۳</sup> در بافت‌های پیچیده ترکیب شود. اسدی و همکارانش [۷۹] ترکیب SPE و DLLME را برای اندازه‌گیری گزینش‌پذیر کلروفنول‌ها در نمونه‌های آبی با ماتریسهای مختلف گزارش نمودند. ژو<sup>۴</sup> و همکارانش [۸۰] روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با مایع یونی (IL-DLLME) را معرفی نمودند. در این روش مایع یونی به جای حلال‌های استخراج استفاده شد. همچنین میکرو-استخراج مایع-مایع پخشی قادر است که با دستگاه‌های اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری کمی یون‌های فلزی ترکیب شود. قره‌باغی<sup>۵</sup> و همکارانش [۸۱] از روش اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری مقادیر کم کبالت در نمونه‌های آب شهر و رودخانه بعد از پیش‌تغلیظ با DLLME استفاده نمودند. شمیرانی و همکارانش [۸۲] برای اندازه‌گیری ساماریوم، اروپیم، گادولینیوم و دیسپروزیوم در آب DLLME را با طیف‌سنجی نشر نوری با پلاسمای جفت شده القائی (ICP-OES) ترکیب کردند. برخی کاربردهای DLLME در جدول (۱-۲) آورده شده است.

<sup>1</sup>Feng

<sup>2</sup>Solidifying floating organic droplet

<sup>3</sup>Limit of quantification (LOQ)

<sup>4</sup>Zhou

<sup>5</sup>Gharehbaghi

جدول (۱-۲): برخی کاربردهای DLLME

مرجع	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	فاکتور غنی‌سازی	حلال پخش کننده	حلال استخراج	روش تجزیه‌ای	ماتریس	آنالیت
[۷۰]	۰/۰۰۷-۰/۰۳۰	۶۰۳-۱۱۱۳	استون	تتراکلرواتیلن	GC-ECD	آب	هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقه‌ای
[۸۳]	۰/۰۰۰۵-۰/۰۵	۷۱۱-۸۱۳	استون	کلروبنزن	GC-ECD	آب	کلروبنزن‌ها
[۸۴]	۰/۰۰۲-۰/۰۰۸	۶۸۱-۸۸۹	استون	کلروبنزن	GC-MS	آب	فتالات استرها
[۸۵]	۰/۰۰۰۵-۰/۱	۷۴۰-۱۰۰۰	متانول	کربن تتراکلرید	GC-FID	آب	آمی تریپتیلین و نور تریپتیلین

[۷۹]	۱/۰	۴۳۹۰-۱۷۸۷۰	استون	کلروبنزن	SPE-GC- ECD	آب	کلروفنول‌ها
[۸۶]	۳-۷	۷۰/۷	متانول	تتراکلرواتان	HPLC-DWV	آب	متومیل
[۷۶]	۰/۱۷ ۰/۳۹	۱۶۸-۲۲۰	استونیتریل	کربن تتراکلرید	HPLC-DAD	فاضلاب	آنتی‌اکسیدان‌ها
[۸۷]	۰/۰۰۵	۵۰	-	[C <sub>6</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	HPLC	نمونه‌های محیطی	متیل‌پاراتیون و فو‌کسیم
[۸۸]	۰/۰۰۰۶	۳۸۸	استون	کلروبنزن	GFAAS	نمونه‌های آبی کانی سیلیکات	طلا
[۷۳]	۳/۰	۱۲۵	متانول	کربن تتراکلرید	GFAAS	آب	کادمیم
[۸۹]	۰/۰۲	۴۲	متانول	کلروفرم	FAAS	آب	مس
[۳۴]	۰/۵	۷۲	اتانول	کربن تتراکلرید	اسپکتروفتومتری	فیلم‌های نازک نقره	نقره

[۸۱]	۰/۰۲	۱۲۵	اتانول	کلروفرم	اسپکتروفتومتری	آب	کبالت
[۷۵]	-	۱۵۰	استون	کربن تتراکلرید	ETAAS	آب	سرب
[۸۲]	-	۷۸-۱۰۳	متانول	کلروفرم	ICP-OES	آب	ساماریوم، اروپیم، گادولینیوم و دیسپروزیم

## ۲-۳- طیف‌سنجی جذب اتمی

تجزیه مقادیر کم با رشد علم و فناوری اهمیت بیشتری پیدا کرده و به روش‌ها و دستگاه‌های ویژه-ای برای تجزیه حساستر و سریعتر غلظت‌های پایین فلزات در محلول‌های آبی نیاز دارد. طیف‌سنجی جذب اتمی یکی از این روش‌ها می‌باشد که شامل اندازه‌گیری جذب انرژی تابشی توسط اتم‌ها می‌باشد. نتایج بدست آمده از مطالعه این جذب، اطلاعات اسپکتروسکوپی و تجزیه‌ای را فراهم می‌کند. دستگاه جذب اتمی اولین بار توسط یک دانشمند استرالیایی به نام والش<sup>۱</sup> ابداع گردید و چندی نگذشت که در سراسر دنیا به صورت یک تکنیک اندازه‌گیری تجزیه‌ای بسیار موفق درآمد [۹۰]. اجزای تشکیل دهنده دستگاه‌های جذب اتمی شامل منبع تابش، انتخابگر طول موج، نگهدارنده نمونه (شعله یا کوره گرافیتی)، آشکارساز، تقویت کننده، پردازنده علامت و ثبات می‌باشد [۹۱].

## ۲-۳-۱- اصول اندازه‌گیری در طیف‌سنجی جذب اتمی

در یک فرایند تجزیه‌ای، گونه‌های مولکولی یا یونی به اتم‌های آزاد تبدیل می‌شوند و سپس جذب تابش به وسیله این اتم‌های آزاد اندازه‌گیری می‌شود. بر اساس رابطه (۲-۴) جذب توسط اتم‌ها از قانون بیر- لامبرت<sup>۲</sup> تبعیت می‌کند:

$$I_1 = I_0 e^{-abc} \quad (2-4)$$

در رابطه فوق،  $I_1$  مقدار تابش خروجی از یک محلول،  $I_0$  شدت تابش تابیده شده به محلول،  $a$  ضریب جذب،  $b$  طول مسیر و  $c$  غلظت آنالیت در محلول می‌باشد. قانون بیر- لامبرت یکی از قوانین بنیادی است که میزان جذب توسط محلول را به غلظت اجزای آن مرتبط می‌کند، اما در عمل به کار بردن این رابطه برای اندازه‌گیری غلظت امکانپذیر نمی‌باشد. این امر به دلیل آن است که در طیف‌سنجی مولکولی، محلول‌های مورد تجزیه یکنواخت بوده و غلظت مولکولی در تمام طول مسیر نور ثابت می‌-

<sup>1</sup>Walsh

<sup>2</sup>Beer-Lambert Law

باشد. ولی در یک سیستم از اتم‌های آزاد، غلظت آنها در طول مسیر جذب نور ثابت نمی‌ماند. به همین دلیل قانون بیر-لامبرت را نمی‌توان مستقیماً برای تعیین غلظت اتم‌های آزاد شده از محلول نمونه به کار برد. تعداد اتم‌های آزاد در مسیر نور در حالت ترمودینامیکی با محلول نمونه و با محصولات احتراق می‌باشد. این تعداد اتم‌ها به غلظت فلز در محلول نمونه بستگی دارد. پس می‌توان یک منحنی درجه-بندی که مقدار جذب اتم‌های آنالیت را به غلظت آن ارتباط می‌دهد، رسم کرد. در دماهایی که معمولاً در اتم‌سازهای شعله‌ای وجود دارد، بخش اعظم اتم‌های آزاد در حالت پایدار (غیر برانگیخته) قرار دارند. این اتم‌های پایدار در علامت نشر سهمی ندارند، ولی می‌توانند در میزان جذب سهیم باشند. حالت پایدار برای یک مجموعه معین از اتم‌ها، پرجمعیت‌ترین حالت بوده و در محدوده خطای تجربی مستقل از درجه حرارت می‌باشد. با نظر به اینکه میزان جذب وابسته به تعداد اتم‌های آزادی است که می‌توانند انرژی جذب کنند، در نتیجه میزان جذب در جمعیت معینی از اتم‌ها عملاً مستقل از دما می‌باشد [۹۲].

## فصل سوم

### تجربی

### ۳-۱- تعیین مقادیر کم یون نقره (I) با طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای بعد از

#### پیش‌تغلیظ با میکرواستخراج مایع - مایع پخشی

با توجه به تاثیرات زیست‌محیطی نقره، اثرات آن بر روی سلامتی و اهمیت و کاربرد آن که در فصل اول به آن اشاره شد، ارائه روشی حساس، ساده و گزینش‌پذیر برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم آن ضروری به نظر می‌رسد. در این کار پژوهشی، امکان استفاده از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی برای جداسازی و پیش‌تغلیظ مقادیر کم یون نقره (I) در نمونه‌های حقیقی و اندازه-گیری آنها به وسیله طیفسنجی جذب اتمی شعله‌ای مورد بررسی و تحقیق قرار گرفت. جهت امکان استخراج یون مذکور و تبدیل آن به یک گونه آبگریز (هیدروفوب) از لیگاند PPDOT برای تشکیل کمپلکس استفاده شد. استخراج یون نقره (I) به روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشیبا استفاده از لیگاند PPDOT برای اولین بار در این پژوهش، مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این فصل، آزمایش‌ها و نتایج تجربی حاصل از این پژوهش ارائه خواهد شد.

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

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

محلول نقره (I) با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از انحلال ۰/۱۵۷۵ گرم از نمک نقره نیترات در ۳ تا ۴ قطره نیتریک اسید غلیظ و رقیق کردن آن با آب دو بار مقطر، در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه و این محلول با استفاده از روش موهر [۹۳] استاندارد شد. محلول‌های رقیق‌تر در هر روز با رقیق‌سازی متوالی از محلول غلیظ تهیه شدند.



## فصل سوم - تجربی

جدول (۳-۱): مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت سازنده	فرمول	ماده
مرک <sup>۱</sup>	AgNO <sub>3</sub>	نقره نیترات
مرک	KNO <sub>3</sub>	پتاسیم نیترات
مرک	HNO <sub>3</sub>	نیتریک اسید
مرک	CH <sub>3</sub> COOH	استیک اسید
مرک	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	فسفریک اسید
مرک	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> · H <sub>2</sub> O	سیتریک اسید مونوهیدرات
مرک	CH <sub>3</sub> COONa	سدیم استات
مرک	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	تری سدیم سیترات دی هیدرات
مرک	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	سدیم دی هیدروژن فسفات دی هیدرات
مرک	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	دی پتاسیم هیدروژن فسفات
مرک	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	N,N-دی متیل فرمامید (DMF)
کیان کاوه آزما	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	اتانول
مرک	CH <sub>4</sub> O	متانول
کیان کاوه آزما	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	استون
مرک	CH <sub>3</sub> CN	استونیتریل
مرک	CHCl <sub>3</sub>	کلروفرم
مرک	CCl <sub>4</sub>	کربن تتراکلرید
مرک	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	۱،۲-دی کلروبنزن

محلول بافر استاتی ۰/۱۰ مولار با pH=۵/۰ از مخلوط کردن حجم های معینی از محلول های استیک اسید ۰/۱ مولار و سدیم استات ۰/۱ مولار، محلول بافر فسفاتی ۰/۱۰ مولار با pH های ۵/۰ تا ۸/۰ از

<sup>۱</sup>Merck

اختلاط حجم‌های معینی از سدیم دی‌هیدروژن فسفات دی‌هیدرات ۰/۱۰ مولار و دی‌پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات ۰/۱۰ مولار و با pH های ۲/۰ تا ۴/۵ از اضافه نمودن حجم معینی از فسفریک اسید ۰/۱۰ مولار به بافر فسفاتی با pH=۵/۰ و همچنین محلول بافر سیتراتی ۰/۱۰ مولار از اختلاط حجم‌های معینی از سیتریک اسید ۰/۱۰ مولار و تری‌سدیم سیترات دی‌هیدرات ۰/۱۰ مولار تهیه و pH دقیق همه این محلول‌های بافریتوسط pH متر تنظیم شد. برای تهیه محلول لیگاند PPDOT نیز به این ترتیب عمل شد که ابتدا لیگاند مورد نظر مطابق مرجع [۹۴] تهیه شد. سپس محلول ۰/۰۱۰ مولار از این لیگاند با جرم مولکولی ۲۳۶ گرم بر مول، از انحلال ۰/۰۵۹۰ گرم ترکیب مورد نظر در بالون حجمی ۲۵/۰ میلی‌لیتری با استفاده از حلال N,N-دی‌متیل فرمامید تهیه گردید.

### ۳-۱-۲- تهیه لیگاند ۱-فنیل-۱،۲-پروپان دیون-۲-اکسیم تیوسمی کاربازون<sup>۱</sup>

لیگاند طبق روش ذکر شده در مرجع [۹۴] تهیه شد. نحوه عمل بدین صورت بود که ۵/۰۰۰ گرم (۰/۰۳۰ مول) ۱-فنیل-۱،۲-پروپان دیون-۲-اکسیم حل شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱ درصد هیدروکلریک‌اسید- اتانول، به محلول حاوی ۲/۸۰ گرم (۰/۰۳۰ مول) تیوسمی کاربازید حل شده در آب داغ در یک بالون رفلاکس ۲۵۰/۰ میلی‌لیتری اضافه و سپس مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت رفلاکس گردید. بعد از خنک شدن، ترکیب زرد کم رنگی تشکیل گردید که این محصول با صاف کردن جمع‌آوری و سپس با آب داغ و کمی متانول سرد شسته شد و در نهایت در شرایط خلا خشک گردید. بازده تشکیل این محصول، ۷۰ درصد بود و نقطه ذوب آن ۱۸۹ درجه سیلسیوس می‌باشد. طیف IR به دست آمده ساختار لیگاند را تایید می‌کند. نتایج حاصل از طیف IR این ترکیب به صورت زیر می‌باشد:

<sup>1</sup>1-Phenyl-1,2-Propanedione-2-oxime-thiosemicarbazone (PPDOT)

IR (KBr): ۳۴۱۹(OH), ۳۳۴۸ (N-H, asym), ۳۲۴۹ (N-H, sym), ۱۶۰۹(C=N) ۱۱۹۹ $\text{cm}^{-1}$   
(C=S)

### ۳-۱-۳- وسایل و دستگاه‌های لازم

برای اندازه‌گیری جذب محلول‌های حاوی نقره از دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای شیمادزو<sup>۱</sup> مدل AA-670 ساخت کشور ژاپن مجهز به لامپ کاتد توخالی<sup>۲</sup> نقره و شعله استیلن- هوا (به عنوان سوخت و اکسنده) استفاده شد. پارامترهای دستگاهی نیز مطابق جدول (۳-۲) تنظیم گردید. برای ثبت طیف‌های جذبی در ناحیه مرئی و فرابنفش از دستگاه اسپکتروفتومتر ریلی<sup>۳</sup> مدل UV-2601 مجهز به سل کوارتز ۱/۰ سانتیمتری استفاده شد. برای اندازه‌گیری pH محلول‌های بافری نیز از دستگاه pH- متر، مترام<sup>۴</sup> با مدل ۷۴۴ مجهز به یک الکتروود غشای شیشه‌ای ترکیبی با الکتروود مرجع کالومل اشباع ۳/۰ مولارو برای توزین جرم معینی از مواد شیمیایی از ترازوی دیجیتال A&D ساخت کشور ژاپن مدل HR 200 با دقت ۰/۱ میلی‌گرم استفاده شد. همچنین برای برداشتن حجم معینی از حلال آلی یا فاز ته‌نشین شده آلی از میکروسرنگ‌های متغیر ۱۰۰/۰ و ۱۰۰۰/۰ میکرولیتری ساخت شرکت اپندورف<sup>۵</sup> آلمان استفاده شد.

<sup>۱</sup>Shimadzo AA-670

<sup>۲</sup>Hollow Cathode Lamp

<sup>۳</sup>Ray leigh

<sup>۴</sup>Metrohm 744

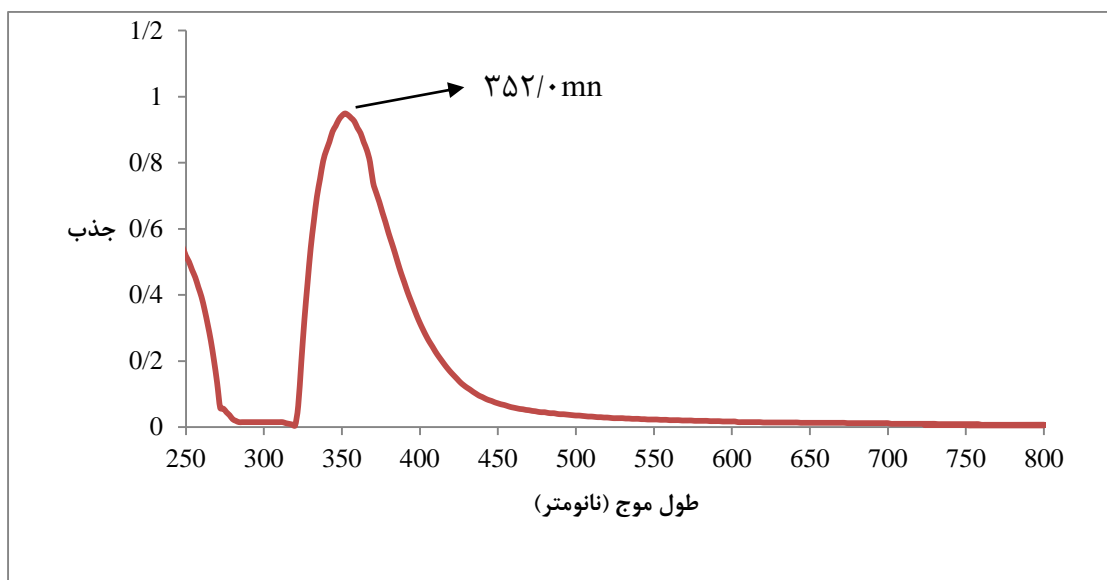
<sup>۵</sup>Eppendorf

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

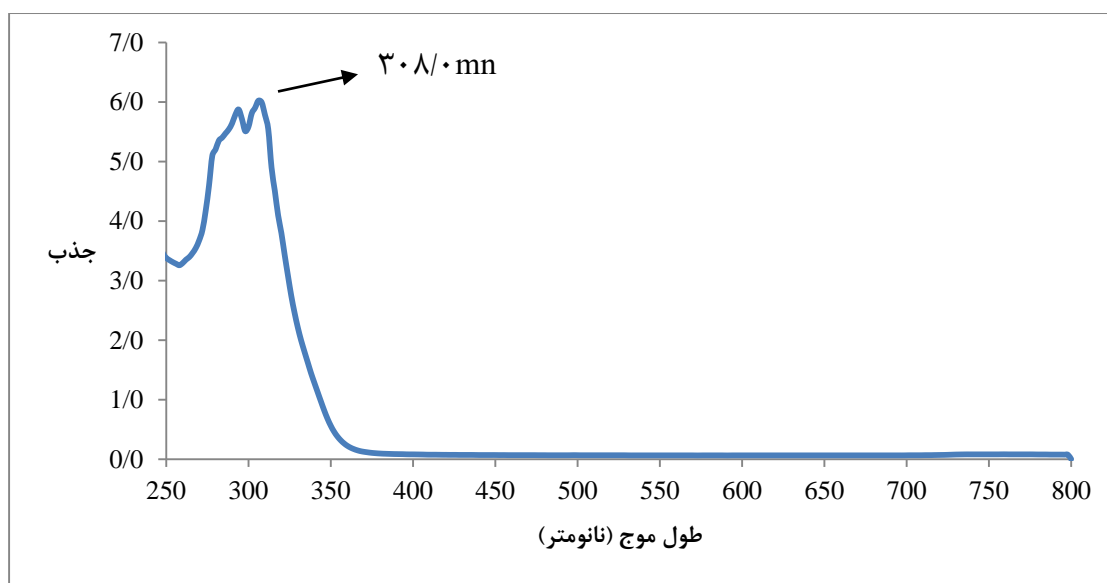
۳۲۸/۱	طول موج (nm)
۴	جریان لامپ (mA)
۰/۶	پهنای شکاف (nm)
۲/۲	سرعت جریان استیلن (L/min)
۸	سرعت جریان هوا (L/min)
۶	ارتفاع شعله (cm)
۱۰	طول مشعل (cm)

### ۳-۱-۴- بررسی‌تشکیل کمپلکس نقره-PPDOT

برای بررسی تشکیل کمپلکس نقره با لیگاند PPDOT طیف جذبی کمپلکس ثبت و مورد بررسی قرار گرفت. برای ثبت این طیف جذبی از محلول نمونه به این ترتیب عمل شد که در یک بالون ۱۰/۰ میلی‌لیتری، محلول حاوی نقره (I) با غلظت  $۳/۷ \times ۱۰^{-۴}$  مولار، لیگاند PPDOT با غلظت  $۲ \times ۱۰^{-۳}$  مولار به همراه بافر استاتی (۰/۱۰ مولار) با  $\text{pH}=۵/۵$  تهیه شد. پس از یکنواخت کردن محلول، مقدار معینی از آن به داخل سل اسپکتروفتومتر منتقل و طیف جذبی آن در ناحیه ۸۰۰/۰-۲۵۰/۰ نانومتر، ثبت شد. جزئیات طیف کمپلکس نقره با لیگاند PPDOT در شکل (۳-۱)، نشان داده شده است. کمپلکس Ag-PPDOT دارای یک ماکزیمم جذبی در طول موج ۳۵۲/۰ نانومتر است. برای گرفتن طیف جذبی شاهد، نیز به همان ترتیب عمل شد با این تفاوت که نقره (I) اضافه نگردید.



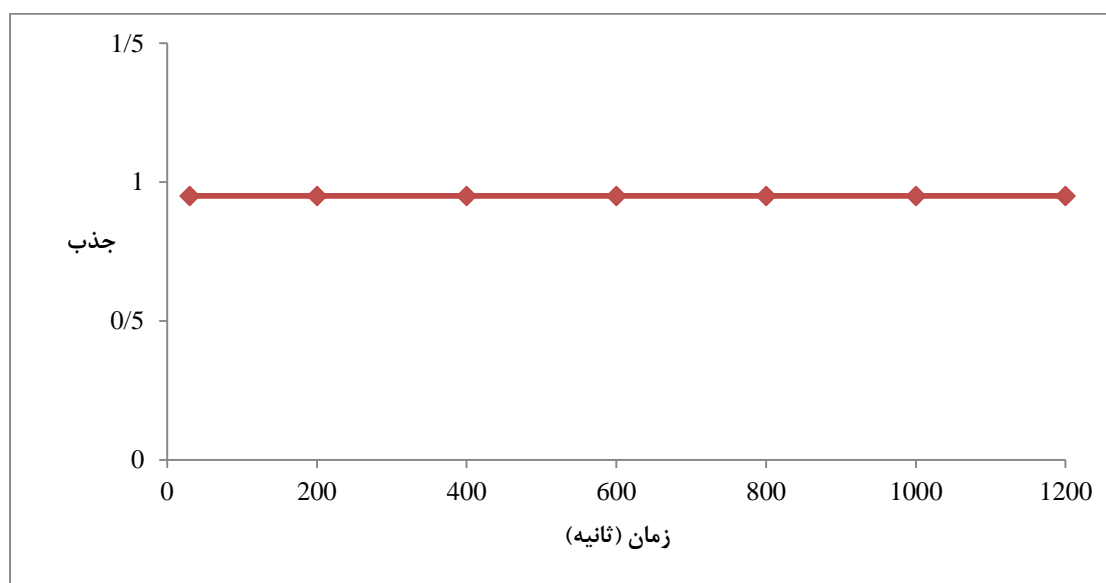
شکل (۳-۱): طیف جذبی محلول کمپلکس نقره با لیگاند PPDOT، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت  $3/7 \times 10^{-4}$  مولار، محلول لیگاند PPDOT با غلظت  $2 \times 10^{-3}$  مولار، بافر استاتی با pH=5/5.



شکل (۳-۲): طیف جذبی محلول شاهد، شرایط: محلول لیگاند PPDOT با غلظت  $2 \times 10^{-3}$  مولار، بافر استاتی با pH=5/5.

همچنین سینتیکواکنش نقره و لیگاند مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، مقدار معینی از محلول کمپلکس به داخل سل اسپکتروفوتومتر منتقل و جذب آن در محدوده زمانی ۳۰/۰-۱۲۰۰/۰

ثانیه پس از آغاز واکنش در طول موج ماکزیمم  $352/0$  نانومتر ثبت شد. نتایج حاصل از شکل (۳-۳) نشان می‌دهد که با افزایش زمان مقدار جذب کمپلکس تغییر محسوسی نمی‌کند و بنابراین زمان تاثیری بر روی تشکیل کمپلکس ندارد و این به آن معنا است که تشکیل کمپلکس نقره با لیگاند PPDOT سریع است.



شکل (۳-۳): بررسی سینتیک واکنش نقره با لیگاند PPDOT، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت  $3/7 \times 10^{-4}$  مولار، محلول لیگاند PPDOT با غلظت  $2 \times 10^{-3}$  مولار، بافر استاتی با  $pH=5/5$ .

### ۳-۱-۵- بررسی‌های اولیه شرایط استخراج

در روش میکرواستخراج مایع-مایع، حالت ایده‌آل آن است که تمام حلال استخراج به صورت کامل و تکرارپذیر از فاز آبی جدا شود، اما ممکن است که در اثر عواملی مانند انحلال بخشی از حلال استخراج در فاز آبی و یا امتزاج آن در حلال غیر آبی (DMF) که در تهیه لیگاند PPDOT استفاده گردید، مقداری از حلال آلی در فاز آبی بماند و جمع‌آوری کامل میکروقطره امکان‌پذیر نباشد. بنابراین بایستی در تمامی مراحل بهینه‌سازی، حجم‌های تکرارپذیر از حلال برداشته شود. به همین منظور، بررسی‌هایی انجام گرفت تا مشخص شود چند میکرولیتر از حجم حلال استخراج را می‌توان به

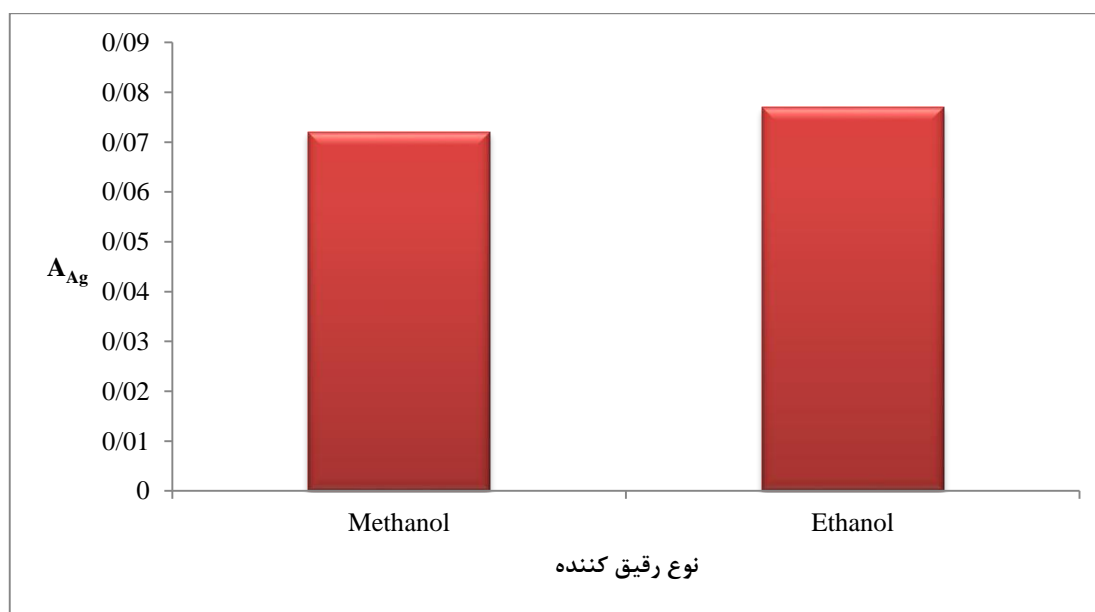
صورت کاملاً تکرارپذیر از محلول نمونه جمع‌آوری نمود. مطابق این بررسی‌ها، در حجم‌های مختلف از حلال استخراج ۷۰/۰ میکرولیتر از آن از دست می‌رود. مثلاً، وقتی ۲۰۰/۰ میکرولیتر حلال آلی استفاده می‌شد، فقط ۱۳۰/۰ میکرولیتر از آن ته‌نشین می‌گردید. لازم به ذکر است که بیشترین حساسیت و سیگنال جذب اتمی به هنگام استفاده از کلروفرم به عنوان حلال استخراج به دست آمد. همچنین برای انتخاب نوع رقیق کننده در روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، حلال‌های متانول و اتانول مورد بررسی قرار گرفتند. برای این کار، ۷/۰ میلی‌لیتر از محلول نقره (I) با غلظت ۰/۱۰ میلی-گرمبر لیتر، ۳۱۵/۰ میکرولیتر لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-3} \times 5/0$  مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول بافر استاتی ۰/۱۰ مولار با  $\text{pH}=5/0$  به یکبارون ۱۰/۰ میلی‌لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. ۱/۰ میلی‌لیتر مخلوط حاوی ۸۰۰/۰ میکرولیتر استون (به عنوان حلال پخش کننده) و ۲۰۰/۰ میکرولیتر کلروفرم (به عنوان حلال استخراج) توسط یک سرنگ ۲ میلی‌لیتری به سرعت به محلول نمونه آبی حاوی یون نقره تزریق شد. بعد از انجام این کار، محلول‌های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. برای محلول‌های نمونه یک زمان استخراج به مدت ۵ دقیقه از لحظه تزریق مخلوط حلال‌های استخراج و پخش کننده تا شروع سانتیفریوژ در نظر گرفته شد. بعد از سانتیفریوژ نمودن این محلول، ۱۳۰/۰ میکرولیتر از فاز آلی حاوی یون نقره ته‌نشین شد. سپس، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از فاز آلی ته‌نشین شده توسط میکروپپیت برداشته شده و توسط رقیق کننده به حجم ۴۰۰/۰ میکرولیتر رسید. در این مرحله محلول به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه‌گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون نقره به دست آمد و سیگنال تجزیه‌ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد حاصل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۴) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که به هنگام استفاده از متانول و اتانول، سیگنال‌های تجزیه‌ای مشابهی برای نقره به دست

## فصل سوم - تجربی

می‌آید. به علت سمیت پایین اتانول، از این حلال به عنوان رقیق کننده در آزمایش‌های مربوط به بهینه‌سازی متغیرها استفاده شد.

جدول (۳-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر نوع رقیق کننده بر روی اندازه‌گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی و اسپکترومتری جذب اتمی

$A_{Ag}$	حجم محلول نهایی (میکرولیتتر)	نوع رقیق کننده
۰/۰۷۲	۴۰۰/۰	متانول
۰/۰۷۷	۴۰۰/۰	اتانول



شکل (۳-۴): بررسی اثر نوع رقیق کننده بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۷۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر استاتی با  $pH=5/0$ ، ۲۰۰/۰ میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)، ۸۰۰/۰ میکرولیتر حلال پخش کننده (استون).

بعد از انتخاب اتانول به عنوان رقیق کننده، حجم آن مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، بعد از تهیه محلول‌های آبی حاوی یون نقره (I) با غلظت ۰/۰۷۰ میلی‌گرم بر لیتر و انجام استخراج بر روی

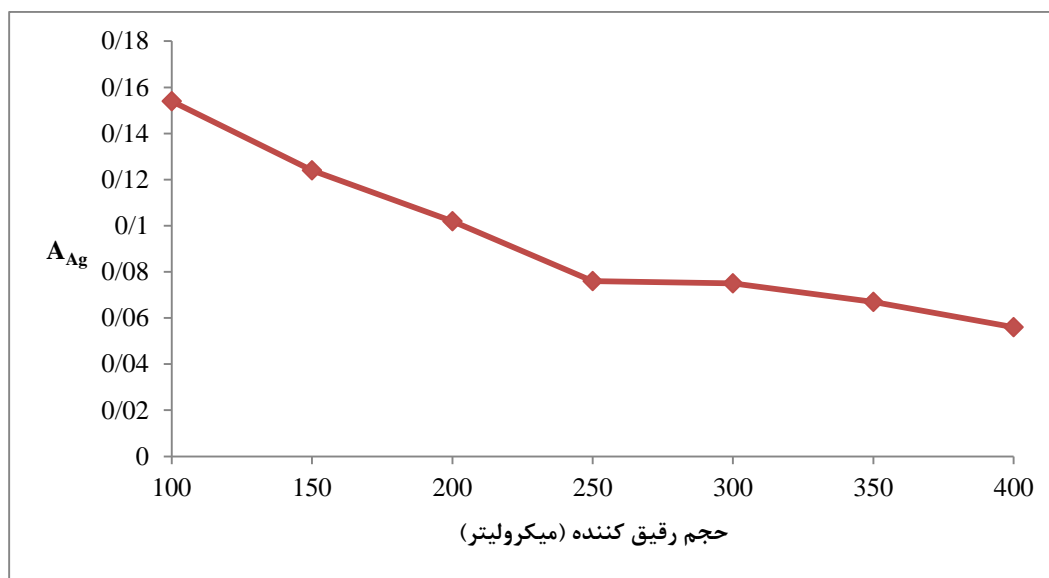


## فصل سوم - تجربی

آنها با شرایطی مشابه با شرایط بررسی نوع رقیق کننده، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از فاز آلی ته نشین شده توسط میکروپیت برداشته و حجم‌هایی از اتانول در محدوده ۴۰۰/۰-۵۰/۰ میکرولیتر به آن افزوده شد. سپس سیگنال نمونه‌های حاوی یون نقره (I) و نیز سیگنال نمونه‌های شاهد توسط دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد و سیگنال تجزیه‌ای از تفاوت سیگنال‌های نمونه و شاهد حاصل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۵) نشان داده شده است.

جدول (۳-۴): نتایج حاصل از بررسی اثر حجم رقیق کننده بر روی اندازه‌گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و اسپکترومتری جذب اتمی

$A_{Ag}$	حجم رقیق کننده (میکرولیتر)
۰/۱۵۴	۱۰۰/۰
۰/۱۲۴	۱۵۰/۰
۰/۱۰۲	۲۰۰/۰
۰/۰۷۶	۲۵۰/۰
۰/۰۷۵	۳۰۰/۰
۰/۰۶۷	۳۵۰/۰
۰/۰۵۶	۴۰۰/۰



شکل (۳-۵): بررسی اثر حجم رقیق کننده بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۷۰ میلی گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر استاتی با  $pH=5/0$ ، ۲۰۰/۰ میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)، ۸۰۰/۰ میکرولیتر حلال پخش کننده (استون).

نتایج نشان می‌دهند که وقتی به فاز ته‌نشین شده ۱۰۰/۰ میکرولیتر اتانول اضافه می‌گردد، بیشترین سیگنال تجزیه‌ای برای نقره به دست می‌آید. همچنین، مشاهده شد که در حجم‌های ۵۰/۰ و ۷۰/۰ میکرولیتر از رقیق کننده به علت عدم مه‌پاشی کامل محلول به دستگاه جذب اتمی، سیگنال‌های کاملاً تکرارپذیر به دست نمی‌آید. همچنین برای دستیابی به تکرارپذیری بهتر در برداشتن فاز آلی ته‌نشین شده، ۱۰۰ میکرولیتر از آن با میکروپیت برداشته شد. بنابراین برای شروع بهینه‌سازی متغیرها، پس از انجام استخراج ۱۰۰/۰ میکرولیتر از فاز آلی ته‌نشین شده برداشته و با اتانول تا حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد.

### ۳-۱-۶- بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر بر روش اندازه‌گیری نقره

به منظور فراهم کردن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، متغیرهای مختلف شیمیایی که بر روی حساسیت روش به کار رفته تاثیر دارند، مورد بررسی قرار گرفتند. در تمامی متغیرها از روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان<sup>۱</sup> استفاده شد. در این روش تمام متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و متغیری که بایستی بهینه شود، تغییر داده می‌شود تا مقدار بهینه آن مشخص گردد. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

۱- pH نمونه

۲- نوع بافر

۳- حجم بافر

۴- نوع حلال استخراج

۵- نوع حلال پخش کننده

۶- حجم حلال استخراج

۷- حجم حلال پخش کننده

۸- غلظت لیگاند

۹- حجم نمونه آبی

۱۰- زمان استخراج

۱۱- زمان سانتریفیوژ

۱۲- قدرت یونی

---

<sup>۱</sup>One variable at the time optimization

### ۳-۱-۷- روش کار در بهینه‌سازی متغیرها

برای بهینه‌سازی تمام متغیرها به صورت زیر عمل شد:

ابتدا محلول استاندارد حاوی یون نقره با غلظت  $0/10$  میلی‌گرم بر لیتر با رقیق‌سازی متوالی از محلول استاندارد نقره (I) با غلظت  $1000$  میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. سپس،  $2/0$  میلی‌لیتر محلول نقره (I) با غلظت  $0/10$  میلی‌گرم بر لیتر، حجم مشخصی از محلول لیگاند PPDOT با غلظت  $3$ - $10 \times 5/0$  مولارو محلول بافر با pH مورد نظر به یک‌بالون  $10/0$  میلی‌لیتری وارد و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. حجم مشخصی از مخلوط حلال پخش‌کننده و حلال استخراج توسط یک سرنگ  $2$  میلی‌لیتری، به سرعت به محلول نمونه آبی حاوی یون نقره تزریق شد. بعد از انجام این کار، محلول‌های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش‌کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. در بهینه‌سازی تمامی متغیرها،  $5$  دقیقه به عنوان زمان استخراج در نظر گرفته شد تا استخراج کمپلکس Ag-PPDOT به داخل حلال آلی صورت گیرد. سپس محلول ابری به مدت  $5$  دقیقه با سرعت  $5000$  دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید تا فاز استخراج‌کننده ته‌نشین شود. در تمامی بهینه‌سازی‌ها (به غیر از بهینه‌سازی نوع حلال پخش‌کننده و حجم حلال استخراج)  $130/0$  میکرولیتر از فاز آلی ته‌نشین شد و  $100/0$  میکرولیتر از آن توسط میکروسرنگ برداشته، به داخل یک ویال منتقل و تا حجم  $200/0$  میکرولیتر با اتانول رقیق شد. محلول نهایی مستقیماً به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و جذب مربوط به عنصر نقره در طول موج  $328/1$  نانومتر و در شرایط ذکر شده در جدول (۳-۲) اندازه‌گیری شد.

محلول شاهد نیز همانند روش فوق تهیه شد، با این تفاوت که به محلول شاهد یون‌های نقره (I) اضافه نشد و جذب آن نیز همانند شرایط نمونه اندازه‌گیری شد. سیگنال تجزیه‌ای نهایی از تفاوت

سیگنال نمونه و سیگنال شاهد به دست آمد. در تمامی متغیرها، هر اندازه‌گیر سه‌بار تکرار و از میانگین اندازه‌گیری‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای استفاده شد.

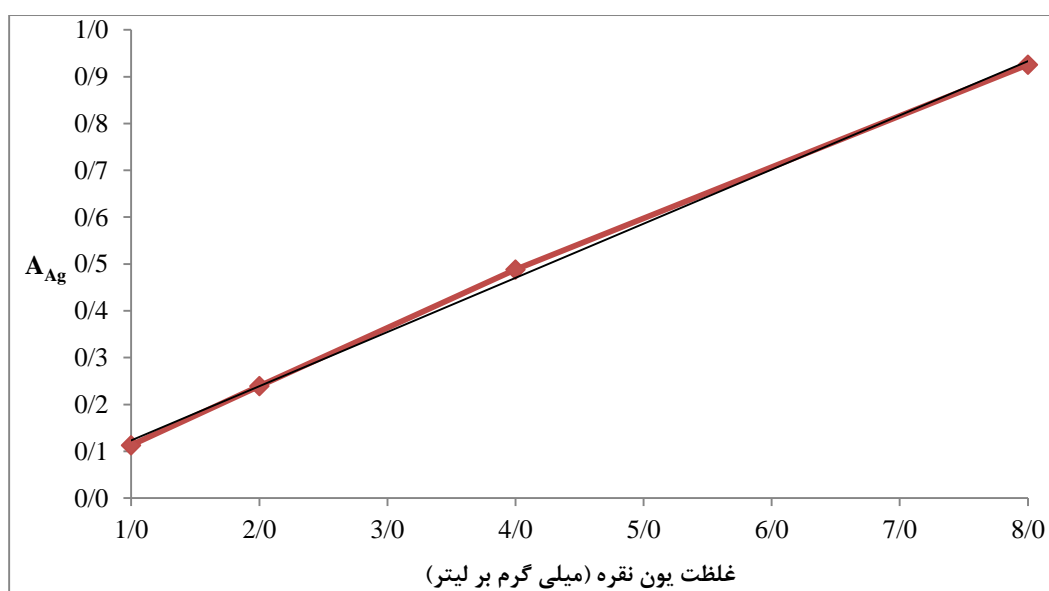
برای به دست آوردن درصد بازیابی روش نیز به این صورت عمل شد که در ابتدا با قرار دادن سیگنال تجزیه‌ای بعد از پیش‌تغلیظ در معادله منحنی درجه‌بندی مستقیم، غلظت یون نقره (I) در فاز آلی به دست آمد. سپس، غلظت یون نقره (I) در حجم فاز آلی نهایی (یعنی ۰/۲۰ میلی‌لیتر) ضرب شد تا مقدار میکروگرم نقره‌بازیافت شده در فاز آلی به دست آید. با توجه به اینکه، حجم فاز آلی ته‌نشین شده تقریباً در بهینه‌سازی تمامی متغیرها (به غیر از بهینه‌سازی نوع حلال پخش‌کننده و حجم حلال استخراج) ۱۳۰/۰ میکرولیتر بود و ۱۰۰/۰ میکرولیتر از آن با میکروپیت برداشته شد، پس مقدار میکروگرم نقره در فاز آلی در ضریب ۱/۳، ضرب شد تا مقدار میکروگرم آن در تمامی حجم فاز ته‌نشین شده حاصل شود (همچنین در مواردی که حجم فاز ته‌نشین شده متفاوت با ۱۳۰/۰ میکرولیتر بود، مقدار میکروگرم نقره در ضریب مربوط به آن ضرب شد). در نهایت، از تقسیم مقدار میکروگرم بازیافت شده در فاز آلی بر مقدار میکروگرم اولیه موجود در فاز آبی، درصد بازیابی نقره محاسبه شد.

ضمناً برای رسم منحنی درجه‌بندی مستقیم و به دست آوردن معادله مربوطه، ابتدا با رقیق‌سازی از محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر یون نقره (I)، محلول‌هایی با غلظت‌متفاوت از این یون تهیه شد. سپس حجم‌های مشخصی از محلول‌های فوق برداشته، وارد بالون ۱۰/۰ میلی‌لیتری شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد تا محلول‌هایی با غلظت ۲/۰، ۴/۰، ۸/۰ و ۱۶/۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شود. در مرحله بعد، به منظور یکسان‌سازی شرایط محلول‌های استاندارد یون نقره (I) و فاز آلی، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از هر کدام از محلول‌های فوق برداشته، به داخل ویال منتقل و توسط کلروفرم تا حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شد. در این صورت، غلظت نهایی یون نقره (I) برای هر کدام از محلول‌های فوق برابر با ۴/۲، ۸/۰، ۱۶/۰ و ۳۲/۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. محلول شاهد نیز بدون اضافه نمودن یون نقره (I) مطابق روش فوق تهیه شد. قبل از وارد کردن به دستگاه جذب اتمی، محلول‌ها شدیداً به هم زده شده تا

یکنواخت گردند. سپس سیگنال جذبی هر یک از آنها قرائت و سیگنال مربوط به نقره از تفاوت سیگنال نمونه و سیگنال شاهد حاصل شد. در نهایت، منحنی سیگنال نقره بر حسب غلظت آن رسم گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۶) نشان داده شده است.

جدول (۳-۵): سیگنال‌های مستقیم به دست آمده برای غلظت‌های ۱/۰-۸/۰ میلی‌گرم بر لیتر یون نقره (I).

$A_{Ag}$	غلظت نقره (I) (میلی‌گرم بر لیتر)
۰/۱۱۳	۱/۰
۰/۲۳۹	۲/۰
۰/۴۸۸	۴/۰
۰/۹۲۶	۸/۰



شکل (۳-۶): منحنی درجه‌بندی مستقیم نقره (I).

$$A = 0.1158C_{Ag} + 0.007 \quad R^2 = 0.9988$$

که در آن  $C_{Ag}$ ، غلظت نقره (I) در فاز آبی بر حسب میلی گرم بر لیتر و A، سیگنال جذب اتمی نقره در طول موج ۳۲۸/۱ نانومتر می باشد.

### ۳-۱-۷-۱- بررسی اثر pH

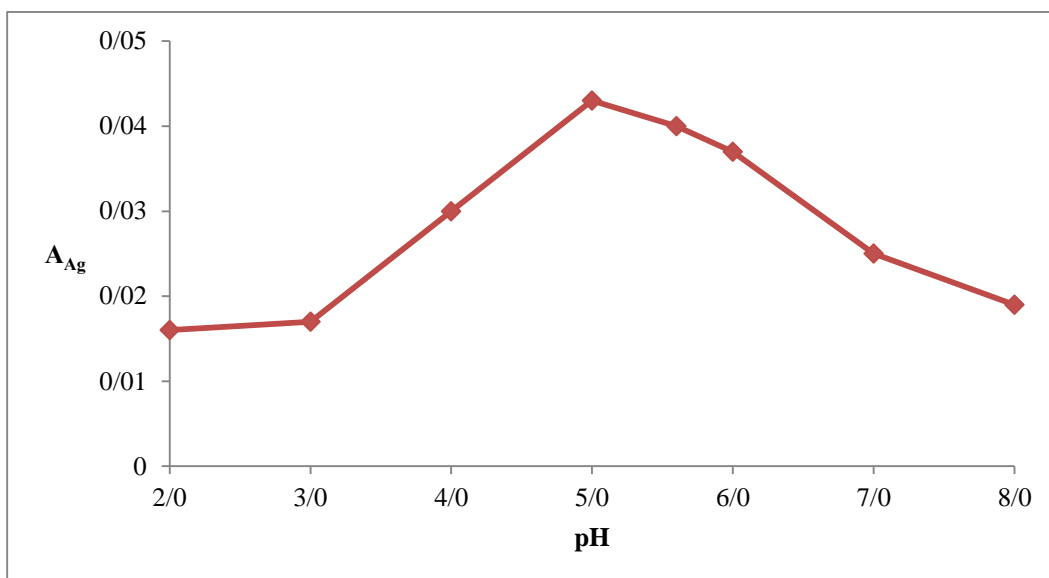
اثر pH بر روی سیگنال تجزیه‌ای محلول نقره مورد آزمایش، در ناحیه ۸/۰-۲/۰ مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی ۲/۰ میلی لیتر محلول نقره (I) با غلظت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۳۱۵/۰ میکرو لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت  $۵/۰ \times ۱۰^{-۳}$  مولار و ۱/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی (۰/۱۰ مولار) در محدوده  $pH=۲/۰-۸/۰$  به یکبارون ۱۰/۰ میلی لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. ۱/۰ میلی لیتر از مخلوط حاوی ۸۰/۰ میکرو لیتر استون (به عنوان حلال پخش کننده) و ۲۰/۰ میکرو لیتر کلروفرم (به عنوان حلال استخراج) توسط یک سرنگ ۲ میلی لیتری به سرعت به محلول نمونه آبی حاوی یون نقره تزریق شد. بعد از انجام این کار، محلول‌های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. بعد از سانتریفیوژ نمودن این محلول، فاز آلی حاوی یون نقره ته نشین شد. سپس، ۱۰۰/۰ میکرو لیتر از فاز آلی ته نشین شده توسط میکرو پیپت برداشته شده و با اتانول به حجم ۲۰۰/۰ میکرو لیتر رسید. در این مرحله محلول به دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن ثبت شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون نقره به دست آمد و سیگنال تجزیه‌ای از تفاوت سیگنال‌های نمونه و شاهد حاصل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۶)، شکل‌های (۳-۷) و (۳-۸) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که بیشترین مقدار سیگنال تجزیه‌ای برای نقره در  $pH=۵/۰$  به دست می‌آید، لذا  $pH=۵/۰$  برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردید.

در مقادیر pH پایین به دلیل پروتونه شدن نقاط کوئوردینه دهنده لیگاند، میزان تشکیل کمپلکس در فاز آبی کاهش می‌یابد که باعث کاهش غلظت این کمپلکس در فاز آلی نیز خواهد شد. علاوه بر این، در این مقادیر pH کمپلکس Ag(I)-PPDOT دارای بار مثبت می‌باشد که این کمپلکس نمی‌تواند به فاز آلی استخراج شود. با افزایش pH، لیگاند توتومریزه شده و بخش اعظمی از آن به شکلاتیونی است [۹۴]. بنابراین کمپلکس Ag(I)-PPDOT از لحاظ بار خنثی بوده که این کمپلکس توانایی استخراج به داخل حلال آلی را دارد. در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای و درصد بازیابی از  $pH=3/0$  تا  $pH=4/5$  روند افزایشی را نشان می‌دهد. از  $pH=4/5$  تا  $pH=5/6$  مقادیر جذب ثابت می‌باشد و از  $pH=6/0$  به بعد، مقدار جذب دوباره کاهش می‌یابد که علت آن احتمالاً این است که در pHهای بالا، بخش اعظم لیگاند به صورت دی‌انیونی است [۹۴] (لازم به ذکر است که مقادیر  $pK_1$  و  $pK_2$  برای لیگاند PPDOT به ترتیب برابر با ۶/۵۳ و ۸/۵۵ می‌باشد [۹۴]). بنابراین، این شکل از لیگاند با کاتیون نقره تشکیل کمپلکس با بار منفی را می‌دهد که این کمپلکس نمی‌تواند استخراج شود. علاوه بر این، در این محدوده از pH با افزایش غلظت یون‌های هیدروکسید، رقابتی بین لیگاند و یون‌های هیدروکسید برای واکنش با یون نقره به وجود می‌آید.

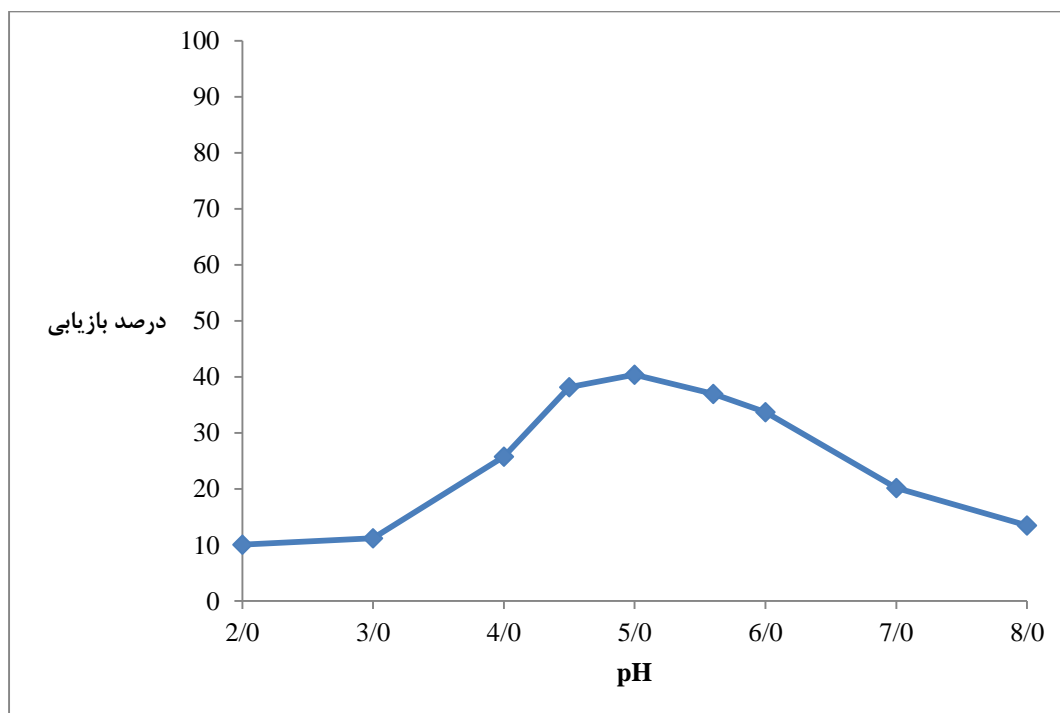
جدول (۳-۶): نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر روی اندازه‌گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و اسپکترومتری جذب اتمی

درصد بازیابی	$A_{Ag}$	pH
۱۰/۱	۰/۰۱۶	۲/۰
۱۱/۲	۰/۰۱۷	۳/۰
۲۵/۸	۰/۰۳۰	۴/۰
۳۸/۲	۰/۰۴۱	۴/۵
۴۰/۴	۰/۰۴۳	۵/۰
۳۷/۰	۰/۰۴۰	۵/۶
۳۳/۷	۰/۰۳۷	۶/۰
۲۰/۲	۰/۰۲۵	۷/۰
۱۳/۵	۰/۰۱۹	۸/۰





شکل (۷-۳): بررسی اثر pH بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر فسفاتی با pHهای مختلف، ۲۰۰/۰ میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)، ۸۰۰/۰ میکرولیتر حلال پخش کننده (استون).



شکل (۸-۳): بررسی اثر pH بر روی درصد بازیابی نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر فسفاتی با pHهای مختلف، ۲۰۰/۰ میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)، ۸۰۰/۰ میکرولیتر حلال پخش کننده (استون).

۳-۱-۷-۲- بررسی نوع بافر

پس از بررسی اثر pH، برای دستیابی به حساسیت بیشتر، نوع بافر شامل بافرهای فسفاتی، استاتی و سیتراتی مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به این صورت بود که ۲/۰ میلی لیتر محلول نقره (I) با غلظت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۳۱۵/۰ میکرو لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت  $5/0 \times 10^{-3}$  مولار و ۱/۰ میلی لیتر محلول بافر، یک بار از نوع فسفاتی (دی پتاسیم هیدروژن فسفات / سدیم دی هیدروژن فسفات دی هیدرات) با pH=۵/۰، بار دیگر از نوع استاتی (سدیم استات / استیک اسید) با pH=۵/۰ در نهایت از نوع سیتراتی (تری سدیم سیترات دی هیدرات / سیتریک اسید مونوهیدرات) با pH=۵/۰ هر کدام با غلظت ۰/۱۰ مولار به یکبارون ۱۰/۰ میلی لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. به هر کدام از محلول های فوق به طور جداگانه، مخلوط ۸۰۰/۰ میکرو لیتر استون (به عنوان حلال پخش کننده) و ۲۰۰/۰ میکرو لیتر کلروفرم (به عنوان حلال استخراج) توسط یک سرنگ ۲ میلی لیتری به سرعت تزریق شد. بعد از انجام این کار، محلول های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. بعد از سانتریفیوژ نمودن این محلول، فاز آلی حاوی یون نقره ته نشین شد. سپس، ۱۰۰/۰ میکرو لیتر از فاز آلی ته نشین شده توسط میکرو پیپت برداشته شده و با اتانول به حجم ۲۰۰/۰ میکرو لیتر رسانده شد. در این مرحله محلول به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آناندازه گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون نقره به دست آمد و سیگنال تجزیه ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد حاصل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۷)، شکل (۳-۹) و شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است.

این نتایج نشان می دهد که بیشترین میزان سیگنال تجزیه ای و درصد بازیابی برای نقره در حضور بافر استاتی با pH=۵/۰ به دست می آید. ضمناً در حضور بافر فسفاتی احتمالاً به علت برهمکنش نقره (I) با یون فسفات و در حضور بافر سیتراتی به خاطر برهمکنش نقره (I) با یون سیترات، احتمال

## فصل سوم - تجربی

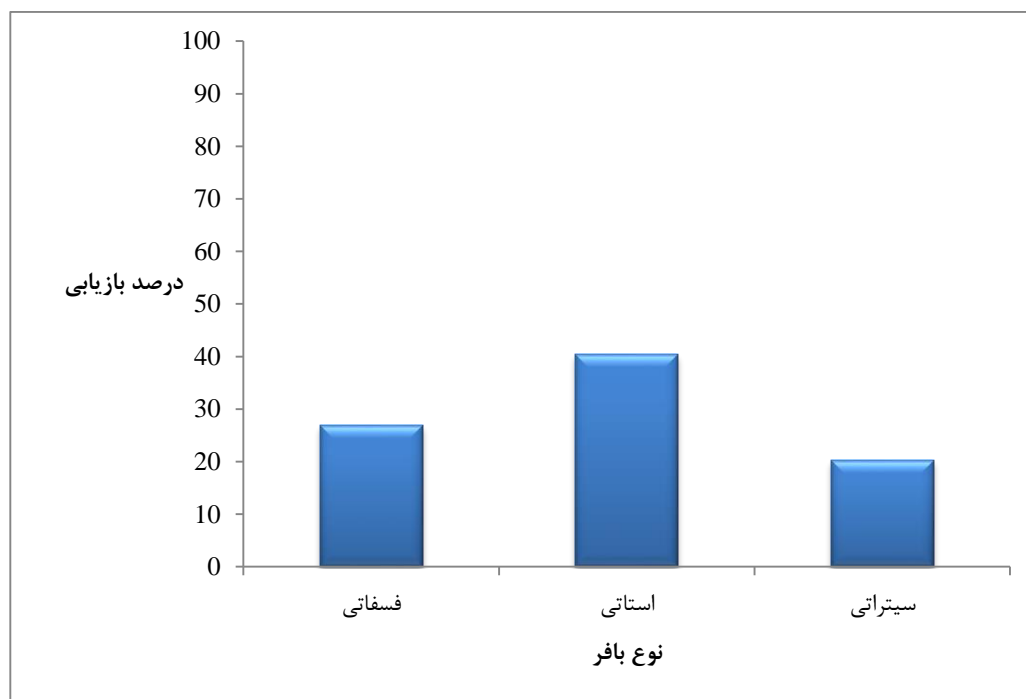
تشکیل کمپلکس با لیگاند کمتر شده و نهایتاً میزان استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین بافر استاتی (۰/۱۰ مولار) برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۷-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر نوع بافر بر روی اندازه‌گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و اسپکترومتری جذب اتمی

درصد بازیابی	$A_{Ag}$	نوع بافر
۲۶/۹	۰/۰۳۱	فسفاتی (۰/۱۰ مولار)
۴۰/۴	۰/۰۴۳	استاتی (۰/۱۰ مولار)
۲۰/۲	۰/۰۲۵	سیتراتی (۰/۱۰ مولار)



شکل (۹-۳): بررسی اثر نوع بافر بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی-گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر با  $pH=5/0$ ،  $200/10$  میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)،  $800/10$  میکرولیتر حلال پخش کننده (استون).



شکل (۳-۱۰): بررسی اثر نوع بافر بر روی درصد بازیابی نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت  $0.20$  میلی گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر با  $pH=5/0$ ،  $200/0$  میکرو لیتر حلال استخراج (کلروفرم)،  $800/0$  میکرو لیتر حلال پخش کننده (استون).

### ۳-۱-۷-۳- بررسی حجم بافر

اثر حجم بافر استاتیا  $pH=5/0$  در محدوده  $3/0-5/0$  میلی لیتر از بافر مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به این صورت بود که ابتدا  $2/0$  میلی لیتر محلول نقره (I) با غلظت  $0.10$  میلی گرم بر لیتر،  $315/0$  میکرو لیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت  $5/0 \times 10^{-3}$  مولار و حجم های مختلفی از محلول بافر استاتی ( $0.10$  مولار) با  $pH=5/0$  به یک بالون  $10/0$  میلی لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. به هر کدام از محلول های فوق به طور جداگانه، مخلوط  $800/0$  میکرو لیتر استون (به عنوان حلال پخش کننده) و  $200/0$  میکرو لیتر کلروفرم (به عنوان حلال استخراج) توسط یک سرنگ  $2$  میلی لیتری به سرعت تزریق شد. بعد از انجام این کار، محلول های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. بعد از سانتریفیوژ نمودن این

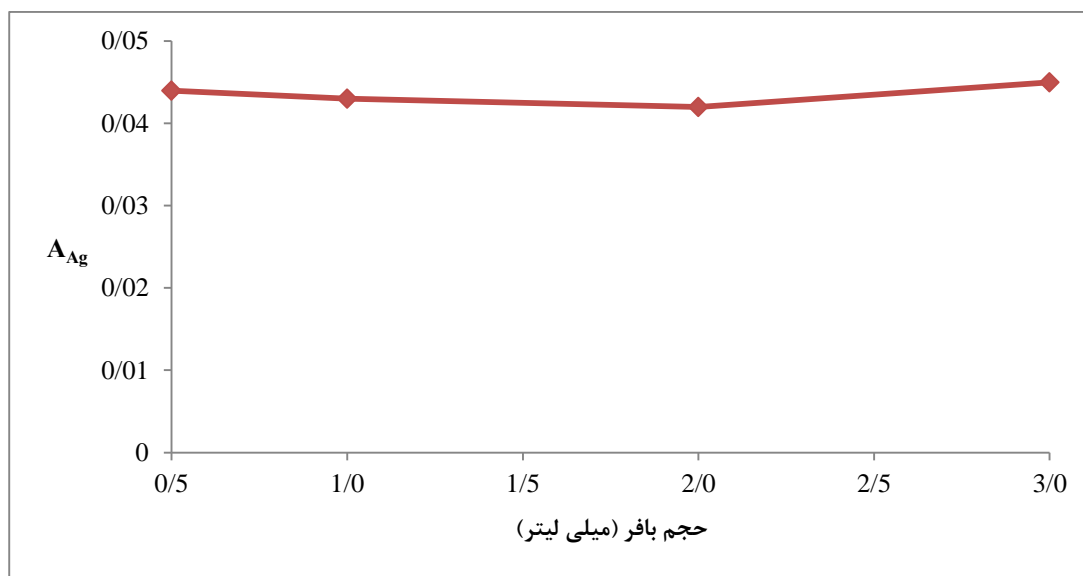
## فصل سوم - تجربی

محلول، فاز آلی حاوی یون نقره ته‌نشین شد. سپس، ۱۰۰٪ میکرولیتر از فاز آلی ته‌نشین شده توسط میکروپیپت برداشته شده و با اتانول به حجم ۲۰۰٪ میکرولیتر رسانده شد. در این مرحله محلول به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه‌گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون نقره به دست آمد و سیگنال تجزیه‌ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد حاصل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۸)، شکل (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که میزان سیگنال تجزیه‌ای در کل دامنه غلظتی مورد استفاده بافر استاتی با  $pH=5/0$  ثابت است. برای حصول اطمینان از تثبیت  $pH$  در آنالیز نمونه‌های حقیقی، حجم ۲/۰ میلی‌لیتر از بافر برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

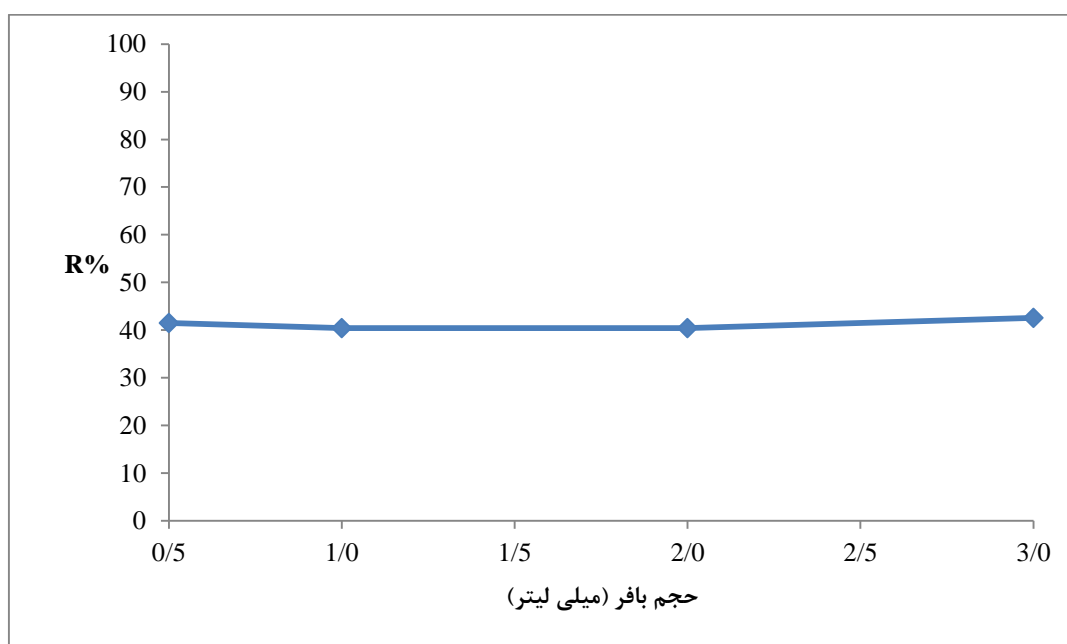
جدول (۳-۸): نتایج حاصل از بررسی اثر حجم بافر بر روی اندازه‌گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و اسپکترومتری جذب اتمی

درصد بازیابی	$A_{Ag}$	حجم بافر (میلی‌لیتر)
۴۱/۵	۰/۰۴۴	۰/۵
۴۰/۴	۰/۰۴۳	۱/۰
۴۰/۴	۰/۰۴۳	۲/۰
۴۲/۶	۰/۰۴۵	۳/۰

## فصل سوم - تجربی



شکل (۳-۱۱): بررسی اثر حجم بافر بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر استاتی (۰/۱۰ مولار) با  $pH=5/0$ ، ۲۰۰/۰ میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)، ۸۰۰/۰ میکرولیتر حلال پخش کننده (استون).



شکل (۳-۱۲): بررسی اثر حجم بافر بر روی درصد بازیابی نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر استاتی (۰/۱۰ مولار) با  $pH=5/0$ ، ۲۰۰/۰ میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)، ۸۰۰/۰ میکرولیتر حلال پخش کننده (استون).

### ۳-۱-۷-۴- بررسی اثر نوع حلال استخراج

انتخاب مناسب‌ترین حلال استخراج، اهمیت اساسی برای دستیابی به گزینش‌پذیری خوب ترکیبات استخراج شونده دارد. حلال استخراج بایستی با آب غیر قابل امتزاج و توانایی انحلال نمونه‌ها در این حلال نیز بیشتر از فاز دهنده (فاز آبی) باشد و نیز قابلیت استخراج آنها را داشته باشد تا کارایی استخراج بیشتر شود. در میکرواستخراج مایع- مایع پخشیم علاوه بر اینکه بایستی شرایط فوق موجود باشد لازم است چگالی حلال استخراج بیشتر از آب باشد تا پس از انجام استخراج، فاز آلی ته- نشین شود.

در بررسی اثر نوع حلال استخراج، حلال‌های کلروفرم، کربن‌تتراکلرید، ۱،۲- دی‌کلروبنزن (ارتو- دی‌کلروبنزن) و دی‌کلرومتان مورد استفاده قرار گرفتند. در این بررسی، ۲/۰ میلی‌لیتر محلول نقره (I) با غلظت ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۳۱۵/۰ میکرولیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت<sup>۳</sup>- ۱۰×۵/۰ مولار و ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر استاتی (۰/۱۰ مولار) با pH=۵/۰ به یک بالون ۱۰/۰ میلی‌لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. مخلوط ۸۰۰/۰ میکرولیتر استون (به عنوان حلال پخش کننده) و ۲۰۰/۰ میکرولیتر از هر کدام از حلال‌های کلروفرم، کربن‌تتراکلرید، ۱،۲- دی‌کلروبنزن و دی- کلرومتان (به عنوان حلال‌های استخراج) به طور جداگانه توسط یک سرنگ ۲ میلی‌لیتری به سرعت به محلول‌های نمونه آبی حاوی یون نقره تزریق شد. بعد از انجام این کار، محلول‌های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. بعد از سانتریفیوژ نمودن این محلول، فاز آلی حاوی یون نقره ته‌نشین شد. در ادامه، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از فاز آلی ته‌نشین شده توسط میکروپپیت برداشته شده و با اتانول به حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رسانده شد. سپس محلول به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه- گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون نقره به دست آمد و

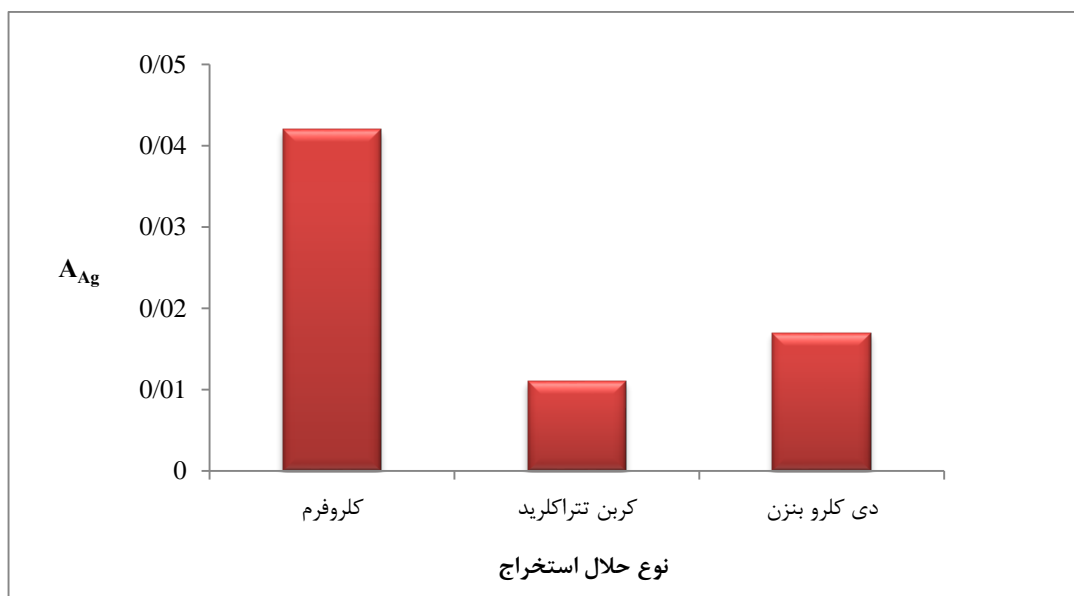
سیگنال تجزیه‌ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد حاصل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۹-۳)، شکل (۳-۱۳) و شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. لازم به ذکر است که به هنگام استفاده از دی‌کلرومتان، محلول ابری خوبی در فاز آبی پس از تزریق تشکیل نشد و همچنین حجم خیلی کمی از فاز ته‌نشین شده به دست آمد، بنابراین این حلال برای استفاده کنار گذاشته شد.

این نتایج نشان می‌دهند که بیشترین سیگنال تجزیه‌ای در حضور کلروفرم به دست می‌آید. این امر می‌تواند ناشی از دو علت باشد، یکی اینکه احتمالاً حلالیت کمپلکس در کلروفرم بیشتر است و دیگر اینکه به نظر می‌رسد توانایی پخش قطرات کلروفرم نسبت به حلال‌های استخراج دیگر، توسط استون به عنوان حلال پخش‌کننده بیشتر باشد که این امر منجر به افزایش سطح تماس بین دو فاز آبی و آلی می‌شود. هر دو پدیده، باعث افزایش میزان استخراج می‌شوند. بنابراین در بررسی‌های بعدی از کلروفرم به عنوان حلال استخراج استفاده شد.

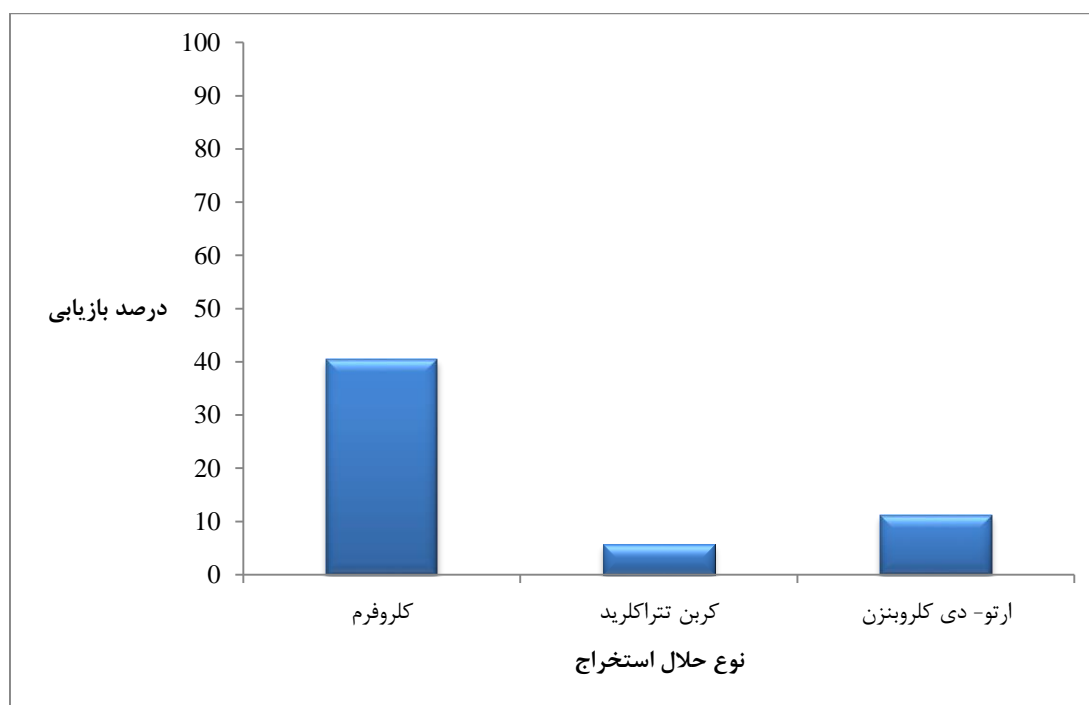
جدول (۹-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال استخراج بر روی اندازه‌گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و اسپکترومتری جذب اتمی

درصد بازیابی	$A_{Ag}$	نوع حلال استخراج
۴۰/۴	۰/۰۴۳	کلروفرم
۵/۶	۰/۰۱۱	کربن تتراکلرید
۱۱/۲	۰/۰۱۷	دی‌کلروبنزن





شکل (۳-۱۳): بررسی اثر نوع حلال استخراج بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر استاتی (۰/۱۰ مولار) با  $pH=5/0$ ،  $200/0$  میکرولیتر از هر کدام از حلال‌های استخراج کلروفرم، کربن تتراکلرید و ۱،۲-دی‌کلروبنزن،  $800/0$  میکرولیتر حلال پخش کننده (استون).



شکل (۳-۱۴): بررسی اثر نوع حلال استخراج بر روی درصد بازیابی نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر استاتی (۰/۱۰ مولار) با  $pH=5/0$ ،  $200/0$  میکرولیتر از هر کدام از حلال‌های استخراج کلروفرم، کربن تتراکلرید و ۱،۲-دی‌کلروبنزن،  $800/0$  میکرولیتر حلال پخش کننده (استون).

۳-۱-۷-۵- بررسی اثر نوع حلال پخش کننده

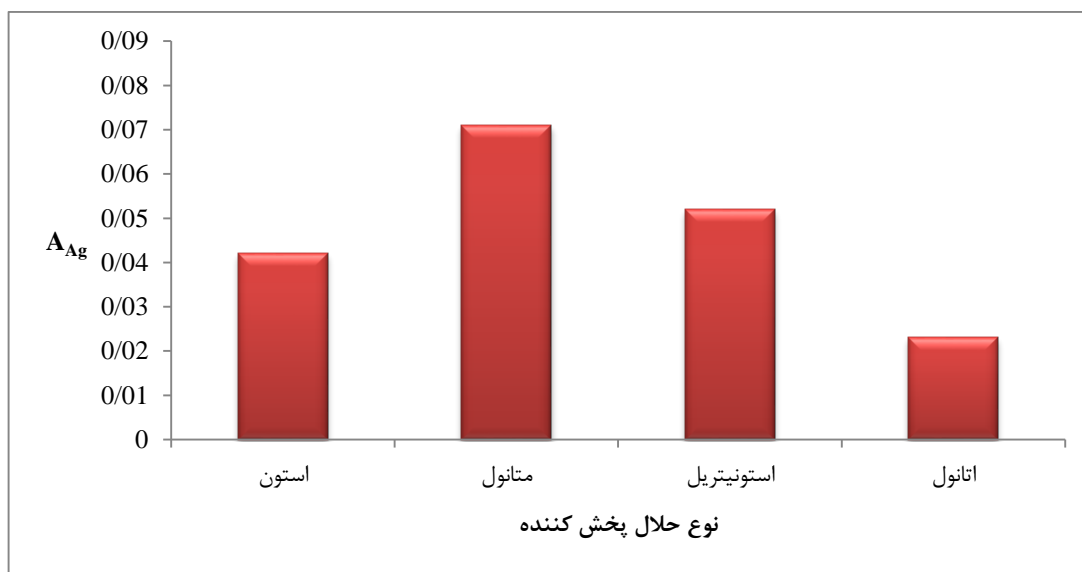
مهم‌ترین نکته در انتخاب حلال پخش کننده، امتزاج‌پذیری آن هم با فاز آلی (حلال استخراج) و هم با فاز آبی (نمونه آبی) است. برای این منظور، اثر حلال‌های مختلف شامل استون، متانول، اتانول و استونیتریل در میزان استخراج و پیش‌تغلیظ یون‌های نقره مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی، ۲/۰ میلی‌لیتر محلول نقره (I) با غلظت ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۳۱۵/۰ میکرولیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-3} \times 5/0$  مولار و ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر استاتی (۰/۱۰ مولار) با  $\text{pH}=5/0$  به یک بالون ۱۰/۰ میلی‌لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. سپس، مخلوط ۸۰۰/۰ میکرولیتر از هر کدام از حلال‌های استون، متانول، اتانول و استونیتریل (به عنوان حلال‌های پخش کننده) و ۲۰۰/۰ میکرولیتر کلروفرم (به عنوان حلال استخراج) توسط یک سرنگ ۲ میلی‌لیتری به سرعت به محلول‌های نمونه آبی حاوی یون نقره تزریق شد. بعد از انجام این کار، محلول‌های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. در این بررسی، مشاهدات نشان داد که به هنگام استفاده از اتانول به عنوان حلال پخش کننده، بعد از سانتریفیوژ کردن محلول نمونه تنها ۹۰/۰ میکرولیتر از فاز آلی ته‌نشین شد، در صورتی که موقع استفاده از سه حلال دیگر تقریباً ۱۳۰ میکرولیتر از فاز آلی ته‌نشین شد. سپس، ۸۰/۰ میکرولیتر از فاز آلی ته‌نشین شده به هنگام استفاده از اتانول و ۱۰۰/۰ میکرولیتر از فاز آلی ته‌نشین شده به هنگام استفاده از سه حلال پخش کننده دیگر توسط میکروپپیت برداشته شده و با اتانول به حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رسانده شد. در این مرحله محلول‌های رقیق شده به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آنها اندازه‌گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون نقره به دست آمد و سیگنال تجزیه‌ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد حاصل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۰)، شکل (۳-۱۵) و شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است.

## فصل سوم - تجربی

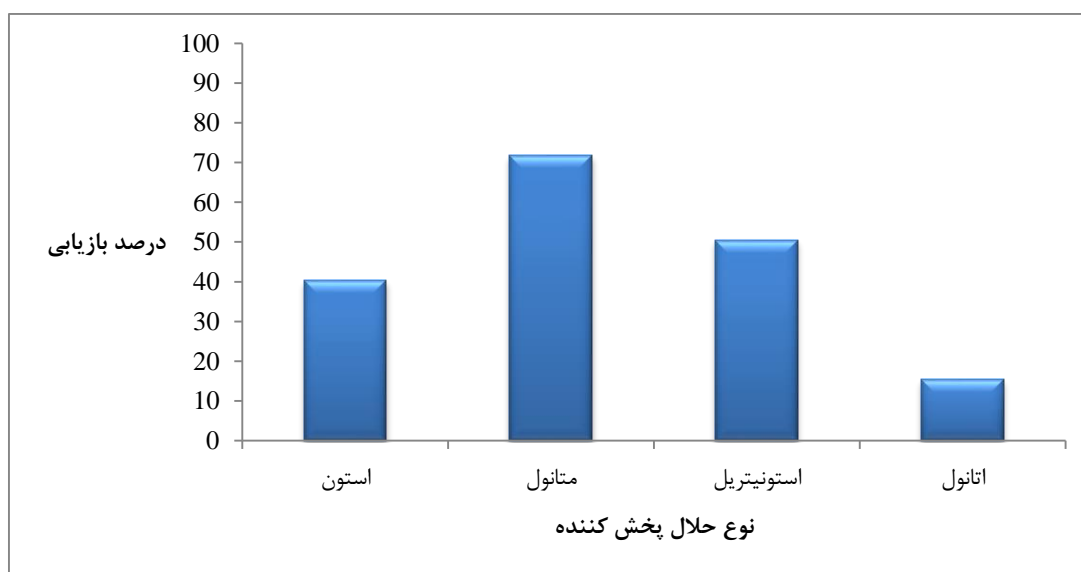
این نتایج نشان می‌دهد که بیشترین سیگنال تجزیه‌ای و درصد بازیابی در حضور متانول به دست می‌آید. همچنین بر طبق مشاهدات، به هنگام استفاده از این حلال پخش کننده محلول ابری بهتر و پایدارتری به دست آمد. به نظر می‌رسد که توانایی بیشتر متانول برای پخش قطرات کلروفورم در مقایسه با حلال‌های پخش کننده دیگر، باعث افزایش سطح تماس بین دو فاز می‌گردد، در نتیجه میزبان استخراج در این حالت بیشتر است. بنابراین در بررسی‌های بعدی از متانول به عنوان حلال پخش کننده استفاده گردید.

جدول (۳-۱۰): نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال پخش کننده بر روی اندازه‌گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشیو اسپکترومتری جذب اتمی

درصد بازیابی	A <sub>Ag</sub>	حجم فاز آلی برداشته شده توسط میکروپیپت	حجم فاز آلی ته‌نشین شده	نوع حلال پخش کننده
۴۰/۴	۰/۰۴۳	۱۰۰/۰	۱۳۰	استون
۷۱/۸	۰/۰۷۱	۱۰۰/۰	۱۳۰	متانول
۵۰/۵	۰/۰۵۲	۱۰۰/۰	۱۳۰	استونیتریل
۱۵/۵	۰/۰۲۳	۸۰/۰	۹۰	اتانول



شکل (۳-۱۵): بررسی اثر نوع حلال پخش کننده بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر استاتی (۰/۱۰ مولار) با pH=۵/۰، ۲۰۰/۰ میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)، ۸۰۰/۰ میکرولیتر از هر کدام از حلالهای پخش کننده استون، متانول، اتانول و استونیتریل.



شکل (۳-۱۶): بررسی اثر نوع حلال پخش کننده بر روی درصد بازیابی نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر استاتی (۰/۱۰ مولار) با pH=۵/۰، ۲۰۰/۰ میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)، ۸۰۰/۰ میکرولیتر از هر کدام از حلالهای پخش کننده استون، متانول، اتانول و استونیتریل.

### ۳-۱-۷-۶- بررسی اثر حجم حلال استخراج

پس از انتخاب کلروفرم به عنوان حلال استخراج، حجم آن در محدوده ۲۱۰/۰-۱۲۰/۰ میکرولیتر مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی، ۲/۰ میلی لیتر محلول نقره (I) با غلظت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۳۱۵/۰ میکرولیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-3} \times 5/0$  مولار و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر استاتی (۰/۱۰ مولار) با  $pH=5/0$  به یک بالون ۱۰/۰ میلی لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. مخلوط ۸۰۰/۰ میکرولیتر متانول (به عنوان حلال پخش کننده) و حجم‌های مختلفی از کلروفرم (به عنوان حلال استخراج) به طور جداگانه توسط یک سرنگ ۲ میلی لیتری به سرعت به محلول‌های نمونه آبی حاوی یون نقره تزریق شدند. بعد از انجام این کار، محلول‌های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل گردید. بعد از سانتریفیوژ نمودن این محلول، فاز آلی حاوی یون نقره ته‌نشین شد. سپس مطابق جدول (۳-۱۱)، برای حجم‌های مختلفی از فاز آلی ته‌نشین شده، حجم‌های متفاوتی از آن با میکروپیپت برداشته و تمامی آنها با اتانول به حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رقیق شدند. در این مرحله محلول به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه‌گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون نقره به دست آمد و سیگنال تجزیه‌ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد حاصل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۱)، شکل (۳-۱۷) و شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش حجم کلروفرم از ۱۲۰/۰ تا ۱۸۰/۰ میکرولیتر، سیگنال تجزیه‌ای افزایش، از ۱۸۰/۰ تا ۲۰۰/۰ میکرولیتر ثابت و در حجم‌های بالاتر کاهش می‌یابد. با نظر به اینکه بیشترین سیگنال تجزیه‌ای در حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر از کلروفرم به دست آمد و همچنین در بررسی‌های قبلی از این مقدار حجم استفاده شده بود، پس حجم بهینه حلال استخراج برای بررسی‌های بعدی ۲۰۰/۰ میکرولیتر انتخاب شد.

با افزایش حجم حلال استخراج، حجم فاز آلی ته‌نشین شده افزایش می‌یابد و با توجه به اینکه در همه آزمایش‌های مربوط به بهینه‌سازی، فاز آلی ته‌نشین شده تا حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر توسط اتانول رقیق می‌شود پس با افزایش حجم حلال استخراج، نسبت حجم فاز آلی ته‌نشین شده به حجم رقیق کننده افزایش می‌یابد. بنابراین ممکن است این گمان ایجاد شود که تغییر این نسبت، باعث تغییر بازده استخراج و سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره شود، اما در یک بررسی انجام گرفته، ملاحظه شد که پس از برداشتن حجم ثابت (۵۰/۰ میکرولیتر) از فاز آلی ته‌نشین شده و اضافه نمودن حجم‌های مختلفی از کلروفرم در محدوده ۲۰/۰-۸۰/۰ میکرولیتر به آن و رقیق کردن آن با اتانول تا حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر، سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره تغییر چندانی نمی‌کند. پس می‌توان گفت که تغییر نسبت ذکر شده، در تغییر میزان سیگنال‌های تجزیه‌ای تأثیر چندانی ندارد.

طبق رابطه (۱-۳)، در ابتدا با افزایش حجم حلال استخراج، میزان استخراج بیشتر می‌شود. بنابراین سیگنال‌های تجزیه‌ای نیز به تدریج افزایش می‌یابند و این روند تا حجم ۱۸۰/۰ میکرولیتر از حلال یعنی تا جاییکه حداکثر مقدار ممکن کمپلکس را استخراج نماید، برقرار است.

$$E = 1 - \frac{V_{aq}}{V_{aq} + K_d V_{org}} \quad (1-3)$$

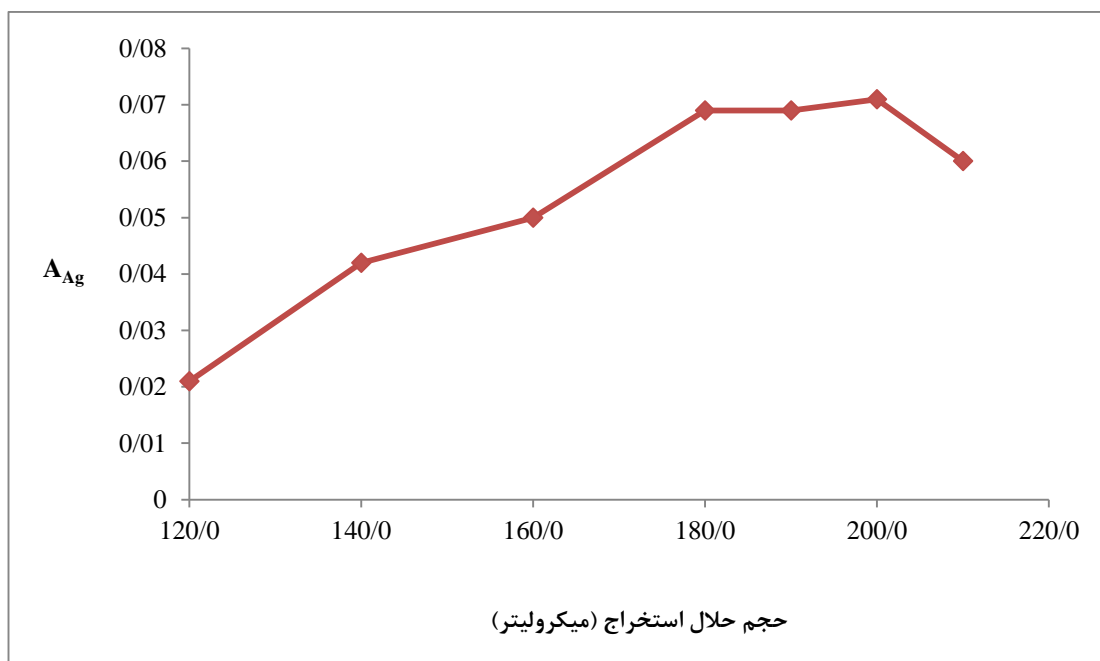
در رابطه فوق  $E$  و  $K_d$  به ترتیب کسر استخراج و ثابت توزیع آنالیت و  $V_{aq}$  و  $V_{org}$  نیز به ترتیب نشان دهنده حجم فاز آبی و حجم فاز آلی می‌باشند.

همچنین علت کاهش سیگنال‌های تجزیه‌ای در حجم‌های بالاتر نیز این است که در این محدوده، نسبت حجم حلال پخش کننده به حجم حلال استخراج کاهش می‌یابد، بنابراین حلال پخش کننده به خوبی نمی‌تواند قطرات حلال استخراج را در فاز آبی پخش کند و ممکن است قطرات موثر (قطرات ریز) برای استخراج کافی نباشند. بنابراین سطح تماس بین دو فاز آبی و آلی کمتر شده و میزان انتقال آنالیت به فاز آلی کاهش می‌یابد [۹۵].

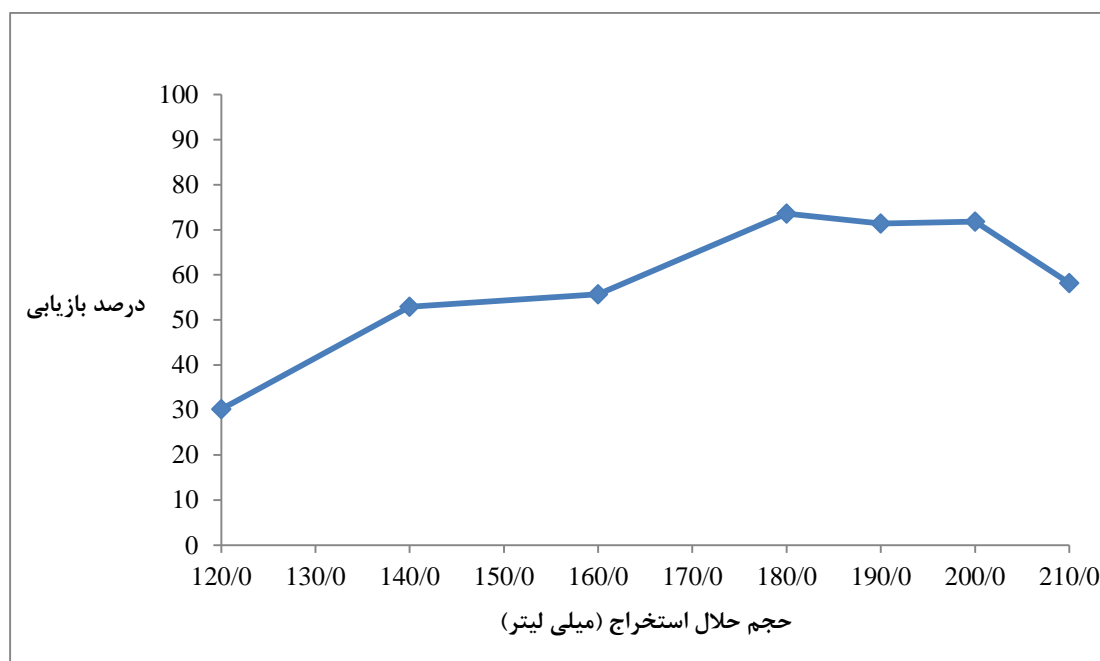
## فصل سوم - تجربی

جدول (۳-۱۱): نتایج حاصل از بررسی اثر حجم حلال استخراج بر روی اندازه‌گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع - مایع پخش‌یو اسپکترومتری جذب اتمی

درصد بازیابی	A <sub>Ag</sub>	حجم فاز آلی برداشته شده توسط میکروپیپت (میکرولیتتر)	حجم فاز آلی ته‌نشین شده (میکرولیتتر)	حجم حلال استخراج (میکرولیتتر)
۳۰/۲	۰/۰۲۱	۲۰/۰	۵۰/۰	۱۲۰/۰
۵۲/۹	۰/۰۴۲	۴۰/۰	۷۰/۰	۱۴۰/۰
۵۵/۷	۰/۰۵۰	۶۰/۰	۹۰/۰	۱۶۰/۰
۷۳/۶	۰/۰۶۹	۸۰/۰	۱۱۰/۰	۱۸۰/۰
۷۱/۴	۰/۰۶۹	۹۰/۰	۱۲۰/۰	۱۹۰/۰
۷۱/۸	۰/۰۷۱	۱۰۰/۰	۱۳۰/۰	۲۰۰/۰
۵۸/۲	۰/۰۶۰	۱۱۰/۰	۱۴۰/۰	۲۱۰/۰



شکل (۱۷-۳): بررسی اثر حجم حلال استخراج بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4}$   $1/6 \times$  مولار، محلول بافر استاتی با pH=۵/۰، حلال استخراج (کلروفرم) با حجم‌های مختلف در محدوده ۱۲۰/۰-۲۱۰/۰ میکرولیتر، ۸۰۰/۰ میکرولیتر حلال پخش کننده (استون).



شکل (۱۸-۳): بررسی اثر حجم حلال استخراج بر روی درصد بازیابی نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4}$   $1/6 \times$  مولار، محلول بافر استاتی با pH=۵/۰، حلال استخراج (کلروفرم) با حجم‌های مختلف در محدوده ۱۲۰/۰-۲۱۰/۰ میکرولیتر، ۸۰۰/۰ میکرولیتر حلال پخش کننده (استون).



### ۳-۱-۷-۷- اثر حجم حلال پخش کننده

بعد از انتخاب متانول به عنوان حلال پخش کننده، حجم آن در محدوده ۴۰۰/۰-۱۰۰۰/۰ میلی‌لیتر مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی، ۲/۰ میلی‌لیتر محلول نقره (I) با غلظت ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۳۱۵/۰ میکرولیتر محلول لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-3} \times 5/0$  مولار و ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر استاتی (۰/۱۰ مولار) با  $pH=5/0$  به یک بالون ۱۰/۰ میلی‌لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. حجم‌هایی در ناحیه ۶۰۰/۰-۱۲۰۰/۰ میکرولیتر حاوی ۲۰۰/۰ میکرولیتر کلروفرم (به عنوان حلال استخراج) و حجم‌های مختلفی از متانول (به عنوان حلال پخش کننده بهینه) جداگانه توسط یک سرنگ ۲ میلی‌لیتری به سرعت به محلول‌های نمونه آبی حاوی یون نقره تزریق شدند. بعد از انجام این کار، محلول‌های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. بعد از سانتریفیوژ نمودن این محلول، فاز آلی حاوی یون نقره ته‌نشین شد (لازم به ذکر است که برای تمامی حجم‌های حلال پخش کننده، ۱۳۰/۰ میکرو-لیتر از فاز آلی ته‌نشین گردید). سپس، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از فاز آلی ته‌نشین شده توسط میکروپپیت برداشته شده و با اتانول به حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رسید. در این مرحله محلول به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه‌گیری شد. سیگنال مربوط به محلول‌های شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون نقره به دست آمد و سیگنال تجزیه‌ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد حاصل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۲)، شکل (۳-۱۹) و شکل (۳-۲۰) نشان داده شده است.

نتایج نشان می‌دهند که با افزایش حجم متانول از ۴۰۰/۰ تا ۷۰۰/۰ میکرولیتر، سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد، از ۷۰۰/۰ تا ۸۰۰/۰ میکرولیتر ثابت است و سپس کاهش می‌یابد. با نظر به اینکه بیشترین سیگنال تجزیه‌ای در حجم‌های ۷۰۰/۰ تا ۸۰۰/۰ میکرولیتر از متانول به دست آمد، بنابراین برای رسیدن به یک محلول ابری بهتر، حجم بهینه حلال پخش کننده برای بررسی‌های بعدی ۷۵۰/۰

## فصل سوم - تجربی

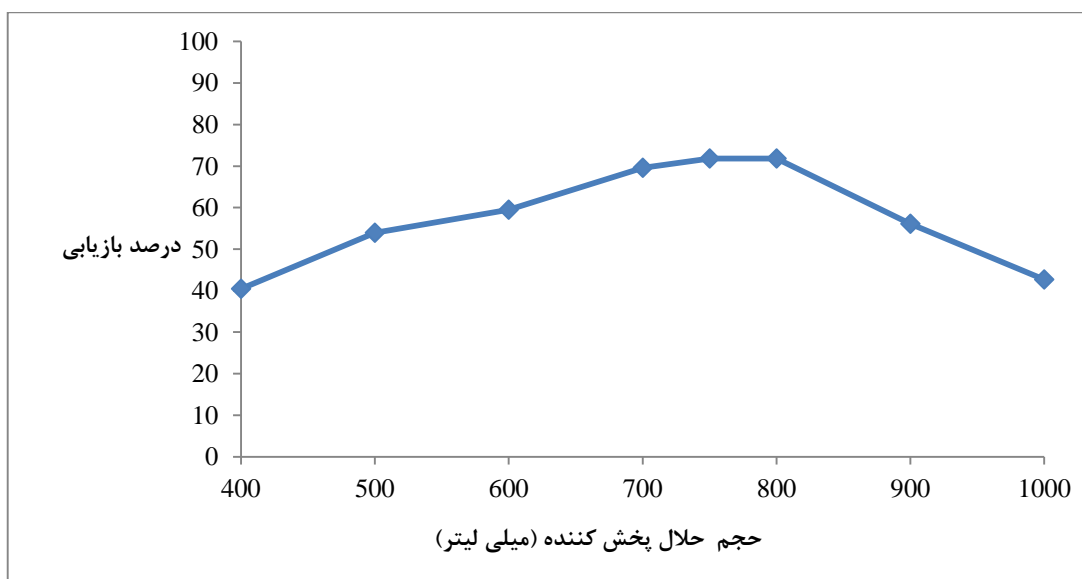
میکرولیتتر انتخاب شد. در حجم‌های پایین‌تر از حلال پخش‌کننده به علت کمتر بودن نسبت حجم حلال پخش‌کننده به حجم حلال استخراج، ممکن است تشکیل قطرات ریز برای استخراج کافی نباشند. علاوه بر این، ممکن است متانول قابل دسترس برای توزیع فاز کلروفرم در آب‌وجود نداشته باشد. بنابراین حلال پخش‌کننده قادر نیست که ذرات حلال استخراج را به خوبی پخش کند و محلول ابری به خوبی تشکیل نمی‌شود [۳۰ و ۹۶]. همچنین کاهش سیگنال‌های تجزیه‌ای در حجم‌های بالاتر از ۸۰۰/۰ میکرولیتتر می‌تواند ناشی از انحلال کمپلکس در فاز آبی با توجه به افزایش حجم متانول باشد که این امر منجر به توزیع کم کمپلکس در داخل قطرات حلال استخراج و بنابراین کاهش بازیابی استخراجی گردد [۹۷ و ۹۸].

جدول (۳-۱۲): نتایج حاصل از بررسی اثر حجم حلال پخش‌کننده بر روی اندازه‌گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخش‌شده اسپکترومتری جذب اتمی

درصد بازیابی	A <sub>Ag</sub>	حجم حلال پخش‌کننده
۴۰/۴	۰/۰۴۳	۴۰۰/۰
۵۳/۹	۰/۰۵۵	۵۰۰/۰
۵۹/۵	۰/۰۶۰	۶۰۰/۰
۶۹/۶	۰/۰۶۹	۷۰۰/۰
۷۱/۸	۰/۰۷۱	۷۵۰/۰
۷۱/۸	۰/۰۷۱	۸۰۰/۰
۵۶/۱	۰/۰۵۷	۹۰۰/۰
۴۲/۷	۰/۰۴۵	۱۰۰۰/۰



شکل (۳-۱۹): بررسی اثر حجم حلال پخش کننده بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر استاتی با  $pH=5/0$ ،  $200/0$  میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)، حلال پخش کننده (متانول) با حجم‌های مختلف در محدوده  $400/0-1000/0$  میکرولیتر.



شکل (۳-۲۰): بررسی اثر حجم حلال پخش کننده بر روی درصد بازیابی نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 1/6$  مولار، محلول بافر استاتی با  $pH=5/0$ ،  $200/0$  میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)، حلال پخش کننده (متانول) با حجم‌های مختلف در محدوده  $400/0-1000/0$  میکرولیتر.

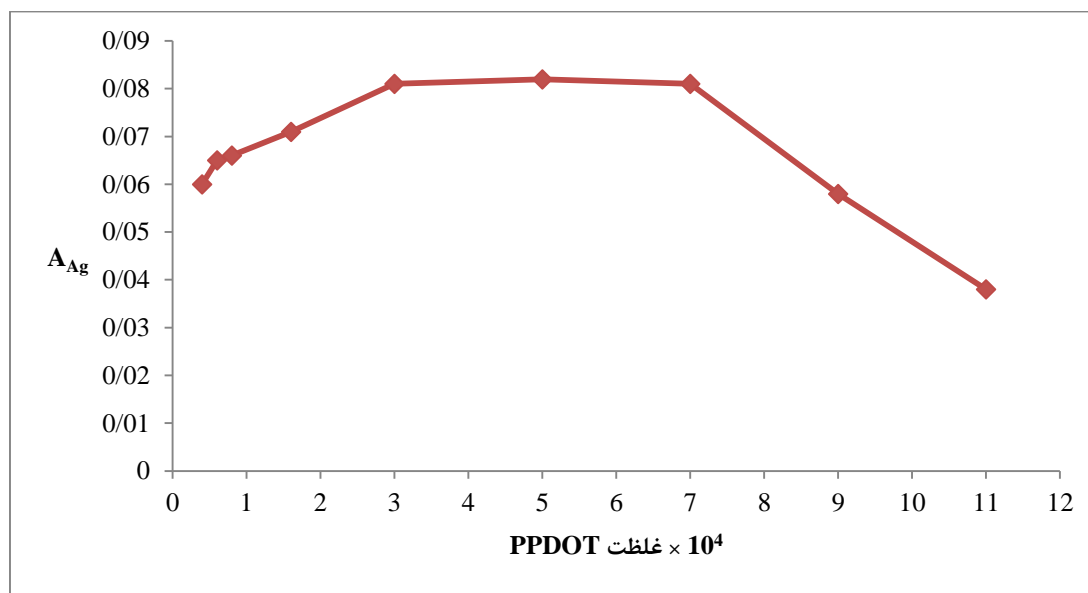
۳-۱-۷-۸- بررسی اثر غلظت لیگاند

اثر غلظت لیگاند PPDOT در محدوده  $10^{-3}$  تا  $10^{-5}$  مولار در میزان استخراج و پیش تغلیظ یون‌های نقره مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به این ترتیب بود که محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف لیگاند به همراه  $2/0$  میلی‌لیتر محلول نقره (I) با غلظت  $0/10$  میلی‌گرم بر لیتر و  $2/0$  میلی‌لیتر محلول بافر استاتی ( $0/10$  مولار) با  $pH=5/0$  به یک بالون  $10/0$  میلی‌لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. مخلوط  $750/0$  میکرولیتر متانول (به عنوان حلال پخش کننده) و  $200/0$  میکرولیتر کلروفرم (به عنوان حلال استخراج) توسط یک سرنگ  $2$  میلی‌لیتری به سرعت به محلول‌های نمونه آبی حاوی یون نقره تزریق شدند. بعد از انجام این کار، محلول‌های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. بعد از سانتریفیوژ نمودن این محلول، فاز آلی حاوی یون نقره ته‌نشین شد. سپس،  $100/0$  میکرولیتر از فاز آلی ته‌نشین شده توسط میکروپیت برداشته شده و با اتانول به حجم  $200/0$  میکرولیتر رسانده شد. در این مرحله محلول به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آناندازه‌گیری شد. سیگنال مربوط به محلول‌های شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون نقره به دست آمد و سیگنال تجزیه‌ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد حاصل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۳)، شکل (۳-۲۱) و شکل (۳-۲۲) نشان داده شده است.

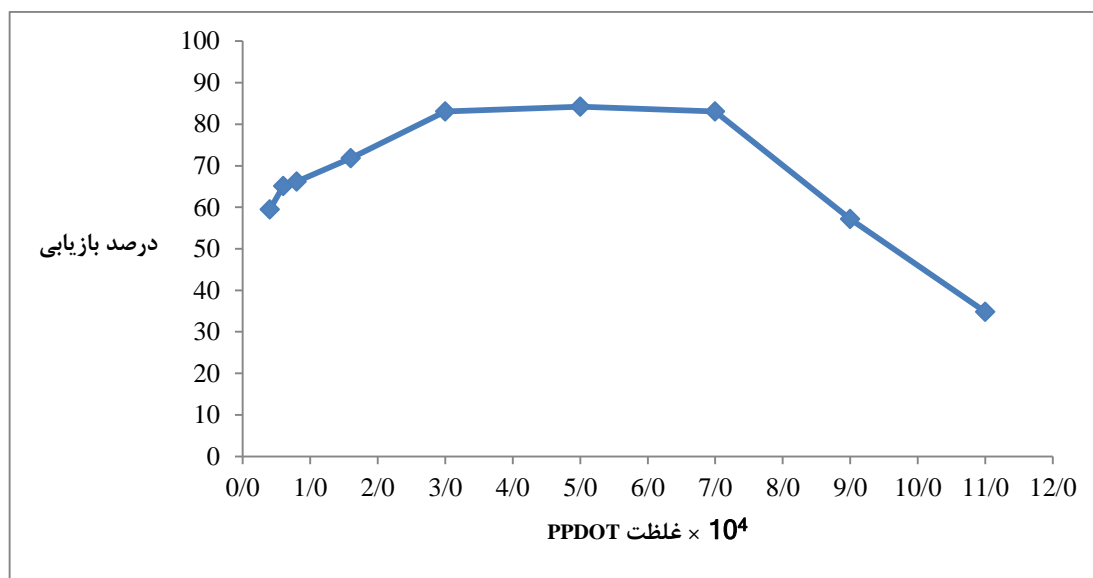
## فصل سوم - تجربی

جدول (۳-۱۳): نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت لیگاند بر روی اندازه‌گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشیشو اسپکترومتری جذب اتمی

درصد بازیابی	A <sub>Ag</sub>	غلظت PPDOT (مولار)
۵۹/۵	۰/۰۶۰	$۴/۰ \times ۱۰^{-۵}$
۶۵/۱	۰/۰۶۵	$۶/۰ \times ۱۰^{-۵}$
۶۶/۲	۰/۰۶۶	$۸/۰ \times ۱۰^{-۵}$
۷۱/۸	۰/۰۷۱	$۱/۶ \times ۱۰^{-۴}$
۸۳/۱	۰/۰۸۱	$۳/۰ \times ۱۰^{-۴}$
۸۴/۲	۰/۰۸۲	$۵/۰ \times ۱۰^{-۴}$
۸۳/۱	۰/۰۸۱	$۷/۰ \times ۱۰^{-۴}$
۵۷/۲	۰/۰۵۸	$۹/۰ \times ۱۰^{-۴}$
۳۴/۸	۰/۰۳۸	$۱/۱ \times ۱۰^{-۳}$



شکل (۳-۲۱): بررسی اثر غلظت لیگاند بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، محلول بافر استاتی با pH=۵/۰، ۲۰۰/۰ میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)، ۷۵۰/۰ میکرولیتر حلال پخش کننده (متانول).



شکل (۳-۲۲): بررسی اثر غلظت لیگاند بر روی درصد بازیابی نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر، محلول بافر استاتی با pH=۵/۰، ۲۰۰/۰ میکرو لیتر حلال استخراج (کلروفرم)، ۷۵۰/۰ میکرو لیتر حلال پخش کننده (متانول).

این نتایج نشان می دهند که با افزایش غلظت لیگاند تا  $۳/۰ \times ۱۰^{-۴}$  مولار، سیگنال تجزیه ای و درصد بازیابی به تدریج افزایش یافته، از  $۳/۰ \times ۱۰^{-۴}$  تا  $۷/۰ \times ۱۰^{-۴}$  مولار ثابت می شود و بالاخره بالاتر از  $۷/۰ \times ۱۰^{-۴}$  مولار کاهش می یابد. افزایش ابتدایی در استخراج امری کاملاً طبیعی است، زیرا با افزایش غلظت لیگاند، میزان تشکیل کمپلکس در فاز آبی افزایش می یابد و در نهایت باعث افزایش غلظت کمپلکس در فاز آلی می شود. سپس با افزایش غلظت لیگاند به علت مستقل شدن تشکیل کمپلکس از غلظت لیگاند و کامل شدن واکنش تشکیل کمپلکس، مقدار استخراج تا یک محدوده غلظتی مشخصی ثابت باقی می ماند [۴۴] و پس از آن در حضور غلظت مازاد لیگاند PPDOT میزان استخراج کمپلکس Ag-PPDOT کاهش می یابد و به تبع آن سیگنال تجزیه ای کم می شود. کاهش سیگنال تجزیه ای در غلظت های بالاتر PPDOT، ممکن است به دلیل استخراج آزاد باشد که می تواند به آسانی حجم کوچک از حلال استخراج را اشباع کند [۹۹]. بنابراین غلظت  $۵/۰ \times ۱۰^{-۴}$  مولار لیگاند PPDOT (نسبت مولی PPDOT به Ag برابر با  $۳/۱۶ \times ۱۰^۳$ ) به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد و در بررسی اثر

متغیرهای بعدی (به غیر از بررسی اثر حجم فاز آبی)، برای تهیه این غلظت ۱/۰ میلی لیتر از محلول این لیگاند با غلظت  $10^{-3} \times 5/0$  مولار برداشته و در بالون ۱۰/۰ میلی لیتری حاوی یون نقره (I) و بافر استاتی وارد شد و مخلوط توسط آب دو بار مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسانده شد.

### ۳-۱-۷-۹- بررسی اثر حجم فاز آبی

یکی دیگر از پارامترهای مهمی که بر روی درصد بازیابی تاثیر قابل توجهی دارد، حجم فاز آبی بود که در محدوده ۴/۰-۱۶/۰ میلی لیتر بررسی شد. در این بررسی، حجم‌هایی در ناحیه ۴/۰-۱۶/۰ میلی لیتر از محلول نقره (I) حاوی ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر و لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 5/0$  مولار به همراه محلول بافر استاتی با  $pH=5/0$  به لوله‌های آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شده و سپس هر یک از محلول‌ها با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شدند. مخلوط ۷۵/۰ میکرولیتر متانول (به عنوان حلال پخش کننده) و ۲۰۰/۰ میکرولیتر کلروفرم (به عنوان حلال استخراج) توسط یک سرنگ ۲ میلی لیتری به سرعت به محلول‌های نمونه آبی حاوی یون نقره تزریق شدند. بعد از انجام این کار، محلول‌های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. بعد از سانتریفیوژ نمودن این محلول، فاز آلی حاوی یون نقره ته‌نشین شد. سپس، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از فاز آلی ته‌نشین شده توسط میکروپیت برداشته شده و با اتانول به حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رسانده شد. در این مرحله محلول به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه‌گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون نقره به دست آمد و سیگنال تجزیه‌ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد به دست آمد. همچنین سیگنال‌های تصحیح شده برای نقره محاسبه شد، به این صورت که چون حجم فاز آلی ته‌نشین شده حاوی یون نقره (I) به ازای حجم‌های مختلف از فاز آبی، متفاوت بود و در تمامی موارد، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از آن با میکروپیت برداشته و با اتانول رقیق شد پس برای به دست آوردن

## فصل سوم - تجربی

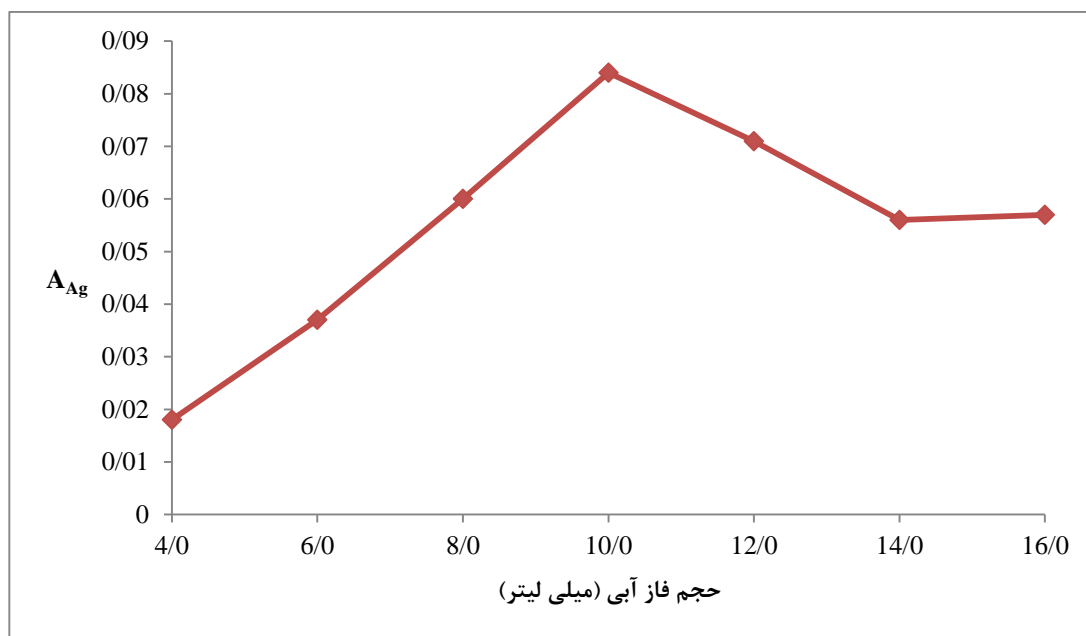
سیگنال‌های مربوط به نقره موجود در کل حجم فاز آلی ته‌نشین شده، سیگنال‌های تجزیه‌ای اندازه-گیری شده در حجم‌های مختلف از فاز آبی با توجه به جدول (۳-۱۴)، در ضرایب ۱/۱ تا ۱/۶ ضرب شد تا سیگنال‌های تصحیح شده به دست بیایند. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۴)، شکل (۳-۲۳) و شکل (۳-۲۴) نشان داده شده است. بر طبق بررسی‌های انجام شده، با افزایش حجم فاز آبی، حجم فاز آلی ته‌نشین شده به تدریج کاهش می‌یابد. همچنین نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که با افزایش حجم فاز آبی از ۴/۰ تا ۱۰/۰ میلی‌لیتر، سیگنال تجزیه‌ای و درصد بازیابی افزایش و در حجم‌های بالاتر کاهش می‌یابد. به طوریکه بیشترین مقدار سیگنال تجزیه‌ای و درصد بازیابی برای حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر به دست می‌آید. به همین خاطر، حجم بهینه فاز آبی در بررسی‌های بعدی برابر با ۱۰/۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. با افزایش حجم فاز آبی، مقدار میکروگرم نقره موجود در آن زیاد شده و لذا سیگنال‌های تجزیه‌ای نیز افزایش می‌یابد. علت کاهش سیگنال‌های تجزیه‌ای و درصد بازیابی در حجم‌های بالاتر از ۱۰ میلی‌لیتر، می‌تواند ناشی از دو علت باشد. یک علت آن، احتمالاً انحلال-پذیری بیشتر کلروفورم در فاز آبی و در نتیجه کاهش حجم فاز آلی ته‌نشین شده و علت دیگر آن، احتمالاً به دلیل پخش نشدن خوب حلال استخراج در حجم بالای فاز آبی می‌باشد.

جدول (۳-۱۴): نتایج حاصل از بررسی اثر حجم فاز آبی بر روی اندازه‌گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخش‌شده اسپکترومتری جذب اتمی

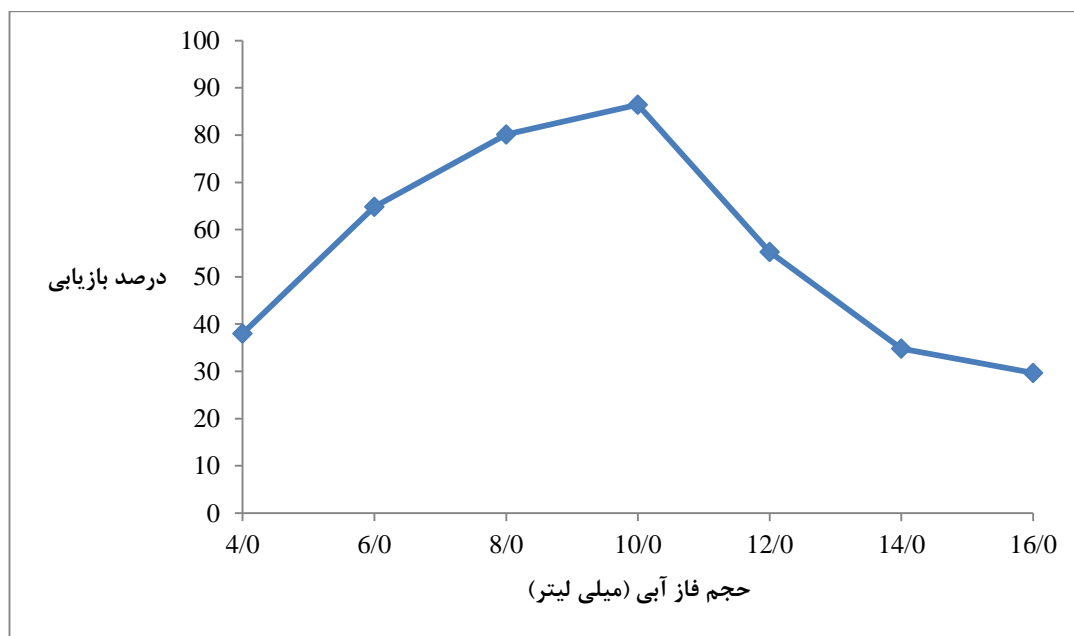
حجم فاز آبی (میلی‌لیتر)	حجم فاز آلی ته‌نشین شده (میکرولیتر)	A <sub>Ag</sub>	سیگنال‌های تصحیح شده	درصد بازیابی
۴/۰	۱۶۰/۰ ± ۵	۰/۰۱۸	۰/۰۲۹	۳۸/۰
۶/۰	۱۵۰/۰ ± ۵	۰/۰۳۷	۰/۰۵۶	۶۴/۸
۸/۰	۱۴۰/۰ ± ۵	۰/۰۶۰	۰/۰۸۴	۸۰/۱
۱۰/۰	۱۳۰/۰ ± ۵	۰/۰۸۴	۰/۱۰۹	۸۶/۴
۱۲/۰	۱۲۰/۰ ± ۵	۰/۰۷۱	۰/۰۸۵	۵۵/۳
۱۴/۰	۱۱۵/۰ ± ۵	۰/۰۵۶	۰/۰۶۴	۳۴/۸
۱۶/۰	۱۱۰/۰ ± ۵	۰/۰۵۷	۰/۰۶۳	۲۹/۷



## فصل سوم - تجربی



شکل (۳-۲۳): بررسی اثر حجم فاز آبی بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $۱۰^{-۴} \times ۵/۰$  مولار، محلول بافر استاتی با  $pH=۵/۰$ ،  $۲۰۰/۰$  میکرو-لیتر حلال استخراج (کلروفرم)،  $۷۵۰/۰$  میکرولیتر حلال پخش کننده (متانول).



شکل (۳-۲۴): بررسی اثر حجم فاز آبی بر روی درصد بازیابی نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $۱۰^{-۴} \times ۵/۰$  مولار، محلول بافر استاتی با  $pH=۵/۰$ ،  $۲۰۰/۰$  میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)،  $۷۵۰/۰$  میکرولیتر حلال پخش کننده (متانول).

### ۳-۱-۷-۱۰- بررسی اثر زمان استخراج

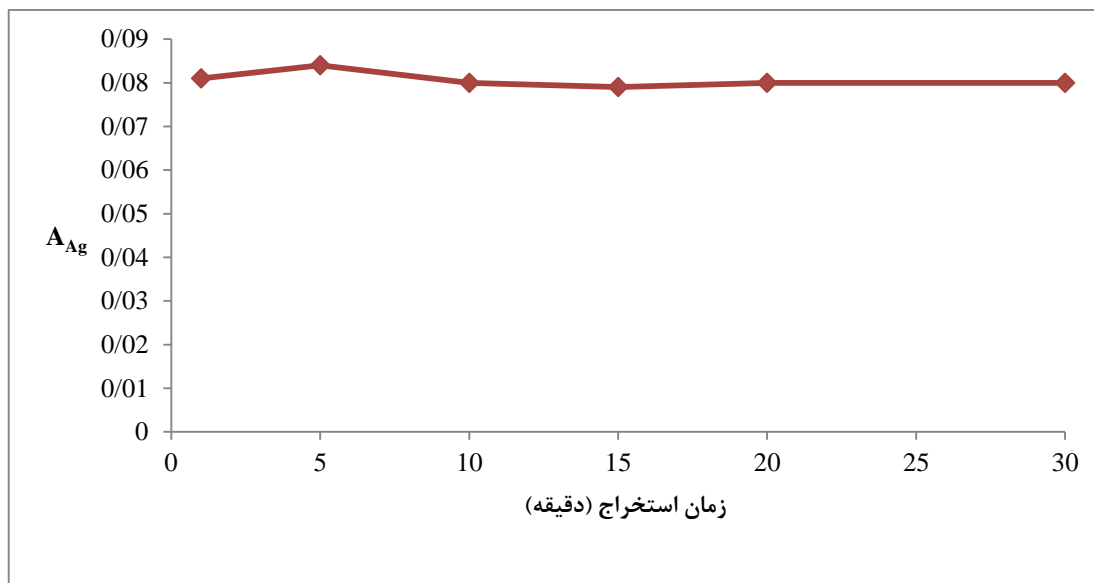
در این مرحله اثر زمان استخراج در محدوده ۳۰-۱ دقیقه در پیش تغلیظ یون نقره (I) مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در فصل دوم ذکر شد، زمان استخراج به صورت فاصله زمانی بین تزریق مخلوط حلال‌های استخراج و پخش کننده تا لحظه شروع سانتریفیوژ تعریف می‌شود. در این بررسی ۲/۰ میلی‌لیتر محلول نقره (I) با غلظت ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-3} \times 5$  مولار و ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر استاتی با  $pH=5/0$  به یک بالون ۱۰/۰ میلی‌لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. مخلوط ۷۵۰/۰ میکرولیتر متانول (به عنوان حلال پخش کننده) و ۲۰۰/۰ میکرولیتر کلروفرم (به عنوان حلال استخراج) توسط یک سرنگ ۲ میلی‌لیتری به سرعت به محلول‌های نمونه آبی حاوی یون نقره تزریق شدند. بعد از انجام این کار، محلول‌های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. سپس برای هر کدام از محلول‌ها یک زمان استخراج در محدوده ۳۰-۱ دقیقه در نظر گرفته شد. بعد از سانتریفیوژ نمودن این محلول‌ها، فاز آلی حاوی یون نقره ته‌نشین شد. سپس، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از فاز آلی ته‌نشین شده توسط میکروپیپت برداشته شده و با اتانول به حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رسانده شد. در این مرحله محلول به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه‌گیری شد. سیگنال مربوط به محلول‌های شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون نقره به دست آمد و سیگنال تجزیه‌ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد حاصل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۵)، شکل (۳-۲۵) و شکل (۳-۲۶) نشان داده شده است.

بررسی نتایج نشان می‌دهد که با تغییر زمان استخراج سیگنال تجزیه‌ای نقره تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند. همانطور که در فصل دوم اشاره شد، علت آن، این است که حلال استخراج می‌تواند بعد از تزریق مخلوط حلال‌های استخراج و پخش کننده در فاز آبی به خوبی پخش شود و سطح تماس بین دو

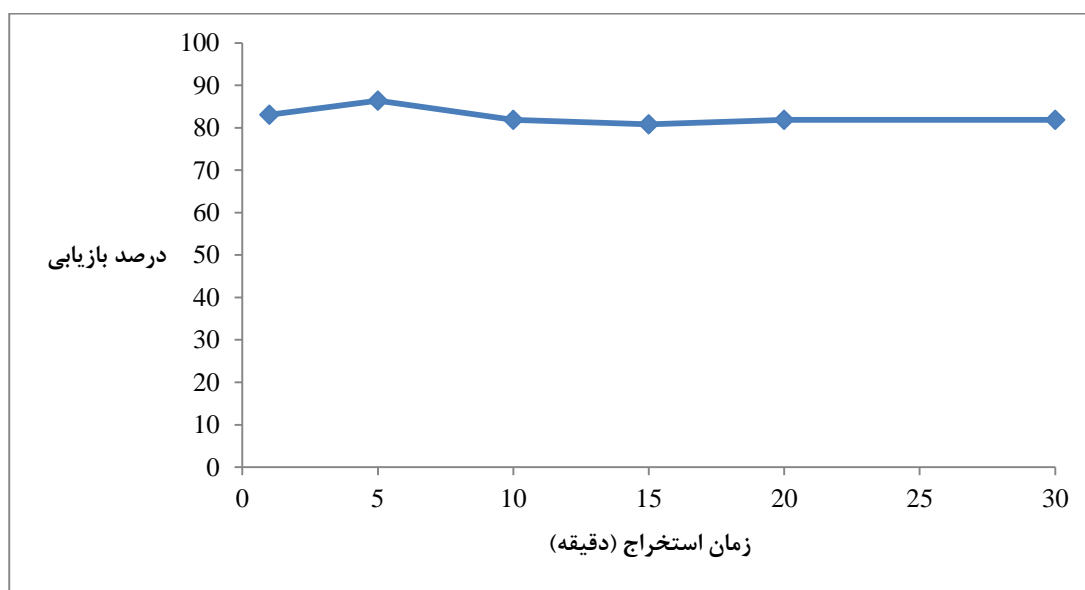
فاز آبی و آلی بینهایت بزرگ می‌شود. در نتیجه آنالیت به طور سریع از فاز آبی به فاز استخراج منتقل و سپس حالت تعادل سریعا برقرار می‌شود. بنابراین زمان استخراج خیلی کوتاهی به دست می‌آید. این، یکی از ویژگی‌های قابل توجه در روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی می‌باشد [۷۴]. با نظر به اینکه در بررسی‌های قبلی ۵ دقیقه به عنوان زمان استخراج در نظر گرفته شده بود پس در بررسی‌های بعدی نیز همان ۵ دقیقه منظور شد.

جدول (۳-۱۵): نتایج حاصل از بررسی اثر زمان استخراج بر روی اندازه‌گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشیو اسپکترومتری جذب اتمی

درصد بازیابی	$A_{Ag}$	زمان استخراج (دقیقه)
۸۳/۱	۰/۰۸۱	۱
۸۶/۴	۰/۰۸۴	۵
۸۱/۹	۰/۰۸۰	۱۰
۸۰/۸	۰/۰۷۹	۱۵
۸۱/۹	۰/۰۸۰	۲۰
۸۱/۹	۰/۰۸۰	۳۰



شکل (۳-۲۵): بررسی اثر زمان استخراج بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 5/0$  مولار، محلول بافر استاتی با  $pH=5/0$ ،  $200/0$  میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)،  $750/0$  میکرولیتر حلال پخش کننده (متانول).



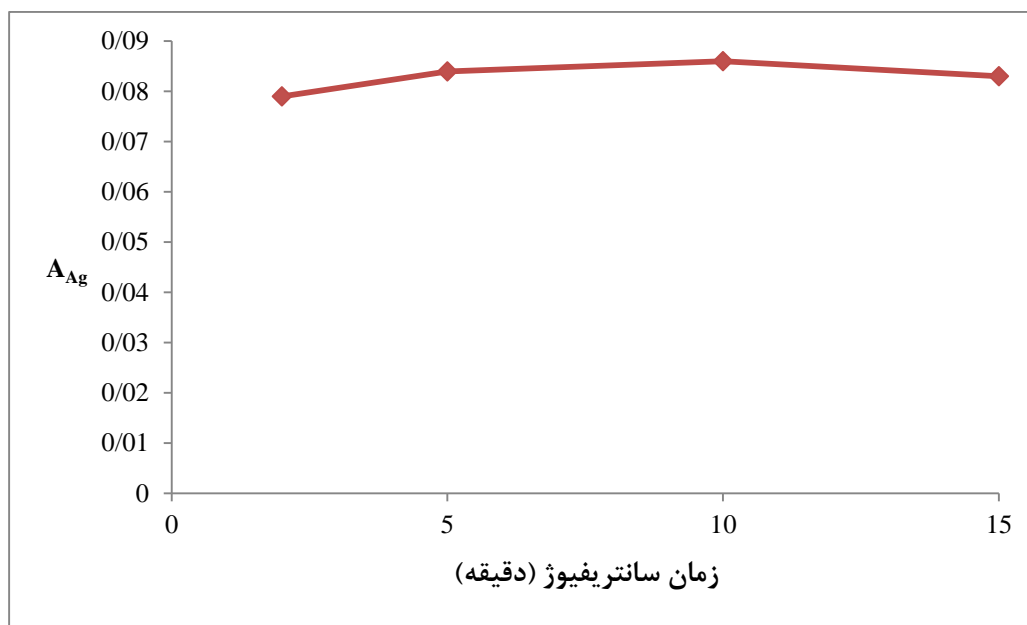
شکل (۳-۲۶): بررسی اثر زمان استخراج بر روی درصد بازیابی نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 5/0$  مولار، محلول بافر استاتی با  $pH=5/0$ ،  $200/0$  میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)،  $750/0$  میکرولیتر حلال پخش کننده (متانول).

۳-۱-۷-۱۱- بررسی اثر زمان سانتریفیوژ

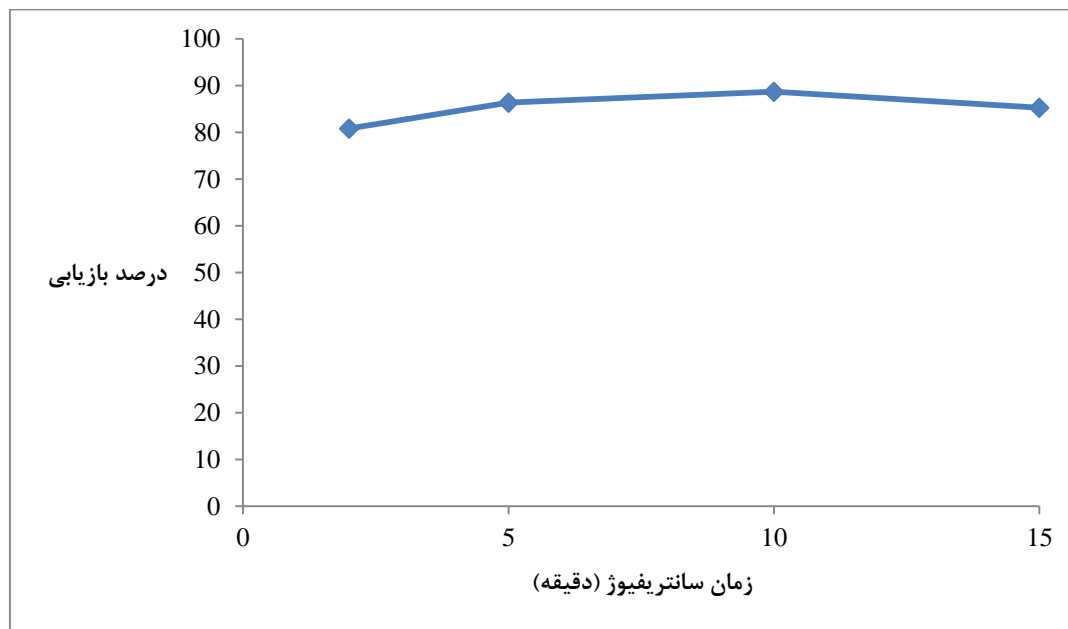
در این مرحله تاثیر زمان سانتریفیوژ در پیش تغلیظ یون نقره (I) در محدوده ۱۵-۲ دقیقه (با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی ۲/۰ میلی لیتر محلول نقره (I) با غلظت ۰/۱۰ میلی گرم بر لیتر، ۱/۰ میلی لیتر لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-3} \times 5$  مولار و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر استاتی با  $pH=5/0$  به یک بالون ۱۰/۰ میلی لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. مخلوط ۷۵۰/۰ میکرو-لیتر متانول (به عنوان حلال پخش کننده) و ۲۰۰/۰ میکرولیتر کلروفرم (به عنوان حلال استخراج) توسط یک سرنگ ۲ میلی لیتری به سرعت به محلولهای نمونه آبی حاوی یون نقره تزریق شدند. بعد از انجام این کار، محلولهای نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. بعد از انجام استخراج، برای هر کدام از محلولهای حاوی یون نقره (I) یک زمان سانتریفیوژ بین ۱۵-۲ دقیقه در نظر گرفته شد. بعد از سانتریفیوژ نمودن این محلولها، فاز آلی حاوی یون نقره ته نشین شد. سپس، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از فاز آلی ته نشین شده توسط میکروپیپت برداشته شده و با اتانول به حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رسانده شد. در این مرحله محلول به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون نقره به دست آمد و سیگنال تجزیه ای از تفاوت سیگنالهای نمونه و شاهد محاسبه شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۶)، شکل (۳-۲۷) و شکل (۳-۲۸) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۶): نتایج حاصل از بررسی اثر زمان سانتریفیوژ بر روی اندازه گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشو اسپکترومتری جذب اتمی

درصد بازیابی	$A_{Ag}$	زمان سانتریفیوژ (دقیقه)
۸۰/۸	۰/۰۷۹	۲
۸۶/۴	۰/۰۸۴	۵
۸۸/۷	۰/۰۸۶	۱۰
۸۵/۳	۰/۰۸۳	۱۵



شکل (۳-۲۷): بررسی اثر زمان سانتریفیوژ بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $۱۰^{-۴} \times ۵/۰$  مولار، محلول بافر استاتی با  $pH=۵/۰$ ،  $۲۰۰/۰$  میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)،  $۷۵۰/۰$  میکرولیتر حلال پخش کننده (متانول).



شکل (۳-۲۸): بررسی اثر زمان سانتریفیوژ بر روی درصد بازیابی نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $۱۰^{-۴} \times ۵/۰$  مولار، محلول بافر استاتی با  $pH=۵/۰$ ،  $۲۰۰/۰$  میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)،  $۷۵۰/۰$  میکرولیتر حلال پخش کننده (متانول).

بررسی نتایج نشان می‌دهد که با تغییر زمان سانتریفیوژ، سیگنال تجزیه‌ای نقره تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند. علت آن، به احتمال زیاد چگالی بیشتر حلال استخراج و تمایل فاز آلی برای ته-نشینی است. بنابراین عملاً زمان سانتریفیوژ در میزان سیگنال‌های تجزیه‌ای بی‌تاثیر است. با نظر به اینکه در بررسی‌های قبلی ۵ دقیقه به عنوان زمان سانتریفیوژ در نظر گرفته شده بود، پس در بررسی‌های بعدی نیز همان ۵ دقیقه منظور شد.

### ۳-۱-۷-۱۲- بررسی اثر قدرت یونی

تأثیر قدرت یونی بر حساسیت و جذب محلول پیش تغلیظ شده با استفاده از پتاسیم نیترات در گستره غلظتی ۰/۶۰-۰/۰۰ مولار (برای تثبیت قدرت یونی) مورد بررسی قرار گرفت. ۲/۰ میلی‌لیتر محلول نقره (I) با غلظت ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-3} \times 5$  مولار و ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر استاتی با  $pH=5/0$  به همراه غلظت‌های مختلف از نمک پتاسیم نیترات در گستره غلظتی ۰/۶۰-۰/۰۰ مولار به یک بالون ۱۰/۰ میلی‌لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. مخلوط ۷۵۰/۰ میکرولیتر متانول (به عنوان حلال پخش کننده) و ۲۰۰/۰ میکرولیتر کلروفرم (به عنوان حلال استخراج) توسط یک سرنگ ۲ میلی‌لیتری به سرعت به محلول‌های نمونه آبی حاوی یون نقره تزریق شدند. بعد از انجام این کار، محلول‌های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. بعد از سانتریفیوژ نمودن این محلول‌ها، فاز آلی حاوی یون نقره ته‌نشین شد. سپس، ۱۰۰/۰ میکرولیتر از فاز آلی رته-نشین شده توسط میکروپیت برداشته شده و با اتانول به حجم ۲۰۰/۰ میکرولیتر رسانده شد. در این مرحله محلول به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال آن اندازه‌گیری شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز همانند شرایط بالا در غیاب یون نقره و پتاسیم نیترات به دست آمد و سیگنال

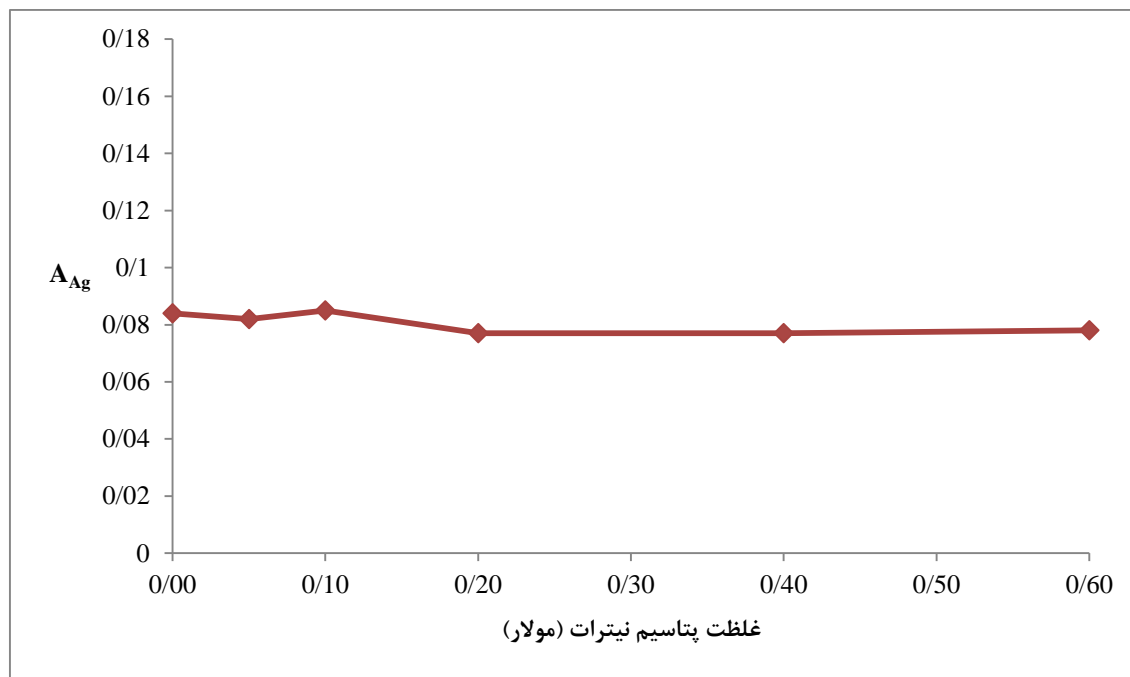
تجزیه‌ای از تفاوت سیگنال نمونه و شاهد حاصل شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۷)، شکل (۳-۲۹) و شکل (۳-۳۰) نشان داده شده است.

نتایج حاصله نشان می‌دهد که قدرت یونی تاثیر چندانی بر سیگنال‌های جذب اتمی نقره بعد از پیش‌تغلیظ با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی ندارد. قدرت یونی می‌تواند بر روی سینتیک تشکیل کمپلکس، تعادل تشکیل کمپلکس و تعادل استخراج موثر باشد. با توجه به اینکه تشکیل کمپلکس از نظر سینتیکی بسیار سریع می‌باشد (بخش ۳-۱-۴)، قدرت یونی تاثیری بر روی آن ندارد. همچنین در تعادل تشکیل کمپلکس، بار در دو طرف تعادل یکسان است در نتیجه، افزودن نمک نمی‌تواند این تعادل را به یکی از طرفین جابه‌جا کند. از طرفی دیگر، چون گونه‌های موجود در دو طرف تعادل استخراج بدون بار هستند قدرت یونی در این مورد هم تاثیری ندارد. در نتیجه، کلا قدرت یونی در روند استخراج بی‌تاثیر است. بنابراین آزمایش‌ها بدون افزودن نمک انجام شدند.

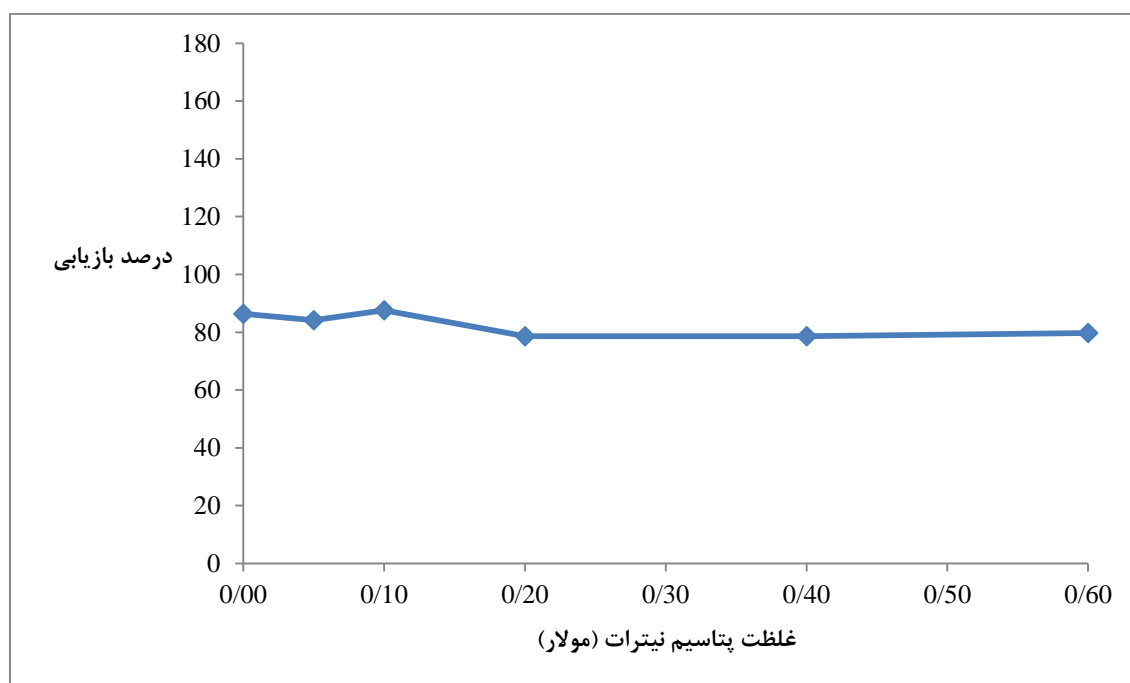
جدول (۳-۱۷): نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی بر روی اندازه‌گیری نقره با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشیو اسپکترومتری جذب اتمی

درصد بازیابی	A <sub>Ag</sub>	غلظت نمک پتاسیم نیترات (مولار)
۸۶/۴	۰/۰۸۴	۰/۰۰
۸۴/۲	۰/۰۸۲	۰/۰۵
۸۷/۶	۰/۰۸۵	۰/۱۰
۷۸/۶	۰/۰۷۷	۰/۲۰
۷۸/۶	۰/۰۷۷	۰/۴۰
۷۹/۷	۰/۰۷۸	۰/۶۰





شکل (۳-۲۹): بررسی اثر قدرت یونی بر روی سیگنال‌های تجزیه‌ای نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $۵/۰ \times ۱۰^{-۴}$  مولار، محلول بافر استاتی با  $pH=۵/۰$ ،  $۲۰۰/۰$  میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)،  $۷۵۰/۰$  میکرولیتر حلال پخش کننده (متانول).



شکل (۳-۳۰): بررسی اثر قدرت یونی بر روی درصد بازیابی نقره، شرایط: محلول نقره (I) با غلظت ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، لیگاند PPDOT با غلظت  $۵/۰ \times ۱۰^{-۴}$  مولار، محلول بافر استاتی با  $pH=۵/۰$ ،  $۲۰۰/۰$  میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)،  $۷۵۰/۰$  میکرولیتر حلال پخش کننده (متانول).

۳-۱-۸- شرایط بهینه میکرواستخراج مایع- مایع پخشی نقره

با توجه به بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر میکرواستخراج مایع- مایع پخشی محلول آبینقره (I)، شرایط بهینه زیر انتخاب و در رسم منحنی درجه‌بندی مورد استفاده قرار گرفت که در جدول (۳-۱۸) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۸): شرایط بهینه میکرواستخراج مایع- مایع پخشی نقره

۵/۰	pH
استاتی (۰/۱ مولار)	نوع بافر
۲/۰	حجم بافر (میلی لیتر)
کلروفرم	نوع حلال استخراج
متانول	نوع حلال پخش کننده
۲۰۰/۰	حجم حلال استخراج (میکرو لیتر)
۷۵۰/۰	حجم حلال پخش کننده (میکرو لیتر)
$۵/۰ \times ۱۰^{-۴}$	غلظت لیگاند (مولار)
۱۰/۰	حجم نمونه آبی (میلی لیتر)
۵	زمان استخراج (دقیقه)
۵	زمان سانتریفیوژ (دقیقه)

۳-۱-۹- رسم منحنی درجه‌بندی پیش تغلیظ

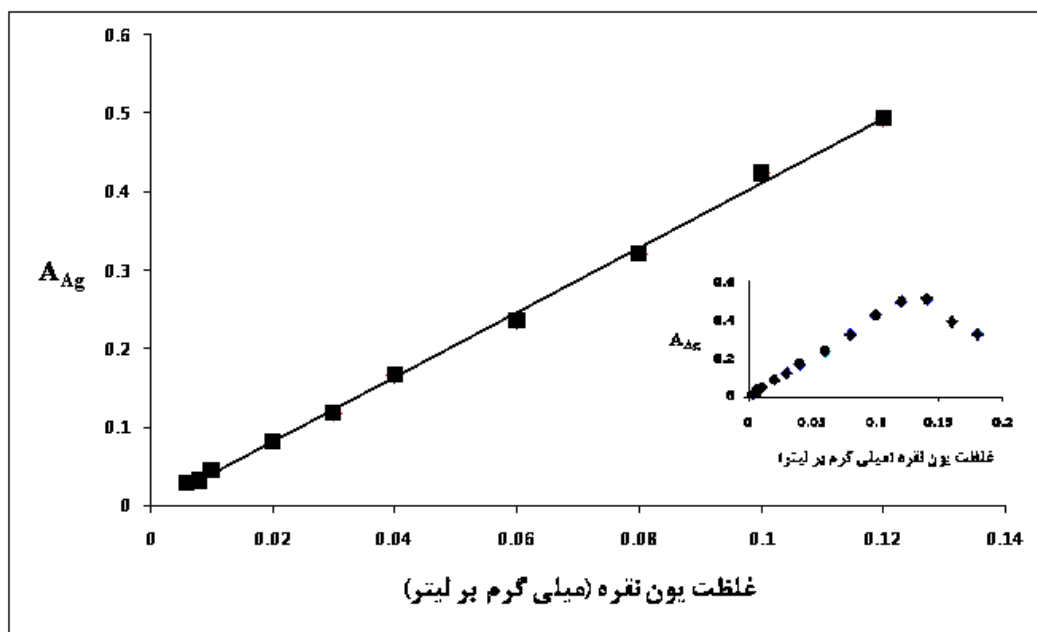
در شرایط بهینه از پارامترهای شیمیایی، منحنی درجه‌بندی برای اندازه‌گیری یون نقره به دست آمد. روش کار به این صورت بود که ابتدا محلول‌هایی با حجم ۱۰/۰ میلی لیتر شامل حجم‌های معینی از یون نقره (I) که حاوی ۱/۸-۰/۰۳ میکروگرم از این یون بودند، تهیه شدند. برای تهیه این محلول‌ها، ۱/۰ میلی لیتر محلول لیگاند با غلظت  $۱۰^{-۳} \times ۵/۰$  مولار و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر استاتی (۰/۱۰

## فصل سوم - تجربی

مولار) با  $pH=5/0$  به بالون  $10/0$  میلی لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شدند و سپس مخلوط حاصل به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. پس از تزریق مخلوط حلال استخراج و حلال پخش کننده، استخراج تحت شرایط بهینه برای هر کدام از غلظت‌ها انجام شد و سیگنال تجزیه‌ای حاصله بر حسب غلظت اولیه گونه در فاز آبی رسم گردید.

جدول (۳-۱۹): سیگنال‌های تجزیه‌ای به دست آمده برای غلظت‌های مختلف یون نقره (I) در محدوده  $0/0060-0/18$  میلی گرم بر لیتر.

$A_{Ag}$	غلظت یون نقره (I)
0/029	0/0060
0/032	0/0080
0/045	0/010
0/082	0/020
0/118	0/030
0/166	0/040
0/235	0/060
0/321	0/080
0/423	0/10
0/493	0/12
0/508	0/14
0/391	0/16
0/324	0/18



شکل (۳-۳۱): منحنی درجه‌بندی برای نقره، شرایط: لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-4} \times 5/0$  مولار، محلول بافر استاتی با  $pH=5/0$ ،  $20/0$  میکرولیتر حلال استخراج (کلروفرم)،  $75/0$  میکرولیتر حلال پخش کننده (متانول).

نتایج به دست آمده از این بررسی در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۳۱) نشان می‌دهند که در گستره غلظتی  $0/0060-0/12$  میلی‌گرم بر لیتر، رابطه خطی بین سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده و غلظت یون نقره در محلول وجود دارد. معادله بهترین خط از روش همبستگی حداقل مربعات برای مقادیر غلظت و سیگنال تجزیه‌ای مربوط به استخراج یون نقره به صورت زیر به دست آمد.

$$A = 4.111 C_{Ag} - 0.000 \quad R^2 = 0.9984$$

که در آن  $C_{Ag}$ ، غلظت نقره (I) در فاز آبی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و  $A$ ، سیگنال جذب اتمی نقره در طول موج  $328/1$  نانومتر می‌باشند.

۳-۱-۱۰- بررسی اثر مزاحمت

برای بررسی قابلیت کاربرد روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی در اندازه‌گیری نقره (I) در نمونه‌های حقیقی، اثر مزاحمت‌های احتمالی کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف در پیش‌تخلیظ عنصر نقره با استفاده از این روش و اندازه‌گیری آن توسط دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی شعله مورد استفاده قرار گرفت. روش کار در بررسی اثر مزاحمت‌ها به صورت زیر بود:

ابتدا سیگنال محلول نمونه در غیاب گونه مزاحم اندازه‌گیری شد. به این صورت که ۲/۰ میلی‌لیتر محلول نقره (I) با غلظت ۰/۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-3}$  × ۵/۰ مولار و ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر استاتی با pH=۵/۰ به یک بالون ۱۰/۰ میلی‌لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. در مرحله بعد عمل استخراج بر روی این محلول‌ها تحت شرایط بهینه انجام گرفت. سیگنال تجزیه‌ای به دست آمده ۳ بار اندازه‌گیری شد و میانگین سیگنال‌ها و انحراف استاندارد محاسبه شد. محدوده قابل قبول برای نوسان سیگنال، با توجه به رابطه  $\bar{A} \pm 3S$  (که در این رابطه  $\bar{A}$  میانگین و  $S$  انحراف استاندارد سیگنال‌های اندازه‌گیری شده است) به دست آمد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت احتمالی هر گونه، یون مورد نظر با نسبت ۱۰۰۰۰ برابر وزنی- وزنی، نسبت به یون نقره (I) به محلول اولیه اضافه شد. در مرحله بعد بر روی این محلول عمل استخراج صورت گرفت و سیگنال تجزیه‌ای مربوط به آن به دست آمد. اگر سیگنال تجزیه‌ای به دست آمده در حضور گونه مورد نظر در دامنه  $\bar{A} \pm 3S$  قرار می‌گرفت به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست. در غیر این صورت نسبت وزنی گونه مزاحم آنقدر کاهش داده می‌شد تا سیگنال تجزیه‌ای در دامنه  $\bar{A} \pm 3S$  قرار گیرد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۰) نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که تعداد زیادی از گونه‌ها هنگامی که به اندازه ۱۰۰۰۰ برابر وزنی- وزنی نسبت به یون نقره در نمونه حضور داشته باشند، در تعیین آن مزاحمت جدی ایجاد نمی‌کنند. تنها مزاحمت مشاهده شده از سوی

## فصل سوم - تجربی

کاتیون  $Al^{3+}$  در نسبت غلظتی ۲۰ برابر وزنی- وزنی نسبت به یون نقره مشاهده گردید. اثر مزاحمت این کاتیون هم با اضافه نمودن آنیون  $F^{-}$  به عنوان عامل استتار کننده با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر (۵۰۰۰ برابر وزنی- وزنی نسبت به یون نقره) برطرف شد. بنابراین، این کاتیون در حضور آنیون  $F^{-}$  تا نسبت غلظتی ۸۰۰ برابر وزنی- وزنی یون نقره در اندازه گیری آن، ایجاد مزاحمت نکرد. البته در نمونه های حقیقی مختلف بررسی شده برای اندازه گیری نقره، مزاحمتی از سوی این کاتیون مشاهده نگردید.

جدول (۳-۲۰): نتایج حاصل از بررسی اثر گونه های مزاحم در اندازه گیری یون نقره با غلظت ۰/۰۲۰ میلی گرم بر لیتر

حد مجاز گونه مزاحم (w/w)	گونه شیمیایی مورد بررسی
۱۰۰۰۰	$Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, F^{-}, Cl^{-}, NO_3^{-}, NO_2^{-}, H_2PO_4^{-}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, HCO_3^{-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, Citrate, SCN^{-}, C_2O_4^{2-}$
۵۰۰۰	$HSO_4^{-}$
۱۰۰۰	$Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, I^{-}, CH_3COO^{-}, S_2O_5^{2-}$
۸۰۰	$Zn^{2+}$
۵۰۰	$Fe^{2+}, Fe^{3+}$
۱۰۰	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, CN^{-}$
۲۰	$Al^{3+}$

۳-۱-۱۱- حد تشخیص<sup>۱</sup>

حد تشخیص نظری روش را می توان با استفاده از معادله کیزر<sup>۲</sup> (۲-۳) به دست آورد [۱۰۰ و ۱۰۱].

$$\text{LOD} = K \cdot s_b / m \quad (2-3)$$

که در این معادله  $K$  ضریب اطمینان،  $s_b$  انحراف استاندارد سیگنال های تکراری اندازه گیری شده برای نمونه شاهد و  $m$  نیز شیب منحنی درجه بندی پیش تغلیظ است. لازم به ذکر است که مقدار منطقی برای  $K$  برابر با ۳ است. حد تشخیص روش، به صورت زیر به دست آمد.

۱/۰ میلی لیتر لیگاند PPDOT با غلظت  $10^{-3} \times 5$  مولار و ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر استاتی (۱۰/۰ مولار) با  $\text{pH}=5/0$  به یک بالون ۱۰/۰ میلی لیتری وارد شده و با آب دو بار مقطر به حجم رسانده شد و سپس این مخلوط به لوله آزمایش با انتهای مخروطی شکل منتقل شد. مخلوط ۷۵/۰ میکرو لیتر متانول (به عنوان حلال پخش کننده) و ۲۰/۰ میکرو لیتر کلروفرم (به عنوان حلال استخراج) توسط یک سرنگ ۲ میلی لیتری به سرعت به محلول مورد نظر (محلول شاهد) تزریق شد. بعد از انجام این کار، محلول های نمونه به هم زده شدند. در اثر پخش قطرات ریز حلال آلی در محلول آبی توسط حلال پخش کننده، یک محلول ابری تشکیل شد. بعد از سانتریفیوژ نمودن این محلول ها، فاز آلی ته نشین شد. سپس، ۱۰۰/۰ میکرو لیتر از فاز آلی ته نشین شده توسط میکرو پیپت برداشته شده و با اتانول به حجم ۲۰۰/۰ میکرو لیتر رسانده شد. در این مرحله محلول شاهد به شعله دستگاه جذب اتمی وارد و سیگنال شاهد ۸ بار اندازه گیری تکراری شد. سپس با استفاده از رابطه (۳-۳) انحراف استاندارد شاهد به دست آمد و مقدار حد تشخیص روش نیز با استفاده از رابطه (۲-۳) محاسبه شد که مقدار آن برابر با ۰/۶۱ میکرو گرم بر لیتر به دست آمد.

<sup>1</sup>Limit of detection

<sup>2</sup>Kaiser equation

$$S_b = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.000835 \quad (3-3)$$

### ۳-۱-۱۲-دقت و صحت

برای بررسی دقت و صحت روش، غلظت‌های متفاوتی از یون نقره در محدوده دامنه خطی منحنی درجه‌بندی انتخاب و در شرایط بهینه، عمل استخراج بر روی آنها انجام گرفت. برای هر یک از غلظت‌های انتخاب شده، ۶ بار اندازه‌گیری تکراری انجام گرفت و با استفاده از سیگنال‌های تجزیه‌ای به دست آمده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون، مقدار نقره معادل با هر سیگنال تجزیه‌ای محاسبه شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۱) نشان داده شده است. مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۶ اندازه‌گیری، ۲/۵۷ می‌باشد. مقادیر RSD و درصد بازیابی به ترتیب نشان دهنده دقت و صحت خوب روش است. همچنین بررسی آزمون t نشان می‌دهد که بین مقدار نقره اندازه‌گیری شده و مقدار نقره واقعی موجود در محلول، اختلاف معناداری وجود ندارد و روش دارای خطای سیستماتیک (یا خطای معین) نمی‌باشد.

جدول (۳-۲۱): نتایج حاصل از دقت و صحت روش

درصد بازیابی	مقدار t محاسبه شده	RSD% ** (n=6)	مقدار نقره اندازه‌گیری شده* (میلی‌گرم بر لیتر)	نقره موجود در محلول آبی (میلی‌گرم بر لیتر)
۹۸/۷	۱/۲۲	۲/۵۳	۰/۰۰۷۹ ± ۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۸۰
۱۰۱/۰	۱/۶۳	۱/۴۸	۰/۰۲۰۲ ± ۰/۰۰۰۳	۰/۰۲۰۰
۱۰۰/۳	۰/۲۹	۲/۴۹	۰/۱۰۰۳ ± ۰/۰۰۲۵	۰/۱۰۰۰

\* مقدار میانگین ± انحراف استاندارد شش اندازه‌گیری تکراری

\*\* انحراف استاندارد نسبی (Relative standard deviation)



۳-۱-۱۳- تعیین فاکتور پیش تغلیظ و درصد بازیابی

برای تعیین مقدار فاکتور پیش تغلیظ<sup>۱</sup> (PF) به یک منحنی درجه بندی مستقیم نیاز است (بخش ۳-۷-۱). بعد از رسم این منحنی درجه بندی به منظور محاسبه فاکتور پیش تغلیظ، شیب منحنی پیش-تغلیظ بر شیب منحنی درجه بندی مستقیم، تقسیم شد [۱۰۲]. در رابطه (۳-۴)،  $m_1$  شیب منحنی درجه بندی پیش تغلیظ و  $m_2$  شیب منحنی درجه بندی مستقیم است. با استفاده از این رابطه مقدار فاکتور پیش تغلیظ، ۳۵/۵ به دست آمد.

$$PF = \frac{m_1}{m_2} = \frac{4.128}{0.1158} = 35.5 \quad (۳-۴)$$

درصد بازیابی نیز مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۷-۱) محاسبه شد. نتایج حاصل از محاسبه درصد بازیابی برای غلظت‌های اولیه ۰/۰۲۰۰، ۰/۰۴۰۰، ۰/۰۶۰۰ و ۰/۰۸۰۰ از یون نقره (I) موجود در محلول آبی در جدول (۳-۲۲) نشان داده شده است. لازم به ذکر است که میانگین درصد بازیابی نیز ۸۶/۷ درصد به دست آمد.

جدول (۳-۲۲): نتایج محاسبه درصد بازیابی نقره (I)

درصد بازیابی	میکروگرم بازیافت شده	میکروگرم اولیه	غلظت نقره (I) (میلی گرم بر لیتر)
۸۴/۲	۰/۱۶۸۴	۰/۲۰۰۰	۰/۰۲۰۰
۸۹/۳	۰/۳۵۷۰	۰/۴۰۰۰	۰/۰۴۰۰
۸۵/۳	۰/۵۱۱۹	۰/۶۰۰۰	۰/۰۶۰۰
۸۸/۱	۰/۷۰۵۰	۰/۸۰۰۰	۰/۰۸۰۰

<sup>۱</sup>Preconcentration Factor (PF)

۳-۱-۱۴- شاخص مصرف<sup>۱</sup>

در یک روش پیش تغلیظ، شاخص مصرف به صورت نسبت حجم محلول پیش تغلیظ به فاکتور پیش-تغلیظ تعریف می‌شود. هر چه قدر این شاخص کمتر باشد، بازده روش بالاتر است. در روش حاضر، با توجه به اینکه برای حجم محلول پیش تغلیظ برابر با ۱۰/۰ میلی لیتر، فاکتور پیش تغلیظ ۳۵/۶ به دست آمده است بنابراین شاخص مصرف روش برابر با ۰/۲۸ میلی لیتر محاسبه می‌شود [۱۰۲].

۳-۱-۱۵- کاربرد روش

۳-۱-۱۵-۱- اندازه گیری نقره در نمونه های حقیقی

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی در اندازه گیری نقره از نمونه های حقیقی استفاده شد. برای تهیه این نمونه ها از آب شهر شاهرود، آب شهر جاجرم، آبدریای مازندران و فیلم عکاسیبه عنوان بافت ثابت استفاده گردید. روش کار به این صورت بود که مقادیر معینی از یون نقره به حجم ثابتی از این نمونه ها اضافه شد. سپس نمونه های حاصل به روش پیشنهادی استخراج و اندازه گیری شدند. هر اندازه گیری سه بار تکرار شد. در اندازه گیری ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از این اندازه گیری ها در جدول (۳-۲۳) و جدول (۳-۲۴) نشان داده شده است. مقدار  $t$  بحرانی در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای ۳ اندازه گیری، ۴/۳۰ می باشد.

جدول (۳-۲۳): نتایج حاصل از بررسی نمونه های آب

<sup>۱</sup>Consumption Index

## فصل سوم - تجربی

نمونه	نقره اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	نقره اندازه گیری شده* (میلی گرم بر لیتر)	RSD % (n=3)	مقدار t محاسبه شده	درصد بازیابی
آب شهر شاهرود	-	<LOD	-	-	-
	۰/۰۰۸۰	۰/۰۰۰۷۷±۰/۰۰۰۰۲	۲/۶۰	۲/۶۰	۹۶/۲
	۰/۰۲۰۰	۰/۰۱۹۶±۰/۰۰۰۰۵	۲/۵۵	۱/۳۸	۹۸/۰
آب شهر جاجرم	-	<LOD	-	-	-
	۰/۰۰۸۰	۰/۰۰۰۷۹±۰/۰۰۰۰۴	۵/۰۶	۰/۴۳	۹۸/۷
	۰/۰۲۰۰	۰/۰۱۹۲±۰/۰۰۰۰۴	۲/۰۸	۳/۴۶	۹۶/۰
آب دریای مازندران	-	<LOD	-	-	-
	۰/۰۰۸۰	۰/۰۰۰۷۷±۰/۰۰۰۰۳	۳/۹۰	۱/۷۳	۹۶/۲
	۰/۰۲۰۰	۰/۰۱۹۰±۰/۰۰۰۰۵	۲/۶۳	۳/۴۶	۹۵/۰

\* مقدار میانگین ± انحراف استاندارد سه اندازه گیری تکراری

آماده سازی نمونه فیلم عکاسی طبق روش ذکر شده در مرجع [۳۰] انجام شد. نحوه کار بدین صورت بود که ابتدا فیلم عکاسی با آب مقطر شسته شده، در آن به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک و به تکه های ریز بریده شد. سپس، ۰/۰۱۰۰ گرم از این تکه ها وزنی ۵/۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۴/۰ مولار به آنها اضافه گشت. در مرحله بعد، مخلوط توسط کاغذ صافی، صاف شد و با آب مقطر به حجم ۱۰۰/۰ میلی لیتر رسانده شد. در نهایت، pH محلول توسط سود (NaOH) ۰/۱۰ مولار در ۵/۰ تنظیم شد. جهت تعیین نقره در این محلول، ۵/۵۰ میلی لیتر از آن برداشته و یون نقره با روش کلی ذکر شده، اندازه گیری شد که نتایج به دست آمده در جدول (۳-۲۴) آمده است. طبق این جدول مقدار نقره موجود در فیلم عکاسی برابر با ۰/۷۶۲ میلی گرم بر گرم نمونه محاسبه شده است.

## فصل سوم - تجربی

جدول (۳-۲۴): نتایج حاصل از بررسی نمونه فیلم عکاسی

درصد بازیابی	نتایج آزمون t	RSD % (n=3)	مقدار نقره به دست آمده در نمونه (میلی گرم بر گرم)	نقره اندازه گیری شده* (میلی گرم بر لیتر)	نقره اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	نمونه
-	-	-	۰/۷۶۲	۰/۰۴۱۹	-	فیلم عکاسی
۱۰۷/۵	۳/۴۶	۰/۵۹	-	۰/۰۵۰۵±۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۸۰	
۱۰۱/۰	۳/۴۶	۰/۱۶	-	۰/۰۶۲۱±۰/۰۰۰۱	۰/۰۲۰۰	

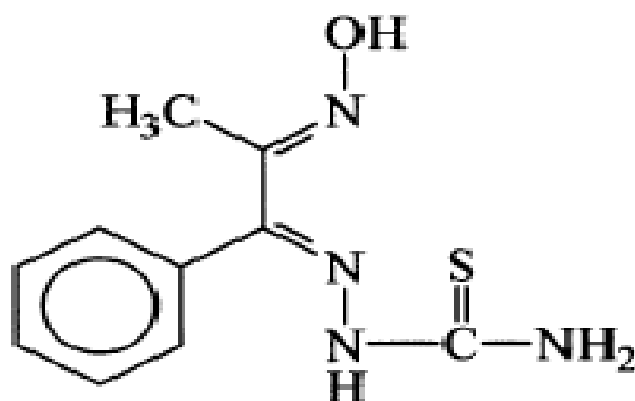
\* مقدار میانگین ± انحراف استاندارد سه اندازه گیری تکراری

## فصل چهارم

### بحث و نتیجه گیری

#### ۱-۴- سیستم شیمیایی مورد استفاده

در این کار از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی ترکیب شده با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله-ای برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر کم نقره استفاده شده است. لیگاند مورد استفاده در این کار، واکنشگر ۱-فنیل-۲-۱،۲- پروپان دیون-۲-اکسیم تیوسمی کاربازون (PPDOT) می‌باشد که فرمول ساختاری آن در شکل (۱-۴) نشان داده شده است. در این ساختار دو گروه عاملی اکسیم و تیوسمی کاربازون در یک ترکیب مشاهده می‌شود.

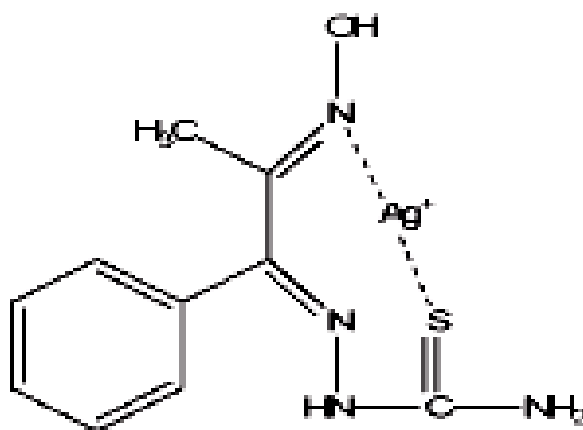


شکل (۱-۴): فرمول ساختاری لیگاند PPDOT [۹۴]

PPDOT یک لیگاند غیر ویژه است که با بسیاری از کاتیون‌های فلزات واسطه مانند نقره (I)، طلا (III)، مس (II)، روی (II)، نیکل (II)، کبالت (II)، آهن (II) و آهن (III) تشکیل کمپلکس می‌دهد. لیگاند PPDOT در گستره pH ۳/۰ تا ۶/۰ با نقره (I) کمپلکس زرد رنگ تشکیل می‌دهد [۹۴] و ضریب جذب مولی<sup>۱</sup> ( $\epsilon$ ) این کمپلکس در طول موج ۳۵۱ نانومتر و pH=۳/۰ برابر با  $۸/۸ \times ۱۰^۳$  لیتر بر

<sup>۱</sup>Molar absorptivity coefficient

مول بر سانتیمتر می‌باشد [۱۰۳]. نسبت استوکیومتری نقره (I) با لیگاند PPDOT به صورت ۱:۱ M:L می‌باشد و همچنین ثابت پایداری میانگین برای کمپلکس  $2/8 \times 10^6$  است [۱۰۳]. این مقدار نشان می‌دهد که لیگاند PPDOT تمایل زیادی برای واکنش با یون نقره (I) از خود نشان می‌دهد. کمپلکس Ag(I)-PPDOT مطابق شکل (۲-۴) توسط نیتروژن گروه‌های ایدی‌امین ( $-N=C-$ ) و نیز تیوکربونیل ( $-C=S$ ) تشکیل می‌شود.



شکل (۲-۴): ساختار کمپلکس Ag(I)-PPDOT [۱۰۳]

همانطور که در طرح زیر ملاحظه می‌شود، در مقادیر pH پایین، لیگاند خنثی است (فرم I). بنابراین کمپلکس Ag(I)-PPDOT دارای بار مثبت می‌باشد که این کمپلکس نمی‌تواند به فاز آلی استخراج شود. با افزایش pH، لیگاند به صورت طرح نشان داده شده، توتومریزه شده و بخش اعظم آن به صورت فرم II یعنی آنیونی است. بنابراین این فرم لیگاند با کاتیون  $Ag^+$  تشکیل کمپلکس خنثی می‌دهد که کمپلکس تشکیل شده می‌تواند به فاز آلی استخراج شود. در pHهای بازی نیز علاوه بر

<sup>1</sup>Dimine





#### ۴-۲- بحث

##### ۴-۲-۱- ارقام شایستگی روش

بررسی‌ها نشان داد که در ناحیه غلظتی ۰/۱۲-۰/۰۶۰ میلی گرم بر لیتر نقره، بین غلظت نقره (I) و سیگنال تجزیه‌ای، رابطه خطی وجود دارد. معادلات مربوطه و مقادیر ضریب همبستگی در بخش (۳-۱-۹) آمده است.

مطابق جدول (۳-۲۱)، مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه‌گیری تکراری در غلظت‌های ۰/۰۰۸۰/۰۰۲۰۰ و ۰/۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۱/۲۰۴۸/۵۳ و ۲/۴۹ درصد می‌باشد که نشان دهنده دقت خیلی خوب روش است. همچنین مقادیر درصد بازیابی برای غلظت‌های ذکر شده در این جدول به ترتیب برابر با ۱۰۱/۹۸،۰/۷ و ۱۰۰/۳ می‌باشد که بیانگر صحت خیلی خوب روش است.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۲۰) بیان می‌کند که اکثر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در اندازه‌گیری نقره ایجاد مزاحمت نمی‌کنند. فاکتور پیش‌تغلیظ روش پیشنهادی نیز ۳۵/۵ به دست آمد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری نقره در نمونه‌های حقیقی در جدول (۳-۲۳) و جدول (۳-۲۴) آمده است. نتایج بیانگر اینمی‌باشند که روش پیشنهادی از دقت و صحت خوبی در اندازه‌گیری نقره در نمونه‌های حقیقی برخوردار است.

۲-۲-۴- مقایسه میکرواستخراج مایع - مایع پخشی با دیگر روش‌های پیش‌تغلیظ نقره در جدول (۱-۴) حجم نمونه، فاکتور پیش‌تغلیظ، انحراف استاندارد نسبی، دامنه خطی و حد تشخیص (LOD) کار حاضر با دیگر روش‌های پیش‌تغلیظ نقره برای استخراج و اندازه‌گیری آن توسط طیف‌سنجی جذب اتمی مقایسه می‌شود. مقایسه نتایج بیانگر این است که حد تشخیص روش ارائه شده کمتر از روش‌های دیگر (به غیر از روش استخراج با فاز جامد ذکر شده در مرجع [۱۰۳]) است. از دیگر مزایای این روش، می‌توان به فاکتور پیش‌تغلیظ بالای آن در مقایسه با سایر گزارش‌ها، اشاره

نمود. این روش همچنین انحراف استاندارد نسبی پایینی دارد.

جدول (۴-۱): مقایسه روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی انجام شده با دیگر روش‌های پیش تغلیظ نقره

روش پیش تغلیظ	روش اندازه‌گیری	حجم نمونه (میلی لیتر)	فاکتور پیش تغلیظ	RSD(%)	دامنه خطی (میکروگرم بر لیتر)	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	مرجع
استخراج با فاز جامد (SPE)	طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)	۵۰	۱۰	۴/۴	۱۰-۱۰۰۰	۳/۹	[۳۱]
استخراج با فاز جامد (SPE)	طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)	۱۴	۳۵	۳/۸	۵-۲۰	۰/۲۲	[۱۰۴]
استخراج نقطه ابری جایگزینی <sup>۱</sup> (D-CPE)	طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)	۱۰	۲۴	۲/۶	۵-۴۵۰	۱/۰	[۱۰۵]
میکرواستخراج مایع- مایع پخشی بدون لیگاند (Ligandless DLLME)	طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)	۸	۱۶	۱/۵	۵-۲۰۰۰	۱/۲	[۳۰]
میکرواستخراج مایع- مایع پخشی (DLLME)	طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)	۱۰	۳۵/۵	۱/۴۸	۳-۱۲۰	۰/۶۱	کار حاضر

<sup>1</sup>Displacement cloud point extraction

#### ۴-۳- نتیجه‌گیری

- ۱- امکان استفاده از روش DLLME و لیگاند PPDOT به عنوان عامل کمپلکس کننده برای جداسازی و پیش‌تغلیظ یون‌های نقره و اندازه‌گیری به وسیله FAAS برای اولین بار.
- ۲- مصرف حلال استخراج به مقدار بسیار کم و در حد چند میکرولیتر برای پیش‌تغلیظ ۱۰ میلی‌لیتر نمونه آبی.
- ۳- روش به طور ساده قابل اجرا است.
- ۴- استفاده از این روش هزینه کمی دارد.
- ۵- زمان آنالیز کوتاه است.
- ۶- در روش پیشنهادی، فاکتور پیش‌تغلیظ برای یون نقره نسبتاً بالا است.
- ۷- دامنه خطی روش نسبتاً وسیع است.
- ۸- روش، قابلیت اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم در حد ppb را برای یون نقره دارد.
- ۹- نتایج درصد بازیابی حاصل از اندازه‌گیری نقره در نمونه‌های مختلف آب و فیلم عکاسی، نشان دهنده صحت بالای نتایج حاصله با استفاده از تکنیک فوق است.

#### ۴-۴- آینده‌نگری (پیشنهاد برای کارهای بعدی)

- ۱- بررسی لیگاند PPDOT برای میکرواستخراج مایع- مایع پخشی یون‌های فلزی دیگر.
- ۲- مطالعه استخراج یون نقره (I) با استفاده از لیگاندهای دیگر شبیه PPDOT با روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی.
- ۳- استفاده از روش میکرواستخراج با فاز جامد و دیگر روش‌های میکرواستخراج با فاز مایع برای جداسازی و پیش‌تغلیظ مقادیر کم نقره.
- ۴- بررسی استفاده از اسپکتروفتومتر مرئی- ماورای بنفش به جای FAAS برای اندازه‌گیری محلول پیش‌تغلیظ شده یون‌ها با روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی.
- ۵- اندازه‌گیری فاز ته‌نشین شده به طور مستقیم و بدون نیاز به رقیق‌سازی با روش طیف‌سنجی جذب اتمی الکتروترمال بعد از پیش‌تغلیظ یون مورد نظر به روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی.
- ۶- استفاده از دستگاه‌های کروماتوگرافی با حساسیت بالا مانند HPLC برای اندازه‌گیری یون مورد نظر بعد از پیش‌تغلیظ به روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی برای دستیابی به حد تشخیص‌های بسیار پایین.

- [1]- Christie T. and Brathwaite B. (1989) "Mineral Commodity Report 13-Silver" **Institute of Geological and Nuclear Sciences Ltd.**, pp 1-7.
- [2]- Andraos J. (2002) "Names of the Elements in Various Languages" **Department of Chemistry, York University, Toronto, Canada**, pp1-11.
- [3]- [http:// www.inchem.com](http://www.inchem.com)
- [4]- Audi G., Wapstra H., Thibault C., Blachot J. and Bersillon O. (2003) "The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties" **Nucl. Phys. A**, 729, pp 3-128.
- [5]- Smith D.R. and Fickett F.R. (1995) "Low-Temperature Properties of Silver" **J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.**, 100, 2, pp 119-171.
- [6]- Hammond C.R. (2000), "**Handbook of Chemistry and Physics**", 81st edition, CRC press, National Institute of Standards and Technology, USA, pp 1856-1934.
- [7]- Rochester N.Y. (1998) "Sources of silver in photographic processing facilities" **Eastman Kodak Company**, J-210, pp 1-10.
- [8]- Hilliard H.E., Dunning B.W. and Makar H.V (1983) "Hydrometallurgical treatment of electronic scrap concentrates containing precious metals" **U.S. Bureau of Mines Report of Investigations**, 8757, p 15.
- [9]- Hilliard H.E. (2003) "Silver Recycling in the United States in 2000" **U.S. Geological Survey (USGC)**, pp 4-8.
- [10]- Solsona F. and Mendez J.P. (2003) "Water Disinfection" **World Health Organization (WHO)**, pp 147-150.
- [11]- Wood C.M., McDonald M.D., Walker P., Grosell M., Barimo J.F., Playle R.C. and Walsh P.J. (2004) "Bioavailability of silver and its relationship to ionoregulation and silver speciation across a range of salinities in the gulftoadfish (*Opsanus beta*)" **Aquat. Toxicol.**, 70, 2, pp 137–157.
- [12]- Ferracane J.L. (2001) "Materials in Dentistry: Principles and Applications" **Lippincott Williams & Wilkins.**, p 3.
- [13]- Super A.B., Boe B.A., Holroyd E.W. and Heimbach J.A. (1988) "Microphysical effects of wintertime cloud seeding with silver iodide over the Rocky Mountains. Part II: Observations over the Bridger Range, Montana" **J. Appl. Meteor.** 27, 10, pp 1152-1165.
- [14]- Heinig C.F. and Warwick R.I. (1986) "Composition for bactericidal treatment of water" **U.S. Patent**, 4,608,247, pp 1-5.

- [15]- Magner L.N. (1992) "Hippocrates and the Hippocratic Tradition"
- [16]- <http://www.cqs.com/silver.htm>
- [17]- Rosenman K.D., Seixas N. and Jacobs I. (1987) "Potential nephrotoxic effects of exposure to silver" **Br. J. Ind. Med.**, 44, pp 267-272.
- [18]- Agency for Toxic Substances Disease Registry (1990) "**Toxicological Profile for Silver**" U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, USA, TP-90/24.
- [19]- Drake P.L. and Hazelwood K.J. (2005) "Exposure-Related Health Effects of Silver and Silver Compounds: A Review" **Ann. Occup. Hyg.**, 49, 7, pp 575-585.
- [20]- Go'mez Go'mez M.M., Garcia M.M.H. and Corvillo M.A.P. (1995) "On-line preconcentration of silver on a sulfhydryl cotton microcolumn and determination by flow injection atomic absorption spectrometry" **Analyst**, 120, pp 1911-1915.
- [21]- Noroozifar M., Khorasani M.M., Taheri A. and Zare-Dorabei R. (2008) "Diphenylthiocarbazone Immobilized on the TriacetylCellulose Membrane as an Optical Silver Sensor" **Turk. J. Chem.**, 32, pp 249-257.
- [22]- Samara C. and kouimtzis Th.A. (1987) "Preconcentration of silver(I), gold(III) and palladium(II) in water samples with 2,2'-dipyridyl-3-[(4-aimno-5-mercapto)-1,2,4-triazolyl]hydrazone supported on silica gel" **J. Anal. Chem.**, 327, 5-6, pp 509-512.
- [23]- Coetzee P.P., Taljaard I. and Beer H. (1990) "On-line preconcentration of silver on activated alumina and determination in borehole water by flow injection atomic absorption spectrophotometry" **J. Anal. Chem.**, 336, pp 201-204.
- [24]- Sant'Ana O.D., Wagener A.L.R., Santelli R.E., Cassella R.J., Gallego M. and Valca'rcel M. (2002) "Precipitation-dissolution system for silver preconcentration and determination by flow injection flame atomic absorption spectrometry" **Talanta**, 56, pp 673-680.
- [25]- Absalan G. and Mehrdjardi M.A. (2003) "Separation and preconcentration of silver ion using 2-mercaptobenzothiazole immobilized on surfactant-coated alumina" **Sep. Purif. Technol.**, 33, pp 95-101.
- [26]- Manzoori J.L. and G.K.Nezhad. (2003) "Selective cloud point extraction and preconcentration of trace amounts of silver as a dithizone complex prior to flame atomic absorption spectrometric determination" **Anal. Chim. Acta**, 484, pp 155-161.
- [27]- Ding Q., Liang P., Song F. and Xiang A. (2006) "Separation and Preconcentration of Silver Ion using Multiwalled Carbon Nanotubes as Solid Phase Extraction Sorbent" **Sep. Sci. Technol.**, 41, pp 2723-2732.

- [28]- Kulichenko S.A., Doroshchuk V.A., Lelyushok S.A., Sopil'nyak O.Y. and Ishchenko V.B. (2007) "Micellar Extraction Preconcentration of Silver with Thiazolylazo Reagents into a Nonionic Surfactant Phase at the Cloud Point" **Anal. Chem.**, 62, pp 940-945.
- [29]- AyataS., Kaynakİ. And MerdivanM.(2009) "Solid phase extractive preconcentration of silver from aqueous samples"**Environ. Monit. Assess.**, 153, pp 333-338.
- [30]- MohammadiS.Z., AfzaliD.,TaherM.A. and BaghelaniY.M. (2009) "Ligandless dispersive liquid–liquid microextraction for the separation of trace amounts of silver ions in water samples and flame atomic absorption spectrometry determination" **Talanta**, 80, pp 875-879.
- [31]- Fathi M.R., PourrezaN. and PurweisS. (2009) "Determination of Silver by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration on Naphthalene Modified with Dithizone" **J.Chin. Chem. Soc.**, 56, pp 725-728.
- [32]- Liang P., Zhang L. and Zhao E. (2010) "Displacement-dispersive liquid–liquid microextraction coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry for the selective determination of trace silver in environmental and geological samples"**Talanta**, 82, pp 993–996.
- [33]- AnthemidisA.N. andIoannou K.I.G. (2011) "Sequential injection dispersive liquid–liquid microextraction based on fatty alcohols and poly(etheretherketone)-turnings for metal determination by flame atomic absorption spectrometry" **Talanta**, 84, pp 1215-1220.
- [34]- Koc'urov'aL., BaloghI.S., NagycL., BillesF., SimonA. and Andruch V. (2011) "Application of a bisindocarbocyanine reagent for dispersive liquid–liquid microextraction of silver with subsequent spectrophotometric determination" **Microchem. J.**99, 2, pp 514-522.
- [35]- KarimiM.A., MohammadiS.Z. and MohadesiA. (2011) "Determination of silver(I) by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration using modified magnetite nanoparticles" **Scientia Iranica F.**, 18, pp 790-796.
- [36]- Dadfarnia S. and Haji Shabani A.M. (2010) "Recent development in liquid phase microextraction for determination of tracelevel concentration of metals" **Anal. Chim. Acta**, 658, pp 107–119.
- [37]- MitraS. and BruckR. (2003) "**Sample preparation techniques in analytical chemistry**", Vol. 162, John wiley & sons, Inc, New Jersey, USA, pp 3, 78-89.
- [38]- Smith R.A. (2003) "Before the injection-modern method of sample preparation for separation techniques" **J. Chromatogr. A.**, 1000, pp 3-27.



[39]- Jackwerth E., Mizuike A., Zolotov Y.A., Berndt H., Hohn R. and Kuzmin N.M. (1979) "Separation and preconcentration of trace substances. I-preconcentration for inorganic trace analysis" **Pure & Appl. Chem.**, 51, pp.1195—1211.

[۴۰]- سالار آملی، ح. (۱۳۸۱)، "کاربرد استخراج با فاز جامد"، چاپ اول، پژوهشکده صنایع شیمیایی، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، ص ۲۰.

[41]- Ma M., Kang S., Zhao Q. and Pharm J. (2006) "Liquid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of local anaesthetics in human urine" **J. Pharm. Biomed. Anal.**, 40, p 128.

[42]- Psillakis E. and Kalgerki N. (2003) "Developments in liquid-phase microextraction" **Trends Anal. Chem.**, 22, pp 565-574.

[43]- Ho T.S., Reubsaet J.L.E., Anthonsen H.S., Pedersen-Bjergaard S. and Rasmussen K.E. (2005) "Liquid-phase microextraction based on carrier mediated transport combined with liquid chromatography-mass spectrometry new concept for the determination of polar drugs in a single drop of human plasma" **J. Chromatogr. A.**, 1072, pp 29-36.

[۴۴]- وطن خواهان ا.، (۱۳۸۸)، پایان نامه ارشد: "اندازه گیری مقادیر کم مس با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای بعد از میکرواستخراج با حلال"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[45]- Chamsaz M., Arbab-Zavar M.H. and Nazari S. (2003) "Determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry using headspace liquid phase microextraction after in situ hydride generation" **J. Anal. At. Spectrom.**, 18, 1279–1282.

[46]- Liu S. and Dasgupta P.K. (1995) "Liquid droplet. A renewable gas sampling interface" **Anal. Chem.**, 67, pp 2042–2049.

[47]- Pereira E.A. and Dasgupta P.K. (1997) "Measurement of atmospheric formaldehyde using a drop collector and in-situ colorimetry" **J. Environ. Anal. Chem.**, 66, pp 201–213.

[48]- Cardoso A.A., Liu H. and Dasgupta P.K. (1997) "Fluorometric fiber optic drop sensor for atmospheric hydrogen sulfide" **Talanta**, 44, pp 1099–1106.

[49]- Milani M.R., Gomes Neto J.A. and Cardoso A.A. (1999) "Colorimetric determination of sulfur dioxide in air using a droplet collector of malachite green solution" **Microchem. J.**, 62, pp 273–281.

- [50]- PrettoA., MilaniM.R. and CardosoA.A. (2000) "Colorimetric determination of formaldehyde in air using a hanging drop of chromotropic acid"**J. Environ. Mon.**, 2, pp 566–570.
- [51]- UgucioneC. and CardosoA.A.(2007) "Flow cell within an LED: a proposal for an optical absorption detector"**Anal. Bioanal. Chem.**, 389, pp 1647–1650.
- [52]- Cardoso A.A. and Dasgupta P.K. (1995) "Analytical chemistry in a liquid film/droplet" **Anal. Chem.**, 67, pp 2562–2566.
- [53]- Liu H. and Dasgupta P.K. (1995) "A renewable liquid droplet as a sampler and a windowless optical cell. Automated sensor for gaseous chlorine" **Anal. Chem.**, 67, pp 4221–4228.
- [54]- Da Silva Borges S. and Reis B.F. (2007) "An automatic falling drop system based on multicommutation process for photometric chlorine determination in bleach" **Anal. Chim. Acta.**, 600, pp 66–71.
- [55]- LiuH. and DasguptaP.K.(1996) "Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop"**Anal. Chem.** 68, pp 1817–1821.
- [56]- JeannotM.A. and CantwellF.F. (1996)"Solvent microextraction into a single drop"**Anal. Chem.**, 68, pp 2236–2240.
- [57]- JeannotM.A. and CantwellF.F. (1997) "Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle"**Anal. Chem.** 69, pp 235–239.
- [58]- HeY. and LeeH.K. (1997) "Liquid-Phase Microextraction in a Single Drop of Organic Solvent by Using a Conventional Microsyringe"**Anal. Chem.**, 69, pp 4634-4640.
- [59]- Hou L. and Lee H.K. (2002) "Application of static and dynamic liquid-phase microextraction inthe determination of polycyclic aromatic hydrocarbons"**J. Chromatogr.A**, 976, pp 377-385.
- [60]- MyungS.W., YoonS.H. and KimM. (2003) "Analysis of benzene ethylamine derivatives in urineusing the programmable dynamic liquid-phase microextraction (LPME)"**Analyst**, 128, pp 1443-1446.
- [61]- TheisA.L., WaldackA.J., HansenS.M. and JeannotM.A.(2001)"Headspace Solvent Microextraction" **Anal. Chem.**, 73, pp 5651–5654.
- [62]- LiuW. and LeeH.K.(2000) "Continuous-flow microextraction exceeding 1000-fold concentrationof dilute analytes"**Anal. Chem.**, 72, pp 4462–4467.
- [63]- LuY., LinQ., LuoG. and DaiY.(2006) "Directly suspended droplet microextraction in a rotating vial" **Anal. Chim. Acta**, 566,pp 259-264.

- [64]- Sarafraz-Yazdi A., Mofazzeli F., Es'haghi Z. (2008) "Directly suspended droplet three liquid phase microextraction of diclofenac prior to LC" **Chromatogr.**, 67, pp 49-53.
- [65]- Khalili Zanjani M.R., Yamini Y., Shariati S. and Jonsson J.A. (2007) "A new liquid-Acta, 585, pp 286-293.
- [66]- Ma M. and Cantwell F.F. (1999) "Solvent microextraction with simultaneous back-extraction for sample cleanup and preconcentration: preconcentration into a single drop" **Anal. Chem.**, 71, pp 388-393.
- [67]- Sarafraz-Yazdi A., Beiknejad D. and Es'haghi Z. (2005) "LC determination of mono-substituted phenols in water using liquid-liquid phase microextraction" **Chromatographia**, 62, pp 49-54.
- [68]- Pedersen-Bjergaard S. and Rasmussen K.E. (1999) "Liquid-Liquid-Liquid Microextraction for Sample Preparation of Biological Fluids Prior to Capillary Electrophoresis" **Anal. Chem.**, 71, pp 2650-2656.
- [69]- King S., Meyer J.S. and Andrews A.R.J. (2002) "Screening Method for Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil using hollow fiber membrane solvent microextraction" **J. Chromatogr. A**, 982, pp 201-208.
- [70]- Rezaee M., Assadi Y., Milani Hosseini M.R., Aghaee E., Ahmadi F. and Berijani S. (2006) "Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction" **J. Chromatogr. A**, 1116, pp 1-9.
- [۷۱]- ناصری م.ت.، (۱۳۸۵)، پایان نامه ارشد: "اندازه گیری سرب در آب به روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی و طیفسنجی جذب اتمی"، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران.
- [72]- Zang X.H, Wu Q.H, Zhang M.Y, Xi G.H and Wang Z. (2009) "Developments of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Technique" **Chin. J. Anal. Chem.**, 37(2), pp 161-168.
- [73]- Zeini Jahromi E, Bidari A, Assadi Y, Milani Hosseini M.R and Jamali M R. (2007) "Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: Ultra trace determination of cadmium in water samples" **Anal. Chim. Acta**, 585, pp 305-311.
- [74]- Naseri M.T., Hemmatkhan P., Milani Hosseini M.R. and Assadi Y. (2008) "Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction for determination of lead in water samples" **Anal. Chim. Acta**, 610, pp 135-141.
- [75]- Naseri M.T., Milani Hosseini M.R., Assadi Y. and Kiani A. (2008) "Rapid Determination of Lead in Water Samples by Dispersive Liquid- Liquid Microextraction Coupled with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry" **Talanta**, 75, pp 56-62.

- [76]- Farajzadeh M.A., Bahram M., Jönsson J.A. (2007) "Dispersive liquid–liquid microextraction followed by high-performanceliquid chromatography–diode array detection as an efficient and sensitive technique for determination of antioxidants" **Anal. Chim. Acta**, 591, pp 69–79.
- [77]- Shokoufi N., Shemirani F. and Assadi Y., (2007) "Fiber optic-linear array detection spectrophotometry in combination with dispersive liquid–liquid microextraction for simultaneous preconcentration and determination of palladium and cobalt" **Anal. Chim. Acta**, 597, pp 349–356.
- [78]- Xu H., Ding Z., Lv L., Song D. and Feng Y.Q., (2009) "A novel dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples" **Anal. Chim. Acta**, 636, pp 28–33.
- [79]- Fattahi N., Samadi S., Assadi Y. and Hosseini M.R.M. (2007) "Solid-phase extraction combined with dispersive liquid–liquid microextraction–ultra preconcentration of chlorophenols in aqueous samples." **J. Chromatogr. A**, 1169, pp 63–69.
- [80]- Liu Y., Zhao E., Zhu W., Gao H. and Zhou Z. (2009) "Determination of four heterocyclic insecticides by ionic liquid dispersive liquid–liquid microextraction in water samples" **J. Chromatogr. A**, 1216, pp 885–891.
- [81]- Gharehbaghi M., Shemirani F. and Baghdadi M. (2008) "Dispersive liquid–liquid microextraction and spectrophotometric determination of cobalt in water samples" **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, 88, 7, pp 513–523.
- [82]- Mallah M.H., Shemirani F. and Ghannadi Maragheh M. (2008) "Use of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for Simultaneous Preconcentration of Samarium, Europium, Gadolinium and Dysprosium" **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, 278, 1, pp 97–102.
- [83]- Kozani R.R., Assadi Y., Shemirani F., Milani Hosseini M.R. and Jamali M.R. (2007) "Part-per-trillion determination of chlorobenzenes in water using dispersive liquid–liquid microextraction combined gas chromatography–electron capture detection" **Talanta**, 72, pp 387–393.
- [84]- Farahani H., Norouzi P., Dinarvand R. and Ganjali M.R. (2007) "Development of dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography–mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples" **J. Chromatogr. A**, 1172, pp 105–112.
- [85]- Yazdi A.S., Razavi N., Yazdinejad S.R. (2008) "Separation and determination of amitriptyline and nortriptyline by dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography flame ionization detection" **Talanta**, 75, pp 1293–1299.

[86]- Wei G., Li Y. and Wang X.D. (2007) "Application of dispersive liquid-liquid determination of methomyl in natural waters" **J. Sep. Sci.**, 30, 18, pp 3262–3267.

[87]- Zhou Q.X., Bai H.H., Xie G.H., Xiao J.P. (2008) "Trace determination of organophosphorus pesticides in environmental samples by temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction" **J. Chromatogr. A**, 1188, pp 148–153.

[88]- Shamsipur M. and Ramezani M. (2008) "Selective determination of ultra trace amounts of gold by graphite furnace atomic absorption spectrometry after dispersive liquid-liquid microextraction" **Talanta**, 75, pp 294–300.

[89]- Farajzadeh M.A., Bahram M., Mehr B.G. and Jönsson J.A. (2008) "Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction of copper (II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate: Application to determination of copper in different water samples" **Talanta**, 75, pp 832–840.

[۹۰]- رایبسنون ج.د.، (۱۳۷۱) "اسپکتروسکپی جذب اتمی" ترجمه پوررضان، چاپ اول، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ص ۲.

[۹۱]- اسکوک د.ا.، وست د.م. (۱۳۶۹) "اصول تجزیه دستگاهی" جلد اول، ترجمه آزاد ژ.، سلاجقه ع.، شمسی پور م. و کارگشا ک.، چاپ چهارم، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ص ۴۷-۴۸.

[۹۲]- رایبسنون ج.د.، (۱۳۷۱) "اسپکتروسکپی جذب اتمی" ترجمه پوررضان، چاپ اول، دانشگاه شهید چمران، اهواز، ص ۹-۱۰.

[۹۳]- اسکوک د.ا.، وست د.م. (۱۳۶۹) "مبانی شیمی تجزیه" ترجمه خلیلی ه. چاپ دوم، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ص ۲۴۷-۲۴۵.

[94]- Reddy K.H., Prasad N.B.L. and Reddy T.S. (2003) "Analytical properties of 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oximethiosemicarbazone: Simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds" **Talanta**, 59, pp 425-433.

[95]- Anthemidis A.N. and Ioannou K.I.G. (2009) "On-line sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples" **Talanta**, 79, pp 86-91.

[96]- Mohammadi S.Z., Afzali D., Taher M.A. and Baghelani Y.M. (2010) "Determination of trace amounts of palladium by flame atomic absorption spectrometry after ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction" **Microchem. Acta**, 168, pp 123-128.

- [97]- Sorouraddin M.H. and Khoshmaram L. (2010) "Combination of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction with Flame Atomic Absorption for Determination of Trace Ni and Co in Water Samples and Vitamin B<sub>12</sub>" **J.Chin. Chem. Soc.**, 57, pp 1346-1352.
- [98]- Baliza P.X., Teixeira L.S.G. and Lemos V.A. (2009) "A procedure for determination of cobalt in water samples after dispersive liquid-liquid microextraction" **Microchem. Acta**, 93, pp 220-224.
- [99]- Rezaee M., Yamini Y., Khanchi A. Faraji M. and Saleh A. (2010) "A simple and rapid new dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for preconcentration and determination of aluminium in water samples" **J. Hazard. Mater.**, 178, pp 766-770.
- [100]- Kaiser H.Z. (1965) **Fresenius Z. Anal. Chem.**, 209, pp 1-18.
- [101]- Huber W. (2003) "Basic calculations about the limit of detection and its optimal determination" **Accred. Qual. Assur.**, 8, pp 213-217.
- [102]- Pyrzyńska K. and Kilian K. (2007) "On line sorption-based systems for the determination of cadmium with atomic spectrometry detectors" **Water Research.**, 41, pp 2839-2851.
- [103]- Morales L. and Toral M.I. (2008) "Simultaneous determination of Cu(II) and Ag(I) on SP Sephadex C25 as complexes with 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oximethiosemicarbazone by derivative spectrometry" **J. AOAC. Int.**, 90, 6, pp 1695-1700.
- [104]- Araújo C.S.T., Alves V.N., Rezende H.C., Coelho N.M.M. (2010) "Development of a flow system for the determination of low concentrations of silver using *Moringa oleifera* seeds as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry" **Microchem. J.**, 96, pp 82-85.
- [105]- Gao Y., Wu P., Li W., Xuan Y. and Hou X. (2010) "Simultaneous and selective preconcentration of trace Cu and Ag by one-step displacement cloud point extraction for FAAS determination" **Talanta**, 81, pp 586-590.

## **Determination of trace amounts of silver by 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oximethiosemicarbazone as complexing agent and using dispersive liquid-liquid microextraction–flame atomic absorption spectrometry**

### **Abstract**

In this study, a simple, sensitive and rapid method of dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) was proposed for preconcentration of silver prior determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). In this method, silver ions reacted with 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oximethiosemicarbazone (PPDOT) and complex formation was occurred. Then, a mixture of extraction and disperser solvents with optimized volume ratio was injected into the aqueous sample and the complex was extracted into the interior of the droplets of the extraction solvent. After centrifugation, the organic phase containing silver ions was sedimented and two phases were separated and then the organic phase was diluted and the amounts of silver were determined by atomic absorption spectrometry. In this work, chloroform and methanol were used as extraction solvent and disperser solvent, respectively. The effects of different parameters such as pH, type and volume of buffer, type and volume of extraction solvent, type and volume of disperser solvent, ligand concentration, volume of aqueous sample, extraction time, centrifugation time and ionic strength were investigated. Also, the effects of foreign ions were investigated. Under the optimized conditions, a linear calibration curve in the range of 0.0060-0.12 mg.L<sup>-1</sup>, with detection limit of 0.61 µg.L<sup>-1</sup> and enrichment factor of 35.5 were achieved. The relative standard deviations (RSD %) for six replicate determinations of 0.0080, 0.0200 and 0.1000 mg.L<sup>-1</sup> of silver(I) were 2.53, 1.48 and 2.49%, respectively. This method was successfully applied for determination of silver(I) in the real samples.

Keywords: silver, 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oximethiosemicarbazone, dispersive liquid-liquid microextraction, flame atomic absorption spectrometry



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of chemistry**

**Department of Analytical Chemistry**

**Msc Thesis**

**Determination of trace amounts of silver by 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oximethiosemicarbazone as complexing agent and using dispersive liquid-liquid microextraction–flame atomic absorption spectrometry**

**Mohammad Sarikhan Kheljani**

**Supervisor:**

**Dr Naser Goudarzi**

**Adviser:**

**Dr Mansour Arab Chamjangali**

**January 2012**