



دانشکده علوم

گروه شیمی کاربردی

پایان نامه برای دریافت درجهی کارشناسی ارشد

در رشتهی شیمی گرایش شیمی تجزیه

عنوان:

جاذب مغناطیسی بر پایه پلی (2-آکریل آمیدو-2-متیل-1-پروپان سولفونیک

اسید) به منظور استخراج فاز جامد

استاد راهنما:

دکتر حبیب اله اسکندری

استاد مشاور: دکتر مریم خوشکام

پژوهشگر:

عزیز قاسمی

زمستان 1395

نام خانوادگی دانشجو: قاسمی	نام: عزیز
عنوان پایان نامه: جاذب مغناطیسی بر پایه پلی (2- آکریل آمیدو-2- متیل-1- پروپان سولفونیک اسید) به منظور استخراج فاز جامد	
استاد راهنما: دکتر حبیب اله اسکندری	استاد مشاور: دکتر مریم خوشکام
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی تجزیه تاریخ دفاع: 1395/11/30 دانشگاه: محقق اردبیلی دانشکده: علوم پایه تعداد صفحات: 134 چکیده:	
<p>در این دهه تهیه جاذب‌های اصلاح شده مغناطیسی برای جداسازی استخراج فاز جامد مغناطیسی توسعه پیدا کرده است. در روش استخراج فاز جامد مغناطیسی آنالیت‌ها روی جاذب مغناطیسی جذب و بوسیله یک میدان مغناطیسی استخراج می‌شوند. سپس آنالیت‌ها شویش سرانجام آنالیز می‌شوند. در این پروژه یک ماده نانو ذرات مغناطیسی آنیونی به‌عنوان یک جاذب کارا، 2- آکریل آمیدو متیل پروپان سولفونیک اسید بر روی سطح نانو ذرات پلیمره شده و در حضور متیلن بیس آکریل آمید به عنوان اتصال دهنده عرضی استفاده شد. نیتريت با متوکلوپرامید تشکیل دی آزو و سپس با N-(1- نفتیل) اتیلن دی آمین (NED) جفت و رنگ آزو تشکیل شد. در محیط اسیدی رنگ کاتیونی تشکیل و بوسیله جاذب پلیمری استخراج گردید. رنگ جذب شده با یک محلول اتانولی بازی واجذب شد. جاذب کاتیونی برای تعیین نیتريت و ایزوسوربايددی نیتريت به کار برده شد. حد تشخیص برای نیتريت و ایزوسوربايددی نیتريت به ترتیب 0/08 و 0/4 و محدوده خطی پیروی از قانون بیر 38- 0/1 و 90-1 نانوگرم بر میلی لیتر مشاهده شد. اندازه گیری روش در نمونه‌های حقیقی آب، خاک، پلاسما، ادرار با موفقیت به کار برده شد. در بخش دیگری از این پروژه به تعیین اسپکتروفتومتری فنیل هیدرازین مربوط می‌شود. رنگ واجذب شده با اسپکتروفتومتری در طول موج 524 نانومتر طیف گیری شد. حد تشخیص 0/07 و محدوده خطی استفاده از قانون بیر 1-110 نانوگرم بر میلی لیتر برای فنیل هیدرازین مشاهده شد. برای بررسی کیفیت روش اسپکتروفتومتری استخراج فاز جامد برای اندازه گیری فنیل هیدرازین در نمونه‌های حقیقی آب، خاک، پلاسما، ادرار به کار برده شد.</p>	
کلیدواژه‌ها: استخراج فاز جامد مغناطیسی، 2- آکریل آمیدو-2- متیل-1- پروپان سولفونیک اسید، ایزوسوربايد دی نیتريت، فنیل هیدرازین	

فهرست مطالب

1	فصل اول: مقدمه و تاریخچه.....
2	1-1-مقدمه.....
2	2-1-اهمیت و لزوم اندازه‌گیری نیترات و نیتريت.....
3	3-1-چرخه نیتروژن.....
4	4-1-فناوری نانو.....
6	1-4-1- نانو ذرات مغناطیسی.....
7	1-4-2- نانو ذرات بر پایه آهن.....
9	1-5-5- روشهای سنتز نانو ذرات مغناطیسی.....
9	1-5-1- روش هم‌رسوبی.....
10	1-5-2- میکروامولوسیون.....
10	1-5-3- تجزیه حرارتی.....
11	1-5-4- سنتز هیدروترمال.....
11	1-5-5- روش سونوشیمیایی.....
12	1-5-6- روش سل ژل.....
12	1-5-7- سیال مغناطیسی.....
13	1-6-6- استخراج فاز جامد.....
14	1-6-1- آماده‌سازی فاز جاذب.....
14	1-6-2- بازداري نمونه.....
	1-6-3.....

Error! Bookmark شستشو

not defined.

4-6-1-

Error! Bookmark not defined. شویش

7-1-اس-ت-خ-ج-ف-ا-ز-ج-ا-م-د

Error! Bookmark not defined. مغناطیسی

8-1-ترکیبات فعال سطحی و پلیمرها

Error! Bookmark not defined.

9-1-نمک‌های دیازونیم و واکنش جفت

Error! Bookmark not defined. شدن

10-1-معرفی برخی واکنش‌گرها

Error! Bookmark not defined.

1-10-1-2-آکریل آمیدو-2-متیل-1-پروپان سولفونیک اسید (AMPS)

Error! Bookmark not defined.

1-10-1-2-ایزوسورباید دی نترات (ISDN)

Error! Bookmark not defined.

1-10-1-3-فنیل هیدرازین

Error! Bookmark not defined.

1-11-1-پیشینه‌ی تحقیق در مورد استخراج فاز جامد مغناطیسی

Error! Bookmark not defined.

1-12-1-پیشینه‌ی تحقیق در مورد اندازه‌گیری ایزوسور با یددی نترات (ISDN)

Error! Bookmark not defined.

1-13-1-پیشینه‌ی تحقیق در مورد اندازه‌گیری فنیل هیدرازین

Error! Bookmark not defined.

فصل دوم: مواد و روش‌ها..... 33

1-2-1-دستگاه‌های مورد استفاده

Error! Bookmark not defined.

2-2-طرز تهیه محلول‌ها

Error! Bookmark not defined.

2-3-طرز تهیه نانو ذرات مگنتیت

Error! Bookmark not defined.

4-2-طرز تهیه نانو ذرات مگنتیت پوشش داده شده با 2-آکریلامیدو-2-متیل-1-پروپان سولفونیک
اسید.....

Error! Bookmark not defined.

2-5-آ ماده‌سازی نمونه های آب برای اندازه‌گیری ایزوسور با ید دی نیترات.....

Error! Bookmark not defined.

2-6-آ ماده‌سازی نمونه های خاک برای اندازه‌گیری ایزوسور با ید دی نیترات.....

Error! Bookmark not defined.

2-7-آ ماده‌سازی نمونه های دارویی (قرصها) ایزوسور با ید دی نیترات.....

Error! Bookmark not defined.

2-8-آ ماده‌سازی نمونه های آب و خاک برای اندازه‌گیری فنیل هیدرازین.....

Error! Bookmark not defined.

2-9-آ ماده‌سازی نمونه های ادرار و پلاسما برای اندازه‌گیری فنیل هیدرازین.....

Error! Bookmark not defined.

فصل سوم: بررسی و بحث.....40

3-1-بررسی طیفها و الگوها.....

Error! Bookmark not defined.

3-1-1-بررسی الگوی پراش پرتو X.....

Error! Bookmark not defined.

3-1-2-بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....

Error! Bookmark not defined.

3-2-آ ماده‌سازی نمونه های پلاسما و ادرار برای اندازه‌گیری ایزوسور با ید دی نیترات.....

Error! Bookmark not defined.

3-1-2-بررسی طیف FT-IR مگنتیت اصلاح شده با AMPS.....

Error! Bookmark not defined.

3-2-2-بررسی طیف FTIR جاذب اصلاح شده با پلی دی آلیل دی متیل آمونیم کلرید و سدیم دودسیل

بنزن سولفونات و پتاسیم هگزا فلوروفسفات.....

Error! Bookmark not defined.

3-2-3-بررسی طیفهای تجزیه وزن سنجی حرارتی (TGA).....

Error! Bookmark not defined.

.....(VSM) 4-2-3-تفسیر طیف های دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی
Error! Bookmark not defined.

.....3-3-اندازه گیری نیتريت (در شرایط بهینه).....
Error! Bookmark not defined.

.....1-3-3-مکانیسم استخراج نیتريت.....
Error! Bookmark not defined.

.....2-3-3-بهینه سازی پارامترها در اندازه گیری نیتريت.....
Error! Bookmark not defined.

.....3-3-3-بررسی اثر غلظت هیدرو کلریک اسید در مرحله دیازوتیزاسیون و جفت شدن.....
Error! Bookmark not defined.

.....4-3-3-بررسی اثر غلظت متوکلوپرامید.....
Error! Bookmark not defined.

.....5-3-3-بررسی اثر غلظت NED.....
Error! Bookmark not defined.

.....6-3-3-بررسی اثر زمان انجام واکنش دیازوتاسیون.....
Error! Bookmark not defined.

.....7-3-3-بررسی اثر زمان انجام واکنش جفت شدن با NED.....
Error! Bookmark not defined.

.....8-3-3-بررسی اثر زمان استخراج.....
Error! Bookmark not defined.

.....9-3-3-بررسی اثر مقدار جاذب.....
Error! Bookmark not defined.

.....10-3-3-اثر حجم فاز آبی بر حساسیت روش.....
Error! Bookmark not defined.

.....11-3-3-بررسی قدرت یونی.....
Error! Bookmark not defined.

.....12-3-3-بهینه سازی نوع حلال استخراج.....
Error! Bookmark not defined.

.....13-3-3-اثر غلظت سدیم هیدروکسید در وا جذب آنالیت.....
Error! Bookmark not defined.

.....14-3-3-اثر مقدار حجم حلال واجذب.
Error! Bookmark not defined.

.....15-3-3-اثر زمان استخراج
Error! Bookmark not defined.

.....16-3-3-رسم منحنی درجه بندی
Error! Bookmark not defined.

.....17-3-3-رسم منحنی درجه بندی نیتريت
Error! Bookmark not defined.

.....18-3-3- پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به منحنی درجه بندی
Error! Bookmark not defined......نیتريت

.....19-3-3-صحت و دقت روش
Error! Bookmark not defined.

.....20-3-3-بررسی اثر مزاحمت‌ها
Error! Bookmark not defined.

.....21-3-3-اندازه گیری نیتريت در نمونه‌های حقیقی
Error! Bookmark not defined.

.....22-3-3-اندازه گیری در نمونه‌های مختلف آب
Error! Bookmark not defined.

.....4-3-اندازه گیری ایزوسوربایدی نیتريت
Error! Bookmark not defined.

.....1-4-3-ساز کار هیدرولیز ایزوسوربایدی نیتريت در محیط قلیایی
Error! Bookmark not defined.

.....2-4-3-رسم منحنی درجه بندی ایزوسوربایدی نیتريت
Error! Bookmark not defined.

.....3-4-3-بررسی صحت و دقت روش اندازه گیری ISDN
Error! Bookmark not defined......

.....4-4-3-بررسی اثر مزاحمت‌ها
Error! Bookmark not defined.

.....5-4-3-بررسی نمونه‌های حقیقی
Error! Bookmark not defined.

-3-4-6 اندازه گیری ایزوسوبایدی نیترات در نمونه های آب.....
Error! Bookmark not defined.
-3-4-7 اندازه گیری ایزوسورباید دی نیترات در نمونه های ادرار و پلاسما.....
Error! Bookmark not defined.
-3-4-8 اندازه گیری در نمونه های قرص.....
Error! Bookmark not defined.
-3-4-9 اندازه گیری در نمونه های خاک.....
Error! Bookmark not defined.
-3-5-5 بررسی کارایی جاذب پلیمر مغناطیس یونی در جذب رنگ های آنیونی و کاتیونی.....
Error! Bookmark not defined.
-3-6-6 اندازه گیری فنیل هیدرازین.....
Error! Bookmark not defined.
-3-6-1-1 همیت اندازه گیری فنیل هیدرازین.....
Error! Bookmark not defined.
-3-6-2-2 اصلاح سطح جاذب آنیونی به منظور جذب بهتر فنیل هیدرازین.....
Error! Bookmark not defined.
-3-6-3-3 روش اندازه گیری فنیل هیدرازین (در شرایط بهینه شده).....
Error! Bookmark not defined.
-3-6-4-4 بهینه سازی فنیل هیدرازین.....
Error! Bookmark not defined.
-3-6-5-5 بهینه سازی غلظت هیدروکلریک اسید.....
Error! Bookmark not defined.
-3-6-6-6 بهینه سازی مقدار سدیم دودسیل بنزن سولفونات.....
Error! Bookmark not defined.
-3-6-7-7 بهینه سازی اثر غلظت سدیم هیپو کلریت بر حساسیت روش.....
Error! Bookmark not defined.
-3-6-8-8 بررسی اثر غلظت عامل کوپلاژ N-1- (نفتیل) اتیلن دی آمین هیدروکلراید.....
Error! Bookmark not defined.
-3-6-9-9 بهینه سازی زمان واکنش کوپلاز.....
Error! Bookmark not defined.

-10-6-3-بررسی اثر غلظت NaOH در مرحله جذب.....
Error! Bookmark not defined.
-11-6-3-بررسی اثر غلظت پلی‌دی‌آیل‌دی‌متیل‌آمونیم‌کلرید در مرحله جذب.....
Error! Bookmark not defined.
-12-6-3-بهینه‌سازی پتاسیم هگزا‌فلورو فسفات KPF_6
Error! Bookmark not defined.
-13-6-3-بهینه‌سازی اثر غلظت نانو ذرات مگنتیت اصلاح‌شده.....
Error! Bookmark not defined.
-14-6-3-بهینه‌سازی مدت‌زمان استخراج.....
Error! Bookmark not defined.
-15-6-3-بررسی اثر حجم فاز آبی روی حساسیت روش.....
Error! Bookmark not defined.
-16-6-3-بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید بر حساسیت روش (محلول شویش).....
Error! Bookmark not defined.
-17-6-3-بررسی اثر نوع حلال شوینده روی حساسیت روش.....
Error! Bookmark not defined.
-18-6-3-بررسی اثر حجم حلال شوینده روی حساسیت روش.....
Error! Bookmark not defined.
-19-6-3-بررسی اثر قدرت یونی روی حساسیت روش.....
Error! Bookmark not defined.
-20-6-3-بررسی اثر مزاحمت‌ها.....
Error! Bookmark not defined.
-21-6-3-رسم منحنی درجه‌بندی.....
Error! Bookmark not defined.
-22-6-3-بررسی صحت و دقت روش.....
Error! Bookmark not defined.
-23-6-3-اندازه‌گیری فنیل هیدرازین در نمونه‌های حقیقی.....
Error! Bookmark not defined.
-24-6-3-اندازه‌گیری فنیل هیدرازین در نمونه‌های مختلف آب.....
Error! Bookmark not defined.

3-6-25-اندازه‌گیری فنیل هیدرازین در نمونه‌های مختلف خاک
.....**Error! Bookmark not defined.**

3-6-26-اندازه‌گیری فنیل هیدرازین در نمونه‌های ادرار و پلاسما.....
Error! Bookmark not defined.

4-1- فصل چهارم نتیجه‌گیری کلی.....
Error! Bookmark not defined.

5-منابع.....
Error! Bookmark not defined.

فهرست جداول

- جدول 3-1: بررسی اثر نوع حلال استخراج در اندازه‌گیری نیتريت 60
- جدول 3-2: پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به منحنی درجه‌بندی نیتريت..... 65
- جدول 3-3: پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به دقت و صحت روش..... 66
- جدول 3-4: اثر گونه‌های افزوده شده بر اندازه‌گیری نیتريت 67
- جدول 3-5: اندازه‌گیری نیتريت در نمونه‌های آب 68
- جدول 3-6: ویژگیهای منحنی‌های درجه‌بندی برای اندازه‌گیری ایزو سور باید دی نیتريت..... 72
- جدول 3-7: پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به دقت و صحت روش ISDN 72
- جدول 3-8: بررسی اثر گونه‌های بر اندازه‌گیری ایزو سور باید دی نیتريت 73
- جدول 3-9: اندازه‌گیری ایزو سور باید دی نیتريت در نمونه‌های آب 74
- جدول 3-10: اندازه‌گیری ایزو سور باید دی نیتريت در نمونه‌های ادرار و پلاسما..... 75
- جدول 3-11: اندازه‌گیری داروها در نمونه‌های قرص..... 76
- جدول 3-12: اندازه‌گیری ایزو سور باید دی نیتريت در نمونه‌های خاک 77
- جدول 3-13: بررسی اثر نوع حلال استخراج در اندازه‌گیری فنیل هیدرازین 95
- جدول 3-14: بررسی اثر گونه‌های خارجی بر روی اندازه‌گیری فنیل هیدرازین..... 98
- جدول 3-15: پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به منحنی درجه‌بندی فنیل هیدرازین 99
- جدول 3-16: بررسی دقت و صحت روش تجزیه‌ای برای فنیل هیدرازین 100
- جدول 3-17: اندازه‌گیری فنیل هیدرازین در نمونه‌های آب 101
- جدول 3-18: اندازه‌گیری فنیل هیدرازین در باف خاک 102
- جدول 3-19: اندازه‌گیری فنیل هیدرازین در ادرار و پلاسما 103

- جدول 4-1: مقایسه روش‌های اندازه‌گیری ایزوسور باید دی نیترات دی نیترات 107
- جدول 4-2: مقایسه روش‌های اندازه‌گیری فنیل هیدرازین 108

فهرست شکل‌ها

- شکل 1-1: چرخه نیتروژن.....
4
- شکل 2-1: ساختار مولکولی مگنتیت و مگمایت..... 8
- شکل 3-1: نانو ذرات مغناطیسی آهن پایدار شده به وسیله 2-آکریلامیدو-2-متیل-1-پروپان سولفونیک اسید بعنوان مونومر و متیلن بیس آکریل آمید به عنوان اتصال عرضی..... 13
- شکل 4-1: مراحل چهارگانه استخراج فاز جامد.....
Error! Bookmark not defined.
- شکل 5-1: مراحل استخراج فاز جامد مغناطیسی.....
Error! Bookmark not defined.
- شکل 6-1: ساختار انواع ترکیبات فعال سطحی.....
Error! Bookmark not defined.
- شکل 7-1: پوشش نانو ذرات اکسید آهن با ترکیب فعال سطحی. a: تک لایه، b: دولایه.....
Error! Bookmark not defined.
- شکل 8-1: ساز کار تشکیل نمک دیازونیم متوکلوپرامید و جفت شدن با N- (1- نفتیل) اتیلندیامین ..
Error! Bookmark not defined.
- شکل 9-1: ساختار شیمیایی 2-آکریل آمیدو-2-متیل-1-پروپان سولفونیک اسید.....
Error! Bookmark not defined.
- شکل 10-1: ساختار شیمیایی ایزوسور باید دی نیترات.....
Error! Bookmark not defined.
- شکل 11-1: ساختار شیمیایی فنیل هیدرازین.....
Error! Bookmark not defined.

شکل 3-1: الگوی پراش پرتو X برای نانو ذرات مگنتیت سنتزی استفاده شده.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-2: تصویر SEM مربوط به نانو ذرات مغناطیسی مگنتیت.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-3: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ذرات مگنتیت پوشش داده شده با AMPS...

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-4: مگنتیت اصلاح شده با AMPS، PDDA، SDBS و KPF_6

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-5: طیف FT-IR (a) نانو ذرات مگنتیت (b) 2-آکریل آمیدو-2-متیل-1-پروپان سولفونیک

اسید.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-6: طیف FTIR مگنتیت اصلاح شده

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-7: ترموگرام مربوط به مگنتیت و مگنتیت اصلاح شده با $KPF_6/PDDA/AMPS/Fe_3O_4$...

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-8: بررسی خاصیت مغناطیسی نانو ذرات اصلاح شده با AMPS.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-9: اثر غلظت هیدروکلریک اسید روی حساسیت روش.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-10: اثر غلظت بر حساسیت روش متوکلوپرامید.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-11: اثر غلظت NED بر حساسیت روش.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-12: بررسی زمان انجام واکنش دیازوتاسیون.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-13: اثر زمان جفت شدن N-(1-نفتیل) اتیلن دی آمین دی هیدروکلراید.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-14: اثر زمان استخراج بر حساسیت روش.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-15: اثر مقدار جاذب.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-16: اثر حجم فاز آبی بر حساسیت روش.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-17: بررسی اثر الکترولیت روی حساسیت روش.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-18: اثر غلظت سدیم هیدروکسید در واجذب آنالیت.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-19: اثر حجم حلال واجذب بر حساسیت روش.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-20: اثر مدت زمان واجذب.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-21: منحنی درجه‌بندی غلظت نیتريت در محدوده خطی اول (5/0- 1/0) نانوگرم بر

Error! Bookmark not defined... میلی لیتر

شکل 3-22: منحنی درجه‌بندی نیتريت در محدوده خطی دوم (-38ng.ml-5).....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-23: نمونه طیف جذبی ایزوسور باید دی نیترات.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-24: ساز کار هیدرولیز ایزوسور باید دی نیترات و آزاد شدن یون نیتريت.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-25: ساز کار تشکیل رنگ آزو.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-26: منحنی درجه‌بندی ایزوسور باید دی نیترات.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-27: نمونه طیف فنیل هیدرازین.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-28: تأثیر غلظت اسید بر حساسیت اندازه‌گیری فنیل هیدرازین

Error! Bookmark not defined.....

شکل 3-29: مقدار سدیم دودسیل بنزن سولفونات بر حساسیت روش.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-30: اثر غلظت سدیم هیپو کلریت بر حساسیت روش.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-31: اثر غلظت NED بر حساسیت روش.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-32: اثر زمان کوپلاژ.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-33: بررسی اثر غلظت NaOH در مرحله جذب.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-34: اثر غلظت پلی دی آلایل دی متیل آمونیم کلرید در مرحله جذب.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-35: بهینه‌سازی پتاسیم هگزاfluورو فسفات.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-36: اثر غلظت نانو ذرات مگنتیت اصلاح‌شده.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-37: بهینه‌سازی مدت‌زمان استخراج.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-38: بررسی اثر حجم فاز آبی روی حساسیت روش.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-39: اثر غلظت هیدروکلریک اسید بر حساسیت روش.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-40: اثر حجم حلال شوینده.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-41: اثر قدرت یونی روی حساسیت روش.....

Error! Bookmark not defined.

شکل 3-42: منحنی درجه‌بندی فذیل هیدرازین در شرایط بهینه.....

Error! Bookmark not defined.

فصل اول:

مقدمه و تاریخچه

1-1 مقدمه

1-2 اهمیت و لزوم اندازه‌گیری نترات و نیتريت

از آن‌جاکه منشاء آب آشامیدنی به‌طور مستقیم و غیرمستقیم از منابع زیرزمینی است، کیفیت آن برای بیشتر مردمی که به سادگی این منابع را از طریق چاه‌ها دریافت می‌کنند، مهم است [1]. منابع آب‌های زیرزمینی به دلیل عبور از لایه‌های مختلف پوسته‌ی زمین از کیفیت متفاوتی برخوردارند. از سوی دیگر افزایش تخلیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی، مواد زائد جامد و کاربرد سموم و کودهای شیمیایی نیز بر کیفیت آب تأثیر بیشتری بخشیده است. امروزه با توجه به بروز افت مداوم و کاهش ذخایر مخازن آب زیرزمینی به علت برداشت بیش از حد منابع آبی، کاهش بی‌سابقه میزان بارندگی در طی دو دهه گذشته و تغییرات اقلیمی روندی را در پیش گرفته که حجم آبی باگذشت زمان از مکانی به مکان دیگر و از حالتی (مایع، جامد، گاز) به حالت دیگر تغییر یافته، از طرف دیگر نیاز فعلی به آب جهت مصارف آشامیدنی، صنعتی و ... افزایش یافته است و لذا رسیدگی به این امر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. حفاظت از منابع آب و اقدامات موردنیاز در این زمینه در طول دو دهه گذشته دچار تحول شگرف شده است. دلایل این امر را می‌توان تغییرات زیاد نوع، کمیت و کیفیت آلاینده‌های منابع آب جستجو کرد. در حال حاضر تخلیه فاضلاب‌های خام شهری، صنعتی و کشاورزی، تخریب و نابودی حوزه‌های آب ریز، جنگل‌زدایی، کشت متناوب و کنترل نشده و مصرف بیش از حد سموم و کودهای شیمیایی، بهره‌برداری بی‌رویه از منابع آب در بسیاری از مناطق به شدت، کمیت و کیفیت آب سطحی و زیرزمینی را کاهش نموده است [1].

ترکیبات نیتروژن از عوامل آلاینده منابع آب‌های زیرزمینی هستند که در سال‌های اخیر میزان متوسط آن‌ها در آب‌های زیرزمینی به علت گسترش انواع فاضلاب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی رو به افزایش است.

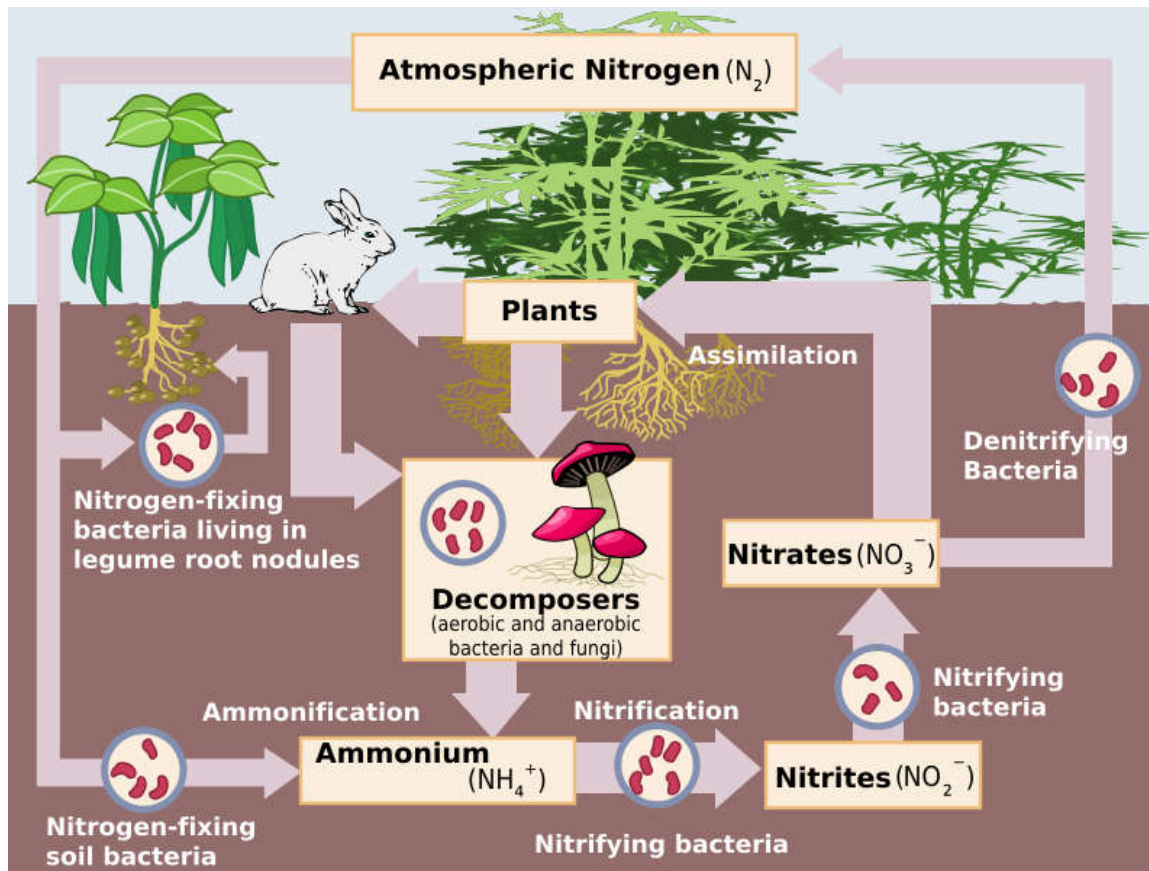
خطر اولیه نترات در آب‌های آشامیدنی زمانی اتفاق می‌افتد که در دستگاه گوارش فرم نترات به نیتريت تبدیل شود. نیتريت باعث اکسید شدن آهن موجود در هموگلوبین گلبول‌های قرمز شده و در نهایت نمی‌تواند اکسیژن را با خود حمل کند، به این حالت متهموگلوبینمی‌گویند (بعضی آن را به‌عنوان سندرم کودکان آبی شناخته‌اند) در صورت عدم حضور اکسیژن، سلول‌های بدن ممکن است بمیرند و یا پوست کبود شود. در افراد بالای یک سال، توانایی سریع تبدیل متهموگلوبین به هموگلوبین وجود دارد و علی‌رغم سطح بالای نترات و نیتريت، مقدار متهموگلوبین در سلول‌های قرمز خون کمتر باقی می‌ماند، به‌هرحال در کودکان زیر شش ماه، سیستم آنزیمی آن‌ها به دلیل عدم تکامل، توانایی کاهش متهموگلوبین به هموگلوبین را ندارند و متهموگلوبینمی‌اتفاق می‌افتد. همچنین در افراد سالمند که به دلایلی سیستم آنزیمی آن‌ها صدمه دیده ممکن است، همین اتفاق رخ دهد. در سال 1962 انجمن بهداشت عمومی امریکا حد مجاز

نیترات در آب آشامیدنی را برحسب نیتروژن 10 میلی‌گرم در لیتر (برحسب نیترات 50 میلی‌گرم در لیتر) توصیه نمود. این استاندارد به منظور حفظ سلامت کودکان، بر اساس دانسته‌های قابل دسترس تعیین شد. عامل بالقوه خطرناک دیگر برای سایر افراد بستگی به واکنش‌های فردی و دریافت نیتريت و نیترات از همه منابع دارد.

به علاوه نیتريت حاصل از احیای نیترات توسط باکتری‌ها، در دستگاه گوارش با آمین‌های نوع دوم و سوم ترکیب شده و تشکیل نیتروز آمینی دهد که این ماده سرطان‌زا هست [2]. برخلاف نیترات میزان نیتريت در آب آشامیدنی کم بوده اگرچه بعضی از غذاها به ویژه گوشت‌های پخته و فراوری شده است.

3-1 چرخه‌ی نیتروژن

حدود 78 درصد از جو زمین را نیتروژن تشکیل داده است. مقدار معینی از این نیتروژن، به‌طور مداوم از جو گرفته و به آن باز پس داده می‌شود. به گردش مداوم نیتروژن بین خاک، آب، هوا و موجودات زنده «چرخه‌ی نیتروژن» می‌گویند. تمام موجودات زنده برای ادامه‌ی حیات به نیتروژن احتیاج دارند. در واقع نیتروژن یکی از اجزای تشکیل‌دهنده‌ی پروتئین‌ها و اسیدهای نوکلئیک است که وجود هر دو برای ادامه‌ی حیات ضروری است. قسمتی از نیتروژن موجود در هوا هنگام رعدوبرق از آن جدا می‌شود. تخلیه‌ی ناگهانی بار الکتریکی باعث می‌شود مقداری از اکسیژن و نیتروژن موجود در هوا باهم ترکیب شوند و اکسیدهای نیتروژن به وجود آید. اکسیدهای نیتروژن پس از حل شدن در آب با سایر عناصر ترکیب می‌شوند و ترکیبات نیتروژن دار تولید می‌کنند. برخی از باکتری‌ها و جلبک‌ها نیز نیتروژن موجود در هوا را جذب می‌کنند. باکتری‌های خاصی که در ریشه‌ی برخی از گیاهان مثل نخود، لوبیا، نخودفرنگی و غیره وجود دارند، نیتروژن هوا را به‌طور مستقیم جذب می‌کنند و در اختیار گیاه قرار می‌دهند. گیاهان با استفاده از نیتروژن، پروتئین می‌سازند و جانوران با خوردن گیاهان، این پروتئین‌ها را وارد بدن خود می‌کنند. گیاهان و جانوران پس از مرگ توسط تجزیه‌کنندگان موجود در خاک تجزیه می‌شوند. به این ترتیب ترکیبات نیتروژن دار وارد خاک شده، توسط گیاهان مصرف می‌شوند. جانوران، ترکیبات نیتروژن دار را با خوردن گیاهان یا سایر جانوران گیاهخوار وارد بدن خود می‌کنند. باکتری‌های تجزیه‌کننده‌ی موجود در خاک مقداری از ترکیبات نیتروژن دار خاک را به نیتروژن گازی شکل تبدیل می‌کنند. به این ترتیب تقریباً همان اندازه نیتروژنی که از هوا گرفته و مصرف می‌شود، مجدداً به آن باز می‌گردد. در واقع نیتروژن موجود در هوا از خاک، اندام‌های مختلف گیاهان و بدن جانوران عبور می‌کند و در نهایت دوباره هوا می‌شود. این کار ممکن است هزاران و یا حتی میلیون‌ها سال طول بکشد؛ ولی هر مولکول نیتروژن سرانجام به هوا بازمی‌گردد [3].



شکل 1-0: چرخه نیتروژن

1-4 فناوری نانو^۱

فناوری نانو دانش و فنی است که اخیراً توجه زیادی را به خود معطوف کرده است. این فناوری که یک رویکرد جدید در تمامی رشته‌هاست، توانایی تولید مواد، ابزار و دستگاه‌های نوین را با دست‌کاری در سطوح اتمی و مولکولی دارد. گستره‌ی کاربرد این فناوری در علوم پزشکی، فناوری زیستی، مواد، فیزیک، مکانیک، برق، الکترونیک و شیمی به حدی است که می‌توان از آن به‌عنوان یکی از انقلاب‌های بزرگ علمی دنیا نام برد. این فناوری روشی نو برای حل مشکلات و پاسخ‌گویی به بسیاری از سؤالات مطرح در علوم مختلف ارائه می‌کند که تاکنون بشر موفق به رفع و یا پاسخ دادن به آن‌ها نشده است. به همین دلیل، از این فناوری به‌عنوان انقلاب صنعتی و علمی قرن بیست و یکم یاد می‌کنند. از آنجا که خواص مواد در مقیاس نانومتری به نحو مطلوبی تغییر می‌کند، نانو فناوری پنجره‌ای جدید به دنیای مواد، باز نموده‌است که نتیجه آن امکان ساخت مواد و تجهیزاتی با کارایی بیشتر است. [۴]

پیشوند نانو از کلمه یونانی "نانوس"^۲ مشتق شده که به معنای "کوتوله" یا "خیلی کوچک" است و می‌تواند به‌عنوان پیشوندی برای هر واحدی مانند ثانیه و یا لیتر به کار رود که به معنای یک میلیاردم آن واحد است. بنابراین نانو فناوری در حوزه‌هایی کار می‌کند که در آن‌ها ابعاد در محدوده نانومتر است. باینکه درباره‌ی نانو فناوری بسیار صحبت شده است، اما اجماع کمی درباره‌ی تعاریف مربوط به حوزه‌ی نانو وجود دارد. در گزارش‌های اخیر انجمن سلطنتی و آکادمی سلطنتی مهندسی در انگلستان، تعریف نانو فناوری صرف‌نظر از ابعادش، به‌صورت زیر بیان شده است:

نانو فناوری، طراحی، شناسایی، تولید و کاربرد ساختارها، طرح‌ها و سامانه‌ها با استفاده از کنترل شکل و اندازه ی مواد در مقیاس نانو است [۴].

ایده فناوری نانو از طرف ریچارد فایمن^۳ فیزیکدان آمریکایی مطرح شد. ریچارد فایمن که به خاطر کمک‌های شایانش به الکترو دینامیک کوانتومی (موضوعی بسیار دور از فناوری نانو) جایزه نوبل فیزیک را دریافت کرده بود، در اجلاس سال 1960 تحت عنوان «فضای زیادی در پایین وجود دارد»^۴ به بحث در مورد قابلیت‌ها و امکان تولید مواد در مقیاس نانو پرداخت. فایمن دست‌کاری اتم‌های منفرد به‌منظور ساخت ساختارهای کوچک جدید با خواصی بسیار متفاوت را پیشنهاد کرد. وی ساخت مدارها را در مقیاس نانومتر (به‌عنوان عناصر رایانه‌های قدرتمندتر) تصور کرد. اگرچه تفکر فایمن بازتاب چندانی توسط دانشمندان آن زمان نداشت، هم‌اکنون بسیاری از فرضیات او به واقعیت پیوسته است [۴].

نانو ذرات از اتم‌ها و مولکول‌های منفرد بزرگ‌تر و از توده جامد کوچک‌ترند. بنابراین آن‌ها نه از شیمی کوانتوم مطلق و نه از قوانین فیزیک کلاسیک پیروی نمی‌کنند و خواصی کاملاً متفاوت از آنچه از آن‌ها انتظار می‌رود دارند. با گذر از میکرو ذرات به نانو ذرات، با تغییر برخی از خواص فیزیکی روبه‌رو می‌شویم که دو مورد مهم از آن‌ها عبارت‌اند از: افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی. افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم که به‌تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. این پدیده بر خصوصیات ذره در حالت انزوا و بر تعاملات آن با دیگر مواد اثر می‌گذارد. افزایش سطح، واکنش‌پذیری نانو ذرات را به شدت افزایش می‌دهد زیرا تعداد مولکول‌ها یا اتم‌های موجود در سطح در مقایسه با تعداد اتم‌ها یا مولکول‌های موجود در توده نمونه بسیار زیاد است، به‌گونه‌ای که این ذرات به شدت تمایل به کلوخه‌ای شدن^۵ دارند. به‌عنوان مثال در مورد نانو ذرات فلزی، به‌محض قرارگیری در هوا، به سرعت اکسید می‌شوند. در بسیاری از مواقع

2. Nanos

3. Richard Feynman

4. There is Plenty of Room in the Bottom

5. Agglomeration

برای حفظ خواص مطلوب نانو ذرات، جهت پیشگیری از واکنش بیشتر و کلوخه‌ای شدن یک پایدارکننده را به آن‌ها اضافه می‌کنند که منجر به ایجاد یک ساختار هسته-پوسته می‌شود. در این ساختار نانو ذرات مغناطیسی به‌عنوان یک هسته توسط پوسته‌ای از عامل پایدارکننده پوشیده می‌شوند و بدین ترتیب از عوامل محیطی حفظ می‌گردند. این پوشش‌های پایدارکننده می‌توانند به دو صورت پوشش‌های آلی (شامل پلیمرها و عامل فعال سطحی) و پوشش‌های غیر آلی (شامل سیلیکا، کربن، فلزات گران‌بها مانند طلا، نقره و اکسیدها که می‌توانند با اکسیداسیون ملایم لایه خارجی نانو ذرات تولید شوند) باشند [۴].

1-4-1 نانو ذرات مغناطیسی

از جمله خواصی که با کاهش ابعاد ماده تغییر می‌کند، خاصیت مغناطیسی است که به‌طور عمده می‌توان به بروز پدیده‌ای چون سوپر پارامغناطیس اشاره نمود. با کاهش ابعاد ذره تا حد چند نانومتر، هر ذره می‌تواند به‌عنوان یک حوزه مغناطیسی در نظر گرفته شود. نانو ذرات مغناطیسی دارای تعداد حوزه‌های کمی هستند و مغناطیس شدن آن‌ها ساده‌تر است. از طرف دیگر بر اساس قانون دوم ترمودینامیک، بی‌نظمی در یک سیستم منزوی در یک فرآیند خودبه‌خودی، افزایش می‌یابد. بنابراین موادی که از حالت طبیعی خارج می‌شوند، تمایل شدیدی برای برگشت به وضعیت طبیعی خود دارند و مغناطیس شدن مثالی در این مورد است؛ اما چون نانو ذرات مغناطیسی نیاز به نیروی زیادی برای مغناطیس شدن ندارند، خیلی از حالت طبیعی فاصله نمی‌گیرند و پس از مغناطیس شدن تمایل چندانی برای از دست دادن خاصیت مغناطیسی و بازگشت به وضعیت اولیه ندارند [۵].

در مورد نانو ذرات، خواص مغناطیسی و سایر خواص فیزیکی تا حد بسیار زیادی وابسته به اندازه ذره هستند. خاصیت مغناطیسی نانو ذرات توسط چندین فاکتور تعیین می‌شود که کلیدی‌ترین آن‌ها عبارت است از ترکیب شیمیایی، نوع و درجه نقص کریستالی شبکه، اندازه ذره و شکل آن، مورفولوژی (برای ذراتی که از لحاظ ساختاری غیر همگن هستند)، برهمکنش بین ذره با بافت احاطه‌کننده و ذرات مجاور. با تغییر اندازه، شکل، ترکیب و ساختار نانوذره می‌توان تا حدی خصوصیات مغناطیسی مواد بر پایه آن‌ها را کنترل کرد [۶]. نانو ذرات مغناطیسی دارای ویژگی‌های منحصر به فردی همچون سوپر پارامغناطیس، کوئرسیویته بالا، دمای کوری پایین، مغناطیس پذیری بالا، آنیزوتروپی مغناطیسی بالا هستند [۴]. این نانو ذرات دارای جذابیت‌های بسیاری برای محققان به دلیل گستره وسیع کاربردها هستند. همچون سیالات مغناطیسی، ذخیره سازی اطلاعات، کاتالیز و کاربردهای زیستی هستند. در حال حاضر این نانو ذرات مغناطیسی دارای کاربردهای زیستی مهمی در زمینه‌ی جداسازی زیستی مغناطیسی و آشکار سازی واحدهای بیولوژیکی

(سلول، پروتئین، آنزیم، ویروس و غیره)، تشخیص طبی و درمانی (MRI⁶ و MFH⁷)، دارورسانی هدفمند⁸ و برجسب گذاری⁹ بیولوژیکی هستند [4].

از مهم ترین انواع نانو ذرات فلزی، نانو ذرات مغناطیسی می باشند که به دلیل خواص چشم گیر و فوق العاده ای که دارند کاربردهای زیادی در انواع زمینه ها پیدا کرده اند. این خواص از محدودیت اندازه و اثرات سطحی سرچشمه می گیرد که باعث برتری خواص مغناطیسی نانو ذرات می شود. انواع نانو ذرات مغناطیسی عبارت اند از:

- فلزات خالص از قبیل آهن، نیکل، کبالت

- اکسیدهای فلزی از قبیل مگنتیت و مگمایت

- آلیاژهای فلزی همانند FePt, CoPt

2-4-1 نانو ذرات بر پایه آهن

یکی از انواع نانو ذرات مغناطیسی، نانو ذرات مغناطیسی بر پایه آهن هستند که به دلیل داشتن خواص و ویژگی های خاص اهمیت فراوانی یافته اند. به طور کلی 16 نوع اکسید آهن (اکسیدها، هیدروکسیدها، اکسید-هیدروکسید) وجود دارد؛ که از این میان نانو ذرات مگمایت¹⁰، مگنتیت¹¹ و هماتیت¹² سه تا از مهم ترین و پرکاربردترین اکسیدهای آهن هستند و هر کدام به واسطه داشتن ویژگی و کاربرد خاص اهمیت یافته اند. اکسیدهای آهن دارای ترکیبات مختلف بوده که هر ترکیب دارای خواص مغناطیسی متفاوت است. در این بین، ترکیبات مورد علاقه باهدف استفاده از خواص مغناطیسی عبارت اند از: Fe₂O₃MO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ (که در آن M شامل Cu, Mn, Co, Ni است). این مواد دارای خاصیت فری مغناطیس هستند. اکسیدهای فری مغناطیس در مقایسه با مواد فرو مغناطیس مانند آهن، کبالت و نیکل ذاتاً عکس العمل مغناطیسی کمتری نشان می دهند، اما در برابر اکسیداسیون مقاوم تر بوده و خواص مغناطیسی پایدارتری دارند. فریت ها اکسیدهای مغناطیسی پیچیده ای می باشند که از اکسید آهن سه ظرفیتی به عنوان جزء اصلی تشکیل شده اند. فریت ها مواد مغناطیسی نرمی هستند که در طول کمتر از نیم قرن کاربردهای فراوانی یافته اند. مگنتیت و مگمایت مرسوم ترین مواد برای ساخت فرو سیال ها بوده و در این راستا پژوهش های بسیاری را به خود اختصاص

6- Magnetic Resonance Image

7- Magnetic Fluid Hyperthermia

3- Targeting drug delivery

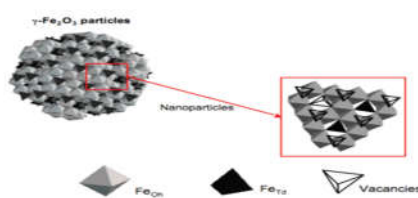
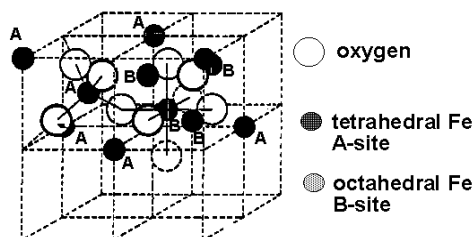
9 . labeling

10 . maghemite

11 . magnetite

12 . hematit

داده‌اند. مگنتیت یک ماده فری مغناطیس با ساختار اسپینل معکوس است. سلول واحد مگنتیت دارای حجم 730 آنگستروم و دارای 8 مولکول Fe_3O_4 است [7].



شکل 0-2: ساختار مولکولی مگنتیت و مگمایت

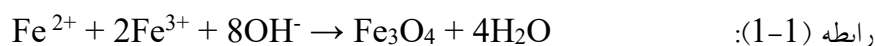
ممان مغناطیسی مگنتیت ناشی از یون‌های آهن آن هست که در دو حالت والانس متفاوت حضور دارند. مگمایت دارای ساختار مشابه و خواص مغناطیسی نزدیک به مگنتیت است. هر دو ماده فری مغناطیس هستند، با این تفاوت که مگمایت مغناطیس اشباع کمتری دارد. به‌طور کلی خواص مغناطیسی مگمایت کمی از مگنتیت ضعیف‌تر است که علت آن برهمکنش‌های زیر شبکه‌ای است. از نظر رنگ، مگنتیت تیره‌تر و مگمایت قهوه‌ای‌رنگ است. از نظر ساختار، مگمایت تنها شامل یون‌های Fe^{3+} هست. در ساختار بلوری مگمایت، نصف یون‌های Fe^{3+} در مواضع چهاروجهی و نصف دیگر در مواضع هشت‌وجهی قرار گرفته‌اند. مگنتیت شامل یون‌های Fe^{3+} و Fe^{2+} با نسبت 2 به 1 است. به‌طوری‌که نصف یون‌های Fe^{3+} در مواضع چهاروجهی و نصف دیگر در مواضع هشت‌وجهی و تمام یون‌های Fe^{2+} در مواضع هشت‌وجهی قرار دارند؛ بنابراین ممان مغناطیسی کل ناشی از ممان‌های مغناطیسی یون‌های Fe^{2+} در موقعیت‌های هشت‌وجهی است. در میان فریت‌های فلزی، مگنتیت دارای بالاترین مقدار مغناطش اشباع در دمای اتاق است. مگنتیت یا مگمایت مناسب‌ترین ماده برای کاربرد در تصویربرداری تشدید مغناطیسی در بین تمام اکسیدهای فلزی هستند؛ زیرا این مواد در محلول‌های آبی پایدارند و در دمای بدن و تحت میدان مغناطیسی اعمالی کم، مغناطش اشباع بالایی دارند.

1-5 روش‌های سنتز نانو ذرات مغناطیسی

سنتز نانو ذرات مغناطیسی به روش‌های مختلفی انجام می‌گیرد. از جمله می‌توان روش‌های هم رسوبی^{۱۳}، تجزیه گرمایی^{۱۴}، میکرو امولسیون^{۱۵}، سنتز هیدرو گرمایی^{۱۶} را نام برد. انواع مختلفی از نانو ذرات مغناطیسی به این شیوه‌ها ساخته شده‌اند از جمله $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، Fe_3O_4 ، CoFe_2O_4 ، MnFe_2O_4 ، MgFe_2O_4 ، NiFe_2O_4 ، NiO . در میان این روش‌ها روش هم رسوبی، روشی بسیار ساده است که امکان سنتز سریع و آسان این نانو ذرات را فراهم می‌آورد [۴].

1-5-1 روش هم رسوبی

از جمله آسان‌ترین روش‌ها برای تولید نانو ذرات مغناطیسی مگنتیت و مگمایت است که به‌طور گسترده برای کاربردهای زیست-پزشکی استفاده می‌شود. مزیت اصلی فرایند هم رسوبی این است که تعداد نانو ذرات تولید شده زیاد هست؛ اما کنترل توزیع اندازه ذره به دلیل اینکه تنها عوامل سینتیکی رشد بلور را تنظیم می‌کنند، محدود است. روش فوق بر اساس در هم آمیختن یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} در محلولی با قدرت بازی بالا و در دمای اتاق یا در دماهای بالا استوار است. اندازه و شکل این نانو ذرات به نوع نمک‌های مورد استفاده (کلرید، سولفات، نترات، پر کلرات و غیره)، نسبت‌های مولی یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} ، دمای واکنش، pH، قدرت یونی و سایر پارامترهای درگیر در واکنش (سرعت هم زدن، سرعت وارد کردن قطره و غیره) بستگی دارد. واکنش شیمیایی تشکیل مگنتیت به صورت معادله زیر است [8].



با توجه به ترمودینامیک این واکنش انتظار می‌رود رسوب کامل Fe_3O_4 در pH بین 8 تا 14 و با نسبت استوکیومتری 1:2 ($\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$)، در یک محیط غیر اکسیدکننده روی دهد. با این وجود Fe_3O_4 پایداری زیادی ندارد و به اکسیژن حساس است و مگنتیت در حضور اکسیژن به مگمایت تبدیل می‌شود، لذا لازم است که واکنش‌ها تحت اتمسفر گاز محافظت‌کننده نیتروژن انجام گیرند. حباب‌های گاز نیتروژن در محلول نه تنها موجب جلوگیری از اکسیداسیون مگنتیت می‌گردد، بلکه کاهش اندازه ذرات را نیز در پی دارد. اندازه ذرات با افزایش pH و قدرت یونی کاهش می‌یابد. هر دو پارامتر بر روی بار سطحی الکترواستاتیکی ذرات تأثیر دارند. این شیوه سنتز می‌تواند در حضور یا غیاب عوامل کمپلکس دهنده سطحی مانند دکستران، پلی اتیلن گلیکول (PEG) یا پلی ونیل الکل (PVA) انجام گیرد. عوامل کمپلکس دهنده سطحی اغلب به منظور ایجاد پایداری و سازگاری زیستی نانو ذرات استفاده می‌شوند. روش

13. Co-Precipitation

14. Thermal Decomposition

15. Microemulsion

16. Hydrothermal Synthesis

همرسوبی نسبت به سایر روش‌ها مانند تخریب حرارتی و هیدروترمال در دمای پایین‌تری انجام می‌شود، اما عیب عمده‌ای که این روش دارد، گستره وسیع توزیع اندازه ذرات است.

2-5-1 میکروامولسیون

میکرو امولسیون به صورت گسترده‌ای برای سنتز نانو ذرات مغناطیسی همسان و هم‌اندازه به کار برده شده است. میکرو امولسیون سیستم تک فاز ایزوتروپیک هست که از نظر ترمودینامیکی پایدار می‌باشد و از ۳ جزء تشکیل شده است: آب، روغن و مولکول که فعال سطحی نامیده می‌شود. مولکول‌های فعال سطحی ممکن است به صورت خود به خودی به شکل نانو قطره‌هایی با اندازه‌های متفاوت درآیند، ($1-10\text{nm}$) یا امولسیون آب در روغن ($10-100\text{nm}$). در چنین نانو قطراتی، محلول آبی نمک آهن با پوششی از ماده فعال سطحی احاطه می‌شود که آن‌ها را از حلال آلی اطراف جدا می‌کند. بنابراین این سیستم می‌تواند سنتیک و ترمودینامیک حفره‌ها را به‌عنوان نانو واکنشگاه ۲ روی تشکیل ذره تحمیل کند.

نانو واکنشگاه‌های پایدار شده با ماده فعال سطحی حوزه‌ای را فراهم می‌کنند که هسته‌زایی و رشد نانو ذرات را محدود می‌کند. مزیت اصلی فناوری‌های مایسل معکوس یا امولسیون‌ها، تنوع نانو ذراتی است که می‌تواند با تغییر دادن مقدار و ماهیت ماده فعال سطحی، فاز روغنی و یا دیگر شرایط واکنش به دست آید. روش میکرو امولسیون روشی بسیار مؤثر برای سنتز نانو ذرات هم‌اندازه و هم‌شکل با مورفولوژی‌های مختلف می‌باشد؛ اما این روش نیاز به حجم بالایی حلال دارد و راندمان تولید نانو ذرات با این روش پایین می‌باشد [9].

3-5-1 تجزیه حرارتی

یکی از پرکاربردترین روش‌های سنتز نانو مواد، استفاده از حرارت برای تخریب پیش ماده‌های مورد نظر است. دو نوع تخریب حرارتی داریم:

1- با استفاده از ترکیبات فعال سطحی آلی و در دمای پایین

2- بدون استفاده از ترکیبات فعال سطحی آلی و در دمای بالا

در روش دوم چون از ترکیبات فعال سطحی آلی استفاده نمی‌شود، فرآیند دردمی‌های بسیار بالا انجام می‌گیرد؛

1. Water-in-oil

2. Nano-reactor

اما در روش اول استفاده از ترکیبات فعال سطحی آلی علاوه بر اینکه دمای واکنش را کاهش می‌دهد، موجب می‌گردد که نانو ذرات به‌خوبی از هم جدا شده و به‌صورت کلوخه‌ای درنیایند. نوع اول این روش از اهمیت بیشتری برخوردار است. این فرآیند به‌آسانی قابل کنترل است، زیرا میزان دما و ترکیب فعال سطحی را می‌توان تعیین نمود و با تعیین این عوامل، فرایند کنترل می‌شود. پیش ماده‌هایی که استفاده می‌شوند معمولاً خوشه‌های آلی-فلزی می‌باشند. پیش ماده به‌عنوان یک مولکول آغازگر عمل می‌کند که فرآورده هدف از آن شروع به رشد کرده و برحسب زمان و شرایط واکنش به‌اندازه میکرو یا نانو می‌رسد [۱۰].

4-5-1 سنتز هیدروترمال

این واکنش‌ها در محیط‌های آبی در راکتورها یا در اتوکلاوهایی با فشار بالاتر از 2000 psi و در دماهای بالاتر از 200 درجه سانتی‌گراد انجام می‌گیرند. دو روش اصلی برای شکل‌گیری فریت از طریق روش هیدروترمال وجود دارد، هیدرولیز و اکسیداسیون یا خثی سازی مخلوط هیدروکسیدهای فلزی. غیرازاین که نمک‌های دو ظرفیتی در روش اول مورد استفاده قرار می‌گیرند، در بقیه موارد این دو روش بسیار شبیه به هم هستند. در فرایند هیدروترمال اندازه ذره در تبلور، اساساً توسط سرعت فرایندهای جوانه‌زنی و رشد دانه کنترل می‌شود. این سرعت‌ها تحت شرایط ثابت به دمای واکنش وابسته است. در دماهای بالاتر سرعت جوانه‌زنی بیشتر از سرعت رشد بوده و موجب کاهش اندازه ذره می‌شود [11]. دو روش عمده بر مبنای اینکه از ترکیب فعال سطحی خاصی استفاده شود یا نه وجود دارد. ونگ و همکارانش یک فرایند هیدروترمال تک‌مرحله‌ای برای تهیه نانو پودرهای مگنتیت بدون استفاده از ترکیب فعال سطحی ارائه کردند [۱۲]. از طرف دیگر ژنگ و همکارانش یک روش هیدروترمال برای تهیه نانو ذرات مگنتیت با قطر 27 نانومتر در حضور ترکیب فعال سطحی دی‌اکتیل سدیم سولفو سوکسینات مطرح کردند [۱۳]. به‌علاوه روش هیدرو ترمال قادر به تولید نانو ساختارهای غیرمعمول اکسید آهن همچون نانو مکعب‌ها، کره توخالی اکسید آهن و غیره می‌باشند.

4-5-1 روش سونوشیمیایی

روش سونوشیمیایی یکی از روش‌های ساخت نانو ذرات اکسید فلزی در فاز مایع است. در این روش، مولکول‌ها واکنش شیمیایی را تحت تابش امواج آلتراسونیک انجام می‌دهند. تابش امواج آلتراسونیک می‌تواند باعث سرعت بخشیدن به واکنش‌های شیمیایی شده و نیز موجب بروز واکنش‌هایی شود که در شرایط عادی وقوع آن‌ها مشکل است. اثر شیمیایی امواج آلتراسونیک ناشی از تولید، رشد و فروریختن حباب‌ها در درون مایع است. فروریزش صوتی حباب‌ها، تولید امواج ضربه‌ای درون فاز گازی حباب در حال ریزش ایجاد می‌کند. شرایطی که در این نقاط ایجاد می‌شود. به‌طور تجربی تعیین شده‌اند که عبارت است از دماهای گذرا در حدود 5000 K و فشارهای 1800 اتمسفر و سرعت‌های سرد شدن در بیش از 10^{10} K/s این شرایط فوق‌العاده برای تولید فازهای جدید بسیار مناسب بوده و اثر

محدودکننده بر روی انباشتگی نانو ذرات دارد که ناشی از شرایط پایدار هم زدن توسط امواج آلتراسونیک است. تولید نانو ذرات مگنتیت به آسانی توسط سونیکاسیون استات آهن در آب تحت گاز بی اثر آرگون انجام گرفته است [11].

1-5-6 روش سل ژل

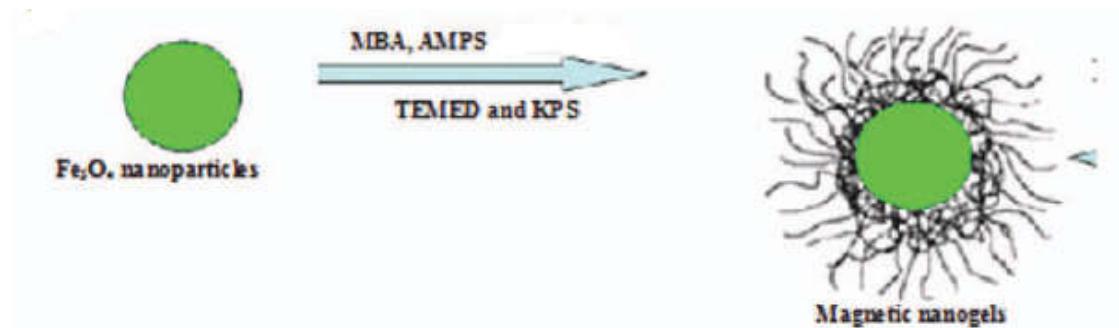
فرایند سل-ژل یک روش محلولی برای ساخت نانو ذرات اکسید فلزات است. این فرایند بر مبنای هیدروکسیل دار کردن و چگالش مولکولی پیش ماده در محلول استوار است که سل از آن شکل می گیرد؛ به عبارت دیگر سل، سوسپانسیون پایدار از ذرات جامد کلئیدی و یا پلیمری است که در یک مایع قرار دارند. چگالش و پلیمریزاسیون غیر آلی متعاقب آن، منجر به تشکیل یک شبکه سه بعدی اکسید فلز می شود که نشان دهنده ژل است. از آنجا که این واکنش ها در دمای اتاق انجام می گیرند، برای به دست آوردن حالت نهایی بلوری شکل، عملیات حرارتی لازم است. مهم ترین عواملی که بر روی سینتیک، واکنش های رشد، هیدرولیز، واکنش های چگالش و نهایتاً شبکه و خواص ژل اثر می گذارند عبارتند از حلال، دما، غلظت نمک های اولیه، pH و هم زدن [۱۴].

1-5-7 سیال مغناطیسی^۱

یکی از کاربردهای نانو ذرات استفاده از آنها در سیالات مغناطیسی است. سیالات مغناطیسی که فرو سیالات نامیده می شوند. در سال 1965 توسط استفن پاپل^۲ در سازمان فضایی آمریکا، ناسا^۳ به منظور کنترل حرکت سیالات در فضا ساخته شدند. محلول های مغناطیسی از ذرات بسیار ریز کلئیدی (در حدود 10-100 نانومتر) از جنس فلزاتی که خاصیت مغناطیسی دارند به حالت سوسپانسیون، ساخته می شوند. برای ساخت این سیالات معمولاً از ذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) استفاده می کنند، اما ذرات دیگری چون فریت کبالت ($CoFe_2O_3$) و فریت منگنز ($MnFe_2O_3$) که دارای خاصیت مغناطیسی هستند نیز استفاده می شوند. این سیالات در حضور میدان مغناطیسی از خود عکس العمل نشان می دهند. ذرات پخش شده در مایع به علت ریز بودن به صورت کلئیدی هستند ولی پس از گذشت مدت زمان نسبتاً کوتاهی به هم پیوسته و ذرات بزرگ تری را تشکیل می دهند که در این صورت حالت کلئیدی آن از بین رفته، ذرات در محلول ته نشین شده است و خاصیت مغناطیسی خود را از دست می دهند. به همین علت همان طور که اشاره شد است اغلب با افزودن عامل فعال سطحی یا پلیمرها در طی سنتز یا پس از آن از به هم پیوستن و بزرگ شدن ذرات جلوگیری می کنند. به طور کلی پلیمرها عامل فعال سطحی می توانند به طور شیمیایی یا فیزیکی بر روی سطح نانو ذرات جذب شوند شکل (1-1) و یک لایه تنها یا دوتایی را تشکیل دهند که نیروهای دافعه ای (دافعه فضایی و دافعه الکترواستاتیکی) ایجاد

1. Ferrofluid
2. Stephen Pappell
3. NASA

می‌کنند. این نیروهای دافعه سبب پخش شدن نانو ذرات و حفظ آن‌ها در یک حالت کلونیدی پایدار می‌شود و در نتیجه آن‌ها، نیروهای جاذبه الکتروستاتیکی و مغناطیسی عمل‌کننده بین نانو ذرات تعدیل می‌شود. تصویری از این نانو ذرات که توسط مونومر 2-آکریلامیدو-2-متیل-1-پروپان سولفونیک اسید به حالت پایدار درآمده‌اند در شکل (3-1) مشاهده می‌شود [15]. این پوشش‌ها علاوه بر حفاظت از نانو ذرات و پایدار کردن آن‌ها می‌توانند به منظور عامل کردن و ایجاد سرچاه‌های اتصال برای عوامل ویژه مانند عوامل کاتالیزوری، داروهای مختلف و ... به کار روند. جداسازی آسان و کنترل‌شده‌ی این نانو ذرات مغناطیسی عامل شده، توسط یک میدان مغناطیسی خارجی، کاربرد آن‌ها را به عنوان حامل‌های کاتالستی در فرایندهای آنزیمی تثبیت شده، ممکن می‌سازد. همچنین جداسازی مغناطیسی، بازیافت کاتالیزورها در یک واکنش فاز مایع را نسبت به روش‌های فیلتراسیون و سانتریفیوژ، آسان‌تر می‌سازد [16]. همچنین این مواد برای بهبود تصاویر MRI^1 و ایجاد تباین بیشتر در آن‌ها به کار می‌روند [16]. درزمینه‌ی دارورسانی در بدن نیز برای هدایت دارو و ترکیب موردنظر به نقطه‌ای از پیش تعیین شده و درزمینه‌ی جداسازی مغناطیسی سلول‌ها نیز کاربرد فراوانی پیدا کرده‌اند. به‌غیر از استفاده‌های ذکر شده در بالا هم‌چنین برای استفاده در ریز تراشه‌ها²، می‌توان با اضافه کردن مقداری از این محلول مغناطیسی به سیال درون ریز تراشه‌ها و با اعمال میدان مغناطیسی، آن سیال را درون کانال‌ها به حرکت درآورد [17].



شکل 3-0: نانو ذرات مغناطیسی آهن پایدار شده به وسیله 2-آکریلامیدو-2-متیل-1-پروپان سولفونیک اسید به عنوان مونومر و متیلن بیس آکریل آمید به عنوان اتصال عرضی [18].

1-6 استخراج فاز جامد³

گسترش رو به رشد آلاینده‌های محیط‌زیست که ناشی از فعالیت‌های انسان هست، نیروی محرک مهمی در پیشرفت تکنیک‌ها و روش‌های تجزیه‌ای بوده است. شیمی‌دانان تجزیه در پی حذف آلاینده‌ها از آب و برطرف کردن

1. Magnetic Resonance Imaging

2. Microchip

3. Solid Phase Extraction

معایب روش‌های قدیمی‌تر همچون استخراج مایع-مایع، روش‌های جدیدی را بررسی و معرفی کرده‌اند که از آن جمله استخراج فاز جامد است.

در استخراج با فاز جامد، نمونه‌ها از یک‌فاز مایع به یک‌فاز جامد منتقل می‌شوند. این فاز جامد می‌تواند از ذرات پر منفذ و ریز سیلیکا باشد که یک‌فاز آلی به آن پیوند شده یا می‌تواند یک پلیمر، مانند 2-آکریلامیدو-2-متیل-1-پروپان سولفونیک اسید (AMPS) یا پلی استایرن باشد.

استخراج فاز جامد (SPE) یک فن جداسازی است که فاز جامد عمده‌تاً در درون یک لوله کوچک و در تماس با فاز مایع قرار داده می‌شود. فاز جامد بر اساس ویژگی‌های شیمیایی خاص خود با نمونه برهم‌کنش کرده و سبب بازداری بعضی از اجزاء آن می‌شود و باقی ترکیبات از لوله خارج می‌شوند. سپس اجزاء بازداری شده توسط جامد، با حلال مناسبی شسته می‌شوند. فرآیند استخراج فاز جامد معمولاً شامل سه یا چهار مرحله متوالی است [19].

استخراج با فاز جامد به دو روش پیوسته و ناپیوسته صورت می‌گیرد. در روش ناپیوسته مرحله‌ی استخراج و مراحل آنالیز کاملاً جدا از هم بوده و ماده‌ی استخراج‌شده، برای آنالیز باید به دستگاه کروماتوگرافی یا ابزار دیگر تجزیه‌ای منتقل شود. در روش پیوسته، ستون استخراج به‌طور مستقیم با دستگاه‌های تجزیه‌ای همانند دستگاه کروماتوگرافی جفت می‌شود، از این‌رو محلول شویشی خارج‌شده از ستون استخراج، به‌طور خودکار وارد دستگاه کروماتوگرافی شده و فرآیند تفکیک و جداسازی در آنجا صورت می‌گیرد. روش استخراج پیوسته با فاز جامد دارای مزایایی به شرح زیر می‌باشد:

الف) به دلیل بسته بودن سیستم در روش پیوسته، احتمال آلوده شدن نمونه طی مراحل انتقال، کمتر است.

ب) در روش ناپیوسته چون همه‌ی گونه‌های استخراج‌شده به دستگاه تجزیه‌ای تزریق نمی‌شوند، دقت کار کمتر است.

ج) در روش ناپیوسته، طی انتقال گونه‌ی استخراج‌شده به دستگاه آنالیز، امکان از دست رفتن نمونه و حلال از طریق تبخیر وجود دارد، ولی در روش پیوسته این امکان کمتر است [۲۰].

1-6-1 آماده‌سازی فاز جاذب

قبل از بازداری آنالیت بر روی جاذب اغلب لازم است که جاذب به‌وسیله یک حلال مناسب آماده شود؛ که این سبب مرطوب شدن فاز جامد و حلال پوشی گروه‌های عاملی شده و نیز ناخالصی‌های احتمالی موجود در ماده جاذب و یا ظرف نگه‌دارنده را از بین می‌برد. همچنین این کار باعث حذف هوای موجود در جاذب و پر کردن فضاهای خالی آن با حلال می‌شود.

1-6-2 بازداری نمونه

از استخراج فاز جامد ستونی، مرحله بازداری شامل عبور نمونه از میان جاذب جامد است. بسته به سیستم

Family name: Ghacemi	Name: Aziz
Title of thesis: Magnetic poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) adsorbent for solid phase extraction	
Supervisor: Dr. Habibollah Eskandari	
Advisors: Dr Maryam khoshkam	
Major: Chemistry University: Mohaghegh Ardabili Graduation date: 2017/03/03	Graduate Degree: M.S. Faculty: Basic Specialty: Analytical Number of pages: 1 science
<p>Abstract:</p> <p>In this decade, magnetic or magnetically modified adsorbents have been prepared and used for magnetic solid phase extraction (MSPE), extensively. In MSPE analytes are adsorbed on to the magnetic adsorbent and then the adsorbent with the adsorbed analytes are separated from the sample solution using an external magnetic field. The analytes are finally eluted from the adsorbent and analyzed. The present work an efficient adsorbent 2-Acrylamido-methylpropane sulfonic acid was polymerized on the surfaces of magnetite nanoparticles in the presence of N, N'-methylenebisacrylamide as the cross-linking agent. Metoclopramide was diazotized with nitrite and then was coupled with N-(1-Naphthyl) ethylenediamine to prepare an azo dye. In acidic media the azo dye was present as a cationic dye and therefore was extracted by the prepared polymeric adsorbent. The dye was desorbed by a basic ethanolic solution and was monitored spectrophotometrically. The prepared cationic adsorbent was applied to the enrichment-determination of nitrite and isosorbidedinitrte. The limit of detection was found for nitrite and isosorbidedinitrte 0/08 and 0/4 ng mL- respectively. Beer's law was obeyed in the range for nitrite and isosorbidedinitrte 0/1-38 and 1-90 ng mL-1 respectively. The developed method was applied, successfully, for the analysis of water, urine, plasma samples. The other part of this project is related to spectrophotometricdetermination Phenylhydrazine. The dye was desorbed and was monitored spectrophotometrically at 524 nm. The limit of detection was found as 0/07 ng mL-1and Beer's law was obeyed in the range of 1-110 ng mL-1. The recoveries were in the range 95.7-99.8% for entire of the linear range. For examining the suitability of the presented SPE-spectrophotometric method for ISDN determination in real samples, the method was applied to various water, soil, plasma, urine .</p>	
<p>Keywords: Solid phase extraction, Magnetite nanoparticles nitrite, Isosorbide, Nitrite, Phenylhydrazine, Spectrophotometric</p>	



University of Mohaghegh Ardabili

Faculty of Science

Department of Chemistry

Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of M.Sc.
in Analytical chemistry

Title:

Magnetic poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) adsorbent for solid
phase extraction

Supervisor:

Habibollah Eskandari (Ph. D)

Advisor:

Maryam khoshcam (Ph. D)

By:

Aziz Ghacemi

Feb. 2017