



دانشکده‌ی علوم
گروه آموزشی شیمی کاربردی

پایان‌نامه‌برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد
در رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه

عنوان:

تعویض کننده یونی مغناطیسی بر پایه پلی (1-وینیل ایمیدازول) به منظور استخراج فاز جامد-اندازه گیری بعضی گونه های مهم شیمیائی

استادراهنما:

دکتر حبیب اله اسکندری

اساتیدمشاور:

دکتر مریم خوشکام

دکتر ماندانا امیری

پژوهشگر:

معصومه عباسی

زمستان ۱۳۹۵

| | |
|--|---------------------------------------|
| نام خانوادگی دانشجو: عباسی نام: معصومه | |
| عنوان پایان نامه: تعویض کننده یونی مغناطیسی بر پایه پلی(1-وینیل ایمیدازول) به منظور استخراج فاز جامد- اندازه گیری بعضی گونه های مهم شیمیائی | |
| استاد راهنما: دکتر حبیب اله اسکندری استاد مشاور اول: دکتر ماندانا امیری استاد مشاور دوم: دکتر مریم خوشکام | |
| مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی | |
| گرایش: تجزیه | دانشگاه: محققار دبیلی |
| دانشکده: علوم | تاریخ دفاع: 95/10/29 تعداد صفحات: 115 |
| چکیده: در این پروژه یکنانو کامپوزیت پلی(1-وینیل ایمیدازول-دی ونیل بنزن) مغناطیسی با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکالی سنتز شد. سپسنانو کامپوزیت سنتز شده به منظور تهیه یک جاذب پلیمر مغناطیس کاتیونی با برمواتان واکنش داد. جاذب جدید، توسط تکنیک های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونیرو بشی (SEM)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، تجزیه وزن سنجی حرارتی (TGA) و تکنیک مغناطیس سنج نمونه ی ارتعاشی (VSM) مورد بررسی قرار گرفت. پلیمر مغناطیس یونی تهیه شده به منظور تغلیظ-اندازه گیری نیتريت و تتریل در استخراج فاز جامد مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت. نیتريت بعد از واکنش با متوکلوپرامید (MCP) و یا سولفانلیک اسید (SAC) در محیط اسیدی، کاتیون دی آزونیم تشکیل داد، سپس کاتیون آریل دی آزونیم طی واکنش جفت شدن با 1-نفтол رنگ آزوی مربوطه را ایجاد کرد. محصول رنگی توسط پلیمر مغناطیس یونی از محلول آبی استخراج شد. تحت شرایط بهینه استخراج، کالیبراسیون نیتريت در محدوده ی خطی ۹/۰-۰/۰۵ و ۱۴/۰-۰/۱ نانوگرم در میلی لیتر به ترتیب برای سیستم MCP و SAC بدست آمد. همچنین حد تشخیص های بدست آمده با این روش ها به ترتیب برابر ۰/۰۳ و ۰/۰۴ نانوگرم در میلی لیتر به ترتیب برای سیستم MCP و SAC می باشد. هیدرولیز قلیایی تتریل، نیتريت تولید کرد، نیتريت تولید شده بعد از شرکت در واکنش های تشکیل رنگ آزوی ذکر شده برای نیتريت، به شکل یک رنگدانه آزو استخراج شد. تحت شرایط بهینه استخراج، کالیبراسیون تتریل در محدوده های ۱۴۰/۰-۰/۵ و ۲۳۰/۰-۱/۰ نانوگرم در میلی لیتر به ترتیب برای سیستم MCP و SAC بدست آمد. همچنین حد تشخیص های بدست آمده با این روش ها به ترتیب برابر ۰/۴ و ۰/۷ نانوگرم در میلی لیتر به ترتیب برای سیستم MCP و SAC می باشد. روش های ارائه شده در این پروژه برای اندازه گیری نیتريت و تتریل در نمونه های آب و خاک با موفقیت بکار گرفته شد. | |
| کلیدواژه ها: استخراج فاز جامد مغناطیسی- پلی (1- وینیل ایمیدازول- دی ونیل بنزن)- تتریل- سولفانلیک اسید- متوکلوپرامید- نیتريت | |

فهرست مطالب

| شماره و عنوان مطالب | صفحه |
|--|------------------------------|
| فصل اول: مقدمه و تاریخچه | |
| ۱- مقدمه، تئوری، تاریخچه | 2 |
| ۱-۱- آماده‌سازی نمونه | 2 |
| ۲-۱- استخراج‌افاز جامد (SPE) | 3 |
| ۳-۱- استخراج‌افاز جامد مغناطیسی (MSPE) | 4 |
| ۱-۳-۱- جاذب‌های مغناطیسی در فرآیند استخراج‌افاز جامد مغناطیسی | 6 |
| ۲-۳-۱- نانوذرات مغناطیسی | 6 |
| ۳-۳-۱- نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن | Error! Bookmark not defined. |
| ۴-۳-۱- روش‌های سنتز نانوذرات مغناطیسی | Error! Bookmark not defined. |
| ۴-۱- محافظت و پایدار کردن نانوذرات مغناطیسی | Error! Bookmark not defined. |
| ۱-۴-۱- پوشش با سیلیکا | Error! Bookmark not defined. |
| ۲-۴-۱- پوشش با فلزات نگرانیها | Error! Bookmark not defined. |
| ۳-۴-۱- پوشش با کربن | Error! Bookmark not defined. |
| ۴-۴-۱- پوشش‌های آلی (ترکیبات فعال سطحی و پلیمرها) | Error! Bookmark not defined. |
| ۵-۱- استفاده از نانوذرات به عنوان جاذب | Error! Bookmark not defined. |
| ۶-۱- مرور بر تحقیقات گذشته در زمینه تغلیظ انواع گونه‌های شیمیایی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی | Error! Bookmark not defined. |
| ۱-۷- جاذب‌های پلیمر مغناطیسی | Error! Bookmark not defined. |
| ۱-۷-۱- خواص پلیمرهای مغناطیسی | Error! Bookmark not defined. |
| ۲-۷-۱- روش‌های شناسایی و برسی خواص پلیمرهای مغناطیسی | Error! Bookmark not defined. |
| ۸-۱- نیترو تروا همتانداز هگیر یان | Error! Bookmark not defined. |
| ۹-۱- تتریل | Error! Bookmark not defined. |
| ۹-۱-۱- اهمیتانداز هگیر یتتریل | Error! Bookmark not defined. |

۱-۱-۱-واکنش دیاژوتیزاسیون، واکنش جفت شدن.....**Error! Bookmark not defined.**

۱-۱-۱-مرور بر کارهای گذشته در زمینه اندازه گیری نیترویتومواد منفجرهنیترودار به خصوص تریل **Error! Bookmark not defined.**

فصل دوم: مواد و روشها

۱-۲-بخش تجربی.....**Error! Bookmark not defined.**

۱-۲-۱-دستگاه های پمورداستفاده.....**Error! Bookmark not defined.**

۱-۲-۲-مواد شیمیایی پمورداستفاده.....**Error! Bookmark not defined.**

۱-۲-۳-تهیه محلول ها.....**Error! Bookmark not defined.**

۱-۲-۴-روش سنتز پلیمر یونیومغناطیسی.....**Error! Bookmark not defined.**

۱-۲-۵-عملآورینمونه ها ویتتریل به منظوراندازه گیری بصورت محصولنها یا آزو.....**Error! Bookmark not defined.**

۱-۲-۶-آماده سازی نمونه های آب.....**Error! Bookmark not defined.**

۱-۲-۷-آماده سازی نمونه های خاک.....**Error! Bookmark not defined.**

فصل سوم: بررسی و بحث

۱-۳-بررسی طیف هاوالگوها.....**Error! Bookmark not defined.**

۱-۳-۱-بررسی الگوی پراش پرتو X.....**Error! Bookmark not defined.**

۱-۳-۲-بررسی تصاویر میکروسکوپی الکترونیرویشی (SEM).....**Error! Bookmark not defined.**

۱-۳-۳-بررسی طیف FT-IR.....**Error! Bookmark not defined.**

۱-۳-۴-بررسی طیف تجزیه ترموزین حرارتی.....**Error! Bookmark not defined.**

۱-۳-۴-بررسی خاصیت مغناطیسی نانو ذرات.....**Error! Bookmark not defined.**

۲-۲-اندازه گیری پترکیبات.....**Error! Bookmark not defined.**

۲-۳-۱-سازوکار پیشنهادیواکنش نیترویتوتشکیلرنگآزو.....**Error! Bookmark not defined.**

۲-۳-۲-اندازه گیری پتریل.....**Error! Bookmark not defined.**

۲-۳-۳-سازوکار استخراجرکیبآزوباستفاده از جاذب پلیمر یونیومغناطیسی.....**Error! Bookmark not defined.**

۲-۳-۴-فرایند استخراجر جامد (SPE)- مر حله پیش تعلیظ.....**Error! Bookmark not defined.**

۳-۳-بهینه کردنیپارامترها دراندازه گیری نیترویت.....**Error! Bookmark not defined.**

Error! Bookmark not defined. ۱-۳-۳- بهینه‌سازی غلظت اسید.

Error! Bookmark not defined. ۲-۳-۳- بهینه‌سازی غلظت متوکلوپرامید و غلظت سولفانیل کاسید.

Error! Bookmark not defined. ۳-۳-۳- بهینه‌سازی زمانواکنش تشکیل نمک دیازونیوم (T_1).

Error! Bookmark not defined. ۴-۳-۳- بهینه‌سازی غلظت ۱- نفتول.

Error! Bookmark not defined. ۵-۳-۳- بهینه‌سازی غلظت سود در سیستم.

Error! Bookmark not defined. ۶-۳-۳- بهینه‌سازی زمانبرایکوپلشدنوايجادرنگآز و (T_2).

Error! Bookmark not defined. ۷-۳-۳- بهینه‌سازی اسید بعد از کوپلشدنوايجادرنگآز و در سیستم SAC.

Error! Bookmark not defined. ۸-۳-۳- بهینه‌سازی زمانواکنش بعد از ریختن اسید در سیستم SAC.

Error! Bookmark not defined. ۹-۳-۳- اثر حجم فاز آبی.

Error! Bookmark not defined. ۱۰-۳-۳- بهینه‌سازی مقدار جاذب پلیمر یونیمغناطیسی.

Error! Bookmark not defined. ۱۰-۳-۳- بهینه‌سازی مدت زمان استخراج.

Error! Bookmark not defined. ۱۱-۳-۳- اثر قدر تیونی.

Error! Bookmark not defined. ۱۲-۳-۳- تأثیر نوع فاز و جذب کننده.

Error! Bookmark not defined. ۱۳-۳-۳- بهینه‌سازی غلظت اسید در محلولوا جذب کننده.

Error! Bookmark not defined. ۱۴-۳-۳- بهینه‌سازی حجم فاز آیدر محلولوا جذب کننده.

Error! Bookmark not defined. ۱۵-۳-۳- بهینه‌سازی حجم محلولوا جذب کننده.

Error! Bookmark not defined. ۱۶-۳-۳- بهینه‌سازی مدت زمان شویش.

Error! Bookmark not defined. ۴-۴- کارایی تجزیه‌ی پروش.

Error! Bookmark not defined. ۱-۴-۳- تعیین محدودده خطیبودن.

Error! Bookmark not defined. ۲-۴-۳- صحت و دقت روش.

Error! Bookmark not defined. ۵-۳- اندازه‌گیری بتتریل.

Error! Bookmark not defined. ۱-۵-۳- برر سیهیدرولیز بتتریل.

Error! Bookmark not defined. ۲-۵-۳- تعیین محدودده خطیبودن برای بتتریل.

Error! Bookmark not defined. ۳-۵-۳- برر سیاهترمز احمته‌ها.

Error! Bookmark not defined. ۴-۵-۳- اندازه‌گیری بتتریل در نمونه‌ها یحقیقی.

Error! Bookmark not defined. ۱-۴-۵-۳- اندازه‌گیری بتتریل در نمونه‌ها یمختلفآب.

Error! Bookmark not defined. اندازه گیریدر نمونه های خاک ۳-۵-۲-

Error! Bookmark not defined. ۳-۶- برسیکار ا ب ایجاد پیلیمر مغناطیسیونیدر جذبرنگه هایآنیونیوکاتیونی

فصل چهارم: نتیجه گیری

Error! Bookmark not defined. نتیجه گیری کلی

فهرست شکل ها

| شماره و عنوان شکل | صفحه |
|---|------------------------------|
| شکل ۱-۱: مراحل استخراج اجزای جامد مغناطیسی | ۶ |
| شکل ۱-۲: (a) پایدار کردن نانوذرات با دافعه الکتروستاتی، (b) پایدار کردن با دافعه فضایی | Error! Bookmark not defined. |
| شکل ۱-۳: انواع متفاوت ترکیبات برای پوشش سطح نانوذرات مغناطیسی | Error! Bookmark not defined. |
| شکل ۱-۴: تصویر TEM از نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با سیلیکا | Error! Bookmark not defined. |
| شکل ۱-۵: بر خیز پوششها یا لیمورداستفاده جهت تضمین پایدارینانوذرات مغناطیسی | Error! Bookmark not defined. |
| شکل ۱-۶: سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-MPS@PDE$ و کاربرد آن در استخراج اجزای جامد مغناطیسی | Error! Bookmark not defined. |
| شکل ۱-۷: ساختارهای متفاوت پلیمرهای مغناطیسی | Error! Bookmark not defined. |

شکل 1-8:

Error! ساختار شیمیایی تتریل

Bookmark not defined.

شکل 2-1: شماتیک سنتر Fe_3O_4

Error! Bookmark not MPS

defined.

شکل 2-2:

Error! سنتز پلیمر مغناطیسی

Bookmark not defined.

Error! شکل 3-2: تصویر میکروسکوپی الکترونیرو و بشیمگنتیتا صلا حشده با MPS

Bookmark not defined.

Error! شکل 3-3: تصویر میکروسکوپی الکترونیرو و بشیپلیمر مغناطیسی

Bookmark not defined.

Error! شکل 3-4: تصویر میکروسکوپی الکترونیرو و بشیپلیمر یونی مغناطیسی

Bookmark not defined.

FT- طیف‌های شکل 3-5:

Error! Bookmark IR

not defined.

Error! شکل 3-6: طیف TGA مربوط به پلیمر یونی مغناطیسی

Bookmark not defined.

منحنی‌های شکل 3-7:

Error! Bookmark مغناطش

not defined.

Error! شکل 3-8: سازوکار تشکیل رنژا؛ ووشماتیکمر حلهاستخراجو واجذب

Bookmark not defined.

شکل ۳-۹: سازوکار تشکیل رنگ آزو و شمای کم ر حله استخراج و اجذب Error!

Bookmark not defined.

شکل ۳-۱۰: فرایند کلی استخراج اجفاز جامد پیشنهاد شده Error!

Bookmark not defined.

شکل ۳-۱۱: نمونه یا ز طیف های جذب بیید ستآ مدهدر روش اندازه گیری نیتريت (طیفشاهد و نمونه)

در سیستم MCP.....

Error! Bookmark not defined.....

شکل ۳-۱۲: نمونه یا ز طیف های جذب بیید ستآ مدهدر روش اندازه گیری نیتريت (طیفشاهد و نمونه)

در سیستم SAC.....

Error! Bookmark not defined.....

شکل ۳-۱۳: بررسی اثر غلظت اسید بر حساسیت روش های پیشنهادی Error!

Bookmark not defined.

شکل ۳-۱۴: بررسی اثر غلظت متوکلوپرامید بر حساسیت روش Error!

Bookmark not defined.

شکل ۳-۱۵: بررسی اثر غلظت سولفانیل کاسید بر حساسیت روش Error!

Bookmark not defined.

شکل ۳-۱۶: بررسی مدت زمان واکنش تشکیل نمک دیازونیوم بر حساسیت روش Error!

Bookmark not defined.

شکل ۳-۱۷: بررسی اثر غلظت ۱- نفتول بر حساسیت روش Error!

Bookmark not defined.

شکل ۳-۱۸: بررسی اثر غلظت سود بر حساسیت روش Error!

Bookmark not defined.

شکل ۳-۱۹: بررسی اثر زمان کوبلش در حساسیت روش Error!

Bookmark not defined.

شکل ۳-۲۰: بررسی اثر اسید بعد از کوبلش در نو ایجاد رنگ آزو بر حساسیت روش SAC..... Error!

Bookmark not defined.

- شکل ۳-۲۱: بررسی اثر زمان کوبلشدن بر حساسیت روش Error!
- Bookmark not defined.
- شکل ۳-۲۲: اثر افزایش حجم فاز آبی بر حساسیت روش Error!
- Bookmark not defined.
- شکل ۳-۲۳: بررسی اثر مقدار جاذب پلیمر یونیمغناطیسی بر حساسیت روش Error!
- Bookmark not defined.
- شکل ۳-۲۴: بررسی اثر مدت زمان استخراج بر حساسیت روش Error!
- Bookmark not defined.
- شکل ۳-۲۵: بررسی اثر افزایش قدرت یونی بر حساسیت روش Error!
- Bookmark not defined.
- شکل ۳-۲۶: اثر حلالوا جذب کننده بر حساسیت روش Error!
- Bookmark not defined.
- شکل ۳-۲۷: اثر غلظت اسید حلالوا جذب کننده بر حساسیت روش Error!
- Bookmark not defined.
- شکل ۳-۲۸: حجم فاز آبی در محلولوا جذب کننده بر روی حساسیت روش Error!
- Bookmark not defined.
- شکل ۳-۲۹: اثر افزایش حجم محلولوا جذب کننده بر حساسیت روش Error!
- Bookmark not defined.
- شکل ۳-۳۰: بررسی اثر مدت زمان شویش بر روی حساسیت روش Error!
- Bookmark not defined.
- شکل ۳-۳۱: منحنیمحدود هخطیبودن نیتريتاز ۰/۵-۹/۰ میکروگرمبر لیتر در سیستم MCP Error!
- Bookmark not defined.
- شکل ۳-۳۲: منحنیمحدود هخطیبودن نیتريتاز ۰/۱-۱۴/۰ میکروگرمبر لیتر در سیستم SAC Error!
- Bookmark not defined.
- شکل ۳-۳۳: هیدرولیز تتریلدر دمای ۴۰ درجه سانتیگراد در حضور غلظت های متفاوت سود Error!
- Bookmark not defined.

شکل ۳-۴: هیدرولیز تتریلدر دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و در حضور غلظت های متفاوت سود..... Error!

Bookmark not defined.

شکل ۳-۵: هیدرولیز تتریلدر دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و در حضور غلظت های متفاوت سود..... Error!

Bookmark not defined.

شکل ۳-۶: هیدرولیز تتریلدر دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و در حضور غلظت های متفاوت سود..... Error!

Bookmark not defined.

شکل ۳-۷: منحنیدرجه بندی پیرایاندازه گیریتتریلبا استفاده از سیستم MCP..... Error!

Bookmark not defined.

شکل ۳-۸: منحنیدرجه بندی پیرایاندازه گیریتتریلبا استفاده از سیستم SAC..... Error!

Bookmark not defined.

فهرست جداول

| شماره و عنوان جدول | صفحه |
|---|----------------------------------|
| جدول 1-1: انواع اکسیدهای آهن و خواص فیزیکی آنها..... | Error! |
| | Bookmark not defined. |
| جدول 3-1: پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به منحنی درجه‌بندی نیتريت برای سیستم MCP..... | 86 |
| جدول 3-2: پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به منحنی درجه‌بندی نیتريت برای سیستم SAC..... | 87 |
| جدول 3-3: پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به - دقت و صحت و شمار بوطبه‌انداز ه گيرينيتريت در سیستم MCP..... | Error! Bookmark not defined..... |
| | ۴-۳ |
| جدول 3-4: پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به دقت و صحت و شمار بوطبه‌انداز ه گيرينيتريت با استفاده از سیستم SAC..... | Error! Bookmark not defined. |
| جدول 3-5: پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به منحنی درجه‌بندی نیتريت با استفاده از سیستم MCP..... | Error! |
| | Bookmark not defined. |
| جدول 3-6: پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به منحنی درجه‌بندی نیتريت با استفاده از سیستم SAC..... | Error! |
| | Bookmark not defined. |
| جدول 3-7: پارامترهای تجزیه‌ای مربوط به دقت و صحت نیتريت با استفاده از سیستم MCP..... | Error! |
| | Bookmark not defined. |

Error!SACجدول ۳-۸: پارامترهای تجزیه ایمر بوطبه دقت و صحت تریل با استفاده از سیستم SAC

Bookmark not defined.

Error!MCPجدول ۳-۹: اثر گونه های خار جیبر روی اندازه گیری تریل با استفاده از سیستم MCP

Bookmark not defined.

Error!SACجدول ۳-۱۰: اثر گونه های خار جیبر روی اندازه گیری تریل با استفاده از سیستم SAC

Bookmark not defined.

Error!MCPجدول ۳-۱۱: اندازه گیری تریل در نمونه های آبا با استفاده از سیستم MCP

Bookmark not defined.

Error!SACجدول ۳-۱۲: اندازه گیری تریل در نمونه های آبا با استفاده از سیستم SAC

Bookmark not defined.

Error!MCPجدول ۳-۱۳: اندازه گیری تریل در نمونه های آبا با استفاده از سیستم MCP

Bookmark not defined.

Error!SACجدول ۳-۱۴: اندازه گیری تریل در نمونه های آبا با استفاده از سیستم SAC

Bookmark not defined.

جدول 3-15: کارایی جاذب پلیمر مغناطیسیونی و پلیمر مغناطیسی در جذب بعضی ترکیبات

101.....رنگی.....

Error!مقایسه بر خیر و شها ی اندازه گیری تریل بار و شار ائشه در این تحقیق.....جدول ۴-۱:

Bookmark not defined.

فصل اول:

مقدمه و

تاریخچه

۱-مقدمه، تئوری، تاریخچه

۱-۱-آماده سازی نمونه

آزمایشگاه‌های شیمی تجزیه به منظور فراهم نمودن روش‌های تجزیه سریع‌تر و مقرون به صرفه‌تر و انجام فرایندهای تجزیه‌ای همچون مراحل نمونه برداری^۱، آماده‌سازی نمونه^۲، جداسازی^۳، اندازه‌گیری^۴، ارزیابی آماری^۵ و تصمیم‌گیری^۶ می‌بایست همیشه در تفکر ارائه روش‌های تازه‌تر و کارا تر باشند. نمونه‌ها شامل دو جزء مهم آنالیت و بافت می‌باشند. در مرحله‌ی آماده‌سازی، سعی می‌شود که تاثیر بافت نمونه بر روی اندازه‌گیری آنالیت ناچیز گردد. این بخش از فرایند تجزیه‌ای، برای نمونه‌های حاوی آنالیت آلی و معدنی با غلظت‌های پایین بسیار حائز اهمیت است. مرحله جداسازی معمولاً موجب تغلیظ آنالیت شده و باعث می‌گردد با رساندن غلظت آنالیت به حد قابل اندازه‌گیری به وسیله‌ی دستگاه‌های تجزیه‌ای برسد.

آماده‌سازی نمونه، اصولاً جهت افزایش گزینش‌پذیری^۷، صحت بیشتر^۸، کاهش حدتشخیص و همچنین پیش‌تغلیظ آنالیت صورت می‌گیرد که نتیجه آن افزایش حساسیت^۹ و دقت^{۱۰} در اندازه‌گیری‌ها می‌باشد. قسمت عمده زمان تجزیه نمونه صرف آماده‌سازی آن می‌شود، بنابراین ضرورت بهبود تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه بیش از پیش احساس می‌شود. از مهمترین روش‌های آماده‌سازی نمونه که نوعی جداسازی مقدماتی محسوب می‌شود می‌توان تقطیر^{۱۱}، تبلور مجدد^{۱۲}، انجماد^{۱۳}، استخراج مایع-مایع^{۱۴}، استخراج فاز جامد، استخراج فاز جامد و مغناطیسی^{۱۵} و میکرو استخراج فاز جامد^۱ را نام برد. از مهم‌ترین معایب در روش‌های تقطیر، تبلور مجدد و

-
- 1-Sampling
 - 2-Sample preparation
 - 3-Separation
 - 4-Quantization
 - 5-Statistical evaluation
 - 6-Decision
 - 7-Selectivity
 - 8-Accuracy
 - 9-Sensitivity
 - 10-Precision
 - 11-Distillation
 - 12-Recrystallization
 - 13-Freezing
 - 14-Liquid_Liquid extraction
 - 15-Magnetic solid phase extraction

انجماد، ابتدایی بودن عملکرد آنها؛ در روش استخراج مایع-مایع، نیاز به حلال‌های آلی در مقادیر زیاد؛ در روش استخراج با فاز جامد، پایین بودن کارایی خصوصاً در مورد آنالیت‌های با غلظت پایین و در روش میکرواستخراج فاز جامد، زمان طولانی جذب را نام برد.

۱-۲- استخراج فاز جامد (SPE²)

استخراج فاز جامد یک روش آماده‌سازی نمونه است که برای تغلیظ و خالص‌سازی نمونه به کار می‌رود. در استخراج فاز جامد، آنالیت بین دو فاز مایع (بافت نمونه) و جامد (جاذب) توزیع شده و از فاز مایع به یک فاز جامد، منتقل می‌شود. موادی که به وسیله ذرات جامد استخراج می‌شوند را می‌توان با شستشو توسط یک حلال مناسب جدا نمود. معمولاً حجم حلال مورد نیاز برای شویش کامل آنالیت‌ها، بسیار کمتر از حجم نمونه اصلی می‌باشد و بدین ترتیب نمونه تغلیظ شده‌ای از آنالیت‌ها بدست می‌آید. این روش بصورت ناپیوسته و همچنین پیوسته قابل انجام می‌باشد که در آن ماده جامد استخراج کننده بخوبی با محلول نمونه مایع مخلوط می‌شود و در بسیاری از موارد به‌عنوان جایگزین مناسب برای استخراج مایع-مایع به کار می‌رود.

در ابتدا استخراج فاز جامد بر پایه استفاده از جاذب‌هایی نظیر رزین‌های XAD بود که برای آنالیز داروها مورد استفاده قرار می‌گرفت. بدنه ستون‌های فاز جامد کنونی، معمولاً از جنس پلی پروپیلین یا دیگر مواد پلیمری با گروه‌های عاملی مختلف می‌باشد. وزن ماده پرکننده این ستون‌ها بین ۵۰ میلی گرم تا ۱۰ گرم تغییر می‌کند. در این سیستم‌ها نمونه مایع از میان ستون عبور می‌کند و آنالیت تغلیظ و خالص‌سازی می‌شود. معمولاً با استفاده از فشار مثبت یا ایجاد خلأ می‌توان محلول نمونه را عبور داد، سپس جذب مقداری آنالیت صورت می‌گیرد و بعد از آن ستون با حلال مناسب شستشو و نمونه خارج می‌گردد. بنابراین استخراج فاز جامد ستونی شبیه به کروماتوگرافی ستونی است که در آن ماده حل شده با مکانیسم‌های مختلف به درون جاذب فاز جامد منتقل می‌شود. هدف از استخراج فاز جامد انتقال مقداری آنالیت از محلول به فاز جامد و بازیافت کامل آن با یک حلال (یا محلول) مناسب است [۱].

1-Micro solid-phase extraction

2-Solid phase extraction

به طور کلی استخراج فاز جامد برای پیش تغلیظ/جداسازی موادی در حد مقادیر کم که می‌توانند گونه‌های آلی و معدنی باشند، از بافت نمونه استفاده می‌شود. یکی از مشکلات بزرگ استخراج با فاز جامد، بارگذاری یکپارچه فاز جاذب است، به طوری که اگر این عمل به خوبی صورت نگیرد باعث کاهش کارایی استخراج می‌شود. بافت نمونه نیز می‌تواند روی توانایی جاذب برای استخراج آنالیت اثرگذار باشد، که این اثر به نوعی در گزینش پذیری جاذب دیده می‌شود. و جذب آنالیت از فاز جاذب توسط حرارت یا حلال انجام می‌گیرد. از فواید استخراج با فاز جامد نسبت به روش‌های قدیمی، می‌توان به سرعت بالای استخراج، فاکتور تغلیظ بالا، کاهش مصرف حلال و تکرارپذیری خوب اشاره کرد [۲].

۱-۳- استخراج با فاز جامد مغناطیسی (MSPE)¹

از جمله مهمترین روش‌های آماده سازی نمونه که در پیش تغلیظ مقدار کم آنالیت‌ها از نمونه‌های زیست محیطی کار می‌روند می‌توان استخراج اجماع - مایع و استخراج فاز نام برد. امروزه استخراج فاز جامد مغناطیسی (MSPE) در بسیاری از موارد می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های فوق باشد. این روش در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است، نقطه یقوت MSPE در استفاده از نانوذرات مغناطیسی بهبود لیلویژگی - های غیر معمولی خاص مکانیکی، الکتریکی، نوری، مغناطیسی و غیره نانوذرات می باشد.

رابینسون^۲ این فناوری را برای اولین بار در سال ۱۹۷۳ تحت عنوان فناوری حامل - های مغناطیسی مطرح کرد [۳]. استفاده از این فناوری در سال‌های اخیر موجب شده است که نانوذرات مغناطیسی بعنوان جاذب بسیار ایده آل برای استخراج سریع گونه‌ها از نمونه‌هایی با حجم بالا به کار برده شود، در حالی که باروش - های جریانی، انجام استخراج از حجم‌های بالا زمان بر بوده و با مشکلات زیادی همراه است. استخراج فاز جامد بانانو - ذرات مغناطیسی می‌تواند به عنوان روشی کارا، سریع و حساس جهت جداسازی مقادیر ناچیز انواع آنالیت‌ها همچون یونها و فلزات سنگین، انواع مواد آلی، آفت‌کشها و علف‌کشها و نیز ترکیبات دارویی از طیف وسیعی از نمونه‌های حقیقی مختلف با بافت‌های متفاوت به کار رود. در واقع گونه‌هایی که نانوذرات مغناطیسی با آنها عاملدار شده‌اند، مسئول فرایند

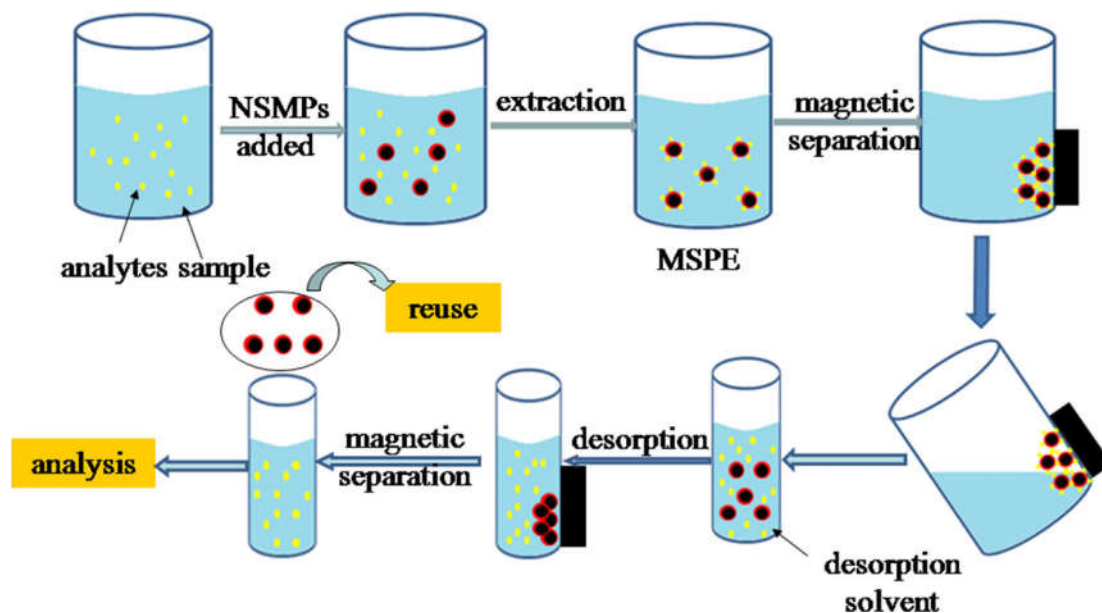
1-Magnetic solid phase extraction

2-Robinson

جداسازی هستند، که این جداسازی می‌تواند مبتنی بر برهمکنشهای مختلفی همچون سازگاری زیستی^۱، تشخیص شکل^۲، علامت‌دهی فلوروسانس^۳، تشخیص آنتی‌ژن^۴ یا جذب فیزیکی^۵ میان نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با ترکیبات هدف باشد. ساختار هسته-پوسته که در آن نانوذرات به عنوان هسته و پوشش پلیمری به عنوان پوسته عمل می‌کند، دارای بیشترین کاربرد در استخراج و جداسازی انواع گونه‌ها به شمار می‌رود. در جداسازی مغناطیسی، عامل جداسازینیروییاستکه میدان مغناطیسی خارج‌جیب‌ر نانوذرات مغناطیسی وارد می‌کند [۴]. شکل (۱-۱) مراحل استخراج فاز جامد مغناطیسی را به صورت شماتیک نشان می‌دهد.

بنابراین با توجه به مزایای نانوذرات مغناطیسی از قبیل امکان جداسازی آسان و کامل با استفاده از یک آهنربا - باز محلول، کاهش تولید کالآیندها، نانو بیولوژی می‌کند و در ضمن هیچ نیازی به سانتریفیوژ کردن و فیلتراسیون نمونه بعد از استخراج نیست و همچنین نسبت سطح به حجم بالا یا آنها که منجر به افزایش خطر فیت‌جذب آن‌ها می‌گردد و نیز دارا بودن سایر ویژگی‌هایی از جمله تهیه سریع، ارزان، مصرف مقادیر بسیار کمی از جاذب‌ها یا استفاده از حلال‌های آلی، سادگی استخراج، هزینه-های اندک، زمان آنالیز کوتاه، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، حساسیت مطلوب، گزینش پذیری بالا و نیز قابلیت کاربرد در گستره وسیعی از نمونه‌های حقیقی، استفاده از این نانوذرات را به عنوان یک گزینه برتر در استخراج یا حذف انواع مختلفی از ترکیبات آلی و معدنی به عنوان جایگزین برای جاذب‌های متداول در روش‌های استخراج مطرح کرده است. همچنین قابلیت استخراج آنالیت از حجم‌های بالایی از محلول نمونه، دیگر مزیت مهم این روش می‌باشد (با استفاده از این روش می‌توان جمع‌آوری و جداسازی فاز جاذب تا ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از محلول نمونه را به راحتی انجام داد) [۵].

1-Biocompatible
2-Shape recognition
3-Fluorescence signaling
4-Antigene recognition
5-Physical adsorption



شکل ۱-۱: مراحل استخراج فاز جامد مغناطیسی

۱-۳-۱- جاذب‌های مغناطیسی در فرآیند استخراج فاز جامد مغناطیسی

به طور کلی، ذرات مغناطیسی شامل عناصر مغناطیسی نظیر آهن، نیکل، کبالت و اکسیدهای این مواد و آلیاژهای آن‌ها با خصوصیات فرومغناطیسی یا سوپرپارامغناطیسی است. ذرات مغناطیسی در محدوده‌ی وسیعی از اندازه، از ذرات نانو گرفته تا ذرات با اندازه‌ی میکرو موجود هستند [۶].

۱-۳-۲- نانو ذرات مغناطیسی

مواد در مقیاس نانو، رفتار کاملاً متفاوت، نامنظم و کنترل نشده‌ای از خود بروز می‌دهند. مثلاً فلزات سخت‌تر و سرامیک نرم‌تر می‌شوند. با گذر از میکرو ذرات به نانو ذرات، ماده‌برخی از خواص فیزیکی خود را تغییر می‌دهد که مورد مهم آن‌ها عبارت‌اند از: افزایش نسبت مساحت سطح به حجم و ورود خواص ذره به قلمرو اثرات کوانتومی. از جمله خواصی که با کاهش ابعاد ماده تغییر می‌کند، خاصیت مغناطیسی است که به طور عمده می‌توان به بروز پدیده‌ای چون سوپرپارامغناطیسی اشاره نمود. با کاهش ابعاد ذره تا حد چند نانومتر، هر ذره می‌تواند به عنوان یک حوزه‌ی

| | |
|---|-------------------------|
| Family name: Abbasi | Name: Masoomeh |
| Title of Thesi: Magnetic ion exchanger based on poly (1-vinylimidazole) for solid phase extraction-determination of some chemical important species | |
| Supervisor(s): Dr. Habiballah Eskandari First Advisor(s): Dr. Mandana Amiri Second Advisor(s): Dr. Maryam Khoshkam | |
| Graduate Degree: M.Sc. / M.A. | |
| Major: Chemistry | Specialty: Analytical |
| University: Mohaghegh Ardabili | Faculty: Basic sciences |
| Graduation date: | Number of pages: 115 |
| <p>Abstract:</p> <p>In this project, a magnetic poly (1-vinylimidazole-divinylbenzene) nanocomposite was synthesized and Then, it was reacted with bromoethane to prepare a magnetic cationic adsorbent. The new adsorbent, then was characterized by X-ray diffraction spectroscopy, Scanning electron microscopy, FT-IR spectroscopy, Vibrating sample magnetometry and Thermogravimetric analysis. The prepared cationic adsorbent was applied to the enrichment-determination of nitrite and tetryl. Nitrite was converted to a diazonium-cation, when was reacted with metoclopramide (MCP) or sulfanilic acid (SAC) in acidic media. The aryl diazonium-cations then, were coupled with 1-naphthol to produce two azo dye. Under optimum condition of extraction, calibration curves for nitrite were obtained in the range of 0.05-9.0 and 0.1-14.0 ng ml⁻¹ of MCP and SAC, respectively. Alkaline hydrolysis was used to produce nitrite from tetryl. The produce nitrite then, was converted to the pre-mentioned azo dyes prior to extraction-elution, for tetryl analysis the linear ranges for tetryl determination by MCP and SAC system were 0.5-140.0 and 1.0-230 ng ml⁻¹, respectively. The presented methods were successfully applied for determination of nitrite and tetryl in various water and soil samples.</p> | |
| <p>Keywords: Magnetic solid phase extraction, Metoclopramide, Nitrite, Poly(1-vinylimidazole-divinylbenzene), Sulfanilic acid, Tetryl</p> | |



University of Mohaghegh Ardabili

Faculty of Science

Department of Applied Chemistry

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

Title:

Magnetic Ion Exchanger Based On Poly (1-inylimidazole) For Solid Phase Extraction-
Determination Of Some Chemical Important Species

Supervisor:

Habiballah Eskandari (Ph. D)

Advisors:

Maryam khoshkam(Ph. D)

Mandana Amiri (Ph. D)

By:

Masoomeh Abbasi

January– 2017