

سنة الفجر



دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

پایان نامه کارشناسی ارشد

اندازه‌گیری مقادیر کم نقره با لیگاند ۱- فنیل - ۲،۱- پروپان دیون - ۲- اکسیم
تیوسمی کاربازون به 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 را بسی شاکرم که از روی کرم، پدر و مادری فداکار نصیم ساخته تا در سایه

درخت پر بار وجودشان بیسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ کیرم و از سایه وجودشان

در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم.

والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم. چرا

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

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

آموزگارانی 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 مصدراامور 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

از پیش‌تغلیظ 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 - ۲،۱- پروپان دیون - ۲- اکسیم تیوسمی کاربازون به 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 آلی حاوی 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 ۰/۰۰۸۰، 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 - ۲،۱- پروپان دیون-۲- اکسیم تیوسمی کاربازون، میکرواستخراج مایع- مایع پخشی، طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای.

فهرست مطالب

عنوان.....	شماره صفحه.....
چکیده فارسی	
فصل اول: مقدمه ۱	
۱-۱: اهمیت و 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: مروری بر کارهای انجام شده در اندازه‌گیری نقره.....	۷
فصل دوم: تئوری ۱۵	
۱-۲: مقدمه‌ای بر روش‌های آماده سازی نمونه و پیش تغلیظ.....	۱۶
۱-۱-۲: روش‌های پیش تغلیظ.....	۱۸
۲-۲: روشهای میکرواستخراج.....	۲۳
۱-۲-۲: روش‌های میکرواستخراج با فاز مایع.....	۲۴
۱-۲-۲-۱: روش‌های میکرواستخراج بدون استفاده از غشای هالوفیبر.....	۲۶
۱-۲-۲-۱-۱: میکرواستخراج تک قطره (SDME).....	۲۶
۱-۲-۲-۱-۲: میکرواستخراج تک قطره مستقیم.....	۲۷
۱-۲-۲-۱-۳: میکرواستخراج تک قطره در فضای فوقانی.....	۳۱
۱-۲-۲-۲: میکرواستخراج جریان پیوسته.....	۳۲
۱-۲-۲-۳: میکرواستخراج مستقیم با قطره معلق.....	۳۳
۱-۲-۲-۴: میکرواستخراج مایع-مایع-مایع.....	۳۵
۱-۲-۲-۵: میکرواستخراج فاز مایع با فیبر متخلخل.....	۳۸
۱-۲-۲-۶: میکرواستخراج مایع-مایع پخشی.....	۴۰
۱-۲-۲-۷: عوامل موثر در بازده میکرواستخراج مایع-مایع پخشی.....	۴۲

۴۴ مزایا و معایب میکرواستخراج مایع- مایع پخشی
۴۵ کاربردهای میکرواستخراج مایع- مایع پخشی
۵۰ طیف‌سنجی جذب اتمی
۵۰ اصول اندازه‌گیری در طیف‌سنجی جذب اتمی
۵۲ فصل سوم: تجربی
۱-۳ تعیین مقادیر کم یون نقره (I) با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای بعد از پیش‌تغلیظ با میکرواستخراج مایع- مایع پخشی
۵۳
۱-۳ محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیه آنها
۵۳
۱-۳ تهیه لیگاند ۱-فنیل-۲،۱-پروپان دیون-۲-اکسیم تیوسمی کاربازون
۵۵
۱-۳ وسایل و دستگاه‌های لازم
۵۶
۱-۳ بررسی تشکیل کمپلکس Ag-PPDOT
۵۷
۱-۳ بررسی‌های اولیه شرایط استخراج
۵۹
۱-۳ بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر بر روش اندازه‌گیری نقره
۶۴
۱-۳ روش کار در بهینه‌سازی متغیرها
۶۵
۱-۳ بررسی اثر pH
۶۸
۱-۳ بررسی نوع بافر
۷۱
۱-۳ بررسی حجم بافر
۷۳
۱-۳ بررسی اثر نوع حلال استخراج
۷۶
۱-۳ بررسی اثر نوع حلال پخش کننده
۷۹
۱-۳ بررسی اثر حجم حلال استخراج
۸۲
۱-۳ بررسی اثر حجم حلال پخش کننده
۸۶
۱-۳ بررسی اثر غلظت لیگاند
۹۸
۱-۳ بررسی اثر حجم فاز آبی
۲۹
۱-۳ بررسی اثر زمان استخراج
۹۵
۱-۳ بررسی اثر زمان سانتریفیوژ
۹۸
۱-۳ بررسی اثر قدرت یونی
۱۰۰

- ۳-۱-۸: شرایط بهینه میکرواستخراج مایع- مایع پخشی نقره ۱۰۳
- ۳-۱-۹: رسم منحنی درجه بندی ۳۱۰
- ۳-۱-۱۰: بررسی اثر مزاحمت ۱۰۶
- ۳-۱-۱۱: حد تشخیص ۱۰۸
- ۳-۱-۱۲: دقت و صحت ۱۰۹
- ۳-۱-۱۳: تعیین فاکتور پیش تغلیظ و درصد بازیابی ۱۱۰
- ۳-۱-۱۴: شاخص مصرف ۱۱۱
- ۳-۱-۱۵: کاربرد روش ۱۱۱
- ۳-۱-۱۵-۱: اندازه گیری نقره در نمونه های حقیقی ۱۱۱
- فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری ۱۱۴
- ۴-۱: سیستم شیمیایی مورد استفاده ۱۱۵
- ۴-۲: بحث ۱۱۸
- ۴-۲-۱: ارقام شایستگی روش ۱۱۸
- ۴-۲-۲: مقایسه میکرواستخراج مایع- مایع پخشی با دیگر روش های پیش تغلیظ نقره ۱۱۹
- ۴-۳: نتیجه گیری ۱۲۱
- ۴-۴: آینده نگری (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. نقره با قدمت هزاران ساله به صورت وسایل تزئینی و ظروف آشپزخانه، اهداف تجاری و تعداد زیادی 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^۱ است و در زبانهای انگلیسی، اسپانیایی، فرانسوی و آلمانی به ترتیب به سیلور^۲، پلاتا^۳، آرژنت^۴ و سیلبر^۵ 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

^۱Anglo-Saxon

^۲Silver

^۳Plata

^۴Argent

^۵Silber

برابر اکسیداسیون است، اما به هنگام قرار گرفتن در معرض ازن^۱، 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 خالص دارای بالاترین انعکاس نوری است، اما اشعه ماوراء بنفش را به صورت ضعیفی منعکس می‌کند. همچنین هالیدهای نقره در برابر نور حساس هستند [۳].

حالت‌های اکسیداسیون نقره شامل نقره یک ظرفیتی^۲، دو ظرفیتی^۳ و سه ظرفیتی^۴ می‌باشد که در میان آنها نقره یک ظرفیتی پایدارترین حالت اکسیداسیون آن است. از نقره ۲۵ رادیوایزوتوپ شناخته شده است که این رادیوایزوتوپ‌ها دارای اجرام اتمی ۱۰۲ الی ۱۱۷ می‌باشند. در بین ایزوتوپ‌های مختلف نقره، ^{107}Ag و ^{109}Ag ایزوتوپ‌های پایدار می‌باشند. طولانی‌ترین نیمه عمر متعلق به ^{105}Ag به مدت ۴۱/۲۹ روز می‌باشد. ^{111}Ag و ^{112}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 پوسته جامد 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.

¹Ozone
²Ag(I)
³Ag(II)
⁴Ag(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)، استغانیت (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 اکسنده 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- تاثیرات زیست محیطی و سلامتی نقره

نقره به صورت طبیعی در بدن انسان وجود ندارد. نقره خالص غیرسمی است اما نمک‌های آن سمی بوده و ممکن است سرطان‌زا باشند. نقره به صورت روباز و زیرزمینی از معادن استخراج می‌شود. نقره دارای 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^۱، پدر علم پزشکی مدرن، عنوان نمود که نقره خواص التیامی و ضد بیماری مفیدی 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 سنگین دیگری مانند جیوه، تالیم یا کادمیم است. علت این امر عمدتاً تبدیل سریع نقره به ترکیبات نامحلول است که بخصوص در بدن انسان، کلرید نقره و آلومینات 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 نقره دار 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 لکه های چشمی می‌شود. معمولاً نقره از طریق هوای تنفسی جذب بدن می‌شود هر چند که داروهای حاوی نقره مانند نقره کلوئیدی نیز می‌توانند موجب بدرنگی پوست و مخاط شوند. افرادی که به تولید نقره نیترات و فرآیندهای

¹Hippocrates

نقره کاری مشغول هستند، در معرض بیشترین خطر قرار دارند [۱۸]. قرار گرفتن در مقابل بخار نقره با غلظت بالا باعث سرگیجه، سردرد، مشکلات تنفسی یا 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 گونه های گیاهی آبی و حساس، 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 سیستم های زیست شناختی، عنصری حیاتی و از طرفی یک عنصر سمی است. مقدار این عنصر در نمونه های محیطی با ازدیاد استفاده از ترکیبات نقره و محصولات حاوی نقره در صنعت و پزشکی افزایش می یابد. نقره می تواند از طریق پساب های 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 اندازه گیری نقره

همانطور که قبلا اشاره شد، نقره برای بسیاری از سیستم های زیست شناختی هم حیاتی و هم سمی است. بنابراین اندازه گیری مقادیر کم و بسیار کم نقره اهمیت زیادی دارد. چندین روش طیف سنجی اتمی شامل طیف سنجی جذب اتمی شعله ای^۱ و الکتروترمال^۲ (ETAAS, FAAS) طیف سنجی نشر اتمی با پلاسمای جفت شده القائی^۳ (ICP-OES) و طیف سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القائی^۴ (ICP-MS) برای تعیین نقره در نمونه های محیطی مختلف پیشنهاد شده است. اغلب،

^۱Flame atomic absorption spectrometry (FAAS)

^۲Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)

^۳Inductively coupled plasma-optic emission spectrometry (ICP-OES)

^۴Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)

طیف‌سنجی 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 پیش‌تغلیظ این عنصر که در گذشته انجام گرفته‌اند، اشاره می‌شود.

در سال ۱۹۸۷ سامارا^۱ و همکارش [۲۲] از روش استخراج با فاز جامد و طیف‌سنجی 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)-۴،۲،۱-تری‌آزولیل] هیدرازون^۲ نگه‌داری شده روی آن به عنوان عامل استخراج یون‌های فلزی استفاده شد.

در سال ۱۹۹۰ کویتزی^۳ و همکارانش [۲۳] از روش استخراج با فاز جامد و طیف‌سنجی 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 غلظت‌های بالاتر از ۱۰ میکروگرم بر لیتر $\pm 5\%$ به دست آمد.

در سال ۲۰۰۲ سانت‌آنا^۴ و همکارانش [۲۴] از سیستم ته‌نشینی-انحلال و طیف‌سنجی جذب اتمی شعله با تزریق در جریان برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری نقره استفاده نمودند. در این روش

^۱Samara
2,2'-Dipyridyl-3-[4-amino-5-mercapto)-1,2,4-triazolyl] hydrazone

^۳Coetzee

^۴Sant'Ana

پیش تغلیظ، نقره به صورت کمپلکس با پارا- دی متیل آمینو بنزیلیدن-رودانین^۱ (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 اِبالان^۲ 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)^۳ به عنوان عامل کمپلکس کننده و از γ -آلومینا به عنوان فاز جامد برای جذب سطحی یون‌های نقره استفاده شد. بعد از آماده کردن جاذب 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 شویش 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^۴ 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 ($pH < 1$) اسیدی و محلول ۰/۰۴ درصد حجمی - حجمی تریتون X-114 به عنوان سورفاکتانت اضافه شد. بعد از جدا سازی فازها، مبنی بر جداسازی نقطه ابری

^۱p-Dimethylaminobenzilidene-rhodanine (PDBR)

^۲Absalan

^۳2-Mercaptobenzothiazole (MBT)

^۴Manzoori

مخلوط، فاز غنی از سورفکتانت توسط تتراهیدروفوران^۱ (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.

درسال ۲۰۰۶ دینگ^۲ 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^۳ (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 pH ۷-۹ 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^۴ 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- تiazolilazo) rezorcinol^۵ استفاده شد. انحراف استاندارد نسبی روش برای ۴ اندازه گیری تکراری با غلظت ۵/۹ میکروگرم بر لیتر، ۵٪ به دست آمده است.

¹Tetrahydrofuran (THF)

²Ding

³Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs)

⁴Kulichenko

⁵4-(2-Thiazolylazo)resorcinol

در سال ۲۰۰۹ آیاتا^۱ 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-N-بنزوئیل تیواوره^۲ (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 اندازه‌گیری با FAAS بهینه شدند. محدوده pH بهینه برای جذب سطحی کمی، ۲-۵ 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^۳ 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 دی‌متیل‌فرمامید^۴ (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

^۱Ayata

^۲ N,N' -Dibutyl-N-benzoylthiourea (DBBT)

^۳Mohammadi

^۴Dimethylformamide (DMF)