بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

پایان نامه کارشناسی ارشد (شیمی تجزیه)

عنوان

کاربرد فیبرهای Self-doped پلی آنیلین با ساختار نانو در اندازه گیری بعضی از ترکیبات شیمیایی موجود در نمونه های دریایی با روش میکرو استخراج با فاز جامد

نگارش

مینا آسیابی کندلجی

استاید راهنما

دکتر علی جباری

دکتر علی مهدی نیا

آبان ۸۹

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است

به پاس قلب های بزرگشان که فریادرس است و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

این مجموعه را به

پدر و مادر عزیزم

تقدیم می کنم

این پایان نامه حاصل تلاشی است که در طی آن از عنایت و راهنمایی های بی دریغ اساتید بزرگوارم جناب آقای دکتر علی جباری و جناب آقای دکتر علی مهدی نیا استفاده کردم. گر چه زبان قاصر است از سپاسی که در خور زحمات اساتید عزیزم باشد لیکن امید است که این تشکر ناقابل را پذیرا باشند.

از جناب آقای دکتر قاسمی و خانم دکتر فتوحی که داوری این پایان نامه را به عهده داشتند کمال تشکر را دارم.

از خانم مرادی کارشناس تحصیلات تکمیلی گروه شیمی دانشکده علوم کمال تشکر را دارم.

اظهار نامه دانشجو

موضوع پایان نامه : **کابرد فیبر های Self-doped پلی آنیلین با ساختار نانو در اندازه گیری بعضی از ترکیبات شیمیایی موجود در نمونه های دریایی با روش میکرو استخراج با فاز جامد**

اساتید راهنما: **آقای دکتر علی جباری – آقای دکتر علی مهدی نیا**

نام دانشجو: **مینا آسیابی کندلجی**

شماره دانشجو: **۸۷۰۴۷۶۴**

اینجانب **مینا آسیابی کندلجی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد **شیمی** گرایش **تجزیه** دانشکده **علوم** دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی گواهی می نمایم که تحقیقات ارئه شده در این پایان نامه توسط شخص اینجانب انجام شده و صحت و اصالت مطالب نگارش شده مورد تایید می باشد ، و در موارد استفاده از کار دیگر محققان به مرجع مورد استفاده اشاره شده است. بعلاوه گواهی می نمایم که مطالب مندرج در پایان نامه تا کنون برای در یافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی توسط اینجانب یا فرد دیگری در هیچ جا ارائه نشده است و در تدوین متن پایان نامه چارچوب (فرمت) مصوب دانشگاه را بطور کامل رعایت کرده ام.

امضاء دانشجو

تاریخ ۸/۲ /۱۳۸۹

فرم حق طبع و نشر و مالکیت نتایج

۱- حق چاپ و تکثیر این پایان نامه متعلق به نویسنده آن می باشد. هرگونه کپی برداری بصورت کل پایان نامه یا بخشی از آن تنها با موافقت نویسنده یا کتابخانه دانشکده علوم دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی مجاز می باشد.

ضمنا متن این صفحه باید در نسخه تکثیر شده وجود داشته باشد.

۲- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی می باشد و بدون اجازه کتبی دانشگاه به شخص ثالث قابل واگذار ی نیست.

همچنین استفاده از اطلاعات موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

پژوهش مندرج در این رساله شامل دو کار تحقیقاتی می‌باشد.

بخش اول:

در این کار تحقیقاتی یک پوشش پلیمری اصلاح شده با ساختار نانو به عنوان فیبر برای میکرو استخراج با فاز جامد از فضای فوقانی نمونه های زئوپلانکتون جهت اندازه گیری اسید های چرب اشباع به کار گرفته شد. فیبر جدید با استفاده از کو پلیمریزاسیون آنیلین و متا-آمینو بنزوئیک اسید با روش الکتروشیمیایی سنتز شد. با وارد کردن گروه های COOH– در اسکلت پلی آنیلین پایداری حرارتی (تا $^{\circ}C$ ۳۵۰) و طول عمر فیبر (بیش از ۵۰ بار استفاده) به طور قابل توجهی افزایش یافت. پارامتر های استخراج مختلف از قبیل : دمای استخراج، زمان استخراج، قدرت یونی، سرعت چرخش و حجم فضای فوقانی بررسی و بهینه شدند. مقدار انحراف استاندارد نسبی(RSD) یک فیبر و فیبر به فیبر به ترتیب کمتر از ۵/۷ و ۱۰/۲ درصد بدست آمد و حد تشخیص روش از $\mu g\ L^{-1}$ ۰/۰۱ برای C14:0 تا $\mu g\ L^{-1}$ ۶/۰۷ برای C20:0 بدست آمد. همچنین محدوده ی ضریب همبستگی برای منحنی های کالیبراسیون از ۰/۹۹۲ برای C20:0 تا ۰/۹۹۸ برای C18:0 بدست آمد. راندمان ۸۳% برای C16:0 تا ۱۱۵% برای C14:0 بدست آمد.

واژه های کلیدی: اسیدهای چرب؛ پلی آنیلین خود دوپه؛ میکرو استخراج با فاز جامد؛ زئوپلانکتون

بخش دوم :

در این کار روش میکرو استخراج با فاز جامد از فضای فوقانی (HS-SPME) کوپل شده با کروماتوگرافی گازی – جرمی برای اندازه گیری نوعی ترپنوئید با نام کانتاریدین در سوسک های تاول زای ایرانی به کار برده شد. و پارامتر های تجزیه ای برای HS-SPME و واجذب بهینه شدند. کانتاریدین در سوسک های Oedemeridae تحت شرایط بهینه اندازه گیری شد. شش فیبر تجاری برای پیشنهاد روش HS-SPME مورد ارزیابی قرار گرفتند و فیبر دی وینیل بنزن/کربوکسن/پلی دی متیل سیلوکسان برای آنالیز کانتاریدین بهترین نتیجه را داد. منحنی کالیبراسیون در محدوده $۰/۰۰۱-۵۰ mg\ L^{-1}$ با ضریب همبستگی ۰/۹۹۲ خطی بود. حد تشخیص روش $۰/۰۱ \mu g\ mL^{-1}$ بدست آمد. مقدار RSD کمتر از% ۳/۴ و بازده استخراج %۹۶/۹ بدست آمد.

واژه های کلیدی: میکرو استخراج فاز جامد؛ کانتاریدین؛ سوسک های تاول زا

فهرست

بخش اول: ۰

فصل اول: مقدمه و تئوری ۰

۱-۱. مقدمه ۱

۱-۱-۱. میکرواستخراج با فاز جامد (SPME) ۱

۱-۱-۱-۱. واجذب ترکیبات در SPME ۳

۱-۱-۱-۲. نمونه‌برداری در SPME ۵

۱-۱-۱-۳. شرایط استخراج SPME ۶

۱-۱-۱-۳-۱. حساسیت ۶

۱-۱-۱-۳-۲. صحت و دقت ۱۰

۱-۱-۱-۳-۳. سینتیک استخراج ۸

۱-۱-۱-۳-۴. واجذب ترکیبات ۹

۱-۱-۱-۴. مزایا و معایب SPME ۱۰

۱-۱-۱-۵. پوشش‌های تجاری SPME ۱۰

۱-۱-۱-۶. مشکلات فیبرهای تجاری SPME ۱۱

۱-۱-۱-۷. فیبرهای غیرتجاری ۱۱

۱-۱-۱-۷-۱. پوشش پلی‌سیلیکون‌فولرن ۱۳

۱-۱-۱-۷-۲. سیلیکای پیوند داده شده ۱۳

۱-۱-۱-۷-۳.کربن سیاه گرافیتی‌شده (GCB) ۱۴

۱-۱-۱-۷-۴. پوشش سل-ژل ۱۴

۱-۱-۱-۷-۵. پوشش مس با ترکیبات مس ۱۵

۱-۱-۱-۷-۶. سیم آلومینیوم آندایزشده ۱۶

۱-۱-۱-۷-۷. پوشش فیبر روی با اکسید روی ۱۶

۱-۱-۱-۷-۸. مغز مداد ۱۷

۱-۱-۱-۷-۹. پوشش پلیمرهای هادی ۱۷

۱-۱-۱-۷-۹-۱. انواع Self-doped ۱۷

۱-۱-۱-۷-۹-۲. تاثیر گروه‌های استخلافی برخصوصیات پلیمر ۲۲

۱-۱-۲. نانو تکنولوژی و کاربرد آن در استخراج ۲۳

۱-۱-۲-۱. خصوصیات ریخت شناسی نانو ساختارها و علت استفاده از آن‌ها در SPME ۲۴

۱-۱-۳. زئوپلانکتون‌ها ۲۵

۱-۱-۴. آنالیز اسیدهای چرب بوسیله کروماتوگرافی گازی–طیف‌سنج جرمی (GC-MS) ۲۶

۱-۱-۴-۱. تبدیل اسیدهای چرب به مشتق متیل استر ۲۶

۱-۱-۴-۱-۱. استری کردن بر اساس کاتالیز اسیدی ۲۷

۱-۱-۴-۱-۲. استری کردن بر اساس کاتالیز بازی ۲۸

۱-۱-۵. هدف از انجام این تحقیق ۲۹

۱-۱-۷. تحقیقات انجام شده در چند سال گذشته در زمینه روش های استخراج و اندازه گیری اسیدهای چرب در بافتهای مختلف ۳۰

فصل دوم: بخش تجربی **۳۱**

۲-۱. مواد و دستگاههای مورد استفاده ۳۲

۲-۱-۱. مواد شیمیایی ۳۲

۲-۱-۲. دستگاهها و وسایل مورد استفاده ۳۲

۲-۲. جمع آوری نمونه های زئو پلانکتون ۳۳

۲-۳. سنتز الکترو شیمیایی فیلم های پلیمری self-doped پلی آنیلین (SPAN) ۳۴

۲-۴. آماده سازی فیلم ها برای مطالعه SEM و TEM ۳۴

۲-۵. عملیات مشتق سازی واستخراج ۳۶

فصل سوم:نتایج و بحث **۳۸**

۳-۱. ویژگی های فیبرهای جدید self-doped پلی آنیلین (SPAN) ۳۹

۳-۱-۱. مطالعات SEM و TEM ۳۹

۳-۱-۲. پایداری حرارتی ۴۰

۳-۱-۳. طول عمر فیبر ۴۱

۳-۲. مراحل بهینه سازی ۴۱

۳-۲-۱. بهینه سازی شرایط جداسازی دردستگاه GC – MS ۴۱

۳-۲-۲. بهینه سازی شرایط استخراج ۴۳

۳-۲-۲-۱. اثر دمای استخراج ۴۳

۳-۲-۲-۲. اثر زمان استخراج ۴۴

۳-۲-۲-۳. اثر قدرت یونی ۴۵

۳-۲-۲-۴. اثر سرعت همزن ۴۶

۳-۲-۲-۵. اثر حجم فضای فوقانی (Headspace-volume) ۴۷

۳-۳. ارزیابی کارایی روش برای نمونه های حقیقی ۴۸

۳-۴. تشخیص اسیدهای چرب در زئوپلانکتونها ۵۰

۳-۵. نتیجه‌گیری ۵۱

بخش دوم **۵۲**

فصل اول: مقدمه و تئوری **۵۳**

۱-۱. سوسک های تاول زا ۵۴

۱-۲. کانتاریدین و اهمیت آن ۵۵

۱-۳. آنالیز کانتاریدین بوسیله کروماتوگرافی گازی–طیف سنج جرمی (GC-MS) ۵۶

۱-۴. هدف از انجام این تحقیق ۵۶

فصل دوم: بخش تجربی **۵۷**

۲-۱. مواد و دستگاههای مورد استفاده ۵۸

۲-۱-۱. مواد شیمیایی ۵۸

۲-۱-۲. دستگاهها و وسایل مورد استفاده ۵۸

۲-۲. جمع آوری سوسک های Oedemeridae ۵۸

۲-۳. عملیات استخراج ۵۹

فصل سوم: نتایج و بحث **۶۰**

۳-۱. مراحل بهینه سازی ۶۱
۳-۱-۱. بهینه سازی شرایط جداسازی دردستگاه GC – MS ۶۱
۳-۱-۲. بهینه سازی شرایط استخراج ۶۱
۳-۱-۲-۱. انتخاب نوع فیبر تجاری ۶۲
۳-۱-۲-۲. اثر زمان استخراج ۶۳
۳-۲-۲-۳. اثر دمای استخراج ۶۴
۳-۲-۲-۴. اثر pH محلول ۶۵
۳-۲-۲-۵. اثر قدرت یونی ۶۶
۳-۲-۲-۶. اثر سرعت همزن ۶۷
۳-۲-۲-۷. اثر زمان واجذب ۶۸
۳-۳. ارزیابی کارایی روش برای نمونه های حقیقی ۶۹
۳-۴. تشخیص کانتاریدین در سوسکهای تاول زا ۶۹
۳-۵. نتیجه گیری ۷۰

فهرست جداول **صفحه**

جدول۱-۱: مروری بر تحقیقات انجام شده در چند سال گذشته ۳۰

جدول۲-۳: ارقام شایستگی روش ریز استخراج فاز جامد از فضای فوقانی کوپل شده با GC-MS دستگاه ۴۹

جدول ۳-۳: زمان های بازداری، m/z، راندمان و غلظت اسید های چرب در زئوپلانکتون های منطقه چابهار ۵۱

فهرست شکل ها **صفحه**

شکل ۱-۱: مراحل استخراج و تزریق نمونه به دستگاه GC توسط یک سرنگ SPME ۴

شکل ۲-۱: رابط استفاده شده در کروماتوگرافی مایع با کارآیی بالا برای انتقال ترکیبات به داخل حلال ۵

شکل ۳-۱: تصاویر میکروسکوپ نوری ناحیه آسیب دیده روی فیبر CR-PDMS در محل پیوند سیلیکای مذاب پوشش داده شده با پلیمر و لوله متصل به فیبر (a) و آلودگی (احتمالاً چسب) روی یک فیبر PDMS نو(b) ۱۱

شکل ۴-۱: تصاویر الکترون ثانویه (شکل چپ) و الکترون تفرق بازگشتی (شکل راست) ذرات روی سطح فیبرPDMS، ذرات فلزی از طریق روشنایی بیشتر در تصاویر الکترونی تفرق بازگشتی از ذرات غیر فلزی مشخص می شوند. ۱۲

شکل ۵- ۱: نمایی از اصول پلیمریزاسیون self-doped ۲۱

شکل۶-۲: موقعیت جغرافیایی نمونه های زئوپلانکتون ۳۳

شکل ۷-۲: شمایی از روش ریز استخراج از فضای فوقانی ۳۷

شکل ۸-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (A) بزرگنمایی ۱۰۰۰۰(B) بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ (C) بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ ۳۹

شکل۹-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ۴۰

شکل۱۰-۳: کروماتوگرام مقایسه پایداری حرارتی پلی آنیلین با self-doped پلی آنیلین: A: SPAN در دمای ۲۵۰°C B: SPAN در دمای ۲۷۰ °C C: SPAN در دمای ۳۰۰°C D: SPAN در دمای ۳۵۰°C E: PAN در دمای ۲۵۰°C ۴۰

شکل ۱۱-۳: پروفایل اثر دفعات استفاده از فیبر ۴۱

شکل۱۲-۳: پروفایل اثر دمای استخراج ۴۴

شکل ۱۳-۳: پروفایل اثر زمان استخراج ۴۵

شکل۱۴-۳: پروفایل اثر غلظت نمک ۴۶

شکل۱۵-۳ : پروفایل اثر سرعت چرخش ۴۷

شکل ۱۶-۳: پروفایل اثر حجم فضای فوقانی

شکل ۱۷-۳: کروماتوگرام بدست آمده برای نمونه های زئوپلانکتون با مد SIM : ۱) C14:0 ۲) ۴۸
C16:0۳) C17:0۴ C18:0۵ C20:0

شکل ۱-۱: سوسک تاول زا از خانواده سوسک های Oedemeridae ۵۰

شکل ۲-۱ : ساختار کانتاریدین ۵۵

شکل ۳-۳: مقایسه کارایی استخراج کانتاریدین با فیبر های مختلف ۶۳

شکل ۴-۳: پروفایل زمان استخراج ۶۴

شکل ۵-۳: پروفایل دمای استخراج ۶۵

شکل ۶-۳ : پروفایل اثر pH ۶۶

شکل ۷-۳ : پروفایل اثر غلظت نمک ۶۷

شکل ۸-۳ : پروفایل اثر سرعت هم زدن محلول ۶۸

شکل ۹-۳ : پروفایل اثر زمان واجذب ۶۸

شکل ۱۰-۳: کروماتوگرام مربوط به آنالیز کانتاریدین در نمونه سوسک ۶۹

بخش اول

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱. مقدمه

روش‌های میکرواستخراج به روش‌هایی اطلاق می‌شود که در آن‌ها حجم فاز استخراجی بسیار کوچک‌تر از حجم نمونه است. در این روش‌ها به دلیل ظرفیت پایین فاز استخراجی، استخراج به طور کامل صورت نمی‌گیرد و فقط کسر کوچکی از آنالیت به داخل فاز استخراج‌کننده منتقل می‌شود. با پیشرفت و گسترش روش‌های میکرواستخراج با فاز جامد (SPME)[۱] و میکرواستخراج با حلال (SME)[۲] ، استفاده از روش‌های استخراج با فاز جامد (SPE)[۳] و استخراج مایع – مایع (LLE)[۴] تا حد زیادی کاهش یافته است [۱].

۱-۱-۱. میکرواستخراج با فاز جامد (**SPME**)

هدف نهایی یک شیمیدان تجزیه انجام آنالیز در محل، یعنی جایی که نمونه در آن قرار دارد، می‌باشد تا نیازی به انتقال آن به آزمایشگاه نباشد. در این حالت خطاهای مربوط برای انتقال و نگهداری نمونه حذف شده و در نهایت زمان آنالیز کاهش خواهد یافت. لذا امکان دستیابی به داده‌های تجزیه‌ای صحیح‌تر، دقیق‌تر و سریع‌تر وجود خواهد داشت. از جمله مزایای یک روش آماده‌سازی نمونه ، علاوه بر قابل حمل بودن وسیله آماده‌سازی، حذف مصرف حلال و انجام مراحل نمونه‌برداری و استخراج در یک مرحله می‌باشد.

SPME در سال ۱۹۹۰ توسط شخصی با نام پاولیزین[۵] ارائه شد [۲]. که در این روش از مقدار کمی فاز استخراج‌کننده استفاده می‌شود. فاز استخراج‌کننده می‌تواند فاز پلیمری مایع با وزن مولکولی بالا، از جنس

[1] Solid Phase Micro Extraction.

[2] Solvent Micro Extraction.

[3] Solid Phase Extraction.

[4] Liquid-Liquid Extraction.

[5] Pawliszyn

فازهای ساکن که در کروماتوگرافی استفاده می‌شود یا یک جاذب جامد با تخلخل بسیار برای افزایش سطح تماس جاذب با آنالیت باشد [۴-۳].

اکثر آرایش‌هایی که در SPME به‌کار گرفته می‌شود شامل فیبرهای سیلیکای گداخته کوچک پوشش داده‌شده با یک فاز پلیمری می‌باشد. در این روش جهت محافظت، فیبر در وسیله‌ای شبیه سرنگ سوار می‌گردد. جذب و واجذب آنالیت‌های جذب شده توسط پوشش فیبر تا لحظه تعادل صورت می‌گیرد. مقدار ترکیب استخراج شده به وسیله پوشش در لحظه تعادل، مطابق با معادله (۱-۱)، رابطه مستقیم با غلظت ترکیب مورد نظر دارد:

$$n = \frac{K_{fs}\, V_f\, C_o\, V_s}{K_{fs}\, V_f + V_s} \qquad (1-1)$$

n= مول‌های ترکیب جذب شده بوسیله جاذب

V_f = حجم پوشش

V_s= حجم نمونه

K_{fs} = ثابت توزیع آنالیت ما بین پوشش و بافت نمونه

$C_\circ$ = غلظت اولیه آنالیت در نمونه

پوشش‌هایی که به‌طور ایده‌آل در SPME استفاده می‌شوند تمایل قوی به ترکیبات آلی داشته بنابراین مقادیر K_{fs} بزرگی برای آنالیت‌ها مورد انتظار است. این بدان معنی است که SPME یک روش ساده است و اثر تغلیظ‌کننده خوبی می‌تواند داشته باشد. اما، در بسیاری موارد مقادیر K_{fs} برای استخراج کامل ترکیبات در بافت