

سنة الفجر

١٠٢٢ هـ

۸۷/۱۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰
۸۷/۱۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰



دانشگاه شهید بهشتی
دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

عنوان:

سنتز نانوساختارهای پلی پیروول و استفاده از آن در ریزاستخراج

فاز جامد

نگارش:

سعید کسرایی

استاد راهنما:

دکتر حمیرا ابراهیم زاده معبود

استاد مشاور:

دکتر یدالله یمینی

بهار ۱۳۸۲



۱۳۸۲ / ۱۰ / ۶



دانشگاه شهید بهشتی

بسمه تعالی

تاریخ

شماره

پوست

« صور تجلسه دفاع پایان نامه دانشجویان دوره کارشناسی ارشد »

نهران ۱۹۸۳۹۶۳۱۱۳ اوین

تلفن: ۲۹۹۰۱

بازگشت به مجوز دفاع شماره ۲۰۰۷/۱۶۵۶ مورخ ۸۷/۳/۵ جلسه هیأت داوران
ارزیابی پایان نامه سعید کسرائی گیلا کجانی به شماره شناسنامه ۲۱۷۹۰ صادره از تهران
متولد ۱۳۵۹ دانشجوی دوره کارشناسی ارشد ناپیوسته رشته شیمی - شیمی تجزیه
با عنوان:

سنتر نانو ساختارهای پلی پیرول و استفاده از آن در ریز استخراج فاز جامد

به راهنمایی:

دکتر حمیرا ابراهیم زاده

طبق دعوت قبلی در تاریخ ۱۳۸۷/۳/۱۱ تشکیل گردید و براساس رأی هیأت داوری و با
عنایت به ماده ۲۰ آئین نامه کارشناسی ارشد مورخ ۷۵/۱۰/۲۵ پایان نامه مزبور با
نمره ۱۹/۵ و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

(نمره نیم)

۱- استاد راهنما: خانم دکتر حمیرا ابراهیم زاده

۲- استاد مشاور: آقای دکتر ید الله یمینی

۳- استاد داور: خانم دکتر فرزانه شمیرانی

۵- استاد داور و نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر سعید سعید حسینی داورانی

تقدیم به

مادر مهربانم

و

روح پدر بزرگوارم

و

برادر عزیزم

تقدیر و تشکر از

- استاد عزیزم، سرکار خانم دکتر ابراهیم‌زاده معبود که همواره در مراحل مختلف یاورم بودند.
- دکتر یدالله یمینی که افتخار مشاوره با ایشان را داشتم.
- اساتید بزرگوار خانم دکتر شمیرانی و دکتر سید سعید سید حسینی داورانی که زحمت داوری را بر عهده داشتند.
- دوست عزیز و بزرگوارم دکتر علی مهدی نیا که مرا از راهنمایی‌های متین خود بهره‌مند کردند و سایر دوستان آقایان حمید احمر، امیر قلی‌زاده، افشین سروری، ابراهیم مرادی، احسان خضری، نعمت اسکویی، سعید نوجوان، رضا سلامت، و خانم‌ها صدقی، کمرئی، توکلی، شیجونی، چرخگرد، بیات، نیک‌جاه که همواره نسبت به من محبت داشته‌اند، صمیمانه قدردانی می‌کنم و برای آن‌ها آرزوی موفقیت و شادکامی در تمام مراحل زندگی را دارم.

سنتز نانوساختارهای پلی‌پیرول و استفاده از آن در ریزاستخراج فاز جامد

فصل اول (مقدمه)

۲	۱- مقدمه
۲	۱-۱- ریز استخراج با حلال (SME)
۳	۱-۱-۱- ریز استخراج با قطره حلال (SDME)
۶	۱-۱-۲- ریز استخراج با استفاده از فیلم مایع غیرقابل امتزاج
۶	۱-۲-۱- ریز استخراج با فاز مایع (LPME)
۷	۱-۲-۲- ریز استخراج با حلال همراه با استخراج برگشتی همزمان (SME/BE)
۸	۲-۱- میکرواستخراج با فاز جامد (SPME)
۱۰	۱-۲-۱- واجذب ترکیبات در SPME
۱۳	۲-۲-۱- مقایسه SPME با سایر روش ها
۱۳	۳-۲-۱- نمونه برداری در SPME
۱۵	۴-۲-۱- شرایط استخراج SPME
۱۶	۱-۴-۲- حساسیت
۱۸	۲-۴-۲- صحت و دقت
۱۹	۳-۴-۲- سینتیک استخراج
۲۰	۴-۴-۲- واجذب ترکیبات
۲۰	۵-۲-۱- مزایا و معایب SPME

صفحه	عنوان
۲۱	۱-۲-۶- پوشش‌ها
۲۲	۱-۲-۶-۱- پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS)
۲۳	۱-۲-۶-۲- پلی‌آکریلات (PA)
۲۳	۱-۲-۶-۳- فازهای مخلوطی
۲۴	۱-۲-۶-۴- پوشش پلی‌سیلیکون فولرن
۲۵	۱-۲-۶-۵- سیلیکای پیوند داده شده
۲۷	۱-۲-۶-۶- سیاه کربن گرافیتی شده
۲۷	۱-۲-۶-۷- پوشش سل-زل
۲۹	۱-۲-۶-۸- پوشش مس با ترکیبات مس
۲۹	۱-۲-۶-۹- سیم آلومینیوم آندایز شده
۳۰	۱-۲-۶-۱۰- پوشش فیبر روی با اکسید روی
۳۰	۱-۲-۶-۱۱- مغز مداد
۳۱	۱-۲-۶-۱۲- پوشش پلیمرهای هادی
۳۶	۱-۳- نانو تکنولوژی و کاربرد آن در استخراج
۳۸	۱-۳-۱- خصوصیات مورفولوژی نانو و علت استفاده از آن در SPME
۴۰	۱-۳-۲- اثر سورفکتانت در سنتز فیلم نانو پلی‌پیرول

فصل دوم (بخش تجربی)

۴۲ ۱-۲- وسایل و مواد شیمیایی
۴۲ ۱-۱-۲- وسایل و ابزار
۴۳ ۲-۱-۲- مواد شیمیایی
۴۳ ۲-۲- مراحل عمل
۴۳ ۱-۲-۲- تهیه محلول‌های استاندارد
۴۴ ۲-۲-۲- تهیه فیلم‌های پلی‌پیرول
۴۶ ۳-۲-۲- آماده‌سازی فیلم‌ها برای مطالعه SEM
۴۷ ۴-۲-۲- عملیات استخراج
۴۹ ۳-۲- مراحل بهینه‌سازی
۴۹ ۱-۳-۲- بهینه‌سازی شرایط جداسازی در GC
۵۱ ۲-۳-۲- مقایسه بین فیبرهای مختلف پلی‌پیرول
۵۲ ۳-۳-۲- بهینه‌سازی شرایط استخراج
۵۲ ۱-۳-۳-۲- اثر دمای محلول نمونه
۵۲ ۲-۳-۳-۲- اثر سرعت همزن
۵۳ ۳-۳-۳-۲- اثر قدرت یونی
۵۳ ۴-۳-۳-۲- اثر زمان استخراج

۵۳ ۲-۳-۳-۵- بررسی دمای واجذب
۵۴ ۲-۳-۳-۶- بررسی زمان واجذب
۵۴ ۲-۴- رسم منحنی کالیبراسیون
۵۵ ۲-۵- ارزیابی کارایی روش برای نمونه‌های حقیقی
فصل سوم (بحث و نتیجه گیری)	
۵۷ ۳-۱- مونونیتروتولوئن ها
۵۸ ۳-۱-۱- روش‌های شناسائی مونونیتروتولوئن ها
۵۹ ۳-۱-۲- سمیت مونونیتروتولوئن ها
۵۹ ۳-۱-۳- کاربردهای مونونیتروتولوئن ها
۶۰ ۳-۲- فیلم‌های پلی‌پیرول
۶۱ ۳-۲-۱- سنتز فیلم‌های پلی‌پیرول
۶۲ ۳-۱-۱-۱- اثر یون‌های دوپه‌کننده روی پلی‌پیرول
۶۵ ۳-۲-۲- مطالعه سطح فیبر به وسیله SEM
۷۰ ۳-۲-۲-۱- بررسی بازده استخراج فیبرها
۷۱ ۳-۳- استخراج ترکیبات MNTs به روش Headspace-SPME
۷۱ ۳-۳-۱- پارامترهای موثر بر بازیافت استخراج
۷۲ ۳-۳-۱-۱- دمای نمونه

۷۳ ۲-۱-۳-۳- بررسی سرعت همزن
۷۵ ۳-۱-۳-۳- بررسی قدرت یونی محلول نمونه
۷۶ ۴-۱-۳-۳- بررسی زمان استخراج
۷۸ ۵-۱-۳-۳- بررسی دما و زمان واجذب
۷۸ ۲-۳-۳- بررسی تکرارپذیری فیبرهای پلی‌پیرول تولید شده
۷۹ ۳-۳-۳- بررسی تکرارپذیری ساخت فیبرهای پلی‌پیرول
۷۹ ۴-۳-۳- رسم منحنی کالیبراسیون
۸۲ ۵-۳-۳- مقایسه روش حاضر با دیگر روش‌های استخراج و اندازه‌گیری مونو نیتروتولون‌ها
۸۳ ۶-۳-۳- بررسی طول عمر فیبر پلی‌پیرول
۸۴ ۷-۳-۳- ارزیابی کارایی روش برای نمونه‌های حقیقی
۸۵ ۴-۳- نتیجه‌گیری

فصل اول (مقدمه)

- شکل ۱-۱- طرحی از روش ریز استخراج از فضای فوقانی ۵
- شکل ۲-۱- A) طرحی از وسیله SPME تجاری، B) رابط SPME با HPLC ۱۲
- شکل ۳-۱- روش های نمونه برداری در SPME ۱۵

فصل دوم (بخش تجربی)

- شکل ۱-۲- شمایی از روش ریز استخراج از فضای فوقانی ۴۸

فصل سوم (بحث و نتیجه گیری)

- شکل ۱-۳- ویژگی های واکنش های احیاء و اکسیدکنندگی و مبادله یون پلی پیرویل ۶۴
- شکل ۲-۳-۱- عکس های میکروسکوپ الکترونی پلی پیرویل با دوپنت ClO_4^- ۶۷
- شکل ۲-۳-۲- عکس های میکروسکوپ الکترونی پلی پیرویل با دوپنت ClO_4^- در حضور نمک Na_2CO_3 ۶۸
- شکل ۲-۳-۳- عکس های میکروسکوپ الکترونی پلی پیرویل با دوپنت DBS ۶۹
- شکل ۱-۳- مقایسه سطوح زیر پیک کروماتوگرام های حاصل از استخراج ترکیبات MNTs ۷۱
- شکل ۳-۲- اثر دما در استخراج اورتو، متا و پارانیترتولوئن ۷۳
- شکل ۳-۳- اثر سرعت همزدن در استخراج اورتو، متا و پارانیترتولوئن ۷۴
- شکل ۳-۴- اثر قدرت یونی در استخراج اورتو، متا و پارانیترتولوئن ۷۶
- شکل ۳-۵- بررسی زمان در استخراج اورتو، متا و پارانیترتولوئن ۷۷
- شکل ۳-۶- منحنی کالیبراسیون مربوط به اورتونیترتولوئن ۸۱

فهرست اشکال

صفحه

عنوان

-
- شکل ۳-۷- منحنی کالیبراسیون مربوط به متانیتروتولوئن ۸۱
- شکل ۳-۸- منحنی کالیبراسیون مربوط به پارانیترتولوئن ۸۲
- شکل ۳-۹- بررسی طول عمر فیبر پلی‌پیرول ۸۴
- شکل ۳-۱۰- کروماتوگرام حاصل از استخراج 100 ng mL^{-1} ، محلول استاندارد MNTs ۸۷
- شکل ۳-۱۱- کروماتوگرام حاصل از استخراج MNTs از فاضلاب مرکز تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی ۸۸

فصل اول (مقدمه)

جدول ۱-۱- تعداد مراحل آماده‌سازی در سه روش LLE و SPE و SPME ۱۳

جدول ۲-۱- فیبرهای تجاری و خصوصیات آنها ۲۲

فصل دوم (بخش تجربی)

جدول ۱-۲- شرایط دستگاه کروماتوگراف گازی برای جداسازی MNTs ۵۱

فصل سوم (بحث و نتیجه‌گیری)

جدول ۱-۳- ضریب همبستگی، حد تشخیص و محدوده خطی روش و درصد خطاهای نسبی ۸۰

جدول ۲-۳- مقایسه حد تشخیص، تکرارپذیری و ضریب همبستگی روش SPME, HSME, SDME

و HS-SPME ۸۳

جدول ۳-۳- اندازه‌گیری منونیتروتولون در فاضلاب مرکز تحقیقات دانشگاه آزاد تهران و آب چاه ۸۶

چکیده

فیلم پلی پیروول با ساختار نانو ذره تهیه شد و به عنوان فاز ساکن در روش ریز استخراج فاز جامد مورد استفاده قرار گرفت. ساختارهای متخلخل فیلم که به وسیله میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشان داده شد، با ایجاد مساحت سطحی بالا موجب افزایش کارایی استخراج گشت. اندازه ذرات فیلم پلی پیروول در گستره ۱۲۹-۳۸ نانومتر بود. فیلم نانو پلی پیروول به روش الکتروشیمیایی بر روی یک سیم پلاتین با قطر ۲۵۰ um تهیه شد. خصوصیات استخراجی فیلم تهیه شده بر روی ترکیبات آلی (سه ایزومر مونونیتروتولوئن) به روش ریز استخراج فاز جامد در فضای فوقانی همراه شده با دستگاه کروماتوگرافی گازی با دکتور یونیزاسیون شعله‌ای آزمایش شد. نتایج آزمایش، مناسب بودن فیلم مورد نظر برای استخراج ترکیبات آلی از آب را اثبات کرد. روش استخراج با انتخاب پارامترهای مؤثر در استخراج شامل زمان و دمای استخراج، غلظت نمک، سرعت همزدن، زمان و دمای واجذب بهینه شد. منحنی‌های کالیبراسیون محدوده خطی $0.1 - 500 \text{ ng mL}^{-1}$ را با ضریب همبستگی $R^2 = 0.999$ نشان داد و حد تشخیص پائین‌تر از 0.01 ng mL^{-1} بود. تکرارپذیری فیبر با دقت $(\%6 < RSD < \%41)$ و تعداد تکرار $n = 4$ بدست آمد. به منظور بررسی کارایی، روش فوق برای آنالیز ترکیبات مونو نیتروتولوئن‌ها در نمونه‌های حقیقی از جمله پساب کارخانه پارچین، فاضلاب مرکز تحقیقات دانشگاه آزاد و نمونه چاه به کار رفت و نتایج قابل قبولی بدست آمد.

فصل اول :

مقدمه

۱- مقدمه

روش‌های ریز استخراج به روش‌هایی اطلاق می‌شود که در آن‌ها حجم فاز استخراجی بسیار کوچکتر از حجم نمونه است. در این به روش‌ها دلیل ظرفیت پایین فاز استخراجی استخراج بطور کامل صورت نمی‌گیرد و فقط کسر کوچکی از آنالیت به داخل فاز استخراج کننده منتقل می‌شود. با پیشرفت و گسترش روش‌های ریز استخراج با فاز جامد (SPME)^۱ و ریز استخراج 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- ریز استخراج با حلال (SME)

در سال‌های اخیر به منظور توسعه روش‌های تهیه نمونه بر مبنای کاهش حلال اقداماتی صورت گرفته است و این اقدامات به ابداع روش‌های ریز استخراج با حلال منجر گردیده است. در این روش‌ها حجم کمی از حلال جهت استخراج گونه‌ها بصورت مستقیم از نمونه یا از فضای فوقانی آن بکار برده می‌شود. در این روش‌ها استخراج کامل نیست بلکه تنها بخش کمی از گونه به داخل حلال استخراج

¹ Solid Phase Micro Extraction

² Solvent Micro Extraction

³ Solid Phase Extraction

⁴ Liquid - Liquid Extraction

می‌گردد [۲]. این روش بر دو نوع است: ریز استخراج با تک قطره (SDME)^۵ که در آن قطره (در محلول یا در فضای فوقانی) بعنوان استخراج کننده عمل می‌نماید و ریز استخراج با استفاده از فیلم مایع غیرقابل امتزاج که خود بر دو نوع می‌باشد:

- ریزاستخراج مایع-مایع^۶ (ریزاستخراج با فاز مایع)^۷
- ریزاستخراج مایع-مایع-مایع^۸ (استخراج برگشتی)^۹

۱-۱-۱- ریز استخراج با تک قطره حلال (SDME)

ریز استخراج با قطره حلال که در آن یک قطره در درون محلول نمونه قرار می‌گیرد در حقیقت LLE در مقیاس میکرو است که برای اولین بار در سال ۱۹۹۶ توسط Jeannot و Cantwell ارائه شد. آنها از یک قطره ۸ میکرولیتری حلال آلی حاوی مقدار مشخص استاندارد داخلی برای استخراج استفاده کردند. قطره به صورت معلق در انتهای پروپ تفلونی قرار داشت. پروپ تفلونی داخل محلول آبی قرار می‌گرفت. بعد از ۵ دقیقه استخراج، توسط یک سرنگ، حلال به دستگاه GC تزریق می‌شد. منحنی کالیبراسیون خطی با دقت نسبی حدود ۱/۷ درصد بدست آمد [۳].

⁵ Single Drop Microextraction

⁶ Liquid- Liquid Microextraction

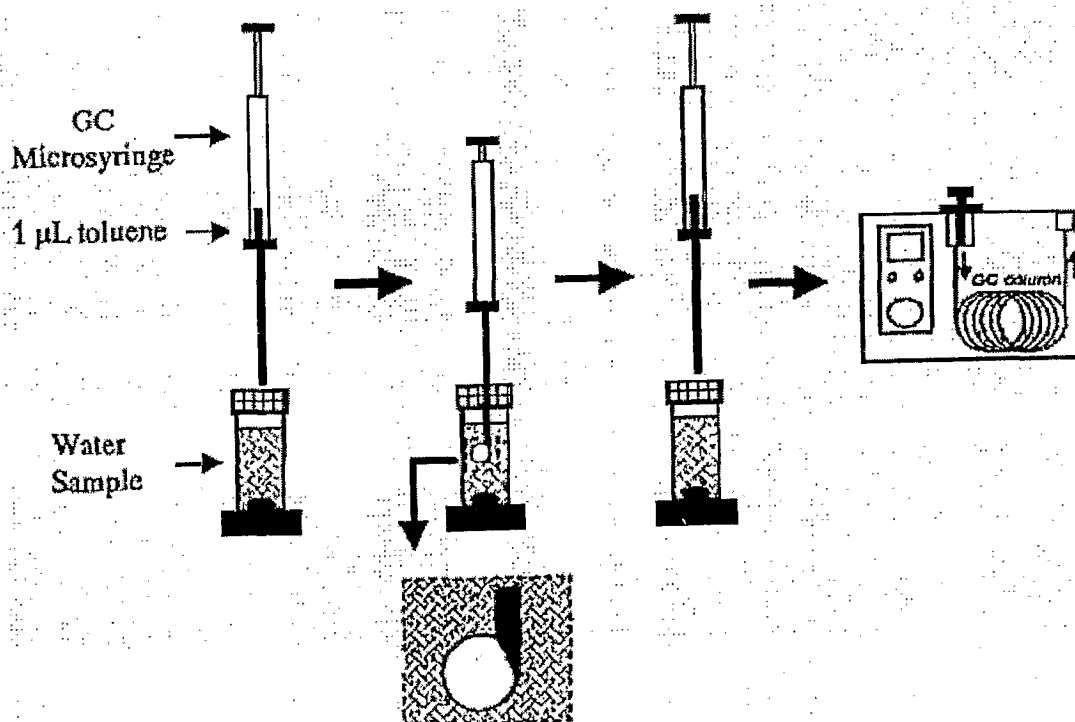
⁷ Liquid- Phase Microextraction

⁸ Liquid- Liquid- Liquid Microextraction

⁹ Back extraction

در روش ارائه شده از طرف Jeannot و Cantwell، چون استفاده از میله خیلی راحت و مناسب نبود، یک تیم دیگر از این گروه روش بهتری ارائه دادند. آنها قطره یک میکرولیتری حلالی آلی را از نوک سرنگ GC بصورت معلق در محلول آبی نمونه قرار دارند و استخراج را انجام داد [۴]. در سال ۱۹۹۷ Lee برای اولین بار میکرو استخراج با حلال را توسط دو روش ایستا و پویا ارائه دادند [۵].

در این روش که قطره استخراجی بطور مستقیم در داخل محلول نمونه قرار می‌گیرد برخی محدودیت‌هایی را به همراه دارد که عبارتند از حلالیت جزئی قطره در آب و اینکه حلال استخراجی در معرض بافت پیچیده نمونه قرار می‌گیرد. حلال انتخابی باید غیرقابل امتزاج با آب باشد و از طرفی دیگر از چگالی کمتری نسبت به آن برخوردار باشد تا بصورت معلق درون محلول قرار گیرد. گاهی اوقات حین بالا کشیدن قطره مقدار کمی آب همراه با آن به داخل سرنگ وارد می‌گردد. به دلیل محدودیت‌های فوق در سال ۲۰۰۱ استفاده قطره در فضای فوقانی مطرح شد که طرحی از این روش در شکل ۱ - ۱ نشان داده شده است [۶].



شکل ۱-۱- طرحی از روش ریز استخراج از فضای فوقانی

روش ریز استخراج با قطره حلال که در آن یک قطره در فضای فوقانی محلول نمونه قرار می‌گیرد

روشی ساده، سریع، حساس و ارزان می‌باشد که تنها با یک میکروسرنج و چند میکرولیتر حلال قابل

انجام است. مصرف حلال در آن بسیار کم است. همچنین هیچکدام از محدودیت‌های نمونه‌برداری

مستقیم از داخل محلول را که پیش‌تر به آن اشاره شد را ندارد و بدلیل قرارگیری قطره در فضای فوقانی

می‌توان از حلال‌های قابل امتزاج با آب استفاده نمود. در این روش مراحل استخراج، تغلیظ و تزریق به

سیستم جداسازی در یک مرحله انجام می‌گیرد. تبخیر حلال طی مدت استخراج از محدودیت‌های این روش می‌باشد و برای غلبه بر این محدودیت از حلال‌هایی با فشار بخار پایین استفاده می‌شود.

بطور کلی روش ریز استخراج با قطره حلال SDME گزینش پذیری بیشتری برای ترکیبات گوناگون دارد و به علت وجود گستره وسیعی از حلال‌ها از غیر قطبی تا قطبی، همه ترکیبات به راحتی قابل استخراج و اندازه‌گیری هستند. دقت و صحت روش بالاست و حد تشخیص پایینی دارد [۷۲].

۱-۱-۲- ریز استخراج با استفاده از فیلم مایع غیرقابل امتزاج

۱-۱-۲-۱- ریز استخراج با فاز مایع (LPME) ¹⁰

استخراج با قطره در حالت استاتیک و دینامیک مورد بررسی قرار گرفته است و نام ریز استخراج با مایع (LPME) به این روش اطلاق می‌شود. در روش استاتیک یک میکرو لیتر از قطره استخراجی در نوک سوزن میکروسرنگ معلق شده و در تماس با محلول آبی ساکن قرار گرفته و استخراج گونه‌های هدف از فاز آبی به داخل قطره انجام می‌گیرد. در روش دینامیک با حرکت تکراری پیستون، میکروسرنگ بصورت قیف جداکننده عمل می‌نماید. در روش دینامیکی با کشیدن پیستون و ورود محلول آبی به داخل میکروسرنگ لایه نازکی از فاز آلی در جدار داخلی سرنگ و سوزن تشکیل شده و همرفت القاء شده در اثر حرکت پیستون منجر به استخراج گونه‌ها از فاز آبی به آلی می‌گردد.

¹⁰ Liquid- Phase Microextraction