



دانشکده شیمی  
گروه تجزیه

## پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در شیمی تجزیه

عنوان

اندازه‌گیری بیس فنول A با روش اسپکتروفتومتری بر اساس تولید نانو ذرات نقره

استاد راهنما

دکتر محمد امجدی

استاد مشاور

دکتر میرعلی فرج زاده

پژوهشگر

مریم نبی زاده

پاییز ۹۲

نام خانوادگی: نبی زاده	نام: مریم
عنوان پایان نامه: اندازه گیری بیس فنول A با روش اسپکتروفتومتری بر اساس تولید نانو ذرات نقره	
استاد راهنما: دکتر محمد امجدی	
اساتید مشاور: دکتر میرعلی فرج زاده	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: تجزیه	گرایش: تجزیه
دانشگاه: تبریز	دانشگاه: شیمی
تاریخ فارغ التحصیلی: پاییز ۹۲	تعداد صفحه: ۷۶
کلید واژه: نانوذرات نقره، اسپکتروفتومتری، بیس فنول A، پلاسمون رزونانس	
چکیده	
<p>بیس فنول A تکپاری است که در ساخت پلاستیک های سخت اما سبک موسوم به پلی کربنات بکار می رود. این ماده خواصی شبیه به استروژن دارد و فعالیت غدد درون ریز بدن را بر هم می زند. از این رو توجه زیادی را به خود جلب کرده است. استفاده از نانوذرات نقره در اندازه گیری گونه های آلی و معدنی بدلیل مزایایی مانند ساده و سریع بودن، حساسیت و گزینش پذیری بالا افزایش یافته است. در کار پژوهشی حاضر یک روش ساده، سریع و حساس برای اندازه گیری بیس فنول A بر پایه تولید نانوذرات نقره در محیط آبی ارائه شده است. در این روش بیس فنول A بعنوان عامل کاهنده برای تولید نانوذرات نقره عمل می کند. باند پلاسمون نانوذرات تولید شده اندازه گیری کمی بیس فنول A را ممکن می سازد.</p> <p>اثر متغیرهای تجربی موثر بر شدت تغییرات جذب مانند اثر زمان، دما، نوع و حجم سورفاکتانت، غلظت نقره نیترات، آمونیاک، سود، حجم بذر نقره و اثر برخی عوامل مزاحم بررسی شد. در غیاب بذر نقره ماکزیمم جذب در طول موج ۴۱۵ nm و در حضور بذر نقره در طول موج ۴۲۵ nm بدست آمد. بعد از رسم نمودار کالیبراسیون در شرایط بهینه آزمایشی، محدوده خطی برای اندازه گیری بیس فنول A در غیاب بذر نقره <math>4-0.06 \text{ mg L}^{-1}</math> و در حضور بذر نقره <math>6-0.2 \text{ mg L}^{-1}</math> حاصل شد و حد تشخیص روش در غیاب و در حضور بذر نقره به ترتیب <math>0.02 \text{ mg L}^{-1}</math> و <math>0.03 \text{ mg L}^{-1}</math> بدست آمد. روش پیشنهادی برای اندازه گیری بیس فنول A در کاغذهای حرارتی و دیسک فشرده (CD) و بطری شیرخوری نوزاد به کار برده شد.</p>	

## فهرست مطالب

### فصل اول: بررسی منابع

۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ بیس فنول A	۲
۳-۱ آثار BPA بر روی سلامتی	۵
۴-۱ روش های اندازه گیری BPA	۶
۱-۴-۱ آماده سازی نمونه	۶
۲-۴-۱ روش های الکتروشیمیایی	۹
۳-۴-۱ روش های اسپکترومتری	۱۰
۴-۴-۱ روش های کروماتوگرافی	۱۱
۱-۴-۴-۱ روش های مبتنی بر کروماتوگرافی مایع	۱۱
۲-۴-۴-۱ روش های مبتنی بر GC-MS	۱۲
۵-۱ نانوذرات	۱۵
۶-۱ نانوذرات نقره	۱۵
۷-۱ تعیین ویژگی نانو ذرات	۱۶
۸-۱ خواص نوری نانو ذرات نقره	۱۷
۹-۱ کاربرد نانو ذرات نقره	۲۰
۱-۹-۱ کاربردهای آنتی باکتریال	۲۰
۲-۹-۱ کاربردهای هدایتی	۲۰

- ۳-۹-۱ کاربردهای نوری نانو ذرات نقره ..... ۲۰
- ۴-۹-۱ کاربرد نانو ذرات نقره در بیوسنسورها و اندازه گیری کمی ..... ۲۰
- ۱-۴-۹-۱ اندازه گیری بر اساس تاثیر آنالیت بر روی رزونانس پلاسمون نانو ذرات ..... ۲۰
- ۲-۴-۹-۱ اندازه گیری بر اساس تولید نانو ذره توسط گونه مورد نظر ..... ۲۳
- ۱۰-۱ هدف از کار پژوهشی حاضر ..... ۲۶

## فصل دوم: مواد و روش ها

- ۱-۲ مواد بکار رفته ..... ۲۸
- ۲-۲ تهیه محلول ها ..... ۲۸
- ۱-۲-۲ محلول نقره نیترات ..... ۲۸
- ۲-۲-۲ محلول آمونیاک ..... ۲۹
- ۳-۲-۲ محلول سدیم هیدروکسید ..... ۲۹
- ۴-۲-۲ محلول تریتون X100 ..... ۲۹
- ۵-۲-۲ محلول سدیم بور هیدرید ..... ۳۰
- ۶-۲-۲ محلول سدیم سترات ..... ۳۰
- ۷-۲-۲ محلول مادر آنالیت ..... ۳۰
- ۳-۲ دستگاه ها و وسایل مورد استفاده ..... ۳۱
- ۴-۲ روش سنتز بذر نقره به قطر تقریبی ۴ نانومتر ..... ۳۱
- ۵-۲ روش پیشنهادی برای اندازه گیری بیس فنول A ..... ۳۱
- ۶-۲ آماده سازی نمونه حقیقی ..... ۳۲
- ۱-۶-۲ کاغذهای حرارتی ..... ۳۲

۲-۶-۲ بطری شیر خوری نوزاد و دیسک فشرده (CD) ..... ۳۲

### فصل سوم: نتایج و بحث

۱-۳ انتخاب سیستم مناسب برای اندازه گیری بیس فنول A ..... ۳۵

۲-۳ مکانیسم تشکیل نانو ذرات نقره در حضور BPA ..... ۳۹

۳-۳ تعیین شکل و اندازه نانو ذرات نقره ..... ۳۹

۴-۳ عوامل موثر بر تغییرات جذب در سیستم مورد مطالعه در غیاب بذر نقره ..... ۴۱

۱-۴-۳ بررسی تاثیر زمان و دما ..... ۴۱

۲-۴-۳ بررسی اثر نوع و حجم سورفاکتانت ..... ۴۲

۳-۴-۳ بررسی اثر غلظت نقره نیترات ..... ۴۴

۴-۴-۳ بررسی اثر غلظت آمونیاک ..... ۴۵

۵-۴-۳ بررسی اثر غلظت سود ..... ۴۷

۶-۴-۳ تاثیر ترتیب افزایش واکنشگرها ..... ۴۸

۵-۳ عوامل موثر بر تغییرات جذب در سیستم مورد مطالعه در حضور بذر نقره ..... ۴۸

۱-۵-۳ بررسی تاثیر مقدار بذر نقره ..... ۴۹

۲-۵-۳ بررسی زمان و دما ..... ۵۰

۳-۵-۳ بررسی اثر نوع و حجم سورفاکتانت ..... ۵۰

۴-۵-۳ بررسی اثر غلظت نقره نیترات ..... ۵۱

۵-۵-۳ بررسی اثر غلظت آمونیاک ..... ۵۲

۶-۵-۳ بررسی اثر غلظت سود ..... ۵۳

۷-۵-۳ تاثیر ترتیب افزایش واکنشگرها ..... ۵۳

- ۳-۶ ویژگی‌های تجزیه‌ای روش در غیاب بذر نقره ..... ۵۴
- ۳-۶-۱ نمودار کالیبراسیون ..... ۵۴
- ۳-۶-۲ حد تشخیص ..... ۵۵
- ۳-۶-۳ دقت روش ..... ۵۷
- ۳-۶-۴ بررسی مزاحمت‌ها ..... ۵۸
- ۳-۷ اندازه‌گیری بیس فنول A در نمونه حقیقی ..... ۵۹
- ۳-۷-۱ اندازه‌گیری BPA در بطری شیرخوری نوزاد و دیسک فشرده ..... ۵۹
- ۳-۸ ویژگی‌های تجزیه‌ای روش در حضور بذر نقره ..... ۶۰
- ۳-۸-۱ نمودار کالیبراسیون ..... ۶۰
- ۳-۸-۲ حد تشخیص ..... ۶۲
- ۳-۸-۳ دقت روش ..... ۶۳
- ۳-۸-۴ بررسی مزاحمت‌ها ..... ۶۳
- ۳-۹ اندازه‌گیری بیس فنول A در نمونه حقیقی ..... ۶۴
- ۳-۹-۱ اندازه‌گیری بیس فنول A در کاغذهای حرارتی ..... ۶۵
- ۳-۹-۱-۱ رسید مغازه ۱ ..... ۶۵
- ۳-۹-۱-۲ رسید مغازه ۲ ..... ۶۷
- ۳-۹-۱-۳ رسید دستگاه خودپرداز ..... ۶۸
- نتیجه‌گیری ..... ۷۰
- پیشنهاد برای کارهای بعدی ..... ۷۱
- منابع ..... ۷۲

## فهرست جداول

- جدول ۱-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی BPA ..... ۳
- جدول ۲-۱ روش های تجزیه ای مبتنی بر کمی لومینسانس ..... ۱۱
- جدول ۳-۱ اندازه گیری BPA در نمونه های حقیقی به روش کروماتوگرافی ..... ۱۳
- جدول ۴-۱ ویژگی های تجزیه ای روش ..... ۲۴
- جدول ۱-۳ پارامترهای تجزیه ای برای اندازه گیری BPA به روش پیشنهادی ..... ۵۵
- جدول ۲-۳ نتایج حاصل از جذب پنج محلول شاهد ..... ۵۶
- جدول ۳-۳ دقت روش پیشنهادی در غیاب بذر نقره ..... ۵۷
- جدول ۴-۳ حد مزاحمت یونها و مواد آلی در اندازه گیری BPA در غیاب بذر نقره ..... ۵۸
- جدول ۵-۳ نتایج حاصل از سه بار اندازه گیری BPA در بطری شیر و دیسک فشرده ..... ۵۹
- جدول ۷-۳ پارامترهای تجزیه ای برای اندازه گیری BPA به روش پیشنهادی ..... ۶۱
- جدول ۸-۳ نتایج حاصل از جذب پنج محلول شاهد ..... ۶۲
- جدول ۹-۳ دقت روش پیشنهادی در حضور بذر نقره ..... ۶۳
- جدول ۱۰-۳ حد مزاحمت یونها و مواد آلی در اندازه گیری BPA در حضور بذر نقره ..... ۶۴
- جدول ۱۱-۳ نتایج حاصل از سه بار اندازه گیری BPA در رسید مغازه ۱ ..... ۶۶
- جدول ۱۲-۳ نتایج حاصل از سه بار اندازه گیری BPA ..... ۶۷
- جدول ۱۳-۳ نتایج حاصل از سه بار اندازه گیری BPA در رسید مغازه ۲ ..... ۶۸
- جدول ۱۴-۳ نتایج حاصل از سه بار اندازه گیری BPA در رسید دستگاه خودپرداز ..... ۶۹

## فهرست شکل ها و نمودارها

- شکل ۱-۱ رزونانس پلاسمون سطحی بدلیل نوسان الکترون‌های آزاد ناشی از کوپلاژ قوی با پرتو نور ..... ۱۹
- نمودار ۱-۱ طیف خاموشی نانوذرات نقره با قطر ۱۰-۱۰۰nm ..... ۲۰
- نمودار ۱-۲ طیف خاموشی نانوبشقاب‌های نقره ستر شده با مقادیر مختلف بذر نقره ..... ۲۱
- نمودار ۱-۳ طیف جذبی نانوذرات نقره ..... ۳۶
- نمودار ۲-۳ طیف جذبی بذر نقره ..... ۳۷
- نمودار ۳-۳ طیف جذبی سیستم نانوذرات نقره-پیس فنول A در حضور بذر نقره ..... ۳۸
- شکل ۱-۳ TEM نانوذرات نقره تولید شده در غیاب بذر نقره ..... ۴۰
- شکل ۲-۳ TEM نانوذرات نقره تولید شده در حضور بذر نقره ..... ۴۰
- نمودار ۳-۴ بررسی زمان و دما در غیاب بذر نقره ..... ۴۲
- نمودار ۳-۵ بررسی تاثیر نوع سورفاکتانت در غیاب بذر نقره ..... ۴۳
- نمودار ۳-۶ بررسی تاثیر غلظت سورفاکتانت بهینه بر تغییرات جذب در غیاب بذر نقره ..... ۴۴
- نمودار ۳-۷ بررسی اثر غلظت نقره نیترات بر تغییرات جذب در غیاب بذر نقره ..... ۴۵
- نمودار ۳-۸ بررسی اثر غلظت آمونیاک بر تغییرات جذب در غیاب بذر نقره ..... ۴۶
- نمودار ۳-۹ بررسی اثر غلظت سود بر تغییرات جذب در غیاب بذر نقره ..... ۴۷
- نمودار ۳-۱۰ بررسی تغییرات غلظت بذر نقره بر تغییرات جذب ..... ۴۹
- نمودار ۳-۱۲ بررسی زمان و دما ..... ۵۰
- نمودار ۳-۱۳ بررسی تاثیر نوع سورفاکتانت در حضور بذر نقره ..... ۵۱
- نمودار ۳-۱۴ بررسی تاثیر غلظت سورفاکتانت بهینه بر تغییرات جذب در حضور بذر نقره ..... ۵۱
- نمودار ۳-۱۵ بررسی اثر غلظت نقره نیترات بر تغییرات جذب ..... ۵۲



- نمودار ۱۶-۳ بررسی اثر غلظت آمونیاک بر تغییرات جذب ..... ۵۲
- نمودار ۱-۳ بررسی اثر غلظت سود بر تغییرات جذب ..... ۵۳
- نمودار ۱۰-۳ منحنی کالیبراسیون محلول استاندارد BPA در غیاب بذر نقره در طول موج ۴۱۵ nm ..... ۵۴
- نمودار ۱۸-۳ منحنی کالیبراسیون محلول استاندارد BPA در حضور بذر نقره در طول موج ۴۲۵ nm ..... ۶۱
- نمودار ۱۹-۳- منحنی کالیبراسیون افزایش استاندارد BPA در رسید مغازه ۱ ..... ۶۶
- نمودار ۲۰-۳- منحنی کالیبراسیون افزایش استاندارد BPA در رسید مغازه ۲ ..... ۶۷
- نمودار ۲۱-۳- منحنی کالیبراسیون افزایش استاندارد BPA در رسید دستگاه خودپرداز ..... ۶۸

فصل اول

بررسی منابع

## ۱-۱- مقدمه

با گسترش روزافزون جوامع بشری و پیشرفت‌های چشمگیر در صنعت و مهندسی مواد، در دهه‌های اخیر به منظور دستیابی به محصولات ارزان، سبک، با دوام استفاده از پلاستیک‌ها افزایش یافته است. پلاستیک‌ها در صنعت بسته بندی مواد غذایی، پزشکی و داروسازی، عایق بندی لوازم الکتریکی و ... استفاده می‌شوند. نگرانی عمده در استفاده از پلاستیک‌ها این است که این بسپارها موادی را در طبیعت آزاد می‌کنند که فعالیت سیستم درون ریز بدن را بر هم می‌زنند<sup>[۱]</sup>. سیستم درون ریز فعالیت‌هایی چون هضم، تفاوت‌های جنسیتی، رشد و ... را انجام می‌دهد. این ترکیبات با پیوستن به گیرنده‌های هورمونی یا بلوکه کردن آنها فعالیت‌های فوق را تحت تاثیر قرار می‌دهند که شامل نرم کننده‌هایی چون بیس فنول A<sup>۳</sup> هستند<sup>[۲]</sup>.

## ۱-۲- بیس فنول A

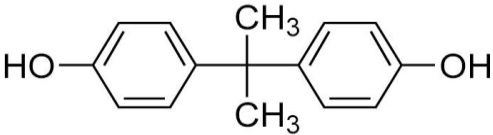
بیس فنول A نام عمومی برای  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$  دی‌هیدروکسی-۲،۲-دی‌فنیل پروپان است. خواص فیزیکی و شیمیایی آن در جدول ۱-۱ گزارش شده است. از مهم‌ترین خواص آن می‌توان به فشار بخار پایین، محلولیت خیلی کم در آب و فراریت کم اشاره کرد. این ماده در دمای اتاق جامد است<sup>[۳]</sup>.

1 Polymer

2 Endocrine disrupting compound (EDC)

3 Bisphenol A (BPA)

جدول ۱-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی BPA [۴]

	
نام آیوپاک	۴و۴-دی هیدروکسی-۲و۲-دی فنیل پروپان
نام‌های دیگر	۲و۲-بیس (۴-هیدروکسی فنیل) پروپان ۴و۴-ایزوپروپیلیدن دی فنول
فرمول مولکولی	$C_{15}H_{16}O_2$
وزن مولکولی	۲۲۸/۲۹ g/mol
نقطه ذوب	۱۵۵ °C
نقطه جوش	۳۹۸ °C
محلولیت در آب	۳۰۰ g/m <sup>3</sup> در ۲۵ °C
فشار بخار	$۵/۳ \times 10^{-6}$ Pa در ۲۵ °C
pK <sub>a1</sub> , pK <sub>a2</sub>	۹/۵۹ و ۱۱/۳

دو کاربرد مهم بیس فنول A در تولید پلی کربنات<sup>۱</sup> و رزین های اپوکسی<sup>۲</sup> است که BPA بعنوان تکپار<sup>۳</sup> در ساخت آنها بکار می رود. پلی کربنات ها وقتی گرم می شوند، BPA آزاد می کنند و همین جنبه از آنها مضر است. کاربرد دیگر بیس فنول A در تولید رزین اپوکسی است که در جدار داخلی

1 Polycarbonate  
2 Epoxy resin  
3 Monomer

قوطلی‌های نوشیدنی و کنسروها وجود دارد و در واقع باعث می‌شود داخل دیواره کنسرو یک لایه به رنگ لاک سفید دیده شود. امکان اینکه پلیمرهای این رزین شکسته و وارد غذا شوند نیز بسیار بالاست. این ترکیب بدلیل سمیت و فعالیت استروژنی توجه زیادی را در سراسر جهان به خود جلب کرده است [۵ و ۶]. BPA در بسیاری از اسباب بازی‌های کودکان، بطری شیرخوری نوزاد، پرکننده‌های دندان‌ی و لوح‌های فشرده (CD و DVD) وجود دارد [۷]. یکی دیگر از منابع مهم BPA کاغذ و فرآورده‌های کاغذی است. روی این برگه‌ها پودری وجود دارد که یک‌هزارم وزن کل کاغذ را دارد و از بیس‌فنول A آزاد یعنی غیر پلیمریزه تهیه شده و برخلاف بیس‌فنول A موجود در بسته‌بندی مواد غذایی به محض تماس با دست جذب می‌شود. گزارش شده است که کاغذهای حرارتی<sup>۱</sup> بیشترین مقدار BPA را در بین انواع کاغذ اعم از روزنامه، پاکت‌های پستی و... دارا می‌باشند. کاغذهای حرارتی از دو لایه تشکیل شده‌اند: کاغذ پایه و لایه حساس به حرارت. کاغذ پایه دارای فرمول کاغذ استاندارد است و لایه حساس به حرارت از سه ترکیب ساخته شده است: رنگ ترموکرومیک، فعال‌کننده (BPA) و حلال [۸]. بعضی دیگر از انواع فرآورده‌های کاغذی مثل دستمال کاغذی یا کاغذ توالی که از کاغذهای بازیافت شده بدست می‌آیند، دارای مقادیر کمتری از BPA می‌باشند [۹].

بسیارهای ساخته شده از BPA در طول زمان تخریب می‌شوند و حرارت دادن، محیط اسیدی یا بازی می‌تواند این فرآیند را سرعت بخشد و BPA را درون آب یا محصولات غذایی کنسرو شده آزاد کند [۱۰].

### ۱-۳- آثار BPA بر روی سلامتی

خواص استروژنی BPA در مطالعاتی در سال ۱۹۳۶ نشان داده شده است. این اثر استروژنی باعث تداخل این ماده با فعالیت‌های هورمونی شده و سبب می‌شود BPA بعنوان یک EDC مهم به حساب آید. این ماده انواع مختلف سرطان، فعالیت‌های پلوتروپیک در مغز و سیستم قلبی-عروقی را سبب می‌شود [۱۱-۱۳].

مطالعات نشان داده است که BPA می‌تواند به گیرنده های هورمون تیرویدی متصل شود و به احتمال زیاد فعالیت آن را تحت تاثیر قرار دهد، اما بدلیل پیچیدگی برهم کنش BPA با گیرنده‌های تیرویدی، فعلا امکان معرفی تاثیر مخرب آن بر غده تیروید فراهم نیست [۱۴].

مطالعات نشان داده است که BPA به عنوان یکی از موادی است که متابولیسم گلوکز در سلول-های چربی را تحت تاثیر قرار می‌دهد و به عنوان یکی از عوامل محیطی که چاقی و دیابت را تحت تاثیر قرار می‌دهد، معرفی می‌شود [۱۵].

BPA حتی در غلظت‌های پایین می‌تواند به موارد زیر منجر شود [۱۶]:

- سرطان پروستات و سرطان سینه
- دیابت و چاقی
- بلوغ زودرس در دختران
- ریتم غیرعادی قلب و سایر مشکلات قلبی
- کاهش شمار اسپرم در مردان و سایر مشکلات نازایی

### ۳-۱- روش‌های اندازه‌گیری BPA

روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری BPA در نمونه‌های غذایی، بیولوژیکی (ادرار، سرم، خون، مایع آمنیوتیک و ...)، آب، بطری‌های آب و شیر خوری نوزاد وجود دارد. بعضی از این روش‌ها، به دلیل ماتریکس پیچیده نمونه‌های غذایی و بیولوژیکی و غلظت پایین BPA به مراحل استخراج و آماده‌سازی نمونه مقدم بر مرحله اندازه‌گیری با روش‌های متنوع تجزیه‌ای (مانند روش‌های اسپکتروسکوپی، الکتروشیمیایی، کروماتوگرافی) نیازمندند.

#### ۱-۴-۱- آماده‌سازی نمونه<sup>۱</sup>

بدلیل غلظت پایین بیس فنول A در نمونه‌های غذایی و بیولوژیکی (پلازما، ادرار و ...) قبل از اندازه‌گیری از انواع روش‌های استخراج استفاده می‌شود.

در سال ۲۰۰۹، رضایی و همکاران [۱۷]، از یک روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی ترکیب شده با کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا برای اندازه‌گیری BPA در نمونه‌های آب استفاده کردند. در این روش استون بعنوان حلال پخش‌کننده، کلروفرم بعنوان حلال استخراج‌کننده استفاده شده است. محدوده خطی  $0.5-100 \mu\text{g L}^{-1}$  و حد تشخیص<sup>۲</sup> روش  $0.07 \mu\text{g L}^{-1}$  است. از ویژگی‌های روش می‌توان به سادگی، حساسیت بالا و سرعت در اندازه‌گیری اشاره کرد.

---

1 Sample treatment  
2 Limit of detection

در سال ۲۰۱۰ روش میکرواستخراج مایع-مایع به کمک ورتکس<sup>۱</sup> برای استخراج BPA، نونیل فنول و اکتیل فنول از آب و فاضلاب استفاده شده است. در این روش از اکتانول بعنوان حلال استخراج استفاده شده است که به دلیل پایین بودن دانسیته آن نسبت به آب، بر روی سطح آب شناور می‌ماند. از ویژگی‌های تجزیه‌ای روش برای BPA می‌توان به محدوده خطی  $0.05-100 \mu\text{g L}^{-1}$  و حد تشخیص  $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$  اشاره کرد [۱۸].

یک روش برای اندازه‌گیری مقادیر آثار BPA در آب با کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا<sup>۲</sup> و با استفاده از میکرواستخراج فاز مایع بر پایه هالو فایبر سه فاز<sup>۳</sup> توسعه یافته است. شرایط بهینه استخراج بصورتی است که در زیر آمده است: ۱- اکتانول بعنوان حلال استخراج کننده، محلول سدیم هیدروکسید  $0.09 \text{ M}$  بعنوان فاز پذیرنده و pH محلول نمونه در ۴ تنظیم می‌شود. تحت این شرایط محدوده خطی  $0.05-200 \mu\text{g L}^{-1}$  و حد تشخیص آن  $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$  گزارش شده است [۱۹].

در سال ۲۰۱۳ گائو و همکارانش [۲۰] از روش میکرواستخراج بر پایه تک قطره<sup>۴</sup> برای استخراج BPA از کاغذهای حرارتی استفاده کردند. در این روش  $5 \mu\text{L}$  حلال ۱- اکتانول بعنوان حلال استخراج کننده استفاده می‌شود و پس از استخراج به دستگاه HPLC تزریق می‌شود. تحت شرایط بهینه استخراج، حد تشخیص و حد تعیین مقدار<sup>۵</sup> روش به ترتیب  $0.01 \text{ mg g}^{-1}$  و  $0.03 \text{ mg g}^{-1}$  است.

1 Vortex-assisted liquid-liquid microextraction (VALLME)

2 High-performance liquid chromatography (HPLC)

3 Three-phase hollow fiber liquid-phase microextraction (HF-LPME)

4 Single drop microextraction (SDME)

5 Limit of quantification (LOQ)



در سال ۲۰۱۱ امیلیا فرا و همکارانش [۲۱]، روش استخراج مایع تحت فشار<sup>۱</sup> و کروماتوگرافی مایع- اسپکترومتری جرمی را برای اندازه‌گیری همزمان BPA، نونیل فنول<sup>۲</sup> و ۴-ترسیو-اکتیل فنول<sup>۳</sup> در شیر خشک بکار گرفتند.

برای اولین بار در سال ۲۰۰۳ نانوتیوب‌های کربن چند دیواره<sup>۴</sup> بعنوان جاذب برای استخراج فاز جامد<sup>۵</sup> BPA و نونیل فنول و ۴-ترسیو-اکتیل فنول از نمونه‌های آب محیطی استفاده شد. در شرایط بهینه حد تشخیص روش برای BPA مقدار  $0.083 \mu\text{g L}^{-1}$  گزارش شده است [۲۲].

روش استخراج فاز جامد با استفاده از جاذب C18 و کروماتوگرافی مایع با اسپکترومتری جرمی برای استخراج و اندازه‌گیری BPA از شیر استفاده شده است [۲۳].

در سال ۲۰۱۳ موسی و همکاران [۲۴]، روش میکرواستخراج فاز جامد<sup>۶</sup> electro-enhanced را برای اندازه‌گیری برخی فتالات‌ها و BPA موجود در خون انسان و آب دریا توسعه دادند. فیبرهای تجاری SPME با پتانسیل اعمال شده برای استخراج استفاده می‌شود. حد تشخیص روش در شرایط بهینه  $0.15 \mu\text{g L}^{-1}$  و محدوده خطی اندازه‌گیری بین  $1-100 \mu\text{g L}^{-1}$  گزارش شده است.

---

1 Pressurised liquid extraction (PLE)

2 Nonylphenol

3 4-tert- octylphenol

4 Multiwalled carbon nanotube (MWCNTs)

5 Solid phase extraction (SPE)

6 Electro- enhanced solid phase microextraction (EE-SPME)

## ۱-۴-۲- روش‌های الکتروشیمیایی

جانگ و همکارانش [۲۵] در سال ۲۰۰۸ یک روش الکتروشیمیایی را با استفاده از اثر بازدارندگی BPA بر روی الکتروکمی لومینسانس لومینول توسعه دادند. در شرایط بهینه، بین غلظت BPA و شدت بازدارندگی الکتروکمی لومینسانس لومینول در محدوده  $0.22-0.44 \mu\text{M}$  رابطه خطی وجود دارد. این روش بطور موفقیت آمیزی برای اندازه‌گیری BPA از نمونه‌های آبی بکار رفته است.

سنسور آمپرومتری ساخته شده از تثبیت دندریمر پلی آمیدوآمین<sup>۱</sup> و کوانتوم دات تلوریدکبالت بر سطح الکتروکربن شیشه‌ای کارایی خوبی در اندازه‌گیری BPA دارد. ولتاموگرام چرخه‌ای پیک آندی قوی در  $0.49 \text{ V}$  مربوط به BPA را نشان می‌دهد. تحت شرایط بهینه، محدوده خطی  $0.013-9.89 \mu\text{M}$  و حد تشخیص  $0.001 \mu\text{M}$  گزارش شده است [۲۶].

در سال ۲۰۱۰ یک بیوسنسور خمیر کربن<sup>۲</sup> اصلاح شده با تیونین برای اندازه‌گیری کتکول و BPA ارائه شد. در این روش پودر گرافیت با جذب تیونین بعنوان اصلاحگر الکتروشیمیایی اصلاح شد. حد تشخیص گزارش شده برای اندازه‌گیری هر دو آنالیت  $0.15 \mu\text{M}$  گزارش شده است [۲۷].

روش پالس ولتامتری تفاضلی با استفاده از الکتروکد اصلاح نشده الماس دوپه شده با بور<sup>۳</sup> برای اندازه‌گیری BPA توسعه داده شده است. در این روش تحت شرایط بهینه محدوده خطی  $0.2-5 \mu\text{M}$  و  $0.44 \mu\text{M}$  حد تشخیص  $0.21 \mu\text{M}$  گزارش شده است [۲۸].

1 PAMAM

2 Carbon paste

3 Boron doped diamond electrode

فان و همکاران [۲۹] در سال ۲۰۱۲ با استفاده از صفحات گرافن دوپه شده با نیتروژن<sup>۱</sup> و چیتوسان یک سنسور الکتروشیمیایی برای BPA طراحی کردند. سنسور طراحی شده در شرایط بهینه، به غلظت  $0.1-1.3 \mu\text{M}$  BPA حساس است. حد تشخیص روش  $5 \text{ nM}$  گزارش شده است. این سنسور بطور موفقیت آمیز برای اندازه‌گیری BPA در نمونه‌های آب بکار برده شده است.

با توجه به جاذبه الکترواستاتیک بین BPA با بار منفی و ملامین پروتونه یک سنسور الکتروشیمیایی با تثبیت کمپلکس کربن نانوتیوب چند دیواره/ ملامین بر سطح الکتروود کربن شیشه‌ای تهیه شده است. حد تشخیص  $5 \text{ nM}$  و محدوده خطی  $10 \text{ nM}$  تا  $40/8 \mu\text{M}$  گزارش شده است. این روش بطور موفقیت آمیز برای اندازه‌گیری BPA آزاد شده از پلاستیک‌های پلی کربنات استفاده شده است [۳۰].

### ۱-۴-۳- روش‌های اسپکتروسکوپی

مولکول بیس فنول A بدلیل وجود الکترون‌های  $\pi$  کونژوگه<sup>۲</sup> در دو حلقه بنزن، شدت فلورسانس بالایی دارد و می‌تواند توسط آشکارگر فلورسانس آشکارسازی شود. اما چون کروموفور ضعیفی است، حساسیت آشکارسازی آن در UV بسیار ضعیف‌تر از فلورسانس است [۳۱].

در سال ۱۹۹۸ اولمو و همکارانش [۳۲]، کمپلکس‌های گنجایشی  $\beta$ -سیکلودکسترین را برای اندازه‌گیری مقادیر آثار BPA بکار بردند. در این روش با تغییر در فلورسانس BPA با حضور آن در

1 N-Doped Graphen sheets  
2 Conjugated  $\pi$ -electron

حفرات کمپلکس اندازه‌گیری صورت می‌گیرد. محدوده خطی روش  $10-200 \mu\text{g L}^{-1}$  و حد تشخیص آن  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  می‌باشد.

در سال‌های اخیر با استفاده از اثر بازدارنده BPA بر کمی لومینسانس سیستم‌های مختلف، روش‌های متنوعی برای اندازه‌گیری BPA معرفی شده است. جدول ۱-۲ روش‌های تجزیه‌ای مبتنی بر کمی لومینسانس را در اندازه‌گیری BPA بطور خلاصه نشان می‌دهد.

جدول ۱-۲- روش‌های تجزیه‌ای مبتنی بر کمی لومینسانس

منبع	حد تشخیص	محدوده خطی	نمونه	سیستم
[۳۳]	$0.31 \mu\text{M}$	$0.8-12 \mu\text{M}$	بطری نوشیدنی‌ها، CD	لومینول-پتاسیم هگزاسیانوفرات
[۳۴]	$0.08 \mu\text{M}$	$0.3-80 \mu\text{M}$	بطری شیرخوری نوزاد، نوشیدنی‌ها و آب معدنی	طلا(III)-پروکسی- مونوکربنات
[۳۵]	$0.001 \mu\text{M}$	$0.01-50 \mu\text{M}$	فاضلاب، آب رودخانه، آب شیر	لومینول-پتاسیم پرمنگنات

### ۱-۴-۴-۱ روش‌های کروماتوگرافی

#### ۱-۴-۴-۱-۱ روش‌های مبتنی بر کروماتوگرافی مایع

BPA می‌تواند بطور مستقیم بدون نیاز به مرحله مشتق‌سازی توسط آشکارگرهای مختلف شامل

UV، فلورسانس و دتکتورهای الکتروشیمیایی با این روش اندازه‌گیری شود.