

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب.....
پانزده	فهرست شکل‌ها.....
بیست	فهرست جدول‌ها.....
۱	چکیده.....
۲	فصل اول (مروری بر روش‌های نوین آماده‌سازی نمونه).....
۲	۱-۱- مقدمه.....
۳	۲-۱- روش‌های استخراج.....
۳	۳-۱- روش‌های ریزاستخراج.....
۴	۱-۳-۱- ریزاستخراج فاز جامد (SPME).....
۶	۱-۳-۱- الف- تئوری ریز استخراج فاز جامد.....
۸	۱-۳-۱- ب- کاربرد ریزاستخراج با فاز جامد.....
۸	۲-۳-۱- ریز استخراج فیلم نازک (TFME).....
۱۱	۲-۳-۱- الف- تهیه فیلم نازک.....
۱۱	۲-۳-۱- ب- کاربرد روش TFME.....
۱۲	۳-۳-۱- ریز استخراج فاز مایع با فیبر توخالی (HF-LPME).....
۱۶	۳-۳-۱- الف- تئوری ریز استخراج فاز مایع با فیبر توخالی.....
۱۸	فصل دوم (اهمیت ترکیبات مورد بررسی و مروری بر روش‌های اندازه‌گیری آنها).....
۱۸	۱-۲- مقدمه.....
۱۹	۲-۲- دسیپرامین و اهمیت آن.....
۱۹	۱-۲-۲- مروری بر روش‌های کروماتوگرافی به کار رفته برای اندازه‌گیری دسیپرامین.....
۱۹	۱-۲-۲- الف- کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا.....
۲۱	۱-۲-۲- ب- کروماتوگرافی گازی.....
۲۲	۱-۲-۲- ج- الکتروفورز.....
۲۳	۳-۲- فنول‌ها و مشتقات آنها.....
۲۳	۱-۳-۲- روش‌های آماده‌سازی و پیش‌تغلیظ برای اندازه‌گیری فنول‌ها.....
۲۳	۱-۳-۲- الف- ریز استخراج با فاز جامد (SPME) و استخراج به کمک میله مغناطیسی (SBSE).....
۲۵	۱-۳-۲- ب- ریز استخراج فاز مایع.....
۲۸	۴-۲- هورمون‌های استروئیدی.....
۲۹	۱-۴-۲- ابعاد قانونی.....
۲۹	۲-۴-۲- روش‌های اندازه‌گیری استروئیدها.....
۳۰	۲-۴-۲- الف- ریزاستخراج فاز جامد (SPME).....
۳۰	۲-۴-۲- ب- ریزاستخراج فاز جامد داخل لوله (In-tube SPME).....

۳۱ج-۲-۴-۲- استخراج به کمک میله مغناطیسی (SBSE)
۳۲د-۲-۴-۲- ریزاستخراج به کمک فیبرهای توخالی (HFME)
۳۳ه-۲-۴-۲- ریزاستخراج با حلال (SME)
۳۳۵-۲- بیس فنول-A (BPA)
۳۴۱-۵-۲- مروری بر روش‌های ریزاستخراج به کار رفته در اندازه‌گیری BPA
۳۴۱-۵-۲- الف- ریزاستخراج فاز جامد
۳۷۱-۵-۲- ب- استخراج با میله مغناطیسی
۳۸۱-۵-۲- ج- ریزاستخراج مایع- مایع پخشی
۳۹۱-۵-۲- د- سایر روش‌های ریزاستخراج مایع
۴۰۶-۲- سموم ارگانوفسفره
۴۱۱-۶-۲- مکانیسم عمل
۴۲۲-۶-۲- ترکیبات ارگانوفسفره مورد بررسی
۴۲۳-۶-۲- مروری بر روش‌های ریزاستخراج مورد استفاده در آنالیز سموم ارگانوفسفره
۴۳۳-۶-۲- الف- ریزاستخراج فاز جامد
۴۵۳-۶-۲- ب- ریزاستخراج مایع- مایع پخشی
۴۶۳-۶-۲- ج- سایر روش‌های ریزاستخراج فاز مایع
۴۷فصل سوم (بخش تجربی)
۴۷۱-۳- مقدمه
۴۷۲-۳- ترکیب روش ریزاستخراج سه فازی مایع و ولتامتری پالس تفاضلی درجا به منظور آنالیز داروی دسپیرامین در نمونه‌های زیست‌شناختی
۴۷۱-۲-۳- دستگاه‌ها و وسایل مورد نیاز
۴۸۱-۲-۳- الف- تهیه میکروالکترودها
۴۸۲-۲-۳- مواد شیمیایی و محلول‌های مورد نیاز
۴۹۳-۲-۳- روش کلی استخراج
۵۰۳-۲-۳- الف- آنالیز الکتروشیمیایی
۵۰۴-۲-۳- بهینه‌سازی شرایط استخراج
۵۱۴-۲-۳- الف- بررسی نوع حلال آلی
۵۱۴-۲-۳- ب- بررسی قلبیثیت و اسیدیته فاز دهنده و پذیرنده
۵۱۴-۲-۳- ج- بررسی اثر افزایش نمک
۵۱۴-۲-۳- د- بررسی اثر زمان استخراج
۵۲۵-۲-۳- ارزیابی روش
۵۲۵-۲-۳- الف- دقت و فاکتور غنی‌سازی روش
۵۲۵-۲-۳- ب- محدوده خطی و حد تشخیص روش
۵۲۵-۲-۳- ج- بررسی اثر مزاحمت‌ها

- ۵۳-۲-۵-۳-د-آنالیز نمونه‌های حقیقی..... ۵۳
- ۳-۳-تهیه و کاربرد نانوساختارهای سیلیکایی متخلخل پوشیده شده با حلال آلی به منظور استخراج سموم ارگانوفسفره از نمونه‌های آبی: روشی ترکیبی از ریزاستخراج فاز جامد و مایع..... ۵۳
- ۳-۳-۱-دستگاه‌ها و وسایل مورد نیاز..... ۵۳
- ۳-۳-۲-مواد شیمیایی و محلول‌های مورد نیاز..... ۵۴
- ۳-۳-۲-الف-تهیه محلول‌های استاندارد سموم ارگانوفسفره..... ۵۴
- ۳-۳-۳-تهیه نانوساختارها سیلیکایی..... ۵۴
- ۳-۳-۴-روش کلی ریزاستخراج..... ۵۵
- ۳-۳-۵-بهینه‌سازی شرایط ریز استخراج..... ۵۵
- ۳-۳-۵-الف-بررسی نوع حلال استخراج کننده..... ۵۵
- ۳-۳-۵-ب-بررسی اثر غلظت نمک..... ۵۵
- ۳-۳-۵-ج-بررسی اثر سرعت هم‌زدن محلول نمونه..... ۵۶
- ۳-۳-۵-د-بررسی اثر دمای استخراج..... ۵۶
- ۳-۳-۵-ه-بررسی زمان استخراج..... ۵۶
- ۳-۳-۶-اعتبارسنجی روش..... ۵۶
- ۳-۳-۶-الف-دقت و فاکتور غنی‌سازی روش..... ۵۶
- ۳-۳-۶-ب-بررسی محدوده خطی و حد تشخیص روش..... ۵۷
- ۳-۳-۶-ج-بررسی پایداری فیبر..... ۵۷
- ۳-۳-۶-د-مقایسه روش با ریزاستخراج فاز جامد و ریزاستخراج به کمک حلال..... ۵۷
- ۳-۳-۶-ه-آنالیز نمونه حقیقی..... ۵۷
- ۳-۴-توسعه روش حلال بارگیری شده بر روی نانوساختارهای سیلیکایی برای استخراج برخی کلروفنول‌ها از نمونه‌های پساب و اندازه‌گیری به کمک کروماتوگرافی گازی-آشکارساز ربایش الکترون..... ۵۸
- ۳-۴-۱-دستگاه‌ها و وسایل مورد نیاز..... ۵۸
- ۳-۴-۲-مواد شیمیایی و محلول‌های مورد نیاز..... ۵۸
- ۳-۴-۲-الف-تهیه محلول‌های استاندارد کلروفنول‌ها..... ۵۹
- ۳-۴-۳-تهیه نانوساختارها سیلیکایی..... ۵۹
- ۳-۴-۴-روش کلی مشتق‌سازی و استخراج..... ۵۹
- ۳-۴-۵-بهینه‌سازی شرایط مشتق‌سازی و استخراج..... ۶۰
- ۳-۴-۵-الف-انتخاب حلال استخراج کننده..... ۶۰
- ۳-۴-۵-ب-بررسی حجم استیک انیدرید..... ۶۰
- ۳-۴-۵-ج-بررسی اثر سدیم کربنات..... ۶۰
- ۳-۴-۵-د-بررسی اثر زمان مشتق‌سازی..... ۶۰
- ۳-۴-۵-ه-بررسی اثر سرعت هم‌زدن محلول نمونه..... ۶۱
- ۳-۴-۵-و-اثر افزایش قدرت یونی محلول..... ۶۱

- ۳-۴-۵-ز- بررسی اثر دمای استخراج..... ۶۱
- ۳-۴-۵-ح- بررسی زمان استخراج..... ۶۱
- ۳-۴-۶-ارقام شایستگی روش..... ۶۱
- ۳-۴-۶-الف- دقت روش..... ۶۲
- ۳-۴-۶-ب- محدوده خطی و حد تشخیص روش..... ۶۲
- ۳-۴-۶-ج- آنالیز نمونه حقیقی..... ۶۲
- ۳-۵- استفاده از پلی (اورتو-آمینوفنول) تهیه شده با روش پلیمرشدن الکتروشیمیایی به منظور ریزاستخراج فاز جامد بیس فنول A آزاد شده از ظرف آب معدنی و بطری شیردهی کودک و اندازه‌گیری با کمک کروماتوگرافی گازی با آشکارساز یونش شعله ای..... ۶۳
- ۳-۵-۱- دستگاه‌ها و وسایل مورد نیاز..... ۶۳
- ۳-۵-۲- مواد شیمیایی و محلول‌های مورد نیاز..... ۶۳
- ۳-۵-۳- تهیه پلی اورتو-آمینوفنول..... ۶۴
- ۳-۵-۴- روش کلی مشتق‌سازی و استخراج..... ۶۴
- ۳-۵-۵- بررسی شرایط مؤثر بر استخراج و مشتق‌سازی..... ۶۴
- ۳-۵-۵-الف- بررسی غلظت سدیم کربنات..... ۶۵
- ۳-۵-۵-ب- اثر استیک انیدرید و زمان مشتق‌سازی..... ۶۵
- ۳-۵-۵-ج- اثر قدرت یونی محلول..... ۶۵
- ۳-۵-۵-د- بررسی اثر سرعت هم‌زدن محلول نمونه..... ۶۵
- ۳-۵-۵-ه- بررسی اثر دما..... ۶۵
- ۳-۵-۵-و- بررسی اثر زمان استخراج..... ۶۶
- ۳-۵-۶- ارقام شایستگی و ارزیابی روش..... ۶۶
- ۳-۵-۶-الف- دقت و تکرارپذیری روش..... ۶۶
- ۳-۵-۶-ب- محدوده خطی و حد تشخیص روش..... ۶۶
- ۳-۵-۶-ج- پایداری فیبر تهیه شده..... ۶۶
- ۳-۵-۶-د- مقایسه فیبر با فیبرهای تجاری..... ۶۶
- ۳-۵-۶-ه- آنالیز نمونه حقیقی..... ۶۷
- ۳-۶- کاربرد صافی‌های سلولزی عامل‌دار شده به عنوان جاذبی جدید در روش ریزاستخراج فیلم نازک برای استخراج برخی هورمون‌های استروئیدی از نمونه‌های آب، پساب و ادرار..... ۶۷
- ۳-۶-۱- دستگاه‌ها و وسایل مورد نیاز..... ۶۷
- ۳-۶-۲- مواد شیمیایی و محلول‌های مورد نیاز..... ۶۷
- ۳-۶-۳- تهیه جاذب فیلم نازک..... ۶۸
- ۳-۶-۳-الف- اصلاح سطح با گروه دی فنیل و اکتادسیل سیلان..... ۶۸
- ۳-۶-۳-ب- اصلاح سطح با گروه فنیل و سیکلوهگزیل کربامات..... ۶۸
- ۳-۶-۳-ج- تهیه استخراج‌کننده..... ۶۸

۶۹	۳-۶-۴- روش کلی استخراج فیلم نازک.....
۶۹	۳-۶-۵- بهینه‌سازی عوامل موثر بر استخراج.....
۷۰	۳-۶-۵-الف- انتخاب نوع اصلاح شیمیایی سطح.....
۷۰	۳-۶-۵-ب- بررسی نوع و حجم حلال واجذب.....
۷۰	۳-۶-۵-ج- بررسی اثر pH و افزایش قدرت یونی محلول.....
۷۰	۳-۶-۵-د- اثر سرعت هم‌زدن نمونه.....
۷۱	۳-۶-۵-ه- اثر سرعت و زمان هم‌زدن در فرایند واجذب.....
۷۱	۳-۶-۵-و- بررسی زمان استخراج.....
۷۱	۳-۶-۶- اعتبارسنجی روش.....
۷۱	۳-۶-۶-الف- دقت و فاکتور غنی‌سازی روش.....
۷۲	۳-۶-۶-ب- بررسی محدوده خطی و حد تشخیص روش.....
۷۲	۳-۶-۶-ج- ارزیابی پایداری جاذب.....
۷۲	۳-۶-۶-د- آنالیز نمونه حقیقی.....
۷۳	فصل چهارم (بحث و نتیجه‌گیری).....
۷۳	۴-۱- مقدمه.....
۷۴	۴-۲- ترکیب روش ریزاستخراج سه فاز مایع و ولتامتری پالس تفاضلی در جا به منظور آنالیز داروی دسیپرامین در نمونه های زیست‌شناختی.....
۷۴	۴-۲-۱- ریزالکترودها.....
۷۴	۴-۲-۲- رفتار الکتروشیمیایی داروی دسیپرامین.....
۷۵	۴-۲-۳- بررسی پارامترهای موثر بر استخراج.....
۷۵	۴-۲-۳-الف- بررسی اثر حلال آلی.....
۷۷	۴-۲-۳-ب- بررسی اسیدیتته و قلیائیت فاز پذیرنده و فاز دهنده.....
۷۹	۴-۲-۳-ج- بررسی اثر سرعت هم‌زدن محلول نمونه.....
۸۰	۴-۲-۳-د- بررسی اثر افزایش نمک.....
۸۱	۴-۲-۳-ه- بررسی اثر زمان استخراج.....
۸۲	۴-۲-۴- ارزیابی روش.....
۸۲	۴-۲-۴-الف- دقت و فاکتور غنی‌سازی روش.....
۸۳	۴-۲-۴-ب- محدوده خطی و حد تشخیص روش.....
۸۵	۴-۲-۴-ج- بررسی اثر مزاحمت‌ها.....
۸۵	۴-۲-۴-د- آنالیز نمونه‌های حقیقی.....
۸۶	۴-۲-۵- نتیجه‌گیری و آینده‌نگری.....
۸۷	۴-۳- تهیه و کاربرد نانو ساختارهای سیلیکایی متخلخل پوشیده شده با حلال آلی به منظور استخراج سموم ارگانوفسفره از نمونه‌های آبی: روشی ترکیبی از ریزاستخراج فاز جامد و مایع.....
۸۹	۴-۳-۱- تهیه و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای سیلیکایی.....

- ۹۲-۲-۳-۴- بررسی شرایط موثر بر استخراج.....
- ۹۲-۲-۳-۴- الف- بررسی اثر حلال استخراج کننده.....
- ۹۴-۲-۳-۴- ب- بررسی اثر غلظت نمک.....
- ۹۵-۲-۳-۴- ج- بررسی اثر سرعت هم‌زدن محلول نمونه.....
- ۹۶-۲-۳-۴- د- بررسی اثر دمای استخراج.....
- ۹۷-۲-۳-۴- ه- بررسی زمان استخراج.....
- ۹۸-۳-۳-۴- اعتبارسنجی روش.....
- ۹۹-۳-۳-۴- الف- دقت و فاکتور غنی‌سازی روش.....
- ۹۹-۳-۳-۴- ب- بررسی محدوده خطی و حد تشخیص روش.....
- ۱۰۳-۳-۳-۴- ج- بررسی پایداری فیبر.....
- ۱۰۳-۳-۳-۴- د- مقایسه روش با ریزاستخراج فاز جامد و ریزاستخراج به کمک حلال.....
- ۱۰۳-۳-۳-۴- ه- آنالیز نمونه حقیقی.....
- ۱۱۰-۴-۳-۴- نتیجه‌گیری و آینده‌نگری.....
- ۴-۴- توسعه روش حلال بارگیری شده بر روی نانوساختارهای سیلیکایی برای استخراج برخی کلروفنول‌ها از نمونه های پساب و اندازه‌گیری به کمک کروماتوگرافی گازی- آشکارساز رایش الکترون.....
- ۱۱۰-۱-۴-۴- بررسی شرایط مؤثر بر استخراج و مشتق‌سازی.....
- ۱۱۲-۱-۴-۴- الف- انتخاب حلال استخراج کننده.....
- ۱۱۳-۱-۴-۴- ب- بررسی حجم استیک انیدرید.....
- ۱۱۴-۱-۴-۴- ج- بررسی اثر سدیم کربنات.....
- ۱۱۵-۱-۴-۴- د- بررسی اثر زمان مشتق‌سازی.....
- ۱۱۷-۱-۴-۴- ه- اثر سرعت هم‌زدن محلول نمونه.....
- ۱۱۸-۱-۴-۴- و- اثر افزایش قدرت یونی محلول.....
- ۱۱۹-۱-۴-۴- ز- بررسی اثر دما.....
- ۱۲۰-۱-۴-۴- ح- بررسی اثر زمان.....
- ۱۲۱-۲-۴-۴- ارقام شایستگی روش.....
- ۱۲۱-۲-۴-۴- الف- دقت روش.....
- ۱۲۱-۲-۴-۴- ب- محدوده خطی و حد تشخیص روش.....
- ۱۲۴-۲-۴-۴- ج- آنالیز نمونه حقیقی.....
- ۱۲۸-۳-۴-۴- نتیجه‌گیری و مقایسه روش ارائه شده با برخی روش‌های موجود.....
- ۴-۵- استفاده از پلی (اورتو-آمینوفنول) تهیه شده با روش الکتروپلیمریزاسیون به منظور ریزاستخراج فاز جامد ترکیب بیس فنول A آزاد شده از ظرف آب معدنی و بطری شیردهی کودک و اندازه‌گیری با کمک کروماتوگرافی گازی با آشکارساز یونش شعله‌ای.....
- ۱۲۸-۱-۵-۴- تهیه و مشخصه‌یابی پلی (اورتو-آمینوفنول).....
- ۱۳۰-۲-۵-۴- بررسی شرایط مؤثر بر استخراج و مشتق‌سازی.....

۱۳۴	۴-۵-۲-الف- بررسی غلظت سدیم کربنات
۱۳۴	۴-۵-۲-ب- اثر استیک انیدرید و زمان مشتق سازی
۱۳۵	۴-۵-۲-ج- اثر قدرت یونی محلول
۱۳۶	۴-۵-۲-د- بررسی اثر سرعت هم زدن محلول نمونه
۱۳۷	۴-۵-۲-ه- بررسی اثر دما
۱۳۸	۴-۵-۲-و- بررسی اثر زمان استخراج
۱۳۹	۴-۵-۳- ارقام شایستگی و ارزیابی روش
۱۳۹	۴-۵-۳-الف- دقت و تکرارپذیری روش
۱۴۰	۴-۵-۳-ب- محدوده خطی و حد تشخیص روش
۱۴۱	۴-۵-۳-ج- پایداری فیبر تهیه شده
۱۴۱	۴-۵-۳-د- مقایسه فیبر با فیبرهای تجاری
۱۴۱	۴-۵-۳-ه- آنالیز نمونه حقیقی
۱۴۳	۴-۵-۴- نتیجه گیری و آینده نگری
۱۴۶	۴-۶-۱- کاربرد صافی های سلولزی عامل دار شده به عنوان جاذبی جدید در روش ریزاستخراج فیلم نازک برای استخراج برخی هورمون های استروئیدی از نمونه های آب، پساب و ادرار
۱۴۷	۴-۶-۱- تهیه و ارزیابی فیلم سلولزی اصلاح شده
۱۵۱	۴-۶-۲- بررسی شرایط موثر بر استخراج
۱۵۱	۴-۶-۲-الف- بررسی نوع و حجم حلال واجذب
۱۵۲	۴-۶-۲-ب- بررسی اثر pH و افزایش قدرت یونی محلول
۱۵۴	۴-۶-۲-ج- اثر سرعت هم زدن نمونه
۱۵۵	۴-۶-۲-د- اثر سرعت و زمان هم زدن در فرایند واجذب
۱۵۶	۴-۶-۲-ه- بررسی زمان استخراج
۱۵۷	۴-۶-۳- اعتبارسنجی روش
۱۵۷	۴-۶-۳-الف- دقت و فاکتور غنی سازی روش
۱۵۸	۴-۶-۳-ب- بررسی محدوده خطی و حد تشخیص روش
۱۶۰	۴-۶-۳-ج- ارزیابی پایداری جاذب
۱۶۰	۴-۶-۳-د- آنالیز نمونه حقیقی
۱۶۶	۴-۶-۴- نتیجه گیری و آینده نگری
۱۶۶	۴-۶-۷- نتیجه گیری کلی
۱۶۷	فهرست مراجع

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱- مراحل متداول در یک فرایند آماده‌سازی نمونه.
۴	شکل ۲-۱- تعداد مقالات منتشر شده بین سال‌های ۱۹۹۰ تا ۳۱ ژانویه ۲۰۱۳ با عنوان ریزاستخراج.
۵	شکل ۴-۱- نحوه اتصال سرنگ ریزاستخراج فاز جامد به کروماتوگرافی مایع.
۶	شکل ۵-۱- ریزاستخراج با فاز جامد (الف) استخراج، (ب) واجذب و تزریق.
۹	شکل ۶-۱- اقسام حالت‌های به کار رفته برای TFME؛ الف) استفاده از اشپیل به عنوان نگهدارنده؛ ب) استفاده از توری مسی به عنوان نگهدارنده؛ ج) سیستم ۹۶ تیغه‌ای.
۱۲	شکل ۷-۱- کاربردهای مختلف روش TFME. الف) نمونه‌گیری از تنفس؛ ب) نمونه‌گیری فعال از آب رودخانه؛ ج) نمونه‌گیری غیرفعال؛ د) نمونه‌گیری از نشانگرهای زیستی آزاد شده از سطح پوست؛ ه) نمونه‌گیری از آب دهان؛ و) نمونه‌گیری از خون.
۱۳	شکل ۸-۱- شمایی از آرایش U شکل ارائه شده توسط پدرسون-بجرگارد و راسموسن.
۱۳	شکل ۹-۱- شمایی از ریزاستخراج با فیبر توخالی با آرایش میله‌ای.
۱۴	شکل ۱۰-۱- شمایی از استخراج با فیبر توخالی (A) سیستم دو فاز (B) سیستم سه فاز.
۱۵	شکل ۱۱-۱- شمایی از ریزاستخراج فاز مایع با فیبر توخالی به صورت پویا.
۱۵	شکل ۱۲-۱- مدل ارائه شده در استخراج سه‌فازی با تشکیل جفت‌یون.
۱۹	شکل ۱-۲- ساختار شیمیایی دسیپرامین.
۲۳	شکل ۲-۲- ساختار شیمیایی فنول‌ها.
۳۴	شکل ۳-۲- ساختار شیمیایی بیس فنول A.
۳۵	شکل ۴-۲- شمایی از فرایند مشتق‌سازی BPA به کمک اتیل کلر فرمات.
۳۷	شکل ۵-۲- نحوه قرار گیری میله مغناطیسی و لوله موئینه حاوی مشتق ساز داخل لوله واجذب در روش واجذب حرارتی.
۴۱	شکل ۶-۲- ساختار اولین نمونه‌های سموم ارگانوفسفره تهیه شده به عنوان جنگ افزارهای شیمیایی.
۴۳	شکل ۷-۲- ساختار سموم ارگانوفسفره مورد مطالعه.
۵۰	شکل ۱-۳- الف) طرح شماتیک از نحوه قرار گیری ریزالکترودها داخل فیبر توخالی، اجزاء تشکیل دهنده: (۱) مغز مداد؛ (۲) سیم پلاتینی؛ (۳) فیبر توخالی؛ (۴) فاز پذیرنده؛ (۵) سیم نقره/نقره کلرید؛ (۶) محلول KCl؛ (۷) ژل آگار؛ (۸) سر میکروپیپت؛ ب) نحوه قرار گیری فیبر توخالی داخل محلول نمونه و اتصال به دستگاه الکتروشیمیایی.
۶۹	شکل ۲-۳- ابعاد استخراج کننده و نحوه قرار گیری آن در ظرف استخراج و واجذب.
۷۵	شکل ۱-۴- مکانیسم اکسیداسیون دسیپرامین.
۷۶	شکل ۲-۴- ولتاموگرام پالس تفاضلی از محلول با غلظت ۰/۳ میلی‌مولار از دسیپرامین.
۷۷	شکل ۳-۴- بررسی اثر نوع حلال آلی بر راندمان استخراج (بر اساس شدت جریان پیک آنالیت).
۷۸	شکل ۴-۴- اثر قلیانیت فاز دهنده بر راندمان استخراج (بر اساس شدت جریان پیک آنالیت).
۷۹	شکل ۵-۴- اثر اسیدیته فاز پذیرنده بر راندمان استخراج (بر اساس شدت جریان پیک آنالیت).
۸۰	شکل ۶-۴- اثر افزایش نمک بر راندمان استخراج (بر اساس شدت جریان پیک آنالیت).
۸۱	شکل ۷-۴- ولتاموگرام‌های به دست آمده در بازه‌های ۳۰ ثانیه‌ای از یک محلول در حال استخراج.

- شکل ۴-۸- اثر زمان بر راندمان استخراج (بر اساس شدت جریان پیک آنالیت)..... ۸۲
- شکل ۴-۹- ولتاموگرام‌های مربوط به برخی غلظت‌های نمودار درجه بندی، مقادیر به ترتیب عبارتند از: الف: شاهد؛ ب: ۰/۰۲ میکرومولار؛ ج: ۰/۰۳۵ میکرومولار؛ د: ۰/۰۵ میکرومولار؛ ه: ۰/۰۷ میکرومولار؛ و: ۰/۱ میکرومولار؛ ز: ۰/۲ میکرومولار؛ ح: ۰/۵ میکرومولار؛ ط: ۱ میکرومولار؛ ک: ۲ میکرومولار؛ ل: ۳ میکرومولار؛ م: ۵ میکرومولار..... ۸۳
- شکل ۴-۱۰- نمودار درجه بندی دسیپرامین در ناحیه ۰/۱-۰/۰۰۵ میکرومولار..... ۸۴
- شکل ۴-۱۱- نمودار درجه بندی دسیپرامین در ناحیه ۰/۲-۵ میکرومولار..... ۸۵
- شکل ۴-۱۲- ولتاموگرام‌های به دست آمده از الف: نمونه ادرار شاهد پس از استخراج؛ ب: نمونه ادرار حاوی ۰/۱ میکرومولار پس از استخراج؛ ج: نمونه ادرار شاهد به صورت مستقیم و بدون استخراج..... ۸۷
- شکل ۴-۱۳- کروماتوگرام GC-NPD مربوط به محلول استاندارد سموم ارگانوفسفره با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر. (۱) دیازینون، (۲) پایریدافتیون، (۳) پارازوفوس، (۴) آزینفوس متیل، (۵) آزینفوس اتیل..... ۸۸
- شکل ۴-۱۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی از سیم فولادی، الف: بدون پوشش؛ ب: همراه با پوشش سیلیکایی..... ۹۰
- شکل ۴-۱۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانو ساختارهای سیلیکایی با بزرگنمایی بیشتر؛ الف: الگوهای گل مانند؛ ب: لایه های نانومتری از پوشش؛ ج: سطح سیم فولادی بدون پوشش با بزرگنمایی بیشتر..... ۹۰
- شکل ۴-۱۶- طیف پراش پرتو ایکس از پوشش سیلیکایی تهیه شده..... ۹۱
- شکل ۴-۱۷- طیف مادون قرمز الف: شیشه قلیایی؛ ب: شیشه کوارتز؛ ج: پوشش تهیه شده..... ۹۱
- شکل ۴-۱۸- اثر حلال استخراج کننده بر راندمان استخراج..... ۹۲
- شکل ۴-۱۹- مقایسه کروماتوگرام حاصل از الف) تزریق فیبر بارگیری شده با حلال و ب) تزریق مستقیم ۱ میکرولیتر حلال..... ۹۳
- شکل ۴-۲۰- اثر افزایش نمک در محلول نمونه بر راندمان استخراج..... ۹۴
- شکل ۴-۲۱- اثر سرعت همزدن محلول نمونه بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک)..... ۹۵
- شکل ۴-۲۲- اثر دمای محلول نمونه بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک گونه‌ها)..... ۹۶
- شکل ۴-۲۳- اثر زمان استخراج بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک گونه‌ها)..... ۹۷
- شکل ۴-۲۴- منحنی درجه بندی دیازینون..... ۱۰۰
- شکل ۴-۲۵- منحنی درجه بندی پایریدافتیون..... ۱۰۱
- شکل ۴-۲۶- منحنی درجه بندی پارازوفوس..... ۱۰۱
- شکل ۴-۲۷- منحنی درجه بندی آزینفوس متیل..... ۱۰۲
- شکل ۴-۲۸- منحنی درجه بندی آزینفوس اتیل..... ۱۰۲
- شکل ۴-۲۹- مقایسه راندمان استخراج سموم ارگانوفسفره با روش‌های مختلف (شرایط روش‌ها در بخش ۳-۳-۶-د آورده شده است)..... ۱۰۴
- شکل ۴-۳۰- کروماتوگرام GC-NPD از نمونه آب لوله کشی بدون افزایش استاندارد (نمونه شاهد)..... ۱۰۶
- شکل ۴-۳۱- کروماتوگرام GC-NPD از نمونه آب لوله کشی همراه با افزایش استاندارد با غلظت ۰/۰۵ میکروگرم بر لیتر از (۱) دیازینون و ۰/۱ میکروگرم بر لیتر از (۲) پایریدافتیون، (۳) پارازوفوس، (۴) آزینفوس متیل و (۵) آزینفوس اتیل..... ۱۰۶
- شکل ۴-۳۲- کروماتوگرام GC-NPD از نمونه آب رودخانه بدون افزایش استاندارد (نمونه شاهد)..... ۱۰۷
- شکل ۴-۳۳- کروماتوگرام GC-NPD از نمونه آب رودخانه افزایش استاندارد با غلظت ۰/۰۲۵ میکروگرم بر لیتر از (۱) دیازینون و ۰/۰۵ میکروگرم بر لیتر از (۲) پایریدافتیون، (۳) پارازوفوس، (۴) آزینفوس متیل و (۵) آزینفوس اتیل..... ۱۰۷

- شکل ۴-۳۴- کروماتوگرام GC-NPD از نمونه پساب انسانی مجتمع فولاد مبارکه اصفهان بدون افزایش استاندارد (نمونه شاهد).
 ۱۰۸.....
- شکل ۴-۳۵- کروماتوگرام GC-NPD از نمونه پساب انسانی مجتمع فولاد مبارکه اصفهان افزایش استاندارد با غلظت ۰/۰۵ میکروگرم بر لیتر از (۱) دیازینون و ۰/۱ میکروگرم بر لیتر از (۲) پایریدافتیون، (۳) پایرازوفوس، (۴) آزینفوس اتیل و (۵) آزینفوس متیل.
 ۱۰۸.....
- شکل ۴-۳۶- کروماتوگرام GC-NPD از نمونه پساب صنعتی مجتمع فولاد مبارکه اصفهان بدون افزایش استاندارد (نمونه شاهد).
 ۱۰۹.....
- شکل ۴-۳۷- کروماتوگرام GC-NPD از نمونه پساب صنعتی مجتمع فولاد مبارکه اصفهان افزایش استاندارد با غلظت ۰/۰۵ میکروگرم بر لیتر از (۱) دیازینون و ۰/۱ میکروگرم بر لیتر از (۲) پایریدافتیون، (۳) پایرازوفوس، (۴) آزینفوس اتیل و (۵) آزینفوس متیل.
 ۱۰۹.....
- شکل ۴-۳۸- واکنش استیک انیدرید با کلروفنول‌ها.
 ۱۱۰.....
- شکل ۴-۳۹- کروماتوگرام GC-ECD از کلروفنول‌های مورد مطالعه مشتق‌سازی شده با استیک انیدرید؛ (۱) ۲-کلروفنول، (۲) ۲و۴-دی کلروفنول، (۳) ۲و۴و۶-تری کلروفنول، (۴) پنتاکلروفنول.
 ۱۱۱.....
- شکل ۴-۴۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح فیبر تهیه شده با استفاده از لوله شیشه ای منبع سیلیکا و ظرف واکنش، الف) و ب) سطح فیبر با بزرگنمایی متفاوت؛ ج) و د) ساختارهای مفتول مانند در برخی نقاط سطح با بزرگنمایی های متفاوت.....
 ۱۱۲.....
- شکل ۴-۴۱- اثر نوع حلال بارگیری در استخراج کلروفنول‌ها (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).
 ۱۱۳.....
- شکل ۴-۴۲- بررسی مقدار استیک انیدرید بر راندمان مشتق سازی کلروفنول‌ها (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).
 ۱۱۴.....
- شکل ۴-۴۳- اثر غلظت سدیم کربنات بر راندمان مشتق سازی کلروفنول‌ها (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).
 ۱۱۵.....
- شکل ۴-۴۴- بررسی اثر زمان بر راندمان مشتق سازی کلروفنول‌ها (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).
 ۱۱۶.....
- شکل ۴-۴۵- اثر سرعت هم زدن محلول بر راندمان استخراج کلروفنول‌ها (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).
 ۱۱۷.....
- شکل ۴-۴۶- اثر غلظت نمک بر راندمان استخراج کلروفنول‌ها (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).
 ۱۱۸.....
- شکل ۴-۴۷- اثر دما بر راندمان استخراج کلروفنول‌ها (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).
 ۱۱۹.....
- شکل ۴-۴۸- اثر زمان بر راندمان استخراج کلروفنول‌ها (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).
 ۱۲۰.....
- شکل ۴-۴۹- نمودار درجه بندی ترکیب ۲-کلروفنول.
 ۱۲۲.....
- شکل ۴-۵۰- نمودار درجه بندی ترکیب ۲و۴-دی کلروفنول.
 ۱۲۳.....
- شکل ۴-۵۱- نمودار درجه بندی ۲و۴و۶-تری کلروفنول.
 ۱۲۳.....
- شکل ۴-۵۲- نمودار درجه بندی پنتاکلروفنول.
 ۱۲۴.....
- شکل ۴-۵۳- کروماتوگرام GC-ECD از نمونه پساب انسانی مجتمع فولاد مبارکه اصفهان بدون افزایش استاندارد (نمونه شاهد).
 ۱۲۶.....
- شکل ۴-۵۴- کروماتوگرام GC-ECD از نمونه پساب انسانی مجتمع فولاد مبارکه اصفهان همراه با افزایش استاندارد با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر از (۱): ۲-کلروفنول، ۱ میکروگرم بر لیتر از (۲): ۲و۴-دی کلروفنول، ۰/۲ میکروگرم بر لیتر از (۳): ۲و۴و۶-تری کلروفنول و ۰/۱ میکروگرم بر لیتر از (۴): پنتاکلروفنول.
 ۱۲۶.....

- شکل ۴-۵۵- کروماتوگرام GC-NPD از نمونه پساب صنعتی مجتمع فولاد مبارکه اصفهان بدون افزایش استاندارد (نمونه شاهد).
 ۱۲۷.....
- شکل ۴-۵۶- کروماتوگرام GC-ECD از نمونه پساب انسانی مجتمع فولاد مبارکه اصفهان همراه با افزایش استاندارد با غلظت ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر از (۱): ۲- کلروفنول، ۲ میکروگرم بر لیتر از (۲): ۲و۴- دی کلروفنول، ۰/۴ میکروگرم بر لیتر از (۳): ۲و۴و۶- تری کلروفنول و ۰/۲ میکروگرم بر لیتر از (۴): پنتاکلروفنول.
 ۱۲۷.....
- شکل ۴-۵۷- کروماتوگرام نوعی از ترکیب بیس فنول A مشتق شده با استیک انیدرید.
 ۱۳۰.....
- شکل ۴-۵۸- ساختار شیمیایی اورتو-آمینوفنول.
 ۱۳۰.....
- شکل ۴-۵۹- ساختارهای شیمیایی پیشنهادی برای پلی اورتو-آمینوفنول.
 ۱۳۱.....
- شکل ۴-۶۰- طیف مادون قرمز از پلی اورتو-آمینوفنول تهیه شده.
 ۱۳۱.....
- شکل ۴-۶۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پلی اورتو-آمینوفنول بر روی سطح سیم فولادی.
 ۱۳۲.....
- شکل ۴-۶۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پلیمر تهیه شده با اعمال پتانسیل ثابت.
 ۱۳۳.....
- شکل ۴-۶۳- آنالیز حرارتی پلی اورتو-آمینوفنول تهیه شده.
 ۱۳۳.....
- شکل ۴-۶۴- اثر غلظت سدیم کربنات بر روی راندمان مشتق سازی بیس فنول A (بر اساس مساحت سطح گونه).
 ۱۳۴.....
- شکل ۴-۶۵- اثر مقدار استیک انیدرید بر روی راندمان مشتق سازی بیس فنول A (بر اساس مساحت سطح گونه).
 ۱۳۵.....
- شکل ۴-۶۶- اثر افزایش قدرت یونی محلول بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک).
 ۱۳۶.....
- شکل ۴-۶۷- اثر سرعت هم زدن محلول نمونه بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک گونه).
 ۱۳۷.....
- شکل ۴-۶۸- اثر دما بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک گونه).
 ۱۳۸.....
- شکل ۴-۶۹- اثر زمان استخراج بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک).
 ۱۳۹.....
- شکل ۴-۷۰- نمودار درجه بندی برای ترکیب بیس فنول A.
 ۱۴۰.....
- شکل ۴-۷۱- مقایسه عملکرد فیبر تهیه شده (POAP) با فیبرهای تجاری.
 ۱۴۲.....
- شکل ۴-۷۲- غلظت آزاد شده از بیس فنول A در ۵۰ میلی لیتر آب ریخته شده در ظرف شیردهی کودک.
 ۱۴۳.....
- شکل ۴-۷۳- کروماتوگرام GC-FID از نمونه آب افزوده شده به ظرف شیردهی کودک (پیک مربوط به بیس فنول A با علامت ستاره مشخص شده است).
 ۱۴۴.....
- شکل ۴-۷۴- کروماتوگرام GC-FID از نمونه آب افزوده شده به ظرف شیردهی کودک همراه با افزایش استاندارد با غلظت ۱۰ میکروگرم بر لیتر از بیس فنول A.
 ۱۴۴.....
- شکل ۴-۷۵- کروماتوگرام GC-FID از نمونه آب معدنی.
 ۱۴۵.....
- شکل ۴-۷۶- کروماتوگرام GC-FID از نمونه آب معدنی همراه با افزایش ۲۰ میکروگرم بر لیتر از بیس فنول A.
 ۱۴۵.....
- شکل ۴-۷۷- کروماتوگرام HPLC-FLD از ۳ هورمون استروئیدی ۱: استریول، ۲: ۱۷آلفا-تینیل استرادیول و ۳: استرادیول با غلظت ۰/۵ میلی گرم بر لیتر.
 ۱۴۶.....
- شکل ۴-۷۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح و مقطع کاغذ صافی سلولزی همراه با ساختار شیمیایی سلولز.
 ۱۴۷.....
- شکل ۴-۷۹- طرح شماتیک از واکنش های انجام شده بر روی سطح سلولز برای اصلاح آن.
 ۱۴۸.....
- شکل ۴-۸۰- تصویر شماتیک از فرایند استخراج به کمک فیلم سلولزی اصلاح شده.
 ۱۴۹.....
- شکل ۴-۸۱- مقایسه اثر نوع اصلاح شیمیایی به کار رفته بر روی سطح سلولز در استخراج هورمون های استروئیدی.
 ۱۵۰.....

- شکل ۴-۸۲- مقایسه زاویه قرارگیری قطره آب بر روی سطح (A) سلولز بدون اصلاح شیمیایی؛ (B) سلولز با گروه عاملی اکتادسیل سیلانی و (C) سلولز با گروه عاملی فنیل کربامات. ۱۵۰
- شکل ۴-۸۳- اثر نوع حلال واجذب در راندمان واجذب هورمون‌های استروئیدی. ۱۵۲
- شکل ۴-۸۴- اثر حجم حلال واجذب بر راندمان واجذب هورمون‌های استروئیدی. ۱۵۳
- شکل ۴-۸۵- اثر غلظت نمک بر راندمان استخراج هورمون‌های استروئیدی. ۱۵۴
- شکل ۴-۸۶- اثر سرعت هم زدن نمونه بر راندمان استخراج هورمون‌های استروئیدی. ۱۵۵
- شکل ۴-۸۷- بررسی سرعت هم زدن ظرف واجذب بر راندمان واجذب هورمون‌های استروئیدی. ۱۵۶
- شکل ۴-۸۸- بررسی اثر زمان بر راندمان استخراج هورمون‌های استروئیدی. ۱۵۷
- شکل ۴-۸۹- نمودار درجه بندی ترکیب استریول. ۱۵۹
- شکل ۴-۹۰- نمودار درجه بندی ترکیب ۱۷آلفا-تینیل استرادیول. ۱۵۹
- شکل ۴-۹۱- نمودار درجه بندی برای ترکیب استرادیول. ۱۶۰
- شکل ۴-۹۲- کروماتوگرام HPLC-FLD از نمونه آب استخر. ۱۶۲
- شکل ۴-۹۳- کروماتوگرام HPLC-FLD از نمونه استخر همراه با افزایش ۴ میکروگرم بر لیتر از (۱) استریول، (۲) ۱۷آلفا-تینیل استرادیول، (۳) استرادیول. ۱۶۲
- شکل ۴-۹۴- کروماتوگرام HPLC-FLD از نمونه آب رودخانه. ۱۶۳
- شکل ۴-۹۵- کروماتوگرام HPLC-FLD از نمونه آب رودخانه همراه با افزایش ۴ میکروگرم بر لیتر از (۱) استریول، (۲) ۱۷آلفا-تینیل استرادیول، (۳) استرادیول. ۱۶۳
- شکل ۴-۹۶- کروماتوگرام HPLC-FLD از نمونه پساب انسانی مجتمع فولاد. ۱۶۴
- شکل ۴-۹۷- کروماتوگرام HPLC-FLD از نمونه پساب انسانی مجتمع فولاد مبارکه همراه با افزایش ۴ میکروگرم بر لیتر از (۱) استریول، (۲) ۱۷آلفا-تینیل استرادیول، (۳) استرادیول. ۱۶۴
- شکل ۴-۹۸- کروماتوگرام HPLC-FLD از نمونه ادرار. ۱۶۵
- شکل ۴-۹۹- کروماتوگرام HPLC-FLD از نمونه ادرار همراه با افزایش ۴ میکروگرم بر لیتر از (۱) استریول، (۲) ۱۷آلفا-تینیل استرادیول، (۳) استرادیول. ۱۶۵

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۲۴	جدول ۱-۲- ضرایب تقسیم اکتانول - آب و مقادیر pK a برای ۱۱ فنول موجود در لیست EPA-۶۰۴.....
۲۹	جدول ۲-۲- مشخصات شیمیایی استروئیدهای مورد مطالعه در این رساله.....
۴۳	جدول ۴-۲- برخی خواص سموم ارگانوفسفره مورد بررسی.....
۴۴	جدول ۵-۲- مقایسه ریزاستخراج فاز جامد با استفاده از فیبرهای تجاری برای استخراج سموم ارگانوفسفره.....
۷۷	جدول ۱-۴- بررسی اثر نوع حلال آلی بر راندمان استخراج (بر اساس شدت جریان پیک آنالیت).....
۷۸	جدول ۲-۴- بررسی اثر غلظت سود در فاز دهنده بر راندمان استخراج (بر اساس شدت جریان پیک آنالیت).....
۷۹	جدول ۳-۴- بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید در فاز پذیرنده بر راندمان استخراج (بر اساس شدت جریان پیک آنالیت).....
۸۰	جدول ۴-۴- اثر غلظت نمک در محلول نمونه بر راندمان استخراج (بر اساس شدت جریان پیک آنالیت).....
۸۴	جدول ۴-۴- فاکتور غنی‌سازی، درصد انحراف استاندارد نسبی و حد تشخیص.....
۸۴	جدول ۵-۴- معادله خط نمودار درجه‌بندی، مربع ضریب همبستگی و محدوده خطی روش.....
۸۶	جدول ۶-۴- اندازه‌گیری اثر مزاحمت‌ها برای اندازه‌گیری محلول ۱ میکرومولار دسپیرامین تحت شرایط بهینه.....
۸۹	جدول ۷-۴- زمان بازداری سموم ارگانوفسفره.....
۹۳	جدول ۸-۴- تأثیر حلال استخراج‌کننده بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).....
۹۵	جدول ۹-۴- اثر افزایش نمک در محلول نمونه بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).....
۹۶	جدول ۱۰-۴- اثر سرعت همزدن محلول نمونه بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).....
۹۷	جدول ۱۱-۴- اثر دمای محلول نمونه بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک گونه‌ها).....
۹۸	جدول ۱۲-۴- داده‌های مربوط به اثر زمان بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).....
۱۰۰	جدول ۱۳-۴- فاکتور غنی‌سازی، درصد انحراف استاندارد نسبی در یک روز، بین روزها و بین فیبرها و حد تشخیص روش.....
۱۰۰	جدول ۱۴-۴- مربع ضریب همبستگی، معادله خطوط نمودار درجه‌بندی و محدوده خطی روش.....
۱۰۴	جدول ۱۵-۴- معادله خط، درصد بازیابی، مربع ضریب همبستگی، انحراف استاندارد نسبی و گستره خطی برای افزایش استاندارد در آب لوله‌کشی شهری.....
۱۰۵	جدول ۱۶-۴- معادله خط، مربع ضریب همبستگی، درصد بازیابی و گستره خطی برای افزایش استاندارد در آب رودخانه زاینده رود.....
۱۰۵	جدول ۱۷-۴- معادله خط، مربع ضریب همبستگی، درصد بازیابی و گستره خطی برای افزایش استاندارد در پساب انسانی مجتمع فولاد مبارکه اصفهان.....
۱۰۵	جدول ۱۸-۴- معادله خط، مربع ضریب همبستگی، درصد بازیابی و گستره خطی برای افزایش استاندارد در پساب صنعتی مجتمع فولاد مبارکه اصفهان.....
۱۱۱	جدول ۱۹-۴- زمان بازداری کلروفنول‌ها.....
۱۱۴	جدول ۲۰-۴- تأثیر حلال استخراج‌کننده بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).....
۱۱۵	جدول ۲۱-۴- اثر مقادیر متفاوت استیک انیدرید بر راندمان مشتق‌سازی (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه).....

- جدول ۴-۲۲- اثر غلظت سدیم کربنات بر راندمان مشتق سازی کلروفنولها (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه)..... ۱۱۶
- جدول ۴-۲۳- بررسی اثر زمان بر راندمان مشتق سازی کلروفنولها (بر اساس مساحت سطح پیک گونه ها)..... ۱۱۶
- جدول ۴-۲۴- اثر سرعت هم زدن محلول بر راندمان استخراج کلروفنولها (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه)..... ۱۱۷
- جدول ۴-۲۴- اثر غلظت نمک بر راندمان استخراج کلروفنولها (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه)..... ۱۱۹
- جدول ۴-۲۵- اثر دما بر راندمان استخراج کلروفنولها (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه)..... ۱۲۰
- جدول ۴-۲۶- اثر زمان بر راندمان استخراج کلروفنولها (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه)..... ۱۲۱
- جدول ۴-۲۷- درصد انحراف استاندارد نسبی در یک روز، بین روزها و بین فیبرها و حد تشخیص روش..... ۱۲۲
- جدول ۴-۲۸- مربع ضریب همبستگی، معادله خطوط نمودار کالیبراسیون و محدوده خطی روش..... ۱۲۲
- جدول ۴-۲۹- معادله خط، مربع ضریب همبستگی، درصد بازیابی و گستره خطی برای افزایش استاندارد در پساب انسانی مجتمع فولاد..... ۱۲۴
- جدول ۴-۳۰- معادله خط، مربع ضریب همبستگی، درصد بازیابی و گستره خطی برای افزایش استاندارد در پساب صنعتی مجتمع فولاد..... ۱۲۵
- جدول ۳-۳۰- مقایسه برخی ویژگی‌های روش ارائه شده در این تحقیق با سایر روش‌ها..... ۱۲۸
- جدول ۴-۳۱- اثر غلظت سدیم کربنات بر روی راندمان مشتق سازی بیس فنول A (بر اساس مساحت سطح گونه)..... ۱۳۴
- جدول ۴-۳۲- اثر مقدار استیک انیدرید بر روی راندمان مشتق سازی بیس فنول A (بر اساس مساحت سطح گونه)..... ۱۳۵
- جدول ۴-۳۳- اثر افزایش قدرت یونی محلول بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک)..... ۱۳۶
- جدول ۴-۳۴- اثر سرعت هم‌زدن محلول نمونه بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک گونه)..... ۱۳۷
- جدول ۴-۳۵- اثر دما بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک گونه)..... ۱۳۸
- جدول ۴-۳۶- اثر زمان استخراج بر راندمان استخراج (بر اساس مساحت سطح پیک)..... ۱۳۹
- جدول ۴-۳۷- درصد انحراف استاندارد نسبی داخل روز، بین روزها و بین فیبرها و حد تشخیص..... ۱۴۰
- جدول ۴-۳۸- معادله خط نمودار درجه‌بندی، مربع ضریب همبستگی و محدوده خطی روش..... ۱۴۰
- جدول ۴-۳۹- غلظت بیس فنول A آزاد شده در آب در دفعات متفاوت افزایش آب داغ به ظرف..... ۱۴۳
- جدول ۴-۴۰- معادله خط، مربع ضریب همبستگی، درصد بازیابی و گستره خطی برای افزایش استاندارد در نمونه آب معدنی..... ۱۴۳
- جدول ۴-۴۱- زمان بازداري برای سه هورمون استروئیدی..... ۱۴۷
- جدول ۴-۴۲- مقایسه اثر نوع اصلاح شیمیایی به کار رفته بر روی سطح سلولز در استخراج هورمون‌های استروئیدی (بر اساس مساحت سطح هر گونه)..... ۱۵۱
- جدول ۴-۴۳- اثر نوع حلال واجذب در راندمان واجذب هورمون‌های استروئیدی (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه)..... ۱۵۲
- جدول ۴-۴۴- اثر حجم حلال واجذب بر راندمان واجذب هورمون‌های استروئیدی (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه)..... ۱۵۳
- جدول ۴-۴۵- اثر غلظت نمک بر راندمان استخراج هورمون‌های استروئیدی (بر اساس مساحت سطح پیک)..... ۱۵۴
- جدول ۴-۴۶- اثر سرعت هم زدن نمونه بر راندمان استخراج هورمون‌های استروئیدی (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه)..... ۱۵۵

- جدول ۴-۴۷- بررسی سرعت هم زدن ظرف واجذب بر راندمان واجذب هورمون‌های استروئیدی (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه)..... ۱۵۶
- جدول ۴-۴۸- بررسی اثر زمان بر راندمان استخراج هورمون‌های استروئیدی (بر اساس مساحت سطح پیک هر گونه)..... ۱۵۷
- جدول ۴-۴۹- درصد انحراف استاندارد نسبی در یک روز، بین روزها، بین استخراج کننده ها و حد تشخیص روش..... ۱۵۸
- جدول ۴-۵۰- مربع ضریب همبستگی، معادله خطوط نمودار کالیبراسیون و محدوده خطی روش..... ۱۵۹
- جدول ۴-۵۱- معادله خط، مربع ضریب همبستگی، درصد بازیابی و گستره خطی برای افزایش استاندارد در آب استخر..... ۱۶۱
- جدول ۴-۵۲- معادله خط، مربع ضریب همبستگی، درصد بازیابی و گستره خطی برای افزایش استاندارد در آب رودخانه..... ۱۶۱
- جدول ۴-۵۳- معادله خط، مربع ضریب همبستگی، درصد بازیابی و گستره خطی برای افزایش استاندارد در پساب انسانی مجتمع فولاد..... ۱۶۱
- جدول ۴-۵۴- معادله خط، مربع ضریب همبستگی، درصد بازیابی و گستره خطی برای افزایش استاندارد در نمونه ادرار..... ۱۶۲

چکیده

به طور کلی تمرکز این رساله بر روی سه زمینه (۱) ترکیب روش ریزاستخراج سه فازی مایع با تکنیک‌های الکتروشیمیایی، (۲) تهیه جاذب‌های جدید و ترجیحاً نانوساختار برای روش‌های ریزاستخراج فاز جامد و (۳) معرفی و توسعه روشی جدید در ریزاستخراج فاز مایع به کمک نانوساختارهای سیلیکایی، می‌باشد.

در تحقیق اول روش ریزاستخراج سه فازی مایع در ترکیب با روش ولتامتری پالس تفاضلی به صورت درجا مورد بررسی قرار گرفت. داروی دسیپرامین به عنوان ترکیب مدل در این تحقیق به کار رفت. بدین منظور ریزالکترودهایی طراحی و به صورت درجا در داخل فیبر توخالی قرار گرفت و بنابراین امکان آنالیز گونه‌های استخراج شده به صورت مستقیم فراهم گردید. لایه نازکی از حلال پروپیل بنزوات در دیواره فیبر به عنوان واسطه برای استخراج ترکیب عمل می‌کرد. فاکتور تغلیظ ۳۰۱، حدتشخیص ۰/۲ میکروگرم بر لیتر (معادل با ۰/۸ نانومولار) و دقت ۶/۲٪ برای ترکیب مورد مطالعه تحت شرایط بهینه به دست آمد. همچنین روش ارائه شده در این تحقیق امکان آنالیز نمونه‌های حقیقی پیچیده همانند ادرار و پلاسما را که با روش‌های الکتروشیمیایی معمولاً دچار مشکل هستند را فراهم نمود. میزان بازیابی برای داروی دسیپرامین در نمونه ادرار و پلاسما به ترتیب ۷۸ و ۸۹ درصد بدست آمد.

در تحقیق دوم روش جدیدی بر مبنای حلال بارگیری شده بر روی نانوساختارهای سیلیکایی، در زمینه استخراج فاز مایع مورد ارزیابی قرار گرفت. سموم ارگانوفسفره به عنوان ترکیبات مدل، با استفاده از روش فوق مورد استخراج قرار گرفتند. به منظور آنالیز ترکیبات از روش کروماتوگرافی گازی با آشکارساز نیتروژن-فسفر استفاده شد. عوامل موثر بر استخراج شامل نوع حلال، قدرت یونی، دما و زمان استخراج مطالعه شد. تحت شرایط بهینه، حدتشخیص بین ۰/۶ تا ۳ نانوگرم بر لیتر برای ترکیبات مورد مطالعه به دست آمد. روش ارائه شده با سایر روش‌های ریزاستخراج مورد مقایسه قرار گرفت.

در تحقیق سوم روش ارائه شده در تحقیق قبل برای استخراج کلروفنول‌ها از نمونه‌های آبی توسعه یافت. آنالیز ترکیبات به کمک کروماتوگرافی گازی با آشکارساز رایش الکترون انجام گرفت. شرایط مختلف موثر بر مشتق‌سازی و استخراج همانند حجم مشتق‌ساز، زمان مشتق‌سازی، نوع حلال استخراجی، قدرت یونی، اثر دما و زمان مشتق‌سازی بر روی راندمان استخراج ترکیبات مورد مطالعه بهینه‌سازی گردید. تحت شرایط بهینه مقادیر حد تشخیص بین ۱ تا ۵۳۰ نانوگرم بر لیتر و دقت روش نیز برای ترکیبات مورد نظر ۳/۹ تا ۹/۸٪ به دست آمد و در نهایت روش ارائه شده برای آنالیز نمونه‌های پساب به کار گرفته شد.

در تحقیق چهارم پلی اورتو-آمینوفنول به عنوان یک پلیمر جدید برای استخراج فاز جامد ترکیب بیس فنول-A به کار رفت. عوامل موثر بر استخراج و مشتق‌سازی همانند مقدار مشتق‌ساز، اثر نمک، اثر دما، زمان و... مورد بهینه‌سازی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه حد تشخیص ۰/۶ میکروگرم بر لیتر و دقت ۴٪ بدست آمد. این پلیمر در مقایسه با جاذب‌های تجاری عملکرد بهتری از خود نشان داد. سپس ترکیب بیس فنول A موجود در نمونه‌های آب قرار گرفته در ظرف شیردهی نوزاد و ظرف آب معدنی مورد اندازه‌گیری قرار گرفت.

در تحقیق آخر نیز صفحات سلولزی اصلاح شده با گروه‌های عاملی سیلانی و کرباماتی به عنوان جاذب جدید برای ریزاستخراج فیلم نازک به کار گرفته شدند. هورمون‌های استروئیدی به عنوان ترکیبات مدل با استفاده از این جاذب مورد استخراج قرار گرفتند. به منظور آنالیز ترکیبات استخراج شده از روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا به همراه آشکارساز فلوروسانس استفاده شد. شرایط موثر بر استخراج و جاذب ترکیبات، مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه مقادیر حد تشخیص در محدوده ۰/۰۵ تا ۰/۲۳ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. همچنین دقت روش نیز در ناحیه ۱/۸ تا ۱۱/۱٪ به دست آمد. نمونه‌های آب رودخانه، آب استخر، پساب و ادرار با روش ارائه شده مورد ارزیابی قرار گرفت و مقادیر بازیابی برای این نمونه‌ها بدست آمد.

کلمات کلیدی: ریزاستخراج فاز جامد، ریزاستخراج سه فازی مایع، ریزاستخراج فیلم نازک، نانوساختار سیلیکایی، پلی (اورتو-آمینوفنول)، سلولز اصلاح شده، کروماتوگرافی گازی، آشکارساز یونش شعله‌ای، آشکارساز رایش الکترون، آشکارساز نیتروژن-فسفر، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا با آشکارساز فلوروسانس، هورمون‌های استروئیدی، سموم ارگانوفسفره، بیس فنول A، کلروفنول‌ها، دسیپرامین.

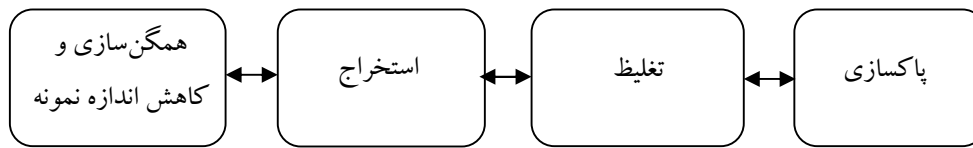
فصل اول

مروری بر روش های نوین آماده سازی نمونه

۱-۱- مقدمه

در سالهای اخیر رشد بی سابقه ای در توسعه روش های دستگاهی آنالیز نمونه صورت پذیرفته است اما هنوز هم علی رغم وجود این روش های پیشرفته و قدرتمند، اندازه گیری مستقیم نمونه های زیست محیطی و زیست شناختی به خاطر غلظت کم گونه های مورد بررسی^۱ و وجود مزاحمت، امری غیر ممکن است. در اغلب موارد یک یا تعداد بیشتری مراحل پیش آماده سازی برای نمونه ها با هدف تغلیظ، پاکسازی و بهبود علامت تجزیه ای گونه مورد آنالیز اجتناب ناپذیر است. چون آماده سازی نمونه زمان و انرژی زیادی را در طی فرایند آنالیز می گیرد، تلاش های زیادی در راستای بهبود این مرحله با هدف افزایش سرعت، حساسیت و بهبود قابلیت اطمینان آن انجام گرفته است [۱]. آماده سازی نمونه خود می تواند شامل چندین مرحله مجزا مانند استخراج، تغلیظ و پاکسازی^۲ باشد که با توجه به نوع نمونه، بافت نمونه^۳، سطح غلظتی آن و روش دستگاهی مورد استفاده در آنالیز آن، انتخاب می گردد (شکل ۱-۱). به عنوان مثال اندازه گیری گونه ها در مقادیر ناچیز^۴ نیازمند به کارگیری مراحل آماده سازی سختگیرانه تری نسبت به اندازه گیری گونه ها در غلظت های بالا می باشد. هر چند، گاهی اوقات یک روش آماده سازی نمونه می تواند به طور همزمان در برگیرنده تمام مراحل ذکر شده در شکل ۱-۱ باشد [۲].

1- Analyts
2- Clean-up
3- Matrix
4- Trace analysis



شکل ۱-۱- مراحل متداول در یک فرایند آماده‌سازی نمونه [۲].

۲-۱- روش‌های استخراج

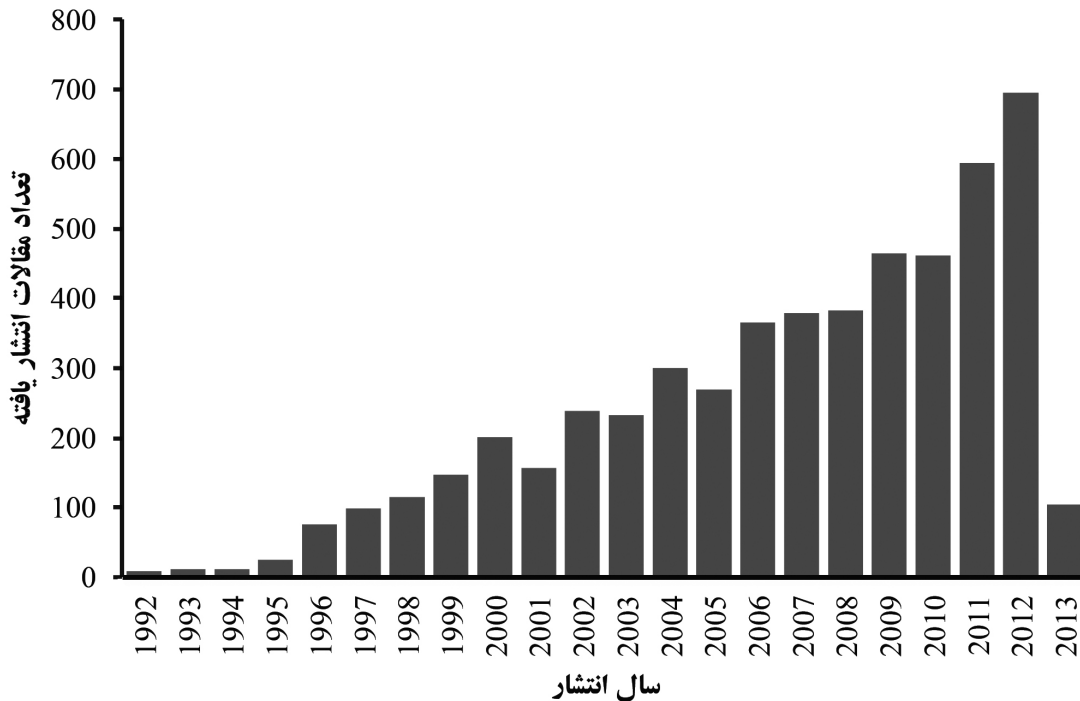
همانطور که قبلاً اشاره گردید استخراج یکی از بخش‌های فرایند آماده‌سازی نمونه محسوب می‌گردد و معمولاً با هدف جدایش گونه مورد بررسی از بافت اصلی‌اش به کار می‌رود. گاهی اوقات استخراج علاوه بر این که منجر به جدایش گونه می‌گردد منجر به تغلیظ و پاکسازی آن نیز می‌شود. معمولاً برای استخراج سعی بر این است که فاز استخراج کننده دارای ویژگی عدم امتزاج پذیری با بافت نمونه باشد. از طرفی روش‌های استخراج را می‌توان بر اساس حالت فاز استخراج کننده به استخراج مایع- مایع، استخراج فاز جامد و استخراج با سیال فوق بحرانی دسته‌بندی نمود. این روش‌ها جزو روش‌های سنتی استخراج محسوب می‌گردند. بسیاری از روش‌های استاندارد آنالیز، مبتنی بر استفاده از استخراج مایع- مایع و استخراج فاز جامد است ولی به دلیل استفاده از مقادیر زیاد حلال‌های سمی و جاذب‌های گرانقیمت و از طرفی پیچیدگی و دشواری این روش‌ها، توجه محققین به سمت استفاده از روش‌های ساده، ارزان و دوستدار محیط زیست معطوف شده است. توسعه روش‌های ریزاستخراج^۱ دستاورد دو دهه تلاش پژوهشگران در راستای بهبود روش‌های استخراج و آماده‌سازی نمونه می‌باشد. با توجه به اینکه محتوای این رساله نیز شامل توسعه و بهبود این روش‌ها است، در نتیجه در بخش بعد به ارزیابی این روش‌ها پرداخته می‌شود.

۳-۱- روش‌های ریزاستخراج

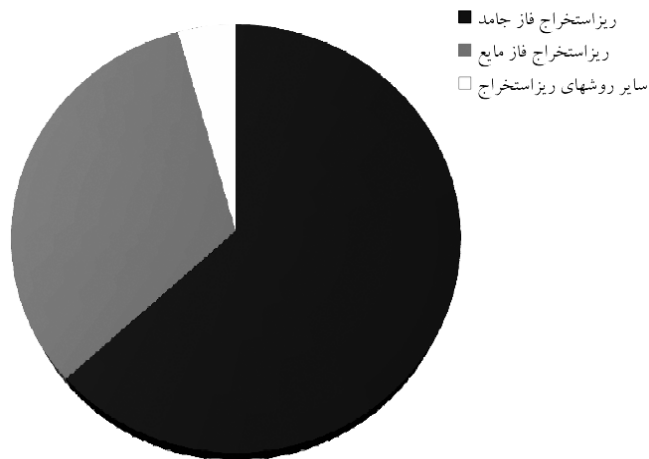
به لحاظ تاریخی می‌توان ابداع روش‌های ریزاستخراج را به اواخر دهه ۸۰ میلادی نسبت داد اما توسعه این روش‌ها به دهه اول قرن ۲۱ باز می‌گردد. در شکل ۱-۲ می‌توان تعداد مقالات منتشر شده با کلید واژه ریزاستخراج در عنوان مقاله را در دو دهه اخیر مشاهده نمود [۳]. رشد روزافزون مقالات در این زمینه نشان‌دهنده توجه محققین به این حیطه می‌باشد. در شکل ۱-۳ می‌توان توزیع این مقالات را بر مبنای نوع روش نیز مشاهده کرد. همانطور که در شکل دیده می‌شود، ۶۳/۲ درصد از مقالات در زمینه ریزاستخراج فاز جامد، ۳۲/۵ درصد در زمینه ریزاستخراج فاز مایع و مابقی نیز در زمینه سایر روش‌های ریزاستخراج می‌باشد. روش‌های ریزاستخراج دارای مزایای زیادی در مقایسه با روش‌های سنتی هست که کاربرد آنها را در زمینه‌های مختلف پراهمیت می‌سازد. روش‌های ریزاستخراج، فرایند نمونه‌گیری را فوق العاده ساده‌تر کرده‌اند و امکان نمونه‌گیری در محل^۲ به کمک وسایل کوچکتر و با توانایی بیشتر را فراهم نموده‌اند. با استفاده از این روش‌ها امکان نمونه‌گیری از محیط‌های زنده^۳ به راحتی امکان‌پذیر می‌باشد. با توجه به کوچکی ابعاد سامانه‌های ریزاستخراج امکان ترکیب آنها با ابزارهای تجزیه‌ای کوچک و سامانه‌های ریزسیال^۴ که هم‌اکنون در حال پیشرفت است، فراهم می‌باشد. از طرفی بیشتر روش‌های ریزاستخراج روش‌هایی غیرکامل^۵ در استخراج محسوب می‌گردند، به این معنی که کل گونه‌ها را از بافت نمونه خارج نمی‌کنند. این ویژگی امکان استفاده

1- Microextraction
 2- On-site sampling
 3- In vivo sampling
 4- Microfluidic device
 5- Non-exhaustive

از این روش‌ها را در پایش تغییرات شیمیایی، تعادلات توزیع و به صورت ویژه در مطالعات سامانه‌های شیمیایی پر اهمیت می‌کند. چون فرایند نمونه‌گیری با این روش‌ها آشفستگی کمتری را به سامانه مورد مطالعه وارد می‌آورد. در نهایت این روش‌ها منجر به بهبود گزینش‌پذیری در روش‌های آنالیز دستگاهی، بخصوص در مورد نمونه‌های پیچیده زیست‌شناختی گردیده‌اند [۴]. در بخش زیر به بررسی این روش‌ها پرداخته می‌شود.



شکل ۱-۲- تعداد مقالات منتشر شده بین سال‌های ۱۹۹۰ تا ۳۱ ژانویه ۲۰۱۳ با عنوان ریزاستخراج.



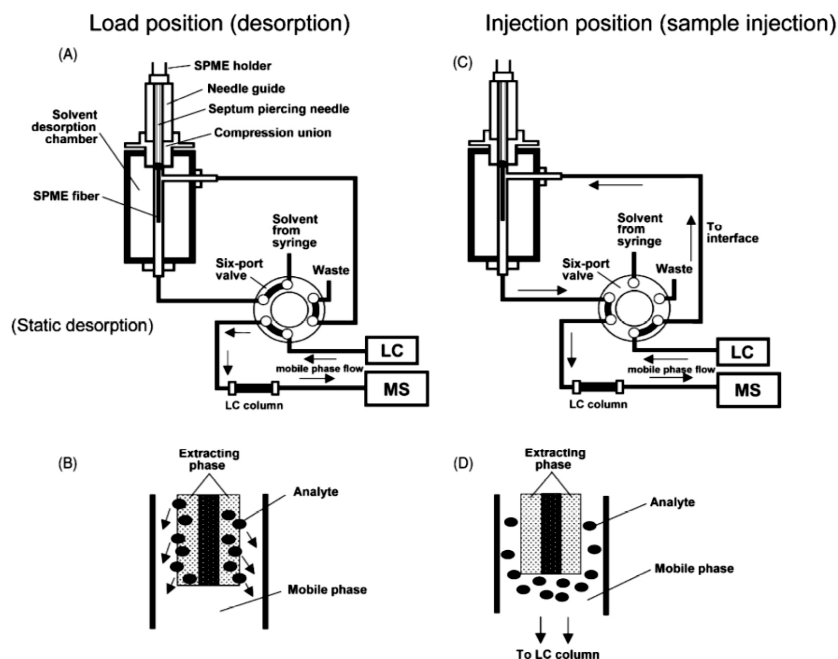
شکل ۱-۳- توزیع کلی مقالات منتشر شده در زمینه‌های مختلف ریزاستخراج.

۱-۳-۱- ریزاستخراج فاز جامد (SPME)

ریزاستخراج فاز جامد جزو اولین روش‌های ریزاستخراج می‌باشد که در سال ۱۹۸۹ بوسیله پاولیشن^۱ و همکارانش معرفی شد. ریزاستخراج فاز جامد یک روش بدون حلال محسوب می‌شود که شامل استخراج و تغلیظ همزمان گونه‌های مورد آنالیز از نمونه‌های آبی یا فضای فوقانی نمونه است. وسیله استفاده شده برای ریزاستخراج فاز

جامد یک سرنگ اصلاح شده است. یک فیبر ترکیبی از سیلیس به طول تقریبی ۱ سانتیمتر (که در یک حالت خاص این فیبرها شامل فیبرهای نوری هستند که از سیلیکای جوش خورده ساخته شده‌اند و از نظر شیمیایی خنثی هستند) می‌باشد که با فاز ساکن پلی‌سیلوکسان یا مقداری از یک پلیمر دیگر پوشش داده می‌شود [۵]. این فیبر به درون یک لوله کوچک از جنس فولاد ضد زنگ چسبانده می‌گردد و سپس لوله به سوزن سرنگ متصل می‌شود. سوزن سرنگ وظیفه محافظت از این فیبر شکننده را هنگام ورود به ظرف نمونه یا هنگام تزریق آن بر عهده دارد. پس از اینکه سرنگ داخل ظرف نمونه قرار گرفت، فیبر پوشش داده شده برای مدت زمان معینی (۲-۶۰ دقیقه) در درون محلول نمونه قرار می‌گیرد و در آنجا گونه‌ها بوسیله فیبر پوشش داده شده جذب می‌شوند. سپس این فیبر به درون سوزن محافظ برگردانده می‌شود و سوزن از ظرف نمونه خارج می‌گردد. سپس سوزن به درون قسمت تزریق یک سیستم کروماتوگرافی گازی وارد شده و با تزریق سرنگ، فیبر در معرض گرمای محل تزریق قرار می‌گیرد که سبب واجذب گونه‌ها از فیبر مذکور، در اثر حرارت می‌شود.

استفاده از روش SPME ابتدا در ترکیب با کروماتوگرافی گازی بود که به هر حال به ترکیبات فرار و پایدار حرارتی محدود می‌شد [۶]. اخیراً با اتصال فیبر به کروماتوگرافی مایع برای ترکیبات غیر فرار و ناپایدار حرارتی هم به کار می‌رود. واجذبی در کروماتوگرافی مایع توسط یک حد واسط مناسب انجام می‌شود، که شامل یک محل تزریق شش‌راهه با محفظه واجذبی مخصوص فیبر است که در محل حلقه^۱ قرار گرفته است. فرایند واجذب بوسیله یک حلال آلی یا فاز متحرک انجام می‌شود که در مواردی به کار می‌رود که دمای بالا منجر به تخریب پلیمر و یا واجذب ناقص مواد غیر فرار می‌گردد (شکل ۱-۴). واجذب به دو روش پویا، یعنی شویش گونه‌ها با عبور یک جریان از فاز متحرک و ایستا شامل غوطه‌ور کردن فیبر برای یک زمان مشخص در حلال انجام می‌شود [۷].



شکل ۱-۴- نحوه اتصال سرنگ ریزاستخراج فاز جامد به کروماتوگرافی مایع [۸].