



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه دکترا

شیمی تجزیه

عنوان:

استفاده از روش‌های کمومتریکس و میکرواستخراج فاز مایع
جهت اندازه‌گیری اسپکترومتری گونه‌های مهم زیست محیطی

اساتید راهنما:

دکتر علی محمد حاجی شعبانی

دکتر شایسته دادفرنیا

استاد مشاور:

دکتر جهانبخش قاسمی

پژوهش و نگارش:

مسعود روحانی مقدم

اسفند ۱۳۹۰

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه / رساله متعلق به دانشگاه یزد است و هر گونه استفاده از نتایج علمی و عملی از این پایان‌نامه / رساله برای تولید دانش فنی، ثبت اختراع، ثبت اثر بدیع هنری، همچنین چاپ و تکثیر، نسخه‌برداری، ترجمه و اقتباس و ارائه مقاله در سمینارها و مجلات علمی از این پایان‌نامه / رساله منوط به موافقت کتبی دانشگاه یزد است.

تقدیم به پدر و مادر مهربانم که در لحظه لحظه زندگی مشوق و پشتیبان من بودند.

تقدیم به همسر عزیزم الهام که با صبوری، فداکاری و محبت بی دریغ مرا همراهی نمود.

تقدیم به دختر عزیزم دینا، که امید فردای من است.

سپاس با تقدیم بهترین آرزوها و خالصانه‌ترین قدردانی‌ها به محضر اساتید
گرانقدر

سرکار خانم دکتر شایسته دادفرنیا

جناب آقای دکتر علی محمد حاجی شعبانی

جناب آقای دکتر جهانبخش قاسمی

چکیده:

روش حداقل مربعات جزئی (PLS) برای اندازه‌گیری همزمان سیلیکات و فسفات به روش اسپکتروفوتومتری در محلول‌های آبی استفاده شد. گستره غلظتی برای سیلیکات و فسفات به ترتیب $0/02-0/06$ و $0/4-3/0 \text{ mg L}^{-1}$ بود. مجموعه کالیبراسیون شامل ۳۰ محلول نمونه بود که بر اساس طراحی مختلط برای مخلوط دو جزئی تهیه شد. طیف جذبی در گستره طول‌موج $500-900 \text{ nm}$ ثبت گردید. شرایط بهینه با روش بهینه‌سازی سیمپلکس به دست آمد. مقدار ریشه میانگین مربع خطای پیش‌بینی (RMESP) برای سیلیکات و فسفات با استفاده از PLS به ترتیب $0/0017$ و $0/02 \text{ mg L}^{-1}$ به دست آمد. اثر کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف در اندازه‌گیری همزمان سیلیکات و فسفات بررسی شد. روش پیشنهادی با موفقیت برای اندازه‌گیری همزمان سیلیکات و فسفات در نمونه‌های آب درام نیروگاه، آب چاه و پس‌آب انسانی به کار برده شد.

یک روش اسپکتروفوتومتری برای اندازه‌گیری همزمان یون‌های نیکل (II)، کبالت (II) و مس (II) بر اساس تشکیل کمپلکس با ۲-(۲-تيازولیل‌آزو)-پارا-کروزل (TAC) در محیط مایسلی تریتون X-100 پیشنهاد شد. طیف‌های جذبی در گستره طول‌موج $500-800 \text{ nm}$ ثبت گردید. گستره خطی غلظت برای نیکل، کبالت و مس در مجموعه کالیبراسیون به ترتیب $0/05-1/80$ ، $0/10-6/41$ و $0/10-6/59 \text{ mg L}^{-1}$ بود. اثر عوامل تجربی مانند pH، زمان، غلظت‌های لیگاند و سورفکتانت بر حساسیت روش مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها با روش‌های حداقل مربعات جزئی (PLS)، تصحیح علامت تجزیه‌ای اورتوگونال-حداقل مربعات جزئی (OSC-PLS) و شبکه عصبی مصنوعی (PCANN) اجزاء اصلی- تغذیه روبه جلو پردازش شد. مجموعه سنتزی از مخلوط یون‌های نیکل، کبالت و مس با کاربرد روش‌های کمومتری ارزیابی شد و نتایج به دست آمده از طریق آزمون‌های مختلف مقایسه گردید و معلوم شد که روش OSC-PLS نتایج بهتری نسبت به روش‌های دیگر ارائه می‌نماید. صحت روش با مقایسه نتایج با مقادیر مرجع و نیز اندازه‌گیری مستقل به دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای تعیین گردید. روش پیشنهادی با موفقیت برای اندازه‌گیری همزمان نیکل، کبالت و مس در نمونه‌های آلیاژ به کار برده شد.

یک روش اسپکتروفوتومتری سینتیکی به کمک کمومتری برای اندازه‌گیری همزمان آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین طراحی شد. روش براساس اختلاف سرعت واکنش گونه‌های مورد سنجش با کمپلکس تریس (۱۰۱-فنانترولین) و آهن (III) ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$) در $\text{pH}=4/4$ استوار می‌باشد. تغییرات جذب در طول‌موج 511 nm در گستره زمانی $600-100 \text{ S}$ ثبت گردید. داده‌های تجربی توسط روش‌های کمومتری PCANN، PLS1 و PLS2 پردازش گردید. برای انتخاب روش کمومتری مناسب، از روش‌های پذیرفته شده مجموعه پیش‌بینی، آزمون t -تصادفی شده، ارزیابی متقاطع و تصادفی کردن Y استفاده شد. نتایج نشان داد که روش شبکه عصبی دارای کارایی بیشتری نسبت به سایر روش‌های کمومتری می‌باشد. عوامل موثر بر شرایط آزمایش بهینه شده و در شرایط بهینه گستره خطی غلظت برای آسکوربیک اسید، اوریک اسید و

دوپامین به ترتیب ۴/۳-۷۴/۱، ۴/۳-۷۸/۳ و $۲/۰-۳۳/۰ \mu\text{mol L}^{-1}$ به دست آمد. روش پیشنهادی با موفقیت برای اندازه‌گیری همزمان گونه‌ها در نمونه‌های سرم و ادرار به کار برده شد.

روش میکرو استخراج قطره آلی منجمد شناور (SFODME) با استفاده از دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال برای اندازه‌گیری غلظت گونه‌های کروم استفاده شد. ۱- آن‌دکانول حاوی ۲- تنوئیل‌تری‌فلورواستن (TTA) به عنوان لیگاند کی‌لیت‌دهنده اختصاصی برای استخراج کروم (III) استفاده شد. کروم کل پس از کاهش کروم (VI) به کروم (III) با هیدروکسیل آمین اندازه‌گیری شد. غلظت کروم (VI) از اختلاف غلظت کروم کل و غلظت کروم (III) به دست آمد. اثر تعدادی از متغیرها مانند pH نمونه، غلظت TTA، غلظت نمک، زمان استخراج و حجم نمونه مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه حد تشخیص روش پیشنهادی برای کروم (III)، $۰/۰۰۶ \mu\text{g L}^{-1}$ و انحراف استاندارد نسبی برای شش اندازه‌گیری تکراری در سطح غلظتی $۰/۱ \mu\text{g L}^{-1}$ ، $۰/۵/۱$ به دست آمد. فاکتورهای تغلیظ و غنی‌سازی به ترتیب ۳۲۷ و ۳۳۳ محاسبه شدند. روش پیشنهادی با موفقیت برای اندازه‌گیری غلظت گونه‌های مختلف کروم در نمونه‌های آب آشامیدنی، آب چاه، آب معدنی و ادرار به کار برده شد.

روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی-قطره آلی منجمد شناور (DLLME-SFO) و روش شبکه‌های عصبی مصنوعی برای جداسازی، تغلیظ و گونه‌شناسی آهن در نمونه‌های آب طراحی شد. در این روش، مخلوطی از اتانول (به عنوان حلال پخش‌کننده) و ۱- آن‌دکانول (به عنوان حلال استخراج‌کننده) حاوی لیگاند کمپلکس‌دهنده ۲- تنوئیل‌تری‌فلورواستن (TTA) به سرعت به نمونه آبی حاوی گونه‌های آهن (II) و آهن (III) تزریق گردید. گونه‌های آهن با TTA برهم‌کنش داده و در ۱- آن‌دکانول استخراج شدند. پس از جداسازی فازها طیف جذبی گونه استخراج‌شده در گستره طول موج ۴۵۰-۶۰۰ nm ثبت گردید. سپس شبکه‌های عصبی مصنوعی برای اندازه‌گیری همزمان گونه‌های آهن مورد استفاده قرار گرفت. در شرایط بهینه، نمودار کالیبراسیون برای آهن (II) و آهن (III) به ترتیب در گستره غلظتی $۹۵/۰-۱۰۷۰/۰ \mu\text{g L}^{-1}$ و $۳۱/۰-۳۵۰/۰ \mu\text{g L}^{-1}$ بود. حد تشخیص ۲۵ و $۸ \mu\text{g L}^{-1}$ ، انحراف استانداردهای نسبی کمتر از $۴/۲\%$ برای شش اندازه‌گیری تکراری و فاکتور غنی‌سازی ۱۲۵ و ۱۶۲ به ترتیب برای آهن (II) و آهن (III) محاسبه شد. روش پیشنهادی با موفقیت برای اندازه‌گیری همزمان گونه‌های آهن در نمونه آب درام و نمونه‌های آب آشامیدنی مورد استفاده قرار گرفت و صحت روش از طریق آزمون بازیابی و اندازه‌گیری مستقل با دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال تایید شد.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: تاریخچه و مرورری بر روش‌های کمومتری در اندازه‌گیری همزمان چند ترکیب.....
۲ ۱-۱- آشنایی با کمومتری.....
۳ ۲-۱- روش‌های کالیبراسیون.....
۵ ۱-۲-۱- روش‌های خطی کالیبراسیون.....
۵ ۱-۱-۲-۱- روش حداقل مربعات کلاسیک.....
۵ ۲-۱-۲-۱- روش حداقل مربعات معکوس.....
۶ ۳-۱-۲-۱- روش رگرسیون اجزاء اصلی.....
۹ ۴-۱-۲-۱- روش حداقل مربعات جزئی.....
۱۱ ۲-۲-۱- شبکه‌های عصبی مصنوعی.....
۱۷ ۳-۱- ارزیابی مدل‌های کالیبراسیون.....
۱۸ ۴-۱- نرم‌افزارها.....
	فصل دوم: اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری همزمان یون‌های سیلیکات و فسفات با کمک روش حداقل مربعات جزئی و بهینه‌سازی شرایط با روش سیمپلکس.....
۲۲ ۱-۲- کلیاتی در مورد سیلیکات و فسفات.....
۲۲ ۱-۱-۲- مقدمه.....
۲۴ ۲-۱-۲- روش‌های اندازه‌گیری سیلیکات و فسفات.....
۳۶ ۲-۲- هدف تحقیق.....
۳۶ ۳-۲- بخش تجربی.....
۳۶ ۱-۳-۲- تجهیزات.....
۳۷ ۲-۳-۲- واکنشگرها.....
۳۷ ۳-۳-۲- سخت‌افزارها و نرم‌افزارهای رایانه‌ای.....
۳۸ ۴-۳-۲- روش کار.....
۳۸ ۵-۳-۲- نتایج و بحث.....
۳۸ ۱-۵-۳-۲- طیف‌های جذبی.....
۳۹ ۲-۵-۳-۲- بهینه‌سازی شرایط آزمایش.....
۴۰ ۳-۵-۳-۲- تهیه نمونه‌های لازم برای مجموعه‌های کالیبراسیون و پیشگویی.....
۴۲ ۴-۵-۳-۲- تعداد عامل‌های مهم.....
۴۳ ۵-۵-۳-۲- ارزیابی مدل.....
۴۵ ۶-۵-۳-۲- بررسی اثر گونه‌های مزاحم.....

۴۵ کاربرد روش ۲-۳-۵-۷
۵۰ مقایسه با روش‌های دیگر ۲-۳-۵-۸
۵۰ نتیجه‌گیری ۲-۴
	فصل سوم: اندازه‌گیری همزمان یون‌های نیکل (II)، کبالت (II) و مس (II) با تکنیک اسپکتروفتومتری و استفاده از روش تصحیح علامت تجزیه‌ای اورتوگونال در ترکیب با حداقل مربعات جزئی
۵۴ کلیات راجع به نیکل، کبالت و مس ۳-۱-۱
۵۴ نیکل ۳-۱-۱-۱
۵۵ کبالت ۳-۱-۲
۵۶ مس ۳-۱-۳
۵۸ مروری بر روش‌های اندازه‌گیری همزمان نیکل، کبالت و مس ۳-۱-۴
۵۹ هدف تحقیق ۳-۲
۶۱ تئوری روش تصحیح علامت تجزیه‌ای اورتوگونال ۳-۳
۶۳ بخش تجربی ۳-۴
۶۳ مواد و واکنشگرها ۳-۴-۱
۶۳ تجهیزات و نرم‌افزارها ۳-۴-۲
۶۴ روش کار ۳-۴-۳
۶۴ نتایج و بحث ۳-۴-۴
۶۴ بهینه‌سازی پارامترهای موثر ۳-۴-۴-۱
۶۵ اثر pH ۳-۴-۴-۱-۱
۶۵ اثر غلظت لیگاند ۳-۴-۲-۱-۲
۶۸ اثر غلظت سورفکتانت ۳-۴-۳-۱-۳
۶۹ اثر زمان ۳-۴-۴-۱-۴
۷۰ روش‌های کمومتری ۳-۴-۴-۲
۷۰ تعیین گستره خطی ۳-۴-۴-۲-۱
۷۱ کالیبراسیون چند متغیره ۳-۴-۲-۲
۷۲ مقایسه مدل‌های کالیبراسیون مختلف ۳-۴-۴-۳
۷۶ اثر گونه‌های مزاحم ۳-۴-۴-۳
۷۷ کاربرد روش ۳-۴-۴-۴
۷۸ مقایسه با دیگر روش‌ها ۳-۴-۴-۵
۷۸ نتیجه‌گیری ۳-۵
	فصل چهارم: روش اسپکتروفتومتری سینتکی به کمک کمومتری برای اندازه‌گیری همزمان آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین

۸۲	۱-۴- کلیاتی راجع به آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین.....
۸۵	۲-۴- روش‌های اندازه‌گیری همزمان آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین.....
۸۵	۱-۲-۴- روش‌های الکتروشیمی برای اندازه‌گیری همزمان آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین
۸۶	۲-۲-۴- روش‌های اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین
۸۹	۳-۲-۴- حل مسائل سینتیکی با کمک کمومتری.....
۹۰	۳-۴- هدف تحقیق.....
۹۱	۴-۴- بخش تجربی.....
۹۱	۱-۴-۴- مواد شیمیایی.....
۹۲	۲-۴-۴- تجهیزات و نرم‌افزارها.....
۹۲	۳-۴-۴- روش انجام کار.....
۹۲	۴-۴-۴- تهیه نمونه‌های حقیقی.....
۹۳	۵-۴- نتایج و بحث.....
۹۵	۱-۵-۴- کالیبراسیون تک متغیره.....
۹۷	۲-۵-۴- کالیبراسیون چند متغیره.....
۹۸	۳-۵-۴- مقایسه مدل‌های مختلف کالیبراسیون.....
۱۰۲	۴-۵-۴- بررسی اثر مزاحمت‌ها.....
۱۰۳	۵-۵-۴- آنالیز نمونه‌های حقیقی.....
۱۰۷	۶-۵-۴- مقایسه با سایر روش‌ها.....
۱۰۷	۶-۴- نتیجه‌گیری
	فصل پنجم: آشنایی با روش‌های میکرواستخراج فاز مایع
۱۱۰	۱-۵...-۱- مقدمه.....
۱۱۲	۲-۵- میکرو استخراج تک قطره.....
۱۱۶	۳-۵- میکرواستخراج فاز مایع فیبر توخالی.....
۱۱۷	۴-۵- میکرو استخراج مایع مایع پخشی.....
۱۱۸	۵-۵- میکرو استخراج قطره آلی منجمد شناور.....
۱۲۰	۱-۵-۵- عوامل موثر بر کارایی روش میکرو استخراج قطره آلی منجمد شناور ...
۱۲۱	۱-۱-۵-۵- انتخاب حلال استخراج‌کننده.....
۱۲۲	۲-۱-۵-۵- حجم حلال استخراج‌کننده.....
۱۲۲	۳-۱-۵-۵- سرعت همزدن.....
۱۲۳	۴-۱-۵-۵- زمان استخراج.....
۱۲۳	۵-۱-۵-۵- قدرت یونی.....
۱۲۴	۶-۱-۵-۵- دمای نمونه آبی.....

۱۲۴ pH-۷-۱-۵-۵ نمونه آبی
۱۲۴ غلظت لیگاند ۸-۱-۵-۵
۱۲۴ کاربردهای روش میکرو استخراج قطره آلی منجمد شناور ۲-۵-۵
۱۲۷ میکرو استخراج مایع مایع پخشی-قطره آلی منجمد شناور ۶-۵
۱۳۰ کاربردهای روش میکرو استخراج مایع مایع پخشی-قطره آلی منجمد شناور ۱-۶-۵

فصل ششم: گونه‌شناسی و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز کروم با روش میکرواستخراج قطره آلی منجمد شناور (SFODME) و دستگاه جذب اتمی

الکترون‌رمال

۱۳۴ کلیاتی راجع به کروم و گونه‌شناسی آن ۱-۶
۱۳۷ هدف تحقیق ۲-۶
۱۳۸ بخش تجربی ۳-۶
۱۳۸ محلول‌ها و واکنشگرها ۱-۳-۶
۱۳۹ تجهیزات ۲-۳-۶
۱۳۹ روش کار ۳-۳-۶
۱۴۰ نتایج و بحث ۴-۶
۱۴۱ بهینه‌سازی برنامه دمایی کوره ۱-۴-۶
۱۴۳ انتخاب حلال استخراج‌کننده ۲-۴-۶
۱۴۴ اثر pH ۳-۴-۶
۱۴۶ اثر غلظت TTA ۴-۴-۶
۱۴۷ اثر غلظت نمک ۵-۴-۶
۱۴۸ زمان استخراج ۶-۴-۶
۱۵۰ اثر حجم نمونه آبی ۷-۴-۶
۱۵۱ اثر یون مزاحم ۸-۴-۶
۱۵۲ ارقام شایستگی ۹-۴-۶
۱۵۴ کاربردها ۱۰-۴-۶
۱۵۵ مقایسه با روش‌های دیگر ۱۱-۴-۶
۱۵۶ نتیجه‌گیری ۵-۶

فصل هفتم: اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری گونه‌های آهن با ترکیب شبکه‌های عصبی مصنوعی و تکنیک میکرواستخراج مایع مایع پخشی-قطره آلی منجمد

شناور

۱۵۸ کلیاتی راجع به آهن و گونه‌شناسی آن ۱-۷
۱۵۸ ویژگی‌های آهن ۱-۱-۷

۱۵۹ ۲-۱-۷- اهمیت زیستی آهن
۱۶۰ ۳-۱-۷- اهمیت گونه شناسی آهن
۱۶۱ ۴-۱-۷- هدف تحقیق
۱۶۴ ۲-۷- بخش تجربی
۱۶۴ ۱-۲-۷- محلول ها و واکنشگرها
۱۶۴ ۲-۲-۷- تجهیزات و نرم افزارها
۱۶۵ ۳-۲-۷- روش انجام کار
۱۶۵ ۳-۷- نتایج و بحث
۱۶۶ ۱-۳-۷- بهینه سازی شرایط استخراج
۱۶۷ ۱-۱-۳-۷- اثر نوع و حجم فاز استخراج کننده
۱۶۹ ۲-۱-۳-۷- اثر نوع و حجم حلال پخش کننده
۱۷۰ ۳-۱-۳-۷- اثر غلظت TTA
۱۷۲ ۴-۱-۳-۷- اثر pH محلول
۱۷۴ ۵-۱-۳-۷- اثر زمان استخراج
۱۷۴ ۶-۱-۳-۷- کارایی تجزیه ای روش
۱۷۷ ۲-۳-۷- کالیبراسیون چند متغیره
۱۷۸ ۱-۲-۳-۷- بهینه سازی پارامترهای موثر بر PCANN
۱۸۰ ۳-۳-۷- اثر یون مزاحم
۱۸۳ ۴-۳-۷- کاربردها
۱۸۳ ۵-۳-۷- مقایسه با سایر روش ها
۱۸۶ ۴-۷- نتیجه گیری
۱۸۷ مراجع

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۲۵	جدول ۱-۲- برخی از روش‌های اندازه‌گیری همزمان سیلیکات و فسفات.....
۴۰	جدول ۲-۲- شرایط سیمپلکس و مقادیر بهینه پارامترهای موثر در اندازه‌گیری یون‌های سیلیکات و فسفات.....
۴۴	جدول ۳-۲- مقادیر غلظتی سیلیکات و فسفات در نمونه‌های سری پیش‌بینی و مقادیر محاسبه شده توسط مدل.....
۴۵	جدول ۴-۲- مقادیر عددی پارامترهای آماری مهم مربوط به مدل کالیبراسیون.....
۴۶	جدول ۵-۲- اثر گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری همزمان یون‌های سیلیکات و فسفات در غلظت‌های به ترتیب ۲۰۰/۰ و $۱۴۰۰/۰ \mu\text{g L}^{-1}$
۴۸	جدول ۶-۲- اندازه‌گیری همزمان یون‌های سیلیکات و فسفات در نمونه‌های حقیقی و مقایسه نتایج با روش استاندارد (n = ۵).....
۴۹	جدول ۷-۲- درصد بازیابی مقادیر اضافه شده یون‌های سیلیکات و فسفات به نمونه‌های حقیقی.....
۶۲	جدول ۱-۳- مراحل انجام تکنیک OSC.....
۶۷	جدول ۲-۳- مقادیر جذب کمپلکس TAC با یون‌های نیکل (II)، کبالت (II) و مس (II) در غلظت‌های مختلف لیگاند.....
۶۸	جدول ۳-۳- مقادیر جذب کمپلکس TAC با یون‌های نیکل (II)، کبالت (II) و مس (II) در غلظت‌های مختلف سورفکتانت.....
۶۹	جدول ۴-۳- مقادیر جذب کمپلکس TAC با یون‌های نیکل (II)، کبالت (II) و مس (II) در زمان‌های مختلف.....
۷۰	جدول ۵-۳- مشخصات منحنی کالیبراسیون هریک از کمپلکس TAC با یون‌های نیکل (II)، کبالت (II) و مس (II) به صورت جداگانه.....
۷۳	جدول ۶-۳- ویژگی‌های مدل‌های کمومتری بهینه‌شده.....
۷۴	جدول ۷-۳- مقایسه مقادیر مربوط به ضریب همبستگی و درصد خطای نسبی پیش‌بینی مربوط به روش‌های کمومتری مختلف.....
۷۶	جدول ۸-۳- نتایج آزمون t تصادفی‌شده برای مقایسه روش‌های کمومتری مورد استفاده برای ساخت مدل.....

- جدول ۳-۹- اثر گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری همزمان یون‌های نیکل (II)، کبالت (II) و مس (II) در غلظت‌های به ترتیب ۱/۰، ۲/۰ و $۲/۰ \text{ mg L}^{-1}$ ۷۷
- جدول ۳-۱۰- اندازه‌گیری همزمان یون‌های نیکل (II)، کبالت (II) و مس (II) در نمونه‌های آلیاژ و مقایسه نتایج با نتایج روش FAAS..... ۷۹
- جدول ۳-۱۱- مقایسه ارقام شایستگی روش حاضر برای اندازه‌گیری همزمان یون‌های نیکل (II)، کبالت (II) و مس (II) با برخی از روش‌های کمومتری چاپ شده در مراجع مختلف..... ۸۰
- جدول ۴-۱- برخی روش‌ها ولتامتری برای اندازه‌گیری همزمان آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین..... ۸۷
- جدول ۴-۲- مطالعات اسپکتروفتومتری انجام شده در اندازه‌گیری آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین..... ۸۸
- جدول ۴-۳- ویژگی‌های منحنی کالیبراسیون و حد تشخیص محاسبه شده برای آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین (در $t = ۶۰۰ \text{ s}$)..... ۹۸
- جدول ۴-۴- مقادیر بهینه مدل‌های کمومتری..... ۹۸
- جدول ۴-۵- مقایسه درصد بازیابی و درصد خطای پیش‌بینی نسبی مدل‌های کمومتری مختلف..... ۹۹
- جدول ۴-۶- آزمون t تصادفی شده برای مقایسه روش‌های کمومتری مورد استفاده در ساخت مدل..... ۱۰۰
- جدول ۴-۷- نتایج آزمون Q^2_{LOO} روی نمونه‌های مدل کالیبراسیون..... ۱۰۱
- جدول ۴-۸- مقادیر Q^2_{LOO} برای انجام پنج مرتبه تکرار آزمون راندوم کردن Y بر روش PCANN..... ۱۰۲
- جدول ۴-۹- بررسی اثر مزاحمت برخی از گونه‌های موجود در خون در اندازه‌گیری همزمان آسکوربیک اسید ($۱۶/۶ \mu\text{mol L}^{-1}$)، اوریک اسید ($۱۶/۶ \mu\text{mol L}^{-1}$) و دوپامین ($۶/۶ \mu\text{mol L}^{-1}$)..... ۱۰۳
- جدول ۴-۱۰- اندازه‌گیری آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین در نمونه‌های ادرار و سرم با روش PCANN..... ۱۰۵
- جدول ۴-۱۱- بررسی صحت روش..... ۱۰۶
- جدول ۵-۱- بعضی از حلال‌های آلی مورد استفاده در روش میکرو استخراج قطره آلی منجمد شناور..... ۱۲۲

- جدول ۵-۲- کاربردهای روش میکرو استخراج قطره آلی منجمد شناور برای جداسازی و تغلیظ گونه‌های آلی و معدنی..... ۱۲۶
- جدول ۵-۳- کاربردهای روش میکرو استخراج مایع پخشی-قطره آلی منجمد شناور برای جداسازی و پیش‌تغلیظ گونه‌های آلی و معدنی..... ۱۳۱
- جدول ۶-۱- برخی مطالعات انجام گرفته در زمینه گونه‌شناسی کروم..... ۱۳۵
- جدول ۶-۲- اثر دمای خاکسترسازی و اتمی‌شدن بر جذب محلول $12 \mu\text{g L}^{-1}$ از کروم (III) در حضور 0.02 mol L^{-1} TTA..... ۱۴۲
- جدول ۶-۳- برنامه دمایی الکتروترمال برای اندازه‌گیری کروم (III)..... ۱۴۳
- جدول ۶-۴- اثر نوع حلال بر درصد بازیابی..... ۱۴۴
- جدول ۶-۵- اثر pH بر درصد بازیابی..... ۱۴۵
- جدول ۶-۶- اثر غلظت TTA بر درصد بازیابی..... ۱۴۶
- جدول ۶-۷- اثر غلظت نمک‌های مختلف بر درصد بازیابی..... ۱۴۸
- جدول ۶-۸- اثر زمان استخراج بر درصد بازیابی..... ۱۴۹
- جدول ۶-۹- اثر حجم فاز آبی بر درصد بازیابی..... ۱۵۰
- جدول ۶-۱۰- اثر یون‌های مختلف بر استخراج کروم (III) با روش SFODME. حجم نمونه آبی 10 mL ، مقدار کروم $1/0 \text{ ng}$ ۱۵۲
- جدول ۶-۱۱- ارقام شایستگی روش SFODME برای اندازه‌گیری کروم (III)..... ۱۵۴
- جدول ۶-۱۲- اندازه‌گیری گونه‌های کروم در نمونه‌های حقیقی با روش پیشنهادی..... ۱۵۵
- جدول ۶-۱۳- مقایسه ارقام شایستگی روش SFODME پیشنهادی با برخی از روش‌های گونه‌شناسی کروم که در مقالات مختلف گزارش شده است..... ۱۵۶
- جدول ۷-۱- خواص آهن..... ۱۵۸
- جدول ۷-۲- برخی مطالعات انجام شده در زمینه گونه‌شناسی آهن..... ۱۶۲
- جدول ۷-۳- اثر نوع حلال استخراج‌کننده بر استخراج آهن (II) و آهن (III) با روش DLLME-SFO..... ۱۶۷
- جدول ۷-۴- اثر حجم حلال استخراج‌کننده بر استخراج آهن (II) و آهن (III) با روش DLLME-SFO..... ۱۶۸
- جدول ۷-۵- اثر نوع حلال پخش‌کننده بر استخراج آهن (II) و آهن (III) با روش DLLME-SFO..... ۱۶۹
- جدول ۷-۶- اثر غلظت TTA بر استخراج آهن (II) و آهن (III) با روش DLLME-SFO..... ۱۷۱
- جدول ۷-۷- اثر pH محلول آبی بر استخراج آهن (II) و آهن (III) با روش DLLME-SFO..... ۱۷۳

- جدول ۷-۸- اثر زمان بر استخراج آهن (II) و آهن (III) با روش DLLME-SFO ۱۷۴
- جدول ۷-۹- ارقام شایستگی روش DLLME-SFO برای اندازه‌گیری هریک از یون‌های آهن (II) و آهن (III)..... ۱۷۷
- جدول ۷-۱۰- مقادیر RMSEP برای مقایسه روش‌های مختلف کمومتری ۱۷۸
- جدول ۷-۱۱- مقادیر بهینه عوامل موثر بر PCANN برای اندازه‌گیری همزمان آهن (II) و آهن (III)..... ۱۷۹
- جدول ۷-۱۲- مقادیر واقعی و پیش‌بینی و نیز مقادیر RMSEP برای مجموعه‌های ارزیابی، نظارت و آموزش..... ۱۸۱
- جدول ۷-۱۳- اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری همزمان به ترتیب ۵۴۰ و $۲۹۰ \mu\text{g L}^{-1}$ از یون‌های آهن (II) و آهن (III) با روش DLLME-SFO..... ۱۸۲
- جدول ۷-۱۴- اندازه‌گیری گونه‌های آهن در نمونه‌های حقیقی با روش DLLME-SFO پیشنهادی و مقایسه نتایج با دستگاه ETAAS..... ۱۸۴
- جدول ۷-۱۵- روش‌های استخراج مایع گزارش شده برای گونه‌شناسی آهن..... ۱۸۵

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۸	شکل ۱-۱- شیوه تبدیل ماتریس جذب به دو ماتریس اسکور و لودینگ.....
۹	شکل ۲-۱- شیوه محاسبه غلظت گونه‌های مورد نظر با روش رگرسیون اجزاء اصلی.....
۱۳	شکل ۳-۱- اجزاء یک نرون طبیعی.....
۱۴	شکل ۴-۱- نمایی ساده از نرون مصنوعی.....
۱۶	شکل ۵-۱- نمایی از شبکه تغذیه به جلو.....
۲۶	شکل ۱-۲- شمایی از کروماتوگرافی یون طردی برای اندازه‌گیری همزمان سیلیکات و فسفات [۳۶].....
۲۹	شکل ۲-۲- شمایی از روش تجزیه تزریق در جریان نورتابی شیمیایی برای اندازه‌گیری همزمان سیلیکات و فسفات [۴۳].....
۳۰	شکل ۳-۲- شمایی از روش اسپکتروفتومتری تجزیه تزریق در جریان برای اندازه‌گیری همزمان سیلیکات و فسفات [۴۱].....
۳۲	شکل ۴-۲- شمایی از روش تجزیه متوالی جریان برای اندازه‌گیری همزمان سیلیکات و فسفات [۵۱].....
۳۳	شکل ۵-۲- شمایی از روش تجزیه متوالی جریان برای اندازه‌گیری همزمان سیلیکات و فسفات [۵۰].....
۳۴	شکل ۶-۲- روش تجزیه تزریق چرخه‌ای برای اندازه‌گیری همزمان سیلیکات و فسفات [۴۲].....
۳۹	شکل ۷-۲- طیف‌های جذبی محلول‌های (a) 0.6 mg L^{-1} از سیلیکات و (b) 3 mg L^{-1} از فسفات در شرایط بهینه.....
۴۱	شکل ۸-۲- داده‌های غلظت مربوط به مخلوط‌های استفاده‌شده برای انجام کالیبراسیون در اندازه‌گیری فسفات و سیلیکات.....
۴۲	شکل ۹-۲- نمودارهای مجموع مربع خطای باقی‌مانده پیش‌بینی به ازای تعداد عامل‌های مورد استفاده در مدل برای هر یک از گونه‌ها.....
۵۹	شکل ۱-۳- ساختار شیمیایی تیازولیل‌آزو پارا کروزل (TAC).....
۶۶	شکل ۲-۳- اثر pH روی طیف جذبی TAC و کمپلکس‌های کبات، مس و نیکل با این لیگاند.....

- شکل ۳-۳- اثر غلظت لیگاند روی جذب کمپلکس‌های کبالت، مس و نیکل با لیگاند TAC..... ۶۷
- شکل ۴-۳- اثر غلظت سورفکتانت روی جذب کمپلکس‌های کبالت، مس و نیکل با لیگاند TAC ۶۹
- شکل ۵-۳- اثر زمان روی جذب کمپلکس‌های کبالت، مس و نیکل با لیگاند TAC ... ۷۰
- شکل ۶-۳- نمودار کالیبراسیون مربوط به (a) نیکل، (b) کبالت و (c) مس..... ۷۱
- شکل ۷-۳- شکل شماتیکی از طراحی مختلط برای تهیه مخلوط سه‌تایی از یون‌های نیکل (II)، کبالت (II) و مس (II)..... ۷۲
- شکل ۱-۴- ساختار شیمیایی انانتیومر L آسکوربیک اسید..... ۸۲
- شکل ۲-۴- ساختار شیمیایی اوریک اسید..... ۸۳
- شکل ۳-۴- ساختار شیمیایی دوپامین..... ۸۴
- شکل ۴-۴- اثر pH بر ثابت‌های سرعت مربوط به واکنش‌های اوریک اسید ($16/6 \mu\text{mol L}^{-1}$) و دوپامین ($16/6 \mu\text{mol L}^{-1}$)..... ۹۴
- شکل ۵-۴- پروفایل جذب برحسب زمان در $\text{pH} = 4/4$ برای $8 \mu\text{mol L}^{-1}$ از آسکوربیک اسید (AA)، اوریک اسید (UA)، دوپامین (DA)، مخلوط سه‌تایی (a)، مجموع طیف‌های جذبی هر سه گونه (b) و شاهد (Blank)..... ۹۵
- شکل ۵-۴- منحنی کالیبراسیون آسکوربیک اسید، اوریک اسید و دوپامین..... ۹۶
- شکل ۱-۵- شمایی از روش میکرو استخراج تک قطره مستقیم..... ۱۱۳
- شکل ۲-۵- شمایی از روش میکرو استخراج تک قطره فضای فوقانی..... ۱۱۴
- شکل ۳-۵- شمایی از روش میکرو استخراج تک قطره سه‌فازی..... ۱۱۵
- شکل ۴-۵- شکل شماتیکی از روش میکرو استخراج قطره آلی منجمد شناور..... ۱۱۹
- شکل ۵-۵- نمودار توزیع مقالات SFODME در سال‌های مختلف با توجه به روش اندازه‌گیری..... ۱۲۷
- شکل ۶-۵- نمودار توزیع مقالات SFODME در سال‌های مختلف با توجه به نوع گونه مورد بررسی..... ۱۲۷
- شکل ۷-۵- نحوه انجام روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی-قطره آلی منجمد شناور..... ۱۲۸
- شکل ۸-۵- نمودار توزیع مقالات DLLME-SFO در سال‌های مختلف با توجه به روش اندازه‌گیری..... ۱۳۲

- شکل ۵-۹- نمودار توزیع مقالات DLLME-SFO در سال‌های مختلف با توجه به نوع گونه مورد بررسی ۱۳۲
- شکل ۶-۱- ساختمان شیمیایی تنوئیل تری فلورواستون..... ۱۳۷
- شکل ۶-۲- فرم‌های آنولی و کتون‌ی TTA..... ۱۴۰
- شکل ۶-۳- نحوه تشکیل کمپلکس بین کروم (III) و لیگاند TTA..... ۱۴۰
- شکل ۶-۴- اثر دمای خاکسترسازی و اتمی‌شدن بر جذب محلول $12 \mu\text{g L}^{-1}$ از کروم (III) در حضور 0.02 mol L^{-1} TTA..... ۱۴۲
- شکل ۶-۵- اثر حلال‌های مختلف بر استخراج کروم (III) با روش SFODME..... ۱۴۴
- شکل ۶-۶- اثر pH فاز آبی بر استخراج کروم (III) با روش SFODME..... ۱۴۶
- شکل ۶-۷- اثر غلظت لیگاند بر استخراج کروم (III) با روش SFODME..... ۱۴۷
- شکل ۶-۸- اثر غلظت نمک‌های مختلف بر استخراج کروم (III) با روش SFODME..... ۱۴۸
- شکل ۶-۹- اثر زمان بر استخراج کروم (III) با روش SFODME..... ۱۴۹
- شکل ۶-۱۰- اثر حجم فاز آبی بر استخراج کروم (III) با روش SFODME..... ۱۵۱
- شکل ۶-۱۱- نمودار کالیبراسیون محلول کروم (III) بدون پیش‌تغلیظ..... ۱۵۳
- شکل ۶-۱۲- نمودار کالیبراسیون محلول کروم (III) پس از تغلیظ به روش SFODME..... ۱۵۳
- شکل ۷-۱- طیف جذبی $400 \mu\text{g L}^{-1}$ از Fe^{2+} و $150 \mu\text{g L}^{-1}$ از Fe^{3+} در شرایط بهینه..... ۱۶۶
- شکل ۷-۲- اثر حلال‌های مختلف بر استخراج آهن (II) و آهن (III) با روش DLLME-SFO..... ۱۶۷
- شکل ۷-۳- اثر حجم حلال استخراج‌کننده بر استخراج آهن (II) و آهن (III) با روش DLLME-SFO..... ۱۶۸
- شکل ۷-۴- اثر نوع حلال پخش‌کننده بر استخراج آهن (II) و آهن (III) با روش DLLME-SFO..... ۱۷۰
- شکل ۷-۵- اثر غلظت TTA بر استخراج آهن (II) و آهن (III) با روش DLLME-SFO..... ۱۷۱
- شکل ۷-۶- اثر pH محلول آبی بر استخراج آهن (II) و آهن (III) با روش DLLME-SFO..... ۱۷۲
- شکل ۷-۷- الف) نمودار کالیبراسیون Fe(II) با روش پیشنهادی. ب) نمودار کالیبراسیون Fe(II) بدون پیش‌تغلیظ..... ۱۷۵
- شکل ۷-۸- الف) نمودار کالیبراسیون Fe(III) با روش پیشنهادی. ب) نمودار کالیبراسیون Fe(III) بدون پیش‌تغلیظ..... ۱۷۶