



بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای محمد حجتی رساله واحدی خود را با عنوان: «مطالعه توانمندی سیال فوق بحرانی در استخراج رنگدانه ها و داروها و توسعه کاربرد فیبرهای توخالی برای استخراج برخی آلاینده های زیست محیطی» در تاریخ ۸۸/۸/۵ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری پیشنهاد می کند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	آقای دکتر بدا.. یمینی	استاد	
۲- استاد ناظر داخلی	آقای دکتر میرفضل ا... موسوی	استاد	
۳- استاد ناظر داخلی	آقای دکتر نادر علیزاده مطلق	استاد	
۴- استاد ناظر خارجی	خانم دکتر فرزانه شمیرانی	استاد	
۵- استاد ناظر خارجی	آقای دکتر شهاب شریعتی	استادیار	
۶- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	آقای دکتر نادر علیزاده مطلق	استاد	

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه

تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه می باشد، باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته **شیمی** است که در سال

۱۳۸۸ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب **آقای دکتر یدالله**

یمینی ، مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر ----- و مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر ---- از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب **محمد حجتی** دانشجوی رشته **شیمی** مقطع **دکتری**

تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: **محمد حجتی**

تاریخ و امضا: آبان ماه ۱۳۸۸



رساله دوره دکتری شیمی (تجزیه)

مطالعه توانمندی سیال فوق بحرانی در استخراج رنگدانه ها و داروها و توسعه کاربرد فیبرهای توخالی برای استخراج برخی آلاینده های زیست محیطی

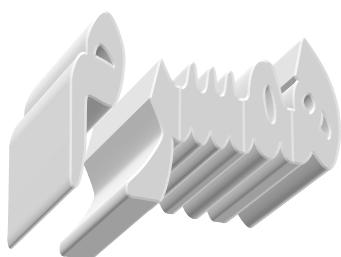
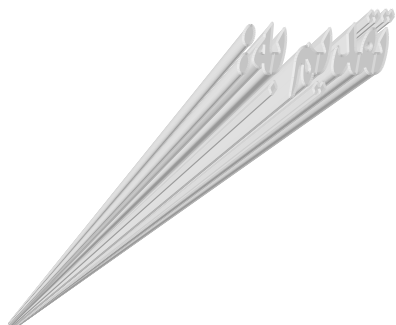
نگارنده

محمد حجتی

استاد راهنما:

دکتر یدالله یمینی

آبان ۱۳۸۸



گاشی پودم در برابر کوه سترگشی

تقدیر و تشکر:

الهی ادای شکر ترا هیچ زبان نیست و دریای فضل تو را هیچ کران نیست و سرّ حقیقت تو بر هیچ کس عیان نیست، هدایت کن مرا بر راهی که بهتر از آن نیست.

بر خود لازم می‌دانم سپاسگزار زحمات استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر یدالله یمینی باشم که هدایت رساله‌ی مرا به عهده گرفته بودند. از جناب آقای دکتر موسوی، دکتر علیزاده مطلق، دکتر شریعتی و سرکارخانم دکتر شمیرانی که قبول زحمت فرموده داوری رساله‌ی اینجانب را بر عهده گرفتند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

نهایتاً به مصداق "من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق" از جناب آقای ابوالفضل صالح به خاطر همکاری ارزنده‌شان در امر ویراستاری رساله‌ام، از آقای رحیم حسنی به خاطر همکاری دوستانه و از آقای محمد رضایی به خاطر مرتفع کردن مشکلات مرتبط با روش میکرواستخراج مایع مایع پخشی و همچنین از دوستان هم آزمایشگاهی‌ام آقایان خواجه، شریعتی، صالح، رضایی، فرجی، اسرافیلی، مرادی، سیدی و نائینی و خانمها قنبریان و طهماسبی و نیز سایر دوستانم که همواره مشوق من بوده و مرا یاری رساندند صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایم. در پایان لازم می‌دانم از زحمات آقایان فرجی و اسرافیلی تقدیر و تشکر ویژه داشته باشم.

یا حق

چکیده

دو روش پیش‌تغلیظ پرکاربرد یعنی میکرو استخراج بر پایه استفاده از فیبر توخالی و پخش حلال برای اندازه‌گیری آلاینده‌های زیست محیطی در این رساله استفاده شده است. روش میکرواستخراج با حلال به کمک فیبر توخالی روشی نو، سریع و آسان از لحاظ تکنیک در استخراج ترکیبات آلی گوگردار از نمونه‌های آبی می‌باشد. با بهینه کردن شرایط، این روش تنها به ۸ میلی‌لیتر نمونه و ۳/۳ میکرولیتر حلال آلی (تولون) نیاز دارد. حد تشخیص پایین (کمتر از $\mu\text{g/L}$ ۸/۷ برای GC-FPD و کمتر از $\mu\text{g/L}$ ۹۹/۴ برای GC-MS) و تکرار پذیری بالا نشان داد که روش فوق توانایی بالایی به خصوص در آنالیز نمونه‌های حقیقی دارد. روش پیشنهادی تکرارپذیری خوبی برای تعیین مقدار کمی ترکیبات گوگردی در نمونه‌های آبی در حد $10\mu\text{g/L}$ با مقادیر RSD در گستره ۴/۹٪ تا ۸/۶٪ برای تکرارپذیری و RSD بین ۴/۹٪ تا ۹/۷٪ برای تکثیرپذیری را نشان داد. ضریب همبستگی منحنی کالیبراسیون (R^2) از ۰/۹۸۶ تا ۰/۹۹۹ برای GC-FPD و از گستره ۰/۹۹۶ تا ۰/۹۹۹ برای GC-MS و نیز فاکتور تغلیظ برای این ترکیبات در گستره ۴۳ تا ۲۵۴ قرار داشت. تعیین سریع، با دقت و حساسیت بالا از دیگر مزایای میکرواستخراج کمی ترکیبات آلی گوگردار با استفاده از فیبر توخالی و کروماتوگرافی گازی است.

در تحقیق دیگری با استفاده از میکرواستخراج مایع - مایع پخشی با حلال استخراجی کلروفرم و حلال پخش کننده اتانول، اندازه‌گیری سورفکتانت‌های آنیونی در حد $\mu\text{g/L}$ در آب دریا مورد بررسی قرار گرفت. حد تشخیص $3\mu\text{g/L}$ ، زمان آنالیز ۵ دقیقه، راندمان استخراج بالاتر از ۹۵٪ با RSD کمتر از ۵٪ بعد از انجام بهینه‌سازی‌ها، نشان از موفقیت این روش در تعیین مقادیر ناچیز سورفکتانت‌های آنیونی بر پایه اندازه‌گیری جذب زوج یون متیلن بلو - دودسیل سولفات در فاز آلی می‌باشد.

در مطالعه دیگر اندازه‌گیری همزمان کاتیون‌های جیوه، مس، نقره، پالادیم و طلا و آنالیز با

دستگاه پلاسمای جفت شده القایی - اسپکترومتری نشر اتمی مورد مطالعه واقع شد. در این کار روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی توسعه یافت و از آندکانول به عنوان حلال استخراجی استفاده گردید. این حلال با داشتن دانسیته کمتر از آب و نقطه ذوب پایین 19°C به راحتی از آب جدا می‌شود. انتخاب پارامترهای موثر بر استخراج با طراحی غربالگری و پیدا کردن شرایط بهینه به کمک طراحی هم‌نهاده مرکزی چرخش پذیر انجام گرفت. در انتها تحت شرایط بهینه، اندازه‌گیری این عناصر در نمونه‌های آب چاه، شهر، چشمه و دریا با بازیافت ۸۸-۱۱۰ و انحراف استاندارد نسبی بین ۰/۵ تا ۶/۸ درصد صورت گرفت.

در تحقیقی دیگر به مطالعه توانمندی سیال فوق بحرانی کربن دی اکسید در استخراج برخی داروها از دسته ضد کلسترول (استاتین‌ها) و ضد سرطان و نیز برخی رنگدانه‌ها از دسته آزو پرداخته شد. در این مطالعات همبستگی داده‌های حلالیت سه رنگدانه با استفاده از مدل Chrastil بررسی شد. و برای داروهای دسته استاتین‌ها از ۴ مدل تجربی و برای داروهای ضد سرطان از ۶ مدل تجربی استفاده شد. انحراف نسبی میانگین مطلق (AARD) برای تمامی مدل‌ها محاسبه شد. کسر مولی حلالیت استاتین‌ها، به ترتیب بین $10^{-5} \times 1/10$ تا $10^{-4} \times 1/14$ ، $10^{-3} \times 1/45$ تا $10^{-6} \times 1/12$ ، $10^{-6} \times 2/44$ تا $10^{-6} \times 3/0$ ، $10^{-6} \times 2/0$ تا $10^{-4} \times 5/35$ و $10^{-6} \times 5/0$ تا $10^{-4} \times 6/0$ برای LV، AV، RV، SV و FV تغییر کرد به طوری که روند حلالیت برای استاتین‌ها در دما و فشار متناظر به صورت $LV < RV < SV < FV < AV$ بود. گستره کسر مولی رنگ دانه‌ها $10^{-6} \times (1/5-11/4)$ برای Dey₁، $10^{-6} \times (0/1-5/7)$ برای Dey₂ و $10^{-6} \times (0/1-20/7)$ برای Dey₂ و برای داروهای ضد سرطان به صورت $10^{-7} \times 3/00$ تا $10^{-3} \times 1/87$ تغییر کرد

در پایان با استفاده از نتایج داده‌های حلالیت ۲۰ ترکیب سه حلقه‌ای جمع‌آوری شده از مراجع مختلف مدلی بر پایه شبکه عصبی برای پیشگویی حلالیت ارائه شد. مقایسه کارایی شبکه‌های عصبی بر پایه توابع شعاعی (RBF)، پرسپترون (MLP) و المن (Elman) با مقایسه خطای استاندارد

شده آنها صورت گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که شبکه RBF توانایی بهتری در پیشگویی
حلالیت ترکیبات سه حلقه‌ای فوق در سری تیمار، اعتبار و آزمایش دارد.

کلمات کلیدی: فیبرهای متخلخل توخالی، داروهای ضد سرطان، داروهای ضد کلسترول، استاتین،
لواستاتین، آنوسترازول، لتروزول، سورفکتانت، میکرواستخراج، مایع - مایع پخشی، حلالیت، سیال فوق
بحرانی، شبکه عصبی.

	فصل اول: استخراج تعدادی از آلاینده‌های گوگرددار از نمونه‌های آبی با استفاده از روش ریزاستخراج
۱	با حلال با کمک فیبر توخالی.....
۲	۱-۱-مقدمه.....
۵	۲-۱-اصول استخراج.....
۶	۳-۱-انواع روشهای ریز استخراج.....
۶	۱-۳-۱-ریز استخراج دوفازی به روش مستقیم.....
۸	۴-۱-روش ریز استخراج بر پایه استفاده از فیبر توخالی آمار.....
۱۱	۵-۱-ترکیبات آلی گوگرددار.....
۱۲	۱-۵-۱-تکنیکهای آماده سازی نمونه.....
۱۸	۶-۱-روش سادکی.....
۱۹	۱-۶-۱-بهینه سازی سادکی.....
۲۰	۲-۶-۱-روش سادکی پایه.....
۲۲	۳-۶-۱-روش سادکی توسعه یافته.....
۲۵	۴-۶-۱-عملگر تکاملی.....
۲۶	۵-۶-۱-اندازه پله در سادکی.....
۲۶	۷-۱-بخش تجربی.....
۲۶	۱-۷-۱-مواد شیمیایی.....
۳۰	۲-۷-۱-دستگاهها.....
۳۰	۱-۲-۷-۱-گاز کروماتوگرافی با آشکار ساز نوری شعله ای.....
۳۰	۲-۲-۷-۱-گاز کروماتوگرافی با آشکار ساز جرمی.....
۳۱	۳-۷-۱-روش کار پیش تغلیظ.....
۳۱	۱-۳-۷-۱-میکرواستخراج با حلال به کمک فیبر تو خالی.....
۳۲	۲-۳-۷-۱-میکرواستخراج با حلال به روش مستقیم و فضا فوقانی.....
۳۳	۴-۷-۱-انتخاب نمونه های حقیقی.....
۳۵	۸-۱-بحث و نتیجه گیری.....
۳۵	۱-۸-۱-انتخاب حلال استخراجی.....
۳۸	۲-۸-۱-بهینه سازی همزمان با روش سادکی.....
۴۴	۳-۸-۱-بررسی کارایی روش.....
۴۶	۴-۸-۱-آنالیز نمونه های حقیقی.....
۴۶	۵-۸-۱-مقایسه HF-LPME با دو روش HS-SDME و D-SDME.....
۵۱	۹-۱-نتیجه گیری.....
۵۵	۱۰-۱-مراجع.....

فصل دوم: توسعه و کاربرد DLLME برای اندازه گیری سورفکتانت های آنیونی و کاتیونهای فلزی

۵۶سنگین
۵۷۱-۲-مقدمه
۵۷۱-۱-۲- میکرو استخراج مایع - مایع پخشی
۵۹۲-۱-۲- روابط تئوری
۶۱۳-۱-۲- ویژگیهای حلال استخراجی
۶۲۴-۱-۲- نمونه های قابل استخراج
۶۳۵-۱-۲- سازگاری با روشهای دستگاهی
۶۳۶-۱-۲- مقایسه روش
۶۶۲-۲- پیش تغلظ و استخراج سورفکتانت های آنیونی
۶۶۱-۲-۲- اهمیت اندازه گیری
۶۸۲-۲-۲- بخش تجربی
۶۸۱-۲-۲-۲- محلولها
۶۹۲-۲-۲-۲- وسایل
۷۰۳-۲-۲-۲- دستگاهها
۷۱۴-۲-۲-۲- روش کار
۷۲۳-۲-۲- بحث و نتیجه گیری
۷۲۱-۳-۲-۲- انتخاب نوع سل و طول موج
۷۳۲-۳-۲-۲- تاثیر نوع و حجم حلال استخراج کننده
۷۴۳-۳-۲-۲- تاثیر نوع و حجم حلال پخش کننده
۷۶۴-۳-۲-۲- تاثیر غلظت متیلن بلو
۷۸۵-۳-۲-۲- تاثیر زمان تشکیل کمپلکس و زمان استخراج
۸۰۶-۳-۲-۲- تاثیر نمک
۸۰۷-۳-۲-۲- تاثیر pH
۸۰۸-۳-۲-۲- تعیین ارقام شایستگی روش
۸۱۱-۸-۳-۲-۲- محدوده خطی
۸۲۲-۸-۳-۲-۲- حد تشخیص
۸۴۳-۸-۳-۲-۲- دقت روش
۸۴۴-۸-۳-۲-۲- فاکتور تغلیظ
۸۶۹-۳-۲-۲- مقایسه روش
۸۶۱۰-۳-۲-۲- بررسی مزاحمت ها
۸۷۱۱-۳-۲-۲- بررسی نمونه های حقیقی
۸۹۳-۲- اندازه گیری کاتیونهای فلزات سنگین

۸۹۱-۳-۲-مقدمه.....
۸۹۱-۳-۲-معرفی روش DLLME-SFD.....
۹۰۲-۱-۳-۲-اهمیت اندازه گیری.....
۹۱۲-۳-۲-بخش تجربی.....
۹۱۱-۲-۳-۲-تهیه محلولها و استانداردها.....
۹۲۲-۲-۳-۲-روش کار.....
۹۵۳-۳-۲-بحث و نتیجه گیری.....
۹۵۱-۳-۳-۲-بهینه سازی شرایط دستگاهی.....
۹۵۱-۱-۳-۳-۲-ارتفاع مشاهده.....
۹۷۲-۱-۳-۳-۲-فشار مهپاش.....
۹۷۳-۱-۳-۳-۲-توان منبع.....
۹۸۲-۳-۳-۲-بهینه سازی شرایط پیش تغلیظ.....
۹۹۳-۳-۳-۲-استراتژی بهینه سازی.....
۱۰۱۴-۳-۳-۲-طراحی اولیه.....
۱۰۷۵-۳-۳-۲-طراحی بهینه سازی به روش CCD.....
۱۱۳۶-۳-۳-۲-نتایج و بحث آماری.....
۱۲۸۷-۳-۳-۲-بررسی مزاحمت ها.....
۱۲۹۸-۳-۳-۲-کارایی تجزیه ای روش.....
۱۳۳۹-۳-۳-۲-آنالیز نمونه های حقیقی.....
۱۳۵۴-۳-۲-نتیجه گیری.....
۱۳۹۴-۲-مراجع.....
۱۴۲فصل سوم: حلالیت برخی داروها و رنگدانه ها در SC-CO ₂
۱۴۳۱-۳-مقدمه.....
۱۴۳۱-۱-۳-نقش SC-CO ₂ در شیمی سبز.....
۱۴۴۱-۱-۳-نقش SC-CO ₂ در تولید نانو دارو.....
۱۴۴۱-۲-۱-۳-روشهای تولید نانو ذرات.....
۱۴۵۲-۲-۱-۳-کاربرد در تولید نانو دارو.....
۱۴۵۳-۱-۳-روشهای اندازه گیری حلالیت.....
۱۴۶۴-۱-۳-بررسی صحت داده ها.....
۱۴۷۱-۴-۱-۳-مدل های نیمه تجربی.....
۱۵۲۲-۴-۱-۳-مدل های تجربی.....
۱۵۲۳-۴-۱-۳-شبکه عصبی.....
۱۵۴۱-۳-۴-۱-۳-معرفی نرون خطی.....

۱۵۶۳-۱-۴-۲-روش پرسپترون.....
۱۶۲۳-۲-بررسی حلالیت استاتین ها (ضد کلسترول).....
۱۶۲۳-۲-۱-اهمیت داروهای ضد کلسترول.....
۱۶۴۳-۲-۲-بخش تجربی.....
۱۶۴۳-۲-۱-مواد مورد نیاز.....
۱۶۴۳-۲-۲-سیستم اندازه گیری حلالیت.....
۱۶۵۳-۲-۳-روش اندازه گیری حلالیت.....
۱۶۸۳-۲-۴-آنالیز نمونه های جمع آوری شده.....
۱۶۸۳-۲-۳-بحث و بررسی نتایج.....
۱۶۸۳-۲-۱-بررسی حلالیت استاتین ها.....
۱۶۹۳-۲-۲-بررسی اثر دما و فشار.....
۱۷۳۳-۲-۳-همبستگی داده های تجربی.....
۱۷۷۳-۳-بررسی حلالیت سه آزو رنگ.....
۱۷۷۳-۱-بخش تجربی.....
۱۷۷۳-۱-۱-مواد مورد نیاز.....
۱۸۱۳-۲-بحث و بررسی نتایج.....
۱۸۱۳-۲-۱-بررسی حلالیت رنگدانه ها.....
۱۸۱۳-۲-۲-بررسی اثر دما و فشار.....
۱۸۱۳-۲-۳-همبستگی داده های تجربی.....
۱۸۵۳-۴-بررسی حلالیت سه نمونه داروی ضد سرطان.....
۱۸۵۳-۴-۱-اهمیت داروهای بکار رفته.....
۱۸۶۳-۴-۲-بخش تجربی.....
۱۸۶۳-۴-۱-مواد مورد نیاز.....
۱۸۶۳-۴-۳-بحث و بررسی نتایج.....
۱۹۳۳-۵-پیشگویی حلالیت ترکیبات با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی.....
۱۹۳۳-۵-۱-مقدمه.....
۱۹۴۳-۵-۲-روش های پارامتری.....
۱۹۵۳-۵-۱-انتخاب سری داده ها.....
۱۹۵۳-۵-۲-محاسبه توصیف کننده ها.....
۱۹۶۳-۵-۳-تجزیه و تحلیل ارزیابی آماری.....
۱۹۶۳-۵-۴-آنالیز مدل های آماری و انتخاب مدل.....
۱۹۷۳-۵-۲-ارزیابی مدل.....
۱۹۸۳-۵-۳-نرم افزارها.....

۱۹۸Hyperchem-۱-۳-۵-۳
۱۹۸گوسین-۲-۳-۵-۳
۱۹۹SPSS-۳-۳-۵-۳
۱۹۹دراگون-۴-۳-۵-۳
۲۰۱داده ها و روش شناسی-۴-۵-۳
۲۰۱سری داده ها-۱-۴-۵-۳
۲۰۲محاسبه توصیفگرها-۲-۴-۵-۳
۲۰۲انتخاب توصیفگرها-۳-۴-۵-۳
۲۰۴دلایل انتخاب توصیفگرها-۴-۴-۵-۳
۲۰۷بحث و نتیجه گیری-۵-۵-۳
۲۰۷مدل شبکه عصبی-۱-۵-۵-۳
۲۱۳نتیجه گیری-۶-۵-۳
۲۱۴مراجع-۶-۳

فصل اول

استخراج تعدادی از آلاینده‌های گوگرددار از
نمونه‌های آبی با استفاده از روش ریزاستخراج با
حلال با کمک فیبر توخالی (HF-LPME) و

اندازه‌گیری

با GC - FPD و GC - MS

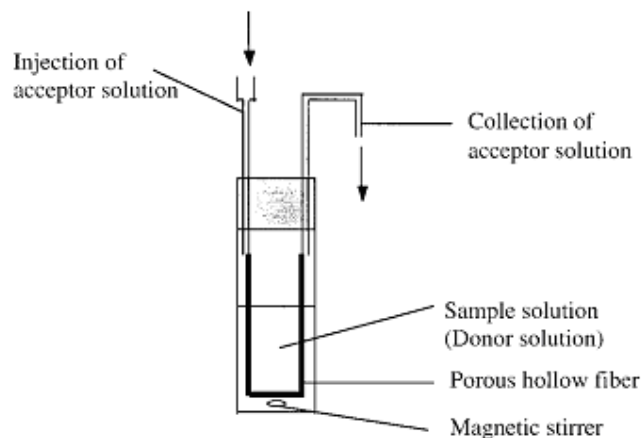
۱-۱- مقدمه

در ادامه‌ی توسعه روش‌های ریز استخراج با حلال، روش ریز استخراج با حلال بر پایه‌ی استفاده از فیبرهای توخالی در سال ۱۹۹۹ توسط راسموسن^۱ و همکارانش ابداع شد [۱]. در این روش از یک فیبر توخالی استفاده می‌شود به این ترتیب که نخست، یک انتهای فیبر با حرارت بسته شده و به داخل حلال استخراجی وارد می‌شود و یا اینکه داخل آن را توسط سرنگ با حلال پر می‌کنند، سپس آن را به داخل محلول نمونه وارد می‌کنند به صورتی که طرف بسته فیبر به سمت پایین و داخل محلول قرار می‌گیرد. پس از گذشت مدت زمان مشخص، مقداری از حلال استخراج کننده داخل فیبر توسط یک میکرو سرنگ به دستگاه اندازه‌گیری تزریق می‌گردد. اساس این روش بر قرار گرفتن میکرو حلال استخراجی (غیرامتزاج‌پذیر با آب) در داخل و جداره یک فیبر توخالی (با جداره متخلخل) استوار است. مهمترین مزیت استفاده از فیبر توخالی در میکرو استخراج، افزایش نسبت سطح به حجم و بالا بردن راندمان استخراج و کاهش زمان استخراج است. در اولین کار صورت گرفته با فیبر توخالی [۱]، ترکیب مورد آنالیز، متآمفتامین بود و دستگاه کاپیلاری الکتروفورز

¹ Rasmussen

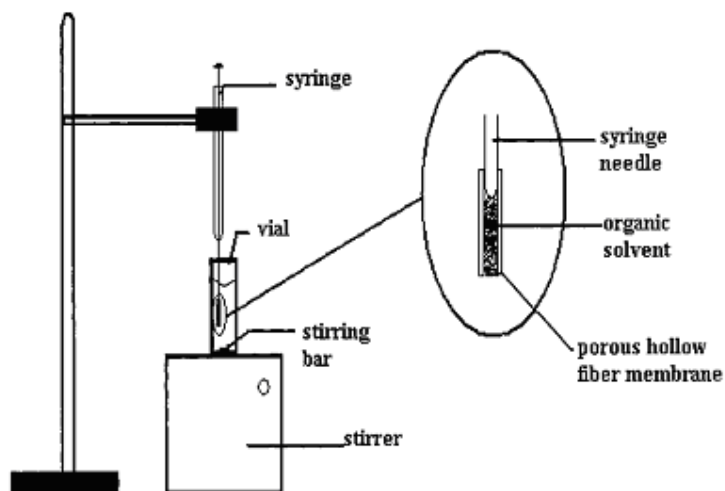
(CE) برای اندازه‌گیری نمونه استخراج شده از بافت‌های بیولوژیک مانند ادرار و پلاسما مورد استفاده قرار گرفت. شکل (۱-۱) نمایی از این سیستم را نشان می‌دهد. روش فوق زمینه را برای استفاده فیبرهای توخالی در روش LPME فراهم ساخت که این روش‌ها تحت عنوان کلی HF-LPME نامیده شدند.

آقای راسموسن و همکارانش از این روش برای استخراج تری آزین‌ها از نمونه‌های آبی استفاده کردند [۲]. سرنگ از یک حلال آلی مناسب پر شده و یک قطعه ۱ تا ۲ سانتیمتری از فیبر توخالی به انتهای سرنگ متصل شد. سپس حلال آلی درون سرنگ به داخل فیبر تزریق شد. فیبر در داخل محلول آبی قرار گرفته و مطابق شکل (۱-۲) استخراج انجام شد. بعد از انجام استخراج، نمونه از داخل فیبر به داخل سرنگ کشیده شده و به دستگاه GC تزریق شد.



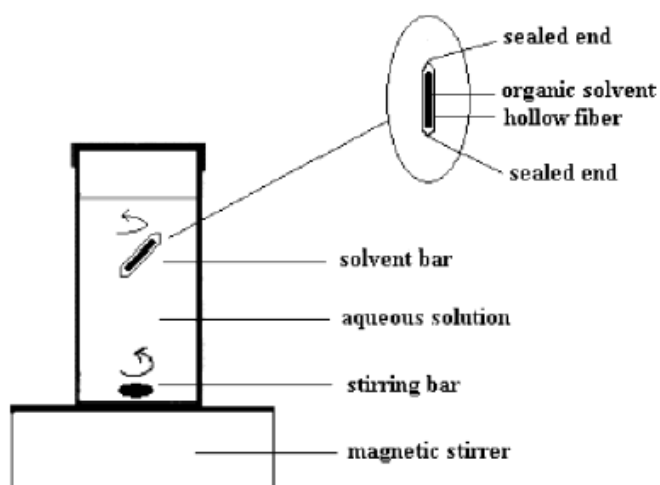
شکل ۱-۱. ریز استخراج بر پایه استفاده از فیبر توخالی (روش سه فازی)

شکل دیگری از HF-LPME روش ریزاستخراج با میله حلال (solvent bar microextraction) است. آقای لی و همکارانش برای اولین بار این روش را گزارش دادند [۳]. یک انتهای فیبر ۳ سانتیمتری با کمک حرارت بسته شد و حلال آلی مناسب توسط یک سرنگ به داخل فیبر تزریق و انتهای دیگر نیز بسته شد.



شکل ۱-۲. سیستم ریز استخراج بر پایه استفاده از فیبر توخالی (سیستم دوفازی مستقیم)

انتهای دیگر فیبر نیز بسته شده و در حالی که نمونه آبی بوسیله یک همزن مغناطیسی هم زده می‌شد فیبر حاوی حلال درون آن قرار داده شد. بعد از اتمام استخراج، یک انتهای فیبر بریده شده و حلال آلی درون فیبر توسط یک سرنگ جمع آوری و به دستگاه GC تزریق گردید (شکل ۱-۳).

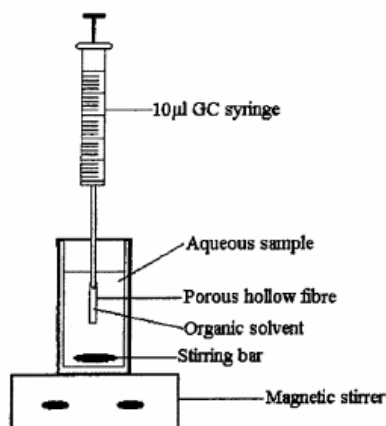


شکل ۱-۳. سیستم ریز استخراج با میله

تکنیک HF-LPME برای اولین بار توسط Lee و Zhao به صورت نیمه اتوماتیک درآمد [۴]. در این روش، انتهای پلانگر به یک سیستم اتوماتیک متصل شد، طوری که به صورت متناوب پلانگر بالا و پایین رفته و حلال آلی از داخل فیبر به درون سرنگ کشیده شده و درون فیبر از نمونه آبی پر می‌شد. بعد از یک وقفه دوباره حلال آلی به داخل فیبر رانده شده و نمونه آبی را از داخل فیبر به بیرون هدایت می‌کند. با مقایسه این روش با مشابه استاتیک در زمان‌های استخراجی برابر، فاکتور تغلیظ دو برابر با RSDهای کمتر بدست آمد.

۱-۲- اصول استخراج

در روش HF-LPME، غشای مورد استفاده به عنوان یک سد متخلخل بین دو فاز عمل می‌کند. فاز آلی یک سمت و داخل فیبر (سیستم دو فازی) و یا تنها داخل منافذ غشای متخلخل (سیستم سه فازی) قرار می‌گیرد و فاز آبی، بیرون فیبر (در سیستم دو فازی) و یا هم داخل فیبر و هم بیرون فیبر (در سیستم سه فازی) قرار دارد. بنابراین می‌توان گفت که تمام معادلات حاکم بر این نوع استخراج که نمونه‌ای از آن در شکل ۱-۴ دیده می‌شود، از نوع معادلات مورد استفاده در میکرو استخراج مایع-مایع می‌باشد.



شکل ۱-۴ طرحی از سیستم ریزاستخراج با فاز مایع به کمک فیبر توخالی