

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
وَأَنْتَ اللَّهُمَّ
مُحَمَّدٌ



دانشکده علوم پایه

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای ابوالفضل صالح رساله واحدی خود را با عنوان: «معرفی و توسعه یک روش جدید میکرو استخراج بر پایه پخش حلال آلی با امواج اولترا سونیک برای استخراج و اندازه گیری برخی از آلاینده ها در محیط های آبی» در تاریخ ۸۹/۱۱/۱۲ 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.

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیات داوران
	استاد	آقای دکتر ید ا... یمنی	۱- استاد راهنما
	استاد	آقای دکتر نادر علیزاده مطلق	۲- استاد ناظر داخلی
	استاد	آقای دکتر میر فضل ا... موسوی	۳- استاد ناظر داخلی
	استادیار	آقای دکتر شهاب شریعتی	۴- استاد ناظر خارجی
	استاد	آقای دکتر علی جباری	۵- استاد ناظر خارجی
	استاد	آقای دکتر نادر علیزاده مطلق	۶- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی



بسمه تعالی

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 _____ است که در سال ۱۳۸۹ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر میرزا علی محمدی، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر _____ و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر _____ از آن دفاع شده است.»

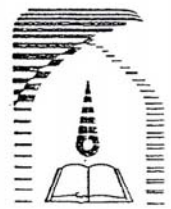
ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

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، معادله وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب ابوالفضل صالح دانشجوی رشته شیمی - کجور مقطع دکتری تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: ابوالفضل صالح
تاریخ و امضا: ۱۳۸۹، ۱۱، ۲۳



دانشگاه تربیت مدرس
معاونت پژوهشی

بسم تعالی
جمهوری اسلامی ایران

شماره
تاریخ
پیوست

آیین نامه 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 عنوان پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی یا 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 یا 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 آئین نامه 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 باید با هماهنگی اسناد 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.

«اینجانب..... دانشجوی رشته..... در روز..... ورودی سال تحصیلی..... مقطع.....»
دانشکده..... متعهد می‌شوم کلیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضاء:
تاریخ: ۸۹/۱۱/۱

تهران، خیابان آل‌سیدین
مردون پستی: ۲۱۸-۱۱۱۵
تلفن: ۸۸۰۰۱۰۰۱
دورنگار: ۸۸۰۰۵۰۳۵
res@modares.ac.ir
www.modares.ac.ir



دانشکده علوم پایه

رساله دکتری شیمی (تجزیه)

عنوان

معرفی و توسعه یک روش جدید میکرواستخراج بر پایه پخش حلال آلی با امواج
اولتراسونیک برای استخراج و اندازه‌گیری برخی از آلاینده‌ها در محیط‌های آبی

نگارش

ابوالفضل صالح

استاد راهنما

دکتر یدالله یمینی

بهمن ۱۳۸۹

تقدیم به

روان پاک شهدای این مرز و بوم

تقدیر و تشکر

از استاد مهربان، پرتلاش و دلسوزم جناب آقای دکتر یدالله یمینی که در طول دوره‌ی تحصیل اینجانب در مقاطع کارشناسی ارشد و دکتری با پشتیبانی‌های علمی، معنوی و حمایت‌های بی‌دریغشان مرا در پیمودن این راه دشوار یاری نمودند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنم و شاگردی ایشان را از افتخارات زندگی خود می‌دانم.

از اساتید گرانقدر آقایان دکتر میرفضل الله موسوی، دکتر نادر عزیزاده مطلق، دکتر شهاب شریعتی و دکتر علی جباری که زحمت داوری رساله را بر عهده گرفته و در جلسه دفاع اینجانب شرکت کردند بسیار سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر یانسون (J.Å. Jansson) به خاطر پذیرش اینجانب به عنوان محقق بازدید کننده در دانشگاه لوند (سوئد) و در اختیار قرار دادن تمامی امکانات موجود در گروه شیمی تجزیه آن دانشگاه برای پیشبرد اهداف تحقیقاتی اینجانب و همچنین به خاطر راهنمایی‌های ارزشمند ایشان در این دوره، صمیمانه سپاسگزارم.

از دوستان عزیزم بویژه دکتر محمد فرجی، دکتر محمد رضایی، دکتر سعید یآوری، دکتر محمد آقامحمدی، دکتر محمد حجتی و دکتر علی کیانی و خانم‌ها مهناز قمبریان، پروین شهدوستی و الهام طهماسبی و آقایان علی اسرافیلی، شهرام صیدی، کاظم جوان و مرتضی مرادی که در طول این دوره از کمک‌های ایشان بهره‌مند گردیدم، صمیمانه سپاسگزارم.

چکیده

در بخش یکم از فصل نخست، یک روش میکرواستخراج مایع پخشی با امواج اولتراسونیک بر اساس به‌کارگیری حلال‌های آلی با چگالی کمتر از آب معرفی شد. روش پیشنهادی برای استخراج و اندازه‌گیری هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) در نمونه‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. چهارده میکرولیتر تولوئن به آهستگی به داخل ظرف استخراج-سانتریفوژ ویژه، حاوی نمونه آبی در حالی تزریق شد که در داخل حمام آبی اولتراسونیک قرار داشت. بعد از این که حلال به طور کامل به امولسیون در فاز آبی تبدیل شد، با استفاده از سانتریفوژ فازها از یکدیگر جدا شدند و دو میکرولیتر از فاز آلی شناور در سطح نمونه به دستگاه GC-FID تزریق شد. پارامترهای موثر بر فرایندهای امولسیون سازی، استخراج و شکستن امولسیون مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفتند. در شرایط بهینه فاکتورهای تغلیظ در گستره ۱۷۷۶ تا ۲۷۱۴ بدست آمد. قابلیت کاربرد روش در استخراج و اندازه‌گیری PAHs در نمونه‌های آبی حقیقی به طور موفقیت آمیزی ارزیابی شد.

در بخش دوم، روش پیشنهادی برای استخراج و اندازه‌گیری برخی از نگهدارنده‌ها (سدیم بنزوات، پاراهیدروکسی بنزوئیک اسید و پارابن‌ها) در نمونه‌های حقیقی مختلف به‌کار گرفته شد. چهل میکرولیتر از محلول الیکویت ۳۳۶ در ۱-اکتانول (۵٪ w/v) به آهستگی به داخل ظرف استخراج-سانتریفوژ حاوی ۱۲ mL از نمونه در حالی تزریق شد که در داخل حمام اولتراسونیک قرار داشت. بعد از عمل سانتریفوژ و جدا کردن دو فاز، حلال آلی شناور در سطح نمونه با یک سرنگ HPLC جمع آوری و به داخل لوپ تزریق دستگاه HPLC-UV تزریق شد. در شرایط بهینه، فاکتورهای تغلیظ در گستره ۱۰۹ تا ۴۹۰ به‌دست آمد. در نهایت قابلیت کاربرد روش پیشنهادی در استخراج و اندازه‌گیری ترکیبات مورد نظر در نمونه‌های آبی، مواد آرایشی و بهداشتی و نوشیدنی‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

در بخش سوم، روش پیشنهادی برای استخراج برخی علف‌کش‌های کلردار اسیدی (CPAs) در نمونه‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. استخراج تقریباً مشابه آنچه در بخش‌های پیشین ذکر شد انجام گردید. در این

پروژه از تکنیک مشتق سازی مستقیم در محل تزریق برای استرسازی اسیدهای مورد نظر با استفاده از عامل زوج یون تترابوتیل آمونیوم کلراید، بعد از استخراج، استفاده گردید. پارامترهای مشتق سازی و استخراج مورد ارزیابی و بهینه سازی قرار گرفتند و در شرایط بهینه فاکتورهای تغلیظ تا ۷۶۸ برای ترکیبات مورد نظر ثبت شد. قابلیت کاربرد روش در استخراج و اندازه گیری CPAs در نمونه آب‌های طبیعی به طور موفقیت آمیزی مورد ارزیابی قرار گرفت.

در فصل دوم، بخش نخست، یک روش برای تعیین کمی داروهای ضد التهاب غیر استروئیدی (NSAIDs) در نمونه‌های لجن فاضلاب ارائه و معتبرسازی شد. ترکیبات مورد نظر با استفاده از روش استخراج با آب در دما و فشار بالا (PHWE)، استخراج و با استفاده از روش سه فازی میکرواستخراج مایع با فیبرهای توخالی (-HF LPME) خالص سازی و تغلیظ شدند. محلول حاصل از خالص سازی و تغلیظ برای آنالیز به دستگاه LC-ESI-MS تزریق شد. بازیابی‌های استخراج برای نمونه‌های غنی شده در گستره ۱۰۱ تا ۱۰۹٪ بود در حالی که بازیابی‌های استخراج برای آنالیت‌های بومی در گستره ۳۸/۹ تا ۹۰/۳٪ به دست آمد. در شرایط بهینه در مرحله خالص سازی و تغلیظ، فاکتورهای تغلیظ در گستره ۹۴۷ تا ۱۲۱۳ بدست آمد. اثر بافت بر روی یونی شدن داروها در LC-ESI-MS نیز مورد بررسی قرار گرفت (۸/۹- تا ۱۴/۶+). در نهایت، روش پیشنهادی برای تعیین کمی NSAIDs در نمونه‌های لجن هضم شده یک تصفیه خانه فاضلاب به طور موفقیت آمیزی مورد استفاده قرار گرفت.

در بخش دوم، یک روش حساس بر اساس میکرواستخراج مایع دو فازی با فیبر توخالی برای استخراج مقادیر بسیار ناچیز سلنیوم (IV) در نمونه‌های آبی و بیولوژیکی و آنالیز آن با HPLC-UV معرفی و معتبرسازی شد. در این روش، سلنیوم (IV) موجود در نمونه با اورتوفیلین دی آمین در شرایط اسیدی واکنش داده شد تا مشتق پیازسلنول (جاذب تابش UV) حاصل شود. پیازسلنول با استفاده از روش دوفازی میکرواستخراج مایع با فیبر توخالی به درون بیست میکرولیتر ۱-اکتانول استخراج و با استفاده از HPLC-UV آنالیز شد.

پارامترهای موثر در استخراج، با روش طراحی آزمایش تاگوشی بهینه شدند. در شرایط بهینه، فاکتور تغلیظ ۱۳۰ برای پیازسلنول به دست آمد. در نهایت، قابلیت کاربرد روش پیشنهادی برای استخراج و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز سلنیوم (IV) در نمونه‌های پلاسما، ادرار و آب مورد ارزیابی قرار گرفت.

کلمات کلیدی: میکرواستخراج مایع پخشی با امواج اولتراسونیک، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای، پارابن‌ها، کلروفنوکسی استیک اسیدها، میکرواستخراج مایع با فیبر توخالی، استخراج با آب در دما و فشار بالا، داروهای ضد التهاب غیر استروئیدی، لجن فاضلاب، سلنیوم (IV)، پیاز سلنول

فصل یکم.....	۱
میکرواستخراج مایع پخشی با امواج اولتراسونیک با استفاده از حلالهای آلی با چگالی کمتر از آب.....	۱
مقدمه.....	۲
۱-۱ کاربرد اولتراسونیک در شیمی تجزیه.....	۲
۱-۱-۱ استفاده از اولتراسونیک قبل از فرایند آنالیز.....	۴
۱-۱-۱-۱ تمیز سازی با اولتراسونیک.....	۴
۱-۱-۱-۲ گاز زدایی با اولتراسونیک.....	۴
۱-۱-۱-۳ اتم سازی با اولتراسونیک.....	۴
۱-۲ استفاده از اولتراسونیک در آماده سازی نمونه.....	۵
۱-۲-۱ هضم با اولتراسونیک.....	۵
۱-۲-۱-۱ استخراج مایع-جامد با اولتراسونیک.....	۷
۱-۲-۱-۲ تولید دوغاب با اولتراسونیک.....	۸
۱-۳ استفاده از اولتراسونیک در نمونه‌های مایع.....	۸
۱-۴ نمونه‌های غیر همگن.....	۹
۱-۵ استفاده از اولتراسونیک در بهبود تشخیص.....	۱۰
۱-۶ تکنیک‌های تشخیص بر اساس اولتراسونیک.....	۱۱
۱-۷ استخراج مایع-مایع با امواج اولتراسونیک.....	۱۲
۱-۲ اندازه گیری PAHs در نمونه های آب به روش میکرواستخراج مایع پخشی با امواج اولتراسونیک.....	۱۶
۱-۲-۱ مواد، تجهیزات و روش های مورد استفاده.....	۱۶
۱-۱-۲-۱ مواد مورد استفاده.....	۱۶
۱-۲-۲-۱ تجهیزات مورد استفاده.....	۱۷
۱-۲-۲-۱ میکرواستخراج مایع پخشی با امواج اولتراسونیک.....	۱۷
۱-۲-۲-۱ نتایج و بحث.....	۱۹
۱-۲-۲-۱-۱ اثر حلال استخراجی.....	۲۰
۱-۲-۲-۲-۱ اثر زمان سانتریفوژ.....	۲۲
۱-۲-۲-۳-۱ اثر قدرت یونی نمونه.....	۲۲
۱-۲-۲-۴-۱ اثر حجم حلال استخراجی.....	۲۴
۱-۲-۲-۵-۱ اثر دما بر روی فرایند پخش و استخراج.....	۲۵
۱-۲-۲-۶-۱ اثر زمان تعادل.....	۲۶
۱-۲-۲-۷-۱ ارزیابی تجزیه‌ای روش.....	۲۷
۱-۲-۲-۷-۱-۱ کارایی تجزیه‌ای روش.....	۲۷
۱-۲-۲-۷-۲-۱ آنالیز نمونه های حقیقی.....	۳۱
۱-۲-۳-۱ نتیجه گیری.....	۳۲

۳-۱	اندازه گیری برخی از نگهدارنده ها در مواد آرایشی، نوشیدنی ها و نمونه های آب به روش میکرواستخراج مایع پخشی با امواج اولتراسونیک	۳۴
۱-۳-۱	مواد، تجهیزات و روش های مورد استفاده	۳۷
۱-۱-۳-۱	مواد مورد استفاده	۳۷
۲-۱-۳-۱	تجهیزات مورد استفاده	۳۷
۳-۱-۳-۱	نمونه برداری و آماده سازی نمونه ها	۳۸
۴-۱-۳-۱	روش میکرواستخراج مایع پخشی با امواج اولتراسونیک	۳۹
۲-۳-۱	نتایج و بحث	۴۰
۱-۲-۳-۱	اثر حلال استخراجی	۴۰
۲-۲-۳-۱	اثر pH نمونه	۴۱
۳-۲-۳-۱	اثر قدرت یونی	۴۲
۴-۲-۳-۱	اثر غلظت عامل زوج یون	۴۴
۵-۲-۳-۱	اثر حجم حلال استخراجی	۴۵
۶-۲-۳-۱	اثر زمان سانتریفوژ	۴۶
۷-۲-۳-۱	ارزیابی تجزیه ای روش	۴۷
۱-۷-۲-۳-۱	کارایی تجزیه ای روش	۴۷
۲-۷-۲-۳-۱	آنالیز نمونه های حقیقی	۴۹
۳-۳-۱	نتیجه گیری	۵۳
۴-۱	استخراج و اندازه گیری علف کش های اسیدی در نمونه های آبی با روش میکرواستخراج مایع پخشی با امواج اولتراسونیک و مشتق سازی در محفظه تزریق GC	۵۴
۱-۴-۱	مقدمه	۵۴
۲-۴-۱	مواد، تجهیزات و روش های مورد استفاده	۵۶
۱-۲-۴-۱	مواد مورد استفاده	۵۶
۲-۲-۴-۱	تجهیزات مورد استفاده	۵۶
۳-۲-۴-۱	روش استخراج USAEME و مشتق سازی در محفظه تزریق	۵۷
۳-۴-۱	نتایج و بحث	۵۷
۱-۳-۴-۱	بهینه سازی شرایط مشتق سازی در محفظه تزریق	۶۱
۲-۳-۴-۱	بهینه سازی شرایط استخراج	۶۴
۳-۳-۴-۱	ارزیابی تجزیه ای روش	۷۶
۱-۳-۳-۴-۱	کارایی تجزیه ای روش	۷۶
۲-۳-۳-۴-۱	آنالیز نمونه های حقیقی	۷۷
۳-۴-۱	نتیجه گیری	۸۱
	فصل دوم	۸۳
	میکرواستخراج مایع دو و سه فازی با فیبرهای متخلخل توخالی	۸۳

۱-۲	میکرواستخراج سه فازی با فیبرهای توخالی بعد از استخراج با آب در فشار و دمای بالا برای اندازه گیری داروهای ضد التهاب غیر استروئیدی در لجن فاضلاب.	۸۴
۱-۱-۲	مقدمه	۸۴
۱-۱-۱-۲	مقدمه ای بر روش استخراج با آب در فشار و دمای بالا	۸۸
۲-۱-۲	مواد، تجهیزات و روش های مورد استفاده	۹۳
۱-۲-۱-۲	مواد مورد استفاده	۹۳
۲-۲-۱-۲	نمونه برداری	۹۳
۳-۲-۱-۲	استخراج با آب در فشار و دمای بالا	۹۴
۴-۲-۱-۲	مرحله تمیزسازی و تغلیظ	۹۵
۵-۲-۱-۲	ارزیابی تجزیه‌ای روش	۹۶
۶-۲-۱-۲	آنالیز با LC-ESI-MS	۹۹
۳-۱-۲	نتایج و بحث	۱۰۰
۱-۳-۱-۲	بهینه سازی روش LC-MS	۱۰۰
۲-۳-۱-۲	بهینه سازی روش استخراج با آب در فشار و دمای بالا	۱۰۷
۳-۳-۱-۲	بهینه سازی مرحله تمیز سازی و تغلیظ (HF-LPME)	۱۱۱
۴-۳-۱-۲	ارزیابی تجزیه‌ای روش	۱۱۳
۵-۳-۱-۲	کاربرد روش	۱۲۱
۴-۱-۲	نتیجه گیری	۱۲۶
۲-۲	میکرواستخراج مایع دو فازی با فیبرهای متخلخل توخالی برای استخراج و اندازه گیری سلنیوم(IV) در مایعات بیولوژیکی	۱۲۷
۱-۲-۲	مقدمه	۱۲۷
۲-۲-۲	مواد، تجهیزات و روش های مورد استفاده	۱۳۰
۱-۲-۲-۲	مواد مورد استفاده	۱۳۰
۲-۲-۲-۲	تجهیزات	۱۳۰
۳-۲-۲-۲	مشق سازی سلنیوم(IV) در نمونه	۱۳۲
۴-۲-۲-۲	روش استخراج	۱۳۲
۳-۲-۲	نتایج و بحث	۱۳۳
۱-۳-۲-۲	اثر حلال استخراجی	۱۳۵
۲-۳-۲-۲	طراحی آزمایش و آنالیز نتایج	۱۳۵
۱-۲-۳-۲-۲	اثر قدرت یونی	۱۳۶
۲-۲-۳-۲-۲	اثر حجم حلال آلی	۱۳۸
۳-۲-۳-۲-۲	اثر سرعت همزدن محلول نمونه	۱۳۸
۴-۲-۳-۲-۲	اثر زمان استخراج	۱۳۹
۵-۲-۳-۲-۲	اثر pH نمونه	۱۳۹
۳-۳-۲-۲	مطالعه اثر یون های مزاحم	۱۴۰

- ۱۴۲ ۴-۳-۲-۲-۲ ارزیابی تجزیه‌ای روش
- ۱۴۲ ۱-۴-۳-۲-۲ کارایی تجزیه ای
- ۱۴۴ ۲-۴-۳-۲-۲ اندازه‌گیری سلنیوم(IV) در نمونه های آب، پلاسما و ادرار
- ۱۴۶ ۴-۲-۲ نتیجه گیری

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱-۱ - ۱- مراحل اولی از فرایند تجزیه‌ای که در آن از امواج اولتراسونیک استفاده می‌شود. ۳
- شکل ۱-۲-۱ - ۱- نمایش شماتیک USAEME با استفاده از حلال آلی سبکتر از آب. ۱۸
- شکل ۱-۲-۱ - ۲- تاثیر نوع حلال آلی بر روی کارایی استخراج. ۲۱
- شکل ۱-۲-۱ - ۳- اثر زمان سانتریفوژ بر روی حجم جمع شده تولوئن. ۲۲
- شکل ۱-۲-۱ - ۴- تاثیر غلظت نمک در نمونه بر روی کارایی استخراج PAHs. ۲۴
- شکل ۱-۲-۱ - ۵- اثر حجم حلال آلی بر روی میزان تغلیظ PAHs. ۲۵
- شکل ۱-۲-۱ - ۶- اثر دما بر روی کارایی استخراج PAHs. ۲۶
- شکل ۱-۲-۱ - ۷- اثر زمان تعادل بر روی کارایی استخراج PAHs. ۲۷
- شکل ۱-۲-۱ - ۸- کروماتوگرام های GC-FID از نمونه آب دریا. ۳۲
- شکل ۱-۳-۱ - ۱- ساختار مولکولی ترکیبات مورد مطالعه. ۳۵
- شکل ۱-۳-۱ - ۲- اثر نوع حلال آلی بر روی کارایی استخراج. ۴۲
- شکل ۱-۳-۱ - ۳- اثر pH نمونه بر روی کارایی استخراج. ۴۳
- شکل ۱-۳-۱ - ۴- اثر قدرت یونی محلول نمونه بر روی سطوح زیر پیک ترکیبات مورد نظر. ۴۴
- شکل ۱-۳-۱ - ۵- اثر حجم حلال استخراجی بر روی تغلیظ ترکیبات مورد نظر. ۴۶
- شکل ۱-۳-۱ - ۶- کروماتوگرام های HPLC-UV از نمونه های غنی نشده و غنی شده نوشابه، فاضلاب و ۵۰
- شکل ۱-۱-۲ - ۱- طرح شماتیک از سیستم غیر تجاری استخراج با آب در فشار و دمای بالا. ۸۹
- شکل ۱-۱-۲ - ۲- طرح شماتیک از سیستم Dionex ASE 300. ۹۰
- شکل ۱-۱-۲ - ۳- مراحل مختلف استخراج با حلال در فشار و دمای بالا با استفاده از دستگاه ASE 300. ۹۱
- شکل ۱-۱-۲ - ۴- نمودار سطوح زیر پیک NSAIDs بعد از انجام ۶ استخراج متوالی PHWE. ۹۸
- شکل ۱-۱-۲ - ۵- طیف جرمی مربوط به خط زمینه در مد اسکن کامل. ۱۰۱
- شکل ۱-۱-۲ - ۶- طیف جرمی کتوپروپون در سیستم ESI-MS. ۱۰۳
- شکل ۱-۱-۲ - ۷- طیف جرمی ناپروکسن در سیستم ESI-MS. ۱۰۳
- شکل ۱-۱-۲ - ۸- طیف جرمی دیکلوفناک در سیستم ESI-MS. ۱۰۳
- شکل ۱-۱-۲ - ۹- طیف جرمی ایبوپروفن در سیستم ESI-MS. ۱۰۳
- شکل ۱-۱-۲ - ۱۰- نمودار سطح زیر پیک بر حسب ولتاژ مخروط نمونه برای یون مولکولی و یون دختر کتوپروپون. ۱۰۴
- شکل ۱-۱-۲ - ۱۱- نمودار سطح زیر پیک بر حسب ولتاژ مخروط نمونه برای یون مولکولی و یون دختر ناپروکسن. ۱۰۴
- شکل ۱-۱-۲ - ۱۲- نمودار سطح زیر پیک بر حسب ولتاژ مخروط نمونه برای یون مولکولی و یون دختر دیکلوفناک. ۱۰۴
- شکل ۱-۱-۲ - ۱۳- نمودار سطح زیر پیک بر حسب ولتاژ مخروط نمونه برای یون مولکولی و یون دختر ایبوپروفن. ۱۰۴
- شکل ۱-۱-۲ - ۱۴- نمودار سیگنال به زمینه بر حسب ولتاژ مخروط نمونه برای یون مولکولی و یون دختر کتوپروپون. ۱۰۵
- شکل ۱-۱-۲ - ۱۵- نمودار سیگنال به زمینه بر حسب ولتاژ مخروط نمونه برای یون مولکولی و یون دختر ناپروکسن. ۱۰۵
- شکل ۱-۱-۲ - ۱۶- نمودار سیگنال به زمینه بر حسب ولتاژ مخروط نمونه برای یون مولکولی و یون دختر دیکلوفناک. ۱۰۵

- شکل ۱-۲-۱۷- نمودار سیگنال به زمینه بر حسب ولتاژ مخروط نمونه برای یون مولکولی و یون دختر ایوپروفن..... ۱۰۵
- شکل ۱-۲-۱۸- کروماتوگرامهای LC-ESI-MS حاصل از آنالیز فاز نهایی استخراج PHWE-HF-LPME بر روی نمونه لجن فاضلاب غنی شده با مخلوط داروها..... ۱۰۶
- شکل ۱-۲-۱۹- کروماتوگرامهای LC-ESI-MS حاصل از آنالیز فاز نهایی استخراج PHWE-HF-LPME بر روی نمونه لجن فاضلاب غنی شده با مخلوط داروها..... ۱۰۶
- شکل ۱-۲-۲۰- نمونه کروماتوگرامهای حاصل از آنالیز مستقیم محلول استاندارد مخلوط NSAIDs..... ۱۰۷
- شکل ۱-۲-۲۱- اثر دمای استخراج بر روی بازیابی استخراج PHWE داروهای NSAIDs..... ۱۰۹
- شکل ۱-۲-۲۲- اثر pH استخراج بر روی بازیابی استخراج PHWE داروهای NSAIDs..... ۱۱۰
- شکل ۱-۲-۲۳- اثر افزایش NaCl بر روی استخراج داروها از محلول حاصل از PHWE به روش HF-LPME..... ۱۱۲
- شکل ۱-۲-۲۴- نمودار میزان استخراج داروها در زمانهای مختلف..... ۱۱۳
- شکل ۱-۲-۲۵- نمودار سطوح زیر پیک بر حسب تعداد استخراج های انجام شده بر روی ۱ g نمونه لجن فاضلاب..... ۱۱۵
- شکل ۱-۲-۲۶- نتایج بازیابی استخراج PHWE برای داروهای مورد نظر..... ۱۱۷
- شکل ۱-۲-۲۷- کروماتوگرامهای LC-ESI-MS مربوط به استخراجهای متوالی شماره ۱، ۲، ۳، ۱۳، ۱۴ و ۱۵ از یک نمونه لجن فاضلاب غنی نشده برای دیکلوفناک..... ۱۱۸
- شکل ۱-۲-۲۸- کروماتوگرامهای LC-ESI-MS مربوط به استخراجهای متوالی شماره ۱، ۲، ۳، ۱۳، ۱۴ و ۱۵ از یک نمونه لجن فاضلاب غنی نشده برای ایوپروفن..... ۱۱۸
- شکل ۱-۲-۲۹- منحنیهای کالیبراسیون برای تزریق مستقیم محلولهای استاندارد NSAIDs در مقایسه با منحنیهای کالیبراسیون حاصل از تزریق محلول های غنی شده بعد از استخراج..... ۱۲۱
- شکل ۱-۲-۳۰- کروماتوگرامهای LC-ESI-MS در مد SIM (در ماه آوریل)..... ۱۲۳
- شکل ۱-۲-۳۱- کروماتوگرامهای LC-ESI-MS در مد SIM (در ماه اوت)..... ۱۲۴
- شکل ۱-۲-۳۲- کروماتوگرامهای LC-ESI-MS در مد SIM (در ماه اکتبر)..... ۱۲۵
- شکل ۱-۲-۲-۱- طیف های UV-Vis از مخلوط اورتوفنیلین دی آمین و غلظت های مختلف سلنیوم(IV)..... ۱۳۴
- شکل ۱-۲-۲-۲- تاثیر پارامترهای مورد مطالعه بر روی HF-LPME سلنیوم(IV)..... ۱۳۷
- شکل ۱-۲-۲-۳- کروماتوگرام های HPLC-UV برای نمونه رقیق شده پلاسما..... ۱۴۵

فهرست جداول

- جدول ۱-۱-۱-۱- برخی از حلال های مورد استفاده در LLE و چگالی آنها..... ۱۵
- جدول ۱-۲-۱-۱- خواص فیزیکی-شیمیایی حلال های مورد مطالعه در این تحقیق..... ۲۱
- جدول ۱-۲-۱-۲- ارقام شایستگی روش USAEME-GC-FID برای تعیین کمی PAHs در آب..... ۲۹
- جدول ۱-۲-۱-۳- مقایسه روش پیشنهادی (USAEME-GC-FID) با سایر روشها برای تعیین PAHs در نمونه های آبی..... ۲۹
- جدول ۱-۲-۱-۴- نتایج بدست آمده برای آنالیز برخی از نمونه آبهای طبیعی با روش USAEME-GC-FID..... ۳۰
- جدول ۱-۳-۱-۱- ویژگی های روش پیشنهادی USAEME-HPLC-UV برای ترکیبات مورد نظر..... ۴۸
- جدول ۱-۳-۱-۲- مقایسه ویژگی های روش پیشنهاد شده با سایر روش های چاپ شده در مقالات..... ۴۸
- جدول ۱-۳-۱-۳- نتایج آنالیز نمونه های حقیقی (ادامه در صفحه بعد)..... ۵۱
- جدول ۱-۱-۲-۱- ضرایب تصحیح اثر اجزای بافت نمونه بر روی HF-LPME برای شش استخراج متوالی PHWE..... ۹۸
- جدول ۱-۲-۱-۲- ویژگی های کالیبراسیون برای داروهای مورد نظر در دستگاه LC-ESI-MS..... ۱۰۷
- جدول ۱-۲-۱-۳- نتایج بازیابی های استخراج NSAIDs از نمونه لجن فاضلاب برای مراحل PHWE و HF-LPME..... ۱۱۶
- جدول ۱-۲-۱-۴- ارقام شایستگی روش PHWE-HF-LPME-LC-MS برای اندازه گیری NSAIDs..... ۱۲۰
- جدول ۱-۲-۱-۵- مقایسه ویژگی های روش پیشنهادی با ویژگی های سایر روش های گزارش شده در مجلات معتبر..... ۱۲۰
- جدول ۱-۲-۲-۱- پارامترهای دستگاهی برای اندازه گیری سلیوم (IV) با استفاده از GF-AAS..... ۱۳۱
- جدول ۱-۲-۲-۲- طراحی آزمایش OA₁₆(4⁵) برای بهینه سازی روش HF-LPME برای استخراج سلیوم (IV)..... ۱۳۷
- جدول ۱-۲-۲-۳- نتایج آنالیز واریانس برای بهینه سازی میکرواستخراج سلیوم (IV)..... ۱۳۸
- جدول ۱-۲-۲-۴- اثر یون های خارجی بر روی مشتق سازی و استخراج سلیوم (IV)..... ۱۴۱
- جدول ۱-۲-۲-۵- ویژگی های روش پیشنهادی HF-LPME برای اندازه گیری کمی سلیوم (IV)..... ۱۴۳
- جدول ۱-۲-۲-۶- مقایسه روش پیشنهادی با روش های دیگر برای اندازه گیری سلیوم (IV)..... ۱۴۳
- جدول ۱-۲-۲-۷- مقایسه نتایج حاصل از روش HF-LPME-HPLC-UV و CPE-GF-AAS برای اندازه گیری سلیوم (IV) در نمونه های حقیقی..... ۱۴۵

فصل یکم

میکرواستخراج مایع پخشی با امواج اولتراسونیک با استفاده از حلالهای

آلی با چگالی کمتر از آب

مقدمه

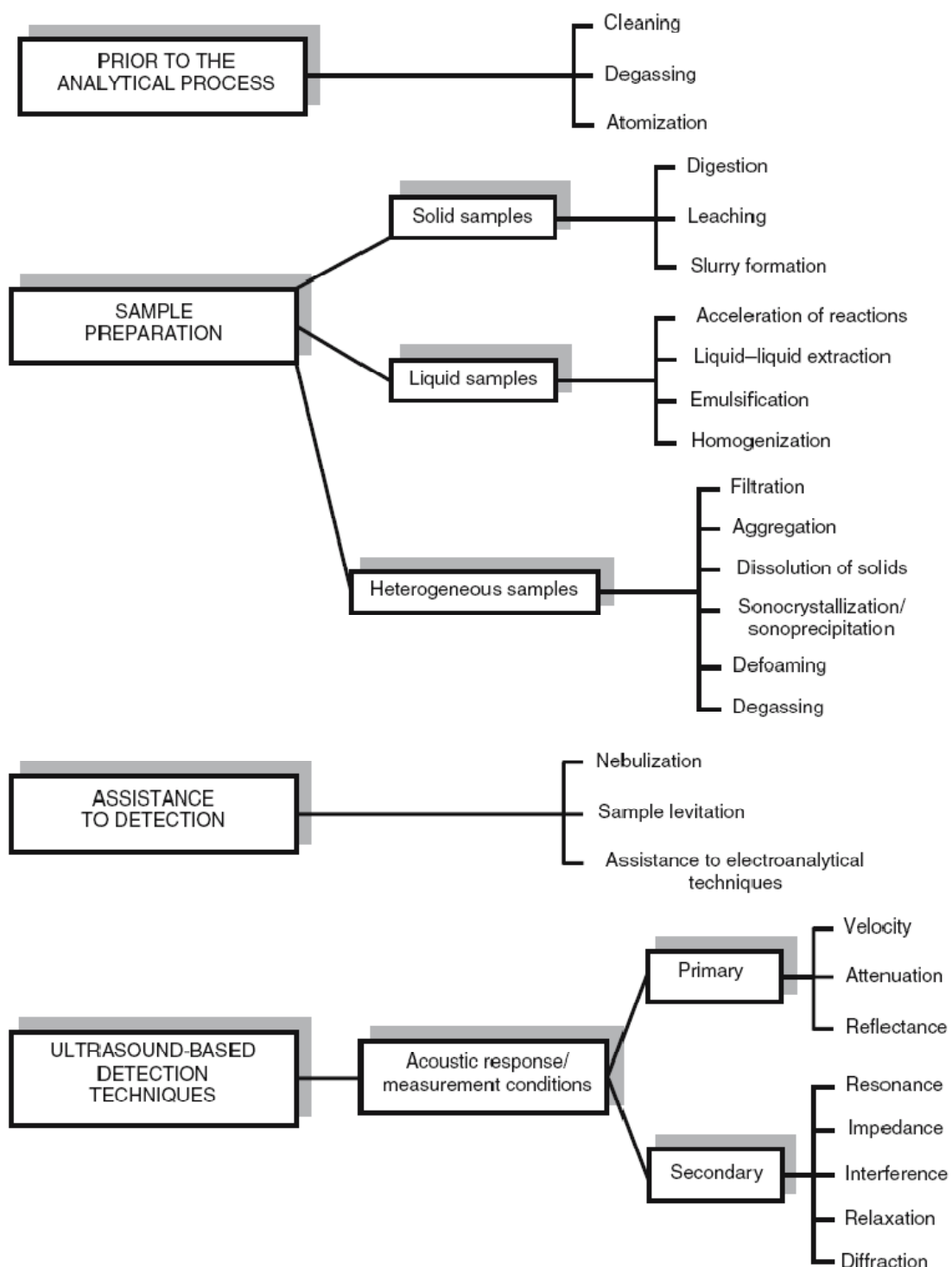
۱-۱- کاربرد اولتراسونیک در شیمی تجزیه

امواج اولتراسونیک همانند امواج صوتی ولی در گستره فرکانسی بالاتر از محدوده شنوایی انسان هستند که در حال حاضر با یک روند رو به رشدی در زمینه‌های مختلف مانند صنعت (تمیز سازی در اشل بزرگ، امولسیون سازی مواد آرایشی و غذا)، درمان (حذف سنگ کلیه بدون عمل جراحی، درمان آسیب‌های مربوط به تاندون‌ها، مونی‌تور کردن جنین در مراحل مختلف حاملگی)، مهندسی (برش آلیاژها، چسباندن پلاستیک‌ها^۱) و شیمی (سنتز مواد در ابعاد بسیار کوچک) مورد استفاده قرار می‌گیرد.

زمینه‌هایی که در آنها از اولتراسونیک استفاده می‌شود به دو گروه تقسیم بندی می‌شوند. گروه نخست شامل روش‌هایی است که از امواج اولتراسونیک برای القای تاثیرات فیزیکی یا شیمیایی بر محیط مورد نظر استفاده می‌کنند. در این روش‌ها از امواج اولتراسونیک با توان بالا و فرکانس کم، از ۲۰ kHz تا ۲ MHz، استفاده می‌شود. گروه دوم شامل روش‌هایی است که از امواج اولتراسونیک برای اندازه‌گیری، بدون ایجاد تغییر در محیط مورد نظر استفاده می‌کنند. در این روش‌ها از امواج اولتراسونیک با توان کم و فرکانس بالا، از ۵ MHz تا چندین GHz استفاده می‌شود. کاربردهای اولتراسونیک در شیمی تجزیه به طور عمده در دسته نخست قرار می‌گیرند به طوری که تعداد رو به افزایشی از روش‌های تجزیه‌ای با استفاده از اولتراسونیک تسهیل و کامل تر شده‌اند. از طرفی فعالیت تجزیه‌گرها در دسته دوم نیز منجر به ایجاد روش‌های آشکارسازی متنوعی بر اساس استفاده از امواج اولتراسونیک شده است. شکل ۱-۱-۱

¹ Plastic welding

مراحل مختلفی از روش‌های تجزیه‌ای را که در آنها می‌توان از امواج اولتراسونیک استفاده کرد نشان می‌دهد. همان طور که در شکل مشخص است، امواج اولتراسونیک را می‌توان قبل از شروع فرایند آنالیز، در حین آنالیز و در مرحله آشکارسازی استفاده کرد.



شکل ۱-۱-۱- مراحلی از فرایند تجزیه‌ای که در آن از امواج اولتراسونیک استفاده می‌شود.