

جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر ناچیز یون مس با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن، پوشش دار شده با مولکول نگاری پلیمری و اندازه گیری آن توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای

سید حسین هاشمی^{۱*}، مسعود کیخوائی^۲، مصطفی خواجه^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۳/۲۱

چکیده

در این مقاله، جداسازی یون‌های مس از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات پوشش داده شده با مولکول نگاری پلیمری انجام داده شد. نانو ذرات به روش سل-ژل تهیه و پوشش مولکول نگاری به روش پلیمریزاسیون رسوبی روی آنها قرار گرفت. پلیمر حاوی مس توسط پلیمریزاسیون رادیکال آزاد درون ظرف شیشه‌ای محتوی سولفات مس، مورین، ۴-وینیل پیریدین به عنوان مونومر، اتیلن گلیکول دی متا آکریلات به عنوان اتصال دهنده عرضی، ۲ و ۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل به عنوان شروع کننده تهیه شد. کمپلکس مس- مورین به عنوان مولکول الگو به کار رفت. اثرات مقدار pH، زمان جذب و واجذب و مقدار نسبت مولی لیگاند (مورین) به مس برای استخراج مس، بهینه‌سازی شده و به ترتیب ۵، ۲۵ و ۲۵ دقیقه و ۲ بدست آمد. اثر یون‌های مزاحم روی بازیابی استخراج مس بررسی شد. بازیابی استخراج مس با شویش توسط اسید کلریدریک دو مولار بیشتر از ۹۷ درصد بدست آمد. حد تشخیص روش برای مس ۰/۳۸ میکروگرم بر لیتر می‌باشد و گستره خطی دینامیکی در محدوده ۵ تا ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی (RSD) کمتر از ۵/۳ درصد بود. ضریب تغلیظ محاسبه شده برابر ۱۲۱ است. روش به طور موفقیت آمیز برای پیش تغلیظ و تعیین مس در چند نمونه آب بکار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: مس، نانو ذرات پوشش داده شده با مولکول نگاری پلیمری، اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای

^{۱*} نویسنده‌ی مسئول: استادیار شیمی، گروه شیمی دریا، دانشکده علوم دریا، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار؛ Email: H_hashemi_85@yahoo.com

^۲ استاد شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان

^۳ استاد شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زابل

مس در جدول تناوبی دارای علامت اختصاری Cu و عدد اتمی ۲۹ می‌باشد، ضمن آن که از فراوانی نسبی بالایی برخوردار است (ابراهیمی، ۱۳۸۲). وزن اتمی این فلز، ۶۳/۵۴۶ گرم بر مول، در جدول تناوبی در گروه ۱۱، حالات ظرفیت معمول +۱ و +۲ را دارا می‌باشد و از نظر الکتریکی فلزی هادی است (محمدی، ۱۳۸۱). نیاز ماکزیمم روزانه مس برای انسان نیم میلی‌گرم در هر کیلوگرم وزن انسان می‌باشد مس یکی از فلزات سنگین و یک آلوده کننده محیطی می‌باشد (خواجه و سنچولی، ۲۰۱۱). با توجه به مطالب گفته شده اندازه‌گیری مقادیر جزئی مس دارای اهمیت بسیار زیادی است و همواره روش‌های حساس و دقیق برای اندازه‌گیری این عنصر مورد تقاضا بوده است.

مولکول‌نگاری پلیمری فرایندی است که در آن قالبی به اندازه مولکول الگو برای استخراج آن درون شبکه پلیمر ایجاد می‌شود (خواجه، ۱۳۸۳). در ابتدا، بایستی برای ساخت نانو ذرات پوشش داده شده با مولکول‌نگاری پلیمری^۱ یک هسته ذرات نانو با خاصیت مغناطیسی ساخته شود که متداول‌ترین آن استفاده از روش سل-ژل بوده (خدابخشی و همکاران، ۲۰۱۱) که در این تحقیق نیز از آن استفاده شده است. پس از ساخت نانو ذرات آهن بایستی سطح آن جهت اتصال پلیمر آماده‌سازی شود. در ادامه پلیمر روی نانو ذرات سنتز می‌شود. سپس مولکول‌الگو از پلیمر جدا شده و برای استخراج آنالیت مورد نظر آماده می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

همه مواد شیمیایی بکار رفته در این تحقیق با درجه خلوص تجزیه‌ای بودند که از شرکت مرک آلمان یا آلدریج آمریکا تهیه شدند. برای تهیه محلول‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شد.

۲-۲- دستگاهوری

اندازه‌گیری مس با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی کونیک (اسپانیا) مدل ۳۰۰ صورت گرفت. شرایط آزمایشی دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی در جدول ۱ آمده است.

¹. Magnetic Molecularly Imprinted Polymer Nanoparticles (MMINPs)

pH محلول با استفاده از یک pH متر متروم مدل ۶۳۰ مجهز به الکتروود شیشه- کالومل تعیین شد.

جدول ۱. شرایط دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی

منبع تابش	لامپ کاتد تو خالی مس
نوع شعله	استیلن - هوا
طول موج تجزیه ای	۳۲۴/۸ نانومتر
پهنای شکاف	۱/۲ نانومتر
ارتفاع شعله	۸ میلی متر
شدت جریان لامپ	۳ میلی آمپر

اسپکترومتر مادون قرمز تبدیل فوری^۱ مدل TENSOR 27 ساخت شرکت بروکر آلمان برای تفسیر کیفی ساختار MMINPs و تایید حذف مولکول الگو بعد شستشو با حلال شوینده استفاده شد. یک میکروسکوپ الکترونی مدل VEGA II TESCAN ساخت جمهوری چک برای بررسی پوشش سطح MMINPs و اندازه گیری سایز ذرات استفاده شد. یک میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ مدل CM 120 ساخت شرکت فلیس هلند جهت مشخص شدن اندازه نانو ذرات مغناطیسی آهن استفاده شد.

۲-۳- روش ساخت MMINPs

به منظور ساخت نانو ذرات مغناطیسی مطابق رفرنس (خواجه، ۲۰۱۰)، مقدار ۲ گرم نمک آهن (+۲) کلرید و ۵/۲ گرم آهن (+۳) کلرید در آب حل شد. سپس در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، در حالیکه محلول شدیداً به هم می خورد، آمونیاک اضافه شد تا غلظت آن ۲۶/۶ درصد حجمی- حجمی در محلول برسد. pH محلول تقریباً در ۱۰/۵ ثابت باقی ماند. نانو ذرات مغناطیسی آهن با آب و اتانول چند بار شسته شد و به منظور خشک شدن در آون در

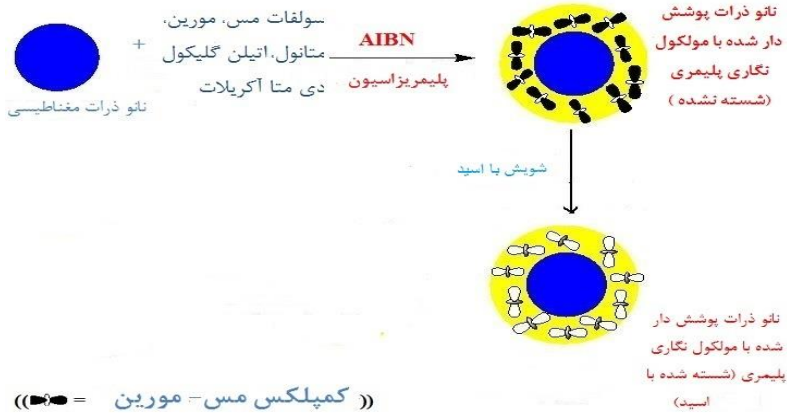
^۱. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR)

^۲. Transmission Electron Microscope (TEM)

دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت (خواجه، ۲۰۱۰). به منظور ساختن $MMINP_S$ مقدار 0.24 گرم $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ و 0.20 گرم مورین ($C_{15}H_{10}O_7$) در پانزده میلی لیتر متانول حل شد. جهت تشکیل کمپلکس به مدت دو ساعت نمونه در شرایط محیط نگهداری شد و سپس به آن 0.43 میلی لیتر ۴- وینیل پیریدین (۴-VP)، $3/80$ میلی لیتر اتیلن گلیکول دی متا آکریلات (EDMA) و نیم گرم نانو ذرات مغناطیسی آهن اضافه شد. بلافاصله ۵۰ میلی گرم از شروع کننده ۲ و ۲- آزوبیس (ایزوبوتیرو نیتریل) (AIBN) به محلول اضافه شد. سپس درب ظرف با استفاده از درپوش‌های آلومینیومی توسط دستگاه پرس مهر و موم شد. واکنش پلیمریزاسیون در حمام آب و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۱ ساعت انجام گرفت.

۲-۴- آماده سازی $MMINP_S$ برای عمل استخراج

پس از سنتز پلیمر نقش پذیر روی نانو ذرات مغناطیسی آهن، به منظور حذف مواد شیمیایی واکنش نکرده، $MMINP_S$ چند بار با ۲۵ میلی لیتر متانول شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور خلأ قرار گرفت تا خشک شود. سپس $MMINP_S$ حاصل در هاون آسیاب شده و برای دستیابی به ذرات حدود ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر، پودر بدست آمده توسط غربالی با اندازه منافذ ۳۰ میکرومتری الک شد. آنگاه برای حذف مولکول الگو، ذرات $MMINP_S$ با اسید کلریدریک دو مولار شسته شده و در نهایت جهت حذف اسید کلریدریک چند بار توسط متانول شسته شد. اسیدی که برای حذف مولکول الگو از پلیمر استفاده شد، توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای ارزیابی و مقدار مس آن اندازه گیری گردید. عدم وجود مس بیانگر حذف مولکول الگو می باشد. بنابراین انتقال مولکول الگو توسط دستگاه FAAS تأیید شد. سپس $MMINP_S$ در دسیکاتور خلأ خشک شد. شکل ۱ شمایی از روش پوشش دار شدن نانو ذرات آهن با مولکول نگاری پلیمری بکار رفته در این تحقیق را نشان می دهد.

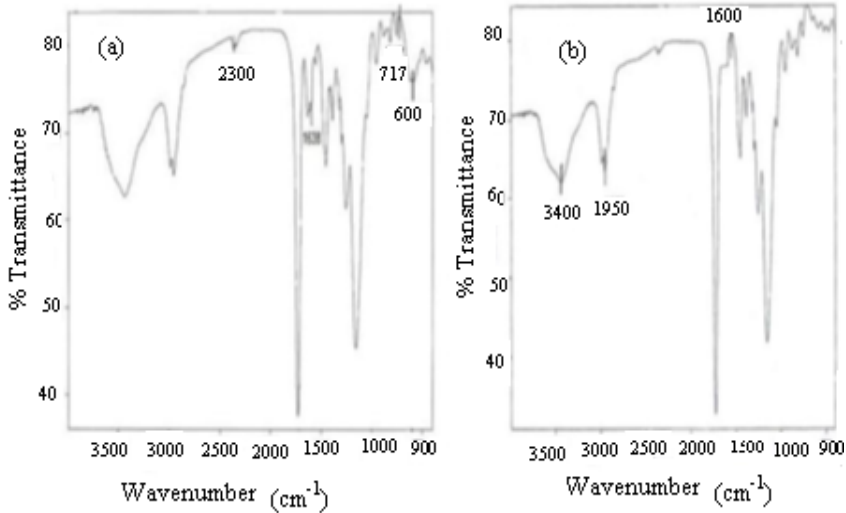


شکل ۱. شمایی از روش پوشش دار شدن نانو ذرات آهن با مولکول نگاری پلیمری

۲-۵- طیف‌های اسپکتروسکوپی مادون قرمز^۱

برای اطمینان از حذف مولکول الگو (کمپلکس مس- مورین) از پلیمر، طیف‌های مادون قرمز قبل و بعد شستشو با محلول اسید کلریدریک دو مولار گرفته شد. شکل ۲ طیف‌های مادون قرمز MMINPs قبل و بعد از شستشو را نشان می‌دهد. نوار مربوط به گروه‌های وینیل در ناحیه $1648-1638 \text{ cm}^{-1}$ در این طیف‌ها مشاهده نمی‌شود که این عمل نشان دهنده این است که، گروه‌های وینیل پیریدین پلیمره شده و بنابراین اثبات می‌شود که پلیمر تشکیل شده است. تفاوت‌های موجود در طیف‌های IR ناشی از حذف مولکول الگو می‌باشد. این تفاوت‌ها عبارتند از: عدد موجی 1600 cm^{-1} به 1638 cm^{-1} جابه جا شده است. باند جذبی cm^{-1} 600 بعد از شستشو با اسید کلریدریک دو مولار حذف شده است. باند جذبی اطراف cm^{-1} 717 مربوط به مس در طیف IR قبل از شستشو با اسید کلریدریک دو مولار وجود دارد در حالیکه این باند جذبی در طیف بعد از شستشو با اسید کلریدریک دو مولار وجود ندارد. بنابراین مس بعد از شستشو با اسید کلریدریک دو مولار حذف شده است. با توجه به مطالب گفته شده در بالا، حذف مولکول الگو پس از شستشو با اسید کلریدریک دو مولار اثبات می‌شود.

¹. Infrared (IR)

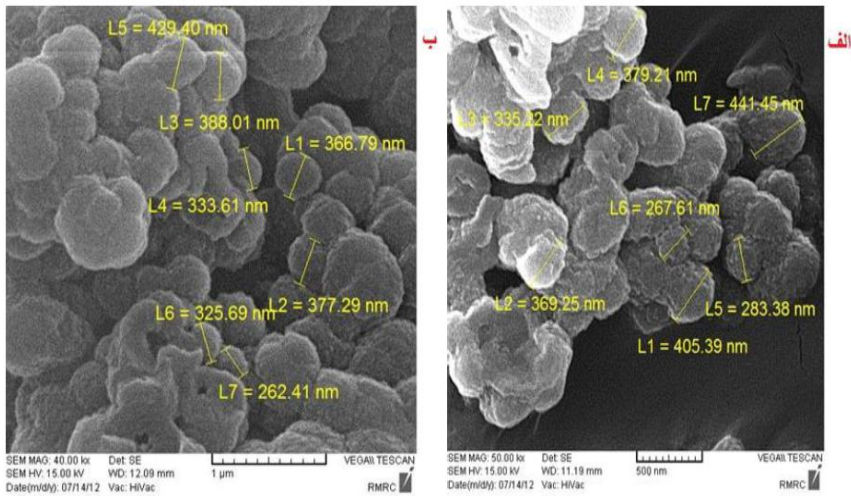


شکل ۲. طیف‌های IR: (a) قبل از شستشوی MMINPs (b) بعد از شستشوی MMINPs با اسید.

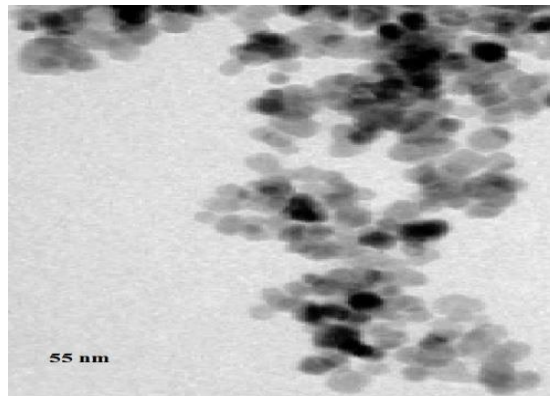
۲-۶- بررسی MMINPs توسط میکروسکوپ الکترونی

میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ برای بررسی سطح پوشش MMINPs و تعیین اندازه ذرات آن استفاده شد و مشخص شد که اندازه ذرات MMINPs زیر میکرون است. با توجه به شکل‌های ۳ و ۴ تشکیل پوشش پلیمر یکنواخت روی نانو ذرات اثبات می‌شود. شکل ۴ تصویری از نانو ذرات مغناطیسی با اندازه حدود ۵۵ نانومتر است که توسط TEM گرفته شده و شکل‌های ۳ تصاویر گرفته شده توسط SEM از نانو ذرات پوشش داده شده با مولکول نگاری پلیمری در اندازه بین ۲۶۷/۶-۴۴۱/۵ نانومتر را نشان می‌دهد. تفاوت در اندازه مربوط به پوشش پلیمری است.

^۱. Scanning Electron Microscope (SEM)



شکل ۳. تصاویر SEM از $MMINPs$



شکل ۴. تصویر TEM نانو ذرات اکسید آهن

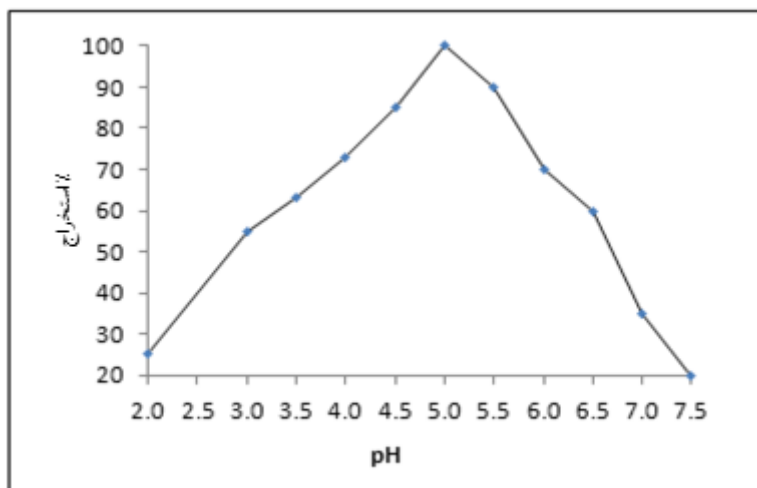
۳- نتایج و بحث

به منظور بهینه‌سازی روش برای تعیین و استخراج یون مس از محیط‌های آبی، به ترتیب اثر pH، زمان جذب و واجذب، مقدار لیگاند، سرعت هم زدن، دما و اثر قدرت یونی بهینه شدند. با توجه به اینکه مقدار بهینه مطلوب می‌باشد، نقطه بهینه برای تأثیر هر عامل در میزان بازیابی^۱، بدست آمد که در ادامه شرح داده شده‌اند.

^۱. Recovery

۳-۱- اثر pH

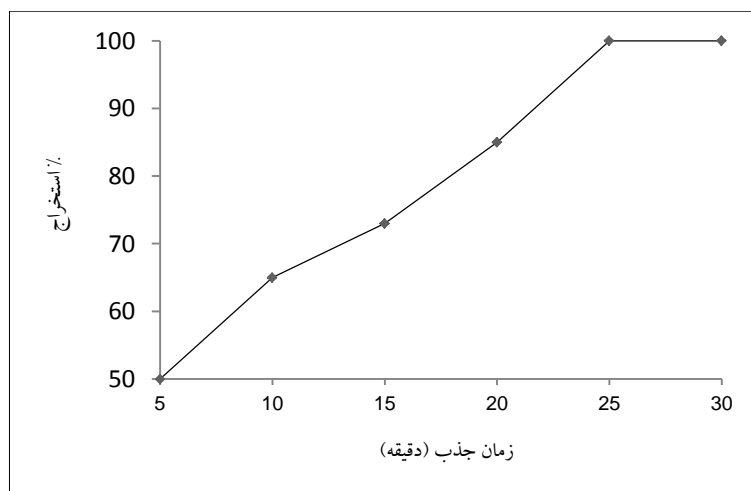
pH یکی از مهمترین متغیرهای مؤثر در تشکیل کمپلکس مس و مورین می‌باشد. برای بدست آوردن شرایط بهینه ابتدا باید pH بهینه را بدست آورد. به این منظور مقدار ۰/۰۳ گرم از MMINP_s را در ۲۵ میلی‌لیتر محلولی حاوی ۱ میلی‌گرم بر لیتر مس و ۲ میلی‌گرم بر لیتر مورین ریخته و pH های مختلف محلول‌ها توسط محلول یک مولار سود و یک مولار اسید کلریدریک تنظیم شدند (خواجه و سنچولی، ۲۰۱۱). پس از ۲۵ دقیقه بهم زدن، جهت جدا کردن MMINP_s، محلول تحت یک میدان مغناطیسی قوی قرار گرفت و بعد از آن MMINP_s در ۱۰ میلی‌لیتر حلال شستشو (اسید کلریدریک دو مولار) ریخته و ۲۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک هم زده شد. جهت جدا کردن MMINP_s، محلول تحت یک میدان مغناطیسی قوی قرار گرفت. سپس ۱۰ میلی‌لیتر حلال شستشو تا حجم ۲ میلی‌لیتر تبخیر شده و به مدت ۲ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. در پایان جذب مس در فاز استخراجی توسط دستگاه FAAS اندازه‌گیری، سپس غلظت آن از روی جذب و با کمک منحنی کالیبراسیون خارجی در محیط آبی محاسبه شد. نتایج اثر pH روی کارایی استخراج در شکل ۵ آمده است. با توجه به نتایج بدست آمده، pH بهینه برای استخراج مس برابر ۵، در نظر گرفته شد.



شکل ۵. اثر pH روی کارایی استخراج کمپلکس مس توسط MMINPs

۳-۲- اثر زمان جذب

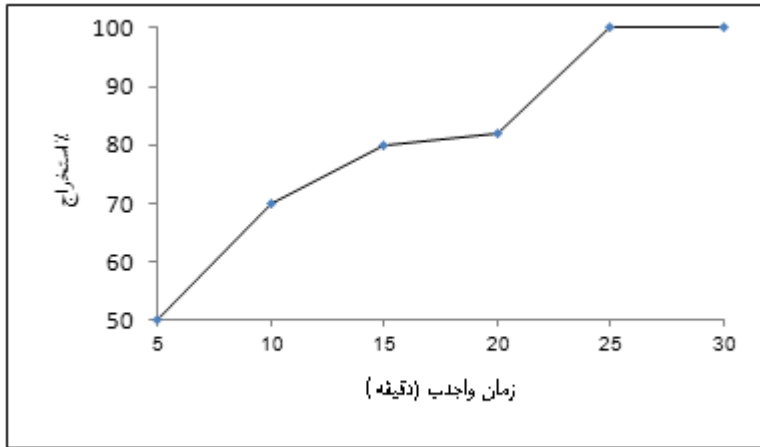
با در نظر گرفتن pH بهینه برابر ۵، زمان جذب MMINPs برای استخراج مس از ۵ تا ۳۰ دقیقه تحت شرایط مندرج در بخش ۳-۱ بررسی شد. نتایج اثر زمان جذب روی کارایی استخراج در شکل ۶ آمده است. با توجه به نتایج در این مرحله، زمان جذب کامل مس ۲۵ دقیقه در نظر گرفته شد.



شکل ۶. بررسی زمان جذب روی کارایی استخراج کمپلکس مس توسط MMINPs

۳-۳- اثر زمان واجذب

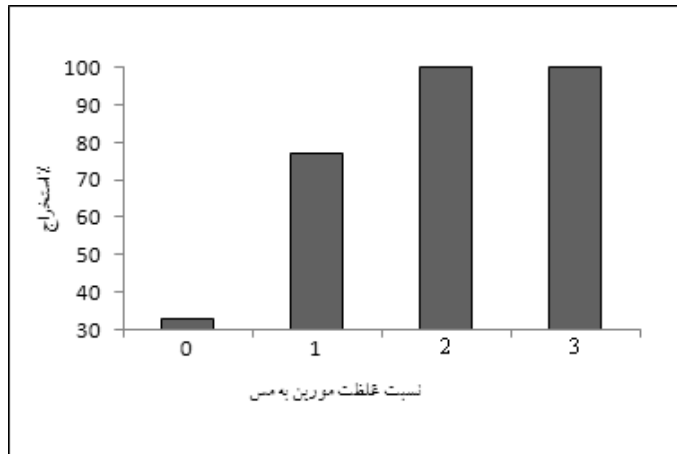
به منظور بهینه کردن زمان مرحله واجذب این زمان از ۵ تا ۳۰ دقیقه تغییر یافت. سایر شرایط مانند بخش قبلی می‌باشند. نتایج اثر زمان واجذب روی کارایی استخراج در شکل ۷ آمده است. با توجه به نتایج بدست آمده در این مرحله، زمان بهینه استخراج ۲۵ دقیقه در نظر گرفته شد.



شکل ۷. بررسی زمان واجذب بر استخراج کمپلکس مس توسط MMINPs

۳-۴- اثر مقدار لیگاند

اثر مقدار مورین به عنوان یک عامل کمپلکس دهنده مس بر روی مقدار استخراج بررسی شد. محلولی از مس با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر مس و مورین با نسبت غلظتی ۰ تا ۳ برابری مس در $pH=5$ ریخته و به مدت زمان ۲۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. سایر شرایط مانند قبل در نظر گرفته شدند. نتایج اثر مقدار لیگاند روی کارایی استخراج در شکل ۸ آمده است. با دو برابر کردن مقدار غلظت لیگاند به مس، کارایی استخراج به مقدار ماکزیمم رسید و بعد از آن ثابت ماند.



شکل ۸. اثر مقدار مورین روی کارایی استخراج کمپلکس مس توسط $MMINP_S$

۳-۵- بررسی مزاحمت‌های یونی

تحت شرایط بهینه مزاحمت یون‌های مختلف بر جذب کمپلکس مس- مورین روی $MMINP_S$ بررسی شد. به این منظور مقادیر ۰/۰۳ گرم از $MMINP_S$ ، ۵۰ میکروگرم مورین و یون‌های مزاحم به ۲۵ میلی‌لیتر محلول حاوی ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر Cu^{2+} اضافه شد. pH محلول روی ۵ تنظیم شد. استخراج به مدت زمان ۲۵ دقیقه، مطابق مرحله بهینه سازی انجام شد. یون‌های کادمیوم (+۲)، روی (+۲)، نیکل (+۲) تا غلظت ۱۰۰ برابر مس و یون‌های آهن (+۳)، کبالت (+۲)، کروم (+۲) تا غلظت ۲۰۰ برابر و سرب (+۲)، نقره (+۱) و طلا (+۳) تا غلظت ۵۰۰ برابر مس موجود در نمونه مزاحمتی برای استخراج و اندازه‌گیری مس ایجاد نمی‌کنند. در غلظت‌های بالاتر یون مزاحم، جذب کمپلکس مس کاهش یافت. نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲. اثر مزاحمت‌ها بر اندازه‌گیری ۲۵ میلی لیتر محلول (Cu^{2+} , $1000 \mu\text{g L}^{-1}$)

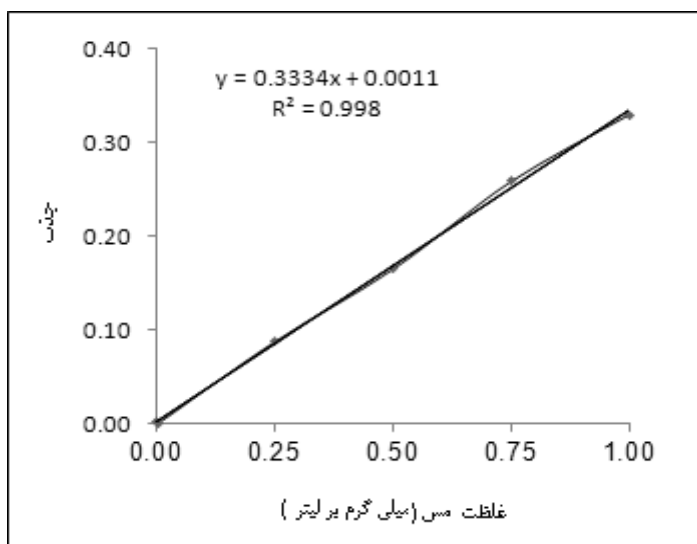
یون مزاحم	نسبت یون مزاحم / یون مس	بازیابی (درصد)
Pb^{2+}	۵۰۰	۹۷
Ag^{1+}	۵۰۰	۹۹
Au^{3+}	۵۰۰	۹۶
Fe^{3+}	۲۰۰	۹۶
Cr^{3+}	۲۰۰	۹۷
Co^{2+}	۲۰۰	۹۷
Cd^{2+}	۱۰۰	۹۸
Zn^{2+}	۱۰۰	۹۷
Ni^{2+}	۱۰۰	۹۷

۳-۶- اندازه‌گیری حجم حد

هدف از اندازه‌گیری حجم حد این است که فاکتور تغلیظ و بیشترین حجمی که در آن کارایی MMINP_s برای جذب کمپلکس مس و مورین بالا باشد، مشخص شود. تحت شرایط بهینه یعنی $\text{pH}=5$ ، و به مدت زمان ۲۰ دقیقه، مقدار 0.3 گرم از MMINP_s در حجم‌های مختلف محلول $25-500$ میلی لیتری حاوی 25 میکروگرم مس و 50 میکروگرم مورین در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. پس از عمل جذب، MMINP_s را طبق روش بهینه سازی، عاری از مس نموده، در پایان جذب مس در فاز استخراجی توسط دستگاه FAAS اندازه‌گیری، سپس غلظت آن از روی جذب و با کمک منحنی کالیبراسیون خارجی محاسبه شد. در حجم‌های بالاتر از 250 نمونه، کارایی تجزیه برای این روش پایین آمد. حجم حد 250 میلی لیتر بدست آمد. مقدار فاکتور تغلیظ در این روش با تقسیم حجم بر حجم شوینده (2 میلی لیتر) بدست می‌آید (خواجه و سنچولی، ۲۰۱۱). بنابراین با تقسیم حجم حد 250 میلی لیتر بر حجم شوینده (2 میلی لیتر) و با در نظر گرفتن درصد استخراج یعنی 97 درصد، فاکتور تغلیظ 121 بدست آمد.

۳-۷- منحنی کالیبراسیون

با هدف تعیین ارقام شایستگی روش، منحنی کالیبراسیون برای روش پیشنهادی فوق، با ۳ بار تکرار رسم شد. مقدار ۰/۰۳ گرم از $MMINP_s$ ، تحت شرایط بهینه یعنی $pH=5$ محلول نمونه در محلول‌های ۲۵ میلی‌لیتری با غلظت‌های متغیر از ۵ تا ۲۰۰۰ میکروگرم بر لیتر از مس و مورین با غلظت دو برابر مس ریخته، به مدت زمان ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. سپس جهت جدا کردن $MMINP_s$ محلول تحت یک میدان مغناطیسی قوی قرار گرفت. سپس محلول را دور ریخته و $MMINP_s$ در ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۲ مولار به مدت ۲۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفته شد. سپس جهت جدا کردن $MMINP_s$ محلول تحت یک میدان مغناطیسی قوی قرار گرفت و حلال شستشو تا حجم ۲ میلی‌لیتر تبخیر شده و به مدت ۲ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. در پایان جذب مس در این محلول توسط دستگاه FAAS اندازه‌گیری و منحنی کالیبراسیون رسم گردید (شکل ۹).

شکل ۹. منحنی کالیبراسیون $MMINP_s$

منحنی کالیبراسیون در این پژوهش در گستره ۵ تا ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر خطی بود (شکل ۹). در غلظت‌های بیشتر منحنی از مسیر خطی بودن منحرف می‌شود. تحت شرایط بهینه قید شده در بخش قبلی، حد تشخیص در این پژوهش به صورت ۳ برابر انحراف استاندارد

سیگنال تجزیه‌ای محلول شاهد تقسیم بر شیب منحنی کالیبراسیون از ۱۰ بار اندازه‌گیری تکراری محلول شاهد برابر با مقدار ۰/۳۸ میکروگرم بر لیتر بدست آمد.

درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD %) روش پیشنهادی به صورت درصد انحراف استاندارد تجزیه‌ای برای هر نمونه برای سه آزمایش تقسیم بر میانگین غلظت از فرمول زیر بدست می‌آید:

$$\% \text{RSD} = (S_d/X) \times 100$$

که S_d انحراف استاندارد غلظت بدست آمده و X میانگین غلظت هر نمونه می‌باشد. RSD % نیز بین ۵/۳-۱/۴ بدست می‌آید. نتایج حاصل در جدول ۳ آمده است که نشان دهنده تکرار پذیری بالای این روش می‌باشد.

۳-۸- تجزیه نمونه‌های حقیقی

برای آنالیز نمونه‌های حقیقی، نمونه‌هایی از آب چاه نیمه زابل، آب یک چاه و یک نمونه آب معدنی کوه‌رنگ انتخاب شدند. تحت شرایط بدست آمده در بخش‌های قبلی، این نمونه‌ها برای مقدار مس آنها تجزیه شدند که در آنها مس مشاهده نگردید. ضمناً در کارهای قبلی اندازه‌گیری مس موجود در آب زابل که با روش‌های مختلف صورت گرفته، مس مشاهده نشده است (خواجه و سنچولی، ۲۰۱۱؛ خواجه، ۲۰۱۰). نتایج حاصل در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳. درصد استخراج و انحراف استاندارد نسبی محاسبه شده مس در نمونه های حقیقی مختلف

نمونه	مقدار افزوده شده (میکروگرم بر لیتر)	درصد استخراج	درصد انحراف استاندارد نسبی (n=۳)*
آب چاه نیمه	-	-	-
	۵۰۰	۹۷/۰	۲/۶
	۱۰۰	۹۸/۰	۱/۹
	۵۰	۹۷/۰	۲/۶
آب چاه زابل	-	-	-
	۵۰۰	۹۷/۰	۱/۶
	۱۰۰	۹۷/۵	۲/۰
	۵۰	۹۷/۰	۵/۳۰
آب معدنی	-	-	-
	۵۰۰	۹۸/۰	۱/۹
	۱۰۰	۹۷/۵	۱/۴
	۵۰	۹۷/۰	۳/۴

* تعداد آزمایشات = n

۳-۹- مقایسه روش پیشنهادی با پژوهش‌های مشابه انجام شده

در جدول (۴) داده‌های روش پیشنهادی با داده‌های مربوط در پژوهش‌های مشابه دیگر مقایسه شده است که برتری $MMINP_S$ به کار گرفته شده در این پژوهش را از لحاظ حد تشخیص کمتر و محدوده خطی بیشتر بیان می‌کند.

جدول ۴. مقایسه روش‌های گزارش شده مشابه با روش پیشنهادی در این پژوهش

روش	دستگاه اندازه‌گیری	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	گستره خطی (میکروگرم بر لیتر)	مرجع
نانو ذرات مغناطیسی	ICP-OES	۰/۹	۱۰-۲۰۰	(خواجه، ۲۰۱۰)
جاذب هیبریدی شامل SiO_2 , Al_2O_3 and TiO_2	FAAS	۰/۵	۵-۲۴۵	(لیما ^۱ و همکاران، ۲۰۱۲)
نانو ذرات آلومینا	FAAS	۲/۵	۵-۳۰۰	(منظوری و همکاران، ۲۰۱۲)
$MMINP_S$	FAAS	۰/۳۸	۵-۱۰۰۰	روش پیشنهادی

¹. Lima & et al

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، از روش ساده $MMINP_S$ با لیگاند مورین برای استخراج مس استفاده شد. $MMINP_S$ توانست مولکول الگو را از محلول آبی رقیق به خوبی جداسازی کند که از خود حد تشخیص پایین، دامنه خطی گسترده و خطای کم نشان داد. کارایی استخراج بیشتر از ۹۷ درصد بدست آمد. حد تشخیص روش پیشنهاد شده ۰/۳۸ میکروگرم بر لیتر بود. گستره خطی دینامیکی در محدوده ۵ تا ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۵/۳ درصد بود. اثر مزاحمت‌های کاتیونی متعددی بر مقدار استخراج مس و درصد بازیابی کمپلکس مس با مورین مطالعه شد و تجزیه نمونه‌های حقیقی نشان داد که اثرات مزاحمت‌های محیط نمونه بر تجزیه، ناچیز است.

منابع

ابراهیمی، بهرام. (۱۳۸۲). اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری مس با استفاده از لیگاندهای جدید شیف باز بر پایه ۵-آزو فنیل سالیسیل آلدهید. *دانشگاه تبریز: (رساله‌ی کارشناسی ارشد)*، تبریز.

خواجه، مصطفی. (۱۳۸۳). *مولکول‌نگاری پلیمری* (چاپ اول). انتشارات گسترش علوم پایه: تهران.

محمدی، جلال. (۱۳۸۱). تهیه و کارایی دو نمونه از الکتروُد غشایی یون‌گزین جدید برای یون‌های Cu^{+2} و Ag^+ . *دانشگاه تبریز: (رساله‌ی کارشناسی ارشد)*، تبریز.

- Khajeh, M. (2010). Application of factorial design and box-behnken matrix in the optimization of a magnetic nanoparticles procedure for copper determination in water and biological samples, *Biological Trace Element Research*, 135: 355-363.
- Khajeh, M. and Sanchooli, E. (2011). Imprinted polymer particles for preconcentration of copper from water and biological samples, *Environmental Chemistry Letters*, 9: 177-183.
- Khodabakhshi, A., Amin, M.M. and Mozaffari, M. (2011). Synthesis of magnetite nanoparticles and evaluation of its efficiency for arsenic removal from simulated industrial waste water, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 8: 189-200.
- Lima, G., Ohara, M., Clausen, D., D.Nascimento., Ribeiro, E., Segatelli, M., Bezerra, M. and Tarley, C. (2012). Flow injection on-line minicolumn preconcentration and determination of trace copper ions using an alumina/titanium oxide grafted silica matrix and FAAS, *Microchimica Acta*, 178: 61-70.
- Manzoori, L.J., Amjadi, M. and Darvishnejad, M. (2012). Separation and preconcentration of trace quantities of copper ion using modified alumina

nanoparticles, and its determination by flame atomic absorption spectrometry, *Microchimica Acta*, 176: 437-443.