

اندازه‌گیری همزمان اسپکتروفتومتری یونها ی آهن (III) و آلومینیوم (III) با استفاده از

باز شیف سنتزی جدید توسط تبدیل موجک پیوسته

مریم عباسی طریقت^{*}، اعظم آشناگر، خسرو محمدی

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه خلیج فارس بوشهر، بوشهر، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۳/۰۸

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۲/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۲۶

چکیده

در این تحقیق، اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری همزمان طیف‌های دارای همپوشانی یون‌های آهن (III) و آلومینیوم (III) توسط لیگاند سنتزی جدید توسط روش تبدیل موجک پیوسته (CWT)^۱ نقطه برخورد صفر انجام شده است. $pH = ۸/۰$ ، ۱۰ دقیقه بعد از اختلاط و غلظت $۵/۰ \times 10^{-۳}$ مولار باز شیف به عنوان شرایط بهینه انتخاب گردیدند. نتایج نشان داد که یونهای یون‌های آهن (III) و آلومینیوم (III) به ترتیب در بازه $۰/۵-۷/۰ \text{ mg L}^{-۱}$ و $۰/۵-۶/۵ \text{ L}^{-۱}$ قابل اندازه‌گیری هستند. کلاه مکزیکی^۲ و سیملت^۳ از توابع موجک انتخاب گردیدند و تحت شرایط بهینه برای اندازه‌گیری مخلوط-های دو جزئی به کار رفتند. روش‌های پیشنهادی به طور موفق در تعیین این عناصر در نمونه‌های آب و خواربار به کار برده شدند. نتایج روش پیشنهادی با نتایج حاصل از روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله (FAAS)^۴ نیز مقایسه گردید.

واژگان کلیدی: اندازه‌گیری همزمان، باز شیف، تبدیل موجک پیوسته، آب، خواربار

۱- مقدمه

فلزات اجزای تشکیل‌دهنده طبیعی پوسته زمین می‌باشند. آن‌ها از طریق طبیعت و همچنین فعالیت‌های انسان، در محیط آزاد می‌شوند. مقدار ناچیزی از آن‌ها، از طریق غذا، هوا، سبزیجات و آب نوشیدنی به سیستم بدن وارد می‌شوند [۱]. مقادیر اندک این یونها برای رشد (به ویژه در کودکان)، بارداری، ایجاد/جلوگیری از ابتلا به بیماریها، عملکرد آنزیم‌ها و اندام‌های بدن مورد نیاز است. در بسیاری موارد تنظیم نبودن یک یون فلزی خود بر مقدار سایر یون‌های فلزی اثر سو می‌گذارد.

matarighat@gmail.com

^{*} نویسنده مسئول: استادیار دانشکده علوم پایه، دانشگاه خلیج فارس بوشهر¹ Continuous Wavelet transform (CWT)² Mexican Hat³ Symlet-4⁴ Flame Atomic Absorption Spectroscopy

به عنوان مثال کاهش مس در بدن باعث کم خونی می گردد. بنابراین وجود تعادل بین یون‌های فلزی موجود در بدن برای تضمین سلامتی انسان بسیار ضروری می‌باشد.

آهن برای اغلب ارگانسیم‌های زنده به‌خاطر شرکت داشتن در فرآیندهای متابولیسمی، ضروری است. این فرآیندها شامل انتقال اکسیژن، سنتز DNA و انتقال الکترون است. پس تنظیم غلظت آهن در بافت‌های بدن ضروری است، هرچند غلظت بالای آهن با تشکیل رادیکال‌های آزاد، خطرآفرین می‌گردد [۲].

آلومینیوم یک عنصر غیر ضروری برای بدن انسان است که مقدار آن در رژیم غذایی پایین است و همین مقدار از طریق دستگاه گوارش جذب می‌شود. با این حال انسان از راههای متعدد در معرض این عنصر قرار می‌گیرد. آلومینیوم به عنوان ماده رنگ بر و افزودنی در مواد غذایی، در تصفیه آب، تهیه رنگ و مواد انفجاری، در تصفیه نفت، لاستیک سازی، داروسازی و شیشه سازی به کار می‌رود. مسمومیت ناشی از آلومینیوم می‌تواند منجر به بروز بیماری‌هایی نظیر آلزایمر، بیماری کبدی، مشکلات پوستی، مشکلات گوارشی، سوزش ناحیه شکم، اختلالات یادگیری و خستگی شود [۳].

مطالعات بالینی و تجربی نشان داده است که آلومینیوم سرم خون به ترانسفرین متصل است و جذب سلولی آلومینیوم توسط ترانسفرین گیرنده انجام شود. بر اساس این یافته، به طور گسترده ای معتقد بودند که جذب آلومینیوم در روده از طریق مسیر وابسته به ترانسفرین و آهن رخ می‌دهد لذا کمبود آهن با افزایش جذب آن در روده افزایش می‌یابد. به دلایل گفته شده، تعیین مقادیر یون آهن در نمونه‌هایی از قبیل ادرار، سرم خون و بافت‌های کبدی به‌طور قابل ملاحظه‌ای جهت تشخیص برخی از بیماریها اهمیت دارد.

روش‌های مختلفی از جمله اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله (FAAS) ^۱ [۴]، جذب اتمی کوره گرافیتی (GFAAS) ^۲ [۵ و ۶]، کروماتوگرافی با عملکرد بالا (HPLC) ^۳ [۷ و ۸] و روش‌های الکتروشیمیایی [۹ و ۱۰]، برای اندازه‌گیری همزمان یون‌های آهن (III) و آلومینیوم (III) به کار برده شده‌اند. اما مشکلی که روش FAAS دارد این است که در بسیاری موارد که نمونه رقیق است نیاز به پیش تغلیظ دارد [۱]. همچنین اثرات ماتریس نمونه نیز یک عامل دیگری است که بر میزان صحت و حدتشخیص گونه‌ها تاثیر می‌گذارد [۱۲ و ۱۳]. لذا به‌دنبال روش‌های حساس‌تر و دقیق‌تر در زمینه اندازه‌گیری یون‌های فلزی می‌باشند.

در طی دهه گذشته گستره وسیعی از روش‌های آمار و ریاضی، امکان توصیف کمی نتایج تجربی را فراهم کرده‌اند. رشته‌ی علمی جدید کمومتریکس در دو دهه اخیر به سرعت توسعه پیدا کرده است. به همین دلیل از روش‌های کمومتریکس برای اندازه‌گیری‌های یون‌های فلزی استفاده شده است. از جمله روش‌های کالیبراسیون چند متغیره، می‌توان به رگرسیون اجزای

¹ Flame atomic absorption spectrometry

² Graphite furnace atomic absorption spectrometry

³ High performance liquid chromatography

اصلی (PCR)^۱، حداقل مربعات جزئی (PLS) [۱۴]^۲، روش افزایش استاندارد نقطه^۳ [۱۵] و شبکه‌های عصبی مصنوعی (ANN)^۴ [۱-۱۶] اشاره کرد.

باز شیف‌ها نقش سازنده و مهمی در شیمی کئوردیناسیون از قرن ۱۹ میلادی یافته‌اند و شامل سایت‌های دهنده قوی نیتروژن-های گروه ایمین و اتم‌های اکسیژن می‌باشند. کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف به دلیل توانایی‌های خاص کئوردیناسیون خود با فلزات واسطه دارا می‌باشند. باز شیف‌ها به عنوان کاتالیزست/ لیگاند کی‌لیت ساز برای واکنش‌های اکسیداسیون و اکسیژن دار کردن گونه‌های آلی [۱۷]، سیستم‌های ردوکس در فرایندهای بیولوژیکی [۱۸]، واکنش‌های آلدولی [۱۹] تجزیه رنگدانه‌ها توسط هیدروژن پروکسید و یا سایر واکنش‌ها [۲۰]، اپوکسی دار کردن [۲۱] و سایر کاربردها [۲۲] به کار رفته‌اند. گروه تحقیقاتی ما نیز جهت اندازه‌گیری‌های همزمان یون‌های فلزی از باز شیف‌های سنتزی جدید استفاده نموده است.

تبدیل موجک (WT)^۵ به‌طور گسترده برای آنالیز سیگنال مورد استفاده قرار می‌گیرد. از سال ۱۹۸۹ به بعد WT به دلیل توانایی در حذف اثرات زمینه^۶، کاهش خطا، فشردگی^۷ داده‌ها، تعداد زیاد توابع پایه قابل کاربرد و سرعت بالا برای پردازش سیگنال در مطالعات شیمیایی و برای به عمل آوردن اطلاعات به کار برده شده است [۲۳-۲۴]. روش تبدیل موجک پیوسته روش تبدیل موجک گسسته^۸ از انواع روش‌های WT می‌باشند. در طی چند سال گذشته، روش تبدیل موجک پیوسته جهت اندازه‌گیری‌های همزمان در نمونه‌های دوتایی و سه تایی به کار گرفته شده است [۲۵].

در مطالعه اخیر، توانایی پیش‌بینی CWT به همراه باز شیف سنتزی جدید به عنوان لیگاند گزینش پذیر توسط روش حساس اسپکتروفتومتری جهت اندازه‌گیری همزمان برخی یون‌های فلزی به کار برده شده است. قابلیت روش پیشنهادی بر توانایی تفکیک چندتایی و تشخیص اطلاعات پنهان توسط روش CWT می‌باشد. بنابراین، شرایط آزمایش بهینه شد و سپس طیف اجزا در مخلوط‌های دوتایی و کالیبراسیون تکی آنها در شرایط بهینه ثبت گردید. طیف‌های ثبت شده توسط توابع مادر انتخاب شده تبدیل گردیدند. معادلات کالیبراسیون در نقاط برخورد صفر آنها تعیین و جهت اندازه‌گیری در مخلوط‌های دو تایی به کار رفت. علاوه بر بررسی توانایی روش در تعیین مقادیر یون‌های آهن (III) و آلومینیوم (III) در نمونه‌های سنتزی، توانایی روش پیشنهادی در تعیین یون‌های مورد نظر در نمونه‌های آب و خواربار نیز بررسی گردید. نتایج حاصل از روش پیشنهادی با نتایج حاصل از روش FASS نیز مقایسه شدند.

¹Principal component regression (PCR)

²Partial least squares (PLS)

³H-point standard addition method

⁴Artificial neural networks (ANN)

⁵Wavelet transform

⁶Baseline effects

⁷Compressing

⁸Discreet wavelet transform (DWT)

۲- مواد و روشها

۲-۱- دستگاهها و نرم افزار

از دستگاه اسپکتروفتومتر دوپرتویی فرابنفش- مرئی مدل اسپکورد تجزیه ای جنا ۲۵۰-۲۲۰، با سرعت پیمایش 100 nm s^{-1} ، شکاف 0.5 nm و سل‌های کوارتز یک سانتی‌متری برای ثبت طیف‌های جذبی فرابنفش- مرئی استفاده شد. همچنین از اسپکترومتری جذب اتمی شعله مدل جنا استفاده گردید. طیف‌ها به صورت یک داده در هر نانومتر ثبت گردیدند. اندازه‌گیری-های pH با استفاده از pH متر، مدل ۷۱۳ ساخت شرکت مترام^۲ با الکتروود شیشه‌ای ترکیبی انجام گرفت. ترازویی با دقت یک دهم میلی‌گرم برای توزین مورد استفاده قرار گرفت. همه محاسبات با نرم افزار MATLAB (نسخه ۷/۸، توابع ریاضی، امریکا) انجام شد.

۲-۲- واکنش‌گرها

کلیه واکنش‌گرهای استفاده شده از موادی با خلوص تجزیه‌ای بوده و از شرکت مرک^۳ و سیگما آلدردیج^۴ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مجدد استفاده شدند. از آب یکبار تقطیر برای تهیه محلول‌ها، رقیق کردن و شستشو استفاده گردید. محلول ذخیره 50 mg L^{-1} یون‌های فلزی آلومینیوم و آهن با حل کردن مقدار مناسب از نمک‌های AlCl_3 و $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در 50 میلی‌لیتر آب تهیه شدند. محلول آهن به صورت روزانه تهیه می گردید. همچنین محلول ذخیره $10^{-4} \times 3/0$ مولار لیگاند با حل کردن $10^{-3} \times 4/0$ گرم از آن در 50 میلی‌لیتر اتانول تهیه شد. برای تهیه‌ی محلول‌های بافر به منظور بررسی اثر pH، مقدار نمک‌ها و اسید مورد نیاز از رابطه‌ی هندرسون- هاسل باخ محاسبه شد و برای تنظیم دقیق pH مورد نظر از pH متر استفاده گردید. در موارد لازم، محلول غلیظ سود یا اسید کلریدریک برای تنظیم pH در محدوده‌ی ۴ تا ۱۰ مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات pH با استفاده از محلول‌های بافر سدیم استات-استیک اسید در گستره ۴ تا ۵/۵ و دی‌سدیم هیدروژن فسفات و مونو سدیم فسفات در گستره ۶ تا ۱۰ انجام با قدرت یونی 0.1 مولار استفاده شد.

¹ Analytical Jena SPECORD250-22

² Metrohm

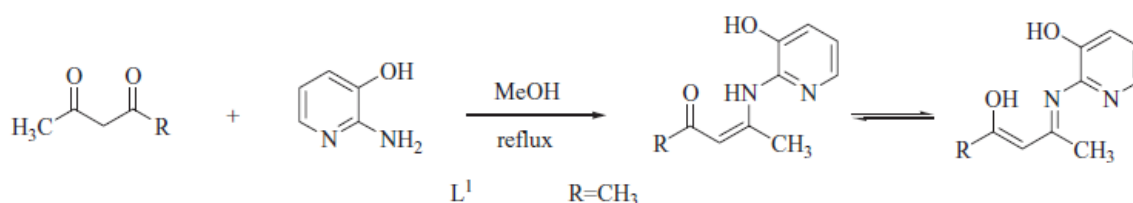
³ Merck

⁴ Sigma-Aldrich

۳-۲- سنتز باز شیف و مشخصات آن

۳-۲-۱- سنتز باز شیف ۲- (۳- هیدروکسی- ۱- متیل- بوت- ۲- انیلیدین آمینو) پیریدین- ۳- ال (HMBAP)

با توجه به کاربردهای باز شیف‌ها، در این تحقیق نیز، عملکرد یک باز شیف سنتزی جدید واکنش پذیر برای اندازه گیری همزمان کاتیون‌ها مورد بررسی قرار گرفت. باز شیف مورد نظر با روشی که توسط محمدی ذکر گردیده مطابق شماتیک ۱ تهیه گردید. لذا ۰/۰۱ مول از ۲-آمینو- ۳- هیدروکسی پیریدین در ۷۵ میلی‌لیتر متانول به یک محلول ۰/۰۱ مول از دی‌کتون در ۲۵ میلی‌لیتر اضافه گردید. مخلوط به مدت ۴ ساعت تحت گاز آرگون بازروانی گردید. سپس بعد از کاهش حجم محلول به ۵۰ میلی‌لیتر به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت. بعد از خنک شدن کریستال سفید رنگ تشکیل گردید. که بعد از صاف کردن، چند بار توسط حلال هگزان و آب شسته و سپس خشک گردید [۲۶].



شماتیک ۱. سنتز لیگاند HMBAP

۳-۲-۲- مشخصات لیگاند HMBAP

رنگ: زرد، بازده ۶۵٪، نقطه ذوب: ۱۳۸ درجه سانتیگراد.

¹HNMR (δ , ppm, 250 MHz, DMSO-d₆): 2.55(s, 1H, NH), 2.60(s, 3H, CH₃), 2.72(s, 3H, CH₃), 6.86(d, 1H, J=5.0 Hz, H_{pyr}), 7.45(dd, 1H, J=7.5 Hz, 5.0 Hz, H_{pyr}), 7.54(d, 1H, J=5.0 Hz, H_{pyr}), 7.58(s, 1H, CH). FT-IR (KBr, Cm⁻¹): 3391(ν_{O-H}), 3120, 3040 (ν_{C-H}), 1640 ($\nu_{C=N}$), 1585, 1465 ($\nu_{C=C}$), 1280 (ν_{C-O}). UV-Vis: (λ_{max} , nm, MeOH): 213, 370.

۴-۲- روش کار

دو سری از محلول‌های استاندارد شامل یونهای آلومینیوم(III) و آهن(III) به عنوان سری کالیبراسون و پیش‌بینی تهیه شدند. تلاش گردید که در طراحی غلظت دو کاتیون در تمامی نمونه‌ها ارتباطی بین غلظت‌ها وجود نداشته باشد. مقدار مناسبی از دو کاتیون در محدوده دامنه خطی آن‌ها، ۰/۶ میلی‌لیتر از محلول ذخیره لیگاند، ۰/۵ میلی‌لیتر از محلول سورفکتانت تریتون 100-X (۱٪ v/v) و ۱/۰ میلی‌لیتر بافر به داخل بالن ژوژه ۱۰ میلی‌لیتری انتقال یافت و با آب یک‌بار تقطیر به حجم رسانده شد. مقداری از محلول به داخل سل کوارتز انتقال یافت و در گستره ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر طیف فرابنفش- مرئی آن ثبت گردید.

¹2-(3-hydroxy-1- phenyl-but-enyldiamino)pyridine-3-ol

۲-۵ آماده سازی نمونه‌های حقیقی

نمونه‌های نخود، جو و برنج (باسمتی) از فروشگاه‌های بوشهر تهیه شدند. نمونه‌ها ابتدا چندین بار با آب شهر و سپس با آب دو بار تقطیر شسته شدند. سپس نمونه‌ها در دمای 110°C خشک شدند. هرکدام از نمونه‌های خشک، خرد و پودر شده و سپس به صورت همگن درآمدند. $2/0$ گرم از نمونه‌ها به داخل بشر 250 میلی‌لیتری انتقال یافتند و 5 میلی‌لیتر از نیتریک اسید $0/5$ مولار برای خیساندن نمونه‌ها به آن‌ها اضافه شد. به دنبال آن 10 میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ به آن‌ها اضافه شد و به مدت 3 ساعت روی هیتر داغ (130°C) حرارت داده شد. بعد از سرد شدن تا دمای اتاق 5 میلی‌لیتر از پرکلریک اسید، قطره قطره به آن اضافه شد. مجدداً تا تفکیک کامل نمونه و رسیدن محلول به حالت شفاف به آن حرارت داده شد. محلول سرد شده در یک بالن حجمی 50 میلی‌لیتری به حجم رسانده شد [۲۳].

۳- تئوری تبدیل موجک پیوسته (CWT)

موجک به معنی موج کوچک است. WT یک تکنیک پردازش قدرتمند برای سیگنال‌ها می‌باشد، ویژگی اختصاصی آن در بیان محتوای فرکانسی یک سیگنال به صورت تابعی از محدوده اولیه سیگنال می‌باشد و موقعیت‌یابی دوگانه فرکانس-زمان را پیشنهاد می‌کند. موجک‌ها شبیه موج‌های نوسان‌کننده کوچکی هستند که توانایی بررسی دقیق یک سیگنال را براساس مقیاس، که همان پهنای فرکانس می‌باشد را فراهم می‌کنند، یعنی آنالیز طبق مقیاسی است که با به کار بردن آن، داده‌ها به ناحیه دیگری منتقل می‌شوند. مقیاس نقش اساسی در آنالیز موجک دارد [۹].

تئوری موجک به چند گروه اصلی تقسیم می‌شود که عبارتند از: روش تبدیل موجک پیوسته (CWT)، تبدیل موجک گسسته، موجک‌های اورتونرمال پایه^۱، و سیستم‌های گسسته^۲. پس تبدیل موجک به دو صورت پیوسته یا ناپیوسته انجام می‌گیرد. در تبدیل پیوسته مقادیر موقعیت و مقیاس مرتباً در حال تغییر در گستره $\int_{-\infty}^{+\infty}$ هستند اما در تبدیل ناپیوسته این مقادیر، مقدار ثابتی دارند و محدود به گستره خاصی می‌شوند و تغییر نخواهند کرد. روش ناپیوسته دارای پیچیدگی بیشتری نسبت به پیوسته می‌باشد اما تبدیل موجک به صورت پیوسته یا ناپیوسته توانایی کاهش داده‌ها و حذف نویز را به طور هم‌زمان دارا می‌باشد و انتخاب هرکدام از دو روش بستگی به نوع داده‌ها و مهارت دارد [۹]. روش CWT تبدیلی است که تابعی پیوسته در زمان را به فضای زمان-فرکانس می‌برد. پایه‌های فضای جدید توابع موجک است.

¹Orthonormal base of wavelets

²Discret systems (frame)

موجک‌ها از انقباض و انتقال یک موجک مادر به وجود می‌آیند. کلمه مادر نشان می‌دهد که سایر توابع نواحی مختلف در آنالیز موجک، طی فرآیند تبدیل علامت از روی تابع اولیه به وجود می‌آیند. به عبارت دیگر موجک مادر به عنوان یک الگو و مدل اولیه برای ایجاد سایر توابع به کار می‌رود. تابع موجک با معادله زیر تعریف می‌شود:

$$\Psi_{\tau,s}(t) = \frac{1}{\sqrt{|s|}} \Psi\left(\frac{t-\tau}{s}\right), \quad s, \tau \in \mathbb{R}, s \neq 0 \quad (1)$$

تابع Ψ یک موجک مادر خوانده می‌شود اگر:

(۱) فقط در محدوده معینی مقدار غیر صفر داشته باشد (موج کوچک).

(۲) محدوده فرکانسی آن محدود باشد.

رابطه نشان می‌دهد که تبدیل انجام شده به نوع تابع مادر، فاکتور مقیاس^۱ (S) و موقعیت^۲ (τ) بستگی دارد. کلمه موقعیت τ، بیانگر موقعیت بوده و در کل دامنه موجود جابه‌جا می‌شود. در اینجا پارامتر مقیاس وجود دارد که عکس فرکانس تعریف می‌شود. آنالیز موجک طی مراحل زیر انجام می‌گیرد

مرحله ۱: موجک در ابتدای سیگنال قرار می‌گیرد به طوری که S=۱ باشد.

مرحله دوم: تابع موجک در مقیاس ۱ در سیگنال ضرب می‌شود و در تمام زمان‌ها انتگرال گیری می‌شود و سپس در $\frac{1}{\sqrt{|s|}}$ ضرب می‌گردد.

مرحله سوم: موجک به $t=b$ جابه‌جا شده و تبدیل در مقدار $t=b$ انجام می‌شود.

مرحله چهارم: فرایند تکرار می‌شود تا موجک به انتهای سیگنال برسد.

مرحله پنجم: مقیاس S با مقدار مناسب کوچکی افزایش می‌یابد و تمام مراحل بالا برای مقیاس مورد نظر تکرار می‌شود.

مرحله شش: هر محاسبه برای مقیاس S یک ردیف از سیگنال زمان را پر می‌کند.

مرحله هفت: CWT به دست می‌آید اگر همه‌ی مقیاس‌ها محاسبه شوند.

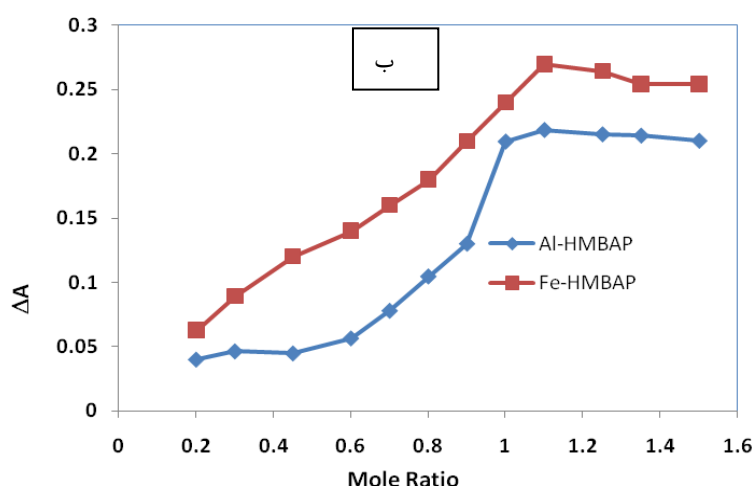
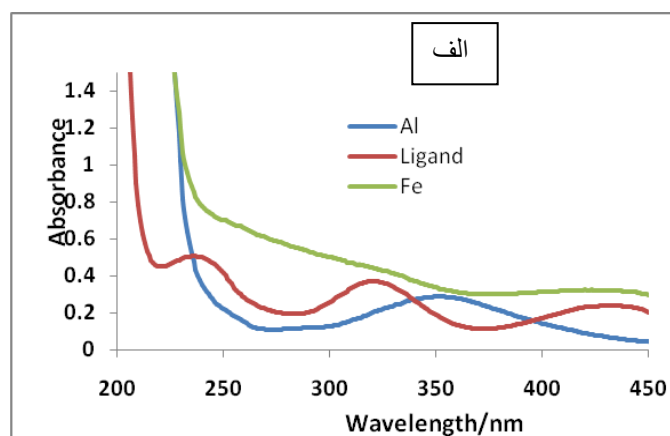
۴- نتایج و بحث

معرف HMBAP برای اولین بار به عنوان معرف رنگی برای اندازه‌گیری همزمان یونهای آلومینیوم و آهن پیشنهاد شده است. طیف‌های جذبی فرابنفش-مرئی کمپلکسها و معرف مورد نظر در شکل (۱) آورده شده است. ترکیب کمپلکس‌ها توسط روش نسبت مولی تعیین شدند. نتایج نشان داد که به صورت ۱:۱، فلز: لیگاند، کمپلکس‌ها تشکیل می‌شوند (شکل ۱(ب)). همانطور که شکل ۱(الف) نشان می‌دهد، طیف‌های آنها دارای همپوشانی زیادی بوده بنابراین هر کدام در اندازه‌گیری دیگری مزاحمت

¹Scale parameter

²Translation parameter

ایجاد خواهند کرد. لذا روش‌های کلاسیک برای اندازه‌گیری همزمان آنها قابل استفاده نمی باشند. اما این داده‌های جذبی با همپوشانی طیفی بالا، بدون نیاز به جداسازی اولیه با استفاده از روش CWT قابل آنالیز می‌باشند.



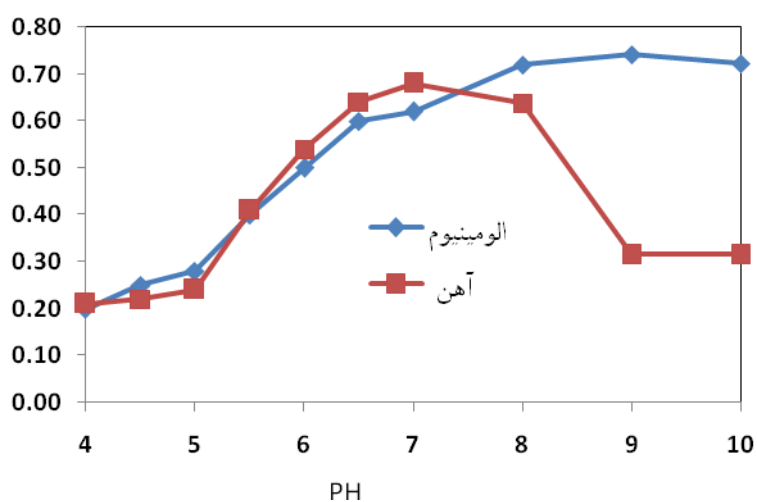
شکل ۱ - (الف) طیف‌های جذبی کمپلکس‌های Al-HMBAP ($2/0 \text{ mg L}^{-1}$) و Fe-HMBAP ($2/0 \text{ mg L}^{-1}$) با $10^{-3} \times 5/0$ مولار در $\text{pH}=8/0$ و (ب) منحنی نسبت مولی تشکیل کمپلکس‌های Al-HMBAP و Fe-HMBAP در شرایط بهینه

فرایند تشکیل کمپلکس تحت تاثیر pH ، غلظت HMBAP و زمان صرف شده جهت کامل شدن واکنش می باشد. به عبارت دیگر مقدار جذب محصولات (کمپلکسها) تحت تاثیر شرایط آزمایش است. بنابراین شرایط آزمایشی تاثیرگذار بر پیشرفت واکنش‌ها یا تشکیل کمپلکس‌های رنگی به دقت مطالعه و بهینه گردیدند.

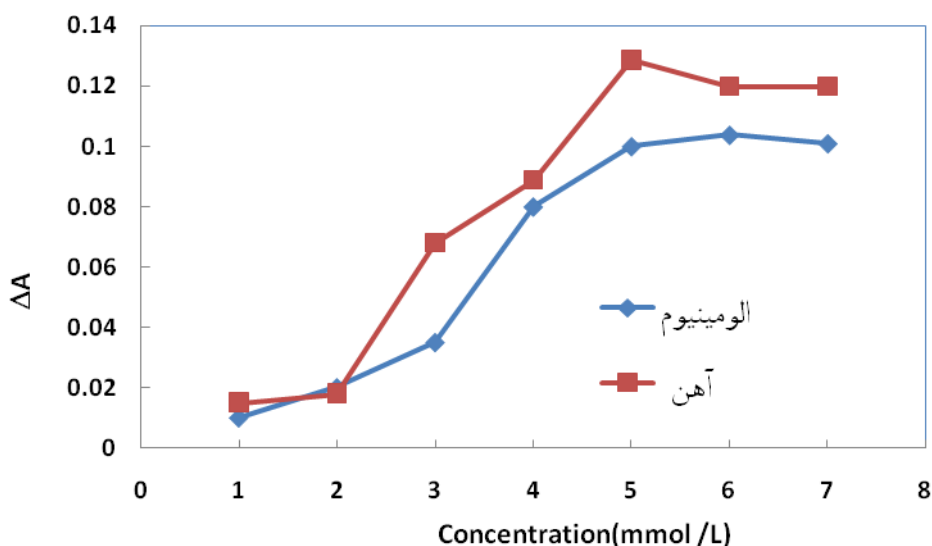
۱-۴- بهینه‌سازی شرایط آزمایش

برای یافتن pH مناسب اثر pH در محدوده ۴-۱۰ و همچنین تاثیر نوع محلول‌های بافر بر روی فرایند تشکیل کمپلکس‌ها بررسی گردید. مشخص شد که واکنش تشکیل کمپلکس وابسته به pH می‌باشد. یون آلومینیوم (III) بیشترین جذب را

در محدوده pH ۸ تا ۱۰ نشان داد. اما یون آهن (III) در pH های بالاتر از ۷ شروع به رسوب می‌نمود، لذا برای افزایش انحلال پذیری کمپلکس آن در pH های بالاتر به محلول‌ها ۰/۵ میلی‌لیتر از محلول سورفاکتانت تریتون X-100 اضافه گردید. از آنجا که کمپلکس آهن (III) در pH ۶ تا ۸ بیشترین جذب را داشت. بنابراین pH=۸ به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. همچنین محلول بافر پتاسیم هیدروژن فسفات - پتاسیم دی هیدروژن فسفات و بافر آمونیاک- آمونیوم کلرید (۰/۱ مولار) بررسی گردیدند که در نهایت محلول بافر فسفات pH=۸ تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۲- بررسی اثر pH بر تشکیل کمپلکس‌های Al-HMBAP و Fe-HMBAP



شکل ۳- بررسی تاثیر غلظت HMBAP بر مقدار کمپلکس‌های تشکیل شده Al-HMBAP و Fe-HMBAP

۴-۲- اثر غلظت لیگاند

جهت انتخاب غلظت بهینه HMBAP در دامنه غلظتی $10^{-3} \times 1/0$ تا $10^{-3} \times 7/0$ مولار از HMBAP در اندازه‌گیری همزمان کاتیونهای مورد نظر در pH بهینه، میزان تشکیل کمپلکس حاصل از برهم‌کنش HMBAP و یون‌های مورد اندازه‌گیری تحت بررسی قرار گرفتند. همانطور که در شکل ۳ قابل مشاهده است، واضح است که در غلظت‌های کم HMBAP، کمپلکس اندکی تشکیل می‌گردد. اما با افزایش مقدار آن، مقادیر جذب نیز افزایش یافته و سپس ثابت گردیده اند. با توجه به نتایج، غلظت $10^{-3} \times 5/0$ مولار به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

۴-۳- اثر زمان

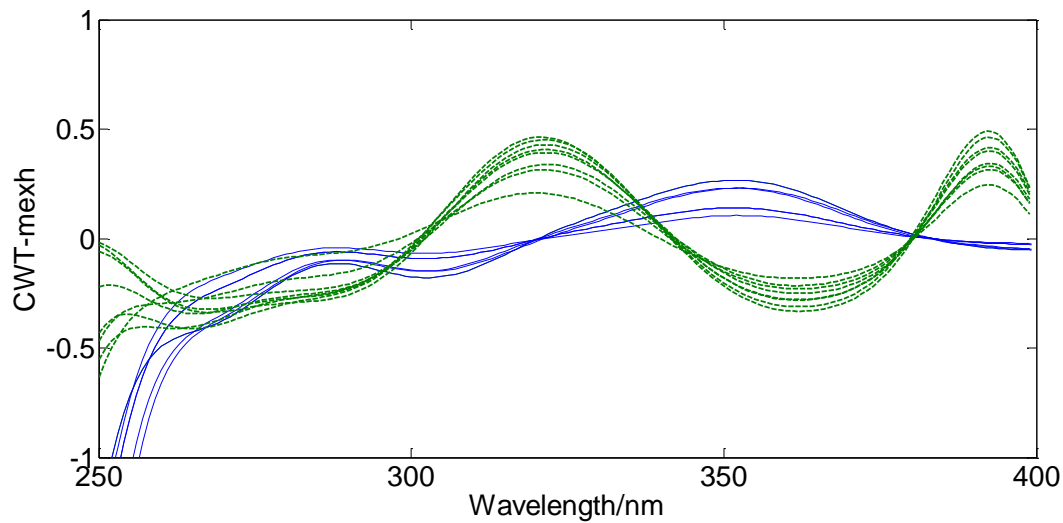
برای اندازه‌گیری زمان کامل شدن تشکیل کمپلکس‌ها، مقادیر جذب کمپلکس‌های فلزی- HMBAP در فواصل مختلف زمانی بررسی گردیدند. برای یون آلومینیوم(III) تشکیل کمپلکس بعد از ۱۰ دقیقه، برای یون آهن(III) بعد از ۱۵ دقیقه کامل شدند. بنابراین جذب محلول‌های نمونه پس از گذشت ۱۵ دقیقه از مخلوط کردن واکنش‌گرها ثبت گردید.

۴-۴- تعیین گستره خطی منحنی‌های کالیبراسیون

مجموعه‌هایی از محلول‌ها با غلظت‌های مختلف از یون‌های فلزی تهیه گردید و اندازه‌گیری‌ها در شرایط بهینه مطابق بخش ۴-۳ انجام گردید. منحنی‌های کالیبراسیون برای هر دو آنالیت در شرایط بهینه ترسیم گردیدند. منحنی کالیبراسیون یون‌های آهن(III) و آلومینیوم(III) به ترتیب در بازه $0/5-7/5 \text{ mg L}^{-1}$ و $0/5-6/5 \text{ mg L}^{-1}$ خطی گردیدند. معادلات منحنی‌های کالیبراسیون و ضرایب رگرسیون به ترتیب، برای یون‌های آهن(III) و آلومینیوم(III) $(r^2=0/973)$ $A = 0/043 C_{\text{Fe}} + 0/503$ و $A = 0/047 C_{\text{Al}} + 0/262$ ($r^2=0/998$) به دست آمدند. که C غلظت یون‌های فلزی در واحد mg L^{-1} است.

۴-۴-۱- ویژگی‌های طیفی و انتخاب توابع موجک

همانطور که شکل ۱ نشان می‌دهد به دلیل همپوشانی طیفی زیادی طیف‌های Al-HMBAP و Fe-HMBAP و تداخل آنها در اندازه‌گیری یکدیگر، استفاده از روش‌های کلاسیک امکان پذیر نبوده زیرا حساسیت و گزینش پذیری لازم وجود ندارد. بنابراین، استفاده از روش CWT برای تعیین همزمان آنها بدون نیاز به جداسازی اولیه، بدون کاهش S/N، آشکار کردن اطلاعات پنهان در طیفها و کمک به تفکیک بهتر طیفها مفید خواهد بود.



شکل ۴ - طیف‌های تبدیل شده توسط تابع کلاه مکزیکی برای سری کالیبراسیون Fe-HMBAP خطوط پر به ترتیب از پایین به بالا $mg L^{-1}$ 0.5 ، 1.0 ، 2.0 ، 3.5 ، 4.5 ، 5.5 و 7.5 $mg L^{-1}$ برای Al-HMBAP 0.5 ، 1.0 ، 2.0 ، 3.5 ، 4.5 ، 5.5 و 6.5 $mg L^{-1}$

در روش CWT، لازم است بهترین تابع مادر و سطح تفکیک بهینه گردد. راه مطلق برای انتخاب یک موجک وجود ندارد. انتخاب تابع مادر وابسته به نوع سیگنال مورد تجزیه و کاربرد آن دارد. چندین خانواده موجک مانند هار^۱، دابچیز^۲، کوئفلت^۳، سیملت مورلت^۴ و کلاه مکزیکی^۵ وجود دارد. تابع مادر و سطح تفکیک، برای فشردن یا اختصار و فیلتر کردن طیف‌های جذبی تشکیل کمپلکس‌ها بر مبنای میزان مشابهت بین داده‌های اولیه و بازسازی شده انتخاب گردیدند تا نقاط صفر مجزایی را ایجاد نمایند. با انتخاب توابع مادر و سطح تفکیک مناسب برای پردازش علامت می‌توان به بهترین منحنی‌های کالیبراسیون و اندازه‌گیری صحیح‌تر آنها دست یافت. کلاه مکزیکی و سیملت-۴ به عنوان بهترین توابع انتخاب گردیدند. شکل ۴ طیف‌های حاصل از تبدیل طیف‌های فرابنفش - مرئی توسط تابع کلاه مکزیکی را نشان می‌دهند.

1. Har
2. Daubechies
3. Coiflet
4. Morlet
5. Mexicaan Hat

جدول ۱- پارامترهای آماری به دست آمده جهت تعیین همزمان یونهای آهن و آلومینیوم توسط تابع کلاه مکزیکی

LOQ/mg L ⁻¹	LOD / mg L ⁻¹ ₁	R ²	معادلات رگرسیون	طول موج / نانومتر	کمپلکس
۰/۱۲۲	۰/۰۳۷	۰/۹۴۲	$CWT = ۰/۰۲۷C_{Fe} + ۰/۲۸۲$	۳۱۷	-HMBAP
۰/۲۷۵	۰/۰۸۳	۰/۹۹۰	$CWT = ۰/۰۱۲-C_{Fe} + ۰/۲۱۹$	۳۶۹	Fe
۰/۱۰۳	۰/۰۳۱	۰/۹۹۳	$CWT = ۰/۰۳۲C_{Al} + ۰/۰۷۵$	۳۳۷	-HMBAP
					Al

در مخلوط دوتایی، اندازه‌گیری سیگنال برای یک گونه در نقطه برخورد صفر گونه دیگر انجام می‌شود زیرا فرض بر این است که در این نقطه سهم گونه‌ی دوم در ایجاد سیگنال صفر می‌باشد. طول موج‌های ۳۱۷ و ۳۶۹ که نقاط برخورد صفر کمپلکس Al-HMBAP بودند برای اندازه‌گیری کمپلکس Fe-HMBAP به کار رفتند. همچنین طول موج ۳۳۷ برای اندازه‌گیری کمپلکس Al-HMBAP که منطبق بر نقطه برخورد صفر Fe-HMBAP بود انتخاب شد. سپس معادلات منحنی‌های کالیبراسیون با اندازه‌گیری ضرایب موجک در طول موج‌های ۳۱۷ و ۳۶۹ برای کمپلکس Fe-HMBAP و طول موج ۳۳۷ برای کمپلکس Al-HMBAP به دست آمدند. معادلات کالیبراسیون و سایر پارامترهای آماری در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

همچنین طیف‌های مخلوط‌های دوتایی سری پیش‌بینی نیز توسط تابع مادر کلاه مکزیکی با مقیاس ۱۵ تبدیل شدند. غلظت یون‌ها در مخلوط‌های دوتایی نمونه‌های سنتزی با استفاده از معادلات در نقاط برخورد صفر تخمین زده شدند. مقادیر یون‌های تخمین زده شده سری پیش‌بینی توسط تابع کلاه مکزیکی در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- مقادیر غلظت‌های پیش‌بینی شده توسط توابع انتخاب شده و مقادیر R.S.E نتایج به دست آمده

مقادیر واقعی			مقادیر پیش‌بینی توسط تابع کلاه			مقادیر پیش‌بینی توسط تابع سیملت ۳
مکزیکی الف						
آهن	آلومینیوم	آهن	آلومینیوم	آهن	آلومینیوم	
۰/۵۰	۰/۲۰	۰/۵۰	۰/۲۱	۰/۵۱	۰/۲۱	
۰/۵۰	۱/۰۰	۰/۵۰	۱/۰۲	۰/۵۰	۱/۰۲	
۰/۵۰	۱/۵۰	۰/۵۰	۱/۵۱	۰/۵۰	۱/۵۱	
۰/۵۰	۲/۰۰	۰/۵۱	۲/۰۴	۰/۵۱	۲/۰۴	
۱/۰۰	۰/۵۰	۱/۱۰	۰/۵۲	۱/۰۱	۰/۵۲	
۱/۰۰	۰/۷۵	۱/۰۲	۰/۷۶	۱/۰۸	۰/۷۵	
۲/۰۰	۱/۰۰	۲/۰۲	۱/۰۳	۲/۰۱	۱/۰۳	
۲/۰۰	۰/۷۵	۲/۰۰	۰/۷۶	۲/۰۱	۰/۷۶	
					خطای (R.S.E.)	
		۳/۱۸	۰/۰۲	۲/۴۹	۱/۹۹	

الف و ب مقادیر بر حسب mg L^{-1} می‌باشند.

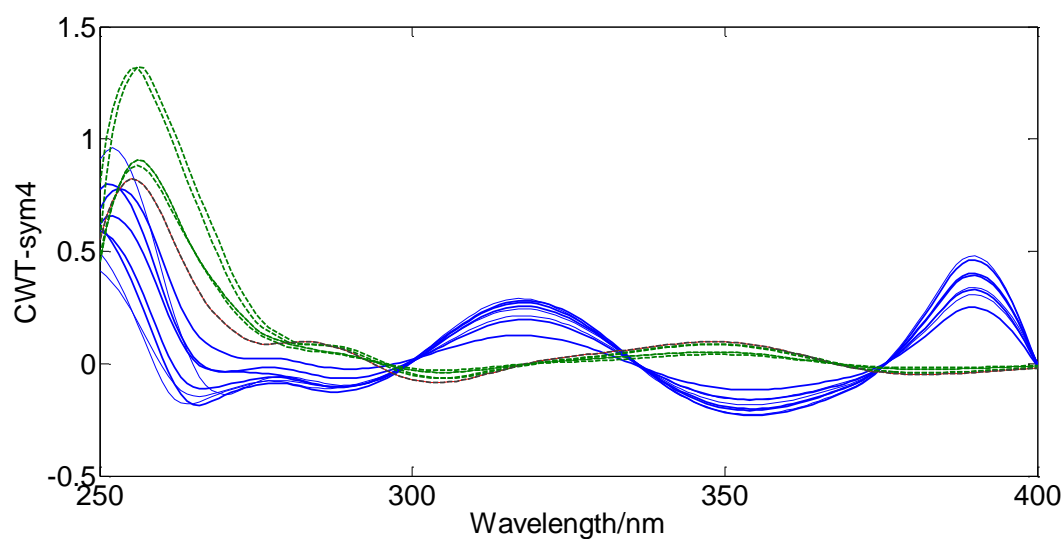
مقایسه مقادیر به دست آمده با مقادیر واقعی آنها نشان می‌دهد که این تابع مادر مناسب جهت تعیین آنالیت‌ها می‌باشد.

مقادیر خطا گزارش شده در جدول ۲ با استفاده از فرمول شماره ۲ محاسبه شده است:

$$R.S.E = \left(\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{C}_{ij} - C_{ij})^2}{\sum_{i=1}^N (C_{ij})^2} \right)^{0.5} \times 100 \quad (2)$$

که در آن N ، تعداد نمونه‌ها، C_{ij} غلظت آنالیت در نمونه j ام و \hat{C}_{ij} غلظت‌های پیش‌بینی شده می‌باشد.

همچنین مقادیر یون‌های آهن و آلومینیوم در نمونه‌های سنتزی توسط تابع سیملت-۴ در مقیاس بهینه ۴۰ نیز به دست آمده (شکل ۵). طول موج‌های انتخابی و پارامترهای آماری در جدول ۳ نشان داده شده است. با استفاده از معادلات به دست آمده مقادیر یونها در مخلوط‌های سنتزی پیش‌بینی گردیدند. مقادیر به دست آمده و خطاهای پیش‌بینی در جدول ۳ قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۵ - طیف‌های تبدیل شده توسط تابع سیملت-۴ برای سری کالیبراسیون Fe-HMBAP خطوط پر به ترتیب از پایین به بالا 0.5 mg L^{-1} ، 1.0 mg L^{-1} ، 2.0 mg L^{-1} ، 3.5 mg L^{-1} ، 4.5 mg L^{-1} ، 5.5 mg L^{-1} و 7.5 mg L^{-1} برای Al-HMBAP 0.5 mg L^{-1} ، 2.0 mg L^{-1} ، 3.5 mg L^{-1} ، 4.5 mg L^{-1} ، 5.5 mg L^{-1} و 6.5 mg L^{-1}

جدول ۳- پارامترهای آماری به دست آمده جهت تعیین همزمان یون‌های آهن و آلومینیوم توسط تابع سیملت-۴

LOQ/mg L ⁻¹	LOD / mg L ⁻¹	R ²	معادلات رگرسیون	طول موج / نانومتر	کمپلکس
0.080	0.024	0.999	$CWT = -0.041C_{Fe} + 0.034$	300	-HMBAP Fe
0.30	0.090	0.993	$CWT = 0.011C_{Al} - 0.02$	321	-HMBAP Al

جدول ۴- مقدر به دست آمده و مقادیر بازیابی در نمونه‌های افزوده شده^۱

تابع مادر	نمونه	یون فلزی	مقدار افزوده شده	مقدار به دست آمده	بازده %	انحراف استاندارد نسبی
کلاه مکزیکی		Fe ³⁺	۰/۰	۰/۱	-	-
			۱/۰	۱/۱۳	۱۰۳/۰	۰/۷۵
آب شهر		Al ³⁺	۰/۰	۰/۰	-	-
			۱/۰	۱/۰۱	۱۰۱/۰	۱/۰۴
		Fe ³⁺	۰/۰	۱/۰	-	-
			۱/۰	۲/۰۴	۱۰۴/۰	۱/۲۱
آب معدنی		Al ³⁺	۰/۰	۰/۰	-	-
			۱/۰	۱/۰۲	۱۰۲/۰	۱/۰۵
سیمت-۴	آب شهر	Fe ³⁺	۰/۰	۰/۱۲	-	-
			۱/۰	۱/۱۴	۱۰۲/۰	۱/۱۸
		Al ³⁺	۰/۰	۰/۰	-	-
			۱/۰	۱/۰۲	۱۰۲/۰	۱/۸۱
آب معدنی		Fe ³⁺	۰/۰	۱/۰۵	-	-
			۱/۰	۲/۰۶	۱۰۱/۰	۱/۰۷
		Al ³⁺	۰/۰	۰/۰	-	-
			۱/۰	۱/۰۳	۱۰۲/۹	۱/۱۲

۴-۵- بررسی اثر یون‌های مختلف

مطالعه اثر مزاحمت سایر یون‌ها با آنالیز محلول‌هایی شامل یون‌های آلومینیوم (III) ($2/0 \text{ mg L}^{-1}$) و آهن (III) ($2/0 \text{ mg L}^{-1}$) در حضور مقادیر متفاوتی از کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف انجام شد. نتایج نشان دادند که یون‌های پتاسیم، سدیم و کلرید حتی تا ۱۵۰۰ برابر بیشتر از یون‌های یونهای آلومینیوم (III) و آهن (III) مزاحمتی ایجاد نمی‌کنند. همچنین یون‌های کلرات و

^۱ Spike

تیوسیانات تا ۵۰۰ برابر مزاحمتی نداشتند. یون نقره تا ۱۰۰ برابر و یونهای یدید، کروم(III)، کادمیم(II) تا ۵۰ برابر، نیکل(II) تا ۴۰ برابر و کبالت(II) و منگنز(II) تا ۱۵ برابر مزاحمتی نداشتند.

۴-۶ کاربرد روش‌های پیشنهادی

نتایج حاصل از آنالیز مخلوط‌های دو جزئی نمونه‌های سنتزی نشان داد که این روش برای تعیین مقادیر یون‌های آلومینیوم (III) و آهن(III) در مخلوط‌های پیچیده و نمونه‌های واقعی نیز می‌تواند قابل استفاده باشد. لذا توانایی روش در تخمین مقادیر این یونها در نمونه‌های مختلف آب به کار برده شد.

دو نمونه آب شهر و آب معدنی(دماوند) برای آنالیز انتخاب شدند. مقادیر یونهای آلومینیوم (III) و آهن(III) نیز توسط معادلات به دست آمده تعیین گردیدند. نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است. مقادیر محاسبه‌ای و بازیابی در جدول قابل مشاهده می‌باشد. مقادیر بازیابی در محدوده ۱۰۱ تا ۱۰۴ می‌باشد که مقادیر قابل قبولی هستند.

همچنین روش پیشنهادی در تعیین مقدار این یونها در مخلوط‌های پیچیده‌تر شامل برنج، نخود و جو نیز بررسی گردید. مقادیر در جدول ۵ گردآوری شده‌اند. روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله (FAAS) به عنوان روش استاندارد به کار رفت. نتایج پیشنهادی در نمونه‌های مختلف توسط روش‌های پیشنهادی و روش استاندارد در جدول ۴ خلاصه شده‌اند. مقادیر نشان می‌دهند که توافق خوبی بین مقادیر پیشنهادی با روش استاندارد وجود دارد.

۵- نتیجه‌گیری

علیرغم همپوشانی زیاد طیف‌های جذبی HMBAP-Fe و Al-HMBAP اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های مورد نظر با موفقیت توسط CWT در نقاط برخورد صفر انجام شد. روش پیشنهادی با اندازه‌گیری یون‌های مورد نظر در نمونه‌های پیچیده امتحان گردید. از مزایای روش‌های پیشنهادی می‌توان به سادگی، حساسیت بالا، الگوریتم آسان برای فهم و کاربرد آسان آنها اشاره کرد. روش پیشنهادی باعث کاهش در S/N نشده، همچنین نیازی به مراحل جداسازی نداشته و برای اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های آلومینیوم (III) و آهن(III) در مخلوط‌ها بسیار مناسب می‌باشد. مقایسه نتایج به دست آمده با به کارگیری روش پیشنهادی و روش FAAS نشان می‌دهد این روش با استفاده از یک دستگاه ارزاتر که قابل دسترس در بسیاری از آزمایشگاهها می‌باشد برای اندازه‌گیری همزمان مفید خواهد بود.

جدول ۴- مقادیر به دست آمده (mg g^{-1}) برای یون‌های آلومینیوم (III) و آهن (III) توسط روش پیشنهادی و FAAS در نمونه‌های خواربار

FAAS		سیمیت-۴		کلاه مکزیک		نمونه
Al ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	
nd	۰/۸۴ ± ۰/۰۵	¹ nd	۰/۸۵ ± ۰/۰۸	nd ^{الف}	۰/۸۵ ± ۰/۰۷	برنج
nd	۱/۴۲ ± ۰/۰۴۹	nd	۱/۴۳۲ ± ۰/۰۰۲	nd	۱/۴۲ ± ۰/۰۰۱	نخود
nd	۰/۰۳۷ ± ۰/۰۰۵	nd	۰/۰۳۸ ± ۰/۰۰۱	nd	۰/۰۴۰ ± ۰/۰۵۰	جو

الف تشخیص داده نشد

مراجع

- [1] M. Abbasi Tarighat, *Food Chemistry*, **192** (2016) 548.
- [2] M. Abbasi Tarighat, E. Shahbazi, Kh. Niknam, *Food Chemistry*, **138**(2013)991.
- [3] M.G. Soni, S.M White., W.G. Flamm, G.A. Burdock. *Safety evaluation of dietary aluminum. Regul Toxicol Pharmacol.* (2001) 3366.
- [4] S.N.Alex Trindade, A. F. Dantas, D. C. Lima, S. L.C. Ferreira, L. S.G. Teixeira, *Food Chemistry*, **185**, (2015)145.
- [5] N. Ozbek, M. Ozcan, *Talanta*, **148**, (2016) 17.
- [6] B. Gómez-Nieto, M. J. Gissera, M. T. Sevilla, J. R. Procopio, *Talanta*, **116**(2013) 860-86
- [7] X. Ding, C. Fu, *Talanta* **40** (1993) 641.
- [8] S. Ichinoki, M.Yamazaki, *Analytical Chemistry*, **57** (1985) 2219
- [9] Y. Nagaosa, A.M. Bond, *Journal of High Resolution Chromatography*, **15** (1992) 622.
- [10] M.A. Karimi, M.M. Ardakani, R.B. Ardakani, M.H. Mashhadizadeh, M.R. Zandmonfared, M. Tadayon, *Journal of AOAC International*, **93** (2010) 327.
- [11] C. Locatelli, *Electroanalysis*, **15** (2003) 1397.
- [12] A. Mizuike *Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York (1983).
- [13] M. Rohani Moghadam, A.M. Haji Shabani, Sh. Dadfarnia, *Journal of Hazardous Material*, **197** (2011) 176.

- [13] D.L. Massart, Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, first ed., Volume Part B, Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands (1997).
- [14] A. Afkhami, M. Abbasi-Tarighat, M. Bahram, H. Abdollahi, *Analytica Chimica Acta*, **613**(2008) 144.
- [15] A. Niazi, A. Yazdanipour, *Journal of Hazardous Material* , **146** (2007) 421.
- [16] A. Afkhami, M. Abbasi-Tarighat, H. Khanmohammadi, *Talanta*, **77** (2009) 995.
- [17] Lindoy L.F. (Ed.) "*The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*", Cambridge University Press, Cambridge (1989).
- [18] K.Maruyama, K.Kubo, Y.Toda, K.Kawasa, T. Mashino, A.Nishinaga, *Tetrahedron Letter* , **36** (1995) 5609.
- [19] T. Nakamura, K. Niwa, E. Fujiwara, M.T. Matsushita, *Chemistry Letters*, **28**(1999) 1067.
- [20] M.Shi, C. J.Wang, *Tetrahedron –Asymmetry*, **13**(2002) 2161.
- [21] Z.H.Yang, L.Wang, Z. Zhou, Q. Zhou, C. Tang, *Tetrahedron-Asymmetry*, **12**(2001) 1579.
- [22] E.Ercelebi, *Applied Acoustics*, **64**(2003) 25.
- [23] M. Abbasi Tarighat, M. Nabavi, M. R.Mohammadizadeh, *Spectrochimica Acta Part A*, **145** (2015) 54-62.
- [24] A.Afkhami, T. Madrakian, M. Abbasi-Tarighat, *Food Chemistry*, **10**(2008) 660-669.
- [25] M. Abbasi tarighat, A.R. Hasaninejad, *Food Analytical methods*, 2015, DOI: 10.1007/ s12161-015-0372-7
- [26] Kh. Mohammadi, M. Abdeshah, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **42**(2012) 329–335.