

جمهوری اسلامی ایران
سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور

دستورالعمل کلی جهت اندازه‌گیری فلزات در آب

ضابطه شماره ۶۷۴

وزارت نیرو

دفتر مهندسی و معیارهای فنی آب و آبفا


<http://seso.moe.gov.ir>

معاونت نظارت راهبردی

امور نظام فنی

nezamfanni.ir



شماره:	۹۳/۱۵۱۹۳۲
تاریخ:	۱۳۹۳/۱۲/۰۳
بخشنامه به دستگاه‌های اجرایی، مهندسان مشاور و پیمانکاران	
موضوع: دستورالعمل کلی جهت اندازه‌گیری فلزات در آب	
<p>به استناد ماده (۲۳) قانون برنامه و بودجه و مواد (۶) و (۷) آیین‌نامه استانداردهای اجرایی طرح‌های عمرانی- مصوب سال ۱۳۵۲ و در چارچوب نظام فنی و اجرایی کشور (موضوع تصویب‌نامه شماره ۴۲۳۳۹/ت/۳۳۴۹۷هـ مورخ ۱۳۸۵/۴/۲۰ هیأت محترم وزیران)، به پیوست ضابطه شماره ۶۷۴ امور نظام فنی، با عنوان «دستورالعمل کلی جهت اندازه‌گیری فلزات در آب» از نوع گروه سوم ابلاغ می‌شود.</p> <p>رعایت مفاد این ضابطه در صورت نداشتن ضوابط بهتر، از تاریخ ۱۳۹۴/۰۴/۰۱ الزامی است.</p> <p>امور نظام فنی این سازمان دریافت‌کننده نظرات و پیشنهادهای اصلاحی در مورد مفاد این ضابطه بوده و اصلاحات لازم را اعلام خواهد کرد.</p>	
 <p>محمد باقر نوبخت</p>	

اصلاح مدارک فنی

خواننده گرامی:

امور نظام فنی سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور، با استفاده از نظر کارشناسان برجسته مبادرت به تهیه این ضابطه نموده و آن را برای استفاده به جامعه مهندسی کشور عرضه نموده است. با وجود تلاش فراوان، این اثر مصون از ایرادهایی نظیر غلط‌های مفهومی، فنی، ابهام، ایهام و اشکالات موضوعی نیست.

از این‌رو، از شما خواننده گرامی صمیمانه تقاضا دارد در صورت مشاهده هرگونه ایراد و اشکال فنی مراتب را به صورت زیر گزارش فرمایید:

- ۱- شماره بند و صفحه موضوع مورد نظر را مشخص کنید.
 - ۲- ایراد مورد نظر را به صورت خلاصه بیان دارید.
 - ۳- در صورت امکان متن اصلاح شده را برای جایگزینی ارسال نمایید.
 - ۴- نشانی خود را برای تماس احتمالی ذکر فرمایید.
- کارشناسان این امور نظرهای دریافتی را به دقت مطالعه نموده و اقدام مقتضی را معمول خواهند داشت. پیشاپیش از همکاری و دقت نظر جنابعالی قدردانی می‌شود.

نشانی برای مکاتبه: تهران، میدان بهارستان، خیابان صفی علی‌شاه - مرکز تلفن ۳۳۲۷۱

سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور، امور نظام فنی

Email: info@nezamfanni.ir

web: nezamfanni.ir

پیشگفتار

توسعه تکنولوژی و تولید فراورده‌های جدید و متنوع شیمیایی مورد نیاز در صنعت، کشاورزی و بهداشت در دهه‌های اخیر به صورت فزاینده‌ای گسترش یافته است. مواد آلاینده صرف نظر از منشا تولید و مصرف بر اثر نیروهای پایان‌ناپذیر باد و آب در تمامی کره مسکونی انتشار می‌یابند و تا زمان تجزیه کامل از پتانسیل‌های متفاوتی در تجمع، ذخیره‌سازی و تاثیرات بهداشتی به موجودات زنده از جمله انسان برخوردارند. از این میان فلزات به دلیل برخورداری از خاصیت تجمع‌پذیری در بافت‌های مختلف و عدم تجزیه‌پذیری و مقاومت در برابر تغییرات بیولوژیکی پس از ورود به محیط قادرند در چرخه حیات به حرکت چرخه‌ای خود ادامه داده و به تدریج در مصرف‌کنندگان تکامل یافته ذخیره گردند و از این رو موجب بروز خطرات متعدد حاد، مزمن و اثرات ژنتیکی خواهند شد. لذا داشتن اطلاعات و داده‌های قابل اطمینان از وجود فلزات در منابع آب ضروری است.

با توجه به اهمیت مبحث فوق، امور آب وزارت نیرو در قالب طرح تهیه ضوابط و معیارهای فنی صنعت آب کشور، تهیه ضابطه «دستورالعمل کلی جهت اندازه‌گیری فلزات در آب» را با هماهنگی امور نظام فنی سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور در دستور کار قرارداد و پس از تهیه، آن را برای تایید و ابلاغ به عوامل ذینفع نظام فنی اجرایی کشور به این سازمان ارسال نمود که پس از بررسی، براساس ماده ۲۳ قانون برنامه و بودجه و آیین‌نامه استانداردهای اجرایی مصوب هیات محترم وزیران و طبق نظام فنی اجرایی کشور (مصوب شماره ۴۲۳۳۹/ت/۳۳۴۹۷ ه مورخ ۱۳۸۵/۴/۲۰ هیات محترم وزیران) تصویب و ابلاغ گردید.

علیرغم تلاش، دقت و وقت زیادی که برای تهیه این مجموعه صرف گردیده، معیناً این مجموعه مصون از وجود اشکال و ابهام در مطالب آن نیست. لذا در راستای تکمیل و پربار شدن این ضابطه از کارشناسان محترم درخواست می‌شود موارد اصلاحی را به امور نظام فنی سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور ارسال کنند. کارشناسان سازمان پیشنهادت دریافت شده را بررسی کرده و در صورت نیاز به اصلاح در متن ضابطه، با همفکری نمایندگان جامعه فنی کشور و کارشناسان مجرب این حوزه، نسبت به تهیه متن اصلاحی، اقدام و از طریق پایگاه اطلاع‌رسانی نظام فنی و اجرایی کشور برای بهره‌برداری عموم، اعلام خواهند کرد. به همین منظور و برای تسهیل در پیدا کردن آخرین ضوابط ابلاغی معتبر، در سمت میانی بالای صفحات ضابطه، تاریخ تدوین مطالب آن صفحه درج شده‌است که در صورت هرگونه تغییر در مطالب هر یک از صفحات، تاریخ به روزرسانی آن نیز اصلاح خواهد شد. از اینرو همواره مطالب صفحات دارای تاریخ جدیدتر معتبر خواهد بود.

بدین وسیله معاونت نظارت راهبردی از تلاش و جدیت رییس امور نظام فنی جناب آقای مهندس غلامحسین حمزه مصطفوی و کارشناسان محترم امور نظام فنی و نماینده مجری محترم طرح تهیه ضوابط و معیارهای فنی صنعت آب کشور وزارت نیرو، جناب آقای مهندس تقی عبادی و متخصصان همکار در امر تهیه و نهایی نمودن این ضابطه، تشکر و قدردانی می‌نماید و از ایزد منان توفیق روزافزون همه‌ی این بزرگواران را آرزومند می‌باشد.

امید است متخصصان و کارشناسان با ابراز نظرات خود درخصوص این ضابطه ما را در اصلاحات بعدی یاری فرمایند.

معاون نظارت راهبردی

زمستان ۱۳۹۳

تهیه و کنترل «دستورالعمل کلی جهت اندازه‌گیری فلزات در آب» [ضابطه شماره ۶۷۴]

اعضای گروه تهیه‌کننده:

مریم احمدی	سازمان آب و برق خوزستان	فوق لیسانس شیمی تجزیه
زهرا ایزد پناه	کارشناس آزاد	فوق لیسانس مهندسی آبیاری و آبادانی
رحمتعلی براتعلی	کارشناس آزاد	لیسانس زمین‌شناسی و آب‌شناسی
ماشاله تابع جماعت	وزارت نیرو	لیسانس مهندسی عمران - آب
نادر حسینی زارع	سازمان آب و برق خوزستان	دکترای شیمی خاک
علی اکبر علوی	کارشناس آزاد	فوق لیسانس شیمی و مهندسی بهداشت
فاطمه فروغی‌زاده	کارشناس آزاد	لیسانس زمین‌شناسی (آب‌شناسی)
شهرام کریمی	کارشناس آزاد	دکترای مهندسی عمران
بیژن مهرسا	کارشناس آزاد	فوق لیسانس مهندسی آب‌های زیرزمینی
مهدی هاشمی بانکی	کارشناس آزاد	لیسانس زمین‌شناسی (آب‌شناسی)

اعضای گروه تایید کننده (کمیته تخصصی مدیریت منابع آب طرح تهیه ضوابط و معیارهای فنی صنعت آب کشور):

بهرام ثقفیان	مرکز تحقیقات حفاظت خاک و آبخیزداری	دکترای منابع آب
فضلعلی جعفریان	کارشناس آزاد	لیسانس زمین‌شناسی
عباسقلی جهانی	شرکت مهندسين مشاور بهان‌سد	فوق لیسانس مهندسی هیدرولوژی
پیمان دانش کارآراسته	دانشگاه بین‌المللی امام‌خمينی (ره)	دکترای علوم و مهندسی آبیاری
رضا راعی عزآبادی	شرکت مدیریت منابع آب ایران	فوق لیسانس آب زیرزمینی
مریم رحیمی فراهانی	طرح تهیه ضوابط و معیارهای فنی صنعت آب کشور - وزارت نیرو	فوق لیسانس عمران - آب

اعضای گروه هدایت و راهبردی:

علیرضا توتونچی	معاون امور نظام فنی
فرزانه آقارمضانعلی	رییس گروه امور نظام فنی
سید وحیدالدین رضوانی	کارشناس آبیاری و زهکشی، امور نظام فنی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
۳	فصل اول - کلیات
۵	۱-۱- بحث عمومی
۵	۱-۱-۱- اهمیت
۵	۱-۱-۲- انواع روش
۵	۱-۱-۳- اصطلاحات
۶	۲-۱- نمونه برداری و تثبیت نمونه‌ها
۶	۲-۲-۱- ظروف جمع‌آوری نمونه
۶	۲-۲-۱- نمونه
۷	۳-۱- احتیاط‌های عمومی
۷	۱-۳-۱- آلودگی نمونه
۷	۲-۳-۱- آلودگی ظرف نمونه
۷	۳-۳-۱- آلودگی‌های انتقال یافته توسط هوا
۷	۴-۱- آماده‌سازی اولیه نمونه‌ها
۸	۱-۴-۱- فیلتراسیون فلزات محلول و معلق
۹	۲-۴-۱- آماده‌سازی فلزات قابل استخراج
۹	۳-۴-۱- هضم فلزات
۱۱	۴-۴-۱- هضم اسید نیتریک
۱۳	۵-۴-۱- هضم اسید نیتریک - اسید هیدروکلریدریک
۱۴	۶-۴-۱- هضم اسید نیتریک - اسید سولفوریک
۱۵	۷-۴-۱- هضم اسید نیتریک - اسید پرکلریدریک
۱۵	۸-۴-۱- وسایل مورد نیاز
۱۶	۹-۴-۱- هضم نیتریک اسید - پرکلریدریک اسید - فلوئوریک اسید
۱۹	فصل دوم - اندازه‌گیری فلزات با اسپکتروسکوپی جذب اتمی
۲۱	۱-۲- روش‌های تعیین فلزات به وسیله اسپکتروسکوپی جذب اتمی A.A.S
۲۱	۲-۲- روش تعیین فلزات توسط اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله‌ای
۲۱	۱-۲-۲- کلیات
۲۶	۲-۲-۲- روش مستقیم شعله هوا- استیلن
۳۰	۳-۲-۲- روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله مستقیم استیلن- نیتروژن اکساید
۳۳	۴-۲-۲- روش استخراج شعله استیلن- نیتروژن اکساید
۳۵	فصل سوم - دستورالعمل اندازه‌گیری آلومینیم، باریم و بریلیم آب

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۳۷	۱-۳- اندازه‌گیری آلومینیوم
۳۷	۱-۱-۳- منابع و اهمیت
۳۷	۲-۱-۳- انتخاب روش
۳۷	۳-۱-۳- تعیین آلومینیم، روش اریوکروم سیانین آر
۴۲	۲-۳- اندازه‌گیری باریوم
۴۳	۳-۳- اندازه‌گیری بریلیوم
۴۵	فصل چهارم - دستورالعمل اندازه‌گیری آرسنیک
۴۷	۱-۴- روش اندازه‌گیری آرسنیک
۴۷	۱-۱-۴- وقوع و اهمیت
۴۷	۲-۱-۴- انتخاب روش
۴۸	۲-۴- اندازه‌گیری آرسنیک و سلنیوم با تولید هیدرید دستی و اسپکتروسکوپی جذب اتمی
۴۸	۱-۲-۴- کلیات
۵۱	۲-۲-۴- تجهیزات
۵۲	۳-۲-۴- محلول‌ها
۵۴	۴-۲-۴- مراحل آزمایش
۵۶	۵-۲-۴- محاسبات
۵۶	۶-۲-۴- محلول‌ها
۵۷	۷-۲-۴- مراحل آزمایش
۵۸	۸-۲-۴- محاسبات
۵۹	۳-۴- اندازه‌گیری آرسنیک و سلنیوم با جریان پیوسته هیدرید - جذب اتمی
۵۹	۱-۳-۴- بحث عمومی
۵۹	۲-۳-۴- تجهیزات
۶۰	۳-۳-۴- محلول‌ها
۶۰	۴-۳-۴- مراحل آزمایش
۶۱	۵-۳-۴- محاسبات
۶۱	۴-۴- روش سیلور دی اتیل دی کاربامات
۶۱	۱-۴-۴- بحث عمومی
۶۲	۲-۴-۴- تجهیزات
۶۳	فصل پنجم - روش اندازه‌گیری کادمیوم
۶۵	۱-۵- روش اندازه‌گیری کادمیوم
۶۵	۲-۵- روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال
۶۵	۱-۲-۵- بحث عمومی

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۶۵	۵-۲-۲- دستگاه‌ها
۶۶	۵-۲-۳- محلول‌ها
۶۷	۵-۲-۴- مراحل آزمایش
۷۰	۵-۲-۵- محاسبات
۷۱	فصل ششم - اندازه‌گیری فلزات توسط ولتامتری عاری‌سازی آندی
۷۳	۶-۱- کلیات
۷۳	۶-۲- اندازه‌گیری سرب، کادمیوم و روی
۷۳	۶-۲-۱- بحث عمومی
۷۵	۶-۲-۲- دستگاه‌ها
۷۶	۶-۲-۳- محلول‌ها
۷۸	۶-۲-۴- مراحل آزمایش
۸۰	۶-۲-۵- محاسبات

فهرست شکل‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۴۲	شکل ۳-۱- منحنی تصحیح پیش‌بینی مقدار آلومینیوم در حضور فلوراید
۴۹	شکل ۴-۱- سل واکنش برای تولید هیدرید آرسنیک و سلنیوم
۶۲	شکل ۴-۱- ژنراتور مولد آرسین، پاک‌کننده و لوله جاذب

فهرست جدول‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۰	جدول ۱-۱- حجم نمونه برداشتنی جهت اسپکتروسکوپی
۱۱	جدول ۱-۲- انتخاب حجم مورد نیاز
۲۳	جدول ۲-۱- محدوده غلظت جذب اتمی توسط افشاندن مستقیم در شعله
۶۷	جدول ۵-۱- اصلاح‌کننده‌ها جهت بافت نمونه در اسپکتروسکوپی الکتروترمال جذب اتمی
۶۷	جدول ۵-۲- حد تشخیص و محدوده غلظتی قابل کاربرد در اسپکتروسکوپی الکتروترمال جذب اتمی
۷۸	جدول ۶-۱- شرایط دستگاهی

مقدمه

یکی از منابع مورد نیاز برای هرگونه توسعه، احساس امنیت روانی، آسانی و نشاط زندگی و بهداشت در این سیاره، آب است. مقدار فلزات در منابع آب و پساب از اهمیت خاصی برخوردار است. به طوری که گاهی وجود آنها ضروری و گاهی سمی و خطرآفرین می‌گردد. بنابراین اندازه‌گیری صحیح مقادیر این عناصر در محیط‌های آبی در دستور کار متخصصین آب و فاضلاب کشور برای اقدامات مدیریت، بهداشت و سلامت جامعه قرار گرفته است. این دستورالعمل به منظور در دسترس قرار دادن روش‌های مختلف تجزیه‌ای برای کارشناسان صنعت آب تهیه گردیده تا بتوانند با توجه به امکانات و دستگاه‌های موجود در آزمایشگاه‌ها، خود روش تجزیه‌ای مناسب را برگزینند. در این دستورالعمل روش‌های نمونه‌برداری، تثبیت نمونه، حمل و نقل نمونه، انواع مختلف هضم، انواع روش‌های اسپکتروسکوپی، رنگ‌سنجی، هیدرید و ولتامتری عاری‌سازی برای فلزاتی نظیر روی، کادمیم، سرب به طور مفصل شرح داده شده است.

- هدف

با توجه به اهمیت ویژه فلزات در آلودگی منابع آب و نقش انکارناپذیر آنها در ایجاد اختلالات اکولوژیکی، بهداشتی و تاثیر بر سلامت انسان‌ها، این دستورالعمل با اهداف سنجش و تشخیص فلزات در منابع آب و تولید اطلاعات و داده‌های قابل اطمینان و نتایج مطمئن از آلاینده‌های مذکور و به منظور یکسان‌سازی روش‌های آزمون فلزات در منابع آبی تهیه گردیده است.

- دامنه کاربرد

دستورالعمل اندازه‌گیری فلزات در کلیه آزمایشگاه‌های وابسته به منابع آب و فاضلاب نظیر آزمایشگاه‌های آب منطقه‌ای، آزمایشگاه‌های بهداشت، آب و فاضلاب و برای آزمون آب‌های سطحی، زیرزمینی و پساب و ... کاربرد دارد.

فصل ۱

کلیات

۱-۱- بحث عمومی

۱-۱-۱- اهمیت

فلزات در آب و پساب می‌توانند سودمند (مفید)، مشکل ساز یا به‌طور خیلی خطرناک (سمی) باشند. بعضی فلزات برای رشد گیاهان و جانوران لازم بوده در صورتی که بعضی اثر معکوس برای مصرف کننده، سیستم‌های تصفیه فاضلاب، آب‌های شرب و... دارند. مفید بودن یا برعکس سمیت بعضی فلزات بستگی به غلظت آنها در آب دارد.

۱-۱-۲- انواع روش

در اغلب موارد مراحل اولیه آماده‌سازی، جهت تبدیل فلزات به فرم مناسب تجزیه‌ای نیاز است. روش‌های مختلفی جهت آماده‌سازی نمونه‌ها در دسترس است. فلزات را می‌توان به‌طور رضایت بخشی بر حسب دقت و حساسیت لازم اندازه‌گیری نمود. این روش‌ها شامل اسپکتروسکوپی جذب اتمی شامل شعله، کوره، هیدرید و بخار سرد، فلیم فتومتری، پلاسما یونیزه شده القایی و ولتامتری عاری‌سازی آندی است. روش‌های اسپکتروسکوپی جذبی معمولاً برای نمونه‌ها با بافت‌های ساده و پیچیده در غلظت‌های $0.1 - 10 \text{ mg/L}$ قابل کاربرد هستند. به‌طور عمومی چنانچه بافت نمونه ایجاد مزاحمت ننماید، روش‌های الکتروترمال باعث افزایش حساسیت می‌شوند. روش نشر پلاسما یونیزه شده القایی دارای محدوده خطی وسیع و به‌خصوص برای فلزات مقاوم قابل کاربرد می‌باشد. روش پلاسما یونیزه شده القایی به همراه اسپکتروسکوپی جرمی به‌طور گسترده‌ای باعث افزایش حساسیت بعضی عناصر در محدوده کم‌تر از $0.1 \mu\text{g/L}$ در بسیاری از نمونه‌های زیست‌محیطی می‌گردد. فتومتری شعله‌ای نتایج مناسبی برای عناصر گروه‌های I و II جدول تناوبی در غلظت‌های بالاتر فراهم می‌آورد. روش ولتامتری عاری‌سازی آندی برای بعضی عناصر حساسیت زیادی در بافت‌های غیر آلوده ایجاد می‌کند.

۱-۱-۳- اصطلاحات

فلزات محلول: تمام فلزات موجود در یک نمونه غیر اسیدی که از یک فیلتر غشایی $0.45 \mu\text{m}$ عبور داده شده باشند.
 فلزات معلق: تمام فلزات موجود در یک نمونه غیر اسیدی که توسط یک فیلتر غشایی $0.45 \mu\text{m}$ نگه‌داشته شده باشند.
 فلزات کل: غلظت فلزات در یک نمونه غیرصاف شده پس از هضم اسیدی، یا مجموع فلزات حل شده و معلق به عنوان فلزات کل، نکته این‌که در عمل فلزات کل توسط مراحل هضم مشخص می‌شوند.
 فلزات قابل استخراج توسط اسید: غلظتی از فلزات در محلول غیرصاف شده پس از آماده‌سازی نمونه با اسیدهای رقیق داغ معدنی می‌باشد. جهت اندازه‌گیری فلزات محلول یا معلق، نمونه را پس از جمع‌آوری سریعاً صاف نمایید. قبل از صاف کردن آنها را با اسید تثبیت ننمایید.

۲-۱- نمونه‌برداری و تثبیت نمونه‌ها^۱

قبل از جمع‌آوری نمونه تصمیم بگیرید که چه جزیی از نمونه باید آزمایش شود. (مواد محلول، معلق، کل یا قابل استخراج با اسید). این تصمیم مشخص خواهد کرد که اسیدی شدن قبل یا بعد از فیلتراسیون انجام گردد و چه نوع هضمی جهت نمونه باید در نظر گرفته شود. خطاهای جدی ممکن است در طی مرحله نمونه‌برداری و نگهداری به علت آلودگی دستگاه نمونه‌بردار، کوتاهی در حذف باقی مانده نمونه قبلی از ظرف نمونه‌برداری رخ دهد. از دست دادن فلز توسط جذب یا ته‌نشینی در ظرف نمونه یا تصور در اسیدی نمودن صحیح نمونه باعث خطا در کار می‌گردد.

۱-۲-۱- ظروف جمع‌آوری نمونه

بهترین ظروف جمع‌آوری نمونه از جنس کوارتز یا TFE است. به دلیل این که این ظروف گران هستند می‌توان از ظروف ساخته شده از جنس پلی‌پروپیلن یا پلی‌اتیلن خطی با درب‌های پلی‌اتیلنی استفاده نمود. از ظروف شیشه‌ای بروسیلیکات نیز می‌توان استفاده نمود ولی باید از جمع‌آوری نمونه در ظروف شیشه‌ای نرم برای محدوده غلظتی $\mu\text{g/L}$ اجتناب کرد. نمونه‌ها جهت اندازه‌گیری نقره باید در ظروف قابل جذب نور نگهداری شوند. از ظروف و فیلترهایی که قبلاً اسیدشویی شده‌اند، استفاده نمایید.

۱-۲-۲- نمونه

نمونه‌ها را سریعاً پس از جمع‌آوری با اسیدنیتریک غلیظ تا $\text{pH} < 20$ اسیدی کرده و چنانچه هدف اندازه‌گیری فلزات محلول در نمونه باشد نمونه را پس از صاف کردن اسیدی نمایید. معمولاً $1/5$ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ به ازای یک لیتر نمونه یا (۳ میلی‌لیتر HNO_3 1+1) کافی می‌باشد. برای نمونه‌های با ظرفیت بافری بالا مقدار اسید را افزایش دهید (۵ میلی‌لیتر برای بعضی نمونه‌های قلیایی یا نمونه‌های بافری بالا ممکن است کافی باشد). از اسید با خلوص بالا استفاده کنید. بهتر است بعد از اسیدی نمودن نمونه، آنها را در یخچال در 4°C جهت جلوگیری از تغییر حجم بر اثر تبخیر قرار دهید. تحت چنین شرایطی نمونه‌های با غلظت فلزات در حد میلی‌گرم بر لیتر تا ۵ ماه قابل نگهداری هستند (به‌جز جیوه که تا ۵ هفته قابل نگهداری است). بهتر است نمونه‌های در حد میکروگرم بر لیتر را هرچه زودتر پس از جمع‌آوری آزمایش نمایید.

همچنین می‌توان برای اندازه‌گیری جیوه نمونه را با اضافه نمودن ۲ میلی‌لیتر محلول پتاسیم دی‌کرومات $20\% \text{ w/v}$ تهیه شده در اسید نیتریک 1+1 به ازای هر لیتر نمونه تثبیت نمود.

1- Sampling and Sample Preservation

2- Ultrex

۳-۱- احتیاط‌های عمومی^۱

۱-۳-۱- آلودگی^۲ نمونه

از آلودگی نمونه توسط ظرف، آب مقطر و فیلتر غشایی پرهیز نمایید. بعضی درب‌ها یا سرپوش‌های پلاستیکی ممکن است باعث آلودگی فلزی در نمونه گردند. به‌طور مثال روی و کادمیوم در بعضی از محصولات پلاستیکی مشاهده شده‌اند. سرب یک آلودگی است که در هوا و ذرات گرد و خاک وجود دارد.

۱-۳-۲- آلودگی ظرف نمونه

ظروف نمونه را با محلول‌های شوینده غیریونی عاری از فلزات و سپس آب لوله شسته و در اسید بخیسانید و با آب مقطر عاری از فلز شستشو دهید. برای ظروف کوارتزی، TFE یا شیشه از محلول $1+1 \text{ HCl}$ ، $1+1 \text{ HNO}_3$ یا تیزاب سلطانی (۳ قسمت HCl ، ۱ قسمت HNO_3) جهت خیساندن ظروف استفاده نمایید. برای ظروف پلاستیکی از، $1+1 \text{ HCl}$ ، $1+1 \text{ HNO}_3$ استفاده نمایید. شرایط خیساندن قابل قبول ۲۴ ساعت در دمای 70°C می‌باشد. اسید کرومیک یا ترکیبات آزاد کروم ممکن است جهت حذف رسوب مواد آلی از ظروف مورد استفاده قرار گیرد. ظروف باید به دقت توسط آب جهت حذف مقادیر بسیار کم کروم شسته شوند. از اسید کرومیک برای تمیز نمودن ظروف پلاستیکی یا ظروفی که ممکن است برای اندازه‌گیری عنصر کروم مورد استفاده قرار گیرند، استفاده ننمایید. همیشه از آب مقطر عاری از فلز جهت آزمایش و آماده‌سازی محلول‌ها استفاده نمایید. در این اندازه‌گیری‌ها منظور از کلمه «آب»، آب مقطر عاری از فلز می‌باشد.

۱-۳-۳- آلودگی‌های انتقال یافته توسط هوا

آلودگی توسط هوا به شکل ترکیبات فرار، گرد و خاک، دوده و آئروسول در هوای آزمایشگاه ممکن است تاثیر بسیار جدی در آزمایش فلزات در غلظت‌های میکروگرم بر لیتر بگذارد. جهت جلوگیری از آلودگی آزمایشگاه از تسهیلات آزمایشگاهی نظیر جریان‌های لامینار، تمیز کننده هوا و یا محوطه‌های کاری طراحی شده استفاده نمایید. شاهد را جهت بازتاب کامل پروسه آزمایش آنالیز نمایید. (احتمالا چنین امکاناتی در آزمایشگاه‌ها موجود نمی‌باشد، حداقل در محیط عاری از گرد و غبار کار نمایید).

۴-۱- آماده‌سازی اولیه نمونه‌ها

نمونه‌های شامل ذرات یا مواد آلی غالباً احتیاج به آماده‌سازی پیش از آزمایش با اسپکتروسکوپی دارند. «فلزات کل» شامل فلزات آلی و معدنی به‌صورت حل شده و ذرات جامد می‌باشند. فلزات کل در نمونه‌های بدون رنگ و شفاف (آب

1- General Precautions

2- Sources of Contamination

آشامیدنی) دارای کدورت زیر 1 NTU، بدون بو و یک فاز می‌توانند به‌طور مستقیم توسط روش جذب اتمی (شعله یا الکتروترمال (یا اسپکتروسکوپی پلاسمای زوج شده القایی (نشر اتمی یا جرمی) و بدون هضم آزمایش شوند. برای اطمینان بیش‌تر یا اگر تغییراتی در بافت نمونه اتفاق افتد، می‌توان نمونه‌ها را هضم نموده و نتایج هضم شده و هضم نشده را با هم مقایسه نمود. هنگام جمع‌آوری، نمونه‌ها را با اسیدنیتریک غلیظ تا $\text{pH} < 2$ اسیدی نمایید (1.5 ml اسید به ازای یک لیتر نمونه). برای آزمایش فلزات محلول نمونه را صاف و سپس اسیدی نمایید. برای اندازه‌گیری فلزات معلق نمونه را صاف کرده، صافی و مواد روی آن را هضم و سپس آزمایش نمایید. برای فلزات قابل استخراج با اسید طبق آنچه در قسمت بعد توضیح داده خواهد شد، عمل کنید.

دقت نمایید که در مرحله آماده‌سازی فلزی وارد نمونه نگردد. هنگام آماده‌سازی از تماس با پلاستیک، رنگ‌های با پایه فلزی، دود سیگار، دستمال کاغذی و تمام وسایل فلزی ساخته شده از استیل، فلزات گالوانیزه شده و برنج دوری نمایید. هودهای معمولی می‌توانند باعث انتقال آلودگی قابل ملاحظه‌ای به ظروف روباز مخصوصا هنگام هضم با اسید گردند. ظروف را با شیشه ساعت بپوشانید. پی‌پت‌های پلاستیکی غالباً آلوده به مس، آهن، روی و کادمیوم هستند قبل از استفاده آنها را چندین روز در HCl_2N یا HNO_3 قرار داده و با آب مقطر بشویید. از پلاستیک‌های رنگی استفاده ننمایید، زیرا ممکن است دارای فلز باشند. از آب بدون یون برای تمام مراحل استفاده نمایید. خلوص اسیدها را برای تثبیت، استخراج و هضم همیشه چک کنید. مراحل هضم و صاف کردن را برای شاهد نیز انجام دهید و نتایج شاهد را با نمونه مقایسه نمایید.

۱-۴-۱- فیلتراسیون فلزات محلول و معلق

۱-۴-۱-۱- مراحل فیلتراسیون

اگر اندازه‌گیری فلزات محلول یا معلق مورد نظر باشد نمونه‌ها را در محل توسط فیلتراسیون خلا یا فشار با نگهدارنده فیلتر پلاستیکی یا فلوتوروکربنی و فیلتر ۰/۴ یا ۰/۴۵ میکرومتر (پلی‌کربنات یا سلولز استر) صاف نمایید. قبل از فیلتراسیون جهت اطمینان از عاری بودن آلودگی، شاهد را نیز فیلتر نمایید. قبل از صاف کردن نمونه، فیلتر و دستگاه فیلتراسیون را با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر بشویید. اگر فیلتراسیون شاهد دارای مقادیر قابل توجه‌ای فلز باشد فیلتر غشایی را در 0.5N HCL یا 1N HNO₃ خیسانده و سپس با آب مقطر شستشو دهید.

اگر نمونه دارای کدورت بالا باشد نمونه‌ها را در تیوپ‌های فلوتور کربن یا پلاستیک‌های با دانسیته بالا که از قبل اسیدشویی شده‌اند، سانتریفیوژ و توسط خلا و یا با فشار ۷۰ تا ۱۳۰ کیلو پاسکال صاف نمایید. بعد از فیلتراسیون محلول صاف شده را با اسید نیتریک غلیظ تا $\text{pH} = 2$ اسیدی کرده و اگر در طی مرحله اسیدی کردن رسوب تشکیل گردد قبل از اندازه‌گیری آن را توسط اسیدنیتریک هضم نمایید. فیلتر را نگه داشته و جهت اندازه‌گیری فلزات معلق آن را هضم کنید. چنانچه صاف نمودن نمونه بدون آلوده کردن آن، در محل امکان‌پذیر نباشد نمونه را در ۴ درجه سانتی‌گراد به آزمایشگاه آورده و سریعاً آن را صاف کنید.

چنانچه اندازه‌گیری فلزات معلق مورد نظر باشد نمونه را طبق روش فلزات محلول صاف کرده ولی قبل از فیلتراسیون آن را سانتریفوژ نمایید. فیلتر را نگه داشته و آن را جهت اندازه‌گیری مستقیم فلزات معلق هضم نمایید. حجم نمونه فیلتر شده را یادداشت کرده و مراحل فیلتراسیون را نیز برای شاهد انجام دهید.

۱-۴-۲- آماده‌سازی فلزات قابل استخراج

فلزات قابل استخراج به آرامی جذب ترکیبات خاص می‌شوند. هضم بعضی نمونه‌ها جهت به‌دست آوردن نتایج معنی‌دار و تکرارپذیر نیاز به یک شرایط کنترل شده دارد. حجم نمونه، حجم اسید و زمان تماس باید ثابت باشند. نتایج را تحت فلزات قابل استخراج با مشخص نمودن شرایط استخراج گزارش نمایید.

در زمان جمع‌آوری نمونه آن را با ۵ میلی‌لیتر اسیدنیتریک غلیظ به ازای یک لیتر اسیدی نمایید. نمونه را خوب به هم زده و ۱۰۰ میلی‌لیتر آن را به بشر یا فلاکس منتقل کرده و ۵ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک ۱+۱ به آن اضافه نمایید، ۱۵ دقیقه در حمام بخار حرارت دهید. محلول را توسط فیلتر غشایی صاف کرده و به دقت آن را به یک بالن ژوژه وزن شده منتقل نمایید. حجم آن را با آب مقطر تا ۱۰۰ میلی‌لیتر تنظیم نمایید مخلوط کرده و آزمایش کنید. اگر حجم بیش‌تر از ۱۰۰ میلی‌لیتر باشد حجم را تا ۱/۱ میلی‌لیتر توسط وزن کردن مشخص کرده و غلظت نهایی را با ضرب کردن در فاکتور رقت تصحیح نمایید.

۱-۴-۳- هضم فلزات^۱

جهت کاهش مزاحمت ناشی از ترکیبات آلی و تبدیل فلزات پیوند شده به فرم فلز آزاد که قابل اندازه‌گیری توسط اسپکتروسکوپی جذب اتمی یا پلاسمای زوج القایی باشند از یکی از تکنیک‌های هضم شرح داده شده در زیر استفاده نمایید. ضعیف‌ترین روش هضم جهت فراهم نمودن بازیابی قابل قبول و سازگار با روش و فلز مورد اندازه‌گیری را به‌کار برید.

۱-۴-۳-۱- انتخاب اسید

اسید نیتریک اغلب نمونه‌ها را به‌طور کافی هضم می‌نماید. نیترات یک بافت قابل قبول برای اسپکتروسکوپی اتمی شعله، الکتروترمال و یک بافت ترجیحی برای ICP-MS است. بعضی نمونه‌ها جهت تکمیل هضم نیاز به پرکلریک اسید، هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و هیدروفلوئوریک اسید دارند. این اسیدها ممکن است در آنالیز بعضی عناصر باعث مزاحمت شده و به‌طور کلی بافت ضعیف‌تری را برای آنالیز روش الکتروترمال و ICP-MS فراهم آورند.

طبق یک قانون کلی اسید نیتریک به تنهایی برای نمونه‌های شفاف یا آنهایی که به آسانی اکسید می‌شوند کافی می‌باشد. هضم توسط $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ یا $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$ برای مواد آلی که به آسانی قابل اکسیداسیون هستند کافی است. هضم $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ یا $\text{HNO}_3 - \text{HF}$ برای نمونه‌های دارای ترکیبات آلی که به سختی اکسید

می‌شوند یا ترکیبات معدنی شامل سیلیس مناسب می‌باشد. اگر چه روش سوختن خشک به‌طور معمول پیشنهاد نمی‌گردد زیرا بسیاری از عناصر فرار از بین می‌روند ولی ممکن است در شرایطی که مواد آلی زیادی در نمونه موجود است این روش مفید باشد.

۱-۴-۳-۲- مراحل هضم

تکنیک هضم به کار برده را گزارش نمایید. تکنیک های هضم اسیدی (هضم اسید نیتریک، هضم اسید نیتریک - اسید هیدروکلریدریک، هضم اسید نیتریک - اسید سولفوریک، هضم نیتریک اسید - پرکلریدریک اسید - فلئوریک اسید) معمولاً دقت و خطای قابل مقایسه‌ای برای اغلب انواع نمونه‌های هضم شده با این روش را دارند. به علت این که اسیدهای به کار رفته شده در مرحله هضم فلزات، به نمونه‌ها و شاهد‌ها اضافه می‌شوند، حجم اسید مصرفی به حداقل می‌رسد. به علت این که روش‌های هضم اسیدی معمولاً شامل هضم کل فلز نمی‌شوند می‌توان از روش هضم ماکروویو به عنوان یک روش جایگزین استفاده کرد. روش ماکروویو یک وسل بسته است که انتظار می‌رود دقت بیشتری در مقایسه با تکنیک‌های پلیریت دارا باشد.

حجم نمونه برداشتنی جهت اسپکتروسکوپی جذب شعله ای در جدول (۱-۱) پیشنهاد شده است.

جدول ۱-۱ حجم نمونه برداشتنی جهت اسپکتروسکوپی

غلظت تخمینی فلز (mg/L)	حجم نمونه (mL) (جهت اندازه‌گیری با جذب اتمی)
< ۰/۱	۱۰۰۰
۰/۱-۱۰	۱۰۰
۱۰-۱۰۰	۱۰

حجم کم‌تر تا حداقل ۵ میلی‌لیتر جهت کوره، ICP و ICP-MS مناسب است. زمانی که نمونه دارای ذرات معلق می‌باشد، نگذارید که حجم آن زیر ۵ میلی‌لیتر برسد. اگر حجم پیشنهادی بیش‌تر از ظرفیت وسل هضم باشد در مرحله تبخیر، نمونه اضافه کنید. اگر نمونه‌ها دارای ذرات معلق باشند از پی‌پت‌های دهانه گشاد برای اندازه‌گیری و انتقال حجم استفاده نمایید. وقتی نمونه‌ها با هضم تغلیظ می‌شوند بازیابی فلزات را برای هر بافت نمونه هضم شده جهت تایید اعتبار روش به کار رفته تعیین کنید. حجم‌های بیش‌تر احتیاج به اسید اضافی دارند، اگرچه این عمل باعث افزایش غلظت ناخالصی‌ها می‌شود.

نتایج را به شکل زیر گزارش کنید:

$$\text{mg/L} = A \times B / C$$

A: غلظت فلز در نمونه هضم شده mg/L

B: حجم نهایی محلول هضم شده mL

C: حجم نمونه mL

۱-۴-۴- هضم اسید نیتریک

به علت تغییرات گسترده غلظت فلزات، روش‌ها و دستگاه‌های متفاوتی که جهت اندازه‌گیری آنها به کار گرفته می‌شود و برای فائق آمدن بر منابع آلودگی در اندازه‌گیری مقادیر ناچیز فلزات، دو روش هضم برای «غلظت‌های زیاد» در محدوده $0.1 \text{ mg/L} >$ و «غلظت‌های ناچیز» در محدوده $0.1 \text{ mg/L} \geq$ ارائه می‌شود.

۱-۴-۴-۱- هضم برای اندازه‌گیری‌های جذب اتمی شعله‌ای و غلظت‌های زیاد

وسایل مورد نیاز

- هات پلیت
- ارلن مایر فلاکس ۱۲۵ میلی لیتر یا بشر ۱۵۰ میلی لیتری که با اسید شسته شده و سپس با آب مقطر آبکشی شده است.
- بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری
- شیشه ساعت

مواد لازم

اسید نیتریک غلیظ با خلوص آزمایشگاهی یا عاری از غلظت ناچیز فلزات

- روش انجام کار

حجم مشخصی (معمولاً ۱۰۰ میلی لیتر) از یک نمونه که کاملاً مخلوط شده و توسط اسید تثبیت شده را به بشر یا ارلن مایر منتقل نمایید. برای انتخاب حجم مورد نیاز می‌توانید از جدول (۱-۲) استفاده نمایید.

جدول ۱-۲- انتخاب حجم مورد نیاز

غلظت تخمینی فلز (mg/L)	حجم نمونه (mL) (جهت اندازه‌گیری با جذب اتمی)
<۰/۱	۱۰۰۰
۰/۱-۱۰	۱۰۰
۱۰-۱۰۰	۱۰

زیر هود ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و چند عدد سنگ جوش به محلول اضافه نمایید و روی آن شیشه ساعت گذاشته تا آلوده نگردد. بشر را روی هات پلیت گذاشته و بگذارید تا حجم نمونه به ۱۰ تا ۲۰ میلی لیتر کاهش یابد و رسوبی حاصل نگردد. به حرارت دادن و اضافه کردن اسید ادامه دهید تا زمانی که هضم کامل گردد که نشانه آن پیدایش رنگ کم رنگ و شفاف محلول می‌باشد. درحین هضم مواظب باشید تا نمونه خشک نشود. با آب مقطر عاری از فلز جدار داخلی بشر و شیشه ساعت را شسته و اگر لازم باشد آن را صاف نمایید. قسمت صاف شده را به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتر منتقل کرده و دوبار

هر بار با ۵ میلی‌لیتر آب مقطر ظرف را شسته و به بالن ژوژه اضافه نمایید. اجازه دهید تا نمونه سرد شود، سپس به حجم برسانید و کاملاً مخلوط کنید. مقدار مشخص از این محلول را جهت اندازه‌گیری فلز مورد نظر بردارید.

۱-۴-۲- هضم برای غلظت‌های ناچیز فلزات $mg/L \geq 0.1$ و برای ICP-MS و ICP

- وسایل مورد نیاز

- هیتر بسته: خشک با قابلیت کنترل دما
- تیوپ‌های پلی پروپیلنی مدرج ته گرد دربار در اندازه‌های $100 \times 17 \text{ mm}$ شسته شده با اسید و سپس با آب مقطر آبکشی شده باشد. استفاده از تیوپ‌های مطابق با اتوسمپلر دستگاه و هیتر بسته ترجیح داده می‌شود. مطابقت با سانتریفوژدر مرحله دوم بوده ولی مورد نظر نیز می‌باشد.
- پی پتور با سایزهای قابل تنظیم
- سر پی پت
- سانتریفوژ

- مواد لازم

اسید نیتریک غلیظ دوبار تقطیر شده

- روش انجام کار

تیوپ‌های پلی پروپیلنی و درب‌های آنها را برای یک شب یا به مدت چند روز در اسیدنیتریک ۲ نرمال قرار دهید. ۳ مرتبه آنها را با آب عاری از فلز شستشو داده و ترجیحاً در یک سبد در درجه حرارت پایین به مدت یک شب خشک کنید. تیوپ‌های تمیز را در بسته‌های پلاستیکی نگهداری نمایید. سرهای پی‌پت نیز احتیاج به تمیز کردن دارند. قبل از مصرف آنها را بازبینی نمایید. ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه‌ای که قبلاً با اسید تثبیت شده و کاملاً به هم خورده است را با ماکرو پی‌پت به یک تیوپ تمیز منتقل نمایید. با پی‌پت مقدار 0.5° میلی‌لیتر از اسید نیتریک غلیظ به تمام نمونه‌ها، شاهد‌ها، استانداردها و نمونه‌های کنترل کیفیت اضافه نمایید. تیوپ‌ها را زیر هود در هیتر بسته گذاشته و دما را روی 105° درجه سانتی‌گراد تنظیم نمایید. درب تیوپ‌ها را جهت خروج بخارات اسیدی و همچنین جلوگیری از آلوده شدن بگذارید. نکته: در این مرحله درب تیوپ‌ها را نیچانید. نمونه‌ها را برای حداقل ۲ ساعت هضم نمایید. اجازه ندهید نمونه‌ها بجوشند. اگر لازم باشد مقدار بیش‌تری اسید نیتریک اضافه نمایید تا هضم کامل گردد و محلول شفاف به‌دست آید. تیوپ‌ها را خارج کرده، آنها را سرد کنید و با آب مقطر عاری از فلز حجم آنها را به 10° میلی‌لیتر برسانید. اگر تیوپ‌ها دارای ذرات باشند آنها را سانتریفوژ کرده و قسمت شفاف را در تیوپ دیگری بریزید. درب آنها را ببندید و در 4° درجه سانتی‌گراد تا زمان آزمایش نگهداری نمایید.

۱-۴-۵- هضم اسید نیتریک - اسید هیدروکلریدریک

۱-۴-۵-۱- وسایل مورد نیاز

- هات پلیت
- ارلن مایر فلاکس ۱۲۵ میلی لیتر یا بشر ۱۵۰ میلی لیتری که در اسیدشسته شده و سپس با آب مقطر آبکشی شده است
- بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری
- شیشه ساعت
- حمام بخار

۱-۴-۵-۲- مواد لازم

اسید نیتریک غلیظ با خلوص آزمایشگاهی یا عاری از فلزات trace-metals

هیدروکلریدریک ۱+۱

اسید نیتریک ۱+۱

۱-۴-۵-۳- روش کار

- فلزکل با HNO_3/HCL

حجم مشخصی (مطابق آنچه در قسمت هضم اسید نیتریک توضیح داده شده است) از یک نمونه تثبیت و خوب مخلوط شده متناسب با غلظت مورد انتظار از فلز مورد اندازه گیری را برداشته و به یک ارلن یا بشر بریزید. زیر هود ۳ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه کرده و روی آن شیشه ساعت بگذارید. بشر یا فلاکس را روی هات پلیت گذاشته و آن را به آرامی تبخیر نمایید تا حجم آن کم تر از ۵ میلی لیتر گردد. مواظب باشید تا نمونه نجوشد و خشک نگردد. آن را سرد نمایید. دیواره ها و شیشه ساعت را با حداقل مقدار ممکن از آب عاری از فلز شستشو داده و ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ به آن اضافه نمایید. شیشه ساعت را روی بشر گذاشته و دوباره آن را روی هات پلیت بگذارید. دمای هات پلیت را بالا ببرید تا عمل رفلاکس به آرامی اتفاق بیفتد. به حرارت دادن و اضافه نمودن اسید در صورت نیاز ادامه دهید تا عمل هضم کامل گردد. (عمل هضم زمانی کامل می گردد که محلول شفاف شده و با ادامه دادن عمل رفلاکس تغییری در ظاهر آن ایجاد نگردد). محلول را سرد نمایید. ۱۰ میلی لیتر از اسید کلریدریک ۱+۱ و ۱۵ میلی لیتر آب مقطر به ازای هر ۱۰۰ میلی لیتر حجم باقی مانده تخمینی اضافه نمایید. ۱۵ دقیقه دیگر نیز جهت حل شدن هرگونه ذرات جامد یا باقی مانده به حرارت دادن ادامه دهید. نمونه را سرد کنید. دیواره بشر و شیشه ساعت را با آب عاری از فلز شسته و آن را جهت جلوگیری از گرفته شدن نبولایزر توسط ذرات نامحلول احتمالی باقی مانده در نمونه صاف نمایید.

نکته: جهت اندازه‌گیری مقادیر کم، مطمئن باشید که فیلتر و سیستم فیلتراسیون فلز مورد نظر را جذب نکرده و درصد بازیافت قابل قبول می‌باشد.

محللول صاف شده را به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل نمایید. به‌طور انتخابی می‌توانید نمونه را سانتریفوژ کرده یابه مدت یک شب گذاشته تا ذرات ته نشین گردند، سپس به حجم رسانده و کاملاً مخلوط نمایید.

- فلز قابل استخراج با HNO_3/HCL

هضم این مرحله به شدت هضم مرحله قبل نمی‌باشد. حجم مشخصی از یک نمونه تثبیت و مخلوط شده را به یک بشر یا بالن منتقل کرده ۲ میلی‌لیتر از اسید نیتریک ۱+۱ و ۱۰ میلی‌لیتر از اسید هیدروکلریک ۱+۱ به آن اضافه نمایید، ضمن گذاشتن شیشه ساعت آن را روی حمام بخار یا هات پلیت گذاشته به‌طوری که حجم آن به ۲۵ میلی‌لیتر کاهش یابد. مواظب باشید تا نمونه نجوشد. نمونه را سرد کرده و جهت حذف ذرات احتمالی آن را صاف یا سانتریفوژ نموده یا یک شب کنار گذاشته تا رسوبات ته نشین گردند. حجم مشخصی از محللول صاف شده را به یک بالن ژوژه منتقل کرده و آن را به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر برسانید.

جهت هضم مقادیر کم رهنمودهای قسمت هضم اسید نیتریک برای مقادیر کم را به‌کار ببندید.

۱-۴-۶- هضم اسید نیتریک - اسید سولفوریک

۱-۶-۴-۱- وسایل مورد نیاز

- هات پلیت
- ارلن مایر فلاکس ۱۲۵ میلی‌لیتر یا بشر ۱۵۰ میلی‌لیتری که در اسیدشسته شده و سپس با آب مقطر آبکشی شده است.
- بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری
- شیشه ساعت

۱-۶-۴-۲- مواد لازم

- اسید نیتریک غلیظ
- اسید سولفوریک غلیظ

۱-۶-۴-۳- مراحل آزمایش

حجم مشخصی (مطابق آنچه در قسمت هضم اسید نیتریک توضیح داده شده است) از یک نمونه تثبیت و خوب مخلوط شده متناسب با غلظت مورد انتظار از فلز مورد اندازه‌گیری برداشته و به یک ارلن یا بشر بریزید. زیر هود ۵ میلی‌لیتر اسیدنیتریک غلیظ اضافه کرده و روی آن شیشه ساعت بگذارید. بشر یا فلاکس را روی هات پلیت گذاشته و

آن را به آرامی بجوشانید تا تبخیر شده و حجم آن به ۱۵ تا ۲۰ میلی لیتر کاهش یابد. ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و ۱۰ میلی لیتر اسیدسولفوریک غلیظ اضافه نمایید در بین مرحله اضافه نمودن اسیدها بشر یا فلاکس را سرد نمایید. تبخیر را روی هات پلیت ادامه دهید تا بخارات سفید SO_3 ظاهر گردد. اگر محلول شفاف نباشد ۱۰ میلی لیتر اسیدنیتریک غلیظ اضافه نموده و تبخیر را ادامه دهید تا بخار SO_3 دوباره پدیدار گردد. به حرارت دادن ادامه دهید تا جایی که تمام اسید نیتریک قبل از ادامه مراحل بعدی خارج گردد. زمانی تمام اسید نیتریک خارج می گردد که محلول شفاف و هیچ بخار قهوه‌ایی رنگی مشاهده نگردد. نگذارید نمونه در حین هضم خشک گردد. نمونه را سرد کرده و تا ۵۰ میلی لیتر با آب مقطر رقیق نمایید. به حرارت دادن ادامه دهید تا تقریباً به حالت جوش درآمده و نمک‌های آن حل گردد. اگر لازم باشد آن را صاف نمایید. قسمت صاف شده را به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتر منتقل کرده و دوبار هر بار با ۵ میلی لیتر آب مقطر ظرف را شسته و به بالن ژوژه اضافه نمایید. اجازه دهید تا نمونه سرد شده، به حجم برسانید آن را کاملاً به هم زده و مقدار مشخص از آن را جهت اندازه‌گیری نمونه بردارید.

۱-۴-۷- هضم اسید نیتریک - اسید پرکلریدریک

۱-۴-۸- وسایل مورد نیاز

- هات پلیت
- ارلن مایر فلاکس ۱۲۵ میلی لیتر یا بشر ۱۵۰ میلی لیتری که در اسیدشسته شده و سپس با آب مقطر آبکشی شده است.
- بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری
- شیشه ساعت
- محافظ صورت
- دستکش ایمنی
- عینک ایمنی

۱-۴-۸-۱- مواد لازم

- اسید نیتریک غلیظ
- پرکلریدریک غلیظ
- محلول آمونیوم استات: ۵۰۰ گرم $NH_4C_2H_3O_2$ را در ۶۰۰ میلی لیتر آب حل نمایید.

۱-۴-۸-۲- مراحل آزمایش

احتیاط: مخلوط گرم شده پرکلریدریک اسید و مواد آلی ممکن است یکباره منفجر گردد. جهت جلوگیری از این اتفاق موارد ایمنی زیر را به کار بگیرید. هیچ‌گاه اسید پرکلریدریک را به محلول داغ شامل مواد آلی اضافه ننمایید. همیشه اول نمونه شامل مواد آلی را با اسیدنیتریک مخلوط کرده سپس پرکلریدریک اسید اضافه نمایید. از تشکیل بخارات مکرر با پرکلریدریک اسید در یک هود معمولی جلوگیری نمایید. هیچ‌گاه نگذارید نمونه هضم شده با پرکلریدریک اسید آنقدر تبخیر گردد که خشک شود.

حجم مشخصی (مطابق آنچه در قسمت هضم اسید نیتریک توضیح داده شده است) از یک نمونه تشبیت و خوب مخلوط شده متناسب با غلظت مورد انتظار از فلز مورد اندازه‌گیری را برداشته و به یک ارلن یا بشر بریزید. زیر هود ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه کرده و روی آن شیشه ساعت بگذارید. بشر یا فلاکس را روی هات پلیت گذاشته و آن را به آرامی تبخیر نمایید تا حجم آن به ۱۵ تا ۲۰ میلی‌لیتر کاهش یابد. ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ و ۱۰ میلی‌لیتر اسید پرکلریدریک غلیظ اضافه نموده در بین اضافه نمودن اسیدها بشر را سرد نمایید. محلول را به آرامی روی هات پلیت تبخیر نمایید تا بخارات غلیظ اسیدپرکلریدریک نمایان گردند. اگر محلول شفاف نباشد محلول را به آرامی بجوشانید تا شفاف گردد. اگر لازم باشد برای کامل شدن مرحله هضم ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه نمایید. نمونه را سرد کرده و با آب مقطر تا ۵۰ میلی‌لیتر رقیق کنید. آن را بجوشانید تا کلرین یا اکسید نیتروژن خارج گردد. اگر لازم باشد آن را صاف نمایید. قسمت صاف شده را به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل کرده و دوبار هر بار با ۵ میلی‌لیتر آب مقطر ظرف را شسته و به بالن ژوژه اضافه نمایید. اجازه دهید تا نمونه سرد شده، به حجم برسانید آن را کاملاً بهم زده و مقدار مشخص از آن را جهت اندازه‌گیری نمونه بردارید.

چنانچه هدف اندازه‌گیری سرب در حضور مقدار زیاد سولفات باشد رسوب سولفات سرب را طبق مراحل زیر حل نمایید. ۵۰ میلی‌لیتر از محلول استات آمونیوم را به محلول بشر یا فلاکس هضم اضافه نموده و تا شروع جوشیدن حرارت دهید. ظرف را به آرامی بچرخانید تا سطح داخلی و رسوب خیس گردد. سیستم فیلتراسیون را وصل کرده و محلول را به آرامی از آن عبور دهید. محلول صاف شده را به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل، آن را سرد و سپس با آب مقطر به حجم برسانید. آن را خوب بهم زده و جهت اندازه‌گیری سرب کنار بگذارید.

۱-۴-۹- هضم نیتریک اسید - پرکلریدریک اسید - فلونئوریک اسید

۱-۴-۹-۱- وسایل مورد نیاز

- هات پلیت
- بشر تفلونی ۲۵۰ میلی‌لیتری شسته شده با اسید و با آب مقطر آبکشی شده باشد
- بالن ژوژه تفلونی ۱۰۰ میلی‌لیتری پلی پروپیلنی یا هر پلاستیک مناسب دیگر

۱-۴-۹-۲- مواد مورد نیاز

- اسید نیتریک غلیظ و اسید نیتریک ۱+۱
- اسیدپرکلریدریک غلیظ
- اسیدفلوئوریک غلیظ ۴۸٪ تا ۵۱٪

۱-۴-۹-۳- مراحل آزمایش

احتیاط: به موارد ایمنی استفاده از پرکلریدریک اسید مراجعه نمایید. HF را با احتیاط وزیر هود با قدرت خروج بخارات کافی به خصوص برای نمونه‌های گرم استفاده نمایید از تماس با پوست و هرگونه استنشاق جلوگیری نمایید. کمک‌های اولیه سوختگی با HF را از قبل فراهم نمایید.

حجم مشخصی (مطابق آنچه در قسمت هضم اسیدنیتریک توضیح داده شده است) از یک نمونه تثبیت و خوب مخلوط شده متناسب با غلظت مورد انتظار از فلز مورد اندازه‌گیری را برداشته و به یک بشر تفلونی بریزید. بشر را روی هات پلیت گذاشته و آن را به آرامی تبخیر نمایید تا حجم آن به ۱۵ تا ۲۰ میلی‌لیتر کاهش یابد. ۱۲ میلی‌لیتر اسیدنیتریک غلیظ به آن اضافه کرده و تا نزدیک به مرحله خشک شدن آن را حرارت دهید. اضافه نمودن اسیدنیتریک را تکرار نمایید و نمونه را تبخیر کنید. اجازه دهید نمونه سرد شود سپس ۲۰ میلی‌لیتر HClO_4 و ۱ میلی‌لیتر HF اضافه کرده و محلول را به آرامی بجوشانید تا شفاف شده و بخار سفید رنگ HClO_4 ظاهر گردد. آن را سرد کرده و ۵۰ میلی‌لیتر آب به آن اضافه نمایید. صاف کرده و قسمت صاف شده را به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل و دوبار هر بار با ۵ میلی‌لیتر آب مقطر ظرف را شسته و به بالن ژوژه اضافه نمایید. اجازه دهید تا نمونه سرد شده به حجم برسانید آن را کاملاً به هم زده و مقدار مشخص از آن را جهت اندازه‌گیری نمونه بردارید.

فصل ۲

اندازه‌گیری فلزات با اسپکتروسکوپی

جذب اتمی

۱-۲- روش‌های تعیین فلزات به‌وسیله اسپکتروسکوپی جذب اتمی A.A.S^۱

تعیین فلزات به روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی، با توجه به نوع فلز و غلظت آن ممکن است بسیار متنوع و متغیر باشد. از این رو مراحل کاری این روش به هفت رده تقسیم می‌شود:

۱- اندازه‌گیری آنتیموان، بیسموت، کادمیوم، کلسیم، سزیم، کروم، کبالت، مس، طلا، ایریدیم، آهن، سرب، لیتیم،

منیزیم، منگنز، نیکل، پالادیم، پلاتین، پتاسیم، رودیم، روتنیم، نقره، سدیم، استرانسیم، تالیم، قلع و روی توسط مکش و افشاندن مستقیم نمونه در شعله هوا و گاز استیلن

۲- اندازه‌گیری غلظت‌های کم از کادمیوم، کروم، کبالت، مس، آهن، سرب، منگنز، نیکل، نقره و روی به‌وسیله کمپلکس شدن با آمونیوم پیرولیدن دی تیوکاربامات و استخراج در متیل ایزوبوتیل کتون و افشاندن در شعله گاز استیلن - هوا

۳- اندازه‌گیری آلومینوم، باریم، بریلیم، کلسیم، مولیبدنیوم، اسمیوم، رنیوم، سیلیسیوم، توریم و وانادیوم توسط شعله مستقیم گاز نیتروژن اکساید - استیلن

۴- اندازه‌گیری غلظت‌های کم از آلومینیوم و بریلیم با شلاته شدن توسط ۸ هیدروکسی کوئینولین و استخراج در متیل ایزو بوتیل کتون و سپس مکش و افشاندن در شعله گاز نیتروژن اکساید - استیلن

۵- اندازه‌گیری جیوه توسط تکنیک بخار سرد cold vaper

۶- اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم از آلومینیوم، آنتیموان، آرسنیک، باریم، بریلیم، کادمیوم، کروم، کبالت، مس، آهن، سرب، منگنز، مولیبدان، نیکل، سلنیوم، نقره و قلع توسط روش جذب اتمی الکتروترمال

۷- اندازه‌گیری آرسنیک و سلنیوم با تبدیل آنها به هیدریدشان و سپس افشاندن در شعله آرگون - هیدروژن یا نیتروژن - هیدروژن

۲-۲- روش تعیین فلزات توسط اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله‌ای^۲

۱-۲-۲- کلیات

در اسپکتروسکوپی جذب اتمی یک نمونه در شعله افشانده شده و سپس اتمی می‌گردد. یک پرتونوری از درون شعله، منوکروماتور گذشته و به یک آشکارساز می‌رسد که مقدار نور جذب شده عنصر اتمی شده در شعله را اندازه می‌گیرد. برای بسیاری از فلزات، جذب اتمی حساسیت بیشتری بر نشر شعله‌ای دارد، زیرا هر فلزی دارای طول موج با ویژگی‌های خاص خود است. یک لامپ به عنوان چشمه انرژی نوری متناسب با هر فلز به کار گرفته شده که این روش به‌طور نسبی

1- Metals by Atomic Absorption Spectroscopy

2- Metals by Flame Atomic Absorption Spectroscopy

از تشعشع پرتوهای مزاحم جلوگیری می‌نماید. بنابراین مقدار انرژی جذب شده در طول موج ویژه هر عنصر در شعله، متناسب با غلظت عنصر در نمونه می‌باشد.

۲-۲-۱-۱- انتخاب روش

به بخش روش‌های تعیین فلزات به‌وسیله اسپکتروفتومتری جذب اتمی A.A.S^۱ مراجعه شود.

۲-۲-۱-۲- مزاحمت‌ها

مزاحمت‌های شیمیایی: غلظت غالب فلزات با مکش مستقیم و افشاندن نمونه در شعله هوا و گاز استیلن قابل تعیین است. بیش‌ترین مزاحمت‌ها ناشی از عوامل مداخله‌گر از نوع «شیمیایی» هستند و خطای نتایج به دلیل عدم جذب اتم‌هایی که در پیوند ترکیب مولکولی شرکت دارند می‌باشد. این وضعیت هنگامی رخ می‌دهد که حرارت شعله کافی نبوده و به درجه برانگیختگی عنصر نرسیده و مولکول‌ها تفکیک نمی‌گردند. در مواردی اتم تفکیک شده بلافاصله اکسیده می‌شود و ماده حاصل از اکسید شدن در حرارت شعله قادر به تفکیک شدن نیست چنین مزاحمتی را فسفات در تعیین منیزیم ایجاد می‌نماید. در اندازه‌گیری منیزیم با افزودن لانتانوم مداخله فسفات رفع خواهد شد. در تعیین منگنز مداخله‌گری سیلیکا با افزودن کلسیم خنثی می‌گردد. سیلیکون و فلزاتی مانند: آلومینیم، باریوم، بریلیم و وانادیم نیاز به درجه حرارت بیش‌تری برای تفکیک مولکول‌هایشان دارند که این شرایط با مخلوط کردن شعله گاز استیلن با گاز NO₂ فراهم می‌گردد. مزاحمت شیمیایی بعضی مواد در شعله استیلن - هوا را می‌توان توسط شعله نیتروژن اکساید - استیلن برطرف نمود. به‌طور مثال مزاحمت غلظت زیاد فسفات در اندازه‌گیری کلسیم در شعله استیلن - هوا توسط شعله استیلن - نیتروژن اکساید کاهش می‌یابد.

استخراج MIBK توسط APDC جهت مزاحمت ترکیب نمکی مفید می‌باشد به‌طور مثال در آب دریا. این مرحله همچنین باعث تغلیظ نمونه گردیده و حد تشخیص را پایین می‌آورد.

آب‌های لب شور و آب دریا همچنین می‌توانند توسط مکش مستقیم قرائت شده ولی رقیق کردن نمونه پیشنهاد می‌گردد. مکش نمونه‌های شامل غلظت‌های بالا از جامدات محلول اغلب باعث گرفتگی بالای برنر (مشعل) می‌شود که مستلزم خاموش شدن شعله و تمیز کردن آن می‌گردد. برای آنالیز آب‌های شامل بیش از ۱٪ ذرات جامد و زمانی که خط رزونانس اولیه عنصر نزدیک به زیر ۲۴۰ nm باشد استفاده از تصحیح زمینه یا Background Correction پیشنهاد می‌گردد. برای آنالیز آب‌های لب شور و دریاها انجام متعدد بازیافت جهت اطمینان از عملکرد آزمایش پیشنهاد می‌شود.

باریوم و دیگر فلزات در شعله یونیزه، که این امر باعث کاهش جمعیت حالت پایه شده و اضافه نمودن مقدار اضافی از یک کاتیون (سدیم، پتاسیم یا لیتیم) که دارای قدرت یونیزاسیون پایین‌تر یا شبیه عنصر است توصیه می‌شود. طول موج بیشینه جذب ارسینیک ۱۹۳/۷ نانومتر و برای سلینیم ۱۹۶/۰ نانومتر می‌باشد. متاسفانه، شعله گاز هوا - استیلن شدیداً

این طول موج‌ها را جذب می‌کند. حساسیت این روش توسط تبدیل آنها به هیدریدهای گازی و اندازه‌گیری در شعله نیتروژن - هیدروژن یا شعله گاز آرگون - هیدروژن اصلاح و اندازه‌گیری قابل قبول می‌شود.

تصحیح جذب زمینه: جذب مولکولی و شکسته شدن نور توسط ذرات جامد موجود در نمونه باعث خطای مثبت می‌گردد که جهت حذف آن می‌توان از یکی از سه روش زیر استفاده نمود.

۱- تصحیح جذب زمینه توسط منبع پیوسته

۲- تصحیح جذب زمینه توسط زیمان

۳- تصحیح جذب زمینه توسط حیفیا - اسمیت

۲-۲-۱-۳- حساسیت، حد تشخیص و محدوده غلظت قابل کاربرد

حساسیت اسپکتروسکوپی جذب اتمی به‌عنوان غلظتی از فلز مورد اندازه‌گیری که جذبی معادل ۰/۰۰۴۴ تولید نماید در نظر گرفته می‌شود. حد تشخیص دستگاه غلظتی است که جذبی دو برابر مقدار تغییرات زمینه ایجاد نماید. مقدار حساسیت و حد تشخیص به عواملی از جمله نوع دستگاه، عنصر مورد اندازه‌گیری، پیچیدگی بافت نمونه و انتخاب روش مورد اندازه‌گیری وابسته‌اند. محدوده غلظت بهینه^۱ معمولاً چندین برابر حد تشخیص است. برای رسیدن به بهترین نتیجه، غلظت نمونه‌ها و استانداردها را در محدوده غلظت بهینه دستگاه انتخاب نمایید. جدول (۱-۲) محدوده غلظت قابل اندازه‌گیری با یک دستگاه جذب اتمی معمولی را نشان می‌دهد در بسیاری موارد این مقدار می‌تواند توسط گسترش مقیاس یا جمع کردن سیگنال‌های جذبی در مدت زمان طولانی کمتر شده یا توسط عمل رقیق‌سازی، استفاده از طول موج با حساسیت کمتر، چرخاندن برنر یا استفاده از میکروپروسور برای خطی کردن منحنی کالیبراسیون در غلظت‌های بالا کاهش یابد.

جدول ۱-۲- محدوده غلظت جذب اتمی توسط افشاندن مستقیم در شعله

عنصر	طول موج نانومتر	گاز های شعله	حد تشخیص دستگاه mg/l	حساسیت mg/l	محدوده غلظت بهینه mg/l
Ag	۳۲۸/۱	استیلن - هوا	۰/۰۱	۰/۰۶	۰/۱-۴
Al	۳۰۹/۳	استیلن - نیتروژن اکساید	۰/۱	۱	۵-۱۰۰
Au	۲۴۲/۸	استیلن - هوا	۰/۰۱	۰/۲۵	۰/۵-۲۰
Ba	۵۵۳/۶	استیلن - هوا	۰/۰۳	۰/۴	۱-۲۰
Be	۲۳۴/۹	استیلن - هوا	۰/۰۰۵	۰/۰۳	۰/۰۵-۲
Bi	۲۲۳/۱	استیلن - هوا	۰/۰۶	۰/۴	۱-۵۰
Ca	۴۲۲/۷	استیلن - هوا	۰/۰۰۳	۰/۰۸	۰/۲-۲۰
Cd	۲۲۸/۸	استیلن - هوا	۰/۰۰۲	۰/۰۲۵	۰/۰۵-۲
Co	۲۴۰/۷	استیلن - هوا	۰/۰۳	۰/۲	۰/۵-۱۰
Cr	۳۵۷/۹	استیلن - هوا	۰/۰۲	۰/۱	۰/۲-۱۰
Cs	۸۵۲/۱	استیلن - هوا	۰/۰۲	۰/۳	۰/۵-۱۵

ادامه جدول ۱-۲- محدوده غلظت جذب اتمی توسط افشاندن مستقیم در شعله

عنصر	طول موج نانومتر	گاز های شعله	حد تشخیص دستگاه mg/l	حساسیت mg/l	محدوده غلظت بهینه mg/l
Cu	۳۲۴/۷	استیلن - هوا	۰/۰۱	۰/۱	۰/۲-۱۰
Fe	۲۴۸/۳	استیلن - هوا	۰/۰۲	۰/۱۲	۰/۳-۱۰
Ir	۲۶۴/۰	استیلن - هوا	۰/۶	۸	-
K	۷۶۶/۵	استیلن - هوا	۰/۰۰۵	۰/۰۴	۰/۱-۲
Li	۶۷۰/۸	استیلن - هوا	۰/۰۰۲	۰/۰۴	۰/۱-۲
Mg	۲۵۸/۲	استیلن - هوا	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۷	۰/۰۲-۲
Mn	۲۷۹/۵	استیلن - هوا	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۱-۱۰
Mo	۳۱۳/۳	استیلن - نیتروژن اکساید	۰/۱	۰/۵	۱-۲۰
Na	۵۸۰/۰	استیلن - هوا	۰/۰۰۲	۰/۰۱۵	۰/۰۳-۱
Ni	۲۳۲/۰	استیلن - هوا	۰/۰۲	۰/۱۵	۰/۳-۱۰
Os	۲۹۰/۹	استیلن - نیتروژن اکساید	۰/۰۸	۱	-
Pb	۲۸۳/۳	استیلن - هوا	۰/۰۵	۰/۵	۱-۲۰
Pt	۲۶۵/۹	استیلن - هوا	۰/۱	۲	۵-۷۵
Rh	۳۴۳/۵	استیلن - هوا	۰/۵	۰/۳	-
Ru	۳۴۹/۹	استیلن - هوا	۰/۰۷	۰/۵	-
Sb	۲۱۷/۶	استیلن - هوا	۰/۰۷	۰/۵	۱-۴۰
Si	۲۵۱/۶	استیلن - نیتروژن اکساید	۰/۳	۲	۵-۱۵۰
Sn	۲۲۴/۶	استیلن - هوا	۰/۸	۴	۱۰-۲۰۰
Sr	۴۶۰/۷	استیلن - هوا	۰/۰۳	۰/۱۵	۰/۳-۵
Ti	۳۶۵/۳	استیلن - نیتروژن اکساید	۰/۳	۲	۵-۱۰۰
V	۳۱۸/۴	استیلن - نیتروژن اکساید	۰/۲	۱/۵	۲-۱۰۰
Zn	۲۱۹/۹	استیلن - هوا	۰/۰۰۵	۰/۰۲	۰/۰۵-۲

۲-۱-۲-۴- آماده‌سازی استانداردها

محلول‌های استاندارد را از فلزات مشخص در آب یا یک بافت مشابه با نمونه تهیه نمایید. از استانداردهایی که محدوده غلظت نمونه را شامل می‌گردند، استفاده کنید. استانداردها باید در محدوده غلظت مورد انتظار نمونه تهیه شوند. استانداردهای خیلی رقیق باید از محلول‌های با غلظت بالاتر از ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شوند. محلول‌های استاندارد مادر را می‌توان از منابع تجارتي نیز تهیه نمود و یا می‌توان از موسسه ملی استاندارد و تکنولوژی مواد مرجع تهیه کرد. برای نمونه‌هایی که شامل غلظت‌های بالا و مختلف از بافت نمونه هستند یون غالب در نمونه را مشخص و استانداردها را با یون غالب رقیق نمایید. چنانچه بافت نمونه پیچیده بوده و قابل مطابقت با استاندارد نباشد باید از روش استاندارد افزایشی جهت تصحیح اثر بافت نمونه استفاده کرد، اگر نمونه‌ها را هضم می‌نمایید محلول‌های استاندارد را نیز مطابق با نمونه‌ها هضم نمایید.

۲-۲-۱-۵- دستگاه‌ها

- اسپکتروسکوپی جذب اتمی: این دستگاه از یک چشمه نوری (لامپ‌هالو کاتدی) تشکیل شده که انرژی نوری را در یک خط طیفی به یک عنصر وارد می‌کند. وسیله‌ای برای تبخیر نمودن نمونه به کار گرفته شده که معمولاً یک شعله ناشی از سوخت گاز می‌باشد و همچنین وسیله‌ای برای عایق کردن یک خط جذبی که یک مونوکروماتور یا صافی و شکاف قابل تنظیم است. یک آشکارساز فوتوالکتریکی با تقویت کننده مربوط به آن و تجهیزات الکترونیکی اندازه‌گیری نیز وجود دارد.
- اجاق گاز و شعله پخش کن: متداول‌ترین نوع اجاق‌ها، مدل پیش مخلوط کن هستند که نمونه افشاندن شده را به محفظه سوخت هدایت کرده و قطره‌های درشت افشاندنی را جدا می‌نماید. شعله پخش‌کن‌هایی که سه شکاف دارند در افشاندن نمونه مستقیم در شعله هوا - استیلن بیش‌تر به کار گرفته می‌شوند و یک شعله پخش کن مخصوص به طول ۵ سانتی‌متر برای شعله گاز NO_2 - استیلن کاربرد دارد.
- دستگاه نگارش خودکار و ثبات: اغلب دستگاه‌ها مجهز به مکانیسم قرائت دیجیتالی یا آنالوگ هستند. اکثر دستگاه‌های مدرن مجهز به میکروپروسسور یا کامپیوتر مستقل هستند که قادر به پردازش سیگنال‌های جذبی و رسم منحنی کالیبراسیون در طول زمان می‌باشد.
- لامپ‌ها: از لامپ‌های کاتدی توخالی یا لامپ‌های تخلیه بدون الکتروود استفاده نمایند.
- برای اندازه‌گیری هر عنصر یک لامپ‌هالوکاتد به کار برده می‌شود. لامپ‌های چند منظوره یا چند عنصری وجود دارند که با آن چند عنصر قابل اندازه‌گیری می‌باشند. ولی نسبت به لامپ‌های تک عنصری دارای حساسیت پایین‌تری هستند. لامپ‌های تخلیه‌ای بدون الکتروود نیاز به زمان بیش‌تر جهت گرم و پایدار شدن دارند.
- شیرهای کاهنده فشار گاز یا رگولاتور: فشار گازی که به‌عنوان سوخت و اکسیدان انتخاب می‌شود باید کمی بیش‌تر از فشار کنترل شده کاری باشد و با رگولاتور تنظیم شود و برای هر گاز شیر کاهنده فشار، جداگانه به کار گرفته شود.
- هواکش: یک هواکش کوچک حدود ۳۰-۱۵ سانتی‌متر بالاتر از اجاق گاز نصب شده تا دود و محصولات سوخت را خارج نماید. این عمل احتیاطی، کارکنان آزمایشگاه را از تنفس بخارهای سمی محافظت نموده و از خوردگی دستگاه جلوگیری می‌کند. یک دمنده چند سرعتی برای تعدیل جریان هوا و جلوگیری از پخش شعله، مناسب و مطلوب خواهد بود.

۲-۲-۲- روش مستقیم شعله هوا- استیلن

۲-۲-۲-۱- کلیات

این روش برای اندازه‌گیری آنتیموان، بیسموت، کلسیم، سزیم، کروم، کبالت، مس، طلا، ایریدیم، آهن، سرب، لیتیوم، منیزیم، منگنز، نیکل، پالادیم، پلاتین، پتاسیم، رودیم، روتنیم، نقره، سدیم، استرونتیوم، تالیوم، قلع و روی قابل کاربرد است.

۲-۲-۲-۲- دستگاه‌ها

دستگاه جذب اتمی و متعلقات آن

۲-۲-۲-۳- مواد لازم

- هوا: هوای خشک عبور داده شده از صافی مناسب برای جداسازی روغن، آب و سایر مواد خارجی. این جریان هوا را می‌توان از یک کمپرسور یا سیلندر هوای فشرده تامین نمود.
- گاز استیلن: از نوع استاندارد تجارتي، استن در سیلندره‌های گاز استیلن موجود می‌باشد جهت جلوگیری از خطرات احتمالی و خراب شدن سر مشعل، سیلندر گاز استیلن زمانی که فشار آن پایین‌تر از ۶۸۹ Kpa یا ۱۰۰ psi گردد باید تعویض شود. از توصیه‌های کارخانه سازنده جهت استفاده و نصب رگولاتور مناسب استفاده نمایید.
- آب مقطر: برای تهیه معرف‌ها، استانداردهای واسنجی و رقیق کردن. آب مقطر (آب عاری از فلز) را می‌توان توسط یون‌زدایی آب لوله و/یا بسته به غلظت فلز در نمونه توسط تقطیر، دوبار تقطیر یا sub-boiling تهیه نمود. همیشه آب مقطر یا آب یون‌زدایی شده را جهت حضور مقادیر ناچیز^۱ فلز مورد نظر بازبینی نمایید.
- محلول کلسیم: ۶۳۰ میلی‌گرم کلسیم کربنات را در ۵۰ میلی‌لیتر 1+5 HCl حل کنید. اگر لازم باشد جهت تکمیل انحلال محلول را به آرامی بجوشانید و پس از سرد شدن به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید.
- اسید کلریدریک: ۱(v/v)٪ و ۱۰٪ و ۲۰٪، ۱+۵، ۱+۱ و اسید غلیظ
- محلول لانتانید: ۵۸/۶۵ گرم اکسید لانتانیم La_2O_3 را در ۲۵۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ حل کنید. اسید را به آرامی بریزید تا مواد حل شوند، سپس با آب مقطر به حجم برسانید.
- پر اکسید هیدروژن ۳۰٪
- اسید نیتریک ۱(v/v)٪ و ۱+۱٪ و غلیظ
- تیزاب سلطانی: ۲ حجم اسید کلریدریک غلیظ و ۱ حجم اسید نیتریک غلیظ

- محلول‌های استاندارد فلزات: یک سری محلول استاندارد را در محدوده غلظت بهینه توسط رقیق نمودن استاندارد مادر با آب شامل 1.5 ml conc HNO₃ / L تهیه نمایید. محلول‌های استاندارد مادر را می‌توان به‌طور تجارتي یا از توسط روش‌های زیر تهیه نمود. نمک‌ها را قبل از استفاده کاملاً خشک نمایید. به‌طور معمول از نمک‌های با خلوص بالا استفاده کرده و برای نمک‌های هیدراته از نوع تازه آنها استفاده نمایید. تهیه استاندارد چند فلز در زیر توضیح داده شده است.
- **کادمیوم:** ۱۰۰/گرم فلز کادمیوم را در ۴ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ حل کنید. ۸/۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ به آن اضافه کرده و با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید. 1.00 ml = 100µg Cd
- **کلسیم:** ۲۴۹۷/گرم کلسیم کربنات را که قبلاً در 180°C به مدت یک ساعت خشک نموده اید در آب و با احتیاط در حداقل ممکن 1+1 HNO₃ حل نمایید. ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه کرده و با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید. 1.00 ml = 100µg Ca
- **کروم:** ۱۹۲۳/گرم CrO₃ را در مقداری آب مقطر حل نمایید و زمانی که به‌طور کامل حل گردید با ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ محیط را اسیدی نموده با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید. 1.00 ml = 100µg Cr
- **کبالت:** ۱۰۰۰/گرم فلز کبالت را در حداقل مقدار ممکن از 1+1 HNO₃ حل نمایید. ۱۰/۰ میلی‌لیتر 1+1 HCl اضافه کرده و با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید. 1.00 ml = 100µg Co
- **مس:** ۱۰۰/گرم فلز مس را در ۲ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ حل کنید. ۱۰/۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ به آن اضافه کرده و با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید. 1.00 ml = 100µg Cu
- **سرب:** ۱۵۹۸/گرم نیترات سرب Pb(NO₃)₂ را در حداقل مقدار ممکن از 1+1 HNO₃ حل نمایید. ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ ریخته و با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید. 1.00 ml = 100µg Pb
- **منیزیم:** ۱۶۵۸/گرم MgO در حداقل مقدار ممکن از 1+1 HNO₃ حل نمایید. ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ ریخته و با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید. 1.00 ml = 100µg Mg
- **منگنز:** ۱۰۰۰/گرم فلز منگنز را در ۱۰ میلی‌لیتر HCl غلیظ مخلوط با ۱ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ حل کنید. با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید. 1.00 ml = 100µg Mn
- **نیکل:** ۱۰۰۰/گرم نیکل فلزی را در ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک داغ کرده و پس از سرد شدن با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید. 1.00 ml = 100µg Ni
- **پتاسیم:** ۱۹۰۷/گرم کلرید پتاسیم خشک شده در ۱۱۰°C را در آب مقطر حل کرده و به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید. 1.00 ml = 100µg K

- سدیم: ۲۵۴۲/۰ گرم سدیم کلراید خشک شده در 140°C را در آب مقطر حل کرده و به حجم 1000 میلی‌لیتر برسانید. $1.00\text{ ml} = 100\mu\text{g Na}$
- روی: $100/0$ گرم از فلز روی را در 20 میلی‌لیتر $1+1\text{ HCl}$ ریخته و با آب مقطر به حجم 1000 میلی‌لیتر برسانید. $1.00\text{ ml} = 100\mu\text{g Zn}$

۲-۲-۴- مراحل کار

- آماده‌سازی نمونه: آماده‌سازی نمونه بستگی به فرم نوع فلز مورد اندازه‌گیری دارد. (به قسمت آماده‌سازی نمونه از نظر فلزات محلول، معلق، کل و ... مراجعه نمایید (برای تمام نمونه‌ها مطمئن باشید که غلظت اسید و ماتریکس مدی فایرها در استانداردها و نمونه‌ها یکی است).
- هنگام اندازه‌گیری Ca و Mg مقدار 100 میلی‌لیتر از نمونه و استاندارد را با 10 میلی‌لیتر محلول لانتانوم مخلوط و به دستگاه مکش کنید. هنگام اندازه‌گیری Fe و Mn مقدار 100 میلی‌لیتر از نمونه را با 25 میلی‌لیتر محلول کلسیم قبل از مکش به دستگاه مخلوط نمایید. هنگام اندازه‌گیری Cr مقدار 1 میلی‌لیتر $30\text{H}_2\text{O}_2\%$ را با 100 میلی‌لیتر نمونه قبل از مکش به دستگاه مخلوط نمایید.
- دستورالعمل دستگاه: به دلیل اختلاف در ساخت و مدل دستگاه‌های جذب اتمی یک دستورالعمل خاص که برای تمام دستگاه‌ها قابل کاربرد باشد، نمی‌توان فرموله کرد. باید از دستورالعمل‌های کتابچه راهنمای سازنده دستگاه استفاده نمایید.

به‌طور کلی مراحل کار با دستگاه شامل موارد زیر می‌باشد:

- نصب لامپ کاتدی توخالی برای فلز مورد نظر در دستگاه و تنظیم طول موج آن، تنظیم عرض شکاف مطابق با پیشنهاد کارخانه سازنده جهت عنصر مورد نظر، روشن نمودن دستگاه و اعمال جریان پیشنهادی شرکت سازنده (مقدار جریان روی لامپ نوشته شده است) جهت گرم شدن لامپ و پایدار شدن منبع انرژی که به‌طور معمول 10 الی 20 دقیقه طول می‌کشد. تنظیم دوباره جریان در صورت لزوم بعد از گرم شدن، بهینه نمودن طول موج با تنظیم پیچ آن تا زمانی که بهترین بهینه انرژی به‌دست آید، تنظیم جهت لامپ مطابق با دستورالعمل کارخانه سازنده.
- برنر مناسب (استیلن - هوا یا استیلن - نیتروژن اکساید) نصب و موقعیت آن نسبت به مسیر نور تنظیم گردد.
- کپسول یا مولد هوا را باز نموده و سرعت جریان را طبق دستورالعمل سازنده جهت به‌دست آوردن حداکثر حساسیت برای فلز مورد اندازه‌گیری تنظیم نمایید.
- کپسول استیلن را باز نموده و سرعت جریان را طبق دستورالعمل سازنده برای عنصر مورد اندازه‌گیری تنظیم نمایید.

- (سرعت‌های سوختن از اهمیت زیادی برخوردارند زیرا شعله‌ها در گستره‌های معینی از سرعت جریان پایدارند اگر سرعت جریان بیش‌تر از سرعت سوختن نباشد، شعله خود را به داخل مشعل عقب می‌کشد و پس زدن شعله اتفاق می‌افتد. با افزایش سرعت جریان شعله تا نقطه‌ای در بالای مشعل صعود می‌کند که در آن سرعت جریان و سرعت سوختن برابر می‌شود. این ناحیه جایی است که شعله پایدار است. در سرعت‌های جریان بیش‌تر، شعله صعود می‌کند و در نهایت به نقطه‌ای می‌رسد که در آنجا خاموش می‌شود. واضح است که سرعت جریان مخلوط سوخت / اکسنده یک متغیر مهم است که باید دقیقاً کنترل شود و این سرعت تا حد زیادی به نوع سوخت و اکسنده استفاده شده بستگی دارد.)
- شعله را روشن کرده و مدتی صبر کنید تا پایدار گردد.
- شاهدی شامل آب مقطر و همان مقدار اسید که در نمونه و استانداردها وجود دارد به دستگاه مکش نمایید.
- دستگاه را صفر نمایید.
- یک استاندارد که غلظت آن نزدیک به نقطه میانی منحنی کالیبراسیون باشد یا غلظتی که سازنده برای عنصر مورد اندازه‌گیری پیشنهاد نموده به دستگاه مکش نمایید و با تنظیم سرعت مکش نبولایزر، تنظیم عمودی و افقی برنر و glass bead حداکثر پاسخ را به‌دست آورید.
- مقدار جذب استاندارد تازه تهیه شده را برای لامپ کاتدی توخالی جدید ثبت نمایید. (ثبت این عدد برای چگونگی عملکرد لامپ در آینده مورد نیاز است چون به مرور زمان از عمر لامپ کاتدی تو خالی کاسته می‌شود و همچنین جهت اندازه‌گیری‌های بعدی عنصر مورد نظر اطلاعاتی جهت اطمینان از یکنواختی و پایداری لامپ و تنظیم درست دستگاه در اختیار قرار می‌دهد.)
- بعد از تنظیم موارد ذکر شده دستگاه آماده اندازه‌گیری می‌باشد. ابتدا محلول شاهد و سپس استانداردها را مکش نمایید و پس از اطمینان از رسم صحیح منحنی کالیبراسیون جذب نمونه‌ها را قرائت کنید.
- بعد از اتمام کار ابتدا شیر کپسول استیلن و سپس شیر کپسول یا مولد هوا را ببندید تا شعله خاموش گردد.
- استانداردسازی: حداقل سه غلظت از استاندارد هر فلز که انتظار دارید غلظت فلز مورد نظر نمونه در آن مقدار است انتخاب نمایید. محلول شاهد را مکش کرده و دستگاه را صفر کنید. هر استاندارد را در شعله مکش کرده و جذب آن را ثبت نمایید. منحنی کالیبراسیون خطی را با رسم جذب استانداردها نسبت به غلظت به‌دست آورید. در دستگاه‌های مجهز به قرائت مستقیم غلظت این مرحله غیرضروری می‌باشد. منحنی کالیبراسیون برای کلسیم و منیزیم - آهن و منگنز - کروم را قبل از رقت با محلول‌های ذکر شده به‌دست آورید.
- آنالیز نمونه‌ها: نبولایزر را با آب مقطر شامل 1.5ml con HNO₃ / L آبکشی کرده محلول شاهد را مکش و دستگاه را صفر نمایید. نمونه‌ها را مکش کرده و جذب آنها را به‌دست آورید.

۲-۲-۲-۵- محاسبات

غلظت هر یون فلزی را بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و برای فلزات بر حسب میکروگرم بر لیتر با مراجعه به منحنی کالیبراسیون مناسب به دست آورید. ممکن است دستگاه قادر به قرائت مستقیم غلظت باشد. اگر نمونه‌ای رقیق شده باشد فاکتور رقت را در غلظت به دست آمده ضرب نمایید.

۲-۲-۳- روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله مستقیم استیلن- نیتروژن اکساید^۱

۲-۲-۳-۱- بحث عمومی

این روش جهت اندازه‌گیری آلومینیوم، باریوم، برلیوم، کلسیم، مولیبدن، اسمیوم، رنیوم، سیلیکون، توریوم، تیتانیوم و وانادیوم قابل کاربرد است.

۲-۲-۳-۲- دستگاه

یک دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی با تجهیزات شرح داده شده (در قسمت قبل) مورد نیاز است. برنر نیتروژن اکساید: از اجاق گاز مناسب، گاز NO_2 که دستورالعمل کارخانه سازنده پیشنهاد کرده است استفاده نمایید. یک تیغه تیز یا وسیله‌ای معادل آن برای پاکیزه نمودن و بیرون راندن دوده و مواد باقی‌مانده سوخت روی سطح شکاف طولی در دوره زمانی ۲۰ دقیقه نیاز است. شیر سه‌راهه T شکل یا دیگر شیرهای دوراهه با دسته کلید برای تغییر دادن سریع نوع سوخت اجاق گاز NO_2 به هوا، تا به توان شعله را خاموش یا روشن نمود بدون این که ایجاد جرقه نموده و یا دوباره شعله‌ور شود.

۲-۲-۳-۳- معرف‌ها

- هوا: هوای خشک عبور داده شده از صافی مناسب برای جداسازی روغن، آب و سایر مواد خارجی. این جریان هوا را می‌توان از یک کمپرسور یا سیلندر هوای فشرده تامین نمود.
- گاز استیلن: از نوع استاندارد تجارتي، استن در سیلندرهایی گاز استیلن موجود می‌باشد جهت جلوگیری از خطرات احتمالی سیلندر گاز استیلن زمانی که فشار آن پایین‌تر از ۶۸۹ KPa یا ۱۰۰ psi گردد باید تعویض شود. از توصیه‌های کارخانه سازنده جهت استفاده و نصب رگولاتور مناسب استفاده نمایید.
- آب مقطر: برای تهیه معرف‌ها، استانداردهای واسنجی و رقیق کردن، آب مقطر باید عاری از فلز باشد.
- هیدروکلریک اسید غلیظ: conc HCl و اسیدکلریدریک ۱ نرمال
- نیتریک اسید غلیظ: conc HNO_3

- نیتروژن اکسید NO_2 : از نوع سیلندرهای موجود در بازار به همراه رگولاتور غیرقابل فریز شدن یا بستن یک گرم کننده به همراه یک رگولاتور معمولی جهت جلوگیری از برگشت شعله بر اثر کم شدن جریان گاز NO_2 سرد شده (اغلب دستگاه‌های جدید جذب اتمی این سیستم کنترل گاز را به‌طور اتوماتیک دارند).
- احتیاط: استفاده از نیتروژن اکساید باید طبق توصیه‌های سازنده باشد هرگونه جریان گاز غیرپیوسته در هنگام روشن یا خاموش نمودن دستگاه باعث برگشت شعله و انفجار می‌گردد.
- محلول پتاسیم کلرید: 25° گرم KCl در آب مقطر حل و تا 1000 میلی‌لیتر رقیق گردد.
- محلول آلومینیوم نیترات: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 139gr را در 150 میلی‌لیتر آب مقطر حل نمایید. به آرامی آن را توسط نیتریک اسید غلیظ اسیدی نمایید تا از هیدرولیز یا تشکیل شدن رسوب جلوگیری گردد. آن را گرم کنید تا کاملاً حل شود، محلول سرد شده را تا 200 میلی‌لیتر رقیق نمایید.
- محلول‌های استاندارد فلزات: سری محلول‌های استاندارد را در محدوده غلظت‌های مناسب توسط رقیق‌سازی مناسب از محلول مادر اولیه و سپس توسط آب مقطری که شامل $1/5$ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ در یک لیتر آب مقطر است تهیه نمایید. می‌توانید از محلول‌های استاندارد دی که به‌طور تجارتي در بازار هستند استفاده نمایید.
- محلول آلومینیوم مادر: $0/100$ گرم فلز آلومینیوم را در 4 میلی‌لیتر از مخلوط $\text{HCl} 1+1$ و یک میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ حل کرده و به آرامی گرم کنید تا عمل حل شدن کامل گردد سپس آن را به یک بالن ژوژه یک لیتری منتقل نمایید و 10 میلی‌لیتر $\text{HCl} 1+1$ روی آن ریخته و با آب مقطر به حجم 1000 میلی‌لیتر برسانید. $1.00 \text{ ml} = 100\mu\text{g Al}$
- تهیه استاندارد باریوم: $0/1516$ گرم BaCl_2 را که قبلاً در 250 درجه سانتی‌گراد برای مدت 2 ساعت خشک کرده‌اید در 10 میلی‌لیتر آب مقطر و یک میلی‌لیتر اسید کلریدریک $1+1$ حل کنید و با آب مقطر به حجم یک لیتر برسانید. $1.00 \text{ ml} = 100\mu\text{g Ba}$

۲-۲-۳-۴- روش آزمایش

- آماده‌سازی نمونه: آماده‌سازی نمونه بستگی به فرم نوع فلز مورد اندازه‌گیری دارد. (به قسمت آماده‌سازی نمونه از نظر فلزات محلول، معلق، کل و ... مراجعه نمایید) برای تمام نمونه‌ها مطمئن باشید که غلظت اسید و ماتریکس مدی فایرها در استانداردها و نمونه‌ها یکی است. جهت اندازه‌گیری آلومینیوم، باریوم یا تیتانیوم 2 میلی‌لیتر محلول KCl را به 100 میلی‌لیتر نمونه و استانداردها قبل از مکش توسط دستگاه اضافه نمایید. زمان اندازه‌گیری Mo, V ، 2 میلی‌لیتر $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ را به 100 میلی‌لیتر نمونه و استانداردها اضافه نمایید.
- راه اندازه‌گیری و طرز کار اسپکتروفتومتر جذب اتمی: به‌علت تنوع ساخت و مدل‌های گوناگون دستگاه‌های اسپکتروفتومتر جذب اتمی، ارائه یک دستورالعمل کاربردی برای هر دستگاه امکان‌پذیر نمی‌باشد و عموماً راه‌اندازی و استفاده از این دستگاه‌ها مطابق مراحل زیر انجام می‌گیرد. یک لامپ هالو کاند متناسب با فلز مورد اندازه‌گیری در

محل سر پیچ لامپ جای داده و طول موج آن طبق دستورالعمل کارخانه سازنده تنظیم می‌گردد. پهنای شکاف شعله پخش‌کن اجاق طبق راهنمایی دستورالعمل کارخانه سازنده برای عنصر موردنظر تنظیم می‌گردد. دستگاه را روشن نموده و مقدار جریان لامپ هالوکاتد طبق مشخصات فنی کارخانه به کار می‌رود. بگذارید دستگاه گرم شود تا انرژی چشمه نوری به حالت پایداری برسد. این فرآیند به‌طور معمول بین ۱۰ تا ۲۰ دقیقه به‌طول می‌انجامد. اگر لازم باشد دوباره پس از گرم شدن جریان را تنظیم نمایید. طول موج را توسط تنظیمات طول موج جهت رسیدن به کسب انرژی^۱ بهینه تنظیم نمایید. شعله پخش‌کن مناسب را وصل کرده و موقعیت آن را تنظیم نمایید. پیچ‌سیلندر هوا را باز کرده و سرعت جریان را مطابق آنچه کارخانه سازنده جهت به‌دست آوردن حداکثر حساسیت برای فلز مورد اندازه‌گیری مشخص کرده است، تنظیم نمایید. شعله پخش‌کن گاز NO_2 را نصب کنید. گازاستیلن را باز کرده ولی روشن نکنید تا میزان جریان آن مطابق مشخصات و دستورالعمل کارخانه با شیر مخصوص آن برای شعله NO_2 -استیلن تنظیم گردد. شیراستیلن را ببندید. منبع هوا و گاز NO_2 باز و شیر سه‌راهه T شکل را روی NO_2 گذاشته و طبق دستورالعمل کارخانه سازنده میزان جریان را تنظیم کنید. دسته اهرم کلید شیر را در موقعیت هوا چرخانده تا جریان آن تنظیم گردد. استیلن را باز کرده و با ایجاد جرقه، روشن تا شعله‌زرد درخشانی تشکیل شود. با یک حرکت سریع شیر گاز NO_2 با اهرم کلید آن را باز کرده در این موقعیت شعله باید به رنگ قرمز گل‌سرخ برگردد. اگر رنگ شعله مشاهده نشد جریان سوخت را تنظیم کنید تا مخروط‌های کله قندی قرمز در شعله ایجاد شود. با مکش و افشاندن آب‌مقطر دارای $\frac{1}{5}$ میلی‌لیتر HNO_3 غلیظ بر لیتر فرآیند اتمی شدن را کنترل و میزان افشاندن واریسی گردد. در صورت لزوم جریان بین ۳ تا ۵ میلی‌لیتر بر دقیقه تنظیم شود. دستگاه را صفر کنید. استاندارد فلز موردنظر را با غلظتی که نزدیک نقطه‌میانی استانداردها است به دستگاه مکش کرده و برنر را از نظر عمودی و افقی و مسیر نور تنظیم نمایید تا حداکثر پاسخ مناسب به‌دست آید. شاهد را مکش کرده و دوباره دستگاه را صفر نمایید. دستگاه در این وضعیت برای اندازه‌گیری استانداردها و نمونه‌ها آماده است. برای خاموش کردن شعله، اهرم کلیدشیر از وضعیت NO_2 را به هوا انتقال داده و گازاستیلن بسته شود. این راه‌کار خطرات برگشت شعله و جرقه احتمالی در استیلن و NO_2 را حذف می‌نماید.

- استاندارد کردن حداقل سه محلول استاندارد از استانداردهای تهیه شده را انتخاب نموده و با مکش و افشاندن آن‌ها در شعله مقدار جذب اتمی آن‌ها را یادداشت نمایید. روی یک صفحه کاغذگراف خطی منحنی واسنجی استانداردها در مقابل غلظت آن‌ها را تهیه نمایید. اغلب دستگاه‌های جدید مجهز به میکروپروسسور و قرائت دیجیتالی هستند و مقدار جذب برحسب غلظت را به‌طور اتوماتیک رسم می‌کنند. گراف منحنی کالیبراسیون آلومینیوم، باریوم و تیتانیوم را بر اساس غلظت استاندارد قبل از افزودن محلول پتاسیم کلراید رسم کنید و برای مولیبدن و وانادیوم قبل از افزودن محلول نیترات آلومینیوم. باید این عمل صورت پذیرد.

- آزمایش نمونه‌ها: اتمایزر را با مکش و افشاندن آب مقطر دارای ۱/۵ میلی لیتر نیتریک اسید غلیظ در یک لیتر آبشویی کرده و سپس دستگاه را صفر نمایید. نمونه‌ها را در شعله افشانده و جذب آن‌ها را تعیین نمایید.

۲-۲-۳-۵- محاسبات

غلظت یون فلزی موردنظر برحسب میکروگرم برلیتر با به‌کارگیری منحنی واسنجی فلز قابل محاسبه خواهد بود و یا مستقیم در نمایش‌گر دستگاه قرائت می‌شود. اگر نمونه رقیق شده باشد باید مقدار به‌دست آمده در ضریب رقت ضرب گردد.

۲-۲-۴- روش استخراج شعله استیلن - نیتروژن اکساید^۱

۲-۴-۱- کلیات

- کاربرد: این روش جهت اندازه‌گیری آلومینیوم با غلظت کم‌تر از $900 \mu\text{g}/\text{l}$ و بریلیوم با غلظت کم‌تر از $30 \mu\text{g}/\text{l}$ مناسب می‌باشد. این روش شامل شلاته شدن با ۸ هیدروکسی کوئینولین و استخراج آن در متیل ایزوبوتیل کتون MIBK و آن‌گاه مکش و افشاندن در شعله استیلن/نیتروژن اکساید می‌باشد.

- مزاحمت‌ها: آهن در غلظت‌های بالاتر از $10 \text{mg}/\text{l}$ باعث جذب آلومینیوم می‌گردد. مزاحمت آهن را می‌توان توسط اضافه نمودن هیدروکسیل آمین هیدروکلراید ۱ و ۱۰ فنانترولین برطرف نمود. منگنز در غلظت‌های بالاتر از $80 \text{mg}/\text{l}$ اگر اجازه ته‌نشینی کدورت در مرحله استخراج داده شود مزاحمتی جهت اندازه‌گیری ندارد. منیزیم تشکیل یک شلاته نامحلول با ۸ هیدروکسی کوئینولین در $\text{pH}: 8$ داده که منجر به حذف کمپلکس آلومینیوم توسط هم‌رسوبی می‌گردد. اگرچه کمپلکس‌های منیزیم به‌آرامی پس از ۴ تا ۶ دقیقه تشکیل می‌شوند مزاحمت‌های آن را می‌توان با اضافه کردن بافر و خارج کردن سریع محلول استخراج شده برطرف نمود.

۲-۴-۲- دستگاه‌ها

دستگاه کامل جذب اتمی و متعلقات جانبی

۲-۴-۳- معرف‌ها

- هوا طبق شرح قسمت قبل

- استیلن: طبق شرح قسمت قبل

- آمونیوم هیدروکساید غلیظ

- بافر: ۳۰۰ گرم آمونیوم استات $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ را در آب حل کرده و ۱۰۵ میلی لیتر آمونیوم هیدروکسید به آن اضافه کرده و به حجم یک لیتر برسانید.

- آب عاری از فلز
- هیدروکلریدریک اسید غلیظ
- ۸ هیدروکسی کوئینولین: ۲۰ گرم ۸- هیدروکسی کوئینولین را در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب حل کرده و ۶۰ میلی‌لیتر استیک اسیدیخی به آن اضافه کرده و با آب مقطر به حجم یک‌لیتر برسانید.
- متیل ایزوبوتیل کتون: مناسب آنالیز مقادیر کم فلزات
- اسیدنیتریک غلیظ
- نیتروژن اکساید
- محلول‌های استاندارد فلزات: یک‌سری از محلول‌های استاندارد را در غلظت $1000 \mu\text{g}/\text{l}$ تا ۵ با رقیق کردن مناسب محلول مادر غلیظ تهیه نمایید.
- محلول ماسک‌کننده آهن: $1/3$ گرم هیدروکسیل آمین هیدروکلراید، $6/58$ گرم 10 و 1 فنانترولین یک آب‌ه را در 500 میلی‌لیتر آب حل کرده و به حجم یک‌لیتر برسانید.

۲-۲-۴- روش آزمایش

- شرایط دستگاه به قسمت تنظیم دستگاه مراجعه شود. پس از تنظیم‌نهایی موقعیت برنر، MIBK را به شعله افشاندند و به تدریج جریان سوخت را کاهش داده تا شعله شبیه آنچه قبل از افشاندن حلال بوده گردد. طول موج مناسب را براساس جدول (۱-۲) تنظیم نمایید. (دقت نمایید که سیستم مکش دستگاه برای حلال آلی مناسب باشد).
- استانداردسازی: حداقل سه استاندارد در محدوده غلظت نمونه مورد اندازه‌گیری تهیه کرده و 100 میلی‌لیتر از هر کدام و 100 میلی‌لیتر آب مقطر را به بالن ژوژه‌های 200 میلی‌لیتری منتقل نمایید. 2 میلی‌لیتر محلول ۸ هیدروکسی کوئینولین، 2 میلی‌لیتر محلول ماسک‌کننده (چنانچه لازم باشد) و 10 میلی‌لیتر بافر و سریعاً 10 میلی‌لیتر MIBK اضافه کرده و به شدت آن را به هم بزنید. مدت هم‌زدن تأثیر زیادی بر کمپلکس‌های آلومینیوم تشکیل شده دارد. 10 ثانیه به هم‌زدن سریع گونه مونومریک و 5 الی 10 دقیقه گونه‌های پلی‌مریک را نیز ایجاد خواهد نمود. تنظیم مقدار ۸- هیدروکسی کوئینولین به نمونه می‌تواند باعث افزایش راندمان در غلظت‌های پایین و بالای آلومینیوم گردد. شاهد، استاندارد و نمونه را به یک‌طریق آماده نمایید.
- آنالیز نمونه‌ها: اتمایزر را با آب اشباع شده از MIBK شستشو داده و نمونه‌ها را که طبق دستورالعمل بالا تهیه نموده‌اید به دستگاه افشاندند و جذب آن‌ها را یادداشت نمایید.

۲-۲-۴-۵- محاسبات

- غلظت هریک از فلزات را با توجه به منحنی کالیبراسیون آماده شده طبق دستورالعمل فوق بر حسب میکروگرم بر لیتر محاسبه نمایید.

فصل ۳

دستورالعمل اندازه‌گیری آلومینیم،

باریم و بریلیم آب

۳-۱- اندازه‌گیری آلومینیم

۳-۱-۱- منابع و اهمیت

آلومینیم دومین عنصر از گروه IIIA جدول تناوبی با عدد اتمی ۱۳، جرم اتمی ۲۶/۹۸ و ظرفیت ۳ می‌باشد. میانگین فراوانی آن در پوسته زمین ۸/۱٪ در خاک‌ها ۰/۹ تا ۶/۵٪ در جریان‌های آبی آمریکا ۴۰۰ $\mu\text{g/L}$ ، در آب شرب ۵۴ میکروگرم بر لیتر و در آب‌های زیرزمینی کم‌تر از ۰/۱ $\mu\text{g/L}$ است. آلومینیم در پوسته زمین با سیلیکون و اکسیژن سنگ معدن‌های فلدسپار، میکا و خاک‌رس را تشکیل می‌دهد. مهم‌ترین ترکیبات معدنی آن شامل باکوسیت و کورندوم است که به‌عنوان یک سابنده مورد استفاده قرار می‌گیرند. از آلومینیم و آلیاژهای آن به‌عنوان تبادلهای کننده‌های حرارتی، قطعات هواپیما و ظروف استفاده می‌کنند. آلومینیم پتاسیم سولفات در مراحل تصفیه آب جهت منعقد نمودن ذرات معلق کاربرد دارد ولی ممکن است باعث باقی‌ماندن آلومینیم در آب گردد. فراوانی آلومینیم در آب‌های طبیعی توسط pH و ذرات معدنی معلق بسیار ریز کنترل می‌گردد. در pH‌های پایین‌تر از ۴، Al^{+3} گونه غالب و بالاتر از pH خنثی گونه غالب به‌شکل نامحلول $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ می‌باشد. آلومینیم برای گیاهان و جانوران یک عنصر غیرضروری می‌باشد. چنانچه مقدار آن بیش‌تر از ۱/۵ mg/L باشد یک خطر سمی در محیط‌های دریایی محسوب می‌گردد. انجمن غذا و داروی آمریکا حداکثر مقدار آن را در آب‌های کشاورزی ۵ در نظر گرفته است. ارتباط زیادی بین مقدار زیاد آلومینیم در بافت‌های مغز و بیماری آلزایمر وجود دارد. استاندارد ثانویه آب آشامیدنی آمریکا مقدار بهینه آن را ۰/۵ mg/L و حداکثر ۰/۲ mg/L تعیین نموده است.

۳-۱-۲- انتخاب روش

روش‌های اسپکتروسکوپی جذب اتمی و روش‌های پلاسمای زوج القایبیه دلیل این‌که از مزاحمت‌های مشترک فلوراید و فسفات به‌دور بوده ترجیح داده می‌شوند. روش اریوکروم سیانین R روشی رنگ‌سنجی جهت تخمین آلومینیم با دستگاه‌های ساده‌تر را فراهم می‌آورد.

۳-۱-۳- تعیین آلومینیم، روش اریوکروم سیانین آر^۱

۳-۱-۳-۱- بحث عمومی

- کلیات: آلومینیم در محیط اسیدی $\text{pH} = 6/0$ با اریوکروم سیانین آر کمپلکسی به‌رنگ قرمز مایل به‌صورتی میخکی تولید می‌کند که بیش‌ترین جذب را در طول موج ۵۳۵nm دارد. شدت رنگ‌سرخ حاصل بستگی به‌میزان آلومینیم، زمان واکنش، دمای محلول، pH، قلیابیت و غلظت سایر یون‌های نمونه دارد. برای اصلاح و حذف رنگ و کدورت به یک قسمت از نمونه کمپلکس E.D.T.A اضافه و به‌عنوان محلول شاهد استفاده

می‌شود. برای خنثی کردن آهن و منگنز احتمالی آب، آسکوربیک اسید به نمونه اضافه می‌گردد. آلومینیم باغلظت ۲۰-۳۰۰ میکروگرم بر لیتر با این روش مستقیماً اندازه‌گیری می‌شود. اگر از این حد تجاوز کند نمونه باید به نسبت معین رقیق شود.

- مزاحمت: فلوئور و پلی فسفات‌ها اثر منفی بر نتایج می‌گذارند. چنان‌که غلظت فلوئور ثابت باشد، درصد اشتباه اندازه‌گیری باافزایش مقدار آلومینیم کاهش می‌یابد. از آن‌جا که غلظت فلوئورهای نمونه آب‌ها اغلب معین و یا قابل تعیین هستند با افزودن مقدار غلظت فلوئور اندازه‌گیری شده به یک‌سری از استانداردهای آلومینیم به‌سادگی اثر آن خنثی شده و مقدار حقیقی آلومینیم به‌دست می‌آید یک‌روش ساده‌تر استفاده از منحنی‌های شکل (۱-۳) است که می‌تواند برآورد آلومینیم را در مجاورت فلوئور تصحیح نماید. ارتوفسفات‌ها باغلظت کم‌تر از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در روش مذکور اثری ندارد. مقدار کمی قلیابیت در اندازه‌گیری آلومینیم با روش اریوکروم سیانین‌آر از عوامل مداخله‌گر به‌شمار می‌رود و با اسیدی کردن نمونه در حضور شناساگر متیل اورانژ تا پیدایی رنگ‌سرخ خنثی می‌شود. سولفات تا ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اثری در روش بالا ندارد.
- حداقل غلظت قابل شناسایی: در صورتی که فلوئور و کمپلکس پلی فسفات در نمونه وجود نداشته باشد. کم‌ترین مقدار آلومینیم قابل تعیین با روش نام برده ۶ میکروگرم بر لیتر است.
- حمل نمونه: نمونه‌ها را در بطری‌های ترجیحاً پلاستیکی که تمیز بوده و با اسید شستشو شده‌اند جمع‌آوری نموده و تا حد امکان سریعاً آزمایش نمایید. چنانچه آلومینیم محلول مورد نظر باشد نمونه را از فیلتر ۰.۴۵ μm عبور داده، ۵۰ میلی‌لیتر اول فیلتراسیون را دور بریزید و بقیه را برای آزمایش به‌کار بگیرید. از کاغذ صافی، پنبه جاذب، یا پشم شیشه جهت صاف نمودن محلول‌هایی که برای آزمایش آلومینیوم هستند، استفاده ننمایید زیرا این صافی‌ها اغلب آلومینیوم محلول را جذب می‌نمایند.

۳-۱-۳-۲- دستگاه

- دستگاه‌های رنگ‌سنجی

برای تعیین آلومینیم با روش مذکور، یکی از دو دستگاه زیر قابل استفاده است:

- ۱- اسپکتروفوتومتری (فام‌سنج) قابل کاربری در ۵۳۵ نانومتر و مسیر نور ۱ سانتی‌متر یا بیش‌تر
- ۲- فتومتر (نورسنج) مجهز به صافی سبزرنگ با مسیر نوری یک‌سانتی‌متر یا بیش‌تر با بیش‌ترین عبور ۵۳۵-۵۲۵ نانومتر
- ۳- لوله‌های شیشه‌ای نسلر ۵۰ میلی‌لیتری بلند و جفت
- شیشه‌آلات: تمام شیشه‌آلات توسط محلول گرم HCl(1+1) و سپس با آب مقطر عاری از آلومینیم جهت جلوگیری از خطای مواد جذب شده به شیشه شستشو داده شوند. ظروف باید به‌اندازه کافی جهت حذف اسید شستشو داده شوند.

۳-۳-۱-۳- معرفها

- معرف‌های کاربردی باید فاقد و یا دارای مقدار بسیار کمی آلومینیم باشند و از آب‌مقطر بدون آلومینیم استفاده گردد.
- محلول آلومینیم مادر: می‌توان از فلز آلومینیم و یا یک نمک آلومینیم استفاده نمود که برای تهیه محلول آلومینیم مادر با غلظت $1.00 \text{ ml} = 500 \mu\text{g}$ دو راه کار به کار می‌رود.
 - $50\%/0$ میلی‌گرم فلز آلومینیم را وزن و در 10 میلی‌لیتر HCl غلیظ وارد کرده و به ملایمت گرم نموده تا حل شود سپس در یک بالن ژوژه یک‌لیتری با آب‌مقطر به حجم رسانده شود.
 - $8/791$ گرم آلومینیم پتاسیم سولفات با نام تجاری پتاسیم آلوم $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ مشهور است وزن نموده و در یک بالن ژوژه یک‌لیتری با آب‌مقطر بدون آلومینیم رقیق شود. این وزن توسط مقدار خلوص $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ باید تصحیح گردد.
 - محلول استاندارد آلومینیم: $10\%/00$ میلی‌لیتر از محلول آلومینیم مادر در یک بالن ژوژه یک‌لیتری با آب‌مقطر بدون آلومینیم رقیق شود. یک میلی‌لیتر از این محلول استاندارد مساوی و دارای $5/00$ میکروگرم آلومینیم بوده و باید روزانه تهیه شود. $1.00 \text{ ml} = 5.00 \mu\text{g}$
 - سولفوریک اسید $0/02$ نرمال و 6 نرمال
 - محلول اسکوربیک اسید: $0/1$ گرم اسکوربیک اسید در آب‌مقطر حل و تا 100 میلی‌لیتر رقیق گردد. این محلول باید روزانه تهیه شود.
 - معرف بافر: $136/0$ گرم سدیم استات $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ در آب‌مقطر حل و 40 میلی‌لیتر استیک اسید یک نرمال به آن اضافه و در یک بالن ژوژه یک‌لیتری با آب مقطر به حجم برسانید.
 - محلول رنگ مادر:
- برای تهیه این محلول از یکی از مراحل زیر می‌توان استفاده نمود:
- ۱- سولوکروم سیانین آر 200 یا اریوکروم سیانین: 100 میلی‌گرم از هریک از دو معرف نامبرده در آب‌مقطر حل و حجم آن به 100 میلی‌لیتر رسانده شود. pH این محلول باید حدود $2/9$ تنظیم شود.
 - ۲- اریوکروم سیانین (Stamford, CT, R(Pfaltz & bauer, Inc) 300 : میلی‌گرم از این رنگ را در حدود 50 میلی‌لیتر آب‌مقطر حل کنید. pH این رنگ با حدود 3 میلی‌لیتر استیک اسید $1+1$ از 9 به حدود $2/90$ کاهش داده شده و با آب‌مقطر حجم آن را به 100 میلی‌لیتر برسانید.
 - ۳- اریوکروم سیانین R (EM Science, Gibbstown, NJ) 150 : میلی‌گرم از اریوکروم سیانین R را در حدود 50 میلی‌لیتر آب حل کنید. pH این محلول با حدود تقریباً 3 میلی‌لیتر استیک اسید $1+1$ از 9 به $2/9$ کاهش داده شده و با آب‌مقطر حجم آن به 100 میلی‌لیتر رسانده شود.
 - ۴- محلول‌های مادر بالا پایداری بسیار خوبی دارند و حداقل تا یک‌سال قابل استفاده هستند.

محلول رنگ برای کار: ۱۰/۰ میلی‌لیتر از هریک از محلول‌های رنگ مادر را به یک بالن ژوژه انتقال داده و تا ۱۰۰ میلی‌لیتر با آب مقطر رقیق نمایید. پایداری این محلول رنگ حداقل شش‌ماه است.

محلول شناساگر متیل اورانژ یا مخلوط با بروم کروزول سبز این شناساگر برای تعیین قلیابیت کاربرد دارد.

۱۰۰ میلی‌گرم از نمک سدیم بروم کروزول سبز را در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل نمایید.

۱۰۰ میلی‌گرم از نمک سدیم بروم کروزول سبز را و ۲۰ میلی‌گرم نمک سدیم متیل رد را در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل نمایید.

- معرف EDTA: 0.01 M (دی‌سدیم اتیلن دی‌آمین تترااستات): ۳/۷ گرم از این معرف را وزن و در آب مقطر تا یک‌لیتر رقیق گردد.

- سدیم هیدروکسید، ۱ نرمال ۰/۱ نرمال

۳-۱-۳-۴- روش آزمایش

- تهیه منحنی واسنجی

- یک‌سری استاندارد با غلظت‌هایی از صفر تا ۷ میکروگرم (صفر تا ۲۸۰ میکروگرم بر لیتر براساس ۲۵ میلی‌لیتر نمونه) با اندازه‌گیری دقیق و احجام محاسبه شده محلول استاندارد آلومینیم را در بالن ژوژه ۵۰ میلی‌لیتر و یا لوله‌های شیشه‌ای نسلر ریخته و به تمامی آن‌ها تقریباً ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه نمایید.
- یک میلی‌لیتر سولفوریک اسید ۲N/۰ به هریک از استانداردها افزوده و مخلوط نمایید. یک میلی‌لیتر محلول آسکوربیک اسید اضافه کرده و مخلوط نمایید ۱۰ میلی‌لیتر محلول بافر به آن‌ها اضافه کرده و مخلوط کنید، با یک پی‌پت مدرج، ۵ میلی‌لیتر معرف رنگ به محلول بالا وارد نموده مخلوط و بی‌درنگ با آب مقطر حجم آن تا ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شود. آن‌را خوب تکان داده ۵ تا ۱۵ دقیقه زمان داده شود تا رنگ ظاهر و تثبیت شود. (پس از ۱۵ دقیقه رنگ کم‌کم زایل خواهد شد).
- قرائت‌سنجی با یک دستگاه اسپکتروفتومتر (فام‌سنج - طیف‌سنج) ارقام عبوری یا جذب (خاموشی) روی طول موج ۵۳۵ نانومتر و یا با صافی سنج سبز با حداکثر عبور ۵۳۵-۵۲۵ نانومتر قرائت و یادداشت شود. صفر جذب یا خاموشی و یا ۱۰۰٪ عبور دستگاه با استاندارد بدون آلومینیم تنظیم گردد. منحنی آلومینیم برحسب میکروگرم آلومینیم در ۵۰ میلی‌لیتر حجم نهایی در مقابل قرائت جذب‌های صورت گرفته توسط دستگاه تهیه شود.

- عمل‌آوری نمونه در غیاب فلوئور و فسفات: ۲۵/۰ میلی‌لیتر نمونه و یا نمونه‌ای که تا ۲۵ میلی‌لیتر رقیق شده باشد را در یک بشر یا ظرف چینی وارد کرده، چند قطره شناساگر متیل اورانژ به آن اضافه و با سولفوریک اسید ۰/۰۲ نرمال حجم‌سنجی می‌گردد تا رنگ محلول به رنگ صورتی می‌خکی گرایش پیدا کند در این نقطه عملیات متوقف و حجم اسید مصرفی را خوانده و آن را دور بریزد.

به دو نمونه مشابه در دمای اتاق، مقدار سولفوریک اسید ۰/۰۲ نرمال مصرفی را اضافه نموده و یک میلی‌لیتر اسید دیگر هم علاوه بر آن اضافه نمایید. به یکی از نمونه‌ها یک میلی‌لیتر محلول EDTA اضافه و از آن به‌عنوان محلول شاهد نمونه‌های رنگی کدر استفاده کنید تا رنگ و کدورت نمونه اصلاح گردد. یک میلی‌لیتر اسکورییک اسید به محلول شاهد و نمونه وارد و متعاقباً ۱۰ میلی‌لیتر معرف بافر ۵ میلی‌لیتر رنگ‌کار که شرح آن داده شده اضافه نمایید. صفر جذب (خاموشی) یا ۱۰۰٪ عبور دستگاه با محلول شاهد EDTA تنظیم کنید. پس از ۱۰-۵ دقیقه غلظت مربوطه را به‌دست آورید.

- مقایسه چشمی: چنان‌که دستگاه رنگ‌سنجی در دسترس نباشد می‌توان با تهیه یک سری استاندارد آلومینیوم و یک نمونه مطابق توضیحات بالا در لوله‌های نسلر ۵۰ میلی‌لیتری که با آب مقطر تا خط نشانه پر شده باشد و مقایسه رنگ نمونه با استاندارد پس از ۵ الی ۱۰ دقیقه غلظت مربوطه را به‌دست آورد. اگر لوله‌های نسلر به‌کار رود عمل‌آوری با EDTA لازم نیست. اگر نمونه کدورت و یا رنگ نشان دهد به‌کار بردن لوله‌های نسلر نتیجه اشتباهی را ممکن است در برداشته باشد.

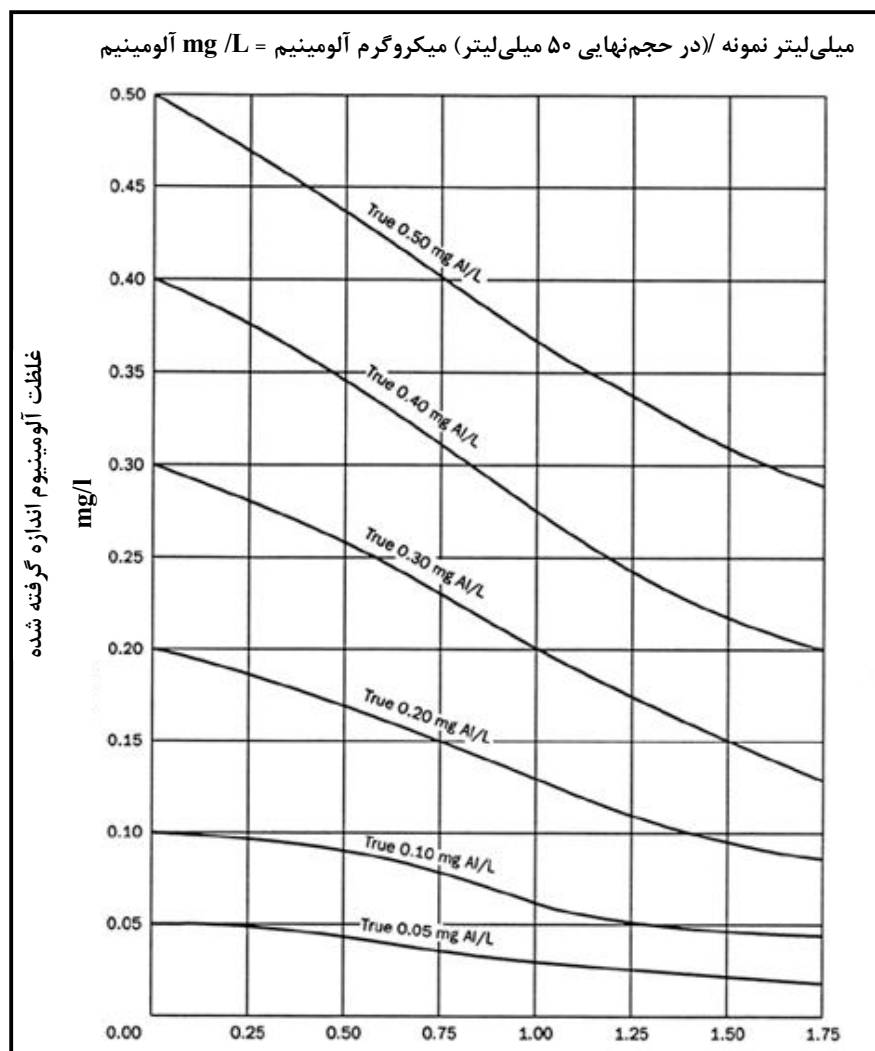
- خنثی‌سازی اثر مداخله‌گری فسفات: ۱/۷ میلی‌لیتر سولفوریک اسید ۶ نرمال به ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه در یک ارلن مایر ۲۰۰ میلی‌لیتری اضافه تا اثر فسفات خنثی گردد. روی یک هات پلیت، حداقل ۹۰ دقیقه حرارت داده، مواظب باشید که دمای محلول زیر نقطه جوش باشد و حجم آن به‌حجم اولیه آن برسد. درخاتمه حجم محلول باید حدود ۲۵ میلی‌لیتر باشد. در صورت لزوم با آب مقطر حجم آن را به ۲۵ یا بیش‌تر برسانید. پس از سرد شدن pH محلول با سدیم هیدروکسید یک نرمال و به‌کارگیری pH متر بین ۴/۳-۴/۵ تنظیم گردد. برای تنظیم دقیق در شروع و خاتمه می‌توان از سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال استفاده کرد. حجم نمونه را به ۱۰۰ میلی‌لیتر با آب مقطر رسانده و برای آزمون آلومینیوم از ۲۵ میلی‌لیتر آن استفاده شود.

یک محلول شاهد، محتوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ۱/۷ میلی‌لیتر سولفوریک اسید ۶ نرمال مانند روش نمونه تهیه و آزمایش گردد. محلول شاهد را به دو طریق می‌توان برای تصحیح نتایج به‌کار برد که یا صفر جذب (خاموشی) یا ۱۰۰٪ عبور نوری دستگاه با آن تنظیم گردد. و یا صفر دستگاه را با آب مقطر میزان نموده و محلول شاهد را خوانده و از ارقام به‌دست آمده کسر گردد.

- عمل‌آوری نمونه‌های فلوئوردار: میزان فلوئور نمونه را با روش SPADNS یا الکترومتری تعیین کرده و به یکی از راه‌کارهای زیر عمل شود:

- مقدار فلوئور اندازه‌گیری شده نمونه به هر یک از استانداردهای آلومینیم اضافه شود.
- با به‌کارگیری منحنی‌های شکل یک، می‌توان مقدار حقیقی آلومینیم را به‌دست آورد. بدین‌صورت که غلظت فلوراید روی محور افقی پایینی تعیین و مقدار آلومینیم به‌دست آمده را روی محور عمودی تعیین و دو خط افقی و عمودی ترسیم شود نقطه تلاقی این دو خط روی هر منحنی قرار گیرد. مقدار حقیقی آلومینیم تعیین می‌شود. اگر نقطه تلاقی بین دو منحنی واقع شود غلظت با میانگین‌گیری و برون‌یابی به‌دست می‌آید.

۳-۱-۳-۵- محاسبه



شکل ۳-۱- منحنی تصحیح پیش‌بینی مقدار آلومینیوم در حضور فلوراید

با توجه به مقدار فلوراید موجود در نمونه و مقدار آلومینیوم اندازه گرفته شده و با توجه به منحنی های تصحیح مقدار واقعی آلومینیوم را به دست آورید. به طور مثال چنانچه مقدار آلومینیوم برابر ۰/۲ میلی گرم بر لیتر و مقدار فلوراید ۱ میلی گرم بر لیتر باشد با توجه به نقطه‌یابی و منحنی تصحیح مقدار واقعی برابر ۰/۳ می‌باشد. چنانچه نقطه روی منحنی قرار نگیرد با برون‌یابی مقدار واقعی را به دست آورید.

۳-۲- اندازه‌گیری باریوم^۱

باریوم پنجمین عنصر از گروه IIA جدول تناوبی دارای عدد اتمی ۵۶ و جرم اتمی ۱۳۷/۳۳ و ظرفیت ۲ می‌باشد. میانگین فراوانی باریوم در پوسته زمین ۳۹۰ ppm، در خاک‌ها بین ۸۱۰ ppm تا ۶۳ و در جریان‌های آبی ۱۰ mg / L

1- Barium

است. به‌طور عمده‌ای در باریوم به‌طور عمده در دوغاب گلی که برای کندن چاه‌ها استفاده می‌گردد کاربرد دارد اما در رنگدانه‌ها، مرگ موش‌ها، مواد آتش‌زا و در داروها نیز استفاده می‌گردد. حلالیت باریوم در آب‌های طبیعی توسط حلالیت سولفات باریوم و گاهی توسط جذب با هیدروکسیدها کنترل می‌گردد. غلظت زیاد باریوم در آب‌های لب‌شور مشاهده شده است. غلظتی از آن که بیش‌تر از 1 mg/L باشد برای محیط‌زیست دریاها خطرناک است. آنالیز باریوم توسط روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی اندازه‌گیری توسط روش مستقیم یا استخراج و سپس اندازه‌گیری توسط شعله NO_2 - استیلن یا روش جذب اتمی الکتروترمال یا روش‌های ICP انجام می‌گردد. (جهت اندازه‌گیری باریوم توسط دستگاه جذب اتمی به فصل‌های یک، دو مراجعه نمایید).

تهیه استاندارد باریوم: $0.1516 \text{ g/L BaCl}_2$ را که قبلاً در 25° درجه سانتی‌گراد برای مدت ۲ ساعت خشک کرده‌اید را در 10° میلی‌لیتر آب مقطر و یک میلی‌لیتر اسید کلریدریک $1+1$ حل کنید و با آب مقطر به حجم یک‌لیتر برسانید.

$1 \text{ ml} = 100 \mu\text{gBa}$

۳-۳- اندازه‌گیری بریلیوم^۱

برلیوم اولین عنصر از گروه IIA جدول تناوبی دارای عدد اتمی ۴ و جرم اتمی $9/01$ و ظرفیت ۲ می‌باشد. میانگین فراوانی برلیوم در پوسته زمین 2 ppm ، در خاک‌ها بین 1.3 تا 8.5 و در جریان‌های آبی $0.2 \mu\text{g/L}$ در آب‌های آشامیدنی و آب‌های زیرزمینی $< 0.1 \mu\text{g/L}$ می‌باشد، برلیوم در کانی‌های یاقوت سنگ‌های گرانبی و وجود دارد. برلیوم در آلیاژهای با مقاومت زیاد از فلزات مس و نیکل، پنجره تیوپ‌های $x\text{-ray}$ به‌عنوان یک‌کندکننده راکتور هسته‌ای کاربرد دارد. حلالیت برلیوم در آب‌های طبیعی توسط حلالیت هیدروکسید برلیوم کنترل می‌گردد. حلالیت آن در $\text{pH} = 6$ تقریباً 0.1 mg/L است. برلیوم یک عنصر غیر ضروری برای گیاهان و حیوانات می‌باشد. سمیت بحرانی آن در 130 mg/L و مزمن آن در 5 mg/L برای گونه‌های موجود در آب‌شیرین است. انجمن غذا و کشاورزی آمریکا حداکثر مقدار آن را در آب‌های کشاورزی 100 mg/L پیشنهاد می‌دهد.

برای آنالیز برلیوم چنانچه دستگاه جذب اتمی یا ICP موجود نباشد روش رنگ‌سنجی آلومین که در کتاب استاندارد متد چاپ نوزدهم توضیح داده شده را می‌توان جهت اندازه‌گیری برلیوم به‌کار برد. ولی این روش دارای صحت و دقت پایین‌تری از روش‌های انتخابی بالا می‌باشد. (جهت اندازه‌گیری برلیوم توسط دستگاه جذب اتمی به فصل‌های یک، دوم، مراجعه نمایید).

تهیه استاندارد برلیوم: خشک نکنید. $1/966 \text{ g BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ را در آب حل کرده و 10° میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ به آن اضافه نمایید و با آب مقطر به حجم 1000° میلی‌لیتر برسانید. $1 \text{ ml} = 100 \mu\text{gBe}$

فصل ۴

دستور العمل اندازه‌گیری آرسنیک

۴-۱- روش اندازه‌گیری آرسنیک

۴-۱-۱- وقوع و اهمیت

آرسنیک As سومین عنصر از گروه VA جدول تناوبی است که دارای عدد اتمی ۳۳، جرم اتمی ۷۴/۹۲ و ظرفیت ۳ و ۵ می‌باشد. میانگین فراوانی آرسنیک در پوسته زمین 1.8 ppm در خاکها 13 تا 5.5 ppm در جریان‌های آبی کم‌تر از 2 $\mu\text{g/L}$ و در آب‌های زیرزمینی معمولاً کم‌تر از 100 $\mu\text{g/L}$ می‌باشد. به‌طور طبیعی در معادن سولفید مثل پیریت وجود دارد. ترکیبات آرسنیک به‌طور فراوان در سموم کشاورزی و در نگه‌دارنده چوب کاربرد دارند، آرسنیک به‌همراه سرب به صورت آلیاژ در باتری‌ها و مهمات جنگی کاربرد دارد. آرسنیک برای گیاهان غیرضروری ولی مقدار کم آن برای بعضی گونه‌های جانوری لازم می‌باشد. فرم غالب آن بین 3pH تا 7 به‌صورت H_2AsO_4^- و بین 7pH تا 11 به‌صورت $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$ و در شرایط احیا به‌صورت $\text{HAsO}_2(\text{aq})$ یا H_3AsO_3 می‌باشد. آرسنیک آبی به فرم آرسنیت، آرسنات و آرسنیک‌های آلی ممکن است در نتیجه حل شدن کانی‌های معدنی، پساب صنایع و یا کاربرد سموم کشاورزی باشند. فرم‌های شیمیایی آرسنیک به منبع آن بستگی دارند. خوردن کمی آرسنیک حدود ۱۰۰ میلی‌گرم به فرم آرسنیک تری‌اکساید مسمومیت شدیدی در انسان ایجاد می‌کند. آرسنیک به‌مقدار کم در درازمدت در آب ذخیره شده و اثرات مزمنی پدید می‌آورد. عنصر آرسنیک در ردیف مواد سرطان‌زا قرار داشته و خاصیت سرطان‌زایی آن به اثبات رسیده است. سمیت آرسنیت‌ها بیش‌تر از آرسنات‌ها می‌باشد. جهت محافظت گونه‌های آبی میانگین غلظت As^{3+} نباید بیش‌تر از 72 $\mu\text{g/L}$ و حداکثر نباید از 140 $\mu\text{g/L}$ بیش‌تر باشد. انجمن غذا و کشاورزی آمریکا حداکثر مقدار آن را در آب‌های کشاورزی 100 $\mu\text{g/L}$ و استاندارد اولیه آب آشامیدنی حداکثر مقدار آن را 0.05 mg/L مشخص کرده است.

۴-۱-۲- انتخاب روش

روش‌هایی جهت شناسایی و اندازه‌گیری آرسنیک کل، آرسنیت و آرسنات وجود دارد. آب‌های تازه غیرآلوده به‌طور طبیعی دارای ترکیبات آرسنیک آلی نیستند ولی ممکن است ترکیبات آرسنیک غیرآلی در فرم‌های آرسنات و آرسنیت را دارا باشند. روش الکتروترمال جذب اتمی، روشی مناسب در غیاب مزاحمت‌های شدید می‌باشد. روش جذب اتمی تولید هیدرید برای زمانی که مزاحمت‌ها را نمی‌توان با تکنیک‌های الکتروترمال استاندارد (نظیر ماتریکس مادیفایر، تصحیح زمینه) حذف کرد، ترجیح داده می‌شود. روش سیلوردی اتیل‌دی‌کاربامات مناسب جهت اندازه‌گیری آرسنیک کل معدنی می‌باشد به‌طوری‌که مزاحمت در نمونه وجود نداشته و نمونه دارای ترکیبات متیل‌آرسنیک نباشد. در این روش آرسین از واکنش سدیم بورو هیدراید در محیط اسیدی تولید می‌گردد. این روش همچنین دارای این مزیت است که ما را به‌طور جداگانه به شناسایی و اندازه‌گیری آرسنات و آرسنیت توسط واکنش با آرسین در pH های مختلف قادر می‌سازد. روش اسپکتروسکوپی نشر پلاسما زوج القایی مناسب جهت غلظت‌های بالای 50 $\mu\text{g/L}$ و روش ICP-Mass مناسب جهت غلظت‌های پایین‌تر است چنانچه

مزاحمت کلراید وجود نداشته باشد. هنگام اندازه‌گیری گونه‌های مختلف آرسنیک مواظب باشید که در گونه‌ها، طی زمان آزمایش تغییری ایجاد نگردد. هیچ روش اختصاصی برای نگهداری فرم‌های مختلف گزارش نشده است.

۴-۲- اندازه‌گیری آرسنیک و سلنیوم با تولید هیدرید دستی و اسپکتروسکوپی جذب اتمی

در این قسمت جهت اندازه‌گیری دو روش وجود دارد. یکی روش دستی و دیگری روش جریان پیوسته^۱ که به‌طور مخصوص جهت اندازه‌گیری سلنیوم پیشنهاد می‌گردد.

روش اتوماتیک جریان پیوسته به‌روش دستی تولید هیدرید ترجیح داده می‌شود زیرا اثر ناگهانی تولید هیدروژن بر وضوح و شفافیت مسیر نور از بین می‌رود و پاسخ شاهد به‌واسطه آلودگی فلزات موجود در اسیدکلریدریک در مقایسه با خط مبنای زمینه قابل مشخص شدن است.

*روش جریان پیوسته براساس دستورالعمل کارخانه سازنده دستگاه متفاوت خواهد بود.

۴-۲-۱- کلیات

این روش جهت اندازه‌گیری آرسنیک و سلنیوم با تبدیل آن‌ها به هیدریدشان توسط سدیم بورو هیدرید و سپس اندازه‌گیری با دستگاه جذب اتمی قابل کاربرد می‌باشد.

آرسنیوس اسید As_2O_3 و سلنیوس اسید H_2SeO_3 ، $As(III)$ و $Se(IV)$ حالت‌های اکسیداسیون از آرسنیک و سلنیوم هستند که فوراً توسط سدیم بورو هیدرید در محلول اسیدی به هیدریدهای فرارشان تبدیل می‌گردند. هیدرید تولید شده توسط جریان پیوسته‌ای از گاز آرگون یا نیتروژن به یک محفظه کوارتزی که به‌طور الکتریکی یا توسط شعله گرم می‌شود، فرستاده شده و به اتم‌های فاز گازی تبدیل می‌گردد. سدیم بورو هیدرید، معرف کاهنده با تولید سریع هیدرید عنصری در یک محفظه واکنش مناسب اندازه‌گیری سریع و حساس آرسنیک و سلنیوم را فراهم می‌نماید.

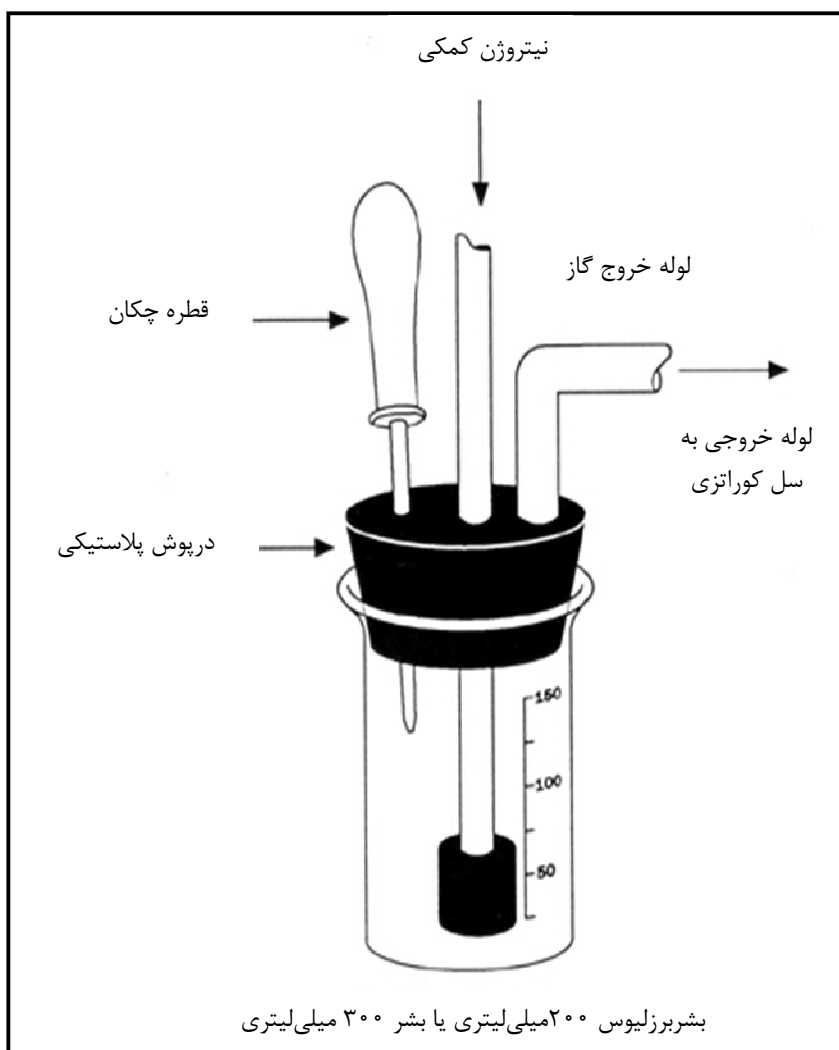
احتیاط: آرسنیک و سلنیوم و هیدریدهای آن‌ها سمی هستند با احتیاط حمل نمایند.

در دمای اتاق و محلولی با pH یک یا کم‌تر، آرسنیک اسید حالت اکسایش $As(V)$ از عنصر آرسنیک به آرامی توسط سدیم بورو هیدرید به $As(III)$ کاهش می‌یابد که سریعاً به آرسین AsH_3 تبدیل می‌گردد. پیک‌های جذب اتمی آرسین به $1/4$ تا $1/3$ برای $As(V)$ در مقایسه با $As(III)$ کاهش می‌یابند. برای اندازه‌گیری آرسنیک کل لازم است که تمام ترکیبات آرسنیک معدنی به حالت $As(III)$ تبدیل شوند. فرم‌های آلی و معدنی آرسنیک ابتدا باید توسط هضم اسیدی به $As(V)$ اکسیده شوند. $As(V)$ به‌طور کمی توسط محلول سدیم یا پتاسیم یدید به $As(III)$ کاهش می‌یابد، سپس با سدیم بورو هیدرید واکنش می‌دهد.

سلنیک اسید H_2O_4Se حالت اکسیداسیون $Se(VI)$ از عنصر سلنیوم است که کاهش آن توسط سدیم بورو هیدراید قابل اندازه‌گیری نمی‌باشد. جهت اندازه‌گیری سلنیوم کل توسط جذب اتمی و سدیم بورو هیدراید ابتدا باید توسط هضم اسیدی $Se(VI)$ به $Se(IV)$ کاهش یافته که باید مواظب اکسیداسیون دوباره آن توسط کلرین باشیم. بازده احیا بستگی به دما، زمان احیا و غلظت اسیدکلریدریک دارد. برای اسیدکلریدریک ۴ N دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و یک ساعت زمان و برای اسیدکلریدریک ۶N مدت ۱۰ دقیقه جوشیدن کافی است.

می‌توان نمونه‌ها را در ظرف‌های در بسته در ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت اتوکلاو نمود. توجه نمایید اتوکلاو نمودن در ظرف‌های در بسته ممکن است احیا ناکاملی را نتیجه دهد. (به غلظت HCl و زمان حرارت دادن توجه کافی نمایید)

- انتخاب تجهیزات: دستگاه جذب اتمی و محفظه‌های واکنش هیدرید به‌طور تجارتي جهت واکنش با محلول سدیم بورو هیدرید در دسترس هستند. سیستم دستی که می‌تواند در آزمایشگاه ساخته شود در شکل (۴-۱) آورده شده است.



شکل ۴-۱- سل واکنش برای تولید هیدرید آرسنیک و سلنیوم

سیستم انتخاب شده باید شرایط زیر را دارا باشد:

- باید منحنی کالیبراسیون در محدوده Se/L یا $20 \mu\text{gAs}$ تا $0.1 \mu\text{gAs}$ دارای صحت و تکرارپذیری بوده و حد تشخیص بین Se/L یا $0.5 \mu\text{gAs}$ تا $0.1 \mu\text{gAs}$ را داشته باشد.
 - زوج‌های حالت اکسیداسیون $\text{As(III)} - \text{As(V)}$ یا $\text{Se(IV)} - \text{Se(VI)}$ باید باعث تولید پاسخ‌های شبیه در دستگاه شوند.
 - در نمونه‌های هضم شده درصد بازیافت 80% یا بیش‌تر برای دی‌متیل‌آرسنیک اسید و 90% یا بیش‌تر برای As(V) ، As(III) ، Se(IV) و Se(VI) اضافه شده به نمونه باید حاصل گردد.
- محفظه‌های اتمیزاسیون کوارتز بیش‌ترین حساسیت را جهت اندازه‌گیری هیدرید آرسنیک و سلنیوم ایجاد می‌نمایند. سل‌های کوارتزی توسط الکتریکی یا با شعله هوا - استیلن جذب اتمی گرم می‌شوند.
- **تکنیک‌های هضم:** آب‌ها و پساب‌ها ممکن است شامل مقادیر مختلفی از ترکیبات آرسنیک آلی و ترکیبات معدنی از As(V) ، As(III) ، Se(IV) و Se(VI) باشند. جهت اندازه‌گیری آرسنیک و سلنیوم کل در این نمونه‌ها لازم است که عمل هضم جهت حل شدن ذرات و اکسیداسیون فرم‌های آرسنیک و سلنیوم جهت تبدیل ترکیبات آلی به معدنی صورت پذیرد. ترکیبات سلنیوم آلی به‌ندرت در آب مشاهده می‌شوند و هضم آن بستگی به تجربه و تصمیم آنالیز کننده دارد.
- مراحل هضم متفاوتی در قسمت هضم فلزات بیان شده است. هضم سولفوریک - نیتریک - پرکلریک اسید یا هضم سولفوریک - نیتریک اسید مناسب جهت اندازه‌گیری آرسنیک کل قابل استخراج است نه کل آرسنیک، زیرا ترکیبات آلی آرسنیک کاملاً به As(V) تبدیل نمی‌شوند. هضم سولفوریک - نیتریک - پرکلریک اسید به‌طور موثری ترکیبات آلی و بیش‌تر ذرات پساب‌های غیرتصفیه شده یا نمونه‌های جامد را تخریب می‌کند ولی تمام ترکیبات آلی آرسنیک‌دار را به As(V) تبدیل نمی‌نماید. هضم پتاسیم پرسولفات به‌طور موثر مناسب برای تبدیل آرسنیک و سلنیوم آلی به As(V) و Se(IV) در آب‌های سطحی و آشامیدنی و اغلب پساب‌ها می‌باشد.
- کاهش Se(VI) توسط اتوکلاو - اسیدکلریدریک شرح داده شده در قسمت مراحل آزمایش یک پروسه هضم موثر برای کل سلنیوم معدنی می‌باشد. اگرچه برای تبدیل ترکیبات مشتقات بنزن - سلنیوم به سلنیوم معدنی مناسب نیست، موثر بودن روش‌های هضم در نمونه‌ها با افزودن آرسنیک آلی یا Se(IV) مشخصی به نمونه به دست می‌آید.
- **مزاحمت‌ها:** به علت این‌که هیدریدهای آرسنیک و سلنیوم، از محلول حاوی عوامل مزاحم جدا می‌شوند مزاحمت‌ها کاهش می‌یابند. زمانی‌که ماتریکس اسید تغییر کند تغییرات کمی اتفاق می‌افتد. این تغییرات با آزمایش نمونه و استانداردها به‌طور هم‌زمان کنترل می‌گردد. غلظت کم از فلزات نجیب (تقریباً $100 \mu\text{g/L}$ - $\text{Ag} - \text{Au} - \text{Pt} - \text{Pd}$)، غلظت‌های مس، سرب و نیکل در بیش‌تر از 1mg/L و غلظت‌های بین 1mg/L تا 0.1 از هیدرید عناصری مثل Bi ، Sb ، Sn ، Te) ممکن است باعث افت پاسخ هیدریدهای Se و As گردد. مزاحمت توسط فلزات واسطه بستگی شدید به غلظت اسیدکلریدریک دارد. مزاحمت‌ها در

غلظت‌های اسیدکلریدریک ۴ تا ۶ نرمال نسبت به غلظت‌های پایین‌تر کم‌تر ظاهر می‌گردند. حضور آرسنیک و سلیوم در دیگر بافت‌ها ممکن است باعث افت مشابه گردد. کاهش نیتروژن اکساید در نتیجه هضم اسیدی اسیدنیتریک و نیتريت ممکن است باعث افت پاسخ دستگاه به دو عنصر گردد. غلظت زیاد ید در اندازه‌گیری سلیوم با کاهش آن به سلیوم عنصری ایجاد مزاحمت می‌کند. از وسایلی که جهت کاهش As(V) توسط ید استفاده کرده‌اید، جهت اندازه‌گیری سلیوم استفاده ننمایید.

جهت جلوگیری از گاز کلر تولید شده در مرحله کاهش Se(VI) به Se(IV) و اکسایش دوباره Se(IV)، تولید هیدرید را مدتی قبل از مرحله کاهش انجام داده یا گاز بی‌اثری را جهت خروج گاز کلر در نمونه بدمید. مزاحمت‌ها بستگی به شرایط دستگاه، مقدار و اثر سینرژیک شان دارند. در بعضی از آب‌ها و پساب‌ها غلظت مزاحمت‌ها به حدی است که باعث افت پاسخ جذب دستگاه در اندازه‌گیری آرسنیک و سلیوم می‌شوند. جهت نمونه‌های پساب ناشناخته مقدار مناسبی از فرم‌های آرسنیک و سلیوم معدنی به نمونه هضم شده اضافه کرده و بازیافت را اندازه بگیرید. اگر میانگین بازیافت کم‌تر از ۹۰٪ باشد از روش تجزیه‌ای جایگزین دیگری استفاده نمایید.

- حد تشخیص و محدوده غلظت مناسب برای دو عنصر آرسنیک و سلیوم: در شعله نیتروژن - هیدروژن حد تشخیص پس از احیا $2 \mu\text{g/L}$ یا کم‌تر و محدوده غلظت مناسب $20 \mu\text{g/L}$ تا $2 \mu\text{g/L}$ می‌باشد.

۴-۲-۲- تجهیزات

- دستگاه جذب اتمی: مجهز به شعله هوا - استیلن با سل کوارتزی که به صورت بازویی نصب شده یا سل کوارتزی که از طریق الکتریکی گرم می‌شود، لامپ‌های تخلیه بدون الکتروود آرسنیک و سلیوم همراه با تامین انرژی الکتریکی، تصحیح جذب زمینه در طول موج اندازه‌گیری و ثبت کننده نمودار مناسب با 10 mV ، حساسیت بالا و پاسخ سریع موردنیاز است.

- اتمایزر: یکی از اتمایزرهای زیر را استفاده نمایید:

- سل استوانه‌ای کوارتزی به طول 10 تا 20 سانتی‌متر که به صورت بازویی روی برنر هوا - استیلن نصب شده است.
- سل استوانه‌ای کوارتزی به طول 10 تا 20 سانتی‌متر که توسط سیم نیکروم به صورت الکتریکی تا $900-800^\circ\text{C}$ گرم می‌شود.
- سل استوانه‌ای کوارتزی که توسط شعله هیدروژن - اکسیژن گرم می‌شود.

حساسیت سل‌های کوارتزی پس از چند ماه استفاده کاهش می‌یابند. حساسیت ممکن است توسط $40\% \text{ HF}$ دوباره برگردانده شود.

نکته: HF بسیار خورنده است، از تماس با پوست پرهیز و با احتیاط حمل شود.

- سل‌های واکنش جهت تولید هیدرید آرسنیک و سلنیوم: شکل (۴-۱) مثالی از سیستم ساخت آزمایشگاهی دستی است. سیستم‌های تجاری نیز در صورت فراهم نمودن محلول سدیم بوروهیدراید نیز در دسترس هستند.
- قطره چکان یا سرنگ: قادر به ریختن 3 ml تا 0.5 ml سدیم بورو هیدراید باشد. دقیق و تکرارپذیر بودن نیز مورد نیاز بوده به طوری که تولید گاز هیدروژن به طور قابل توجه ای بین اندازه‌گیری‌ها تغییر نکند.
- تهویه مناسب

۴-۲-۳- محلول‌ها

- محلول سدیم بورو هیدرید: ۸ گرم NaBH_4 را در ۲۰۰ میلی‌لیتر سود 0.1 N حل کنید. این محلول باید روزانه تهیه گردد.
- محلول سدیم یدید پیش‌کاهنده: ۵۰ گرم سدیم یدید را در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل نمایید. این محلول باید روزانه تهیه گردد. به طور جایگزین می‌توان از محلول KI معادل استفاده نمود.
- سولفوریک اسید 18 N:
- سولفوریک اسید 2.5 N: با احتیاط ۳۵ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ را در ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و اجازه دهید تا سرد شود. حجم آن را به ۵۰۰ میلی‌لیتر برسانید.
- محلول پتاسیم پر سولفات ۵٪: ۲۵ گرم $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ را در آب مقطر حل کرده و حجم محلول را به ۵۰۰ میلی‌لیتر برسانید. آن را در یخچال نگهداری کرده و به طور هفته‌ای این محلول را تهیه نمایید.
- اسیدنیتریک غلیظ
- اسیدپرکلریک غلیظ
- اسیدکلریدریک غلیظ
- گازآرگون یا نیتروژن با خلوص تجاری
- محلول‌های As(III)
 - محلول مادر As(III) : $1/320$ گرم آرسنیک تری اکساید As_2O_3 را در آب مقطر حاوی ۴ گرم سود حل کرده و تا ۱ لیتر رقیق نمایید. $\text{As(III)} 1.00\text{ml} = 10\text{mg}$
 - محلول میانه As(III) : ۱۰ میلی‌لیتر از محلول مادر آرسنیک را در آب مقطر حاوی ۵ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک غلیظ تا حجم ۱ لیتر رقیق نمایید. $\text{As(III)} 1.00\text{ml} = 10\mu\text{g}$
 - محلول‌های استاندارد As(III) : ۱۰ میلی‌لیتر از محلول As(III) میانه را با آب مقطر حاوی ۲ تا ۵ میلی‌لیتر اسیدنیتریک که برای تثبیت نمونه‌ها استفاده کرده اید تا حجم ۱ لیتر رقیق نمایید.
 - $\text{As(III)} 1.00\text{ml} = 0.100\text{mg}$ نمونه‌های رقیق را روزانه تهیه نمایید.
- محلول‌های As(V) :

- محلول مادر As(V): ۱/۵۳۴ گرم آرسنیک پنتا اکسید As_2O_5 را در آب مقطر حاوی ۴ گرم سود حل کرده و تا حجم ۱ لیتر رقیق نمایید. $As(v)1.00ml = 1.00mg$
- محلول میانه As(v): شبیه محلول As(III) درست کنید $As(v)1.00ml = 10\mu g$
- محلول استاندارد As(v): شبیه محلول استاندارد As(III) درست کنید $As(v)1.00ml = 0.1\mu g$
- محلول‌های آرسنیک آلی:
- محلول مادر آرسنیک آلی: ۱/۸۴۲ گرم دی‌متیل آرسنیک اسید^۱
- $(CH_3)_2AsOOH$ را در آب مقطر حاوی ۴ گرم سود حل کرده و تا حجم ۱ لیتر رقیق نمایید. $1.00ml = 1.00mgAs$
- (خلوص آن را در برابر محلول استاندارد میانه آرسنیک توسط جذب اتمی چک نمایید)
- محلول میانه آرسنیک آلی: شبیه محلول As(III) درست کنید. $As1.00ml = 10.0\mu g$
- محلول استاندارد آرسنیک آلی شبیه محلول As(III) درست کنید. $As1.00ml = 0.100\mu g$
- محلول‌های سلنیوم (IV):
- محلول مادر سلنیوم (IV): ۲/۱۹۰ گرم سدیم سلنیت را Na_2SeO_3 را در آب مقطر حاوی ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک حل کرده و تا حجم ۱ لیتر رقیق نمایید. $Se(IV)1.00ml = 1.00 mg$
- محلول میانه سلنیوم (IV): ۱۰ میلی‌لیتر از محلول استاک Se(IV) را با آب مقطر حاوی ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک تا حجم ۱ لیتر رقیق نمایید. $Se(IV)1.00ml = 1.00 \mu g$
- محلول استاندارد سلنیوم (IV): ۱۰ میلی‌لیتر از محلول میانه Se(IV) را با آب مقطر حاوی ۲ تا ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک که برای تثبیت نمونه‌ها استفاده کرده‌اید تا حجم ۱ لیتر رقیق نمایید این محلول باید روزانه تهیه گردد.
- محلول‌های سلنیوم (VI):
- محلول مادر Se(VI): ۲/۳۹۳ گرم سدیم سلنات Na_2SeO_4 را در آب مقطر حاوی ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک حل کرده و تا حجم 1 لیتر رقیق نمایید. $Se(VI)1.00ml = 1.00 mg$
- محلول میانه Se(VI): شبیه محلول Se(IV) درست کنید $Se(VI)1.00ml = 10.0 \mu g$
- محلول استاندارد Se(VI): شبیه محلول Se(IV) درست کنید $Se(VI)1.00ml = 0.10 \mu g$

۴-۲-۴- مراحل آزمایش

- تنظیم دستگاه

تنظیم دستگاه باید براساس دستورالعمل سازنده دستگاه صورت پذیرد. ورودی‌های محفظه واکنش را به جریان گاز کمی کنترل شده با فلومتر وصل نمایید. چنانچه محفظه خشک کننده بین محفظه واکنش و اتمایزر نیاز باشد از CaCl_2 خشک استفاده کنید و از CaSO_4 استفاده ننمایید، زیرا SeH_2 را در خود نگه می‌دارد. قبل استفاده از هیدرید ژنراتور و سیستم آنالیز، پارامترهای آن را بهینه نمایید. اتمایزر کوارتز را برای ماکزیمم جذب تنظیم نمایید. محلول شاهد را جهت حذف اثرات قبلی به دستگاه مکش وصل نمایید. جریان گاز، غلظت و میزان سدیم بورو هیدراید، حجم محلول و میزان به هم زدن را جهت پاسخ بهینه دستگاه برای گونه‌های شیمیایی نمونه‌های مورد آزمایش تنظیم کنید و دمای محفظه کوارتز را بهینه نمایید. اگر سدیم بورو هیدراید خیلی سریع اضافه گردد، تبخیر سریع هیدروژن باعث غیرمتعادل شدن سیستم می‌گردد. اگر حجم اضافه شده زیاد باشد سیگنال جذب کاهش پیدا خواهد کرد. طول موج‌های پیشنهادی $193/7\text{nm}$ برای آرسنیک و $196/0\text{nm}$ برای سلنیوم می‌باشد.

- استانداردهای کالیبراسیون دستگاه

$0/00$ ، $1/00$ ، $2/00$ ، $5/00$ ، $10/00$ ، $15/00$ و $20/00$ میلی‌لیتر از محلول استاندارد As(III) و Se(IV) را به بالن ژوژه‌های 100 میلی‌لیتری منتقل کرده و با آب مقطر حاوی اسیدنیتریک (همان مقدار اسید که برای تثبیت نمونه مصرف کرده‌اید 2 تا 5 میلی‌لیتر) به حجم برسانید در نتیجه محلول‌های استاندارد و بلانک 0 ، 1 ، 2 ، 5 ، 10 ، 15 و 20 میکروگرم بر لیتر از As یا Se دارید. در تمام موارد برای استانداردها باید کلیه مراحل هضم نمونه را جهت مشخص شدن تاثیر هضم انجام دهید.

- آماده‌سازی نمونه‌ها و استانداردها برای آرسنیک و سلنیوم کل قابل استخراج

هضم اسید نیتریک - اسیدکلریدریک را برای استانداردها و نمونه‌ها انجام دهید. به‌طور انتخابی می‌توان 50 میلی‌لیتر نمونه، As(III) یا Se(IV) استاندارد را به یک بشر برزلیوس 200 میلی‌لیتر یا به یک فلاکس میکروکجدال 100 میلی‌لیتر منتقل نمایید. 7 میلی‌لیتر اسید سولفوریک 18N و 5 میلی‌لیتر اسیدنیتریک غلیظ اضافه نمایید. تعداد کمی سنگ‌جوش اضافه کنید. نمونه را تبخیر کنید تا گاز SO_3 متصاعد گردد. شرایط اکسیداسیون را با اضافه کردن مقدار کمی اسیدنیتریک جهت جلوگیری از تیره شدن محلول در تمام مدت آزمایش کنترل نمایید. مقداری اسیدنیتریک اضافه جهت تخریب کامل تمام مواد آلی بریزید. مرحله هضم را طبق معمول تا روشن شدن محلول ادامه دهید. آن را به آرامی سرد نمایید. 25 میلی‌لیتر آب مقطر و یک میلی‌لیتر پرکلریک اسید غلیظ اضافه کنید و دوباره بخار SO_3 را تبخیر کنید تا گازهای نیتروژن اکساید خارج گردند. جهت به‌دست آوردن و موثر بودن مرحله هضم با اضافه کردن 5 میلی‌لیتر محلول استاندارد آرسنیک آلی یا 5 میلی‌لیتر محلول استاندارد سلنیوم به 50 میلی‌لیتر نمونه بازیافت را به‌دست آورید. همین

مراحل را نیز برای استاندارد و نمونه با اضافه کردن مقدار شناخته شده محلول استاندارد انجام دهید. جهت گزارش آرسنیک کل قابل استخراج میانگین ریکواری‌های cacodylic acid باید از ۸۰٪ بیش‌تر باشد. بعد از تبخیر شدن کامل بخارات SO_3 نمونه را به حجم ۵۰ میلی‌لیتر برای اندازه‌گیری آرسنیک یا به حجم ۳۰ میلی‌لیتر برای اندازه‌گیری سلنیوم رقیق نمایید. جهت اندازه‌گیری دو تا عنصر در یک نمونه حجم نمونه را تا ۱۰۰ میلی‌لیتر افزایش داده و مقدار اسید مصرفی برای هضم را دو برابر کنید. حجم‌نهایی پس از هضم را ۱۰۰ میلی‌لیتر نمایید. ۵۰ میلی‌لیتر آن را جهت اندازه‌گیری آرسنیک و ۳۰ میلی‌لیتر آن را جهت اندازه‌گیری سلنیوم استفاده کرده و در محاسبات حجم را دخالت دهید.

- آماده‌سازی نمونه‌ها و استانداردها جهت اندازه‌گیری آرسنیک و سلنیوم کل

۵۰ میلی‌لیتر از نمونه یا استاندارد هضم نشده را به یک بشر برزلیوس ۲۰۰ میلی‌لیتری یا فلاکس میکروکجدال ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل نمایید. ۱ ml اسیدسولفوریک 2.5 N و 5 میلی‌لیتر $K_2S_2O_8$ 5% اضافه نمایید. به آرامی در یک هات پلیت از پیش گرم شده برای مدت ۳۰ تا ۴۰ دقیقه بجوشانید تا این که حجم آن ۱۰ میلی‌لیتر گردد. مواظب باشید که نمونه خشک نشود، یا این که در اتوکلاو برای مدت ۱ ساعت در $121^\circ C$ در ظروف در بسته آن را حرارت دهید. پس از هضم دستی حجم آن را به ۵۰ میلی‌لیتر برای اندازه‌گیری آرسنیک و به ۳۰ میلی‌لیتر برای اندازه‌گیری سلنیوم رقیق نمایید. موثر بودن هضم را با اندازه‌گیری بازیافت آرسنیک و سلنیوم طبق بالا به‌دست آورید. اگر ریکواری cacodylic acid به‌عنوان آرسنیک اضافه شده پایین باشد آزمایش را با دو برابر کردن مقدار $K_2S_2O_8$ تکرار کنید. برای آنالیز دو عنصر در یک نمونه حجم نمونه را به ۱۰۰ میلی‌لیتر افزایش داده و مقدار اسید مصرفی را دو برابر و حجم‌نهایی را پس از هضم به ۱۰۰ میلی‌لیتر برسانید. ۵۰ میلی‌لیتر آن را برای اندازه‌گیری آرسنیک و ۳۰ میلی‌لیتر آن را برای اندازه‌گیری سلنیوم در نظر گرفته و در محاسبات حجم را دخالت دهید.

- اندازه‌گیری آرسنیک با سدیم بورو هیدراید

۵۰ میلی‌لیتر از استاندارد یا نمونه هضم شده را به یک بشر برزلیوس ۲۰۰ میلی‌لیتری یا فلاکس میکروکجدال ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کرده ۵ میلی‌لیتر اسیدکلریدریک غلیظ به آن اضافه نمایید ۵ میلی‌لیتر محلول پیش کاهنده سدیم یدید NaI اضافه کرده به هم بزنید و حداقل ۳۰ دقیقه صبر کنید.

بشر را به یک لوله پلاستیکی جهت جریان گاز ورودی و به محلول سدیم بورو هیدرید وصل نموده و خروجی را به محفظه کوارتز وصل کنید. دستگاه رکورد را روشن کرده تا هوای درون محفظه خارج و خط زمینه پایدار گردد. ۵/۰ میلی‌لیتر محلول سدیم بورو هیدراید اضافه نمایید پس از این که جذب دستگاه به ماکزیمم رسید و دوباره به خط مبنا برگشت بشر را درآورده و کلیه تیوپ‌ها را با آب مقطر بشویید و مراحل را برای استاندارد و نمونه بعدی تکرار کنید. به‌طورمتناوب پایداری پاسخ دستگاه برای منحنی استاندارد $As(III)$ و $As(V)$ را چک نمایید. حضور مزاحمت‌های شیمیایی را که باعث افت پاسخ دستگاه برای آرسین می‌گردند، با محلول استاندارد هضم شده $As(V)$ یا $10 \mu g/L As(III)$ چک نمایید و ریکواری میانگین نباید کم‌تر از ۹۰٪ باشد.

اندازه‌گیری سلنیوم با سدیم بورو هیدراید

۳۰ میلی‌لیتر استاندارد یا نمونه هضم شده را به یک بشر برزلیوس ۲۰۰ میلی‌لیتری یا فلاکس میکروکجلدال ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کرده و ۱۵ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ اضافه، به هم بزنید و برای مدت مشخصی در دمای ۹۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دهید. به‌طور انتخابی می‌توان نمونه را در ظروف درب بسته برای مدت ۶۰ دقیقه در ۱۲۱ اتوکلاو نمود و برای مدت مشخصی در لوله آزمایش درب باز در حمام آب ۹۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده و موثر بودن زمان واکنش با پاسخ مناسب دستگاه برای منحنی کالیبراسیون استانداردهای Se(IV) یا Se(VI) را به‌دست آورد. حرارت مناسب برای تبدیل Se(VI) → Se(IV) بدون از بین رفتن Se(IV) بین ۵ تا ۶۰ دقیقه در بشر یا لوله آزمایش باز می‌باشد. زمان حرارت دادن موثر برای این تبدیل را به‌دست آورده و برای تمام نمونه‌ها و استانداردها اعمال نمایید. برای چک کردن تعادل، استانداردهای Se(IV) و Se(VI) را هضم نکنید. پس از پیش کاهش Se(VI) → Se(IV) بشر برزلیوس را وصل نمایید. برای هر نمونه دستگاه رکورد راروشن کرده و صبر کنید تا خط زمینه ثابت شود. ۵/۰ میلی‌لیتر محلول سدیم بورو هیدراید بریزید. پس از این که پاسخ دستگاه به ماکزیمم رسید و دوباره به خط زمینه برگشت بشر را درآورده و لوله‌ها را با آب مقطر بشویید و مراحل را برای استاندارد یا نمونه بعدی تکرار کنید. به‌طور متناوب پایداری پاسخ دستگاه را برای نمونه هضم شده 10 µg / L از Se(IV) چک نمایید. میانگین بازیافت‌ها نباید از ۹۰٪ کم‌تر باشد.

۴-۲-۵- محاسبات

منحنی کالیبراسیون را برحسب ارتفاع یا مساحت پیک‌ها برحسب غلظت استانداردها رسم نمایید. مقدار ارتفاع یا مساحت پیک را برای نمونه اندازه گرفته و مقدار غلظت را از منحنی بخوانید. چنانچه نمونه قبل از عمل هضم رقیق یا غلیظ شده باشد فاکتور مناسب را اعمال نمایید. برای دستگاه‌های مجهز قرائت غلظت به‌طور مستقیم از طریق کالیبراسیون صورت می‌گیرد.

۴-۲-۶- محلول‌ها

- آب مقطر
- بافر استات 5.5pH: ۴۲۸ میلی‌لیتر سدیم استات (NaC₂H₃O₂) 0.2M را با ۷۲ میلی‌لیتر اسیداستیک 0.2M(CH₃COOH) مخلوط نمایید
- سدیم استات 0.2M: ۱۴/۴۶ گرم سدیم استات خشک، یا ۲۷/۳۶ گرم سدیم استات ۳ آب‌به NaC₂H₃O₂.3H₂O را در آب مقطر حل کنید و به حجم ۱۰۰۰ml برسانید.
- اسیداستیک 0.2M: ۱۱/۵ میلی‌لیتر اسیداستیک گلاشیال را در آب حل کرده و با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ ml برسانید.

- محلول سدیم بورو هیدرید ۱٪: ۰/۴ گرم سدیم هیدروکساید NaOH (۴ پلیت) را در ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کنید. ۰/۴ گرم سدیم بورو هیدرید NaBH_4 (آرسنیک نداشته باشد) به آن اضافه نمایید و محلول را به هم بزنید تا حل شود. این محلول برای چند روز پایدار است و باید به‌طور تازه تهیه شود.
- هیدروکلریک اسید 2M: ۱۶۵ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ را به حجم ۱۰۰۰ ml برسانید.
- محلول استات سرب: ۱۰ گرم استات سرب ۳ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ را در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کنید.
- محلول سیلور دی اتیل دی تیو کربامات: ۱ میلی‌لیتر مورفولین (احتیاط خورنده است و از تماس با پوست اجتناب شود) را در ۷۰ میلی‌لیتر کلروفرم CHCl_3 حل کنید. ۰/۳ گرم سیلور دی اتیل دی تیو کربامات $\text{AgSCSN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ به آن اضافه نمایید. در یک بالن در بسته آن را تکان دهید تا اکثر آن حل گردد و با کلروفرم به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر برسانید. آن را صاف و در یک بطری قهوه‌ای که درب آن را محکم بسته‌اید در یخچال نگهداری نمایید.
- محلول استاندارد آرسنیت: ۰/۱۷۳۴ گرم NaAsO_2 در آب مقطر حل کرده به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید.^۱
- ۱۰ میلی‌لیتر از محلول فوق را با آب مقطر به حجم 100ml برسانید. ۱۰ میلی‌لیتر از محلول استاندارد میانه قبلی را به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر برسانید. $1.00\text{ml} = 1.00\mu\text{gAs}$
- محلول استاندارد آرسنات: 0.416 gr $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ در آب مقطر حل کرده و به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانید. ۱۰ میلی‌لیتر از این محلول را با آب مقطر به ۱۰۰ میلی‌لیتر برسانید. ۱۰ میلی‌لیتر از محلول استاندارد میانه قبلی را با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر برسانید. $1.00\text{ml} = 1.00\mu\text{gAs}$

۴-۲-۷- مراحل آزمایش

- آرسنیت

- ۱- آماده‌سازی پاک‌کننده و جاذب: پشم شیشه را در محلول استات سرب فرو برید و آن را بفشارید تا اضافی محلول خارج گردد. پشم شیشه را بین دو کاغذ صافی فشار دهید، سپس آن را در هوا تکان دهید. چنانچه به‌طور جایگزین از کتان استفاده می‌نمایید طبق بالا عمل کرده ولی آن را در دسیکاتور و سپس با تکان دادن در هوا خشک نمایید. مقداری از پشم شیشه یا کتان را که به‌صورت فشرده نباشد در پاک‌کننده قرار دهید. ۴/۰۰ میلی‌لیتر از محلول سیلور دی اتیل دی تیو کربامات به تیوب جاذب اضافه نمایید. (۵ml ممکن است برای پر کردن سل اسپکتروفتومتر کافی باشد)

^۱- احتیاط: این محلول سمی است از تماس با پوست و تنفس پرهیز کنید.

- ۲- پرکردن ژنراتور از آرسین: با پی‌پت مقداری از نمونه که حجم آن از ۷۰ میلی‌لیتر و مقدار آن از 20.0 μg آرسنیت کم‌تر است را به فلاکس ژنراتور منتقل نمایید. ۱۰ میلی‌لیتر بافر استات اضافه نمایید. حجم محلول را تا 80 ml تنظیم نمایید. فلاکس را تحت گاز نیتروژن با جریان 60ml/min قرار دهید.
- ۳- اندازه‌گیری و تولید آرسین: زمانی که گاز نیتروژن از سیستم عبور می‌کند با یک سرنگ ۳۰ میلی‌لیتری از قسمت درپوش ۱۵ میلی‌لیتر محلول سدیم بورو هیدراید ۱٪ در طی ۲ دقیقه به سیستم تزریق نمایید و به‌شدت با همزن مغناطیسی به‌هم بزنید. گاز نیتروژن را از سیستم به مدت ۱۵ دقیقه بیش‌تر نیز عبور دهید تا آرسین به محلول جاذب برسد. محلول جاذب را به یک سل اسپکتروفتومتر تمیز و خشک بریزید و مقدار جذب را در 520 nm در مقابل کلروفرم بخوانید. غلظت را از منحنی کالیبراسیونی که از استانداردهای آرسنیت رسم کرده‌اید به‌دست آورید. چنانچه نمونه آرسنات نیز باید اندازه‌گیری گردد نمونه را در فلاکس نگه دارید.
- ۴- آماده‌سازی منحنی کالیبراسیون: استانداردهای آرسنیت شامل ۰/۰، ۱/۰، ۲/۰، ۵/۰، ۱۰/۰ و ۲۰ μg آرسنیک را طبق مراحل ۱ تا ۳ توضیح داده شده در بالا درست کرده و منحنی کالیبراسیون را بر حسب میکروگرم آرسنیک ترسیم نمایید.

- آرسنات

پس از تبدیل آرسنیت به آرسین نمونه را جهت تبدیل آرسنات به آرسین مورد آزمایش قرار دهید. چنانچه پشم‌شیشه آغشته به استات سرب جهت حذف سولفید هیدروژن کارایی نداشته باشد (سیاه یا خاکستری شده باشد) پشم‌شیشه را عوض نمایید. گاز نیتروژن را از سیستم با جریان 60ml/min عبور دهید. با احتیاط ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۲/۰ نرمال به آن اضافه نمایید. طبق آنچه در بالا توضیح داده شده، منحنی کالیبراسیون را برای استانداردهای آرسنات به‌دست آورید.

- کل آرسنیک معدنی

پاک‌کننده و جاذب و ژنراتور را مطابق دستورالعمل قسمت آرسنیت پر و تنظیم کنید با این تفاوت که ۱۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک ۲N بجای بافر استات استفاده نمایید. آرسین تولید شده را مطابق دستورالعمل آرسین اندازه‌گیری کنید. منحنی کالیبراسیون را مطابق قسمت آماده‌سازی منحنی کالیبراسیون آرسنیت به‌دست آورید. منحنی استاندارد به‌دست آمده از محلول استاندارد آرسنیت تقریباً شبیه محلول استاندارد آرسنات است، بنابراین یا از استاندارد آرسنیت یا آرسنات استفاده نمایید.

۴-۲-۸- محاسبات

مقدار آرسنیت، آرسنات و آرسنیک کل معدنی را از قرائت نمونه و منحنی‌های کالیبراسیون به‌دست آمده از مراحل قبل را از طریق فرمول زیر محاسبه نمایید.

حجم نمونه در فلاسک ژنراتور (به‌دست آمده از منحنی کالیبراسیون) $\mu\text{gAs}(\text{mgAs/L}) =$

۳-۴ - اندازه‌گیری آرسنیک و سلینیوم با جریان پیوسته هیدرید - جذب اتمی

۱-۳-۴ - بحث عمومی

روش جریان پیوسته تولید هیدرید دارای مزایایی از قبیل سادگی عمل، تکرارپذیری عالی، حد تشخیص پایین و عملکرد بالا برای اندازه‌گیری سلینیوم بر روش قبلی را دارد.

- کلیات: به کلیات قسمت اندازه‌گیری دستی مراجعه نمایید.
- مزاحمت‌ها: کلر آزاد در اسید کلریدریک امری عادی است اما مزاحمتی است که مشکل قابل تشخیص می‌باشد. کلر باعث اکسیداسیون هیدرید شده و به عنوان یک مزاحم در تولید هیدرید، باعث کم شدن باز یافت در هر شرایطی می‌گردد. بهتر است جهت حذف کلر آزاد قبل از استفاده از هر شیشه اسید کلریدریک ۲/۳ لیتری حباب گاز هلیوم را به مدت سه ساعت با جریان ۱۰۰ ml/min در آن وارد نمایید.
- اکسنده اضافی (پراکساید، پر سولفات یا پرمنگنات) حاصل از هضم جهت سلینیوم کل می‌تواند باعث اکسیده شدن هیدرید گردد. از روش‌های مناسب جهت اطمینان از حذف کامل عامل اکسیداسیون قبل از تولید هیدرید استفاده نمایید.
- نیتريت معمولاً در آب‌های طبیعی و پساب‌ها وجود دارد و در غلظت 10 µg/L باعث کاهش باز یافت هیدروژن سلینیوم از Se(IV) تا بیش از ۵۰٪ می‌گردد. اغلب اوقات در کاهش Se(VI) به Se(IV) توسط هضم اسید کلریدریک مقداری نیتريت به نیتريت تبدیل شده که باعث مزاحمت می‌گردد. زمانی که این مزاحمت مشکوک است، مقداری سولفانیل آمید بعد از اسیدی نمودن نمونه یا در هضم اسید کلریدریک اضافه نمایید. واکنش دی آزو بین نیتريت و سولفانیل آمید به‌طور کامل اثر این مزاحمت را برطرف می‌نماید.

۲-۳-۴ - تجهیزات

- مولد هیدرید پیوسته: اساس پایه این دستگاه شامل دو قسمت می‌باشد: یک پمپ پری استاتیک دقیق می‌باشد که جهت اندازه‌گیری و مخلوط نمودن محلول‌ها و نمونه‌ها به‌کار می‌رود و قسمت دیگر شامل جداکننده مایع - گاز می‌باشد. در جدا کننده مایع - گاز یک جریان ثابت از گاز آرگون، هیدروژن و هیدرید فلزی تولید شده در واکنش را به سمت سل جذبی کوارتز که روی برنر هوا استیلن قرار گرفته و توسط آن گرم شده است، منتقل می‌نماید. جریانی از مایع به سمت خروجی دستگاه (پساب) وارد می‌گردد.
- سرعت جریان را به طور متناوب کنترل، تا از ثابت بودن آن مطمئن باشید هرگونه جریان متغیر در هر کدام از تیوپ‌ها باعث خطای فاحشی در سیگنال می‌گردد. زمانی که از تیوپ‌ها استفاده نمی‌کنید آنها را از دستگاه جدا کنید. سرعت جریان به طور معمول برای نمونه ۰.۷ ml/min، برای اسید ۱ ml/min و برای محلول بورو هیدرید ۱ ml/min می‌باشد. جریان آرگون معمولاً ۹۰ ml/min است.

- دستگاه جذب اتمی

۴-۳-۳- محلول‌ها

- هیدروکلریدریک اسید ۱+۵: اسیدکلریدریک غلیظ را با احتیاط زیر هود حمل نمایید اگر لازم باشد جهت خروج کلر آزاد گاز هلیوم را طبق آنچه در بالا شرح داده شده در شیشه اسید غلیظ وارد نمایید.
- محلول بوروهیدراید: ۶/۰ گرم سدیم بوروهیدراید و ۵/۰ گرم سود را در ۱۰۰ میلی لتر آب مقطر حل نمایید. احتیاط: سدیم بوروهیدراید سمی، آتش زا و خورنده است.
- محلول مادر استاندارد سلنیوم ۱۰۰۰ mg/L: از محلول‌های استاندارد تجارتي استفاده نموده و مطمئن باشید که Se(IV) است.
- محلول استاندارد میانه ۱ mg/L: یک میلی‌لیتر از محلول مادر استاندارد را با آب مقطر به حجم یک لیتر برسانید.
- محلول‌های استاندارد جهت منحنی کالیبراسیون ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰: از محلول استاندارد میانه ۵/۰، ۱/۰، ۲/۰، ۴/۳۰/۰ میلی‌لیتر را به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق نمایید.
- محلول سولفانیل آمید: محلول ۲/۵ (w/v)٪ به صورت روزانه، چند قطره اسیدکلریدریک غلیظ به ۵۰ میلی‌لیتر نمونه جهت تسریع حل شدن اضافه نمایید.

۴-۳-۴- مراحل آزمایش

- آماده‌سازی نمونه: به قسمت اندازه‌گیری دستی برای قسمت‌های مختلف سلنیوم یا سلنیوم کل مراجعه نمایید.
- پیش آماده‌سازی مولد هیدرید: برای تیوپ‌هایی که تازه نصب شده باشند پمپ را برای مدت ۱۰ الی ۱۵ دقیقه قبل از کالیبراسیون دستگاه را روشن نموده و بالاترین استاندارد را برای چند دقیقه وارد دستگاه نمایید و اجازه دهید که هیدرید فرار از لوله گذشته و به سطح سل جذبی کوارتز برسد.
- کالیبراسیون دستگاه: بسته به حجم مرده در تیوپ‌ها زمان ۱۰ الی ۱۵ ثانیه برای هر نمونه جهت به‌دست آوردن یک سیگنال ثابت معمولاً کافی می‌باشد. بین نمونه‌ها تیوپ‌ها را در محلول آب مقطر قرار دهید. دستگاه را به صورت روزانه پس از ۴۵ دقیقه از زمان گرم شدن لامپ کالیبره نمایید. از لامپ کاتدی تو خالی یا لامپ تخلیه بدون الکتروود استفاده نمایید.
- عامل ضد کف: نمونه‌های خاص، مثل نمونه‌های پساب دارای ترکیبات پروتئینی زیادی هستند که می‌توانند باعث کف اضافی شده و محلول را مستقیماً وارد سل گرم شده کوارتزی نمایند. این کار باعث می‌شود که رسوب‌های نمکی به پنجره اسپکتروفتومتر برخورد کنند. چند قطره عامل ضد کف^۱ جهت حذف این مشکل اضافه نمایید.

- حذف نیتريت: پس از اسیدی نمودن نمونه‌ها یا بعد از هضم اسیدی ۱/۰ میلی‌لیتر محلول سولفانیل آمید به ازای ۱۰ میلی‌لیتر نمونه اضافه کرده و برای مدت ۲ دقیقه اجازه دهید تا واکنش دهد.
- آنالیز: از دستورالعمل سازنده جهت کار با دستگاه پیروی نمایید.

۴-۳-۵- محاسبات

منحنی کالیبراسیون را برحسب جذب در مقابل غلظت استاندارد رسم نمایید. فاکتور رقت را برای نمونه‌های رقیق شده به کار برید.

۴-۴- روش سیلور دی اتیل دی کاربامات

۴-۴-۱- بحث عمومی

- کلیات: آرسنیت شامل آرسنیک سه ظرفیتی است که به‌طور گزینش‌پذیری توسط محلول سدیم بورو هیدرید در محیط اسیدی $\text{pH} = 6$ به آرسین کاهش پیدا می‌کند. آرسنات، متیل آرسونیک اسید و دی متیل آرسنیک اسید در این شرایط احیا نمی‌شوند. آرسین تولیدی توسط جریان نیتروژن عاری از اکسیژن از یک ستون پشم‌شیشه آغشته به استات سرب و پس از ورود به لوله جاذب، شامل سیلور دی اتیل دی تیو کربامات و مورفولین حل شده در کلروفرم عبور می‌کند. شدت رنگ قرمز در 520 nm اندازه گرفته می‌شود. جهت اندازه‌گیری کل آرسنیک معدنی در غیاب ترکیبات متیل آرسنیک، نمونه در pH حدود یک احیا می‌شود. به‌طور گزینش‌پذیری آرسنات در قسمتی از نمونه که آرسنیت آن توسط واکنش احیا در $\text{pH} = 6$ کاهش داده و به گاز آرسین تبدیل شده و از محیط خارج شده است قابل اندازه‌گیری می‌باشد. سپس نمونه توسط اسید هیدرو کلریک اسیدی شده و محلول سدیم بورو هیدرید اضافه می‌گردد. آرسین تشکیل شده از آرسنات در محلول جاذب تازه جمع‌آوری می‌گردد.
- مزاحمت‌ها: اگرچه فلزاتی نظیر کروم، کبالت، مس، جیوه، مولیبدن، نیکل، پلاتین، نقره و سلنیوم در تولید آرسین اثر می‌گذارند ولی چون غلظت فلزات نامبرده در آب بسیار ناچیز است اثر چندانی در این روش ندارند (به استثنای آب‌های سنگ معدن‌های اسیدی). مزاحمت H_2S توسط استات سرب برطرف می‌گردد. آنتیموان به stibin کاهش می‌یابد که کمپلکس رنگی با حداکثر جذب در 510 nm ایجاد می‌کند که مزاحمتی جهت اندازه‌گیری آرسنیک می‌باشد. ترکیبات متیل آرسنیک در $\text{pH} = 1$ به متیل آرسین کاهش می‌یابند که تشکیل کمپلکس‌های رنگی با محلول جاذب می‌دهند. اگر ترکیبات متیل آرسنیک وجود داشته باشند اندازه‌گیری آرسنیک و آرسنات کل غیرمطمئن می‌باشد. ترکیبات متیل آرسنیک روی نتایج آرسنیت تاثیر نمی‌گذارند.
- حداقل مقدار قابل تشخیص: آرسنیک (AS)، $1 \mu\text{g}$ می‌باشد.

۲-۴-۴- تجهیزات

- ژنراتور مولد آرسین، پاک کننده و لوله جاذب (شکل ۴-۱)

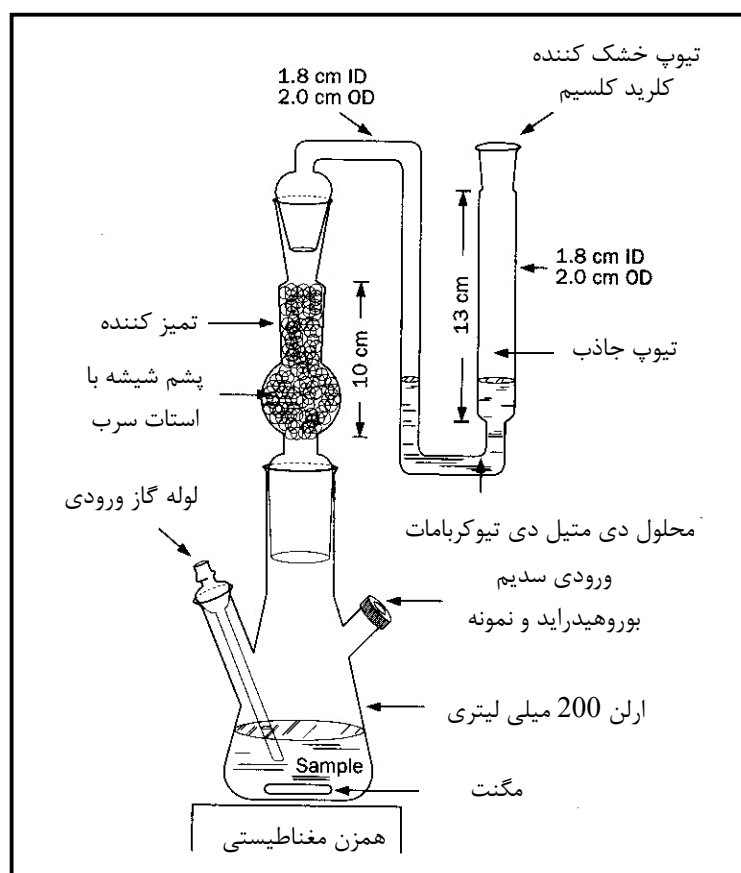
یک ارلن سه دهانه با اندازه‌های ۱۹/۲۲ یا مشابه جهت جهت گاز بی اثر (که لوله انتقال گاز به انتهای ظرف برسد)، با اندازه ۲۴/۴۰ جهت اتصال پاک کننده و در بازوی دیگر یک درپوش پلاستیکی یا ترجیحا یک درب پیچی که سوراخی در بالای آن جهت درپوش سیلیکونی TFE موجود است و یک هم‌زن مغناطیستی در فلاکس قرار دارد. لوله جاذب را به (گنجایش 20 ml) به پاک کننده متصل کرده و درون آن را با محلول سیلور دی اتیل دی تیوکربامات پر کنید. از لاستیک یا چوب پنبه استفاده نکنید، زیرا ممکن است آرسین را جذب کند. وسایل شیشه‌ای را با اسیدنیتریک غلیظ تمیز نمایید.

- هود بخارات: تمام وسایل بالا را زیر هودی که به‌طور مناسب بتواند بخارات را تهویه نماید قرار دهید.

- دستگاه فتومتریک

- اسپکتروفتومتر: برای استفاده در 510 nm
- فیلتر فتومتر: با صافی سبز رنگ که توانایی حداکثر عبور در طول موج‌های 500-540 nm را داشته باشد.
- سل: برای اسپکتروفتومتر یا فیلتر فتومتر یک سانتی‌متری تمیز و خشک همراه با درب مربوطه (از جنس

(TFE) جهت جلوگیری از تبخیر کلروفرم



شکل ۴-۲- ژنراتور مولد آرسین، پاک کننده و لوله جاذب

فصل ۵

روش اندازه‌گیری کادمیم

۵-۱- روش اندازه‌گیری کادمیوم^۱

کادمیم دومین عنصر از گروه B II جدول تناوبی است که دارای عدد اتمی ۴۸ و جرم اتمی ۱۱۲/۴۱ و ظرفیت ۲ می‌باشد میانگین فراوانی Cd در پوسته زمین 0.16 ppm، در خاک 0.5 تا 0.1 ppm، در جریان‌های آبی 1 µg / L و در آب‌های زیرزمینی 10 تا 1 µg / L است. کادمیوم در سولفیدهای معدنی به همراه روی، سرب و مس وجود دارد. این فلز در آبکاری‌ها، باطری‌ها، رنگدانه‌ها و در آلیاژها با فلزات مختلف دیگر استفاده می‌گردد. کادمیوم معمولاً به همراه روی به ۱ قسمت کادمیوم به ۵۰۰ قسمت روی در بستر سنگ‌های معدنی و خاک‌ها مشاهده می‌گردد. حلالیت کادمیوم در آب‌های طبیعی توسط تعادل کربنات کنترل می‌گردد. حداکثر غلظت آن در آب‌های طبیعی بستگی به سختی و قلیائیت آب دارد (آب نرم مقدار کم‌تری کادمیوم دارد) این عنصر برای گیاهان و جانوران غیرضروری می‌باشد. کادمیوم بسیار سمی است قرار گرفتن طولانی مدت در معرض مقادیر کم آن باعث تجمع در کلیه و کبد شده و عملکرد کلیه را مختل می‌نماید. سازمان غذا و کشاورزی حداکثر مقدار کادمیوم در آب کشاورزی را ۱۰ میکروگرم بر لیتر و همچنین استاندارد آب آشامیدنی EPA مقدار آن را ۱۰ میکروگرم بر لیتر در نظر گرفته است. اندازه‌گیری روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال ترجیح داده می‌شود. روش‌های جذب اتمی شعله و روش‌های پلاسما دقت و حد تشخیص بالاتری را فراهم می‌آورند. روش ولتامتری حد تشخیص پایینی داشته ولی به مزاحمت‌هایی نظیر مس، نقره، طلا و ترکیبات آلی حساس است. زمانی که اسپکتروسکوپی جذب اتمی یا پلاسما در دسترس نبوده و دقت زیادی در نظر نباشد روش دی تیزون مناسب است.

۵-۲- روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال^۲

۵-۲-۱- بحث عمومی

این روش مناسب جهت اندازه‌گیری مقادیر میکروگرمی از آلومینیم، آنتیموان، آرسنیک، باریوم، برلیوم، کادمیوم، کروم، کبالت، مس، آهن، سرب، منگنز، مولیبدن، نیکل، سلنیم، نقره و قلع می‌باشد. این روش همچنین جهت آزمایش بیسموت، گالیوم، ژرمانیوم، طلا، ایندیوم، جیوه، تلوریوم، تالیوم و وانادیوم قابل کاربرد می‌باشد ولی دقت و صحت نتایج در دسترس نیستند.

۵-۲-۲- دستگاه‌ها

- اسپکتروسکوپی جذب اتمی: توضیح این قسمت را در روش شعله ببینید. این دستگاه باید توانایی تصحیح جذب زمینه را دارا باشد.

1- Cadmium

2- Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Method

- منابع لامپ: توضیح روش شعله را ببینید.
- کوره گرافیتی: از یک وسیله الکتریکی گرم کننده با قابلیت برنامه‌ریزی دمایی جهت فراهم نمودن انرژی لازم برای اتمی نمودن عنصر مورد اندازه‌گیری استفاده نمایید. یک کوره حرارتی با قابلیت کنترل دما جهت ۳ مرحله برای آب‌های شیرین با مواد جامد کم کافی می‌باشد. ولی برای آب‌های لب‌شور و دیگر ماتریکس‌های پیچیده باید از کوره با قابلیت کنترل دما جهت ۷ مرحله برنامه‌ریزی حرارتی استفاده نمود. کوره را به‌جای برنر در یک دستگاه اسپکتروفتومتری نصب نمایید. از گاز آرگون جهت به حداقل رساندن اکسیداسیون تیوپ کوره و جلوگیری از تشکیل اکسید فلزات استفاده نمایید. از تیوپ‌های گرافیتی دارای سکو جهت به حداقل رساندن مزاحمت‌ها و افزایش حساسیت استفاده نمایید.
- خروجی دستگاه: به بخش توضیح روش شعله مراجعه نمایید.
- انتقال دهنده نمونه: از یک پی پت میکرولیتری (100 µl تا 5) یا اتوسمپلر اتوماتیک که جهت دستگاه طراحی شده است، استفاده نمایید.
- هواکش: توضیح روش شعله را ببینید.
- منبع آب سرد: از یک دستگاه سرد کننده آب با قابلیت جریان 4 L / min تا 1 استفاده نمایید.
- دستگاه فیلتر غشایی: از دستگاه فیلتراسیون تمام شیشه‌ای با فیلترهای غشایی 0.45 µm یا کوچک‌تر استفاده نمایید. برای اندازه‌گیری مقادیر کم از آلومینیوم از ظروف پلی پروپیلن یا TFE استفاده نمایید.

۵-۲-۳- محلول‌ها

- آب مقطر عاری از فلز
- اسید کلریدریک غلیظ و 1+1 HCl
- اسید نیتریک غلیظ و 1+1 HNO₃
- محلول‌های مادر اصلاح کننده بافت:
- نترات منیزیم 1000 mg / L: ۱۰/۵ گرم Mg(NO₃)₂.6H₂O را در آب حل کرده و تا ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق نمایید.
- نترات نیکل 1000 mg / L: ۴/۹۶ گرم Ni(NO₃)₂.6H₂O را در آب حل کرده و تا ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق نمایید.
- فسفریک اسید 10(V / V)%: ۱۰ میلی‌لیتر فسفریک اسید غلیظ را با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر برسانید.
- نترات پالادیوم 4000 mg / L: ۸/۸۹ گرم (NO₃)₂.H₂OPd را در آب مقطر حل کرده و تا ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رقیق نمایید.
- سیتریک اسید ۴٪: ۴۰ گرم سیتریک اسید را در آب حل کرده و به حجم یک‌لیتر برسانید.

نکته: تمام محلول‌های اصلاح کننده توصیه شده در جدول (۵-۱) را می‌توان با مخلوط کردن حجمی آن‌ها با آب مقطر تهیه کرد. جهت آماده‌سازی دیگر اصلاح کننده‌ها می‌توان از دستورالعمل سازنده پیروی نمود.

- محلول‌های مادر فلزات: به بخش توضیح روش شعله مراجعه نمایید.

جدول ۵-۱- اصلاح کننده‌ها جهت بافت نمونه در اسپکتروسکوپی الکتروترمال جذب اتمی

Modifier	Analyses for Which Modifier May Be Useful
۱۵۰۰ mg Pd/L + ۱۰۰۰ mg Mg(NO _۳) _۲ /L ^۱	Ag, As, Au, Bi, Cu, Ge, Mn, Hg, In, Sb, Se, Sn, Te, Tl
۵۰۰-۲۰۰۰ mg Pd/L + reducing agent ^۲ †	Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb
۵۰۰۰ mg Mg(NO _۳) _۲ /L ^۱	Be, Co, Cr, Fe, Mn, V
۱۰۰-۵۰۰ mg Pd/L ^۲	As, Ga, Ge, Sn
۵۰ mg Ni/L ^۲	As, Se, Sb
۲٪ PO _۴ ^{۳-} + ۱۰۰۰۰ mg Mg (NO _۳) _۲ /L ^۱	Cd, Pb

*Assumes ۱۰ μL modifier/۱۰ μL sample. †Citric acid (1-2%) preferred; ascorbic acid or H_۲ acceptable.

جدول ۵-۲- حد تشخیص و محدوده غلظتی قابل کاربرد در اسپکتروسکوپی الکتروترمال جذب اتمی

Element	Wavelength nm	Estimated Detection Limit μg/L	Optimum Concentration Range μg/L
Al	۳۰۹,۳	۳	۲۰-۲۰۰
Sb	۲۱۷,۶	۳	۲۰-۳۰۰
As	۱۹۳,۷	۱	۵-۱۰۰
Ba	۵۵۳,۶	۲	۱۰-۲۰۰
Be	۲۳۴,۹	۰,۲	۱-۳۰
Cd	۲۲۸,۸	۰,۱	۰,۵-۱۰
Cr	۳۵۷,۹	۲	۵-۱۰۰
Co	۲۴۰,۷	۱	۵-۱۰۰
Cu	۳۲۴,۷	۱	۵-۱۰۰
Fe	۲۴۸,۳	۱	۵-۱۰۰
Pb*	۲۸۳,۳	۱	۵-۱۰۰
Mn	۲۷۹,۵	۰,۲	۱-۳۰

© Copyright ۱۹۹۹ by American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation

۵-۲-۴- مراحل آزمایش

آماده‌سازی نمونه: قبل از آزمایش نمونه، تمام نمونه‌ها طبق دستورالعمل زیر پیش آنالیز می‌شوند. تمام ظروف شیشه‌ای با محلول 1+1 HNO₃ و آب مقطر شستشو داده می‌شوند. مراحل هضم باید در یک محیط آزمایشگاهی تمیز و عاری از گرد و خاک جهت جلوگیری از آلوده شدن نمونه صورت گیرد. جهت آزمایش مقادیر بسیار کم فلز آلومینیوم از وسایل پلی پروپیلن یا TFE جهت جلوگیری از ورود آلومینیوم از ظروف شیشه‌ای به نمونه استفاده نمایید.

- فلزات محلول: به قسمت کلیات مراجعه نمایید. برای نمونه‌هایی که اندازه‌گیری آرسنیک یا سلنیوم مورد نظر است ۳ میلی‌لیتر هیدروژن پراکساید ۳٪ به ازای ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه و حجم مناسبی از محلول نیترات نیکل

(طبق جدول ۵-۱) قبل از اندازه‌گیری به نمونه اضافه نمایید. برای دیگر فلزات مرحله پیش آزمایش دیگری جز اضافه نمودن انتخابی اصلاح کننده لازم نمی‌باشد.

- کل فلزات قابل استخراج: (Al, Sb, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ag و Sn) نکته: تا زمانی که در مرحله هضم از HCl استفاده ننمایید آنتیموان و قلع استخراج نمی‌شوند. به‌طور کلی مقداری از نمونه هضم شده را به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری منتقل نمایید و مقدار مناسبی از اصلاح کننده را (طبق جدول ۵-۱) به آن اضافه کرده و با آب مقطر به حجم برسانید.

- کل فلزات قابل استخراج (As و Se): ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه که قبلاً خوب به هم زده شده، یک میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و ۲ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ را به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری تمیز که با اسید شسته شده منتقل نمایید. بشر را روی هات پلیت قرار داده و اجازه دهید که محلول بجوشد و حرارت دادن را ادامه داده تا حجم محلول ۵۰ میلی لیتر گردد. آن را برداشته و اجازه دهید تا سرد شده و به دمای اطاق برسد. مقدار مناسبی از نیکل مطابق با جدول (۵-۱) به آن اضافه کرده و با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر برسانید. جانشینی پالادیوم مقرون به صرفه نیست. چنانچه درحین آزمایش پالادیوم به نمونه اضافه شود، ممکن است باعث حذف نیکل گردد. به‌طور هم‌زمان با جایگزینی نمونه آب مقطر به جای نمونه تمام مراحل را برای هضم شاهد انجام دهید.

- عملکرد دستگاه: دستگاه کوره را طبق دستورالعمل کارخانه سازنده نصب و تنظیم نمایید. دستگاه و سیستم جمع‌آوری اطلاعات را روشن نمایید. منبع نور مناسب را انتخاب و مقدار جریان مناسب را تنظیم نمایید. طول موج مناسب را انتخاب و تمام شرایط تصحیح جذب زمینه را طبق کارخانه سازنده تنظیم نمایید. تصحیح جذب زمینه برای زمانی که اندازه‌گیری در طول موج کوتاه یا زمانی که نمونه دارای مقادیر زیاد از جامدات محلول است مهم می‌باشد. تصحیح جذب زمینه معمولاً برای زمانی که در طول موج بالای ۳۵۰ نانومتر کار می‌کنید، لازم نمی‌باشد. اگر تصحیح جذب زمینه بالای ۳۵۰ نانومتر لازم باشد روش تصحیح توسط دوتریم کاربرد مفیدی نداشته و باید از دیگر روش‌های تصحیح جذب زمینه استفاده گردد، بهتر است از یک گاز بی‌اثر مناسب استفاده نمایید. در بعضی موارد جهت افزایش حساسیت توسط افزایش مدت زمان بخار اتم در مسیر نور در حین مرحله اتمی شدن لازم است که جریان گاز قطع گردد. قطع جریان گاز همچنین باعث افزایش جذب زمینه شده و اثر مزاحمت‌ها را شدت می‌بخشد، اما روش‌های جدید تصحیح جذب زمینه اغلب این مشکلات را حذف کرده‌اند. معایب و مزایای روش را برای هر بافت نمونه هنگام بهینه نمودن شرایط آزمایش در نظر بگیرید.

جهت بهینه کردن شرایط کوره گرافیکی، به‌دقت مراحل تنظیم دما را جهت حداکثر حساسیت، دقت و حداقل مزاحمت‌ها انجام دهید. بهتر است از دستورالعمل کارخانه سازنده پیروی نمایید. دمای مرحله خشک کردن باید کمی بالاتر از نقطه جوش حلال بوده و زمان و دمای کافی جهت تکمیل تبخیر بدون جوشیدن یا پاشیدن را دارا باشد.

در تعیین درجه حرارت اتمی شدن باید حداکثر حساسیت بدون از بین رفتن قابل توجه نمونه توسط حداقل دمای اتمی شدن مدنظر قرار داده شود. با تغییر درجه حرارت اتمی شدن برای یک‌سری محلول استاندارد که جذب بین ۰/۲ تا ۰/۵ دارند، می‌توان این پارامتر را بهینه کرد.

درجه حرارت سوختن باید به قدر کافی زیاد باشد تا باعث تبخیر مزاحمت‌های بافت نمونه شده ولی مانع تبخیر شدن عنصر مورد اندازه‌گیری گردد. پس از آن که درجه حرارت خشک شدن و اتمی شدن، بهینه شد درجه حرارت سوختن را با افزایش بین ۵۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد برای یک‌سری محلول استاندارد بهینه نمایید. زمانی که درجه حرارت سوختن افزایش یابد یک کاهش چشمگیر در حساسیت مشاهده خواهد شد. درجه حرارت سوختن بهینه بالاترین درجه حرارت بدون کاهش حساسیت می‌باشد. چنانچه تغییرات اساسی در بافت نمونه ایجاد گردد، شرایط بهینه تغییر خواهد کرد.

- کالیبراسیون دستگاه: محلول‌های استاندارد کالیبراسیون را از رقیق‌سازی محلول‌های مادر استاندارد فلز به‌صورت روزانه تهیه نمایید. حداقل سه محلول استاندارد در رنج غلظتی مناسب (جدول ۵-۲) و یک شاهد تهیه نمایید. سعی نمایید که بافت نمونه و استانداردها تا حد امکان به هم نزدیک باشد. اگر لازم باشد مقادیر یکسانی از اصلاح کننده به استاندارد و نمونه اضافه نمایید. مقادیر مناسبی از هر محلول استاندارد را به ترتیب افزایش غلظت تزریق نمایید. هر محلول استاندارد را جهت تایید دقت روش سه بار تکرار کنید. منحنی کالیبراسیون را از رسم میانگین جذب پیک یا مساحت پیک برحسب غلظت محلول استاندارد رسم نمایید. چنانچه دستگاه قابلیت رسم منحنی را داشته باشد می‌توان از آن استفاده نمود.
- آنالیز نمونه‌ها: تمام نمونه‌هایی که عاری از مزاحمت‌های بافت زمینه هستند (براساس بازیافت بین ۸۵٪ تا ۱۱۵٪) و آنهایی که دارای مزاحمت زمینه می‌باشند را با روش استاندارد افزایشی آزمایش نمایید. تمام نمونه‌ها را حداقل دو بار یا تا زمانی که نتایج تکرارپذیر به دست آید، آزمایش نمایید. اختلاف ۱۰٪ ≤ جهت تکرارپذیری قابل قبول می‌باشد.

- اندازه‌گیری مستقیم: همان حجمی که از محلول‌های استاندارد جهت رسم منحنی کالیبراسیون به دستگاه تزریق کردید نیز از نمونه برداشته و تزریق نمایید. معمولاً اصلاح کننده فوراً بعد از نمونه ترجیحاً توسط یک اتوسمپلر اتوماتیک یا یک میکرو پی پت اضافه می‌گردد. در بعضی روش‌ها لازم است که اصلاح کننده قبل از نمونه تزریق گردد. حجم مساوی از اصلاح کننده را برای استانداردها و نمونه‌ها استفاده نمایید. برای نمونه‌ها مرحله خشک، سوختن و اتمی شدن طبق آنچه از پیش تعیین شده است، می‌باشد. اندازه‌گیری را تا به دست آوردن نتایج مشابه تکرار نمایید. میانگین مقدار جذب یا مساحت پیک را با آنچه در منحنی کالیبراسیون به دست آورده‌اید مقایسه کرده و غلظت فلز مورد نظر را به دست آورید و یا می‌توان به‌طور مستقیم چنانچه دستگاه این قابلیت را داشته باشد مقدار غلظت را به دست آورد. اگر جذب یا غلظت یا مساحت پیک نمونه بزرگ‌تر از جذب، غلظت یا مساحت پیک بیش‌ترین غلظت محلول استاندارد باشد، باید نمونه رقیق و دوباره آزمایش گردد. چنانچه رقیق‌سازی زیادی لازم باشد ممکن است دیگر روش‌ها مثل شعله یا ICP جهت اندازه‌گیری این نمونه مناسب باشند. فاکتور رقت زیاد

باعث تقویت خطاهای بزرگ روی محاسبه نهایی می‌گردد. زمینه اسیدی و غلظت اصلاح کننده را ثابت نگه دارید. رقیق‌سازی نمونه در محلولی از اسید و اصلاح کننده باید صورت گیرد.

- اندازه‌گیری توسط روش افزایش استاندارد: فقط برای زمانی که در محدوده خطی منحنی کالیبراسیون قرار گیرد، معتبر است. ابتدا باید حساسیت دستگاه برای اندازه‌گیری عنصر مورد نظر بهینه شده و محدوده خطی توسط آزمایش نمونه‌های حاوی استاندارد رسم گردد. حجم مشخصی از نمونه را به دستگاه کوره تزریق نمایید. مراحل خشک، سوختن و اتمی شدن را طبق برنامه از پیش معین شده تنظیم نمایید. پاسخ دستگاه بر حسب جذب یا غلظت هر کدام که مناسب است را ثبت نمایید. غلظت مشخصی از عنصر مورد اندازه‌گیری را به نمونه به‌طور جداگانه اضافه کرده به‌طوری که باعث تغییر حجم قابل توجهی در نمونه نشود.

اندازه‌گیری را تکرار نمایید. مقدار مشخصی از استاندارد (ترجیحاً ۲ برابر مقدار اضافه شده قبل) به نمونه اضافه کرده خوب به هم زده و اندازه‌گیری را تکرار نمایید. مقدار میانگین جذب یا پاسخ دستگاه برای هر نمونه را در محور عمودی بر حسب غلظت عنصر مورد نظر در محور افقی رسم، غلظت نمونه به‌عنوان صفر در نظر گرفته می‌شود. از طریق ۳ نقطه و برون‌یابی آن تا جذب صفر خط را رسم نمایید. نقطه برخورد با منحنی افقی که منفی می‌باشد غلظت عنصر در نمونه مورد نظر است. غلظت سمت چپ منحنی در واقع نقطه عکس سمت راست آن است.

۵-۲-۵- محاسبات

- اندازه‌گیری مستقیم: $\mu\text{g metal} / \text{L} = C \times F$

C: غلظت عنصر توسط قرائت مستقیم یا توسط دستگاه از طریق منحنی کالیبراسیون بر حسب $\mu\text{g/L}$

F: فاکتور رقت می‌باشد.

- روش افزایشی: $\mu\text{g metal} / \text{L} = C \times F$

C: غلظت عنصر توسط قرائت از منحنی روش افزایشی بر حسب $\mu\text{g/l}$

F: فاکتور رقت

فصل ۶

اندازه‌گیری فلزات توسط ولتامتری

عاری‌سازی آندی

۶-۱- کلیات

ولتامتری عاری‌سازی آندی یکی از حساس‌ترین تکنیک‌های تجزیه فلزات می‌باشد که حساسیت آن برای بعضی فلزات ۱۰ تا ۱۰۰ مرتبه بیش‌تر از اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال است، که این امر منجر به حد تشخیص در محدوده نانوگرم بر لیتر می‌شود. این روش احتیاج به استخراج یا پیش‌تغلیظ نداشته و روشی غیرمخرب است که می‌توان ۴ تا ۶ فلز در مقادیر کم را به‌طور هم‌زمان توسط به‌کارگیری دستگاهی ارزان‌اندازه گرفت. از معایب این روش تشکیل ملغمه جیوه فلز مورد اندازه‌گیری، زمان آزمایش طولانی‌تر از روش‌های اسپکتروسکوپی، مزاحمت‌ها و حساسیت زیاد که می‌تواند محدودیت‌های شدیدی ایجاد نماید. این آزمایش باید توسط یک آزمایش‌کننده ماهر که به اثر مزاحمت‌ها و پتانسیل مربوط به آلودگی جزئی زمینه واقف است، انجام گیرد.

۶-۲- اندازه‌گیری سرب، کادمیوم و روی

۶-۲-۱- بحث عمومی

- کلیات: ولتامتری عاری‌سازی آندی شامل دو مرحله آنالیتیکی می‌باشد. در مرحله پیش‌تغلیظ یون‌های فلزی موجود در نمونه توسط یک پتانسیل منفی احیا شده و در الکتروود جیوه تغلیظ می‌گردند. غلظت فلز در جیوه ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ مرتبه بیش‌تر از یون فلز در نمونه محلول می‌باشد. مرحله پیش‌تغلیظ با مرحله عاری‌سازی توسط اعمال یک پتانسیل مثبت دنبال می‌گردد. ملغمه فلز سریعاً اکسیده شده و جریان همراه آن متناسب با غلظت فلز می‌باشد.
- حد تشخیص و محدوده کار: حد تشخیص برای اندازه‌گیری فلز توسط روش ASV بستگی به فلز مورد نظر، زمان ته‌نشینی، سرعت چرخش، pH محلول، بافت نمونه، الکتروود کار (الکتروود قطره‌ای جیوه HMDE یا الکتروود لایه نازک جیوه TMFE) و مد جریان‌سازی (موج مربعی یا پالس‌های تفاضلی) دارد. کادمیوم، سرب و روی به‌طور موثری در طی مرحله پیش‌الکترو آنالیز به‌علت حلالیت زیاد آن‌ها در جیوه تغلیظ شده بنا بر این دارای حد تشخیص‌های پایین‌تر از $1 \mu\text{g/L}$ می‌باشند. زمان ته‌نشینی طولانی و سرعت هم‌زدن بالا غلظت فلزات را در فاز جیوه افزایش داده و باعث کاهش حد تشخیص می‌گردند. اثرات pH محلول و بافت نمونه پیچیده‌تر هستند. به‌طور عمومی یک الکتروولت بی اثر با غلظت زیاد به نمونه جهت بالا نگه داشتن ثابت قدرت یونی اضافه می‌گردد. نمونه را تا pH پایین یا با افزودن بافر pH را اسیدی نمایید. چنانچه بافر pH یا دیگر ترکیبات موجود در نمونه با فلز مورد نظر ایجاد کمپلکس نمایند غالباً حد تشخیص بالا می‌رود. انتخاب نوع الکتروود بستگی زیادی به محدوده غلظت مورد نیاز دارد. HMDE برای آنالیز مقادیر 10 mg/L تا $1 \mu\text{g/L}$ مناسب است در صورتی که TMFE برای مقادیر کم‌تر از $1 \mu\text{g/L}$ مناسب می‌باشد.

- مزاحمت‌ها: اکثر مزاحمت‌ها شامل تشکیل ترکیبات بین فلزی، هم‌پوشانی پیک‌های عاری‌سازی، جذب مواد آلی و تشکیل کمپلکس است. زمانی که غلظت ترکیبات بین فلزی زیاد باشد، می‌توانند به‌طور هم‌زمان وارد فاز جیوه گردند. روی ترکیبات بین فلزی با کبالت و نیکل تشکیل می‌دهد، روی و کادمیوم هردو ترکیبات بین فلزی با مس، نقره و طلا تشکیل می‌دهند در نتیجه پیک عاری‌ساز برای فلزات اصلی ممکن است به‌طور شدیدی کم یا تغییر مکان داده و پیک‌های اضافی حاصل از ترکیبات بین فلزی مشاهده گردند. جهت جلوگیری و کاهش تشکیل ترکیبات بین فلزی زمانی که غلظت فلز بیش‌تر از $1 \mu\text{g/L}$ است از الکتروود قطره جیوه به‌جای الکتروود لایه نازک جیوه استفاده نمایید. با به‌کاربردن پتانسیل منفی در مرحله پیش‌تغلیظ جهت کاهش فلز مورد نظر، نه فلز مزاحم و استفاده از زمان پیش‌تغلیظ کوتاه و به دنبال آن پالس بزرگ 50 (mv) در مرحله عاری‌سازی مزاحمت را می‌توان کاهش داد. در کل چنانچه غلظت فلزات بیش‌تر از 1 mg/L باشد ممکن است ترکیبات بین فلزی تشکیل شده باشد که باید بررسی گردد. اگر غلظت فلزات بیش‌تر از 10 mg/L باشد از روش ولتامتری عاری‌سازی آندی استفاده ننمایید. غلظت‌های بالاتر از 10 mg/L معمولاً توسط روش اسپکتروسکوپی یا ICP اندازه‌گیری می‌شوند.

جداسازی هم‌پوشانی پیک‌های عاری‌ساز توسط روش‌های مختلف نظیر انتخاب بافر یا الکتروولیت مناسب امکان‌پذیر است. چنانچه فقط یکی از پیک‌های فلز، مورد نظر باشد پیک‌های مزاحم توسط کمپلکس انتخابی با یک لیگاند مناسب نظیر EDTA حذف می‌گردند. انتخاب منطقی پتانسیل پیش‌تغلیظ می‌تواند باعث رسوب فلز مورد نظر شده به‌طوری‌که فلز مزاحم در الکتروود جیوه رسوب نکرده. انتخاب بافر / لیگاند ممکن است به تمیز دادن فلزات در طی مرحله پیش‌تغلیظ کمک کند.

به‌طور انتخابی می‌توانید از «تعویض محیط» استفاده نمایید به‌طوری‌که پیش‌تغلیظ با الکتروودها در نمونه انجام شده و مرحله عاری‌سازی در محلول الکتروولیت دیگری صورت پذیرد در این مرحله فلزات موجود در نمونه به‌طور معمول در ملغمه جیوه رسوب کرده اما ممکن است در محیط دیگری که پتانسیل پیک عاری‌ساز مختلفی فراهم می‌آورد آشکار شوند.

مزاحمت‌های ناشی از جذب ترکیبات و کمپلکس‌های آلی را می‌توان توسط حذف ترکیبات آلی به حداقل رساند. نمونه‌ها را توسط اسیدهای قوی و خالص که در قسمت هضم فلزات شرح داده شده است، هضم نمایید. از روش افزایش استاندارد در صورتی که تشکیل کمپلکس یا جذب سطحی ایجاد مشکل می‌کند، استفاده نمایید. محلولی عاری از فلز با بافت زمینه‌ای مشابه نمونه را قبل و بعد از اضافه نمودن مقادیر مشخصی از استاندارد آزمایش نمایید. همه مراحل را برای نمونه نیز تکرار نمایید. چنانچه شیب جریان عاری‌سازی در برابر فلز اضافه شده اختلاف قابل توجه‌ای نسبت به نمونه و محلول عاری از فلز داشته باشند، نمونه را مجدد هضم نمایید. انتخاب موج عاری‌ساز نیز عامل مهمی است. روش‌های موج مربعی و پالس تفاضلی جریان جذب سطحی را نسبت به کل جریان عاری‌ساز کاهش داده و روش موج مربعی عاری‌سازی را به‌طور موثرتری انجام می‌دهد. بنابراین از روش موج مربعی به‌جای پالس تفاضلی زمانی که جذب سطحی اتفاق می‌افتد، استفاده نمایید.

۶-۲-۲- دستگاه‌ها

- آنالیزکننده الکتروشیمی: آنالیزکننده اصلی الکتروشیمیایی برای کاربردهای ولتامتری عاری‌سازی آندی شامل یک پتانسیومتر سه الکتروده است که به‌طور بسیار دقیق پتانسیل به‌کار رفته در الکتروده کار را نسبت به الکتروده مرجع کنترل کرده و دارای یک دستگاه اندازه‌گیری دقیق جریان می‌باشد. دستگاه قادر به انتقال پالس‌هایی با دامنه و فرکانس مختلف می‌باشد که رنج‌های سرعت اسکن و جریان مختلفی فراهم می‌آورد. اغلب دستگاه‌های پیشرفته ASV تایمر اتوماتیک، هواگیر، هم‌زن و سیستم پردازش اطلاعات که شامل رسم منحنی، تصحیح خط مبنا و کم کردن زمینه می‌باشد را دارا هستند.

دو روش عاری‌سازی به‌طور عمومی به‌کار می‌رود: روش پالس‌های تفاضلی و موج مربعی که اغلب دستگاه‌های تجارتي قادر به فراهم نمودن دو فرم آن می‌باشند.

- الکترودها و محفظه: الکترودهای کار، مرجع و کمکی را فراهم کنید. الکترودهای کار، الکتروده قطره جیوه آویزان یا الکترودهای لایه نازک جیوه هستند. الکترودهای قطره جیوه آویزان باید قادر به انتقال قطره‌های جیوه در اندازه‌های بسیار دقیق و کنترل شده‌ای باشند. سه نوع الکتروده به‌نام‌های:

Static mercury drop electrodes growth, mercury drop electrodes Controlled یا Kemula – type electrodes

این نیازها را برآورده می‌نمایند. برای تمام موارد از ضربه زننده جهت برطرف نمودن قطره قدیمی قبل از توزیع قطره جدید استفاده نمایید. زمانی که حد تشخیص کم‌تری مورد نیاز باشد، الکتروده لایه نازک جیوه‌ای ترجیح داده می‌شود. این الکتروده شامل یک دیسک شیشه‌ای کربنی دوار است که جیوه روی آن در طی مرحله پیش‌تغلیظ قرار می‌گیرد. برای افزایش دقت باید سرعت ثابت و چرخش میزان چرخش را کنترل نمود زیرا در غیر اینصورت احتمال جرم تکرارپذیری فراهم می‌گردد.

الکترودهای مرجع ممکن است کالومل اشباع یا الکترودهای نقره / کلرید نقره باشد. الکتروده کمکی یک سیستم پلاتینی است.

از محفظه‌های ساخته شده از شیشه یا ترجیحاً سیلیکای ذوب شده یا TFE به‌علت مقاومت بیش‌تر آن‌ها در جذب سطحی محلول استفاده نمایید. درب محفظه را با درپوش جهت کارایی تکرارپذیر الکترودها و لوله‌های خروج گاز بیوشانید. در درپوش محفظه سوراخ اضافی جهت اضافه نمودن استانداردها فراهم آورید. اکثر دستگاه‌های تجاری محفظه‌های الکترولیت/ الکترودهای مرجع، کمکی و تیوپ‌های خروج گاز به‌همراه الکترودهای قطره جیوه را دارا می‌باشند.

محفظه را در محلی که دما تقریباً ثابت است قرار دهید. به‌طور انتخابی می‌توان از حمام آب با دمای ثابت یا ژاکت محفظه استفاده نمود.

- دستگاه حذف اکسیژن: اکسیژن در آنالیزهای الکتروشیمیایی مزاحمت ایجاد می‌نماید. قبل از مرحله پیش‌تغلیظ توسط دمیدن گاز آرگون یا نیتروژن باید اکسیژن حذف گردد. دو تیوپ جهت ورودی گاز در درپوش

- محفظه فراهم آورید یکی به درون محلول فرورفته و دیگری روی محلول قرار می‌گیرد. سوراخ خروجی گاز در درپوش سل جهت حذف اکسیژن و خروج گاز اضافی می‌باشد.
- دستگاه ثبات: چنانچه آنالایزر الکتروشیمی مجهز به سیستم پردازش اطلاعات نباشد از یک ترسیم‌گر XY جهت رسم ولتاگرام عاری‌ساز استفاده نمایید.
 - دستگاه اندازه‌گیری زمان: چنانچه مراحل پیش تغلیظ و تعادل توسط دستگاه کنترل نگردد از یک ساعت دقیق جهت اندازه‌گیری زمان استفاده نمایید.
 - چرخ جلادهنده: جهت به‌دست آوردن جلای بالای موردنیاز جهت الکتروکود دیسک شیشه‌ای کربن از یک چرخ جلادهنده موتوری استفاده نمایید.

۶-۲-۳- محلول‌ها

- احتیاط: از روش مناسب جهت دور ریختن مواد حاوی جیوه پیروی نمایید.
- آب عاری از فلز: از آب دیونایز شده جهت تهیه بافرها، الکترولیت‌ها و استانداردها استفاده نمایید. از آب با مقاومت حداقل 18 megohm - cm استفاده نمایید.
 - اسید نیتریک با خلوص بالا
 - اسید نیتریک: 0.01 N و 1.6 N، 6 N
 - گاز (نیتروژن یا آرگون) با خلوص بالا: مقادیر بسیار کم اکسیژن در گاز نیتروژن یا آرگون را قبل از ورود به نمونه حذف نمایید. گاز باید از ستون‌هایی به ترتیب ۱- vanadous chloride، ۲- آب دیونایز و ۳- بافر یا محلول الکترولیت عبور کند.
 - استاندارد فلزات: محلول استاندارد شامل 1 mg / mL از فلز مورد نظر را در بطری پروپیلنی آماده نمایید. می‌توانید استانداردها را به‌طور تجاری خریداری نمایید. تهیه روزانه محلول‌های استاندارد در ماتریکسی که شبیه نمونه بوده و در محدوده غلظت آن است، مطلوب می‌باشد.
 - الکترولیت / بافر: از یکی از موارد زیر استفاده نمایید.
 - بافر استات pH = 4.5: ۱۶/۴ گرم سدیم استات خشک را $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ را در ۸۰۰ میلی‌لیتر آب حل کرده آن را با استیک اسید گلاشیال خالص به pH، 4.5 رسانده و سپس با آب مقطر به حجم یک لیتر برسانید.
 - بافر سیترات pH = 3: ۴۲/۵ گرم سیتریک اسید (یک‌آبه) را در ۷۰۰ میلی‌لیتر آب حل کرده و با NH_4OH خالص تا pH به ۳ برسد تنظیم و با آب مقطر به حجم یک‌لیتر برسانید.
 - بافر فسفات pH = 6.8: ۲۴ گرم NaH_2PO_4 را در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و با سود 1 N تا زمانی که pH به 6.8 برسد تنظیم و با آب مقطر به حجم یک‌لیتر برسانید.

- جیوه: جیوه فلزی تقطیر شده برای الکترودهای قطره جیوه آویزان به‌طور تجارتي در دسترس است. احتیاط بخارات جیوه شدیداً سمی هستند و فقط در محلی با تهویه بسیار مناسب باید استفاده شوند.
- محلول نترات جیوه $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: برای الکترودهای لایه نازک جیوه 0.325° گرم نترات جیوه را در 100 میلی‌لیتر اسید نیتریک 0.1° نرمال حل کنید.
- محلول پرکننده الکتروود مرجع: با استفاده از دستورالعمل کارخانه سازنده الکتروود باید تهیه گردد.
- ملغمه روی: 2 گرم نترات جیوه را در 25 میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ حل کرده و با آب مقطر به حجم 250 میلی‌لیتر برسانید. در یک بشر جداگانه 50 گرم گرانول روی را توسط اکسیداسیون ملایم با اسید نیتریک 10% تمیز نمایید و سپس با آب مقطر بشوید. محلول نترات جیوه را به روی تمیز شده اضافه کرده و با میله شیشه‌ای به هم بزنید. اگر حباب‌های به‌طور واضح مشاهده نشد، مقدار کمی $6 \text{HNO}_3 \text{N}$ اضافه نمایید. روی سریعاً ظاهری شفاف و فلزی به‌دست خواهد آورد. محلول را دور ریخته و روی را جهت ملغمه بعدی نگه‌داری نمایید. ملغمه روی را با مقدار زیادی آب شسته و آن را به یک ستون تمیزکننده گاز منتقل نمایید.
- اسید کلریدریک غلیظ
- کلرید وانادیوم: 2 گرم آمونیوم متاوانادات NH_4VO_3 را به 25 میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ اضافه کرده حرارت دهید تا بجوشد، رنگ محلول باید آبی - سبز گردد. آن را تا حجم 250 میلی‌لیتر با آب مقطر رقیق نمایید. محلول را به درون ستون تمیزکننده گاز که شامل ملغمه روی است اضافه کرده و گازها را از محلول عبور داده تا جایی که رنگ محلول بنفش شفاف گردد و زمانی که رنگ بنفش تولید شده به رنگ آبی، سبز یا قهوه‌ای تبدیل شد، کلرید وانادیوم را توسط اضافه نمودن HCl دوباره تولید نمایید.
- محلول سیلیکون‌نایز کننده: ترجیحاً از محلول‌های تجاری آماده که به‌صورت آمپول هستند، استفاده نمایید.
- احتیاط: اغلب محلول‌های سیلیکون‌نایز کننده تجاری شامل CCl_4 هستند که ماده‌ای سمی و سرطان‌زا می‌باشد. با احتیاط آن را حمل کرده و از تنفس بخارات آن اجتناب نمایید.
- سوسپانسیون آلومینا (اکسید آلومینوم) $1 \mu\text{m}$ ، 0.3 و 0.05 : از سوسپانسیون‌های آبی که به‌صورت تجاری در دسترس هستند، استفاده نمایید یا می‌توانید مقدار کمی از آن‌ها را در آب ریخته و تهیه کنید.
- اسید فلوریدریک 5% : 5 میلی‌لیتر اسید فلوریدریک غلیظ را با آب مقطر به حجم 100 میلی‌لیتر برسانید.
- متانول
- سدیم هیدروکساید INNaOH

۶-۲-۴- مراحل آزمایش

- تهیه و نگهداری نمونه: نمونه‌ها را در بطری‌های پلی‌اتیلنی یا TFE که از پیش اسید زده شده و کاملاً تمیز هستند، جمع‌آوری نمایید. ۲ میلی‌لیتر اسیدنیتریک غلیظ به ازای هر لیتر نمونه اضافه کرده و خوب به هم بزنید. درب ظرف را محکم بسته و آنرا در فریزر یا یخچال تا آماده شدن برای آزمایش نگهداری نمایید.
- آماده‌سازی محفظه: محفظه تمیزی را در اسیدنیتریک ۶ نرمال به مدت یک شب قرار داده و با آب به خوبی شستشو دهید.
- آماده‌سازی الکتروود
- HMDE: از دستورالعمل کارخانه سازنده جهت تمیز نمودن لوله موئین استفاده نمایید. در غیر این صورت می‌توان مراحل زیر را به کار گرفت. تمام جیوه را از لوله بیرون آورید و آنرا به ترتیب توسط $6N HNO_3$ ، آب، 5% HF، آب، متانول و هوا تمیز کرده و در $100^\circ C$ برای مدت یک ساعت خشک نمایید. لوله سرد شده را توسط محلول سیلیکون‌نازک کننده، سیلیکونی نمایید. هنگام پرکردن لوله توسط جیوه به آن ضربه بزنید.
- TMFE: دیسک‌های شیشه‌ای کربنی استفاده شده برای الکتروده‌های لایه نازک جیوه را برای به دست آوردن درخشش فلزی بالا توسط سوسپانسیون آلومینا جلا دهید. اندازه‌ها را از $1 \mu m$ تا $0.05 \mu m$ کاهش دهید. از یک چرخ جلا دهنده موتوری برای ایجاد نتایج بهتر استفاده نمایید. مقادیر بسیار کم آلومینا را با آب به طور کامل بشویید. سطح دیسک را حتماً از لحاظ نداشتن حفره یا خراش چک نمایید. اگر لازم باشد دوباره صیقل داده تا نتایج بهتری را به دست آورید.
- شرایط دستگاهی: شرایط جدول (۶-۱) را باید رعایت نمایید.

جدول ۶-۱- شرایط دستگاهی

مقدار	متغیرها
-1.00(Pb-Cd) -1.20v(Zn)	پتانسیل اولیه ^۱
0.00 v	پتانسیل نهایی ^۲
1.00v(pb-cd)-1.20v(Zn)	پتانسیل تعادل ^۳
medium	اندازه قطره ^۴
2000 Rpm	سرعت چرخش ^۵
	DPAS V
25 mv	دامنه ضربه ^۶

- 1- Initial Potential
- 2- Final Potential
- 3- Equilibration Potential
- 4- HMDE drop size
- 5- TMFE rotation rate
- 6- Pulse amplitude

ادامه جدول ۶-۱- شرایط دستگاهی

مقدار	متغیرها
0.5 s	مدت ضربه ^۱
50 ms	پهنای ضربه
17 ms	دوره زمانی نمونه‌گیری
5 mv/s	سرعت اسکن ^۲
	S WASV
25 mv	دامنه موج مربع ^۳
4 mv	پتانسیل پلکانی
100 Hz	فرکانس ^۴

- اکسیژن‌زدایی: ۲ میلی‌لیتر نمونه و ۳ میلی‌لیتر الکترولیت/ بافر را درون سل بریزید. چنانچه از TMFE استفاده می‌نمایید 10 μL از محلول $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ اضافه نمایید. الکترودها را درون سل قرار داده و درب سل را محکم ببندید. محلول را توسط گاز خالص همان‌طوری‌که در حال به‌هم زدن است برای مدت ۱۰ دقیقه اکسیژن‌زدایی نمایید. زمانی که محلول را به‌طور کامل اکسیژن‌زدایی نمودید، فضای بالای محلول را با گاز خالص اکسیژن‌زدایی نمایید و این کار را در طی آزمایش ادامه دهید.
- پیش تغلیظ: چنانچه از HMDE استفاده می‌نمایید از یک قطره جدید استفاده کنید. مرحله پیش تغلیظ، به‌هم زدن و زمان دادن را به‌طور هم‌زمان انجام دهید. به‌دقت مراحل بالا را جهت استانداردها و نمونه‌ها، ثابت و کنترل شده نگه‌دارید. به‌طور معمول می‌توان از 120 s زمان و سرعت چرخش 2000 rpm برای TMFE استفاده کرد. پس از این که فلز به اندازه کافی در ملغمه تغلیظ گردید، هم‌زدن را متوقف و جهت به تعادل رسیدن به‌طور دقیق ۳۰ ثانیه به آن فرصت دهید.
- عاری‌سازی آندی: پس از زمان تعادل مرحله عاری‌سازی آندی بدون به‌هم زدن و اعمال پتانسیل در الکتروده کار آغاز می‌گردد. جریان عاری‌سازی را برحسب تابعی از پتانسیل به‌کار رفته در ولتاگرام‌های عاری‌سازی رسم نمایید. جریان پیک را جهت تعیین غلظت فلز و پتانسیل پیک را جهت مشخص نمودن فلز به‌کار ببرید.
- ۵ تا ۵۰ میکرولیتر محلول استاندارد را اضافه کرده و آنالیز را با اکسیژن‌زدایی نمونه تکرار نمایید. حجم استاندارد اضافه شده را تنظیم نمایید به‌طوری‌که شاهد ۳۰٪ تا ۷۰٪ افزایش در پیک عاری‌سازی باشید. اگر اضافه نمودن ۵۰ μL کافی نباشد از استاندارد با غلظت بالاتر فلز استفاده نمایید. مرحله اکسیژن‌زدایی را به یک دقیقه پس از اکسیژن‌زدایی اولیه کاهش دهید.

-
- 1- Pulse Period
 - 2- Scan Rate
 - 3- SW Amplitude
 - 4- Frequency

۶-۲-۵- محاسبات

جهت محاسبه غلظت فلز در محلول اولیه معادله زیر را به کار ببرید:

$$C_0 = (C_s \times V_s / V_0) \times (i_0 / (i_s - i_0))$$

C_0 = غلظت فلز در نمونه برحسب mg/L

C_s = غلظت فلز در محلول استاندارد برحسب mg/L

i_0 = ارتفاع پیک عاری‌سازی در نمونه

i_s = ارتفاع پیک عاری‌سازی در نمونه با استاندارد اضافه شده

V_0 = حجم نمونه برحسب میلی‌لیتر

V_s = حجم محلول استاندارد اضافه شده برحسب میلی‌لیتر

منابع و مراجع

- 1- 21st Edition standard methods for the examination of water & waste water 2005
- 2- Annual book of ASTM standards section 11.01 and 11.02

خواننده گرامی

امور نظام فنی سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی کشور، با گذشت بیش از سی سال فعالیت تحقیقاتی و مطالعاتی خود، افزون بر ششصد و پنجاه عنوان نشریه تخصصی - فنی، در قالب آیین‌نامه، ضابطه، معیار، دستورالعمل، مشخصات فنی عمومی و مقاله، به‌صورت تالیف و ترجمه، تهیه و ابلاغ کرده است. ضابطه حاضر در راستای موارد یاد شده تهیه شده، تا در راه نیل به توسعه و گسترش علوم در کشور و بهبود فعالیت‌های عمرانی به کار برده شود. فهرست نشریات منتشر شده در سال‌های اخیر در سایت اینترنتی nezamfanni.ir قابل دستیابی می‌باشد.

Islamic Republic of Iran
Management and Planning Organization

Instruction for Determination Of Metals in Water

No. 674

Office of Deputy for Strategic Supervision
Department of Technical Affairs

nezamfanni.ir

Ministry of Energy

Bureau of Engineering and Technical
Criteria for Water and Wastewater

<http://seso.moe.gov.ir>

2015

این ضابطه

با توجه به اهمیت ویژه فلزات در آلودگی منابع آب و نقش انکارناپذیر آنها در ایجاد اختلالات اکولوژیکی، بهداشتی و تاثیر بر سلامت انسان‌ها و با اهداف سنجش و تشخیص فلزات در منابع آب و تولید اطلاعات و داده‌های قابل اطمینان و نتایج مطمئن از آلاینده‌های مذکور و به منظور یکسان‌سازی روش‌های آزمون فلزات در منابع آبی تهیه گردیده است.

این دستورالعمل در کلیه آزمایشگاه‌های وابسته به منابع آب و فاضلاب نظیر آزمایشگاه‌های آب منطقه‌ای، آزمایشگاه‌های بهداشت، آب و فاضلاب و برای آزمون آب‌های سطحی، زیرزمینی و پساب و ... قابل استفاده می‌باشد.