



دانشگاه پیام نور

# تجزیه مقادیر بسیار کم

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

دکتر عزیزاله نژادعلی    دکتر رهام شادمهری

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

### مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پر بار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «اقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

## فهرست مطالب

|                                                                              |       |
|------------------------------------------------------------------------------|-------|
| پیشگفتار .....                                                               | یازده |
| فصل اول. نمونه‌گیری و آماده‌سازی نمونه.....                                  | ۱     |
| هدف کلی.....                                                                 | ۱     |
| هدف‌های یادگیری.....                                                         | ۱     |
| مقدمه.....                                                                   | ۱     |
| ۱-۱ نمونه‌گیری.....                                                          | ۶     |
| ۱-۱-۱ جنبه‌های مختلف نمونه‌گیری.....                                         | ۷     |
| ۱-۱-۲ نمونه‌گیری از گازها.....                                               | ۸     |
| ۱-۱-۳ نمونه‌گیری از مایعات.....                                              | ۹     |
| ۱-۱-۴ نمونه‌گیری از جامدات ناهمگن.....                                       | ۹     |
| ۱-۱-۵ نمونه‌گیری از فلزات.....                                               | ۱۰    |
| ۱-۱-۶ برنامه‌ریزی برای عملیات نمونه‌گیری.....                                | ۱۱    |
| ۲-۱ آماده‌سازی نمونه‌ها.....                                                 | ۱۵    |
| ۲-۱-۱ خردکردن و آسیاب‌کردن.....                                              | ۱۵    |
| ۲-۱-۲ الک‌کردن.....                                                          | ۱۶    |
| ۲-۱-۳ صاف‌کردن.....                                                          | ۱۶    |
| ۲-۱-۴ خشک‌کردن نمونه‌ها.....                                                 | ۱۹    |
| ۲-۱-۵ آماده‌سازی نمونه‌های جامد برای آنالیز عناصر.....                       | ۱۹    |
| ۳-۱ نگهداری و ذخیره‌سازی نمونه‌ها.....                                       | ۲۵    |
| ۴-۱ منابع آلودگی ماده مورد تجزیه و ازدست‌رفتن آن حین فرایندهای تجزیه‌ای..... | ۲۹    |
| ۵-۱ مطالعات گونه‌شناسی.....                                                  | ۳۲    |
| ۵-۱-۱ مثال‌هایی از گونه‌شناسی فلزی.....                                      | ۳۳    |

|       |                                                                               |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------|
| ۳۶    | ۱-۶ آزمایش‌ها                                                                 |
| ۱-۶-۱ | آماده‌سازی نمونه خاک براساس روش انحلال با هیدروفلوریک اسید و پرکلریک اسید     |
| ۳۶    | برای اندازه‌گیری بیشتر عناصر فلزی موجود                                       |
| ۴۰    | ۱-۶-۲ آماده‌سازی نمونه خاک براساس روش ذوب قلیایی برای عمده عناصر فلزی موجود   |
| ۴۱    | خلاصه فصل اول                                                                 |
| ۴۲    | خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل اول                                                |
| ۴۴    | خودآزمایی تشریحی فصل اول                                                      |
| ۴۷    | فصل دوم. ارزیابی داده‌های تجزیه‌ای و کالبراسیون                               |
| ۴۷    | هدف کلی                                                                       |
| ۴۷    | هدف‌های یادگیری                                                               |
| ۴۷    | مقدمه                                                                         |
| ۴۸    | ۱-۲ کنترل کیفیت در آزمایشگاه تجزیه مقادیر کم                                  |
| ۴۹    | ۲-۲ روش‌های تهیه منحنی کالبراسیون                                             |
| ۴۹    | ۲-۲-۱ منحنی کالبراسیون با استفاده از استاندارد خارجی                          |
| ۵۱    | ۲-۲-۲ تهیه منحنی کالبراسیون به روش استاندارد داخلی                            |
| ۵۲    | ۲-۲-۳ روش افزایش استاندارد                                                    |
| ۵۵    | ۳-۲ ارزیابی منحنی‌های کالبراسیون                                              |
| ۵۵    | ۲-۳-۱ روش حداقل مربعات برای رسم منحنی کالبراسیون                              |
| ۵۷    | ۲-۳-۲ ضریب همبستگی خط                                                         |
| ۵۸    | ۲-۳-۳ آزمون معنی‌دار بودن ضریب همبستگی ۲                                      |
| ۶۰    | ۲-۳-۳ خطاها در شیب و عرض از مبدأ خط برگشت                                     |
| ۶۵    | ۴-۲ استفاده از خط برگشت برای مقایسه یک روش پیشنهادی با روش استاندارد تجزیه‌ای |
| ۶۷    | ۵-۲ تعیین غلظت مجهول به کمک خط برگشت استاندارد خارجی                          |
| ۷۱    | ۶-۲ خطا در تعیین غلظت به روش افزایش استاندارد                                 |
| ۷۳    | ۷-۲ حساسیت، حد تشخیص و حد کمی سازی                                            |
| ۷۶    | ۸-۲ برازش منحنی و معادلات غیرخطی                                              |
| ۸۰    | ۹-۲ جواب‌های انحرافی در معادلات برگشت                                         |
| ۸۰    | ۱۰-۲ آزمایش‌ها                                                                |
| ۸۰    | ۱-۱۰-۲ تعیین غلظت کاتیون‌ها به روش استاندارد خارجی توسط دستگاه جذب اتمی       |
| ۸۲    | ۲-۱۰-۲ تعیین غلظت کاتیون به روش افزایش استاندارد توسط دستگاه نشر اتمی         |
| ۸۳    | خلاصه فصل دوم                                                                 |
| ۸۴    | خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل دوم                                                |
| ۸۶    | خودآزمایی تشریحی فصل دوم                                                      |

|                                                     |     |
|-----------------------------------------------------|-----|
| فصل سوم. روش‌های استخراج و میکرواستخراج.....        | ۹۱  |
| هدف کلی.....                                        | ۹۱  |
| هدف‌های یادگیری.....                                | ۹۱  |
| مقدمه.....                                          | ۹۱  |
| ۱-۳ استخراج مایع- مایع.....                         | ۹۲  |
| ۲-۳ استخراج فاز جامد.....                           | ۱۰۵ |
| ۱-۲-۳ اصول استخراج فاز جامد.....                    | ۱۰۵ |
| ۲-۲-۳ پلیمر حکاکی شدهٔ مولکولی.....                 | ۱۰۸ |
| ۳-۳ میکرواستخراج.....                               | ۱۱۷ |
| ۱-۳-۳ میکرواستخراج فاز مایع.....                    | ۱۱۹ |
| ۲-۳-۳ میکرواستخراج فاز جامد.....                    | ۱۲۵ |
| ۴-۳ استخراج نمونه‌های جامد.....                     | ۱۳۴ |
| ۱-۴-۳ سوکسله.....                                   | ۱۳۴ |
| ۲-۴-۳ استخراج با حلال تحت فشار.....                 | ۱۳۷ |
| ۳-۴-۳ استخراج مایع با کمک فراصوت.....               | ۱۳۷ |
| ۴-۴-۳ استخراج به کمک امواج مایکروویو.....           | ۱۳۸ |
| ۵-۴-۳ استخراج با سیال ابربحرانی.....                | ۱۳۸ |
| ۵-۳ سایر روش‌های استخراج.....                       | ۱۳۹ |
| ۱-۵-۳ میکرواستخراج الکتروغشایی.....                 | ۱۴۰ |
| ۲-۵-۳ استخراج با قطرهٔ مستقیماً معلق شده.....       | ۱۴۰ |
| ۳-۵-۳ استخراج با جاذب همزن مغناطیسی.....            | ۱۴۰ |
| ۶-۳ آزمایش‌ها.....                                  | ۱۴۱ |
| ۱-۶-۳ استخراج مایع- مایع سرب از برگ‌های درختان..... | ۱۴۱ |
| ۲-۶-۳ استخراج چربی از مواد غذایی.....               | ۱۴۲ |
| خلاصهٔ فصل سوم.....                                 | ۱۴۴ |
| خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل سوم.....                 | ۱۴۵ |
| خودآزمایی تشریحی فصل سوم.....                       | ۱۴۷ |
| فصل چهارم. روش‌های طیف‌بینی مولکولی.....            | ۱۴۹ |
| هدف کلی.....                                        | ۱۴۹ |
| هدف‌های یادگیری.....                                | ۱۴۹ |
| مقدمه‌ای بر طیف‌بینی.....                           | ۱۴۹ |
| ۱-۴ طیف‌نورسنجی فراننفش- مری.....                   | ۱۵۲ |
| ۱-۱-۴ دستگاه‌وری طیف‌نورسنجی فراننفش- مری.....      | ۱۵۶ |
| ۲-۴ طیف‌بینی لومینسانس مولکولی.....                 | ۱۶۶ |
| ۱-۲-۴ فوتولومینسانس.....                            | ۱۶۸ |

|     |                                                                                |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------|
| ۱۷۴ | ..... ۲-۲-۴ شیمی لومینسانس                                                     |
| ۱۷۶ | ..... ۳-۴ طیف‌بینی زیرقرمز                                                     |
| ۱۹۰ | ..... ۴-۴ طیف‌بینی رامان                                                       |
| ۱۹۲ | ..... ۵-۴ آزمایش‌ها                                                            |
| ۱۹۲ | ..... ۴-۵-۱ اندازه‌گیری آهن محلول در نمونه‌های آب به‌وسیله تجزیه رنگ‌سنجی      |
| ۱۹۴ | ..... ۴-۵-۲ اندازه‌گیری برمید در آب به‌کمک رنگ‌سنجی                            |
| ۱۹۶ | ..... ۴-۵-۳ اندازه‌گیری فسفر در آب‌های محیطی                                   |
| ۱۹۷ | ..... ۴-۵-۴ اندازه‌گیری پلی دی متیل سیلوکسان در افزودنی‌های پلاستیک‌ها         |
| ۱۹۹ | ..... ۴-۵-۵ اندازه‌گیری آلومینیم به‌روش طیف‌بینی فلورسانس مولکولی              |
| ۲۰۱ | ..... خلاصه فصل چهارم                                                          |
| ۲۰۲ | ..... خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل چهارم                                         |
| ۲۰۴ | ..... خودآزمایی تشریحی فصل چهارم                                               |
| ۲۰۷ | ..... فصل پنجم. روش‌های طیف‌بینی اتمی                                          |
| ۲۰۷ | ..... هدف کلی                                                                  |
| ۲۰۷ | ..... هدف‌های یادگیری                                                          |
| ۲۰۷ | ..... مقدمه                                                                    |
| ۲۰۸ | ..... ۵-۱-۱ طیف‌بینی جذب اتمی                                                  |
| ۲۱۱ | ..... ۵-۱-۱-۱ دستگاه‌وری طیف‌بینی جذب اتمی                                     |
| ۲۳۳ | ..... ۵-۲ طیف‌بینی نشر اتمی شعله‌ای                                            |
| ۲۳۴ | ..... ۵-۳ طیف‌بینی نشر اتمی پلاسما                                             |
| ۲۳۷ | ..... ۵-۴ طیف‌بینی نشر اتمی با تخلیه الکتریکی                                  |
| ۲۳۸ | ..... ۵-۵ طیف‌بینی فلورسانس اتمی                                               |
| ۲۴۰ | ..... ۵-۶ طیف‌بینی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی                              |
| ۲۴۱ | ..... ۵-۷ آزمایش‌ها                                                            |
| ۲۴۱ | ..... ۵-۷-۱ اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم آرسنیک با استفاده از طیف‌بینی جذب اتمی |
| ۲۴۴ | ..... ۵-۷-۲ اندازه‌گیری به‌وسیله طیف‌بینی جذب اتمی                             |
| ۲۴۵ | ..... ۵-۷-۳ اندازه‌گیری با استفاده از طیف‌بینی جذب اتمی الکتروگرمایی           |
| ۲۴۶ | ..... خلاصه فصل پنجم                                                           |
| ۲۴۸ | ..... خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل پنجم                                          |
| ۲۵۰ | ..... خودآزمایی تشریحی فصل پنجم                                                |
| ۲۵۳ | ..... فصل ششم. جداسازی و اندازه‌گیری به‌روش کروماتوگرافی                       |
| ۲۵۳ | ..... هدف کلی                                                                  |
| ۲۵۳ | ..... هدف‌های یادگیری                                                          |
| ۲۵۳ | ..... مقدمه                                                                    |

|         |                                                                      |     |
|---------|----------------------------------------------------------------------|-----|
| ۱-۶     | سرعت مهاجرت در کروماتوگرافی.....                                     | ۲۵۵ |
| ۱-۱-۶   | پهن شدن پیک‌ها در کروماتوگرافی.....                                  | ۲۵۸ |
| ۲-۱-۶   | قدرت تفکیک ستون.....                                                 | ۲۶۲ |
| ۲-۶     | کاربردهای کروماتوگرافی.....                                          | ۲۶۵ |
| ۳-۶     | کروماتوگرافی گازی.....                                               | ۲۶۶ |
| ۱-۳-۶   | ستون‌ها.....                                                         | ۲۶۷ |
| ۲-۳-۶   | آشکارسازها.....                                                      | ۲۷۳ |
| ۱-۲-۳-۶ | آشکارساز هدایت حرارتی.....                                           | ۲۷۴ |
| ۲-۲-۳-۶ | آشکارساز یونش شعله‌ای.....                                           | ۲۷۴ |
| ۳-۲-۳-۶ | آشکارساز ربایش الکترون.....                                          | ۲۷۵ |
| ۴-۲-۳-۶ | آشکارساز ترمویونی.....                                               | ۲۷۶ |
| ۵-۲-۳-۶ | آشکارساز نورسنج شعله‌ای.....                                         | ۲۷۶ |
| ۶-۲-۳-۶ | آشکارسازهای جفت‌شده.....                                             | ۲۷۷ |
| ۴-۶     | کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا.....                                | ۲۸۴ |
| ۱-۴-۶   | دستگاه‌های HPLC.....                                                 | ۲۸۵ |
| ۲-۴-۶   | کروماتوگرافی تقسیمی.....                                             | ۲۸۹ |
| ۳-۴-۶   | کروماتوگرافی جذب سطحی.....                                           | ۲۹۱ |
| ۴-۴-۶   | کروماتوگرافی تبادل یونی.....                                         | ۲۹۱ |
| ۵-۴-۶   | کروماتوگرافی طردی.....                                               | ۲۹۲ |
| ۶-۴-۶   | آشکارسازها.....                                                      | ۲۹۳ |
| ۵-۶     | کروماتوگرافی سیال فوق بحرانی.....                                    | ۲۹۶ |
| ۶-۶     | الکتروفورز موینه و الکتروکروماتوگرافی.....                           | ۲۹۹ |
| ۷-۶     | آزمایش‌ها.....                                                       | ۳۰۱ |
| ۱-۷-۶   | اندازه‌گیری با دستگاه GC.....                                        | ۳۰۱ |
| ۲-۷-۶   | اندازه‌گیری به وسیله GC/MS.....                                      | ۳۰۳ |
| ۳-۷-۶   | اندازه‌گیری آنالین‌های کلره در نمونه‌های زیست‌محیطی به کمک HPLC..... | ۳۰۵ |
| ۴-۷-۶   | اندازه‌گیری به روش HS/SPME/GC/MS.....                                | ۳۰۶ |
|         | خلاصه فصل ششم.....                                                   | ۳۰۸ |
|         | خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل ششم.....                                  | ۳۰۹ |
|         | خودآزمایی تشریحی فصل ششم.....                                        | ۳۱۱ |
|         | فصل هفتم. روش‌های تجزیه‌ای خودکار.....                               | ۳۱۷ |
|         | هدف کلی.....                                                         | ۳۱۷ |
|         | هدف‌های یادگیری.....                                                 | ۳۱۷ |
|         | مقدمه.....                                                           | ۳۱۷ |
| ۱-۱-۷   | روش‌های خودکار.....                                                  | ۳۱۸ |



|     |                                                                                     |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|
| ۳۱۸ | ۷-۱-۲ مقایسه FIA، روش های خودکار و ربات ها.....                                     |
| ۳۱۹ | ۷-۲ مبانی و تئوری FIA.....                                                          |
| ۳۲۰ | ۷-۲-۱ معرفی نمونه.....                                                              |
| ۳۲۰ | ۷-۳ عبور نمونه و میان کنش های آن.....                                               |
| ۳۲۳ | ۷-۴ پخش نمونه.....                                                                  |
| ۳۲۵ | ۷-۵ دستگاه ها.....                                                                  |
| ۳۲۶ | ۷-۵-۱ سیستم انتقال نمونه و معرف ها.....                                             |
| ۳۲۸ | ۷-۶ اندازه گیری کمی در FIA.....                                                     |
| ۳۳۰ | ۷-۷ طراحی مراحل آزمایش در FIA.....                                                  |
| ۳۳۱ | ۷-۸ آزمایش ها.....                                                                  |
| ۳۳۱ | ۷-۸-۱ اندازه گیری نیترات (کل نیتروژن) به روش طیف نورسنجی معمولی و FIA.....          |
| ۳۳۳ | ۷-۸-۲ اندازه گیری داروها با ساختار فنلی با استفاده از ۴- آمینوآنتی پیرین (AAP)..... |
| ۳۳۴ | ۷-۸-۳ اندازه گیری یون فلورید به روش FIA.....                                        |
| ۳۳۵ | خلاصه فصل هفتم.....                                                                 |
| ۳۳۶ | خودآزمایی چهارگزینه ای فصل هفتم.....                                                |
| ۳۳۸ | خودآزمایی تشریحی فصل هفتم.....                                                      |
| ۳۴۱ | فصل هشتم. روش های طیف بینی پرتو ایکس و فعال سازی نوترونی.....                       |
| ۳۴۱ | هدف کلی.....                                                                        |
| ۳۴۱ | هدف های یادگیری.....                                                                |
| ۳۴۱ | مقدمه.....                                                                          |
| ۳۴۲ | ۸-۱ روش های پرتو ایکس در تجزیه مقادیر بسیار کم.....                                 |
| ۳۴۲ | ۸-۱-۱ فلورسانس پرتو ایکس.....                                                       |
| ۳۵۴ | ۸-۱-۲ جذب پرتو ایکس.....                                                            |
| ۳۵۶ | ۸-۲ روش های رادیوشیمیایی تجزیه.....                                                 |
| ۳۶۳ | ۸-۳ آزمایش ها.....                                                                  |
| ۳۶۳ | ۸-۳-۱ اندازه گیری گوگرد به وسیله طیف بینی فلورسانس پرتو ایکس پاشنده طول موج.....    |
| ۳۶۵ | ۸-۳-۲ اندازه گیری کلر به وسیله طیف بینی فلورسانس پرتو ایکس پاشنده طول موج.....      |
| ۳۶۶ | ۸-۳-۳ اندازه گیری مقدار وانادیوم به وسیله تجزیه فعال سازی نوترونی.....              |
| ۳۶۷ | خلاصه فصل هشتم.....                                                                 |
| ۳۶۹ | خودآزمایی چهارگزینه ای فصل هشتم.....                                                |
| ۳۷۱ | خودآزمایی تشریحی فصل هشتم.....                                                      |
| ۳۷۳ | پاسخنامه خودآزمایی های چهارگزینه ای.....                                            |
| ۳۷۵ | منابع.....                                                                          |

## پیشگفتار

کتاب حاضر براساس سرفصل‌های درس تجزیه مقادیر بسیار کم مصوب شورای عالی برنامه‌ریزی و تجربیات مؤلفان تألیف شده‌است.

در دهه‌های اخیر تجزیه ترکیبات یا عناصر در مقادیر بسیار کم در نمونه‌های زیست‌محیطی، بیولوژیکی، صنعتی، معدنی، بیوشیمیایی، دارویی و ... از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده‌است. علاوه بر آماده‌سازی نمونه‌های با مقادیر بسیار کم، اندازه‌گیری آن‌ها نیز زحمات و اهمیت خاص خودش را دارد. به منظور آموختن نظریه و کسب تجربه لازم در مورد تجزیه مقادیر بسیار کم مطالب کتاب در هشت فصل برای دانشجویان عزیز آورده شده‌است. فصل نخست، نمونه‌گیری و آماده‌سازی نمونه را مورد بررسی قرار می‌دهد که معمولاً از جمله وقت‌گیرترین و چالش‌برانگیزترین مراحل تجزیه مقادیر بسیار کم است. در این فصل سعی شده‌است تعاریف اولیه نمونه‌گیری عنوان و در فازهای مختلف معرفی شود. فصل دوم مربوط به ارزیابی داده‌های تجزیه‌ای و کالیبراسیون است که به آموزش و تفسیر نتایج عددی حاصل از تجزیه کمی می‌پردازد. آشنایی با خطاها با کمک آزمون‌های آماری در این فصل کمک خوبی به ارائه نتایج می‌کند. عمده روش‌های استخراج و میکرواستخراج در تجزیه شیمیایی و شیمی تجزیه در فصل سوم معرفی شده‌است. فصل چهارم اصول روش‌های طیف‌نورسنجی، لومینسانس مولکولی و رامان و کاربرد آن‌ها در تجزیه مقادیر بسیار کم را بررسی می‌کند. فصل پنجم روش‌های پرکاربرد طیف‌بینی اتمی نظیر جذب اتمی شعله‌ای، کوره گرافیتی و پلاسمای کوپل شده القایی را مورد بررسی قرار می‌دهد. در فصل ششم

به‌روش‌های کروماتوگرافی شامل کروماتوگرافی با کارایی بالا، کروماتوگرافی گازی، کروماتوگرافی با سیال فوق بحرانی و الکتروفورز که امروزه نقشی بسیار مهمی در تجزیهٔ مقادیر بسیار کم دارند، اشاره‌شده‌است. در فصل هفتم مقدمه‌ای در مورد روش‌های تجزیه‌ای خودکار که کاربرد فزاینده‌ای در صنعت دارد معرفی می‌شود و فصل هشتم دربارهٔ روش‌های طیف‌بینی پرتو ایکس و نیز فعال‌سازی نوترونی که در تجزیهٔ مقادیر بسیار کم عناصر با حد تشخیص بسیار پایین قابلیت زیادی دارند بحث می‌کند. برای رسیدن به‌هدف‌های آموزشی کتاب تعدادی خودآزمایی نوشته‌شده‌است. مثال‌های متن، خودآزمایی‌های چهارگزینه‌ای و تشریحی در هر فصل به‌دانشجو کمک می‌کند تا آموخته‌های خود را مرور کرده و در صورت اشکال، مجدداً به‌متن برگشته یا از مراجع معرفی شده در پایان کتاب کمک بیشتری بگیرد. از آنجایی که کتاب حاضر برای مباحث نظری و عملی تجزیهٔ مقادیر بسیار کم در نظر گرفته‌شده‌است سعی شده تا در انتهای هر فصل تعدادی دستور کار عملی نیز آورده شود تا دانشجو با انجام آن‌ها در آزمایشگاه از تجربیات لازم برای تجزیه مقادیر بسیار کم برخوردار شود.

هیچ اثر علمی بدون همکاری و هم‌فکری دیگران کامل و تصحیح نمی‌گردد. با تمام کوششی که برای کاستن از اشکالات شد و بارها مورد بازنویسی و بازنگری قرار گرفت بی‌تردید ممکن است نقاط ضعفی در کتاب باشد که دور از چشم اساتید فرهیخته و دانشجویان گرامی نماند. امید آن می‌رود این بزرگواران ما را از نظرات و پیشنهادهای خود بهره‌مند سازند.

دکتر عزیزالله نژادعلی - استاد شیمی تجزیه دانشگاه پیام نور

دکتر رهام شادمهری - مدرس دانشگاه پیام نور

پاییز ۱۳۹۶

e-mail: aziz\_nezhadali@pnu.ac.ir  
raham.shadmehri@gmail.com

# فصل اول

## نمونه گیری و آماده سازی نمونه

### هدف کلی

درک اهمیت مرحله نمونه گیری و آماده سازی نمونه در تجزیه مقادیر بسیار کم.

### هدف های یادگیری

پس از مطالعه فصل باید قادر باشید:

۱. جنبه های مختلف نمونه گیری را توضیح دهید.
۲. چگونگی نمونه گیری از گازها، مایعات و جامدات را به طور کلی شرح دهید.
۳. اصول نمونه گیری از فلزات را بنویسید.
۴. برنامه ریزی برای عملیات نمونه گیری را توضیح دهید.
۵. مراحل آماده سازی نمونه ها را نام ببرید و شرح دهید.
۶. اصول نگهداری و ذخیره سازی نمونه ها را بیان کنید.
۷. منابع آلودگی ماده مورد تجزیه را برشمرید.
۸. علاوه بر آشنایی با گونه شناسی فلزی، مثال هایی از آن را توضیح دهید.

### مقدمه

در طول قرن گذشته، عناصری را که به مقدار بسیار کم مورد نیاز جانداران است، عناصر بسیار کم<sup>۱</sup> نامیده اند. در مورد هفت عنصر ضروری با مصرف کم در گیاهان که

عبارت‌اند از بور، کالر (به‌فرم کلرید)، مس، آهن، منگنز، مولیبدن و روی، اصطلاح عناصر غذایی کم‌مصرف نیز به‌کار گرفته می‌شود. طبق تعاریف قدیمی‌تر، می‌توان اصطلاح عناصر بسیار کم را برای عناصری که در گیاهان به‌مقدار اندک وجود دارند ولی هنوز به‌عنوان عنصر ضروری شناخته نشده‌اند به‌کاربرد. در جانوران، از دیدگاه تغذیه‌ای، عناصری که به‌مقدار بسیار کم در بافت‌های بدن یافت می‌شوند عناصر جزئی تعریف شده‌اند. معمولاً در مواردی که منظور عناصر بسیار کم سنگین فلزی است، اصطلاح عنصر سنگین<sup>۱</sup> به‌کار می‌رود که برای توصیف عناصری با جرم اتمی نسبتاً زیاد است، اما از دیدگاه تجزیه‌ای، بر مبنای تعریفی که انجمن بین‌المللی شیمی محض و کاربردی، اخیراً ارائه کرده‌است، حدی که از آن به‌عنوان مقادیر بسیار کم نام‌برده می‌شود، غلظت حدود ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر (۱۰۰ میکروگرم در گرم) است که این حد طبیعتاً ثابت نیست و بهترین گواه برای آن، این است که حدود چهل سال پیش، عنوان تجزیه مقادیر بسیار کم برای تجزیه‌های با غلظت بالاتری اطلاق می‌گردیده‌است (یعنی غلظت‌های پایین‌تر از ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر).

مقدار عناصر بسیار کم در سنگ و خاک بسیار متغیر است، ولی انتشار جغرافیایی عناصر چه به‌صورت توزیع طبیعی آن‌ها یا در اثر فعالیت‌های بشر به‌گونه‌ای است که باعث کمبود یا سمیت شده‌است. همچنین همبستگی زیادی بین مقدار عنصر در پوسته زمین و مقدار آن در خاک وجود دارد. مقایسه تغییرات مقادیر عناصر در لایه سطحی خاک، نسبت به مقدار آن‌ها در پوسته جامد زمین، معرف اثرات هوازدگی طبیعی و در نتیجه رقیق و غلیظ شدن این عناصر است. مقدار قابل جذب عنصر در گیاه ارتباطی با مقدار کل عنصر در خاک ندارد. چون از مقدار کل عنصر در خاک، گیاه مقدار کمی را که در محلول خاک موجود بوده و قابل جذب است انتخاب می‌کند، بنابراین شناسایی ترکیب محلول خاک ارزش قابل ملاحظه‌ای در ارتباط با گیاه دارد. موضوع بااهمیت، میزان طبیعی عناصر بسیار کم در خاک دست‌نخورده و همچنین مقدار این عناصر در خاک‌هایی که در اثر مصرف کودها و کشت و کار پی‌درپی در طی سال‌های طولانی تغییر کرده‌است.

در مورد اقیانوس‌ها، مقدار عناصر موجود از نظر شایلات و همچنین از جهت سایر مواد موجود در این آب‌ها مورد توجه هستند. آب دریا به‌عنوان منبع بعضی عناصر و نیز

در شرایط خاص، به‌عنوان آب آبیاری در کشاورزی مورد استفاده است. غلظت عناصر در اقیانوس‌های مختلف و نیز در اعماق مختلف متفاوت‌اند. در مورد آب‌های سطحی و شرب سوابق نشان می‌دهند که سرب نخستین فلزی است که در اثر استفاده فراگیر از آن در تعمیر لوله‌ها، تحت بررسی دقیق قرار گرفته است. مشکل سرب برخی نواحی به‌علت عدم ایجاد پوشش حفاظتی در داخل لوله، شدید است. روی و مس به‌ترتیب در سال‌های ۱۹۲۳ و ۱۹۲۶ به‌علت استفاده از سرویس‌های گالوانیزه و افزایش کاربرد نمک‌های مس برای کنترل جلبک‌ها، مورد بحث قرار گرفتند. مقالات زیادی درخصوص آهن و منگنز که بیشتر به‌مزاحمت‌های ناشی از آن‌ها به‌جای اثرات بهداشتی‌شان، اشاره شده‌است، وجود دارد. توجه به‌آلاینده‌های با مقادیر بسیار کم معدنی به‌چهار دلیل عمده است:

- شیوع دو نوع بیماری در اثر آشامیدن آب حاوی کادمیوم از رودخانه‌ای توسط کشاورزان ژاپنی.
- کشف اینکه جیوه فلزی ره‌اشده از آزمایشگاه‌ها و صنایع قادر به‌تبدیل به‌متیل جیوه است و این ترکیب در بدن آ‌زریان تجمع‌یافته و از طریق زنجیره‌های غذایی طبیعی به‌انسان منتقل می‌گردد.
- شواهدی مبنی بر اینکه بعضی اشکال آلاینده‌های معدنی ممکن‌است سرطان‌زا باشند.
- تحقیق بازیافت هدفمند فاضلاب‌ها برای جبران کمبود آب آشامیدنی در بسیاری از نواحی دنیا. در اینجا، عناصر با مقادیر بسیار کم شامل آرسنیک، باریم، بور، کادمیوم، کلر (به‌فرم کلرید)، کرم، مس، آلومینیوم، سرب، آهن، منگنز، فلوئور و جیوه بیشتر موردتوجه هستند.

در سیستم‌های زیستی، تشخیص اینکه کدام‌یک از عناصر بسیار کم، مفید یا ضروری هستند تا اواخر دهه شصت میلادی و اوایل دهه هفتاد صورت‌نگرفته‌بود تا اینکه به‌دلیل پیشرفت روش‌های تجزیه کمی، مطالعات بیشتری در این زمینه صورت‌گرفت. براساس یک سیستم طبقه‌بندی، عناصر با مقادیر بسیار کم و کم‌مصرف در سیستم‌های زیستی، به‌صورت زیر طبقه‌بندی‌شده‌اند:

- عناصر با مقادیر بسیار کم قطعاً ضروری مانند بور، کبالت، مس، ید، آهن، منگنز، مولیبدن و روی.
- عناصر با مقادیر بسیار کم احتمالاً ضروری مانند کروم، فلوئور، نیکل، سلنیوم و وانادیوم.

- عناصر با مقادیر بسیار کم مؤثر در فیزیولوژی مانند برم، لیتیوم، سیلیس، قلع و تیتانیوم.

- عناصر با مقادیر بسیار کم مؤثر در فیزیولوژی که تفاوت‌هایی با عناصر فوق دارند مانند آلومینیوم، آرسنیک، کادمیوم، سزیم، گالیوم، ژرمانیوم، سرب، پلاتین، روبیدیوم، استرانسیوم تنگستن. عناصری مانند سرب و کادمیوم در غلظت‌های بسیار کم در رشد و نمو حیوان تأثیر مثبت دارند اگرچه در غلظت‌های نسبتاً متوسط در بافت‌های گیاهی به شدت مسموم‌کننده هستند، ازاین‌رو در مجموع مفهوم مفیدبودن آن‌ها مورد قبول همگان قرارنگرفته است.

- عناصر با مقادیر بسیار کم که در شرایط ویژه نقش مفیدی دارند مانند آنتیموان، باریم، بریلیوم، بیسموت، طلا، هافنیوم، ایندیوم، ایریدیوم، جیوه، نیوبیوم، اوسمیوم، پالادیوم، رنیوم، رودیوم، روتنیوم، اسکاندیوم، نقره، تانتالیوم، تلوریوم، تالیوم، ایتریوم، زیرکونیوم.

در مورد گیاهان، کمبود بعضی عناصر با مقادیر کم مانند بور، سبب از بین رفتن بعضی قسمت‌های آن یا حمله بیماری‌ها به گیاه می‌گردد. از طرفی حضور مقادیر بسیار کمی از بعضی عناصر، بیشتر از مقدار مشخصی می‌تواند موجب اختلالات فیزیولوژیکی در گیاهان شود مانند مس و بور.

آلودگی محیط نقش محوری در آلودگی مواد غذایی و فراورده‌های خوراکی دارد. تأثیر طولانی مدت فعالیت‌های بشر در خصوص آلودگی مواد غذایی، اکنون بیش از همیشه شناخته شده است؛ به‌ویژه فضولات انسانی و حیوانی به‌عنوان کود برای رشد و نمو گیاه استفاده شده و نهایتاً تأثیر زیادی در آلودگی محصولات غذایی خام به‌جامی‌گذارند. جهت بررسی و کنترل مقادیر بسیار کم عناصر چه به‌لحاظ حضور آن‌ها و چه به‌لحاظ بررسی و اطمینان از عدم وجود مقادیر بیش‌ازاندازه آن‌ها در محیط‌زیست و در نهایت آب و خوراک انسان، تجزیه مقادیر بسیار کم ضروری به‌نظر می‌رسد.

منابع آب سطحی برای انتقال قابل توجه مقادیر بسیار کم مواد آلی مستعد هستند، اما آب‌های زیرزمینی نیز ایمن نیستند، به‌خصوص چاه‌های کم‌عمق تأمین‌کننده آب که در بعضی مناطق به‌شدت در معرض نقل و انتقال مواد شیمیایی صنعتی هستند. در آب‌های سطحی، ترشحات گیاهی طبیعی ناشی از جلبک‌ها و قارچ‌ها باعث انتقال مواد بسیاری می‌گردند که سبب ایجاد طعم و بو می‌شوند. بعضی از این مواد شامل ترکیبات

حاوی گوگرد مانند دی‌متیل سولفید و مرکاپتان‌های مختلف شامل متیل مرکاپتان، ایزو پروپیل مرکاپتان و بوتیل مرکاپتان می‌باشند. تجزیهٔ مواد گیاهی باعث رهاسازی ترکیبات رنگی با مقاومت زیاد در برابر تجزیهٔ بیولوژیکی می‌شود. علاوه بر این، طبیعت واقعی اکثر مواد آزادشده در محیط ناشناخته است. مدفوع انسان، فاضلاب‌های خانگی و فضولات چهارپایان، حاوی مواد آلی مقاوم محلول است که در پساب خروجی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب باقی می‌مانند مگر اینکه، روش‌های تصفیهٔ پیشرفته به‌کارگرفته شوند. در فاضلاب انسانی، مواد آلی مقاوم محلول به‌طور گسترده از بخش غیرقابل‌جذب مواد غذایی و زائدات حاصل از عملکرد کلیه‌ها و کبد سرچشمه می‌گیرند. شواهدی در دسترس‌اند که نشان‌دهندهٔ اهمیت بهداشت عمومی آب‌های حاوی مواد آلی با مقادیر بسیار کم حاصل از مدفوع جانوران خونگرم و خونسرد است. نگرانی مهم از بابت وجود آلاینده‌های آلی با مقادیر بسیار کم، مربوط به‌آفت‌کش‌هاست که به‌طور وسیعی در فعالیت‌های کشاورزی و جنگلداری استفاده می‌شوند و نیز بی‌فیل‌های پلی‌کلرینه و انواع مختلفی از ترکیبات آلی هالوژنه است. در گذشته، علت نگرانی در این خصوص، تغلیظ ترکیبات مذکور در بافت بدن جانوران و گیاهان آبی و جانوران و تداخل با فرایندهای تولیدی آن‌ها بوده حال آنکه مهم‌ترین مشکل در حال حاضر ممکن است ناشی از مصرف جانوران آلوده به‌عنوان غذا باشد. ترکیبات آلی کلرینه به‌علت مقاومت آن‌ها به‌تجزیهٔ بیولوژیکی موردتوجه قرارگرفته‌اند. آلاینده‌های آلی مقاوم<sup>۱</sup> که همگی از مواد شیمیایی سنتزی هستند تمایل دارند که در بافت چربی باقی بمانند و به‌عبارتی لیپوفیل (چربی‌دوست) هستند. این ترکیبات به‌مقدار بیشتری در پستانداران دریایی یافت می‌شوند.

منبع آلودگی نسبتاً جدیدی از ترکیبات کلرینه، واکنش بین کلر مورد استفاده در گندزدایی فاضلاب‌ها با مواد آلی موجود در آب است. نه‌تنها منابع آب‌های سطحی، بلکه آب‌های زیرزمینی نیز در معرض آلودگی با مواد آلی در مقادیر بسیار کم هستند. حلال‌های کلرینه مثل تری‌کلرواتان، تتراکلرواتان، او‌او-۱-تری‌کلرو اتان و دی‌کلرو متان، ترکیبات ناشی از تجزیه مانند کلرید وینیل و نیز ترکیبات ناشی از هیدروکربن‌های نفتی، از زمرهٔ رایج‌ترین آلاینده‌های آلی در مقادیر بسیار کم هستند. دو گروه رایج از



آلاینده‌های آب‌های زیرزمینی در مقادیر بسیار کم، شامل حلال‌های کلرینه و هیدروکربن‌های آروماتیک هستند. ترکیبات اصلی آروماتیک که در آب‌های زیرزمینی یافت می‌شوند، عبارت‌اند از: بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن‌ها. انتشار آلاینده‌ها در مقادیر بسیار کم در هوا نیز موجب نگرانی روزافزونی شده‌است که پایش مستمر آن‌ها نیازمند توجه به روش‌های تجزیه مقادیر بسیار کم است.

## ۱-۱ نمونه‌گیری

نخستین و در بیشتر موارد، مهم‌ترین مرحله در هر اندازه‌گیری در شیمی تجزیه، نمونه‌گیری<sup>۱</sup> است که به‌ندرت موردتوجه قرار می‌گیرد. این امر ناشی از آن است که خطاهایی که در حین اندازه‌گیری رخ می‌دهند، در ادامه تصحیح نمی‌شوند. از آنجایی که در عمل، هر فرایند نمونه‌گیری قویاً با نگهداری و آماده‌سازی نمونه ارتباط دارد، توجه به دو فرایند دیگر نیز ضروری به‌نظر می‌رسد، بنابراین در این فصل به نمونه‌گیری، آماده‌سازی و نگهداری نمونه اشاره خواهد شد.

در متون شیمی تجزیه، اصطلاحاتی در مورد نمونه وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از:

- نمونه تک<sup>۲</sup>. نمونه‌ای از توده<sup>۳</sup> که تنها در یک نمونه‌گیری به‌دست‌آید.
- نمونه تصادفی. یک یا بیش از یک نمونه که به‌طور متوالی و در بازه زمانی کوتاهی گرفته شده باشند.
- نمونه خام، مخلوط یا کامپوزیت<sup>۴</sup>. طرح‌های مختلفی که از تجمع همه نمونه‌های تک جمع‌آوری شده باشند.
- نمونه واسط. تهیه شده به وسیله کاستن نمونه جمع‌آوری شده که آماده مورد آزمایش قرار گرفتن است.
- مجموعه نمونه<sup>۵</sup>. بخش‌هایی از نمونه که طی فرایند آماده‌سازی، انباشته می‌شوند و لازم است تا جدا نگهداری شوند.

---

1. Sampling  
2. Single Sample  
3. Bulk  
4. Composite  
5. Sample Set

- نمونه مورد تجزیه<sup>۱</sup>. محصول نهایی نمونه‌گیری و آماده‌سازی نمونه که برای مطالعات بیشتر در نظر گرفته شده است.
- انواع نمونه‌گیری عبارت‌اند از:
- نمونه‌گیری وابسته به زمان<sup>۲</sup>. نمونه‌های تک با حجم یکسان که در فواصل زمانی از پیش تعیین شده جمع‌آوری شده‌اند.
- نمونه‌گیری وابسته به جریان<sup>۳</sup>. نمونه‌های تک که در فواصل زمانی یکسان با حجم‌هایی متناسب با سرعت جریان متغیر تهیه می‌شوند.
- نمونه‌های سطحی. مجموع همه نمونه‌های تک که از سطح مثلاً آب راکد جمع‌آوری شده‌اند.
- نمونه‌های جمع‌آوری شده از عمق. مجموع همه نمونه‌های تک جمع‌آوری شده از مکانی یکسان و از اعماق مختلف مثلاً آب‌های راکد.
- نمونه‌گیری ایزوسیتیک<sup>۴</sup>. در سیستم‌های ناهمگن استفاده می‌شود (مانند رودخانه‌ها، لوله‌ها و کوره‌ها) جایی که نمونه‌گیری از میان یک لوله مکند صورت می‌گیرد که در آن سرعت در داخل لوله با جریان اصلی، یکسان است.

#### ۱-۱-۱ جنبه‌های مختلف نمونه‌گیری

نخستین موردی که در نمونه‌گیری باید به آن توجه شود، محل و موقعیت آن است. برای مثال در تجزیه مقادیر کم آلودگی آب به منظور یافتن منبع آلودگی، نباید مکان نمونه‌برداری را به وسیله ارزیابی‌های آماری انتخاب کرد، بلکه نمونه‌برداری باید به صورت سیستماتیک در نزدیکی منبع آلودگی انجام شود. اندازه، مقدار و حجم نمونه نیز باید مورد توجه قرار گیرد. مواد خام و فراورده‌ها باید برای تجزیه اجزاء تشکیل‌دهنده یا تعیین خلوص، نمونه‌گیری شوند. اندازه مقدار نمونه‌برداری شده می‌تواند گستره‌ای از چند گرم تا چند تن را در برگیرد. در هر حال، نمونه مورد استفاده در تجزیه باید تا حد امکان نشان‌دهنده میانگین ترکیب همه نمونه مورد تجزیه باشد. با توجه به اینکه چه چیزی اندازه گرفته می‌شود، نوع اندازه‌گیری به کار رفته و سطح

---

1. Analysis Sample  
2. Time-Dependent  
3. Flow-Dependent  
4. Isokinetic

آلاینده‌ها اندازه نمونه باید کافی باشد. در بیشتر موارد، تعداد نمونه‌هایی که مورد نیاز است بستگی به نوع مسئله دارد. تعداد ضروری نمونه‌های تک، به وسیله معادله زیر تعیین می‌شوند:

$$N = \left(\frac{ts}{L}\right)^2 \quad (1-1)$$

که در آن،  $t$  (۱/۹۸) برای سطح اطمینان ۹۵٪،  $s$  تخمینی از انحراف استاندارد میانگین حسابی همه مقادیری است که از اندازه‌گیری اولیه دست کم ۲۰ نمونه تک که کاملاً در شرایط یکسان اندازه‌گیری شده‌اند به دست آمده است و  $L$  آستانه عدم قطعیت<sup>۱</sup> نتایج است که برحسب درصد بیان می‌شود. زمان، مدت و بسامد نمونه‌گیری، جنبه‌هایی از نمونه‌گیری‌اند و هنگامی مؤثر می‌باشند که ماده مورد تجزیه در معرض تأثیر تغییرات وابسته به زمان قرارگیرد؛ یعنی، هنگامی که یک سیستم تحت جریان یا مسیری که واکنش‌ها پیشرفت می‌کنند مورد بررسی باشد. هرچند نهادهایی در بعضی کشورها تلاش کرده‌اند که استانداردهایی را برای زمان نمونه‌گیری ثبت کنند، ولی در عمل، این عامل توسط برنامه زمانی کار کارکنان تعیین می‌گردد. مدت نمونه‌گیری، بسته به استانداردهای موجود، با توجه به نوع نمونه تعیین می‌شود. بسامد نمونه‌گیری، هنگامی که نمونه‌گیری از پساب مورد نظر باشد، بستگی به شرایطی، از قبیل خطر مواد مضر در پساب دارد. در بعضی موارد، اندازه‌گیری پیوسته مورد نیاز است که در این صورت لازم است تا نمونه‌گیری و اندازه‌گیری به صورت خودکار انجام شود. در سیستم‌های ناهمگن چند فازی از قبیل ریزگردها، مه، سوسپانسیون‌ها، امولسیون‌ها، رسوبات و ...، مشکلات نمونه‌گیری افزایش می‌یابد.

### ۱-۱-۲ نمونه‌گیری از گازها

اجزاء تشکیل دهنده گازها و بخارات را می‌توان به وسیله جذب در یک مایع، جذب به روی سطح یک جامد، منجمد یا متراکم کردن یا پرکردن یک مخزن تخلیه شده، جمع‌آوری نمود. تفاوت بین گازها و بخارات آن است که دومی در دماهای عادی به صورت مایع وجود داشته و می‌تواند به آسانی متراکم شود. لوله‌های جذب سطحی

گاز، برای جمع‌آوری ترکیبات آلی فرار به‌کاربرده می‌شوند. یک جاذب منفرد یا چند جاذب ممکن است در لوله جاذب سطحی گاز به‌کاربرده شود. به‌محض آنکه مواد مورد تجزیه جمع‌آوری شدند، می‌توانند از جاذب استخراج شوند یا به‌طور حرارتی واجذب شوند. کیسه‌های نمونه هوا برای نمونه‌برداری راحت و مناسب گازها و بخارات در جایی که غلظت ماده مورد تجزیه بالاتر از حد آشکارسازی سیستم اندازه‌گیری است مناسب هستند. این کیسه‌ها معمولاً از جنس تفلون ساخته می‌شوند. عموماً نباید بیشتر از ۸۰٪ گنجایش کیسه پر شده باشد. نمونه‌های جمع‌آوری شده نباید به‌وسیله حمل و نقل هوایی حمل شوند مگر اینکه در یک هواپیمای دارای دستگاه تهویه مقاوم در مقابل فشار هوا، حمل و انتقال داده شوند.

### ۱-۳ نمونه‌گیری از مایعات

از محلول‌های مایع همگن نسبتاً راحت می‌توان نمونه‌برداری کرد، به‌شرط اینکه بتوان با استفاده از همزن یا پره‌های مخلوط‌کن، ماده را کاملاً مخلوط نمود. پس از مخلوط‌شدن به‌حد کافی، می‌توان نمونه‌ها را از بالا و پایین ظرف برداشت کرد و در یک ظرف که مجدداً به‌دقت مخلوط می‌شوند ترکیب نمود. از مخلوط مذکور، نمونه نهایی برای تجزیه برداشته می‌شود.

### ۱-۴ نمونه‌گیری از جامدات ناهمگن

برای دست‌یافتن به نمونه‌ای که نماینده‌ای از کل باشد از توده‌ای از جامدات ناهمگن باید به این ترتیب عمل کرد: (۱) نمونه‌ای بزرگ برداشته شود. (۲) نمونه بزرگ به یک نمونه نماینده به اندازه آزمایشگاهی کاهش داده شود. هنگامی که قرار است از توده‌های بسیار بزرگ نمونه‌برداری شود، با مخروط‌سازی و چهار بخش کردن (شکل ۱-۱) یا روش روی هم ریختن و چهار بخش کردن می‌توان به نمونه‌ای بزرگ دست‌یافت. در روش نخست، اولین نمونه به شکل مخروط درمی‌آید و نمونه بعدی روی رأس مخروط ریخته می‌شود. سپس، نتیجه حاصل مخلوط و پخ می‌شود و مخروط جدیدی ساخته می‌شود. از آنجاکه در هر مرحله پیاپی نمونه افزوده و مخروط از نو ساخته می‌شود، کل نمونه کاملاً مخلوط و مخروط جدید پیش از افزایش نمونه‌ای دیگر تشکیل می‌شود. پس از اینکه تمام نمونه‌ها با مخروط‌سازی مخلوط شدند، نمونه حاصل