

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه پیام نور
دانشکده علوم پایه
مرکز ساری

پایان نامه:

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد
رشته شیمی تجزیه
گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

استفاده از روش میکرو استخراج مایع- مایع پخشی در استخراج، پیش تغلیظ و
اندازه گیری نیکل در نمونه های آبی

زینب چمانی جوجاده

استاد راهنما:

دکتر ریحانه راهنما

استاد مشاور:

دکتر محمد رضا جمالی

شهریور ۱۳۹۰

تقدیم به:

شهدای سرزمین عزیزمان ایران به خصوص عموی عزیزم،

پدر و مادر دلسوز و فداکارم که در تمامی مراحل زندگی یار و یاورم بودند و هستند،

و همسر عزیزم که پیوسته حامی ام بوده و سختی های زیادی را به خاطر من متحمل شده،

باشد که ذره ای از دریای محبت جوشانشان را جبران کرده باشم.

تقدیر و تشکر:

حمد و سپاس خدایی را که مجال آن را داد تا بتوانم این رساله را به اتمام برسانم.

با سپاس و قدردانی فراوان از زحمات بی شائبه و همراهی بی دریغ سرکار خانم دکتر ریحانه راهنما که امر راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند و نظرات و راهنمایی های ارزشمند ایشان همواره یاریگر بنده بود.

با تشکر از همکاری استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمد رضا جمالی که امر مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند.

با تشکر و سپاس از جناب آقای دکتر علی میرابی که امر داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند. از جناب آقای دکتر بهرامی فر، جناب آقای دکتر معینی و جناب آقای دکتر ارشدی که افتخار شاگردی این بزرگان را در این مقطع تحصیلی داشته ام، کمال تشکر را دارم و از خداوند متعال برای این عزیزان توفیق روز افزون را خواهانم.

و در پایان از کلیه عزیزانی که مرا در تهیه و تدارک این رساله یاری نمودند، سپاسگذارم.

چکیده

در این کار تحقیقاتی از روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی به دلیل خصوصیات ویژه ای همچون سادگی، سرعت، کارایی بالا و کم هزینه بودن جهت جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر خیلی کم یون نیکل در نمونه های آبی و اندازه گیری آن به روش اسپکتروفتومتری مرئی-فرابنفش استفاده شده است.

جهت استخراج یون نیکل و تبدیل آن به یک گونه آب گریز از عامل کمپلکس دهنده ۲'و۲- فوریل دی اکسیم استفاده گردید.

پارامترهای مؤثر بر استخراج از قبیل اثر pH، غلظت لیگاند، نوع و حجم حلال استخراج کننده و پخش کننده و اثر نمک جهت رسیدن به راندمان استخراج بالا مورد بررسی قرار گرفتند و سرانجام با بهترین شرایط پیش تغلیظ و تنظیمات دستگاهی تأثیر مزاحمت برخی از یون ها بر راندمان کار مورد مطالعه قرار گرفت.

تحت شرایط بهینه، فاکتور تغلیظ ۲۵، حد تشخیص ۰/۶ میکرو گرم بر لیتر و محدوده خطی ۱۸۰-۵ میکرو گرم بر لیتر با استفاده از ۵ میلی لیتر نمونه به دست آمد.

روش پیشنهادی به طور موفقیت آمیزی برای اندازه گیری یون نیکل در نمونه های آبی مختلف مورد استفاده قرار گرفت.

واژگان کلیدی

میکرو استخراج مایع-مایع پخشی، نیکل، استخراج، پیش تغلیظ، اندازه گیری، نمونه های آبی

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: اصول میکرو استخراج مایع - مایع پخشی	
۱-۱- لزوم آماده سازی نمونه.....	۲
۲-۱- روش های متداول میکرو استخراج.....	۴
۳-۱- تاریخچه ی میکرو استخراج مایع - مایع پخشی.....	۷
۴-۱- اصول روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی.....	۱۱
۵-۱- مراحل میکرو استخراج مایع - مایع پخشی.....	۱۳
۶-۱- عوامل مؤثر بر کارایی (بازده) میکرو استخراج مایع - مایع پخشی.....	۱۴
۱-۶-۱- نوع حلال استخراج کننده.....	۱۴
۲-۶-۱- نوع حلال پخش کننده.....	۱۵
۳-۶-۱- حجم حلال استخراج کننده.....	۱۵
۴-۶-۱- حجم حلال پخش کننده.....	۱۵
۵-۶-۱- زمان استخراج.....	۱۶
۶-۶-۱- قدرت یونی.....	۱۶
۷-۶-۱- سرعت و زمان سانتریفوژ.....	۱۶
۷-۱- روابط تئوری میکرو استخراج مایع - مایع پخشی.....	۱۷
۸-۱- ویژگی های حلال استخراج کننده و پخش کننده.....	۱۹

عنوان	صفحه
۱-۸-۱- ویژگی های حلال استخراج کننده.....	۱۹
۲-۸-۱- ویژگی های حلال پخش کننده.....	۲۱
۹-۱- نمونه های قابل استخراج به روش میکرو استخراج مایع- مایع پخشی.....	۲۱
۱۰-۱- سازگاری روش با تکنیک های دستگاهی.....	۲۲
۱۱-۱- مقایسه روش میکرو استخراج مایع- مایع پخشی با روش های مشابه.....	۲۳
۱۲-۱- مقایسه تکنیک میکرو استخراج مایع- مایع پخشی با میکرو استخراج با فاز مایع.....	۲۵
۱۳-۱- محدودیت ها و روند آینده ی روش میکرو استخراج مایع- مایع پخشی.....	۲۶
۱۴-۱- ترکیب روش میکرو استخراج مایع- مایع پخشی با دیگر تکنیک های استخراج.....	۲۸
۱-۱۴-۱- ترکیب میکرو استخراج مایع- مایع پخشی با کروماتوگرافی گازی.....	۲۸
۲-۱۴-۱- ترکیب میکرو استخراج مایع- مایع پخشی با کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا.....	۲۸

فصل دوم: خواص و روش های اندازه گیری و پیش تغلیظ نیکل

۱-۲- مقدمه، نیکل.....	۳۱
۲-۲- مضرات مواجهه با نیکل.....	۳۴
۳-۲- روش های جداسازی و پیش تغلیظ نیکل.....	۳۵
۱-۳-۲- تیتراسیون با اتیلن دی آمین تترا استیک اسید.....	۳۵
۲-۳-۲- وزن سنجی.....	۳۶
۳-۳-۲- کروماتوگرافی.....	۳۷

عنوان	صفحه
۴-۳-۲- استخراج مایع - مایع.....	۳۷
۵-۳-۲- استخراج با فاز جامد.....	۳۸
۶-۳-۲- میکرو استخراج با فاز مایع.....	۳۹
۷-۳-۲- هم رسوبی.....	۳۹
۸-۳-۲- استخراج به روش نقطه ابری.....	۴۰
۴-۲- روش های اندازه گیری نیکل.....	۴۰

فصل سوم: مواد، دستگاه های مورد نیاز و روش کار میکرو استخراج مایع - مایع

پبخشی (روش تحقیق)

۱-۳- خلاصه.....	۴۳
۲-۳- ویژگی های لیگاند.....	۴۳
۳-۳- مواد و دستگاه های مورد نیاز.....	۴۴
۱-۳-۳- تهیه ی محلول ها و استاندارد ها.....	۴۴
۲-۱-۳-۳- تهیه محلول استاندارد نیکل.....	۴۵
۳-۱-۳-۳- تهیه بافر آمونیاک با $pH=9$ و غلظت یک مولار.....	۴۵
۴-۱-۳-۳- تهیه ی محلول ۰/۰۱ مولار از لیگاند ۲' و ۲- فوریل دی اکسیم.....	۴۵
۵-۱-۳-۳- تهیه ۲۵ میلی لیتر محلول نمک پتاسیم نترات، ۲ مولار.....	۴۶
۶-۱-۳-۳- تهیه محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از نمک ها در مرحله ی تعیین مزاحمت ها.....	۴۶

عنوان	صفحه
۲-۳-۳- دستگاه ها.....	۴۶
۴-۳- روش کار میکرو استخراج مایع- مایع پخشی.....	۴۷
فصل چهارم: تجزیه و تحلیل داده ها و نتیجه گیری	
۱-۴- بررسی عوامل مؤثر بر استخراج.....	۴۹
۱-۱-۴- اثر pH.....	۴۹
۲-۱-۴- اثر غلظت لیگاندها.....	۵۰
۳-۱-۴- اثر نوع حلال استخراج کننده.....	۵۱
۴-۱-۴- اثر حجم حلال استخراج کننده (کلروفرم).....	۵۲
۵-۱-۴- اثر نوع حلال پخش کننده.....	۵۳
۶-۱-۴- اثر حجم حلال پخش کننده (اتانول).....	۵۴
۷-۱-۴- اثر قدرت یونی.....	۵۵
۸-۱-۴- اثر زمان استخراج.....	۵۷
۹-۱-۴- اثر سرعت سانتریفوژ.....	۵۸
۱۰-۱-۴- اثر زمان سانتریفوژ.....	۵۹
۱۱-۱-۴- بررسی مزاحمت ها.....	۶۰
۲-۴- ارقام شایستگی روش.....	۶۱
۱-۲-۴- محدوده ی خطی.....	۶۱

صفحه	عنوان
۶۲.....	۴-۲-۲- حد تشخیص.....
۶۲.....	۴-۲-۳- دقت روش.....
۶۳.....	۴-۳- اندازه گیری نیکل در نمونه آب های حقیقی به روش میکرو استخراج مایع- مایع پخشی.....
۶۵.....	۴-۴- بحث و نتیجه گیری.....
۶۶.....	۴-۵- پیشنهادات برای کارهای آینده.....
۶۷.....	منابع و مأخذ.....
۷۰.....	چکیده انگلیسی.....

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۶۰.....	جدول ۴-۱- حد مزاحمت برای یونهای فلزی در اندازه گیری نیکل.....
۶۳.....	جدول ۴-۲- برخی از پارامترهای تجزیه ای در اندازه گیری نیکل.....
۶۴.....	جدول ۴-۳- استخراج و اندازه گیری نیکل در نمونه های آبی.....

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۴۴.....	۱-۳- ساختار ۲ و ۲- فوریل دی اکسیم.....

فهرست نمودارها

عنوان	صفحه
نمودار ۴-۱- اثر pH بر راندمان استخراج نیکل.....	۴۹
نمودار ۴-۲- اثر غلظت لیگاند ۲'و ۲- فوریل دی اکسیم بر راندمان استخراج نیکل.....	۵۰
نمودار ۴-۳- اثر نوع حلال استخراج کننده بر راندمان استخراج نیکل.....	۵۲
نمودار ۴-۴- اثر حجم حلال استخراج کننده بر راندمان استخراج نیکل.....	۵۳
نمودار ۴-۵- اثر نوع حلال پخش کننده بر راندمان استخراج نیکل.....	۵۴
نمودار ۴-۶- اثر حجم حلال پخش کننده بر راندمان استخراج نیکل.....	۵۵
نمودار ۴-۷- اثر افزایش نمک بر راندمان استخراج نیکل.....	۵۶
نمودار ۴-۸- اثر زمان استخراج بر راندمان استخراج نیکل.....	۵۷
نمودار ۴-۹- اثر سرعت سانتریفوژ بر راندمان استخراج نیکل.....	۵۸
نمودار ۴-۱۰- اثر زمان سانتریفوژ بر راندمان استخراج نیکل.....	۵۹
نمودار ۴-۱۱- منحنی کالیبراسیون.....	۶۱

فصل اول

اصول میکرو استخراج مایع - مایع پخشی

۱-۱- لزوم آماده سازی نمونه

امروزه روش های جداسازی، تفکیک گونه های موجود در بافت های مختلف از گازها گرفته تا ماکرو مولکول های بیولوژیکی را با تشخیص در حد فمتو^۱ گرم و پایین تر مقدور ساخته اند. با این وجود کل فرآیند تجزیه ای متأثر از مرحله آماده سازی نمونه می باشد و چنانچه این مرحله به صورتی مناسب انجام نشود نتایج دلخواه حاصل نخواهد شد. آماده سازی نمونه، شامل تبدیل بافت یک نمونه حقیقی به حالتی است که برای تجزیه یا تکنیک جداسازی و یا روش های دیگر مناسب باشد. بر مبنای تحقیقی که در سال ۱۹۹۱ انجام پذیرفت معلوم شد که مرحله آماده سازی نمونه حدود، دو سوم از حجم فرآیند تجزیه ای را در بر می گیرد.

به طور کامل آماده سازی نمونه به منظور تحقق اهداف زیر صورت می گیرد [۱]:

- خارج سازی مزاحمت های بالقوه (برای مراحل جداسازی و اندازه گیری) از نمونه به منظور افزایش گزینش پذیری روش.

- در صورت لزوم تبدیل گونه به شکلی که برای جداسازی یا شناسایی مناسب تر باشد.

- مهیا نمودن روش تکرار پذیر و قوی که مستقل از تغییرات در بافت نمونه باشد.

اساسی ترین روش آماده سازی نمونه، فرآیند استخراج می باشد که به منظور جدا کردن و پیش تغلیظ مقادیر کم گونه از بافت نمونه (جامد- مایع- گاز) به کار می رود. روش استخراجی ایده آل روشی است که سریع، ساده، تکرارپذیر و ارزان بوده، بازیابی کمی گونه های مورد نظر را بدون از دست دادن یا تخریب آنها ممکن سازد، از گزینش پذیری بالایی برخوردار باشد، ضایعات

کمی داشته باشد و استفاده از حلال در آن به حداقل مقدار برسد، به علاوه از قابلیت اتوماسیون و استفاده به صورت پیوسته با سیستم های آنالیزی برخوردار باشد، در نهایت نیازی به تغلیظ و کاهش حجم فاز استخراجی نداشته باشد. روش های استخراج کلاسیک [۲] شامل استخراج با سوکسله^۱ از نمونه های جامد، استخراج مایع-مایع^۲ از نمونه های محلول، استخراج با جاذب کربن فعال و حلال آلی از نمونه های گازی، مستلزم مصرف مقدار زیادی حلال با درجه ی خلوص بالا می باشد. که علاوه بر هزینه و سمیت زیاد از انتخابگری کمی برخوردار است. به علاوه در طی مرحله ی استخراج، مقادیر بالایی از حلال آلی وارد اتمسفر می گردد که علاوه بر تأثیر ناخوشایند روی سلامت انسان و سایر جانداران باعث تشکیل مه دود شیمیایی و ایجاد حفره در لایه ازن می گردد. بر این اساس تحقیقات پیرامون روش های استخراجی جایگزین از جمله استخراج با فاز جامد^۳، استخراج با سیال فوق بحرانی^۴، استخراج با سیال تحت فشار^۵ سریعاً گسترش یافت و با توسعه ی تحقیقات در این زمینه، روش های استخراجی عاری از حلال و روش های جدید از جمله میکرو استخراج با فاز جامد^۶ و میکرو استخراج با حلال^۷ ابداع گشت.

1-Soxhlet

2-Liquid-Liquid Extraction (LLE)

3-Solid Phase Extraction (SPE)

4-Supercritical Fluid Extraction (SFE)

5-Pressurized Fluid Extraction (PFE)

6-Solid Phase Micro Extraction (SPME)

7-Solvent Micro Extraction (SME)

۱-۲- روش های متداول میکرو استخراج

استخراج مایع- مایع بر اساس توزیع آنالیت به نسبت معین و تعادلی بین دو حلال غیر قابل امتزاج می باشد که معمولاً یکی آب و دیگری یک حلال آلی است. اما اکثر نقص ها مثل شکل گیری امولسیون ها در آب، استفاده زیاد از نمونه و حلال های آلی سمی و تولید مقدار زیاد از آلوده کننده ها باعث می شود که روش استخراج مایع- مایع گران و زمان بر باشد.

فرآیند دیگری از آماده سازی نمونه استخراج فاز جامد می باشد که حلال کمتری را نسبت به روش استخراج مایع- مایع به کار می برد و کاربرد آن می تواند قابل توجه باشد [۳]. استخراج فاز جامد می تواند به طور خودکار عمل کند اما مستلزم هزینه اضافی و پیچیده می باشد. تلاش های اساسی زیادی در دو دهه ی گذشته برای اقتباس روش های جدید آماده سازی نمونه و صرفه جویی زمان و نیروی کار به عمل آمده است. مینیاتور سازی یک عامل اصلی و کلیدی در پیگیری این اهداف بوده است.

برای اولین بار میکرو استخراج با فاز جامد توسط پائولیزین^۱ و همکارش بر اساس اصول خاصی تعریف گردید. پائولیزین [۴] و همکارش کارهایی را برای روش های میکرو استخراج در شیمی تجزیه انجام داده اند که با این روش، آنالیت هدف با قطبیت متوسط و پایین از نمونه های آبی و گازی با یک فیبر جامد استخراج می شود. این یک روش ساده می باشد و می تواند به طور خودکار عمل کند. اما فیبر های روکش (اندود شده) گران می باشند [۶و۵].

میکرو استخراج فاز مایع^۱ حالت کوچک شده ی استخراج مایع- مایع است که در اواسط تا اواخر سال ۱۹۹۰ پدیدار شده است [۸و۷]. همانطور که نام آن یعنی میکرو استخراج فاز مایع نشان می دهد تنها چند میکرو لیتر از حلال برای استخراج آنالیت از نمونه های آبی مورد نیاز است در حالی که در استخراج مایع- مایع بیش از صدها میلی لیتر حلال مورد نیاز است [۹].

میکرو استخراج برپایه قطره واحد^۲ به عنوان یک نمونه کوچک شده حلال، بر اساس میکرو استخراج فاز مایع توسعه می یابد. حلال بسیار کمی نیاز دارد [۱۰و۱۱]. از معایب این روش می توان به مواردی نظیر: شکل گیری حباب هوا و استخراج وقت گیر اشاره کرد [۱۲و۱۳].

به عنوان یک راه حل برای پیشرفت و ثبات و قابلیت اطمینان، میکرو استخراج فاز مایع با کمک فیبر توخالی^۳، توسط پدerson و بجرگاد^۴ بر اساس میکرو استخراج فاز مایع معرفی شد. میکرو استخراج فاز مایع با کمک فیبر توخالی، استخراج و تغلیظ آنالیت را از نمونه های پیچیده در یک روش ساده و ارزان نشان می دهد. استفاده از فیبرهای توخالی امکان حفاظت از فاز استخراج را فراهم می کند و از این رو آنالیز نمونه های آلوده نیز امکان پذیر است [۱۴]. به طور کلی، بازده استخراج به دست آمده از طریق میکرو استخراج فاز مایع با کمک فیبر توخالی بالاتر از میکرو استخراج قطره واحد می باشد.

1-Liquid Phase Micro Extraction (LPME)

2-Single Drop Micro Extraction (SDME)

3-Hollow Fiber-Liquid Phase Micro Extraction (HF-LPME)

4-Pedersen and Bjergaard

اخیراً حالت جدیدی از میکرو استخراج فاز مایع بر اساس جامد سازی قطرات کوچک شناور^۱ ایجاد شده است [۱۵و۱۶]. در این روش، نگه دارنده های مخصوص مثل نوک سوزن میکرو سرنگ و فیبرهای توخالی برای نگه داشتن قطرات حلال به منظور استفاده از حلال های آلی با چگالی کم و نقطه ذوب مناسب نیاز نمی باشد. ترکیب سیستم میکرو استخراج و فراصوت، یک روش تغلیظ مؤثر جهت تشکیل امولسیون را فراهم می کند که برای تعیین آنالیت ها در سطوح بسیار ناچیز مناسب می باشد. این روش توسط رگیورو^۲ و همکارانش توسعه یافت [۱۷].

میکرو استخراج مایع- مایع پخشی توسط دکتر اسدی و همکارانش در سال ۲۰۰۶ میلادی معرفی شده است. که بر اساس سیستم های حلال سه گانه می باشد. این روش ساده، سریع و بر اساس استفاده از حلال استخراج کننده و پخش کننده مناسب می باشد. زمانی که ترکیب مناسبی از حلال استخراج کننده و پخش کننده به نمونه تزریق می شود یک آشفستگی در محلول نمونه ایجاد می شود که این آشفستگی منجر به شکل گیری قطرات بسیار ریز حلال استخراج کننده می شود که در کل نمونه ی آبی پراکنده می شود. بعد از شکل گیری حالت ابری، سطح منطقه بین حلال استخراج کننده و نمونه ی آبی بسیار بزرگ می شود از این رو تعادل به سرعت اتفاق می افتد و در نتیجه زمان استخراج بسیار کوتاه است. بعد از تفکیک محلول ابری، حلال آلی حاوی آنالیت در انتهای لوله مخروطی تجمع پیدا می کند. فواید دیگر روش میکرو استخراج مایع- مایع پخشی شامل: سادگی عملکرد، سرعت بالا، هزینه کم و فاکتور تغلیظ بالا می باشد.

1-Liquid Phase Micro Extraction-Solidification of Floating Organic Droplet (LPME-SFO)

2-Regueiro

۱-۳- تاریخچه ی میکرو استخراج مایع- مایع پخشی

در سال ۱۳۸۵ ه.ش (۲۰۰۶ میلادی) بود که دکتر اسدی و همکارانش در دانشگاه علم و صنعت ایران موفق به ابداع یک تکنیک جدید از میکرو استخراج شدند [۱۸]. این تکنیک که تاکنون بسیار توسعه یافته است، بر اساس سیستم های سه جزئی حلال بنا شده است و تا به حال برای استخراج و اندازه گیری بسیاری از آنالیت ها در مقادیر ناچیز به کار گرفته شده است [۱۹ و ۲۰]. به طور کلی مراحل انجام میکرو استخراج مایع- مایع پخشی به این صورت است که در ابتدا یک محلول همگن از حلال آلی استخراج کننده و حلال آلی پخش کننده با نسبتی معین تهیه می گردد. سپس مقدار مشخصی از این محلول به کمک یک سرنگ به سرعت به درون محلول آبی حاوی آنالیت تزریق می گردد. در نتیجه محلول کدر (ابری) می شود که این کدورت به علت پخش ذرات ریز حلال استخراج کننده در درون محلول آبی می باشد.

این مخلوط تا حدود زیادی پایدار می باشد و می تواند ساعت ها به همین حالت باقی بماند. سپس این حلال های آلی که نسبت به آب سنگین تر می باشند، ته نشین می گردند. در نهایت این فاز ته نشین شده که حاوی آنالیت نیز می باشد، جهت آنالیز با روش های دستگاهی مورد استفاده قرار می گیرد.

فرآیند دیگری از میکرو استخراج مایع- مایع پخشی که میکرو استخراج مایع- مایع پخشی با جامد سازی قطره آلی شناور^۱ نام داشت توسط لئونگ^۲ و هوانگ^۳ برای سنجش ترکیبات آلی معرفی

1- Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction– Solidification of Floating Organic (DLLME-SFO)

2-Leong

3-Huang