

چکیده

روشی جدید برای پیش تغلیظ مقادیر ناچیز یون‌های فلزی مس، نیکل و کبالت بعد از تشکیل کمپلکس با لیگاندهای ایندان-۱ و ۲ و ۳-تری آن ۱ و ۲-دی اکسیم و n-هیدروکسی هگزان آمید به روش استخراج فاز جامد با ستون حاوی سیلیکاژل، توسعه یافته است. در این روش پارامترهایی از قبیل pH محلول نمونه، مقدار لیگاند، نوع و حجم شوینده، حجم رسوخ ستون و اثر ماتریس نمونه بر میزان استخراج، مورد بررسی قرار گرفته است.

ارقام شایستگی روش از جمله انحراف استاندارد نسبی روش (R.S.D)^۱ در غلظت 50 ng ml^{-1} به ترتیب ۳/۸؛ ۳/۲؛ ۴/۵٪، حد تشخیص روش (LOD)^۲ با استفاده رابطه ۳۵ به ترتیب $1/5 \text{ ng ml}^{-1}$ ؛ ۲/۲؛ ۲/۴ و گستره خطی به ترتیب $5-3000$ ؛ $5-2000$ ؛ $5-1500$ ng ml⁻¹ برای یون‌های مس، نیکل و کبالت بدست آمد.

صحت روش با استفاده از افزایش مقادیر مشخصی از آنالیت (بعد از رسم منحنی کالیبراسیون) حین تعیین مقادیر ناچیز یون‌های فلزی مذکور در نمونه‌های حقیقی (آب لوله‌کشی، آب معدنی و آب باران) مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که روش مذکور دارای صحت بالا و خوبی می‌باشد.

پارامترهای موثر در سیستم تزریق در جریان از قبیل سرعت عبور محلول نمونه، سرعت و مدت زمان شویش مورد بررسی و بهینه گردید. پیش تغلیظ آنالیت به شیوه پیوسته می‌تواند جهت اندازه-گیری ضریب بهبود (E.F)^۳ که از روی نسبت میزان شیب منحنی کالیبراسیون قبل و بعد از پیش تغلیظ محاسبه می‌گردد، بدست آید که برای یون‌های مس، نیکل و کبالت به ترتیب ۳۰/۲، ۲۷/۲ و ۲۴/۵ و همچنین انحراف استاندارد نسبی روش در غلظت 50 ng ml^{-1} به ترتیب ۲/۸، ۲/۰ و ۱/۷

¹ Relative Standard Deviation

² Limit of detection

³ Enrichment Factor

بدست آمد. این روش به طور گسترده برای تعیین مقدار یون‌های فلزی در نمونه‌های آبی بکار برده می‌شود.

مطالعاتی بر روی توانایی سیلیکا در جذب و بازداری مقادیر ناچیز یون‌های فلزی مورد مطالعه انجام گرفت و نتایج نشان داد که سیلیکا به تنهایی قادر به نگهداری یون‌های فلزی بر روی خود نمی‌باشد.

در پایان، جاذبی اصلاح شده بر اساس نشاندن لیگاند ایندان-۱ و ۲ و ۳-تری آن ۱ و ۲-دی اکسیم بر روی سطح آلومینا پوشیده شده با سورفکتانت (سدیم دودسیل سولفات) برای پیش تغلیظ همزمان یون‌های مس، نیکل و کبالت در نمونه‌های سنتزی و حقیقی تهیه شد. پارامترهایی از قبیل سرعت عبور محلول نمونه، سرعت و زمان شویش مورد بررسی و ارقام شایستگی روش تعیین شد. همچنین ظرفیت جذب برای یون‌های مس، نیکل و کبالت به ترتیب ۲/۴۸، ۲/۲۱ و ۲/۱۹ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد.

۱-۱ شیمی مس و کاربردها

مس یک عنصر شناخته شده در طبیعت، صنعت و همچنین در سیستم‌های بیولوژیکی است، این عنصر یک ماده مغذی برای همه گیاهان و حیوانات می‌باشد [۱]. مس جزء اولین فلزاتی بوده که مورد استفاده انسان واقع گردیده است و بدلیل برخورداری از خواص فیزیکی، شیمیایی، الکتریکی و مکانیکی فوق العاده، جزء عناصر بسیار سودمند محسوب می‌گردد. خواص فیزیکی و شیمیایی مس در جدول ۱-۱ نشان داده شده است.

جدول ۱-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی مس [۲]

۲۹	عدد اتمی
۶۳/۵۴۶ (gr)	جرم اتمی
۸/۹۶ (gr/cm ³)	چگالی
۱۰۸۳ (°C)	نقطه ذوب
۲۵۹۵ (°C)	نقطه جوش

شاید بتوان مهمترین ترکیب مس را سولفات مس پنج آبه معرفی نمود. این ترکیب که اکثرا تحت عنوان کات کبود شناخته می‌شود، منبعی مهم برای تهیه سایر ترکیبات مس (II) بوده و برای آبکاری نیز استفاده می‌شود. مصارف ترکیبات مس در کشاورزی به منظور قارچ‌کشی و حشره‌کشی است. ضمنا از ترکیبات مس به عنوان رنگدانه‌ها، تثبیت کننده در رنگرزی و پیل‌های الکتریکی استفاده می‌شود.

۱-۱-۲ برخی روش‌های اندازه‌گیری مس

از آن جایی که مس می‌تواند سمی بوده و برای بعضی از میکروارگانیزم‌های زنده مضر و حتی کشنده باشد، لذا تعیین مقادیر آن بسیار مهم و ضروری است زیرا غلظت‌های بیشتر از $1 \mu\text{g/mL}$ از مس در آب آشامیدنی می‌تواند سبب تلخ شدن مزه آن و آسیب رساندن به کبد شود. غلظت مس در آب‌های آشامیدنی معمولاً کمتر از $10^{-2} \mu\text{g/mL}$ و در آب‌های رودخانه و دریاچه به طور میانگین $10 \mu\text{g/mL}$ است [۳]. غلظت مس در آب‌های زیر زمینی به طور میانگین $5 \times 10^{-3} \mu\text{g/mL}$ و در بعضی از آب‌های زیر زمینی دارای مقادیر بالاتر از $2/8 \mu\text{g/mL}$ بوده که بیشتر از مقدار استاندارد برای آب‌های آشامیدنی است [۴].

عمومی‌ترین روش‌های اندازه‌گیری مس عبارتند از:

۱- روش طیف سنجی جذب و نشر اتمی: اندازه‌گیری مس با روش طیف سنجی جذب اتمی^۱ در شعله استیلن-هوا در طول موج $324/7 \text{ nm}$ و رنج غلظتی $2-8 \text{ ppm}$ انجام می‌شود. اندازه‌گیری آن در مقادیر بسیار کم با روش طیف سنجی جذب اتمی با کوره گرافیتی (GFAAS)^۲ امکان پذیر است. در صورت کم بودن حجم نمونه، روش GFAAS بیشترین کاربرد را دارد. نشر اتمی با پلاسمای جفت شده القایی (ICP)^۳ تکنیک دیگری است که مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجا که حجم نمونه به کار رفته در این روش زیاد و در حد میلی‌لیتر است، طبیعی است که با این روش نمی‌توان مقادیر کم مس (در حد میکرولیتر) را اندازه‌گیری کرد.

۲- روش وزن سنجی^۴: در این روش به کمک یک عامل رسوب دهنده مس را رسوب می‌دهند و سپس رسوب حاصل را پس از خشک کردن توزین می‌نمایند. عامل رسوب دهنده برای مس (I)، آمونیوم-

¹ Atomic Absorption Spectrometry

² Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy

³ Inductively Coupled Plasma

⁴ Gravimetric Analysis

تیوسیانات می‌باشد و رسوب حاصل تیوسیانات مس (CuSCN) است که پس از خشک کردن در دمای $110-120$ درجه سانتی‌گراد توزین می‌شود.

۳- روش‌های تیتراسنجی^۱: روش‌های تیتراسنجی دسته گسترده‌ای از روش‌های اندازه‌گیری هستند که شامل تیتراسیون‌های کمپلکسومتری، پتانسیومتری، کولومتری، آمپرومتری و اسپکترومتری می‌باشند. مهم‌ترین عامل کمپلکس‌کننده در روش‌های کمپلکس‌سنجی EDTA^۲ است که در مورد مس نیز قابل کاربرد است. در روش‌های پتانسیومتری از الکترودهای یون‌گزین مس استفاده می‌شود و در روش اسپکترومتری از محلول EDTA در pH حدود $2/4$ به عنوان تیتراکننده استفاده می‌شود و اندازه‌گیری در طول موج 745 nm انجام می‌شود که کمپلکس تشکیل شده در این طول موج ضریب جذب مولی بزرگتری نسبت به محلول مس تنها دارد.

۱-۲ شیمی نیکل و کاربردها

نیکل در بسیار از صنایع و تولیدات از جمله ورقه‌های فولادی، مغناطیس‌ها، سکه‌ها، باتری‌های قابل شارژ، آبکاری فلزات و به عنوان لایه سبز رنگ در شیشه‌ها و غیره بکار می‌رود. از آن جایی که سنگ معدن‌های حاوی نیکل به آسانی با سنگ معدن‌های نقره اشتباه گرفته می‌شوند، لذا دانستن ویژگی‌های این فلز الزامی است. نیکل فلزی است به رنگ سفید که اولین بار در سال ۱۷۵۱ توسط اکسل کرونشند متالورژیست سوئدی به صورت خالص جدا گردید ولی به صورت آلیاژ با مس از زمان‌های قدیم به کار می‌رفته است [۵]. این فلز در اولین تناوب عناصر واسطه به عنوان یکی از سه فلز فرو مغناطیس در گروه VIII عناصر واسطه بعد از آهن و کبالت با آرایش الکترونی $4s^2 3d^8$ قرار دارد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نیکل در جدول ۱-۲ آورده شده است.

¹ Titrimetric analysis

² Ethylene Diamin Tetra Aceticacid

جدول ۲-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی نیکل [۶]

۲۸	عدد اتمی
۵۸/۷۱ (gr)	جرم اتمی
۸/۰۹ (gr/cm ³)	چگالی
۱۴۵۳ (°C)	نقطه ذوب
۲۷۳۰ (°C)	نقطه جوش

۳-۱ شیمی کبالت و کاربردها

کبالت فلزی سفید رنگ، سخت و براق با علامت اختصاری Co است. که همراه با آهن و نیکل در گروه VIII عناصر واسطه در جدول تناوبی با آرایش الکترونی $4s^2 3d^7$ قرار دارد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کبالت در جدول ۳-۱ آورده شده است.

جدول ۳-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی کبالت [۷]

۲۷	عدد اتمی
۵۸/۹۳ (gr)	جرم اتمی
۸/۹ (gr/cm ³)	چگالی
۱۴۹۵ (°C)	نقطه ذوب
۲۸۰۰ ± ۵۰ (°C)	نقطه جوش

از هزاران سال قبل در صنعت شیشه سازی و کوزه‌گری از کبالت به عنوان رنگ آبی استفاده می‌شد. در سال ۱۷۳۵ برای اولین بار یک دانشمند سوئدی به نام برانت^۱ فلز کبالت را از احیاء یک کانی بدست آورد و در سال ۱۷۸۰ برگمن^۲ نشان داد که فلز جدا شده در حقیقت یک عنصر بوده است. حدود ۶۴٪ کبالت در ترکیبات آلیاژی استفاده می‌شود. مهمترین آلیاژهای کبالت شامل آلیاژهای

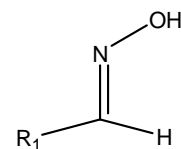
¹ Brunte

² Brugman

دمای بالا، آلیاژهای مغناطیسی، آلیاژهای فلزی سخت، فولادهای با مقاومت بالا، آلیاژهای مغناطیسی دائمی و آلیاژهای با مشخصات ویژه می باشند [۸]. از آلیاژهای کبالت می توان در سیستم های تلفن و مخابرات و برای تهیه سیم های بسیار نازک و مقاوم استفاده نمود. از دیگر مصارف کبالت استفاده از آن در ساخت موتور جت و نیروگاه های اتمی، بصورت کاتالیزور کبالت-مولیبدن-آلومینیوم و در سولفورزدایی از نفت سبک می باشد [۹].

۴-۱-۴-۱-۱ مروری بر خواص شیمیایی لیگاندهای گروه اکسیم

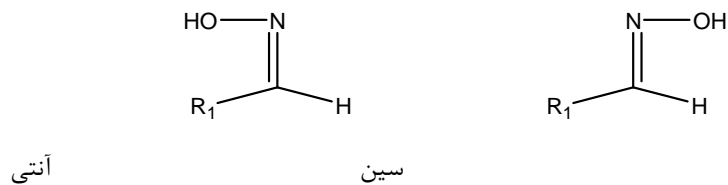
اکسیم ها دسته ای از ترکیبات شیمیایی هستند که دارای فرمول $R_1R_2C(=NOH)$ می باشند. R_1 یک زنجیره آلی می باشد و R_2 می تواند هیدروژن یا یک گروه آلی باشد که حالت اول را آلدوآکسیم و حالت دوم را کتوآکسیم می گویند. اکسیم ها در اثر واکنش بین هیدروکسیل آمین و یک آلدهید یا کتون بوجود می آیند. اکسیم اولین بار در قرن ۱۹ کشف شد [۱۰].



شکل ۱-۱ ساختار عمومی آلدوآکسیم

۴-۱-۴-۱-۱-۱-۱ آلدوآکسیم ها

ترکیباتی با فرمول $RCH(=NOH)$ هستند که از اثر هیدروکسیل آمین بر آلدهید به وجود می آیند. همچنین از اکسایش آمین نوع اول در مجاورت سولفوریک اسید نیز تشکیل می شوند. تمام آلدوآکسیم ها می توانند به صورت ایزومرهای فضایی وجود داشته باشند که شامل سین و آنتی است (شکل ۱-۲). اما در عمل فقط فرم آنتی از بیشتر آلدوآکسیم های آلیفاتیک به دست می آید.

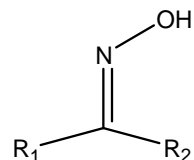


شکل ۲-۱ سین آلدوکسیم و آنتی آلدوکسیم

۲-۴-۱ کتو اکسیمها

ساختار عمومی آنها به صورت زیر می‌باشد و از واکنش بین کتون و هیدروکسیل آمین به دست

می‌آید. کتو اکسیمها از نظر خواص شیمیایی شبیه آلدوکسیمها می‌باشند [۱۱] (شکل ۳-۱).

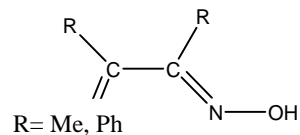


شکل ۳-۱ ساختار عمومی کتو اکسیم

۳-۴-۱ دی اکسیمها

این ترکیبات دارای ساختار زیر می‌باشند. همچنین این گروه از ترکیبات دارای دو هیدروژن

اسیدی می‌باشند (شکل ۴-۱).

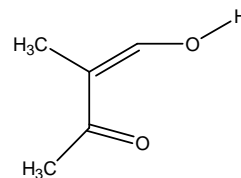


شکل ۴-۱ ساختار عمومی دی اکسیمها

۴-۴-۱ آلفا کربونیل اکسیم

در این نوع از ترکیبات یک گروه کربونیل در مجاورت گروه اکسیم قرار دارد. این ترکیبات دارای

یک هیدروژن اسیدی می‌باشند. ساختار کلی آن در زیر آمده است [۱۲] (شکل ۵-۱).



شکل ۱-۵ دی استیل مونواکسیم (DMO)

۱-۴-۵ آمید اکسیم

آمید اکسیم‌ها دارای فرمول $RC(=NOH)NR_1R_2$ می‌باشند. از جمله راه‌های تولید آمید اکسیم-ها، واکنش بین اوره استخلاف شده با بنزن سولفونیل کلراید می‌باشد که به واکنش تیمن معروف است.

۱-۴-۶ دی متیل گلی اکسیم

دی متیل گلی اکسیم^۱ یک ترکیب شیمیایی با فرمول $CH_3(=NOH)C(=NOH)CH_3$ می‌باشد که جامدی بی رنگ و یک مشتق دی‌اکسیم از دی‌کتون استیل است و همچنین با عنوان‌های دی استیل دی اکسیم^۲، معرف چاگوز^۳ و ۲و۳-دی ایزو نیتروزو بوتان^۴ نیز شناخته می‌شود.

۱-۴-۷ واکنش‌های شیمیایی اکسیم‌ها

اکسیم‌ها براحتی در حضور گرما و اسیدهای معدنی دستخوش هیدرولیز می‌شوند و به آلدهید و کتون اولیه و هیدروکسیل آمین تبدیل می‌شوند. اکسیم‌ها در حضور اسید تبدیل به آمید می‌شوند که این واکنش به نواریی بکمن معروف است. آمید به دست آمده طی نواریی بکمن در اثر هیدرولیز

¹ Dimethylglyoxime

² Diacetyl dioxime

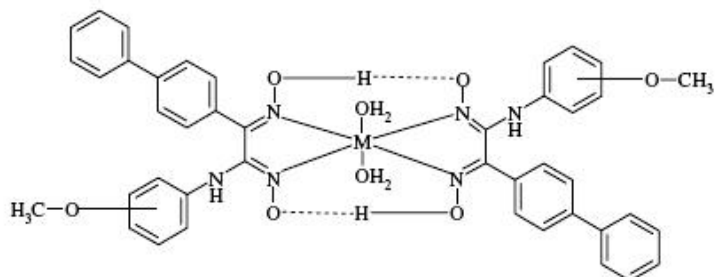
³ L. A. Chugaev's

⁴ 2,3-diisonitrosobutane

تبدیل به آمین و کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌شود. واکنش پانزو در مورد تبدیل متا نیترو بنزآلدوکسیم به متا نیترو فنیل دی نیترومتان بوسیله N_2O_4 است که خاصیت انفجاری آن مانند T.N.T می‌باشد [۱۳].

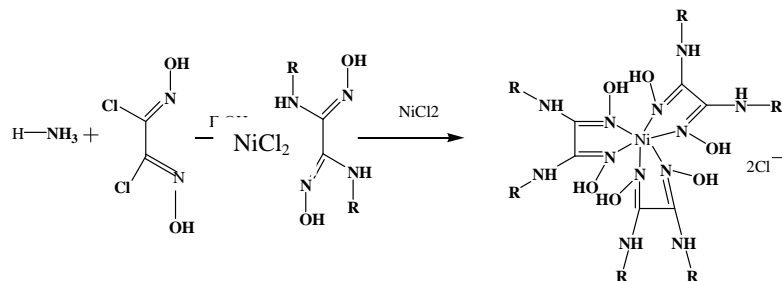
۱-۷-۴-۱ واکنش دی اکسیم‌ها با فلزات

دی اکسیم‌ها به دو صورت با فلزات واکنش می‌دهند: (۱) دی اکسیم‌ها با فلزات مختلف دو ظرفیتی به صورت زیر وارد واکنش می‌شوند که نسبت لیگاند به فلز ۲ به ۱ می‌باشد. که در جریان تشکیل کمپلکس از هر لیگاند یک H آزاد می‌شود (شکل ۶-۱).



شکل ۶-۱. واکنش دی اکسیم‌ها با یون‌های دو ظرفیتی (M)

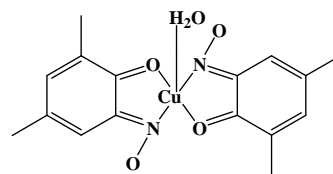
(۲) دی اکسیم‌ها با فلزات مختلف به صورت زیر وارد واکنش می‌شوند. نسبت لیگاند به فلز ۳ به ۱ می‌باشد. که در جریان تشکیل کمپلکس از لیگاندها H اسیدی آزاد نمی‌شود و کمپلکس حاصل کاتیونی می‌باشد (شکل ۷-۱).



شکل ۷-۱ واکنش دی اکسیمها با یون نیکل

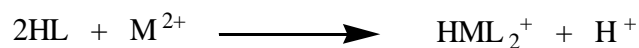
۱-۴-۷-۲ واکنش آلفا کربونیل اکسیمها با فلزات

آلفا کربونیل اکسیمها به دو صورت با فلزات واکنش می دهند: (۱) آلفا کربونیل اکسیمها که دارای یک هیدروژن اسیدی می باشند با فلزات مختلف به صورت زیر وارد واکنش می شوند که نسبت لیگاند به فلز ۲ به ۱ می باشد. در جریان تشکیل کمپلکس هر لیگاند H اسیدی خود را آزاد می کند (شکل ۱-۸).



شکل ۸-۱ واکنش آلفا کربونیل اکسیمها با یون مس (II)

(۲) آلفا کربونیل اکسیمها می توانند با فلزات به صورت زیر نیز وارد واکنش شوند که نسبت لیگاند به فلز ۲ به ۱ می باشد. در جریان تشکیل کمپلکس یک H اسیدی از کمپلکس آزاد می شود.

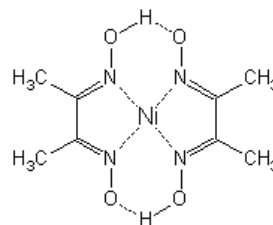


۸-۴-۱ کاربردهای اکسیم

اکسیم به عنوان پاد زهر برای عوامل شیمیایی اعصاب به کار می‌رود. عوامل شیمیایی اعصاب، مولکول استیل کولین استراز را از طریق فسفریل‌دار کردن غیر فعال می‌کنند. اکسیم‌های موثری که به عنوان پاد زهر در برابر عوامل شیمیایی اعصاب استفاده می‌شود شامل پرالید اکسیم، آبید اکسیم، متو اکسیم 4-TMB^۱، 2-PAM^۲، IrO-7^۳، HI-7 و HI-6^۴ می‌باشند [۱۴].

۹-۴-۱ کاربردهای دی متیل گلی اکسیم

از دی متیل گلی اکسیم بیشتر برای تهیه کمپلکس‌هایی از نیکل و پالادیم استفاده می‌کنند (شکل ۹-۱). استفاده از دی متیل گلی اکسیم به عنوان یک واکنشگر برای شناسایی نیکل توسط چاگوز در سال ۱۹۰۵ مورد بررسی واقع شد [۱۵]



شکل ۹-۱ کمپلکس تشکیل شده بین نیکل و دی متیل گلی اکسیم

۵-۱-۵ مروری بر خواص شیمیایی لیگاندهای هیدروکسامیک اسید

هیدروکسامیک اسید نامی است که به مشتقات N-آسیل هیدروکسیل آمین‌ها داده شده است. هیدروکسامیک اسیدها در گروه اکسیم‌ها طبقه بندی شده و جزء لیگاندهای دو دندانه محسوب می‌شوند.

^۱ 1,1'-Trimethylene Bis(4-formylpyridinium bromide) dioxime
^۲ 2-pralidoxime or 2-[(hydroxyimino)methyl]-1-methylpyridin-1-ium
^۳ Immune regulatory oligonucleotides
^۴ Hagedorn oximes

ویژگی‌های عمده هیدروکسامیک اسیدها:

- (۱) در هیدروکلریک اسید، پرکلریک اسید و سولفوریک اسید پایدار می‌باشند.
- (۲) اگرچه بسیار کم در آب حل می‌شوند، اما در حلال‌های آلی سریعاً حل می‌شوند.
- (۳) حلالیت کمپلکس تشکیل شده توسط این واکنشگرها و یون‌های فلزی در حلال‌های آلی، این امکان را می‌دهد که بتوان از آنها در استخراج مایع-مایع^۱ استفاده کرد.
- (۴) هیدروکسامیک اسیدها عملاً در ناحیه ۴۰۰-۷۰۰ nm جذبی ندارند. و به دلیل رنگی بودن کمپلکس آنها با بسیاری از یون‌های فلزی می‌توانند برای اندازه‌گیری‌های رنگ سنجی بعد از استخراج حلالی استفاده شوند.
- (۵) واکنش هیدروکسامیک اسیدها با یون‌های فلزی دارای حساسیت زیاد می‌باشد. همچنین دقت و گزینش پذیری آن به خوبی واکنشگرهای اسپکتروفوتومتری است.

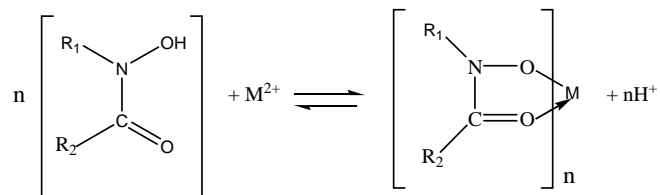
از سال ۱۹۶۱ کاربرد این لیگاندها در روش‌های تجزیه‌ای به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. راین و لویک^۲ ترکیبات مختلفی از مشتقات فنیل هیدروکسیل آمین را سنتز کرده و از آنها برای اندازه‌گیری وزن سنجی یون‌های مختلف فلزی در محلول اسید کلریدریک یک مولار استفاده نمودند [۱۶].

۱-۵-۱ اثر استخلاف بر خواص هیدروکسامیک اسیدها

هیدروکسامیک اسیدهایی که موقعیت N آنها استخلاف نشده با یون‌های فلزی همانند هیدروکسامیک اسیدهایی که موقعیت N آنها استخلاف شده است، تشکیل کمپلکس می‌دهند. کمپلکس حاصل از این واکنشگرها ساختار زیر را دارد (شکل ۱-۱۱).

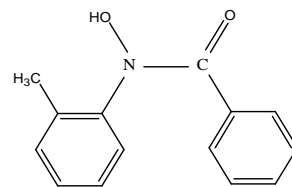
^۱ Liquid-liquid extraction

^۲ Rayn and Lutwick

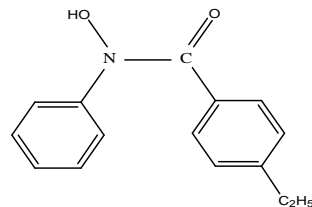


شکل ۱-۱۱ کمپلکس تشکیل شده بین هیدروکسامیک اسیدها با یون‌های فلزی دو ظرفیتی

هیدروکسامیک اسیدهای آلیفاتیکی حاوی گروه‌های الکترون‌گاتیو مثل کلرو، دی کلرو و تری کلرو به دلیل در دسترس نبودن الکترون‌های گروه عاملی در حضور گروه‌های الکترون‌گاتیو فعال نیستند. در صورتی که در گلیسینو هیدروکسامیک اسید با قرار گرفتن یک گروه CH_2 بین گروه عاملی و اکسیژن اثر کشندگی الکترون کاهش پیدا می‌کند و لذا این ترکیب با $Ni(II)$ ، $Co(III)$ ، $Cu(II)$ ، $Fe(III)$ ، $U(VI)$ و $Os(VI)$ واکنش می‌دهد و تولید کمپلکس رنگی می‌کند. مشاهده شده است که مسطح بودن حلقه کی‌لیت برای تشکیل کمپلکس بسیار مهم است [۱۷]. استخراج یون‌های فلزی با استفاده از این واکنشگرها به عنوان استخراج‌گر تابعی از زمان، غلظت واکنشگر، طبیعت حلال و اسیدیته محلول می‌باشد. ساختار برخی از هیدروکسامیک‌های مختلف در شکل ۱-۱۲ نشان داده شده است.



N-o-tolylbenzohydroxamic acid (o-TBHA)

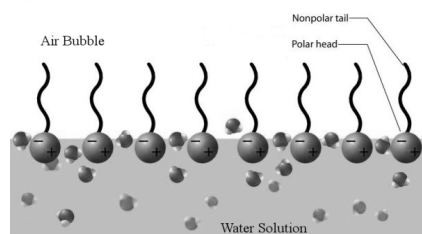


P-ethyl-benzoylphenylhydroxylamine (p-EBPHA)

شکل ۱-۱۲ هیدروکسامیک اسیدهای مختلف

۱-۶-۱ سورفکتانت‌ها^۱

سورفکتانت‌ها ترکیبات آلی هستند که دارای گروه‌های آب‌گریز (با نقش دم دنباله) و گروه‌های آب‌دوست (با نقش سر دنباله) می‌باشند (شکل ۱-۱۳). تعداد زیادی مولکول سورفکتانت می‌توانند در توده محلول به هم وصل شده و تشکیل توده‌ای به نام مایسل دهند. به غلظتی که در آن مایسل شروع به تشکیل شدن می‌کند غلظت بحرانی تشکیل مایسل شدن می‌گویند (CMC)^۲.



شکل ۱-۱۳ شمایی از مولکول‌های سورفکتان

تجمع سورفکتانت می‌تواند بر روی سطوح جامداتی از قبیل سیلیکا [۱۹]، خاک رس [۲۰]، هیدرات آهن [۲۱]، رزین آمبرلیت XAD-2 و آلومینا [۲۲] صورت بگیرد.

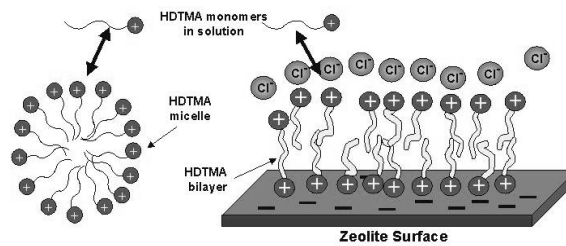
۱-۶-۱ مایسل‌ها

همانطور که اشاره شد وقتی غلظت مولکول‌های فعال کننده سطحی به حدی برسد، تجمع خود بخود اتفاق می‌افتد و مایسل تشکیل می‌شود (شکل ۱-۱۴). در این تجمع قسمت آب‌گریز در مرکز

^۱ Surface Activate Agent

^۲ Critical Micellar Concentration

مایسل است، در حالیکه گروه‌های قطبی با سطح آب برهمکنش می‌دهند و بوسیله تعدادی از مولکول‌های آب هیدراته می‌شوند.



شکل ۱-۱۴ فرایند تشکیل مایسل

۱-۶-۲ سدیم دودسیل سولفات^۱

سدیم دودسیل سولفات یک شوینده آنیونی و همچنین به عنوان یک عامل مرطوب کننده در محلول‌های اسید و آلكالینی به کار می‌رود [۱۸]. این ترکیب کاربرد زیادی در بسیاری از محصولات بهداشتی مثل صابون‌ها، شامپوها، خمیر دندان‌ها و غیره دارد.

جدول ۴-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی سدیم دودسیل سولفات

$C_{12}H_{25}NaO_4S$	فرمول مولکولی
۲۸۸/۴ (gr/mol)	جرم مولکولی
۲۰۴-۲۰۷ (°C)	نقطه ذوب
	pH در آب با غلظت
۶-۷	یک مولار و دمای ۲۵ درجه سلسیوس

¹ Sodium n-dodecyl sulphate $[CH_3(CH_2)_{11}SO_3^- Na]$

۷-۱ سیلیکاژل

تهیه سیلیکاژل برای اولین بار به توماس گراهام^۱ در سال ۱۸۶۱ میلادی نسبت داده می‌شود. مسیر سنتزی سیلیکاژل توسط والتر آ. پاتریک^۲ در دانشگاه Hopkins و در سال ۱۹۱۹ مشخص شد. این ماده تا قبل از سال ۱۶۴۰ بسیار کمیاب بود [۲۳]. در شیمی از سیلیکاژل به عنوان فاز ساکن در کروماتوگرافی استفاده می‌شود. در ستون‌های کروماتوگرافی، فاز ساکن اغلب از ذرات سیلیکاژل در ابعاد ۴۰-۶۳ μm تشکیل می‌شود. به علت قطبی بودن این ماده، اجزاء غیر قطبی بدون بازداری از روی آن به سرعت عبور می‌کنند. این نوع کروماتوگرافی که در آن از سیلیکاژل به عنوان فاز ساکن استفاده می‌شود، کروماتوگرافی فاز نرمال^۳ نامیده می‌شود.

سیلیکاژل از نظر میزان جذب رطوبت به دو صورت ایندیکاتوردار (جدول ۱-۵) و بدون ایندیکاتور (جدول ۱-۶) وجود دارد که نوع آبی آن پس از جذب رطوبت به صورتی رنگ تغییر می‌یابد اما در نوع بی‌رنگ (جدول ۱-۷) تشخیص ظاهری میزان جذب رطوبت به سختی امکان پذیر است.

جدول ۱-۵ مشخصات شیمیایی و فیزیکی سیلیکاژل ایندیکاتوردار (آبی رنگ)

میزان	کمیت مورد اندازه گیری
٪۹۹	SiO ₂
٪۳۰±۲	جذب رطوبت نسبی در دمای ۲۵°C
۶-۷ (gr/cm ³)	دانسیته
۶۰۰-۸۰۰ (gr/m ²)	مساحت ویژه
۵-۶ (mm)	اندازه ذرات

جدول ۱-۶ مشخصات شیمیایی و فیزیکی سیلیکاژل بدون ایندیکاتور (بی‌رنگ)

¹ Tomas Grahamm

² Professor Walter A Patrick

³ Normal phase chromatophy

میزان	کمیت مورد اندازه گیری
٪۹۹/۵	SiO ₂
٪۳۰±۲	جذب رطوبت نسبی در دمای °C ۲۵
۶/۰۳-۷ (gr/cm ³)	دانسیته
۶۰۰-۸۰۰ (gr/m ²)	مساحت ویژه
۵-۶ (mm)	اندازه ذرات

جدول ۱-۷ مشخصات شیمیایی و فیزیکی سیلیکاژل گرانول بی‌رنگ

میزان	کمیت مورد اندازه گیری
٪۹۸	SiO ₂
٪۲	سایر عناصر (Fe, Ca, Ba)
٪۴/۲۳	جذب رطوبت نسبی در دمای °C ۲۵
۰/۸ (gr/cm ³)	دانسیته
۳۰۰-۶۰۰ (gr/m ²)	مساحت ویژه

سیلیکاژل دارای پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی بالا (بجز برای تعداد کمی از نوکلئوفیل‌های کوچک مثل F⁻ و OH⁻)، دارای سطح فعال بالا و نیز براحتی در دسترس است [۲۴].

به منظور آماده‌سازی سیلیکاژل و حذف ناخالصی‌های احتمالی، عمل رفلاکس (معمولاً در حضور HCl) انجام می‌شود که این کار دو مزیت دارد اول اینکه سبب خروج ناخالصی‌های احتمالی از جمله ناخالصی‌های آهن و دوم اینکه سبب افزایش مکان‌های فعال (گروه‌های OH) بر روی سطح آن می‌شود (شکل ۱-۱۵ و ۱-۱۶).

۸-۱ روش‌های رایج پیش‌تخلیظ عناصر

روش‌های بسیار متنوعی برای پیش تغلیظ و جداسازی مقادیر ناچیز عناصر پیشنهاد شده است. در جدول (۸-۱) به طور مختصر به انواع روش‌های رایج جهت پیش تغلیظ و جداسازی مقادیر ناچیز عناصر اشاره شده است [۲۶].

جدول ۸-۱ انواع روش‌های رایج جهت پیش تغلیظ و جداسازی مقادیر ناچیز عناصر

عملکرد بر اساس	روش یا عامل
تبخیر انجما همرسوبی	همرسوبی با رسوب دهنده‌های آلی و معدنی
	شناورسازی یون، عمل رسوب دهنده به همراه شناور سازی
	شناورسازی
استخراج	استخراج حلالی، کروماتوگرافی
جذب جذب سطحی جذب شیمیایی تعویض یون	کربن فعال، پلیمر متخلخل (استایرن یا پلی کلرو تری فلرو اتیلن)، کف پلی اورتان، C ₁₈ نشانده شده بر روی سیلیکاژل
	تعویض کننده‌های یونی معدنی، رزین‌های تبادلگر یونی، غشاهای مبادله کننده یونی
	رزین‌های کی‌لیت ساز، سیلیکاژل، عامل کی‌لیت ساز نشانده شده بر روی جاذب، عامل کی‌لیت نشانده شده بر روی رزین تعویض کننده یون، سلولز، chitosan، chitin، عوامل کی‌لیت نشانده شده بر روی سلولز
	جذب کمپلکس تشکیل شده
الکترولیز	ولتامتری برهنه سازی، روش‌های الکتروشیمیایی

بعلاوه روش‌های دیگری همچون استخراج فاز جامد (SPE)، استخراج نقطه ابری (CPE) و غیره برای پیش تغلیظ مقادیر ناچیز فلزات، عناصر و ترکیبات آلی و زیستی به کار برده می‌شود. در روش استخراج فاز جامد به منظور پیش تغلیظ مقادیر ناچیز یون‌های فلزی و سایر ترکیبات از فازهای جامد متنوعی از جمله کربن فعال [۲۷]، رزین آمبرلیت XAD [۲۸]، سیلیکاژل [۲۹]، نانولوله‌های کربنی [۳۰]، اکتا دسیل نشانده شده بر سطح سیلیکاژل [۳۱]، آلومینا [۳۲]، سلولز [۳۳]، پلیمر استایرن-دی وینیل بنزن [۳۴]، کف پلی اورتان [۳۵]، پلیمر پلی تترا فلرو اتیلن و پلیمر کلرو تری فلرو اتیلن

[۳۶] و غیره استفاده می‌شود. قرار گرفتن عوامل کی‌لیت ساز به داخل مایسل‌های تشکیل شده بر روی سطوح جامدات مختلف از جمله آلومینا [۳۷، ۳۸]، نیز می‌تواند برای پیش تغلیظ مقادیر ناچیز عناصر بکار برده شود.

۹-۱ معرفی فرایند استخراج

جداسازی مواد شاخه‌ای از علم شیمی تجزیه است که از دیر باز مورد توجه بوده و در حال حاضر با پیشرفت‌ها و تحولاتی که در این زمینه صورت گرفته روش‌های متنوع، سریع و دقیقی برای این منظور به وجود آمده است. انتخاب روش جداسازی برای هر فرایند به عوامل گوناگونی بستگی دارد. تمامی روش‌های جداسازی در همه موارد قابل استفاده نبوده و باید بهترین روش‌ها را در مجموع شرایط انتخاب نمود.

۱-۹-۱ استخراج فاز جامد

استخراج فاز جامد، یک روش آماده‌سازی نمونه است که برای تغلیظ و جداسازی نمونه بکار می‌رود. در این روش ابتدا نمونه (در فاز آبی) توسط فاز جامد بصورت فیزیکی یا شیمیایی بازداری می‌شود و سپس توسط حلال مناسب برای آنالیز دستگامی، شسته می‌شود. این استخراج را می‌توان به صورت ناپیوسته انجام داد که در آن ماده جامد استخراج کننده بخوبی با محلول نمونه مایع مخلوط می‌شود. روش متداول در شیمی تجزیه به این صورت است که ماده استخراج کننده جامد را در یک لوله کوچک انباشته می‌کنند و نمونه مایع را از درون این لوله عبور می‌دهند. مکانیسم‌های بازداری شامل فاز معکوس، فاز نرمال و تعویض یونی می‌باشد.

در گذشته، استخراج مایع-مایع یکی از مهمترین روش‌های آماده سازی نمونه محسوب می‌شد. محدودیت استخراج مایع-مایع از مصرف مقدار زیاد حلال آلی گران قیمت و سمی ناشی می‌شود.