

فصل اول

| | |
|----|--|
| ۱ | بخش اول: مقدمه و تئوری..... |
| ۲ | ۱-۱ آماده‌سازی نمونه..... |
| ۳ | ۱-۲ انتخاب روش استخراج..... |
| ۴ | ۱-۳ روش‌های میکرواستخراج..... |
| ۵ | ۱-۳-۱ میکرواستخراج با حلال..... |
| ۵ | ۱-۳-۲ میکرواستخراج با تک قطره حلال..... |
| ۸ | ۱-۳-۳ میکرو استخراج با استفاده از فیلم مایع غیر قابل امتزاج..... |
| ۸ | ۱-۳-۳-۱ میکرو استخراج با فاز مایع..... |
| ۸ | ۱-۳-۳-۲ میکرو استخراج با حلال همراه با استخراج برگشت..... |
| ۹ | ۱-۳-۴ میکرواستخراج با فاز جامد..... |
| ۱۰ | ۱-۳-۴-۱ انواع مختلف SPME..... |
| ۱۱ | ۱-۳-۴-۲ شیوه‌های استخراج SPME..... |
| ۱۲ | ۱-۳-۴-۳ جنبه های تئوری SPME..... |
| ۱۶ | ۱-۳-۴-۴ شرایط استخراج SPME..... |
| ۱۸ | ۱-۳-۴-۵ واجذب ترکیبات در SPME..... |
| ۲۰ | ۱-۳-۴-۶ مزایا و معایب SPME..... |
| ۲۱ | ۱-۳-۴-۷ پوشش‌های تجاری SPME..... |
| ۲۲ | ۱-۳-۴-۸ مشکلات فیبرهای تجاری SPME..... |

| | |
|----|--|
| ۲۴ |۱-۳-۴-۹ فیبرهای غیر تجاری..... |
| ۳۴ |۱-۳-۴-۱۰ پوشش پلیمرهای هادی..... |
| ۳۴ |۱-۳-۵ پلیمر خوددوپه..... |
| ۳۴ |۱-۳-۶ پلی آنیلین خوددوپه..... |
| ۳۴ |۱-۳-۶-۱ مفهوم دوپه کردن در پلیمرهای هادی ذاتی..... |
| ۳۶ |۱-۳-۶-۲ سنتز پلیمرهای هادی ذاتی..... |
| ۳۸ |۱-۳-۶-۳ انواع پلیمرهای خوددوپه..... |
| ۳۹ |۱-۳-۶-۴ مکانیسم دوپه شدن در پلیمرهای خود دوپه شده..... |
| ۴۱ |۱-۳-۶-۵ تاثیر گروه‌های استخلافی بر خصوصیات پلیمر..... |
| ۴۲ |۱-۴-۱ نانو تکنولوژی و کاربرد آن در استخراج..... |
| ۴۳ |۱-۴-۱ خصوصیات ریخت شناسی نانو ساختارها و علت استفاده از آن در SPME..... |
| ۴۴ |۱-۵ اهمیت اندازه گیری ۴،۱-دی اکسان..... |
| ۴۶ |بخش دوم: بخش تجربی..... |
| ۴۷ |۲-۱ وسایل و مواد شیمیایی مورد نیاز..... |
| ۴۷ |۲-۱-۱ تجهیزات و وسایل مورد نیاز..... |
| ۴۸ |۲-۱-۲ مواد شیمیایی..... |
| ۴۸ |۲-۲ مراحل عملی تحقیق..... |
| ۴۸ |۲-۲-۱ آماده سازی نمونه ها..... |
| ۴۸ |۲-۲-۲ آماده سازی فیبرهای SPAN..... |
| ۴۹ |۲-۲-۳ آماده سازی فیلم ها برای مطالعه SEM..... |

| | |
|----|---|
| ۵۰ | ۲-۲-۴ تهیه محلول‌ها |
| ۵۰ | ۲-۲-۵ دستگاه‌وری استخراج |
| ۵۲ | ۲-۲-۶ آزمایش های اولیه |
| ۵۲ | ۲-۲-۷ مراحل بهینه سازی |
| ۵۳ | ۲-۲-۸ ارزیابی کارایی روش |
| ۵۴ | بخش سوم: نتایج و بحث |
| ۵۵ | ۳-۱ ویژگی‌های فیبرهای SPAN |
| ۵۵ | ۳-۱-۱ مطالعه SEM |
| ۵۶ | ۳-۱-۲ پایداری حرارتی |
| ۵۶ | ۳-۱-۳ طول عمر فیبر |
| ۵۷ | ۳-۲ مراحل بهینه سازی |
| ۵۸ | ۳-۲-۱ اثر دمای استخراج |
| ۵۹ | ۳-۲-۲ اثر زمان استخراج وزمان واجذب |
| ۶۰ | ۲-۲-۳ اثر قدرت یونی |
| ۶۰ | ۳-۲-۴ اثر سرعت همزن |
| ۶۱ | ۳-۲-۵ اثر حجم فضای فوقانی |
| ۶۲ | ۳-۳ ارزیابی کارایی روش برای نمونه‌های حقیقی |
| ۶۳ | ۴-۳ اندازه‌گیری ۴،۱-دی‌اکسان در نمونه حقیقی |
| ۶۴ | ۳-۵ مقایسه روش پیشنهادی با تحقیقات انجام شده در چند سال گذشته |
| ۶۵ | نتیجه گیری |

| | |
|----------------|---|
| ۶۷ |فهرست منابع |
| فصل دوم | |
| ۷۱ |بخش اول: مقدمه و تئوری |
| ۷۲ | ۱-۱ استخراج با از جامد |
| ۷۲ | ۱-۱-۲ تاریخچه SPE |
| ۷۳ | ۱-۱-۳ خواص مطلوب ذرات مورد استفاده در SPE |
| ۷۳ | ۱-۲ کاربرد فناوری نانو |
| ۷۵ | ۱-۳ نانو ذرات مغناطیسی |
| ۷۶ | ۱-۳-۱ کاربر نانو ذرات مغناطیسی |
| ۷۹ | ۱-۳-۲ استخراج با نانو ذرات مغناطیسی |
| ۸۰ | ۱-۴ روش‌های سنتز نانو ذرات مغناطیسی |
| ۸۱ | ۱-۴-۱ روش فاز مایع |
| ۸۱ | ۱-۴-۲ روش تجزیه گرمایی |
| ۸۲ | ۱-۴-۳ روش سل-ژل |
| ۸۲ | ۱-۴-۴ روش هیدروترمال |
| ۸۳ | ۱-۴-۵ روش فاز گازی |
| ۸۵ | ۱-۴-۶ روش‌های دو فازی بر پایه میکروامولسون |
| ۸۹ | ۱-۴-۷ روش هم‌رسوبی شیمیایی |
| ۹۰ | ۱-۵ مقایسه روش‌های مختلف سنتز |
| ۹۱ | ۱-۶ اصلاح سطح نانو ذرات مغناطیسی و تاثیر آن روی پایداری |

| | |
|-----|--|
| ۹۲ | ۱-۶-۱ عامل دار کردن سطح نانو ذرات با لیگاند هدف |
| ۹۲ | ۱-۶-۲ اصلاح سطح نانو ذرات مغناطیسی با فلزات گرانبها |
| ۹۳ | ۱-۶-۳ اصلاح سطح نانو ذرات مغناطیسی با سیلیکا |
| ۹۴ | ۱-۶-۴ اصلاح سطح نانو ذرات مغناطیسی با کربن |
| ۹۴ | ۱-۶-۵ اصلاح سطح نانو ذرات مغناطیسی با پوشش سورفکتنت |
| ۹۴ | ۱-۶-۶ اصلاح سطح نانو ذرات مغناطیسی با پلیمر |
| ۹۵ | ۱-۶-۷ اصلاح نانو ذرات با پلی آنیلین |
| ۹۵ | ۱-۷ اهمیت آنالیز متیل جیوه |
| ۹۵ | ۱-۷-۱ آنالیز متیل جیوه |
| ۹۷ | ۱-۷-۲ آنالیز متیل جیوه بوسیله کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی (GC-MS) |
| ۹۸ | ۱-۷-۳ تبدیل متیل جیوه به مشتق فنیل جیوه |
| ۹۹ | بخش دوم: بخش تجربی |
| ۱۰۰ | ۲-۱ وسایل و مواد شیمیایی مورد نیاز |
| ۱۰۰ | ۲-۱-۱ تجهیزات و وسایل مورد نیاز |
| ۱۰۰ | ۲-۱-۲ مواد شیمیایی |
| ۱۰۱ | ۲-۲ مراحل عملی تحقیق |
| ۱۰۱ | ۲-۲-۱ آماده سازی نمونه |
| ۱۰۱ | ۲-۲-۲ آماده سازی نانو ذرات Fe_3O_4 |
| ۱۰۱ | ۲-۲-۳ آماده سازی نانو ذرات $PANI/Fe_3O_4$ |
| ۱۰۲ | ۲-۲-۴ تهیه محلول ها |

| | |
|-----|---|
| ۱۰۲ | ۲-۲-۵ دستگاہوری استخراج |
| ۱۰۳ | ۲-۲-۶ آزمایش‌های اولیه |
| ۱۰۴ | ۲-۲-۷ مراحل بهینه سازی |
| ۱۰۴ | ۲-۲-۸ ارزیابی کارایی روش |
| ۱۰۵ | بخش سوم: نتایج و بحث |
| ۱۰۶ | ۳-۱ ویژگی‌های جاذب جدید |
| ۱۰۶ | ۳-۱-۱ مطالعات SEM |
| ۱۰۶ | ۳-۱-۲ مطالعات IR |
| ۱۰۷ | ۳-۱-۳ ظرفیت استخراج |
| ۱۰۸ | ۳-۱-۴ قابلیت کاربرد مجدد |
| ۱۰۹ | ۳-۲ مراحل بهینه سازی |
| ۱۰۹ | ۳-۲-۱ اثر دمای استخراج |
| ۱۱۰ | ۳-۲-۲ اثر زمان استخراج |
| ۱۱۱ | ۳-۲-۳ اثر حلال |
| ۱۱۲ | ۳-۲-۴ اثر جرم جاذب |
| ۱۱۳ | ۳-۲-۵ اثر pH |
| ۱۱۴ | ۳-۲-۶ اثر قدرت یونی |
| ۱۱۵ | ۳-۲-۷ حجم عامل مشتق ساز |
| ۱۱۶ | ۳-۳ ارزیابی کارایی روش برای نمونه‌های حقیقی |

| | |
|-----|--|
| ۱۱۸ |۳-۴ تعیین متیل جیوه در نمونه حقیقی |
| ۱۱۸ |۳-۵ مقایسه پارامترهای کارایی پیشنهادی با روش‌های دیگر اندازه‌گیری متیل جیوه |
| ۱۱۹ |۳-۶ مقایسه خواص Fe_3O_4 اصلاح شده با پلی‌آنیلین و Fe_3O_4 اصلاح شده |
| ۱۲۰ |نتیجه‌گیری |
| ۱۲۱ |فهرست منابع |

| فهرست شکل‌ها | صفحه |
|--|------|
| فصل اول | |
| شکل ۱-۱. دسته بندی تکنیک‌های استخراجی..... | ۴ |
| شکل ۱-۲. نمایی از میکرو استخراج با قطره حلال درون نمونه..... | ۷ |
| شکل ۱-۳. نمایی از استفاده قطره در فضای فوقانی..... | ۸ |
| شکل ۱-۴. مراحل استخراج و معرفی نمونه به دستگاه GC توسط یک سرنگ SPME..... | ۱۹ |
| شکل ۱-۵. نمایی از یک رابط ساده سوار بر لوپ تزریق..... | ۲۰ |
| شکل ۱-۶. تصاویر میکروسکوپ نوری ناحیه آسیب دیده روی فیبر CR-PDMS..... | ۲۲ |
| شکل ۱-۷. تصاویر الکترون ثانویه و الکترون تفرق بازگشتی..... | ۲۳ |
| شکل ۱-۸. نمایی از اصول پلیمرشدن خوددوپه..... | ۳۵ |
| شکل ۱-۹. نحوه قرارگیری سیستم سه الکترودی..... | ۳۷ |
| شکل ۱-۱۰. نمایی از دوپه شدن نوع p..... | ۳۹ |
| شکل ۱-۱۱. نمایی از دوپه شدن نوع n..... | ۴۱ |
| شکل ۱-۱۲. پلیمرشدن آنیلین سولفات (SPAN)..... | ۴۲ |
| شکل ۲-۱. نمایی از مراحل استخراج..... | ۵۲ |
| شکل ۱-۳. تصاویر SEM از فیبرهای SPAN..... | 56 |
| شکل ۳-۲. مقایسه پایداری حرارتی فیلم‌های PANI و SPAN..... | ۵۷ |
| شکل ۳-۳. پروفایل اثر دفعات استفاده از فیبر..... | ۵۸ |
| شکل ۳-۴. تاثیر دما بر میزان استخراج..... | ۵۹ |

| | |
|----|---|
| ۶۰ | شکل ۳-۵ اثر زمان بر میزان استخراج..... |
| ۶۱ | شکل ۳-۶ اثر غلظت نمک بر میزان استخراج..... |
| ۶۲ | شکل ۳-۷ اثر سرعت چرخش بر میزان استخراج..... |
| ۶۳ | شکل ۳-۸ اثر حجم فضای فوقانی بر میزان استخراج..... |
| ۶۳ | شکل ۳-۹ کروماتوگرام مربوط به آنالیز نمونه آبی خلیج فارس..... |
| ۶۴ | شکل ۳-۱۰ کروماتوگرام GC-MS مربوط به آنالیز نمونه آب رودخانه تلار..... |

فصل دوم

| | |
|-----|--|
| ۸۳ | شکل ۱-۱ دیاگرام سیستم سنتزی به روش CVD..... |
| ۸۵ | شکل ۱-۲ نمایی شماتیکی از سیستم پیرولیز لیزری..... |
| ۸۷ | شکل ۱-۳ نمایش شماتیکی از سنتز نانو ذرات به روش میکرومولسیون‌ها..... |
| ۸۸ | شکل ۱-۴ ساختار مایسل معکوس تشکیل شده از انحلال سورفکتنت AOT در حلال n-هگزان..... |
| ۹۰ | شکل ۱-۵ نمایی از مکانیسم تشکیل ذرات نانو ذرات مگنتیت..... |
| ۹۵ | شکل ۱-۶ نمایی از تهیه نانو ذرات $Fe_3O_4/PANI$ |
| ۱۰۳ | شکل ۲-۱ نمایی از روش استخراج با فاز جامد با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی بعنوان جاذب..... |
| ۱۰۶ | شکل ۳-۱ تصاویر SEM از فیبرهای $Fe_3O_4/PANI$ |
| ۱۰۷ | شکل ۳-۲ تصاویر IR..... |
| ۱۰۸ | شکل ۳-۳ مقایسه ظرفیت استخراج جاذب جدید..... |
| ۱۰۹ | شکل ۳-۴ تاثیر دفعات استخراج بر قابلیت جذب جاذب..... |
| ۱۱۰ | شکل ۳-۵ تاثیر دما بر میزان استخراج..... |
| ۱۱۱ | شکل ۳-۶ اثر زمان بر میزان استخراج..... |

| | |
|-----|---|
| ۱۱۲ | شکل ۳-۷ تاثیر حلال بر میزان استخراج..... |
| ۱۱۳ | شکل ۳-۸ تاثیر مقدار جاذب بر میزان استخراج..... |
| ۱۱۳ | شکل ۳-۹ تاثیر pH بر میزان استخراج..... |
| ۱۱۴ | شکل ۳-۱۰ اثر غلظت نمک بر میزان استخراج..... |
| ۱۱۵ | شکل ۳-۱۱ اثر حجم عامل مشتق ساز بر میزان استخراج..... |
| ۱۱۷ | شکل ۳-۱۲ کروماتوگرام مربوط به آنالیز نمونه آبی خلیج فارس..... |
| ۱۱۸ | شکل ۳-۱۳ کروماتوگرام مربوط با آنالیز نمونه CRM..... |

صفحه فهرست جداول

فصل اول

| | |
|----|---|
| ۵۳ | جدول ۲-۱ شرایط استخراج در بررسی اولیه..... |
| ۶۴ | جدول ۳-۱ ارقام شایستگی مربوط به نمونه‌های آبی..... |
| ۶۶ | جدول ۳-۲ مقایسه کار حاضر با روش‌های مشابه دیگر..... |

فصل دوم

| | |
|-----|--|
| ۹۱ | جدول ۱-۱ مقایسه چهار روش سنتزی نانو ذرات مغناطیسی..... |
| ۱۰۴ | جدول ۲-۱ شرایط استخراج در بررسی اولیه..... |
| ۱۱۸ | جدول ۳-۱ مقایسه کار حاضر با روش‌های مشابه دیگر..... |
| ۱۱۹ | جدول ۳-۱ مقایسه خواص اصلاح شده Fe_3O_4 با پلی‌آنیلین و Fe_3O_4 اصلاح شده دیگر..... |

فصل اول

ساخت و ارزیابی کارایی استخراج فیلم های نانوساختار پلی آنیلین خوددوپه شده به عنوان جایگزینی برای پلی آنیلین متداول،

جهت میکرواستخراج فاز جلد ۴۱- دی اکسان در نمونه های آبی

بخش اول

مقدمه و تئوری

۱-۱ آماده‌سازی نمونه

در دهه اخیر، دگرگونی‌های مختلف ناشی از حجم زیاد آلودگی‌ها در محیط زیست سبب افزایش نگرانی عمومی در زمینه محیط زیست منطقه‌ای و جهانی شده است. تخلیه مواد سمی به محیط زیست، باعث اثرات زیان‌باری در سلامتی انسان، محصولات کشاورزی و اکوسیستم طبیعی می‌شود. این وضع منجر به کوشش‌هایی در جهت مطالعه اثرات آلاینده‌ها و قانونمند کردن و کاهش تخلیه این مواد در طبیعت شده است.

شناخت منابع آلاینده‌ها، قانونمند کردن تخلیه آنها و پاکسازی محل‌های آلوده همگی نیازمند شناسایی حضور مواد مورد نظر و اندازه‌گیری غلظت آنها می‌باشد.

محیط زیست یک آبریز عظیم است که مقادیر زیادی از آلاینده‌ها در آن تا حد زیادی رقیق می‌شوند، حتی در یک سطوح خیلی کم نیز این آلاینده‌ها می‌توانند برای سلامتی انسان و اکوسیستم مضر باشند. از آنجایی که محیط زیست از تعداد زیادی گونه‌های شیمیایی مختلف تشکیل شده است، بنابراین بافتی که آلاینده مورد نظر باید در آن اندازه‌گیری شود خیلی پیچیده است [۱]. با توجه به پیچیدگی بافت نمونه، مرحله آماده سازی نمونه^۱ حساسترین مرحله می‌باشد، که می‌تواند منشاء عمده پایین بودن دقت و صحت روش باشد. بطور کل آماده‌سازی نمونه به منظور تحقق اهداف زیر صورت می‌گیرد:

- خارج سازی مزاحمت‌های بالقوه (برای مراحل جداسازی و اندازه‌گیری) از نمونه به منظور افزایش گزینش‌پذیری روش.
- استخراج آنالیت‌ها از بافت نمونه به طوریکه گونه‌ها از لحاظ کمی و کیفی قابل آشکارسازی توسط دستگاه اندازه‌گیری باشند.
- مهیا نمودن روشی تکرارپذیر و حساس که مستقل از تغییرات در بافت نمونه باشد.

¹ Sample preparation

اساسی‌ترین مرحله آماده‌سازی نمونه، فرآیند استخراج می‌باشد که به منظور جدا کردن و پیش تغلیظ مقادیر کم گونه در بافت نمونه (جامد، مایع، گاز) به کار می‌رود.

۲-۱ انتخاب روش استخراج

انتخاب روش استخراج بستگی به ماهیت فیزیکی و شیمیایی آنالیت‌ها، ماهیت بافت نمونه، اهداف مورد نظر آنالیز و حد تشخیص اندازه‌گیری‌ها دارد. اهمیت نسبی هر یک از این فاکتورها با توجه به نوع اندازه‌گیری متغیر خواهد بود. یک تکنیک استخراجی خوب باید دارای ویژگی‌هایی از قبیل سرعت، سادگی، بازده بالا، قابلیت خودکار شدن، قدرت انتخاب‌پذیری بالا، تکرارپذیری، قابلیت جفت شدن با دستگاه‌های اندازه‌گیری باشد. روش‌های استخراج کلاسیک شامل استخراج با سوکسله از نمونه‌های جامد، استخراج مایع-مایع (ELL^1) از نمونه‌های گازی، مستلزم مصرف مقدار زیادی حلال با درجه خلوص بالا می‌باشد که علاوه بر هزینه از سمیت زیادی برخوردار هستند به همین دلیل از انتخابگری کمی برخوردار هستند.

اساساً بیش از یک دهه قبل تحقیقاتی پیرامون روش‌های استخراجی جایگزین از جمله: استخراج با فاز جامد (SPE^2)، استخراج با سیال فوق بحرانی (SFE^3)، استخراج با سیال تحت فشار (PFE^4) و غیره سریعاً گسترش یافت و با توسعه تحقیقات در زمینه روش‌های استخراجی عاری از حلال^۵ و حلال‌کاهی^۶ روش‌های

¹ Liquid Liquid Extraction

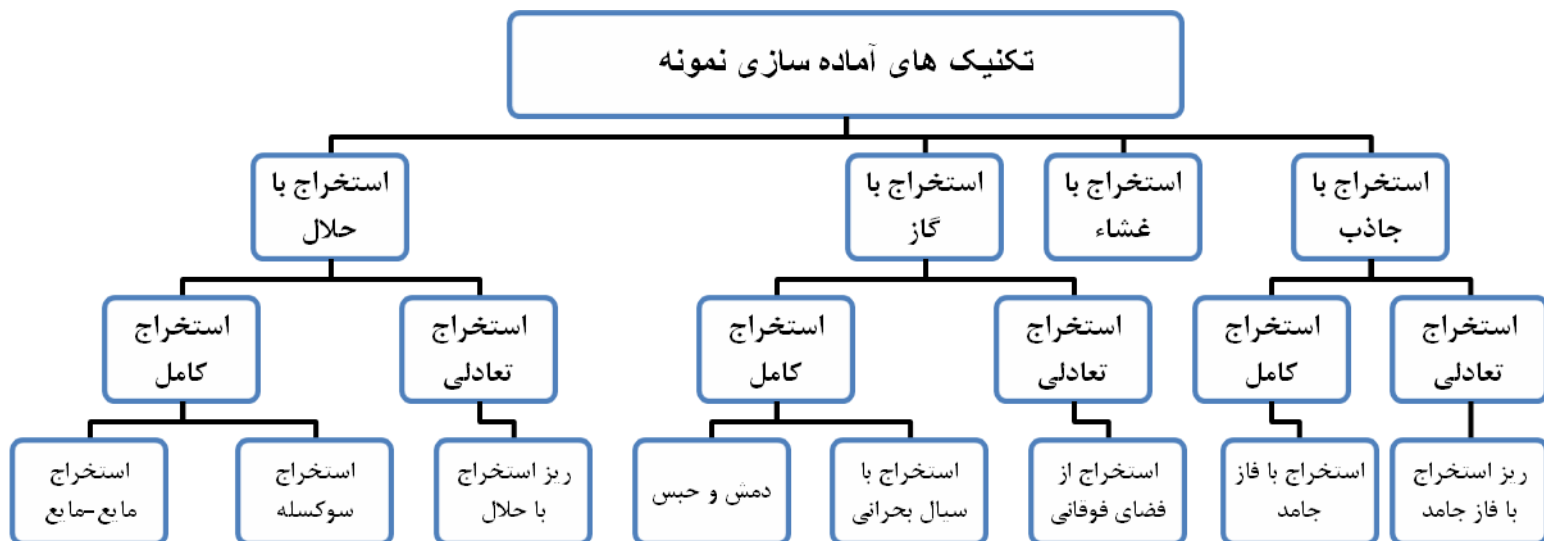
² Solid Phase Extraction

³ Supercritical Fluid Extraction

⁴ Pressured Fluid Extraction

⁵ Solvent Free

⁶ Solvent Less



شکل ۱-۱. دسته بندی تکنیک های استخراجی بر اساس نوع فاز استخراج کننده و مکانیسم عمل استخراج

جدیدی از جمله میکرواستخراج با فاز جامد (SPME^۱)، میکرواستخراج با حلال (SEM^۲) ابداع گشت. شکل ۱-۱ - دسته بندی تکنیک های استخراجی را نشان می دهد. پژوهش های مندرج در این پایان نامه مشتمل بر ساخت و توسعه فیلم های جدید جامد برای تکنیک SPME می باشد که این فیبرها نسبت به نوع مشابه خود دارای پایداری حرارتی مناسبی هستند.

۳-۱ روش های میکرواستخراج

روش های میکرو استخراج به روش هایی اطلاق می شود که در آنها حجم فاز استخراجی بسیار کوچکتر از حجم نمونه است و بنابراین به دلیل ظرفیت پایین فاز استخراجی، استخراج بطور کامل صورت نمی گیرد و فقط کسر کوچکی از آنالیت به داخل فاز استخراج کننده منتقل می شود. این روش ها مستقل از حلال بوده یا با حجم

^۱ Solid Phase Micro Extraction

^۲ Solvent Micro Extraction

کمی از حلال انجام می‌گیرند. از حساسیت بالایی برخوردار بوده و قابلیت اتوماسیون و استفاده در محل را دارا می‌باشند. بدین لحاظ در سال‌های اخیر تلاش محققان بیشتر در زمینه ابداع و توسعه روش‌های میکرواستخراج می‌باشد [۲]. با پیشرفت و گسترش روش‌های SPME و SME استفاده از روش‌های SPE و LLE تا حد زیادی کاهش یافته است.

۱-۳-۱ میکرواستخراج با حلال (SME)

در سال‌های اخیر به منظور توسعه روش‌های تهیه نمونه بر مبنای کاهش حلال اقداماتی صورت گرفته است و این اقدامات به ابداع روش‌های میکرواستخراج با حلال منجر گردیده است. در این روش‌ها حجم کمی از حلال جهت استخراج گونه‌ها بصورت مستقیم از نمونه یا از فضای فوقانی آن بکار برده می‌شود. در این روش‌ها استخراج کامل نیست بلکه تنها بخش کمی از گونه به داخل حلال استخراج می‌گردد. این روش بر دو نوع است: میکرواستخراج با تک قطره (¹SDME) که در آن قطره (در محلول یا در فضای فوقانی) بعنوان استخراج کننده عمل می‌نماید و میکرواستخراج با استفاده از فیلم مایع غیر قابل امتزاج که بر دو نوع می‌باشد:

➤ میکرواستخراج مایع-مایع (ریزاستخراج با فاز مایع)

➤ میکرواستخراج مایع-مایع-مایع^۲ (استخراج برگشتی)^۳

۱-۳-۲ میکرواستخراج با تک قطره حلال (SDME)

میکرواستخراج با قطره حلال که در آن یک قطره در درون محلول نمونه قرار می‌گیرد در حقیقت LLE

¹ Single Drop Micro Extraction

² Liquid Liquid Liquid Micro Extraction

³ Back Extraction

در مقیاس میکرو است که برای اولین بار در سال ۱۹۹۶ توسط جینت^۱ و کنتول^۲ ارائه شد. آنها از یک قطره ۸ میکرولیتری حلال آلی حاوی مقدار مشخص استاندارد داخلی برای استخراج استفاده کردند. قطره به صورت معلق در انتهای پروپ تفلونی قرار داشت. پروپ تفلونی داخل محلول آبی قرار می‌گرفت. بعد از ۵ دقیقه استخراج، توسط یک سرنگ، حلال به دستگاه GC تزریق می‌شد. منحنی کالیبراسیون خطی با دقت نسبی حدود ۱/۷ درصد بدست آمد. در روش ارائه شده از طرف جینت و کنتول، چون استفاده از میله خیلی راحت و مناسب نبود، یک تیم دیگر از این گروه روش بهتری ارائه دادند. آنها قطره یک میکرولیتری حلال آلی را از نوک سرنگ GC بصورت معلق در محلول آبی نمونه قرار دادند و استخراج را انجام دادند. در سال ۱۹۹۷ لی^۳ برای اولین بار میکرواستخراج با حلال را توسط دو روش ایستا و پویا ارائه دادند.

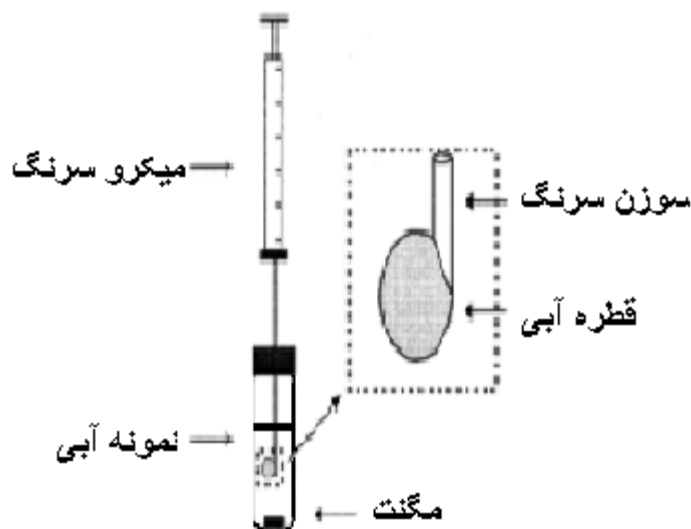
طرحی از این روش در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. در این روش که قطره استخراجی بطور مستقیم در داخل محلول نمونه قرار می‌گیرد برخی محدودیت‌هایی را به همراه دارد که عبارتند از حلالیت جزئی قطره در آب و اینکه حلال استخراجی در معرض بافت پیچیده نمونه قرار می‌گیرد. حلال انتخابی باید غیرقابل امتزاج با آب باشد و از طرفی دیگر از چگالی کمتری نسبت به آن برخوردار باشد تا بصورت معلق درون محلول قرار گیرد. گاهی اوقات حین بالا کشیدن قطره مقدار کمی آب همراه با آن به داخل سرنگ وارد می‌گردد.

به دلیل محدودیت‌های فوق در سال ۲۰۰۱ استفاده قطره در فضای فوقانی مطرح شد که طرحی از این روش در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. روش میکرو استخراج با قطره حلال که در آن یک قطره در فضای فوقانی محلول نمونه قرار می‌گیرد روشی ساده، سریع، حساس و ارزان می‌باشد که تنها با یک میکروسرنگ و چند میکرولیتر حلال قابل انجام است. مصرف حلال در آن بسیار کم است. همچنین هیچکدام از محدودیت‌های

¹ Jeannot

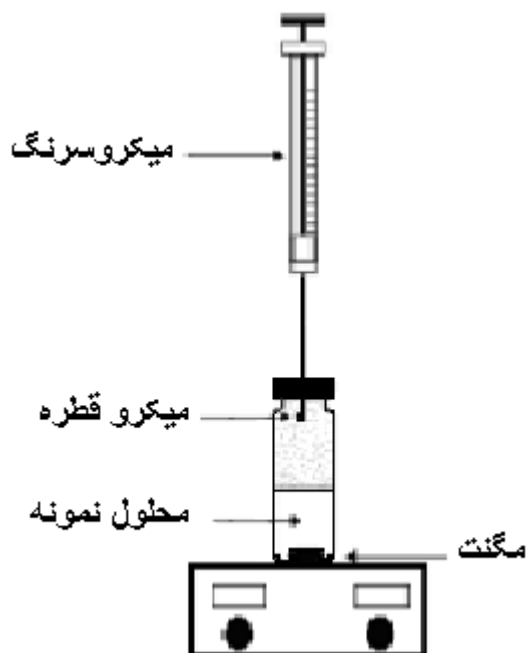
² Cantwell

³ Lee



شکل ۱-۲. نمایی از میکرو استخراج با قطره حلال درون نمونه

نمونه برداری مستقیم از داخل محلول که پیش تر به آن اشاره شد را ندارد و بدلیل قرارگیری قطره در فضای فوقانی می توان از حلال های قابل امتزاج با آب استفاده نمود. در این روش مراحل استخراج، تغلیظ و تزریق به سیستم جداسازی در یک مرحله انجام می گیرد. تبخیر حلال طی مدت استخراج از محدودیت های این روش می باشد و برای غلبه بر این محدودیت از حلال هایی با فشار بخار پایین استفاده می شود. بطور کلی روش SDME گزینش پذیری بیشتری برای ترکیبات گوناگون دارد و به علت وجود گستره وسیعی از حلال ها از غیر قطبی تا قطبی، همه ترکیبات به راحتی قابل استخراج و اندازه گیری هستند. دقت و صحت روش بالاست و حد تشخیص پایینی دارد.



شکل ۱-۳. نمایی از استفاده قطره در فضای فوقانی

۱-۳-۳ میکرو استخراج با استفاده از فیلم مایع غیر قابل امتزاج

۱-۳-۳-۱ میکرو استخراج با فاز مایع (LPME^۱)

استخراج با قطره در حالت استاتیک و دینامیک مورد بررسی قرار گرفته است و نام میکرو استخراج با مایع (LPME) به این روش اطلاق می‌شود. در روش استاتیک $1 \mu\text{L}$ از قطره استخراجی در نوک سوزن میکروسرنج معلق شده و در تماس با محلول آبی ساکن قرار گرفته و استخراج گونه‌های هدف از فاز آبی به داخل قطره انجام می‌گیرد. در روش دینامیک با حرکت تکراری پیستون، میکروسرنج بصورت قیف جداکننده عمل می‌نماید. در روش دینامیکی با کشیدن پیستون و ورود محلول آبی به داخل میکروسرنج لایه نازکی از فاز

¹ Liquid Phase Micro Extraction