

چکیده

در مطالعه حاضر، پیش تغییط یونهای مس (II) و سرب (II) به روش استخراج نقطه ابری شدن (CPE) توسط لیگاندهای ۱- (۲- پیریدیل آزو)- ۲- نفتل فنیل (PAN)، دیتیزون (H_2Dz) و ایندان ۱و۲و۳- تری آن ۱و۲- دی اکسیم در حضور تریتون ۱۱۴-X و سپس اندازه گیری آنها به روش طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای مورد بررسی قرار گرفته است.

در بخش اول مطالعه که شامل استخراج نقطه ابری بصورت غیر پیوسته است، تأثیر پارامترهای مختلف از جمله pH محلول، غلظت لیگاند، غلظت سورفکtant، دما و زمان تعادل بر کارایی استخراج بررسی و بهینه شده است. مشاهده شد که فقط یون مس (II) استخراج شده در حالی که هیچ استخراجی برای یون سرب (II) مشاهده نشد. فاکتورهای شایستگی روش اندازه گیری مس با دستگاه جذب اتمی از جمله محدوده خطی (LDR)، حساسیت، RSD و LOD ارزیابی گردیدند که نتایج با توجه به حجم نمونه (۱۰ میلی‌لیتر) بکار رفته قابل مقایسه با نتایج بسیاری از روش‌های گزارش شده می‌باشد.

در بخش دوم مطالعه با تثبیت پارامترهای بهینه شده در بخش اول، یک سیستم تزریق در جریان ساده برای استخراج نقطه ابری و اندازه گیری عناصر مزبور طراحی و مورد بررسی قرار گرفت. در این سیستم پنبه به عنوان پر کننده ستون جداسازی استفاده گردید و تأثیر پارامترهایی چون سرعت شستشو، زمان بارگذاری نمونه، قطر کویل، طول کویل و ستون مورد بررسی قرار گرفت و سپس فاکتورهای شایستگی ارزیابی گردیدند. در نهایت برای بررسی کاربرد پذیری و قابلیت اع تماد روش استخراج، از آن برای اندازه گیری یون مس (II) در نمونه‌های حقیقی استفاده شد.

فهرست

چکیده

فصل اول

| | |
|----|--|
| ۱ | ۱- شیمی مس و کاربرد..... |
| ۱ | ۱- شیمی سرب و کاربردها..... |
| ۲ | ۱-۳-۱ ۳- مروری بر خواص فیزیکی و شیمیایی لیگاندهای دهنده O و N |
| ۲ | ۱-۳-۱ ۲- پیریدیل آزو) -۲- نفتل (PAN { |
| ۳ | ۲-۳-۱ ۲- فنیل تیوکربازون (Dithizone) |
| ۴ | ۱-۴-۱ ۴- مروری بر خواص شیمیایی لیگاندهای گروه اکسیم..... |
| ۴ | ۱-۴-۱ ۱- آلدوكسیمها..... |
| ۵ | ۱-۴-۱ ۲-۴-۱ ۲- کتو اکسیمها..... |
| ۵ | ۱-۴-۱ ۳-۴-۱ ۳- آلفا کربونیل اکسیم..... |
| ۵ | ۱-۴-۱ ۴-۴-۱ ۴- واکنش‌های شیمیایی اکسیمها..... |
| ۶ | ۱-۴-۱ ۵-۴-۱ ۵- واکنش آلفا کربونیل اکسیمها با فلزات |
| ۶ | ۱-۴-۱ ۶- روش‌های رایج پیش تغليظ عناصر..... |
| ۹ | ۱-۶- خواص سورفتانتها و تشکیل محیط میسلی..... |
| ۱۲ | ۱-۷- پدیده نقطه ابری شدن و کاربرد آن برای جداسازی و پیش تغليظ فلزات..... |
| ۱۵ | ۱-۸- استخراج نقطه ابری در آنالیز ترکیبات آلی..... |
| ۱۵ | ۱-۹- آنالیز ترکیبات زیستی و بیولوژیکی..... |

| | |
|--|----|
| ۱۰-۱ چگونگی استخراج در درون میسل | ۱۶ |
| ۱۰-۲ مزایای استخراج به داخل میسل‌ها | ۱۶ |
| ۱۱-۱ نقطه ابری برای اندازه‌گیری فلزات با استفاده از تکنیک‌های تجزیه‌ای | ۱۷ |
| ۱۱-۲ آنالیز میسلی توسط اسپکتروسکوپی مولکولی | ۱۷ |
| ۱۱-۳ کاربرد محیط میسلی در اسپکترومتری جذب اتمی | ۱۸ |
| ۱۱-۴ مروری بر برخی مطالعات استخراج نقطه ابری انجام شده بوسیله FAAS | ۲۰ |
| ۱۱-۵ روش‌های تزریق جریان | ۲۰ |
| ۱۱-۶ مزایای تجزیه خودکار | ۲۱ |
| ۱۱-۷ روش‌های جریان پیوسته | ۲۱ |
| ۱۱-۸ استخراج نقطه ابری فلزات به صورت تزریق در جریان | ۲۲ |
| ۱۱-۹ بررسی کارهای گذشته | ۲۳ |
| ۱۲-۱ معرفی کار حاضر | ۲۴ |
| ۱۲-۲ مواد مورد استفاده | ۲۵ |
| ۱۲-۳ دستگاه‌های مورد استفاده | ۲۶ |
| ۱۲-۴ پمپ پریستالتیک | ۲۶ |
| ۱۲-۵ طراحی سیستم تزریق در جریان برای استخراج نقطه ابری | ۲۷ |

فصل دوم

فصل سوم

۳۱ بخش ۱

کاربرد لیگاندهای L_1 , L_2 و L_3 در استخراج یون‌های مس(II) و سرب(II) به روش استخراج

۳۱ نقطه ابری غیر پیوسته

مطالعه کیفی بر روی توانایی لیگاندهای L_1 , L_2 و L_3 در استخراج یون‌های مس(II) و سرب(II)

۳۱ با روش استخراج نقطه ابری

۳-۱-الف بررسی پارامترهای موثر در استخراج نقطه ابری یون‌های مس و سرب در

۳۱ حضور لیگاند L_1

۳-۱-الف-۱ مطالعه اثر pH بر میزان استخراج

۳۳ ۳-۱-الف-۲ مطالعه اثر مقدار لیگاند بر میزان استخراج

۳۴ ۳-۱-الف-۳ مطالعه اثر مقدار سورفکتانت بر میزان استخراج

۳۵ ۳-۱-الف-۴ مطالعه اثر دما بر روی میزان استخراج

۳۵ ۳-۱-الف-۵ مطالعه اثر زمان تعادل بر روی میزان استخراج

۳۶ ۳-۱-الف-۶ مطالعه اثر تداخل یون‌های مزاحم بر استخراج مس

۳۷ ۳-۱-ب بررسی پارامترهای مؤثر بر استخراج نقطه ابری یون مس در حضور لیگاند L_2

| | |
|---|----|
| ۱-۳-۱-ب-۱ مطالعه اثر pH بر استخراج..... | ۳۷ |
| ۱-۳-۱-ب-۲ مطالعه اثر مقدار لیگاند بر استخراج..... | ۳۸ |
| ۱-۳-۱-ب-۳ مطالعه اثر مقدار سورفکتانت بر استخراج..... | ۳۹ |
| ۱-۳-۱-ب-۴ مطالعه اثر دما بر استخراج..... | ۴۰ |
| ۱-۳-۱-ب-۵ مطالعه اثر زمان تعادل بر استخراج..... | ۴۱ |
| ۱-۳-۱-ب-۶ مطالعه اثر تداخل یون‌های مزاحم بر استخراج مس..... | ۴۲ |
| ۱-۳-۱-ج-۱ ج بررسی پارامترهای مؤثر بر استخراج نقطه ابری یون مس در حضور لیگاند L _۳ | ۴۳ |
| ۱-۳-۱-ج-۲ مطالعه اثر مقدار لیگاند بر استخراج..... | ۴۴ |
| ۱-۳-۱-ج-۳ مطالعه اثر مقدار سورفکتانت بر استخراج..... | ۴۵ |
| ۱-۳-۱-ج-۴ مطالعه اثر دما بر استخراج..... | ۴۶ |
| ۱-۳-۱-ج-۵ مطالعه اثر زمان تعادل بر استخراج..... | ۴۷ |
| ۱-۳-۱-ج-۶ مطالعه اثر تداخل یون‌های مزاحم بر استخراج مس..... | ۴۸ |
| ۱-۳-۱-ج-۷ تعیین حد تشخیص روش استخراج نقطه ابری به صورت غیر پیوسته..... | ۴۹ |
| ۱-۳-۱-ج-۸ محاسبه ضریب بهبود در روش استخراج نقطه ابری به صورت غیر پیوسته..... | ۵۰ |

بخش ۲

استخراج نقطه ابری- تزریق جریان ۵۱

۳-۲ بررسی پارامترهای موثر بر سیستم تزریق جریان در استخراج یون‌های فلزی

در حضور لیگاند L ۵۱

۱-۲-۳ مطالعه اثر زمان بارگذاری ۵۱

۲-۲-۳ مطالعه اثر سرعت عبور محلول نمونه (سرعت بارگذاری) ۵۲

۳-۲-۳ اثر طول کویل ۵۳

۴-۲-۳ اثر قطر کویل ۵۳

۵-۲-۳ اثر وزن پنبه ۵۴

۶-۲-۳ اثر طول ستون ۵۵

۷-۲-۳ مطالعه اثر سرعت شویش ۵۵

۸-۲-۳ تعیین نوع شوینده ۵۶

۹-۲-۳ اثر غلظت شوینده ۵۷

۳-۳ بررسی پارامترهای موثر بر سیستم تزریق جریان در استخراج یون‌های

فلزی در حضور لیگاند L ۵۸

| | |
|--|----|
| ۱-۳-۳ مطالعه اثر زمان بارگذاری..... | ۵۸ |
| ۲-۳-۳ مطالعه اثر سرعت عبور محلول نمونه (سرعت بارگذاری)..... | ۵۹ |
| ۳-۳-۳ اثر طول کویل..... | ۵۹ |
| ۴-۳-۳ اثر قطر کویل..... | ۶۰ |
| ۵-۳-۳ اثر وزن پنبه..... | ۶۱ |
| ۶-۳-۳ اثر طول ستون..... | ۶۱ |
| ۷-۳-۳ مطالعه اثر سرعت شویش..... | ۶۲ |
| ۸-۳-۳ تعیین نوع شوینده..... | ۶۴ |
| ۴-۳ بررسی پارامترهای موثر بر سیستم تزریق جریان در استخراج یونهای | |
| فلزی در حضور لیگاند _۳ | ۶۴ |
| ۱-۴-۳ مطالعه اثر زمان بارگذاری..... | ۶۴ |
| ۲-۴-۳ مطالعه اثر سرعت عبور محلول نمونه (سرعت بارگذاری)..... | ۶۵ |
| ۳-۴-۳ اثر طول کویل..... | ۶۷ |
| ۴-۴-۳ اثر قطر کویل..... | ۶۷ |
| ۵-۴-۳ اثر وزن پنبه..... | ۶۸ |

| | |
|---------|--|
| ۶۹..... | ۶-۴-۳ اثر طول ستون |
| ۷۰..... | ۷-۴-۳ مطالعه اثر سرعت شویش |
| ۷۱..... | ۸-۴-۳ تعیین نوع شوینده |
| ۷۲..... | ۹-۴-۳ اثر غلظت شوینده |
| ۷۳..... | ۱۰-۴-۳ تعیین محدوده خطی روش استخراج نقطه به صورت تزریق در جریان |
| ۷۵..... | ۱۱-۴-۳ تعیین حد تشخیص و انحراف استاندارد روش استخراج نقطه ابری به صورت تزریق در جریان |
| ۷۵..... | ۱۲-۴-۳ محاسبه ضریب بهبود در روش استخراج نقطه ابری به صورت تزریق در جریان |
| ۷۷..... | ۱۳-۴-۳ کاربرد لیگاندهای L_1 , L_2 و L_3 |
| ۸۰..... | ۱۴-۴-۳ برآورد فاکتورهای شایستگی روش |

Abstract

منابع

۱-۱ شیمی مس و کاربرد ها

مس جزء اولین فلزاتی بود که مورد استفاده انسان قرار گرفت و بدلیل برخورداری از خواص فیزیکی، شیمیایی، الکتریکی و مکانیکی فوق العاده، جزء عناصر بسیار سودمند محسوب می‌گردد. مصارف ترکیبات مس در کشاورزی به منظور قارچ‌کشی و حشره‌کشی است. ضمناً از ترکیبات مس به عنوان رنگدانه‌ها، تثبیت کننده در رنگرزی و پیلهای الکتریکی استفاده می‌شود. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مس در جدول ۱-۱ آورده شده است.

[۱] جدول ۱-۱ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مس [۱]

| عدد اتمی | ۲۹ |
|----------|----------------------------|
| جرم اتمی | ۶۳/۵۴۶ (gr) |
| چگالی | ۸/۹۶ (gr/cm ^۳) |
| نقطه ذوب | ۱۰۸۳ (°C) |
| نقطه جوش | ۲۵۹۵ (°C) |

۱-۲ شیمی سرب و کاربردها

سرب عنصری فلزی نرم به رنگ سفید مایل به آبی است که با ساختار مکعبی متبلور می‌شود این عنصر معمولاً در سنگ معدن گالن یافت می‌شود. سرب عنصری فوق العاده سمی است که اثرات آن در طولانی مدت ظاهر می‌شود. فلز سرب عامل موثری برای جذب صدا است، که به علت این قابلیت از سرب برای پوشش تجهیزات اشعه ایکس و راکتورهای نوترونی برای جذب ارتعاش استفاده می‌شود. از اکسید سرب برای تولید شیشه‌های کریستالی ظریف و ظروف بلور با خاصیت انعکاس نور بالا برای لنزهای اکروماتیک استفاده می‌شود. نیترات و استات سرب نمک‌های محلولی هستند. نمک‌های سرب مثلاً آرسنات سرب برای حشره

کش‌ها استفاده می‌شود. در موقع استفاده از سرب باید دقت لازم را به عمل آورد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سرب در جدول ۱-۲ آورده شده است [۲].

جدول ۱-۲ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سرب

| | |
|----------------|----------|
| ۱۷۴۹ (°C) | نقطه جوش |
| ۳۲۷/۴۶ (°C) | نقطه ذوب |
| ۱۱/۳۵ (gr/cm³) | چگالی |
| ۸۵ | عدد اتمی |
| ۲۰.۷/۲(gr) | جرم اتمی |

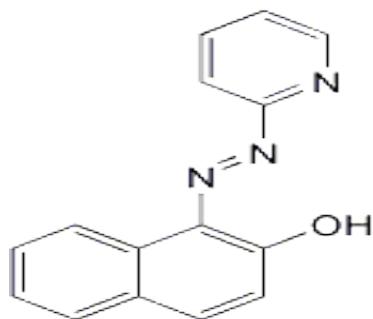
۳-۱ مرواری بر خواص فیزیکی و شیمیایی لیگاندهای دهنده O و N

۱-۳-۱ { ۱-۲-۲ - پیریدیل آزو) - نفتل (PAN }

واکنشگرهای آزو بزرگترین و مهمترین گروه رنگ‌های سنتزی می‌باشند. این مواد دارای ساختار پایه

Ar_۱-N=N-Ar_۲ می‌باشند که Ar_۱ و Ar_۲ گروه‌های آروماتیکی را نشان می‌دهند. علت این که نام آزو به این ترکیبات می‌دهند مربوط به پیوند -N=N- می‌باشد و رنگسازی است که رنگ خاص به این ترکیبات می‌دهد. واکنشگرهای پیریدیل آزو به دلیل گزینش پذیری و حساسیت خوب آن‌ها نسبت به برخی فلزات برای اندازه گیری‌های اسپکتروفوتومتری استفاده شده‌اند. چون آنالیزهای اسپکتروفوتومتری معمولاً در محلول-های آبی انجام می‌شود، حلایت کم ترکیبات آزو و کمپلکس‌های آن‌ها یک محدودیت بارز در استفاده آن‌ها است، این محدودیت با افزایش حلال‌های آلی یا سورفتانت‌ها می‌تواند بر طرف شود. علاوه بر این وقتی از روش جداسازی و پیش تغییظ استفاده می‌شود حلایت کم این ترکیبات می‌تواند مزیت باشد. لیگاند ۱-۲ (PAN) یک ترکیب آزو هتروسیکل است به رنگ نارنجی- قرمز است که با برخی

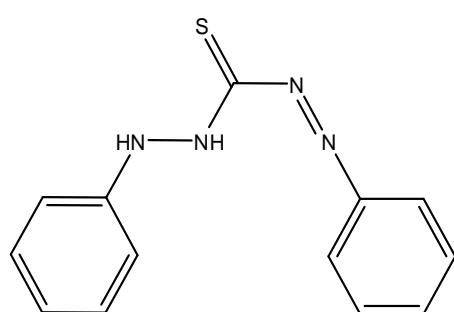
یون های فلزی کمپلکس رنگی (غلب قرمز رنگ) نامحلول در آب می دهد شکل ۱-۱ ساختار PAN را نشان می دهد.



شکل ۱-۱ شمایی از ساختار PAN

۱-۳-۲ فنیل تیوکربازون (Dithizone)

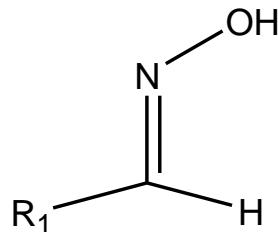
فنیل تیوکربازون دارای فرمول ساختاری $\text{CH}_3\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ است، که به صورت پودر سیاهرنگ مایل به آبی و غیر قابل حل در آب می باشد. به مقدار ناچیز در الکل حل می شود، به راحتی در تترا کلرید کربن و کلروفرم حل می شود. محلول آن ناپایدار می باشد. کاربرد: واکنشگر حساس برای چندین فلز سنگین مانند Cu, Co, Hg, Pb و Hg می باشد. شکل ۱-۲ ساختار دی تیازون را نشان می دهد.



شکل ۱-۲ شمایی از ساختار Ditizone

۱-۴ مروری بر خواص شیمیایی لیگاندهای گروه اکسیم

اکسیم‌ها دسته‌ای از ترکیبات شیمیایی هستند که دارای فرمول $R_1R_2C(=NOH)$ می‌باشند. R_1 یک زنجیره آلی می‌باشد و R_2 می‌تواند هیدروژن یا یک گروه آلی باشد که حالت اول را آلدوکسیم و حالت دوم را کتوکسیم می‌گویند. اکسیم‌ها در اثر واکنش بین هیدروکسیل آمین و یک آلدهید یا کتون بوجود می‌آیند. اکسیم اولین بار در قرن ۱۹ کشف شد. شکل عمومی آلدوکسیم‌ها در شکل ۱-۳ نشان داده شده است . [۵]



شکل ۱-۳ ساختار عمومی آلدوکسیم

۱-۴-۱ آلدوکسیم‌ها

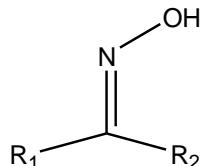
ترکیباتی با فرمول $RCH(=NOH)$ هستند که از اثر هیدروکسیل آمین بر آلدهید به وجود می‌آیند. همچنین از اکسایش آمین نوع اول در مجاورت سولفوریک اسید نیز تشکیل می‌شوند. تمام آلدوکسیم‌ها می‌توانند به صورت ایزومرهای فضایی وجود داشته باشند که شامل سین و آنتی است (شکل ۱-۴-۱). اما در عمل فقط فرم آنتی از بیشتر آلدوکسیم‌های آلیفاتیک به دست می‌آید.



شکل ۱-۴-۱ سین آلدوکسیم و آنتی آلدوکسیم

۱-۴-۲ کتو اکسیم‌ها

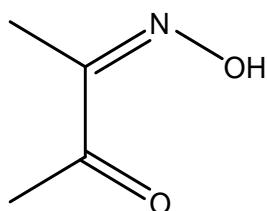
ساختار عمومی آنها به صورت زیر می‌باشد و از واکنش بین کتون و هیدروکسیل آمین به دست می‌آید. کتو اکسیم‌ها از نظر خواص شیمیایی شبیه آلدوکسیم‌ها می‌باشند [۶] (شکل ۱-۵).



شکل ۱-۵ ساختار عمومی کتو اکسیم

۱-۴-۳ 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 [۷] (شکل ۱-۶).



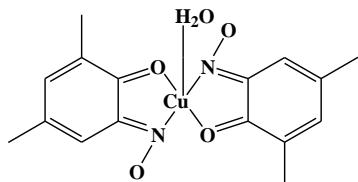
شکل ۱-۶ دی استیل مونو اکسیم (DMO)

۱-۴-۴ واکنش‌های شیمیایی اکسیم‌ها

اکسیم‌ها براحتی در حضور گرما و اسیدهای معدنی دستخوش هیدرولیز می‌شوند و به آلدھید و کتون اولیه و هیدروکسیل آمین تبدیل می‌شوند. اکسیم‌ها در حضور اسید تبدیل به آمید می‌شوند که این واکنش به نوارایی بکمن معروف است. آمید به دست آمده طی نوارایی بکمن در اثر هیدرولیز به آمین و کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌شود. واکنش پانزو در مورد تبدیل متانیترو بنزاکسیم به متانیترو فنیل دی نیترومتان بوسیله N_2O_4 است که خاصیت انفجاری آن مانند T.N.T می‌باشد [۸].

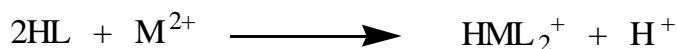
۱-۴-۵ واکنش آلفا کربونیل اکسیم‌ها با فلزات

آلفا کربونیل اکسیم‌ها به دو صورت با فلزات واکنش می‌دهند: ۱) آلفا کربونیل اکسیم‌ها که دارای یک هیدروژن اسیدی می‌باشند با فلزات مختلف به صورت زیر وارد واکنش می‌شوند که نسبت لیگاند به فلز ۲ به ۱ می‌باشد. در جریان تشکیل کمپلکس هر لیگاند H اسیدی خود را آزاد می‌کند (شکل ۱-۷).



شکل ۱-۷ واکنش آلفا کربونیل اکسیم‌ها با یون مس (II)

۲) آلفا کربونیل اکسیم‌ها می‌توانند با فلزات به صورت زیر نیز وارد واکنش شوند که نسبت لیگاند به فلز ۲ به ۱ می‌باشد. در جریان تشکیل کمپلکس یک H اسیدی از کمپلکس آزاد می‌شود [۹].



۱-۵ روش‌های رایج پیش تغليظ عناصر

تعیین مستقیم مقدار ناجیز عناصر در ماتریس‌های پیچیده از قبیل نمونه‌های معدنی، زیست محیطی و مواد با درجه خلوص بالا مشکل به نظر می‌رسد زیرا حساسیت و گزینش پذیری روش‌های موجود کافی نیست. دستگاه جذب اتمی شعله‌ای به طور مستقیم توانایی اندازه‌گیری مقدار غلظت تا حد ppm (حد تشخیص دستگاه) را داشته ولی غلظت‌های پائین تر از حد تشخیص را نمی‌تواند اندازه‌گیری کند. به همین دلیل روش‌هایی جهت پیش تغليظ عناصر و ترکیبات متنوع ابداع شده، که بتوان غلظت‌ها را تا نزدیک حد تشخیص دستگاه بالا برد و سپس به طور مستقیم اندازه‌گیری نمود. دستگاه‌های پیچیده‌ای از قبیل جذب

اتمی با کوره گرافیتی می‌تواند برای اندازه‌گیری غلظت بسیار پائین (در حد ppb) نیز بکار بردشود. معایبی از قبیل هزینه بالا دستگاه، دقیق کم، نیاز به ابزار پیچیده، مراقبت زیاد و دقیق زیاد هنگام کار کردن با آن سبب شده که این روش اندازه‌گیری به طور معمول و فراوان چندان مورد استفاده قرار نگیرد. اغلب از دستگاه‌های کم هزینه با دقیق بالا به همراه روش‌های رایج پیش تغليظ، برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز ترکیبات مختلف آلی، معدنی و زیست محیطی استفاده می‌شود. روش‌های بسیار متنوعی برای پیش تغليظ و جداسازی مقادیر ناچیز عناصر پیشنهاد شده است. در جدول (۳-۱) به طور مختصر به انواع روش‌های رایج جهت پیش تغليظ و جداسازی مقادیر ناچیز عناصر اشاره شده است [۱۰].

جدول ۱-۳ انواع روش‌های رایج جهت پیش تغییظ و جداسازی مقادیر ناچیز عناصر

| عملکرد بر اساس | روش یا عامل |
|----------------------|---|
| تبخیر | همرسوبی با رسوب دهنده‌های آلی و معدنی |
| انجماد | شناورسازی یون، عمل رسوب دهنده به همراه شناور سازی |
| همرسوبی | استخراج حلالی، کروماتوگرافی |
| شناورسازی | |
| استخراج | |
| جذب | کربن فعال، پلیمر متخلخل (استایرن یا پلی‌کلرو تری فلرو اتیلن) ، کف پلی اورتان، C_{18} نشانده شده بر روی سیلیکاژل |
| جذب سطحی | تعویض کننده‌های یونی معدنی، رزین‌های تبادلگر یونی، غشاها |
| جذب شیمیایی | مبادله کننده یونی |
| تعویض یون | |
| جذب کمپلکس تشکیل شده | 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 |
| الکترولیز | ولتامتری برهنه سازی، روش‌های الکتروشیمیایی |

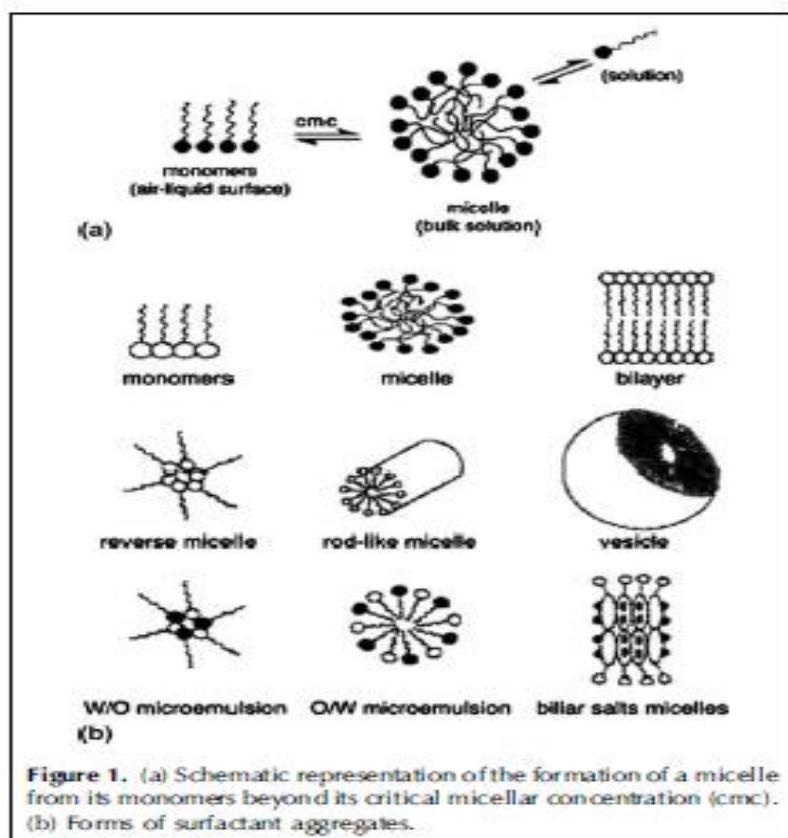
۱-۶ خواص سورفکتانت‌ها و تشکیل محیط میسلی

سورفکتانت‌ها مواد آلی دوگانه دوست هستند. مولکول‌های آن‌ها شامل زنجیر هیدروکربنی بلند و گروه باردار کوچک و قطبی آبدوست می‌باشد. یک سورفکتانت دارای ساختار $R-X$ می‌باشد که R زنجیر هیدروکربنی با تعداد ۸-۱۸ اتم کربن و X یون دو قطبی می‌باشد [۱۱]. طبقه بندی رایج سورفکتانت‌ها براساس طبیعت آبدوست آن‌ها می‌باشد. سورفکتانت‌ها به چهار گروه غیر یونی، کاتیونی، آنیونی و یون دو قطبی تقسیم می‌شوند [۱۲]. در جدول ۱-۴ خواص و مثال‌هایی از هر یک از چهار گروه آورده شده است.

جدول ۱-۴ خواص و انواع سورفکتانت‌ها

| گروه | ویژگی‌ها | مثال |
|----------|---|---|
| آنیونی | گروه آبدوست دارای بار منفی می‌باشد مانند کربوکسیل ($RCOO^-$) | $(CH_2)_{11}SO_4Na^+$ SDS |
| کاتیونی | گروه آبدوست دارای بار مثبت می‌باشد مانند هالیدهای آمونیوم نوع چهارم ($R_4N^+Cl^-$) | $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_2)_3Br^-$ تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) |
| غیر یونی | گروه آبدوست هیچ نوع باری ندارد ولی به علت قطبیت بالای گروه‌ها مانند پلی اکسی اتیلن $—OCH_2CH_2O—$ در آب حل می‌شود | $CH_2(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_{23}OH$ پلی اکسی اتیلن (۲۳) دودکانول (Briig۳۵) |
| دوقطبی | مولکول آن دارای هر دو گروه آنیونی و کاتیونی می‌باشد و با توجه به pH محیط، خاصیت آنیونی، کاتیونی یا خنثی نشان می‌دهد | $CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_2)_2(CH_3)COO^-$ - (دوسیل دی متیل آمونیوم) بوتیرات (DAB) |

مولکول‌های دو گانه دوست مانند سورفکtantها خواص جالبی به دلیل تمایل‌شان به تجمع در حللهای مختلف نشان می‌دهند. بسته به نوع سورفکtant و شرایط محلول، میسل‌ها می‌توانند شکل‌های مختلفی را ایجاد کنند. ساختارهای تشکیل شده شامل تک لایه، دو لایه، ویزیکول، میسل معکوس، میکرومیسل و میکروامولسیون دو فازی پیوسته می‌باشد (شکل ۱-۸) [۱۳].

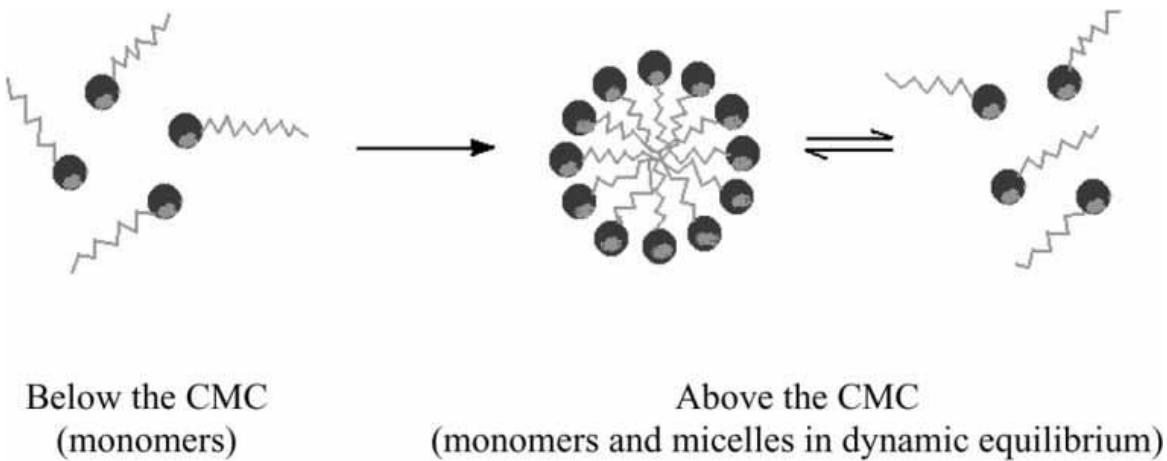


شکل ۱-۸ شمایی از اشكال مختلف سورفکtantها و میسل‌ها

کاربرد محیط میسلی در شیمی تجزیه به دو دلیل اهمیت دارد. دلیل اول می‌توان به خواص میسلی مانند حلایت در آب و محلول‌های غیر آبی، افزایش آشکارسازی روش‌های تجزیه‌ای به علت تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی محلول نمونه، بازدهی انتقال، مه پاشی کردن و واکنش‌های کاتالیزوری اشاره کرد و دلیل دوم جداسازی و پیش تغلیظ به وسیله روش‌های جداسازی فاز در استخراج نقطه ابری می‌باشد. بیشتر

مطالعات بر روی میسل‌ها که ساده‌ترین نوع تجمع مولکولی را دارا می‌باشند انجام شده است. هنگامی که غلظت مولکول‌های سورفکتانت به مقدار بحرانی خود (CMC) می‌رسد، میسل‌ها به طور خود به خود تشکیل می‌شوند. غلظت بحرانی سورفکتانت به عوامل مختلفی از جمله ساختار مولکولی، قدرت یونی، یون مخالف، دما و ... بستگی دارد. پایین‌تر از غلظت میسلی، سورفکتانت به صورت غیر تجمع یافته و مونومر وجود دارد

شکل (۹-۱)



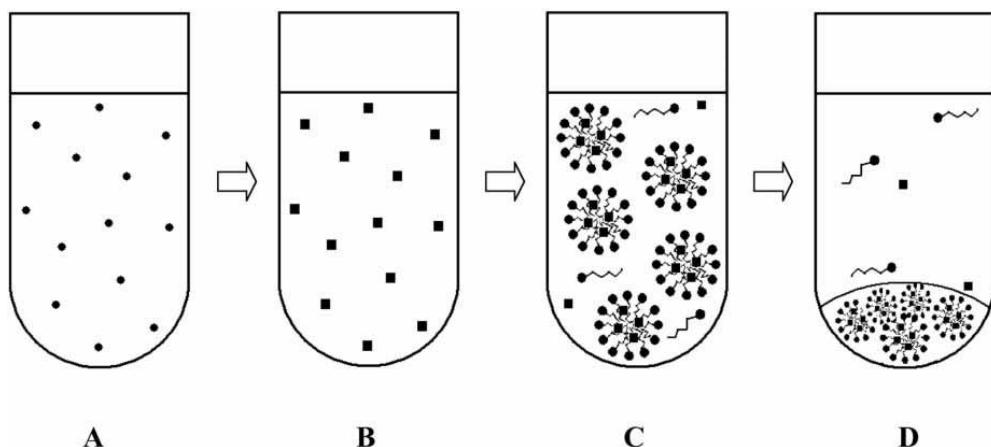
شکل ۹-۱ تشکیل میسل در غلظت بحرانی سورفکتانت

میسل‌ها ساختار ساکنی ندارند و با مونومرهای سورفکتانت تعادل دینامیکی دارند. میسل‌ها تعادل گرمایی دارند و به سادگی توسط گرما دادن دوباره تشکیل می‌شوند ولی توسط رقیق کردن با آب در صورتی که غلظت سورفکتانت به زیر حد بحرانی برسد تخریب می‌شوند [۱۱، ۱۵].

تشکیل ساختار منظم میسل باعث کاهش در آنتروپی سیستم می‌گردد. در محلول‌های آبی، مولکول‌های آب توسط پیوند هیدروژنی به یکدیگر متصل می‌باشند بنابراین انرژی لازم برای شکستن پیوند هیدروژنی توسط انرژی آب پوشی گونه‌های حل شده تأمین می‌شود و نیروی واندروالس، ناحیه تماس بین مولکول‌های سورفکتانت و آب را کم می‌کند. سرآبدوست سورفکتانت در آب حل می‌شود. تمام این فاکتورها باعث می‌شوند که انباستگی مولکول‌های سورفکتانت پدیده خود به خود باشد [۱۲].

۷-۱ پدیده نقطه ابری شدن و کاربرد آن برای جداسازی و پیش تغییض فلزات

پدیده نقطه ابری شدن هنگامی رخ می‌دهد که سورفتانت غیر یونی بالاتر از CMC خود در دمای مناسب حرارت داده شود. جداسازی براساس نقطه ابری شدن برای اولین بار توسط واتانابه^۱ و همکارانش برای استخراج کادمیم، مس، آهن و نیکل را انجام شد [۱۷]. روش نقطه ابری که برای اندازه گیری فلزات استفاده می‌شود، نسبتاً ساده می‌باشد. به این صورت که مقداری از محلول سورفتانت غلیظ به محلول آبی اضافه شده و در صورت نیاز به عاملی کیلیت ساز که با توجه به حلایتش یا در آب حل شده یا در حلآلی، به آن اضافه می‌گردد. این محلول تا بالای نقطه ابری خود حرارت داده می‌شود. سپس جداسازی فازها رخ می‌دهد که توسط سانتریفیوژ می‌توان دو فاز را سریعتر از هم جدا کرد و مخلوط آب و یخ به منظور ویسکوز کردن فاز سورفتانت و سهولت جداسازی فاز آبی استفاده می‌شود. قبل از اندازه گیری لازم است که مقدار کمی از عامل رقیق کننده مثل الکل به فاز غنی از سورفتانت اضافه گردد. هدف از این کار، کاهش ویسکوزیته فاز میسلی می‌باشد.(شکل ۱۰-۱)



شکل ۱۰-۱ شماتیک از مراحل تشکیل میسل

^۱. Watanabe