

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه پیام نور

دانشکده : علوم پایه

نام مرکز: شیراز

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته: شیمی تجزیه

گروه : شیمی

عنوان پایان نامه :

**کاربرد نانو لوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با  
گلو تارید-دی هیدرازید به عنوان جاذب استخراج فاز جامد  
برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مس، آهن، نیکل و روی به  
روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله**

مهدی اعلائی

استاد راهنما : دکتر حسین توللی

استاد مشاور : دکتر سعید زحمتکش

ماه و سال

اسفند ۸۹

اینجانب مهدی اعلائی دانشجوی ورودی سال ۱۳۸۷ مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه گواهی می نمایم چنانچه در پایان نامه خود از فکر، ایده و نوشته دیگری بهره گرفته ام با نقل قول مستقیم یا غیر مستقیم منبع و ماخذ آن را نیز در جای مناسب ذکر کرده ام. بدیهی است مسئولیت تمامی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می دانم و جوابگوی آن خواهم بود.

دانشجو تائید می نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

نام و نام خانوادگی دانشجو

تاریخ و امضاء

اینجانب مهدی اعلائی دانشجوی ورودی سال ۱۳۸۷ مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه گواهی می نمایم چنانچه بر اساس مطالب پایان نامه خود اقدام به انتشار مقاله، کتاب، و ... نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما، با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله، کتاب، و ... به صورت مشترک و با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

نام و نام خانوادگی دانشجو

تاریخ و امضاء

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه پیام نور می باشد.

ماه و سال

تدم

ا و ره ی زرم، ناه م و اید و دم

م رروما

## چکیده

در این تحقیق از نانو لوله کربنی چند دیواره اصلاح شده با لیگاند گلو تارید دی هیدرازید، برای پیش تغلیظ و جداسازی مقادیر ناچیز فلزات مس (II)، آهن (III)، نیکل (II) و روی (II) به روش استخراج فاز جامد ناپیوسته و اندازه گیری آن با استفاده از اسپکترومتر جذب اتمی شعله استفاده شده است. در این روش ابتدا نانو لوله ها اکسید و سپس دارای لیگاند شدند. یون های مس (II)، آهن (III)، نیکل (II) و روی (II) پس از جذب روی دیواره جاذب بطور کمی بوسیله ۵ میلی لیتر اسید نیتریک ۱ M شسته شدند و با اسپکترومتر جذب اتمی شعله مورد اندازه گیری قرار گرفتند. پارامتر های تجربی موثر بر سیستم شامل pH، مقدار نانو لوله های کربنی اصلاح شده، نوع، غلظت و حجم شوینده، مدت زمان هم زدن و حجم محلول نمونه بهینه گردید. گستره خطی روش برای یون های مس (II)، آهن (III)، نیکل (II) و روی (II) به ترتیب برابر با ۰/۲۱، ۰/۲۷، ۰/۲۴ و ۰/۱۱  $\mu\text{g L}^{-1}$  بدست آمد. ترمودینامیک و سینتیک جذب مس روی نانو لوله های کربنی مطالعه شد. مقدار مثبت برای تغییر آنتالپی استاندارد نشان می دهد که برهمکنش مس جذب شده با نانو لوله ها گرماگیر است. مقدار مثبت در تغییر انرژی آزاد جذب و مقدار مثبت تغییر آنتروپی نشان می دهد که واکنش جذب یک فرآیند غیر خودبخودی است. سینتیک فرآیند جذب را می توان بخوبی با مدل شبه مرتبه دوم توصیف کرد. از روش پیشنهادی برای اندازه گیری مقادیر ناچیز یون های فلزات سنگین در نمونه های آب و خاک استفاده شد و نتایج رضایت بخشی به همراه داشت.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول	
مقدمه.....	۲
۱-۱ استخراج فاز جامد.....	۳
۲-۱ معرفی فرایند استخراج مایع-مایع.....	۵
۳-۱ مقایسه استخراج فاز جامد با استخراج مایع_ مایع.....	۶
۴-۱ مقایسه استخراج فاز جامد با کروماتوگرافی مایع.....	۶
۵-۱ مراحل استخراج فاز جامد.....	۷
۱-۵-۱ آماده سازی.....	۸
۲-۵-۱ جذب سطحی.....	۸
۳-۵-۱ شستشو.....	۹
۴-۵-۱ شویش.....	۹
۶-۱ مکانیسم برهمکنش آنالیت- جاذب.....	۱۱
۷-۱ کاربردهای استخراج فاز جامد.....	۱۱
۱-۷-۱ تغلیظ نمونه‌های شامل غلظت‌های بسیار کم آنالیت.....	۱۱
۲-۷-۱ استخراج و اندازه‌گیری کاتیون‌های فلزی.....	۱۱
۳-۷-۱ جداسازی دسته‌های مشابه از یک نمونه.....	۱۱
۴-۷-۱ نمونه برداری از آب‌ها.....	۱۲
۵-۷-۱ نمونه برداری از هوا.....	۱۲
۶-۷-۱ آنالیزهای کلینیکی.....	۱۲
۷-۷-۱ حفاظت از سیستم‌های تجزیه‌ای.....	۱۲
۸-۱ انواع جاذب‌ها و برهم‌کنش آنها با نمونه.....	۱۳
۱-۸-۱ جاذب‌های فاز نرمال.....	۱۳
۲-۸-۱ جاذب‌های فاز معکوس.....	۱۳
۳-۸-۱ جاذب‌های تبادل یونی.....	۱۳
۴-۸-۱ جاذب‌های اندازه پردی.....	۱۴

۵-۸-۱	جاذب‌های تلفیقی.....	۱۴
۶-۸-۱	نانو لوله های کربنی.....	۱۵
۱-۶-۸-۱	روش های تهیه نانو لوله های کربنی.....	۱۸
۱-۱-۶-۸-۱	فرآیند قوس الکتریکی.....	۱۸
۲-۱-۶-۸-۱	روش های لیزر.....	۱۹
۳-۱-۶-۸-۱	رسوب دهی فاز بخار (CVD).....	۲۰
۲-۶-۸-۱	خواص نانو لوله های کربنی.....	۲۲
۳-۶-۸-۱	بهینه کردن نانو لوله های کربنی و کاربرد در استخراج فاز جامد.....	۲۲
۷-۸-۱	روش های استفاده از جاذب در استخراج فاز جامد.....	۲۴
۱-۷-۸-۱	دیسک‌ها.....	۲۴
۲-۷-۸-۱	کارت‌ریج‌ها.....	۲۴
۳-۷-۸-۱	مخزن‌های سرنگی.....	۲۵
۹-۱	خواص مطلوب ذرات مورد استفاده در استخراج فاز جامد.....	۲۵
۱-۹-۱	پایداری شیمیایی خوب.....	۲۵
۲-۹-۱	تماس سطحی خوب با محلول نمونه.....	۲۶
۳-۹-۱	تخلخل و مساحت سطح زیاد.....	۲۶
۴-۹-۱	جذب سطحی برگشت پذیر.....	۲۷
۵-۹-۱	خلوص.....	۲۷
۶-۹-۱	بازیابی با درصد بالا.....	۲۷
۱۰-۱	مزایای استخراج فاز جامد.....	۲۸
۱-۱۰-۱	سهولت کاربری.....	۲۸
۲-۱۰-۱	مصرف کم حلال آلی.....	۲۸
۳-۱۰-۱	برای انجام جداسازی دقت کمتری لازم است.....	۲۸
۴-۱۰-۱	فاکتور تغلیظ بزرگتر.....	۲۹
۱۱-۱	اندازه گیری فاکتور ظرفیت.....	۲۹
۱۲-۱	تغلیظ مقدماتی یون های فلزی.....	۳۰

۳۱	۱۳-۱ اسپکترومتر جذب اتمی شعله .....
۳۲	۱۴-۱ بررسی خواص یون های مطالعه شده در این تحقیق.....
۳۲	۱-۱۴-۱ مس.....
۳۳	۱-۱-۱۴-۱ کاربردهای عمده مس .....
۳۳	۲-۱۴-۱ نیکل.....
۳۴	۱-۲-۱۴-۱ کاربردهای نیکل.....
۳۴	۳-۱۴-۱ روی .....
۳۵	۱-۳-۱۴-۱ کاربردهای روی.....
۳۶	۱۵-۱ مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه استخراج فاز جامد یون های فلزات سنگین.....
۳۸	هدف و کاربرد.....

## فصل دوم

## بخش تجربی

۴۰	۱-۲- جاذب و موادشیمیایی لازم.....
۴۰	۲-۲- دستگاههای مورد استفاده.....
۴۱	۳-۲- محلول سازی.....
۴۱	۴-۲- لیگاند.....
۴۲	۵-۲- تهیه نمونه های حقیقی برای آزمایش استخراج با فاز جامد.....
۴۲	۱-۵-۲ روش هضم نمونه خاک.....
۴۲	۲-۵-۲ نمونه های آب.....
۴۲	۶-۲- چگونگی آماده سازی فاز جامد.....
۴۲	۱-۶-۲ سنتز نانو لوله های کربنی کربوکسیلیک دار شده (MWCNTs-COOH).....
۴۳	۲-۶-۲ سنتز MWCNTs-GDH.....
۴۳	۳-۶-۲ بررسی بهینه شدن نانو لوله های کربنی با استفاده از مطالعه طیف FT-IR.....
۴۵	۷-۲- شرایط اندازه گیری یونهای مس، روی، آهن و نیکل باروش جذب اتمی شعله ای.....

## فصل سوم

## بحث و نتیجه گیری



۳-۱	اثر pH روی جذب یون های فلزی.....	۴۷
۳-۲	بررسی اثر زمان هم زدن روی جذب یون های فلزی .....	۴۹
۳-۳	بررسی اثر مقدار نانو لوله کربنی اصلاح شده بر کیفیت استخراج یون های فلزی .....	۵۰
۳-۴	بهینه سازی مقدار حجم نمونه.....	۵۲
۳-۵	بهینه سازی غلظت اسید شوینده استفاده شده.....	۵۴
۳-۶	بررسی حجم بهینه اسید نیتریک در استخراج فاز جامد.....	۵۵
۳-۷	بدست آوردن گستره خطی برای یون های فلزی با استفاده از روش پیشنهاد شده.....	۵۶
۳-۸	بررسی حد تشخیص روش (LOD).....	۵۸
۳-۹	انحراف استاندارد نسبی (RSD) روش پیشنهادی .....	۵۹
۳-۱۰	بررسی اثر یون های مزاحم.....	۶۰
۳-۱۱	بررسی کارایی و صحت روش برای آنالیز نمونه های حقیقی.....	۶۲
۳-۱۲	بحث و نتیجه گیری نهایی.....	۶۳

## فصل چهارم

ملاحظات ترمودینامیکی و سینتیکی جذب نانو لوله های کربنی اصلاح شده

۴-۱	مقدمه.....	۶۵
۴-۲	بخش تجربی.....	۶۵
۴-۳	بحث و نتایج.....	۶۷
۴-۴	نتیجه گیری .....	۷۳
۴-۷	فهرست منابع.....	۷۴

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
۱-۱ نام و ساختار برخی از فازهای جامد نوعی.....	۱۵
۲-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی مس.....	۳۲
۳-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی نیکل.....	۳۳
۴-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی روی.....	۳۴
۱-۲ شرایط طول موج، شعله و گستره کار دستگاه جذب اتمی برای عناصر مس، روی، آهن و نیکل	۴۵
۱-۳ بررسی اثر pH روی جذب یون های فلزی.....	۴۸
۲-۳ بررسی اثر زمان هم زدن روی جذب یون های فلزی.....	۴۹
۳-۳ بررسی اثر مقدار جاذب نانو لوله کربنی اصلاح شده بر کیفیت استخراج یون های فلزی.....	۵۱
۴-۳ بررسی مقدار بهینه برای حجم نمونه.....	۵۳
۵-۳ بررسی غلظت های مختلف از اسید نیتریک به عنوان شوینده.....	۵۴
۶-۳ بررسی اثر حجم اسید نیتریک در افزایش بازده استخراج فاز جامد.....	۵۵
۷-۳ مقادیر جذب بدست آمده در مقادیر مختلف غلظت برای بدست آوردن گستره خطی.....	۵۶
۸-۳ روابط و مقادیر بدست آمده برای حد تشخیص روش.....	۵۸
۹-۳ بررسی ۳ بار آزمایش برای بدست آوردن انحراف استاندارد نسبی (RSD).....	۵۹
۱۰-۳ خلاصه نتایج بدست آمده برای روش پیشنهادی.....	۵۹
۱۱-۳ نتایج بررسی اثر یون های مزاحم بر درصد بازیابی یون های آنالیت.....	۶۱
۱۲-۳ بررسی کارایی و صحت روش برای آنالیز نمونه های حقیقی شامل خاک، آب رودخانه و پساب	۶۲
۱۳-۳ مقادیر بهینه بدست آمده برای هر یک از پارامتر های موثر در استخراج فاز جامد.....	۶۳
۱-۴ پارامتر های بدست آمده از ایزو ترم های جذب لانگمویر و فروندلیچ.....	۶۹
۲-۴ پارامترهای بدست آمده از معادلات سرعت شبه مرتبه اول و دوم.....	۷۱
۳-۴ پارامتر های ترمودینامیکی.....	۷۲

## فهرست شکل ها و نمودارها

عنوان	صفحه
۱-۱ مراحل استخراج فاز جامد.....	۷
۲-۱ شویش توسط حلال های مناسب.....	۱۰
۳-۱ شمای کلی از گروه عاملی قرار داده شده بر بسترسیلیکاژل.....	۱۴
۴-۱ نمای میکروسکوپی از چند نوع نانو لوله کربنی.....	۱۶
۵-۱ نمای گرافیکی از نانو لوله کربنی چند دیواره و نحوه قرار گیری لایه ها بروی هم.....	۱۶
۶-۱ فرآیند قوس الکتریکی، شامل تخلیه قوس DC در یک گاز خنثی (مثل آرگون یا هلیوم).....	۱۸
۷-۱ استفاده از روش لیزر به منظور تولید نانولوله های کربنی.....	۱۹
۸-۱ تولید نانولوله های کربنی با استفاده از رسوب دهی فاز بخار (CVD).....	۲۰
۹-۱ دستگاه جذب اتمی شعله ای.....	۳۱
۱-۲ ساختار لیگاند گلو تارید دی هیدرازید.....	۴۱
۲-۲ بررسی بهینه شدن نانو لوله های کربنی با استفاده از مطالعه طیف FT-IR.....	۴۴
۱-۳ اثر pH روی درصد بازیابی یون های فلزی.....	۴۸
۲-۳ اثر مقدار جاذب نانو لوله کربنی اصلاح شده بر درصد بازیابی یون های فلزی.....	۵۱
۳-۳ بررسی تاثیر مقادیر مختلف حجم نمونه بر روی درصد بازیابی یون های فلزی.....	۵۳
۴-۳ محدوده ی خطی جذب برای غلظتهای مختلف یون های آنالیت.....	۵۷
۱-۴ ایزوترم های جذب مس در دماهای ۲۷۳/۱۵ و ۲۹۳/۱۵ و ۳۱۳/۱۵ K.....	۶۷
۲-۴ رابطه بین $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ مدل فروندلیچ.....	۶۸
۳-۴ رابطه بین $\frac{C_e}{q_e}$ بر حسب $C_e$ مدل لانگمویر.....	۶۹
۴-۴ بررسی تغییرات ظرفیت جذب با گذشت زمان.....	۷۰
۵-۴ بررسی معادله سرعت شبه مرتبه اول برای جذب غلظت های مختلف مس.....	۷۱
۶-۴ بررسی معادله سرعت شبه مرتبه دوم برای جذب غلظت های مختلف مس.....	۷۱

# فصل اول

## مقدمه

## مقدمه

اندازه گیری مقادیر ناچیز یون های فلزی در حیظه حفظ محیط زیست و همچنین تولید مواد با خلوص بالا از اهمیت زیادی برخوردار است. با این حال اندازه گیری مستقیم یون های فلزی در بافتهای پیچیده بدلیل غلظت های پایین آنها و تداخلهای موجود محدود می شود. بنابراین در تجزیه مقادیر ناچیز، یک روش پیش تغلیظ و جداسازی برای افزایش حساسیت و گزینش پذیری اندازه گیری لازم است. استخراج فاز جامد<sup>۱</sup> به دلیل مزایایی از قبیل سادگی، قابلیت انتخاب فاز جامد، مصرف کم حلال آلی، فاکتور پیش تغلیظ بالا<sup>۲</sup>، هزینه کم و سریع بودن یکی از پر کاربرد ترین روشهای استفاده شده برای پیش تغلیظ آنالیت ها در نمونه های مختلف است. بررسی های زیادی توانایی نانو لوله های کربنی<sup>۳</sup> را برای جذب آلاینده ها از نمونه های مختلف نشان داده اند (پیرزینسکا<sup>۴</sup>، ۱۹۹۹: ۳۲۱). در فرآیند SPE انتخاب جاذب مناسب برای بدست آوردن بازیابی<sup>۵</sup> کامل و فاکتور غنی سازی<sup>۶</sup> بالا یک فاکتور بحرانی است (دین<sup>۷</sup>، ۱۹۹۸). از زمانی که نانو لوله های کربنی (CNTs) توسط ایجیما<sup>۸</sup> کشف شدند (ایجیما<sup>۸</sup>، ۱۹۹۱: ۵۶) به خاطر خصوصیات منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی و کاربرد های آن ها مورد مطالعه جدی قرار گرفتند. CNTs شامل نانو لوله های کربنی تک دیواره<sup>۹</sup> و نانو لوله های کربنی چند دیواره<sup>۱۰</sup> بسته به تعداد لایه های تشکیل دهنده آنها هستند (ساریدارا<sup>۱۱</sup>، ۲۰۰۵: ۱۱۸۳). نانو لوله های کربنی چند دیواره و اکسید آن به عنوان جاذب برای پیش تغلیظ انواع زیادی از آلاینده ها نظیر بیس فنول<sup>۱۲</sup> A، ۴-ترشری اکتیل فنول<sup>۱۳</sup> (ال شیخ<sup>۱۴</sup>، ۲۰۰۷: ۲۵) به کار رفته با این حال گزینش پذیری نانو لوله های خام یا اکسید شده کاملاً محدود است، خصوصاً برای یون های فلزی (لیو<sup>۱۵</sup>، ۲۰۰۸: ۱۵۳۶). به نظر می رسد نانو لوله های بهینه شده با ترکیبات آلی گزینش پذیری بیشتری نسبت به نانو لوله های خام یا اکسید شده برای استخراج یون های فلزی داشته باشند. تاکنون فقط مطالعات معدودی در این زمینه انجام شده است.

<sup>۱</sup> Solid Phase Extraction (SPE)

<sup>۲</sup> Preconcentration factor

<sup>۳</sup> Carbon nanotubes (CNTs)

<sup>۴</sup> Pyrzynska

<sup>۵</sup> Recovery

<sup>۶</sup> Enrichment factor

<sup>۷</sup> Dean

<sup>۸</sup> Iijima

<sup>۹</sup> Single walled carbon nanotubes (SWCNTs)

<sup>۱۰</sup> Multi walled carbon nanotubes (MWCNTs)

<sup>۱۱</sup> Saridara

<sup>۱۲</sup> Bis-phenol A

<sup>۱۳</sup> 4-t-octylphenol

<sup>۱۴</sup> El-Sheikh

<sup>۱۵</sup> Liu

## ۱-۱ استخراج فاز جامد

استخراج فاز جامد، یک روش آماده سازی نمونه است که برای تغلیظ و خالص سازی نمونه بکار می‌رود. ابتدا نمونه توسط فاز جامد بصورت فیزیکی یا شیمیایی بازدار می‌شود و سپس توسط حلال مناسب برای آنالیز دستگاهی، شسته می‌شود. مکانیسم های بازدار شامل فاز معکوس، فاز نرمال و تعویض یونی می‌باشد. در گذشته، استخراج مایع-مایع<sup>۱۶</sup> یکی از مهمترین روش های آماده سازی نمونه محسوب می‌شد. محدودیت استخراج مایع-مایع از مصرف مقدار زیاد حلال آلی گران قیمت و سمی ناشی می‌شود. برخی از نمونه ها بر اثر ایجاد امولسیون موجب تاخیر در زمان دو فاز شدن میشوند. لذا اتوماسیون استخراج مایع-مایع را دشوار می‌سازد. این مشکلات با استخراج فاز جامد برطرف می‌شود. بنابراین از اواسط دهه ۱۹۷۰ استخراج فاز جامد در بسیاری از موارد به عنوان جایگزین مناسبی برای استخراج مایع-مایع به کار می‌رود (سویلک<sup>۱۷</sup>، ۲۰۰۳: ۲۳۵). این تکنیک در بسیاری از جداسازی ها به ویژه در علم جداسازی مواد بیولوژیکی حرف اول را می‌زند. امروزه تمام شیمییدان هایی که به نحوی در صنایع داروسازی، غذایی، سنتز مواد آلی، پزشکی و محیط زیست به کار یا تحقیق می‌پردازند، به این تکنیک احتیاج دارند. بدین صورت که یک فاز جامد (مثلاً سیلیکا) در تماس با فاز مایع که شامل نمونه می‌باشد، قرار می‌گیرد. فاز جامد با توجه به خصوصیات شیمیایی خود با نمونه برهم کنش نشان داده و بعضی از آنها را نگه میدارد و مابقی خارج می‌شوند. سپس نمونه هایی که توسط فاز جامد نگه داشته شده اند با حلالی مناسب شسته می‌شوند (باکریوقلو<sup>۱۸</sup>، ۲۰۰۴). مهم ترین امتیازهای این روش تجزیه نسبت به روش های دیگر و به ویژه نسبت به استخراج مایع-مایع را میتوان به صورت زیر دسته بندی نمود.

- ۱- جداسازی و کارایی بهتر
- ۲- صرف زمان کم برای تجزیه (تکنیک سریع تر)
- ۳- میزان مصرف بسیار کم حلال
- ۴- نیاز به مقدار بسیار کم نمونه
- ۵- قابلیت اتصال به دستگاههای دیگر از جمله GC<sup>۱۹</sup>/LC<sup>۲۰</sup>/FAAS<sup>۲۱</sup>
- ۶- ارزان بودن این روش به نسبت روش مایع-مایع

<sup>۱۶</sup> Liquid-Liquid Extraction (LLE)

<sup>۱۷</sup> Soyak

<sup>۱۸</sup> Bakireioglu

<sup>۱۹</sup> Liquid Chromatography

<sup>۲۰</sup> Gas chromatography

<sup>۲۱</sup> Flame atomic absorption spectrometry

در ابتدا SPE بر پایه استفاده از جاذب های پلیمری بود که برای آنالیز داروها از آن استفاده می شد، اما بزودی در کاربردهای زیست محیطی هم از جاذب های پلیمری و هم از جاذب های فاز-پیوندی<sup>۲۲</sup> نظیر C<sub>18</sub> استفاده شد (دوال<sup>۲۳</sup>، ۱۹۹۵).

این ستونها، غالباً به صورت پیش ستونهای پیوسته برای تغلیظ نمونه های بسیار کم قبل از کروماتوگرافی مایع، به کار می رفت. در ابتدا جنس ستونها از فولاد بود، ولی به سرعت، ستونهای پلاستیکی جایگزین آنها شد و از فازهای جامد فوق برای استخراج گونه های تحت فشار کم استفاده شد (زیف<sup>۲۴</sup>، ۱۹۸۲). ستونهای فاز جامد کنونی، نوعاً از جنس پلی پروپیلن یا پلی اتیلن هستند که توسط مواد پرکننده ۴۰μm، با گروههای عاملی مختلف، پر شده اند. وزن ماده پرکننده این ستونها بین ۵۰mg تا ۱۰g تغییر می کند. در این سیستم ها نمونه مایع از میان ستون عبور می کند و آنالیت آن، تغلیظ و جداسازی میشود. حجم نمونه که در SPE به کار می رود، از ۱ml تا بیشتر از ۱L تغییر می کند. برای عبور محلول نمونه میتوان از فشار مثبت یا ایجاد خلا استفاده کرد. بعد از جذب کمی آنالیت، ستون با حلال مناسب شستشو و نمونه خارج می شود.

روش استخراج فاز جامد و کروماتوگرافی با کارایی بالا<sup>۲۵</sup> هر دو بر اساس یک مکانیسم عمل می کنند که عبارت از توزیع گونه بین محلول و فاز ساکن جاذب و متعاقب آن شویش گونه از روی فاز ساکن متخلخل توسط جریان فاز متحرک است. نگهداری گونه، ناشی از برهم کنش های قوی ولی برگشت پذیر بین گونه و سطح جاذب است. برهم کنش های متداول عبارت از برهم کنش های آب گریز (نیروهای واندروالسی)، قطبی (پیوندهای هیدروژنی و نیروهای دوقطبی) و مکانیسم های تعویض یونی هستند (نیلن<sup>۲۶</sup>، ۱۹۸۷). بنابراین SPE مشابه کروماتوگرافی است که ماده حل شده، با مکانیسم های مختلف به درون جاذب فاز جامد منتقل می شود. هدف SPE انتقال کمی آنالیت از محلول به فاز جامد و بازیافت کامل آن با یک حلال مناسب است.

---

<sup>۱۵</sup> Bonded-Phase Sorbent

<sup>۲۲</sup> Dowall

<sup>۲۴</sup> Zief

<sup>۲۵</sup> High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

<sup>۲۶</sup> Nielen

## ۲-۱ معرفی فرایند استخراج مایع-مایع

استخراج حلالی (استخراج مایع-مایع) روشی است که در آن یک جزء بین دو فاز غیر قابل امتزاج توزیع می‌گردد و در اغلب موارد یکی از فازها آبی است. توزیع یک گونه بین دو فاز آلی و آبی می‌تواند به دو شیوه انجام شود. در روش اول توزیع با یک مکانیسم فیزیکی صورت می‌گیرد، به این ترتیب که جسم مورد نظر در دو حلال غیر قابل امتزاج با توجه به حلالیت توزیع می‌شود. به این فرایند استخراج ساده گفته می‌شود. به عنوان مثال می‌توان از توزیع مولکولی بنزن بین آب و سیکلو هگزان نام برد. در روش دیگر، از یک عامل استخراج کننده (لیگاند) استفاده می‌شود. این لیگاند از طریق برهم‌کنش با گونه استخراج شونده، موجب افزایش خاصیت آلی دوستی و انتقال این گونه به فاز آلی می‌شود. به این روش، استخراج تسهیل شده می‌گویند (ریدبرگ<sup>۲۷</sup>، ۱۹۹۲).

همان‌طور که اشاره شد یکی از فازها در فرایند استخراج، فاز آلی است. میل ترکیبی و برهم‌کنشهای بین گونه مورد نظر و مولکول‌های آب عامل مهمی در توزیع گونه است. لذا باید عواملی که باعث افزایش میل ترکیبی گونه با آب می‌شوند را کاهش داد. اندازه یون، بار الکتریکی گونه، ماهیت قطبی بودن نمونه، وجود اتم‌های الکترونگاتیو در گونه و فعالیت مولکول‌های آب از جمله این عوامل می‌باشد. ماهیت غیرقطبی بیشتر، بار الکتریکی کمتر و اندازه یون بزرگتر گونه، از عوامل مهمی هستند که سبب تسهیل انتقال گونه استخراج شونده از فاز آبی به فاز آلی می‌شود. حضور اتم‌های الکترونگاتیو در گونه استخراج شونده می‌تواند موجب برهم‌کنش‌هایی از نوع پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب شده و به دلیل افزایش میل ترکیبی جسم با مولکول‌های آب سبب کاهش بازده استخراج می‌شود. یک روش متداول جهت کاهش فعالیت مولکول‌های آب استفاده از الکترولیت‌های خنثی در فاز آبی است. نمک‌هایی مانند سدیم نیترات، پتاسیم نیترات، سدیم پرکلرات از جمله نمک‌هایی هستند که در این نوع مطالعات به عنوان الکترولیت خنثی جهت کم کردن میل ترکیبی گونه با آب مورد استفاده قرار می‌گیرند. توزیع گونه بین دو فاز به دو عامل طبیعت گونه و نوع فرایند استخراج بستگی دارد. توزیع یک ماده حل شده شیمیایی بین دو فاز از قوانین تعادل شیمیایی پیروی می‌کند. هنگامی که عمل هم‌زدن به شدت انجام می‌شود دو فاز غیر قابل امتزاج تشکیل یک امولسیون موقتی می‌دهند که سطح تماس زیادی را برای انتقال جرم سریع ماده حل شده از یک فاز به فاز دیگر فراهم می‌کند (ماکرس<sup>۲۸</sup>، ۱۹۶۹). این روش جداسازی می‌تواند برای آماده سازی، خالص سازی، تغلیظ و جداسازی در مقیاس کوچک و همچنین مقیاس صنعتی به کار رود. این روش

<sup>۲۷</sup> Rydberg

<sup>۲۸</sup> Macrus



به دلیل سادگی، سرعت، ظرافت و کاربرد گسترده آن در جداسازی مقادیر بسیار کم یا بسیار زیاد آنالیت انعطاف پذیری زیادی دارد (دیل<sup>۲۹</sup>، ۱۹۵۲).

### ۳-۱ مقایسه استخراج فاز جامد با استخراج مایع\_ مایع

در استخراج فاز جامد انتقال مواد حل شده از مایع به جامد صورت می گیرد اما در استخراج مایع\_ مایع مواد حل شده از یک مایع دیگر غیر قابل امتزاج منتقل می شود. در استخراج مایع\_ مایع حلال به آب اضافه و به شدت مخلوط می شوند تا امولوسیون موقتی تشکیل شود. این امولوسیون از قطرات کوچک حلال در فاز آبی تشکیل شده اند. هر چه شدت و مدت زمان هم زدن بیشتر باشد انتقال جرم بین دو فاز بهتر صورت می گیرد سپس باید امولوسیون شکسته شود و دو فاز از هم جدا شوند. از مشکلات این روش تشکیل ناکامل امولوسیون همراه با صرف زمان زیاد و شکست نامناسب امولوسیون در زمان طولانی است. جدا کردن دو فاز به خوبی صورت نمی گیرد و مقداری از حلال به آب وارد می شود که مصرف زیاد حلال و آلودگی زیست محیطی را به دنبال دارد. اما در استخراج فاز جامد به جای امولوسیون، سوسپانسیون ذرات را داریم که در مقایسه با امولوسیون سطح زیاد تری دارند و اندازه ذرات باید به گونه ای تعیین شود که پس از پایان هم زدن به آسانی ته نشین شود یا توسط کاغذ صافی از پساب گرفته شود. اگرچه در استخراج فاز جامد هم می توان، از روش استخراج نا پیوسته استفاده کرد اما بهتر است که از روش استخراج پیوسته استفاده کرد زیرا در روش اول فقط یک تعادل یکتایی بین دو فاز صورت می گیرد با عبور مایع از لوله تعادلات چند گانه ای صورت می گیرد زیرا گونه های آنالیت پیوسته با فاز جامد جدیدی در طول لوله روبرو می شوند و درصد استخراج بالا می رود (ترمن<sup>۳۰</sup>، ۱۹۸۸).

### ۴-۱ مقایسه استخراج فاز جامد با کروماتوگرافی مایع

در هر دو روش لوله ای انباشته با مواد جامد داریم که با عبور فاز مایع از آن جداسازی صورت می گیرد اما بر خلاف تشابه ظاهری تفاوت های بنیادی در آن ها دیده می شود. در کروماتوگرافی مایع اجزای نمونه بر اساس سرعت های متفاوت در طول ستون، از هم جدا و با فاصله های زمانی معین به انتهای لوله رسیده و شناسایی می شوند. در این روش ابتدا مخلوط نمونه به ابتدای ستون تزریق می شود که ترکیب فاز متحرک به گونه ای تنظیم می شود که فاکتور بازداری برای گونه های نمونه بین ۱ تا ۱۰ باشد. در استخراج فاز جامد محلول نمونه فاز متحرک را هم تشکیل می دهد و

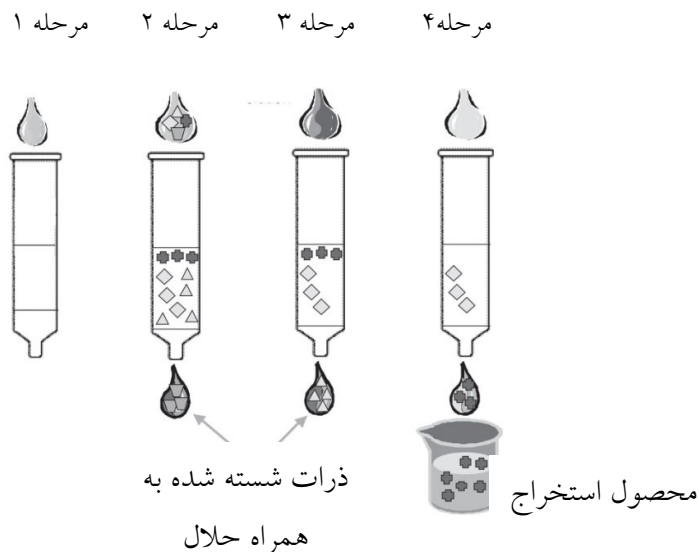
<sup>۲۹</sup> Diehl

<sup>۳۰</sup> Thurman

فاکتور های بازداری برای گونه های نمونه بیش از ۱۰۰۰ است. در این جا هدف جداسازی گونه ها از هم نیست بلکه می خواهیم گونه ها در فاز ساکن تثبیت شوند و سپس با شوینده مناسب شرایط را به گونه ای تغییر می دهیم که فاکتور بازداری به حد اقل برسد (کوستر<sup>۳۱</sup>، ۱۹۹۵). اگر چه می توان با انتخاب صحیح فاز جامد و شرایط کاری مناسب جداسازی را نیز انجام داد اما چنین کاری متداول نیست. از دیگر تفاوت های استخراج فاز جامد و کروماتوگرافی مایع می توان به سادگی، اتوماتیک شدن استخراج فاز جامد اشاره کرد. همچنین غلظت گونه های بدست آمده در آن زیاد و در کروماتوگرافی مایع کم است.

### ۵-۱ مراحل استخراج فاز جامد

فرآیند استخراج فاز جامد به چهار مرحله اصلی تقسیم می شود. این مراحل شامل آماده سازی<sup>۳۲</sup>، جذب سطحی<sup>۳۳</sup>، شستشو<sup>۳۴</sup> و شویش<sup>۳۵</sup> هستند. مرحله اندازه گیری که کامل کننده فرآیند آنالیز است نیز به مراحل بالا افزوده می شود. متداول ترین مرحله اندازه گیری برای جداسازی و اندازه گیری اجزای نمونه، تزریق قسمتی از مایع شویش به کروماتوگرافی گازی و یا کروماتوگرافی مایع است (هال<sup>۳۶</sup>، ۱۹۹۲). مراحل استخراج فاز جامد در شکل ۱-۱ آمده است.



شکل ۱-۱ مراحل استخراج فاز جامد

<sup>۳۱</sup> Koostra  
<sup>۳۲</sup> Conditioning  
<sup>۳۳</sup> Adsorption  
<sup>۳۴</sup> Washing  
<sup>۳۵</sup> Elution  
<sup>۳۶</sup> Hall

## ۱-۵-۱ آماده سازی

قبل از این که آنالیت ها بوسیله فاز ساکن جذب شوند، باید بستر جذب آماده شود و با محلول حاوی نمونه سازگار گردد. برای مثال، در استخراج مواد آب گریز از یک محیط آبی واضح است که باید بین فاز غیر قطبی (مانند سیلیکا  $C_{18}$ ) و محلول قطبی تماس نزدیک برقرار شود. بدون انجام عملیات مقدماتی، مایع قطبی در کانال های کوچکی در سراسر فاز جامد بدون تماس لازم جاری می شوند. اقدامات اولیه شامل استفاده از یک حلال حد واسط است که تماس مناسب تری بین دو فاز ایجاد کند. در استخراج فاز جامد آفت کش ها با سیلیکا  $C_{18}$  مرسوم است که ابتدا با افزایش هگزان نرمال به ستون، فاز جامد فعال شود. در حالت خشک زنجیره های  $C_{18}$  تمایل به پیچ خوردن دارند. سپس از هگزان نرمال استفاده می شود تا از پیچ خوردگی این زنجیره ها جلوگیری شود. موقعی که فاز ساکن فعال شد، ظاهری شفاف پیدا می کند. بعد از هگزان نرمال از متانول استفاده می شود که توسط آن خلل و فرج فاز جامد پر می شود و سپس برای دست یابی به شرایط مطلوب، توسط مقدار اندکی آب شستشو داده می شود. در این حالت سطح تماس خوبی بین فاز های جامد و آب برقرار شده است و زنجیره های  $C_{18}$  مانند شاخک های حساس درون محلول، برای جذب بهینه گونه های مورد اندازه گیری آب گریز عمل می کنند. موقعی که یک استخراج کننده جامد  $PS-DVB^{37}$  مورد استفاده قرار می گیرد، مرحله آماده سازی ساده شده و یا حتی نیازی به انجام آن نیست. سطح ذرات  $PS-DVB$  به اندازه کافی آب گریز است به طوری که تنها مقدار اندکی از حلال حد واسطی مثل متانول نیاز است. با سطح رزین اصلاح شده ای مثل استیل  $PS-DVB$  بازیابی گونه های مورد اندازه گیری تقریباً بدون نیاز به آماده سازی، مانند حالتی که آماده سازی با متانول صورت می گیرد، انجام می شود (گرین برگر<sup>38</sup>، ۱۹۹۵).

## ۱-۵-۲ جذب سطحی

نمونه مایعی که قرار است استخراج شود از درون ستون انباشته به کمک مکش (خلا ملایم)، فشار و یا یک پمپ، عبور داده می شود. جریان درون ستون کوچک باید دارای سرعت ثابت مناسبی باشد. سرعت جریان استفاده شده به ابعاد ستون و اندازه ذرات استخراج کننده جامد بستگی دارد. ستون های انباشته با ذرات بسیار ریز (حدود ۱۰ میکرومتر) موثرتر از ستون های با ذرات بزرگ (حدود ۵۰ میکرومتر) است و بنابراین سرعت جریان های سریعتری را موجب می شوند. از یک بستر

<sup>37</sup> Polystyren-Divinylebenzene

<sup>38</sup> Grimberger

جاذب کوتاه تر با ذرات کوچک تر نیز می توان استفاده کرد. در حقیقت، به منظور جلوگیری از فشار برگشتی بالا که باعث پس زدن جریان مایع درون ستون می شود، استفاده از یک ستون با طول کوچک تر از ۱۰ میلی متر برای ذرات حدود ۱۰ میکرومتری مناسب است. عموماً برای دست یابی به انتقال جرم مناسب باید از ستون ها یا کارتریج های<sup>۳۹</sup> انباشته از ذرات ۵۰ میکرومتری و نیز با رزینی با بستری به اندازه بیش از ۵۰ میکرومتر و سرعت جریان آهسته تر استفاده نمود. سرعت جریان مناسب برای یک ستون SPE خاص را می توان با روش های متفاوتی انتخاب کرد. یک روش، بکار گیری نمونه آزمایشی اولیه ای است که حای مواد حل شده رنگی است. فشردگی و طول نوار رنگی در ستون SPE، مناسب بودن سرعت جریان را مشخص می کند. یک نوار پهن را می توان با استفاده از سرعت جریان آهسته تر، فشرده تر نمود. همچنین نوار رنگی در صورت استفاده از جاذبی با ذرات کوچک تر می تواند باریک تر و پر رنگ تر شود. باید توجه کرد که در خلال فرآیند SPE نباید هیچ نقطه ای از بستر جاذب خشک گردد. حضور هوا در ستون از تماس مناسب بین فاز های جامد و مایع جلوگیری می کند (فريتز<sup>۴۰</sup>، ۱۹۲۴).

#### ۱-۵-۳ شستشو

این مرحله شستشوی ستون از گونه های مزاحم باقی مانده همراه آنالیت می باشد. با این کار بافت نمونه از فضای ما بین ذرات ستون خارج می شود، در حالیکه آنالیت باقی می ماند. اگر بافت نمونه آبی باشد از یک بافر آبی یا یک محلول مخلوط حلال آلی و آب ممکن است جهت شستشو استفاده شود که معمولاً از آب برای شستن یونهای معدنی از یک جاذب استفاده می شود (فريتز<sup>۴۰</sup>، ۱۹۲۴).

#### ۱-۵-۴ شویش

در این مرحله گونه های جذب شده از استخراج کننده جامد و جذب می شوند و به فاز مایعی که برای اندازه گیری تجزیه ای مناسب است بر می گردند. معمولاً فاز شوینده یک مایع آلی است، اگر چه گاهی ممکن است نمونه از طریق و جذب گرمایی به کمک جریان گاز جدا شود. باید توجه داشت که معمولاً ستون SPE در مرحله و جذب توسط آب پر شده است بنابراین شویش با یک حلال آلی سبب خواهد شد تا جریان خروجی، حاوی آب و حلال آلی باشد. به کار بردن حلال آرام به مدت چند دقیقه یا گذراندن هوای فشرده یا نیتروژن از درون ستون و گاهی استفاده از نیروی گریز از

<sup>۳۹</sup> cartridge

<sup>۴۰</sup> Fritz