

به نام یگانه آفریدگار، مستی



دانشگاه پیام نور
دانشکده علوم پایه
مرکز شیراز

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته شیمی تجزیه

گروه علوم

عنوان پایان نامه :

گونه شناسی آهن (II) و آهن (III) با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده به روش استخراج فاز جامد.

هدی انصاری

استاد راهنما :

دکتر توللی

اسفند ۱۳۹۰

تاریخ :
شماره :
پیوست :



دانشگاه پیام نور استان فارس
بسمه تعالی

جمهوری اسلامی ایران
تعمیرات، تحقیقات و فناوری

صور تجلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

جلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد خانم هدی انصاری دانشجوی رشته شیمی تجزیه به شماره دانشجویی ۸۸۰۰۰۳۶۰۳ با عنوان:

"گونه شناسی آهن (II) و آهن (III) با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده به روش استخراج فاز جامد"

با حضور هیات داوران در روز پنجشنبه مورخ ۱۳۹۰/۱۲/۲۵ ساعت ۸ صبح در محل ساختمان غدیر دانشگاه پیام نور شیراز برگزار شد و هیات داوران پس از بررسی، پایان نامه مذکور را شایسته‌ی نمره به عدد ۱۹ به حروف نوزده با درجه عالی تشخیص داد.

| ردیف | نام و نام خانوادگی | هیات داوران | مرتبہ دانشگاهی | دانشگاه | امضاء |
|------|--------------------|------------------------|----------------|-----------------|-------|
| ۱ | دکتر حسین توللی | راهنما | دانشیار | پیام نور شیراز | |
| ۲ | دکتر محمدعلی کریمی | داور | دانشیار | پیام نور سیرجان | |
| ۳ | دکتر شراره نجفیان | نماینده تحصیلات تکمیلی | استادیار | پیام نور شیراز | |

رئیس اداره تحصیلات تکمیلی

اینجانب هدی انصاری دانشجوی ورودی سال ۱۳۸۸ 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 تأیید می نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه نتیجه تحقیقات خودش می باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

نام و نام خانوادگی دانشجو هدی انصاری
تاریخ و امضاء
۱۳۹۰/۱۲/۲۵

اینجانب هدی انصاری دانشجوی ورودی سال ۱۳۸۸ 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 ... و به صورت مشترک و با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

نام و نام خانوادگی دانشجو هدی انصاری
تاریخ و امضاء
۱۳۹۰/۱۲/۲۵

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

اسفند ۱۳۹۰

تقدیم به

مادرم که منظر مهربانی و صبر است

تقدیم به

پدرم که منظر گذشت و فداکاری است

تقدیم به

همسرم به پاس همه‌ی محبت‌ها، صبوری‌ها و حمایت‌هایش

الهی!

دانی که نه به خود به این روزم، نه به کفایت خویش شمع هدایت می افروزم. از من چه آید؟ و از کرد من چه کشاید؟ طاعت من به توفیق تو، خدمت من به هدایت تو، توبه‌ی من به رعایت تو، شکر من به انعام تو، همه تویی! من کدام؟ اگر فضل تو نباشد من بر چه ام؟

کشف الاسرار، مناجات نامه‌ی (خواجہ عبد... انصاری)

سپاس و ستایش می کنم او را که شیفتگان خرد و دانش را به انوار هدایت خویش رهنمون ساخته و بر من منت نهاد تا اندوخته‌ای را با علم و حلم در هم آمیزم. حال به حکم رئوف ترین پیشوایان که فرمودند: اگر بندگان را سپاس نگویم پروردگار را سپاس نگفته‌ام، با دلی خرسند سر کرنش و تعظیم بر آستان همه‌ی کسانی فرود می آورم که در به ثمر رسیدن این پایان نامه به طریقی راهگشا بوده‌اند. نخست در برابر گرامی پدر و مادرم که بالیدنم تجلی عشق و محبتشان و موفقیت‌هایم به پشتوانه‌ی دعای خیرشان بوده زانوی ادب بر زمین می زنم و از همسر عزیزم که در تمام لحظات شادی و غم با حضورش دلگرمی بخشم بودند صمیمانه سپاسگذارم. وظیفه‌ی خود می دانم که از استاد راهنمای محترم جناب آقای دکتر توللی که همواره در مراحل انجام پژوهش و همچنین در دوران تحصیل از راهنمایی‌های ارزنده ایشان برخوردار بوده‌ام قدردانی کنم. همچنین از جناب آقای دکتر کریمی که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند تشکر می کنم. از سرکار خانم دیلمی نیز به خاطر تمامی لطف‌ها و راهنمایی‌هایشان کمال تشکر و سپاس را دارم.

چکیده

یک روش جدید گونه شناسی، پیش تغلیظ و اندازه گیری Fe(II) و Fe(III) به وسیله ی نانوذرات مگنتیت پوشیده از اکسید آلومینا ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ NPs) به عنوان فاز جامد با استفاده از همی مایسل های مخلوط (MHSPE) به همراه تجزیه ی اسپکترومتری جذب اتمی شعله به کار رفت. فرایند بر اساس تشکیل کمپلکس Fe(II) با او-۱۰-فنانترولین به عنوان عامل کمپلکس دهنده با Fe(II) که بر روی نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با آلومینا و سدیم دودسیل سولفات (SDS) نشانده شده است، می باشد. فرایند استخراج و تغلیظ نمونه با مخلوط کردن حلال استخراج و جاذب مغناطیسی تحت عمل اولتراسونیک، در یک مرحله رخ می دهد. سپس جاذب از بافت پیچیده ی نمونه توسط یک میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا) به راحتی و به سرعت جدا می شود. برای تعیین کل آهن موجود، همه مراحل مانند روش تعیین آهن (II) انجام می شود با این تفاوت که قبل از افزایش جاذب به نمونه یک عامل کاهنده ی مناسب به نمونه اضافه می شود. بعد از کاهش آسان Fe(III) به Fe(II) به وسیله ی عامل کاهنده، اندازه گیری کل آهن توسط اسپکترومتر جذب اتمی انجام می شود. با کم کردن مقدار آهن (II) از کل آهن، مقدار آهن (III) تعیین می شود. در مقایسه با روش های قدیمی، فرایند پیشنهادی (MMHSPE)، عملکرد آسان تر دارد و زمان تجزیه را کاهش می دهد. پارامترهای گوناگون مؤثر بر روی گونه شناسی و پیش تغلیظ مقادیر ناچیز آهن (II)، از جمله pH، حجم نمونه، مقدار جاذب، نوع و غلظت شوینده، بررسی شدند. تحت شرایط بهینه عمل، فاکتور پیش تغلیظ نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده برای Fe(II) نمونه ۱۶۷ بدست آمد. حد تشخیص و محدوده ی خطی این روش برای Fe(II) به ترتیب $0.40 \mu\text{g}$ و $10-230 \mu\text{g L}^{-1}$ بودند. انحراف استاندارد نسبی (RSD) در این مطالعه ۱۵٪ بود. از روش پیشنهادی برای استخراج و اندازه گیری گونه آهن (II) و کل آهن در نمونه های دارویی استفاده گردید که نتایج رضایتبخشی بدست آمد.

کلید واژه: نانو ذرات مغناطیسی آهن-گونه شناسی-استخراج فاز جامد- او-۱۰-فنانترولین.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

| | |
|----|--|
| ۲ | ۱- مقدمه..... |
| ۲ | ۱-۱- گونه شناسی و اهمیت گونه شناسی آهن..... |
| ۴ | ۱-۲- لزوم آماده سازی و پیش تغلیظ..... |
| ۵ | ۱-۳- روش های استخراج و پیش تغلیظ..... |
| ۵ | ۱-۴- استخراج فاز جامد..... |
| ۶ | ۱-۵- مراحل چهار گانه استخراج فاز جامد..... |
| ۶ | ۱-۵-۱- ایجاد شرایط..... |
| ۷ | ۱-۵-۲- باز داری (جذب سطحی)..... |
| ۷ | ۱-۵-۳- شستشوی مزاحمت ها..... |
| ۷ | ۱-۵-۴- شویش آنالیت..... |
| ۷ | ۱-۶- انواع روشهای استخراج فاز جامد..... |
| ۸ | ۱-۷- باز داری عناصر ناچیز بر روی جاذب..... |
| ۸ | ۱-۷-۱- جذب..... |
| ۸ | ۱-۷-۲- تشکیل کی لیت..... |
| ۹ | ۱-۷-۳- جفت شدگی یون..... |
| ۹ | ۱-۷-۴- تبادل یون..... |
| ۹ | ۱-۸- مزایای تکنیک استخراج فاز جامد..... |
| ۱۰ | ۱-۸-۱- پیش تغلیظ..... |
| ۱۰ | ۱-۸-۲- نگهداری و ذخیره سازی گونه ها..... |
| ۱۱ | ۱-۸-۳- گزینش پذیری بالا..... |
| ۱۱ | ۱-۸-۴- خودکار شدن و امکان جفت شدن در جریان با تکنیکهای تجزیه ای..... |
| ۱۱ | ۱-۹- توسعه مرحله به مرحله ی روش..... |
| ۱۲ | ۱-۹-۱- انتخاب جاذب جامد..... |
| ۱۲ | ۱-۹-۱-۱- ماهیت بستر جاذب..... |

| | |
|----|--|
| ۴۰ | ۱-۲- مواد شیمیایی..... |
| ۴۰ | ۱-۱-۲- لیگاند..... |
| ۴۱ | ۲-۱-۲- ماده فعال سطح..... |
| ۴۲ | ۳-۱-۲- عامل کاهنده..... |
| ۴۲ | ۲-۲- دستگاهوری..... |
| ۴۳ | ۳-۲- محلول سازی..... |
| ۴۴ | ۴-۲- تهیه نانو ذرات مگنتیت..... |
| ۴۵ | ۵-۲- تهیه نانو ذرات مگنتیت پوشیده شده از آلومینا..... |
| ۴۶ | ۶-۲- فرآیند گونه شناسی آهن (II) بر اساس استخراج فاز جامد مغناطیسی بر پایه تشکیل همی مایسل های مخلوط (MHSPE)..... |

فصل سوم: نتایج و بحث

| | |
|----|---|
| ۴۹ | ۱-۳- بهینه سازی شرایط..... |
| ۴۹ | ۱-۱-۳- تعیین خواص مغناطیسی جاذب..... |
| ۵۰ | ۲-۱-۳- تعیین خصوصیات جاذب با استفاده از طیف بینی زیر قرمز..... |
| ۵۲ | ۳-۱-۳- تعیین ریخت شناسی جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پوشی..... |
| ۵۲ | ۴-۱-۳- اثر PH..... |
| ۵۴ | ۵-۱-۳- اثر مقدار SDS بر روی بازده جذب او ۱۰- فنانترولین و Fe^{2+} |
| ۵۷ | ۶-۱-۳- اثر مقدار لیگاند..... |
| ۵۸ | ۷-۱-۳- اثر مقدار جاذب مغناطیسی..... |
| ۵۹ | ۸-۱-۳- حجم نمونه..... |
| ۶۰ | ۹-۱-۳- مقدار و نوع شوینده..... |
| ۶۱ | ۱۰-۱-۳- زمان سکون و جدا سازی مغناطیسی..... |
| ۶۲ | ۲-۳- ارقام شایستگی..... |
| ۶۲ | ۱-۲-۳- محدوده خطی..... |
| ۶۳ | ۲-۲-۳- بررسی حد تشخیص روش (LOD)..... |
| ۶۴ | ۳-۲-۳- انحراف استاندارد نسبی (RSD) روش پیشنهادی..... |
| ۶۶ | ۳-۳- اثر مزاحمت ها..... |

| | |
|----|---|
| ۶۸ | ۴-۳ کاربرد روش پیشنهادی برای نمونه های دارویی |
| ۷۱ | ۳-۵ مزایای روش |
| ۷۳ | فهرست منابع |

فهرست شکل ها

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| ۶ | شکل ۱-۱- مراحل چهارگانه استخراج فاز جامد..... |
| ۱۳ | شکل ۱-۲- جاذب ها بر اساس تکیه گاه های آلی..... |
| ۱۳ | شکل ۱-۳- جاذب ها بر اساس تکیه گاه های معدنی..... |
| ۱۴ | شکل ۱-۴- ساختار اکسید آلومینیوم..... |
| ۲۰ | شکل ۱-۵- شماتیک سلول واحد جزئی فریت اسپینل..... |
| ۲۴ | شکل ۱-۶- مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل ذرات فلزی با برخورد میکرومولوسیون..... |
| ۲۵ | شکل ۱-۷- قسمت های هیدروفوبیک (آبگریز) و هیدروفیلیک (آبدوست) یک ماده فعال سطح..... |
| ۳۰ | شکل ۱-۸- ساختار مایسل، همی مایسل، ادمایسل در حلال آبی..... |
| ۳۲ | شکل ۱-۹- نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن قبل وبعد از اعمال میدان مغناطیسی..... |
| ۴۰ | شکل ۲-۱- ساختار کمپلکس اورتوفنانترولین با Fe^{2+} |
| ۴۱ | شکل ۲-۲- مولکول سدیم دودسیل سولفات (SDS)..... |
| ۴۲ | شکل ۲-۳- ساختار آسکوربیک اسید..... |
| ۴۷ | شکل ۲-۴- مراحل تهیه ی نانو ذرات مگنتیت پوشیده از آلومینا، SDS و او ۱۰- فنانترولین، طرح کلی از فرایند گونه شناسی انجام شده در این پژوهش..... |
| ۴۹ | شکل ۳-۱- منحنی مغناطیس پذیری (VSM) Fe_3O_4 NPs و Fe_3O_4/AL_2O_3 |
| | شکل ۳-۲- طیف های IR Fe_3O_4 NPs و Fe_3O_4/AL_2O_3 NPs و |
| ۵۱ | SDS- 1,10 phenanthroline coated Fe_3O_4/AL_2O_3 |
| ۵۲ | شکل ۳-۳- تصویر SEM..... |
| ۵۴ | شکل ۳-۴- اثر PH بر روی در صد بازده..... |

| | |
|---|----|
| شکل ۳-۵- تجمع های تشکیل شده به وسیله ماده ی فعال کننده سطح بر روی سطح | |
|Fe ₃ O ₄ /AL ₂ O ₃ NPs | ۵۵ |
| شکل ۳-۶- اثر مقدار SDS بر روی درصد بازده | ۵۶ |
| شکل ۳-۷- اثر مقدار لیگاند بر روی درصد بازده | ۵۸ |
| شکل ۳-۸- اثر مقدار جاذب بر روی درصد بازده | ۵۹ |
| شکل ۳-۹- محدوده خطی جذب برای غلظت های مختلف آهن (II) | ۶۳ |

فهرست جداول

| عنوان | صفحه |
|---|------|
| جدول ۱-۱- طبقه بندی نانو مواد | ۱۷ |
| جدول ۱-۳- اثر PH بر روی بازده | ۵۳ |
| جدول ۲-۳- اثر مقدار SDS بر روی بازده | ۵۶ |
| جدول ۳-۳- اثر مقدار لیگاند بر روی بازده | ۵۷ |
| جدول ۴-۳- اثر مقدار جاذب بر روی بازده | ۵۹ |
| جدول ۵-۳- اثر حجم نمونه بر روی بازده | ۶۰ |
| جدول ۶-۳- اثر نوع شوینده بر روی بازده | ۶۱ |
| جدول ۷-۳- اثر حجم شوینده بر روی بازده | ۶۱ |
| جدول ۸-۳- محدوده خطی جذب برای غلظت های مختلف آهن (II) | ۶۳ |
| جدول ۹-۳- روابط و مقادیر بدست آمده برای حد تشخیص | ۶۴ |
| جدول ۱۰-۳- انحراف استاندارد نسبی (RSD) | ۶۵ |
| جدول ۱۱-۳- خلاصه نتایج بدست آمده برای روش پیشنهادی | ۶۵ |
| جدول ۱۲-۳- اثر یونهای مزاحم بر روی بازده | ۶۷ |
| جدول ۱۳-۳- مقادیر آهن (II) و آهن (III) قابل حل در داروی گریاتریک فارماتون برحسب میل گرم بر یک گرم قرص | ۶۹ |
| جدول ۱۴-۳- مقادیر آهن (II) و آهن (III) قابل حل در داروی مولتی دایلی برحسب میل گرم بر یک گرم قرص | ۷۰ |

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱- گونه‌شناسی^۱ و اهمیت گونه‌شناسی آهن

طبق نظریه‌ی سال ۲۰۰۰ آیوپاک [۱]، اصطلاح گونه‌های شیمیایی^۲ به صورت شکل خاصی از یک عنصر بر اساس ترکیب ایزوتوپی، الکترونیکی یا حالت اکسایش، و/یا ساختار کمپلکس یا مولکولی آن، تعریف می‌شود. به طور کلی مشخص شده است که اندازه‌گیری مقدار کل یک عنصر مهم می‌باشد، اما برای سنجش میزان سمیت و قابلیت استفاده زیستی آن کافی نیست. کمبود اطلاعات گونه‌شناسی غالباً اصلی‌ترین عامل محدودیت آگاهی از چرخه‌ی بیوشیمیایی عناصر یا فعالیت در سیستم‌های زیستی است [۶-۲]. از این رو تعیین همزمان و دقیق گونه‌های شیمیایی مختلف یک نوع عنصر در طبیعت برای اندازه‌گیری سمیت و نقشی که هریک از گونه‌ها در محیط ایفا می‌کنند بی‌نهایت حائز اهمیت است [۷].

تجزیه‌های گونه‌شناسی، به صورت اندازه‌گیری غلظت هریک از شکل‌های فیزیکوشیمیایی مختلف از یک عنصر در یک نمونه که با هم غلظت کل آن عنصر را تشکیل می‌دهند تعریف می‌شود. تجزیه‌های گونه‌شناسی طی دو دهه‌ی گذشته به یکی از سریع‌ترین زمینه‌های در حال توسعه‌ی شیمی تجزیه تبدیل شده است [۸-۱۷] و بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند زیرا حالت اکسایش-کاهش یک عنصر در محلول به طور مؤثر و جدی می‌تواند بر روی سمیت، رفتار جذب و مکانیزم‌های انتقال آن اثر بگذارد [۱۸، ۱۹]. به همین دلیل، گونه‌شناسی فلزات در کاربردهای مختلف محیطی، زیست‌شناسی، زمین‌شناسی و پزشکی اهمیت دارد. خواص شیمیایی و فیزیکی گونه‌های فلزی به میزان زیاد به حالت اکسایش آنها بستگی دارد، از این رو اندازه‌گیری دقیق هر یک از گونه‌ها برای ارزیابی پتانسیل خطر برخی فلزات مهم است [۲۰]. آهن چهارمین عنصر فراوان در پوسته‌ی زمین است [۲۱] که به طور وسیعی در طبیعت پراکنده شده است و یکی از مهمترین عناصر در سیستم‌های محیطی و زیستی به حساب می‌آید [۲۲]. حالات اکسیداسیون فلز آهن به دو گروه اصلی و فرعی تقسیم بندی می‌شوند.

حالات اکسیداسیون اصلی شامل Fe^{2+} و Fe^{3+} است. در حالی که حالات اکسیداسیون فرعی آهن عبارتند از: Fe^{6+} ، Fe^{5+} ، Fe^{4+} ، Fe^{1+} ، Fe^{\cdot} ، Fe^{1-} ، Fe^{2-} [۲۳].

¹ - Speciation

² - Chemical species

فعالیت‌های محیطی و زیستی آهن و نقش آن در چرخه‌های زیستی به خواص شیمیایی آن شامل حالت اکسایش، حلالیت و درجه‌ی تشکیل کمپلکس با لیگاندهای آلی و غیر آلی موجود در آب محیط بستگی دارد [۲۴-۲۶]. در خاک‌های معدنی و آب‌های طبیعی آهن به هر دو صورت آهن II و آهن III حضور دارد [۲۱، ۲۵، ۲۷]. این دو حالت اکسایش آهن در زیست کره (بیوسفر)، مهم و مؤثر هستند و در فعالیت‌های زیستی و میکروبی زمین [۲۸]، گیاهان [۲۹] و فوتوسنتز [۳۰-۳۳]، سیستم‌های حیاتی [۳۴] و غیره [۴۵-۴۸، ۳۴] نقش مهم و اساسی ایفا می‌کنند. از این رو اندازه‌گیری حالت اکسایش آهن در آب‌های طبیعی و اتمسفری (مثل دریا، رودخانه، ابر، مه، باران) و خاک‌ها بسیار مهم است [۵۰-۴۶، ۲۰].

در بیوشیمی نیز آهن مهمترین عنصر جزئی ضروری است. در بدن انسان به دو فرم Fe (II) و Fe (III) وجود دارد [۵۱] و ماده غذایی مهمی در رژیم غذایی انسان‌هاست. در بدن با هموگلوبین^۱ ترکیب می‌شود که اکسیژن را از شش‌ها به سلول‌های بدن حمل می‌کند و به همان اندازه نقش ضروری در آنزیم‌های تنفسی از جمله سیتوکروم‌ها^۲ که به ما امکان استفاده از اکسیژن را می‌دهند دارد [۵۲]. اما سمیت، قابلیت استفاده‌ی زیستی، جذب و مکانیسم‌های انتقال یک عنصر تا حد زیادی به شکل‌های شیمیایی آن بستگی دارد [۱۸، ۱۹، ۵۳]. در اکثر حیوانات تنها آهن II قادر به انتقال و ذخیره‌ی مناسب اکسیژن از طریق هموگلوبین و میوگلوبین^۳ است، در حالی که شکل‌های اکسیدی آنها متموگلوبین^۴ و متمیوگلوبین^۵، که حاوی آهن III هستند، با اکسیژن پیوند نمی‌دهند [۵۴]. از طرفی ارزش غذایی یک غذای حاوی ماده معدنی نه تنها به محتوای معدنی آن بلکه به قابل استفاده بودن زیستی آن برای انسان‌ها نیز بستگی دارد [۵۵]. مشاهده شده که نمک‌های فرس آهن نسبت به فریک بهتر جذب می‌شوند که این به دلیل حلالیت بیشتر آهن II نسبت به آهن III می‌باشد. از این جهت، آهن III در روده قبل از انتقال از طریق غشا می‌تواند به وسیله‌ی واکنش با هیدروکلریک اسید معده و آسکوربیک اسید به فرم قابل حل تر آهن II کاهش پیدا کند [۵۸-۵۶]. نیاز روزانه به آهن برای مرد و زن به ترتیب ۸ و ۱۸ میلی گرم است اما به طور بالقوه در غلظت‌های زیاد به علت فعالیت اکسیدکنندگی سمی است [۵۹].

¹ - Hemoglobin

² - Cytochromes

³ - Myoglobin

⁴ - Methemoglobin

⁵ - Metmyoglobin

از سوی دیگر کمبود آهن نوعی بیماری متداول به ویژه در دوران کودکی، بارداری و بلوغ است [۶۰]. هنگامی که جذب آهن از رژیم غذایی کم باشد به این حالت کم خونی گفته می شود. برای پرهیز از چنین کمبودهایی یک منبع مناسب آهن نیاز است. تعدادی از مردم مکمل های غذایی حاوی آهن، مثل مولتی ویتامین ها، استفاده می کنند [۶۱]. با توجه به توضیحات مذکور، برای تعیین آهن در داروها و مکمل های غذایی، ارائه ی یک روش دقیق، سریع و ارزان مورد نیاز است.

۱-۲- لزوم آماده سازی و پیش تغلیظ

امروزه در شیمی تجزیه و روش های آنالیز سعی بر ارائه روش های سریع تر و مقرون به صرفه تر است و تلاش می شود روش هایی انتخاب گردد که نتایج تکرارپذیرتری ایجاد کند، مهارت های تکنیکی کمتری را در بر داشته باشد، میزان مصرف حلال های آلی را کاهش دهد، استخراج های تمیزتری برای اندازه گیری دستگاهی فراهم کند و هر مرحله را با سرعت بیشتر و هزینه کمتر انجام دهد. در روش های شیمی تجزیه قسمت عمده ای از زمان آنالیز نمونه صرف آماده سازی آن می شود، بنابراین ضرورت بهبود تکنیک های آماده سازی نمونه بیش از پیش احساس می شود. بررسی یک مطالعه نشان می دهد که بیش از ۶۰ درصد زمان آنالیز صرف آماده سازی نمونه می شود، درحالی که تنها حدود ۷ درصد این زمان عملاً صرف اندازه گیری اجزای نمونه می گردد و بقیه این زمان صرف جمع آوری نمونه و بررسی اطلاعات گردآوری شده می شود [۶۲]. اندازه گیری مستقیم عناصر ناچیز از طریق روش های اسپکتروسکوپی، از جمله FAAS^۱ و ICP-OES^۲ اغلب به این دلیل که غلظت آنالیت نزدیک یا کمتر از حد تشخیص اکثر دستگاه های تجزیه ای است و بافت پیچیده ی نمونه نیز می تواند مشکلاتی ایجاد کند و در نهایت ناکافی بودن حساسیت و گزینش پذیری روش های استفاده شده مشکل است. در نتیجه جداسازی و پیش تغلیظ اولیه عناصر ناچیز از بافت های اولیه برای حل این مشکلات ضروریست [۶۳، ۶۴، ۴۷]. به طور کل، برای گونه شناسی عنصر ناچیز دو تکنیک مکمل نیاز است؛ یکی برای جداسازی کارآمد و معتبر و دیگری برای اندازه گیری مناسب [۶۵، ۶۶].

^۱ - Flame Atomic Absorption Spectroscopy

^۲ - Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

۳-۱- روش‌های استخراج و پیش تغلیظ

استخراج همیشه یک مرحله‌ی جداسازی است، و از نظر تجزیه‌های گونه‌شناسی، غالباً برای خارج کردن همه‌ی گونه‌ها از نمونه، برای مطالعات جداسازی بیشتر به کار می‌رود. در این معنی، به عنوان مرحله‌ی پیش تغلیظ شناخته می‌شود. به هر حال استخراج همچنین می‌تواند یک گونه یا گروهی از گونه‌ها را برای شناسایی و تفکیک درونی جدا کند. روش‌های متعددی برای استخراج گونه‌های عنصری از جمله Fe در نمونه‌های زیست‌شناسی و محیطی بررسی شدند؛ آنها بر اساس قطبیت و قدرت اسیدی حلال، هدف عامل کی لیت دهنده و استفاده از هیدرولیز آنزیمی دسته بندی می‌شوند. علاوه بر این‌ها، تکنیک‌های استخراج حلالی کلاسیک (LLE)^۱ [۲۷، ۶۷]، هم‌رسوبی [۶۸]، استخراج فاز جامد (SPE)^۲ [۲۲، ۶۹، ۷۰]، میکرو استخراج فاز جامد (SPME)^۳، میکرو استخراج قطره‌ی منفرد (SDME)^۴، استخراج سیال فوق بحرانی (SFE)^۵، استخراج حلالی شتاب داده شده (ASE)^۶ و دیگر روش‌های استخراج که امکانات جدیدی را برای تجزیه‌های گونه‌شناسی ارائه می‌دهند نیز وجود دارد [۷۱]. در میان این روش‌ها متداول ترین روشی که مورد استفاده قرار می‌گیرد، استخراج فاز جامد است که نسبت به سایر روش‌ها دارای مزایای بسیاری است [۷۲، ۶۴].

در ادامه‌ی این فصل ابتدا به بررسی روش استخراج فاز جامد به عنوان مرحله‌ی جداسازی و پیش تغلیظ و مزایای این روش نسبت به روش قدیمی استخراج حلالی و روش زمان بر کروماتوگرافی پرداخته می‌شود و سپس روشی جدید برای گونه‌شناسی آهن بر اساس گسترش و بهبود روش استخراج فاز جامد ارائه می‌گردد.

۴-۱- استخراج فاز جامد

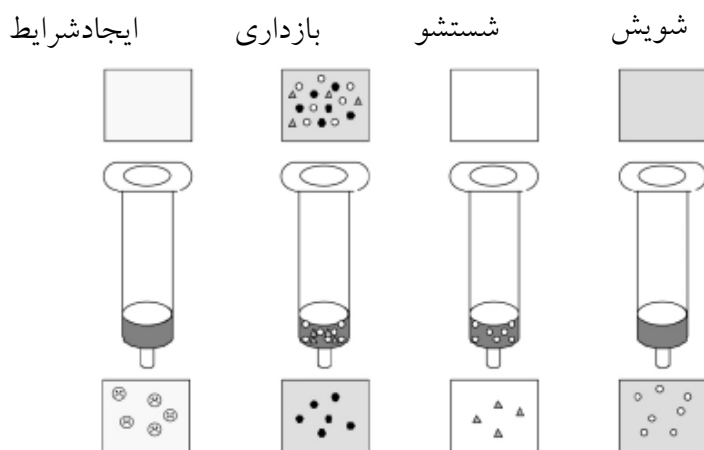
استخراج فاز جامد یک روش پیش تغلیظ مقادیر ناچیز گونه‌ی مورد نظر از بافت نمونه است. در این روش ابتدا نمونه توسط فاز جامد بصورت فیزیکی یا شیمیایی بازدار می‌شود و سپس توسط حلال مناسب برای آنالیز دستگامی، شسته می‌شود [۷۳]. این تکنیک

¹ - Liquid-liquid extraction Extracton
² - Solid Phase Extracton
³ - Solid Phase Micro Extracton
⁴ - Solid phase microextraction
⁵ - Super critical fluid extraction
⁶ - Accelerated solvent extraction

در بسیاری از جداسازی‌ها به ویژه در علم جداسازی مواد بیولوژیکی حرف اول را می‌زند. امروزه تمام شیمیدان‌هایی که به نحوی در صنایع داروسازی، غذایی، سنتز مواد آلی، پزشکی و محیط زیست به کار یا تحقیق می‌پردازند، به این تکنیک احتیاج دارند [۷۴]. در این سیستم‌ها نمونه مایع از میان ستون عبور می‌کند و آنالیت آن، تغلیظ و جداسازی می‌شود. حجم نمونه که در SPE به کار می‌رود، از ۱ ML تا بیشتر از ۱ L تغییر می‌کند. برای عبور محلول نمونه می‌توان از فشار مثبت یا ایجاد خلاء استفاده کرد. بعد از جذب کمی آنالیت، ستون با حلال مناسب شستشو و نمونه خارج می‌شود. معمولاً حجم مورد نیاز برای شویش کامل آنالیت‌ها، بسیار کمتر از حجم نمونه اصلی می‌باشد. بدین ترتیب یک محلول تغلیظ شده از آنالیت‌ها بدست می‌آید [۷۵].

۱-۵- مراحل چهارگانه استخراج فاز جامد

روش استخراج فاز جامد عموماً شامل سه یا چهار مرحله متوالی است [۷۶]. این مراحل در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. در انتها، با افزایش مرحله اندازه‌گیری به مراحل زیر فرایند آنالیز تکمیل می‌شود.



شکل (۱-۱) مراحل چهارگانه استخراج فاز جامد [۷۷]

۱-۵-۱ ایجاد شرایط^۱

قبل از اینکه جذب آنالیت‌ها به وسیله‌ی فاز ساکن صورت گیرد، باید بستر جذب آماده شود و با محلول مایع سازگار گردد [۷۶]. در این مرحله جاذب جامد باید با استفاده از یک حلال مناسب آماده سازی شود. از آنجا که این مرحله باعث مرطوب کردن مواد فشرده

^۱ - Conditioning

درستون و حلال پوشی گروههای عاملی جاذب می شود یک مرحله بسیار ضروری است. علاوه بر این امکان ناخالصی های اولیه موجود در جاذب را از بین می برد. همچنین، این مرحله هوای موجود در ستون را خارج می کند و حجم خالی را با حلال پر می کند [۷۷].

۱-۵-۲- بازداری (جذب سطحی)

مرحله دوم مرحله عبور نمونه از روی جاذب جامد است [۷۶-۷۸]. در طی این مرحله با عبور محلول نمونه از درون فاز جامد، آنالیت روی سطح آن جذب و تغلیظ می شود. اگرچه ترکیبات بافت نمونه نیز ممکن است توسط جاذب جامد بازداری شوند اما تعدادی از آنها عبور کرده و خالص سازی نمونه (جداسازی بافت نمونه) قابل انجام است [۷۷].

۱-۵-۳- شستشوی مزاحمت ها

سومین مرحله (که اختیاری ست) شامل شستشوی سطح جاذب جامد توسط حلال مناسب، با توان شستشودهندگی کم است، تا اجزاء جذب شده ی بافت نمونه را بدون شستشوی آنالیت از سطح جاذب بزدايد.

۱-۵-۴- شویش آنالیت

هنگامی که یک مایع محیط شیمیایی مناسب تری نسبت به فاز جامد برای آنالیت فراهم می کند، آنالیت از جاذب جامد جدا شده و در فاز مایع جمع آوری می شود. این روش شویش نامیده می شود. مرحله چهارم فرایند استخراج فاز جامد، شامل شویش آنالیت مورد نظر با یک حلال مناسب بدون خارج کردن اجزاء بافت نمونه ی بازداری شده و یا تخریب ترکیب ستون استخراج فاز جامد است [۷۶-۷۸].

۱-۶- انواع روش های استخراج فاز جامد

SPE می تواند برای جداسازی آنالیت از مخلوط پیچیده و یا حذف ترکیبات سمی به کار رود. SPE را می توان به دو روش انجام داد: ایستا و پویا. روش پویا خود به دو صورت خارج از خط^۱ و بر خط^۲ انجام می گیرد [۷۹، ۸۰].

¹ - off-line

² - on-line