

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

سنتز و شناسایی نانو ذرات پلیمر قالب یونی کادمیوم و کاربرد  
آن‌ها جهت آنالیز مقادیر کم کادمیوم در محیط‌های پیچیده

توسط:

مژگان براتی

استاد راهنما:

دکتر علیرضا پورعلی

استاد مشاور:

دکتر محمد بهبهانی

شهریور ۱۳۹۲

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

سنتز و شناسایی نانو ذرات پلیمر قالب یونی کادمیوم و کاربرد  
آن‌ها جهت آنالیز مقادیر کم کادمیوم در محیط‌های پیچیده

توسط:

مژگان براتی

استاد راهنما:

دکتر علیرضا پورعلی

استاد مشاور:

دکتر محمد بهبهانی

شهریور ۱۳۹۲

## تقدیم بابوسہ بردستان بزرگترین اساتید زندکیم:

پدرم و مادرم کہ بود نشان تاج افتخاریست بر سرم و وجودشان دلیلی بر بودنم.  
و زیبائی حضور خواهرانم کہ با بودنشان حکتی ہمی این راہ را بہ امید و روشنی راہ تبدیل کردند.  
و بہترین اتفاق زندکیم ہم سرم کہ در میان این راہ زیبا ترین آغاز است.

## مشکر و قدردانی

پروردگاری که جان را فکرت آموخت و یاری ام نمود تا مرحله ای دیگر از زندگی ام را با موفقیت پشت سر بگذارم.

## پدر و مادر

که شعر زندگی ام ترنم آهنگ مهربانی آنان است. آنانی که امروزم را دیون سال ها مهر و عشق بی دریغشان، بستم و آنچه امروز به دستشان می سپارم تحفه ای است ناچیز.

جناب آقای دکتر پور علی استاد راهنمای عزیزم با مشکر و قدردانی از زحمات شما که در کمال سه صدر با حسن خلق و فروتنی از بیج گلگی در این عرصه بر من دریغ نمودید و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتید.

جناب آقای دکتر بهبانی چکونه پاس گویم تاثیر علم آموزی شما که چراغ روشن هدایت را بر کلبه می محقر و جودم فروزان ساخته است. آری در مقابل این همه عظمت و سکوه تو مرانه توان پاس است و نه کلام و صف.

از جناب آقای دکتر پور موسوی و جناب آقای دکتر آیبانی که داوری این رساله را پذیرفتند کمال مشکر را دارم.

## چکیده

### سنتز و شناسایی نانو ذرات پلیمر قالب یونی کادمیوم و کاربرد آن‌ها جهت آنالیز مقادیر کم کادمیوم در محیط‌های پیچیده

بوسیله‌ی:

مژگان براتی

در این تحقیق، یک پلیمر قالب کادمیوم در ابعاد نانو توسط ۴-وینیل پیریدین (مونومر عاملی)، اتیلن گلیکول دی متا کریلات (اتصال دهنده عرضی)، ۲-۲ آزو بیس بوتیرونیتریل (آغازگر) و نئوکوپرین (لیگاند) و یون کادمیوم (یون قالب) توسط بسپارش رسوبی در حلال استونیتریل تهیه شد. ساختار پلیمر قالب یونی توسط پراش اشعه X، پردازش حرارتی، آنالیز حرارتی دیفرانسیلی و اسکن میکروسکوپ الکترونی مشخص شد. حداکثر ظرفیت جذب نانو بستر  $64 \text{ mg g}^{-1}$  می‌باشد که از طریق محاسبه تعیین شد. سپس میزان کادمیوم توسط دستگاه جذب اتمی تعیین شد. حد تشخیص  $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$  و انحراف استاندارد نسبی  $4/2\%$  بدست آمد. پلیمرهای قالب زنی گزینش پذیری بهتری از یون هدف نسبت به یون‌های دیگر که از نظر بار و شعاع یونی یکسان هستند ایجاد می‌کند. این جاذب نانو فاز جامد کار آمد، برای استخراج و پیش تغلیظ انتخابی کادمیوم (II) در ماتریس‌های پیچیده قابل استفاده است. این روش با موفقیت می‌تواند برای تعیین مقادیر کم کادمیوم (II) در نمونه‌های آب و غذا استفاده شود.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه و تئوری.....	۱.....
۱-۱ : اهمیت فلزات و کاربرد آنها.....	۲.....
۱-۱-۱ : اهمیت بازیافت فلزات.....	۲.....
۲-۱-۱ : خصوصیات کادمیوم.....	۳.....
۳-۱-۱ : کاربردهای کادمیوم در صنایع.....	۳.....
۴-۱-۱ : روش‌های کلاسیک اندازه‌گیری کادمیوم.....	۴.....
۲-۱ : روش‌های جداسازی.....	۴.....
۱-۲-۱ : انواع روش‌های جداسازی.....	۵.....
۳-۱ : استخراج.....	۶.....
۱-۳-۱ : استخراج مایع-مایع.....	۶.....
۲-۳-۱ : استخراج نقطه ابری.....	۶.....
۳-۳-۱ : استخراج فاز جامد (SPE).....	۷.....
۱-۳-۳-۱ : تاریخچه استخراج فاز جامد.....	۸.....
۲-۳-۳-۱ : مراحل آماده‌سازی فاز جامد.....	۹.....
۳-۳-۳-۱ : چگونگی جذب و نگه داشتن عناصر روی جاذب.....	۱۱.....
۴-۳-۳-۱۱ : مزایای استفاده از استخراج فاز جامد.....	۱۱.....
۴-۱ : پلیمرهای قالب پذیر مولکولی.....	۱۲.....
۵-۱ : پیشینه تکاملی.....	۱۲.....
۶-۱ : برهمکنش‌های پلیمر-مولکول الگو.....	۱۵.....
۱-۶-۱ : بسپارش قالب‌زنی کووالانسی.....	۱۵.....

- ۱-۶-۲: بسپارش قالب‌زنی غیر کووالانسی..... ۱۶
- ۱-۶-۳: بسپارش قالب‌زنی شبه کووالانسی..... ۱۸
- ۱-۷: ماتریکس پلیمری..... ۱۸
- ۱-۸: شناسایی مولکول‌ها و یون‌ها توسط MIP و IIP..... ۲۰
- ۱-۸-۱: اثر گذاری تشخیص مولکولی خاص..... ۲۲
- ۱-۸-۲: مولکول الگو و یون الگو..... ۲۳
- ۱-۸-۳: مونومرها..... ۲۳
- ۱-۸-۴: اتصال دهنده‌های عرضی..... ۲۴
- ۱-۸-۵: آغازگر..... ۲۵
- ۱-۸-۶: لیگاند..... ۲۷
- ۱-۸-۷: حلال..... ۲۷
- ۱-۹: بسپارش زنجیره‌ای..... ۲۸
- ۱-۹-۱: مرحله آغاز..... ۲۸
- ۱-۹-۲: مرحله انتشار..... ۲۸
- ۱-۹-۳: مرحله پایان..... ۲۹
- ۱-۱۰: شرایط بسپارش..... ۲۹
- ۱-۱۱: روش‌های تهیه MIP و IIP..... ۳۰
- ۱-۱۱-۱: بسپارش توده‌ای..... ۳۰
- ۱-۱۱-۲: بسپارش تعلیقی..... ۳۱
- ۱-۱۱-۳: بسپارش رسوبی..... ۳۱
- ۱-۱۱-۴: بسپارش قالب‌زنی سطحی..... ۳۲
- ۱-۱۱-۵: بسپارش قالب‌زنی یکپارچه..... ۳۳
- ۱-۱۲: کاربردهای پلیمر قالب مولکولی..... ۳۳



۳۳	۱-۱۲-۱: جداسازی.....
۳۵	۲-۱۲-۱: گیرنده های مصنوعی.....
۳۵	۳-۱۲-۱: کاتالیست ها.....
۳۵	۴-۱۲-۱: سنسورها.....
۳۷	۱۳-۱۱: روش های مختلف استخراج فاز جامد بر پایه ی پلیمرهای قالب مولکولی.....
۳۷	۱-۱۳-۱: روش های استخراج خارج از خط.....
۳۹	۲-۱۳-۱: روش های استخراج داخل خط.....
۳۹	۳-۱۳-۱: روش های استخراج روی خط.....
۴۰	۴-۱۳-۱: روش های استخراج ناپیوسته بهبودیافته.....
۴۱	۱۴-۱: کاربردهای روش استخراج فاز جامد بر پایه پلیمرهای قالب مولکولی.....
۴۱	۱۵-۱- بررسی تجزیه ای نمونه های زیستی، محیطی و غذایی.....
۴۵	<b>فصل دوم: بخش تجربی.....</b>
۴۶	۱-۲: (وسایل، مواد و دستگاه های مورد نیاز).....
۴۶	۱-۱-۲: وسایل مورد استفاده.....
۴۶	۲-۱-۲: مواد شیمیایی.....
۴۶	۳-۱-۲: تهیه محلولها و استانداردها.....
۴۷	۴-۱-۲: دستگاه ها.....
۴۸	۲-۲: آماده سازی و تهیه ذرات پلیمر قالب یونی.....
۵۰	۱-۲-۲: خارج سازی یون کادمیوم جهت ایجاد حفره های اختصاصی در پلیمر سنتز شده.....
۵۰	۳-۲: روش عمومی عملیات استخراج.....
۵۱	۴-۲: بهینه سازی فاکتورهای مؤثر.....
۵۱	۱-۴-۲: مراحل بهینه سازی.....
۵۱	۱-۴-۲-۱: بهینه سازی pH.....

- ۵۲..... ۱-۴-۲-۲ : بهینه سازی زمان شویش.....
- ۵۲..... ۱-۴-۲-۳ : بهینه سازی نوع حلال واجذب.....
- ۵۲..... ۱-۴-۲-۴ : بهینه سازی غلظت حلال واجذب.....
- ۵۲..... ۱-۴-۲-۵ : بهینه سازی حجم حلال واجذب.....
- ۵۲..... ۱-۴-۲-۶ : بهینه سازی زمان واجذب.....
- ۵۳..... ۵-۲ : تعیین حجم شکست.....
- ۵۳..... ۶-۲ : بررسی اثر یون های مزاحم.....
- ۵۳..... ۷-۲ : تعیین گزینش پذیری پلیمر قالب یونی نسبت به پلیمر قالب یونی نشده.....
- ۵۳..... ۸- ۲ : رسم منحنی کالیبراسیون.....
- ۵۴..... ۹-۲۲ : بررسی دقت روش.....
- ۵۴..... ۱۰-۲ : تعیین حداکثر ظرفیت جذب.....
- ۵۴..... ۱۱-۲ : تعیین حد تشخیص (LOD).....
- ۵۴..... ۱۲-۲ : تعیین صحت روش.....
- ۵۵..... ۱۳-۲ : ارزیابی روش برای نمونه های حقیقی.....
- ۵۶..... فصل سوم: بحث و نتیجه گیری.....
- ۵۷..... ۱-۳ : سنتز پلیمر.....
- ۵۸..... ۲-۳ : شناسایی پلیمر.....
- ۵۸..... ۱-۲-۳ : پراش اشعه ایکس.....
- ۵۹..... ۲-۲-۳ : تجزیه ترموگراویمتری.....
- ۶۰..... SEM : ۳-۲-۳.....
- ۶۱..... ۳-۳ : بهینه سازی فاکتورهای مؤثر.....
- ۶۱..... ۱-۳-۳ : بهینه سازی pH مرحله ی جذب.....
- ۶۳..... ۲-۳-۳ : بهینه سازی زمان شویش.....

- ۳-۳-۳ : بهینه‌سازی نوع و غلظت حلال واجذب..... ۶۳
- ۴-۳-۳ : بهینه‌سازی زمان شویش حلال واجذب..... ۶۴
- ۴-۳ : تعیین حجم شکست..... ۶۴
- ۵-۳ : بررسی اثر یون‌های مزاحم..... ۶۵
- ۶-۳ : مقایسه ظرفیت جذب برای پلیمر قالب یونی شده و قالب یونی نشده..... ۶۶
- ۷-۳ : رسم منحنی کالیبراسیون..... ۶۶
- ۸-۳ : تعیین حد تشخیص (LOD) و انحراف استاندارد نسبی..... ۶۷
- ۹-۳ : ارزیابی روش برای نمونه‌های حقیقی..... ۶۷
- ۱۰-۳ : نتیجه‌گیری..... ۶۸
- منابع..... ۷۰

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ : کمپلکس کوالانسی مولکول‌های متداول.....	۱۶
جدول ۲-۱ : کمپلکس غیر کوالانسی مولکول‌های.....	۱۷
جدول ۳-۱ : کاربرد سنسور MIPها.....	۳۶
جدول ۱-۲ : شرایط دستگاه جذب اتمی شعله‌ای برای فلز کادمیوم.....	۴۸
جدول ۱-۳ : بهینه سازی غلظت و حجم حلال.....	۶۳
جدول ۲-۳ : بررسی اثر یون‌های خارجی.....	۶۶
جدول ۳-۳ : نتایج آنالیز نمونه حقیقی.....	۶۷
جدول ۵-۳ : مقایسه‌ی پژوهش حاضر با پژوهش صورت گرفته.....	۶۹

## فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ : ستون استخراج فاز جامد.....	۷.....
شکل ۲-۱ : مراحل آماده سازی فاز جامد.....	۱۰.....
شکل ۳-۱ : شمای قالب زنی مولکولی.....	۱۰.....
شکل ۴-۱ : روش ابداعی دیکی.....	۱۳.....
شکل ۵-۱ : پلیمر آلی قالب زنی توسط ولف.....	۱۴.....
شکل ۶-۱ : پلیمر متشکل از هسته های پلیمری.....	۱۹.....
شکل ۷-۱ : مراحل تهیه و فرآیند MIP.....	۲۰.....
شکل ۸-۱ : ساختار شیمیایی شبکه کننده ها معمول مورد استفاده در قالب زنی غیر کووالانسی.....	۲۵.....
شکل ۹-۱ : عملکرد AIBN (آغازگر).....	۲۶.....
شکل ۱۰-۱ : ساختار شیمیایی آغازگرها در قالب گیری غیر کووالانسی.....	۲۷.....
شکل ۱۱-۱ : مرحله آغاز.....	۲۹.....
شکل ۱۲-۱ : مرحله انتشار.....	۲۹.....
شکل ۱۳-۱ : مرحله پایان پلیمریزاسیون.....	۳۰.....
شکل ۱۴-۱ : ساختار گیرنده بتا- آدرنرژیک تیمول (۵)، اتنول.....	۳۴.....
شکل ۱-۲ : نئوکوپرین (لیگاند).....	۵۰.....
شکل ۳-۲ : وینیل پیریدین (مونومر عاملی).....	۵۰.....
شکل ۴-۲ : اتیلن گلیکول دی متاکریلات (اتصال دهنده ی عرضی).....	۵۰.....
شکل ۵-۲ : آزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل (آغازگر).....	۵۰.....
شکل ۱-۳ : پلیمر قالب یونی شسته شده.....	۵۷.....
شکل ۲-۳ : پلیمر قالب یونی شسته نشده.....	۵۸.....

شکل ۳-۳ : طیف XRD پلیمر شسته نشده..... ۵۸.....

شکل ۳-۴ : طیف XRD پلیمر شسته شده..... ۵۸.....

شکل ۳-۵ : طیف تجزیه ترموگراویمتری پلیمر قالب یونی در حضور یون..... ۵۹.....

شکل ۳-۶ : طیف تجزیه ترموگراویمتری پلیمر قالب یونی خالی از یون..... ۶۰.....

شکل ۳-۷ : SEM پلیمر قالب یونی..... ۶۱.....

شکل ۳-۸ : نمودار بهینه‌سازی pH مرحله‌ی جذب..... ۶۲.....

# فصل اول

## مقدمه و تئوری

## ۱-۱- اهمیت فلزات و کاربرد آنها

از شروع عصر برنز در تمدن انسانی، فلز یکی از منابع برای اهداف متفاوت بوده است. امروزه، فلزات برای زیر بنا، حمل و نقل و حتی در کالاهای مصرفی روزانه و محصولاتمانند وسایل الکترونیکی، باتری و فیلم‌های فتوگرافیک کاربرد دارند.

اگرچه فلزات برای جامعه بشریت مفید و کاربردی هستند، فلزات سنگین به عنوان یکی از عوامل اصلی آلودگی آب‌ها برای محیط به حساب می‌آیند. فرایندهای صنعتی مقادیر عظیمی از فاضلاب‌های حاوی فلزات تولید می‌کند. برای مثال، در صنعت الکتروپلیتینگ از فلزاتی مانند کروم، مس، نیکل و قلع به طور گسترده استفاده می‌شود، در حالیکه بقیه فلزات شامل طلا، نقره، آرسنک، آنتیموان، کادمیوم، کبالت، سرب، جیوه و سلنیوم نیز به طور معمول در فاضلاب کارخانه‌های الکتروپلیتینگ یافت می‌شوند.

## ۱-۱-۱- اهمیت بازیافت فلزات

به دلیل سمی بودن فلزات، برای انسان و محیط جداسازی این عناصر امری ضروری و مهم به نظر می‌رسد. فلزات سنگین سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند. اثرات یون‌های فلزات می‌تواند به دو گروه مزمن و حاد تقسیم شود. از آنجاییکه فلزات سنگین موادی هستند که بر خلاف سایر آلاینده‌ها به صورت عنصری می‌باشند، در طبیعت غیر قابل هضم بوده بنابراین فلزات رها شده در محیط در زنجیره غذایی انباشته شده و برای مدت زمان طولانی در طبیعت باقی می‌ماند. این مسئله موجب تخریب طولانی مدت خاک، گیاهان دریایی و حیوانات می‌شود و در نتیجه مسبب معضل سمیت برای بشریت می‌باشد.

با توجه به سمیت فلزات، اکثر دولت‌ها در جهان محدودیت‌های زیادی به منظور جلوگیری از ورود فلزات به محیط زیست اعمال کرده‌اند

بازیافت فلزات همچنین می‌تواند به عنوان یک مزیت برای جوامع به حساب آید. به دلیل کارایی بالای بعضی از فلزات و افزایش تقاضا قیمت این فلزات اخیراً بسیار افزایش پیدا کرده است. این افزایش قیمت موجب کاهش سود کارخانه‌ها می‌شود و متعاقباً بر روی اقتصاد کل جامعه موثر است. بازیافت فلزات از فاضلاب کمک بزرگی به کاهش قیمت کالاهای حاصل از بازیافت می‌کند.

بسیاری از دولت‌های کشورهای توسعه یافته قوانین سختی را برای به حداقل رساندن فلزات موجود در فاضلاب صنعتی به کار گرفته‌اند. قابل پیش بینی است که این قوانین با افزایش مقدار آلودگی فلزات جدی‌تر شود



## ۱-۱-۲ خصوصیات کادمیوم

کادمیم یک عنصر شیمیایی با نماد Cd و عدد اتمی ۴۸ است. کادمیوم فلزی دو ظرفیتی است نرم، چکش خوار، انعطاف پذیر و به رنگ سفید مایل به آبی که با چاقو به راحتی بریده می‌شود. این عنصر از بسیاری جهات شبیه روی است. در گروه ۱۲ جدول تناوبی بین روی و جیوه قرار دارد در به حالت اکسید +۲ در طبیعت یافت شده و همانند جیوه درجه ذوب پایینی دارد، این عنصر در سال ۱۸۱۷ توسط دو دانشمند آلمانی به نامهای استرومیر (Stromeyer) و هرمان (Herman) در ناخالصی کربنات روی یافت شد. بر خلاف دیگر فلزات، کادمیوم در برابر زنگ زدگی مقاوم بوده و در نتیجه به عنوان یک لایه محافظ زنگ زدگی بر روی دیگر فلزات استفاده می‌شود، قابل حل در آب نبوده و قابل اشتعال نیست.

## ۱-۱-۳ کاربردهای کادمیوم در صنایع

کادمیوم کاربردهای زیادی در صنعت دارد که یکی از مهمترین آنها در صنعت باتری سازی است. در سال ۲۰۰۹، ۸۶٪ استفاده کادمیوم در تولید باتری‌های شارژی نیکل-کادمیوم بوده. دیگر موارد کاربرد این فلز می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

➤ آبرکاری الکتریکی کادمیوم که در صنایع هوایی برای جلوگیری از زنگ زدگی به کار گرفته می‌شود.

➤ در بعضی از نیمه رساناها همانند سولفید کادمیوم، سلنید کادمیوم و تلورید کادمیوم بعنوان حسگر نوری یا سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شود.

➤ در تولید PVC بعنوان یک تثبیت کننده عمل می‌کند.

➤ در انواع لحیم کاری مورد استفاده قرار می‌گیرد.

➤ در تولید رنگدانه‌ها: سولفید کادمیوم در رنگدانه زرد، سلنید کادمیوم در رنگدانه قرمز استفاده می‌شود. این رنگدانه‌ها سمی بوده و در هنگام استفاده باید مراقب دست و پوست بوده تا جذب بدن نشود.

➤ در بیولوژی بعنوان کانال‌های وابسته به ولتاژ کلسیم از شار یونی کلسیم استفاده می‌شود.

➤ مسمومیت با کادمیوم اثرات زیان آوری را بر ارگان‌های حیاتی بدن به جای می‌گذارد که می‌توان به نارسائی کلیوی، آسیب‌های کبدی، تضعیف سیستم ایمنی اشاره نمود.

مطالعات نشان می‌دهد که کادمیوم در افرادی که در رژیم غذایی خود از میزان کمی کلسیم، پروتئین، آهن استفاده می‌کنند و یا بسیار چاق هستند جذب می‌شود. بعضاً در

مطالعات نیز نشان داده شده است که جذب این عنصر نیز به مقدار کم در جوانان اتفاق می‌افتد.

### ۱-۱-۴- روش‌های کلاسیک اندازه‌گیری کادمیوم

طیف سنجی نشر شعله‌ای. جذب اتمی و فلورسانس اتمی از متداولترین روش‌های تجزیه و تحلیل عناصر هستندولی طیف سنجی جذب اتمی، متداولترین روش‌ها می‌باشد.

### ۱-۲- روش‌های جداسازی

آزمایشگاه‌های تجزیه‌ای جهت اجرای آنالیزهای سریع و کم هزینه همیشه تحت فشار بوده‌اند. قسمت عمده این فشار در مرحله تهیه محلول به آزمایشگاه وارد می‌شود، که انتظار می‌رود نتایجی با تکرار پذیری بیشتر بدهد، مهارت‌های کمتری نیاز داشته باشد، استفاده از حلال‌های آلی را کاهش دهد، استخراج‌های تمیزی برای اندازه‌گیری‌های دستگاهی فراهم نماید، و کلیه کارها سریعتر با هزینه کمتری انجام پذیرد. بنابراین دلیل چنین نیازی به بهبود در روش‌های آماده سازی نمونه این است که زمان عمده آنالیزها صرف آماده سازی نمونه می‌شود [۵]. پاکسازی نمونه‌های تجزیه قبل از اندازه‌گیری یون‌های فلزی مختلف یک مشکل طولانی مدت در تجزیه شیمیایی بوده است. این پیش تیمار دو هدف دارد، یکی جدا کردن یون‌های فلزی مورد نظر از مقدار زیادی نمک، مواد آلی و ... که در مرحله اندازه‌گیری ایجاد مزاحمت خواهند کرد. دوم پیش تغلیظ<sup>۱</sup> یون‌های فلزی معین به حدی که اندازه‌گیری تجزیه‌ای آنها آسان شود. برای سال‌های متمادی استخراج مایع-مایع یک روش عمومی برای پیش تیمار نمونه بود. اما اینگونه روش‌های استخراج، خسته کننده و مواجه با مشکلات متعددی از جمله تشکیل امولسیون می‌باشد که شکستن آن به آرامی صورت می‌گیرد. ناخالصی‌هایی به وسیله حلال آلی وارد می‌شود، نیاز به تغلیظ مواد آلی به وسیله بخار کردن دارد، و مشکلات مربوط به محیط زیست که ناشی از به کار بردن مقادیر متناهی از حلال‌های آلی می‌باشد [۱].

استفاده از استخراج فاز جامد یک شیوه جالب توجه برای پرهیز از مشکلاتی که در استخراج مایع-مایع با آنها مواجه می‌باشیم. به نظر می‌رسد جمع‌آوری یون‌های فلزی به وسیله یک غشاء یا ستون SPE کاملتر از استخراج مایع-مایع باشد. زیرا در روش ستونی تعادل مضاعف اتفاق می‌افتد [۵].

اخیراً جداسازی<sup>۲</sup> به یک روش مناسب برای اندازه‌گیری و تعیین غلظت آنالیت‌ها در مقادیر کم تبدیل شده است. عمل جداسازی به روش‌های مختلف صورت می‌گیرد [۶]. فرایند

۱- Preconcentration

۲- Separation

جداسازی به عملیاتی اطلاق می‌شود که یک مخلوط به حداقل، دو جزء تفکیک شود. هدف اصلی این فرایند افزایش نسبت یک یا چند جزء نسبت به دیگر اجزاء تشکیل دهنده مخلوط می‌باشد.

## ۱-۲-۱- انواع روش‌های جداسازی

جداسازی ترکیبات و گونه‌ها به روش و متدهای مختلف امکان پذیر است:

الف) جداسازی بر مبنای تغییر فاز<sup>۱</sup>: از جمله این روش‌ها تبخیر، ذوب نقطه‌ای، انواع تقطیرها، تبخیر مولکولی یا تصعید، خشک کردن به وسیله منجمد کردن در خلأ می‌باشد.

ب) جداسازی بر مبنای کروماتوگرافی<sup>۲</sup>: از جمله این روش‌ها می‌توان به کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا HPLC، کروماتوگرافی گازی GC، کروماتوگرافی کاغذی PC و کروماتوگرافی لایه نازک TLC اشاره کرد.

ج) جداسازی بر مبنای رزین‌های تبادل یونی<sup>۳</sup>: از جمله این روش‌ها کروماتوگرافی یونی می‌باشد.

د) جداسازی بر مبنای میدان الکتریکی<sup>۴</sup>: از جمله این روش‌ها انواع الکتروفورزها می‌باشند.

ر) جداسازی به وسیله غشاء<sup>۵</sup>: از جمله این روش‌ها اسمز، اسمز معکوس، دیالیز، الکترو دیالیز، غربال و فیلتر کردن می‌باشد.

ز) جداسازی براساس روش‌های متفرقه: چگالی گرادینانی، سانتریفیوژ، حلالیت و غیره.

ژ) جداسازی بر اساس استخراج<sup>۶</sup>: استخراج مایع- مایع، استخراج نقطه ابری و استخراج فاز جامد از این نوع روش‌ها هستند [۷].

## ۱-۳- استخراج

یکی از مهمترین روش‌های جداسازی، استخراج می‌باشد. عمل استخراج در اندازه‌گیری و تعیین غلظت آنالیت‌ها در راستای عمل پیش تغلیظ صورت می‌گیرد. زیرا با وجود اینکه دستگاه‌های پیشرفته زیادی برای اندازه‌گیری غلظت آنالیت‌ها در نمونه‌های طبیعی وجود دارد، ولی به دلیل پایین بودن غلظت آنالیت‌ها و وجود بافت<sup>۷</sup> شیمیایی پیچیده در نمونه‌های طبیعی، اندازه‌گیری مستقیم آنها تقریباً غیر ممکن است و یا همراه با خطا بالا می‌باشد [۸]. بنابراین عمل پیش

---

۱- Phase change  
۲- Chromatography  
۳- Ion exchange  
۴- Electric fields  
۵- Membranes  
۶- Extraction  
۷- Matrix

تغلیظ و پیش آماده سازی<sup>۱</sup> از مهمترین مراحل یک تجزیه شیمیایی می‌باشد. از مهمترین روش‌های پیش تغلیظ که بر پایه استخراج استوار است می‌توان به استخراج مایع-مایع<sup>۲</sup> [ ۹ ] استخراج نقطه ابری<sup>۳</sup> [ ۱۰ ] و استخراج فاز جامد<sup>۴</sup> [ ۱۱ ] اشاره کرد.

### ۱-۳-۱- استخراج مایع-مایع

استخراج مایع-مایع، استخراج با حلال نیز نامیده می‌شود. یکی از مهمترین روش‌های جداسازی و استخراج است. اساس استخراج مایع-مایع انتقال گزینشی یک گونه از یک فاز مایع به فاز مایع دیگر می‌باشد. در این روش استخراج، اصولاً حلال آبی که حاوی نمونه می‌باشد با یک حلال آلی غیر قابل امتزاج مخلوط شده و به هم زده می‌شوند، تا عمل استخراج گونه از فاز آبی به فاز آلی صورت گیرد. در روش استخراج مایع-مایع گونه استخراج شونده باید بدون بار باشد، یا در یک سیستم تجمعی بدون بار قرار گیرد. توزیع گونه استخراج شونده بین دو فاز از قانون نرنست<sup>۵</sup> تبعیت می‌کند.

### ۱-۳-۲- استخراج نقطه ابری

از پدیده نقطه ابری در علم جداسازی برای استخراج، خالص سازی و پیش تغلیظ استفاده می‌شود. در این روش، جداسازی فازها زمانی اتفاق می‌افتد که محلول آبی حاوی سورفکتانت‌های غیر یونی در اثر حرارت دادن تا یک دمای خاص که دمای نقطه ابری (CPT) نامیده می‌شود، به صورت کدر درآید، و یک سیستم دو فازی را تشکیل می‌دهند. یکی از این فازها در برگیرنده سورفکتانت می‌باشد و فاز غنی از سورفکتانت نامیده می‌شود، و فاز دیگر تنها در بردارنده مقدار جزئی از سورفکتانت با غلظت بحرانی میسلی (CMC) می‌باشد. از طرفی دیگر این سورفکتانت‌ها قابلیت حل کننده‌گی بالایی دارند و می‌توانند کمپلکس‌های آبگریزی که حلالیت پایینی دارند یا اصلاً غیرقابل حل هستند، به صورت محلول در بیاورند. در طول تشکیل دو فاز، کمپلکس‌های نامحلول در داخل فاز غنی از سورفکتانت به دام می‌افتند. این فرایند، استخراج نقطه ابری (CPE) نامیده می‌شود. استخراج نقطه ابری، یک نوع استخراج مایع-مایعی بی‌خطر می‌باشد، دارای مزیت‌هایی همچون: ارزان بودن، سالم بودن و فاکتور پیش تغلیظ بالا می‌باشد، که برای جداسازی و پیش تغلیظ عناصر مقادیر کم عناصر در نمونه‌های حقیقی مختلف با بافت پیچیده کاربرد دارد. استفاده CPE برای پیش تغلیظ عناصر برای اولین بار توسط واتانابه<sup>۶</sup> و

۱- Per treatment

۲- Liquid – liquid extraction

۳- Cloud – point extraction

۴- Solid – phase extraction

۵-Nernst

۶-Watanabe