

دانشگاه پیام نور
دانشکده علوم پایه
نام مرکز همدان

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد
رشته شیمی تجزیه
گروه شیمی

عنوان پایان نامه :

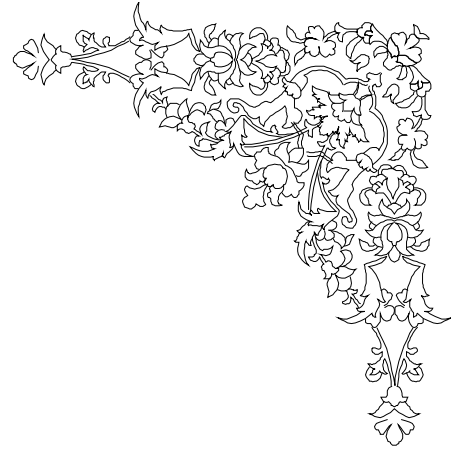
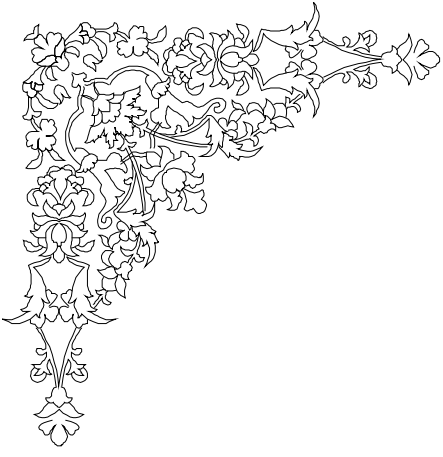
**پیش تغلیظ مقادیر جزئی آلومینیم به روش استخراج
فاز جامد و اندازه گیری به روش اسپکتروفتومتری**

دانشجو : سیدسعید رضوی دزفولی

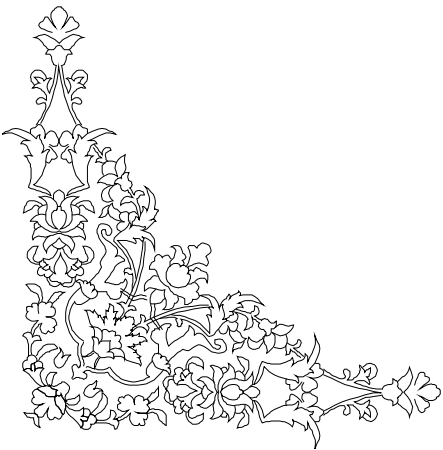
استاد راهنما : دکتر ناهید پوررضا

استاد مشاور : دکتر علی یگانه فعال

دی ۱۳۸۹



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Abstract

Title: Solid Phase Extraction and Spectrophotometry Determination Preconcentration of Aluminum

Aim: Solid Phase Extraction

Methods:

A new solid phase extraction and preconcentration method was developed for trace analysis of aluminum. The method is based on the adsorption of aluminum and methylthymol blue complex on naphthalene- methyltrioctyl ammonium chloride (Aliquat 336S) adsorbent in a column. The adsorbed metal complexes by adsorbent were dissolved in 5 mL of acetone and subsequently determined by spectrophotometry. The absorbance was measured at $\lambda_{\max} = 610$ nm. The effect of different variables such as pH, reagent concentration (MTB), flow rate, sample volume and interfering ions on the recovery of the analyte was investigated. The calibration graph was linear in the range 0- 100 ng mL⁻¹ of aluminum in the initial solution with $r = 0.9992$. The detection limit based on $3S_b$ was 3.00 ng mL⁻¹ and the relative standard deviation for ten replicate measurements of 20 and 100 ng mL⁻¹ of aluminum was 1/9 and 1/1.4% respectively. The method was successfully applied to the determination of aluminum in wells water, drinking water, river and sewage water samples.

Key words: Aluminum, Solid – phase extraction, Naphthalene, Spectrophotometry

چکیده

عنوان پایان نامه :

پیش تغلیظ مقادیر جزئی آلومینیم به روش استخراج فاز جامد و اندازه گیری به روش اسپکتروفتومتری

هدف :

استخراج فاز جامد

روش تحقیق و یافته ها :

پیش تغلیظ و استخراج فاز جامد تکنیکی جدید برای تعیین مقادیر جزئی آلومینیم است. آلومینیم با متیل تیمول بلو تشکیل کمپلکس و با جاذب نفتالین و متیل اکتیل آمونیم کلراید (aliquat) در ستون تشکیل زوج یون میدهد. تمام آلومینیم ابقا شده روی ستون دراستون حل و جذب آن با اسپکتروفتومتر در ناحیه مرئی $\lambda_{\max} = 405$ تعیین گردید. تاثیر عواملی نظیر pH، غلظت معرف، سرعت جریان آنالیت از ستون و حضور یونهای مزاحم بر روی کارایی آنالیت بررسی گردید. نمودار کالیبراسیون در محدوده $5 - 150 \text{ ng ml}^{-1}$ برای یون آلومینیم خطی بدست آمد. ضریب همبستگی آن $r = 0.9992$ و حد تشخیص $3/55 \text{ ng ml}^{-1}$ و انحراف استاندارد نسبی برای غلظتهای 25 ng ml^{-1} و 100 به ترتیب $1/9$ و $1/104$ بدست آمد. این روش با موفقیت قادر به تعیین آلومینیم در نمونه های آب چاه و آب شهر و آب رودخانه و پساب است.

واژگان کلیدی : استخراج فاز جامد- نفتالین - اسپکتروفتومتری- آلومینیم

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول : مقدمه و مباحث نظری.....
۲	مقدمه.....
۴	۱-۱- پیش تغلیظ
۴	۲-۱- استخراج مایع - مایع (LLE)
۵	۱-۲-۱- تعویض یون (تبادل یونی)
۵	۲-۲-۱- کروماتوگرافی استخراجی.....
۶	۳-۲-۱- شناور سازی.....
۶	۴-۲-۱- انباشتگی جذب سطحی.....
۶	۵-۲-۱- استخراج فاز جامد (SPE).....
۶	۳-۱- اصول اساسی روش (SPE).....
۷	۱-۳-۱- معرفی روش (SPE).....
۷	۱-۱-۳-۱- آماده سازی شرایط محیطی جاذب.....
۸	۲-۱-۳-۱- جذب.....
۹	۱-۲-۱-۳-۱- روش های ابقاء مقادیر جزئی عناصر بر روی جاذب.....
۹	الف- جذب سطحی.....
۹	ب- تشکیل کی لیت

- پ- تشکیل جفت یون ۱۱
- ت- تعویض یونی ۱۱
- ۱-۳-۱-۳- شستشو ۱۲
- ۱-۳-۱-۴- شویش ۱۲
- ۱-۴- ویژگی یک حلال شوینده مناسب ۱۳
- ۱-۴-۱- ماهیت حلال ۱۳
- ۱-۴-۲- قدرت شویندگی حلال ۱۳
- ۱-۴-۳- سازگاری حلال با روش تجزیه ای استفاده شده ۱۴
- ۱-۴-۴- غیر سمی بودن حلال شوینده ۱۴
- ۱-۴-۵- حجم حلال شوینده ۱۴
- ۱-۵- جاذب های SPE ۱۴
- ۱-۵-۱- طبقه بندی انواع SPE ۱۵
- ۱-۵-۱-۱- SPE به روش فاز برگشتی ۱۵
- ۱-۵-۱-۲- SPE به روش فاز طبیعی ۱۵
- ۱-۵-۱-۳- SPE به روش فاز تبادل یونی ۱۵
- ۱-۵-۲- خواص مطلوب فاز جامد در SPE ۱۵
- ۱-۵-۲-۱- تخلخل و مساحت زیاد ۱۶
- ۱-۵-۲-۲- جذب سطحی برگشت پذیر ۱۶

- ۱۶.....۱-۵-۲-۳- خلوص فاز جامد.....
- ۱۶.....۱-۵-۲-۴- پایداری شیمیایی مناسب.....
- ۱۷.....۱-۵-۲-۵- درصد بازیابی بالا.....
- ۱۷.....۱-۵-۳- تقسیم بندی جاذب های SPE.....
- ۱۷.....۱-۵-۳-۱- جاذب های معدنی.....
- ۱۸.....۱-۵-۳-۲- جاذب های آلی.....
- ۱۸..... الف : جاذب های پلیمری
- ۱۹..... ب : جاذب های غیر پلیمری
- ۱۹.....۱-۵-۴- مزایای SPE.....
- ۲۰.....۱-۶- آخرین تحقیقات انجام شده در زمینه آلومینیوم.....
- ۲۴..... فصل دوم : کارهای تجربی.....
- ۲۵.....۲-۱- مقدمه.....
- ۲۵.....۲-۲- آلومینیوم
- ۲۵.....۲-۳- عملکرد آلومینیوم.....
- ۲۶.....۲-۴- متیل تیمول بلو (MTB).....
- ۲۷.....۲-۵- دستگاه ها.....
- ۲۷.....۲-۶- مواد مورد استفاده.....
- ۲۸.....۲-۷- تهیه محلول ها.....

- ۲۸..... ۱۰۰۰ $\mu\text{g mL}^{-1}$ Al^{3+} محلول ۱-۷-۲
- ۲۸..... ۱۰۰ $\mu\text{g mL}^{-1}$ Al^{3+} محلول ۲-۷-۲
- ۲۸..... % ۰/۰۲ (W / V) (MTB) بلو تیمول متیل محلول تهیه ۳-۷-۲
- ۲۸..... (۰/۲ mol L^{-1}) اسید استیک محلول تهیه ۴-۷-۲
- ۲۸..... (۰/۲ mol L^{-1}) اسید سیتریک محلول تهیه ۵-۷-۲
- ۲۹..... (۰/۲ mol L^{-1}) سدیم هیدروکسید محلول تهیه ۶-۷-۲
- ۲۹..... (۰/۲ mol L^{-1}) اسید فسفریک محلول تهیه ۷-۷-۲
- ۲۹..... pH=۴ بافر محلول بافر با ۸-۷-۲
- ۲۹..... ۱-۸-۷-۲ محلول بافر استیک اسید - سدیم استات
- ۲۹..... ۲-۸-۷-۲ محلول بافر اسید سیتریک - سدیم سترات
- ۲۹..... ۳-۸-۷-۲ محلول بافر اسید فسفریک - سدیم فسفات
- ۳۰..... ۸-۲ تهیه ستون جاذب.....
- ۳۰..... ۹-۲ انتخاب حلال مناسب.....
- ۳۱..... ۱۰-۲ انتخاب طول موج ماکزیمم (λ_{max}).....
- ۳۲..... ۱۱-۲ بهینه کردن شرایط استخراج فاز جامد یون آلومینیم.....
- ۳۲..... ۱-۱۱-۲ بررسی اثر pH.....
- ۳۴..... ۲-۱۱-۲ بررسی نوع بافر با pH=۴.....
- ۳۴..... ۳-۱۱-۲ بررسی اثر حجم بافر با pH=۴.....

۳۵	۲-۱۱-۴- بررسی اثر حجم معرف متیل تیمول بلو بر شدت جذب
۳۷	۲-۱۱-۵- بررسی اثر سرعت عبور محلول آبی از ستون
۳۸	۲-۱۱-۶- بررسی اثر حجم استون در انحلال ستون و محتویات آن بر میزان جذب
۴۰	۲-۱۱-۷- بررسی اثر حجم نمونه به میزان جذب
۴۱	۲-۱۱-۸- شرایط بهینه استخراج فاز جامد آلومینیم
۴۲	۲-۱۲- منحنی کالیبراسیون
۴۴	۲-۱۳- محاسبات آماری
۴۴	۲-۱۳-۱- محاسبه شیب خط
۴۴	۲-۱۳-۲- محاسبه ضریب همبستگی (r)
۴۵	۲-۱۳-۳- حد تشخیص روش (LOD)
۴۶	۲-۱۳-۴- انحراف استاندارد نسبی روش (RSD)
۴۷	۲-۱۴- بررسی اثر مزاحمت یون های مختلف روی استخراج فاز جامد یون آلومینیم
۴۸	۲-۱۵- تعیین مقدار آلومینیم در نمونه های حقیقی
۵۱	فصل سوم : بحث و نتیجه گیری
۵۲	۳-۱- استخراج فاز جامد Al^{+3}
۵۷	منابع

- ۱- جدول ۱-۲- بررسی اثر pH و تغییرات شدت جذب..... ۳۳
- ۲- جدول ۲-۲- بررسی اثر حجم بافر بر شدت جذب..... ۳۴
- ۳- جدول ۳-۲- بررسی اثر حجم معرف MTB بر شدت جذب ۳۶
- ۴- جدول ۴-۲- بررسی اثر سرعت عبور محلول آبی از ستون بر میزان جذب..... ۳۷
- ۵- جدول ۵-۲- بررسی اثر حجم استون در انحلال محتویات ستون بر میزان جذب..... ۳۹
- ۶- جدول ۶-۲- بررسی اثر حجم محلول نمونه Al^{+3} بر میزان جذب..... ۴۰
- ۷- جدول ۷-۲- شرایط کار نهایی بهینه شده جهت تعیین غلظت آلومینیم ۴۲
- ۸- جدول ۸-۲- نتایج مربوط به منحنی کالیبراسیون Al^{+3} ۴۳
- ۹- جدول ۹-۲- نتایج میزان جذب ۱۰ نمونه محلول شاهد..... ۴۳
- ۱۰- جدول ۱۰-۲- بررسی تکرارپذیری استخراج فاز جامد آلومینیوم در شرایط بهینه (غلظت Al^{+3} 25 ng ml^{-1})..... ۴۶
- ۱۱- جدول ۱۱-۲- بررسی تکرارپذیری استخراج فاز جامد آلومینیوم در شرایط بهینه (غلظت آلومینیم 100 ng ml^{-1})..... ۴۷
- ۱۲- جدول ۱۲-۲- نتایج بررسی گونه های آنیونی و کاتیونی برپیش تغلیظ یون Al^{+3} ۴۸
- ۱۳- جدول ۱۳-۲- نتایج حاصل از آنالیز نمونه حقیقی با اضافه کردن محلول های استاندارد..... ۴۹

- نمودار ۲-۳- بررسی اثر pH و تغییرات شدت جذب ۳۳
- نمودار ۲-۴- بررسی حجم بافر با $pH=4$ ۳۵
- نمودار ۲-۵- بررسی اثر حجم معرف MTB بر شدت جذب ۳۶
- نمودار ۲-۶- بررسی اثر سرعت عبور محلول آبی از ستون بر میزان جذب ۳۸
- نمودار ۲-۷- رابطه بین شدت جذب و حجم استون ۳۹
- نمودار ۲-۸- بررسی اثر حجم محلول نمونه بر میزان جذب ۴۱
- نمودار ۲-۹- نتایج مربوط به منحنی کالیبراسیون Al^{+3} ۴۳

مقدمه

یکی از مهمترین رشته های شیمی تجزیه روشهای تجزیه دستگاهی است. تجزیه با دستگاهها شاخه جدیدی از شیمی است که در سالهای بعد از ۱۹۴۰ توسعه فراوان یافته است و توسعه آن صرفاً برای کنترل فرآورده های صنعتی و شناسایی و اندازه گیریهای صورت گرفته که با روشهای کلاسیک امکان پذیر نیست.

علم اندازه گیری مواد به جهت بهبود فاکتورهای مثل حساسیت، حد تشخیص، زمان و در عین حال سادگی و ارزش آنالیز مواد مختلف به کمک توسعه بالاتر، بهبود در عرصه تکنولوژی ساخت دستگاه ها و تجهیزات، روش ها و استفاده از مواد جدید، سهم بسزائی در روند رشد ایفا نموده است.

اندازه گیری مستقیم بعضی عناصر نیز در نمونه های طبیعی بسیار مشکل است. چون مقادیر آنها پایین تر از حد تشخیص دستگاهها است. اگر مشکل پیچیده بودن بافت نمونه هم وجود داشته باشد، این محدودیت ها نیز بیشتر خواهد شد لذا با بکار گیری یک روش پیش تغلیظ قبل از اندازه گیری می تواند این مسئله را مرتفع سازد (پریشارد^۱، ۱۹۹۶ : ۲۷).

در تکنیک های تجزیه ای که برای اندازه گیری مقادیر جزئی آنالیت در نمونه های حقیقی مورد استفاده قرار میگیرد، معمولاً یک مرحله پیش تغلیظ مورد نیاز است. در اثر پیش تغلیظ نمونه حساسیت نسبت به حالت اولیه محلول افزایش یافته و میزان مصرف معرف و نمونه کاهش می یابد.

^۱-Prichard

بعد از پیش تغلیظ مسئله مهم تر جداسازی آنالیت از سایر مواد همراه است به طوری که هیچگونه اثرداخلی طیفی یا غیر طیفی ویا آلودگی های مختلف ایجاد نکند.

به طور کلی درتکنیک های جداسازی استخراج فاز جامد (SPE)، بیشتر از سایر روش های جداسازی به کار می رود. تکنیک استخراج فاز جامد به خاطر امتیازاتی که نسبت به سایر روشها دارد، به طور گسترده به کار می رود. امتیازاتی مثل به کار بردن حجم کمی از حلال، تأثیر کمتر بافت نمونه در استخراج، قابلیت استفاده دوباره از فاز جامد، فاکتور تغلیظ بالاتر و نیاز نداشتن به حلال های سمی را می توان نام برد(تورمن^۲، ۱۹۹۸ : ۱۲۵).

۱-۱- پیش تغلیظ

به طور کلی پیش تغلیظ شامل فرآیندهای متنوعی است که غلظت گونه مورد اندازه گیری را در یک بافت، بالا می برد و در اغلب بافت های پیچیده ناچار به استفاده از مراحل پیش تغلیظ و سپس اندازه گیری هستیم. همچنین پیش تغلیظ نمونه، ضمن افزایش حساسیت، حد تشخیص را کاهش می دهد (پرچارد^۱، ۱۹۹۶: ۲۷) و در فرآیند تغلیظ، معمولاً ترکیبات مهم و اصلی از ترکیبات فرعی و مزاحم ها جدا می شوند. همچنین فرآیند جداسازی به صورت انتخابی آنالیت به فاز دیگری با حجم کمتر منتقل می شود.

۱-۲- استخراج مایع - مایع (LLE)

اساس استخراج مایع-مایع، توزیع آنالیت مورد نظر بین دو حلال امتزاج ناپذیر می باشد. در حقیقت شرط لازم برای استخراج یک گونه به وسیله حلال مناسب، تشکیل گونه شیمیایی بدون بار در فاز آبی می باشد که این عمل به وسیله تجمع یونی یا کی لیت شدن انجام می شود. نسبت توزیع برای یک آنالیت به صورت نسبت غلظت تجزیه ای آن در دو حلال امتزاج ناپذیر بعد از رسیدن به تعادل تعریف می شود.

به هنگام استخراج نمونه مورد نظر، داشتن نسبت توزیع بزرگتر برای آنالیت و نسبت توزیع کوچک تر برای عناصر زمینه و بازیابی بالای آنالیت منجر به فاکتورهای تغلیظ بزرگ تر می شود. در استخراج، عواملی چون انتخاب صحیح استخراج کننده، pH فاز آبی، غیر قابل امتزاج بودن حلال، عواملی پوشاننده، عوامل نمک زدا و تعدیل کننده ها مهم هستند و در بعضی از موارد به دنبال عمل استخراج، برداشت انتخابی عناصر زمینه از فاز آلی به فاز آبی با حجم کمتر باعث بهبود فاکتور تغلیظ می شود (تورمن^۲، ۱۹۹۸: ۱۶).

۱- Prichard

۲- Thurman

۱-۲-۱- تعویض یون (تبادل یونی)

فرآیندهای تعویض یونی بر اساس تبادل بین یون ها در محلول و یون های با علامت مشابه بر سطح یک جامد با وزن مولکولی بالا و اصولاً نامحلول بنا شده اند. تبادل گرهای یونی از یک بدنه تشکیل می شوند که دارای بار اضافی مثبت یا منفی بوده و این بار به وسیله یون های شمارنده متحرک با بار مخالف خنثی می شوند. برای غنی سازی (تغلیظ) محلول های رقیق، ضمن عبور محلول از میان ستون حاوی رزین های تعویض یونی، یون های قابل تعویض مبادله می شوند سپس یون های مبادله شده بر اثر عمل شویش با حجم کم تغلیظ می شوند. ظرفیت تبادل گر یونی، تعداد یون های شمارنده قابل تعویض در ماده می باشد (گوری^۱، ۲۰۰۵: ۵۴۱).

۱-۲-۲- کروماتوگرافی استخراجی

کروماتوگرافی استخراجی یک نوع کروماتوگرافی قابل تعویض یونی است که از تبادل گرهای یونی مایع در آن استفاده می شود و برای جداسازی مواد غیر آلی مورد استفاده قرار می گیرد (هاسیگوا^۲، ۱۹۹۷: ۶۲).

در کروماتوگرافی استخراجی، فاز ساکن، یک پلیمر متخلخل آلی است که عموماً از یک حلال آلی به عنوان عامل استخراج کننده غنی شده است. برای ایجاد شرایط مناسب جهت تشکیل کمپلکس، یک اسید مناسب (HF, HNO₃, HCL, ...) به نمونه آب اضافه می شود. عبور نمونه از میان ستون انباشته بیانگر تماس بین فاز آبی و حلال آلی غیر متحرک است.

کمپلکس فلزی با جفت یون تشکیل شده در فاز ساکن، محلول است. پس از شویش یون های فلزی استخراج نشده از ستون، شرایط به گونه ای تنظیم می شود که یون های فلزی ابقاء شده سریعاً از ستون شویش شوند. (هی^۳، ۲۰۰۰: ۴۲۱).

این یک روش جداسازی خوب و معروف در تجزیه های رادیو شیمیایی است. اشکال اصلی این روش احتمال تراوش پس مانده های آلی از ستون در طی عمل پیش تغلیظ است .

۱- Guray

۲- Hasegawa

۳- He

۱-۲-۳- شناور سازی

فرآیندی است که در آن جامدات ریز در محلول معلق شده و بر روی سطح مایع شناور می شوند. در شناور سازی مواد آب دوست، آن ها با از دست دادن بخش آب گریز، و از طریق برقراری تعادل بین حلال های امتزاج ناپذیر در سطح مشترک دو حلال رسوب می کنند (هونگ بو^۱، ۲۰۰۷: ۱۵۴). در بعضی از موارد عناصر کم مقدار مطلوب موجود در محلول های آبی به وسیله تشکیل حباب با کمک یا بدون کمک یون های سورفاکتانت که دارای باری مخالف با بار سطح رسوب می باشند، بر روی یک مقدار کم جمع کننده آلی یا غیر آلی رسوب کرده و سپس شناور می شوند (هوراتو^۲، ۲۰۰۴: ۴۴۱).

۱-۲-۴- انباشگی جذب سطحی

در این روش کمپلکس های فلزی بر روی سطح یک الکتروود انباشته می شوند و سپس به وسیله برداشت و لایه برداری از کاتد یا آند، اندازه گیری صورت می گیرد. جذب سطحی کمپلکس های فلزی بر روی سطح یک الکتروود نشان دهنده یک تغلیظ انتخابی برای جداسازی یون های فلزی از دیگر گونه های زمینه در محلول های آبی رقیق است (بورر^۳، ۲۰۰۷: ۶۲).

۱-۲-۵- استخراج فاز جامد (SPE)

استخراج فاز جامد به عنوان یکی از روش های پیش تغلیظ محسوب شده و برای جدا سازی آنالیت (معمولاً) از فاز متحرک استفاده می شود. این روش جدا سازی برای بازیابی غلظت های ناچیز کمپلکس ها یا آنالیت ها می باشد (حسینلی^۴، ۲۰۰۹: ۱۶۳).

۱-۳- اصول اساسی روش (SPE)

روش (SPE) شامل انتقال یک آنالیت از فاز محلول به مکان های فعال فاز جامد مجاور است به همین علت (SPE) به استخراج جامد - مایع نیز معروف می باشد.

-
- ۱- Hongbo
 - ۲- Honorato
 - ۳- Bohrer
 - ۴- Huseyinli

برای انجام این انتقال باید شرایط مناسبی برای فاز مایع، آنالیت و جاذب فراهم شود. بنابراین (SPE) بر اساس توزیع آنالیت بین یک مولکول آبی و جاذب جامد می باشد و توزیع شدن بین دو فاز بر اساس مکانیسم هایی از قبیل جذب سطحی، تشکیل کمپلکس و دیگر واکنش های شیمیایی بر سطح جاذب می باشد

آنالیت پس از جذب روی فاز جامد می تواند به وسیله یک حلال شوینده مناسب جدا شود، در بعضی از موارد آنالیت به همراه جاذب در حلال مناسب (معمولاً آلی) حل می شود و مجدداً تجزیه می شود. معمولاً حجم حلال مورد نیاز برای شستشو یا انحلال کامل آنالیت و جاذب بسیار کمتر از حجم نمونه اصلی می باشد. بدین ترتیب محلول تغلیظ شده ای از آنالیت بدست می آید.

این روش در دو دهه گذشته به طور وسیعی برای پیش تغلیظ مقادیر کم فلزات و آلاینده های آلی مخصوصاً آفت کش ها در نمونه های آب مورد استفاده قرار گرفته است.

از میان روش های پیش تغلیظ ذکر شده اغلب از روش استخراج مایع- مایع (LLE) به علت سادگی، سرعت بالا، سازگاری سریع برای افزایش مقیاس و بازیابی ساده تر از آنالیت استخراج کننده استفاده می شده است. اما با شروع اولین کاربرد عملی (SPE) در پنجاه سال گذشته و پیشرفت سریع آن، (SPE) به عنوان یک روش جایگزین (LLE) مورد توجه قرار گرفت (کلیین^۱، ۲۰۰۵: ۵).

۱-۳-۱- معرفی روش SPE

روش (SPE) شامل سه یا چهار مرحله متوالی می باشد که عبارتند از:

۱-۳-۱-۱- آماده سازی شرایط جاذب

اولین مرحله، آماده سازی فاز جامد جاذب می باشد. حلال مورد استفاده در این مرحله باید مشابه حلال مربوط به آماده سازی نمونه باشد.

این مرحله تعیین کننده می باشد زیرا این مرحله به منظور مربوط کردن مواد پرکننده و سولواته کردن گروه های عاملی جاذب انجام می شود. به علاوه ناخالصی های احتمالی که از ابتدا همراه با جاذب یا مواد پر کننده بوده است در این مرحله از بین می رود همچنین در این مرحله هوای موجود

۱- Klein

در ستون خارج شده و فضای خالی ستون توسط حلال پر می شود (حضور هوا در ستون از تماس مناسب بین فازهای جامد و مایع جلوگیری می کند).

ماهیت حلال مورد استفاده به ماهیت جاذب بستگی دارد. به عنوان نمونه برای مرطوب کردن و افزایش خاصیت آب دوستی در جاذب فاز معکوس مانند $C_{18} - Silica$ از حلال آلی قابل استخراج مانند متانول به همراه آب یا بافر آبی با pH و قدرت مشابه نمونه استفاده می شود. مقداری از متانول به صورت سطحی جذب شده و در نتیجه سطح بیشتری رطوبت پذیر می شود (صفوی^۱، ۲۰۰۴: ۴۰).

باید دقت کرد که در ضمن فرآیند (SPE) هیچ نقطه ای از سطح جاذب خشک نشود در غیر این صورت گونه های مورد تجزیه به خوبی نگهداری نشده و بازیابی ضعیفی مشاهده می شود. اگر سطح جاذب برای بیش از چند دقیقه خشک شود باید مراحل آماده سازی جاذب مجدداً تکرار شود (ماتوس^۲، ۲۰۰۹: ۱۰۳).

۱-۳-۱-۲- جذب

در این مرحله نمونه از میان جاذب (درون ستون) به کمک ایجاد خلاء، اعمال فشار یا یک پمپ و یا یک سیستم خودکار عبور داده می شود. بسته به سیستم مورد استفاده محدوده حجم می تواند از یک میلی لیتر تا یک لیتر باشد. سرعت عبور نمونه از میان جاذب بهتر است به اندازه کافی کند باشد تا نمونه مورد تجزیه به طور مؤثری ابقاء شود و هم به اندازه ای زیاد باشد تا زمان انجام آزمایش طولانی نشود. در طی این مرحله نمونه های مورد تجزیه بر روی سطح جاذب تغلیظ می

۱- Safavi

۲- Matus

شوند. با وجودی که اجزاء سازنده زمینه نیز روی سطح جاذب ابقاء می شوند اما برخی از آن ها از ستون عبور می کنند. بنابراین امکان خالص سازی نمونه فراهم می شود (پاراب هاکاران^۱، ۲۰۰۳ : ۵۹).

۱-۳-۱-۲-۱- روش های ابقاء مقادیر جزئی عناصر بر روی جاذب

برای عمل پیش تغلیظ این مرحله الزامی است. مکانیسم ابقاء بر روی جاذب، به ماهیت جاذب بستگی دارد و شامل جذب سطحی ساده، تشکیل کی لیت، تبادل یون و تشکیل جفت یون می باشد.

الف- جذب سطحی

عمل جذب سطحی مقادیر کم عناصر بر روی جاذب، از طریق تشکیل نیروهای واندروالسی می باشد. هنگامی که جاذب به شدت غیرقطبی باشد (فاز معکوس) مانند جاذب های $C_{18} - Silica$ ، عمل جذب سطحی از طریق بر هم کنش های آب گریز انجام می شود (صفوی^۲، ۲۰۰۹ : ۱۶۲).

اخیراً فازهای معکوس پلیمری به وجود آمده است، مخصوصاً کوپلیمر استیرن-دی وینیل بنزن که در صورت وجود الکترون π در آنالیت، بر هم کنش اضافی $\pi - \pi$ ایجاد می کند. عمل شویش معمولاً با حلال آلی از قبیل متانول یا استونیتریل انجام می شود. البته چنین بر هم کنش هایی معمولاً برای سیستم های on-line ترجیح داده می شوند زیرا چندان قوی نبوده و سریع از هم گسیخته می شوند. به هر حال به علت آن که گونه های اغلب فلزات یونی هستند نمی توانند روی چنین جاذب هایی باقی بمانند (صفوی^۲، ۲۰۰۴ : ۴۰).

ب- تشکیل کی لیت

اتم های چندین گروه عاملی توانایی تشکیل کی لیت با مقادیر کم عناصر را دارند. اتم هایی از قبیل نیتروژن (درآمین ها، گروه های آزو، آمیدها و نیتریل ها، اکسیژن (درگروه های کربوکسیلیک، هیدروکسیل، فنولیک، اتر، کربونیل، فسفریل) و گوگرد (در تیول، تیوکربامات، تیواتر) معمولاً مورد استفاده قرار می گیرند.

۱- Prabhakaran
۲- Safavi

فلزات اصلی (قلیایی و قلیایی خاکی) که جزء فلزات سخت می باشند با فلزات واسطه (مانند: آهن، منگنز، سرب، کبالت، نیکل، مس و روی) برای گرفتن مواضع اکسیژن رقابت می کنند. فلزات واسطه نامبرده با فلزات نرم از قبیل کادمیم و جیوه برای گرفتن مواضع نیتروژن و گوگرد رقابت می کنند (ماتوس^۱، ۲۰۰۹: ۱۰۳).

عوامل کی لیت ساز ممکن است به طور مستقیم به نمونه اضافه شوند که در این مورد کی لیت های تشکیل شده با عناصر بر روی جاذب بیشتر باقی می مانند. یا این عوامل بر روی سطح جاذب تثبیت می شوند که برای این منظور سه روش وجود دارد:

– ساخت جاذب های جدید که دارای عوامل کی لیت ساز باشند؛

– ایجاد پیوندهای شیمیایی میان عامل کی لیت ساز و جاذب (عاملی کردن جاذب)؛

– ایجاد پیوندهای فیزیکی میان عامل کی لیت ساز و جاذب که به وسیله اشباع کردن زمینه جاذب با محلول شامل عوامل کی لیت ساز انجام می شود. (جاذب های اشباع شده، جاذب های پوشانده شده، جاذب های بارگذاری شده).

سومین روش در عمل ساده ترین روش می باشد. اما اشکال اصلی این روش خارج شدن احتمالی عوامل کی لیت ساز از سطح جاذب در اثر تصفیه یا شویش نمونه است که طول عمر جاذب اشباع شده را کاهش می دهد.

اتصال فیزیکی یون های فلز به عوامل کی لیت ساز به چندین عامل بستگی دارد:

– ماهیت، بار و اندازه یون فلزی؛

– ماهیت اتم های دهنده موجود در لیگانده؛

– شرایط بافری که به استخراج فلز خاص و اتصال آن به گروه یا دهنده فعال کمک می کند؛

– ماهیت جاذب نگهدارنده؛