

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی گرایش تجزیه

عنوان:

ارزیابی روش استخراج جذبی با میله‌ی چرخان پوشیده شده با یورتان متاکریلات  
- کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا برای اندازه‌گیری آلایندهایی با قطبیت متفاوت

استاد راهنما:

سرکار خانم دکتر زهرا طالب پور

استاد مشاور:

جناب آقای دکتر حمید یگانه

دانشجو:

سیمین دخت رستمی

اسفند ماه ۱۳۹۱

"کلیه دستاوردهای این تحقیق متعلق به دانشگاه الزهرا (س) است."

تقدیم بہ:

خدائی کہ آفرید

جہان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و بہ کسانی کہ عشقشان را در وجودم دمید

پدر صبورم

مادر دلسوزم

خواهران مہربانم

بردیای عزیزتر از جانم

دوستان با محبت و با وفایم

و

استاد نازنینی کہ احساساتی لطیف تر از باد و باران و گلبرگ ہا در قلب مہربانش موج می زند.

نمی دانم با چه زبانی از تو سپاس گذاری کنم، هر چند که تو تمام زبان ما را می دانی، حتی زبان بی زبانی را. پس با زبان دل از تو  
ممنونم برای تمام آرامشی که به ما داده ای، برای تمام ارزشی که به ما بخشیدی. برای تمام چیزهایی که ما قدرشان را نمی دانیم ولی تمام  
بستی مان را می سازند...

معبودم اگر تنها لحظه ای عشق تو به خودمان را می دانستیم، آن لحظه بی شک آرزوی مرگ می کردیم تا به وصال تو برسیم، ولی  
افسوس که این زندگی زمینی، آسمانی شدن را از ما برده است...

خدایا می دانم که تو خود فرصت نوشتن را به من داده ای پس برای این هم شکر. برای امیدي که در چشمانمان گذاشتی و برای محبت  
و عشقی که در دلمان قرار داده ای هم ممنونم...

پروردگارم

تو را سپاس که نعمت زیستن، باور بودن، لذت و غرور آموختن و دانستن، جسارت خواستن و لطف رسیدن به تمام تجربه های یکتا  
و زیبای زندگی ام را به من عطا نمودی؛ تا در کنار حضور سبز عزیزترین های زندگی ام، به بهترین ها دست یابم، طراوت و شوق عشق  
ورزیدن و ترنم آرامش را در تمام جسم و روح احساس کنم.

تو را سپاس

استاد عزیزم، خانم دکتر زهرا طالب پور، برای زحمت‌های بی‌دینغ و راه‌نمایی‌های ارزشمندتان خالصانه تشکر می‌کنم. آرامش از کلامتان، امید از صبرتان و هم‌ی‌انگیزی‌ام از اشتیاقتان به علم، در قلمم جای گرفت.

استاد گرامی، آقای دکتر حمید یگان، از این‌که به عنوان مشاور در این پایان‌نامه شناخته‌ام، بی‌منت و بامهربانی، همواره پاسخ‌گو و راه‌گشای من بودید بی‌نهایت ممنونم.

دوستان مهربانم، بودن در کنار خنده‌های گرم و با نشاط شما، ترس‌تنبایی و دشواری‌کار و راه‌را از من زود و خاطره‌های سخته‌بانی ماندنی، شیرین و بی‌پایان را در ذهن و روح باقی گذاشت. باشد که همیشه بدانم، هستند فرشتگانی که وقتی سر تا پانیا می‌سرتا پانیا می‌شوند بر زحمت، گوش می‌شوند بر غمت و آبی بر آتش درونت و به آنی دریای محبتشان را به پایت میریزند و من تنها به خودم بازم که خدایم این چنین بر من لطف دارد. و من به امید روزی، بسم که شادی عمیق و ماندگار و سرفرازی اینان را به نظاره‌م‌نشینم.

## چکیده

در این کار، یک روش جدید SBSE با استفاده از یورتان متاکریلات (UMA) به عنوان جاذب، معرفی شد. قطبیت و آب‌دوستی پوشش یورتان متاکریلاتی با افزودن ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) و پلی اتیلن گلیکول منو متیل متاکریلات (PEG-MMA) در نسبت‌های مختلف، اصلاح شد. تهیه‌ی پوشش با روش سل-ژل و پلیمریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت و شرایط واکنش آن‌ها بهینه شد. ساختار پوشش تهیه شده، با موفقیت با طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخص شد.

به منظور ارزیابی کارایی استخراج پوشش UMA، برخی از N-نیتروس آمین‌ها مانند N-نیتروسو دی بوتیل آمین (NDBA)، N-نیتروسو اتیل بوتیل آمین (NEBA)، N-نیتروسو دی فنیل آمین (NDPhA) و N-نیتروسو دی سیکلوهگزیل آمین (NDCHA) و کارباریل (حشره‌کشی از خانواده‌ی کاربامات‌ها)، به عنوان ترکیبات قطبی و نیمه قطبی انتخاب شدند. در این کار، روش واجذب مایع (LD) استفاده شد و آنالیزها با استفاده از سیستم کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و آشکارساز ارایه‌ای حساس به نور (HPLC-PDA) مورد استفاده قرار گرفت و عامل‌های مختلف موثر بر کارایی استخراج، مطالعه و بهینه‌سازی شدند. در نهایت، تحت شرایط بهینه (استخراج از ۵۰ mL محلول نمونه حاوی ۰/۲۵ (w/v) نمک NaCl، به مدت ۲ ساعت، در دمای ۳۵°C و واجذب در ۳۵۰ μL از متانول، به مدت ۱۰ min و در دمای محیط)، دامنه‌ی خطی در محدوده‌ی غلظتی ۰/۲-۰/۰۲ و ۰/۵-۱۰۰۰۰ ng mL<sup>-1</sup>، حد تشخیص ۰/۰۴ و حد تعیین کمی ۰/۰۱۳ ng mL<sup>-1</sup>، فاکتور تغلیظ برابر با ۱۷، دقت و صحت روش SBSE-LD-HPLC-PDA، برای استخراج کارباریل به دست آمد و روش پیشنهاد شده برای آنالیز آب پرتقال به کار رفت.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول (مقدمه).....
۲	۱- مقدمه.....
۳	۱-۱- آماده‌سازی نمونه.....
۴	۲-۱- روش‌های ریز استخراج جذبی.....
۷	۳-۱- ریز استخراج فاز جامد (SPME).....
۹	۴-۱- استخراج جذبی با میله‌ی چرخان (SBSE).....
۱۳	۲-۴-۱- پارامترهای موثر بر فرآیند جذب و واجذب در SBSE.....
۱۳	۱-۲-۴-۱- فاکتورهای موثر بر فرآیند جذب.....
۱۵	۲-۲-۴-۱- فاکتورهای موثر بر فرآیند واجذب.....
۱۶	۳-۴-۱- پوشش‌های به کار رفته در SBSE.....
۱۹	۵-۱- روش سل-ژل.....
۲۰	۱-۵-۱- واکنش‌های شیمیایی اساسی در فرآیند سل-ژل.....
۲۵	۶-۱- روش پلیمریزاسیون.....
۲۶	۱-۶-۱- پلیمریزاسیون حرارتی.....
۲۷	۲-۶-۱- پلیمریزاسیون نوری.....
۲۹	۳-۲-۱- پلیمریزاسیون اکسید-احیا.....
۳۳	۷-۱- N- نیتروس آمین‌ها.....
۳۵	۱-۷-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی بعضی از N-نیتروس آمین‌ها.....
۳۷	۲-۷-۱- روش‌های آنالیز N-نیتروس آمین‌ها.....
۴۲	۸-۱- کاربردها.....
۴۲	۱-۸-۱- کاربرد باریل.....



۴۴	۲-۸-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی کاربایل
۴۴	۳-۸-۱- روش‌های آنالیز کاربایل
۴۹	<b>فصل دوم (بخش تجربی)</b>
۵۰	۱-۲- مواد
۵۱	۲-۲- دستگاهوری
۵۱	۱-۲-۲- کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا
۵۱	۲-۲-۲- طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)
۵۲	۳-۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۲	۴-۲-۲- کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC)
۵۲	۳-۲-۲- سایر تجهیزات
۵۳	۳-۲- روش ساخت میله‌ی چرخان
۵۳	۱-۳-۲- ساخت و آماده‌سازی میله‌ی چرخان مغناطیسی
۵۴	۲-۳-۲- آماده سازی لوله‌های شیشه‌ای به کار رفته به عنوان قالب
۵۴	۳-۳-۲- ساخت پوشش یوروتان متاکریلات بر روی میله‌ی چرخان
۵۴	۱-۳-۳-۲- سل-ژل با پخت حرارتی
۵۶	۲-۳-۳-۲- سل-ژل با پلیمریزاسیون اکسید-احیا
۵۸	۳-۳-۳-۲- روش سل-ژل به همراه پخت UV
۵۸	۴-۳-۳-۲- پلیمریزاسیون نوری
۶۰	۵-۳-۳-۲- پلیمریزاسیون رادیکال آزاد
۶۰	۴-۲- بررسی ویژگی‌های پوشش ساخته شده
۶۲	۵-۲- بهینه‌سازی عوامل موثر بر فرآیند استخراج با روش SBSE
۶۲	۱-۵-۲- حلال واجذب
۶۳	۲-۵-۲- زمان واجذب
۶۳	۳-۵-۲- اثر افزودن نمک بر میزان استخراج
۶۳	۴-۵-۲- زمان استخراج
۶۴	۵-۵-۲- حجم محلول نمونه

۶۴	۶-۵-۲-دمای محلول نمونه
۶۴	۶-۲-ارزیابی روش
۶۶	۷-۲-آنالیز نمونه‌ی حقیقی
۶۷	<b>فصل سوم (نتایج و بحث)</b>
۶۸	۱-۳-ایجاد پوشش بر روی میله‌ی چرخان
۶۸	۱-۱-۳-آماده‌سازی میله‌ی چرخان مغناطیسی
۶۹	۱-۲-آماده‌سازی لوله‌های شیشه‌ای به کار رفته به عنوان قالب
۷۰	۱-۳-۳-ساخت پوشش یورتان متاکریلات بر روی میله‌ی چرخان
۷۳	۱-۲-۱-۳-سل ژل با پخت حرارتی
۷۵	۱-۲-۲-۳-سل ژل با پلیمریزاسیون اکسید-احیا
۷۸	۱-۲-۳-۳-روش سل ژل به همراه پخت UV
۸۲	۱-۲-۴-۳-پلیمریزاسیون نوری
۸۴	۱-۲-۵-۳-پلیمریزاسیون رادیکال آزاد
۸۶	۲-۳-بررسی ساختار پوشش تهیه شده بر روی میله‌ی چرخان با FT-IR
۹۰	۳-۳-بررسی سطح پوشش با SEM
۹۰	۴-۳-آنالیز حرارتی پوشش با DSC
۹۱	۵-۳-بررسی میزان جذب آب توسط پوشش یورتان متاکریلات (UMA) تهیه شده
۹۲	۶-۳-اندازه‌گیری زاویه تماس قطره با سطح پوشش ساخته شده (Contact angle)
۹۳	۷-۳-مقایسه‌ی استخراج N-نیتروس آمین‌ها و کارباریل با روش UMA-SBSE
۹۴	۸-۳-بهینه‌سازی روش UMA-SBSE برای استخراج کارباریل از محیط آبی
۹۴	۱-۸-۳-حلال واجذب
۹۵	۲-۸-۳-زمان واجذب
۹۶	۳-۸-۳-اثر افزودن نمک بر میزان کارایی استخراج
۹۷	۴-۸-۳-زمان استخراج
۹۸	۵-۸-۳-حجم محلول نمونه
۹۹	۶-۸-۳-دمای نمونه

۹-۳- مقایسه‌ی کارآیی استخراج پوشش UMA با نمونه‌های تجاری PDMS و EG/Silicone در استخراج کارباریل از محیط آبی.....	۱۰۰
۱۰-۳- ارزیابی روش.....	۱۰۲
۱۱-۳- آنالیز نمونه‌ی حقیقی.....	۱۰۴
۱۲-۳- مقایسه‌ی روش پیشنهادی UMA-SBSE-HPLC-PDA با سایر روش‌های گزارش شده برای آنالیز کارباریل در محیط‌های آبی.....	۱۰۵
۱۳-۳- نتیجه‌گیری.....	۱۰۶
۱۴-۳- پیشنهاد و توصیه.....	۱۰۶

## فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

### فصل اول (مقدمه)

- شکل ۱-۱- دو شکل هندسی مختلف زیراستخراج جذب سطحی (A $\mu$ E) الف) (BA $\mu$ E ب) MS $\mu$ E ..... ۵
- شکل ۲-۱- میله‌ی چرخان پوشیده شده از پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) ..... ۹
- شکل ۳-۱- درصد بازیابی در مقابل Log K<sub>o/w</sub> برای ریز استخراج فاز جامد (SPME) و استخراج جذبی با میله‌ی چرخان (SBSE) ..... ۱۲
- شکل ۴-۱- واکنش تجزیه‌ی دمایی بنزوئیک پراکسید ..... ۲۶
- شکل ۵-۱- آغازگرهای نوری و نحوه‌ی تولید رادیکال‌های آزاد الف) آغازگر نوری نوع I ب) آغازگر نوری نوع II ..... ۲۸
- شکل ۶-۱- تولید رادیکال در واکنش اکسید-احیا ..... ۲۹
- شکل ۷-۱- مکانیسم احتمالی واکنش تشکیل N-نیتروس آمین‌ها ..... ۳۴
- شکل ۸-۱- ساختار شیمیایی N-نیتروس آمین‌ها ..... ۳۵

### فصل سوم (نتایج و بحث)

- شکل ۱-۳- واکنش تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات (MEMO) با هیدروکسیل‌های سطح میله‌ی شیشه‌ای ..... ۷۰
- شکل ۲-۳- واکنش غیر فعال کردن سطح داخلی لوله‌ی شیشه‌ای ..... ۷۱
- شکل ۳-۳- ایجاد رادیکال‌های آزاد از بنزوئیک پراکسید ..... ۷۳
- شکل ۴-۳- تغییرات سطح زیر پیک ساخت‌های ۱ تا ۴ نسبت به تزریق مستقیم محلول NDPhA با غلظت ۱۰ mg L<sup>-1</sup> ..... ۷۵
- شکل ۵-۳- مکانیسم تولید رادیکال‌های آزاد از طریق واکنش اکسید-احیا ..... ۷۶
- شکل ۶-۳- تغییرات سطح زیر پیک ساخت‌های ۷ و ۸ نسبت به تزریق مستقیم محلول NDPhA با غلظت ۱۰ mg L<sup>-1</sup> ..... ۷۷
- شکل ۷-۳- تولید رادیکال از آغازگرهای نوری کامفور کینون (CQ) و بوتان دی ان (BD) از طریق دو مکانیسم ..... ۷۹
- شکل ۸-۳- واکنش سل-ژل به همراه پخت UV ..... ۸۰
- شکل ۹-۳- تغییرات سطح زیر پیک ساخت‌های ۱۲ تا ۲۰ نسبت به تزریق مستقیم محلول NDPhA با غلظت ۱۰ mg L<sup>-1</sup> ..... ۸۲
- شکل ۱۰-۳- تغییرات سطح زیر پیک ساخت‌های ۲۲ تا ۲۴ نسبت به تزریق مستقیم محلول NDPhA با غلظت ۱۰ mg L<sup>-1</sup> ..... ۸۴

- شکل ۳-۱۱- تغییرات سطح زیر پیک ساخت‌های ۲۲ و ۲۵ نسبت به تزریق مستقیم محلول NDPhA با غلظت  $10 \text{ mg L}^{-1}$  .. ۸۶
- شکل ۳-۱۲- واکنش تشکیل پلیمر با روش پلیمریزاسیون نوری و پلیمریزاسیون رادیکال آزاد ..... ۸۷
- شکل ۳-۱۳- طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به پوشش یورتان متاکریلات (الف) قبل از پخت (ب) بعد از پخت حرارتی و (ج) مقایسه‌ی تغییرات دو طیف ..... ۸۹
- شکل ۳-۱۴- تصویر SEM پوشش UMA ..... ۹۰
- شکل ۳-۱۵- ترموگرام DSC مربوط به پوشش پلیمری UMA ..... ۹۱
- شکل ۳-۱۶- نمودار اندازه‌گیری میزان جذب آب برای پوشش UMA ..... ۹۲
- شکل ۳-۱۷- اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب با سطح پوشش UMA ..... ۹۲
- شکل ۳-۱۸- توانایی پوشش UMA در استخراج N-نیتروس آمین‌ها و کاربایل در شرایط استخراج یکسان ..... ۹۳
- شکل ۳-۱۹- تغییرات سطح زیر پیک‌ها برای حلال‌های به کار رفته در مرحله‌ی بهینه‌سازی حلال واجذب ..... ۹۴
- شکل ۳-۲۰- تغییرات سطح زیر پیک‌ها در زمان‌های واجذب مختلف ..... ۹۵
- شکل ۳-۲۱- تغییرات سطح زیر پیک نسبت به تغییر مقدار NaCl افزوده شده ..... ۹۶
- شکل ۳-۲۲- هم‌پوشانی کروماتوگرام‌های به دست آمده از افزودن مقدارهای مختلف NaCl به محلول نمونه ..... ۹۷
- شکل ۳-۲۳- تغییرات سطح زیر پیک برای سه حجم ۱۰، ۲۵ و ۵۰ mL در زمان‌های استخراج مختلف ..... ۹۸
- شکل ۳-۲۴- تغییرات سطح زیر پیک‌ها در مقابل حجم‌های مختلف نمونه ..... ۹۹
- شکل ۳-۲۵- تغییرات سطح زیر پیک در مقابل تغییر دمای نمونه از ۲۰ تا  $50^{\circ}\text{C}$  ..... ۱۰۰
- شکل ۳-۲۶- کروماتوگرام‌های تزریق مستقیم محلول  $5 \text{ mg L}^{-1}$  کاربایل و استخراج آن در شرایط بهینه‌ی حاصل ..... ۱۰۱
- شکل ۳-۲۷- مقایسه‌ی کارایی استخراج پوشش UMA در استخراج کاربایل، با پوشش‌های تجاری PDMS و EG/Silicone ..... ۱۰۲

## فهرست جدول‌ها

عنوان

صفحه

### فصل اول (مقدمه)

- جدول ۱-۱- کاربردهای مختلف پوشش‌های جدید معرفی شده در SBSE ..... ۳۰
- جدول ۲-۱- ساختار شیمیایی و خواص شیمیایی برخی از N-نیتروس آمین‌ها ..... ۳۷
- جدول ۳-۱- روش‌های آنالیز N-نیتروس آمین‌ها ..... ۳۹
- جدول ۴-۱- ساختار و خواص شیمیایی کارباریل ..... ۴۴
- جدول ۵-۱- روش‌های آنالیز کاربامات‌ها و کارباریل ..... ۴۶

### فصل دوم (بخش تجربی)

- جدول ۱-۲- ترکیبات و نسبت‌های مختلف به کار رفته از آن‌ها در روش سل-ژل به همراه پخت حرارتی ..... ۵۶
- جدول ۲-۲- ترکیبات و نسبت‌های مختلف به کار رفته از آن‌ها در روش سل-ژل به همراه پلیمریزاسیون اکسید-احیا ..... ۵۷
- جدول ۳-۲- اجزا و نسبت‌های مختلف به کار رفته از آن‌ها در روش سل-ژل به همراه پخت UV ..... ۵۹
- جدول ۴-۲- اجزا و نسبت‌های مختلف به کار رفته از آن‌ها در روش پلیمریزاسیون نوری ..... ۵۹
- جدول ۵-۲- اجزا و نسبت‌های مختلف به کار رفته از آن‌ها در روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد ..... ۶۰

### فصل سوم (نتایج و بحث)

- جدول ۱-۳- ساختار شیمیایی و خواص فیزیکی و شیمیایی ترکیبات استفاده شده در ساخت پوشش‌های مختلف ..... ۷۲
- جدول ۲-۳- نتایج به دست آمده برای تهیه پوشش یورتان متاکریلات به روش سل-ژل به همراه پخت حرارتی ..... ۷۴
- جدول ۳-۳- نتایج به دست آمده برای تهیه پوشش یورتان متاکریلات به روش سل ژل به همراه پلیمریزاسیون اکسید-احیا ..... ۷۷
- جدول ۴-۳- نتایج به دست آمده برای تهیه پوشش یورتان متاکریلات به روش سل ژل به همراه پخت UV ..... ۸۱
- جدول ۵-۳- نتایج به دست آمده برای تهیه پوشش یورتان متاکریلات به روش پلیمریزاسیون نوری ..... ۸۳
- جدول ۶-۳- نتایج به دست آمده برای تهیه پوشش یورتان متاکریلات به روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد ..... ۸۵
- جدول ۷-۳- مقادیر محاسبه شده منحنی کالیبراسیون برای استخراج کارباریل از آب ..... ۱۰۳
- جدول ۸-۳- مقادیر محاسبه شده برای دقت و صحت روش ..... ۱۰۳
- جدول ۹-۳- فاکتورهای تغلیظ به دست آمده ..... ۱۰۴
- جدول ۱۰-۳- مقایسه روش UV-HPLC-SBSE-UMA با روش‌های گزارش شده برای آنالیز کارباریل در نمونه‌های آبی ..... ۱۰۵

# فصل اول:

مقدمه

## ۱- مقدمه

دستیابی به توسعه، نیازمند تولید علم، توجه ویژه به تربیت نیروی انسانی ماهر و هم‌خوان شدن آن با صنعت بومی است. ارتباط دانشگاه و صنعت باید به عنوان لایه بیرونی توسعه دیده شده و با تقویت تحقیقات کاربردی، زمینه نزدیکی علم و فناوری و بومی‌سازی آن را مهیا کند.

امروزه با توجه به خطرات زیست محیطی باقی‌مانده‌های ترکیبات آلی در انواع محیط‌ها، استخراج و اندازه‌گیری آن‌ها جهت ارزیابی خطرات و مشکلات احتمالی اهمیت ویژه‌ای یافته است. از این رو، تقاضای رو به رشدی برای صنعت و دانشگاه به منظور افزایش کارآیی، اعتبار و سرعت فرآیندهای تجزیه‌ای به وجود آمده است. بررسی‌ها نشان می‌دهند که اهداف اصلی در مورد بهبود روش‌های تجزیه‌ای سنتی که در زمینه‌هایی مانند تعیین آلاینده‌ها در نمونه‌های زیست محیطی (هوا، آب، خاک و رسوبات)، افزودنی‌ها در مواد غذایی، داروها در سیالات بیولوژیکی و یا آشکارسازی و اندازه‌گیری کمی مواد مخدر و متابولیت‌های آن به کار می‌روند، یکسان است. این اهداف شامل بهبود سرعت، حساسیت، انتخاب‌پذیری و کاهش هزینه و زمان صرف شده است. به علاوه در نیم قرن اخیر، پیشرفت‌های جدیدی با عنوان شیمی سبز به موازات اصلاح روش‌های سنتی ایجاد شده است و جامعه‌ی تجزیه‌ای را به چالش کشیده و موجب توسعه‌ی گسترده‌ای در این زمینه‌ها شده است [۱].

اهداف اصلی شیمی تجزیه‌ی سبز مصرف ترکیبات شیمیایی کم خطرتر یا مقدار کمتری از ترکیبات شیمیایی خطرناک است. در این سال‌ها، توجه جدی به کوچک‌سازی سیستم‌های تجزیه‌ای و کاهش یا حذف حلال‌های مصرفی به یک روند غالب تبدیل شده است [۲].



## ۱-۱- آماده‌سازی نمونه

روش‌های آماده‌سازی نمونه موضوعاتی هستند که به منظور تامین اهداف شیمی تجزیه‌ی سبزی، به طور خاص و گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. هدف هر روش آماده‌سازی نمونه، انتقال آنالیت‌های هدف از محیط نمونه به یک محیط جدید است. این محیط باید از نظر ماهیت و غلظت، سازگار با دستگاه‌های تجزیه‌ای به کار رفته باشد. عملیات مربوط به آماده‌سازی نمونه، معمولاً منبع اصلی عدم دقت و صحت است. در نتیجه، بهبود آنالیز شیمیایی شدیداً به توسعه‌ی خلاقانه و روش‌های سریع و دقیق آماده‌سازی نمونه وابسته است [۱]. معمولاً برای تعیین مقادارهای بسیار اندک ترکیبات آلی در نمونه‌های زیست محیطی، پزشکی، دارویی، صنایع غذایی و مواد معطر، روش‌های آماده‌سازی نمونه، شامل مراحل استخراج و غنی‌سازی هستند. در طول این مراحل، حل شونده‌هایی که به مقدار بسیار کم وجود دارند، از محیط نمونه جدا می‌شوند و غلظت حل شونده‌ها تا جایی که امکان شناسایی و تعیین کمی آن‌ها باشد، افزایش می‌یابد [۳].

در مورد آماده‌سازی نمونه‌های آبی، استخراج مایع-مایع<sup>۱</sup> (LLE) پرکاربردترین روش استخراج مورد استفاده است. اما وقت‌گیر بودن فرآیند، عدم خودکار کردن آن و مصرف زیاد حلال‌های آلی سرطان‌زا دلایلی هستند که باعث شدند محققان علی‌رغم مزایای ویژه‌ی LLE به دنبال روش‌های جایگزین باشند. یکی از این روش‌ها، استخراج فاز جامد<sup>۲</sup> (SPE) است که در مقایسه با LLE به طور قابل توجهی مصرف حلال را کاهش می‌دهد. با این وجود، SPE به حجم‌های بسیار زیادی از نمونه نیاز دارد و فاکتور تغلیظ به دست آمده با این روش (مقدار نمونه‌ی اصلی در مقابل حجم نهایی استخراج) نسبتاً محدود است. به منظور به‌دست آوردن حد تشخیص مناسب، اغلب لازم است تغلیظ در حجم کم (کمتر از ۱mL)، تزریق حجم

<sup>۱</sup> Liquid Liquid Extraction

<sup>۲</sup> Solid Phase Extraction

زیادی از نمونه و یا خارج کردن حلال، مورد استفاده قرار گیرد. با وجود تمام بهبودهایی که در روش‌های LLE و SPE صورت گرفته تا از محدودیت‌های آن‌ها کاسته شود، وابستگی این روش‌ها به مصرف حلال‌های آلی و سمی برطرف نشده است. این امر تمایل به کوچک‌سازی در فرآیندهای استخراج را تقویت کرده است. مثال‌هایی از کوچک‌سازی در روش‌های آماده‌سازی نمونه، استخراج فاز جامد با کارتریج دیسکی (disk-cartridge SPE)<sup>۱</sup>، ریز استخراج فاز جامد (SPME)<sup>۲</sup>، ریز استخراج فاز مایع (LPME)<sup>۳</sup>، ریز استخراج تک قطره (SDME)<sup>۴</sup>، استخراج با استفاده از غشا (MAE)<sup>۵</sup> و استخراج جذبی با میله‌ی چرخان (SBSE)<sup>۶</sup> هستند [۴]. این روش‌ها در عین سادگی در اغلب موارد به هیچ‌گونه حلال آلی نیاز ندارند و استخراج با آن‌ها در یک مرحله انجام می‌شود. از طرف دیگر برای تجزیه نمونه‌ها در مقادیر بسیار اندک، حساس‌تر و دقیق‌تر هستند [۵].

## ۱-۲- روش‌های ریز استخراج جذبی<sup>۷</sup>

استخراج جذبی براساس جذب آنالیت‌ها بین فاز آبی و فاز آلی یا معدنی که به صورت جامد و یا در بستر جامد است، صورت می‌گیرد. از معروف‌ترین روش‌های قرار گرفته در این دسته می‌توان به SPME و SBSE اشاره کرد [۶]. استخراج جذبی به عنوان جایگزینی سازگار با محیط زیست به جای LLE تایید شده است. مکانیسم جذب در این روش‌ها به دو صورت است: توزیع تعادلی نمونه بین دو فاز غیر قابل

<sup>1</sup> Disk-cartridge Solid-Phase Extraction

<sup>2</sup> Solid Phase Microextraction

<sup>3</sup> Liquid Phase Microextraction

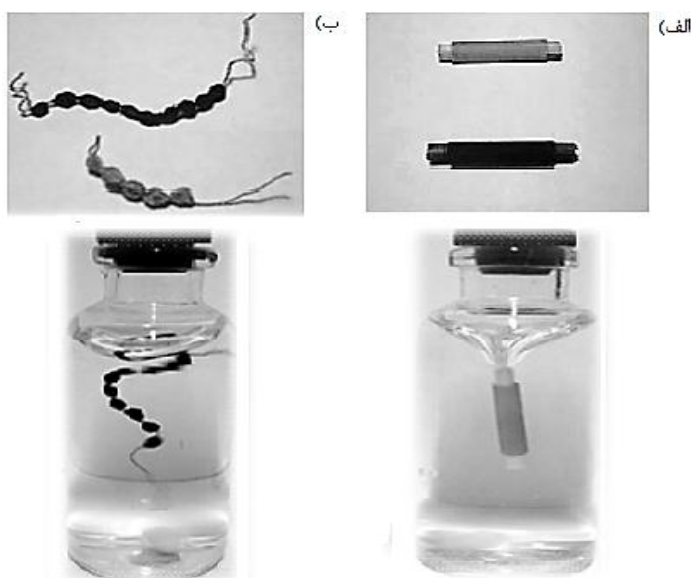
<sup>4</sup> Single Drop Microextraction

<sup>5</sup> Membrane Assisted Extraction

<sup>6</sup> Stir Bar Sorptive Extraction

<sup>7</sup> Sorptive Microextraction

امتزاج و نفوذ آن به درون جاذب (جذب<sup>۱</sup>) و یا برهمکنش آنالیت با جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب (جذب سطحی<sup>۲</sup>). بر این اساس ویژگی‌های لازم برای جذب، تحت تاثیر مستقیم مکانیسم حاکم تغییر خواهد کرد. به عبارت دیگر در صورتی که مکانیسم اول هدایت کننده آنالیت به درون فاز جامد باشد، علاوه بر سطح، مقدار کل فاز استخراج کننده نیز حائز اهمیت است. در این حالت مقایسه‌ی بین این روش و ریز استخراج مایع-مایع عملی است. اما اگر آنالیت تنها جذب سطحی جاذب گردد، سطح مقطع موثر، مهم‌ترین ویژگی جاذب خواهد بود [۴]. به تازگی روش جدید ریز استخراج جذب سطحی<sup>۳</sup> (A $\mu$ E) معرفی شده است که روش مناسبی برای استخراج مقادیر بسیار کم آنالیت‌های قطبی از محیط‌های آبی است. A $\mu$ E به دو شکل هندسی میله‌ای (BA $\mu$ E)<sup>۴</sup> و کروی (MS $\mu$ E)<sup>۵</sup> طراحی شده است [۷]. در شکل ۱-۱ تصویری از BA $\mu$ E و MS $\mu$ E دیده می‌شود.



شکل ۱-۱- دو شکل هندسی مختلف A $\mu$ E (الف) BA $\mu$ E (ب) MS $\mu$ E [۷]

<sup>1</sup> Absorption

<sup>2</sup> Adsorption

<sup>3</sup> Adsorptive Microextraction

<sup>4</sup> Bar Adsorptive Microextraction

<sup>5</sup> Multi-Spheres Adsorptive Microextraction

بعد از ۲۳ سال توسعه، روش‌های ریز استخراج جذبی و اصول کلی آن‌ها به حد کمال رسیده‌اند و به طور گسترده در استخراج مقادیر بسیار اندک آلاینده‌ها در محیط‌های پیچیده‌ای مثل آب، غذاها و نمونه‌های بیولوژیکی استفاده شده‌اند. تمرکز برای توسعه‌ی این روش‌ها به شرح زیر است:

۱- فازهای استخراج جدید عمومی‌تری که بتوانند همه‌ی ترکیبات اسیدی، قلیایی و خنثی را به طور هم‌زمان استخراج کرده و امکان آنالیز هم‌زمان آن را فراهم سازد.

۲- طراحی و سنتز مواد پوشش‌دهنده‌ی جدید با انتخاب‌پذیری بالا به منظور کاهش اثرات محیط نمونه

۳- ادغام روش‌های استخراج جذبی با سایر دستگاه‌های تجزیه‌ای به منظور افزایش حساسیت و اندازه‌گیری ترکیبات هدف به صورت پیوسته.

۴- توسعه‌ی دستگاهی کوچک شده با توان بالا که بتواند مصرف نمونه و معرف‌ها را کاهش دهد، مادامی که توان کار را افزایش دهد.

براساس مقالات مهم منتشر شده، تاکنون SPME از جمله پرکاربردترین روش‌های ریز استخراج مورد استفاده بوده است اما در سال‌های اخیر روش SBSE به دلیل ظرفیت بالای استخراج، حداقل‌های مصرفی و حجم کم نمونه محبوب‌تر شده است [۸] به طوری که براساس گزارشی که ارائه شده است، تا سال ۲۰۰۹ تعداد مقالات به چاپ رسیده در این زمینه به بیش از ۴۰۰ مقاله رسیده است و این رقم روز به روز در حال افزایش است [۹].