



پایاننامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی تجزیه

عنوان:

استخراج جیوه (II) در نمونه‌های آبی با استفاده از روش میکرواستخراج
قطره مستقیم آویزان و اندازه گیری با کروماتوگرافی گازی

استاد راهنما:

علی سرافرازیزدی

استاد مشاور:

فریده مفضلی

نگارش:

فهیمه زارع

شهریور ۱۳۹۰

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ

تقدیم به:

آستان مقدس

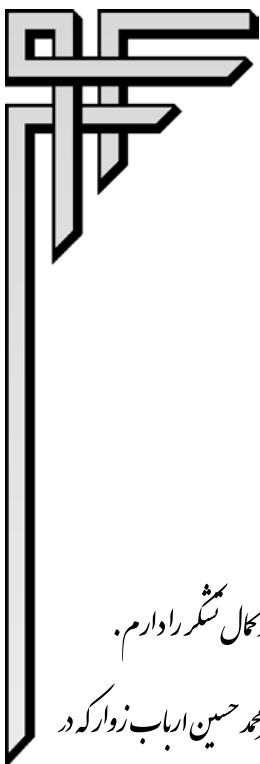
علی بن موسی الرضا (ع)



که سعادت تحصیل در جوار بارگاه ملکوتی اش را داشتم.

چیدم گلی زباغ ادب تا به روز عید
در بارگاه میرادب پرور آورم
حیف است با خسان گل دانش کنی نثار
من گل نثار مردم دانشور آورم.

تقدیر و شکر



سپاس ایزد منان را که در سایه لطف و عنایت او توانستم این تحقیق را به پیان برسانم

و سپاس از پدر و مادر عزیزم، خصوصاً پر مهر و عاطفه سرشار شان، امید نخش زندگی ام است.

بسیار خرسندم که افتخار ساختگردی در محضر استاد بزرگوار آقای دکتر علی سرافراز ازیزی را داشتم.

برخود واجب می‌دانم از راهنمایی های ارزشمند ایشان قدردانی نمایم.

بهمنین از راهنمایی های م Sind و بی دین استاد ارجمند خانم دکتر فریده مفضلی که مشاورت این پیان نامه را بر عده داشته اند کمال شکر را دارم.

از استادی محترم کروه شیخی تجزیه، جناب آقای دکتر محمود چماز، جناب آقای دکتر غلامحسین رونقی و جناب آقای دکتر محمد حسین ارباب زوارکه در

محضر شان کسب علم نموده ام، سپاسگزاری می‌نمایم.

ازدواج شجاعیان دکتری و کارشناسی ارشد آقای امیر حسن امیری، خانم ساند روف، خانم نرگس مرادی و خانم مریم عابدی و سایر دوستان در ازما یگاه

تحقیقات تجزیه کمال شکر را دارم.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: معرفی جیوه و برخی از روش‌های اندازه‌گیری آن

۱-۱-۱- مختصری بر ترکیب مورد اندازه گیری	۲
۱-۱-۲- اثرات زیست محیطی جیوه	۲
۱-۱-۳- برخی از روش‌های اندازه گیری جیوه	۳

فصل دوم: مروری بر روش‌های استخراج و آماده‌سازی نمونه

۱-۲-۱- مقدمه	۸
۱-۲-۲- روش‌های میکرو استخراج	۹
۱-۲-۲-۱- میکرو استخراج با فاز جامد (SPME)	۱۰
۱-۲-۲-۲- مزایا و معایب میکرو استخراج با فاز جامد	۱۱
۱-۲-۲-۳- روش میکرو استخراج فاز مایع (LPME)	۱۲
۱-۲-۲-۴- میکرو استخراج توسط تک قطره (SDME)	۱۲
۱-۲-۲-۵- سیستم قطره در قطره (DDS)	۱۲
۱-۲-۲-۶- میکرو استخراج قطره با استفاده از میله تفلونی	۱۳
۱-۲-۲-۷- میکرو استخراج قطره با استفاده از میکرو سرنگ	۱۴
۱-۲-۲-۸- میکرو استخراج توسط فیلم نازک از حلال آلی امتزاج ناپذیر در آب	۱۵
۱-۲-۲-۹- استخراج میکرو با جریان مداوم	۱۷
۱-۲-۲-۱۰- میکرو استخراج با قطره مستقیم آویزان در محلول (DSDME)	۱۸
۱-۲-۲-۱۱- روش میکرو استخراج با غشاء متخلخل	۲۰
۱-۲-۲-۱۲- میکرو استخراج مایع- مایع پراکنده کننده (DLLME)	۲۱
۱-۲-۲-۱۳- روش میکرو استخراج سه فازی مایع	۲۲

فصل سوم: بخش تجربی

۲۸.....	۱- مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده
۲۹.....	۲- تهیه رسوب دی فنیل مرکوری
۳۰.....	۳- آماده سازی محلول‌های استاندارد و روزانه
۳۱.....	۴- دستگاه‌هایی
۳۲.....	۵- بهینه نمودن شرایط دستگاه و رسم منحنی وان دیمیتر
۳۳.....	۶- فرآیند مشتق سازی
۳۴.....	۷- فرآیند میکرو استخراج با قطره مستقیم آویزان در محلول (DSDME)
۳۵.....	۱-۷-۳- تعادل و ملاحظات سیستیکی در روش DSDME
۳۶.....	۸-۳- بهینه نمودن شرایط میکرو استخراج
۳۷.....	۱-۸-۳- انتخاب حلال آلی استخراج کننده
۳۸.....	۲-۸-۳- اثر زمان استخراج
۳۹.....	۳-۸-۳- اثر حجم قطره آلی
۴۰.....	۴-۸-۳- اثر سرعت همزدن
۴۱.....	۵-۸-۳- اثر افزایش نمک
۴۲.....	۶-۸-۳- اندازه گیری‌های کمی
۴۳.....	۷-۹-۳- محاسبه فاکتور تغییظ
۴۴.....	۱۰-۳- بررسی اثر مزاحمت‌های کاتیونی و آنیونی
۴۵.....	۱۱-۳- تجزیه نمونه‌های حقیقی
۴۶.....	نتیجه گیری
۴۷.....	پیشنهادات
۵۱.....	منابع

Abstract

In the present research, a technique which is termed directly suspended droplet microextraction (DSDME) prior to gas chromatography – flame ionization detection (GC-FID), was used for preconcentration of Hg(II) and determination of its derivative, diphenylmercury, in natural water samples. In this technique, a free microdroplet of an immiscible organic solvent is suspended without using a microsyringe, at the surface of an aqueous sample solution while being agitated by a stirring bar placed on the bottom of the sample vial. After 30 minutes, a portion of the organic phase was withdrawn into the syringe and then injected into the GC for further analysis .Experimental parameters such as the kind of extraction solvent, extraction time, organic solvent volume, stirring speed and the salt effect were optimized. Under the optimal conditions, enrichment factor (200), linearity (0.005 -5 μgmL^{-1}), relative standard deviation (RSD% , n =5) (3.27%) and limit of detection (LOD) (0.001 μgmL^{-1}) were obtained. Finally, the method was applied for the determination of mercury (II) in real water samples (tap, river and well water). The relative recoveries at spiking level of 0.01 μgmL^{-1} were in the range of 84.69 – 98.98% .

چکیده

در این تحقیق از روشی به نام میکرو استخراج با قطره مستقیم آویزان در محلول (DSDME)، قبل از سیستم کروماتوگرافی گازی - آشکار ساز یونش شعله ای (GC-FID)، در پیش تغییض جیوه (II) و اندازه گیری مشتق آن، دی فنیل مرکوری در نمونه آب های طبیعی استفاده شد. در این روش در حالی که محلول در حال همزدن است، یک قطره چند میکرو لیتری از یک حلال آلی غیر قابل امتزاج با آب، به وسیله یک میکرو سرنگ در سطح محلول نمونه آبی قرار داده می شود. به طوری که قطره آلی در سطح نمونه آبی، به صورت معلق باقی بماند. پس از ۳۰ دقیقه زمان لازم برای استخراج، حجم مشخصی از قطره چند میکرو لیتری حلال آلی به وسیله میکرو سرنگ برداشته شده و برای جداسازی و اندازه گیری بیشتر به سیستم گاز کروماتوگرافی تزریق می شود. متغیرهای تجربی نظیر نوع حلال آلی استخراج کننده، زمان استخراج، حجم حلال آلی، سرعت همزدن و اثر نمک در این کار بهینه شدند. که تحت شرایط بهینه شده، فاکتور تغییض ۲۰۰، محدوده خطی ۵-۵٪ میکرو گرم بر میلی لیتر، انحراف استاندارد نسبی ($RSD\% = \sqrt{\frac{S}{n}}$) و حد تشخیص (LOD) ۰.۱٪ میکرو گرم بر میلی لیتر به دست آمدند. به منظور برآورد کاربرد عملی این روش، از آن برای اندازه گیری جیوه (II)، در نمونه های حقیقی (آب شهر، رودخانه و چاه) استفاده گردید. مقادیر بازیافت نسبی با اضافه کردن جیوه به نمونه های حقیقی در سطح غلظتی ۰.۱٪ میکرو گرم بر میلی لیتر، در گستره ۹۹-۸۵٪ درصد به دست آمد.

فصل اول

معرفی جیوه و برخی از روش‌های
اندازه‌گیری آن

۱-۱- مختصری بر ترکیب مورد اندازه گیری

جیوه، فلزی سنگین، نقره‌ای رنگ، فرار و ناپایدار است، که در دمای معمولی مایع می‌باشد. جیوه به صورت آزاد در طبیعت به ندرت یافت می‌شود و به طور عمده از کاهش سنگ معدنی cinnabar (سولفور جیوه) به دست می‌آید. جیوه به طرق مختلف وارد محیط زیست می‌گردد که عوامل طبیعی تا حدودی در آن نقش دارند؛ اما قسمت اعظم ورود جیوه به محیط زیست از طریق منبع انسانی می‌باشد [۱].

بیشترین کاربرد جیوه در صنایع شیمیایی، کشاورزی، الکترونیک، داروئی، کارخانه‌ها و مراکز صنعتی و همچنین استخراج و تصفیه فلزات در معادن است. جیوه به آسانی با طلا تولید ملغمه می‌کند و برای تهیه طلا از سنگ معدن به کار برده می‌شود. از جیوه علاوه بر دماسنجهای، در تهیه فشار سنج‌ها و پمپ‌های تخلیه فشار نیز استفاده می‌شود. از جیوه گازی در لامپ‌های بخار جیوه و تابلوهای تبلیغاتی استفاده می‌گردد. فولمینات جیوه، به عنوان چاشنی در مواد منفجره کاربرد وسیعی دارد. همچنین سولفید جیوه در ساخت رنگدانه، برای رنگرزی کاربرد زیادی دارد. جیوه در صنایع کاغذ سازی و تولید کود شیمیایی و قارچ کش‌ها نیز استفاده می‌شود. از کاربردهای دیگر جیوه، به عنوان ملغمه در دندانپزشکی و ساخت آفت کش و پیلهای جیوه‌ای و عامل ضد رسوب در رنگ‌ها و باتری هاست. همچنین به عنوان کاتالیزور از آن استفاده می‌شود. برای تولید هیدروکسید سدیم و کلر، از جیوه استفاده می‌گردد [۲].

۱-۲- اثرات زیست محیطی جیوه

جیوه ترکیبی است که به طور طبیعی در محیط زیست وجود دارد. این ماده به شکل فلزی و به صورت نمک‌های جیوه و یا به صورت ترکیبات آلی جیوه یافت می‌شود. در محیط زیست، عواملی از قبیل باکتری‌ها قادرند جیوه فلزی و غیر آلی را به جیوه آلی نظیر متیل مرکوری که از عوامل تراتوژنیک

بوده و خاصیت تجمع بالایی نیز دارد، تبدیل نمایند. عمدۀ تجمع متیل مرکوری در بدن ماهی است؛ بنابراین جیوه از این طریق می‌تواند وار زنجیره غذایی نیز گردد. معمولاً غلظت جیوه موجود در ماهی‌ها، بیشتر از غلظت جیوه موجود در آبی است که در آن زندگی می‌کنند. سازمان محیط زیست آمریکا^۱ و برخی جوامع معتبر، مصرف غذاهای دریایی را مهمنترین راه مواجهه با این عنصر بخصوص جیوه آلبی و اعلام کردند. تغذیه انسان با ماهی آلوده، سبب بروز مسمومیت شدید می‌گردد. مسمومیت ناشی از مصرف ماهیان آلوده در انسان برای اولین بار در میناما^۲ ژاپن اتفاق افتاد و از این رو آن را بیماری میناما نیز می‌نامند. عوارض عمدۀ مربوط به مصرف ماهی آلوده، آسیب قسمت‌های مختلف مغز و ایجاد فلنجی و عوارض عصبی است.^[۳]

تماس مداوم با جیوه سبب بروز اثرات مضری از قبیل، سوزش چشم، تحریک پوست، اسهال و استفراغ، سر درد، اختلال در سیستم عصبی و عملکرد مغز، آسیب DNA و آسیب کروموزوم، ناباروری، سقط جنین و از دست دادن حافظه می‌شود.^[۴]

۱-۳- برخی از روش‌های اندازه‌گیری جیوه

تا کنون روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری جیوه استفاده شده است که می‌توان، اسپکتروسکوپی جذب اتمی بخار سرد^۳ (CV-AAS) [۵]، اسپکتروسکوپی فلورسانس اتمی بخار سرد^۴ (CV-AFS) [۶]، اسپکترومتری نشر اتمی پلاسمای جفت شده الکایی^۵ (ICP-AES)

^۱. Environmental Protection Agency (USA)

^۲. Minamata

^۳. Cold Vaper – Atomic Absorption Spectroscopy

^۴. Induced Coupled Plasma – Atomic Fluorescence Spectroscopy

^۵. Induced Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy

[۷]، اسپکترومتری جرمی پلاسمای جفت شده القایی^۱ (ICP-MS) [۸]، را نام برد. همچنین روش‌های الکتروشیمیایی نظیر روش ولتامتری و آمپرومتری نیز برای اندازه‌گیری جیوه بکار رفته است [۹، ۱۰]. یکی از روش‌های متداول برای اندازه‌گیری جیوه، استفاده از روش تولید بخار سرد اتمی تلفیق شده با اسپکتروسکوپی جذب اتمی است. اندازه‌گیری جیوه بر اساس بخار سرد شامل چهار مرحله تولید جیوه، جمع آوری، انتقال و اندازه‌گیری توسط اسپکتروسکوپی جذب اتمی است. کاهش ترکیبات جیوه در محلول حاوی بخار جیوه می‌تواند توسط روش‌های شیمیایی، با به کار گیری معرفه‌های کاهنده، نظیر کلرید قلع و یا سدیم بوروهیدرید و یا توسط روش‌های الکتروشیمیایی انجام شود [۱۱]. سپس جیوه عنصری، به وسیله جریانی از یک گاز نجیب از درون یک لوله جذب با مسیر بلند جاروب می‌شود. تجزیه به وسیله اندازه‌گیری جذب در ۲۵۳/۷ نانو متر تکمیل می‌گردد.

تکنیک تولید بخار شیمیایی^۲ (CVG) کوپل شده با آشکارساز اسپکتروسکوپی جذب اتمی برای آنالیز ترکیب جیوه، روشی نسبتاً ساده و کم هزینه محسوب می‌شود. باید در نظر داشت که این روش معایبی نظیر سیگنال زمینه بالا دارد و همچنین ممکن است در هنگام پیروزی، مقداری از جیوه از دست برود. لذا از روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکترو گرمایی^۳ (ETAAS) استفاده می‌شود؛ در این روش از فلزاتی نظیر طلا و پالادیم استفاده می‌شود. این فلزات در سطح درونی لوله گرافیت، به روش گرمایی یا الکتروشیمیایی نهش داده می‌شوند، و با جیوه تشکیل ملغمه می‌دهند. بنابراین از این فلزات برای جمع آوری و پیش تغليظ جیوه استفاده می‌گردد [۱۲].

^۱. Induced Coupled Plasma – Mass Spectrometry

^۲. Cold Vapor Generation

^۳. Electro thermal – Atomic Absorption Spectroscopy

پلاسمای جفت شده القایی - اسپکتروسکوپی جرمی (ICP-MS)، تکنیک آشکار سازی ایده آل برای اندازه گیری مستقیم کل جیوه و گونه‌های مورد مطالعه آن می‌باشد؛ که امکان حد تشخیص کم و حساسیت بالا را فراهم می‌آورد. امروزه اندازه گیری گونه‌های جیوه با جفت شدن سیستم کروماتوگرافی مایع و کروماتوگرافی گازی با ICP-MS به طور موفقیت آمیزی به کار رفته است [۱۳]. همچنین اسپکترومتر جرمی زمان پرواز پلاسمای جفت شده القایی، برای آنالیز خیلی سریع سیگنال‌های کروماتوگرافی مناسب است. امتیاز عمدۀ آن استخراج پیوسته یون‌ها از پلاسما و سرعت بالای اکتساب داده‌ها و حذف عملی انحرافات طیفی است [۱۴].

کروماتوگرافی مایع با کارائی بالا در تلفیق با آشکار ساز آرایه دیودی نیز برای اندازه گیری جیوه به کار رفته است. در این روش، ابتدا گونه‌های جیوه Hg^{+2} و متیل مرکوری MeHg^+ و فنیل مرکوری PhHg^+ با دی تیزون تشکیل کمپلکس دادند. برای استخراج جیوه در آب، از روش میکرو استخراج مایع - مایع پراکنده کننده استفاده شد. درنهایت آشکارسازی و اندازه گیری گونه‌های جیوه انجام شد [۱۵].

یکی دیگر از روش‌های به کار رفته برای اندازه گیری جیوه، استفاده از آشکار ساز اسپکترومتری جرمی پلاسمای جفت شده القایی با کروماتوگرافی مایع می‌باشد. این روش شامل پیش عامل دار کردن ستون تجاری کرین ۱۸ با دی تیزون بود. درنهایت اندازه گیری یون جیوه، متیل مرکوری و اتیل مرکوری با آشکارساز انجام شد [۱۶].

روش میکرو استخراج فاز جامد در تلفیق با اسپکترومتری نشر پلاسمی اتمی کوره و کروماتوگرافی گازی، نیز برای اندازه گیری متیل مرکوری MeHg^+ و Hg^{2+} در بافت ماهی به کار رفته است. در این روش، نمونه توسط سدیم هیدروکسید هضم گردیده و سپس توسط

سدیم تترا اتیل بورات مشتق سازی صورت می‌گیرد. از میکرو استخراج فاز جامد برای تغليظ گونه‌های جیوه استفاده می‌شود. در نهایت اندازه‌گیری آنالیتها با گروماتوگرافی گازی و آشکار ساز اسپکترومتری نشر پلاسمی اتمی کوره انجام می‌شود [۱۷].

فصل دوم

مروزی بر روشهای استخراج و
آمادهسازی نمونه

۱-۲ - مقدمه

طی سال‌های گذشته در بسیاری از کشورهای پیشرفته و همچنین کشورهای در حال توسعه، انواع مختلفی از مواد شیمیایی، در صنایع مختلف تولید و مصرف شده‌اند. این مواد به صورت پساب و به طرق مختلف وارد محیط زیست می‌گردند و امروزه اثرات نامطلوب این مواد بر روی سلامتی بشر مشخص شده است. امروزه مشکل آلایندگی محیط زیست، به یکی از معضلات جوامع صنعتی تبدیل گشته است. بنابراین شناسایی و اندازه گیری این ترکیبات، جهت کنترل خطرات زیست محیطی ناشی از آن‌ها، یک اقدام اساسی و مهم می‌باشد.

در طی دهه‌های گذشته، تلاش‌های زیادی در زمینه توسعه و ابداع روش‌های نوین به منظور اندازه گیری این مواد سمی و سرطان‌زا صورت گرفته است. از آنجایی که، ارائه این مواد در نمونه‌های حقیقی به همراه بافت و زمینه^۱ به دستگاه‌های تجزیه‌ای ممکن نیست و از طرفی دیگر، این دستگاه‌ها قابلیت تشخیص غلظت‌های بسیار کم را ندارند؛ لذا، روش‌های آماده سازی نمونه در طی دو دهه اخیر، رشد زیادی پیدا کرده‌اند [۱۸].

آماده سازی نمونه معمولاً اهداف زیر را دنبال می‌نماید:

- افزایش غلظت آنالیت به منظور بالا بردن انتخابگری اندازه گیری و افزایش حساسیت
 - حذف مزاحمت‌های بالقوه در مراحل جداسازی و تشخیص نمونه
 - در صورت لزوم، تبدیل آنالیت به فرم مناسب تر، برای تشخیص و جداسازی بهتر
- از آنجایی که تکرار پذیری در روش‌های آماده سازی نمونه، اهمیت بسیار زیادی دارد، تکنیک‌های خودکار که در آن‌ها تهیه نمونه، بدون دخالت فردی صورت می‌گیرد، روز به روز در حال افزایش می‌باشد.

^۱ . Matrix

یکی از اساسی ترین مراحل آماده سازی نمونه، فرایند استخراج می‌باشد که در آن، آنالیت‌ها معمولاً به کمک یک حلال مناسب از بافت نمونه جدا می‌شوند. روش استخراج ایده‌آل، روشی است که سریع، ساده، تکرار پذیر و ارزان باشد و همچنین بازیافت ترکیبات مورد نظر را به طور کمی و بدون اتلاف وقت و یا تخرب آن‌ها ممکن سازد. همچنین، نیاز به حجم بسیار کمی از حلال برای استخراج داشته باشد تا نیازی به تغییط و کاهش حجم فاز استخراجی نباشد و در نتیجه میزان ضایعات در آن به حداقل برسد.

تمام پیشرفت‌های صورت گرفته در این حوزه، در جهت سهولت، قابلیت خودکار شدن، قدرت تجزیه در محیط، ساده و ارزان تر شدن روش و سازگاری با انواع دستگاه‌های تجزیه‌ای می‌باشد [۱۹].

در اینجا برخی از روش‌های مورد استفاده جهت استخراج آنالیت‌ها از نمونه‌های مختلف را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۲-۲- روش‌های میکرو استخراج

روش‌های قدیمی و متداول استخراج، نظیر استخراج فاز مایع^۱ (LLE) و استخراج فاز جامد^۲ (SPE)، دارای اشکالات مختلفی از جمله پیچیدگی، وقت گیر بودن و مصرف زیاد حلال‌های آلی می‌باشند؛ که این حلال‌ها گران قیمت و سمی بوده و آلینده محیط زیست نیز هستند. همچنین این روش‌ها فاقد پتانسیل لازم جهت خودکار شدن و ارائه مستقیم آنالیت به دستگاه‌های مدرن می‌باشند. بنابراین در طی دو دهه اخیر، تلاش‌های زیادی صرف مینیاتوری کردن روش‌های مذکور شده است؛ که در ادامه به طور اجمالی به بررسی این روش‌های نوین استخراج می‌پردازیم.

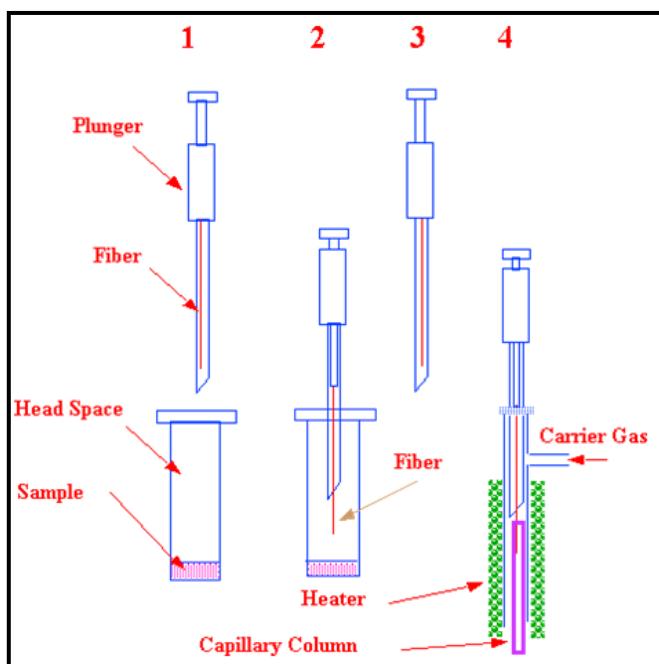
^۱. Liquid – Liquid extraction

^۲. Solid phase extraction

۱-۲-۲-۱- میکرو استخراج با فاز جامد (SPME)^۱

این روش برای اولین بار در سال ۱۹۹۰ میلادی، توسط پاولیشین^۲ و آرتور^۳ برای نمونه برداری از ترکیبات گوناگون معرفی شد [۲۰]. در این روش، از یک میله کوتاه و نازک سیلیکای جوش خورده (فیبر) که توسط یک پلیمر جاذب پوشش داده شده است، استفاده شد. فیبر از لحاظ شیمیایی کاملاً ختشی بوده و در دمای بالا به خوبی پایداری خود را حفظ می‌نماید. این فیبر به یک میله فلزی متصل بوده و هر دوی اینها توسط یک غلاف فلزی، زمانی که از فیبر استفاده نمی‌شود، پوشانده و محافظت می‌شود. استخراج توسط SPME دارای دو مرحله است (شکل ۱-۲). در مرحله اول آنالیت‌ها بین نمونه و روکش فیبر توزیع می‌شوند و در مرحله دوم آنالیت‌های جذب شده، از فیبر به درون دستگاه تجزیه‌ای واجذب می‌شوند

[۲۱، ۲۲]



شکل ۱-۲-۱- مرحله فرایند استخراج در SPME [۲۰].

^۱. Solid phase microextraction

^۲. Pawliszyn

^۳. Arthur

۱-۱-۲-۲- مزایا و معایب میکرو استخراج با فاز جامد

از مزایای این روش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- یک روش نمونه برداری کاملاً بدون حلال است.

- یک روش استخراج تک مرحله‌ای است، به عبارتی استخراج و تغليظ آنالیت در یک مرحله صورت می‌گیرد.

- امکان خودکار شدن نمونه برداری، تزریق و اندازه گیری نمونه وجود دارد.

- زمان نمونه برداری کوتاه است (۲ تا ۱۵ دقیقه).

- نمونه برداری آسان است.

- محدوده خطی بسیار وسیعی فراهم می‌آورد و حساسیت بالایی دارد.

- اندازه کوچکی دارد و لذا برای نمونه برداری در محیط، قابل حمل می‌باشد.

علی‌رغم مزایای ذکر شده، معایبی نیز برای آن ذکر شده است از جمله:

- شکنندگی فیبرهای SPME که سبب بروز پیک‌های مزاحم در کروماتوگرام آنالیت مورد بررسی می‌شود.

- حتی در بالاترین دمای واجذب اثرات آزمایش قبل^۱ بر روی آزمایش بعدی وجود دارد.

- قیمت فیبرهای مورد استفاده در SPME بالا است.

- تعداد پوشش‌های مورد استفاده در SPME محدود است.

- عدم تکرار پذیری این روش استخراج [۲۴، ۲۳، ۱۹].

به رغم این مشکلات، این روش همچنان یکی از مورد توجه ترین تکنیک‌های استخراجی است که به

خوبی برای گستره وسیعی از آنالیت‌های فرار تا نیمه فرار بکار برده می‌شود [۲۹-۲۵].

^۱. Carry over

۲-۲-۲-۱- روشنی میکرو استخراج فاز مایع^۱ (LPME)

با توجه به معایبی که برای استخراج LLE و SPME بیان گردید، امروزه کوشش‌هایی به منظور غلبه بر این اشکالات انجام گرفته است که منجر به توسعه روش‌هایی گردیده است که از مزایای متعددی نظری سرعت بالا، مصرف اندک حلال آلی، هزینه کم، تکرار پذیری خوب و حد تشخیص پائین بهره مند هستند. در این روش‌ها که اصطلاحاً میکرو استخراج با حلال نامیده می‌شوند، از دو روش متفاوت برای استخراج استفاده می‌شود. در یک روش، فاز آلی امتصاص ناپذیر در آب، به صورت یک قطره یا یک فیلم نازک در تماس با نمونه آبی قرار گرفته و استخراج آنالیت‌ها بین دو فاز انجام می‌گیرد و در نوع دیگر از یک غشاء جهت استخراج استفاده می‌گردد. البته، باید توجه داشت که همانند روش SPME، روش میکرو استخراج با حلال نیز یک روش کامل^۲ نیست و فقط بخشی از آنالیت استخراج و پیش تغییض می‌گردد [۳۰، ۳۱].

۲-۲-۲-۱-۱- میکرو استخراج توسط تک قطره^۳ (SDME)

در این روش فاز استخراج کننده، به صورت یک قطره از حلال آلی غیر قابل امتصاص در آب می‌باشد که در تماس با محلول نمونه قرار می‌گیرد. داسگوپتا^۴ و لیو^۵ [۳۲]، و همچنین جینات^۶ و کنتول^۷ [۳۳]، اولین کسانی بودند که این روش استخراجی را معرفی کردند.

۲-۲-۲-۱-۱-۲- سیستم قطره در قطره^۸ (DDS)

داسگوپتا و لیو این سیستم را در سال ۱۹۹۶ معرفی کردند. برای استخراج در این سیستم، از یک قطره کوچک حلال آلی غیر قابل حل در آب که در داخل یک قطره آبی بزرگتر حاوی نمونه قرار گرفته

^۱. Liquid phase microextraction

^۲. Ex hysteric

^۳. Single drop microextraction

^۴. Dasgupta

^۵. Liu

^۶. Jeannot

^۷. Cantwell

^۸. Drop in drop system