

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه کردستان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

عنوان:

توسعه روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی زوج یون برای پیش تغلیظ  $Al^{3+}$  و  
شناسایی با اسپکتروفتومتری UV-Vis

پژوهشگر:

سعیده چراغعلئی

استاد راهنما:

دکتر غلامرضا خیاطیان

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه

اسفند ماه ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع

این پایان‌نامه (رساله) متعلق به دانشگاه کردستان است.

## \*\*\*تعهد نامه\*\*\*

اینجانب سعیده چراغعلئی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه دانشگاه کردستان، دانشکده‌ی علوم گروه شیمی تعهد می‌نمایم که محتوای این پایان‌نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی‌برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

سعیده چراغعلئی

۱۳۹۲/۱۲/۴



دانشگاه کردستان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه

عنوان:

توسعه روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی زوج یون برای

پیش تغلیظ  $Al^{3+}$  و شناسایی با اسپکتروفوتومتری UV-Vis

پژوهشگر:

سعیده چراغعلئی

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۲/۴ توسط کمیته تخصصی و هیات داوران زیر مورد بررسی قرار گرفت و با نمره ..... و درجه ..... به تصویب رسید.

<u>امضاء</u>	<u>مرتبه علمی</u>	<u>نام و نام خانوادگی</u>	<u>هیات داوران</u>
	دانشیار	دکتر غلامرضا خیاطیان	۱- استاد راهنما
	استادیار	دکتر سلیمان بهار	۲- استاد مشاور
	استاد	دکتر عبدالله سلیمی	۳- استاد داور داخلی
	دانشیار	دکتر رؤف قوامی	۴- استاد داور داخلی

مهر و امضاء معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی

دانشکده

مهر و امضاء مدیر گروه

تقدیم بہ

پدرِ خوہم

مادرِ مہربانم

و

استادِ بزرگوارم

## پاسکزاری و قدردانی

پروردگارتو را پاس می‌گویم که مرا مشمول الطاف بیکرانته قرار دادی و در سینه‌های علم و معرفت را فرارویم کشودی و در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبانم بودی. مرا بهتی چنان عطا کن که جزء خشودمی و لقای تو به چنری قانع نگردم. اکنون که این پژوهش به لطف ایزدیکتابه پایان رسیده بر خود لازم می‌دانم که از سرقدرشناسی پاسکزار بزرگوارانی باشم که همواره یاری ام کردند.

از خانواده عزیزم که در نهایت دلسوزی و محبت بهترین مشوقم بودند صمیمانه تشکر می‌کنم. پاسکزار استاد راهنمای ارجمندم؛ جناب آقای دکتر غلامرضا خیاطیان که شاکردیشان برایم غنیمتی بود و مساعدت‌های ارزنده‌اشان سختی‌های مسیر را بر من، هموار کرد. از دوستان و همکلاسی‌های عزیزم:

مرضیه مرادی، آذین اسفندیاری، سونیا امیدنیاکان، ندا درویشی، سمیه محمدی، نعیمه جستانی، نسیمه تحقیقی، فاطمه کرمی، الهام جمور، بهنوش خاموشی، سمیه فیروزی، سمیه قاسمی، بهزاد ریانی و سایر دوستان پاسکزارم.

## چکیده

یک روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی زوج یون (IP-DLLME) ترکیب شده با اسپکتروفوتومتری UV-Vis برای تعیین مقادیر ناچیز یون های آلومینیوم توسعه یافته است. این روش بر اساس کمپلکس آلومینیوم(III) با پیروکاتیکول بنفش و ستیل تری متیل آمونیوم برماید به عنوان عامل تشکیل دهنده ی زوج یون است. عوامل مختلفی که بر روی بازده استخراج یون های آلومینیوم اثرگذار هستند از جمله pH، نوع و حجم حلال های استخراج کننده و پخش کننده، غلظت عامل کمپلکس کننده، زمان واکنش، سرعت سانتریفیوژ، زمان استخراج و زمان سانتریفیوژ مورد بررسی قرار گرفتند. تحت شرایط بهینه برای حجم ۵ میلی لیتر نمونه فاکتور تغلیظ ۳۳/۳ و حد تشخیص ۰/۰۷ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای ده مرتبه اندازه گیری غلظت ۱/۰ میکروگرم بر لیتر برابر ۱/۳۱ درصد بود. منحنی کالیبراسیون برای این سیستم در محدوده ی ۰/۲-۱۲/۰ میکروگرم بر لیتر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸ خطی بود. این روش به طور موفقیت آمیزی در تعیین مقدار آلومینیوم در شیر، برنج، چای و نمونه های آب به کار رفته است.

**کلمات کلیدی:** میکرواستخراج مایع-مایع پخشی زوج یون؛ آلومینیوم(III)؛ پیروکاتیکول بنفش؛

اسپکتروفوتومتری UV-Vis؛ ستیل تری متیل آمونیوم برماید



## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول (مقدمه) .....	۱
۱-۱- آماده‌سازی نمونه .....	۲
۲-۱- روش میکرواستخراج فاز جامد (SPME) .....	۳
۳-۱- روش میکرواستخراج فاز مایع (LPME) .....	۴
۱-۳-۱- رویکردهای جدید در زمینه‌ی SDME .....	۵
۱-۳-۱- الف- میکرواستخراج تک قطره‌ای قطره به قطره (DD-SDME) .....	۶
۱-۳-۱- ب- میکرواستخراج مایع-مایع-مایع (LLLME) .....	۶
۱-۳-۱- پ- نانواستخراج فاز مایع دینامیک (DLPNE) .....	۷
۱-۳-۱- ت- LPME قطره-غشا-قطره .....	۷
۱-۳-۱- ج- میکرواستخراج بر اساس انجماد قطره‌ی آلی شناور (SFOME) .....	۸
۲-۳-۱- رویکردهای جدید در زمینه‌ی HF-LPME .....	۹
۲-۳-۱- الف- میکرواستخراج مایع-مایع-مایع غشای فیبر توخالی (HFM-LLLME) .....	۱۱
۲-۳-۱- ب- میکرواستخراج فاز مایع جامد فیبر توخالی (HF-SLPME) .....	۱۱
۲-۳-۱- پ- میکرواستخراج میله حلال (SBME) .....	۱۱
۲-۳-۱- ت- میکرواستخراج فاز مایع در فضای بالای نمونه و تقویت شده با فیبر توخالی دینامیک متصل به سرد کننده‌ی حلال (SC-DHF-HS-LPME) .....	۱۲
۲-۳-۱- ج- استخراج غشای الکتریکی (EME) .....	۱۲
۳-۳-۱- میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) .....	۱۳
۱-۳-۳-۱- اصول حاکم بر میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) .....	۱۴
۲-۳-۳-۱- پارامترهای مؤثر بر بازده استخراج DLLME .....	۱۵
۲-۳-۳-۱- الف- انتخاب حلال استخراجی .....	۱۵
۲-۳-۳-۱- ب- اثر حلال پخش کننده .....	۱۶
۲-۳-۳-۱- پ- اثر زمان استخراج .....	۱۶
۲-۳-۳-۱- ج- اثر افزایش الکترولیت .....	۱۶
۳-۳-۳-۱- ترکیب شدن روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با دیگر دستگاه‌های تجزیه .....	۱۷
۳-۳-۳-۱- الف- ترکیب DLLME با تکنیک‌های کروماتوگرافی .....	۱۷
۳-۳-۳-۱- ب- ترکیب DLLME با AAS .....	۱۸
۳-۳-۳-۱- پ- ترکیب DLLME با اسپکتروفوتومتری UV-Visble .....	۱۸
۳-۳-۳-۱- ج- ترکیب DLLME با ICP .....	۱۸
۴-۳-۳-۱- مقایسه‌ی DLLME با دیگر تکنیک‌های استخراج .....	۱۹

## فهرست مطالب

۲۰	..... DLLME های محدودیت‌های ۵-۳-۳-۱
۲۱	..... DLLME اصلاحات انجام شده بر روی روش ۶-۳-۳-۱
۲۱	..... DLLME کاربرد مایعات یونی در الف-۶-۳-۳-۱
۲۱	..... DLLME (LDS-SD-DLLME) اسکندنی‌امولوسیون ب-۶-۳-۳-۱ میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر اساس حلال استخراجی با دانسیته‌ی کمتر از آب و حلال
۲۲	..... DLLME (SFO) شناور آلی شناور (DLLME-SFO) پ-۶-۳-۳-۱ میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر اساس انجماد قطره‌ی آلی شناور
۲۳	..... DLLME (D-DLLME) جانشین‌سازی (D-DLLME) ج-۶-۳-۳-۱ میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر اساس جانشین‌سازی
۲۳	..... DLLME هیدرودینامیک اتوماتیک د-۶-۳-۳-۱
۲۵	..... فصل دوم (پیشینه و تاریخچه تحقیق)
۲۶	..... ۱-۲- مروری بر کارهای انجام شده در مورد آلومینیوم از سال ۱۹۹۸ تا ۲۰۱۴
۳۵	..... ۲-۲- هدف از انجام این پژوهش
۳۶	..... فصل سوم (روش کار، نتایج و بحث)
۳۷	..... توسعه و کاربرد روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی زوج‌یون (IP-DLLME) برای پیش‌تغلیظ و جداسازی
۳۷	..... مقادیر کم آلومینیوم از نمونه‌های حقیقی و اندازه‌گیری آن به وسیله‌ی اسپکتروفوتومتر UV-Visible
۳۷	..... ۱-۳- خواص و اهمیت اندازه‌گیری آلومینیوم
۳۹	..... ۲-۳- خلاصه
۴۰	..... ۳-۳- مواد و دستگاه‌های مورد نیاز
۴۰	..... ۱-۳-۳- تهیه محلول‌ها و استانداردها
۴۱	..... ۲-۳-۳- وسایل مورد نیاز
۴۲	..... ۳-۳-۳- دستگاه‌ها
۴۲	..... ۴-۳- به دست آوردن طول موج ماکزیمم
۴۳	..... ۵-۳- روش کار میکرواستخراج مایع-مایع پخشی زوج‌یون (IP-DLLME)
۴۴	..... ۶-۳- مکانیزم پیشنهادی روش IP-DLLME در استخراج $Al^{3+}$
۴۴	..... ۷-۳- بررسی عوامل مؤثر بر استخراج
۴۴	..... ۱-۷-۳- بررسی اثر نوع حلال استخراج‌کننده بر استخراج آلومینیوم (III)
۴۵	..... ۲-۷-۳- بررسی اثر حجم حلال استخراجی بر استخراج آلومینیوم (III)
۴۷	..... ۳-۷-۳- بررسی اثر نوع حلال پخش‌کننده بر استخراج آلومینیوم (III)
۴۸	..... ۴-۷-۳- بررسی اثر حجم حلال پخش‌کننده بر استخراج آلومینیوم (III)
۴۹	..... ۵-۷-۳- بررسی اثر pH
۵۱	..... ۶-۷-۳- بررسی اثر لیگاند بر استخراج آلومینیوم (III)
۵۲	..... ۷-۷-۳- بررسی اثر نمک بر استخراج آلومینیوم (III)

## فهرست مطالب

۵۳	۸-۷-۳- بررسی اثر زمان استخراج بر استخراج آلومینیوم(III)
۵۵	۱۰-۷-۳- بررسی اثر زمان چرخش سانتریفیوژ با دور ثابت بر استخراج آلومینیوم(III)
۵۶	۱۱-۷-۳- بررسی اثر سرعت چرخش سانتریفیوژ بر استخراج آلومینیوم(III)
۵۷	۱۲-۷-۳- بررسی اثر مزاحمت ناشی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها بر استخراج آلومینیوم(III)
۵۹	۸-۳- ارقام شایستگی
۵۹	۱-۸-۳- محدوده خطی
۶۰	۲-۸-۳- حد تشخیص
۶۰	۳-۸-۳- حد کمی سازی
۶۱	۴-۸-۳- دقت روش
۶۱	۵-۸-۳- فاکتور تغلیظ
۶۱	۶-۸-۳- بازیابی استخراج
۶۲	۹-۳- مقایسه روش با سایر تکنیک‌ها
۶۳	۱۰-۳- اندازه‌گیری آلومینیوم(III) در نمونه‌های حقیقی
۶۳	۱-۱۰-۳- آلومینیوم(III) در نمونه‌های حقیقی آب
۶۴	۲-۱۰-۳- آلومینیوم(III) در نمونه حقیقی چای
۶۵	۳-۱۰-۳- آلومینیوم(III) در نمونه حقیقی برنج
۶۶	۴-۱۰-۳- آلومینیوم(III) در نمونه حقیقی شیر
۶۶	۱۱-۳- نتیجه‌گیری
۶۷	منابع

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴۵	جدول ۱-۳- بررسی نوع حلال استخراجی
۴۶	جدول ۲-۳- بررسی اثر حجم حلال استخراجی
۴۷	جدول ۳-۳- بررسی اثر نوع حلال پخش کننده
۴۸	جدول ۴-۳- بررسی اثر حجم حلال پخش کننده
۵۰	جدول ۵-۳- بررسی اثر pH
۵۱	جدول ۶-۳- بررسی اثر غلظت لیگاند
۵۳	جدول ۷-۳- بررسی اثر نمک
۵۴	جدول ۸-۳- بررسی اثر زمان استخراج
۵۵	جدول ۹-۳- بررسی اثر زمان واکنش
۵۶	جدول ۱۰-۳- بررسی اثر زمان سانتریفیوژ
۵۷	جدول ۱۱-۳- بررسی اثر سرعت سانتریفیوژ
۵۸	جدول ۱۲-۳- بررسی اثر یون‌های مداخله‌گر در استخراج آلومینیوم(III)
۵۹	جدول ۱۳-۳- پارامترهای تجزیه‌ای برای تعیین یون‌های آلومینیوم(III) به روش IP-DLLME
۶۲	جدول ۱۴-۳- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش‌های اندازه‌گیری شده برای آلومینیوم(III)
۶۴	جدول ۱۵-۳- تغلیظ و اندازه‌گیری $Al^{3+}$ در نمونه‌های آب
۶۵	جدول ۱۶-۳- تغلیظ و اندازه‌گیری $Al^{3+}$ در نمونه‌های چای
۶۵	جدول ۱۷-۳- تغلیظ و اندازه‌گیری $Al^{3+}$ در نمونه‌های برنج
۶۶	جدول ۱۸-۳- تغلیظ و اندازه‌گیری $Al^{3+}$ در نمونه‌های شیر

## فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- استخراج آنالیت‌ها به وسیله‌ی (۱) DD-SDME و (۲) LLLME	۶
شکل ۱-۲- طرحی از یک وسیله برای استخراج آنالیت‌ها به وسیله‌ی droplet-membrane-droplet-LPME	۸
شکل ۱-۳- مراحل استخراج DLLME	۱۴
شکل ۱-۳- ساختار شیمیایی لیگاند پیروکاتیکول بنفش	۴۱
شکل ۲-۳- ساختار شیمیایی معرف ستیل تری‌متیل آمونیوم برماید	۴۱
شکل ۳-۳- طول موج ماکزیمم ( $\lambda_{max}$ ) از محلول کمپلکس، لیگاند پیروکاتیکول بنفش $1 \times 10^{-3}$ مولار و آلومینیوم(III)	۴۳
۰/۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر در ناحیه طول موج ۷۰۰-۲۰۰ نانومتر	۴۳
شکل ۳-۴- اثر نوع حلال استخراجی بر علامت جذبی آلومینیوم(III)	۴۵
شکل ۳-۵- نمودار اثر حجم حلال استخراجی بر علامت جذبی آلومینیوم(III)	۴۶
شکل ۳-۶- اثر نوع حلال پخش کننده بر علامت جذبی آلومینیوم(III)	۴۷
شکل ۳-۷- نمودار اثر حجم حلال پخش کننده بر علامت جذبی آلومینیوم(III)	۴۹
شکل ۳-۸- نمودار بررسی اثر pH بر میزان استخراج آلومینیوم(III)	۵۰
شکل ۳-۹- اثر غلظت لیگاند در استخراج آلومینیوم(III)	۵۲
شکل ۳-۱۰- نمودار بررسی اثر نمک بر علامت جذبی آلومینیوم(III)	۵۳
شکل ۳-۱۱- نمودار بررسی اثر زمان استخراج بر استخراج آلومینیوم(III)	۵۴
شکل ۳-۱۲- نمودار بررسی اثر زمان واکنش بر استخراج آلومینیوم(III)	۵۵
شکل ۳-۱۳- نمودار بررسی اثر زمان سانتیفریوژ بر استخراج آلومینیوم(III)	۵۶
شکل ۳-۱۴- نمودار بررسی اثر سرعت سانتیفریوژ بر استخراج آلومینیوم(III)	۵۷

# فصل اول

## مقدمه

## مقدمه

### ۱-۱- آماده‌سازی نمونه<sup>۱</sup>

با وجود پیشرفت‌های قابل توجه در زمینه‌ی شیمی تجزیه، بیشتر ابزارها به طور مستقیم نمی‌توانند نمونه‌هایی با بافت پیچیده را اندازه‌گیری کنند. در نتیجه معمولاً یک مرحله آماده‌سازی نمونه قبل از اندازه‌گیری دستگاهی لازم می‌باشد. هدف اصلی آماده‌سازی نمونه تغلیظ آنالیت‌های مورد نظر است به شکلی که با سیستم‌های تجزیه‌ای سازگار باشد [۱]. گرایش‌های معاصر در شیمی تجزیه به طور وسیعی بر روی بهبود کیفیت نتایج تجزیه‌ای و معرفی پیشرفت‌های تکنولوژی جدید متمرکز شده است. این پیشرفت‌ها بر روی کوچک‌سازی نمونه‌ها، مصرف کم معرف، ایجاد گزینش‌پذیری، بازیابی بالا، استفاده از روش‌هایی که دوستار محیط زیست‌اند و بالا بردن سرعت فرآیند آماده‌سازی نمونه که مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی سرعت فرآیند تجزیه‌ای است متمرکز شده‌اند [۲].

---

<sup>۱</sup>Sample preparation

روش‌های قدیمی آماده‌سازی نمونه شامل استخراج مایع-مایع<sup>۱</sup> (LLE)، استخراج فاز جامد<sup>۲</sup> (SPE)، استخراج سوکسوله<sup>۳</sup>، کروماتوگرافی، تقطیر و جذب معمولاً دارای معایبی مانند طاقت‌فرسایی، زمان‌بر بودن، استفاده از مقادیر زیادی از حلال‌های آلی سمی و مشکل خودکار سازی روبرو بودند [۳]. استفاده از مقادیر زیاد و مضر حلال‌های شیمیایی باعث آلودگی محیط زیست و به خطر افتادن سلامتی کارکنان آزمایشگاه می‌شود [۴]. به هر حال افزایش تعداد مراحل انجام شده بر روی اندازه‌گیری نمونه باعث اتلاف آنالیت‌ها یا افزایش آلودگی نمونه خواهد شد [۵]. بنابراین اتوماتیک شدن [۶]، تکنیک‌های استخراجی بدون حلال یا تکنیک‌هایی که مقدار حلال کمی نیاز دارند و استفاده از استخراج‌کننده‌های غیر سمی و ایمن مانند مایعات یونی، مایعات فوق بحرانی، محلول‌های سورفاکتانت [۷] و حلال‌های فوق مولکولی [۸] یکی از رایج‌ترین انواع پژوهش‌ها در شیمی تجزیه در سال‌های اخیر است [۹].

#### ۱-۲- روش میکرواستخراج فاز جامد<sup>۴</sup> (SPME)

در سال ۱۹۹۰، پاولزین و آرتور<sup>۵</sup> [۱۰] روشی را معرفی کردند که میکرواستخراج فاز جامد (SPME) نامیده شد. در این روش یک فیبر پوشیده شده با پلیمر، که ترکیبات مورد بررسی جذب سطحی آن می‌شوند، درون نمونه یا فضای بالای نمونه قرار می‌گیرد. آنالیت‌ها در این محیط براساس قطبیتشان بر روی فاز ساکن جدا می‌شوند. واجذب گونه‌ها از فیبر می‌توانند به صورت واجذب حرارتی یا با عبور دادن حلال‌های آلی صورت بگیرند. SPME در مقایسه با تکنیک‌های قدیمی آماده‌سازی چندین مزیت مهم دارد:

<sup>۱</sup>Liquid-liquid extraction

<sup>۲</sup>Solid phase extraction

<sup>۳</sup>Soxhlet extraction

<sup>۴</sup>Solid phase microextraction

<sup>۵</sup>Pawliszewn and Arthur



- این تکنیک سریع، ساده، بدون حلال و روش حساسی برای استخراج آنالیت‌هاست.
- یک روش جذب/واجذبی مؤثر و ساده است.
- با HPLC-UV به خوبی سازگار است.
- این تکنیک رنج خطی گسترده‌تری دارد.
- اندازه کوچکی دارد که مناسب برای طراحی دستگاه‌های قابل حمل است.
- نتایج کمی برای غلظت‌های خیلی کم آنالیت‌ها دارد.
- اگرچه استفاده از فیبرهای SPME بسیار رایج است این فیبرها اشکالات زیادی دارند:
- دمای عملکرد آنها نسبتاً پایین توصیه شده است. (معمولاً در رنج °C ۲۴۰-۲۸۰)
- ناپایداری و تورم در حلال‌های آلی
- شکستن فیبرها
- تخلیه پوشش
- خم شدن سوزن‌ها و گران‌قیمت بودن آنها [۱۱]

### ۱-۳- روش میکرواستخراج فاز مایع<sup>۱</sup> (LPME)

اخیراً برای غلبه بر مشکلاتی که میکرواستخراج فاز جامد (SPME) داشته، میکرواستخراج فاز مایع (LPME) که ساده و ارزان است مطرح شده است. روش اصلاح شده‌ای از استخراج مایع-مایع (LLE) است که فقط چند میکرولیتر حلال نیاز دارد نسبت به LLE که بیش از ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال نیاز داشت. LPME با کروماتوگرافی گازی<sup>۲</sup> (GC)، الکتروفورز موئین<sup>۳</sup> (CE) و کروماتوگرافی با عملکرد بالا<sup>۴</sup> (HPLC) سازگاری دارد.

<sup>۱</sup>Liquid phase microextraction

<sup>۲</sup>Gas chromatography

<sup>۳</sup>Capillary electrophoresis

<sup>۴</sup>High performance liquid chromatography

در LPME استخراج معمولاً در یک مقدار کوچکی از حلال آلی (فاز گیرنده) از یک نمونه‌ی آبی شامل آنالیت (فاز دهنده) اتفاق می‌افتد.

LPME به سه شاخه‌ی اصلی تقسیم می‌شود:

۱. میکرواستخراج تک قطره‌ای<sup>۱</sup> (SDME)

۲. میکرواستخراج فیبر تو خالی<sup>۲</sup> (HF-LPME)

۳. میکرواستخراج مایع-مایع پخشی<sup>۳</sup> (DLLME)

### ۱-۳-۱- رویکردهای جدید در زمینه‌ی SDME

یکی از رایج‌ترین تکنیک‌هایی که مصرف حلال را در مقایسه با استخراج مایع-مایع قدیمی به مقدار قابل توجهی کاهش داده است میکرواستخراج تک قطره‌ای (SDME) است. این روش در ۱۹۹۶ توسعه پیدا کرد [۱۲] و شبیه سیستم‌های استخراج مایع-مایع کوچک شده است. در SDME استخراج، با حل شدن آنالیت هدف در یک قطره‌ی آویزان شده در انتهای سوزن یک میکروسرنج که درون نمونه فرو رفته<sup>۴</sup> (DI-SDME) و یا در فضای بالای نمونه قرار گرفته<sup>۵</sup> (HS-SDME) اتفاق می‌افتد [۱۳]. به منظور پایداری قطره‌ی معلق اشکال متفاوتی از نوک سوزن به کار رفته است. وسایل دهانه گشاد [۱۴]، میله‌ی لبه‌دار [۱۵]، فولاد ضد زنگ خالص [۱۶] و قیف برنجی [۱۷] برای این منظور استفاده شده است.

<sup>۱</sup>Single-drop microextraction

<sup>۲</sup>Hollow fiber liquid-phase microextraction

<sup>۳</sup>Dispersive liquid-liquid microextraction

<sup>۴</sup>Direct single-drop microextraction

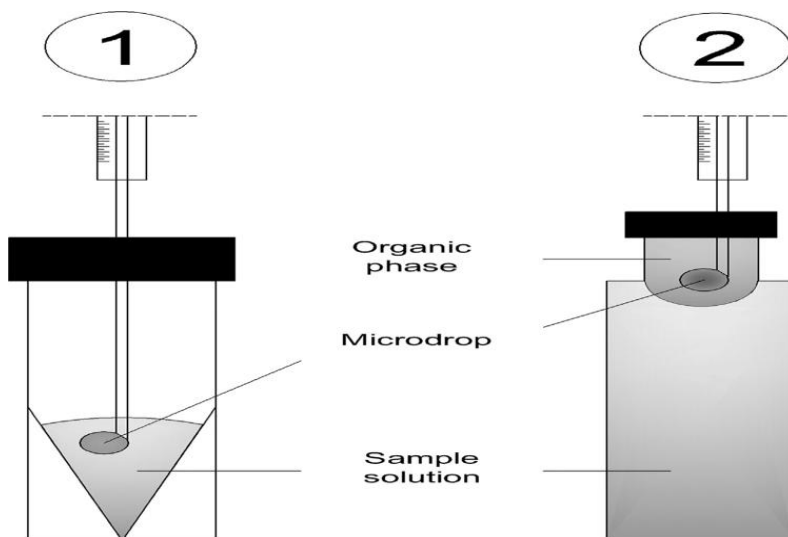
<sup>۵</sup>Headspace single-drop microextraction

### ۱-۳-۱-الف- میکرواستخراج تک قطره‌ای قطره به قطره<sup>۱</sup> (DD-SDME)

در نوعی از SDME که میکرواستخراج قطره به قطره (DD-SDME) نام دارد، آنالیت‌ها از نمونه به درون یک قطره از حلال استخراج می‌شوند و این روش که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است دارای سرعت استخراج بالا و توانایی حذف مزاحمت‌های بافت نمونه است [۱۸].

### ۱-۳-۱-ب- میکرواستخراج مایع-مایع-مایع<sup>۲</sup> (LLLME)

نوع دیگری از SDME میکرواستخراج مایع-مایع-مایع (LLLME) نام‌گذاری شده است. در این روش آنالیت‌ها از فاز آبی به درون یک فاز آلی استخراج شده و سپس با یک استخراج برگشتی به درون یک قطره از فاز آبی وارد می‌شوند. بعد از استخراج آنالیت، این قطره از مایع جاذب به وسیله‌ی یک سرنگ برداشته می‌شود و سپس برای اندازه‌گیری نهایی به داخل وسیله‌ی اندازه‌گیری تزریق می‌گردد. زمان استخراج کوتاه، هزینه‌ی پایین، عملکرد آسان و بدون نیاز به تجهیزات پیچیده از ویژگی‌های این روش است. به دلیل محدودیت‌های تکنیک LLLME فقط مناسب ترکیبات یونی است [۱۹].



شکل (۱-۱) استخراج آنالیت‌ها به وسیله‌ی (۱) DD-SDME و (۲) LLLME

<sup>1</sup>Drop to drop-SDME

<sup>2</sup>Liquid liquid liquid microextraction

### ۱-۳-۱-پ- نانواستخراج فاز مایع دینامیک<sup>۱</sup> (DLPNE)

با افزایش انتقال جرم، یک نسخه‌ی دینامیکی از SDME و نوع نانومقیاس آن به نام نانواستخراج فاز مایع دینامیک (DLPNE) توسعه پیدا کرد [۲۰]. در سال ۲۰۰۷ SDME کاملاً اتوماتیک در غالب یک اتوسمپلر<sup>۲</sup> و ترکیب شده با یک سیستم تزریق متوالی توسعه پیدا کرد [۲۱].

### ۱-۳-۱-ت- LPME قطره- غشا- قطره

مدل SDME دیگری تحت عنوان LPME قطره- غشا- قطره ارائه شده که در آن آنالیت‌ها از طریق یک غشا مایع نگه داشته شده در چند میکرولیتر از یک فاز گیرنده استخراج می‌شوند. تراشه-هایی در این روش به کار رفته‌اند که از ورقه‌ی آلومینیومی خیلی کوچکی ساخته شده‌اند که حاوی ۱۰ میکرولیتر از فاز گیرنده‌اند و با یک قطعه از غشا پلی پروپیلنی بسیار متخلخلی که با حلال اشباع شده پوشیده شده‌اند. یک قطره (۱۵-۱۰  $\mu\text{L}$ ) از نمونه بر روی غشا قرار می‌گیرد بعد از استخراج فاز گیرنده با یک سرنگ برداشته می‌شود و برای اندازه‌گیری نهایی به داخل وسیله‌ی اندازه‌گیری تزریق می‌گردد. این فرآیند در شکل (۱-۲) نشان داده شده است. همچنین LPME قطره- غشا- قطره ترکیب شده با الکتروفورز موئین ریز تراشه هم پیشنهاد شده است [۲۲]. در این مدل SDME، معمولاً حلال‌های آلی مثل ۱- اکتانول، تولوئن، دودکانول و آن دکانول به عنوان استخراج کننده به کار می‌روند زیرا آنها با کروماتوگرافی گازی سازگار هستند. حلال‌های دیگری مانند دی کلرومتان، تری کلرومتان و کربن تتراکلرید نیز به کار می‌روند اما به دلیل سمیت بالا استفاده‌ی آنها محدود شده است.

<sup>1</sup>Dynamic liquid phase nanoextraction

<sup>2</sup>Auto sampler