



استخراج فاز جامد یون جیوه (II) بر روی جاذب طبیعی هسته گیاه رملیک با استفاده از  
AAS-CV یک لیگاند شیف بیس دودندانه به روش

و

اندازه‌گیری یون روی به روش اسکنومتری با استفاده از معرف آلیزارین رد اس

به وسیله‌ی:

شیما سیمایی تبار

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ

درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی تجزیه

در تاریخ ۲۵ بهمن ماه سال ۱۳۹۱ توسط هیئت داوران زیر و با درجه‌ی عالی به تصویب نهایی رسید.

- |       |  |
|-------|--|
| امضاء | ۱. استاد راهنما: دکتر اردشیر شکرالهی با مرتبه علمی دانشیار               |
| امضاء | ۲. استاد مشاور: دکتر عبدالکریم عباسپور با مرتبه علمی استاد               |
| امضاء | ۳. استاد داور داخل گروه: دکتر حبیب الله خواجه شریف با مرتبه علمی دانشیار |
| امضاء | ۴. استاد داور داخل گروه: دکتر حمیدرضا رجبی با مرتبه علمی استادیار        |

امضاء نام و نام خانوادگی مدیر گروه: دکتر علیرضا سلیمی با درجه علمی دانشیار

بهمن ماه ۱۳۹۱

## فصل اول

### مقدمه، تئوری و تاریخچه

## ۱-۱-اندازه‌گیری با روش استخراج توسط فاز جامد

### ۱-۱-۱-مقدمه

اندازه‌گیری دقیق میزان فلزات سنگین به دلیل ایجاد آلودگی در محیط زیست از روزگاران گذشته مورد توجه بوده است. مقادیر ناچیز بعضی فلزات، نقش مهمی را در متابولیسم بدن انسان بازی می‌کنند. از طرف دیگر، برخی دیگر از این دسته مواد در مقادیر بسیار ناچیز نیز می‌توانند آلودگی جدی محسوب شده و لذا توجه به حذف آنها همواره مورد بررسی بوده است.

از گذشته تا به امروز روشهای اندازه‌گیری زیاد و متنوعی مثل کمپلکس سازی و روش‌های اسپکتروفتومتری [۱]، استفاده از شعله و کوره گرافیتی [۲]، استفاده از فلورسانس اشعه ایکس و بسیاری روشهای دیگر پیشنهاد و استفاده می‌شده است. از میان این فلزات، فلز جیوه به عنوان یک آلاینده خطرناک و عمومی شناخته می‌شود [۳] و ماهیت فوق سمی آن در آلوده کردن محیط زیست و بزرگنمایی زیستی آن در بدن موجودات زنده عامل ویژه توجه به حذف آن شده است [۴] همچنین قابلیت تبخیر این عنصر در دمای پایین باعث پخش آن در محیط زیست و ایجاد خطر برای موجود زنده می‌باشد [۵].

جهت اندازه‌گیری یون جیوه نیز مثل سایر فلزات سنگین روش‌های ذکر شده کاربرد دارد ولی ماهیت خاص و منحصر بفرد مایع بودن این فلز در دمای معمولی محیط زیست باعث معرفی روش‌های ویژه جهت آنالیز این عنصر شده است که آن جمله می‌توان به روش بخار سرد جیوه اشاره کرد که اصولاً رایج‌ترین روش اندازه‌گیری فلز جیوه، همین روش بخار سرد می‌باشد [۷۶] که بسیار دقیق پر کاربرد است.

نکته قابل توجه در مورد این فلز توانایی اندازه‌گیری مقادیر بسیار ناچیز آن است چرا که جیوه معمولاً در مقادیر بسیار ناچیز حضور داشته و لذا معرفی و استفاده از یک روش پیش تغلیظ نیز مانند اندازه‌گیری آن با اهمیت است.

تکنیک‌های پیش تغلیظ زیادی مثل تبادل یون [۸]، هم‌رسوبی [۹]، استخراج حلال [۱۰]، استخراج نقطه‌ای ابری شدن [۱۱] و استخراج فاز جامد [۱۶-۱۲] جهت اندازه‌گیری مقادیر ناچیز یون‌های فلزی در نمونه‌های محیطی مثل آب‌های طبیعی، خاک و غذا گزارش شده‌اند.

در مطالعه‌ی کنونی ما تلاش خواهیم کرد به روش کم هزینه و آسان و در دسترس دیگر که برای آنالیز شیمیایی فلزات سنگین، به خصوص فلز جیوه، مناسب است دست یابیم و مشکلات ناشی از بکارگیری دستگاه‌های پیچیده، پر هزینه و زمان بر به خصوص در کشورهای در حال توسعه را از میان برداریم.

### ۱-۱-۲-انواع روش‌های جداسازی

امروزه جداسازی به ابزار مهمی در اکثر علوم و فنون از قبیل داروسازی یا صنایع هسته‌ای تبدیل

<sup>1</sup> Ion- Exchange

<sup>2</sup> Coprecipitation

<sup>3</sup> Solvent Extraction

<sup>4</sup> Cloud Point Extraction

شده است و پیشرفت‌های زیادی نیز در این زمینه حاصل گردیده است و در حال گسترش می‌باشد. به طور کلی جداسازی به منظور پیش تغلیظ، خالص‌سازی و افزایش نسبی یک یا چند جزء در نمونه انجام می‌گیرد. جداسازی اغلب به صورت فیزیکی یا شیمیایی صورت می‌گیرد و بر اساس کاربرد به چند دسته تقسیم می‌شود:

#### ۱-۲-۱-۱- جداسازی بر مبنای تغییر فاز<sup>۱</sup>

از جمله‌ی این روش‌ها تبخیر، ذوب نقطه‌ای، انواع تقطیرها، تبخیر مولکولی، خشک کردن به وسیله‌ی منجمد کردن در خلا می‌باشد.

#### ۱-۲-۱-۲- جداسازی بر مبنای کروماتوگرافی

از جمله‌ی این روش‌ها می‌توان به کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)، کروماتوگرافی گازی (GC)، کروماتوگرافی کاغذی (PC) و کروماتوگرافی لایه‌ی نازک (TLC) اشاره کرد.

#### ۱-۲-۱-۳- جداسازی بر مبنای میدان الکتریکی

از جمله‌ی این روش‌ها انواع الکتروفورزها هستند.

#### ۱-۲-۱-۴- جداسازی به وسیله‌ی غشا

از جمله‌ی این روش‌ها اسمز، اسمز معکوس، دیالیز، الکترودیالیز، غربال و فیلتر کردن می‌باشد.

#### ۱-۲-۱-۵- جداسازی بر اساس روش‌های متفرقه

چگالی گرادیانی، سانتریفیوژ و حلالیت.

#### ۱-۲-۱-۶- جداسازی بر اساس استخراج

رسوب‌گیری، شناورسازی، استخراج مایع-مایع، استخراج نقطه ابری و استخراج فاز جامد از جمله‌ی این روش‌ها هستند.

---

<sup>1</sup> Phase Change

### ۱-۱-۳- استخراج فاز جامد (SPE)<sup>۱</sup>

استخراج فاز جامد، روشی برای آماده‌سازی سریع نمونه‌ها است. در استخراج فاز جامد، معمولاً آنالیت‌ها از یک فاز مایع به درون یک فاز جامد استخراج می‌شوند. نمونه توسط فاز جامد به صورت فیزیکی یا شیمیایی بازداري می‌شود، سپس به وسیله‌ی یک حلال مناسب برای اندازه‌گیری دستگاهی، از فاز جامد شسته می‌شود [۱۷]. در این روش فاز جامد ساکن در یک سرنگ، کارتریج یا ستون قرار می‌گیرد و از آن برای استخراج انتخاب پذیر، تغلیظ و خالص‌سازی آنالیت استفاده می‌شود.

استخراج فاز جامد، تنها محدود به استفاده از ذرات جامد برای استخراج مواد حل شده از نمونه‌های مایع نیست. هوا یا دیگر نمونه‌های گازی را نیز می‌توان به منظور استخراج بخارات آلی یا دیگر موادی که در نمونه وجود دارند، از یک ستون انباشته عبور داد.

### ۱-۱-۳-۱- روش‌های عمومی برای استخراج فاز جامد

استخراج با فاز جامد به دو روش امکان‌پذیر است.

یکی از این روش‌ها، روش ناپیوسته<sup>۲</sup> است. در این روش سوسپانسیونی از جاذب فعال شده به همراه عامل کی‌لیت کننده، آماده گشته و سپس یون‌های فلزی را به آن افزوده و در مدت معینی به کمک همزن مغناطیسی محلول را به هم زده و در نهایت سوسپانسیون را صاف می‌کنند. رسوب حاصل توسط یک شوینده‌ی مناسب با حجم معینی شسته و سپس یون‌های مورد نظر توسط روشی نظیر جذب اتمی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

روش دوم که روش معمول می‌باشد، روش ستونی<sup>۳</sup> است. در این روش فاز ساکن در داخل ستون استخراج‌کننده ریخته شده و محلول حاوی آنالیت، از ستون عبور داده می‌شود. مواد استخراج‌شده به وسیله‌ی ذرات جامد، توسط یک حلال مناسب شویش داده شده و بازیابی می‌شوند. انتظار می‌رود که در مقایسه با استخراج‌های ناپیوسته، در ستون‌های SPE درصد استخراج بیشتر باشد چون مواد حل شده با عبور از ستون به طور پیوسته با ذرات تازه‌ای مواجه می‌شوند که اگر حاوی مقدار زیادی ماده حل شده نباشند، حداقل حاوی مقدار کمی از آن هستند [۱۸].

### ۱-۱-۳-۲- استخراج فاز جامد اصلاح شده<sup>۴</sup>

تکنیک پیشرفته‌تر، استخراج فاز جامد اصلاح شده می‌باشد. اساس این روش شبیه SPE معمولی است، با این تفاوت که در این جا ترکیبی که معمولاً یک لیگاند آلی است و با آنالیت برهمکنش گزینش‌پذیر دارد روی فاز جامد قرار می‌گیرد. در این جا نیز فاز جامد درون کارتریج، سرنگ و یا دیسک قرار می‌گیرد. نکته‌ی مهم این است که این ترکیب نبایستی به وسیله‌ی حلال مورد استفاده شسته شود. این روش

<sup>1</sup> Solid Phase Extraction

<sup>2</sup> Batch

<sup>3</sup> Column

<sup>4</sup> Modified Solid Phase Extraction

بیشتر برای تغلیظ کاتیون‌ها به کار می‌رود [۱۹].

#### ۱-۱-۴- پیشینه استخراج در فاز جامد

تاریخ استفاده از استخراج فاز جامد برای خالص سازی داروها از نمونه‌های بیولوژیکی به سال ۱۹۲۳ بازمی‌گردد، که ویترون از پرموتیت و سیلیسیلیک اسید برای استخراج آدرنالین استفاده کرد [۲۰]. در سال ۱۹۵۰ لوند و همکارانش از ستون‌های آلومینا برای استخراج آدرنالین و نورآدرنالین از نمونه‌های خون استفاده کرد [۲۱]. استخراج فاز جامد برای نمونه‌های مایع یکی از روش‌های آزمایشگاهی بود که در سال ۱۹۷۰، با استفاده از کاتریج‌های پر شده از ذرات متخلخل، به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گرفت [۲۲-۲۵].

#### ۱-۱-۵- مقایسه استخراج فاز جامد با سایر روش‌ها

##### ۱-۱-۵-۱- استخراج مایع - مایع

روش‌های معمول استخراج و پیش تغلیظ در نمونه‌های آبی، عبارتند از استخراج مایع-مایع (LLE) و استخراج با فاز جامد (SPE) [۲۶ و ۲۷]. در استخراج مایع-مایع آنالیت‌ها تمایل دارند از یک فاز مایع وارد یک فاز مایع غیر قابل امتزاج دیگر شوند. معمولاً مواد حل شده از یک محلول آبی با حجم بیشتر به درون یک حلال آلی با حجم کمتر، استخراج می‌شوند بنابراین به راحتی می‌توان آنالیت را جدا کرد و عمل پیش تغلیظ را روی آن انجام داد و آن را به درون ماتریکسی پیش تغلیظ کرد که برای کاربردهای مورد نظر، مناسب باشد. روش‌های سنتی استخراج مایع-مایع، وقت‌گیر هستند و به حجم زیادی حلال آلی خالص و سمی نیاز دارند، در حالی که امروزه نیاز است تا استفاده از حلال‌هایی که برای سلامتی مضر می‌باشند یا مشکلات محیط زیستی ایجاد می‌کنند را کاهش داد [۲۸-۳۰].

معمولاً استخراج مایع-مایع تجزیه‌ای در یک کیف جداکننده انجام می‌شود، به طوریکه پس از انجام استخراج، جداسازی دو مایع امکان پذیر است. برای انجام یک استخراج مایع-مایع، حلال استخراج کننده به نمونه آبی اضافه می‌شود و درب ظرف را محکم می‌بندند و سپس این ظرف را به شدت تکان می‌دهند تا امولسیون موقتی تشکیل شود که این محلول امولسیون یکی از مشکلات اساسی در این نوع استخراج است چون به راحتی از بین نمی‌رود [۳۱].

تمایل به استفاده از SPE به جای LLE روز به روز در حال افزایش است و SPE به عنوان یک روش استخراج که می‌تواند جایگزین LLE شود، پذیرفته شده است. اصول کار در SPE و LLE مشابه هستند. یکی از این اصول مشابه انتقال مواد حل شده بین دو فاز است. تکنیک SPE به این دلیل جذابیت دارد که مصرف حلال‌ها، هزینه‌های مصرفی و زمان استخراج را کاهش می‌دهد [۳۲].

شبهات‌های زیاد این دو روش به ما اجازه داده است امیدوار باشیم که ترکیبات فلزی گوناگون که در LLE استفاده می‌شوند را بتوان در SPE نیز به کار برد [۳۳].

<sup>1</sup> Liquid- Liquid Extraction

### ۱-۱-۵-۲- کروماتوگرافی مایع<sup>۱</sup>

در هر دو مورد از یک لوله‌ی کوچک یا ستونی پر شده از ذرات جامد متخلخل و نامحلول، به عنوان فاز ساکن<sup>۲</sup> استفاده می‌شود. در کروماتوگرافی مایع فازهای مایعی که مورد استفاده قرار می‌گیرند، مخلوطی از آب و یک حلال آلی هستند.

در کروماتوگرافی مایع، هدف جداسازی اجزای مختلف نمونه از یکدیگر بر اساس سرعت‌های مختلف حرکت آن‌ها در ستون می‌باشد. حجم بسیار کمی از نمونه در بالای ستون تزریق می‌شود، در حالی که فاز متحرک مایع<sup>۳</sup> به طور پیوسته به درون ستون پمپاژ می‌گردد. آنالیت‌ها به واسطه‌ی سرعت‌های متفاوت از هم جدا می‌شوند و به وسیله‌ی یک آشکارساز<sup>۴</sup> مناسب که در انتهای ستون قرار گرفته‌است، شناسایی می‌گردند. در استخراج فاز جامد، خود نمونه تشکیل فاز متحرک را می‌دهند.

معمولاً جداسازی تک تک آنالیت‌ها در SPE انجام نمی‌شود و همه آنالیت‌ها توسط یک حلال به طور یکجا شویش می‌شوند اما در بعضی مواقع با انتخاب صحیح فاز جامد و شرایط شویش می‌توان آنالیت‌ها را در دو یا چند گروه جداسازی نمود [۳۲].

### ۱-۱-۶- مزایای استخراج با فاز جامد

محبوبیت و استفاده از استخراج فاز جامد به سرعت در حال افزایش است. استخراج با فاز جامد، در مقایسه با استخراج مایع- مایع می‌تواند به راحتی به شکل خود کار انجام شود. سریع تر و درکل کارآمد تر است. ذرات بکار رفته در استخراج با فاز جامد، آلودگی ایجاد نمی‌کنند و مصرف حلال‌ها در این روش بسیار کمتر از استخراج مایع- مایع است. همچنین بازیابی بالای نمونه، خالص سازی مواد استخراج شده، تطابق و سازگاری با کروماتوگرافی، از دیگر مزایای استخراج با فاز جامد هستند. مقایسه استخراج فاز جامد، استخراج مایع - مایع و کروماتوگرافی مایع در جدول ۱-۱ نشان داده است.

خودکار کردن روش استخراج با فاز جامد دارای مزایایی از قبیل ایمنی بیشتر، نتایج بهتر و قیمت کمتر می‌باشد. با این روش می‌توان آنالیت را از ادرار، خون و سرم که ممکن است حاوی ویروس‌های خطرناکی باشند جدا کرد. امروزه روش‌های متعددی برای خودکار کردن استخراج فاز جامد در آزمایشگاه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۲-۳۵].

از دیگر مزایای استخراج فاز جامد بازده بالای آن با یک تکرارپذیری بسیار مناسب آن در مقایسه با استخراج مایع- مایع [۳۶-۳۹] و همچنین صرفه‌جویی در وقت و هزینه است [۴۰].

### جدول (۱-۱) مقایسه‌ی استخراج با فاز جامد، استخراج مایع - مایع و کروماتوگرافی مایع

<sup>1</sup> Liquid Chromatography

<sup>2</sup> Stationary Phase

<sup>3</sup> Mobile Phase

<sup>4</sup> Detector

	LLE	SPE	LC
فاز استخراج کننده	امولسیون مایع	جامد متخلخل	جامد متخلخل
محلول نمونه	H <sub>2</sub> O ≥ 10- 100 ml	H <sub>2</sub> O ≥ 10- 100 ml	H <sub>2</sub> O- مایع آلی یا مایع آلی (۵۰-۵ μl)
تعادل	تک تایی	چندتایی	چندتایی
جداسازی آنالیت‌های خاص	خیر	خیر	بلی
خودکار شدن آسان	خیر	بلی	بلی
شویش از فاز استخراج کننده	به ندرت لازم است (H <sub>2</sub> O و کنترل pH)	مایع آلی یا غیر آلی	مخلوط مایع آلی و آب
فاکتور تغلیظ به دست آمده	متوسط	بالا	پایین

#### ۷-۱-۱- مراحل استخراج فاز جامد

فرایند استخراج با فاز جامد، چهار مرحله دارد:

##### ۱-۷-۱-۱- آماده سازی<sup>۱</sup> جاذب

در مرحله‌ی اول، ابتدا فاز جامد توسط یک حلال مناسب که بیشتر شبیه حلال نمونه است، شسته می‌شود تا با محلول مایع سازگار گردد. این عمل از یک سو باعث مرطوب شدن مواد جاذب و یکسان شدن pH در نقاط مختلف ستون و از سوی دیگر باعث آماده‌سازی جاذب برای ترکیب شدن با گروه‌های عاملی می‌گردد. به علاوه باعث از بین رفتن آلودگی‌های اولیه مواد جاذب و خارج شدن هوای موجود در ستون و پر شدن فضای خالی بین ذرات توسط حلال می‌گردد. همچنین باید دقت کرد که خشک شدن فاز جامد باعث می‌شود روش تجزیه‌ای مذکور با بازده کم‌تری انجام گردد [۴۳-۴۱].

##### ۲-۷-۱-۱- عبور یا بازداري<sup>۲</sup> نمونه

محلول نمونه به منظور بازداري آنالیت‌های مورد نظر همزمان با عبور اجزای ماتریس، به کمک مکش

<sup>1</sup> Treatment

<sup>2</sup> Retention

(خلاً ملایم)، فشار و یا یک پمپ، از جاذب عبور می‌کند یا اینکه همزمان با عبور آنالیت جلوی اجزای ماتریس را می‌گیرد. عبور محلول باید دارای سرعت ثابت و قابل قبولی باشد یعنی به اندازه‌ی کافی پایین باشد تا عمل جذب و نگهداری به طور موثر صورت گیرد در عین حال به اندازه کافی بالا باشد که زمان زیادی برای آنالیز نیاز نداشته باشد. در این مرحله گونه روی فاز جامد بازداري می‌شود [۴۳ و ۴۴].

#### ۱-۱-۷-۳- شستشو<sup>۱</sup>

طی مرحله بازداري، لازم است مواد جذب شده‌ی زمینه‌ای را از ستون SPE خارج کرد. باید توجه داشت که حلال مربوطه باید قدرت شویشی پایینی داشته باشد تا سبب شویش یا کنده شدن گونه از فاز جامد نگردد. در عین حال باعث شویش اجزای زمینه از سطح جامد شود [۴۳ و ۴۵].

#### ۱-۱-۷-۴- شویش<sup>۲</sup>

در این مرحله گونه‌های بازداري شده، از استخراج کننده‌ی جامد خارج می‌گردد و به فاز مایعی بر می‌گردند که برای اندازه‌گیری تجزیه‌ای مناسب باشد. در این مرحله حلال می‌تواند یک حلال آلی یا یک محلول اسیدی باشد. حجم حلال بایستی به اندازه‌ای باشد که گونه‌های جذب شده به طور کامل بازیابی شوند و در عین حال کمترین مقدار ممکن باشد. به علاوه سرعت جریان هم باید طوری باشد که بیشترین مقدار شویش را داشته باشد. حلال مورد استفاده باید با روش اندازه‌گیری تجزیه‌ای سازگار باشد، ارزان و غیرسمی و عاری از هر گونه ناخالصی باشد [۳۶ و ۴۳].

#### ۱-۱-۸- انواع استخراج فاز جامد

##### ۱-۱-۸-۱- به روش فاز برگشتی<sup>۳</sup>

هدف از به کارگیری این روش جداسازی ترکیبات نسبتاً غیر قطبی از آنالیت های قطبی مانند آب است. در این روش از ذرات جامد نسبتاً آب گریز مانند سیلیکا یا گروه های پیوندی اکتادسیل سیلان یا یک پلیمر آلی با حلقه های بنزنی استفاده می شود. مواد استخراج شده توسط مقدار کمی حلال آبی شویش می شوند [۴۷].

##### ۱-۱-۸-۲- به روش فاز طبیعی<sup>۴</sup>

<sup>1</sup> Washing

<sup>2</sup> Elution

<sup>3</sup> Reversed Phase

<sup>4</sup> Normal Phase



این روش برای تفکیک ترکیبات قطبی از ماتریکس نمونه‌های غیر قطبی به کار می‌روند. روغن گیاهی حل شده در گلزان مثال خوبی برای چنین ماتریکسی می‌باشد. در این روش از ذرات جامد قطبی برای استخراج آنالیت‌های قطبی از نمونه استفاده می‌شود. در نهایت آنالیت‌های استخراج شده به وسیله یک حلال آلی شویش می‌شوند [۴۸].

#### ۱-۱-۸-۳- روش تبادل یونی<sup>۱</sup>

در این روش از ذرات حاوی گروه‌های مبادله‌کننده کاتیون و آنیون برای استخراج آنالیت‌های یونی تا آنالیت‌هایی که با تنظیم pH قابل تبدیل به فرم یونی باشند استفاده می‌شود. بعد از مرحله SPE مواد استخراج شده به فرم مولکولی تبدیل و سپس با یک حلال شویش می‌شوند [۴۸].

#### ۱-۱-۹-۱- فاز جامد<sup>۲</sup> (جاذب)

برای نگهداری از ذرات فلزی ماهیت و ویژگی‌های جاذب در درجه‌ی اول اهمیت است، زیرا می‌تواند پارامترهای تجزیه‌ای مثل انتخاب‌گری و ظرفیت را کنترل کند. بنابراین انتخاب دقیق جاذب برای ارتقای روش استخراج با فاز جامد، بسیار مهم است [۴۹].

#### ۱-۱-۹-۱- ویژگی‌های اصلی یک جاذب جامد

##### ۱-۱-۹-۱-۱- تخلخل<sup>۳</sup> و مساحت سطح بالا

ذرات فاز جامد باید متخلخل باشند، چرا که جذب یک ماده حل شده در نمونه، به تعادل محلول و اندازه‌ی ذرات بستگی دارد. هر چه مساحت سطح بزرگ‌تر باشد، تعادلات بیشتری بین نمونه و فازها به وجود می‌آید که در نتیجه استخراج با بهره‌ی بالاتری انجام می‌شود. همچنین نفوذ سریع ذرات ممکن می‌گردد [۵۰].

##### ۱-۱-۹-۱-۲- جذب سطحی<sup>۴</sup> برگشت‌پذیر

انجام موفق SPE دارای دو ضرورت اساسی می‌باشد:

۱- ذرات استخراج‌کننده تکرارپذیری زیادی در جذب ماده‌ی حل شده مورد نظر داشته باشند.

۲- مواد حل شده‌ی مورد نظر باید به راحتی و به طور کامل از ذرات استخراج‌کننده، شویش شوند [۵۱].

<sup>1</sup> Ion- Exchange

<sup>2</sup> Solid- Phase

<sup>3</sup> Porous

<sup>4</sup> Adsorption

### ۱-۱-۹-۱-۳- جذب و شویس سریع و کمی<sup>۱</sup> آنالیت

جاذب‌هایی که سرعت واکنش بالایی با آنالیت دارند و آنالیت را به طور کامل جذب می‌کنند، برای انجام استخراج سریع‌تر، مناسب‌تر هستند.

### ۱-۱-۹-۱-۴- خلوص<sup>۲</sup>

ذرات جامد باید از هر گونه ناخالصی که ممکن است در حین شویس اجزاء نمونه، با حلال شویس شسته شوند عاری باشد. در صورتیکه خالص‌سازی ذرات لازم باشد، این کار را می‌توان از طریق شستشو با یک حلال مناسب انجام داد [۵۲].

---

<sup>1</sup> Quantitative

<sup>2</sup> Purity

### ۱-۱-۹-۵-۱ پایداری شیمیایی<sup>۱</sup> خوب

لازم است ذرات جامد در برابر شرایط مختلف اسیدی و بازی، پایدار باشند چون در بعضی موارد محلول نمونه یا محلول شویش دهنده، ممکن است اسیدی یا بازی باشند.

در میان فازهای جامد، آنهایی که به وسیله‌ی تثبیت عامل شلات کننده روی جاذب به دست می‌آیند، مورد توجه قرار گرفته‌اند که به دلیل طول عمر زیاد آن‌ها می‌باشد. فاز جامد پایدار و انتخاب‌پذیر<sup>۲</sup> برای جداسازی و پیش‌تغلیظ یون‌های فلزی، به عوامل مختلفی مثل طبیعت تکیه‌گاه جامد، مساحت سطح و فعالیت آن وابسته است.

عوامل مهم دیگر شامل ساختار ترکیب آلی تثبیت شده، طبیعت اتم‌های دهنده، مکان گروه‌های عاملی در تکیه‌گاه جامد (O, N, S, P) و شیمی فضایی کمپلکس‌های تشکیل شده، می‌باشد. موفق‌ترین استخراج کننده‌های فاز جامد برای یون‌های فلزی، آنهایی هستند که ترکیب تثبیت شده اساساً دارای سولفور، نیتروژن یا فسفر باشد. ذرات باید فاز جامد باید از لحاظ مکانیکی دارای ثبات باشند تا در اثر تماس با مایعات مختلف دچار تغییراتی مثل تورم، انقباض و یا نرم شدن نشوند [۵۲].

### ۱-۱-۹-۶-۱ ویژگی‌های دیگر

یک جاذب ایده‌آل باید امکان استخراج آنالیت‌های بسیار زیاد در  $pH$  های گوناگون (همراه با انتخاب پذیری به سوی یون‌های اصلی) را فراهم کند. همچنین ظرفیت جذب<sup>۳</sup> بالا داشته باشد. در دسترس باشد و با قیمت مناسب قابل تهیه باشد و قابلیت بازسازی داشته باشد تا در وقت و هزینه صرفه‌جویی شود [۵۳].

### ۱-۱-۱۰-۱-۱ انتخاب جاذب SPE

چندین پارامتر نوع جاذب SPE قابل استفاده را مشخص می‌کنند:

#### ۱-۱-۱۰-۱-۱-۱ ویژگی نمونه<sup>۴</sup>

فاکتورهایی مثل قطبیت آنالیت نسبت به ماتریکس، وجود گروه‌های عاملی باردار، قابلیت انحلال، وزن مولکولی و قدرت بازداری آنالیت به وسیله بستر پر شده، روی انتخاب جاذب موثر هستند.

#### ۱-۱-۱۰-۲-۱ انتخاب استراتژی بازداری

دو روش اصلی برای آماده سازی نمونه وجود دارد. اولین روش انتخاب بستر مناسب است که تنها آنالیت

<sup>1</sup> Chemical Stability

<sup>2</sup> Selective

<sup>3</sup> Adsorption Capacity

<sup>4</sup> Sample properties

مورد نظر را بازداري کند. آلاینده‌ها شسته می‌شوند و پس از آن آنالیت مطلوب برای آنالیز شویس می‌شود. دومین روش انتخاب بستر پراکنده برای بازداري آلاینده‌ها است و در این حالت آنالیت به طور مستقیم از بستر عبور می‌کند و جمع‌آوری می‌گردد، در حالی که آلاینده‌ها بازداري می‌شوند.

### ۱-۱-۱۰-۳- انتخاب نوع مناسب پرکردن<sup>۱</sup> SPE

همان‌طور که قبلاً هم اشاره شد بسته به آنالیت، جاذب وماتریکس سه گروه در SPE وجود دارد. در استخراج فاز معکوس، برهمکنش‌ها هیدروفوبیک<sup>۲</sup> هستند. در این نوع استخراج معمولاً فاز ساکن غیرقطبی، آنالیت غیرقطبی را از ماتریکسی قطبی بازداري می‌کند در حالی که آلاینده‌های قطبی از ستون استخراج خارج می‌شوند. در استخراج فاز نرمال، برهمکنش‌ها آب دوست هستند. در این حالت فاز ساکن، ترکیبات قطبی را از ماتریکس غیرقطبی بازداري می‌کند و مواد مزاحم غیرقطبی را می‌شویند. رزین‌های مبادله یونی ترکیبات باردار را بازداري می‌کنند.

### ۱-۱-۱۱- انواع فازهای جامد

برای ارتقای حساسیت<sup>۳</sup> و دقت<sup>۴</sup> در روش‌های استخراج فاز جامد، همواره در جستجوی جاذب‌های جدید هستیم که بتوانند پارامترهای تجزیه‌ای مثل انتخابگری و ظرفیت را کنترل کنند. این جاذب‌ها باید پایدار و دارای ماتریکس متخلخل و نامحلول باشند و همچنین گروه‌های فعال مناسب که عمدتاً گروه‌های آلی هستند داشته باشند و بتوانند با آنالیت برهمکنش کنند. این امر باید به جذب سطحی سریع و کیفی بینجامد. تهیه‌ی جاذب و استخراج‌کننده‌ی انتخابگر، هدفی مهم در استخراج فاز جامد است [۵۴].

در دهه‌ی اخیر در روش استخراج با فاز جامد، جاذب‌های زیادی از جمله: کربن فعال<sup>۵</sup> [۵۵]، سیلیکا<sup>۶</sup> [۵۶]، کربن نانوتیوب<sup>۷</sup> [۵۸ و ۵۷]، رزین‌هایی مثل آمبرلیت<sup>۸</sup> XAD [۶۳-۵۹]، آلومینا<sup>۹</sup> [۶۴] و پلیمرهای پلیمرهای متخلخل [۶۵] و زئولیت<sup>۱۰</sup> [۶۶] برای پیش‌تغلیظ و جداسازی گونه‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. این جاذب‌ها معمولاً با اتصال مولکول‌های آلی و معدنی به آن‌ها اصلاح می‌کنند. این مواد اصلاح شده به طور موثری برای حذف یون‌های فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

### ۱-۱-۱۱-۱- سیلیکا یا سیلیکای پیوند شده

سیلیکاژل جاذب مناسبی برای استخراج در فاز جامد می‌باشد چون در شرایط اسیدی پایدار است، متورم

<sup>1</sup> Packing

<sup>2</sup> Hydrophobic

<sup>3</sup> Sensitivity

<sup>4</sup> Precision

<sup>5</sup> Active Carbon

<sup>6</sup> Silica

<sup>7</sup> Carbon Nanotube

<sup>8</sup> Amberlite Xad

<sup>9</sup> Alumina

<sup>10</sup> Zeolite

یا کشیده نمی‌شود، خاصیت تبادل جرم بالایی دارد و مقاومت گرمایی بالایی نشان می‌دهد. به علاوه فراوان و نسبتاً ارزان است [۶۷].

سیلیکاژل یک جاذب سنتزی است که با داشتن گروه‌های سیلانول در سطح خود، امکان جذب فلزات را فراهم می‌کند. گروه‌های کمپلکس کننده‌ی مختلف به راحتی می‌توانند روی سطح سیلیکاژل قرار گیرند و ترکیبات پایداری را تشکیل دهند، یا به صورت شیمیایی روی سیلیکاژل پیوند شوند که این امر پایداری را افزایش می‌دهد [۶۸].

#### ۱-۱-۱۱-۲- پلیمرهای متخلخل<sup>۱</sup>

پلیمرهای متخلخل دارای مزایایی نسبت به کربن فعال و ذرات سیلیکا برای استخراج در فاز جامد می‌باشد. ذرات پلیمری را می‌توان در تمام محدوده‌ی  $pH$  به کار برد که هیچ مشکلی از نظر گروه‌های عاملی ایجاد نمی‌کند. مساحت سطح این ذرات نسبت به سایر ذرات نسبتاً بزرگ است و بنابراین جذب آنالیت‌ها در آن‌ها کامل‌تر انجام می‌شود. در بیشتر موارد آنالیت به وسیله‌ی مقدار کمی از یک حلال آلی از جاذب-های پلیمری شویش می‌شوند [۶۹].

#### ۱-۱-۱۱-۳- آلومینای فعال

روش جذب سطحی کربن را می‌توان به عنوان یک شاخص برای نشان دادن غلظت مواد آلی در آب به کار برد. اما آلومینا و دیگر تکیه‌گاه‌های سطحی غیر آلی موارد استفاده‌ی وسیعی در تجزیه شیمیایی و کروماتوگرافی دارند. پودر آلومینا به دلیل قیمت پایین، پایداری حرارتی مطلوب، پایداری شیمیایی مناسب، سطح ویژه‌ی بزرگ، اسیدیته‌ی سطحی و واکنش‌پذیری با فلزات واسطه در مصارف مختلف متالورژیکی و غیر متالورژیکی کاربرد دارد. برای افزایش خواص جذبی آلومینا آن را تا درجه‌ی حرارت زیاد گرم می‌کنند که در این حالت آلومینا فعال می‌شود و در آب غیر قابل حل می‌گردد. آلومینا در نقطه‌ی ایزوالکتریک خود (در  $pH$  کمی بالاتر از ۸) خنثی می‌باشد. در  $pH$ های اسیدی‌تر آلومینا یک پروتون می‌گیرد. این مساله باعث ایجاد یک بار مثبت خالص بر روی آن می‌شود و به آن خاصیت مبادله‌ی آنیون می‌دهد. در  $pH$ های بالاتر از نقطه‌ی ایزوالکتریک، آلومینا بار منفی پیدا کرده و به مبادله‌کننده‌ی کاتیون تبدیل می‌شود [۷۰ و ۷۱].

#### ۱-۱-۱۱-۴- کربن فعال

کربن فعال یک جامد بی شکل و غیر گرافیتی است که حاوی منافذ زیادی در درون خود می‌باشد. این منافذ باعث افزایش سطح فعال داخلی و در نتیجه افزایش جذب سطحی می‌شوند. مواد مختلفی از جمله چوب و زغال که در ساخت کربن فعال استفاده می‌شود باعث فراوانی، ارزانی و تنوع آن می‌شود. کربن

<sup>1</sup> Porous Polymers

فعال به دو شکل پودری و دانه‌ای ساخته می‌شود. این ماده با دارا بودن امتیازاتی از قبیل پایداری گرمایی، پایداری زیاد در برابر نور، ساختمان متخلخل و محکم، پایداری مکانیکی بالا، نسبت حجم به سطح بالا و دستیابی به خلوص بالا، دارای ظرفیت بالایی برای جذب گونه‌های مختلف می‌باشد که آن را برای جداسازی یون‌ها و گونه‌های آلی از محیط آبی مناسب می‌نماید. کربن فعال تمایل زیادی برای جذب مولکول‌های آلی دارد، از طرفی به خاطر گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطح کربن فعال، امکان جذب یون‌های فلزی نیز وجود دارد. خصوصیات سطحی، گروه‌های عاملی موجود در سطح، اندازه‌ی سطح، تخلخل، اندازه و توزیع حفره‌ها در کربن فعال بسته به نوع ماده‌ی اولیه متفاوت است [۷۵-۷۲].

#### ۱-۱-۱-۵- نانومواد<sup>۱</sup>

نانومواد به دلیل خصوصیات منحصر به فردشان مورد توجه هستند [۸۲-۷۶]. گستره‌ی اندازه‌ی ذرات آنها از ۱ nm تا تقریباً ۱۰۰ nm است. مساحت سطح نسبتاً زیاد و مسیر نفوذ کوتاه و مکان‌های فعال در سطح آنها، باعث می‌شود کاربرد گسترده‌ای در استخراج فاز جامد برای استخراج، جداسازی و پیش‌تغلیظ گستره‌ی وسیعی از آنالیت‌ها مثل آلاینده‌های آلی، یون‌های فلزی و پروتئین‌ها، داشته باشند [۵۴]. اگرچه انتخاب‌پذیری کربن نانوتیوپ‌های اصلاح نشده، مخصوصاً برای یون‌های فلزی، دارای محدودیت است [۸۳].

#### ۱-۱-۱-۶- زئولیت

زئولیت، یک جاذب میکرومتخلخل مهم است که به صورت طبیعی و سنتزی یافت می‌شود. این جاذب به دلیل گزینش‌پذیری خوب، علاوه بر جذب سطحی، خواص تبادل یون را نیز از خود نشان می‌دهد. تعدادی از زئولیت‌ها برای حذف آلودگی‌ها از جمله رنگ‌ها استفاده شده است. اشکال عمده این جاذب‌های ذکر شده هزینه‌بر بودن آنهاست و اینکه بازتولید آنها بر هزینه‌ها می‌افزاید [۸۳].

#### ۱-۱-۱-۷- جاذب‌های کم هزینه<sup>۲</sup>

مواد طبیعی، ضایعات تولید شده توسط محصولات صنایع و یا موادی که به صورت سنتزی تهیه شده‌اند و قیمت کمی دارند، اگر به عنوان جاذب استفاده شوند، به طور کلی جاذب‌های کم‌قیمت نامیده می‌شوند [۸۵ و ۸۴]. این جاذب‌ها، ممکن است به دو طریق طبقه‌بندی شوند.

۱- بر اساس قابلیت استفاده آنها، که به سه دسته تقسیم می‌شود:

الف) مواد طبیعی مثل چوب، زغال سنگ نارس، زغال، زغال قهوه‌ای و غیره [۸۴].

ب) ضایعات صنعتی، کشاورزی و خانگی مانند: خاکستر<sup>۳</sup>، خاکستر زغال سنگ<sup>۴</sup>، تفاله نیشکر<sup>۱</sup>، گل قرمز<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> Nano Material

<sup>۲</sup> Low- Cost Sorbent

<sup>۳</sup> Slag

<sup>۴</sup> Fly Ash

و غیره [۸۵-۹۱]

ج) محصولات سنتز شده [۹۲]

۲- بر اساس ماهیت آنها، که به دو دسته تقسیم می‌شود.

الف) معدنی

ب) آلی

### ۱-۱-۱۱-۷-۱- جاذب‌های طبیعی<sup>۳</sup>

استفاده از ظرفیت جذب مواد آلی و معدنی طبیعی که فراوان و ارزان هستند، یک روش خوب برای حذف فلزات از نمونه‌های مختلف است. اخیراً روش‌های جدیدی برای بدست آوردن مواد جاذب از منابع طبیعی مثل جلبک‌ها<sup>۴</sup>، قارچ‌ها<sup>۵</sup>، باکتری‌ها<sup>۶</sup> و مواد کامپوزیتی<sup>۷</sup> مورد توجه قرار گرفته‌اند اما هنوز برای استفاده در مقیاس‌های بزرگ مناسب نیستند [۹۳ و ۹۴]. این جاذب‌های طبیعی به دلیل وجود گروه‌های عاملی گوناگون روی ماکرومولکول‌هایشان، می‌توانند یون‌های فلزی را جذب کنند. از جمله این جاذب‌ها می‌توان پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها و لیگنین<sup>۸</sup> اشاره کرد. یک مکانیزم مهم برای تراکم<sup>۹</sup> یون‌های فلزی، جذب آن‌ها روی سطح سوپسترا<sup>۱۰</sup> است که از طریق برهمکنش‌هایی مثل کمپلکس شدن یا تبادل یونی با گروه‌های شیمیایی مثل کربوکسیلات، هیدروکسیل، سولفات، فسفات، سیانول و آمینو انجام می‌شود [۹۵]. گروه دیگری از جاذب‌های طبیعی، یعنی قسمت‌های دور ریز محصولات کشاورزی<sup>۱۱</sup> مثل پوست پیاز<sup>۱۲</sup>، سبوس برنج<sup>۱۳</sup>، به دلیل ویژگی‌های گروه‌های عاملی‌شان جهت استخراج یون‌های فلزی، استفاده شده‌اند [۹۶]. ظرفیت جذب این جاذب‌ها ممکن است با بهینه‌سازی به وسیله واکنشگرهای مختلف افزایش یابد [۹۸ و ۹۷]. همچنین با اتصال لیگاندهای آلی و معدنی روی سطح این جاذب‌ها می‌توان انتخابگری این جاذب‌ها را افزایش داد.

این جاذب‌ها در طبیعت فراوان هستند، به فرایندهای آماده‌سازی کمی نیاز دارند، به آسانی و با هزینه بسیار کم در دسترس هستند و هیچگونه آلودگی در محیط زیست ایجاد نمی‌کنند [۱۰۳-۹۹]. در این مطالعه برای اولین بار از هسته میوه گیاهی پاییزی با نام علمی *Zizyphus nummularia* به عنوان جاذب طبیعی، برای حذف و استخراج یون فلزی جیوه در روش استخراج فاز جامد استفاده شد. این جاذب طبیعی بصورت موفق آمیزی جهت حذف رنگ مورد استفاده قرار گرفته شده است [۱۰۴].

<sup>1</sup> Bagasse

<sup>2</sup> Red Mud

<sup>3</sup> Natural Sorbent

<sup>4</sup> Algae

<sup>5</sup> Fungi

<sup>6</sup> Bacteria

<sup>7</sup> Composite Materials

<sup>8</sup> Lignin

<sup>9</sup> Accumulation

<sup>10</sup> Substrate

<sup>11</sup> Agricultural Byproducts

<sup>12</sup> Onion Skins

<sup>13</sup> Rice Husks

### ۱-۱-۱۱-۷-۲-زیزیفوس نمولاریا یا رملیک

نام علمی: *Ziziphus numularia*

نام محلی: رملیک

درختچه ای به طول ۶ تا ۸ متر، خاردار با تنه ای چوبی است. شاخ و برگ آن پراکنده است. گلها ریز به رنگ زرد کم رنگ و پنج پر هستند. میوه ای ن درخت اندازه کوچک داشته و در ابتدای رویش سبز و رفته رفته به سمت رنگ زرد تا قهوه ای پیش می رود ترش مزه بوده و خواص دارویی بسیاری از جمله از بین بردن عفونت های دستگاه ادراری و ملین را داراست. فصل باردهی آن، فصل های بارانی سال، پاییز و زمستان می باشد. این گیاه بومی مناطق غربی هند، کشور پاکستان و جنوب ایران است [۱۰۸-۱۰۵]. در شکل ۱-۱ تصاویری از این گیاه آورده شده است.



شکل (۱-۳) درخت



شکل (۱-۲) هسته



شکل (۱-۱) میوه

### ۱-۱-۱۱-۷-۳- فعال کردن شیمیایی سطح ضایعات گیاهی جهت استفاده به عنوان جاذب در استخراج فاز جامد

فعال کردن سطح ضایعات گیاهی می تواند ترکیبات آلی محلول را استخراج کند و تخلخل آن و در نتیجه سطح تماس را افزایش دهد و این امر بازده کی لیت شدن را افزایش می دهد. روش ها و مواد مختلفی برای اصلاح شیمیایی این مواد وجود دارد: محلول های بازی (سدیم هیدروکسید، کلسیم هیدروکسید، سدیم کربنات)، محلول های اسیدی آلی و معدنی (هیدروکلریک اسید، نیتریک اسید، سولفوریک اسید، تارتاریک اسید، سیتریک اسید، تیوگلیکولیک اسید)، ترکیبات آلی (اتیلن دی آمین، فرمالدهید، متانول)، عوامل اکسنده (هیدروژن پراکسید) [۱۰۹].

### ۱-۱-۱۲- بهینه سازی<sup>۱</sup> شرایط SPE

این بخش شامل انتخاب بستری<sup>۲</sup> با اندازه و شرایط مناسب و انتخاب حلال مناسب جهت شستن و شویش می باشد. بازیابی ضعیف نمونه معمولا زمانی رخ می دهد که ابعاد بستر بهینه سازی نشده است.

<sup>1</sup> Optimization

<sup>2</sup> Bed



نتیجه استفاده از بستری با ذرات خیلی درشت، شویش ناقص در حالی که نتیجه استفاده از بستر دارای ذرات بسیار کوچک بازداری ناقص است.

با توجه به اینکه قدرت حلال به ماده پرکننده بستگی دارد حلال مورد استفاده برای آماده سازی جاذب باید ضعیف باشد تا مثل یک حلال شویشی عمل نکند. به علاوه حلال‌های شستشو بدون اینکه موجب شویش آنالیت شود باید به آرامی مواد زمینه‌ای که همراه آنالیت بازداری شده را از بین ببرد. ازسوی دیگر، حلال‌های شویش باید به حدی قوی باشد که شویش آنالیت را به طور کامل انجام دهد و آنالیت را به حجم کمی برساند [۱۱۰].

#### ۱-۱۲-۱-۱- بهینه‌سازی pH

برای اینکه اسیدها و بازها بهتر با جاذب برهمکنش کنند باید به صورت یونی در آیند. برای دستیابی به نسبت‌های بازیابی تکرارپذیر<sup>۱</sup>، نمونه و حلال باید در یک pH بهینه، بافر شوند. با انتخاب pH مناسب می‌توان استخراج ترکیبات اسیدی و بازی را امکان‌پذیر ساخت [۱۱۰].

#### ۱-۱۲-۱-۲- سرعت جریان<sup>۲</sup> نمونه‌های آبی

به دلیل اینکه در هر دو مرحله‌ی جذب سطحی و شستن، بین فاز جامد و گونه‌ی مورد نظر فرایند تعادلی وجود دارد، سرعت جریان بر بازیابی نمونه موثر است. در سرعت‌های بالاتر، وجود شرایط غیر تعادلی موجب کاهش بازیابی و افزایش حجم شستشو می‌گردد [۱۱۰].

#### ۱-۱۲-۱-۳- ظرفیت تبادل<sup>۳</sup>

منظور از ظرفیت استخراج، مقدار آنالیتی است که فاز ساکن از ماتریکس نمونه بازداری خواهد کرد و این به معنی مقدار آنالیتی است که قبل از توقف بازداری آنالیت و کاهش بازیابی، می‌تواند از بستر بگذرد [۱۱۰]. سه متغیر اصلی وجود دارند که روی ظرفیت تاثیر می‌گذارند:

#### ۱-۱۲-۱-۳-۱- ماتریکس نمونه<sup>۴</sup>

قطبیت ماتریکس نمونه، روی ظرفیت تاثیر خواهد گذاشت. فازهای معکوس (C<sub>8</sub>، C<sub>18</sub> و فنیل) در ماتریکس‌های قطبی ظرفیت بالاتری دارند. هرچه قطبیت ماتریکس کم شود ظرفیت فاز معکوس نیز کاهش می‌یابد. فازهای نرمال در ماتریکس‌های غیرقطبی ظرفیت بالاتری دارند.

<sup>1</sup> Repeatable

<sup>2</sup> Flow Rate

<sup>3</sup> Exchange Capacity

<sup>4</sup> Sample Matrix

### ۱-۱-۱۲-۳-۲- ساختار آنالیت

قطبیت آنالیت، بر ظرفیت اثر خواهد گذاشت. جاذب‌های فازمعکوس برای ترکیبات غیرقطبی بیشترین ظرفیت را دارند. به علاوه این جاذب‌ها، برخلاف ترکیبات باردار، برای ترکیبات خنثی ظرفیت بیشتری دارند. جاذب‌های فاز نرمال برای ترکیبات قطبی یا ترکیباتی با گروه‌های عاملی قطبی بیشترین ظرفیت را دارند.

### ۱-۱-۱۲-۳-۳- وجود ترکیبات همراه<sup>۱</sup>

وجود ماتریکس‌های پیچیده در نمونه، به دلیل داشتن ترکیباتی که به همراه آنالیت بازدارنده می‌شوند، ظرفیت جاذب را نسبت به آنالیت مورد نظر کاهش خواهد داد. برای مثال، بستر C<sub>18</sub> برای یک دارو در ادرار یا پلاسما در مقایسه با محلول بافر ظرفیت کمتری دارد و دلیل آن وجود لیپیدها، پروتئین‌های کوچک یا ترکیبات دیگری است که قبل از این توسط C<sub>18</sub> بازدارنده شده‌اند. برای جاذب ظرفیت ثابتی وجود ندارد. ظرفیت جاذب برای آنالیت، براساس ساختار آنالیت، ترکیب ماتریکس نمونه و وجود ترکیبات همراه در نمونه تغییر می‌کند.

### ۱-۱-۱۳- دستگاهوری<sup>۲</sup> استخراج فاز جامد

فازهای جامد در قالب‌های مختلفی ارائه می‌شوند:



Disk



Cartridg



Syringe-barrel

شکل (۱-۴) قالب‌های استخراج فاز جامد

### ۱-۱-۱۳-۱- کارتریج<sup>۳</sup>

کارتریج‌هایی که توسط جاذبی با قطر  $40 - 60 \mu\text{m}$  پر شده‌اند، هنوز بیشترین استفاده را در استخراج فاز جامد دارند. کارخانه‌ها همواره تلاش می‌کنند برای ساخت کارتریج‌ها از موادی استفاده کنند که مقادیر کمتری از مواد قابل انتقال به آنالیت داشته باشند. امروزه از کارتریج‌های از جنس پلی اتیلن و پلی پروپیلن کاربرد گسترده‌ای دارند.

در کارتریج‌های قدیمی به دلیل کوچک بودن سطح مقطع عرضی، سرعت حرکت نمونه کم بود. همچنین اگر نمونه قبل از عبور از کارتریج صاف نمی‌شد، ذرات و اجزای بافت نمونه، منافذ موجود در

<sup>1</sup> Co- Retained Compounds

<sup>2</sup> Formats

<sup>3</sup> Cartridge

کارتریج را مسدود می‌کردند و این امر به طولانی شدن زمان استخراج منجر می‌شد. اما امروزه برای حل این مشکل کاتریج‌هایی ساخته شده‌اند که دارای فیلتر هستند [۱۱۱].

#### ۱-۱-۱۳-۲- دیسک<sup>۱</sup>

دیسک‌ها در سال ۱۹۹۰ مورد استفاده قرار گرفتند [۱۱۲ و ۱۱۳]. دیسک‌ها دارای سطح مقطع وسیع‌تر و بستری باریک‌تر، نسبت به کارتریج‌ها هستند و همین امر باعث می‌شود سرعت انتقال جرم در آن‌ها بالاتر باشد. در دیسک‌ها گرفتگی توسط ذرات کمتر است همچنین دیسک‌ها مناسب برای آنالیز حجم‌های کم نمونه هستند [۱۱۴].

در دیسک استخراج Empore، ذرات جاذب بر روی یک ماتریکس بی‌اثر از فیبرهای پلی‌تترافلورواتیلن، نشانده شده است. این دیسک‌ها باریک‌تر و محکم‌تر از دیسک‌های معمولی هستند و بنابراین انتقال جرم در آن‌ها سریع‌تر است و نیازی به ابزار نگهدارنده<sup>۲</sup> ندارند [۱۱۵]. جی. تی. بیکر<sup>۳</sup> یک دیسک ورقه‌ای نازک ساخته‌است که دارای یک بستر نازک از میکروذرات می‌باشد که بر روی یک دیسک با ساختار ورقه‌ای<sup>۴</sup> قرار گرفته است که امکان عبور یک لیتر نمونه را در کمتر از پنج دقیقه فراهم می‌کند [۱۱۶].

یک شکل دیگر از دیسک‌ها، دیسک‌های جایگزین‌شده در کارتریج هستند که امکان خودکار کردن سیستم و کاربرد دیسک‌ها در اندازه‌های بسیار کوچک را فراهم می‌کنند [۱۱۱]. یکی از جدیدترین قالب‌ها در تکنولوژی دیسک، 96-well plate می‌باشد که برای آماده‌سازی سریع نمونه و یا تصفیه‌ی نمونه برای صنعت بیوتکنولوژی و داروسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این دیسک‌ها را می‌توان تنها با به کار بردن  $200\text{ }\mu\text{m}$  -  $100\text{ }\mu\text{m}$  حلال شست [۱۱۷].

#### ۱-۱-۱۳-۳- سرنگ<sup>۵</sup>

سرنگ SPE دارای یک فریت<sup>۶</sup> از جنس پلی‌پروپیلن به ضخامت  $20\text{ }\mu\text{m}$  در پایین و ماده جاذب به ضخامت  $40\text{ }\mu\text{m}$  در وسط و یک فریت پلی‌پروپیلنی هم به ضخامت  $20\text{ }\mu\text{m}$  در بالای آن می‌باشد. سرنگ‌ها اغلب از جنس پلی‌پروپیلن و حاوی یک قسمت اتصال دهنده در پایین جهت اتصال به سایر قطعات می‌باشد [۱۱۸].

#### ۱-۱-۱۳-۴- میکروفیبر<sup>۷</sup>

<sup>1</sup> Disk

<sup>2</sup> Supporting Device

<sup>3</sup> J.T. Baker

<sup>4</sup> Laminar Structure

<sup>5</sup> Syringe- Barrel

<sup>6</sup> Frit

<sup>7</sup> Microfiber

نوع دیگر استخراج فاز جامد در حجم‌های کوچک، استفاده از میکرو فیبرها است. این میکرو فیبرها در محلول نمونه غوطه‌ور می‌شود تا عملیات جذب صورت گیرد. واجذب<sup>۱</sup> نمونه مستقیماً در ورودی کروماتوگراف گازی انجام می‌شود. این روش در سال ۱۹۸۹ توسط پالیسین<sup>۲</sup> ابداع شد و به عنوان میکرو استخراج فاز جامد<sup>۳</sup> شناخته شده است. این روش شامل جذب تعادلی آنالیت‌ها روی یک میکرو فیبر کوچک می‌شود و با روش‌های سنتی SPE متفاوت است [۱۲۲-۱۱۹].

#### ۱-۱-۱۴- معایب و مشکلات استخراج فاز جامد

مهم‌ترین مشکلاتی که در استخراج فاز جامد با آن مواجه هستیم عبارتند از:

##### ۱-۱-۱۴-۱- کامل نبودن شویش

در این جا تمام آنالیت توسط حلال شویش نمی‌شود، که می‌توان آن را به کم بودن حجم حلال، مناسب نبودن نوع حلال و قطبیت آن، مناسب نبودن  $pH$  و جاذبه‌ی قوی بین جاذب و آنالیت ربط داد [۳۱].

##### ۱-۱-۱۴-۲- سرریز<sup>۴</sup> آنالیت

در این جا آنالیت به طور موثر جذب نشده و در نتیجه بازیابی پایین می‌آید [۳۱].

##### ۱-۱-۱۴-۳- کم بودن ظرفیت جذبی جاذب

کم بودن ظرفیت جذبی جاذب باعث کاهش میزان بازیابی می‌شود و برای اصلاح آن چند راه حل وجود دارد مثل تغییر نوع جاذب، کاهش سرعت عبور نمونه، تغییر مکانسیم جذب، تغییر شکل آنالیت به طوری که اگر با جاذب فاز معکوس کار شده و مولکول یونی است می‌توان با تغییر  $pH$ ، آن را به مولکول غیر یونی تبدیل و اندازه‌گیری کرد [۳۱].

##### ۱-۱-۱۴-۴- حضور پیک‌های ناخواسته در کروماتوگرام

در ترکیبات ارگانیک تعیین مقدار مواد به روش کروماتوگرافی گازی و مایع اندازه‌گیری می‌شود که در این صورت ممکن است با مشکل پیک‌های ناخواسته مواجه باشیم. منابع احتمالی این مزاحمت‌ها ممکن است از بافت نمونه‌ی اصلی، خوردگی کارتریج یا ناخالص بودن حلال سرچشمه گرفته باشد. برای رفع این مشکل نیز چند راه حل وجود دارد:

<sup>1</sup> Desorption

<sup>2</sup> Pawliszyn

<sup>3</sup> Solid- Phase Microextraction

<sup>4</sup> Breakthrough of the Analyte