

جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



۱۳۵۰

دانشگاه اراک

دانشکده علوم پایه

کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

پیش تغلیظ یون های کروم به روش میکرواستخراج
مایع یونی - فاز مایع با کنترل دمایی به منظور اندازه گیری توسط
طیف سنجی جذب اتمی شعله ای

پژوهشگر:

نسرین مدنی

استاد راهنما:

دکتر فرزاد بامداد

استاد مشاور:

دکتر محمدرضا سنگی

زمستان ۹۱

بسم الله الرحمن الرحيم

پیش تغلیظ یون های کروم به روش میکرواستخراج مایع یونی -

فاز مایع با کنترل دمایی به منظور اندازه گیری یا

طیف سنجی جذب اتمی شعله ای

توسط:

نسرین مدنی

پایان نامه

ارائه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای

اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش تجزیه)

از دانشگاه اراک

اراک - ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه عالی نمره ۱۹/۲۵

دکتر فرزاد بامداد (استاد راهنما).....

دکتر محمدرضا سنگی (استاد مشاور).....

دکتر علیرضا صلاحیت (داور)..... دانشیار

زمستان ۱۳۹۱

چکیده:

پیش تغلیظ یون های کروم به روش میکرواستخراج مایع یونی – فاز مایع با کنترل دمایی به منظور اندازه گیری توسط طیف سنجی جذب اتمی شعله ای

در این پژوهش، روش میکرواستخراج فاز مایع – مایع یونی با کنترل دمایی جهت اندازه گیری گونه های کروم (VI) در نمونه های آبی با طیف سنجی جذب اتمی مورد بررسی قرار گرفته است. در این شیوه ، کمپلکس آب گریز کروم(VI) با آمونیوم پیرولیدین دی تیوکربامات در دمای بهینه توسط مایع یونی ۱-اکتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلئوروفسفات $[C_8MIM][PF_6]$ ، استخراج شده است. بعد از سرد کردن با حمام آب یخ و سانتریفیوژ کردن، کمپلکس کروم در قطرات مایع یونی تغلیظ شده و از فاز آبی جدا شد. اثر بعضی از پارامترهای مهم تاثیرگذار روی بازده استخراج مانند pH محلول کار، مقدار عامل کیلیت کننده، حجم مایع یونی، دما و زمان سانتریفیوژ بررسی شد. در بررسی اثر مزاحمت یونی معلوم شد که یون های متداول موجود در نمونه های آب در باز یافت کروم تاثیر قابل توجهی ندارند. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در گستره ۰/۰۷ تا ۲ میکروگرم بر میلی لیتر $(R=0.9975)$ با حد تشخیص ۰/۰۵۵ میکروگرم بر میلی لیتر خطی بود. انحراف استاندارد نسبی روش با ۵ بار اندازه گیری یک نمونه ی ۱ میکروگرم بر میلی لیتر نسبت به کروم (VI) برابر با ۱/۰۳٪ بدست آمد.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: مقدمه و تاریخچه

۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ انواع روش های استخراج	۳
۱-۲-۱ استخراج مایع - مایع	۳
۲-۲-۱ استخراج فاز جامد	۳
۳-۲-۱ استخراج با سیال فوق بحرانی	۴
۴-۲-۱ استخراج نقطه ابری	۴
۳-۱ روش های میکرواستخراج	۵
۱-۳-۱ میکرواستخراج فاز جامد	۵
۲-۳-۱ میکرواستخراج فاز مایع	۶
۱-۲-۳-۱ میکرواستخراج قطره - منفرد	۷
۲-۲-۳-۱ میکرواستخراج مایع - مایع پخشی	۱۰
۳-۲-۳-۱ میکرواستخراج فاز مایع با رشته تو خالی	۱۲
۴-۱ شیمی سبز	۱۳
۵-۱ مایعات یونی	۱۳
۱-۵-۱ خواص منحصر به فرد مایعات یونی	۱۵
۲-۵-۱ تاریخچه پیدایش	۱۶
۳-۵-۱ تاثیر ساختار بر خواص مایعات یونی	۱۷
۴-۵-۱ کاربرد مایعات یونی	۱۹
۱-۴-۵-۱ کاربرد مایعات یونی در استخراج	۲۰
۱-۱-۴-۵-۱ استخراج مایع - مایع	۲۰

۲۲ ۲-۱-۴-۵-۱ میکرواستخراج فاز جامد
۲۳ ۳-۱-۴-۵-۱ میکرواستخراج فاز مایع
۲۵ ۲-۴-۵-۱ کاربرد مایعات یونی در رشته های دیگر علمی
۲۶ ۶-۱ نگاه پایانی
۲۶ ۷-۱ کروم
۲۷ ۱-۷-۱ مشخصات فیزیکی
۲۷ ۲-۷-۱ فراوانی
۲۸ ۳-۷-۱ تاریخچه
۲۹ ۴-۷-۱ کاربردها
۳۰ ۵-۷-۱ نقش بیولوژیکی
۳۰ ۶-۷-۱ ترکیبات
۳۰ ۷-۷-۱ هشدارها
۳۱ ۸-۱ استخراج فلز به صورت کیلیت
۳۲ ۹-۱ حلال استخراج
۳۲ ۱۰-۱ بیان مسئله و هدف

فصل دوم : بخش تجربی

۳۵ ۱-۲ دستگاه های مورد استفاده
۳۵ ۲-۲ مواد شیمیایی و واکنشگرها
۳۶ ۳-۲ تهیه محلول های استاندارد
۳۶ ۱-۳-۲ تهیه محلول استاندارد کروم
۳۶ ۲-۳-۲ تهیه محلول (m/v) ۰.۴ لیگاند APDC
۳۶ ۳-۳-۲ تهیه محلول بافر Universal (بریتون-راینسون)
۳۷ ۴-۲ تعیین گستره خطی و حد تشخیص دستگاه طیف سنج جذب اتمی

۳۷	۵-۲ روش کار میکرواستخراج فاز مایع- مایع یونی با کنترل دمایی
۳۸	۶-۲ بهینه کردن عوامل موثر بر استخراج
۳۸	۱-۶-۲ بهینه کردن pH
۳۹	۲-۶-۲ بهینه کردن حجم لیگاند
۳۹	۳-۶-۲ بهینه کردن حجم مایع یونی (حلال استخراج)
۳۹	۴-۶-۲ بهینه کردن دما
۳۹	۵-۶-۲ بهینه کردن زمان جداسازی فازها
۴۰	۶-۶-۲ بهینه کردن زمان و سرعت سانتریفیوژ
۴۰	۷-۲ تعیین گستره خطی و حد تشخیص روش بعد از استخراج

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۴۳	۱-۳ تعیین گستره خطی و حد تشخیص دستگاه طیف سنج جذب اتمی
۴۴	۲-۳ بهینه کردن عوامل موثر بر استخراج
۴۴	۱-۲-۳ اثر pH محلول نمونه
۴۶	۲-۲-۳ اثر حجم لیگاند
۴۷	۳-۲-۳ اثر حجم مایع یونی
۴۸	۴-۲-۳ اثر دمای استخراج
۵۰	۵-۲-۳ اثر زمان جداسازی فازها
۵۱	۶-۲-۳ اثر زمان و سرعت سانتریفیوژ
۵۳	۳-۳ منحنی کالیبراسیون بعد از استخراج
۵۴	۴-۳ بررسی تکرار پذیری روش
۵۵	۵-۳ فاکتور پیش تغلیظ و فاکتور غنی سازی
۵۵	۶-۳ ارقام شایستگی
۵۶	۷-۳ بررسی اثر یون های مزاحم

۵۸ ۸-۳ کاربرد روش برای نمونه های حقیقی

۵۹ ۹-۳ نتیجه گیری و پیشنهاد

۶۱ مراجع

فصل اول

مقدمه و تاریخچه

۱-۱ مقدمه:

شیمی تجزیه شامل جداسازی، شناسایی و تعیین مقدار نسبی اجزای سازنده یک نمونه از ماده است. شیمی تجزیه نقش حیاتی را در توسعه علوم مختلف به عهده دارد، لذا ابداع فنون جدید تجزیه و بسط و تکامل روشهای تجزیه شیمیایی موجود، آنقدر سریع و گسترده است که اندکی درنگ در تعقیب رویدادهای تازه سبب بوجود آمدن فاصله‌های بسیار زیاد علمی خواهد شد. نقش این فنون در فعالیتهای تولیدی روز به روز گسترده‌تر و پرمایه‌تر می‌گردد.

هدف از جداسازی، حذف مزاحمت‌ها، غلیظ کردن محلول مورد نظر و یا سایر موارد است. برای جداسازی از اختلاف در خصوصیات فیزیکی استفاده می‌شود، مثل فراریت، حلالیت و ضریب تقسیم مواد. در آنالیز و جداسازی مواد مختلف از تکنیک‌های ویژه‌ای برحسب نوع و ساختار مواد و مخلوط‌ها استفاده می‌شود که برخی از آنها معروف بوده و حائز اهمیت بیشتری هستند از جمله: تقطیر، تبلور، رسوب دادن، استخراج و کروماتوگرافی.

روش‌های تجزیه‌ای شامل مراحل مختلفی است: نمونه برداری، آماده‌سازی نمونه، آنالیز، محاسبات و ارزیابی آماری نتایج. هر مرحله تاثیر مستقیم روی صحت، دقت و حساسیت روش دارد. از میان این مراحل، آماده‌سازی نمونه مرحله‌ای است که بیشترین وقت را می‌گیرد. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که بیش از ۶۰٪ زمان آنالیز برای آماده‌سازی نمونه صرف می‌شود. آماده‌سازی نمونه منجر به دو هدف اصلی می‌شود: تمیز کردن نمونه و تغلیظ. تمیز کردن نمونه به منظور جداکردن آنالیت هدف از ترکیبات ماتریکس است که روی اندازه‌گیری تاثیر می‌گذارد و تغلیظ برای غنی‌سازی آنالیت در نمونه انجام می‌شود.

مشخصات یک تکنیک آماده‌سازی نمونه به شرح زیر است:

۱. هدر رفتن بسیار کم نمونه و بیشترین بازده آنالیت
۲. حذف ترکیبات همراه
۳. روش ساده، سریع و ارزان
۴. سازگار با دستگاه‌های تجزیه‌ای

۵. مطابقت با شیمی سبز^۱

از جمله روش های پیش تغلیظ، استخراج است که در ادامه برخی از تکنیک های متداول آن مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

۲-۱ انواع روش های استخراج

۱-۲-۱ استخراج مایع-مایع^(۲) (LLE):

استخراج مایع-مایع یک تکنیک آماده سازی نمونه کلاسیک چند کاربردی است که بر پایه تشکیل تعادل توزیع آنالیت، بین دو فاز غیر قابل امتزاج، یک فاز آبی و یک فاز آلی، استوار است. دستگاه استخراج مایع-مایع کیف جداکننده است. اگر ثابت تعادل توزیع به میزان کافی بزرگ باشد، استخراج کمی آنالیت در یک مرحله می تواند رخ دهد. اما بیشتر استخراج های مایع-مایع چند مرحله ای هستند. به طور معمول استخراج مایع-مایع برای استخراج ترکیبات آلی و معدنی استفاده می شود.

عملکرد آسان و سادگی روش از مزایای این روش است اما معایب مهم مانند مصرف حجم بالای حلال های گران قیمت و سمی، تشکیل امولسیون در مرز مشترک دو فاز، سختی جداسازی فاز ها و در نهایت فاکتور تغلیظ پایین، شیمیدان های تجزیه ای را به ارائه روش های متناوب برای استخراج مایع-مایع با کاهش حجم حلال استخراج در مقیاس میکرولیتر مانند میکرواستخراج فاز مایع که در سال ۱۹۹۰ و نزدیک سال ۲۰۰۰ معرفی شد، هدایت کرد.[۱]

۲-۲-۱ استخراج فاز جامد^(۳) (SPE):

استخراج فاز جامد در سال ۱۹۷۰ معرفی شد و از ۹۰-۱۹۸۰ توسعه پیدا کرد. فرایند استخراج فاز جامد بر پایه توزیع آنالیت بین جاذب جامد و نمونه مایعی است که از میان فاز جامد حرکت می کند. فاز جامد معمولاً شامل ذرات نفوذپذیر کوچک سیلیکا با پیوند با فاز آلی یا بدون آن، پلیمرهای آلی و تبادل کننده های یونی است. استخراج فاز جامد برای استخراج هر دو ترکیبات آلی و معدنی استفاده

1-Green chemistry
2-Liquid-Liquid Extraction
3-Solid-Phase Extraction

می شود. یک گروه گسترده مواد شیمیایی که فرایند استخراج فاز جامد برای آنها گزارش شده است یون های فلزی هستند.

افزایش توسعه این تکنیک از ۱۹۹۰ تا سال های اخیر با معرفی جاذب های جامد جدید مانند پلیمرهای نشان دار شده مولکولی (۲۰۱۰) [۲] و مواد با ساختارهای نانو، ادامه داشته است. استخراج فاز جامد ویژگی های جذاب بسیاری در مقایسه با روش های استخراج حلال کلاسیک دارد. اگر چه محدودیت هایی نیز دارد. بعضی از محدودیت های اصلی آن در زیر آمده است:

- مسدود شدن منافذ فاز جامد به وسیله مولکول های زیستی بزرگ، مواد روغنی و جامد های ریز موجود در نمونه
- با وجود کاهش در مصرف حلال در استخراج فاز جامد در مقایسه با استخراج مایع- مایع ، حدود ۱۰۰ میکرولیتر حلال نیاز دارد.
- این روش وقت گیر است.

۳-۲-۱ استخراج با سیال فوق بحرانی^(۱) (SFE):

در این روش از گازهایی که تحت فشار و شرایط خاص، مایع شده اند برای استخراج ترکیبات غیر قطبی از نمونه های جامد استفاده می شود. دی اکسید کربن فوق بحرانی رایج ترین حلال در این روش است. دی اکسید کربن فوق بحرانی دارای خواص مایع و گاز هستند و چون ویسکوزیته پایین و ضریب نفوذ بالایی دارد باعث انتقال جرم سریع خواهد شد. یکی از معایب این روش، استخراج ضعیف نمونه های قطبی می باشد. در ضمن روش پر هزینه ای است.

۴-۲-۱ استخراج نقطه ابری^۲ (CPE):

جداسازی و پیش تغلیظ بر پایه استخراج نقطه ابری، کاربرد عملی، مهم و مناسب مواد فعال سطحی (سورفکتانت ها) در شیمی تجزیه است. این تکنیک بر اساس خاصیت این مواد در محلول آبی استوار است. اگر غلظت مواد فعال سطحی در محلول آبی به حدی برسد که بیشتر از غلظت بحرانی

1 -Supercritical fluid Extraction

2 -Cloud Point Extraction

مایسل باشد، مواد فعال سطحی در آب تشکیل مایسل می دهند و آنالیت از محلول آبی به داخل مایسل ها به دام می افتد. هنگامی که محلول تا بالاتر از دمای نقطه ابری گرم شود، محلول دو فازی و کدر می شود که با سانتریفیوژ کردن می توان دو فاز غنی از مواد فعال سطحی و فاز آبی را از هم جدا کرد. دمایی که در آن پدیده کدر شدن اتفاق می افتد، دمای نقطه ابری نام دارد.

از مزایای این روش می توان به ساده و سریع بودن، ارزان بودن، دوستدار محیط زیست و بازده بالا اشاره کرد.

۱-۳ روش های میکرو استخراج:

توسعه تکنیک های مرسوم آماده سازی نمونه سریع تر، ساده تر، کم هزینه تر و سازگارتر با محیط زیست مساله مهمی در تجزیه شیمیایی است. روش هایی از قبیل استخراج مایع-مایع و استخراج فاز جامد محدودیت هایی دارند مانند: وقت گیر بودن، نیاز به مقادیر زیاد نمونه و حلال های آلی سمی و خطرناک، پیچیدگی. مصرف زیاد حلال های آلی علاوه بر سمی بودن و مضر بودن برای سلامت انسان، سبب آلودگی محیط زیست و هزینه های عملیاتی زیادی برای دفع مواد زائد نیز می شود.

برای رهایی از محدودیت های روش های آماده سازی نمونه کلاسیک و رسیدن به روش ایده آل، کوچک کردن تکنیک های استخراج ضروری است. اولین مرحله در کوچک شدن، کاهش حجم حلال استخراج در استخراج مایع-مایع است. راه های متفاوت این کوچک شدن منجر به معرفی روش های مختلفی از میکرواستخراج فاز مایع شد مانند: میکرواستخراج قطره-منفرد، میکرو استخراج مایع-مایع پخشی، میکرواستخراج فاز مایع با رشته تو خالی. کوچک شدن در استخراج فاز جامد نیز کاربرد دارد. محصول این فرایند به میکرواستخراج فاز جامد مشهور است.

۱-۳-۱ میکرواستخراج فاز جامد^(۱) (SPME):

میکرو استخراج فاز جامد به عنوان یک روش بدون حلال برای روش های آماده سازی نمونه در سال ۱۹۹۰ توسط آرتور^۲ و پائولیزین^۳ ارائه شد.

1 -Solid-Phase Microextraction
2 -Arthur
3- Pawliszyn

در این روش یک رشته پوشیده شده از پلیمر که روی آن ترکیب مورد مطالعه جذب سطحی می شود، در نمونه قرار داده می شود.

از مزایای میکرواستخراج فاز جامد می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. ساده، سریع، بدون نیاز به حلال و حساس برای استخراج آنالیت ها است .
۲. سازگار با جداسازی آنالیت و تعیین بوسیله کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا با آشکارساز فرابنفش (HPLC-UV) است.
۳. نتایج خطی برای گستره وسیعی از غلظت های آنالیت را فراهم می کند.
۴. امکان اندازه گیری کمی و قابل سنجش غلظت های بسیار کم آنالیت را به طور صحیح فراهم می کند. [۳]

۱-۳-۲ میکرواستخراج فاز مایع^(۱) (LPME) :

این روش آماده سازی نمونه با حداقل حلال، شکل کوچک شده استخراج مایع- مایع است که در آن فقط چند میکرو لیتر از حلال (در مقابل چند صد میلی لیتر حلال لازم برای استخراج مایع - مایع معمولی) برای تغلیظ آنالیت ها از نمونه های مختلف مورد نیاز است. این روش با کروماتوگرافی گازی (GC)، الکتروفورز موئینه ای (EC)، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) و اسپکتروسکوپی جذب اتمی با کوره گرافیتی (GFAAS) سازگار است.

اساس میکرواستخراج فاز مایع، استخراج آنالیت از یک فاز آبی به درون یک حلال غیرقابل امتزاج با آب (حلال استخراج) است که حجم حلال بسیار کم و در حد میکرولیتر است. سه دسته اصلی این روش عبارتند از :

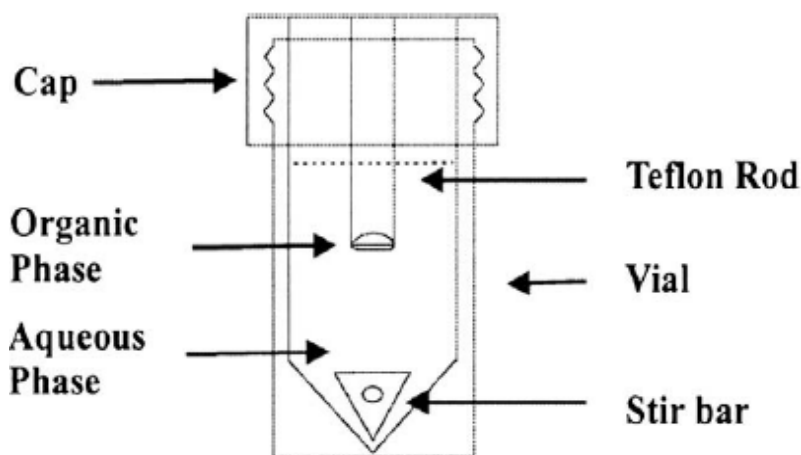
۱. میکرواستخراج قطره - منفرد^۲ (SDME)
۲. میکرواستخراج مایع- مایع پخشی^۳ (DLLME)
۳. میکرواستخراج فاز مایع با رشته تو خالی^۴ (HF-LPME)

1 -Liquid-Phase Microextraction
 2 -Single-drop Microextraction
 3 -Dispersive Liquid -Liquid Microextraction
 4- Hollow-Fiber Liquid Phase Microextraction

۱-۲-۳-۱ میکرواستخراج قطره- منفرد (SDME):

میکرواستخراج قطره- منفرد، یکی از روش های میکرواستخراج فاز مایع است که در آن حلال استخراج یک قطره منفرد است. در این روش از ۱ تا ۳ میکرولیتر حلال آلی در نوک یک میکروسرنج استفاده می شود که بعد از عمل استخراج ، قطره به درون سرنج کشیده می شود و به دستگاه تجزیه ای برای آنالیز تزریق می شود.

جی نات^۱ و کنت ول^۲ برای اولین بار در سال ۱۹۹۶، استفاده از این روش را که به وسیله ۸ میکرولیتر حلال آلی آویزان در انتهای یک میله تفلونی در نمونه ای که در حال به هم خوردن بود، گزارش کردند. بعد از استخراج، قطره حلال از انتهای میله تفلونی توسط میکروسرنج جدا می شود و به دستگاه تجزیه ای تزریق می شود. شکل (۱-۱) سیستم میکرو استخراج قطره - منفرد، با استفاده از میله تفلونی را نشان می دهد.[۴]

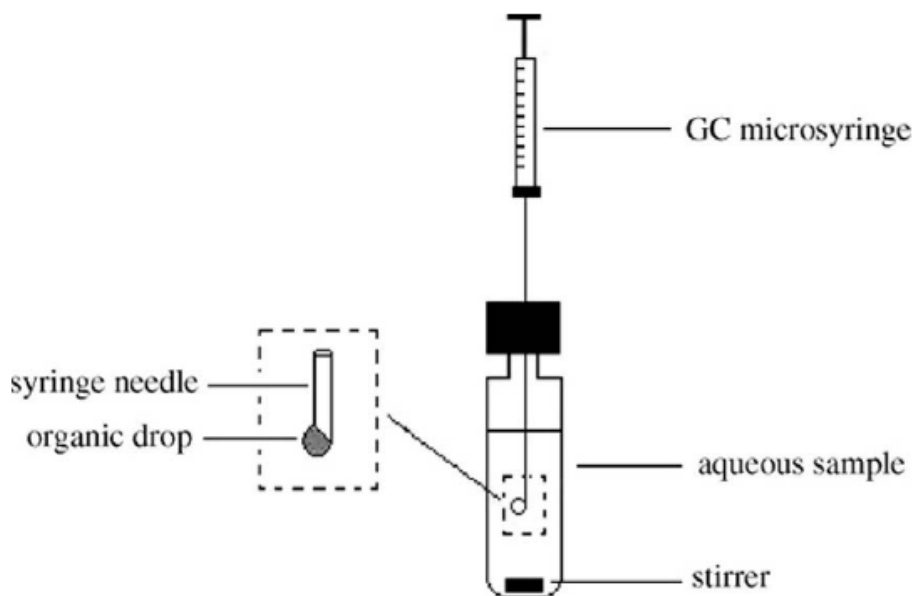


شکل (۱-۱): سیستم میکرواستخراج قطره- منفرد که توسط جی نات و کنت ول گزارش شد.

1 -Jeannot
2 -Cantwell

بعضی اصلاحات توسط هی^۱ و لی^۲ روی روش گزارش شده اول انجام گرفت. در نوع دیگر میکرواستخراج قطره- منفرد، میله تفلونی توسط میکروسرنج جایگزین شد. ۱ میکرولیتر قطره حلال استخراج غیر قابل امتزاج با محلول آبی از انتهای سوزن میکروسرنج در نمونه غوطه ور می شود. بعد از استخراج ، فاز آلی به درون میکروسرنج کشیده می شود و برای آنالیز به دستگاه GC تزریق میشود. [۵]

میکرو استخراج قطره- منفرد برای جفت شدن با روش های دستگاهی مختلف مانند کروماتوگرافی گازی و مایع (GC & HPLC)، اسپکتروسکوپی جذب اتمی (AAS) و اسپکتروسکوپی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القائی (ICP) مناسب است.



شکل (۱-۲): سیستم میکرو استخراج قطره- منفرد با استفاده از یک میکروسرنج

بعضی از مزایای SDME به شرح زیر است:

۱. تکنیک ارزانی است.

۲. به ابزارهای ساده ای نیاز دارد.

۳. عملکرد آن آسان است.

1 -He

2 -Lee

۴. مصرف بسیار کم حلال که روش را به عنوان یک روش سبز آماده سازی نمونه معرفی می کند. با وجود مزایای مطرح شده در بالا، ناپایداری قطره، سطح تماس کم قطره و سرعت کم استخراج، معایب روش است. [۶]

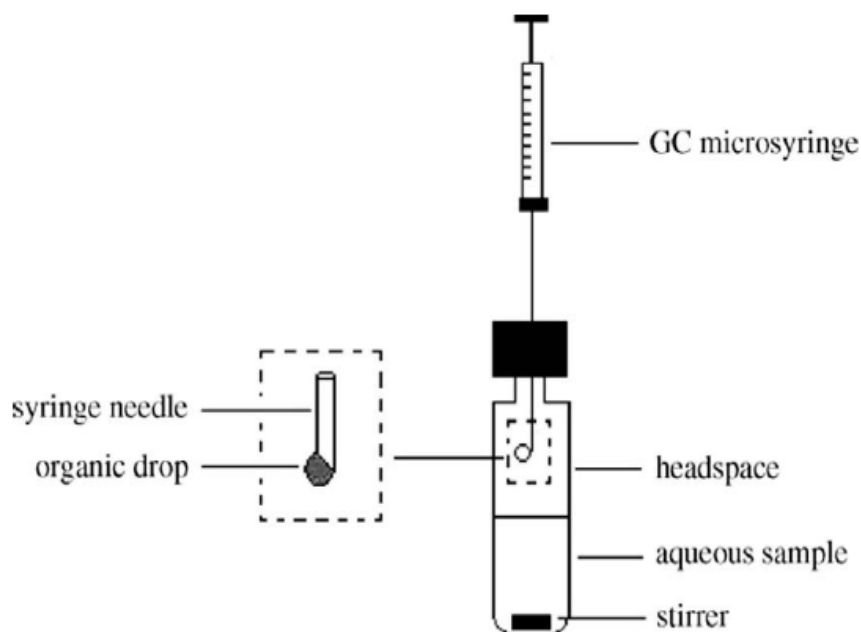
میکرواستخراج قطره - منفرد در دو رویکرد اصلی می تواند استفاده شود:

۱. میکرواستخراج قطره - منفرد - غوطه وری مستقیم^(۱) (DI-SDME)

در این روش قطره حلال که با آب امتزاج ناپذیر است به طور مستقیم در نمونه آبی معلق می شود. از این روش در آنالیز آنالیت های غیر قطبی استفاده می شود.

۲. میکرو استخراج قطره - منفرد - فضای بالا^(۲) (HS-SDME)

در میکرو استخراج قطره - منفرد - فضای بالا، قطره حلال در سطح بالای محلول نمونه یا در یک جریان هوای حاوی بخارات نمونه قرار می گیرد. این روش برای استخراج آنالیت های فرار و دارای فشار بخار بالا استفاده می شود.



شکل (۱-۳): روش SDME فضای بالا

1 -Direct immersion-SDME

2 -Headspace-SDME

سرعت و دقت هر دو روش مطرح شده مشابه است، اما HS-SDME دارای مزیت تنوع بیشتر در انتخاب حلال است و تعداد روش های تجزیه ای که می تواند با این تکنیک جفت شوند بیشتر هستند.

۱-۳-۲ میکرواستخراج مایع - مایع پخشی (DLLME):

میکرواستخراج مایع - مایع پخشی، مد جدید میکرواستخراج فاز مایع است که توسط دکتر اسدی و همکارانش در سال ۲۰۰۶ با تعیین هیدروکربن های چند حلقه ای آروماتیک، در نمونه های آبی با استفاده از کروماتوگرافی گازی-آشکارساز یونش شعله ای (GC-FID) معرفی شد. [۷] DLLME یک سیستم حلال شامل محلول نمونه آبی، حلال استخراج^۱ و حلال پخش کننده^۲ است.

حلال استخراج با محلول نمونه آبی باید امتزاج ناپذیر باشد و حلال پخش کننده در هر دو حلال استخراج و محلول نمونه باید قابل حل باشد. در میکرواستخراج مایع - مایع پخشی ۵ تا ۱۰ میلی لیتر محلول نمونه در یک لوله آزمایش با ته مخروطی شکل قرار می گیرد، سپس حجم بهینه حلال استخراج (μl) و حلال پخش کننده (ml) با هم مخلوط می شوند و مخلوط این حلال ها به سرعت به محلول نمونه تزریق می شود. بعد از تزریق مخلوط حلال ها یک سوسپانسیون ابری (کدر) پایدار و شامل قطرات بسیار ریز حلال استخراج شکل می گیرد که به آسانی می تواند جداسازی و سانتریفیوژ شود (شکل ۱-۴). فاز آبی دور ریخته می شود و فاز آلی ته نشین شده با استفاده از یک میکروسرنج به دستگاه تجزیه ای برای آنالیز منتقل می شود.

نقش حلال پخش کننده در DLLME، کمک به تشکیل قطرات بسیار ریز حلال استخراج است که این امر منجر به افزایش سطح تماس بین آنالیت و قطرات حلال استخراج می شود و فرایند انتقال جرم آنالیت از فاز آبی به فاز آلی را سرعت می بخشد. از مزایای این روش می توان به موارد زیر اشاره کرد:

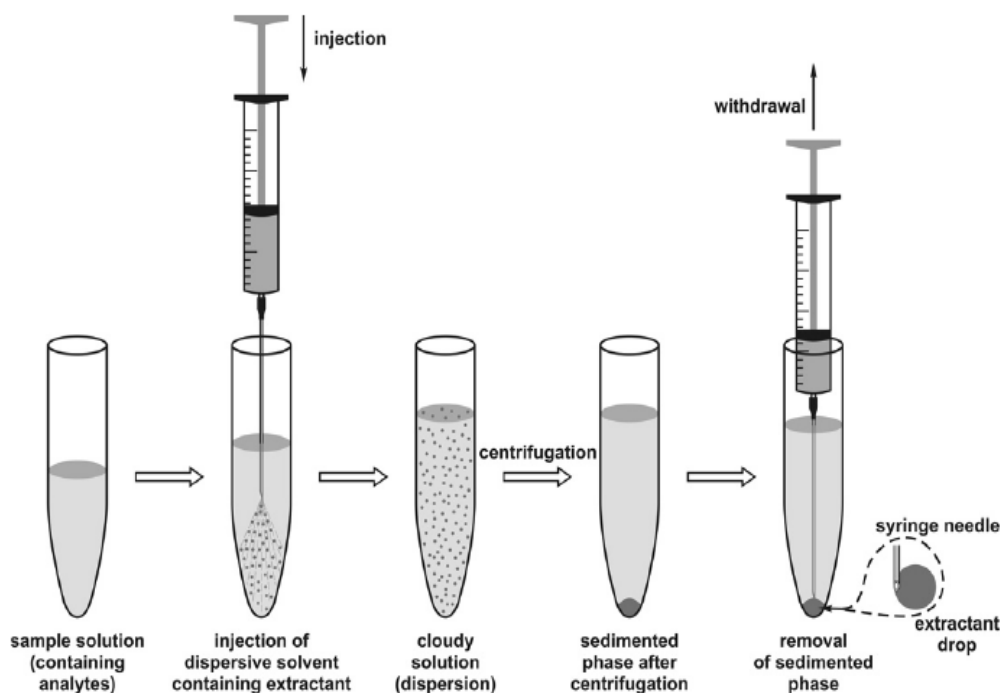
۱. ساده، سریع و ارزان

۲. فاکتور پیش تغلیظ بالا

1 -Extraction solvent

2 -Dispersive solvent

۳. بازده بالا آنالیت
۴. نیاز به حجم کم نمونه
۵. کمترین حجم حلال آلی سمی (μl) استفاده می شود.
۶. به راحتی با روش های دستگاهی جفت می شود.
۷. زمان استخراج کوتاه

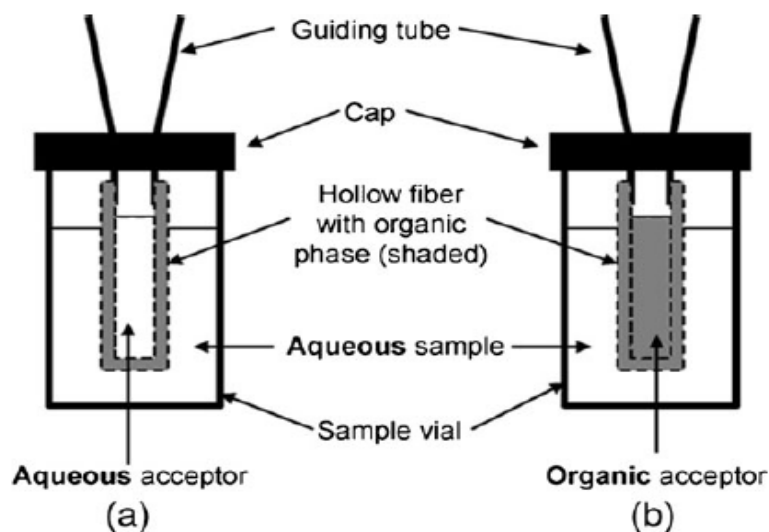


شکل (۱-۴): مراحل میکرواستخراج مایع-مایع پخشی

عیب عمده روش میکرواستخراج پخشی مایع-مایع این است که روش استخراج گزینش پذیر نیست و اغلب احتمال هم استخراجی تداخل کننده ها و مزاحم ها از ماتریکس وجود دارد. به ویژه در تعیین مقادیر ناچیز آنالیت ها در یک نمونه با بافت پیچیده (مثل خاک). به این علت است که بیشتر کاربردهای ارائه شده برای DLLME روی نمونه های آبی گزارش شده است.

۱-۳-۲-۳ میکرواستخراج فاز مایع با رشته توخالی (HF-LPME):

یک روش برای میکرواستخراج فاز مایع، با استفاده از غشاهای رشته (فیبر) توخالی در سال ۱۹۹۹ توسط پدرسِن - بژرگارد^۱ توسعه پیدا کرد. [۸] این تکنیک بر اساس استفاده از فیبرهای توخالی، که نوعاً از جنس پلی پروپیلن هستند، می باشد. این شکل از میکرواستخراج فاز مایع شامل یک فاز دهنده^۲ (نمونه)، یک فاز گیرنده^۳ (در منافذ رشته توخالی) و رشته توخالی که بین آنهاست، می باشد. منافذ غشا رشته توخالی با حلال آغشته می شود و سیستم، غشاء مایع حفاظت شده^۴ نامیده می شود. این ساختار به دو صورت استفاده می شود؛ دو فاز و سه فاز. در سیستم دو فاز، فاز دهنده آبی و فاز گیرنده آلی است و منافذ رشته توخالی با حلال آلی آغشته شده اند. اما در سیستم سه فاز، فاز دهنده و گیرنده هر دو آبی هستند و منافذ رشته توخالی توسط حلال آلی پر شده اند. حلال آلی که منافذ را پر می کند امتزاج ناپذیر با آب است و با فاز گیرنده آلی می تواند یکسان یا متفاوت باشد. شکل (۱-۵) سیستم دو فاز و سه فاز میکرواستخراج فاز مایع با رشته تو خالی را نشان می دهد.



شکل (۱-۵): (a) سیستم سه فاز، (b) سیستم دو فاز

- 1 -Pedersen-Bjergaard
- 2 -Donor phase
- 3 -Acceptor phase
- 4 -Supporting fiber membrane

۴-۱ شیمی سبز^۱

با پیشرفت صنعت، آلودگی محیطی که توسط مواد شیمیایی ایجاد می شود روز به روز بیشتر می شود و سلامتی انسان را به خطر انداخته است. بنابراین امروزه حذف یا کاهش اثرات منفی ناشی از فرایندهای شیمیایی و نیز کاهش انتشار مواد خطرناک بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از جمله کارهایی که در این زمینه می تواند انجام پذیرد، مواد جایگزینی است که آلاینده‌گی و سمیت کمتری دارند و به راحتی بازیافت شوند.

بیشتر واکنش‌های شیمیایی در حلال‌ها انجام می شود و بیشتر دانش ما در شیمی براساس رفتار مولکول‌ها در فاز حلال در حلال‌های مولکولی است که اغلب این حلال‌ها سمی و آتشگیرند. [۹]

یکی از نکته‌های مهم و تعیین کننده در علم تجزیه معرفی شیمی سبز در ارزیابی روش‌های تجزیه ای است. بعضی از اصول شیمی سبز مانند جلوگیری از تولید مواد زائد، استفاده از حلال‌های ایمن و غیر سمی و توسعه روش‌های کوچک شده (مینیاتوری شده) است که مستقیماً به تکنیک‌های به وجود آمده برای آنالیز آنالیت‌های جداسازی شده، مرتبط است. بنابراین استفاده از حلال‌های غیر سمی و غیر آتشگیر مانند مایعات یونی^۲ در سال‌های اخیر توجهات بسیاری را به خود جلب کرده است و انتظار می رود آینده بسیار روشنی در شیمی سبز داشته باشد. [۱۰]

۵-۱ مایعات یونی (ILs):

مایع یونی (IL)، نمکی در حالت مایع است. مایعات یونی نمک‌هایی هستند که نقطه ذوب پایینتری از دماهای معمولی مثل 100°C دارند. اگرچه مایعات معمولی مانند آب یا بنزین عمدتاً از مولکول‌های خنثی از نظر الکتریکی تشکیل شده اند، مایع یونی بیشتر از یون‌ها و زوج یون تشکیل شده اند. این مواد به طور گوناگونی نام گذاری می شوند؛ الکترولیت‌های مایع، یون‌های ذوب شده، یون سیال، نمک‌های جوش خورده، نمک‌های مایع یا یون‌های شیشه‌ای. [۱۱]

1 -Green Chemistry

2 -Ionic Liquids