



مطالعه اسپکتروفتومتری ثابت تشکیل کمپلکس یون‌های Ni^{2+} ، Cd^{2+} و Mn^{2+} با ترکیب ۱و ۲- بیس [O-N-متیلیدین آمینو-۲-تیول-۱و ۳و ۴-تایو دی آزول-۵-ایل) فنوکسی] اتان
و پیش تغلیظ مقادیر ناچیز مس با روش میکرو استخراج مایع - مایع
پخششی

چکیده

در بخش اول، روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی برای استخراج و اندازه گیری مس (II) با روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله به کار برده شد از دی تیزون به عنوان عامل کمپلکس کننده و استونیتریل به عنوان حلال پخش کننده و تتراکلرید کربن به عنوان حلال استخراج کننده استفاده شد. پارامترهای مؤثر بر بازده استخراج مانند pH محلول آبی، غلظت لیگاند، نوع و حجم حلال پخش کننده و استخراج کننده، غلظت نمک و زمان استخراج بهینه شد. تحت شرایط بهینه منحنی کالیبراسیون در محدوده 900 ng/mL - 200 بصورت خطی و با ضریب تعیین 0.998 گزارش شد. حد تشخیص 94 ng/mL و دقت نسبی روش برای تکرار 10 اندازه گیری با غلظت 300 ng/mL مس، برابر $4/58\%$ بدست آمد. در این کار فاکتور تغلیظ روش 333 حاصل شد. این روش به طور موفقیت آمیزی برای تعیین مس (II) در نمونه آب‌های طبیعی بکار برده شد.

در بخش دوم، مطالعه اسپکتروفتومتری برای تعیین ثابت تشکیل کمپلکس یون‌های Cu^{2+} ، Cd^{2+} ، Ni^{2+} و Mn^{2+} با ترکیب تازه سنتز شده 201 - بیس [O- N-متیلیدین آمینو-2-تیول-1 و 3 و 4-تایو دی آزل-5-ایل(فنوکسی)] اتان (به عنوان لیگاند) در محیط استونیتریل انجام گرفت. استوکیومتری و ثابت تشکیل این کمپلکس‌ها در ناحیه UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. داده های اسپکتروفتومتری با استفاده از برنامه‌ای بر مبنای مدل معین در محیط Matlab ارزیابی و تحلیل شدند. پروفایل‌های غلظتی و طیفی برای گونه‌های مختلف ارائه شد. انتخاب مدل شیمیایی، بر مبنای پروفایل‌های غلظتی و طیفی و خطای باقیمانده حاصل از برنامه، و نیز اطلاعات ما درباره توانایی تشکیل کمپلکس این ترکیب به عنوان لیگاند انجام گرفت. استوکیومتری یون‌های Ni^{2+} و Cd^{2+} با لیگاند مورد نظر به ترتیب $1:2$ و $2:1$ و برای یون Mn^{2+} بصورت $1:1$ ، و $2:1$ گزارش شد.

فهرست مطالب

عناوین

فصل اول : مقدمه

صفحه

۱	۱-۱ اصول میکرو استخراج مایع - مایع پخشی
۲	۱-۲ روابط تئوری میکرو استخراج مایع - مایع پخشی
۳	۱-۳ پارامترهای موثر بر بازده استخراج
۳	۱-۳-۱ انتخاب حلال استخراج کننده
۳	۱-۳-۲ انتخاب حلال پخش کننده
۳	۱-۳-۳ اثر حجم حلال استخراج کننده
۴	۱-۳-۴ اثر حجم حلال پخش کننده
۴	۱-۳-۵ اثر زمان استخراج
۴	۱-۳-۶ اثر افزایش نمک
۴	۱-۴ کاربرد میکرو استخراج مایع - مایع پخشی
۵	۱-۵ فلزات سنگین
۵	۱-۵-۱ کادمیم
۵	۱-۵-۲ نیکل
۶	۱-۵-۳ منگنز
۷	۱-۵-۴ مس
۷	۱-۶ دی تیزون
۸	۱-۷ تایو دی آزول ها
۹	۱-۸ باز شیف ها
۱۰	۱-۹ ثابت تشکیل کمپلکس ها
۱۰	۱-۱۰ اسپکتروفتومتری
۱۱	۱-۱۱ کمومتریکس

۱۲	۱۲-۱ تحلیل بر اساس مدل
۱۲	۱-۱۲-۱ پروفایل غلظتی
۱۳	۲-۱۲-۱ برازش
۱۴	۱-۲-۱۲-۱ الگوریتم نیوتن-گوس
۱۶	۲-۲-۱۲-۱ الگوریتم نیوتن رافسون
۱۹	۱۳-۱ روش های بهینه سازی
۱۹	۱-۱۳-۱ روش تغییر یک عامل در زمان
۱۹	۲-۱۳-۱ طرح آزمایش آماری
۲۰	۱-۲-۱۳-۱ طرح باکس - بنکن

فصل دوم: تاریخچه

۲۱	۱-۲ مروری بر میکرو استخراج مایع - مایع پخشی
۲۵	۲-۲ مروری بر مطالعات تشکیل کمپلکس ترکیبات تایو دی آزول
۲۶	۲-۲ مروری بر مطالعات تشکیل کمپلکس ترکیبات باز شیف

فصل سوم: عملیات تجربی

۱-۳	بخش اول : میکرو استخراج مایع - مایع پخشی برای پیش تغلیظ مقادیر ناچیز مس
۱-۳-۱	تهیه ی محلول ها
۲-۱-۳	دستگاه ها
۳-۱-۳	روش کار میکرو استخراج مایع - مایع پخشی
۲-۳	بخش دوم: تعیین اسپکتروفتومتری ثابت های تشکیل کمپلکس یون های Cd^{2+} ، Cu^{2+} ، Ni^{2+} و Mn^{2+} با ترکیب شده ۱ و ۲- بیس [O-(N-متیلیدین آمینو-۲-تیول-۱ و ۳ و ۴-تایو دی آزول-۵-یل) فنوکسی] اتان
۱-۲-۳	مواد شیمیایی

- - - ترکیب ۱ و ۲- بیس [O-(N-متیلیدین آمینو-۲-تیول-۱ و ۳ و ۴-تایو دی آزول-۵-یل) فنوکسی] اتان

۲-۱-۲-۳ سایر واکنشگرها

۲-۲-۳ دستگاه ها و نرم افزارهای مورد استفاده

۳-۲-۳ روش کار

- - - انتخاب حلال مناسب برای لیگاند

- - - تیتراسیون اسپکتروفوتومتری لیگاند ۱ و ۲- بیس [O- N-متیلیدین آمینو-۲-تیول-۱ و ۳ و ۴-تایو دی

آزول-۵-ایل) فنوکسی] اتان با یون فلزات Cd^{2+} ، Cu^{2+} ، Ni^{2+} و Mn^{2+}

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

- ۳۷ ۱-۴ بخش اول: نتایج میکرواستخراج مایع - مایع پخشی برای پیش تغلیظ مقادیر ناچیز مس
- ۳۷ ۱-۴ تعیین گستره خطی دستگاه جذب اتمی شعله
- ۳۷ ۲-۱-۴ بررسی عوامل موثر بر استخراج
- ۳۸ ۱-۲-۱-۴ روش یک متغیر در زمان
- ۳۸ ۱-۲-۱-۴ بررسی اثر pH
- ۳۹ ۲-۱-۲-۱-۴ بررسی اثر غلظت لیگاند
- ۴۰ ۳-۱-۲-۱-۴ بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده
- ۴۱ ۴-۱-۲-۱-۴ بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده
- ۴۲ ۵-۱-۲-۱-۴ اثر نوع حلال پخش کننده
- ۴۳ ۶-۱-۲-۱-۴ اثر حجم حلال پخش کننده
- ۴۴ ۷-۱-۲-۱-۴ اثر نمک
- ۴۵ ۸-۱-۲-۱-۴ اثر زمان استخراج
- ۴۶ ۲-۲-۱-۴ روش Box - Benhken
- ۴۸ ۱-۲-۲-۱-۴ تعیین عوامل تأثیر گذار بر استخراج مس
- ۴۹ ۲-۲-۲-۱-۴ اثرات اصلی
- ۵۰ ۳-۲-۲-۱-۴ ارائه مدل مناسب استخراج مس
- ۵۱ ۴-۲-۲-۱-۴ بهینه سازی توسط طرح آزمایش آماری
- ۵۲ ۵-۲-۲-۱-۴ بررسی باقیمانده ها
- ۵۴ ۴-۱-۴ ارقام شایستگی روش
- ۵۷ ۵-۱-۴ اندازه گیری مس در نمونه های حقیقی
- ۵۸ ۳-۱-۴ بررسی اثر مزاحمت ها

۵۹	۴-۱-۶ نتیجه گیری
۶۰	۴-۲ بخش دوم : مطالعه اسپکتروفتومتری ثابت‌های تشکیل کمپلکس یون‌های Mn^{2+} و Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Cd^{2+} با ترکیب ۱ و ۲- بیس [O- N-متیلیدین آمینو-۲-تیول-۱ و ۳ و ۴-تایو دی آزول-۵-ایل) فنوکسی] اتان
۶۰	۴-۲-۱ طیف‌های جذبی حاصل از تیتراسیون‌های اسپکتروفتومتری
۶۴	۴-۲-۲ پروفایل طیفی و غلظتی
۶۸	۴-۲-۳ مقادیر ثابت‌های پایداری محاسبه شده
۶۹	۴-۲-۴ بحث و بررسی

مراجع

فهرست جدول‌ها

۲۳	جدول (۱-۲) مروری بر موارد میکرو استخراج مایع - مایع پخشی در سال‌های ۲۰۰۸ تا ۲۰۱۰
۲۶	جدول (۲-۲): مقادیر ثابت پایداری کمپلکس‌های Ni(II) و Cu(II) با لیگاند (AZM)
۲۶	جدول (۳-۲): نام لیگاندهای باز شیف و بنزو تایوزولین به کار برده شده
۲۸	جدول (۴-۲): نام قراردادی لیگاندهای به کار برده شده
۲۸	جدول (۵-۲): نام لیگاندهای به کار برده شده
۳۲	جدول (۱-۳): شرایط دستگامی به کار رفته برای اندازه گیری مس
۳۳	جدول (۲-۳): ویژگی‌های ترکیب ۱ و ۲- بیس [O- N-متیلیدین آمینو-۲-تیول-۱ و ۳ و ۴-تایو دی آزول-۵-ایل) فنوکسی] اتان
۳۴	جدول (۳-۳): لیست نمک‌های مورد استفاده به همراه جرم مولی آن‌ها
۲۴	جدول (۱-۴): اثر نوع حلال پخش کننده بر راندمان استخراج
۴۷	جدول (۲-۴): طرح عاملی در طرح باکس - بنکن برای استخراج مس
۴۷	جدول (۳-۴): آزمایش‌های بهینه سازی انجام شده مطابق طرح باکس - بنکن
۴۹	جدول (۴-۴): پارامترهای آماری برای طرح باکس - بنکن در استخراج مس
۵۱	جدول (۵-۴): تحلیل واریانس برای مدل پیشنهادی در استخراج مس
۳۵	جدول (۶-۴): مقایسه دو روش یک متغیر در زمان و باکس - بنکن
۵۵	جدول (۷-۴): نتایج به دست آمده برای حد تشخیص

- ۵۶ جدول(۴-۸): نتایج به دست آمده برای دقت روش
- ۶۵ جدول(۴-۹): ارقام شایستگی روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی
- ۷۵ جدول(۴-۱۰): استخراج و اندازه گیری مس در نمونه های حقیقی
- ۸۵ جدول(۴-۱۰): اثر یون مزاحم روی میزان استخراج مس
- ۶۸ جدول (۴-۹): نتایج محاسبات ثابت تشکیل کمپلکس ها

فهرست شکل ها

- ۲ شکل (۱-۱): نمایی از روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی
- ۸ شکل (۲-۱) شمایی از ساختار لیگاند دی تیزون
- ۹ شکل (۳-۱) ساختار ایزومرهای مختلف تایو دی آزول ها
- ۹ شکل(۴-۱): ساختار عمومی بازشیف ها
- شکل(۵-۱): نمونه ای از واکنش های تهیه بازشیف ها
- ۱۶ شکل (۶-۱): نمودار الگوریتم نیوتن-گوس (p: پارامتر، I(p): باقی مانده ها، mp: پارامتر مارکوات، SSQ: مجموع مربعات، δp : بردار جابجایی)
- ۲۱ شکل(۷-۱): طرح باکس - بنکن
- ۳۳ شکل (۱-۳): ساختمان باز ترکیب ۱و ۲- بیس [O -N-متیلیدین آمینو-۲-تیول-۱و ۳و ۴-تایو دی آزول-۵- ایل(فنوکسی) اتان
- ۳۷ شکل (۴-۱): نمودار گستره خطی دستگاه
- ۳۹ شکل (۲-۴): اثر pH بر میزان استخراج کمپلکس مس، در شرایط: غلظت لیگاند ۵/۱ میلی گرم بر لیتر و غلظت مس در محلول آبی ۰/۳۰۰ میلی گرم بر لیتر و حجم حلال استخراج کننده و پخش کننده به ترتیب ۲۷۰ میکرولیتر و ۱/۵۰ میلی لیتر
- ۴۰ شکل (۳-۴): اثر غلظت لیگاند بر میزان استخراج کمپلکس مس، در شرایط: pH برابر ۶/۵۰ و غلظت مس در محلول آبی ۰/۳ میلی گرم بر لیتر و حجم حلال استخراج کننده و پخش کننده به ترتیب ۲۷۰ میکرولیتر و ۱/۵۰ میلی لیتر
- ۴۱ شکل (۴-۴) اثر حجم حلال استخراج کننده بر میزان استخراج کمپلکس مس، در شرایط: pH برابر ۶/۵۰، غلظت مس در محلول آبی ۰/۳۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند ۲۵/۶ میلی گرم بر لیتر، حجم حلال پخش کننده

۱/۵۰ میلی لیتر

شکل (۴-۵): اثر حجم حلال پخش کننده بر میزان استخراج کمپلکس مس، در شرایط: pH برابر ۶/۵۰، غلظت مس ۴۳ در محلول آبی ۰/۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند ۲۵/۶ میلی گرم بر لیتر، حجم حلال استخراج کننده ۱۵۰ میکرو لیتر

شکل (۴-۶): تاثیر غلظت نمک بر میزان استخراج کمپلکس مس، در شرایط pH برابر ۶/۵۰، غلظت مس در محلول آبی ۰/۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند ۲۵/۶ میلی گرم بر لیتر، حجم حلال استخراج کننده و پخش کننده به ترتیب ۱۵۰ میکرو لیتر و ۲/۰۰ میلی لیتر

شکل (۴-۷): تاثیر زمان استخراج بر میزان استخراج کمپلکس مس، در شرایط pH برابر ۶/۵۰، غلظت مس در محلول آبی ۰/۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت لیگاند ۲۵/۶ میلی گرم بر لیتر، حجم حلال استخراج کننده و پخش کننده به ترتیب ۱۵۰ میکرو لیتر و ۲/۰۰ میلی لیتر

شکل (۴-۸): نمودار اثرات اصلی برای پاسخ راندمان استخراج مس

شکل (۴-۹): نمودار باقیمانده ها برای پاسخ استخراج مس

شکل (۴-۱۰): نمودار پیش بینی شده برای پاسخ استخراج مس

شکل (۴-۱۱): نمودار کالیبراسیون یون مس

شکل (۴-۱۲): طیف جذبی تیتراسیون لیگاند ($2/00 \times 10^{-5} M$) با یون Cd^{2+} ($1/00 \times 10^{-3} M$) در استونیتریل. (حجم Cd^{2+} افزوده شده (μl): ۰، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰، ۳۶، ۴۲، ۴۸، ۵۴، ۶۰، ۶۶، ۷۲، ۷۸، ۸۴، ۹۰، ۹۶، ۱۰۲، ۱۰۸، ۱۱۴، ۱۲۰، ۱۳۲، ۱۴۲، ۱۵۰، ۱۶۲، ۱۷۲، ۱۸۰)

شکل (۴-۱۳): طیف جذبی تیتراسیون لیگاند ($2/0 \times 10^{-5} M$) با یون Ni^{2+} ($1/0 \times 10^{-3} M$) در استونیتریل. (حجم Ni^{2+} افزوده شده (μl): ۰، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰، ۳۶، ۴۲، ۴۸، ۵۴، ۶۰، ۶۶، ۷۲، ۷۸، ۸۴، ۹۰، ۹۶، ۱۰۲، ۱۰۸، ۱۱۴، ۱۲۰، ۱۳۲، ۱۴۲، ۱۵۰، ۱۶۲، ۱۷۲، ۱۸۰)

شکل (۴-۱۴): طیف جذبی تیتراسیون لیگاند ($2 \times 10^{-5} M$) با یون Mn^{2+} ($1/0 \times 10^{-3} M$) در استونیتریل. (حجم Mn^{2+} افزوده شده (μl): ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۲۰، ۱۳۰، ۱۴۰، ۱۵۰، ۱۶۰، ۱۷۰، ۱۸۰)

شکل (۴-۱۵): طیف جذبی تیتراسیون لیگاند ($2 \times 10^{-5} M$) با یون Cu^{2+} ($1/0 \times 10^{-3} M$) در استونیتریل. (حجم Cu^{2+} افزوده شده (μl): ۰، ۶، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰، ۳۶، ۴۲، ۴۸، ۵۴، ۶۰، ۶۶، ۷۲، ۷۸، ۸۴، ۹۰، ۹۶، ۱۰۲)

- ۶۳ شکل(۴-۱۶): نمودار نسبت مولی - جذب یون Cd^{2+} با لیگاند در طول موج $305nm$
- ۶۳ شکل (۴-۱۷): نمودار نسبت مولی - جذب یون Ni^{2+} با لیگاند در طول موج $300nm$
- ۶۴ شکل (۴-۱۸): نمودار نسبت مولی - جذب یون Mn^{2+} با لیگاند در طول موج $312nm$
- ۶۵ شکل (۴-۱۹): پروفایل غلظتی مربوط به تیتراسیون لیگاند با یون Cd^{2+} ($0/001M$) در استونیتریل
- ۶۵ شکل(۴-۲۰): پروفایل طیفی مربوط به تیتراسیون لیگاند با یون Cd^{2+} ($0/001M$) در استونیتریل
- ۶۶ شکل(۴-۲۱): پروفایل غلظتی مربوط به تیتراسیون لیگاند با یون Ni^{2+} ($0/001M$) در استونیتریل
- ۶۶ شکل(۴-۲۲): پروفایل طیفی مربوط به تیتراسیون لیگاند با یون Ni^{2+} ($0/001M$) در استونیتریل
- ۶۷ شکل(۴-۲۳): پروفایل غلظتی مربوط به تیتراسیون لیگاند با یون Mn^{2+} ($0/001M$) در استونیتریل
- ۶۷ شکل(۴-۲۴): پروفایل طیفی مربوط به تیتراسیون لیگاند با یون Mn^{2+} ($0/001M$) در استونیتریل

فصل اول

مقدمه

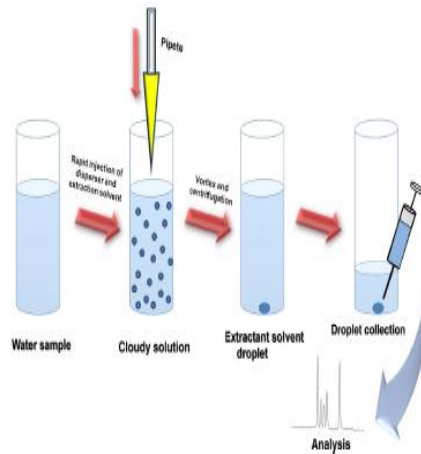
۱- اصول میکرو استخراج مایع - مایع پخشی

میکرو استخراج مایع - مایع^۱ پخشی یک روش آماده سازی نمونه است، که اولین بار در سال ۲۰۰۶ توسط دکتر اسدی و همکارانش معرفی شد [۲۹]. این روش بر اساس سیستم حلال سه جزئی است که در آن مخلوطی از حلال پخش کننده و حلال استخراج کننده توسط سرنگ به سرعت به درون نمونه آبی تزریق می شود. این مخلوط به آرامی تکان داده می شود و یک محلول ابری در لوله تشکیل می شود که شامل آب و حلال پخش کننده و حلال استخراج کننده است. در این مرحله به علت سطح تماس زیاد میان حلال استخراج کننده با نمونه آبی، زمان رسیدن به تعادل بسیار کوتاه است. بعد از سانتریفیوژ حلال استخراج کننده در ته لوله ته نشین می شود. فاز ته نشین شده توسط میکروسرنگ خارج شده و توسط روش مشخص اندازه گیری می شود [۱].

سادگی فرایند، سرعت بالا، هزینه کم، فاکتور تغلیظ بالا، بازده بالا و نیاز به حجم کمی از حلال الی از مزایای این روش است [۲]. میکرو استخراج مایع مایع پخشی در واقع یک نوع استخراج مایع - مایع مینیاتوری است، که در آن از حجم های میکرولیتری از حلال استخراج کننده استفاده می شود. اساس این روش، توزیع تعادلی آنالیت میان محلول نمونه و حلال استخراج کننده است. استخراج مایع - مایع پخشی تنها برای نمونه ها با قابلیت چربی دوستی بالا و متوسط قابل کاربرد است و برای نمونه های خنثی با اب دوستی بالا مناسب نیست [۳].

در شکل (۱-۱) شمایی از این روش نشان داده شده است [۱].

^۱ -Dispersive liquid liquid microextraction



شکل (۱-۱): نمایی از روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی

۱-۲ روابط تئوری میکرو استخراج مایع - مایع پخشی

فاکتور تغلیظ^۲ در این روش به صورت نسبت غلظت آنالیت در فاز ته نشین شده به غلظت آنالیت در نمونه است:

$$EF = \frac{C_{sed}}{C} \quad (1-1)$$

راندمان استخراج^۳ به صورت درصد کل آنالیت استخراج شده به فاز ته نشین شده است که از رابطه ی زیر بدست می آید [۳]:

$$ER = \frac{n_{sed}}{n} \times 100 = \frac{C_{sed} \cdot V_{sed}}{C \cdot V_{aq}} \times 100 \quad (2-1)$$

$$ER = \left(\frac{V_{sed}}{V_{aq}} \right) EF \times 100 \quad (3-1)$$

^۲ -Enrichment Factor

^۳ -Extraction Recovery

۱-۳ پارامترهای موثر بر بازده استخراج

۱-۳-۱ انتخاب حلال استخراج کننده

حلال استخراج کننده باید دارای شرایط زیر باشد:

۱- دانسیته^۱ بیشتری نسبت به آب داشته باشد، تا جداسازی آن از فاز آبی توسط سانتریفیوژ امکان پذیر باشد.

۲- قابلیت استخراج نمونه مورد نظر را داشته باشد.

۳- حلالیت کمی در آب داشته باشد.

معمولا از هیدروکربن های هالوژن دار به عنوان حلال استخراج کننده استفاده می کنند مانند کلروبنزن، تتراکلرید کربن، کلروفرم [۴].

۱-۳-۲ انتخاب حلال پخش کننده

حلال پخش کننده باید در حلال استخراج کننده و آب امتزاج پذیر باشد تا بتواند حلال استخراج کننده را به صورت ذرات ریز در فاز آبی پخش کند و محلول ابری تشکیل شود. در آن حالت مساحت سطح میان حلال استخراج کننده و فاز آبی بی نهایت بزرگ است و بازده استخراج افزایش می یابد. معمولا از اتانول، متانول، استونیتریل و استون به عنوان حلال پخش کننده استفاده می کنند [۵].

۱-۳-۳ اثر حجم حلال استخراج کننده

با افزایش حجم حلال استخراج کننده، حجم فاز آلی ته نشین شده افزایش می یابد و در نتیجه غلظت آنالیت مورد نظر در فاز آلی کاهش می یابد و منجر به کاهش فاکتور تغلیظ می شود [۶].

۱-۳-۴ اثر حجم حلال پخش کننده

حجم حلال پخش کننده بر تشکیل محلول ابری و درجه^۲ پخش شدن حلال استخراج کننده در فاز آبی و نهایتا بازده استخراج موثر است [۷].

۱-۳-۵ اثر زمان استخراج

زمان استخراج به عنوان فاصله زمانی میان تزریق مخلوط حلال پخش کننده و حلال استخراج کننده و شروع سانتریفیوژ تعریف می شود.

زمان بر روی بازده این نوع استخراج اثر کمی دارد. دلیل آن، این است که بعد از این که حلال استخراج کننده در محلول آبی پخش و محلول ابری تشکیل شد، مساحت سطح میان دو حلال زیاد است انتقال آنالیت از فاز آبی به فاز آلی خیلی سریع است و حالت تعادل به سرعت برقرار شده و در نتیجه زمان کوتاهی برای رسیدن به تعادل لازم است [۸].

۱-۳-۶ اثر افزایش نمک

با افزایش قدرت یونی، حلالیت آنالیت و حلال استخراج کننده در فاز آبی کاهش می یابد و حجم فاز آلی ته نشین شده زیاد شده و در نتیجه غلظت آنالیت مورد نظر و فاکتور تغلیظ کم می شود [۹].

۱-۴ کاربرد میکرو استخراج مایع - مایع پخشی

روش میکرو استخراج می تواند با روش های کروماتوگرافی گازی، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای و الکتروترمال و اسپکتروفوتومتری مرئی - فرابنفش همراه شود. در ضمن برای آنالیز باقیمانده های حشره کش ها، فلزات سنگین و غیره به کار می رود [۱].

۱-۵ فلزات سنگین

۱-۵-۱ کادمیم

کادمیم فلزی نرم، چکش خوار، سفید متمایل به آبی با عدد اتمی ۴۸ است. این فلز توسط دانشمندان آلمانی Hermann و Stromeyer به شکل ناخالصی کربنات روی کشف شد. میانگین غلظت آن در پوسته زمین ppm ۵۰/۰ - ۱۰/۰ است. متداولترین حالت اکسایش آن ۲+ است. کادمیم هشت ایزوتوپ دارد.

دو تا از آن ها به طور طبیعی رادیو اکتیو هستند. این فلز در ساخت باتری نیکل کادمیم، در آبکاری برای مقاومت در برابر خوردگی، در لیزر کادمیم هلیوم، در رنگ کاری و... کاربرد دارد. سولفید کادمیم به عنوان رنگ سبز و سلنید کادمیم به عنوان رنگ قرمز به کار می رود. اما از آن جا که این فلز سمی است و هنگام استفاده باید یک کرم محافظ برای جلوگیری از جذب آن بر روی پوست استفاده کرد. خطرناک ترین شکل مسمومیت توسط کادمیم، استنشاق و قورت دادن ذرات و ترکیبات حاوی کادمیم است. البته جذب کادمیم از ریه موثرتر از روده است. استنشاق بخارات حاوی کادمیم در مراحل ابتدایی منجر به تب و در مراحل پیشرفته منجر به ورم ریه و مرگ می شود. کشیدن تنباکو یک منبع مهم ایجاد مسمومیت توسط کادمیم در افراد است. [۱۰-۱۱].

۱-۵-۲ نیکل

نیکل، فلزی سفید متمایل به نقره ای، سخت و چکش خوار است یکی از ۴ عنصری است که در دمای نزدیک به دمای اتاق خاصیت مغناطیسی دارد. دمای کوری آن ۳۵۵ درجه سلسیوس است در دماهای بالاتر خاصیت مغناطیسی خود را از دست می دهد. این فلز ۵ ایزوتوپ پایدار دارد. نیکل در تهیه استیل ضد زنگ، باتری نخ گیتار و... به کار می رود. نیکل با فلزاتی مانند مس، کروم، آلومینیم، سرب، کبالت، نقره و طلا آلیاژ تولید می کند. در آزمایشگاه نیکل به عنوان کاتالیزور برای هیدروژن زدایی به کار می رود. Raney Nickel یک شکل خوب ریز شده ای از نیکل آلیاژ شده با آلومینیم است که گاز هیدروژن را جذب می کند. ذرات و گرد و غبارهای سولفید نیکل سرطان زا هستند. کربونیل نیکل $[Ni(CO)_4]$ گازی بینهایت سمی است یکی به علت سمیت فلز نیکل و دیگر به علت توانایی کربونیل برای رها کردن گاز مونوکسید کربن سمی، افراد حساس ممکن است نسبت به نیکل آلرژیک نشان دهند و ممکن است موجب تورم پوست آن ها شود [۱۰].

۱-۵-۳ منگنز

منگنز عنصری سخت، خیلی ترد، شکننده و نقره ای متمایل به خاکستری با عدد اتمی ۲۵ است. این فلز به حالت آزاد نیز در طبیعت یافت می شود. فلز منگنز و یون های متداول آن، پارامغناطیس هستند به سختی ذوب می شوند و به آسانی اکسید می شوند. به طور طبیعی منگنز یک ایزوتوپ پایدار دارد. متداولترین حالت های اکسایش آن، ۲+، ۳+، ۴+، ۶+ و ۷+ است. پایدارترین حالت اکسایش آن، ۲+ است. در ارگانسیم های زنده منگنز به کار رفته دارای عدد اکسایش ۲+ است. بدن انسان دارای ۱۰ mg منگنز است که در جگر و قلوه ذخیره شده است. در مغز انسان این فلز به صورت متالو پروتئین وجود دارد. سایر حالت های اکسایش برای بدن مضر هستند. ترکیبات این فلز نسبت به نیکل و مس کمتر سمی هستند. مقدار منگنز در بدن نباید از ۵ mg/L تجاوز کنند. مقدار زیاد این فلز در بدن موجب آسیب شدید به جگر و قلوه می شود. در سال ۲۰۰۵ یک تحقیق نشان داد بین استنشاق منگنز و آسیب به سیستم عصبی مرکزی ارتباط وجود دارد. منگنز به عنوان رنگدانه، در تهیه باطری و... به کار می رود. این فلز برای تولید استیل استفاده شده و موجب افزایش قدرت کششی آن می شود. این فلز برای آلیاژ کردن آلومینیوم به کار می رود. آلومینیوم حاوی ۱/۵٪ منگنز مقاومت زیادی در مقابل خوردگی دارد. ترکیبات آن به عنوان رنگدانه در رنگ کردن شیشه و سرامیک به کار می روند [۱۰].

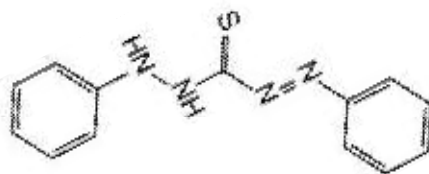
۱-۵-۴ مس

مس عنصری با رنگ مایل به قرمز، مقاوم، نرم و قابل مفتول شدن است و بعد از نقره دومین فلزی است که هدایت الکتریکی و حرارتی آن زیاد است [۱۱]. مس یکی از پرکاربردترین عناصر در صنایع می باشد. مس و آلیاژهای آن به طور وسیعی در ساختن وسایلی مانند لوله ها، مخازن، مبدل های حرارتی و وسایل الکتریکی مورد استفاده قرار می گیرد. به خاطر مقاومت در مقابل خوردگی در جو و محلول های آبی، مس را در معماری شبکه آب رسانی شهرها بکار می برند. همچنین در مراحل تصفیه آب شهری، برای جلوگیری از رشد جلبک ها در منابع آب از یک ماده دارای مس، به نام کات کبود استفاده می شود [۱۲ - ۱۳].

مس جزو گروه نسبتاً کوچکی از عناصر فلزی است که برای سلامتی انسان و رشد گیاهان ضروری است، به طوریکه نقش کاتالیزوری ترکیبات مس در بدن انسان، شناخته شده است. از طرفی مس برای خیلی از سیستم‌های بیولوژیکی سمی است. استنشاق گرد و غبار ترکیبات و املاح مس باعث پرخون شدن مخاط و سوراخ شدن جدار بینی می‌شود [۱۴ - ۱۵].

۱-۶ دی تیزون

دی تیزون ترکیب آلی دربرگیرنده گوگرد است. این ترکیب لیگاند خوبی است که با بسیاری از فلزات مانند سرب و جیوه کمپلکس تشکیل می‌دهد. این ترکیب در اثر واکنش فنیل هیدرازین با کربن دی سولفید و پتاسیم هیدروکسید ایجاد می‌شود. از دی تیزون در بیماران دیابتی نوع یک، برای تعیین قابل پیوند بودن جزایر لوزالمعده استفاده می‌کنند. این ترکیب در شکل (۱-۲) نشان داده شده است [۱۰].

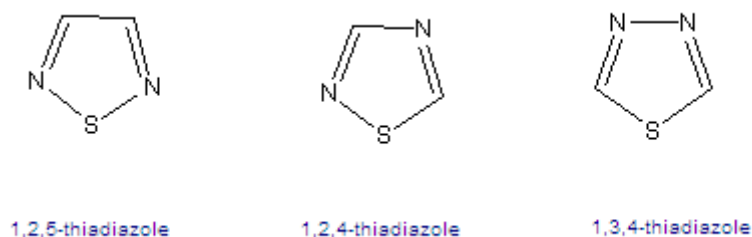


شکل (۱-۲) شمایی از ساختار لیگاند دی تیزون

۱-۷ تایو دی آزول ها

حلقه تایو دی آزول برحسب طرز قرار گرفتن گوگرد و دو اتم نیتروژن به هم دارای ایزومرهای، ۱ و ۲ و ۳ و ۴-تایو دی آزول، ۱ و ۲ و ۵-تایو دی آزول و ۱ و ۳ و ۴-تایو دی آزول می‌باشد. که ساختار آن‌ها در شکل (۱-۳) نمایش داده شده است.

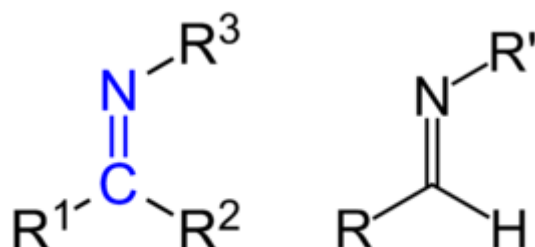
۱ و ۳ و ۴-تایو دی آزول، یک هتروسیکل آروماتیک، دارای یک اتم گوگرد و دو اتم نیتروژن در موقعیت ۳ و ۴ می باشد. بسیاری از مشتقات این ترکیب دارای اثرات ضد میکروبی، ضد قارچی، ضد انگلی هستند و برخی از آن ها در داروسازی اهمیت خاصی کسب نموده اند. همچنین ۱ و ۳ و ۴-تایو دی آزول ها را می توان در بعضی از مشتقات سولفونامید و بعضی ترکیبات آزو و نیز در ترکیبات ضد تابش خورشید مشاهده کرد. سنتز حلقه ۱ و ۳ و ۴-تایو دی آزول اولین بار توسط فوشین انجام شد. حلقه تایو دی آزول نسبت به اسید مقاوم است [۱۶].



شکل (۱-۳) ساختار ایزومرهای مختلف تایو دی آزول ها

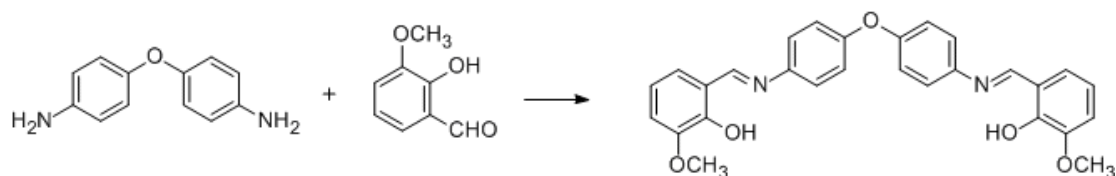
۱-۸ باز شیف ها

باز شیف ها ترکیباتی هستند که در ساختار آن ها حداقل یک گروه آزومتین $C=N$ وجود دارد. شکل (۱-۴) ساختار عمومی باز شیف ها را نشان می دهد.



شکل (۱-۴): ساختار عمومی بازشیف ها

از واکنش تراکمی بین یک ترکیب دارای گروه کربونیل، که معمولاً آلدهیدها و کتون های ساده و استخلاف شده می باشند، با آمین های نوع اول این ترکیبات ایمینی حاصل می شوند. نمونه ای از واکنش های تهیه باز شیف ها در شکل (۵-۱) نشان داده شده است. باز شیف اولین بار توسط شخصی به نام هوگوشیف در سال ۱۸۶۴ سنتز شدند.



شکل (۵-۱): نمونه ای از واکنش های تهیه بازشیف ها

باز شیف ها در صنایع دارویی، کشاورزی، پلاستیک و رنگ ها کاربرد دارند. هم چنین بعضی از آن ها به عنوان افزودنی در صنایع غذایی استفاده می شوند. از این ترکیبات به عنوان معرف در شیمی تجزیه نیز استفاده می شوند [۱۰].

۹-۱ ثابت تشکیل کمپلکس ها

ثابت های پایداری یا ثابت های تعادلی تشکیل کمپلکس، معیار های کمی مؤثری در تعیین میزان تمایل لیگاند به ایجاد کمپلکس با یون فلزی در محلول به شمار می آیند [۱۷]. این ثابت ها از عوامل اساسی در توسعه شیمی کوئوردیناسیون محلول ها محسوب می شوند. با پیشرفت شیمی کمپلکس های بزرگ حلقه و تلاش های تازه ای در جهت طراحی و تهیه لیگاند ها و کمپلکس هایی با پایداری زیاد انجام شده و امکان استفاده از لیگاندها و کمپلکس ها با پایداری بالا گسترش یافته است و از این رو تعیین ثابت های پایداری کمپلکس ها اهمیت ویژه ای یافت. با پیشرفت روش های کامپیوتری پردازش داده های تعادلی، می توان ثابت های تشکیل کمپلکس با لیگاند های چند دندانه ای و نیز سیستم های پیچیده تر را با سرعت و صحت

بیشتری تعیین کرد. روش های مختلفی برای تعیین ثابت های تشکیل کمپلکس ها وجود دارد که از میان آن ها به روش اسپکتروفوتومتری می پردازیم.

۱-۱۰ اسپکتروفوتومتری

به علت برهم کنش های ویژه فلز - لیگاند، کمپلکس های مختلف معمولاً طیف های جذبی متفاوت و منحصر به فردی در محدوده ۸۰۰ - ۲۵۰ نانومتر دارند [۱۸]، از این رو از بین روش های اسپکتروسکوپی، اسپکتروفوتومتری UV-Vis روش قدرتمندی برای مطالعه تعادل های تشکیل کمپلکس در محلول ها می باشد. اسپکتروفوتومتری روشی بسیار حساس هستند و به همین دلیل روش مناسبی برای مطالعه تعادل های شیمیایی در محلول ها می باشد، به ویژه وقتی اجزاء درگیر در تعادل شیمیایی پاسخ های طیفی مشخص و مجزایی داشته و غلظت آن ها به طور مستقیم قابل اندازه گیری باشد.

اما در بسیاری از موارد پاسخ های طیفی دو یا تعداد بیشتری گونه به صورت قابل ملاحظه ای همپوشانی کرده و آنالیز آن ها به سادگی میسر نیست [۱۹]. با استفاده از ثبت اطلاعات جذبی در طول موج های متعدد، می توان به این مشکل غلبه کرد و تنها مشکل در آنالیز مخلوط های چند جزئی، مواجه شدن با مقدار زیاد داده های عددی و اجرای عملیات محاسباتی بر آن ها است. با توجه به اینکه امروزه دسترسی به میکروکامپیوترها و ریزپردازنده ها آسان شده است، روش جمع آوری پیوسته داده ها بصورت بر خط به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرد [۱۸]. اسپکتروفوتومتر های آرایه دیودی، با سرعت پیمایش بالا، جمع آوری داده های زیاد طیف های جذب را در اندازه گیری های مختلف تسهیل می کند. پیشرفت های نرم افزاری و ظهور کمومتری که یک زمینه نسبتاً جدید در شیمی است کمک بسیار زیادی در تحلیل اطلاعات ثبت شده می نماید [۲۰].