

فهرست مطالب

چکیده

مقدمه - فصل اول

- | | |
|----|---|
| ۱ | ۱-۱ نیکل، ویژگی‌ها و کاربردها |
| ۱ | ۲-۱ مس، ویژگی‌ها و کاربردها |
| ۳ | ۳-۱ روش‌های اندازه‌گیری مس و نیکل |
| ۳ | ۱-۳-۱ روش طیف‌سنجی جذب و نشر اتمی |
| ۳ | ۲-۳-۱ روش وزن‌سنجی |
| ۳ | ۳-۳-۱ روش الکترووزنی |
| ۴ | ۴-۳-۱ روش‌های تیتراسنجی |
| ۵ | ۴-۱ استخراج فاز جامد |
| ۶ | ۱-۴-۱ تعریف استخراج فاز جامد |
| ۶ | ۲-۴-۱ تاریخچه استخراج فاز جامد |
| ۸ | ۳-۴-۱ جاذب‌های مورد استفاده در استخراج فاز جامد |
| ۹ | ۴-۴-۱ انواع جاذب‌ها |
| ۹ | ۱-۴-۴-۱ فازهای جامد با پایه سیلیکا |
| ۱۲ | ۲-۴-۴-۱ جاذب‌های پلیمری آلی |
| ۱۳ | ۳-۴-۴-۱ سایر جاذب‌ها |
| ۱۴ | ۵-۴-۱ دستگاه‌های مورد استفاده در استخراج فاز جامد |

- ۱۵ ۶-۴-۱ روش‌های جدید در استخراج با فاز جامد
- ۱۵ ۱-۶-۴-۱ استخراج فاز جامد در مقیاس کوچک
- ۱۶ ۲-۶-۴-۱ استخراج فاز جامد در مقیاس نسبتاً کوچک
- ۱۷ ۳-۶-۴-۱ استخراج فاز جامد کوچک شده
- ۱۹ ۷-۴-۱ مراحل استخراج فاز جامد
- ۱۹ ۱-۷-۴-۱ آماده سازی فاز جامد
- ۱۹ ۲-۷-۴-۱ استخراج آنالیت
- ۲۰ ۳-۷-۴-۱ شستشوی گونه های مزاحم
- ۲۰ ۴-۷-۴-۱ مرحله شویش آنالیت
- ۲۰ ۵-۱ آلومینا
- ۲۱ ۶-۱ مکانیسم جذب سطحی سدیم دو دسیل سولفات بر روی آلومینا
- ۲۵ ۷-۱ معرفی اکسیم‌ها
- ۲۶ ۱-۷-۱ هیدروکسی اکسیم‌ها
- ۲۸ ۸-۱ مروری بر خواص شیمیایی لیگاندهای هیدروکسامیک اسید
- ۳۰ ۱-۸-۱ اثر استخلاف بر خواص هیدروکسامیک اسیدها
- ۳۱ ۹-۱ مروری بر برخی مطالعات استخراج فاز جامد با استفاده از لیگاندهای ۱-نیتروزو-۲-
نفتول
- ۳۲ ۱۰-۱ مروری بر برخی مطالعات استخراج فاز جامد با استفاده از لیگاندهای اکسیم
- ۳۶ ۱۱-۱ مروری بر برخی مطالعات استخراج فاز جامد با استفاده از لیگاندهای
هیدروکسامیک اسید
- ۳۶ ۱۲-۱ معرفی کار حاضر

فصل دوم - بخش تجربی

- ۳۸ ۱-۲ مواد و دستگاه‌های مورد استفاده در استخراج فاز جامد با استفاده از آلومینای پوشیده شده با سورفکتانت
- ۳۹ ۲-۲ روش تهیه بافرها
- ۴۰ ۳-۲ روش انجام استخراج
- ۴۱ ۴-۲ تهیه آلومینای پوشیده شده با سدیم دو دسیل سولفات و لیگاند ۱-نیتروزو-۲- نفتول
- ۴۱ ۵-۲ تهیه آلومینای پوشیده شده با سدیم دو دسیل سولفات و لیگاند ۲-هیدروکسی-۱- نفتالدهید اکسیم
- ۴۲ ۶-۲ تهیه آلومینای پوشیده شده با سدیم دو دسیل سولفات و لیگاند n- فنیل ۲-فورو هیدروکسامیک اسید

فصل سوم - نتایج و بحث

- ۴۳ ۱-۳ کاربرد لیگاند ۱-نیتروزو-۲-نفتول در استخراج یون نیکل (II) به روش استخراج فاز جامد (SPE) با استفاده از ستون آلومینای پوشیده شده با سدیم دو دسیل سولفات
- ۴۳ ۱-۱-۳ مطالعه اثر pH محلول بر میزان استخراج یون نیکل (II)
- ۴۴ ۲-۱-۳ بررسی اثر مقدار لیگاند
- ۴۵ ۳-۱-۳ مطالعه اثر مقدار جاذب بر میزان استخراج
- ۴۶ ۴-۱-۳ مطالعه نوع، حجم و غلظت شوینده بر میزان شویش

- ۴۸ ۵-۱-۳ مطالعه اثر سرعت عبور محلول نیکل (II) و فاز شوینده بر میزان استخراج و بازیابی
- ۴۹ ۶-۱-۳ تعیین حجم رسوخ ستون
- ۴۹ ۷-۱-۳ تعیین ظرفیت نگهداری ستون اصلاح شده
- ۵۰ ۸-۱-۳ تعیین پارامترهای تجزیه‌ای (حدتشخیص، انحراف استاندارد نسبی روش و گستره غلظتی قابل اندازه‌گیری نیکل)
- ۵۱ ۹-۱-۳ استخراج یون نیکل (II) از مخلوط‌های دو تایی با سایر فلزات
- ۵۲ ۱۰-۱-۳ کاربرد روش در استخراج یون نیکل (II) از نمونه‌های طبیعی
- ۵۳ ۲-۳ کاربرد لیگاند ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید اکسیم در استخراج یون مس (II) به روش استخراج فاز جامد (SPE) با استفاده از ستون آلومینای پوشیده شده با سدیم دو دسیل سولفات
- ۵۳ ۱-۲-۳ مطالعه اثر pH محلول بر میزان استخراج یون مس (II)
- ۵۴ ۲-۲-۳ بررسی اثر مقدار لیگاند
- ۵۵ ۳-۲-۳ مطالعه اثر مقدار جاذب بر میزان استخراج
- ۵۶ ۴-۲-۳ مطالعه نوع، حجم و غلظت شوینده بر میزان شویش
- ۵۸ ۵-۲-۳ مطالعه اثر سرعت عبور محلول مس (II) و فاز شوینده بر میزان استخراج و بازیابی
- ۵۹ ۶-۲-۳ تعیین حجم رسوخ ستون
- ۵۹ ۷-۲-۳ تعیین ظرفیت نگهداری ستون اصلاح شده

- ۶۰ ۸-۲-۳ تعیین پارامترهای تجزیه‌ای (حد تشخیص، انحراف استاندارد نسبی روش و گستره غلظتی قابل اندازه‌گیری مس)
- ۶۱ ۹-۲-۳ استخراج یون مس (II) از مخلوط‌های دو تایی با سایر فلزات
- ۶۲ ۱۰-۲-۳ کاربرد روش در استخراج یون مس (II) از نمونه‌های طبیعی
- ۶۳ ۳-۳ کاربرد لیگاند n- فنیل -۲- فورو هیدروکسامیک اسید در استخراج یون مس (II) به روش استخراج فاز جامد (SPE) با استفاده از ستون آلومینای پوشیده شده با سدیم دو دسیل سولفات
- ۶۳ ۱-۳-۳ مطالعه اثر pH محلول بر میزان استخراج یون مس (II)
- ۶۴ ۲-۳-۳ بررسی اثر مقدار لیگاند
- ۶۵ ۳-۳-۳ مطالعه اثر مقدار جاذب بر میزان استخراج
- ۶۶ ۴-۳-۳ مطالعه نوع، حجم و غلظت شوینده بر میزان شویش
- ۶۷ ۵-۳-۳ مطالعه اثر سرعت عبور محلول مس (II) و فاز شوینده بر میزان استخراج و بازیابی
- ۶۸ ۶-۳-۳ تعیین حجم رسوخ ستون
- ۶۹ ۷-۳-۳ تعیین ظرفیت نگهداری ستون اصلاح شده
- ۶۹ ۸-۳-۳ تعیین پارامترهای تجزیه‌ای (حد تشخیص، انحراف استاندارد نسبی روش و گستره غلظتی قابل اندازه‌گیری مس)
- ۷۰ ۹-۳-۳ استخراج یون مس (II) از مخلوط‌های دو تایی با سایر فلزات
- ۷۱ ۱۰-۳-۳ کاربرد روش در استخراج یون مس (II) از نمونه‌های طبیعی
- ۷۳ نتیجه‌گیری

۱-۱ نیکل، ویژگی‌ها و کاربردها [۱]

نیکل فلزی است به رنگ سفید نقره‌ای که اولین بار در سال ۱۷۵۱ توسط اکسل کرونشتد^۱ متالورژیست سوئدی به صورت خالص جدا گردید ولی به صورت آلیاژ با مس از زمان‌های قدیم به کار می‌رفته است. با توجه به این که نیکل دوام زیادی در هوا داشته، اکسید نمی‌شود، برای تولید سکه‌های پول، فلزکاری برنج و آهن کاربرد دارد و معمولاً با کبالت همراه است. نیکل در بسیاری از صنایع و تولیدات از جمله ورقه‌های فولادی ضد زنگ، سکه‌ها، باتری‌های قابل شارژ، آبکاری فلزات و غیره بکار می‌رود. مشخصات نیکل در جدول (۱-۱) آورده شده است.

۱-۲ مس، ویژگی‌ها و کاربردها [۲]

مس فلزی قابل انعطاف و چکش‌خوار است که خاصیت هدایت الکتریکی و حرارتی بسیار زیادی دارد. تنها خاصیت هدایت الکتریکی نقره در دمای اتاق از مس بیشتر است. این فلز کاربردهای زیادی از جمله در ساخت سیم‌ها و لوله‌های مسی، آهنرباهای الکتریکی، موتورها (بخصوص موتورهای الکترومغناطیسی)، کلیدها، تقویت‌کننده‌های الکتریکی، لامپ‌های خلاء، لامپ‌های کاتدی، مگنترون-های اجاق‌های مایکروویو، هدایت‌کننده تابش مایکروویو دارد و سولفات مس که به عنوان سم و تصفیه‌کننده آب استفاده می‌شود.

^۱Axel Cronstedt

اندازه‌گیری مقادیر کم مس در علوم محیط زیستی و بیولوژی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. مس اگر چه برای حیات ضروری می‌باشد ولی در غلظت‌های زیاد آلودگی محسوب می‌شود. مشخصات مس در جدول (۱-۱) نشان داده شده است.

جدول ۱-۱ مشخصات نیکل و مس

نام، علامت اختصاری، عدد اتمی	Nickel ,Ni, ۲۸	Copper, Cu, ۲۹
گروه شیمیایی	فلز واسطه	فلز واسطه
گروه، تناوب، بلوک	d, ۴, ۱۰	d, ۴, ۱۱
وزن اتمی	۵۳/۶۹۳۴ g.mol ⁻¹	۶۳/۵۳۶ g.mol ⁻¹
شعاع اتمی	۱۳۵pm	۱۳۵ pm
شعاع کوالانسی	۱۲۱pm	۱۳۸ pm
شعاع واندروالسی	۱۶۳pm	۱۴۰ pm
ساختار الکترونی	[Ar]۳d ^۸ ۴s ^۲	[Ar]۳d ^{۱۰} ۴s ^۱
درجه اکسیداسیون	۳، ۲	۲، ۱
ساختار کریستالی	مکعبی، face-centered	مکعبی، face-centered
حالت فیزیکی	جامد (فرومغناطیس)	جامد (مغناطیسی)
نقطه ذوب	۱۴۵۳°C	۱۰۸۴/۶۳°C
نقطه جوش	۲۷۳۲°C	۲۵۶۲°C

۳-۱ روش‌های اندازه‌گیری مس و نیکل [۳]

عمومی‌ترین روش‌های اندازه‌گیری مس و نیکل به طور کلی عبارتند از:

۱-۳-۱ **روش طیف‌سنجی جذب و نشر اتمی:** اندازه‌گیری مس و نیکل با روش طیف‌سنجی جذب اتمی در شعله استیلن-هوا به ترتیب در طول موج ۳۲۴/۷ و ۲۳۲ نانومتر انجام می‌شود. اندازه‌گیری در مقادیر بسیار کم با روش طیف‌سنجی جذب اتمی با کوره گرافیتی (GFAAS)^۱ امکان‌پذیر است. در صورت کم بودن حجم نمونه روش GFAAS بیشترین کاربرد را دارد. نشر اتمی با پلاسمای جفت شده القایی (ICP)^۲ فناوری دیگری است که مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۲-۳-۱ **روش وزن‌سنجی:** در این روش به کمک یک عامل رسوب‌دهنده، فلز را رسوب می‌دهند و سپس رسوب حاصل را پس از خشک کردن توزین می‌نمایند. یک عامل رسوب‌دهنده برای مس (I)، آمونیوم تیوسیانات می‌باشد و رسوب حاصل تیوسیانات مس (CuSCN) است که پس از خشک کردن در دمای ۱۱۰-۱۲۰ درجه سانتی‌گراد توزین می‌شود و یک عامل رسوب‌دهنده برای نیکل (II) دی متیل گلی اکسیم است و رسوب حاصل $Ni(DMG)_2$ است.

۳-۳-۱ **روش الکترووونزی^۳:** اندازه‌گیری مس یکی از آسان‌ترین، قدیمی‌ترین و مهم‌ترین کاربردهای روش الکترووونزی است. دلیل آن این است که برای رسوب دادن کمی یون مس احتیاج به پتانسیل-های خیلی منفی نیست به همین دلیل این روش عاری از مزاحمت بسیاری از فلزاتی است که معمولاً در اندازه‌گیری‌های الکترووونزی ایجاد مزاحمت می‌کنند. پتانسیل استاندارد یون مس (II) $+0.۳۴$ است

^۱ Graphite Furnace Atomic Spectroscopy

^۲ Inductively Coupled Plasma

^۳ Electrogravimetric Analysis

در حالی که پتانسیل استاندارد برای یون‌های سرب(II)، قلع(II)، نیکل(II) و کادمیم(II) به ترتیب ۰/۱۳، ۰/۱۴، ۰/۲۵ و ۰/۴- است. در این روش یون مس(II) را از محلول اسیدی آن توسط اعمال پتانسیل مناسب روی کاتد پلاتینی که قبلاً وزن شده است رسوب داده و از اختلاف وزن کاتد بعد از کامل شدن رسوب‌گیری مقدار مس موجود را اندازه‌گیری می‌کنند[۴].

۱-۳-۴ روش‌های تیتراسیون: روش‌های تیتراسیون دسته گسترده‌ای از روش‌های اندازه‌گیری هستند که شامل تیتراسیون‌های کمپلکسومتری، پتانسیومتری، کولومتری، آمپرومتری و اسپکترومتری می‌باشند. مهم‌ترین عامل کمپلکس‌کننده در روش‌های کمپلکس‌سنجی EDTA است که در مورد مس قابل کاربرد است. در روش‌های پتانسیل‌سنجی از الکتروده‌های یون‌گزين مس و در روش اسپکترومتری از محلول EDTA در pH حدود ۲/۴ به عنوان تیتراکننده استفاده می‌شود و در طول موج ۷۴۵ نانومتر اندازه‌گیری انجام می‌شود، کمپلکس تشکیل شده در این طول موج ضریب جذب مولی بزرگتری نسبت به محلول یون مس دارد. دی متیل گلی اکسیم در محلول قلیایی همراه با یک عامل اکسنده با نیکل کمپلکس قرمز رنگی تشکیل می‌دهد که حاوی نیکل در حالت اکسایش بالا است، این کمپلکس در ۴۴۵ نانومتر جذب دارد.

۱-۴ استخراج فاز جامد

تکنیک‌های دستگاهی مثل طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای^۱ (FAAS)، طیف‌سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی (GFAAS)، طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی^۲ (ICP-AES) و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی^۳ (ICP-MS) ابزار نیرومندی برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز یون‌های فلزی هستند. طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای یکی از معمول‌ترین تکنیک‌های دستگاهی است اما دارای حساسیت کم است. اندازه‌گیری فلزات سنگین در نمونه‌های محیطی مانند آب که حاوی غلظت‌های کم این فلزات هستند نیازمند روش‌های پیش‌تغلیظ جفت‌شده با روش‌های طیف‌سنجی هستند مانند ICP-AES و FAAS. بنابراین قبل از انجام تجزیه‌های کمی و کیفی، به‌طور معمول نمونه به آماده‌سازی نیاز دارد. قسمت عمده‌ای از زمان آنالیز نمونه صرف آماده‌سازی نمونه می‌شود. بنابراین ضرورت بهبود تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه بیش از پیش احساس می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که بیش از ۶۰٪ زمان آنالیز صرف آماده‌سازی نمونه می‌شود، در حالی که فقط ۷٪ این زمان عملاً صرف اندازه‌گیری اجزای نمونه می‌شود [۵]. عمل پیش‌تغلیظ با روش‌های متفاوتی می‌تواند انجام شود که از جمله آنها می‌توان تکنیک‌های استخراج مایع-مایع و استخراج فاز جامد^۴ را نام برد. استخراج فاز جامد می‌تواند به‌راحتی با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای برای بهبود حد تشخیص و حساسیت اندازه‌گیری سازگار شود.

^۱ Flame atomic absorption spectrometry

^۲ Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

^۳ Inductively coupled plasma mass spectrometry

^۴ Solid phase extraction

۱-۴-۱ تعریف استخراج فاز جامد

استخراج فاز جامد روشی برای آماده‌سازی نمونه است که در آن نمونه مایع یا گازی مورد آزمایش در تماس با فاز جامد قرار می‌گیرد تا جزء مورد تجزیه^۱ به صورت گزینش پذیر بر روی سطح فاز جامد جذب می‌شود، سپس توسط یک حلال مناسب از سطح فاز جامد برای تجزیه دستگاهی شویش داده می‌شود [۶].

استخراج فاز جامد قابلیت انجام به صورت غیرپیوسته^۲ یا پیوسته^۳ را دارا می‌باشد. در روش پیوسته معمولاً از جاذب‌های استخراج کننده، در درون پیش ستون‌ها به عنوان فاز جامد استفاده می‌شود ولی دیسک‌ها را نیز می‌توان توسط دستگاه‌های ویژه‌ای که امکان استفاده از چندین دیسک در آنها وجود دارد برای شیوه پیوسته به کار گرفت [۷].

۱-۴-۲ تاریخچه استخراج فاز جامد

اولین کاربرد مهم استخراج با فاز جامد در اوایل دهه ۱۹۵۰ با استفاده از بستر ذغال چوب^۴ به عنوان فاز جامد برای استخراج ترکیبات آلی از آب به منظور تعیین نوع ترکیبات موجود در آن صورت گرفت [۸]. کربن در شکل‌های مختلف جاذب خوبی است ولی در مرحله واجذب عملکرد خوبی ندارد. سپس جاذب‌های مختلف به عنوان فاز جامد برای استخراج به کار رفتند. در اوایل دهه ۱۹۷۰ خانواده پلیمرهای متخلخل برای استخراج آلاینده‌های آلی موجود در آب مورد استفاده قرار گرفتند [۹]. در

۱ Analyte
۲ Off-line
۳ On-line
۴ Charcol

سال ۱۹۷۸ شرکت Waters کارتریج‌های^۱ سپ-پک^۲ را که حاوی سیلیکای فاز پیوندی بود را وارد بازار کرد.

در سال ۱۹۸۹ شرکت ۳M دیسک‌های تفلونی حاوی ذرات جاذب را برای کاربرد جهت نمونه‌های با حجم زیاد وارد بازار کرد.

در سال ۱۹۹۲ تکنیک میکرو استخراج با فاز جامد^۳ (SPME) توسط شرکت Supelco معرفی گردید و نهایتاً از سال ۱۹۹۵ به بعد استخراج با فاز جامد به صورت پیوسته در HPLC و اخیراً در GC/MS رایج شده است [۱۰-۱۱]. در جدول (۱-۲) تعدادی از بارزترین پیشرفت‌های استخراج با فاز جامد نشان داده شده است.

جدول ۱-۲ تاریخچه استخراج با فاز جامد

۱۹۰۶	برای اولین بار کروماتوگرافی توسط Tswett بکار برده شد
۱۹۳۰	استفاده از کروماتوگرافی مایع فاز نرمال
۱۹۴۱	استفاده از کروماتوگرافی تقسیمی
۱۹۵۰	استفاده از ذغال کربن به عنوان جاذب
۱۹۶۸	استفاده از جاذب‌های پلیمری رزین‌های XAD
۱۹۷۳	استفاده از فازهای پیوندی کلروسیلان در HPLC توسط Gilpin و Burke
۱۹۷۴	استفاده از رزین‌های XAD برای مقادیر جزئی ترکیبات آلی در نمونه‌های آبی
۱۹۷۵	استفاده از فاز معکوس C ₁₈ در HPLC
۱۹۷۸	تولید کارتریج Sep-Pac توسط شرکت Waters

^۱ Cartridge

^۲ Sep-Pak

^۳ Solid phase micro extraction

آغاز اتوماسیون SPE	۱۹۸۰
معرفی اولین دیسک‌های SPE توسط شرکت ۳M	۱۹۸۹
معرفی SPME توسط شرکت Supleco Ink	۱۹۹۲
آنالیز پیوسته با SPE-HPLC	۱۹۹۵
آنالیز پیوسته با SPE-GC	۱۹۹۶

۱-۴-۳ جاذب‌های مورد استفاده در استخراج فاز جامد

انتخاب جاذب مناسب برای استخراج فاز جامد بسیار ضروری است. برای موثر بودن روش استخراج فاز جامد، ذرات جاذب باید دارای دو شرط زیر باشند:

۱- ذرات استخراج کننده تکرار پذیری زیادی در جذب ماده حل شده داشته باشند.

۲- ماده حل شده مورد نظر بایستی به طور کامل از ذرات استخراج کننده شویش شود.

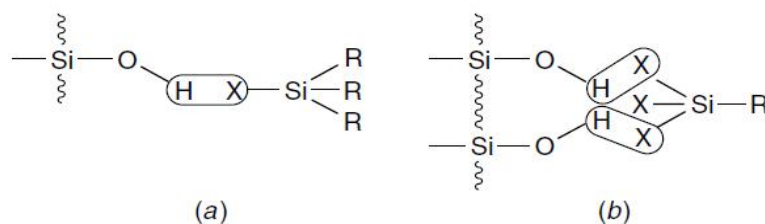
علاوه بر تکرارپذیر بودن فرایند جذب، جاذب‌های SPE باید متخلخل باشند و مساحت سطحی زیادی داشته باشند، فاقد ناخالصی‌های قابل شویش، دارای پایداری شیمیایی خوب نسبت به ماتریکس نمونه و حلال‌های شوینده و تماس سطحی خوبی با محلول نمونه داشته باشند [۵].

۱-۴-۴-۱ انواع جاذب‌ها [۱۲]

۱-۴-۴-۱ فازهای جامد با پایه سیلیکا

این جاذب‌ها شامل ذرات سیلیکا به قطر ۴۰ تا ۶۰ میکرومتر می‌باشند. سیلیکاژل نمی‌تواند برای جداسازی محلول‌های آبی استفاده گردد. زیرا آب سیلیکاژل را غیرفعال کرده و باعث برهم‌کنش‌های ضعیف با آنالیت در طول مرحله جداسازی می‌گردد. به علت همین برهم‌کنش ضعیف اساساً بازداري آنالیت را هم نخواهیم داشت. بنابراین لازم است که سطح سیلیکاژل جهت استخراج نمونه‌های آبی به فرم آبگریز یا هیدروفوب تهیه گردد [۶].

فاز سیلیکای پیوندی (Silica-Banded Phase)، از واکنش گروه‌های سیلانول سطحی با کلروآلکیل یا آلکوکسی آلکیل سیلان حاصل می‌شود. واکنش با سیلان‌های تک‌عاملی فقط محصول تک‌لایه می‌دهد درحالی‌که با سیلان‌های دو یا سه‌عاملی می‌تواند محصول دو یا چند لایه تشکیل بدهد (شکل ۱-۱).

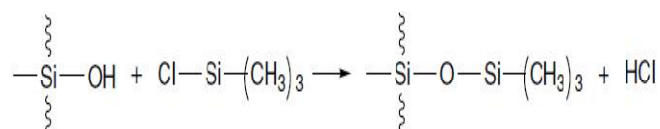


شکل ۱-۱ a: واکنش با سیلان‌های تک‌عاملی که محصول تک‌لایه می‌دهد.

b: واکنش با سیلان‌های سه‌عاملی که محصول چند لایه می‌دهد.

در اصلاح سطح سیلیکا، همه گروه‌های سیلانول با زنجیر آلکیلی واکنش نمی‌دهد و برخی به صورت مکان‌های اسیدی باقی می‌مانند و باعث برهم‌کنش‌های ناخواسته بین آنالیت و گروه‌های سیلانول

سیلیکاژل می‌شوند. برای رفع این مشکل می‌توان گروه‌های سیلانول باقی مانده را به روش پوشش پایانه‌ای غیرفعال کرد. این واکنش با تری متیل کلرو سیلان مطابق شکل (۱-۲) انجام می‌شود.



شکل ۱-۲ پوشش پایانه‌ها

حتی پس از این مرحله حدود ۳۰ درصد گروه‌های سیلانول باقی می‌مانند و می‌توانند در استخراج برخی آنالیت‌ها مزاحمت ایجاد کنند.

از دیگر خصوصیات ذرات سیلیکا پایداری آنها در محدوده pH بین ۲ تا ۸ است. حلالیت ذرات سیلیکا از pH های حدود ۸ به بالا و پایین‌تر از ۲ افزایش می‌یابد و محدوده pH های بالاتر از ۸ و کمتر از ۲ مضر می‌باشد.

با توجه به تنوع واکنش‌گر کلروسیلان، فازهای اصلاح شده متنوعی از سیلیکا حاصل می‌شود که با توجه به مکانیزم برهم‌کنش به سه دسته تقسیم می‌شوند.

- جاذب‌های غیرقطبی (فاز معکوس)

- جاذب‌های قطبی (فاز نرمال)

- جاذب‌های تعویض یون

در SPE نیز همانند HPLC دو روش استخراج فاز نرمال و فاز معکوس وجود دارد. اگر جاذب قطبی و حلال غیر قطبی باشد، روش فاز نرمال، در صورتی که جاذب غیرقطبی و حلال قطبی باشد، فاز

معکوس خواهد بود. در جدول (۳-۱) تعدادی از جاذب‌های فاز جامد سیلیکای پیوند شده، که به طور تجاری در دسترس هستند آورده شده است.

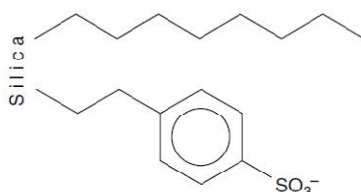
جدول ۳-۱ فازهای جامد سیلیکای پیوند شده تجاری

نوع فاز	زنجیر پیوند شده به سیلیکا
فازهای غیر قطبی:	
متیل	-Si-CH ₃
اکتادسیل	-Si-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃
فازهای قطبی:	
سیلیکا	-Si-OH
سیانوپروپیل	-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CN
فازهای تعویض یونی:	
کربوکسیلیک اسید	-Si-CH ₂ -CH ₂ -COOH
آمینوپروپیل	-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂

در بعضی از موارد می‌توان با مخلوط کردن جاذب یونی و جاذب غیرقطبی فازهای جامد جدید ترکیبی^۱ تهیه کرد. جاذب‌های ترکیبی دارای چندین نوع محل بازداری بر روی یک ذره هستند این

^۱ Mixed mode

محل‌ها مکانیزم‌های بازداري متفاوتی نشان می‌دهند. به عنوان مثال جاذب‌هایی که دارای زنجیره‌های آگریز آلکیل و محل‌های تبادل کاتیون بر روی سطح یک جاذب هستند [۱۳]. (شکل ۱-۳)



شکل ۱-۳ جاذب ترکیبی شامل سیلیکای اصلاح شده با اکتیل و تبادل‌گر کاتیونی

۱-۴-۴-۲ جاذب‌های پلیمری آلی

رزین‌های پلیمری غیرقطبی

این جاذب‌ها، کوپلیمرهای استیرن-دی‌وینیل‌بنزن هستند. رزین‌های PS-DVB به شدت آگریز هستند و در مقایسه با جاذب‌های سیلیکای پیوندی مساحت سطح بیشتری دارند. این جاذب‌ها دارای ساختمانی با حلقه آروماتیک هستند که آنها را قادر به جذب آنالیت بر اساس برهم‌کنش‌های $\Pi - \Pi$ می‌کند.

از دیگر مزیت‌های جاذب‌های پلیمری نسبت به جاذب‌های بر پایه سیلیکای پیوندی امکان استفاده از آنها در تمام محدوده pH است و این جاذب‌ها فاقد گروه‌های سیلانول هستند و در نتیجه هیچ مشکلی از نظر گروه‌های سیلانولی ایجاد نمی‌کنند.

۱-۴-۳ سایر جاذب ها

علاوه بر جاذب‌های نامبرده، جاذب‌های دیگری اعم از رزین‌های تبادل یون، جاذب‌های اندازه طردی (ژلی)، فلورسیل (سیلیکات منیزیم)، آلومینا (Al_2O_3)، سیلیکاژل $(SiO_2)_x$ ، الک‌های مولکولی و جاذب‌های پلیمری اصلاح شده نیز در SPE بکار می‌روند.

جاذب‌های مبادله‌کننده کاتیون و آنیون جهت جدا کردن ترکیبات یونی استفاده می‌شوند. مبادله‌کننده‌های کاتیونی شامل ترکیبات اسیدی قوی (گروه‌های $-SO_3-H^+$) و اسیدهای ضعیف (گروه‌های $-CO_2-H^+$) می‌باشند. مبادله‌کننده‌های آنیون شامل گروه‌های آمونیوم نوع چهارم ($NR_3^+OH^-$) می‌باشند، درحالی‌که رزین‌های بازی ضعیف شامل یک گروه آمین می‌باشند که می‌توانند یک پروتون بگیرند و به یک مبادله‌کننده آنیون تبدیل شوند.

الک‌های مولکولی ذرات سیلیکا یا فلز-سیلیکا هستند. که دارای حفره‌هایی با قطر ۵ تا ۹ آنگستروم می‌باشند ترکیبات کوچک توسط الک‌های مولکولی جذب می‌شوند ولی این عمل برای مولکول‌های بزرگتر انجام نمی‌شود. اولین الک‌مولکولی در سال ۱۹۷۷ به‌نام سیلیکات سنتز شد [۱۴] و به‌دلیل آبگریز بودن به‌عنوان جاذب موادآلی مختلف و حل‌شونده‌های معدنی از نمونه‌های مایع وگازی به‌کار برده شد [۱۵] و از آن هم چنین برای جذب اتانول از آبجو استفاده شده است [۱۶].

در جاذب‌های پلیمری اصلاح شده، خواص جذبی رزین‌های پلی‌استیرن دارای پیوند عرضی با ایجاد گروه‌های عاملی مختلف اصلاح شده است [۱۷]. این رزین‌های اصلاح‌شده به‌راحتی از طریق واکنش (فریدل - کرافتس) با حلقه بنزنی پلیمر تهیه می‌شوند.

۱-۴-۵ دستگاه های مورد استفاده در استخراج فاز جامد

جاذب‌های شرح داده شده به منظور استفاده در استخراج فاز جامد در سه شکل تولید و به بازار عرضه می‌شوند: سرنگ، کارت‌تریچ و دیسک. در گذشته، استفاده از سرنگ‌ها در استخراج فاز جامد کاربرد بیشتری داشته است. در این سرنگ‌ها جاذب در میان دو صفحه پلی‌پروپیلنی یا تفلونی قرار دارد و این مجموعه در انتهای محفظه سرنگ جاسازی می‌شود. سپس نمونه، تحت تاثیر نیروی وزن و یا به کمک فشار مثبت یا فشار منفی از جاذب عبور می‌کند [۱۸].

یکی از متداول‌ترین شیوه‌های استخراج فاز جامد استفاده از کارت‌تریچ است. کارت‌تریچ‌ها شامل مقادیر مختلف از گونه‌های مختلف فاز جاذب قرار گرفته بین دو صفحه از جنس پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، فولاد ضد زنگ یا شیشه هستند که دارای حجم‌های متفاوتی نیز می‌باشند. کارت‌تریچ‌ها دارای ضعف‌هایی در مقابل نمونه‌های آبی هستند. سطح مقطع کوچکی دارند، بنابراین سرعت فرآیند بسیار پایین خواهد بود و از طرف دیگر احتمال گرفتگی کارت‌تریچ توسط ذرات موجود در بافت نمونه بسیار زیاد است. بسیاری از این مشکلات توسط استفاده از دیسک‌ها رفع می‌شوند [۲۰-۱۹].

انواع متفاوتی از دیسک‌ها امروزه توسط شرکت‌های مختلف تولید شده و قابل دسترس هستند. یکی از مناسب‌ترین دیسک‌های حال حاضر دیسکی است که توسط شرکت Empore تولید می‌شود که غشاءهای ذرات پر شده PLMs^۱ هستند. PLM ها دارای یک شبکه از میکروفیبرهای تفلون

^۱ Particle-Loaded Membranes