



دانشگاه شهید چمران اهواز  
دانشکده علوم (شیمی)

## پایان نامه کارشناسی ارشد (شیمی تجزیه)

موضوع:

اندازه گیری مقادیر جزئی سایمتیدین به روش  
استخراج-اسپکتروفتومتری و اندازه گیری مقادیر  
جزیی آهن (III) به روش فاز جامد -  
اسپکتروفتومتری

نگارنده:

مهرشاد شهروز

استاد راهنما:

دکتر ناهید پوررضا- دکتر بهروز زرگر

استاد مشاور:

دکتر محمد رضا فتحی

تیرماه ۱۳۸۸

## چکیده پایان نامه

نام خانوادگی دانشجو: شهروز	نام: مهرشاد
عنوان پایان نامه: اندازه گیری مقادیر جزئی سایمتیدین به روش استخراج - اسپکتروفوتومتری و اندازه گیری مقادیر جزئی آهن (III) به روش فاز جامد - اسپکتروفوتومتری	
استاد راهنما: دکتر ناهید پوررضا - دکتر بهروز زرگر	
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
محل تحصیل: دانشگاه شهید چمران اهواز	گرایش: شیمی تجزیه
محل تکمیل: دانشکده: علوم	
تاریخ فارغ التحصیلی: تیرماه ۸۸	تعداد صفحه: ۱۰۰
<b>واژه های کلیدی:</b> سایمتیدین، برموتیمول بلو (BTB)، آهن (III)، اریوکروم سیانین، Aliquat ۳۳۶ S	
<p>روش حساس و گزینشی استخراج - اسپکتروفوتومتری برای تعیین مقادیر بسیار کم سایمتیدین ارائه شده است. این روش بر مبنای استخراج سایمتیدین بصورت زوج یون با برموتیمول بلو (BTB) در حلال استخراج کننده کلروفرم و سپس اندازه گیری به روش اسپکتروفوتومتری در طول موج ۴۱۷ نانومتر می باشد. تاثیر عوامل مختلف از قبیل غلظت BTB، pH، حجم کلروفرم و زمان هم زدن و اثر یونهای مزاحم بر فرآیند استخراج بررسی شده است. منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی <math>۸/۰۰ - ۰/۲۵ \mu\text{g mL}^{-1}</math> با <math>r=۰/۹۹۹۵</math> خطی است. حد تشخیص روش بر اساس <math>۳S_b</math> مقدار <math>۰/۱۸ \mu\text{g mL}^{-1}</math> و انحراف استاندارد نسبی برای غلظت های <math>۱ \mu\text{g mL}^{-1}</math> و <math>۴ \mu\text{g mL}^{-1}</math> به ترتیب ۲/۹٪ و ۱/۵٪ بدست آمده است. این روش برای تعیین سایمتیدین در ترکیبات دارویی با درصد بازیابی بالا بکار رفته است.</p> <p>یک روش پیش تغلیظ حساس و گزینشی برای تعیین مقادیر بسیار کم آهن (III) جهت اندازه گیری آن به روش اسپکتروفوتومتری ارائه شده است. این روش بر مبنای جذب آهن به صورت کمپلکس با اریوکروم سیانین بر جاذب Aliquat ۳۳۶ S - نفتالین است. جاذب به همراه کمپلکس های جذب شده بر روی آن در ۲ میلی لیتر استون حل شده و جذب آن به روش اسپکتروفوتومتری در طول موج ۵۶۱ نانومتر اندازه گیری شده است. اثر پارامترهای مختلف مانند pH، غلظت اریوکروم سیانین، انواع حلالها و حجم حلال مصرفی، سرعت عبور محلول و حجم اولیه آن بررسی شده است. فاکتور پیش تغلیظ در شرایط بهینه ۱۰۰ بدست آمده است. منحنی کالیبراسیون در محدوده <math>۱۰ - ۱۰۰ \text{ng mL}^{-1}</math> آهن در محلول اولیه با <math>r=۰/۹۹۹۵</math> خطی است. حد تشخیص روش برابر با <math>۵/۲ \text{ng mL}^{-1}</math> و انحراف استاندارد نسبی برای غلظت های <math>۴۰ \text{ng mL}^{-1}</math> و <math>۸۰ \text{ng mL}^{-1}</math> آهن به ترتیب ۲/۶٪ و ۲/۵٪ می باشد. این روش برای اندازه گیری آهن در نمونه های دارو و آب بکار برده شده است.</p>	

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول // مباحث تئوری
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- پیش تغلیظ
۴	۳-۱- روشهای پیش تغلیظ
۴	۱-۳-۱- استخراج مایع- مایع (LLE)
۴	۲-۳-۱- تعویض یون (تبادل یونی)
۴	۳-۳-۱- شناور سازی
۵	۴-۳-۱- انباشتگی جذب سطحی
۵	۵-۳-۱- استخراج فاز جامد (SPE)
۵	۴-۱- اصول اساسی استفاده از روش استخراج مایع- مایع
۷	۵-۱- ضریب توزیع
۷	۶-۱- نسبت توزیع
۸	۷-۱- طبقه‌بندی استخراج مایع- مایع
۹	۱-۷-۱- استخراج مولکول‌های ساده در حلال‌های بی‌اثر
۱۰	۲-۷-۱- استخراج براساس ترکیب شیمیایی
۱۰	۳-۷-۱- استخراج براساس حلال پوشی
۱۰	۴-۷-۱- استخراج با تشکیل زوج یون
۱۱	۸-۱- کاربرد روش‌های استخراج
۱۱	۱-۸-۱- جداسازی استخراجی یون فلزات به صورت کی لیت
۱۱	۲-۸-۱- استخراج کلرید فلزات
۱۱	۳-۸-۱- استخراج مولکول‌های خنثی
۱۲	۹-۱- استخراج فاز جامد (SPE)

۱۲	۱۰-۱- خواص مطلوب فاز جامد در SPE
۱۲	۱-۱۰-۱- تخلخل و مساحت زیاد
۱۳	۲-۱۰-۱- جذب سطحی برگشت پذیر
۱۳	۳-۱۰-۱- خلوص فاز جامد
۱۳	۴-۱۰-۱- پایداری شیمیایی مناسب
۱۳	۵-۱۰-۱- درصد بازیابی بالا
۱۴	۱۱-۱- طبقه بندی انواع SPE
۱۴	۱-۱۱-۱- SPE به روش فاز برگشتی
۱۴	۲-۱۱-۱- SPE به روش فاز طبیعی
۱۴	۳-۱۱-۱- SPE به روش تبادل یونی
۱۵	۱۲-۱- انواع جاذبها
۱۵	۱-۱۲-۱- جاذبهای معدنی
۱۵	۲-۱۲-۱- جاذبهای آلی
۱۶	الف: جاذبهای پلیمری
۱۶	ب: جاذبهای غیر پلیمری
۱۶	۳-۱۲-۱- جاذبهای کربن
۱۷	۱-۱۲-۳-۱- کربن گرافیتی متخلخل
۱۷	۴-۱۲-۱- الکهای مولکولی
۱۷	۵-۱۲-۱- جاذب های تبادل گر یونی
۱۸	۱-۱۳- شرایط استخراج
۱۸	۱-۱۳-۱- ایجاد شرایط
۱۸	۲-۱۳-۱- جذب سطحی
۱۹	۳-۱۳-۱- شستشو
۱۹	۴-۱۳-۱- شویش

۱۹	۱۴-۱- اسپکتروسکوپی فاز جامد
۲۱	۱۵-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه اندازه گیری سایمتیدین
۲۳	۱۶-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه اندازه گیری آهن
	فصل دوم//اندازه گیری مقادیر جزئی سایمتیدین به روش استخراج-
	اسپکتروفوتومتری
۲۸	۲-۱- مقدمه
۲۸	۲-۲- سایمتیدین
۲۹	۲-۳- عملکرد سایمتیدین
۳۰	۲-۴- برموتیمول بلو (BTB)
۳۰	۲-۵- دستگاهها
۳۱	۲-۶- مواد شیمیایی مورد استفاده
۳۱	۲-۷- تهیه محلولها
۳۱	۲-۷-۱- محلول سایمتیدین ( $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ )
۳۱	۲-۷-۲- محلول سایمتیدین ( $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ )
۳۱	۲-۷-۳- محلول برموتیمول بلو (BTB) (۰/۰۲ درصد جرمی - حجمی)
۳۲	۲-۷-۴- محلول استیک اسید ( $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ )
۳۲	۲-۷-۵- محلول سدیم هیدروکسید ( $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ )
۳۲	۲-۷-۶- محلول فسفریک اسید ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ )
۳۲	۲-۷-۷- تهیه بافر با $\text{pH} = 5.5$
۳۲	۲-۷-۷-۱- محلول بافر استیک اسید- سدیم استات
۳۲	۲-۷-۷-۲- محلول بافر فسفات
۳۳	۲-۸- انتخاب حلال مناسب
۳۳	۲-۹- انتخاب طول موج ماکزیمم ( $\lambda_{\text{max}}$ )
۳۴	۲-۱۰- روش کلی استخراج

۳۵	۱۱-۲- بهینه سازی شرایط استخراج سایمتیدین
۳۵	۱۱-۲-۱- بررسی اثر pH بر شدت جذب
۳۷	۱۱-۲-۲- بهینه سازی نوع بافر
۳۸	۱۱-۲-۳- بررسی اثر حجم بافر با $pH = 5/5$ بر شدت جذب
۳۹	۱۱-۲-۴- بررسی اثر غلظت معرف برموتیمول بلو (BTB) بر شدت جذب
۴۱	۱۱-۲-۵- بررسی اثر حجم حلال بر شدت جذب
۴۳	۱۱-۲-۶- بررسی اثر زمان بهم زدن بر استخراج
۴۴	۱۱-۲-۷- بررسی اثر زمان ماندن در قیف
۴۵	۱۱-۲-۸- بررسی اثر نمک NaCl بر استخراج
۴۷	۱۱-۲-۹- شرایط بهینه استخراج سایمتیدین
۴۸	۱۲-۲- رسم منحنی کالیبراسیون
۵۰	۱۳-۲- ارقام شایستگی
۵۰	۱۳-۲-۱- شیب خط
۵۱	۱۳-۲-۲- ضریب همبستگی (r)
۵۱	۱۳-۲-۳- حد تشخیص روش (D.L)
۵۲	۱۳-۲-۴- محاسبه انحراف استاندارد نسبی (RSD)
۵۵	۱۴-۲- بررسی اثر مزاحمت‌ها بر استخراج سایمتیدین
۵۷	۱۵-۲-۱- اندازه‌گیری سایمتیدین در یک عدد قرص سایمتیدین
۵۸	۱۵-۲-۲- اندازه‌گیری سایمتیدین در آمپول
۵۹	۱۶-۲- بحث و نتیجه گیری

#### فصل سوم // اندازه گیری مقادیر جزئی آهن به روش فاز جامد- اسپکتروفتومتری

۶۱	۳-۱- مقدمه
۶۱	۳-۲- آهن
۶۲	۳-۳- اریوکروم سیانین

- ۶۳ ۴-۳- دستگاها
- ۶۳ ۵-۳- مواد مورد استفاده
- ۶۳ ۶-۳- تهیه محلولها
- ۶۳ ۱-۶-۳- محلول آهن (III) ( $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ )
- ۶۳ ۲-۶-۳- محلول آهن (III) ( $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ )
- ۶۳ ۳-۶-۳- محلول اریوکروم سیانین ( $5 \times 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$ )
- ۶۴ ۴-۶-۳- محلول استیک اسید ( $0.5 \text{mol L}^{-1}$ )
- ۶۴ ۵-۶-۳- محلول فرمیک اسید ( $0.5 \text{mol L}^{-1}$ )
- ۶۴ ۶-۶-۳- محلول سدیم هیدروکسید ( $0.5 \text{mol L}^{-1}$ )
- ۶۴ ۷-۶-۳- محلول پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) ( $0.5 \text{mol L}^{-1}$ )
- ۶۵ ۸-۶-۳- تهیه بافر با  $\text{pH} = 4$
- ۶۵ ۱-۸-۶-۳- محلول بافر استیک اسید- سدیم استات
- ۶۵ ۲-۸-۶-۳- محلول بافر فرمیک اسید- سدیم فرمات
- ۶۵ ۳-۸-۶-۳- محلول بافر پتاسیم هیدروژن فتالات
- ۶۵ ۷-۳- تهیه ستون جاذب
- ۶۶ ۸-۳- انتخاب بهترین عامل کمپلکس کننده
- ۶۷ ۹-۳- انتخاب حلال مناسب جهت شویش ستون
- ۶۷ ۱۰-۳- انتخاب طول موج ماکزیمم ( $\lambda_{\text{max}}$ )
- ۶۸ ۱۱-۳- روش کار به منظور پیش تغلیظ و اندازه گیری آهن (III)
- ۶۹ ۱۲-۳- بهینه سازی شرایط استخراج فاز جامد یون آهن (III)
- ۶۹ ۱-۱۲-۳- بررسی اثر  $\text{pH}$  بر شدت جذب
- ۷۱ ۲-۱۲-۳- بهینه سازی نوع بافر
- ۷۲ ۳-۱۲-۳- بررسی اثر حجم بافر با  $\text{pH} = 4$  بر شدت جذب
- ۷۳ ۴-۱۲-۳- بررسی اثر غلظت اریوکروم سیانین (ERC) بر شدت جذب
- ۷۵ ۵-۱۲-۳- بررسی اثر نوع حلال بر شدت جذب
- ۷۵ ۷-۱۲-۳- بررسی اثر حجم حلال بر شدت جذب

۷۷	۳-۱۲-۸- بررسی اثر مقدار جاذب بر شدت جذب
۷۸	۳-۱۲-۹- بررسی اثر مقدار Aliquat ۳۳۶s بکار رفته در ستون جاذب
۸۰	۳-۱۲-۱۰- بررسی اثر حجم فاز آبی بر شدت جذب
۸۲	۳-۱۲-۱۱- بررسی اثر سرعت عبور محلول آبی از ستون
۸۳	۳-۱۲-۱۲- شرایط بهینه استخراج فاز جامد آهن
۸۴	۳-۱۳- رسم منحنی کالیبراسیون
۸۵	۳-۱۴- ارقام شایستگی
۸۵	۳-۱۴-۱- شیب خط
۸۵	۳-۱۴-۲- ضریب همبستگی (r)
۸۶	۳-۱۴-۳- حد تشخیص روش (D.L)
۸۷	۳-۱۴-۴- انحراف استاندارد نسبی (RSD)
۸۸	۳-۱۵- بررسی اثر مزاحمت یونهای مختلف بر استخراج فاز جامد یون آهن
۹۰	۳-۱۶- اندازه‌گیری آهن در نمونه‌های حقیقی
۹۰	۳-۱۶-۱- تعیین مقدار آهن در آب آشامیدنی
۹۲	۳-۱۶-۲- تعیین آهن در آب رودخانه کارون
۹۳	۳-۱۶-۳- اندازه‌گیری آهن در نمونه قرص
۹۴	۳-۱۷- نتیجه‌گیری
۹۶	منابع و ماخذ
۹۹	چکیده لاتین



## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
	فصل دوم
۲۸	شکل ۱-۲ - ساختار مولکولی سایمتیدین
۳۰	شکل ۲-۲ - ساختار مولکولی برموتیمول بلو
۳۴	شکل ۲-۲ - طیف جذبی زوج یون سایمتیدین - برموتیمول بلو
۳۶	شکل ۴-۲ - رابطه شدت جذب و تغییرات pH
۳۹	شکل ۵-۲ - بررسی اثر تغییرات حجم بافر بر میزان جذب
۴۱	شکل ۶-۲ - رابطه میان غلظت معرف و شدت جذب
۴۲	شکل ۷-۲ - رابطه حجم حلال و شدت جذب
۴۴	شکل ۸-۲ - رابطه شدت جذب و زمان هم زدن
۴۵	شکل ۹-۲ - رابطه شدت جذب و زمان ماندن در قیف
۴۷	شکل ۱۰-۲ - رابطه شدت جذب و غلظت NaCl
۵۰	شکل ۱۱-۲ - منحنی کالیبراسیون سایمتیدین
	فصل سوم
۶۲	شکل ۱-۳ - ساختار مولکولی اریوکروم سیانین
۶۶	شکل ۲-۳ - ساختار مولکولی متیل تری اکتیل امونیوم کلراید ( Aliquat ۳۳۶ S )
۶۸	شکل ۳-۳ - طیف جذبی کمپلکس آهن-اریوکروم سیانین پس از پیش تغلیظ بر روی ستون
۷۰	شکل ۴-۳ - رابطه تغییرات شدت جذب با pH محلول
۷۳	شکل ۵-۳ - رابطه حجم بافر و شدت جذب
۷۴	شکل ۶-۳ - رابطه غلظت اریوکروم سیانین و شدت جذب
۷۷	شکل ۷-۳ - رابطه حجم حلال استون و شدت جذب
۷۸	شکل ۸-۳ - رابطه مقدار جاذب بکار رفته بر شدت جذب
۸۰	شکل ۹-۳ - رابطه مقدار Aliquat ۳۳۶ S بکار رفته در جاذب بر شدت جذب
۸۱	شکل ۱۰-۳ - رابطه حجم فاز آلی بر شدت جذب
۸۳	شکل ۱۱-۳ - رابطه شدت جذب و سرعت شویش ستون
۸۵	شکل ۱۲-۳ - منحنی کالیبراسیون

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
	فصل دوم
۳۶	جدول ۱-۲- بررسی اثر pH بر روی مقدار جذب در غلظت $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ سایمتیدین
۳۷	جدول ۲-۲- بررسی اثر نوع بافر بر میزان جذب
۳۸	جدول ۳-۲- بررسی اثر حجم بافر بر میزان جذب
۴۰	جدول ۴-۲- بررسی اثر غلظت BTB بر میزان جذب
۴۲	جدول ۵-۲- بررسی اثر حجم حلال کلروفورم بر شدت جذب
۴۳	جدول ۶-۲- بررسی اثر زمان هم زدن بر شدت جذب
۴۵	جدول ۷-۲- بررسی اثر زمان ماندن در قیف بر شدت جذب
۴۶	جدول ۸-۲- بررسی اثر غلظت NaCl بر مقدار جذب
۴۹	جدول ۹-۲- تغییرات جذب در غلظت های مختلف سایمتیدین
۵۲	جدول ۱۰-۲- نتایج حاصل از اندازه گیری جذب در ده محلول شاهد
۵۳	جدول ۱۱-۲- جذب و غلظت محاسبه شده برای ۱۰ بار اندازه گیری محلول $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ سایمتیدین
۵۴	جدول ۱۲-۲- جذب و غلظت محاسبه شده برای ۱۰ بار اندازه گیری محلول $4 \mu\text{g mL}^{-1}$ سایمتیدین
۵۵	جدول ۱۳-۲- نتایج بررسی مزاحمتها بر استخراج سایمتیدین با غلظت $4 \mu\text{g mL}^{-1}$
۵۶	جدول ۱۴-۲- نتایج بررسی رفع مزاحمت گونه های مزاحم بر استخراج سایمتیدین...
۵۷	جدول ۱۵-۲- اندازه گیری سایمتیدین در نمونه قرص شرکت کیمیدارو

- ۶۹ جدول ۳-۱- بررسی اثر pH بر میزان ابقای کمپلکس آهن- اریوکروم سیانین بر روی ستون و تغییرات شدت جذب
- ۷۱ جدول ۳-۲- بررسی اثر نوع بافر با  $pH = 4$  بر میزان جذب
- ۷۲ جدول ۳-۳- بررسی اثر حجم بافر بر میزان جذب
- ۷۴ جدول ۳-۴- رابطه حجم رنگ اریوکروم سیانین و شدت جذب
- ۷۵ جدول ۳-۵- رابطه میان نوع حلال و شدت جذب
- ۷۶ جدول ۳-۶- بررسی اثر حجم حلال بر شدت جذب
- ۷۸ جدول ۳-۷- بررسی اثر مقدار جاذب بر شدت جذب
- ۷۹ جدول ۳-۸- بررسی اثر مقدار Aliquat ۳۳۶s بر شدت جذب
- ۸۱ جدول ۳-۹- بررسی اثر حجم فاز آبی بر شدت جذب
- ۸۲ جدول ۳-۱۰- اثر عبور محلول از ستون بر شدت جذب
- ۸۴ جدول ۳-۱۱- نتایج حاصل از نمونه های استاندارد آهن در شرایط بهینه استخراج
- ۸۶ جدول ۳-۱۲- نتایج حاصل از اندازه گیری محلولهای شاهد
- ۸۷ جدول ۳-۱۳- نتایج حاصل از اندازه گیری محلولهای  $40 \text{ ng mL}^{-1}$  آهن
- ۸۸ جدول ۳-۱۴- نتایج حاصل از اندازه گیری ۸ محلول  $80 \text{ ng mL}^{-1}$  آهن
- ۸۹ جدول ۳-۱۵- بررسی مزاحمت گونه های مختلف بر استخراج فاز جامد آهن با غلظت  $80 \text{ ng mL}^{-1}$
- ۹۱ جدول ۳-۱۶- نتایج اندازه گیری مقدار آهن در آب آشامیدنی
- ۹۲ جدول ۳-۱۷- نتایج اندازه گیری آهن III در آب رودخانه کارون
- ۹۳ جدول ۳-۱۸- نتایج اندازه گیری آهن در نمونه قرص



فصل اول

مباحث تئوری

## ۱-۱- مقدمه

رشد روز افزون صنعت و تأثیر متقابل علوم و فنون بر یکدیگر، کارآمدی شیمی تجزیه را به مثابه علم اندازه‌گیری مواد به نحو چشمگیری توسعه داده است. پیشرفت‌های سریع در زمینه این علم، موجب بهبود فاکتورهایی مثل حساسیت، حد تشخیص<sup>۱</sup>، زمان و در عین حال سادگی و ارزانی آنالیز مواد مختلف شده است. این توسعه بیشتر ناشی از بهبود در عرصه تکنولوژی ساخت دستگاه‌ها و تجهیزات، روش‌ها و استفاده از مواد جدید است.

در تکنیک‌های تجزیه‌ای که برای اندازه‌گیری مقادیر جزئی آنالیت در نمونه مورد استفاده قرار می‌گیرد، معمولاً یک مرحله پیش تغلیظ مورد نیاز است. در اثر پیش تغلیظ نمونه، حساسیت نسبت به حالت اولیه محلول افزایش یافته و میزان مصرف معرف و نمونه کاهش می‌یابد. همچنین اندازه‌گیری مستقیم بعضی عناصر نیز در نمونه‌های طبیعی بسیار مشکل است. چون مقادیر آنها پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه‌ها است. اگرچه مشکل پیچیده بودن بافت نمونه هم وجود دارد. این محدودیت‌ها با بکارگیری یک روش پیش تغلیظ قبل از اندازه‌گیری برطرف می‌شود. [۱]

به طور کلی تکنیک‌های جداسازی و پیش تغلیظ شامل استخراج<sup>۲</sup> مایع-مایع و استخراج فاز جامد<sup>۳</sup> (SPE)، بیشتر از سایر روش‌های جداسازی به کار می‌روند. اما تکنیک استخراج فاز جامد بخاطر امتیازاتی که نسبت به استخراج مایع-مایع دارد، به طور گسترده به کار می‌رود. امتیازاتی مثل تولید کمتر زباله شیمیایی، تأثیر کمتر بافت نمونه در استخراج، قابلیت استفاده دوباره از فاز جامد، فاکتور تغلیظ بالاتر و نیاز نداشتن به حلال‌های سمی را

<sup>۱</sup> Limit of detection

<sup>۲</sup> Extraction

<sup>۳</sup> Solid phase extraction

میتوان نام برد. از طرف دیگر، اشکال روش SPE در فقدان انتخاب پذیری فاز جامد است که به مزاحمت‌های همیشگی، بصورت جزئی از کار، منتهی می‌شود. [۲]

با این همه هنوز هم استخراج مایع-مایع در تکنولوژی نوین، نقش بسیار مهمی را در تخلیص مواد شیمیایی و مواد به کار رفته در ساختمان نیمه هادی‌ها ایفا می‌کند. این روش همچنین در شیمی هسته‌ای و تکنولوژی وابسته به جداسازی رادیو ایزوتوپ‌ها، به منظور بازیابی و غنی‌سازی سوخت‌های هسته‌ای به کار می‌رود. [۳]

در این فصل ابتدا برخی از روش‌های مختلف پیش تغلیظ به طور خلاصه توضیح داده شده اند، و سپس روش‌های LLE و SPE که در اندازه‌گیری دو گونه سایمتیدین و آهن به کار گرفته شده‌اند، شرح داده می‌شوند.

### ۱-۲- پیش تغلیظ<sup>۱</sup>:

به طور کلی پیش تغلیظ شامل فرآیندهای متنوعی است که غلظت گونه مورد اندازه‌گیری را در یک بافت، بالا می‌برد و در اغلب بافت‌های پیچیده ناچار به استفاده از مراحل پیش تغلیظ و سپس اندازه‌گیری هستیم. همچنین پیش تغلیظ نمونه، ضمن افزایش صحت، دقت و حساسیت، حد تشخیص را کاهش می‌دهد. [۴-۵]

در فرآیند تغلیظ، معمولاً ترکیبات مهم و اصلی از ترکیبات فرعی و مزاحم‌ها جدا می‌شوند. همچنین در فرآیند جداسازی به صورت انتخابی آنالیت به فاز دیگری با حجم کمتر منتقل می‌شود.

<sup>۱</sup> Preconcentration

## ۳-۱- روش‌های پیش تغلیظ:

## ۱-۳-۱- استخراج مایع - مایع (LLE):

این روش براساس مقداری از یک جسم حل شده آلی یا معدنی است که بین دو حلال امتزاج ناپذیر توزیع می‌شود. در حقیقت شرط لازم در این روش تشکیل یک گونه بدون بار در فاز آلی است که به صورت تجمع یونی یا کی لیت شدن<sup>۱</sup> صورت می‌گیرد.

۱-۳-۲- تعویض یون (تبادل یونی)<sup>۲</sup>:

اساس کار این فرآیند، مبادله برگشت‌پذیر یون‌ها بین یک محلول و یک فاز جامد با وزن مولکولی بالا، می‌باشد. در این روش از رزین‌های مبادله کننده یون استفاده می‌شود. رزین‌ها ذرات جامدی هستند که یون‌های نامطلوب در محلول را با همان مقدار اکی والان از یون مطلوب، با بارالکتریکی مشابه جایگزین می‌کنند. در این روش تغلیظ، ضمن عبور محلول از میان ستون حاوی رزین‌های تعویض یون، یون‌های قابل تعویض مبادله می‌شوند. سپس یون‌های مبادله شده بر اثر عمل شویش با حجم کم، تغلیظ می‌شوند. [۶]

۱-۳-۳- شناور سازی<sup>۳</sup>:

شناورسازی عملیاتی است که برای جداسازی ذرات جامد یا مایع از یک فاز مایع به کار می‌رود. در این فرآیند جامدات ریزی که در محلول معلق‌اند، از طریق برقراری تعادل بین بخش‌های آب دوست و آب گریز این جامدات و حلال‌های امتزاج ناپذیر، در سطح مشترک دو حلال رسوب کرده و شناور می‌شوند. در بعضی موارد شناور شدن به وسیله تشکیل حباب و یا با حضور یون‌های سورفکتانت<sup>۴</sup> که بار مخالف با سطح رسوب دارند، صورت می‌گیرد. به محض شناور شدن ذرات در سطح، می‌توان آنها را از طریق کفروبی جمع‌آوری کرد. [۷]

<sup>۱</sup> chelation<sup>۲</sup> Ion exchange<sup>۳</sup> Flotation<sup>۴</sup> Surfactant



### ۱-۳-۴- انباشتگی جذب سطحی:<sup>۱</sup>

این روش بر انباشتگی کمپلکس‌های فلزی به وسیله جذب سطحی استوار است، و پس از جذب سطحی کامل یون‌ها بر سطح الکتروود، با لایه‌برداری از کاتد یا آند، اندازه‌گیری صورت می‌گیرد. به این ترتیب یون‌های فلزی در محلول‌های آبی رقیق به صورت انتخابی تغلیظ می‌شوند. [۸]

### ۱-۳-۵- استخراج فاز جامد (SPE):

در استخراج فاز جامد، آنالیت‌ها از فاز مایع به درون یک فاز جامد استخراج می‌شوند. این روش جداسازی برای بازیابی غلظت‌های ناچیز کمپلکس‌ها یا آنالیت‌ها کاربرد دارد.

### ۱-۴- اصول اساسی استفاده از روش استخراج مایع - مایع:

استخراج مایع-مایع روشی از جداسازی است که براساس توزیع نابرابر یک جسم بین دو حلال غیر قابل اختلاط پایه‌ریزی شده است.

هدف از استخراج مایع-مایع، انتقال مواد حل شده مورد نظر از یک محلول مایع به محلول مایع دیگری است که نسبت به هم غیر قابل امتزاجند.

این روش یکی از قدیمی‌ترین و پر کاربردترین روش‌های جداسازی و پیش تغلیظ مواد است و در جدا کردن ترکیبات آلی از مخلوط، مصرف بسیار زیادی دارد. هر چه دو حلال قابلیت انحلال و امتزاج کمتری داشته باشند، عمل استخراج بهتر صورت می‌گیرد.

برای انجام یک استخراج، حلال استخراج کننده به محلول آبی نمونه اضافه شده و درب ظرف آن محکم بسته می‌شود. سپس این ظرف به شدت تکان داده می‌شود، تا امولسیون<sup>۲</sup> موقتی تشکیل شود. این امولسیون از قطرات کروی بسیار ریز مایع استخراج کننده تشکیل شده که در فاز آبی معلقند. مساحت سطح تماس بین دو فاز باید به قدر کافی بزرگ

<sup>۱</sup> Adsorbative accumulation

<sup>۲</sup> Emulsion

باشد تا انتقال جرم مواد حل شده مورد نظر از یک فاز به فاز دیگر سریعتر شود. پس از همزدن، امولسیون تشکیل شده شکسته می‌شود و دو مایع به گونه‌ای می‌آمیزند که دو فاز پیوسته اما غیر قابل امتزاج را تشکیل دهند. [۹]

چشم‌انداز تاریخی این روش معلوم نیست و مشخص نیست این روش از چه زمانی و توسط چه کسی در شیمی به کار گرفته شده است. ولی مسلم است که در زمان‌های قدیم در صنعت تهیه و تصفیه روغن‌های معطر، داروها و مواد رنگی و غیره به کار می‌رفته است. استخراج مایع-مایع اولین بار در شیمی معدنی در سال ۱۸۴۳ برای جداسازی و استخراج اورانیوم از محیط نیتریک اسید به وسیله اتر بکار رفته و در سال ۱۸۶۷ از آن برای جداسازی کبالت از نیکل، طلا از پلاتین، آهن از دیگر فلزات استفاده شده است. چهل سال بعد، استخراج کلروفریک و در سال ۱۹۲۴، استخراج کلروگالیم به وسیله اتر با موفقیت انجام گرفته است.

استفاده از استخراج مایع-مایع همزمان با سنتز دی تیزون<sup>۱</sup> در سال ۱۹۲۵ دامنه گسترده‌ای یافت و از آن تاریخ به بعد این روش موفقیت بسیار مناسبی در میان روش‌های مختلف جداسازی بدست آورد. این امر، به دلیل سادگی روش، سرعت اجرا و استفاده از روش‌های غیر پیچیده و امکان کاربرد آن در مقیاس میکرو و ماکرو می‌باشد. [۳]

دو عبارت برای توصیف یک جسم حل شده بین دو حلال امتزاج ناپذیر بکار گرفته

می‌شود:

۱- ضریب توزیع<sup>۲</sup>

۲- نسبت توزیع<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> Dithizone

<sup>۲</sup> Partition coefficient

<sup>۳</sup> Distribution ratio

## ۵-۱- ضریب توزیع :

ضریب توزیع، یک ثابت تعادلی است که توزیع یک جسم حل شده بین دو حلال امتزاج ناپذیر را نشان می‌دهد. [۱۰]



$$K_d = \frac{[A_{(org)}]}{[A_{(aq)}]} \quad \text{رابطه (۲-۱)}$$

در این رابطه  $K_d$ ، ضریب توزیع و جمله‌های داخل کروشه فعالیت‌های گونه  $A$  در دو حلال اند. اغلب،  $K_d$  تقریباً مساوی با نسبت انحلال‌پذیری گونه  $A$  در دو حلال است.

هنگامی که ماده حل شده در حالات مختلف تجمع در دو حلال باشد، تعادل به صورت زیر در می‌آید [۱۰]. ضرایب  $X$  و  $Y$  مربوط به حالات مختلف تجمع گونه  $A$  در دو حلالند.



و ضریب توزیع به شکل زیر نوشته می‌شود :

$$K_d = \frac{[A_x(org)]^y}{[A_y(aq)]^x} \quad \text{رابطه (۴-۱)}$$

## ۶-۱- نسبت توزیع:

گاهی ممکن است یک جسم در فاز آبی یا آلی و یا هر دو فاز به انواع گونه‌های مختلف شیمیایی (در غیاب واکنش‌های ثانوی) توزیع شود، که در این صورت می‌توان برای توزیع هر یک از انواع شیمیایی، ثابت توزیع ویژه‌ای در نظر گرفت. مثلاً اگر ترکیبی مثل  $HA$  در فاز آلی به صورت‌های  $HA$  و  $(HA)_2$  ظاهر شود می‌توان برای هر کدام از انواع  $HA$  و  $(HA)_2$  ثابت توزیع به صورت زیر نوشت:

$$K_{d.HA} = \frac{[HA]_{(org)}}{[HA]_{(aq)}} \quad \text{رابطه (۵-۱)}$$

$$K_{d.(HA)_r} = \frac{[(HA)_r]_{(org)}}{[(HA)_r]_{(aq)}} \quad \text{رابطه (۶-۱)}$$

با این حال نسبت غلظت مجموع انواع مختلف HA در دو فاز آلی و آبی نیز مقداری

ثابت دارد که آن را نسبت توزیع می‌نامند که به صورت  $D_{HA}$  نمایش داده می‌شود: [۳]

$$D_{HA} = \frac{(C_{HA})_{org}}{(C_{HA})_{aq}} = \frac{[HA]_{org} + [(HA)_2]_{org}}{[HA]_{aq} + [(HA)_2]_{aq}} \quad \text{رابطه (۷-۱)}$$

و از آنجایی که  $(C_{HA})_{org}$  و  $(C_{HA})_{aq}$  غلظت‌های کل گونه A به ترتیب در فاز آبی و

آلی می‌باشند، می‌توان نسبت توزیع را از روی غلظت کل یک ماده بدست آورد. [۱۱-۱۲]

$$D_{HA} = \frac{(\sum A)_{org}}{(\sum A)_{aq}} \quad \text{رابطه (۸-۱)}$$

$(\sum A)_{org}$  و  $(\sum A)_{aq}$  غلظت کل گونه A در دو فاز آلی و آبی می‌باشد.

#### ۷-۱- طبقه‌بندی استخراج مایع - مایع:

استخراج از سه نقطه نظر مختلف یعنی از نظر جنس ماده استخراج شونده، براساس

مکانیسم فرآیند استخراج و همچنین براساس نوع حلال و نوع استخراج کننده دسته بندی

می‌شود. اما آنچه در اینجا می‌آید، تقسیم‌بندی براساس فرآیند استخراج و عملکرد استخراج

کننده‌ها است.

این طبقه‌بندی در چهار گروه اساسی انجام شده است:

- استخراج مولکول‌های ساده در حلال‌های بی‌اثر

- استخراج براساس تشکیل ترکیب شیمیایی