بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه یزد **مرکز بینالمللی علوم و تکنولوژی پیشرفته**

دانشکده علوم **و علوم محیطی**

گروه شیمی پژوهشکده علوم محیطی

پایاننامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی تجزیه

جداسازی، پیشتغلیظ و اندازهگیری بعضی از حشرهکشهای پرمصرف در آب به روش کروماتوگرافی

اساتید راهنما:

دکتر شایسته دادفرنیا

دکتر محمد میرزایی

استاد مشاور: دکتر علی محمد حاجی شعبانی

پژوهش و نگارش: بتول رمضانزاده

مهر ماه ۱۳۸۸

به نام نامی حق که هر چه دارم از اوست

حاصل این تلاش را تقدیم می کنم به:

پدر و مادر بزرگوارم

که همواره مشوق و پشتیبان من بودهاند

همسرعزیزم

تکیهگاه مطمئن، سرچشمه صفا، صداقت و یکرنگی

دخترم مهرآیین

که ارزندهترین موهبت خداوندی است

خواهران و برادران دوست داشتنیام

به پاس مهربانیها و همدلیهایشان.

سپاسگزاری:

ای مهربانترین مهربانان تو نیازمند سپاس من نیستی، بلکه سپاسگزاری از تو نیاز روحی من است. ساعتها و روزهایی بر من گذشت که جز من و تو کسی به آن آگاه نیست. به من کمک کن تا بتوانم در همه لحظات زندگیم فقط به تو، آری فقط به تو، توکل کنم و تو را وکیل برای همه کارهایم قرار دهم، بهراستی تویی مهربانترین مهربانان و بعد از تو صمیمانهترین سپاسها را تقدیم میکنم به:

سرکار خانم دکتر شایسته دادفرنیا استاد راهنمای عزیزم که فراتر از یک استاد همچون مادری مهربان پیگیر کارهایم بودند؛

جناب آقای دکتر میرزایی استاد راهنمای گرانقدرم در کرمان؛

جناب آقای دکتر حاجی شعبانی استاد مشاور بزرگوارم و آقای دکتر زارع و آقای دکتر بنویدی داوران محترم پایان نامه؛

آقای دکتر افضلی که بدون رهنمودهای ارزنده ایشان این پایان نامه به انجام نمیرسید؛

همسر خوبم که با مهربانیهای بیدریغش این راه را برایم هموار نمود و این پایان نامه محصول لحظاتی است که از او و دختر کوچولویم دریغ کردهام؛

دختر نازنینم که در تمامی لحظات تدوین پایان نامه و دفاعم مرا همراهی کرد؛

دوست بسیار بزرگوارم سرکار خانم زینب اسفندیارپور به خاطر محبتهای بسیارش؛

و جناب آقای دکتر مسعود ترکزاده، سرکار خانم موسوی، سرکار خانم پاکروانان، جناب آقای اخگر کارکنان محترم آزمایشگاه شیمی تجزیه مرکز بینالمللی علوم و تکنولوژی پیشرفته.

چکیده:

یک روش سریع و آسان میکرواستخراج قطره آلی منجمد شناور (Solidified floating organic drop microextraction) همراه با کروماتوگرافی گازی و آشکارساز الکترون ربایشی (GC-ECD) برای جداسازی، تغلیظ و اندازهگیری مقادیر ناچیز ترکیبات آلی ۲و۵-دیکلرونیتروبنزن، ۲و۳-دیکلرونیتروبنزن و ۲و۶-دیکلرو- ۴-نیتروآنیلین در نمونههای آب بهکار گرفته شد. در این مطالعه پارامترهای موثر بر سیستم استخراجی بهینه شدند. فاکتور تغلیظ ۱۳۹۰، ۱۳۹۸، ۱۳۶۲، حد تشخیص $ng\ l^{-1}$ ۱/۴، ۱/۲، ۱۰، انحراف استاندارد نسبی ۷/۵، ۶/۹، ۹/۳٪ در سطح غلظت $ng\ l^{-1}$ ۵۰ و گستره خطی $ng\ l^{-1}$ ۲-۱۰۰، ۲-۱۷۰ و ۲۰-۱۴۰۰ بهترتیب برای ۲و۵-دیکلرونیتروبنزن، ۲و۳-دیکلرونیتروبنزن و ۲و۶-دیکلرو- ۴-نیتروآنیلین بهدست آمد.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه ۲
۱-۲- استخراج مایع-مایع (LLE) ۳
۱-۳- استخراج فاز جامد (SPE) ۳
۱-۴- میکرواستخراج فاز جامد (SPME) ۵
۱-۴-۱- میکرواستخراج فاز جامد فضای فوقانی (HS-SPME) ۷
۱-۴-۲- میکرواستخراج فاز جامد به کمک سرنگ پرشده ۷
۱-۴-۳- میکرواستخراج فاز جامد درون لوله (In-tube SPME) ۸
۱-۵- استخراج با همزن مغناطیسی (SBSE) ۱۰
۱-۶- میکرواستخراج فاز مایع (LPME) ۱۱
۱-۶-۱- میکرواستخراج تک قطره (SDME) ۱۲
۱-۶-۱-۱- میکرواستخراج تک قطره مستقیم (Direct-SDME) ۱۳
۱-۶-۱-۲- میکرواستخراج تک قطره فضای فوقانی (HS-SDME) ۱۵
۱-۶-۱-۳- میکرواستخراج سه فازی مایع-مایع-مایع (LLLME) ۱۷
۱-۶-۱-۴- میکرواستخراج جریان پیوسته (CFME) ۲۰
۱-۶-۲- میکرواستخراج فاز مایع با غشاء فیبر توخالی (HF-LPME) ۲۲
۱-۶-۳- میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) ۲۴
۱-۶-۴- میکرواستخراج فاز مایع ایستا و پویا ۲۶
۱-۶-۵- میکرواستخراج قطره آلی منجمد شناور (SFODME) ۲۹
۱-۷- ترکیبات نیتروآروماتیک ۳۱
۱-۷-۱- ویژگیها ۳۱
۱-۷-۲- اثرات ۲و۳-دیکلرونیتروبنزن، ۲و۵-دیکلرونیتروبنزن و ۲و۶-دیکلرو- ۴-نیتروآنیلین بر محیط زیست و موجودات زنده ۳۲
۱-۷-۳- کاربردها و مصارف ۳۲
۱-۷-۴- ایجاد مسمومیت در انسان ۳۳
۱-۸- مروری بر مطالعات انجام شده در جداسازی و اندازهگیری بعضی مشتقات کلر و نیتروژندار ترکیبات آروماتیک ۳۳
۱-۸-۱- میکرواستخراج فاز جامد (SPME) ۳۴
۱-۸-۲- میکرواستخراج فاز مایع (LPME) ۳۶

۱-۹- هدف تحقیق ۳۹

فصل دوم: جداسازی و اندازهگیری بعضی ترکیبات نیتروآروماتیک با روش میکرواستخراج قطره آلی منجمد شناور (SFODME)– کروماتوگرافی گازی (GC)

۲-۱- بخش تجربی ۴۱
۲-۱-۱- دستگاهها و وسایل مورد استفاده ۴۱
۲-۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده ۴۲
۲-۱-۳- تهیه محلولها ۴۲
۲-۱-۳-۱- محلول استاندارد مواد مورد اندازهگیری ۴۲
۲-۱-۳-۲- تهیه نمونههای آب ۴۲
۲-۱-۴- روش کار ۴۳
۲-۲- نتایج و بحث ۴۴
۲-۲-۱- معادلات تئوری ۴۴
۲-۲-۲- بهینهسازی عوامل موثر بر سیستم کروماتوگرافی گازی ۴۶
۲-۲-۳- بهینهسازی عوامل موثر بر میکرواستخراج قطره آلی منجمد شناور ۴۷
۲-۲-۳-۱- نوع حلال استخراج کننده ۴۷
۲-۲-۳-۲- دمای محلول نمونه ۴۹
۲-۲-۳-۳- حجم حلال استخراج کننده ۴۹
۲-۲-۳-۴- حجم محلول آبی حاوی نمونه ۵۳
۲-۲-۳-۵- سرعت همزدن محلول ۵۳
۲-۲-۳-۶- قدرت یونی محلول ۵۶
۲-۲-۳-۷- زمان استخراج ۵۶
۲-۳- رسم منحنی درجهبندی و ارزیابی کارایی روش ۶۰
۲-۴- کاربرد روش ۶۷
۲-۵- مقایسه روش پیشنهادی با دیگر روشها ۶۷
۲-۶- نتیجهگیری ۶۸

منابع ۷۱

فهرست جداول

عنوان صفحه

جدول ۲-۱- برنامه دمایی و زمانی بهینه برای اندازهگیری ۲و۵-دیکلرونیتروبنزن، ۲و۳-دیکلرونیتروبنزن، ۲و۶-دیکلرو- ۴-نیتروآنیلین با کروماتوگرافی گازی.....۴۸
جدول ۲-۲- اثر حلالهای مختلف بر کارایی استخراج ۴۸
جدول ۲-۳- اثر دما بر کارایی استخراج ۵۲
جدول ۲-۴ - اثر حجم حلال استخراج کننده بر کارایی استخراج ۵۴
جدول ۲-۵ - اثر حجم محلول آبی بر کارایی استخراج ۵۵
جدول ۲-۶- اثر سرعت همزدن بر کارایی استخراج ۵۷
جدول ۲-۷- اثر غلظت NaCl بر کارایی استخراج ۵۸
جدول ۲-۸- اثر مدت زمان استخراج بر کارایی استخراج ۵۹
جدول ۲-۹- ارتباط سطح زیر پیک و غلظت در محلول ۲و۵-دیکلرونیتروبنزن در غلظتهای مختلف در حجم ml ۱۴ .....۶۱
جدول ۲-۱۰- ارتباط سطح زیر پیک و غلظت در محلول ۲و۳-دیکلرونیتروبنزن در غلظتهای مختلف در حجم ml ۱۴ .....۶۱
جدول ۲-۱۱- ارتباط سطح زیر پیک و غلظت در محلول ۲و۶-دیکلرو- ۴-نیتروآنیلین در غلظتهای مختلف در حجم ml ۱۴ .....۶۲
جدول ۲-۱۲- بررسی تکرار پذیری روش ۶۶
جدول۲-۱۳- اندازهگیری گونهها در نمونه آب و پساب ۶۹
جدول۲-۱۴ مقایسه روش پیشنهادی SFODME با دیگر روشهای میکرواستخراج..... ۷۰

فهرست شکلها

عنوان صفحه

شکل ۱-۱- نمونهای از وسایل استفاده شده در استخراج فاز جامد ۴
شکل ۱-۲- مراحل استخراج فاز جامد: آمادهسازی شرایط، بهکارگیری محلول، شویش..... ۴
شکل ۱-۳- مراحل استخراج فاز جامد ۵
شکل ۱-۴- میکرواستخراج با فاز جامد از فضای فوقانی ۸
شکل ۱-۵- نمودار سیستم خودکار میکرواستخراج فاز جامد درون لوله بههمراه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (In-tube HPLC-SPME) ۹
شکل ۱-۶- استخراج با همزن مغناطیسی ۱۱
شکل ۱-۷- میکرواستخراج تک قطره مستقیم (Direct SDME) ۱۳
شکل ۱-۸- میکرواستخراج تک قطره فضای فوقانی ۱۵
شکل ۱-۹- میکرواستخراج سه فازی مایع-مایع-مایع ۱۷
شکل ۱-۱۰- میکرواستخراج سه فازی مایع-مایع-مایع با قطره با غوطهوری مستقیم..... ۱۹
شکل ۱-۱۱- میکرواستخراج جریان پیوسته (CFME) ۲۰
شکل ۱-۱۲- میکرواستخراج جریان چرخشی (CFME) ۲۱
شکل ۱-۱۳- a) میکرواستخراج فاز مایع با غشاء فیبر توخالی (HF-LPME). b) میکرواستخراج مایع-مایع-مایع با غشاء فیبر توخالی (HF-LLLME) ۲۳
شکل ۱-۱۴- میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) ۲۵
شکل ۱-۱۵- میکرواستخراج فاز مایع پویای خودکار با استفاده از فیبر توخالی..... ۲۷
شکل ۱-۱۶- میکرواستخراج قطره آلی منجمد شناور (SFODME) ۳۰
شکل ۲-۱- شمای کلی از سیستم میکرواستخراج با حلال ۴۳
شکل ۲-۲- کروماتوگرام حاصل از تزریق مستقیم محلول استاندارد ۱ میلیگرم در لیتر گونهها در ۱-آندکانول پس از اصلاح برنامهریزی دمایی ۴۸
شکل ۲-۳- کروماتوگرام حاصل از ۱و۱۰-دیکلرودکان ۵۰
شکل ۲-۴- کروماتوگرام حاصل از ۱-بروموهگزادکان ۵۰
شکل ۲-۵- کروماتوگرام حاصل از ۱-دودکانول ۵۰
شکل ۲-۶- اثر ۱-آندکانول و n-هگزادکان بر کارایی استخراج ۵۱
شکل ۲-۷- اثر دما بر کارایی استخراج ۵۲
شکل ۲-۸ - اثر حجم حلال استخراج کننده بر کارایی استخراج ۵۴
شکل ۲-۹- اثر حجم محلول آبی بر کارایی استخراج ۵۵
شکل ۲-۱۰- اثر سرعت همزدن بر کارایی استخراج ۵۷
شکل ۲-۱۱- اثر غلظت NaCl بر کارایی استخراج ۵۸

شکل ۲-۱۲– اثر مدت زمان استخراج بر کارایی استخراج ۵۹
شکل ۲-۱۳- نمودار معیارگیری محلول ۲و۵-دیکلرونیتروبنزن در غلظتهای مختلف در حجم ۱۴ ml ۶۲
شکل ۲-۱۴- نمودار معیارگیری محلول ۲و۳-دیکلرونیتروبنزن در غلظتهای مختلف در حجم ۱۴ ml ۶۳
شکل ۲-۱۵- نمودار معیارگیری محلول ۲و۶-دیکلرو- ۴-نیتروآنیلین در غلظتهای مختلف در حجم ۱۴ ml ۶۳
شکل ۲-۱۶- نمودار کالیبراسیون محلول استاندارد ۲و۵-دیکلرونیتروبنزن در ۱-آندکانول بدون تغلیظ ۶۴
شکل ۲-۱۷- نمودار کالیبراسیون محلول استاندارد ۲و۳-دیکلرونیتروبنزن در ۱-آندکانول بدون تغلیظ ۶۴
شکل ۲-۱۸- نمودار کالیبراسیون محلول استاندارد ۲و۶-دیکلرو- ۴- نیتروآنیلین در ۱-آندکانول بدون تغلیظ ۶۵
شکل ۲-۱۹- تکرار پذیری روش ۶۶

فصل اول:

مقدمه

۱ ـ مقدمه

هدف اصلی آمادهسازی نمونه جداسازی و یا تمیز کردن آن و تغلیظ گونههای موردنظر می باشد تا آن را به شکلی که سازگار با سیستم تجزیهای است در بیاورد. از روشهای گوناگون ازجمله استخراج مایع- مایع [۱] (LLE) و استخراج فازجامد [۲] (SPE) برای رسیدن به این هدف استفاده میشود.

اگر چه این روشها دارای مشکلاتی هستند، بهطور مثال استخراج مایع – مایع مقادیر زیادی حلال آلی سمی مصرف میکند درحالیکه استخراج فاز جامد، حلال خیلی کمتری نسبت به استخراج مایع-مایع نیاز دارد، اما در عوض یک مرحله اضافی شویش دارد. اما هر دو روش بهطور رایج برای آمادهسازی نمونه استفاده میشود. با این وجود در دو دهه اخیر تلاشهای بسیاری شده است تا بتوان در زمان، نیروی انسانی، مواد شیمیایی و وسایل انجام آزمایشها صرفهجویی کرد. کوچکسازی [۳] یک فاکتور کلیدی برای دستیابی به این اهداف است[۱]. نتیجه این تلاشها منجر به توسعه روش میکرواستخراج فاز جامد (SPME)[۴] در ۲۰ سال اخیر شده است[۲]. میکرواستخراج فاز جامد یک تکنیک استخراج است که عمل استخراج در آن بدون نیاز به هیچ حلالی بر روی فیبر انجام میگیرد. اما فیبرهای استفاده شده ممکن است گران باشند و برای بعضی کاربردها دوام محدودی داشته باشند. بهعلاوه سیستمهای میکرواستخراج فاز جامد خودکار بسیار گران هستند و طبیعتا برای خیلی از آزمایشگاهها دور از دسترساند.

یک روش جایگزین آمادهسازی نمونه، میکرواستخراج فاز مایع[۵] (LPME) است. که در اواخر دهه ۱۹۹۰ ابداع شده است[۴،۳]. در این روش مقدار خیلی کمی حلال آلی (در حد میکرو لیتر) برای جداسازی و تغلیظ گونهها از محلولهای آبی نیاز است. این روش بر بسیاری از معایب LLE و SPME فائق آمده است. میکرواستخراج فاز مایع روشی سریع و آسان برای استفاده است و از

[1] Liquid-liquid extraction
[2] Solid-phase extraction
[3] Miniaturization
[4] Solid-phase microextraction
[5] Liquid-phase microextraction

خصوصیات بارز آن نیاز به وسایل بسیار سادهی دردسترس است. در ادامه به بررسی روشهای متداول استخراج و انواع آنها پرداخته میشود.

۱-۲- استخراج مایع- مایع (LLE)

این روش بر اساس توزیع گونهها بین دو فاز غیر قابل امتزاج که یکی آلی و دیگری آبی است، بنا شده است. گونه مورد نظر، بر اساس ضریب توزیع [۱] (K_D) بین دو فاز آلی و آبی پخش میشود. این روش برای طیف وسیعی از مواد در مقیاس صنعتی و آزمایشگاهی استفاده میشود که به خاطر ساده بودن ابزار کار آن میباشد که یک قیف جداسازی است. سادگی و قابلیت کاربرد حلالهای مختلف از دیگر محاسن این روش است. اما استفاده از حجم بالای حلال آلی و وقتگیر بودن روش از معایب آن است.

۱-۳- استخراج فاز جامد (SPE)

در این روش گونه مورد نظر به طور انتخابی بر روی یک فاز جامد بهصورت فیزیکی و یا شیمیایی نگهداری و از گونههای دیگر جداسازی میشود. سپس بهوسیله یک حلال مناسب، گونه از جاذب شسته شده و اندازهگیری میشود[۵].

نمونهای از ابزار کار استخراج فاز جامد در شکل ۱-۱ مشاهده میشود.

به طور کلی استخراج فاز جامد مراحل زیر را دربر میگیرد:

۱ -فعال سازی فاز جامد

۲ -بهینه سازی ساختار یا آماده سازی فاز جاذب[۲]

۳ -عبور محلول مورد نظر از روی جاذب

۴ -حذف مواد مزاحم از روی جاذب

۵ -شویش گونه مورد نظر از روی جاذب

۶ -بازیابی فاز جاذب

[1] Distribution coefficient
[2] Conditioning

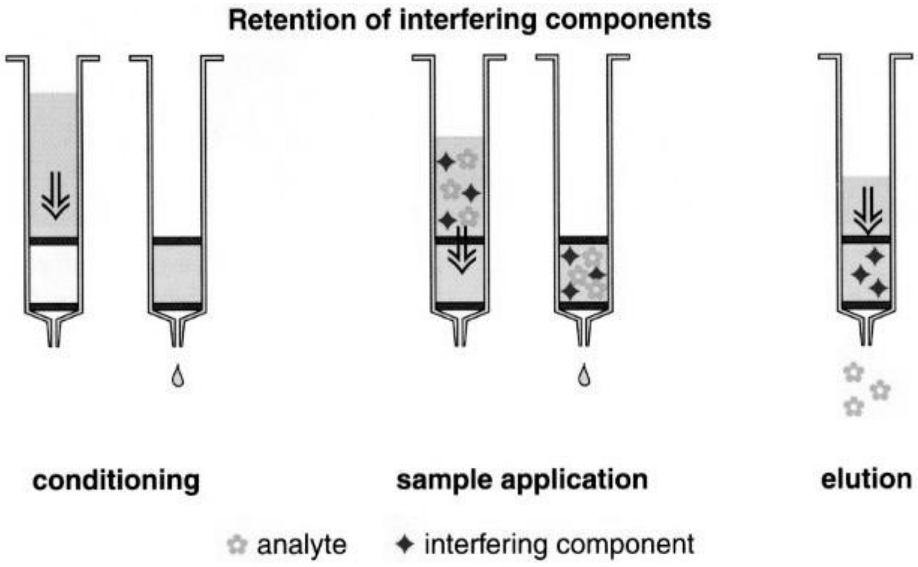
شکل ۱-۱- نمونهای از وسایل استفاده شده در استخراج فاز جامد

مراحل انجام استخراج فاز جامد در شکل۱-۲ و ۱-۳ آمده است.

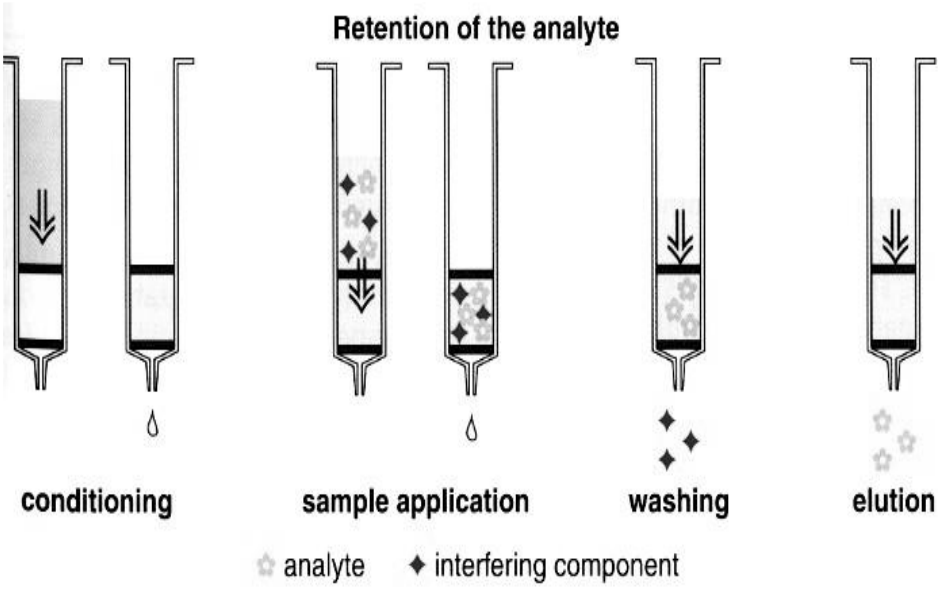
در شکل ۱-۲ گونهی مزاحم با شدت بیشتری جذب جاذب شده است، در نتیجه با اولین شستشو با حلال گونه مورد نظر از سطح جاذب استخراج میشود.

در شکل ۱-۳ در شستشوی اولیه گونه مزاحم جداسازی و در مرحله شویش اصلی با حلال، گونه مورد نظر جداسازی و استخراج میگردد.

زغال فعال اولین جاذبی است که برای استخراج ترکیبات آلی از آب استفاده شده است[۶].



شکل ۱-۲- مراحل استخراج فاز جامد: آمادهسازی شرایط، بهکارگیری محلول، شویش



شکل ۱-۳- مراحل استخراج فاز جامد

۱-۴- میکرواستخراج فاز جامد (SPME)

میکرواستخراج فاز جامد یک تکنیک میکرواستخراج است که اولین بار در سال ۱۹۹۰ توسط آرتور[۱] و پاولیزین[۲] معرفی شد[۲]. در این روش یک جاذب روی یک فیبر از جنس سیلیکای گداخته[۳] نشانده شد و درون سوزن یک سرنگ جای گرفت. استخراج و پیش تغلیظ گونههای مورد نظر بهوسیله فرو بردن فیبر بهدرون محلول نمونه (SPME مستقیم[۴]) و یا بهوسیله قرار دادن فیبر در فضای فوقانی یک محلول قرار داده شده در یک ظرف بسته (HS-SPME)[۵]، انجام میگیرد. مایعات پلیمری با وزن مولکولی بالا و مواد متخلخل جاذب جامد با سطح تماس بالا میتوانند برای این نوع میکرواستخراج استفاده شوند.

بعد از طی یک زمان مشخص بهعنوان زمان میکرواستخراج، گونهها از فیبر به دستگاه تجزیهای مورد نظر برای اندازهگیری واجذب میشوند. واجذبی گونهها از فیبر میتواند بهشکل گرمایی یا با استفاده از شستن با حلالهای آلی باشد. واجذب حرارتی بهطور معمول با جاسازی

[1] Arthur
[2] Pawliszyn
[3] Fused silica
[4] Direct solid phase microextraction
[5] Head space solid phase microextraction

فیبر به درون قسمت تزریق یک دستگاه کروماتوگرافی گازی انجام میشود، البته میتوان از یک تبخیر کننده هم استفاده کرد[۷]. از آنجا که حجم جاذبی که میتوان روی یک فیبر (معمولا از فیبرPDMS[1] استفاده میشود) نشاند تقریبا کم است (۰/۵ µl)، نسبت فازها (بین فاز آبی و فاز استخراج کننده) بزرگ میباشد و بنابراین استخراج کمی با میکرواستخراج فاز جامد (SPME) نمیتواند بهدست آید. در این تکنیک، نمونه برداری، استخراج، تغلیظ و معرفی نمونه در یک فرایند آسان انجام میگیرد[۸]. کاربرد اولیه این تکنیک بیشتر با کروماتوگرافی گازی (GC) بوده است[۱۲-۹]. اما کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) نیز میتواند برای اندازهگیری موادی که ناپایدار حرارتی، فرار، نیمه فرار و قطبی هستند (نظیر داروها، آفتکشها و سایر آلایندهها) مناسب باشد. بدین منظور در سال ۱۹۹۵ چن[2] و پاولیزین امکان جفت کردن SPME و HPLC را بررسی و یک روش برای اندازهگیری هیدروکربنهای آروماتیک چند حلقهای با فیبر PDMS ارائه نمودند[۱۳،۱۴].

مشکلات SPME بهطور عمده به ماهیت فاز استخراج کننده پلیمری و فرایند واجذب مربوط میشود. استفاده از پلیمر بهعنوان فاز استخراج کننده معایبی نظیر محدودیت برای نمونههای قطبی و نیمهقطبی را دارد. بهعلاوه نواحی آسیب دیده روی پوشش فیبر، آلودگی فیبرهای جدید، متغیر بودن منافذ فیبرهای Carboxen-PDMS و شکنندگی از فاکتورهای نامطلوب فیبرهای SPME است[۱۵].

همانطور که دربالا ذکر شد، واجذب گونهها بعد از عمل استخراج SPME میتواند بهکمک یک حلال و یا گرمایی انجام گیرد. معمولا واجذب گرمایی که در دمای بین ۱۵۰˚C تا ۳۰۰˚C انجام میگیرد، به نوع دیگر واجذب ترجیح داده میشود. زیرا میتوان گونهها را بهطور کامل به سیستم تجزیهای برای اندازهگیری منتقل نمود. بهعلاوه، فیبرهای SPME میتوانند به طور کامل در قسمت تزریق داغ کروماتوگراف گازی برای واجذبی قرار بگیرند. واجذبی مایع گونهها از فاز استخراج کننده پلیمری با استفاده از حلالهای آلی بهدست میآید. اگر چه واجذبی مایع گستره

[1]Polydimethyl siloxane
[2]Chen

عمل SPME را گسترده ساخته است، اما پیامد آن کاهش حساسیت و زیر سوال بردن تکنیک بهعنوان یک تکنیک بدون حلال است[۱۶].

میکرواستخراج فاز جامد علاوه بر روش مستقیم و با استفاده از فیبر پلیمری که در بالا ذکر شد، بهصورتهای دیگری نیز انجام میشود که در ذیل بهطور خلاصه بیان خواهد شد.

۱-۴-۱- میکرواستخراج فاز جامد فضای فوقانی(HS-SPME)

میکرواستخراج فاز جامد فضای فوقانی بر پایه فیبر سیلیکای گداخته شدهای است، که با فاز ثابت پلیمری بر روی یک سرنگ GC اصلاح شده سوار شده و در تماس با فضای فوقانی یک نمونه مایع یا جامد قرار میگیرد (شکل ۱-۴). جذب گونهها بر روی پوشش فیبر یک فرایند تعادلی بین نمونه در شیشه و فضای گازی درون ظرف شیشهای است. در SPME فضای فوقانی، توزیع گونهها بین سه فاز محلول اولیه، فاز گازی و پوشش روی فیبر انجام میگیرد که در معادله زیر آمده است:

$$C_0V_S= C_h^{\infty}V_h+ C_s^{\infty}V_s +C_f^{\infty}V_f \qquad (۱-۱)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه گونه مورد نظر، C_h^{∞} ، C_s^{∞}، C_f^{∞} بهترتیب غلظت تعادلی گونه در فضای فوقانی، محلول و پوشش روی فیبر میباشد.

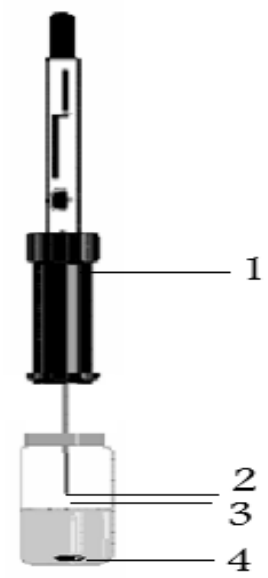
تمام مزایای SPME در نوع فضای فوقانی آن وجود دارد. فاکتور تغلیظ نمونه در SPME فضای فوقانی نسبت به سایر روشهای فضای فوقانی بهتر است[۱۷].

۱-۴-۲- میکرواستخراج فاز جامد به کمک سرنگ پرشده[1]

این روش اولین بار در سال ۲۰۰۳ توسط عبدالرحیم[2] ارائه گردید[۱۸]. مراحل انجام این تکنیک کاملا مشابه استخراج فاز جامد (SPE) میباشد. در این روش فاز جامد در انتهای پیستون یک سرنگ قرار میگیرد و نمونه چندین بار از روی آن عبور داده میشود و چون سطح تماس فاز جاذب با نمونه زیاد است، بازده روش بالا است. یکی دیگر از مزایای این روش این است که قابلیت

[1]Packed syringe solid phase microextraction
[2]Abdel-rehim

استفاده برای نمونههای پیچیده مثل پلاسمای خون را به طور مستقیم دارا میباشد. چون معمولا طی مرحله دوم یعنی مرحله شستشو، تعداد زیادی از مزاحمها مثل پروتئینها از روی فاز جامد حذف میشود.



شکل ۱-۴- میکرواستخراج با فاز جامد از فضای فوقانی

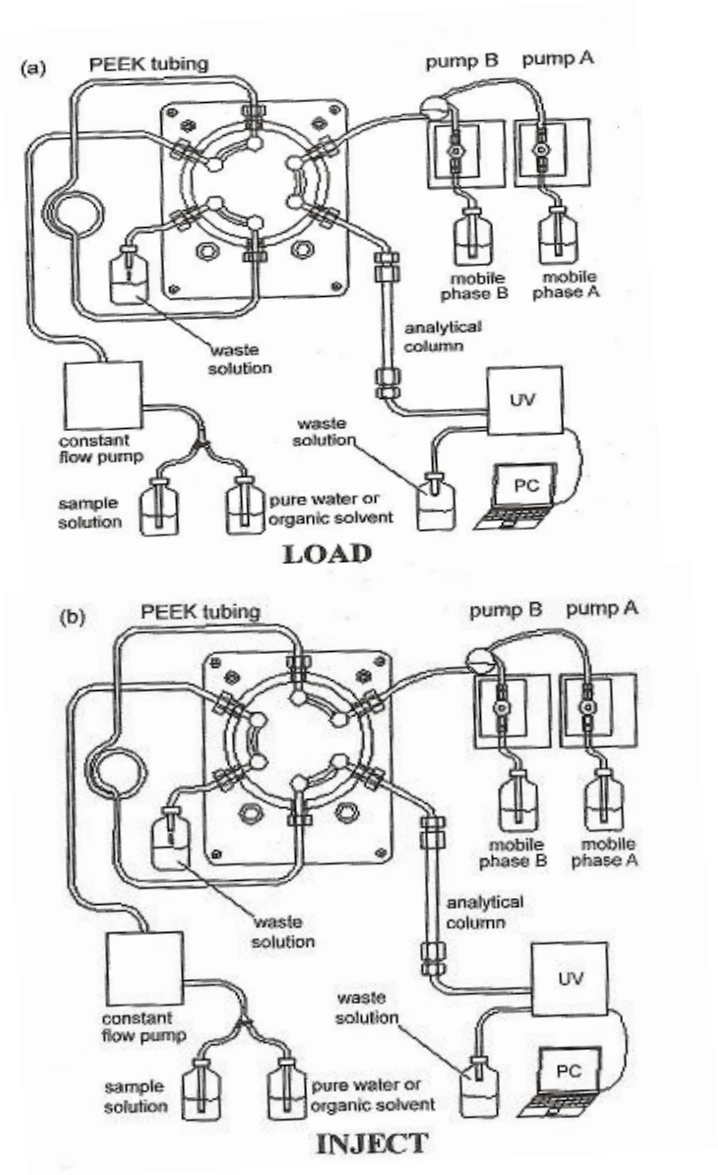
۱) سرنگ ۲) فیبر ۳) فضای فوقانی محلول ۴) میله همزن

۱-۴-۳- میکرواستخراج فاز جامد درون لوله[1] (In-tube SPME)

میکرواستخراج فاز جامد درون لوله، یک تکنیک SPME دیگری است که مستقیما با سیستم جداسازی HPLC کوپل میشود و اولین بار توسط ایزرت [2] و پاولیزین ارائه شد[۱۹]. در این روش از یک تکه ستون مویینه GC برای انجام استخراج استفاده میشود و نمونه بهطور پیوسته از ظرف نمونه مکیده شده و در سیستم پخش میشود تا اینکه سیستم به تعادل برسد. با تغییر خودکار مسیر شیر تزریق، گونه مورد نظر به ستون تجزیهای منتقل و اندازهگیری میشود.

[1] In-tube solid phase microextraction
[2] Eisert

در شکل ۱-۵ میتوان جفت شدن یک سیستم خودکار SPME درون لوله با کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) را مشاهده کرد. این سیستم برای جداسازی و اندازهگیری بعضی آمینهای آروماتیک بهکار گرفته شده است[۲۰]. در این سیستم از نانوتیوبهای کربنی چند لایه اکسیدی که روی سطح بیرونی یک لوله سیلیکای گداخته قرار داده شده و درون یک لوله پلیاتراترکتون جاسازی شده بود، برای میکرواستخراج استفاده گردید.



شکل ۱-۵- نمودار سیستم خودکار میکرواستخراج فاز جامد درون لوله بههمراه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (In-tube HPLC-SPME)