

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

1452

دانشگاه یزد

مجتمع علوم-دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

جداسازی و پیش تغلیظ بعضی از فلزات سنگین با روش استخراج فاز جامد

استاد راهنما:

دکتر علی محمد حاجی شعبانی

استاد مشاور:

دکتر شایسته دادفرنیا

تهیه و تنظیم:

فاطمه متوسلیان

۱۳۸۷ / ۹ / ۲۳

آبان ماه ۱۳۸۶

۱۰۷۴۹۷

تقدیر و تشکر

حمد و سپاس خدای را که توان اندیشیدن را در انسان به ودیعه نهاد تا با قدرت اندیشه، هستی را بشناسد و از آفریده‌های خداوند، بیشتر و بهتر بهره‌مند گردد. اینک که با لطف و یاری آفریدگار توانسته‌ام این کار تحقیقاتی را به پایان برسانم، بر خود لازم می‌دانم از کلیه کسانی که مرا در طی این مسیر یاری نموده‌اند تشکر و قدردانی نمایم.

نخست از جناب آقای دکتر علی محمد حاجی شعبانی، استاد محترم راهنما که در تمامی مراحل پژوهش، مرا در رفع کاستی‌ها و حرکت به سوی اندیشه‌های نوین راهنمایی نموده‌اند و در کنار درسهای علمی، نکات آموزنده اخلاقی نیز به من آموختند، کمال سپاس و قدردانی را دارم. از استاد ارجمند سرکار خانم دکتر دادفر نیا که امر مشاوره این پایان‌نامه را بر عهده داشته‌اند و از راهنمایی‌های ایشان استفاده نمودم قدردانی می‌کنم.

از استادان گرامی، جناب آقای دکتر مظلوم و سرکار خانم دکتر حقگو که امر داوری این پایان‌نامه را بر عهده داشته‌اند، تشکر می‌کنم.

همچنین از دوستان و همکاران آزمایشگاه تحقیقاتی تجزیه، که همواره همکاری و مساعدت آنان شامل حالم بوده است، سپاسگزارم. دوستی و صمیمیت آنها همیشه در خاطر من خواهد ماند. در انتها تشکر صمیمانه خود را تقدیم خانواده عزیزم می‌کنم که در این مدت مرا یاری کردند تا در مسیر دلخواه گام بردارم و هیچ مانعی در راه نداشته باشم.

حاصل سالهای تحصیلم را تقدیم می‌کنم به:

پدر بزرگووارم، یگانه اسوه استقامت و تلاش

مادر عزیزم، یگانه واژه ایثار و فداکاری

همسر مهربانم، یگانه همراه مسیر پر پیچ و خم زندگیم

و

خواهران و مادر بزرگ عزیزم، که همواره از محبت بی‌دریغشان برخوردار بوده‌ام.



مدیریت تحصیلات تکمیلی

صور تجلسه دفاعیه پایان نامه دانشجوی
دوره کارشناسی ارشد

شناسه: ب/ک/۳

جلسه دفاعیه پایان نامه تحصیلی خانم فاطمه متوسلیان دانشجوی کارشناسی ارشد رشته/گرایش:

شیمی / شیمی تجزیه

تحت عنوان: جداسازی و پیش تغلیظ بعضی از فلزات سنگین با روش استخراج فاز جامد

و تعداد واحد: ۸ در تاریخ ۱۳۸۶/۸/۲ با حضور اعضای هیأت داوران (به شرح ذیل) تشکیل گردید.

پس از ارزیابی توسط هیأت داوران، پایان نامه با نمره: به عدد ۱۹/۶۵ به حروف نوزده و شصت و پنج صدم و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

عنوان	نام و نام خانوادگی	امضاء
استاد / استادان راهنما:	دکتر علی محمد حاجی شعبانی	
استاد / استادان مشاور:	دکتر شایسته دادفرنیا	
متخصص و صاحب نظر داخلی:	دکتر محمد مظلوم	
متخصص و صاحب نظر خارجی:	دکتر سهیلا حقگو	

نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه (ناظر)

نام و نام خانوادگی: دکتر محمدعلی صادق زاده

امضاء:

چکیده

روشی ساده و حساس برای اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های آب به‌وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای بعد از استخراج فاز جامد تدوین شد. روش براساس جذب کادمیم به‌صورت CdI_4^{2-} روی دیسک‌های غشایی اکتادسیل سیلیکا اصلاح شده با متیل‌تری‌اکتیل‌آمونیم کلرید در محدوده $pH = 1-8$ استوار است. کادمیم جذب شده با 10 ml محلول نیتریک اسید 1 M در اتانول برای اندازه‌گیری با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای شسته شد. تاثیر سرعت‌های جریان محلول شوینده، نمونه، غلظت پتاسیم یدید و مقدار سورفکتانت در جذب و شویش کادمیم از دیسک‌ها همچنین بررسی شد. فاکتور پیش‌تغلیظ 100 با عبور 1000 ml محلول نمونه از دیسک غشایی حاصل شد. روش به‌طور موفقیت‌آمیز برای بازیابی و اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های آب به‌کار برده شد.

روش استخراج فاز جامدی برای پیش‌تغلیظ هم‌زمان مس (II) و کبالت و اندازه‌گیری آنها با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای پیشنهاد شده است. گونه‌های مورد نظر روی نفتالین-آتوکسی کربونیل متیل ۳-(۲-کلرو بنزیلیدین)-دی‌تیوکربازات در $pH \sim 4/5$ جذب شدند. توده جامد از ستون در 5 ml دی‌متیل‌فرمامید حل شد. مس و کبالت با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شدند. فاکتور پیش‌تغلیظ 160 به آسانی با 800 میلی‌لیتر محلول نمونه حاصل شد. نمودار معیارگیری در محدوده $0/5-50\text{ }\mu\text{g I}^{-1}$ کبالت و $0/25-35\text{ }\mu\text{g I}^{-1}$ مس در محلول اولیه خطی بود. حدتشخیص برای کبالت و مس به ترتیب $0/2$ و $0/12\text{ }\mu\text{g I}^{-1}$ بود. روش برای اندازه‌گیری مس و کبالت در نمونه‌های مختلف آب به‌کار برده شد.

فهرست مطالب

فصل اول: اصول و تئوری استخراج فاز جامد

- ۱-۱- مقدمه ۲
- ۲-۱- تاریخچه استخراج فاز جامد ۲
- ۳-۱- قواعد کلی ۳
- ۱-۳-۱- مقایسه SPE و استخراج مایع-مایع ۳
- ۲-۳-۱- مقایسه SPE و کروماتوگرافی مایع ۴
- ۴-۱- استخراج فاز جامد ۵
- ۵-۱- مکانیسم‌های برهم‌کنش در جاذب‌ها ۶
- ۶-۱- انواع جاذب‌ها ۸
- ۱-۶-۱- جاذب‌های معدنی ۸
- ۲-۶-۱- جاذب‌های آلی ۱۰
- ۷-۱- لوازم مورد استفاده در روش SPE ۱۳
- ۱-۷-۱- سرنگ‌ها ۱۴
- ۲-۷-۱- کارتریج‌ها ۱۴
- ۳-۷-۱- دیسک‌ها ۱۵
- ۱-۳-۷-۱- دیسک‌های مورد استفاده در استخراج فاز جامد ۱۵
- ۸-۱- کاربرد دیسک‌های استخراج فاز جامد ۱۹
- ۱-۸-۱- استخراج ترکیبات آلی ۱۹
- ۲-۸-۱- استخراج کاتیون‌های فلزی ۲۰
- ۳-۸-۱- حشره‌کش‌ها ۲۰
- ۹-۱- روش‌های جدید در استخراج فاز جامد ۲۱

- ۲۱.....۱-۹-۱- استخراج فاز جامد در مقیاس کوچک (SPME)
- ۲۲.....۲-۹-۱- پراکندگی ماتریس در فاز جامد (MSPD)
- ۲۳.....۳-۹-۱- استخراج فاز جامد با دستیابی محدود
- ۲۴.....۱۰-۱- کاربردهای استخراج فاز جامد

فصل دوم: جداسازی و پیش‌تغلیظ کادمیم با استفاده از دیسک‌های غشایی اکتادسیل سیلیکای اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی متیل‌تری‌اکتیل‌آمونیم کلرید و اندازه‌گیری با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای

- ۲۶.....۲-۱- کادمیم
- ۲۶.....۱-۱-۲- خواص فیزیکی
- ۲۷.....۲-۱-۲- خواص شیمیایی
- ۲۸.....۳-۱-۲- مصارف
- ۲۸.....۴-۱-۲- سمیت
- ۲۹.....۲-۲- روش‌های پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری کادمیم
- ۲۹.....۱-۲-۲- روش‌های جداسازی کادمیم
- ۳۰.....۲-۲-۲- روش‌های اندازه‌گیری کادمیم
- ۳۱.....۳-۲- هدف تحقیق
- ۳۲.....۴-۲- بخش تجربی
- ۳۲.....۱-۴-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده
- ۳۲.....۲-۴-۲- تهیه محلول‌های مورد استفاده
- ۳۳.....۳-۴-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
- ۳۳.....۴-۴-۲- روش پیشنهادی
- ۳۴.....۵-۴-۲- آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی

- ۳۴-۱-۴-۴-۲- آماده‌سازی نمونه‌های آب..... ۳۴
- ۳۴-۲-۴-۴-۲- آماده‌سازی نمونه آلیاژ CPB-1..... ۳۴
- ۳۵-۶-۴-۲- نتایج و بحث..... ۳۵
- ۳۵-۱-۶-۴-۲- بررسی میزان بهینه سورفکتانت مورد نیاز جهت اصلاح دیسک..... ۳۵
- ۳۷-۲-۶-۴-۲- بررسی نوع، حجم و غلظت بهینه اسید بازیابی کننده..... ۳۷
- ۳۷-۳-۶-۴-۲- بررسی میزان بهینه پتاسیم یدید به‌عنوان عامل کمپکس دهنده..... ۳۷
- ۳۸-۴-۶-۴-۲- اثر pH محلول نمونه..... ۳۸
- ۳۸-۵-۶-۴-۲- اثر سرعت عبور جریان نمونه در جذب یون کادمیم..... ۳۸
- ۳۹-۶-۶-۴-۲- اثر سرعت عبور جریان شوینده در بازیابی یون کادمیم..... ۳۹
- ۳۹-۷-۶-۴-۲- تعیین حداکثر ظرفیت دیسک اصلاح شده برای جذب یون کادمیم..... ۳۹
- ۴۴-۸-۶-۴-۲- بررسی توان سیستم در بازیابی کادمیم از حجم‌های مختلف..... ۴۴
- ۴۴-۹-۶-۴-۲- بررسی تکرارپذیری روش..... ۴۴
- ۴۴-۱۰-۶-۴-۲- رسم نمودار معیارگیری..... ۴۴
- ۴۷-۱۱-۶-۴-۲- حدتشخیص (LOD)..... ۴۷
- ۴۷-۱۲-۶-۴-۲- بررسی اثر مزاحمت‌ها..... ۴۷
- ۴۷-۷-۴-۲- اندازه‌گیری یون کادمیم در نمونه‌های حقیقی..... ۴۷
- ۴۷-۱-۷-۴-۲- تجزیه نمونه‌های آب..... ۴۷
- ۴۹-۷-۲-۴-۲- اندازه‌گیری نمونه آلیاژ..... ۴۹
- ۵۰-۸-۴-۲- نتیجه‌گیری..... ۵۰
- فصل سوم: استفاده از اتوکسی کربونیل متیل ۳-(۲-کلروبنزیلیدین)-دی‌تیوکربازات تثبیت شده بر روی میکروکریستال‌های نفتالین برای پیش‌تغلیظ مس و کبالت به منظور اندازه‌گیری با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای
- ۵۲-۱-۳-..... ۵۲

- ۵۳..... اثرات زیست محیطی مس ۱-۱-۳
- ۵۴..... روش‌های جداسازی و اندازه‌گیری مس ۲-۳
- ۵۵..... روش‌های جداسازی مس ۱-۲-۳
- ۵۵..... روش‌های اندازه‌گیری مس ۲-۲-۳
- ۵۷..... کبالت ۳-۳
- ۵۸..... کاربرد و سمیت کبالت ۱-۳-۳
- ۵۸..... روش‌های جداسازی و اندازه‌گیری کبالت ۴-۳
- ۵۹..... روش‌های جداسازی کبالت ۱-۴-۳
- ۵۹..... روش‌های اندازه‌گیری کبالت ۲-۴-۳
- ۵۹..... کاربرد نفتالین در تجزیه به منظور استخراج و پیش‌تغلیظ کی‌لیت‌های فلزی ۵-۳
- ۶۰..... استخراج مایع-مایع در دمای بالا ۱-۵-۳
- ۶۱..... استخراج جامد-مایع با تثبیت کی‌لیت فلزی بر روی میکروکریستال نفتالین ۲-۳-۳
- ۶۵..... شیف باز ۶-۳
- ۶۶..... هدف تحقیق ۷-۳
- ۶۷..... بخش تجربی ۸-۳
- ۶۷..... دستگاه‌های مورد استفاده ۱-۸-۳
- ۶۷..... مواد شیمیایی مورد استفاده ۲-۶-۳
- ۶۷..... تهیه محلول‌های مورد استفاده ۳-۸-۳
- ۶۷..... تهیه جاذب اتوکسی‌کربونیل‌متیل ۳-۲-۴-۸-۳ (کلروبنزیلیدین)-دی‌تیوکر بازات تثبیت شده
- ۶۸..... بر روی میکروکریستال‌های نفتالین
- ۶۹..... روش پیشنهادی برای استخراج و اندازه‌گیری مس و کبالت به روش ستونی ۵-۸-۳
- ۶۹..... روش پیشنهادی برای استخراج و اندازه‌گیری مس و کبالت به روش پیمان‌های ۶-۸-۳
- ۶۹..... آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی ۷-۸-۳

- ۶۹..... ۱-۷-۸-۳- آماده‌سازی نمونه‌های آب
- ۷۰..... ۲-۷-۸-۳- آماده‌سازی نمونه کانی SU-1a
- ۷۰..... ۸-۸-۳- نتایج و بحث
- ۷۰..... ۱-۸-۸-۳- انتخاب حلال مناسب
- ۷۱..... ۲-۸-۸-۳- اثر pH محلول نمونه در جذب مس و کبالت بر روی جاذب
- ۳-۸-۸-۳- بررسی اثر مقدار اتوکسی‌کربونیل‌متیل (۲-۳-کلروبنزیلیدین)-دی‌تیوکر بازات
- ۷۱..... در جذب مس و کبالت بر روی جاذب اصلاح شده به روش پیمان‌های
- ۴-۸-۸-۳- اثر زمان هم‌زدن در جذب مس و کبالت بر روی جاذب اصلاح شده به روش
- ۷۴..... پیمان‌های:
- ۷۴..... ۵-۸-۸-۳- تعیین سرعت بهینه محلول در جذب مس و کبالت بر روی ستون
- ۷۴..... ۶-۸-۸-۳- اثر حجم نمونه در جذب مس و کبالت توسط جاذب
- ۷۵..... ۷-۸-۸-۳- ظرفیت جاذب
- ۸۰..... ۹-۸-۳- عملکرد تجزیه‌ای سیستم
- ۸۰..... ۱-۹-۸-۳- گستره خطی نمودار معیارگیری
- ۸۰..... ۲-۹-۸-۳- تعیین حدتشخیص
- ۸۱..... ۳-۹-۸-۳- بررسی دقت روش
- ۸۶..... ۱۰-۸-۳- بررسی مزاحمت‌ها
- ۸۷..... ۱۱-۸-۳- اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی
- ۸۷..... ۱-۱۱-۸-۳- اندازه‌گیری نمونه‌های آب
- ۸۷..... ۲-۱۱-۸-۳- اندازه‌گیری کبالت و مس در کانی استاندارد SU-1a
- ۸۸..... ۱۳-۸-۳- نتیجه‌گیری
- ۹۰..... مراجع

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱- مقایسه بین استخراج مایع-مایع، استخراج فاز جامد و کروماتوگرافی مایع ۵
- جدول ۲-۱- برخی کاربردهای دیسک‌های غشایی اکتادسیل‌سیلیکا در استخراج و پیش‌تغلیظ کاتیون‌های فلزی..... ۱۷
- جدول ۱-۲- خواص فیزیکی کادمیم ۲۷
- جدول ۲-۲- برخی از روش‌های استخراج فاز جامد برای تعیین کادمیم به روش جذب اتمی شعله‌ای..... ۳۱
- جدول ۳-۲- اثر مقدار سورفکتانت در بازیابی کادمیم..... ۳۶
- جدول ۴-۲- تاثیر نوع و حجم اسید بازیابی کننده در بازیابی یون کادمیم..... ۳۷
- جدول ۵-۲- اثر غلظت عامل کمپلکس دهنده در بازیابی کادمیم..... ۴۰
- جدول ۶-۲- اثر pH محلول نمونه بر تشکیل جفت یون بر روی دیسک غشایی اصلاح شده ۴۱
- جدول ۷-۲- اثر سرعت عبور جریان نمونه در جذب یون کادمیم توسط دیسک غشایی اصلاح شده ۴۲
- جدول ۸-۲- تاثیر سرعت عبور جریان شوینده در بازیابی یون کادمیم توسط دیسک غشایی اصلاح شده ۴۳
- جدول ۹-۲- اثر حجم محلول نمونه بر جذب یون کادمیم توسط دیسک غشایی اصلاح شده..... ۴۵
- جدول ۱۰-۲- رابطه بین جذب و غلظت ۴۶
- جدول ۱۱-۲- حد مزاحمت برخی کاتیون‌ها و آنیون‌ها در بازیابی یون کادمیم..... ۴۸
- جدول ۱۲-۲- اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های آب..... ۴۹
- جدول ۱۳-۲- اندازه‌گیری کادمیم در نمونه آلیاژ ۴۹
- جدول ۱-۳- خواص فیزیکی مس..... ۵۳

- جدول ۲-۳- خطوط رزونانسی مس ۵۶
- جدول ۳-۳- برخی از روش‌های استخراج فاز جامد برای تعیین مس به روش جذب اتمی
شعله‌ای ۵۶
- جدول ۴-۳- خواص فیزیکی کبالت ۵۷
- جدول ۵-۳- برخی از روش‌های استخراج فاز جامد برای تعیین کبالت به روش جذب اتمی
شعله‌ای ۶۰
- جدول ۶-۳- کاربردهای نفتالین و ترکیبات مشابه در جداسازی و استخراج کاتیون‌های فلزی ... ۶۴
- جدول ۷-۳- اثر pH محلول بر جذب هم‌زمان مس و کبالت روی جاذب اصلاح شده ۷۲
- جدول ۸-۳- اثر مقدار لیگاند بر جذب هم‌زمان مس و کبالت توسط جاذب ۷۳
- جدول ۹-۳- اثر زمان هم‌زدن بر جذب هم‌زمان مس و کبالت روی جاذب
اصلاح شده ۷۶
- جدول ۱۰-۳- اثر سرعت عبور نمونه در جذب مس و کبالت به صورت هم‌زمان بر روی جاذب ..
اصلاح شده ۷۷
- جدول ۱۱-۳- اثر حجم محلول نمونه در بازیابی مس و کبالت به روش ستونی ۷۸
- جدول ۱۲-۳- اثر حجم نمونه در بازیابی مس و کبالت به روش پیمانه‌ای ۷۹
- جدول ۱۳-۳- رابطه بین جذب و غلظت برای مس ۸۲
- جدول ۱۴-۳- رابطه بین جذب و غلظت برای کبالت ۸۳
- جدول ۱۵-۳- تکرارپذیری روش برای مس ۸۴
- جدول ۱۶-۳- تکرارپذیری روش برای کبالت ۸۵
- جدول ۱۷-۳- اثر برخی آنیون‌ها و کاتیون‌های مزاحم در بازیابی مس و کبالت ۸۶
- جدول ۱۸-۳- اندازه‌گیری مس و کبالت در نمونه‌های آب ۸۷
- جدول ۱۹-۳- اندازه‌گیری مس و کبالت در نمونه کانی ۸۸

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- مراحل استخراج فاز جامد ۷
- شکل ۱-۲- سه نوع مختلف از وسایل SPE ۱۳
- شکل ۱-۳- نمونه‌ای از دیسک‌های Speed ۱۶
- شکل ۱-۴- تفاوت نسبی اندازه ذرات در یک دیسک و کارتریج ۱۹
- شکل ۱-۵- شمائی از دستگاه SPME ۲۲
- شکل ۱-۲- اثر مقدار سورفکتانت در بازیابی $20 \mu\text{g}$ کادمیم از 1000 ml محلول ۳۶
- شکل ۲-۲- اثر غلظت عامل کمپلکس دهنده در بازیابی $10 \mu\text{g}$ کادمیم از 100 ml محلول ۴۰
- شکل ۲-۳- بررسی اثر pH ۴۱
- شکل ۲-۴- بررسی سرعت جریان عبور محلول نمونه در بازیابی $10 \mu\text{g}$ کادمیم از 100 ml محلول ۴۲
- شکل ۲-۵- بررسی سرعت جریان عبور شوینده ۴۳
- شکل ۲-۶- بررسی اثر حجم نمونه بر روی بازیابی $10 \mu\text{g}$ کادمیم ۴۵
- شکل ۲-۷- نمودار معیارگیری کادمیم ۴۶
- شکل ۳-۱- ساختار لیگاند اتوکسی کربونیل متیل ۳- (۲-کلروبنزیلیدین) - دی تیوکربازات ۶۷
- شکل ۳-۲- اثر pH بر جذب هم‌زمان مس و کبالت بر روی میکروکریستال‌های نفتالین اصلاح شده ۷۲
- شکل ۳-۳- اثر مقدار لیگاند بر جذب هم‌زمان مس و کبالت توسط جاذب ۷۳
- شکل ۳-۴- اثر زمان هم‌زدن بر روی بازیابی مس و کبالت ۷۶
- شکل ۳-۵- اثر سرعت عبور محلول نمونه در جذب و بازیابی مس و کبالت بر روی جاذب ۷۷
- شکل ۳-۶- اثر حجم نمونه در بازیابی مس و کبالت به روش پیمانه‌ای ۷۸
- شکل ۳-۸- نمودار معیارگیری مس در شرایط بهینه ۸۲

شکل ۳-۹- نمودار معیارگیری کبالت در شرایط بهینه ۸۳

شکل ۳-۱۰- اثر تکرارپذیری در روش پیمانهای و ستونی برای مس ۸۴

شکل ۳-۱۱- اثر تکرارپذیری در روش پیمانهای و ستونی برای کبالت ۸۵

فصل اول

اصول و تئوری استخراج فاز جامد

معمولاً جهت تجزیه کیفی و کمی گونه مورد نظر، جداسازی گونه تجزیه‌ای از اجزای دیگر نمونه امری ضروری است. هدف از مرحله جداسازی، ایجاد شرایط مناسب برای انجام مراحل بعدی تجزیه است و این مرحله شامل جداسازی گونه مورد نظر، از پیکره نمونه و تغلیظ آن می‌باشد. در میان روش‌های جداسازی در سال‌های اخیر به استخراج فاز جامد (SPE)^۱ توجه خاصی شده است. SPE یک روش ساده برای آماده‌سازی نمونه شامل تغلیظ و خالص‌سازی توسط جذب بر روی ستون فاز جامد است که سپس گونه مورد نظر برای تجزیه دستگاهی توسط یک حلال مناسب بازیابی می‌شود.

۱-۲- تاریخچه استخراج فاز جامد

استخراج با فاز جامد از کروماتوگرافی کلاسیک آغاز شد یعنی از سال ۱۹۰۶ که تسوت^۲ از کلسیم کربنات به‌عنوان فاز ساکن و از اترنفت به‌عنوان فاز متحرک برای جداسازی رنگدانه‌های گیاهی استفاده کرد. در حدود سال ۱۹۳۰ سیلیکا، آلومینا، سیلیکات منیزیم و خاک دیاتومه به عنوان جاذب‌های جامد جهت جذب و تغلیظ نمونه‌های قطبی (فاز نرمال) استفاده شدند. پیشرفت عمده بعدی در سال ۱۹۴۱ با ارائه کروماتوگرافی تقسیمی برای جداسازی مشتقات استیل آمینو اسیدها صورت گرفت.

در اوایل ۱۹۵۰ از پایه‌های کربنی جهت جداسازی ترکیبات آلی از آب و تعیین اثرات آن‌ها بر سلامتی انسان استفاده گردید که این شروع کروماتوگرافی فاز معکوس بود [۱].

توسعه گسترده فاز جامد حداقل به اواخر دهه ۱۹۶۰ برمی‌گردد که در آن زمان ستون‌های حاوی جاذب‌های پلیمری نظیر XAD توسط روهام^۳ و هاس^۴ معرفی شدند. کاربرد این رزین‌ها

^۱ Solid Phase Extraction

^۲ Tswett

^۳ Rohm

^۴ Hass

موجب پیشرفت عمده‌ای در جداسازی ترکیبات آلی غیرقطبی از نمونه‌های آبی شد [۲]. به‌طوریکه تا قبل از سال ۱۹۷۲ رزین‌های XAD انباشته شده در داخل کارتریج‌ها برای جداسازی داروها از مایعات بیولوژیکی به‌کار رفت. در اواخر دهه ۱۹۷۰، کارتریج‌های حاوی C₁₈ به‌عنوان فاز معکوس و کارتریج‌های حاوی سیلیکا به‌عنوان فاز نرمال به بازار عرضه شد.

در سال ۱۹۸۲ اصطلاح استخراج فاز جامد یا SPE برای اولین بار توسط زیف^۱ به‌کار برده شد

[۳].

در سال ۱۹۸۹ استفاده از دیسک برای حجم‌های زیاد به منظور جداسازی مواد آلوده کننده محیط زیست و داروها رایج شد. در سال ۱۹۹۲ استخراج مقادیر کم توسط فاز جامد (SPME) پایه گذاری شد [۴]. در سال ۱۹۹۳ خودکار کردن SPE به نتیجه رسید و سرانجام آنالیز پیوسته، با جفت کردن SPE با HPLC و GC-MS [۵، ۶] انجام گرفت.

۱-۳- قواعد کلی

۱-۳-۱- مقایسه SPE و استخراج مایع-مایع

در گذشته استخراج مایع-مایع در زدودن نمونه مورد اندازه‌گیری از عوامل مزاحم و تغلیظ آن نقش عمده‌ای داشته است. هدف از استخراج مایع-مایع، انتقال مواد حل شده مورد نظر از یک محلول به محلول مایع دیگر غیر قابل امتزاج می‌باشد. عموماً مواد حل شده از یک محلول آبی با حجم بیشتر به درون یک حلال آلی استخراج می‌شوند. معمولاً استخراج مایع-مایع تجزیه‌ای در یک قیف جداکننده انجام می‌شود، به‌طوریکه پس از انجام استخراج، جداسازی دو مایع امکان‌پذیر باشد.

بازیابی اجزای نمونه توسط این تکنیک به‌ندرت به‌طور کامل صورت می‌گیرد. به‌علاوه از مشکلات عمده این روش استفاده از حجم زیاد حلال آلی گران‌قیمت و سمی، افزایش زمان استخراج، مصرف بالای نمونه، پر دردسر بودن، استفاده از وسایل شیشه‌ای سنگین و خودکارسازی

¹ Zife

دشوار و در مواردی تشکیل امولسیون پایدار را می‌توان ذکر کرد. از سوی دیگر، خودکار کردن استخراج مایع-مایع دشوار است. نیاز به روشی ساده، سالم و سریع برای جداسازی و پیش‌تغلیظ مقادیر بسیار کم عناصر، باعث پیشرفت روش استخراج فاز جامد شده است، که از مزایای آن می‌توان آسان بودن، سهولت خودکارسازی و امکان جفت شدن بر خط SPE با روش‌های تجزیه‌ای، بالا بودن درصد بازیابی ماده تجزیه‌ای، سازگاری با سیستم‌های کروماتوگرافی و کاهش مصرف حلال آلی، زمان استخراج کوتاه، امکان دستیابی به فاکتور پیش‌تغلیظ بالا، انجام جداسازی در محل نمونه و سرعت زیاد را نام برد [۷،۸].

۱-۳-۲- مقایسه SPE و کروماتوگرافی مایع

در کروماتوگرافی مایع، هدف جداسازی اجزای مختلف نمونه از یکدیگر بر اساس سرعت‌های متفاوت حرکت آن‌ها در ستون می‌باشد. ترکیب درصد فاز متحرک به گونه‌ای تنظیم می‌شود که اجزای نمونه، فاکتورهای ظرفیت (نسبت مقدار ماده در فاز جامد به مقدار ماده در فاز مایع) بین ۱ تا ۱۰ داشته باشند. حجم بسیار کمی از نمونه (۵ تا ۵۰ میکرولیتر) در بالای ستون تزریق می‌شود در حالیکه فاز متحرک مایع به‌صورت پیوسته از درون ستون عبور داده می‌شود. گونه‌های مورد تجزیه به خاطر سرعت‌های مهاجرت متفاوت از هم جدا می‌شوند و به وسیله یک آشکارساز مناسب که در انتهای ستون قرار گرفته است، شناسایی می‌گردند. در SPE فاز متحرک محلول نمونه است و فاکتورهای ظرفیت ایده‌آل برای اجزای نمونه بسیار زیاد (۱۰۰، ۱۰۰۰ یا بیشتر) می‌باشند. تحت این شرایط اجزای نمونه به‌صورت یک نوار یکتایی فشرده در ستون باقی خواهند ماند و سپس توسط یک حلال مناسب یک‌جا شویش می‌شوند.

تفاوت‌های بین استخراج مایع-مایع، استخراج فاز جامد و کروماتوگرافی مایع در جدول

۱-۱ خلاصه شده‌اند.

جدول ۱-۱- مقایسه بین استخراج مایع-مایع، استخراج فاز جامد و کروماتوگرافی مایع

پارامتر	استخراج مایع-مایع	SPE	کروماتوگرافی مایع
فاز استخراج کننده نمونه مورد استفاده معمول	امولسیون مایع آلی آب	جامد متخلخل آب	جامد متخلخل آب-مایع آلی یا آبی
تعداد جداسازی جداسازی تک تک گونه‌های مورد نظر	یک تایی خیر	چندگانه خیر	چندگانه بلی
سادگی خودکارسازی شویش از فاز استخراج کننده فاکتور تغلیظ	خیر به ندرت نیاز می‌باشد متوسط	بلی حلال آلی یا اسید معدنی زیاد	خیر مخلوط آب-حلال آلی کم

۱-۴- استخراج فاز جامد

استخراج فاز جامد یک روش مناسب جهت جداسازی و تغلیظ نمونه می‌باشد. در این روش ماده تجزیه‌ای از محلول اولیه بر روی یک فاز جامد جذب می‌شود و سپس توسط یک حلال مناسب شسته و با روش مناسب اندازه‌گیری می‌شود. اصول SPE شبیه استخراج مایع-مایع، شامل توزیع ماده حل شونده بین دو فاز می‌باشد با این تفاوت که به جای دو مایع امتزاج‌ناپذیر از یک فاز مایع (محلول تجزیه‌ای) و یک فاز جامد (جاذب) استفاده می‌شود [۹]. در استخراج فاز جامد، گونه‌های مورد نظر از یک مایع به درون یک فاز جامد استخراج می‌شوند، موادی که توسط ذرات جامد استخراج می‌شوند را می‌توان با شستشو توسط یک حلال مناسب جدا نمود. معمولاً حجم حلال مورد نیاز جهت شویش کامل ماده تجزیه‌ای خیلی کمتر از حجم نمونه می‌باشد و از این رو محلول تغلیظ شده‌ای از ماده تجزیه‌ای به دست می‌آید. در واقع این تکنیک شامل چهار مرحله می‌باشد که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.

مرحله اول، آماده‌سازی فاز جامد جهت برهم‌کنش کامل و تکرارپذیر با نمونه می‌باشد. مثلاً در مورد جاذب اکتادسیل سیلیکا، جاذب با حلال مناسب نظیر متانول شسته می‌شود تا با مرطوب شدن سطح آن، زنجیرهای آلکیلی، توسط مولکول‌های حلال سلواته شده و از حالت واپیچیده و