

سورة الاحقاف



دانشگاه ایلام
دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی (تجزیه)

مقایسه‌ی دو روش استخراجی، میکرواستخراج فاز
مایع و میکرواستخراج امولسیون به کمک امواج
فراصوت برای استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک
چند حلقه‌ای

توسط:

زینب محمدی

استاد راهنما:

دکتر علی دانشفر

استاد مشاور:

دکتر رضا صحرائی

بهمن ۱۳۸۹

به نام خدا

مقایسه‌ی دو روش استخراجی، میکرواستخراج فاز مایع و میکرواستخراج امولسیون
به کمک امواج فراصوت برای استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای

توسط:

زینب محمدی

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم
برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی (تجزیه)

از دانشگاه ایلام

ایلام

جمهوری اسلامی ایران

در تاریخ ۱۳۸۹/۰۱/۰۹ توسط هیأت داوران زیر ارزیابی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

دکتر علی دانشفر، دانشیار گروه شیمی (راهنما و رئیس داوران).....
دکتر رضا صحرایی، استادیار گروه شیمی (مشاور).....
دکتر مهراورنگ قائدی، دانشیار گروه شیمی دانشگاه یاسوج (داور).....
دکتر شهریار عباسی، دانشیار گروه شیمی (داور).....

بهمن ۱۳۸۹

تقدیم بہ پیشگاہ:

لغت اللہ

(عجل اللہ تعالیٰ فرجہ)

تقدیم به:

پدرم،

که حضور زیبایش در قاب عکس چشمانم برای همیشه خالیست.

مادرم،

برپاس همه محبت ما و فداکاری تایش.

برادرم،

معنای ناب تکیه گاه.

و

خواهرانم،

که شریک لحظه های تلخ و شیرینم بوده اند.

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس آن یگانه‌ای که، این بار نیز دری از رحمت بی‌کرانش را به رویم گشود تا بتوانم با حضور نام او مجموعه کنونی را آغاز کنم. و می‌دانستم جز به اراده او راه به جایی نخواهم برد. بر خود لازم می‌دانم از استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر علی دانشفر که در طول انجام این رساله با سعه صدر کنجکاوی‌ها و مزاحمت‌های وقت و بی‌وقت مرا تحمل نموده و با حمایت‌های بی‌دریغ و راهنمایی‌های خود مرا در انجام این تحقیق یاری نموده‌اند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از استاد مشاور گرامی جناب آقای دکتر رضا صحرایی کمال تشکر و قدردانی را دارم. از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر شهریار عباسی که از محضر درسشان بهره بردم و همچنین زحمت قرائت و داوری پایان‌نامه را بر عهده داشتند، بسیار سپاسگزارم. از استاد محترم جناب آقای دکتر مهرآورنگ قائدی که زحمت قرائت و داوری پایان‌نامه را بر عهده داشتند، بسیار سپاسگزارم.

از تمام اساتید گروه شیمی که در طول دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد افتخار شاگردیشان را داشته‌ام کمال تشکر را دارم. از زحمات بی‌دریغ کارشناسان محترم آزمایشگاه و کارکنان دانشگاه ایلام سپاسگزارم.

همچنین از همکلاسی‌های بسیار عزیز و دوستان گرانقدرم، به خصوص خانم‌ها لیلی قوچی و لیلا هادیان کمال تشکر را دارم. امید است زندگی سراسر تلاش و کوشش آنان همواره سبز باشد.

چکیده

دو روش ساده و سریع میکرواستخراج فاز مایع و میکرواستخراج امولسیون به کمک امواج فراصوت برای استخراج و تعیین مقادیر کم هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (نفتالن، فلورن و آنتراسن) در نمونه‌های آب به کار گرفته شد. در هر دو روش کوچک‌سازی شده، برای آنالیز ترکیبات از دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارساز شعله یونش استفاده شد.

در روش میکرواستخراج فاز مایع گونه‌ها به شیوه مستقیم استخراج شدند. در روش مستقیم یک قطره از حلال امتزاج‌ناپذیر با آب به طور مستقیم از نوک سرنگ در محلول حاوی گونه‌ها آویزان شد. در این روش ترکیبات مورد نظر به راحتی و به سرعت درون یک قطره دو میکرولیتری از حلال آلی آویزان از نوک میکروسرنگ پیش تغلیظ شدند. فاکتورهای موثر بر بازده استخراج از قبیل، نوع حلال آلی، حجم قطره، قدرت یونی، زمان استخراج و سرعت چرخش بررسی و بهینه شد. تحت شرایط بهینه، فاکتور پیش تغلیظ در محدوده ۱۱۲/۸۳-۳۳۶/۶۷، بازیابی استخراج ۹۳/۲-۱۰۱/۳ درصد، گستره خطی ۲۰-۳۵۰۰ میکروگرم بر لیتر و حد تشخیص ۳/۲-۴۱/۹ میکروگرم بر لیتر برای هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای به دست آمد. با استفاده از استاندارد داخلی، انحراف استاندارد نسبی نفتالن، فلورن و آنتراسن در نمونه‌های آب در محدوده ۱/۲-۵/۸ درصد برای سه بار تکرار آزمایش به دست آمد.

در روش میکرواستخراج امولسیون به کمک امواج فراصوت، به منظور تشکیل سریع محلول ابری بدون نیاز به حلال پاشنده از فرآیند پاشیدگی با امواج فراصوت استفاده شد، که منجر به افزایش بازده استخراج و کاهش زمان تعادل می‌شود. قطره‌های پاشیده شده در این روش به عنوان میکرواستخراج کننده‌های مایع-مایع در فاز پیوسته عمل می‌کنند. برای شکستن امولسیون تشکیل شده و جدا کردن حلال آلی از فاز آبی، از سانتریفیوژ استفاده شد. برای آنالیز گونه‌های مورد نظر، یک میکرولیتر از فاز ته نشین شده به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق شد. پارامترهای موثر بر امولسیون‌سازی و استخراج از جمله: نوع و حجم حلال آلی، قدرت یونی، زمان استخراج و زمان سانتریفیوژ بررسی و بهینه شد. بر اساس نتایج آزمایشگاهی، هیدروکربن‌های آروماتیک استخراج شده از ۵ میلی‌لیتر محلول آبی با ۲۵ میکرولیتر تتراکلرید کربن به عنوان حلال استخراجی، اعمال فراصوت به مدت ۵ دقیقه و سانتریفیوژ برای ۷ دقیقه در ۳۵۰۰ دور بر دقیقه، بهترین بازده استخراج را داشته است. تحت شرایط بهینه، فاکتور پیش تغلیظ در محدوده ۲۷۶۲/۸۲-۳۷۵/۹۶، بازیابی استخراج ۹۶/۲-۱۰۲/۹ درصد، گستره خطی ۴-۲۰۰۰ میکروگرم بر لیتر و حد تشخیص ۰/۷۲۹-۴/۱۳۶ میکروگرم بر لیتر برای هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی روش در محدوده ۱/۲-۴/۸ برای سه بار تکرار آزمایش به دست آمد. در نهایت هر دو روش پیشنهادی، روش‌هایی سریع، ساده، حساس، ارزان و سازگار برای استخراج و اندازه‌گیری نفتالن، فلورن و آنتراسن در نمونه‌های آب می‌باشند.

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| ح | فهرست جدول ها |
| ی | فهرست شکل ها |
| ۱ | فصل اول (مقدمه و تئوری) |
| ۱ | ۱-۱- جداسازی و استخراج |
| ۲ | ۱-۲- مرحله آماده سازی نمونه |
| ۲ | ۱-۲-۱- استخراج مایع- مایع (LLE) |
| ۳ | ۲-۲-۱- استخراج با فاز جامد (SPE) |
| ۴ | ۳-۱- روش های نوین در آماده سازی نمونه |
| ۵ | ۱-۳-۱- میکرواستخراج با فاز جامد (SPME) |
| ۶ | ۲-۳-۱- میکرواستخراج فاز مایع (LPME) |
| ۷ | ۱-۲-۳-۱- تئوری میکرواستخراج فاز مایع |
| ۹ | ۳-۳-۱- سیستم قطره در قطره |
| ۱۰ | ۴-۳-۱- میکرواستخراج فاز مایع با میله PTFE |
| ۱۰ | ۵-۳-۱- میکرواستخراج با تک قطره (SDME) |
| ۱۱ | ۱-۵-۳-۱- میکرواستخراج با تک قطره به روش مستقیم |
| ۱۲ | ۲-۵-۳-۱- کاربردهای روش میکرواستخراج با تک قطره |
| ۱۳ | ۳-۵-۳-۱- میکرواستخراج با تک قطره از فضای فوقانی |
| ۱۴ | ۶-۳-۱- میکرواستخراج فاز مایع با کمک فیبر توخالی (HF-LPME) |
| ۱۵ | ۴-۱- روش های استخراجی بر اساس افزایش سطح تماس |
| ۱۶ | ۵-۱- امولسیون |
| ۱۶ | ۶-۱- کاربرد تابش فراصوت در استخراج |
| ۱۷ | ۷-۱- مکانیسم امولسیون سازی به کمک امواج فراصوت |
| ۱۸ | ۸-۱- روش میکرواستخراج امولسیون به کمک امواج فراصوت |
| ۲۰ | ۹-۱- مقایسه فراصوت و هم زدن شدید در تشکیل امولسیون |
| ۲۰ | ۱۰-۱- عوامل موثر بر روش میکرواستخراج امولسیون به کمک فراصوت |

| | |
|----|---|
| ۲۳ | فصل دوم (مروری بر کارهای انجام شده) |
| ۲۳ | ۱-۲- هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAH) |
| ۲۴ | ۲-۲- ویژگی‌های هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای |
| ۲۴ | ۳-۲- دسته بندی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای |
| ۲۵ | ۴-۲- مروری بر کارهای انجام شده روی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای |
| ۲۹ | فصل سوم (قسمت اول) بخش تجربی: استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای |
| ۲۹ | ۱-۱-۳- لیست مواد مصرفی |
| ۳۱ | ۲-۱-۳- تهیه محلول‌های استاندارد |
| ۳۱ | ۳-۱-۳- سایر تجهیزات مورد نیاز |
| ۳۱ | ۴-۱-۳- روش جداسازی و آنالیز مواد |
| ۳۲ | ۵-۱-۳- استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای با روش میکرواستخراج فاز مایع |
| ۳۳ | ۶-۱-۳- آماده‌سازی نمونه های حقیقی |
| ۳۴ | فصل سوم (قسمت دوم) بحث و نتایج |
| ۳۴ | ۱-۲-۳- جداسازی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای |
| ۳۵ | ۱-۱-۲-۳- انتخاب نوع حلال استخراجی |
| ۳۷ | ۲-۱-۲-۳- تاثیر حجم حلال آلی |
| ۳۸ | ۳-۱-۲-۳- تاثیر افزایش نمک |
| ۴۱ | ۴-۱-۲-۳- تاثیر سرعت هم‌زدن نمونه |
| ۴۲ | ۵-۱-۲-۳- تاثیر زمان استخراج |
| ۴۵ | ۲-۲-۳- ارزیابی آماری داده‌های تجزیه‌ای |
| ۴۵ | ۱-۲-۲-۳- منحنی کالیبراسیون و گستره خطی |
| ۴۶ | ۲-۲-۲-۳- حد تشخیص و حد کمی |
| ۴۷ | ۳-۲-۲-۳- فاکتور غنی‌سازی |
| ۴۸ | ۴-۲-۲-۳- بررسی دقت و صحت |
| ۴۹ | ۳-۲-۳- اندازه گیری نفتالن، فلورن و آنتراسن در نمونه‌های حقیقی |
| ۵۴ | ۴-۲-۳- نتیجه گیری |
| ۵۶ | فصل چهارم (قسمت اول) بخش تجربی: استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای |

| | |
|----|---|
| ۵۶ | ۱-۱-۴- لیست مواد مصرفی |
| ۵۶ | ۲-۱-۴- سایر تجهیزات مورد نیاز |
| ۵۷ | ۳-۱-۴- روش جداسازی و آنالیز مواد |
| ۵۷ | ۴-۱-۴- استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای با روش میکرواستخراج امولسیون به کمک امواج فراصوت |
| ۵۹ | فصل چهارم (قسمت دوم) بحث و نتایج |
| ۵۹ | ۱-۲-۴- جداسازی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای |
| ۶۰ | ۱-۱-۲-۴- انتخاب نوع حلال استخراجی |
| ۶۲ | ۲-۱-۲-۴- تاثیر حجم حلال آلی |
| ۶۵ | ۳-۱-۲-۴- تاثیر افزایش نمک |
| ۶۷ | ۴-۱-۲-۴- تاثیر زمان استخراج |
| ۶۹ | ۵-۱-۲-۴- زمان سانتریفیوژ |
| ۷۱ | ۲-۲-۴- ارزیابی آماری داده‌های تجزیه‌ای |
| ۷۱ | ۱-۲-۲-۴- منحنی کالیبراسیون و گستره خطی |
| ۷۳ | ۲-۲-۲-۴- محاسبه حد تشخیص |
| ۷۳ | ۳-۲-۲-۴- فاکتور غنی‌سازی |
| ۷۴ | ۴-۲-۲-۴- بررسی دقت و صحت |
| ۷۵ | ۳-۲-۴- اندازه‌گیری نفتالن، فلورن و آنتراسن در نمونه‌های حقیقی |
| ۸۰ | ۴-۲-۴- نتیجه‌گیری |
| ۸۱ | فصل چهارم (بخش سوم) مقایسه روش LPM با روش USAEME |
| ۸۱ | ۱-۳-۴- مقایسه روش LPME با روش USAEME |
| ۸۲ | ۲-۳-۴- مقایسه روش‌های پیشنهادی با دیگر روش‌های استخراجی |
| ۸۵ | ۳-۳-۴- مقایسه کروماتوگرام‌های دو روش LPME و USAEME |
| ۸۷ | منابع |

فهرست جدول‌ها

| صفحه | عنوان و شماره |
|--|---|
| ۲۹ | جدول ۱- لیست مواد مصرف شده برای استخراج و جداسازی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای |
| ۳۰ | جدول ۲- خواص فیزیکی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای و استاندارد داخلی |
| ۳۰ | جدول ۳- خواص فیزیکی حلال‌های استفاده شده در استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌های |
| ۳۶ | جدول ۴- تاثیر نوع حلال آلی بر کارایی استخراج نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۳۸ | جدول ۵- تاثیر حجم حلال آلی بر کارایی استخراج نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۴۰ | جدول ۶- تاثیر قدرت یونی فاز آبی بر کارایی استخراج نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۴۱ | جدول ۷- تاثیر سرعت هم‌زدن محلول آبی بر کارایی استخراج نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۴۴ | جدول ۸- تاثیر زمان بر کارایی استخراج نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۴۴ | جدول ۹- شرایط بهینه به دست آمده از میکرواستخراج فاز مایع |
| ۴۶ | جدول ۱۰- داده‌های به دست آمده از رسم منحنی کالیبراسیون محلول‌های استاندارد |
| جدول ۱۱- ارقام با معنی به دست آمده از منحنی کالیبراسیون برای نفتالن، فلورن و آنتراسن با روش میکرواستخراج | |
| ۴۸ | فاز مایع |
| ۴۹ | جدول ۱۲- بررسی دقت و صحت روش میکرواستخراج فاز مایع در اندازه‌گیری نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۵۰ | جدول ۱۳- میزان بازیابی نفتالن، فلورن و آنتراسن در نمونه آب شیر |
| ۵۱ | جدول ۱۴- میزان بازیابی نفتالن، فلورن و آنتراسن در نمونه آب رودخانه |
| ۵۱ | جدول ۱۵- میزان بازیابی نفتالن، فلورن و آنتراسن در نمونه آب‌های سطحی |
| ۶۱ | جدول ۱۶- خواص فیزیکی حلال‌های استفاده شده در استخراج نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۶۲ | جدول ۱۷- تاثیر نوع حلال آلی بر کارایی استخراج نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۶۳ | جدول ۱۸- تاثیر حجم حلال آلی بر کارایی استخراج نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۶۵ | جدول ۱۹- مقایسه حجم حلال استخراجی اضافه شده و حلال جمع آوری شده پس از استخراج |
| ۶۷ | جدول ۲۰- تاثیر قدرت یونی فاز آبی بر کارایی استخراج نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۶۸ | جدول ۲۱- تاثیر زمان تابش امواج فراصوت بر کارایی استخراج نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۷۰ | جدول ۲۲- تاثیر زمان ساتریفیوژ بر کارایی استخراج نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۷۰ | جدول ۲۳- شرایط بهینه به دست آمده از میکرواستخراج امولسیون به کمک امواج فراصوت |
| ۷۲ | جدول ۲۴- داده‌های به دست آمده از رسم منحنی کالیبراسیون محلول‌های استاندارد |

- جدول ۲۵- ارقام با معنی به دست آمده از منحنی کالیبراسیون برای نفتالن، فلورن و آنتراسن با روش میکرواستخراج
امولسیون به کمک امواج فراصوت
۷۴
- جدول ۲۶- بررسی دقت و صحت روش میکرواستخراج امولسیون به کمک امواج فراصوت در اندازه گیری نفتالن،
فلورن و آنتراسن
۷۵
- جدول ۲۷- میزان بازیابی نفتالن، فلورن و آنتراسن در نمونه آب شیر
۷۶
- جدول ۲۸- میزان بازیابی نفتالن، فلورن و آنتراسن در نمونه آب رودخانه
۷۶
- جدول ۲۹- میزان بازیابی نفتالن، فلورن و آنتراسن در نمونه آب‌های سطحی
۷۷
- جدول ۳۰- مقایسه روش میکرواستخراج فاز مایع با میکرواستخراج امولسیون به کمک امواج فراصوت
۸۲
- جدول ۳۱- مقایسه دو روش پیشنهادی با دیگر روش‌های استخراجی برای استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک
چند حلقه‌ای
۸۴

فهرست شکل‌ها

| صفحه | عنوان و شماره |
|------|--|
| ۷ | شکل ۱- تقسیم بندی روش‌های میکرواستخراج فاز مایع |
| ۹ | شکل ۲- شمایی از سیستم قطره در قطره |
| ۱۱ | شکل ۳- طرح شماتیک یک سیستم میکرواستخراج فاز مایع فضای فوقانی و میکرواستخراج فاز مایع مستقیم |
| ۱۵ | شکل ۴- طرح شماتیک میکرواستخراج فاز مایع با فیبر توخالی دو فازی و سه فازی |
| ۱۸ | شکل ۵- مراحل تشکیل ریز قطره‌ها در حضور تابش فراصوت |
| ۱۹ | شکل ۶- مراحل مختلف میکرواستخراج امولسیون به کمک فراصوت |
| ۳۲ | شکل ۷- مراحل مختلف روش میکرواستخراج فاز مایع |
| | شکل ۸- کروماتوگرام به دست آمده از تزریق هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای و استاندارد داخلی به |
| ۳۴ | دستگاه کروماتوگرافی گازی |
| ۳۶ | شکل ۹- تاثیر نوع حلال آلی بر کارایی استخراج |
| ۳۷ | شکل ۱۰- تاثیر حجم حلال آلی بر کارایی استخراج |
| ۳۹ | شکل ۱۱- تاثیر قدرت یونی فاز آبی بر کارایی استخراج |
| ۴۱ | شکل ۱۲- تاثیر سرعت هم‌زدن محلول آبی بر کارایی استخراج |
| ۴۳ | شکل ۱۳- تاثیر زمان بر کارایی استخراج |
| ۴۵ | شکل ۱۴- منحنی کالیبراسیون برای نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۵۲ | شکل ۱۵- کروماتوگرام به دست آمده از آب شیر |
| ۵۳ | شکل ۱۶- کروماتوگرام به دست آمده از آب رودخانه کارون |
| ۵۳ | شکل ۱۷- کروماتوگرام به دست آمده از آب‌های سطحی مزارع |
| | شکل ۱۸- A: کروماتوگرام به دست آمده از آب‌های سطحی مزارع و B: کروماتوگرام به دست آمده از اضافه |
| ۵۴ | کردن گونه‌های مورد نظر به نمونه حقیقی |
| ۵۸ | شکل ۱۹- مراحل مختلف میکرواستخراج امولسیون به کمک امواج فراصوت |
| | شکل ۲۰- کروماتوگرام به دست آمده از تزریق هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای و استاندارد داخلی به |
| ۵۹ | دستگاه کروماتوگرافی گازی |
| ۶۱ | شکل ۲۱- تاثیر نوع حلال آلی بر کارایی استخراج |

| | |
|----|---|
| ۶۴ | شکل ۲۲- تاثیر حجم کلروفرم بر کارایی استخراج |
| ۶۴ | شکل ۲۳- تاثیر حجم تتراکلرید کربن بر کارایی استخراج |
| ۶۶ | شکل ۲۴- تاثیر قدرت یونی فاز آبی بر کارایی استخراج |
| ۶۸ | شکل ۲۵- تاثیر زمان تابش امواج فراصوت بر کارایی استخراج |
| ۶۹ | شکل ۲۶- تاثیر زمان سانتریفیوژ بر کارایی استخراج |
| ۷۲ | شکل ۲۷- منحنی کالیبراسیون به دست آمده برای نفتالن، فلورن و آنتراسن |
| ۷۸ | شکل ۲۸- کروماتوگرام به دست آمده از آب شیر |
| ۷۸ | شکل ۲۹- کروماتوگرام به دست آمده از آب رودخانه |
| ۷۹ | شکل ۳۰- کروماتوگرام به دست آمده از آب‌های سطحی مزارع |
| | شکل ۳۱- A: کروماتوگرام به دست آمده از آب‌های سطحی مزارع و B: کروماتوگرام به دست آمده از اضافه کردن گونه‌های مورد نظر به نمونه حقیقی |
| ۷۹ | |
| | شکل ۳۲- کروماتوگرام به دست آمده از تزریق نفتالن، فلورن و آنتراسن همراه با استاندارد داخلی با دو روش |
| ۸۵ | میکرواستخراج فاز مایع و میکرواستخراج امولسیون به کمک امواج فراصوت به دستگاه کروماتوگرافی گازی |

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- جداسازی و استخراج

هدف از استخراج در شیمی تجزیه، جداسازی و پیش تغلیظ^۱ اجزای تشکیل دهنده برای حذف و کم کردن مزاحمت‌های ممکن، یا فراهم کردن یک غلظت کافی از نمونه برای اندازه‌گیری می‌باشد. جداسازی مواد بر اساس تفاوت در خصوصیات فیزیکی آنها از جمله حلالیت، فراریت، جذب سطحی و شکل هندسی مولکول‌ها انجام می‌شود. به طور کلی در تمام روش‌های جداسازی اجزای سازنده در مخلوط بین دو فاز توزیع می‌شوند، که در نهایت دو فاز را می‌توان با استفاده از روش‌های مکانیکی از هم جدا نمود [۱].

استخراج یکی از قدیمی‌ترین روش‌های مورد استفاده در علم جداسازی می‌باشد. به عمل انتقال گونه از یک فاز به فاز دیگر استخراج گفته می‌شود. متداول‌ترین نوع استخراج، استخراج از یک محلول آبی به درون یک حلال آلی است. روش استخراج با حلال^۲ کاربرد زیادی در شیمی تجزیه، رادیوشیمی، صنایع شیمیایی نفت و گاز و صنعت داروسازی دارد. به طور کلی فرایند استخراج یک گونه شامل سه مرحله زیر می‌باشد [۲]:

۱- برهم کنش شیمیایی در فاز آبی

۲- توزیع گونه‌های قابل استخراج

۳- برهم کنش شیمیایی در فاز آلی

1- Preconcentration
2- Solvent Extraction

۱-۲- مرحله آماده‌سازی نمونه

آماده‌سازی نمونه یک مرحله مهم و موثر بر نتایج تجزیه‌ای می‌باشد و همچنین می‌تواند مرحله تعیین‌کننده در زمان و هزینه اندازه‌گیری نمونه‌ها باشد [۳]. مرحله آماده‌سازی نمونه در یک فرآیند تجزیه‌ای معمولاً، شامل یک روش استخراجی است که در نتیجه آن اجزای مورد نظر از بافت نمونه جداسازی و پیش‌تغلیظ می‌شود. شیوه‌های استخراجی از نظر گزینش‌پذیری، سرعت و راحتی روش با هم متفاوت می‌باشند [۴].

یک روش آماده‌سازی ایده‌آل باید از ویژگی‌هایی چون سرعت بالا، عملکرد آسان، تکرارپذیری خوب، بازده مطلوب، قیمت مناسب، بدون ضایعات و داشتن حداقل فاضلاب‌های سمی و خطرناک برخوردار باشد. به طور کلی مرحله آماده‌سازی نمونه به چند دلیل لازم می‌باشد [۵]:

۱- بهبود رفتار کروماتوگرافی گونه‌ها

۲- بهبود قدرت آشکارسازی گونه‌ها

۳- جداسازی گونه‌ها از بافت

متداول‌ترین روش‌های پیش‌آماده‌سازی نمونه برای استخراج و پیش‌تغلیظ گونه‌ها، روش‌های استخراج مایع-مایع^۱ و استخراج فاز جامد^۲ می‌باشند [۶].

۱-۲-۱- استخراج مایع-مایع (LLE)

استخراج مایع-مایع یا استخراج با حلال یکی از قدیمی‌ترین و پرکاربردترین روش‌های جداسازی می‌باشد که به طور خلاصه به انتقال انتخابی یک گونه بین دو فاز مایع امتزاج‌ناپذیر گفته می‌شود. متداول‌ترین نوع استخراج مایع-مایع، استخراج از یک محلول آبی (یا یک حلال کاملاً قطبی) به یک حلال آلی با قطبیت کم (به عنوان استخراج‌کننده) می‌باشد. هر چه این دو حلال قابلیت انحلال کمتری داشته باشند، عمل استخراج بهتر صورت می‌گیرد.

عبارت ضریب توزیع برای توصیف یک جسم حل‌شده بین دو حلال امتزاج‌ناپذیر به کار می‌رود. ضریب توزیع، یک ثابت تعادلی است، که توزیع یک جسم حل‌شده بین دو حلال امتزاج‌ناپذیر را نشان می‌دهد.

1- Liquid-Liquid Extraction (LLE)

2- Solid Phase Extraction (SPE)

اگر حل‌شونده (S) بین یک فاز آبی و آلی توزیع شود، تعادل حاصل را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$S_{aq} \longleftrightarrow S_{org}$$

$$K = \frac{[S_{org}]}{[S_{aq}]} = \frac{a_{org}}{a_{aq}} \quad (1)$$

K در معادله (۱) ضریب تقسیم یا ضریب توزیع می‌باشد. a_{org} و a_{aq} به ترتیب فعالیت گونه در فاز آلی و آبی می‌باشند. در رقت بالای محلول‌ها، چون ضریب فعالیت گونه‌ها تقریباً برابر با یک می‌باشد، پس ضریب تقسیم به صورت عبارت‌هایی از غلظت نوشته می‌شود [۷ و ۸]. استخراج مایع-مایع یک فرآیند چند مرحله‌ای است، که اغلب باعث هدر رفتن گونه در طول مراحل استخراج می‌شود. همچنین چند مرحله‌ای بودن فرآیند استخراج عامل اصلی ایجاد خطا در کارهای تجزیه‌ای می‌باشد [۹]. از معایب استخراج مایع-مایع این است که به حجم‌های زیادی از حلال‌های آلی نیاز دارد که باعث بوجود آمدن فاضلاب‌های سمی و مضر برای سلامتی و محیط زیست می‌شود و در نهایت مقدار گونه در طول فرآیند تغلیظ کاهش می‌یابد [۶ و ۱۰].

۱-۲-۲- استخراج فاز جامد (SPE)

استخراج با فاز جامد به عنوان یک روش موثر برای جداسازی و پیش‌تغلیظ گونه‌های آلی و معدنی شناخته شده است. این روش بر اساس توزیع گونه بین محلول و جاذب جامد می‌باشد که توزیع بین دو فاز بر اساس مکانیسم‌هایی از قبیل جذب سطحی، تشکیل کمپلکس و دیگر واکنش‌های شیمیایی بر سطح جاذب می‌باشد [۱۱ و ۱۲]. فاز جامد شامل ذرات کوچک و متخلخلی از سیلیکا می‌باشد که به یک فاز آلی یا یک پلیمر، پیوند شده است. استخراج فاز جامد، تنها به کاربرد ذرات جامد برای استخراج مواد حل‌شده از نمونه‌های مایع محدود نمی‌شود، هوا یا دیگر نمونه‌های گازی را نیز می‌توان به منظور استخراج بخارات آلی یا دیگر موادی که در نمونه وجود دارند از یک ستون انباشته عبور داد [۱۳ و ۱۴]. موادی که به وسیله ذرات جامد استخراج می‌شوند را می‌توان با شستشو توسط یک حلال مناسب جدا نمود.

SPE مانند بیشتر روش‌های جداسازی بر مبنای توزیع گونه بین دو فاز (جامد-مایع) صورت گرفته و به دو روش ناپیوسته و ستونی انجام می‌شود. در روش استخراج ناپیوسته، ماده جامد و استخراج‌کننده به خوبی با نمونه مایع مخلوط می‌شود. البته روش متداول‌تر در شیمی تجزیه روش

ستونی می‌باشد، که در آن ماده جاذب را در یک ستون کوچک انباشته کرده و نمونه مایع را از درون این ستون عبور می‌دهند. مواد شویش شده را می‌توان توسط انواع روش‌های تجزیه‌ای از جمله اسپکتروفتومتری، ولتامتری، جذب اتمی، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و کروماتوگرافی گازی اندازه‌گیری نمود [۱۵-۱۸].

۱-۳- روش‌های نوین در آماده‌سازی نمونه

در آنالیزهای کروماتوگرافی اولین و بنیادی‌ترین مرحله، پیش‌آماده‌سازی نمونه می‌باشد [۱۹]. روش‌های پیش‌آماده‌سازی کلاسیک مثل استخراج به روش سوکسله از نمونه‌های جامد، استخراج مایع-مایع از نمونه‌های محلول و استخراج با جاذب کربن فعال و حلال‌های آلی از نمونه‌های گازی، مستلزم مصرف مقادیر زیادی حلال با درجه خلوص بالا هستند، که علاوه بر هزینه و سمیت زیاد از گزینش‌پذیری کمی برخوردار می‌باشند. به علاوه در طی مراحل کاهش حجم و تغلیظ فاز استخراجی، مقادیر زیادی از حلال‌های آلی وارد اتمسفر می‌شوند که تاثیر ناخوشایندی بر سلامتی انسان و سایر جانداران دارند. تلاش برای دستیابی به شیوه‌های آماده‌سازی جدید، سریع و سبز منجر به توسعه روش‌های آماده‌سازی کوچک‌سازی^۱ شده، کم هزینه، سازگار با محیط زیست و کارآمد شده است. همچنین پاسخگویی به نیاز خودکار شدن یک ویژگی مطلوب برای آماده‌سازی نمونه می‌باشد. هدف اصلی شیمی در مقیاس میکرو، توسعه و استفاده از شیوه‌های پیش‌آماده‌سازی سالم‌تر، کوچک‌تر و ارزان‌تر می‌باشد [۲۰ و ۳]. میکرواستخراج با فاز جامد^۲، میکرواستخراج با فاز مایع^۳، استخراج نقطه ابری^۴، استخراج مایع-مایع همگن^۵، میکرو استخراج مایع-مایع پاشیده شده^۶، امولسیون^۷ و میکرو استخراج امولسیون با کمک امواج فراصوت^۸ روش‌هایی هستند که در سال‌های اخیر به دلیل دارا بودن امتیازات ذکر شده از کاربرد بالایی برخوردار می‌باشد.

1- Miniaturization

2- Solid Phase Micro-Extraction (SPME)

3- Liquid Phase Micro-Extraction (LPME)

4- Cloud Point Extraction (CPE)

5- Homogeneous Liquid- Liquid Extraction (HLLE)

6- Dispersive Liquid-Liquid Micro-Extraction (DLLME)

7- Emulsion

8- Ultrasonic Assisted Emulsification Micro-Extraction (USAEME)

۱-۳-۱- میکرواستخراج با فاز جامد (SPME)

میکرواستخراج با فاز جامد یک روش استخراجی بدون حلال می‌باشد، در این روش عمل استخراج و پیش‌تغلیظ گونه از بافت نمونه به طور هم‌زمان صورت می‌گیرد. این روش اولین بار در سال ۱۹۸۹ توسط پالیشین^۱ و همکارانش مورد استفاده قرار گرفت. میکرواستخراج با فاز جامد روشی سریع، ساده، و بدون حلال است که بر اساس توزیع گونه بین بافت نمونه و فاز ساکن درون یک فیبر می‌باشد [۲۱۶]. در این تکنیک استخراج به کمک یک فیبر از جنس سیلیکای جوش خورده با پوششی پلیمری که در نوک یک میکروسرنجک اصلاح شده به عنوان نگهدارنده و محافظ قرار دارد، انجام می‌پذیرد. زمانی که فیبر مستقیماً در معرض نمونه یا در فضای فوقانی آن قرار می‌گیرد، گونه‌های هدف از بافت نمونه به سطح فیبر منتقل می‌شوند. پس از استخراج و پیش‌تغلیظ در مدت زمانی مقرر، فیبر به بخش تزریق کروماتوگرافی گازی یا به رابط دستگاه کروماتوگرافی مایع منتقل می‌شود. کل فرایند استخراج و انتقال نمونه تنها در چند دقیقه انجام می‌گیرد که به آسانی قابل خودکار شدن می‌باشد [۲۲]. میکرواستخراج فاز جامد را می‌توان به سه روش متداول انجام داد [۲۳ و ۲۴]:

۱- استخراج مستقیم^۲

۲- استخراج فضای فوقانی^۳

۳- استخراج با غشا محافظت کننده^۴

در روش مستقیم فیبر به کار رفته در میکرواستخراج، در داخل نمونه آبی قرار می‌گیرد تا گونه‌ها مستقیماً به درون فاز استخراجی منتقل شوند. جهت تسهیل استخراج و افزایش انتقال جرم به سطح فیبر، فاز آبی به طور مرتب هم‌زده می‌شود. استخراج فضای فوقانی مشابه روش استخراج مستقیم می‌باشد با این تفاوت که فیبر پوشش داده شده در فضای بالایی محلول نمونه قرار می‌گیرد. در این حالت گونه ابتدا وارد فاز بالایی محلول شده سپس به فاز استخراجی منتقل می‌شود. برای زمانی که بافت نمونه بر روی گونه‌های مورد نظر تاثیر می‌گذارد و همچنین برای مواقعی که زمان استخراج کوتاه مد نظر می‌باشد، روش استخراج فضای فوقانی توصیه می‌شود [۲۵]. امروزه روش میکرواستخراج فاز جامد به طور وسیعی برای آنالیز داروها، غذا و آلاینده‌های محیطی مورد استفاده قرار گرفته است و به طور کلی به عنوان یک روش دقیق و قوی به حساب می‌آید [۲۶-۲۸]. با این وجود روش مذکور معایبی نیز دارد از جمله [۲۹ و ۳۰]:

1- Pawlisyn

2- Direct Immersion-Solid Phase Micro-Extraction (DI-SPME)

3- Headspace-Solid Phase Micro-Extraction (HS-SPME)

4- Extraction with Membrane Protection

۱- به دلیل استفاده از تجهیزات و وسایل گران قیمت، هزینه آنالیز نمونه زیاد می‌باشد.

۲- پوشش پلیمری آسیب‌پذیر است (فیبرها طول عمر محدود دارند).

۳- انتقال نمونه بعضی مواقع مشکل است و حذف آن غیر ممکن می‌باشد.

برای غلبه بر این مشکلات، میکرواستخراج فاز مایع به عنوان یک تکنیک استخراجی توسعه زیادی یافته است. در واقع این روش، کوچک‌سازی شده‌ی روش استخراج مایع-مایع می‌باشد که برای تغلیظ گونه، به جای صدها میلی‌لیتر حلال مورد نیاز در روش استخراج مایع-مایع تنها به چند میکرولیتر از حلال آلی نیاز است [۳۱].

۱-۳-۲- میکرواستخراج فاز مایع (LPME)

یکی دیگر از روش‌های آماده‌سازی نمونه در مقیاس میکرو، میکرواستخراج فاز مایع می‌باشد. همان‌طور که از نام آن پیدا است، در این روش برای استخراج گونه‌ها تنها به حجم کمی از حلال آلی (میکرولیتر) نیاز است. این روش بر بسیاری از معایب روش‌های استخراج مایع-مایع و میکرواستخراج فاز جامد (مصرف حلال آلی، وقت‌گیر بودن و نیاز به تجهیزات تخصصی) غلبه کرده است. میکرواستخراج فاز مایع به طور کلی مکمل روش میکرواستخراج فاز جامد می‌باشد، و امروزه کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده است [۳۲]. این روش با بسیاری از دستگاه‌های تجزیه‌ای از جمله کروماتوگرافی گازی، کروماتوگرافی مایع و الکتروفورز موئینه قابل جفت شدن می‌باشد [۳۳-۳۵]. میکرواستخراج فاز مایع بعضی از مشکلات مربوط به روش میکرواستخراج فاز جامد از جمله شکننده بودن فیبرها را حل کرده است. به‌علاوه این روش، روشی سریع، ساده و ارزان می‌باشد که نیاز به تجهیزات گران قیمت ندارد. همچنین انتخاب حلال آلی برای این روش گسترده می‌باشد و فاز آلی در مقایسه با فیبرهای میکرواستخراج فاز جامد قیمت ناچیز دارند. این تکنیک برای نمونه‌های مایع دارویی و محیطی به گونه‌ای موفق عمل کرده است [۳۶ و ۳۷]. در روش میکرواستخراج فاز مایع، گونه از یک محلول آبی (فاز دهنده) درون حجم میکرولیتری از حلال آلی (فاز پذیرنده) استخراج می‌شود. این روش بر دو نوع است [۳۱]:

۱- میکرواستخراج با تک قطره^۱ SDME

۲- میکرواستخراج با فیبر توخالی^۲ HF-LPME

1- Single Drop Micro-Extraction (SDME)

2- Hollow Fiber Liquid Phase Micro-Extraction (HF-LPME)