



دانشگاه سوادکوه
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد
(MSc)
رشته شیمی، گرایش تجزیه

عنوان:

استخراج نقطه ابری و پیش تغلیظ فلزات سرب، نیکل، روی، کبالت و
مس به کمک هیدروگزامیک اسیدها و بررسی سیستم On-line آنها

نسرین جوادی

استاد راهنما:
دکتر ناصر دلالی

۱۳۸۶ / ۱۱ / ۱

تابستان ۸۶

۱۰۴۰۸۶

موسسه انتشارات آران
تاسیس ۱۳۷۲

شماره: ۱۰۲۲۴۸
تاریخ: ۸۰۶/۶/۱۰
پیوست:

بسمه تعالی



صور تجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم **نسرین هوادی** رشته **شیمی** گرایش **تجزیه** با عنوان:

«استفراج نقطه ابری و پیش تغلیظ فلزات سرب، نیکل، روی، کبالت و مس به کمک هیدروگزامیک اسیدها و بررسی سیستم On-line آنها»

با حضور اعضای هیأت محترم داوران در محل دانشکده علوم دانشگاه زنجان در تاریخ ۱۳۸۶/۶/۲۱ برگزار شد.

به موجب آیین نامه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد، ارزشیابی هیأت داوران به شرح زیر است:

مردود

دفاع مجدد

قبول (با درجه کلی امتیاز: ۱۹/۵)

نخورد و نرس

۱. عالی (۱۸-۲۰)

۲. بسیار خوب (۱۶-۱۷/۹۹)

۳. خوب (۱۴-۱۵/۹۹)

۴. قابل قبول (۱۲-۱۳/۹۹)

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱. استاد راهنما	آقای دکتر ناصر دلالی	استادیار	
۲. استاد ممتحن داخلی	آقای دکتر محمدعلی کامیابی	استادیار	
۳. استاد ممتحن خارجی	آقای دکتر یداله یمینی	استاد	
۴. نماینده تحصیلات تکمیلی	آقای دکتر نعمت اله ارشدی	استادیار	

دکتر نعمت اله ارشدی
مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه

۵ ۸ ۵ ۱ ۵

سپاس وستایش خداوند بلندمرتبه را که رب العالمین است...

پناه، یار و آموزگار...

و سپاس از پدر و مادر، که نور ایزدی در آنان تجلی یافت...

تکیه گاه، بردبار و غمخوار...

تقدیم به آنان، که وجود کرم و دعای خیرشان همواره پشتوانه مان است.

سپاسگزاری

سپاس بی پایان خود را از زحمات ارزنده و سازنده استاد توانمند و ارجمند جناب آقای دکتر دلالی که در طول تحصیل در این دوره و همچنین در انجام این پروژه با هدایتهای علمی خویش مرا یاری فرمودند ابراز می دارم.

همچنین از جناب آقایان دکتر کامیابی و دکتر یمینی که زحمت مطالعه و بررسی این پروژه را به عهده گرفتند کمال تشکر را دارم.

از تمام اساتید بزرگواری که در طول دوره کارشناسی ارشد از محضر پرفیضشان مستفیض شدم و همچنین تمام کارکنان گروه شیمی و دانشکده علوم دانشگاه زنجان نیز سپاسگزارم.

در پایان از دوستان مهربانم که همیشه همراه و یاور من هستند باریک بین، کامل، مسرور، حاجی فتحعلیا، غیاثوند، کیایی، رزمجو، بهرامی، حسینی و دوستان عزیزمی که در طول این دوره با هم بودیم و لحظات خوبی را در کنار هم گذرانندیم شیری، آقاجانلو، فتحی، فرهنگی، رستم خانی، میرشفیعیان، شهابی و قره باغی تشکر می کنم و موفقیت روزافزونشان را آرزو دارم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان چکیده پیش گفتار فصل اول: مقدمه
۱	۱-۱ مروری بر شیمی عناصر
۱	۱-۱-۱ مس
۱	۱-۱-۲ سرب
۲	۱-۱-۳ نیکل
۲	۱-۱-۴ کبالت
۳	۱-۱-۵ روی
۴	۲-۱ هیدروکسامیک اسید
۵	۳-۱ میسل چیست؟
۹	۴-۱ پدیده نقطه ابری شدن و کاربرد آن برای جداسازی و پیش تغلیظ فلزات
۱۳	۵-۱ استخراج نقطه ابری در آنالیز ترکیبات آلی
۱۳	۶-۱ آنالیز ترکیبات زیستی و بیولوژیکی
۱۴	۷-۱ چگونه استخراج به درون میسل ها انجام می شود؟
۱۵	۸-۱ فاکتورهای موثر بر بزرگی ضریب توزیع در استخراج نقطه ابری
۱۶	۹-۱ فواید استخراج به داخل میسل ها
۱۷	۱۰-۱ استخراج نقطه ابری برای اندازه گیری فلزات با استفاده از تکنیک های تجزیه ای
۱۷	۱-۱۰-۱ آنالیز فاز میسلی توسط اسپکتروسکوپی مولکولی
۱۸	۲-۱۰-۱ کاربرد محیط میسلی در اسپکترومتری جذب اتمی

- ۱۸ ۱-۲-۱۰-۱ اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای (FAAS)
- ۱۸ ۲-۲-۱۰-۱ اسپکتروسکوپی جذب اتمی کوره گرافیتی (GFAAS)
- ۱۹ ۳-۲-۱۰-۱ تشکیل هیدرید در اسپکترومتری جذب اتمی
- ۲۰ ۳-۱۰-۱ آنالیز فاز میسلی به وسیله پلاسمای جفت شده القایی و اسپکترومتری
نشر نوری (ICP-OES)
- ۲۰ ۴-۱۰-۱ آنالیز فاز میسلی بوسیله پلاسمای جفت شده القایی و اسپکترومتری
جرمی (ICP-MS)
- ۲۱ ۱۱-۱ نگاهی به کارهای انجام شده توسط استخراج نقطه ابری
- ۲۲ ۱۲-۱ روش های تزریق در جریان
- ۲۳ ۱۳-۱ مزایا و معایب تجزیه خودکار
- ۲۴ ۱۴-۱ روش های جریان پیوسته
- ۲۴ ۱۵-۱ استخراج نقطه ابری فلزات به صورت تزریق در جریان
- ۲۶ ۱۶-۱ بررسی کارهای گذشته
- ۲۷ ۱۷-۱ کلیاتی از کار حاضر
- فصل دوم: بخش تجربی**
- ۲۹ ۱-۳ ابزار مورد استفاده
- ۲۹ ۲-۲ مواد مصرفی
- ۳۱ ۳-۲ روش انجام استخراج نقطه ابری شدن
- ۳۲ ۴-۲ طراحی سیستم تزریق در جریان برای نقطه ابری شدن
- ۳۵ ۵-۲ روش تزریق در جریان نقطه ابری شدن

فصل سوم: بحث و نتایج

بخش اول

۱-۳ استخراج نقطه ابری شدن به صورت غیر پیوسته

- ۳۶ ۱-۱-۳ بررسی اثر pH بر استخراج نقطه ابری مس
- ۳۹ ۲-۱-۳ بررسی اثر غلظت لیگاند PBHA بر استخراج
- ۴۲ ۳-۱-۳ بررسی اثر غلظت تریتون X-۱۱۴ بر استخراج
- ۴۵ ۴-۱-۳ بررسی اثر مقدار بافر
- ۴۵ ۵-۱-۳ بررسی اثر قدرت یونی محلول بر استخراج
- ۴۵ ۶-۱-۳ بررسی اثر دما، زمان تعادل و زمان سانتریفیوژ
- ۵۳ ۷-۱-۳ برآورد فاکتورهای شایستگی روش
- ۵۵ ۸-۱-۳ اثر یون های مزاحم

بخش دوم

۲-۳ بررسی پارامترهای موثر بر سیستم تزریق در جریان

- ۵۹ ۱-۲-۳ مقدمه
- ۵۹ ۲-۲-۳ انتخاب حلال مناسب جهت شستشو و جنس ستون
- ۶۳ ۳-۲-۳ بهینه سازی سرعت شستشو
- ۶۵ ۴-۲-۳ بررسی اثر زمان بارگذاری
- ۶۵ ۵-۲-۳ بررسی طول کویل تعادل
- ۶۵ ۶-۲-۳ بهینه سازی مقدار پنبه و طول ستون جداسازی
- ۷۰ ۷-۲-۳ برآورد فاکتورهای شایستگی روش

نتیجه گیری

۷۳

مراجع

۷۴

چکیده:

در بخش اول از این پروژه استخراج نقطه ابری برای استخراج همزمان چهار عنصر روی، نیکل، کبالت و سرب در $pH = 9/5$ و استخراج مس در $pH = 5$ توسط لیگاند N-فنیل بنزو هیدروکسامیک اسید (PBHA) و سورفکتانت تریتون X-114 به کار رفت. بعد از جداسازی فازها بر اساس نقطه ابری، از نیتریک اسید 0/1 مولار در متانول برای رقیق سازی فاز آکنده از سورفکتانت و اندازه گیری توسط دستگاه جذب اتمی استفاده شد. پارامترهای تاثیرگذار بر فرایند استخراج بهینه شدند. تحت شرایط بهینه ($pH = 5$ برای پیش تغلیظ مس و $pH = 9/5$ جهت پیش تغلیظ روی، نیکل، کبالت و سرب، غلظت 1×10^{-4} از لیگاند PBHA، تریتون X-114 0/05 v/v) حد آشکارسازی برای عناصر مس، روی، نیکل، کبالت و سرب به ترتیب 2، 0/5، 4، 3 و 4/3 ng/ml و ضریب بهبود 40، 44/5، 60، 56/7 و 52/5 به ترتیب برای عناصر مذکور بدست آمد. این روش برای اندازه گیری عناصر مس، روی، نیکل، کبالت و سرب در نمونه های طبیعی و آب شیر به کار گرفته شد.

در بخش دوم کار، استخراج نقطه ابری برای پیش تغلیظ عناصر مس، روی، نیکل، کبالت و سرب توسط سیستم تزریق در جریان (FIA) به کار گرفته شد. بعد از بدست آوردن نقطه ابری به صورت پیوسته، فاز غنی از سورفکتانت در ستون پک شده توسط پنبه از فاز آبی ثانویه جداسازی شد. در ادامه برای شستشوی فاز میسلی جمع آوری شده بر روی پنبه و هدایت آن به سمت دستگاه جذب اتمی، از متانول-آب 40 v/v استفاده گردید. کلیه پارامترهای تاثیرگذار بر روی سیستم تزریق در جریان بهینه شدند. و تحت شرایط بهینه، حد آشکارسازی برای عناصر مس، روی، نیکل، کبالت و سرب به ترتیب 2/2، 0/45، 3/8، 2/8 و 4/1 ng/ml و ضریب بهبود 33، 31/5، 40، 36/7 و 35 به ترتیب برای عناصر مذکور بدست آمد.

پیش گفتار:

اندازه گیری مقادیر بسیار کم آنالیت یکی از مسائل مهم در شیمی تجزیه می باشد که نه تنها باید آنالیت را از بافت زمینه خود جداسازی نمود بلکه باید دخالت مزاحمت ها را کاهش داد. تکنیک هایی مثل رسوب دادن، هم رسوبی و ... تکنیک های اولیه برای این کار بوده است. انواع مختلفی از روش های استخراج وجود دارد. استخراج آنالیت مورد نظر از ماتریس اصلی توسط حلال های مختلف، استخراج مایع-مایع گفته می شود. استخراج توسط سوبستراهای جامد، SPE یا SPME می باشد. در سال ۱۹۷۶ واتانابه و همکارانش [۱] روش استخراج نقطه ابری را به عنوان یک تکنیک جدید در استخراج ابداع کردند. استخراج نقطه ابری روش جداسازی و پیش تغلیظ می باشد که برای اندازه گیری فلزات دارای غلظت بسیار پایین در ماتریس های گوناگون به کار می رود. این روش اثر ماتریس را حذف یا به حداقل می رساند و باعث کاهش حد تشخیص برای اکثر فلزات و افزایش ضریب بهبود آن ها می گردد.

۱-۱-۱ مروری بر شیمی عناصر [۲-۴]

۱-۱-۱-۱ مس

مس عنصر شیمیایی در جدول تناوبی با نشانه Cu می باشد که دارای جرم اتمی $63/54$ ، دمای ذوب 1083 درجه سانتیگراد و دانسیته $8/93 \text{ g/cm}^3$ می باشد. این فلز به رنگ قرمز، نسبتاً نرم و قابل انعطاف است. در پوسته زمین با فراوانی متوسط $50-90 \text{ ppm}$ به صورت سولفید و اکسید یافت می شود. این فلز در اسید نیتریک رقیق و غلیظ و در اسید سولفوریک گرم و غلیظ و نیز در محلول آمونیاک با تشکیل $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ و در محلول غلیظ سیانید با تشکیل $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ حل می شود. مس بیشتر با عدد اکسیداسیون (II) و کمتر با عدد اکسیداسیون (I) دیده می شود. مس دارای هدایت الکتریکی و رسانایی گرمایی بالایی می باشد. فلز مس آلوده کننده ای می باشد که به صورت گسترده در محیط وجود دارد. بنابراین اندازه گیری این فلز بسیار مهم می باشد.

مس نقش مهمی در تاریخ بشر داشته است و به عنوان فلزی با دسترسی آسان، نزدیک به 10000 سال بوده است.

۱-۱-۲ سرب

سرب با نشانه Pb در جدول تناوبی می باشد که دارای جرم اتمی $207/2$ ، دمای ذوب $327/46$ درجه سانتیگراد و چگالی $11/34 \text{ g/cm}^3$ است. این فلز به رنگ آبی مایل به سفید می باشد که هدایت الکتریکی کمی را دارا می باشد. یکی از قدیمی ترین عناصر شناخته شده است و استفاده از آن در مصر، بابل و روم به عنوان عنصری پر مصرف در انواع و اقسام کاربردها به اثبات رسیده است. سرب $0/0018$ درصد از پوسته زمین را تشکیل می دهد و یکی از عناصر سنگین فراوان زمین است. سرب فلزی و ترکیباتش در غلظت های پایین سمی هستند، این عنصر به عنوان فلزی سنگین با گروه های اکسوی

آنزیم ها واکنش داده و آن ها را تحت تاثیر خود قرار می دهد. منابع اصلی ورود سرب به بدن انسان، آب آشامیدنی، اتمسفر، خاک و غذا هستند. اصلی ترین منبع آلی سرب در محیط به دلیل استفاده از بنزین های سرب دار می باشد.

۱-۱-۳ نیکل

نیکل با نشانه Ni یکی از عناصر گروه ۱۰ بوده و در دوره چهارم قرار دارد که دارای جرم اتمی g/mol ۵۹/۶۹، دمای ذوب ۱۴۵۵ درجه سانتیگراد و چگالی g/cm^3 ۸/۹۰۸ می باشد. نیکل به رنگ سفید می باشد که جلای زیادی دارد. به گروه فلزات واسطه تعلق دارد و سخت و رسانا است. در سال ۱۷۵۱ کرونشتد فلز ناخالصی را از برخی کانی ها استخراج و آن را نیکل نام گذاری کرد. در سال ۱۸۰۴ ریشتر توانست یک نمونه خالص از نیکل را تهیه کند و از روی آن خواص نیکل را مورد بررسی قرار دهد. بیشترین حساسیت، برای اندازه گیری مقادیر کم نیکل به علت سمیت آن می باشد. مقادیر کم نیکل سرطان زا هستند و باعث ایجاد آلرژی می شوند. کانی های مورد استفاده برای استخراج نیکل، لاتریت و سولفیدهای آن هستند و روش های به کار رفته جهت استخراج، عمدتاً شناورسازی و تغلیظ مغناطیسی و... می باشند.

۱-۱-۴ کبالت

کبالت عنصری سخت، درخشان، خاکستری رنگ با نشانه Co در گروه ۹ و دوره چهارم جدول تناوبی می باشد. عدد جرمی آن ۵۸/۹۳، دمای ذوب ۱۴۹۵ درجه سانتیگراد و چگالی آن g/cm^3 ۸/۹ می باشد. این عنصر در سنگ معدن های مختلف وجود دارد و برای تهیه آهن ربا و آلیاژهای مقاوم در برابر ساییدگی و مقاوت زیاد به کار برده می شود. در سال ۱۷۳۵ برای اولین بار یک دانشمند سوئدی به نام

برانت، فلز کبالت را از احیای یک کانی بدست آورد و در سال ۱۷۸۰ برگمن نشان داد که فلز جدا شده در حقیقت یک عنصر جدید بوده است. کبالت عنصری ضروری برای انسان و یکی از عناصر تشکیل دهنده ویتامین B_{۱۲} می باشد. اثرات سمی مقادیر زیاد کبالت شامل، گشاد شدن عروق، سرخ شدن و ناراحتی قلبی می باشد. بنابراین اندازه گیری مقادیر کبالت در نمونه های آبی مورد توجه می باشد. کبالت در حدود ۰/۰۰۲۹ درصد از محتوای پوسته زمين را تشکیل می دهد.

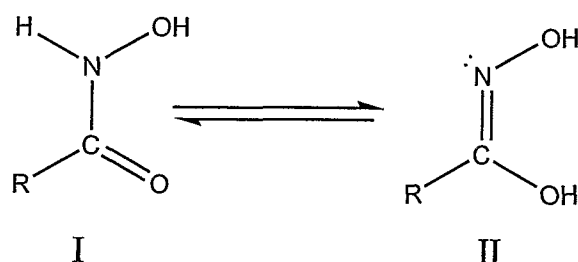
۱-۱-۵ روی

روی دارای عدد اتمی ۳۰ در گروه ۱۲ و دوره چهارم جدول تناوبی با نشانه Zn قرار دارد. عدد جرمی آن ۶۵/۴۰۹، دمای ذوب ۶۹۲/۶۸ و چگالی آن ۷/۱۴ g/cm^۳ می باشد. واکنشگر معتدلی می باشد که در هوا با شعله سبز رنگی می سوزد. روی با اسیدها و بازها و دیگر نافلزات واکنش می دهد. یکی از حالت های اکسایش رایج روی، ۲+ می باشد. در دمای ۱۰۰ تا ۲۱۰ درجه سانتیگراد قابل انعطاف و چکش خور می باشد و به هر شکل دلخواه در می آید ولی بالای ۲۱۰ درجه سانتیگراد، شکننده و ترد می شود. احیای اکسید روی با زغال در دمای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و در فقدان هوا انجام می شود. فرایند مورد نظر برای اولین بار در هندوستان در قرن سیزدهم انجام گرفت. فلز روی به عنوان یک ماده استراتژیک به صورت آلیاژهای مخصوص به ویژه همراه با مس در برنج و نیز در شکل ترکیبات شیمیایی در صنایع مختلفی نظیر صنایع بهداشتی آرایشی، غذایی، کشاورزی و همچنین آبکاری، رویه کاری و باتری سازی به ویژه باتری های خشک دارای اهمیت و کاربرد فراوان است. فلز روی دارای اهمیت زیاد در انسان ها، گیاهان و حیوانات می باشد. با این حال مقادیر زیاد این فلز نقش مهمی در آسیب های جدی به بدن انسان ناشی از اختلال در سوخت و ساز انرژی دارد.

۲-۱ هیدروکسامیک اسید

هیدروکسامیک اسید نامی است که به مشتقات N-آسیل هیدروکسیل آمین ها داده شده است [۷-۵]. هیدروکسامیک اسیدها در گروه اکسیم ها طبقه بندی شده اند که جزو لیگاندهای دو دندانه محسوب شده و به دو فرم توتومری I و II دیده می شوند، در محیط های اسیدی، فرم کتو گونه غالب تر است

(شکل ۱-۱)



شکل ۱-۱ فرم های توتومری هیدروکسامیک اسید

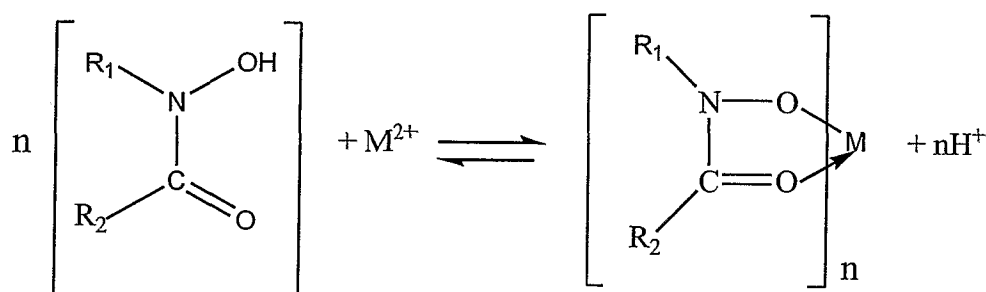
دلایل متعددی هیدروکسامیک اسیدها را جزو واکنشگرهای مناسب قرار می دهد. در ذیل به چند مورد اشاره شده است.

- ۱- آن ها به آسانی سنتز شده و در هوا، نور و دمای معتدل، پایدار می باشند.
- ۲- در هیدروکلریک اسید، پرکلریک اسید و سولفوریک اسید پایدار می باشند.
- ۳- رسوب های تشکیل شده با بسیاری از یون های فلزی، دانه ای می باشد. بنابراین فیلتراسیون یا سانتریفیوژ کردن آن ها آسان می باشد.
- ۴- حلالیت کم هیدروکسامات های فلزی در محیط آبی، پایه استخراج حلالی می باشد.
- ۵- هیدروکسامیک اسیدها عملاً در ناحیه ۴۰۰-۷۰۰ نانومتر جذبی ندارند. با این حال می توانند برای اندازه گیری های رنگ سنجی بعد از استخراج حلالی استفاده شوند.

۶- واکنش هیدروکسامیک اسیدها با یون های فلزی دارای حساسیت زیاد می باشد. همچنین دقت و گزینش پذیری آن به خوبی واکنشگرهای اسپکتروفوتومتری است.

۷- در استخراج هایی که هیدروکسامات های فلزی بی رنگ یا کم رنگ می باشند، می توان مستقیماً در فاز آلی با استفاده از واکنشگر رنگ ساز مناسب یا استخراج برگشتی، مقدار فلز را اندازه گیری نمود [۸]. اطلاعات درباره ساختار، سنتز، خواص و نوآرایی هیدروکسامیک اسیدها در مقالات Yale [۶] و دیگران [۹-۱۱] در دسترس می باشد.

هیدروکسامیک اسیدهایی که موقعیت N آن ها استخلاف نشده با یون های فلزی همانند هیدروکسامیک اسیدهایی که موقعیت N آن ها استخلاف شده است تشکیل کمپلکس می دهند. واکنش انجام شده توسط هیدروکسامیک اسیدها با یون فلزی به صورت ذیل می باشد (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱ ساختار کمپلکس تشکیل شده توسط هیدروکسامیک اسیدها

۳-۱ میسل^۱ چیست؟

سورفکتانت ها مواد آلی دوگانه دوست هستند. مولکول های آنها شامل زنجیر هیدروکربنی بلند و گروه باردار کوچک و قطبی آبدوست می باشد. یک سورفکتانت دارای ساختار R-X می باشد که R زنجیر هیدروکربنی با تعداد ۸-۱۸ اتم کربن و X یون قطبی می باشد [۱۲].

^۱ Micelle

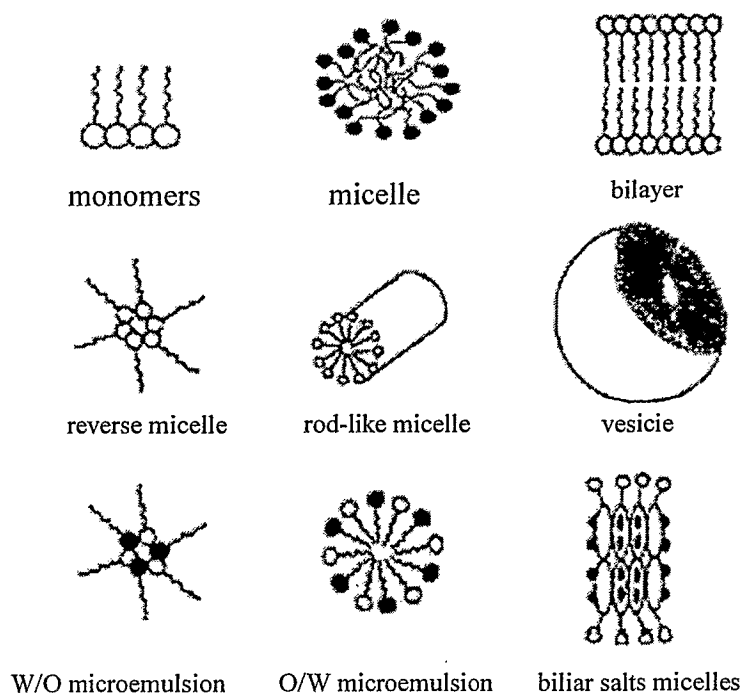
طبقه بندی رایج سورفکتانت ها بر اساس طبیعت گروه آبدوست آنها می باشد. سورفکتانت ها به چهار گروه غیر یونی، کاتیونی، آنیونی و یون دوقطبی^۱ تقسیم می شوند [۱۳]. در جدول ۱-۱ خواص و مثال هایی از هر یک از چهار گروه آورده شده است.

جدول ۱-۱ طبقه بندی و مشخصات سورفکتانت ها

گروه	ویژگی ها	مثال
آنیونی	گروه آبدوست دارای بار منفی می باشد مانند کربوکسیل (RCOO^-).	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$ سدیم دودسیل سولفات (SDS)
کاتیونی	گروه آبدوست دارای بار مثبت می باشد مانند هالیدهای آمونیوم نوع چهارم ($\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$).	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB)
غیر یونی	گروه آبدوست هیچ نوع باری ندارد ولی به علت قطبیت بالای گروه ها مانند پلی اکسی اتیلن ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) در آب حل می شود.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$ پلی اکسی اتیلن (۲۳) دودکانول (Briig35)
دوقطبی	مولکول آن دارای هر دو گروه آنیونی و کاتیونی می باشد و با توجه به pH محیط، خاصیت آنیونی، کاتیونی یا خنثی نشان می دهد.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ ۴- (دو دسیل دی متیل آمونیوم) بوتیرات (DAB)

مولکول های دوگانه دوست مانند سورفکتانت ها خواص جالبی به دلیل تمایل شان به تجمع در حلال های مختلف نشان می دهند. بسته به نوع سورفکتانت و شرایط محلول، میسل ها می توانند شکل های مختلفی را ایجاد کنند. ساختارهای تشکیل شده شامل تک لایه، دولایه، لیپوزوم یا ویزیکول، میسل، میسل معکوس، میکرومولیسون و میکرومولسیون دو فازی پیوسته می باشد (شکل ۱-۳) [۱۴].

^۱ Zwitterionic

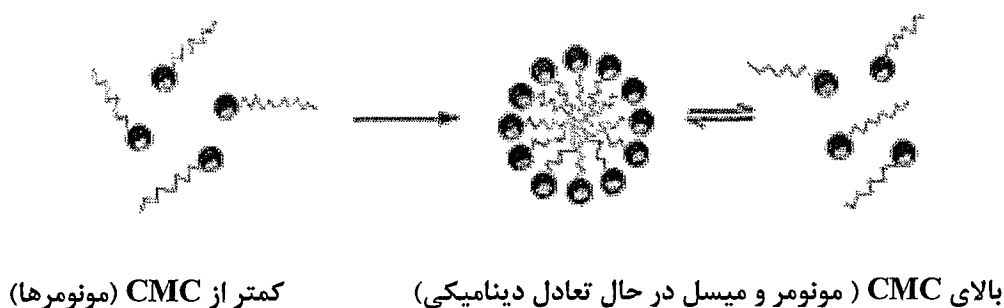


شکل ۱-۳ شمایی از اشکال مختلف سورفکتانت و میسل ها

کاربرد محیط میسلی در شیمی تجزیه به دو دلیل اهمیت دارد. در درجه اول خواص محیط میسلی مانند حلالیت در آب و محلول های غیر آبی، افزایش آشکارسازی روش های تجزیه ای به علت تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی محلول نمونه، بازدهی انتقال، نبولایزه کردن، واکنش های کاتالیزوری و در درجه دوم به جداسازی و پیش تغلیظ به وسیله روش های جداسازی فاز در استخراج نقطه ابری می باشد [۱۵].

بیشتر مطالعات بر روی میسل ها که ساده ترین نوع تجمع مولکولی را دارا می باشند، انجام شده است. هنگامی که غلظت مولکول های سورفکتانت به مقدار بحرانی خود (CMC) می رسد میسل ها به طور خود به خود تشکیل می شوند. غلظت بحرانی سورفکتانت به عوامل مختلفی از جمله ساختار مولکولی،

قدرت یونی، یون مخالف، دما و ... بستگی دارد. پایین تر از غلظت میسلی، سورفکتانت به صورت غیر تجمع یافته و مونومر وجود دارد (شکل ۱-۴). میسل ها ساختار ساکنی ندارند و با مونومرهای سورفکتانت تعادل دینامیکی دارند. میسل ها تعادل گرمایی دارند و به سادگی توسط گرما دادن دوباره تشکیل می شوند ولی توسط رقیق کردن با آب در صورتی که غلظت سورفکتانت به زیر حد بحرانی برسد، تخریب می شوند [۱۲ و ۱۵].



شکل ۱-۴ تشکیل میسل و تعادل آن با مونومرها

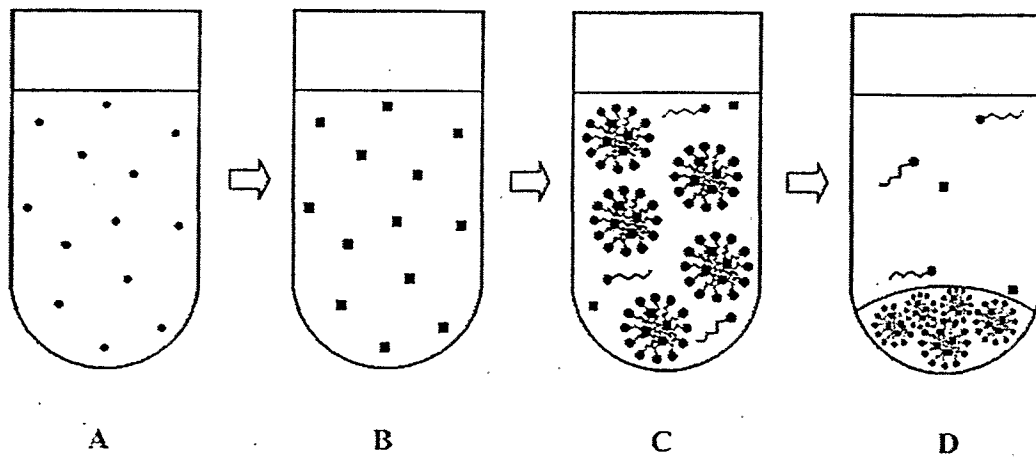
تشکیل ساختار منظم میسلی باعث کاهش در آنتروپی سیستم می گردد. در محلول های آبی، مولکول های آب توسط پیوند هیدروژنی به یکدیگر متصل می باشند بنابراین در حلالیت ترکیب قطبی در آب، انرژی لازم برای شکستن پیوند توسط آب پوشی گونه های حل شده تامین می شود. با این حال دنباله آلیفاتیکی سورفکتانت به صورت محسوسی آب پوشی نمی شود. بنابراین نیروی واندروالس، ناحیه تماس بین مولکول های سورفکتانت و آب را کم می کند. ولی سر آبدوست سورفکتانت در آب حل می شود. تمام این فاکتورها باعث می شوند که انباشتگی مولکول های سورفکتانت پدیده خود به خود باشد [۱۳].

۴-۱ پدیده نقطه ابری شدن و کاربرد آن برای جداسازی و پیش تغلیظ فلزات

پدیده نقطه ابری شدن هنگامی رخ می دهد که سورفکتانت غیر یونی بالاتر از CMC خود در دمای مناسب حرارت داده شود. در این صورت محلول اولیه کدر شده و به دو فاز تبدیل می گردد [۱۶]. نقطه ابری، دمایی می باشد که محلول آبی سورفکتانت کدر می شود [۱۷ و ۱۸]. درحقیقت محلول به دو فاز تبدیل می شود. یک فاز غنی از سورفکتانت که حجم کمی دارد و فاز آبی که غلظت سورفکتانت در آن نزدیک غلظت بحرانی میسلی می باشد [۱۹]. این پدیده ناشی از افزایش در اندازه میسل ها و آب زدایی از لایه های بیرونی میسلی با افزایش دما می باشد [۲۰].

جداسازی بر اساس نقطه ابری شدن برای اولین بار توسط واتانابه و همکارانش برای استخراج تعدادی از کی لیت های فلزی انجام شد [۲۱].

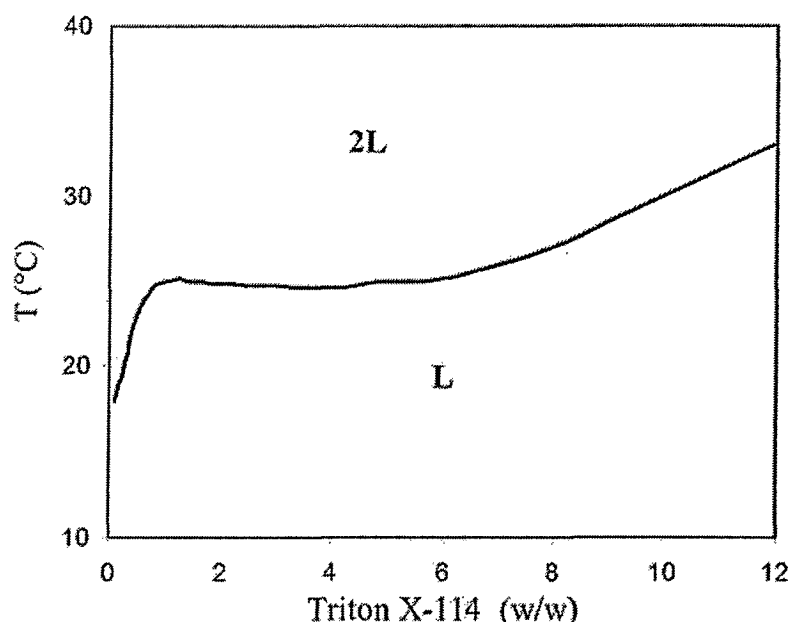
روش نقطه ابری که برای اندازه گیری فلزات استفاده می شود، نسبتاً ساده می باشد به این صورت که مقدار کمی از محلول سورفکتانت غلیظ به محلول آبی اضافه شده و در صورت نیاز به عامل کی لیت ساز که با توجه به حالیتش یا در آب حل شده یا در حلال آلی، به آن اضافه می گردد. این محلول بالای نقطه ابری خود حرارت داده می شود و جداسازی فازها رخ می دهد که توسط سانتریفیوژ دو فاز سریع تر از هم جدا شده و مخلوط آب و یخ به منظور ویسکوز شدن فاز سورفکتانت و سهولت جدا سازی فاز آبی استفاده می شود. قبل از اندازه گیری لازم است که مقدار کمی از عامل رقیق کننده مثل الکل به فاز غنی از سورفکتانت اضافه گردد. هدف از این کار کاهش ویسکوزیته فاز میسلی می باشد (شکل ۱-۵). مقدار عامل رقیق کننده باید در توافق با ویسکوزیته مناسب، غلظت فلز و مقدار حلال مورد نیاز برای تزریق به دستگاه مورد اندازه گیری باشد [۲۲].



شکل ۱-۵ نمایشی از روش استخراج نقطه ابری برای پیش تغلیظ فلزات: (A) محلول شامل فلزات در غلظت کم (دایره)، (B) کی لیت فلزی تشکیل شده توسط افزایش سورفکتانت در محلول و به دام انداختن کی لیت ها، (C) افزایش سورفکتانت در محلول و به دام انداختن کی لیت ها، (D) جداسازی فاز میسلی بعد از حرارت دادن و سانتریفیوژ کردن.

دما یکی از مهمترین عواملی است که می توان برای دست یافتن به نقطه ابری تغییر داد. دمایی که در آن دو فاز شدن رخ می دهد تابع غلظت سورفکتانت می باشد. شکل ۱-۶ نمودار فاز سورفکتانت تریتون X-۱۱۴ را نشان می دهد. نمودار فاز به دو ناحیه تقسیم شده است. فاز L نشانگر محلول آبی و ۲L فاز میسلی که از فاز آبی جدا شده است می باشد.

در سری های همولوگ از سورفکتانت، هنگامی که زنجیره هیدروکربنی کاهش یا واحدهای اکسی-اتیلنی افزایش می یابد، دمای نقطه ابری شدن افزایش پیدا می کند. اگر واحدهای اکسی-اتیلنی ثابت باشد نقطه ابری با افزایش طول زنجیر هیدروکربنی کاهش می یابد (شکل ۱-۷) [۲۳].



شکل ۱-۶ نمودار فاز تریتون X-۱۱۴ در محلول آبی. L ناحیه یک فازی و ۲L ناحیه دو فازی را نشان می دهد [۲۴].

در مورد چگونگی پدیده نقطه ابری شدن همچنان در مقالات علمی بحث می شود. Kjellander و همکارانش، مدلی برای جداسازی فاز در سیستم هایی که از آب و سورفکتانت غیر یونی تشکیل شده است، ارائه داده اند [۲۳، ۲۵-۲۷]. طبق نظر آنان در دمای پایین هر مولکول سورفکتانت توسط لایه های منظم آب احاطه شده است که پیوند هیدروژنی با واحدهای پلی اکسی اتیلنی از سورفکتانت غیر یونی تشکیل می دهند. با افزایش دما، آنتروپی نیز افزایش می یابد که باعث آب زدایی از زنجیره پلی اکسی اتیلن و تخریب لایه های آبی می گردد. از این نقطه به بعد نیروی ضعیف واندروالس بین مولکول ها باعث تجمع میسلی می گردد و در نهایت جداسازی فازها رخ می دهد.