



دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی

موضوع پایان نامه کارشناسی ارشد:

بکارگیری لیگاندهای سنتزی جدید برای استخراج تعدادی از فلزات سنگین به روش استخراج فاز جامد

استاد راهنما:

دکتر مجید سلیمانی

استاد مشاور:

دکتر علی مرسلی

تهیه و تنظیم:

محمد صالح محمودی

زمستان 1388

چکیده

در این تحقیق، توسط روش استخراج با فاز جامد و با استفاده از کارتریج های C_{18} جداسازی و پیش تغلیظ فلزات جیوه، سرب و مس انجام گردید و سپس اندازه گیری آنها توسط روش جذب اتمی صورت گرفت. دربخش اول برای جداسازی و استخراج جیوه ازلیگاند ϵ -bpdb استفاده گردید لیگاند ϵ -bpdb (1,4-bis(4-pyridyl)-2,3-diaza-1,3-butadiene) به طور موثر و گزینش پذیر با جیوه کمپلکس تشکیل داده و به خوبی بر روی ستون C_{18} باز داری می گردد. پارامترهای موثر در بازیابی جیوه مانند pH، نوع و حجم حلال شویشی، سرعت جریان و... بررسی و بهینه گردید. شویش با اسید نیتریک ۰/۰۱ مولار انجام و توسط دستگاه جذب اتمی مجهز به سیستم بخار اتمی سرد اندازه گیری گردید. حد تشخیص روش 0.02 ng mL^{-1} با توجه به فاکتور تغلیظ ۱۲۸ بدست آمد. روش برای تعیین جیوه در نمونه های حقیقی بکار رفت.

در بخش دوم برای جداسازی و استخراج مس و سرب از لیگاند GBH استفاده گردید. لیگاند GBH (2-guanidinobenzimidazole) به طور موثر با سرب و مس تشکیل کمپلکس داده، و به خوبی بر روی ستون C_{18} باز داری می گردد. پارامترهای موثر در بازیابی مس و سرب مانند pH، نوع و حجم حلال شویشی، سرعت جریان و... بررسی و بهینه گردید. شویش با مخلوط متانول و اسید نیتریک ۰/۰۱ مولار انجام گرفته و با دستگاه جذب اتمی شعله اندازه گیری شد شود. حد تشخیص 0.02 ng mL^{-1} و 0/06 به ترتیب برای مس و سرب با توجه به فاکتور تغلیظ ۱۶۶ بدست آمد. روش برای تعیین مس و سرب در نمونه های حقیقی بکار رفت.

- ۱-۱- مقدمه ----- ۱
- ۲-۱- تاریخچه استخراج با فاز جامد ----- ۲
- ۱-۲-۱- کارتریج ها ----- ۲
- ۲-۲-۱- دیسک ها ----- ۴
- ۳-۱- انواع جاذبها ----- ۵
- ۱-۳-۱- جاذبهای کلاسیک ----- ۵
- ۲-۳-۱- فازهای پیوندی ----- ۵
- ۳-۳-۱- جاذبهای پلیمری آلی ----- ۷
- ۴-۳-۱- سایر جاذبها ----- ۷
- ۴-۱- انواع جاذبها از نظر برهمکنش ----- ۷
- ۱-۴-۱- جاذبهای فاز نرمال ----- ۸
- ۲-۴-۱- جاذبهای فاز معکوس ----- ۸
- ۳-۴-۱- جاذبهای تبادل یونی ----- ۸
- ۴-۴-۱- جاذبهای اندازه پردی ----- ۹
- ۵-۱- خواص مطلوب ذرات مورد استفاده در استخراج با فاز جامد ----- ۹
- ۶-۱- مراحل کار در SPE ----- ۱۰
- ۱-۶-۱- مرطوب کردن (فعال کردن) فاز جامد ----- ۱۰
- ۲-۶-۱- آماده کردن فاز جامد ----- ۱۰
- ۳-۶-۱- مرحله جذب ----- ۱۰
- ۴-۶-۱- شستشوی گونه های مزاحم ----- ۱۱
- ۵-۶-۱- شویش ----- ۱۱
- ۷-۱- کاربرد های استخراج با فاز جامد ----- ۱۱

- ۸-۱- فاکتور های موثر در استخراج فاز جامد ----- ۱۲
- ۹-۱- مقایسه SPE با استخراج مایع - مایع ----- ۱۲
- ۱۰-۱- روشهای جدید در استخراج با فاز جامد ----- ۱۴
- ۱-۱۰-۱- میکرواستخراج با فاز جامد ----- ۱۴
- ۲-۱۰-۱- استخراج فاز جامد در مقیاس نسبتا کوچک ----- ۱۵
- ۳-۱۰-۱- استخراج فاز جامد کوچک شده ----- ۱۶
- ۴-۱۰-۱- پراکندگی زمینه در فاز جامد ----- ۱۸
- ۵-۱۰-۱- استخراج با فازهای جامد تمایلی ----- ۱۹
- ۶-۱۰-۱- استخراج با فاز جامد تشخیص مولکولی ----- ۱۹
- ۷-۱۰-۱- میکرواستخراج فاز مایع توسط غشا فیبر توخالی ----- ۲۰
- فصل دوم(تئوری)----- ۲۲
- ۱-۲- مقدمه ----- ۲۳
- ۲-۲- روشهای جداسازی ----- ۲۳
- ۱-۲-۲- استخراج با حلال ----- ۲۳
- ۲-۲-۲- مبادله کننده های یون ----- ۲۳
- ۳-۲-۲- همرسوبی ----- ۲۴
- ۴-۲-۲- استخراج فاز جامد ----- ۲۴
- ۵-۲-۲- تشکیل کمپلکس و جذب سطحی ----- ۲۴
- ۱-۳-۲- کمپلکسومتری ----- ۲۵
- ۲-۳-۲- اسپکتروفتومتری ----- ۲۵
- ۳-۳-۲- جذب اتمی شعله ای ----- ۲۵
- ۴-۳-۲- جذب اتمی حرارتی ----- ۲۵

- ۲۶-----۵-۳-۲ طیف سنجی با پلاسمهای جفت شده القایی
- ۲۶-----۶-۳-۲ طیف سنجی جرمی با پلاسمهای جفت شده القایی
- ۲۷-----۷-۳-۲ روشهای الکتروشیمی
- ۲۷-----۴-۲ مس
- ۲۸-----۱-۴-۲ برخی از روشهای جداسازی مس
- ۲۸-----۱-۱-۴-۲ استخراج مایع - مایع
- ۲۸-----۲-۱-۴-۲ هم رسوبی
- ۲۹-----۳-۱-۴-۲ تبادل یونی
- ۲۹-----۴-۱-۴-۲ استخراج فاز جامد
- ۳۰-----۲-۴-۲ برخی از روشهای اندازه گیری مس
- ۳۰-----۱-۲-۴-۲ جذب اتمی
- ۳۰-----۲-۲-۴-۲ الکتروشیمی
- ۳۱-----۵-۲ سرب
- ۳۱-----۱-۵-۲ برخی از روشهای جداسازی سرب
- ۳۱-----۱-۱-۵-۲ استخراج مایع - مایع
- ۳۱-----۲-۱-۵-۲ هم رسوبی
- ۳۱-----۳-۱-۵-۲ استخراج فاز جامد
- ۳۲-----۲-۵-۲ برخی از روشهای اندازه گیری سرب
- ۳۲-----۱-۲-۵-۲ جذب اتمی حرارتی
- ۳۲-----۲-۲-۵-۲ الکتروشیمی
- ۳۳-----۶-۲ جیوه
- ۳۳-----۱-۶-۲ برخی از روشهای جداسازی جیوه

- ۳۳-----استخراج ۱-۱-۶-۲
- ۳۴-----مبادله یون ۲-۱-۶-۲
- ۳۴-----برخی از روشهای اندازه گیری جیوه ۲-۶-۲
- ۳۴-----طیف سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی ۱-۲-۶-۲
- ۳۴-----جذب اتمی بخار سرد ۲-۲-۶-۲
- ۳۵-----۲-۶-۲-۳ الکتروشیمی
- ۳۶-----فصل سوم(تجربی)
- ۳۷-----۱-۳ تجهیزات و مواد شیمیایی مورد استفاده
- ۳۷-----۱-۱-۳ تجهیزات
- ۳۷-----۲-۱-۳ مواد شیمیایی
- ۳۸-----۲-۳ تهیه محلولها
- ۳۸-----۳-۳ استخراج جیوه
- ۳۸-----۱-۳-۳ آزمایشهای اولیه
- ۳۹-----۲-۳-۳ مراحل بهینه سازی
- ۳۹-----۱-۲-۳-۳ pH سازی
- ۴۰-----۲-۲-۳-۳ بهینه سازی زمینه نمونه
- ۴۱-----۳-۲-۳-۳ بهینه سازی مقدار لیگاند
- ۴۳-----۴-۲-۳-۳ بهینه سازی نوع و حجم حلال شویشی
- ۴۴-----۵-۲-۳-۳ بهینه سازی سرعت جریان نمونه
- ۴۵-----۶-۲-۳-۳ تعیین حجم حد
- ۴۵-----۷-۲-۳-۳ بررسی مزاحمتها
- ۴۶-----۳-۳-۳ نمونه حقیقی

- ۴۶-----اندازه گیری جیوه در آب-۱-۳-۳-۳
- ۴۷-----اندازه گیری جیوه در ماهی-۲-۳-۳-۳
- ۴۷-----اندازه گیری جیوه در سوسیس-۳-۳-۳-۳
- ۴۸-----اندازه گیری جیوه در شیر-۴-۳-۳-۳
- ۴۹-----منحنی استاندارد-۵-۳-۳-۳
- ۵۰-----فصل چهارم (تجربی)
- ۵۱-----۱-۴- تجهیزات و مواد شیمیایی
- ۵۲-----۱-۱-۴- تجهیزات
- ۵۲-----۲-۱-۴- مواد شیمیایی
- ۵۳-----۲-۴- تهیه محلولها
- ۵۳-----۳-۴- استخراج مس
- ۵۴-----۱-۳-۴- آزمایشهای اولیه
- ۵۴-----۲-۳-۴- مراحل بهینه سازی
- ۵۴-----۱-۲-۳-۴- تاثیر pH
- ۵۵-----۲-۲-۳-۴- بهینه سازی حجم لیگاند
- ۵۶-----۳-۲-۳-۴- بهینه سازی حلال شویشی
- ۵۷-----۴-۲-۳-۴- بهینه سازی سرعت جریان
- ۵۸-----۵-۲-۳-۴- تعیین حجم حد
- ۵۸-----۶-۲-۳-۴- بررسی مزاحمتها
- ۵۹-----۳-۳-۴- نمونه حقیقی
- ۵۹-----۱-۳-۳-۴- اندازه گیری مس در آب
- ۶۰-----۲-۳-۳-۴- اندازه گیری مس در ماهی

- ۶۰-----۳-۳-۳-۴- اندازه گیری مس در شیر
- ۶۰-----۴-۳-۳-۴- اندازه گیری مس در عسل
- ۶۱-----۵-۳-۳-۴- اندازه گیری مس در جگر
- ۶۱-----۶-۳-۳-۴- منحنی استاندارد
- ۶۲-----۴-۴- استخراج سرب
- ۶۲-----۱-۴-۴- آزمایشهای اولیه
- ۶۳-----۲-۴-۴- مراحل بهینه سازی
- ۶۳-----۱-۲-۴-۴- تاثیر pH
- ۶۴-----۲-۲-۴-۴- بهینه سازی حجم لیگاند
- ۶۵-----۳-۲-۴-۴- بهینه سازی حلال شویشی
- ۶۶-----۴-۲-۴-۴- بهینه سازی سرعت جریان
- ۶۷-----۵-۲-۴-۴- تعیین حجم حد
- ۶۷-----۶-۲-۴-۴- بررسی مزاحمتها
- ۶۸-----۳-۴-۴- نمونه حقیقی
- ۶۸-----۱-۳-۴-۴- اندازه گیری سرب در آب
- ۶۹-----۲-۳-۴-۴- اندازه گیری سرب در ماهی
- ۶۹-----۳-۳-۴-۴- اندازه گیری سرب در شیر
- ۷۰-----۴-۳-۴-۴- اندازه گیری سرب در عسل
- ۷۰-----۵-۳-۴-۴- اندازه گیری سرب در جگر
- ۷۱-----۶-۳-۴-۴- منحنی استاندارد

فهرست جداول

- ۱-۱- تاریخچه استخراج با فاز جامد-----۳
- ۱-۲- مواد سیلیکای فازپیوندی اصلاح شده که در SPE به کار می روند-----۶
- ۱-۳- انواع مبادله کننده های یون برای SPE-----۹
- ۱-۴- مقایسه بین استخراج مایع-مایع، SPE و کروماتوگرافی مایع (LC)-----۱۳
- ۳-۱- بررسی اثر زمینه بر درصد بازداری کمپلکس جیوه-----۴۲
- ۳-۲- نوع و حجم حلال شویشی بر روی بازداری جیوه-----۴۴
- ۳-۳- بررسی یون مزاحم بر درصد بازداری جیوه-----۴۵
- ۳-۴- تعیین جیوه در نمونه های آب-----۴۶
- ۳-۵- تعیین جیوه در نمونه های ماهی-----۴۷
- ۳-۶- تعیین جیوه در شیر و سوسیس-----۴۸
- ۴-۱- نوع و حجم حلال شویشی بر روی بازداری مس-----۵۷
- ۴-۲- حجم متانول واسید نیتریک ۰/۰۱ در مخلوط برای بازیابی مس-----۵۷
- ۴-۳- بررسی یون مزاحم بر درصد بازداری مس-----۵۸
- ۴-۴- تعیین مس در نمونه های آب-----۵۹
- ۴-۵- تعیین مس در نمونه های ماهی-----۶۰
- ۴-۶- تعیین مس در نمونه های شیر، عسل و جگر-----۶۱
- ۴-۷- نوع و حجم حلال شویشی بر روی بازداری سرب-----۶۵
- ۴-۸- حجم متانول واسید نیتریک ۰/۰۱ مولاردر مخلوط برای بازیابی سرب-----۶۵
- ۴-۹- بررسی یون مزاحم بر درصد بازداری سرب-----۶۸
- ۴-۱۰- تعیین سرب در نمونه های آب-----۶۹
- ۴-۱۱- تعیین سرب در نمونه های ماهی-----۶۹

فهرست شکل‌ها

- ۱-۱- ساختمان یک کارتریج ----- ۴
- ۲-۱- واکنش سیلیکا با سیلان های یک عاملی و چند عاملی ----- ۶
- ۲-۱- چهار مرحله استخراج فاز جامد ----- ۱۱
- ۳-۱- تصاویر مربوط به a- دستگاه SPME b- مجموعه رشته ----- ۱۵
- ۴-۱- دستگاه مورد استفاده SM-SPE ----- ۱۶
- ۵-۱- مجموعه SPE کوچک شده ----- ۱۷
- ۶-۱- سرنگ نمونه و سیستم سرنگ M-SPE ----- ۱۸
- ۱-۳- واکنش لیگاند ۴- bpdb با جیوه ----- ۳۹
- ۲-۳- تفاوت طیف کمپلکس جیوه با فلز جیوه و لیگاند ۴- bpdb ----- ۳۹
- ۳-۳- تاثیر pH روی بازداری کمپلکس جیوه ----- ۴۱
- ۴-۳- مقدار لیگاند ۴- bpdb روی بازداری کمپلکس جیوه ----- ۴۳
- ۱-۴- واکنش لیگاند GBH با فلزات ----- ۵۳
- ۲-۴- تفاوت طیف کمپلکس مس با فلز مس ولیگاند GBH ----- ۵۳
- ۳-۴- تاثیر pH روی بازداری کمپلکس مس ----- ۵۵
- ۴-۴- مقدار لیگاند GBH روی بازداری کمپلکس مس ----- ۵۶
- ۲-۳- تفاوت طیف کمپلکس سرب با فلز سرب ولیگاند GBH ----- ۶۳
- ۶-۴- تاثیر pH روی بازداری کمپلکس سرب ----- ۶۴
- ۷-۴- مقدار لیگاند GBH روی بازداری کمپلکس سرب ----- ۶۵

شیمی تجزیه، علم شناسایی و جداسازی مواد است تعیین و اندازه گیری مقادیر کم یونهای فلزی به دلیل اهمیت بیولوژیکی بعضی از آنها از جمله مس و سرب و آثار زیست محیطی برخی دیگر از جمله جیوه حائز اهمیت می باشد. گرچه روشهای نسبتا ارزان مثل طیف سنجی جذب اتمی و طیف سنجی نوری برای اندازه گیری این یونها وجود دارد ولی به دلیل مزاحمت برخی از اجزاء زمینه نمونه از یک سو و کم بودن حساسیت روش از سوی دیگر، کارایی این روشها کم می باشد. برای رفع چنین مشکلاتی غالبا نیاز به مراحل جداسازی و پیش تغلیظ می باشد. از بین روشهای شناخته برای پیش تغلیظ یونهای فلزی، روش استخراج فاز جامد (SPE) تکنیکی جالب و قابل توجه براساس کاربرد یک جاذب برای بازداری انالیت می باشد که به دلیل داشتن ویژگیهایی مانند سادگی، ارزان بودن، کاهش مصرف حلالهای آلی و قابلیت اتوماسیون یکی از پرطرفدارترین روشهای جداسازی، استخراج، پیش تغلیظ و رفع مزاحمتها است. در استخراج فاز جامد گونه های حل شده در یک فازمایع به فاز جامد منتقل می شوند. فاز جامد نوعا شامل اجرای متخلخل و کوچک سیلیکا یا یک فاز آلی پیوند شده است و یا از یک پلیمر آلی مانند پلی استیرن با پیوندهای عرضی تشکیل شده است. استخراج با فاز جامد به استخراج گونه های حل شده در نمونه های مایع محدود نمی شود، بلکه نمونه های هوا یا گازهای دیگر می تواند از ستون پر شده عبور کنند تا بخارهای آلی یا مواد دیگر موجود در نمونه استخراج شوند. مواد استخراج شده در فاز جامد بر اثر شستشوی آن با یک حلال مایع مناسب از آن خارج می شوند، برای مثال بیشتر آنالیتهای آلی می توانند از یک ستون SPE با یک حلال آلی مانند استون، استونیتریل یا متانول شسته شوند. معمولا حجم حلال مورد نیاز برای شویش کامل آنالیتها خیلی کمتر از حجم نمونه ابتدایی است، لذا تغلیظ آنالیتها اتفاق می افتد. مولکول های استخراج شده همچنین می توانند بر اثر گرم کردن فاز جامد به همراه عبور جریان تدریجی یک گاز حامل بی اثر از آن خارج شوند. این روش برای انتقال گونه های استخراجی به GC مناسب است. روشهای استخراج با فاز جامد به دو صورت پیوسته و نا پیوسته به کار می رود. در روش نا پیوسته، گونه موجود در حجم زیادی از حلال، بر روی فاز جامد باز داری شده و با حجم کوچکی از حلال مناسب شسته می شود و سپس تجزیه آن توسط روش مورد نظر انجام می شود. در روش پیوسته، ابتدا محلول مورد نظر از داخل فاز جامد عبور کرده و پس از تغلیظ بر اثر شستشو، همه نمونه به دستگاه کروماتوگراف منتقل و عمل تجزیه صورت می گیرد [۱].

۱-۲- تاریخچه استخراج با فاز جامد

اولین کاربرد مهم استخراج با فاز جامد در اوایل دهه ۱۹۵۰ با استفاده از بستر زغال چوب^۱ به عنوان فاز جامد برای استخراج ترکیبات آلی از آب به منظور تعیین نوع ترکیبات موجود در آن صورت گرفت [۲]. کربن در شکل‌های مختلف جاذب خوبی بوده، ولی در مرحله واجذب عملکرد خوبی ندارند. سپس جاذب‌های مختلفی به عنوان فاز جامد برای استخراج به کار رفتند. در اوایل دهه ۱۹۷۰ خانواده پلیمرها با تخلخل بزرگ^۲ برای تجزیه سیالات بیولوژیکی مطرح شد [۲-۴]. در سال ۱۹۷۰ ستون‌های پر شده با اجزای رزین XAD برای استخراج مقادیر بسیار کم الوده کننده های آلی از نمونه های آب استفاده شد. در سال ۱۹۷۸ از سیلیکا با فاز پیوندی به عنوان فاز جامد استفاده شد و این فاز جامد در تهیه کارتریج های^۳ سپ - پک^۴ به کار رفت. در طول سالهای ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۰، استفاده از SPE تجزیه ای به طور شگرفی توسعه پیدا کرد. در اواخر دهه ۱۹۸۰ استخراج فاز جامد میکرو به عنوان شکل جدیدی از استخراج با فاز جامد معرفی شد و در سال ۱۹۹۰ دیسک‌های شیشه ای حاوی ذرات جاذب وارد بازار شد [۵-۷]. در جدول ۱-۱ تعدادی از بارزترین پیشرفتهای استخراج با فاز جامد نشان داده شده است از آن جایی که امروزه کارتریج ها و دیسکها متداول تر از سایر فازهای جامد هستند به توضیح مختصری درباره هریک می پردازیم.

۱-۲-۱- کارتریج ها

کارتریج های SPE استاندارد ستون نامیده می شوند. متداولترین آنها لوله های سرنگی پلی پروپیلن است که درون آن ماده جاذب اصلی که قطر ذرات آن ۴۰-۵۰ μm است در وسط دو فیلتر پلی پروپیلن قرار دارد. نقش فیلترها جلوگیری از وجود ذرات درشت و کلوئیدی به درون جاذب است. انواع دیگر کارتریجها هم ساخته شده که فیلترهای تفلونی دارد و لوله سرنگ ، شیشه ای است و برای آنالیز پلاستی سائزرها و یا سایر آنالیت‌هایی که در دیواره پلی پروپیلن جذب می شوند به کار می روند.

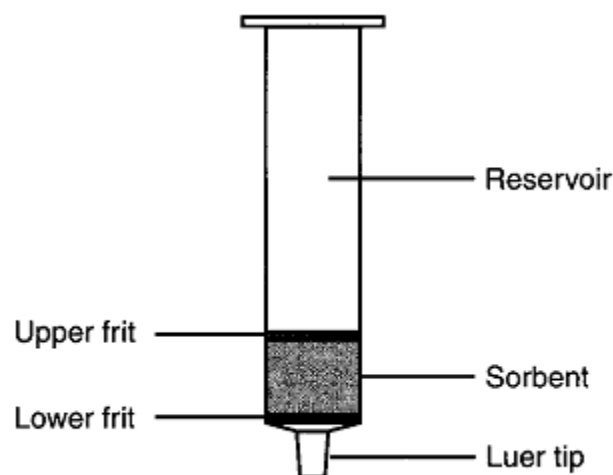
جدول ۱-۱: تاریخچه استخراج با فاز جامد

برای اولین بار کروماتوگرافی توسط Tswett بکار برده شد	۱۹۰۶
استفاده از کروماتوگرافی مایع فاز نرمال	۱۹۳۰
استفاده از کروماتوگرافی تقسیمی	۱۹۴۱
استفاده از زغال کربن بعنوان جاذب	۱۹۵۰
استفاده از جاذب های پلیمری رزین های XAD	۱۹۶۸
استفاده از فازهای پیوندی کلروسیلان در HPLC توسط Gilpin و Burke	۱۹۷۳
استفاده از رزین های XAD برای مقادیر جزئی ترکیبات الی در نمونه های ابی	۱۹۷۴
استفاده از فاز معکوس C ₁₈ در HPLC	۱۹۷۵

- 1 -Charcol
- 2 -Macroteticular porous
- 3 -Cartridge
- 4 -Sep-Pak

تولید کارتريج Sep – Pac توسط Waters	۱۹۷۸
آغاز اتوماسيون SPE	۱۹۸۰
معرفي اولين ديسک های SPE توسط شرکت 3M	۱۹۸۹
معرفي SPME توسط شرکت Supleco Ink	۱۹۹۲
آناليز پيوسته با SPE-HPLC	۱۹۹۵
آناليز پيوسته با SPE-GC	۱۹۹۶

مقدار کل جاذب درون کارتريجها بين ۱- ۰/۱ g است. کارتريجها دارای ضعف هایی در مقابل نمونه های آبی هستند، سطح مقطع کمی دارند. با استفاده از ديسک ۵۰۰ میلی گرم جاذب بر روی ضخامت حدود ۰/۵ میلی متر قرار دارد حال آنکه در روش ستونی ۵۰۰ میلی گرم از جاذب در طول حدود ۱۲ میلی متر پخش می شود. بنابراین سرعت فرایند پائین خواهد بود و از طرف دیگر احتمال گرفتگی کارتريج توسط ذرات موجود در ماتريس نمونه بالا می باشد. در شکل ۱-۱ ساختار یک کارتريج تجاری را مشاهده می کنید.



شکل ۱-۱- ساختمان یک ستون استخراج

۱-۲-۲-۱- ديسک ها

ديسکها با قطر بين (۹۰- ۴) که متداولترين آنها ۴۷ mm است در دسترس هستند. در ديسکها جاذب در بستری از پلی تترافلوراتيلن (PTFE) به عنوان نگهدارنده قرار دارد و ابعاد ذرات در حد ۸- ۱۲ μm است. انواع ديگر ديسک برای افزايش سرعت جريان ساخته شده اند، مثلا بستر تفلونی با یک بستر شيشه ای عوض شده و يا جاذب بين دو صفحه شيشه ای ساندويچ شده است .

۱-۲-۲-۱- در کل سه نوع ساختار برای ديسکها گزارش شده است.

۱- جاذب يا ماده پر کننده در بستری از تفلون قرار دارد.

۲- جاذب يا ماده پرکننده در بستری از پلی وينيل کلريد قرار دارد.

۳- غشاهای مشتق سازی شده که در این دیسکها ، فاز ساکن در بستری از نگهدارنده قرار ندارد و گروههای عاملی به روش شیمیایی بر روی غشا که عمدتاً از جنس سلولز می باشد و گروههایی نظیر دی اتیل امینواتیل (DEAE) ، آمونیوم چهارتایی (QA) یا سولفونیل پروپیل (SP) به روش شیمیایی به آن وصل شده اند.

۱-۳-۲- مزایای دیسکها بدین ترتیب است:

— انتقال جرم سریع به خاطر ابعاد کوچک ذرات

— فشردگی و انباشتگی ذرات در PTFE باعث کاهش فضاهای بین ذره ای شده ، در نتیجه نیاز کمتری به حلال برای آماده سازی دیسک دارد و نیز از نمونه بسیار کمی جهت آنالیز می توان استفاده نمود (۱۰۰-۲۵۰ μ L).

۱-۳-۳- انواع جاذبها

جاذبهای مورد استفاده در SPE را می توان در چهار دسته قرار داد:

— جاذبهای کلاسیک

— فازهای پیوندی

— فازهای ساکن پلیمری

— سایر جاذبها

۱-۳-۱- جاذبهای کلاسیک

که شامل کربن ، سیلیکات منیزیم ، سیلیکات آلومینیوم ، پلیمرهای با تخلخل بزرگ و رزین های تعویض کننده یونی هستند.

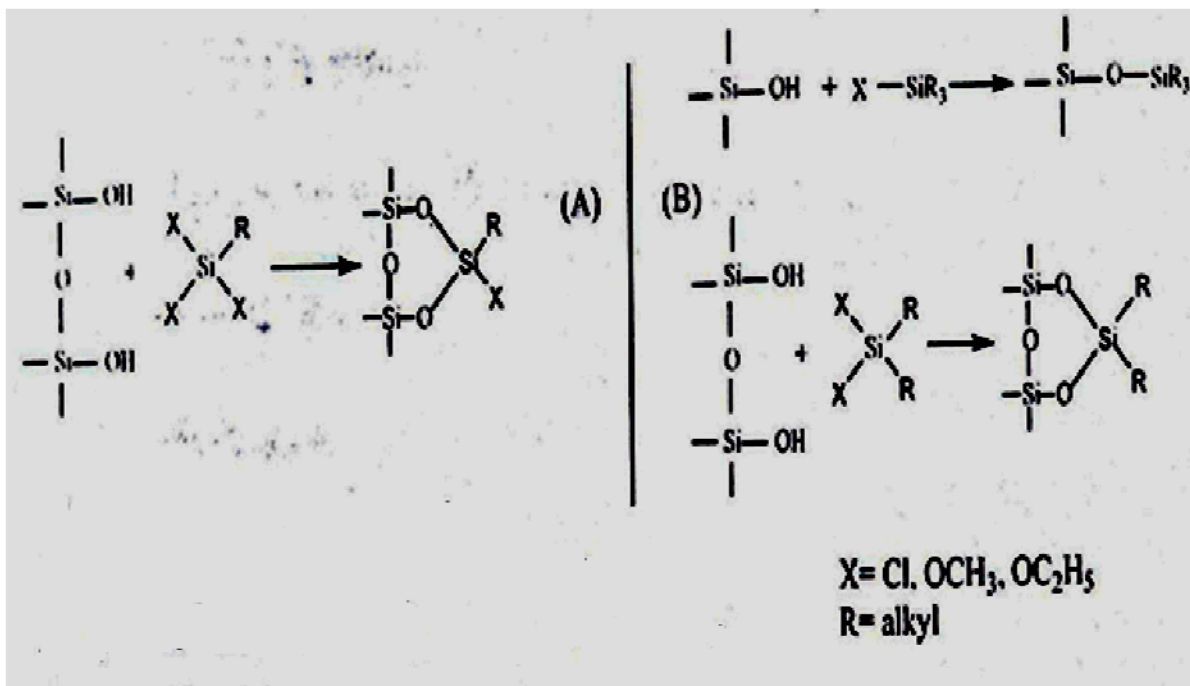
۱-۳-۲- فازهای پیوندی

فاز های پیوندی همان فازهای سیلیکای اصلاح شده می باشد. فازسیلیکا با پیوند شیمیایی از واکنش گروههای سیلانول سطحی سیلیکا با کلروالکیل یا الکوکی الکیل سیلانها حاصل می شود. واکنش با سیلانهای تک عاملی محصول تک لایه و با سیلانهای دو یا چند عاملی محصول دو یا چند لایه می دهد (شکل ۱-۲). با توجه به تنوع واکنشگر کلروسیلان، فازهای اصلاح شده متنوعی از سیلیکا حاصل می شود (جدول ۱-۳) که با توجه به مکانیزم برهمکنش به سه دسته تقسیم می شود.

۱- جاذب های غیر قطبی^۱

۲- جاذبهای قطبی

۳- جاذبهای تعویض یون



شکل ۱-۲: واکنش باسیلان های یک عاملی که محصول تک لایه می دهد (A). واکنش با سیلان های دو یا سه عاملی که محصول چند لایه می دهد (B).

جدول ۱-۲- مواد سیلیکای فاز پیوندی اصلاح شده که در استخراج فاز جامد به کار می روند.

Phase	Polarity of Phase	Designation
Octadecyl, endcapped	Strongly apolar	C18ec
Octadecyl	Strongly apolar	C18
Octyl	Apolar	C8
Ethyl	Slightly polar	C2
Cyclohexyl	Slightly polar	CH
Phenyl	Slightly polar	PH
Cyanopropyl	Polar	CN
Diol	Polar	2OH
Silica gel	Polar	SiOH
Carboxymethyl	Weak cation exchanger	CBA
Aminopropyl	Weak anion exchanger	NH ₂
Propylbenzene sulfonic acid	Strong cation exchanger	SCX
Trimethylaminopropyl	Strong anion exchanger	SAX

۱-۳-۳- جاذبهای پلیمری آلی:

کوپلیمرهای استیرن - دی وینیل بنزن یا اکریلیک اسیدها می باشد. این ذرات در مقایسه با جاذبهای سیلیکایی دارای استحکام فیزیکی بیشتر، دارای سطح بزرگتر، ظرفیت نمونه بالا، بازداري کم نسبت به آب و در تمام محدوده pH امکان استفاده از آنها وجود دارد.

۱-۳-۴- سایر جاذبها:

علاوه بر جاذبهای نامبرده، جاذبهای دیگری اعم از رزین های تبادل یونی، جاذبهای اندازه طردی (ژلی)، فلوروسیل (سیلیکات منیزیم)، الک های مولکولی، جاذبهای پلیمری اصلاح شده و نانوجاذبها نیز در

SPE به کار می روند. مکانیسم جداسازی در جاذبه‌های اندازه پردی، براساس حجم آب پوشی جزء مورد تجزیه است. الک های مولکولی، ذرات سیلیکا یا فلز – سیلیکا هستند ترکیبات کوچک توسط الک های مولکولی جذب شده ولی این عمل برای مولکولهای بزرگتر انجام نمی شود [۸]. فلورسیل به طور وسیعی در تمیز کردن نمونه قبل از تجزیه استفاده می شود. در جاذبه‌های پلیمری اصلاح شده، خواص جذبی رزین های پلی استیرن دارای پیوند عرضی با ایجاد گروههای عاملی مختلف اصلاح شده است. نانو جاذبهها طی مدت کوتاهی که از ظهورشان می گذرد به دلیل دارا بودن سطح بسیار وسیع و کارامدی بالا به طور گسترده و روزافزون مورد استفاده قرار می گیرد. نانو جاذبهها به طور گسترده در خالص سازی و حذف و جداسازی لاینده های محیطی از آبها مورد استفاده قرار می گیرند. گزارشاتی در مورد استفاده از نانو لوله های کربنی [۹ و ۱۰] ترکیبات سل- ژل با مقیاس نانو [۱۱] نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید [۱۲] و نانو ذرات پارامغناطیس Fe_3O_4 [۱۳] در استخراج فاز جامد وجود دارد.

۴-۱- انواع جاذبهها از نظر برهمکنش

جاذبه‌های فاز جامد با مکانیسمهای مختلفی با آنالیت موجود در نمونه بر همکنش نموده و آن را جذب می کنند. نگهداری گونه، ناشی از برهمکنشهای قوی برگشت پذیر بین گونه و سطح جاذب است. برهمکنشهای متداول عبارت است از: برهمکنشهای آب گریز (نیروهای وان دروالسی)، قطبی (پیوندهای هیدروژنی و نیروهای دوقطبی) و مکانیسمهای تعویض یونی.

پس می توان جاذبهها را بر اساس نوع برهمکنش به گروههای زیر تقسیم بندی کرد که عبارتند از: فاز نرمال، فاز معکوس، طرد مولکولی و تعویض یونی

۴-۱-۱- جاذبه‌های فاز نرمال:

بوسیله این جاذبهها می توان نمونه های قطبی را از حلالهای آلی جدا کرد. در این جاذبهها فاز ساکن از حلال و بافت نمونه قطبی تر است برهمکنشهایی که فاز ساکن با آنالیت انجام می دهد منجر به نگهداری آن بر سطح جاذب فاز ساکن میشود. تاثیرات متقابل از نوع پیوند هیدروژنی یا برهمکنش دوقطبی – دو قطبی است.

۴-۱-۲- جاذبه‌های فاز معکوس:

این جاذبهها قادرند نمونه های آلی و غیر قطبی را از حلالهای آبی جذب کنند. یعنی فاز ساکن آب گریزتر از محلول نمونه است. برهمکنشهای انجام شده از نوع برهمکنشهای وان در والس است و البته بعضی اوقات علاوه بر وان دروالس برهمکنشهای هیدروژنی یا دوقطبی – دو قطبی هم رخ می دهد.


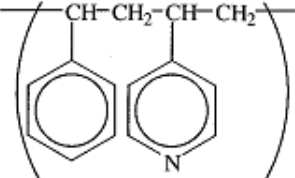
۴-۱-۳- جاذبه‌های تبادل یونی

این جاذبها مانند رزینهای تبادل یونی هستند و قادرند هم آنیونها و هم کاتیونها را با برهمکنشهای قوی وضعیف تبادل نمایند. جاذبهای تبادل کاتیون قوی، دارای محللهای سولفونیک اسیدی ($R-SO_3^-H^+$) و جاذبهای تبادل کاتیون وضعیف دارای محللهای کربوکسیلیک اسید ($R-COO^-H^+$) می باشند. جاذبهای تبادل آنیون قوی آمینهای نوع چهارم $R-N^+X^-$ و جاذبهای تبادل آنیونی وضعیف شامل آمینهای بانوع اول و دوم ($R-NH_2$) می باشند. مکانهای قوی تبادل یون در محدوده وسیعی از pH فعالند در حالیکه مکانهای وضعیف فقط در pH های بزرگتر یا کوچکتر از pK_a مربوطه عمل می کنند. یعنی با تغییر pH می توان این محلها را فعال یا غیر فعال نمود و این می تواند در مرحله واجذب آنالیتها راهبردی باشد. در جدول ۱-۳ انواع مبادله کننده های یون برای استخراج فاز جامد نشان داده شده است.

۱-۴-۴- جاذبهای اندازه پردی:

این جاذبها قابلیت جداسازی آنالیت براساس سایز مولکولی آن را دارا می باشند. و کاربرد آنها در سالهای اخیر رواج یافته است که عموماً به صورت موازی با فازهای معکوس یا تبادل یون استفاده می شود.

جدول ۱-۳- انواع مبادله کننده های یون برای استخراج فاز جامد

Silica materials
Strong cation exchange (SCX)
Silica-(CH ₂) ₃ -  -SO ₃ ⁻ H ⁺
Silica-(CH ₂) ₃ -SO ₃ ⁻ H ⁺
Weak cation exchange (carboxylic)
Silica-CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ H
Strong anion exchange (SAX)
Silica-(CH ₂) ₃ -N ⁺ (CH ₂) ₃ Cl ⁻
Weak anion exchange (amino)
Silica-(CH ₂) ₃ NH ₂ (aminopropyl)
Silica-(CH ₂) ₃ NH-CH ₂ CH ₂ NH ₂ (ethylenediamine-N-propyl)
Polymeric
Strong cation exchange
PS-DVB-SO ₃ ⁻ H ⁺
Weak cation exchange
PS-DVB-CO ₂ H
Acrylate-CO ₂ H
Strong anion exchange
PS-DVB-CH ₂ N ⁺ (CH ₂) ₃ Cl ⁻
Weak anion exchange
-CH ₂ N ⁺ (CH ₂) ₃ Cl ⁻
PS-vinylpyridine copolymer


۱-۵- خواص مطلوب ذرات مورد استفاده در استخراج با فاز جامد

خواص مطلوب ذرات مورد استفاده در استخراج با فاز جامد که استفاده از آنها را به شکل وسیعی گسترش می دهند عبارتند از :

- متخلخل با مساحت سطحی زیاد
- واجذب برگشت پذیر
- پایداری شیمیایی مناسب
- تماس سطحی مفید با محلول نمونه
- بازیابی با درصد بالا
- خلوص

۱-۶- مراحل کار در SPE

استخراج با فاز جامد ، شامل مراحل زیر است :

۱-۶-۱- مرطوب کردن (فعال کردن) فاز جامد

اولین مرحله در SPE به تعادل رساندن جاذب توسط حلال مورد نظر می باشد. هدف از این مرحله فعال کردن جاذب می باشد برای مثال در جاذبهای غیر قطبی مانند سیلیکای C_{18} ، در حالت خشک، زنجیره های الکیل پیوند شده، حالتی تاب خورده داشته و به سطح چسبیده اند، در حالیکه در مجاورت حلال مناسب، بستر سلواته شده و با زنجیره راست قرار می گیرد. به این ترتیب تماس بین جزء مورد تجزیه و فاز پیوند شده به خوبی برقرار می شود. جاذبهای غیر قطبی و تعویض یون را می توان با استفاده از یک حلال قابل امتزاج مانند متانول مرطوب کرد. در جاذبهای قطبی از یک حلال غیر قطبی شبیه حلالی که جزء مورد تجزیه را حل می کند، می توان استفاده کرد.

۱-۶-۲- آماده کردن فاز جامد

آماده سازی جاذب با عبور حلال یا بافر مشابه با محلول نمونه ای که می خواهیم جزء مورد تجزیه را از آن استخراج کنیم، از درون جاذب صورت می گیرد .

۱-۶-۳- مرحله جذب

محلول نمونه با سرعت جریان معینی از جاذب عبور می کند تا گونه یا گونه های دلخواه جذب شود.

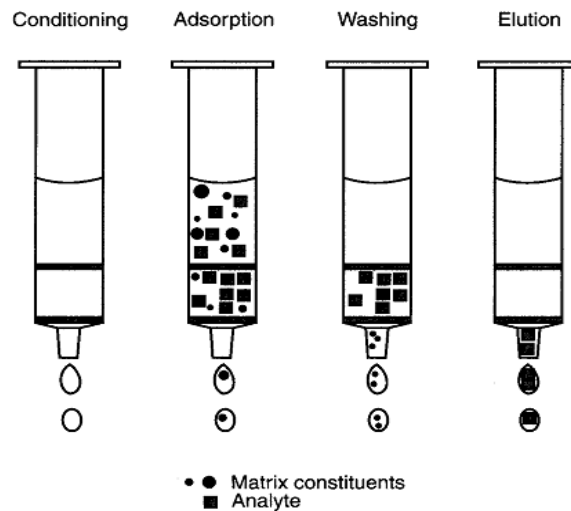
۱-۶-۴- شستشوی گونه های مزاحم

با عبور یک حلال مناسب از فاز جامد ، ترکیبات مزاحم بافت محلول از سطح فاز جامد شسته شده، در حالیکه جزء مورد تجزیه شسته نمی شود.

۱-۶-۵- شویش

شستشو با یک حلال مناسب به منظور واجذب جزء مورد تجزیه از جاذب .

۴ مرحله در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل ۱-۲- چهار مرحله استخراج فاز جامد

۱-۷- کاربرد های استخراج با فاز جامد

از کاربردهای مهم استخراج با فاز جامد می توان به موارد ذیل اشاره دارد.

— خالص سازی

— تغلیظ مقادیر بسیار کم گونه

— مشتق سازی (انالیت ها بر روی یک جاذب بازداري می شوند سپس مشتق آنها ساخته شده و از

جاذب شسته می شود)

— نمک زدایی

— تبادل حلال (انالیت ها از یک محیط ویژه به محیط دیگری منتقل می شوند، مثلا از محیط آبی به

محیط آلی)

۱-۸- فاکتور های موثر در استخراج فاز جامد

استخراج با فاز جامد که شامل تغلیظ مقادیر کم و خالص سازی می باشد عمومی ترین کاربرد فاز جامد به شمار می رود. در هر مرحله از کاربرد شرایط را برای برهمکنشهای بین انالیت، ماتریس و جاذب بهینه کرد این شرایط شامل pH، قدرت یونی، قدرت حلال، حجم حلال و سرعت جریان است [۱۴] مثلا pH از جمله عوامل موثر در بازداري گونه ها در فاز جامد است. به خاطر غیر یونی بودن فاز جامد تمایل آنها برای بازداري ترکیبات غیر یونی بیشتر از ترکیبات یونی است ، پس می توان با انتخاب pH مناسب ، استخراج ترکیبات اسیدی و بازی را میسر ساخت. قدرت یونی نیز در بازداري گونه ها در فاز جامد موثر است. وجود یونها در نمونه های آبی، جذب گونه های آلی یونیزه شونده را در سطح فاز های جامد تحت تاثیر قرار می دهد. یونهای با بار مناسب ، بار ترکیبات آلی را که مقدار جزیی یونیزه می شوند را خنثی کرده و موجب

جذب آنها در فاز جامد می شود. گزینش پذیری یک روش SPE، به نوع جاذب، حلالهای مورد استفاده در مراحل جذب، شستشوی مزاحمها و شویش جزء مورد تجزیه بستگی دارد بدین منظور در نظر گرفتن مشخصات جزء مورد تجزیه (pK_a ، حلالیت، جرم مولکولی، قطبیت) و بافت محلول (قطبیت، وجود گونه هایی که به همراه جزء مورد تجزیه جذب می شوند) و همچنین دانستن مکانیسمهای ممکن بر همکنش جزء مورد تجزیه و یا بافت محلول با جاذب ضروری می باشد.

۹-۱- مقایسه SPE با استخراج مایع - مایع

استخراج مایع- مایع بر اختلاف توزیع جسم بین دو فاز غیر قابل امتزاج با توجه به شباهت جسم و فازها استوار است. معمولا روش استخراج با حلال سریع بوده و با مراحل و ابزار ساده صورت می گیرد. انتخابی بودن روش به نوع حلال آبی و زمینه محلول، pH، قدرت یونی، نسبت فاز آبی به فاز آلی، تعداد استخراجها، نوع جزء مورد تجزیه و غلظت آن بستگی دارد. معمولا برای یونهای فلزی در استخراج از محیط آبی به فاز آلی با استفاده از لیگاندهای آلی که با یونهای فلزی کمپلکسهای خنثی تشکیل می دهند به کار می رود. که این کمپلکسهای خنثی با حلالهای آلی و غیر قطبی قابل استخراج می باشند.

مهمترین امتیازهای روش تجزیه SPE نسبت به روشهای دیگر و به ویژه نسبت به استخراج مایع - مایع را می توان به صورت زیر دسته بندی کرد :

- جداسازی و کارایی بهتر
- صرف زمان کم برای تجزیه (تکنیک سریعتر)
- میزان مصرف بسیار کم حلال
- نیاز به مقدار بسیار کم نمونه
- قابلیت کاربرد با دستگاههای تجزیه ای
- سهولت اتوماسیون
- ارزان بودن این روش نسبت به روش مایع - مایع

جدول ۱-۴- مقایسه بین استخراج مایع-مایع، SPE و کروماتوگرافی مایع (LC)

LC	SPE	استخراج مایع	
جامد متخلخل اب - مایع آلی یا الی ۵ ml تا ۵۰	جامد تخلخل اب بین ۱۰ ml تا ۱۰۰	امولسیون مایع اب بین ۱۰ ml تا ۱۰۰	فاز استخراج کننده نمونه ای که اغلب مورد استفاده قرار می گیرد
چند گانه بلی خیر مخلوط اب - مایع آلی	چند گانه خیر بلی مایع آلی	یکتائی خیر خیر به ندرت نیاز می باشد	تعادل جدا سازی جداسازی تک تک انالیتها سادگی اتوماتیک شدن شویش از فاز استخراج کننده