

دانشگاه پیام نور

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی تجزیه

دانشکده علوم

عنوان :

**جدا سازی، پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر ناچیز یون های فلزات سنگین در
نمونه های محیط زیستی با استفاده از سیلیکاژل های نانو حفره عامل دار سنتز شده**

استاد راهنما :

مهران جوانبخت، عبدالمحمد عطاران

نگارش :

سید علی علوی قزوینی

بهمن 1388

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده فارسی
	فصل اول: آشنایی با استخراج فاز جامد و تعدادی از روش‌های تغلیظ و جداسازی و
۲	اندازه‌گیری نمونه
۳	۱-۱. مقدمه
۳	۲-۱. اهمیت اندازه‌گیری عناصر در مقادیر ناچیز
۴	۳-۱. تکنیک‌های تجزیه
۵	۴-۱. انواع روش‌های تغلیظ و جداسازی
۵	۱-۴-۱. جداسازی تبادل یونی
۶	۲-۴-۱. ته نشینی الکترولیتی
۶	۳-۴-۱. استخراج با حلال
۷	۴-۴-۱. فراریت
۸	۵-۴-۱. تقطیر گزینشی
۸	۶-۴-۱. رسوب‌گیری و هم رسوبی
۹	۷-۴-۱. تکنیک به دام انداختن
۹	۸-۴-۱. استخراج سیال ابر بحرانی (SFE)
۱۰	۹-۴-۱. جذب سطحی
۱۰	۱۰-۴-۱. جذب بر روی فازهای ساکن بار شده
۱۱	۱۱-۴-۱. استخراج فاز جامد (SPE)
۱۲	۱-۱۱-۴-۱. تاریخچه استخراج با فاز جامد
۱۴	۲-۱۱-۴-۱. استخراج با فاز جامد چگونه انجام می‌شود؟
۱۶	۳-۱۱-۴-۱. دستگاه‌های لازم برای استخراج با فاز جامد
۱۸	۴-۱۲-۴-۱. جاذب‌ها و نحوه برهم‌کنش آنها

۲۲ ۵-۱۱-۴-۱. کاربردهای استخراج با فاز جامد.
۲۳ ۵-۱. روش‌های تعیین نمونه.
۲۳ ۱-۵-۱. اسپکتروفتومتری.
۲۴ ۲-۵-۱. اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله‌ای.
۲۴ ۳-۵-۱. اسپکترومتری جذب اتمی با کوره گرافیتی.
۲۵ ۴-۵-۱. اسپکتروسکوپی جرمی جفت شده با پلاسمای القایی.
۲۵ ۵-۵-۱. اسپکترومتری نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی.
۲۵ ۶-۵-۱. روش‌های الکتروشیمیایی.
۲۷	فصل ۲: آشنایی با نانو حفره‌های متخلخل بر پایه سیلیکاژل
۲۸ ۱-۲. مقدمه.
۳۰ ۲-۲. سیلیکا.
۳۰ ۳-۲. کاربرد سیلیکای خالص پودری.
۳۱ ۴-۲. سیلیکاژل.
۳۲ ۵-۲. کاربردهای سیلیکاژل‌های اصلاح شده.
۳۴ ۶-۲. انواع ترکیبات جامد متخلخل.
۳۷ ۷-۲. شرایط و نحوه تهیه مواد مزوپروس.
۴۰ ۸-۲. مزوپروس‌های سیلیکاتی عامل‌دار شده.
۴۰ ۱-۸-۲. روش‌های سنتز در طی تهیه مزوپروس.
۴۰ ۲-۸-۲. روش‌های سنتز بعد از تهیه مزوپروس.
۴۱ ۹-۲. کاربردهای مواد مزوپروس.
۴۱ ۱-۹-۲. کاتالیست هتروژن و تکیه‌گاه کاتالیست.
۴۱ ۲-۹-۲. فرآیندهای جذب و جداسازی.

۴۱ ۱۰-۲. مزایای استفاده از نانو حفره‌ها.
 ۱۱-۲. معرفی و کاربرد برخی گونه‌های استخراج کننده فاز جامد و سیلیکاژل‌های نانو
۴۲ متخلخل اصلاح شده جدید.
۴۲ ۱-۱۱-۲. XAD-۲۰۰۰ آمبرلایت.
۴۳ ۲-۱۱-۲. سیلیکاژل گالیک اسید اصلاح شده.
۴۳ ۳-۱۱-۲. مزوپورهای ۴۱-Si-MCM آسیلیسوکزولون-ایمپرگنیتد.
۴۳ ۴-۱۱-۲. ۴۱-Si-MCM آمینوپروپیل.
۴۳ ۵-۱۱-۲. کربن فعال اصلاح شده با متیل تیمول بلو.
۴۴ ۶-۱۱-۲. سیلیکاژل نانو متخلخل Si-DC۶.
۴۴ ۱-۶-۱۱-۲. روش سنتز نانو متخلخل Si-DC۶.
۴۵ ۲-۶-۱۱-۲. پیش بینی خواص نانو متخلخل Si-DC۶.
۴۶	فصل ۳: عملیات تجربی
۴۷ ۱-۳. مقدمه.
۴۸ ۲-۳. کار تجربی.
۴۸ ۱-۲-۳. دستگاه‌ها.
۴۸ ۲-۲-۳. تهیه محلول‌ها و استانداردها.
۴۹ ۳-۲-۳. دستور کار.
۵۱ ۳-۳. نتیجه و بحث.
 ۱-۳-۳. بررسی قابلیت پیش تغلیظ سریع مقادیر ناچیز کاتیون‌های فلزی با سیلیکاژل
 نانومتخلخل اصلاح شده Si-DC۶ و اندازه‌گیری به روش اسپکترومتری جذب اتمی
۵۱ شعله.
۵۲ ۲-۳-۳. بررسی اثر مقدار جاذب.

۵۲ بررسی اثر مقدار جاذب. ۲-۳-۳
۵۴ بررسی اثر pH محلول. ۳-۳-۳
۵۶ بررسی مقدار و نوع محلول شوینده. ۴-۳-۳
۵۸ بررسی زمان استخراج. ۵-۳-۳
۵۹ بررسی اثر حجم محلول نمونه و تعیین فاکتور تغلیظ روش. ۶-۳-۳
۶۰ تعیین ظرفیت جاذب برای جذب یون Pb^{2+} . ۷-۳-۳
 مقایسه ظرفیت جذب $Si-DC6$ با ظرفیت جذب تعدادی از جاذب های دیگر فاز جامد برای جذب Pb^{2+} . ۱-۷-۳-۳
۶۲ حد تشخیص روش (LOD). ۸-۳-۳
۶۳ دقت روش. ۹-۳-۳
۶۴ بررسی مزاحمت ها. ۱۰-۳-۳
۶۷ اندازه گیری یون Pb^{2+} در نمونه های حقیقی. ۱۱-۳-۳
۶۸ نتیجه. ۴-۳
۶۸ پیشنهاد برای آینده. ۵-۳
۶۹ منابع و مراجع.
۷۵ چکیده انگلیسی.

فهرست جداول و اشکال

صفحه	عنوان
۷	جدول (۱-۱) برخی از مهمترین حلال‌ها در تکنیک استخراج با حلال.
۱۶	شکل (۱-۱): مراحل مختلف استخراج با فاز جامد.
۱۷	شکل (۲-۱): دیسک‌ها.
۱۷	شکل (۳-۱): کارتریج.
۱۷	شکل (۴-۱): لوله‌های سرنگی.
۲۰	جدول (۲-۱): جاذب‌های عمومی که در SPE قابل استفاده هستند.
۳۲	شکل (۱-۲): ساختار و نام گروه‌های سیلانول.
۳۳	شکل (۲-۲): تغییرات سطح سیلیکا با دما.
۳۴	جدول (۱-۲) طبقه بندی ترکیبات جامد متخلخل بر اساس اندازه حفره.
	شکل (۳-۲): تشکیل الک‌های مولکولی مزوپروس با استفاده از آرایش خود تجمعی
۳۶	مولکول‌های سورفکتانت.
۳۷	شکل (۴-۲): سه فاز متفاوت از مواد M41S.
۳۸	جدول (۲-۲): طبقه بندی الک‌های مولکولی مزوپروس.
۳۹	جدول (۳-۲): روش‌های سنتز الک‌های مولکولی مزوپروس.
۴۵	شکل (۵-۲): روش سنتز سیلیکاژل نانو متخلخل Si-DC6.
۴۵	شکل (۶-۲): ساختار مولکولی سیلیکاژل نانو متخلخل Si-DC6.
۵۰	جدول (۱-۳): مقایسه درصد استخراج یون‌های فلزی مختلف با سیلیکاژل نانو متخلخل Si-DC6.
۵۱	شکل (۱-۳): درصد استخراج یون‌های فلزی بوسیله سیلیکاژل نانو حفره Si-DC6.
۵۲	جدول (۲-۳): بررسی اثر مقدار نانو متخلخل اصلاح شده بر استخراج یون Pb^{2+} .
۵۳	شکل (۲-۳): نمودار اثر نانو متخلخل اصلاح شده بر جذب Pb^{2+} .
۵۴	جدول (۳-۳): بررسی اثر pH بر جذب یون Pb^{2+} .
۵۵	شکل (۳-۳): نمودار اثر pH بر جذب Pb^{2+} .
۵۶	جدول (۴-۳): بررسی تاثیر نوع و حجم شوینده بر بازیابی یون Pb^{2+} .
۵۷	شکل (۴-۳): نمودار اثر حجم و نوع محلول شوینده بر جذب یون Pb^{2+} .

۵۸	جدول (۵-۳): بررسی اثر زمان استخراج بر استخراج یون Pb^{2+}
۵۹	شکل (۵-۳): نمودار اثر زمان استخراج بر استخراج یون Pb^{2+}
	جدول (۶-۳): فاکتور تغلیظ بدست آمده با شویش ۵ mL اسید نیتریک ۱ M در
۶۰	استخراج Pb^{2+} ۲۰ μg
	جدول (۷-۳): نمایش اثر غلظت محلول بر افزایش ظرفیت جذب یون Pb^{2+} توسط
۶۱	نانو متخلخل اصلاح شده Si-DC۶
۶۲	شکل (۶-۳) نمودار اثر غلظت محلول در میزان جذب کاتیون Pb^{2+} توسط Si-DC۶
۶۳	جدول (۸-۳): مقایسه ظرفیت جذب استخراج کننده‌ها.
۶۴	جدول (۹-۳): بررسی دقت روش اندازه گیری یون Pb^{2+}
۶۵	جدول (۱۰-۳): اثر مزاحمت کاتیون‌ها بر استخراج یون Pb^{2+}
۶۶	جدول (۱۱-۳): اثر مزاحمت آنیون‌های همراه بر استخراج یون Pb^{2+}
	جدول (۱۲-۳): نتایج اندازه‌گیری Pb^{2+} در آب شهر تهران، آب چاه و پساب شهری
۶۷	قرچک.

چکیده

به منظور تعیین و جداسازی مقادیر ناچیز فلزات سنگین، از روش استخراج و پیش تغلیظ با استفاده از سیلیکاژل‌های نانو حفره عامل دار سنتزی استفاده شده است. در بررسی‌های اولیه قابلیت جذب سیلیکاژل اصلاح شده جدید با نام Si-DC₆ روی کاتیون‌های مختلف واسطه و قلیایی خاکی به روش استخراج منقطع^۱ مطالعه شد. اندازه‌گیری درصد کاتیون عبور کرده از صافی با روش جذب اتمی شعله مورد ارزیابی قرار گرفت. Si-DC₆ برای کاتیون Pb^{۲+} گزینش پذیری بهتری را نشان داد. بررسی‌های بعد برای تعیین شرایط بهینه آزمایشگاهی برای بازداري و بازیابی Pb^{۲+} مانند: مقدار جاذب، زمان استخراج، اثر pH، نوع و حجم شوینده و نیز اثر غلظت و نوع یون‌های مزاحم انجام شد. انحراف استاندارد نسبی (RSD) و حد تشخیص برای سرب تحت شرایط بهینه به ترتیب ۲/۶۱٪ و ۰/۷۰ μg/L بدست آمد. این روش در شرایط بهینه برای استخراج و اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های آب تهران، آب چاه و پساب شهری شهر قرچک ورامین مورد استفاده قرار گرفت.

^۱ batch

فصل اول

آشنایی با

استخراج فاز جامد

و تعدادی از روش‌های تغلیظ، جداسازی

و تعیین نمونه

۱-۱. مقدمه

در روش‌های تجزیه اندازه‌گیری علامت^۱ که با غلظت گونه‌ای خاص در نمونه ارتباط داشته باشد مورد توجه است. یک روش تجزیه‌ای ایده آل روشی است که می‌تواند غلظت یک گونه را در گستره محدود و در بافت^۲ نمونه‌های مختلف مشخص کند. یکی از مشکلات در تجزیه‌ی عناصر، یافتن تکنیک تجزیه‌ای مناسب و به قدر کافی حساس برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز^۳ (غلظت‌های زیر ۱۰۰ppm) و فراناچیز^۴ (غلظت‌های زیر ۱۰ppb) گونه‌هایی است که بر بسیاری از سیستم‌های مورد مطالعه از جمله سیستم‌های آبی و بیولوژیکی تاثیر بسزایی داشته و لذا بخش‌های گسترده‌ای از علوم و تکنولوژی که ذیلاً به آنها اشاره خواهد شد، به مطالعه این گونه‌ها اختصاص داده شده است. قابل ذکر است که در آغاز قرن ۱۹، و توسعه تکنیک‌های تجزیه‌ای دستگاهی نظیر: اسپکتروگرافی، پلاروگرافی، اسپکتروفتومتری برای تعیین اکثر عناصر در غلظت‌های ناچیز از حساسیت کافی برخوردار نبوده است و در برخی موارد آشکارسازی مقادیر ناچیز ناممکن بود. اما امروزه غلظت‌های ناچیز در یک نمونه با صحت و دقت بالایی قابل آشکارسازی و اندازه‌گیری می‌باشد [۱].

۱-۲. اهمیت اندازه‌گیری عناصر در مقادیر ناچیز

نظر به سمی بودن یون‌های فلزات سنگین و تمایل آنها به جمع شدن در سلول‌های بدن، تعیین آلودگی محیط زیست بدون اندازه‌گیری مقادیر ناچیز یون‌های فلزی ممکن نخواهد بود. در علوم بیوشیمی و پزشکی عناصر در حد ناچیز را به دو دسته عناصر ضروری^۵ و غیر ضروری^۶ تقسیم می‌کنند که مقدار آنها نقش مهمی در ایجاد، حفظ و تعادل حیات ایفا می‌کنند. به عنوان مثال می‌توان به نقش عناصر سمی چون Pb, Cd, Hg و As حتی در غلظت‌های فراناچیز اشاره کرد. این عناصر به محض ورود به بدن و تاثیر متقابل با ارگانسیم‌های زنده موجب نابودی حیات می‌شوند، لذا به منظور (حفظ و تعادل حیات) یافتن تکنیک تجزیه‌ای مناسب با صحت و دقت بالا ضروری به نظر می‌رسد [۱].

¹Signal

²Matrix

³Trace

⁴Ultra-Trace

⁵Essential

⁶Non Essential

در قرن اخیر، افزایش آلودگی محیط زیست به دلیل وجود مواد غیر طبیعی مضر یا مواد طبیعی به مقدار بیش از اندازه در محیط زیست (آلودگی هوا، آب آشامیدنی، آب دریاها، رودخانه‌ها و خاک، توسط آلاینده‌هایی مانند سوخت‌های فسیلی، مواد مصرفی کارخانه‌های صنعتی و ...) موجب بروز خساراتی به اکوسیستم شده است که توجه پژوهشگران و از جمله شیمیدانان را به منظور یافتن راه حلی مناسب برای آشکارسازی و تعیین مقادیر جزئی این آلاینده‌ها با استفاده از تکنیک‌های تجزیه‌ای مدرن، به خود جلب کرده است [۱].

در زمینه کاربردهای صنعتی نیز به دلایل پیشرفت‌های نوین در صنایع الکترونیک، فلزی، سرامیک، نیم رساناها و همچنین در صنایع هسته‌ای (به خصوص در فرآیندهای غنی سازی اورانیوم-۲۳۵) تعیین عناصر در غلظت‌های ناچیز و فراناچیز ضروری می‌باشد. به عنوان مثال در فرآیند تولید نیم رساناها کنترل خلوص بالای کلیه مواد مصرفی حتی آب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا کمترین ناخالصی در مواد اولیه اثرات قابل ملاحظه‌ای در خواص آنها می‌گذارد. لذا یک روش تجزیه‌ای با حساسیت بالا به منظور کنترل خلوص محصولات آغازی و نهایی مورد نیاز است.

۳-۱. تکنیک‌های تجزیه‌ای

وقتی یک تکنیک تجزیه‌ای برای تعیین عناصر در حد ناچیز مورد بحث قرار می‌گیرد، حساسیت بیشتر روش و حد تشخیص مطلوب‌تر آن نسبت به سایر روش‌ها مد نظر است. بر این اساس چندین تکنیک تجزیه‌ای در دسترس می‌باشد که اکثر آنها برای تعیین مستقیم عناصر در غلظت‌های ناچیز از حساسیت کافی برخوردار نمی‌باشند. به علاوه، حتی اگر عنصری به طریق تئوری قابل تعیین باشد [۲]، اغلب ماتریکس نمونه تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی صحت و دقت نتایج گذاشته که قابل صرف نظر کردن نمی‌باشد لذا لازم است که برخی از مراحل آماده سازی نمونه مانند جداسازی^۱ و پیش تغلیظ^۲ قبل از اندازه‌گیری نهایی انجام گیرد. اساس جداسازی بر اختلاف خواص فیزیکی و شیمیایی مواد استوار است. قابل ذکر است که تغلیظ و جداسازی عناصر ناچیز از بافت نمونه اغلب بهترین و تنها تکنیک عملی قبل از اندازه‌گیری به شمار می‌آید [۳].

¹ Separation

² Preconcentration

۴-۱. انواع روش‌های تغلیظ و جداسازی

اندازه‌گیری مستقیم مقادیر فراناچیز فلزات بوسیله روش‌های اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) و اسپکتروسکوپی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) به دلیل مقادیر کم یون‌های فلزی در محیط زیست و در نمونه‌های بیولوژیکی امکانپذیر نیست و نیازمند مرحله پیش تغلیظ است، بنابراین جداسازی انتخابی آنها از عناصر دیگر و استفاده از مرحله پیش تغلیظ برای تعیین آنها ضروری است. چندین روش برای جداسازی و تغلیظ یون‌های فلزی قبل از اندازه‌گیری نهایی در دسترس می‌باشد که در همه‌ی این روش‌ها به حداقل رساندن بافت نمونه و رسیدن به حد تشخیص مطلوب‌تر از اهمیت بیشتری برخوردار است. اما باید توجه داشت که علی‌رغم تمام مزیت‌های موجود در صورت عدم نیاز در یک کار تجزیه‌ای باید از آن احتراز شود چرا که طی این دو مرحله خارجی^۱ مشکلات ناشی از آلودگی و از دست رفتن نمونه تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر نتایج تجزیه‌ای می‌گذارند [۲].

از مهمترین این روش‌ها می‌توان به تکنیک‌های تبادل یونی، ته نشینی الکترولیتی، فراریت، ذوب منطقه‌ای، به دام انداختن، کروماتوگرافی مایع، تقطیر گزینشی، استخراج با حلال، استخراج سیال ابر بحرانی و استخراج فاز جامد را نام برد.

۴-۱-۱. جداسازی تبادل یونی^۲

به طور کلی رزین‌های کی‌لیت و تبادل یونی برای دو منظور در تجزیه نمونه‌های محیطی و بیولوژیکی به کار می‌روند:

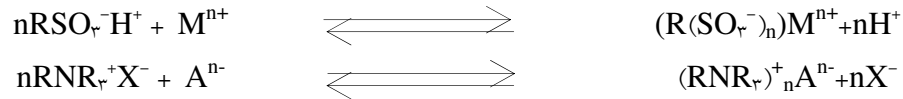
(۱) تغلیظ عناصر ناچیز قبل از اندازه‌گیری

(۲) جداسازی عناصر ناچیز از مداخله‌گرها

تبادل یون فرآیندی است که متضمن تعویض متقابل یون‌های هم علامت، در بین یک محلول و یک جامد اساساً نامحلول در تماس با محلول مذکور است. بسیاری از مواد، هم طبیعی و هم سنتزی به عنوان تبادل گرهای یونی ایفاء نقش می‌کنند. رزین‌های تبادل یونی سنتزی، از جنس مواد پلیمری با وزن مولکولی بالا هستند و تعداد زیادی گروه‌های عاملی یونی در هر مولکول دارند که می‌تواند فرآیند مبادله برای هر یک از رزین‌ها را به صورت زیر نمایش داد.

^۱ Extra Step

^۲ Ion Exchange



رزین‌های تبادل کاتیونی $\text{RSO}_3^- \text{H}^+$ و رزین‌های تبادل آنیونی $\text{RN}(\text{CH}_2)_3^+ \text{OH}^-$ را نام برد [۲۲].

همانطور که در فرمول مشخص است رزین‌های تبادل کاتیونی حاوی گروه‌های سولفونیک اسید و رزین‌های تبادل آنیونی حاوی گروه‌های آمینی چهار استخلافی می‌باشند.

۱-۴-۲. ته نشینی الکترولیتی

رسوب دادن الکترولیتی یک روش سودمند برای انجام جداسازی و تغلیظ عناصر در حد میکروگرم قبل از اندازه‌گیری می‌باشد. در طی رسوب دادن الکترولیتی عناصر شامل U, Nb, Hf, Ti به طور کمی در محلول باقی و گونه‌های ماتریکس به صورت فاز دوم جدا می‌شوند. البته ممکن است عکس این فرآیند نیز اتفاق بیافتد [۱]. در این فرآیندها غالباً از یک کاتد جیوه‌ای یا پلاتینی تحت پتانسیل کنترل شده استفاده می‌شود.

۱-۴-۳. استخراج با حلال

یکی از مهمترین و گسترده‌ترین روش‌ها برای تغلیظ و جداسازی عناصر به مقدار ناچیز، استخراج با حلال می‌باشد. مهم‌ترین متغیرهای آزمایشی در تکنیک استخراج با حلال عبارتند از:

(۱) انتخاب حلال

(۲) انتخاب pH

(۳) به کارگیری عوامل پوشاننده

(۴) به کارگیری عوامل کی‌لیت کننده

اگر در فرآیند استخراج با حلال، هدف از استخراج بیرون آوردن یک گونه بخصوص باشد یک حلال چگال‌تر از آب مناسب است اما اگر هدف استخراج مداخله‌گرها باشد و گونه مورد نظر بخواهد باقی بماند یک حلال کمتر چگال نسبت به آب ترجیح داده می‌شود [۲۱]. بر همین اساس حلال‌های به کار رفته برای استخراج کمپلکس‌های فلزی باید دارای چهار مشخصه مهم زیر باشند:

- (۱) قادر به استخراج کی‌لیت‌های فلز به طور دلخواه باشند.
- (۲) غیر قابل امتزاج با حلال آبی باشند.
- (۳) تمایل برای تشکیل امولسیون نداشته باشند.
- (۴) اگر در شعله به کار برده شوند قدرت سوختن خوب داشته باشند.
- در جدول (۱-۱) مهم‌ترین حلال‌ها و میزان حلالیت آنها در آب ذکر شده است [۲۱].

جدول (۱-۱) برخی از مهمترین حلال‌ها در تکنیک استخراج با حلال

حلال	حلالیت در دمای ۲۵°C آب ml/L
اتیل استات	۹
متیل ایزو بوتیل کتون	۲۰
سیکلو هگزن	<<۱
۳-هپتانول	۷
n-بوتیل الکل	<۱
دی ایزو بوتیل کتون	<<۱
Sec-بوتیل الکل	۱۵۵
تری بوتیل فسفات	۶

۱-۴-۴. فراریت^۱

در این روش با تبخیر حلال نمونه مورد تجزیه به شرط آن که عنصر آنالیت فرار نباشد، می‌توان تکنیک تغلیظ را اجرا کرد. تامسون و همکارانش روشی برای تغلیظ عناصر موجود در آب‌های طبیعی گزارش کرده‌اند. در این روش پس از تبخیر متوالی، تجزیه‌ی همزمان عنصرهای به مقدار ناچیز با ICP-AES امکان پذیر می‌گردد [۱].

^۱ Volatilization

۱-۴-۵. تقطیر گزینشی

می‌توان از تقطیر گزینشی برای تغلیظ عناصر به مقدار ناچیز به ویژه ترکیبات ارگانو متالیک فرار نظیر Be، Ga، Al و یا ترکیبات گازی $\text{SiF}_4, \text{BF}_3$ سود جست [۲۲].

۱-۴-۶. رسوب‌گیری و هم‌رسوبی

رسوب‌گیری یکی از قدیمی‌ترین تکنیک‌های شیمیایی برای جداسازی و تغلیظ یون‌ها می‌باشد. اخیراً روشی برای تعیین مقادیر میکروگرم در نمونه‌های آبی و بیولوژیکی توسط کوان و همکارانش ارائه شده است. در این روش عناصر پس از رسوب‌گیری با آمونیوم پیرولیدین دی‌تیوکاربامات تغلیظ شده و سپس به وسیله ICP-AES تعیین مقدار شدند [۲۳].

البته در برخی موارد رسوب‌گیری کمی برای عناصر به مقدار ناچیز با افزایش یک هم‌رسوبگر^۱ اجرا می‌شود. این فرایند علاوه بر آن که خود رسوب می‌کند کمک به بازیافت یون‌های مورد نظر می‌کند. لازم به توضیح است که در جداسازی کمی یک عنصر به مقدار ناچیز به وسیله رسوب دادن (حتی هنگامی که اتلاف‌های انحلال پذیری اهمیتی ندارد)، چند مشکل وجود دارد. فوق‌اشباع ممکن است تشکیل رسوب را به تعویق اندازد و نیز ممکن است که کسر قابل ملاحظه‌ای از جسم جامد، در هنگام انتقال یا صاف کردن، تلف شود. برای به حداقل رساندن این دشواری‌ها، مقداری از یک یون دیگر را که با واکنش‌گر رسوب می‌دهد به محلول می‌افزایند. رسوب تشکیل شده توسط یون افزوده شده را جمع‌کننده^۲ می‌نامند که برای خارج ساختن گونه‌های ناچیز از محلول بکار می‌رود.

چند میکروگرم تیتانیوم را می‌توان از حجم بزرگی از محلول به وسیله‌ی افزودن یون آلومینیوم و آمونیاک جدا کرد که جمع‌کننده، رسوب به مقدار جزئی را به واسطه کشش فیزیکی به آسانی ته‌نشین می‌کند. در برخی موارد فرآیند باید شامل هم‌رسوبی باشد که در آن جزء سازنده به مقدار ناچیز توسط رسوب جمع‌کننده جذب سطحی^۳ شود، یا این که در نتیجه‌ی تشکیل کریستال مختلط در ساختمان رسوب جمع‌کننده شرکت کند. مواد جمع‌کننده غالباً یک سولفید فلزی (نظیر: CuS) یک هیدروکسید فلزی نظیر $\text{Al}(\text{OH})_3$ یا یک شناساگر آلی نظیر (قرمز آمین B و متیلن آبی) می‌باشند [۲۴].

¹ Co-Precipitant

² Collector

³ Adsorption

۱-۴-۷. تکنیک به دام انداختن^۱

این تکنیک شبیه به کروماتوگرافی است و با حرکت فاز متحرک از روی فاز ساکن جداسازی صورت می‌گیرد. با این تفاوت که در این تکنیک نمونه نقش فاز متحرک را دارد. در نتیجه ترکیبات حاوی عناصر در حد میکروگرم از یک حجم بزرگ نمونه بر روی فاز ساکن باقی می‌مانند. به عبارتی، این عناصر موقتاً در فاز ساکن به دام می‌افتند. سپس شرایط طوری تغییر داده می‌شود که این عناصر به یک حجم کوچک به داخل فاز متحرک منتقل شوند. از آنجایی که در این روش عناصر ناچیز موجود در یک حجم بزرگتر نمونه، به حجم کوچکتر انتقال یافته است، لذا می‌توان تغلیظ انجام داد که از اهمیت این تکنیک می‌باشد [۲].

۱-۴-۸. استخراج سیال ابر بحرانی^۲ (SFE)

از آن جایی که استخراج و تغلیظ نمونه‌ها از مهم‌ترین و در عین حال وقت‌گیرترین مراحل برای آنالیز یک نمونه به حساب می‌آیند، روش‌های استخراج مایع-مایع علاوه بر وقت‌گیر بودن سبب آلوده شدن محیط زیست می‌شوند، از این رو در دهه‌ی اخیر، سیال ابر بحرانی دی اکسید کربن برای استخراج مواد آلی به طور گسترده‌ای استفاده شده است. این سیال به علت داشتن خواصی چون نفوذ پذیری، حلالیت بالا و گرانش کم استخراج مواد از محیط‌های گوناگون را به سرعت انجام می‌دهد. در ضمن این سیال چون در شرایط عادی گازی شکل است، به راحتی از مواد استخراج شده، جدا می‌شود. همچنین در سال‌های اخیر سیال‌های ابر بحرانی بار شده به وسیله‌ی افزایش عوامل کمپلکس کننده به منظور استخراج یون‌های فلزی از چندین ماتریکس جامد و مایع به کار گرفته شده‌اند.

از مهم‌ترین مشخصه‌ی این نوع سیال‌ها پایداری بالا، سینتیک سریع کمپلکس‌های فلزی و حلالیت زیاد عوامل کی‌لایت کننده را می‌توان نام برد. از کاربردهای این تکنیک می‌توان به جداسازی و بازیافت اورانیوم از زباله‌های هسته‌ای^۳ اشاره کرد [۲۵].

¹ Trapping

² Super Critical Fluid Extraction

³ Nuclear Waste

۱-۴-۹. جذب سطحی

این تکنیک نیاز به یک فاز ساکن برای جذب یون‌های فلزی در محلول‌های آبی قبل از اندازه‌گیری با روش‌های متداول دستگامی دارد. در سال‌های اخیر فازهای ساکن نامحلول نانو حفره به عنوان یک جاذب برای تغلیظ مقادیر ناچیز یون‌های فلزی از محلول‌های آبی به کار گرفته شده‌اند [۲۳]. پس از عبور محلول‌های نمونه، یون‌هایی که بر سطح جاذب باقی می‌مانند با استفاده از یک شوینده^۱ مناسب شویس^۲ می‌شوند [۲۷].

لازم به ذکر است که در جذب سطحی بر خلاف جذب عادی^۳، جاذب به طور برگشت پذیر گونه‌های موجود در سطح خود را از طریق نیروهای دو قطبی-دو قطبی، واندروالس و ... جذب می‌کند. واجذبی در واقع مرحله‌ی بازیافت گونه‌ها پس از جذب سطحی می‌باشد [۲].

۱-۴-۱۰. جذب بر روی فازهای ساکن بار شده

می‌دانیم که جداسازی گزینشی و کمی یون‌های فلزی به مقدار ناچیز از ماتریکس نمونه، همواره مد نظر پژوهش‌گران بوده است. در سال‌های اخیر استفاده از فازهای ساکن بار شده با عوامل کی‌لیت‌کننده به دلیل گزینش پذیری، پایداری خوب و توانایی تغلیظ بالا بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این جاذب‌ها (فازهای ساکن بار شده) شامل لیگاند می‌باشند که با یون‌های فلزی برهم‌کنش داشته و بر یک ماتریکس حامل که می‌تواند یک ماده‌ی معدنی نظیر آلومینا، سلیکاژل، کربن فعال و یا یک پلیمر طبیعی یا سنتزی، بار^۴ شده‌اند [۲۶] پس از عبور محلول‌های نمونه از روی این جاذب‌ها و در تماس قرار گرفتن با آنها یون‌های فلزی که با لیگاند برهم‌کنش داشته بر روی جاذب باقی می‌مانند که با انتخاب حلال مناسب شویس یافته و سپس با استفاده از روش‌های دستگامی متداول آشکارسازی می‌شود [۲۸ و ۲۹].

¹ Eluent

² Elution

³ Absorption

⁴ Loading

۱-۴-۱۱. استخراج فاز جامد (SPE)^۱

سابقه علمی استخراج با فاز جامد به اوایل دهه ۱۹۷۰ برمی‌گردد که ستون‌های انباشته شده با ذرات رزین شرکت روهم و هواس به منظور پیش تغلیظ غلظت بسیار کمی از آلاینده‌های آلی موجود در آب استفاده شد [۵].

سپس کربن فعال چندین سال بعد به منظور پیش تغلیظ مواد آلی مورد استفاده قرار گرفت. در طی سال‌های ۱۹۹۰ پشرفتها و کاربردهای استخراج با فاز جامد توسعه زیادی یافت، که اتوماتیک کردن و همچنین ابداع دیسک از جمله آن می‌باشد.

استخراج با فاز جامد (SPE) یک روش تهیه نمونه است که تغلیظ و خالص سازی آنالیت از محلول به وسیله جذب آن بر روی یک کارتریج فاز جامد (یا دیسک) و بازیابی آن توسط حلال مناسب صورت می‌گیرد. مکانیسم نگهداری شامل فاز معکوس، فاز نرمال و مبادله یون است. عمل جداسازی و خالص سازی نمونه با استفاده از استخراج مایع-مایع نیز امکان پذیر است ولی در روش استخراج مایع-مایع اولاً حلال زیادی مصرف می‌شود، حلال‌های آلی مصرف شده اغلب گران و سمی می‌باشند. روش استخراج مایع-مایع به راحتی اتوماتیک نمی‌شود. این مشکلات استخراج مایع-مایع، سبب ظهور SPE در نیمه ۱۹۷۰ بعنوان یک روش استخراج قابل استفاده شد.

اولین بار در SPE از یک جاذب پلیمری مانند رزین XAD که در یک ستون پر شده بود برای آنالیز داروها استفاده شد. بعد از مدتی از ستون‌های حاوی جاذب‌های فاز پیوندی مانند C-۱۸ نیز برای آنالیز استفاده شد. از نظر شباهت SPE با استخراج مایع-مایع شاید بهتر باشد SPE استخراج مایع-جامد نامیده شود.

ستون‌های SPE از جنس پلی اتیلن یا پلی پروپیلن هستند که با ذرات ۴۰ میکرونی که دارای گروه‌های عاملی مختلفی هستند پر شده‌اند. نمونه مایع از آن عبور داده و سپس آنالیت تغلیظ و خالص سازی می‌شود. حجم نمونه‌ای که عبور داده می‌شود از ۱ mL تا بیشتر از یک لیتر است. برای عبور نمونه از داخل ستون از پمپ خلاء استفاده می‌شود. بعد از جذب آنالیت آن را توسط حلال مناسب بازیابی می‌کنند.

^۱ Solid Phase Extraction

مزیت SPE نسبت به روش استخراج مایع-مایع به شرح زیر است: (۱) بازیابی بالای آنالیت، (۲) اتوماتیک شدن (۳) همخوانی با روش‌های کروماتوگرافی (۴) مصرف کم حلال آلی. بر اساس مزایای فوق SPE بعنوان یک روش ارزان و سریع برای استخراج و جداسازی نمونه‌های محیطی، بالینی و دارویی بکار می‌رود. بعنوان مثال تغلیظ مقادیر کم آلاینده‌های آلی از آب، خالص سازی داروها از خون و اوره و استخراج مواد آلی از مواد غذایی با SPE امکان پذیر می‌باشد [۶ و ۷].

۱-۱۱-۴-۱. تاریخچه استخراج با فاز جامد

استخراج با فاز جامد از کروماتوگرافی کلاسیک که در آن از یک محیط جاذب برای جداسازی آنالیت استفاده می‌شود آغاز شد. از لحاظ تاریخی کروماتوگرافی اولین بار توسط تسوت^۱ در سال ۱۹۰۶ در جداسازی رنگدانه‌های گیاهان با استفاده از روشی که او کروماتوگرافی نامید آغاز شد. تسوت از کربنات کلسیم به عنوان فاز ساکن جهت جذب رنگدانه‌های مختلف گیاهان و از اتر به عنوان فاز متحرک استفاده کرد امروزه این جداسازی، جداسازی فاز نرمال نامیده می‌شود. در سال ۱۹۳۰ سیلیکا، آلومینا، فلورسیل و خاک دیاتومه به عنوان جاذب‌های جامد جهت جذب و تغلیظ نمونه‌های قطبی (فاز نرمال) استفاده شد که امروزه این روش استخراج با فاز جامد نرمال نامیده می‌شود. پیشرفت عمده‌ای در سال ۱۹۴۱ به وقوع پیوست. وقتی مارتین^۲ و سوئینگ^۳ (برندگان جایزه نوبل به خاطر کارهای کروماتوگرافی) کارهایشان را بر اساس کروماتوگرافی تقسیمی منتشر کردند. آنها یک حلال قطبی مانند آب را به وسیله جذب سطحی آن بر روی سیلیکاژل، ساکن نگه داشتند و حلال دوم را که کلروفرم اصلاح شده با اتانل بود به عنوان فاز متحرک از ستون به منظور جداسازی و استخراج مشتقات استیل از آمینو اسیدها عبور دادند. در این سیستم کروماتوگرافی، جداسازی از طریق جذب سطحی ترکیبات بر روی فاز جامد انجام نمی‌گیرد بلکه به وسیله تقسیم نمونه بین دو فاز مایع مطابق با یک توزیع همدمای صورت می‌گیرد [۹]. بعد از آن در سال ۱۹۵۰ هاوارد^۴ و رامتین یک مقاله برای اولین بار در مورد آنچه که امروزه به نام کروماتوگرافی فاز معکوس شناخته شده، چاپ کردند. آنها برای استفاده از یک فاز ساکن قطبی مانند سیلیکا یا کربنات کلسیم برای جذب ترکیبات قطبی از یک حلال غیر قطبی و یک فاز ساکن

¹ Tswett

² Martin

³ Synge

⁴ Howard

غیر قطبی جهت جذب ترکیبات غیر قطبی از یک حلال قطبی استفاده کردند. آنها سیلیکا را با دی کلرو دی متیل اسیدهای چرب با زنجیر بلند را در یک محلول آبی متانول (۸۰:۲۰) به عنوان فاز متحرک توسط تقسیم و انتقال آن به فاز ساکن قطبی که n-اکتان اشباع شده با متانول است جداسازی کردند [۱۰].

مفهوم اصلی کروماتوگرافی فاز معکوس در سال ۱۹۶۶ توسط آبل^۱ و همکارانش از فاز ساکن مایع به فاز ساکن جامد که در آن آنالیت بصورت مستقیم بر روی سطح فاز جامد جذب می شد تغییر داده شد. آنها یک فاز معکوس جامد را با واکنش دادن سیلیکا و تری کلروسیلان سنتز کردند. بدین ترتیب یک سطح سیلیکای پیوندی اصلاح شده شیمیایی تهیه کردند. این جاذب مانند پر کننده های جامد دیگر در کروماتوگرافی گازی استفاده شد. این اصلاح سطح سیلیکا با پیوند دادن ارگانوسیلان ها باعث تحول کروماتوگرافی شد و بدین ترتیب فازهای سیلیکای اصلاح شده متفاوتی با ارگانوسیلان های مختلف تهیه گردید. این جاذب ها خیلی سریع بعنوان ماده پر کننده HPLC بکار برده شدند.

در طول این زمان جاذب های فاز معکوس دیگری هم به عنوان جاذب های کروماتوگرافی استفاده شد. بعنوان مثال پودر زغال (کربن) یکی از اولین فازهای جامدی بود که برای خالص سازی داروها در دهه ۵۰ تا ۶۰ و همچنین جداسازی ترکیبات آلی از نمونه های آبی توسط جفری^۲ و هوود^۳ بکار برده شد. بدلیل اینکه جاذب ترکیبات آلی بر روی زغال غیر برگشت پذیر بود جذب های دیگری نیز امتحان شدند. بعنوان مثال رهم^۴ و هاس^۵ در دهه ۶۰ جاذب های جامد مناسبی بنام رزینهای XAD را معرفی کردند. این رزین ها جاذب های پلیمری هستند که دارای ساختمان استایرن-دی وینیل بنزن و پلی آکریلات با اندازه حفره مختلف می باشند. جانک^۶ از این رزین ها در استخراج گونه های آلی آلوده کننده از نمونه های آبی استفاده کرد. ترمن^۷ نیز در سال ۱۹۸۱ از این رزین ها برای استخراج مواد مربوط به خاک از آب استفاده کرد.

¹ Abel

² Jeffry

³ Hood

⁴ Rohm

⁵ Hass

⁶ Junk

⁷ Thurman