

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی  
دانشکده علوم

رساله دکتری شیمی تجزیه

عنوان :

کاربرد روش‌های جدید کمومتریکس در مدل‌سازی، پیش  
تغلیظ و اندازه‌گیری آلاینده‌های زیست محیطی

استاد راهنما :

دکتر جهانبخش قاسمی

نگارش :

احسان ذوالفنون

اردیبهشت 1391

## چکیده:

اندازه‌گیری آلاینده‌های زیست محیطی یکی از اولویت‌های تکنیک‌های جدید تجزیه‌ای محسوب می‌شود. نظر به سمیت بالا و خطرات فراوانی که وجود آلاینده‌ها بر سلامت انسان و سایر جانداران دارد، اندازه‌گیری آنها بویژه در مقادیر بسیار جزئی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار می‌باشد. امروزه از روش‌های کمومتریکس در شیمی تجزیه در ابعاد بسیار گسترده‌ای استفاده می‌شود. در فصل چهارم یک روش ساده و حساس برای استخراج با فاز جامد و اندازه‌گیری همزمان اسپکتروفوتومتری مقادیر بسیار جزئی یون‌های اورانیوم، توریم و زیرکونیم بوسیله رزین آمبرلیت XAD-2000 اصلاح شده با لیگاند  $\alpha$ -Benzoin oxime و با استفاده از روش کمترین مربعات جزئی شرح داده شده است. اثر عوامل مختلفی نظیر مقدار جاذب، pH محلول نمونه، غلظت و نوع حلال بازیابی کننده، سرعت جریان محلول نمونه و حلال بازیابی کننده و حجم محلول نمونه بر جذب و بازیابی یون‌های اورانیوم، توریم و زیرکونیم مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

در فصل پنجم یک روش سریع برای استخراج و اندازه‌گیری همزمان مقادیر بسیار جزئی یون‌های آلومینیم، گالیم و ایندیم بوسیله روش میکرو استخراج با مایع یونی به کمک امواج التراسونیک و رگرسیون ماشین بردار پشتیبان شرح داده شده است. در فصل ششم ترکیب استخراج با فاز جامد مغناطیسی و رگرسیون تصویرسازی متعاقب برای استخراج و اندازه‌گیری همزمان مقادیر بسیار جزئی آنتراسن، فنانترن، فلورن و پیرن به کار رفت. در فصل هفتم روش رگرسیون چند متغیره انطباقی اسپلاین برای نخستین بار برای اندازه‌گیری اسپکتروفلوریمتری مقادیر جزئی ترکیبات دی متیل و دی بوتیل قلع در محیط مایسلی به کار رفت. اندازه‌گیری اسپکتروفلوریمتری دی متیل و دی بوتیل قلع پس از تشکیل کمپلکس با لیگاند مورین انجام پذیرفت.

در فصل هشتم طبقه‌بندی نمونه‌های آب معدنی بسته‌بندی شده با ترکیب روش اسپکترومتری نشر اتمی با پلاسمای جفت شده القائی (ICP-AES) و روش‌های طبقه‌بندی چند متغیره خودآموز و دگرآموز گزارش شده است. با استفاده از روش ICP-AES عناصر Li, Na, K,

Ca, Mg Sr, Ba, B, Si , Zn در 150 نمونه آب معدنی از 30 برند مختلف اندازه‌گیری شد. روش های خود آموز در این مطالعه شامل آنالیز مؤلفه اصلی و آنالیز خوشه‌ای سلسله مراتبی بودند. برای طبقه بندی دگرآموز از دو روش خطی شامل PLS-DA و SIMCA و یک روش غیرخطی به نام SVM جهت تمایز بین برندهای مختلف نمونه های آب معدنی استفاده شد. در فصل نهم یک الگوریتم انتخاب متغیر برای مدل‌سازی غیر خطی ارتباط کمی ساختار-فعالیت با استفاده از اطلاعات دو طرفه به نام حداکثرسازی اطلاعات دوطرفه با جایگزینی متغیرهای همبسته خطی شرح داده می‌شود. جهت بررسی قابلیت و توانایی روش انتخاب متغیر پیشنهاد شده سه مجموعه داده شامل نیمه عمر آفت کش‌های ارگانوفسفر در خاک، زمان بازداری ترکیبات آلی فرار در اندازه‌گیری با روش کروماتوگرافی گازی- اسپکترومتری جرمی و ثابت توزیع ترکیبات آلی بین آب و محیط مایسل CTAB مورد بررسی قرار گرفت. در فصل دهم روش کیوسار سه‌بعدی VolSurf به عنوان یک روش مستقل از هم‌ترازی و قابل تفسیر برای مدل‌سازی و پیش‌گویی پتانسیل تشکیل ازن فوتوشیمیایی ترکیبات آلی فرار مختلف مورد استفاده قرار گرفت. پس از تولید توصیف کننده‌ها، انتخاب متغیر و مدل‌سازی به ترتیب توسط اطلاعات دوطرفه و رگرسیون ماشین بردار پشتیبان انجام پذیرفت.

## فصل اول

### مقدمه

## 1-1- آلاینده‌های زیست محیطی

مسئله آلودگی یکی از مهمترین و حادثترین مسائل ناشی از تمدن انسانی در جهان امروز به شمار می‌رود و اگر کنترلی بر روند رشد تصاعدی این پدیده انجام نگیرد با فاجعه زیست محیطی روبرو خواهیم شد. بر طبق آمارها حدود چهل درصد از بیماری‌ها ریشه در آلودگی‌های محیط زیست دارد [1]. امروزه با وجود تمام قوانینی که به منظور جلوگیری از آلودگی محیط زیست در کشورهای مختلف وضع شده‌اند، انواع آلودگی، مانند آلودگی هوا، آب و خاک در حال گسترش هستند. در این میان آلودگی محیط‌های آبی، شامل آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی ناشی از فعالیت‌های انسانی به یکی از مشکلات زیست‌محیطی در سراسر سیاره زمین بدل شده است که به دلیل محدودیت این منابع ادامه این روند هشدار جدی برای کنترل و جلوگیری از انتشار این آلاینده‌هاست. لازم است به بررسی مختصری از انواع، منابع و عوارض آلاینده‌های محیطی بر روی موجودات زنده و مواد مختلف پرداخته شود.

## 1-2- تقسیم‌بندی آلاینده‌ها

آلودگی به طور کلی به معنای وارد شدن یا وارد کردن مواد زیانبار، سمی یا انرژی (گرمایی یا صوتی) در محیط زیست انسان، حیوان یا گیاه، در اندازه‌های بیش از حد مجاز و بیرون از توان زیستی آنهاست که سبب مخاطره آمیز شدن منابع زیستی و به خطر افتادن زندگی و سلامتی جانداران می‌شود. آلاینده، ماده یا عاملی است که وجود آن به میزان بیشتر از یک حد معین در محیط زیست انسان، حیوان یا گیاه سبب به خطر افتادن زندگی و سلامتی آنها می‌شود. بطور کلی منابع آلودگی به دو دسته طبیعی و غیرطبیعی یا مصنوعی تقسیم می‌شوند. ماهیت این آلاینده‌ها عموماً به دو دسته آلی و معدنی تقسیم می‌شود.

## 1-2-1-آلاینده‌های معدنی

آلاینده‌های معدنی شامل عناصر و ترکیبات معدنی می‌باشند. مهمترین دسته از آلاینده‌های معدنی فلزات سنگین می‌باشند که سبب آلودگی شدید محیط زیست جانوران، گیاهان و انسان‌ها می‌شوند. پساب‌های صنعتی، مهمترین منبع ترکیبات و نمک‌های فلزات سنگین و سمی است. بسیاری از کاتیون‌ها و آنیون‌های فلزات سنگین و فلزات واسطه از راه ریزش پساب‌های کارخانه‌های صنعتی، در آب‌های جاری، سطح زمین و آب‌های زیر زمینی وارد شده و موجب آلودگی شدید آنها می‌شوند [2]. فلزات سمی مانند سرب، کادمیم، جیوه، آرسنیک، باریم، استرانسیم، اورانیم، توریم، نقره و .... پس از اینکه از طریق استنشاق، محلول در آب شرب، همراه غذاها و داروها و یا از طریق پوست به بدن وارد می‌شوند، می‌توانند در بافت‌ها و نسوج مختلف بدن نفوذ کرده و در آنجا باقی بمانند. مکانیزم اثرات نامطلوب اغلب فلزات سمی در بدن انسان جلوگیری از فعالیت بسیاری از آنزیم‌های موجود در بدن، اختلال در سنتز پروتئین‌ها و اسیدهای نوکلئیک و تغییر در نفوذ پذیری سلول‌های غشائی می‌باشد [2]. امروزه متوسط میزان فلزات سمی در بدن ساکنان شهرها 500 تا 1000 برابر از افرادی است که در عصر قبل از صنعتی شدن می‌زیستند و حتی در مواردی که شخص در معرض مقدار کمی از این عناصر قرار گیرد باز هم این فلزات سموم بالقوه و مؤثری می‌باشند. تصور بر این است که این فلزات در بسیاری از بیماری‌های جدید مانند سرطان، فشارخون و اختلال یادگیری در کودکان نقش داشته باشند [3]. همچنین ارتباط این فلزات با بیماری‌ها و ناهنجاری‌های عصبی مانند آلزایمر، پارکینسون، افسردگی، اضطراب، پرخاش و جنون به اثبات رسیده است [3]. دسته دیگری از آلاینده‌های معدنی ترکیبات آلی-فلزی می‌باشند که امروزه کاربرد بسیار گسترده‌ای در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند، مانند استفاده از ترکیبات آلی سیلیسیم به عنوان واسطه در تهیه پلیمرهای سیلیسیم (سیلیکون‌ها)، استفاده از آلومینیم آلکین‌ها به عنوان کاتالیزور در پلیمر کردن و الیگومر کردن اولفین‌ها در مقیاس وسیع، استفاده از تترااتیل سرب و تتراامتیل سرب برای بالا بردن درجه اکتان بنزین و کاربرد گسترده ترکیبات آلی قلع به عنوان آفت کش و پایدار

کننده پلیمرها [5و4]. بررسی‌ها نشان داده است که ترکیبان آلی-فلزی به دلیل چربی دوستی بیشتر به مراتب سمی‌تر از فلز مربوطه می‌باشند، مانند کاتیون متیل مرکوری که بسیار سمی‌تر از کاتیون جیوه می‌باشد [6].

## 1-2-2-آلاینده‌های آلی

آلاینده‌های آلی که به محیط زیست وارد می‌شوند عمدتاً از نوع هیدروکربن‌ها فرار، حشره-کش‌ها و سموم ضد آفت‌های گیاهی و شوینده‌های ساختگی (سنتزی) هستند. هیدروکربن‌ها از محل فعالیت‌های صنایع پتروشیمی، استعمال حلال‌ها، سوزاندن ضایعات و زغال چوب و همچنین تبخیر و احتراق ناقص سوخت‌ها در موتور وسایل نقلیه وارد جو می‌شوند و همچنین پس از بارندگی می‌توانند وارد آب شوند و در نتیجه از طریق ورود به چاه‌ها و کانال‌های فاضلاب مستقیماً وارد سیستم‌های آبی شده و آلودگی شدیدی را ایجاد کنند. هیدروکربن‌ها به دو صورت آلیفاتیک و آروماتیک وجود داشته که ترکیبات آروماتیک تأثیر و تهدید جدی‌تری داشته و بخارات آنها باعث تحریک اجزاء مخاطی و آسیب به دستگاه تنفسی می‌گردد [7]. هیدروکربن‌های آروماتیک از لحاظ بیوشیمیایی و بیولوژیکی فعال و برخی از آنها بالقوه سرطانزا هستند [8]. افزایش میزان ابتلا به سرطان ریه در نواحی شهری به هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای خارج شده از آگروز اتومبیل‌ها مانند بنزوپیرین، آنتراسن، بنزوآنتراسن و کریزن نسبت داده شده است [7-9]. سموم گیاهی، دسته‌ای از مواد شیمیایی هستند که کشنده‌ی آفت‌های گیاهی می‌باشند. ماده مؤثر عمده این مواد، ترکیبات ارگانوفسفر می‌باشند. حضور ترکیبات ارگانوفسفر در فاضلاب‌های صنعتی و کشاورزی تهدید بزرگی برای سلامت انسان و محیط زیست به شمار می‌رود. این ترکیبات در صورت ورود به بدن جانداران به سرعت توسط ارگانهای بدن جذب می‌شوند و عنوان باز دارنده آنزیم استیل کولین استراز عمل می‌کنند. تعداد زیادی از آفت‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها که بر پایه‌ی ترکیبات فسفرند، بعنوان سموم اعصاب شناخته می‌شوند [10-12].

### 1-3- اندازه‌گیری آلاینده‌های زیست محیطی

نظر به سمیت بالا و خطرات فراوانی که وجود این آلاینده‌ها بر سلامت انسان و سایر جانداران دارد، اندازه‌گیری و ردیابی دائمی آنها بویژه در مقادیر بسیار جزئی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار می‌باشد و توسعه روش‌های سریع، حساس، انتخابی و کم هزینه برای اندازه‌گیری این آلاینده‌ها از اولویت‌های تکنیک‌های جدید تجزیه‌ای محسوب می‌شود.

برای اندازه‌گیری آلاینده‌های آلی و معدنی روش‌های متعدد کلاسیک و دستگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرند که در این میان روش‌های دستگاهی شامل روش‌های اسپکترومتری، روش‌های الکتروشیمیایی و روش‌های کروماتوگرافی بیشترین کاربرد را دارند. روش‌های الکتروشیمیایی شامل اندازه‌گیری خواصی نظیر پتانسیل، جریان، مقاومت و مقدار الکتریسیته است. روش‌های اسپکترومتری بر مبنای اندازه‌گیری برهمکنش بین تابش الکترومغناطیسی و اتم‌ها یا مولکول‌های آنالیت و یا تولید چنین تابشی توسط آنالیت استوارند. روش‌های کروماتوگرافی بر مبنای جداسازی اجزاء یک مخلوط بر اثر حرکت در بین دو فاز مختلف به دلیل اختلاف برهمکنش با فازها و سپس آشکارسازی آنها با روش‌های مختلف می‌باشند. در کنار این روش‌ها باید به چند روش متفرقه شامل اندازه‌گیری خواصی چون نسبت جرم به بار در طیف سنجی جرمی، واپاشی پرتوزایی، گرمای واکنش و ضریب شکست نیز اشاره کرد. بر این اساس روش‌های متعددی از قبیل طیف سنجی جذب اتمی<sup>1</sup> (AAS) [13]، طیف سنجی نشر اتمی با پلاسمای جفت شده القایی<sup>2</sup> (ICP-AES) [14]، طیف سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی<sup>3</sup> (ICP-MS) [15]، طیف سنجی مرئی و ماورا بنفش [16]، طیف سنجی فلورسانس اتمی و مولکولی [16]، کروماتوگرافی گازی<sup>4</sup> (GC) [17]،

---

<sup>1</sup> Atomic absorption spectrometry

<sup>2</sup> Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

<sup>3</sup> Inductively coupled plasma mass spectrometry

<sup>4</sup> Gas chromatography



کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا<sup>5</sup> (HPLC) [18]، ولتامتری و پلاریمتری [19] به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. برخی از این روش‌ها شامل دستگاہوری بسیار گرانقیمت و پیچیده می‌باشند که در بسیاری از آزمایشگاه‌ها قابل دسترس نمی‌باشند. همچنین در آنالیز با برخی از روش‌های دیگر مشکل همپوشانی سیگنال آنالیت‌های مختلف وجود داشته که کاربرد آنها را برای اندازه‌گیری نمونه‌های حاوی آنالیت‌های مختلف به شدت محدود می‌کند. از این رو استفاده از روش‌های پردازش سیگنال برای دریافت پاسخ صحیح از آنها ضروری می‌باشد.

#### 1-4- روش‌های جداسازی و پیش‌تغلیظ برای اندازه‌گیری آلاینده‌ها

به دلیل عواملی مانند پایین بودن غلظت برخی از آلاینده‌ها و نیز حضور عوامل موجود در ماتریس که در کار اندازه‌گیری مزاحمت ایجاد می‌کنند، اندازه‌گیری در نمونه‌های حقیقی کمتر به صورت مستقیم انجام می‌شود و اغلب پیش از اندازه‌گیری از یک روش جداسازی و پیش‌تغلیظ استفاده می‌شود تا هم حضور عوامل مزاحم کم شود و هم نمونه غلیظ‌تری از آنالیت جهت اندازه‌گیری بدست آید. از روش‌های جداسازی و پیش‌تغلیظ می‌توان از رسوبگیری، تبخیر، تقطیر، تبادل یون و روش‌های استخراجی و ... نام برد. مهمترین روش‌های جداسازی و پیش‌تغلیظ برای نمونه‌های آبی، روش‌های استخراجی می‌باشند که به دو دسته استخراج مایع - مایع و استخراج با فاز جامد تقسیم می‌شوند. استخراج مایع - مایع، روشی از جداسازی است که بر اساس توزیع نابرابر یک جسم بین دو حلال غیر قابل اختلاط پایه‌ریزی شده است. در جریان استخراج، آنالیت که از پیش در یکی از حلال‌ها (معمولاً آب) حل شده است به حلال غیر قابل اختلاط دیگر (مانند هگزان، متیل ایزوبوتیل کتون، کلروفرم، تتراکلرورکربن و غیره) انتقال می‌یابد [20]. تکنیک استخراج با حلال به طور گسترده‌ای برای جداسازی مواد آلی از نمونه‌های آبی به کار رفته است. تشکیل امولسیون‌هایی

---

<sup>5</sup> High performance liquid chromatography

که به آهستگی شکسته می‌شوند، ناخالصی‌هایی که بوسیله حلال‌های آلی وارد می‌شوند و همچنین آلودگی آب و هوا که بر اثر استفاده از مقادیر زیادی از حلال‌های آلی ایجاد می‌شود، از جمله مشکلات مربوط به استخراج مایع - مایع است. در ادامه برخی از روش‌های نوین جداسازی و پیش‌تغلیظ برای آلاینده‌های زیست محیطی شرح داده شده‌اند.

#### 1-4-1- استخراج با فاز جامد

در استخراج با فاز جامد<sup>6</sup> (SPE)، آنالیت‌ها از یک فاز مایع به درون یک فاز جامد استخراج می‌شوند [21 و 22]. معمولاً فاز جامد شامل ذرات کوچک و متخلخلی از سیلیکا می‌باشد که به یک فاز آلی یا یک پلیمر آلی پیوند شده‌اند. این استخراج را می‌توان به صورت ناپیوسته انجام داد که در آن ماده جامد استخراج کننده به خوبی با محلول نمونه مایع مخلوط می‌شود. روش دیگر به این صورت است که ماده استخراج کننده جامد را در یک لوله کوچک انباشته می‌کنند و نمونه مایع را از درون این لوله عبور می‌دهند. به علاوه می‌توان ماده جاذب را به شکل یک دیسک نازک درآورد و محلول حاوی آنالیت را از آن عبور داد.

موادی که بوسیله ذرات جامد استخراج می‌شوند را می‌توان با شویش توسط یک حلال مناسب جدا نمود. معمولاً حجم حلال مورد نیاز برای شویش کامل آنالیت‌ها، بسیار کمتر از حجم نمونه اصلی است. بدین ترتیب یک محلول تغلیظ شده از آنالیت‌ها بدست می‌آید.

سابقه علمی استخراج با فاز جامد حداقل به اوایل دهه 1970 بر می‌گردد که در آن زمان ستون‌های انباشته شده با ذرات رزین XAD شرکت روهم و هاس<sup>7</sup> به منظور تغلیظ غلظت‌های بسیار کمی از آلاینده‌های آلی موجود در آب مورد استفاده قرار گرفتند [23]. اما کربن فعال چندین سال قبل از آن به منظور تغلیظ مواد آلی حل شده پیش از انجام آنالیز مورد استفاده قرار گرفته بود.

---

<sup>6</sup> Solid phase extraction

<sup>7</sup> Rohm & Haas

در طی دهه‌های 1980 و 1990 پیشرفت‌ها و کاربردهای استخراج با فاز جامد توسعه زیادی پیدا کرده است. اتوماتیک کردن و نیز On Line کردن روش، گسترش روشهای میکرو استخراج و ابداع دیسک‌ها و... از جمله پیشرفت‌های استخراج با فاز جامد می‌باشد.

#### 1-4-1-1- مزایای استخراج با فاز جامد نسبت به استخراج مایع - مایع

استخراج با فاز جامد نسبت به استخراج مایع - مایع سریعتر است و عموماً راندمان بالاتری دارد. همچنین این نوع استخراج را می‌توان به سادگی اتوماتیک کرد. این نوع استخراج بسیاری از مشکلات استخراج مایع-مایع از قبیل تشکیل امولسیون در حین استخراج، لزوم استفاده از لوازم شیشه‌ای سنگین و هزینه بالا را دارا نمی‌باشد. حجم حلال‌های آلی مورد استفاده در این روش به مراتب کمتر و نیز فاکتور تغلیط این روش بزرگتر از استخراج مایع - مایع می‌باشد [24و25].

#### 1-4-1-2- جاذب‌های مورد استفاده در استخراج با فاز جامد

##### 1-4-1-2-1- ذرات سیلیکای فاز پیوندی

سیلیکای فاز پیوندی یکی از رایجترین جاذب‌های مورد استفاده در استخراج با فاز جامد است. این ذرات با قطبیت‌های متفاوت، برای استخراج با فاز جامد مواد با قطبیت‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. در جدول (1-1) انواع اصلی ذرات سیلیکای فاز پیوندی به کار رفته برای استخراج با فاز جامد گردآوری شده است.



استایرن-دی وینیل بنزن جزو جاذب‌های کلاسیک فاز معکوس می‌باشد که در استخراج با فاز جامد به کار برده می‌شود. همچنین خواص سطحی رزین‌های پلی‌استایرن دارای پیوندهای عرضی با گروه‌های عاملی مختلف اصلاح شده است. از جمله جاذب‌های پلیمری که به طور گسترده برای استخراج با فاز جامد به کار برده می‌شود جاذب‌های XAD می‌باشد که توسط رام و هاس و دیگر کمپانی‌ها اصلاح شده است. خواص مربوط به این جاذب‌ها در جدول (2-1) آورده شده است.

جدول (2-1): نام و مشخصات رزین‌های XAD

| اندازه ذره (Å) | مساحت سطح (m <sup>2</sup> /gr) | نوع               | جاذب  |
|----------------|--------------------------------|-------------------|-------|
| 100            | 100                            | پلی‌استایرن / DVB | XAD-1 |
| 90             | 300                            | پلی‌استایرن / DVB | XAD-2 |
| 40             | 725                            | پلی‌استایرن / DVB | XAD-4 |
| 90             | 450                            | پلی‌اکریلات       | XAD-7 |
| 225            | 160                            | پلی‌اکریلات       | XAD-8 |

#### 1-4-1-2-3-جاذب‌های کربنی

دسته دیگری از موادی که به عنوان جاذب در استخراج با فاز جامد به کار می‌رود، مواد کربنی می‌باشند. انواع بسیار مختلفی از جاذب‌های کربنی با خواص متفاوت وجود دارند. قدیمی‌ترین جاذب کربنی که خصوصاً در سال‌های دهه 1970 مورد استفاده قرار می‌گرفت، کربن فعال است. جدیدترین جاذب‌های کربنی، کربن گرافیتی می‌باشد. کربن گرافیتی سیاه به طور موفقیت

آمیزی برای تغلیظ کلرو آمین‌ها، کلرو فنول‌ها و ذرات قطبی به کار برده می‌شود [26]. مزایای دائمی جاذب‌های کربنی، مساحت سطح زیاد و خواص جذبی قوی کربن می‌باشد. معایب جاذب‌های کربنی شویش ناقص آنالیت‌ها به دلیل جذب غیر برگشت پذیر آنالیت به مکانهای خاصی از جاذب و همچنین فعالیت کاتالیزوری سطح کربن می‌باشد.

#### 3-1-4-1- مراحل استخراج با فاز جامد

فرایند SPE به چهار مرحله اصلی تقسیم می‌شود [27]: 1- آماده سازی فاز جامد<sup>8</sup> 2- بازداري<sup>9</sup> 3- شستشو<sup>10</sup> 4- شویش<sup>11</sup>. مرحله اندازه‌گیری که کامل کننده فرایند آنالیز است نیز به مراحل بالا افزوده می‌شود.

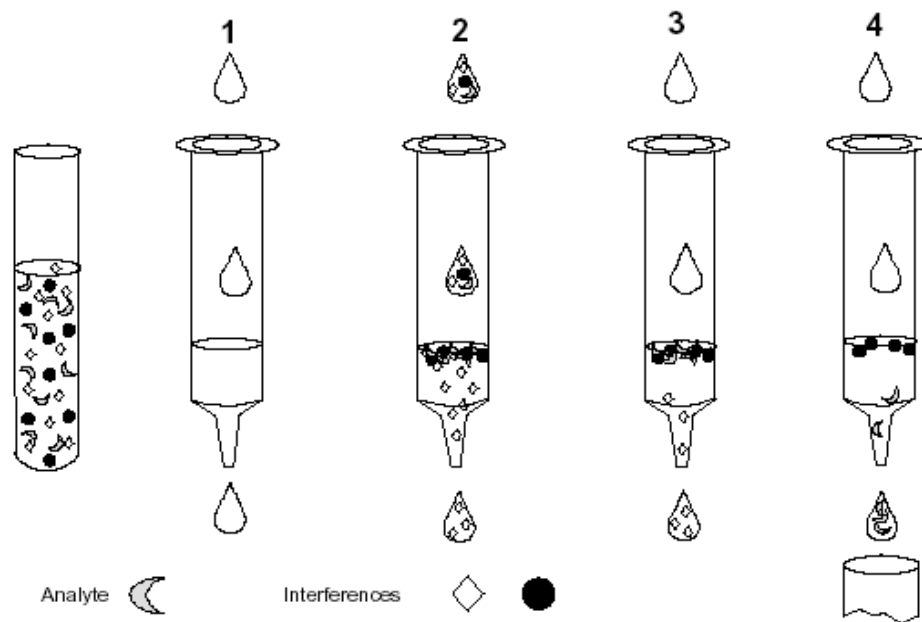
---

1- Conditioning

2- Retention

3- Washing

4- Elution



شکل (1-1): مراحل چهارگانه استخراج با فاز جامد

#### 1-3-1-4-1-آماده سازی فاز جامد

قبل از اینکه جذب آنالیت‌ها بوسیله فاز ساکن صورت گیرد باید بستر جذب آماده شود و با محلول مایع سازگار گردد. برای مثال در استخراج مواد آب گریز از یک محیط آبی، واضح است که باید بین فاز غیر قطبی (مانند سیلیکای  $C_{18}$ ) و محلول قطبی تماس نزدیکی برقرار شود. برای این منظور یک حلال به منظور مرطوب کردن مواد پرکننده و سلواته کردن گروههای عاملی جاذب، از جاذب عبور داده می‌شود. علاوه بر این، هوای موجود در بین ذرات جاذب خارج و فضاهای خالی توسط حلال پر می‌شود.

#### 2-3-1-4-1-بازداری

در این مرحله نمونه همراه آنالیت از روی جاذب به کمک مکش یا فشار عبور داده می‌شود و آنالیت بر روی ذرات جاذب باقی می‌ماند. سرعت جریان عبور نمونه از روی جاذب باید مقدار مناسب و ثابتی داشته باشد.

#### 1-4-1-3-3- شستشو

مرحله سوم، مرحله شستشوی ستون از گونه‌های مزاحم باقی مانده همراه آنالیت می‌باشد. در این مرحله، بافت نمونه را از فضای مابین ذرات ستون خارج می‌کنند، در حالی که آنالیت باقی می‌ماند. اگر بافت نمونه آبی باشد از مخلوط یک حلال آلی و آب ممکن است جهت شستشو استفاده شود و اگر نمونه به صورت حل شده در یک حلال آلی باشد از همان حلال می‌توان جهت شستشو در این مرحله استفاده کرد.

#### 1-4-1-3-4- شویش

در این مرحله آنالیت‌های جذب شده از استخراج کننده جامد خارج می‌گردند و به فاز مایعی بر می‌گردند که برای اندازه‌گیری تجزیه‌ای مناسب است. معمولاً فاز شوینده یک مایع آلی است، اگرچه گاهی ممکن است آنالیت از طریق واجذب گرمایی به کمک جریان گاز جدا شود.

#### 1-4-2- استخراج با فاز جامد مغناطیسی<sup>12</sup>

روش‌های استخراج فاز جامد علی‌رغم بسیاری مزیت‌ها، مشکلاتی نظیر نیاز به ستون و سایر تجهیزات، جداسازی فاز جامد از محلول، هزینه نسبتاً بالا و زمانبر بودن را به همراه دارند. استخراج

---

<sup>12</sup> Magnetic solid phase extraction



فاز جامد مغناطیسی که در آن از ذرات مغناطیسی به عنوان فاز جامد استفاده شده و نیروی جدا کننده میدان مغناطیسی است یک روش نسبتاً جدید و کارآمد است که به سرعت در حال پیشرفت می باشد [28-31]. استفاده از نانوذرات به عنوان فاز جامد، به دلیل خواص ویژه آنها می تواند در افزایش کارایی و توسعه این روش بسیار مؤثر باشد. یکی از ویژگی های مهم ذرات با ابعاد نانو سطح مقطع بسیار بالای آنها می باشد که سبب می شود ظرفیت جذب این مواد نسبت به سایر جاذب های متداول بسیار بالاتر باشد که این ویژگی در فرایند استخراج با فاز جامد اهمیت بسیار بالایی دارد [32-34]. نانوذرات مغناطیسی یکی از پرکاربردترین انواع نانوذرات می باشند که امروزه کاربردهای زیادی در فروسیال ها، تصویرسازی های رنگی، سردسازی مغناطیسی، سم زدایی از سیال های بیولوژیکی، انتقال کنترل شده داروهای ضد سرطان، MRI و جداسازی های سلولی پیدا کرده اند [35-39].

نانوذرات مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) متداولترین و پرکاربردترین نوع از نانوذرات مغناطیسی می باشند. نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  از طریق مخلوط کردن نمک های آهن II و III در یک محلول پایه به دست می آید. برای تهیه این محلول ضروری است که ذرات، اندازه کوچک خود را حفظ کرده و به یکدیگر نپیوندند تا مخلوط به صورت سوسپانسیون باقی بماند. برای این منظور از دسته دیگری از مواد به نام سورفکتانت<sup>13</sup> استفاده می شود که مانع نزدیک شدن بیش از اندازه ذرات به یکدیگر می گردند. سیالات مغناطیسی یا فروفلوئیدها، سوسپانسیون های کلوییدی از نانوذرات مغناطیسی هستند که نسبت به میدان مغناطیسی خارجی واکنش نشان می دهند. این امر سبب می گردد که محل قرار گرفتن این محلول را از طریق به کارگیری یک میدان مغناطیسی کنترل نمود. سیالات مغناطیسی از ذرات بسیار ریز کلوییدی (در حدود 100 - 10 نانومتر) از جنس فلزاتی که خاصیت مغناطیسی دارند (مانند آهن و کبالت) به حالت سوسپانسیون در مایع، ساخته می شوند. ذرات پخش شده در مایع به علت ریز بودن به صورت کلوییدی هستند ولی پس از گذشت مدت زمان

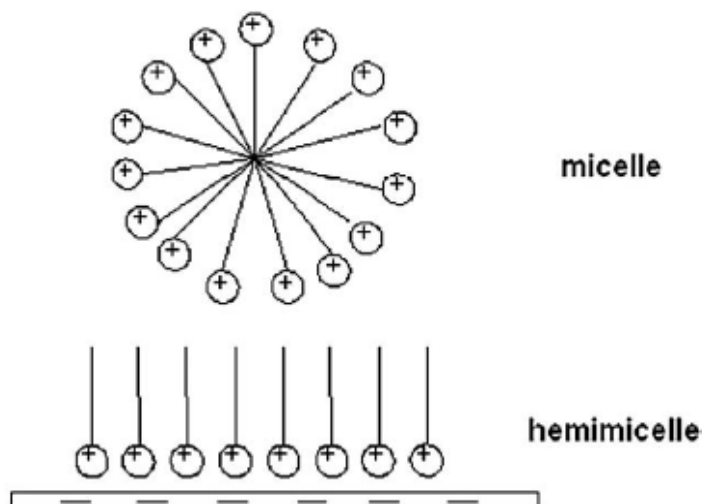
---

<sup>13</sup> Surfactant

نسبتاً کوتاهی به هم پیوسته و ذرات بزرگتری را تشکیل می‌دهند، که در این صورت حالت کلوییدی آن از بین رفته، ذرات در محلول ته نشین شده و خاصیت مغناطیسی خود را از دست می‌دهند [28-30].

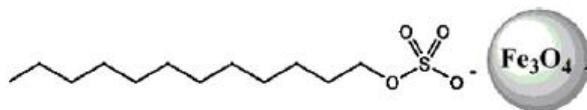
مزیت استفاده از نانوذرات مغناطیسی، این است که نانوذرات مغناطیسی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی جذب می‌شوند که این خاصیت آنها را برای استخراج نمونه در آنالیز شیمیایی مفید می‌سازد، زیرا نیازی به سانتریفوژ کردن و الک کردن نمونه بعد از استخراج نیست [29-32]. معمولاً سطح نانو ذرات  $Fe_3O_4$  به علت آبدوست بودن برای مقاصد از قبیل جذب گونه‌های آبریز نامناسب می‌باشد. بنابراین پس از سنتز این ذرات و پیش از استفاده لازم است که سطح این ذرات با ترکیبات مناسبی پوشش داده شود. دو شیوه‌ی متداول جهت پوشش دهی سطح این ذرات وجود دارد. روش اول پوشش دهی ذرات با مواد پلیمری می‌باشد [30]. روش دوم استفاده از سورفکتانت‌ها می‌باشد. سورفکتانت‌ها معمولاً ترکیباتی آلی هستند که دارای گروه‌های آبدوست که نقش دم و دنباله را دارد و گروه‌های آبریز که نقش سر را دارد می‌باشند و بنابراین معمولاً در آب و حلال‌های آلی حل می‌شوند. وجود طبیعت دوگانه سبب ویژگی‌های خاصی در این مولکول‌ها می‌شود به‌طوری‌که می‌توانند در آب حل شده و در سطح مشترک آب - هوا یا بین دو سطح از دوفاز مختلف تجمع یافته و سبب کاهش کشش سطحی شوند. در مورد کلویدها، سورفکتانت‌ها از یکی از دو سرشان به کلویید متصل شده و از سر دیگر به محلول نزدیک اند، بنابراین سرهایی که در محلول قرار دارند همانام بوده و سبب دافعه بین کلویدها می‌شود و در نتیجه از تجمع و به هم پیوستن آنها ممانعت نموده و محلول خاصیت مغناطیسی خود را حفظ می‌کند. دو سورفکتانت معمول جهت اصلاح ذرات  $Fe_3O_4$  سدیم دودسیل سولفات (SDS) و ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) می‌باشند [40-41]. زمانی که این سورفکتانت‌ها به محلول حاوی نانوذرات مگنتیت اضافه می‌شوند از ناحیه سر به ذرات  $Fe_3O_4$  متصل می‌شوند و دنباله آنها در تماس با

محلول باقی می‌ماند. این ترکیب را اصطلاحاً همی مایسل<sup>14</sup> می‌نامند (شکل 2-1). برای تشکیل همی مایسل لازم است که غلظت سورفکتانت در محلول پایین تر از نقطه بحرانی تشکیل مایسل باشد [42].



شکل (2-1): ساختار یک مایسل و همی مایسل

بر مکنش ذرات  $Fe_3O_4$  با سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) در شکل (3-1) نشان داده شده است.



شکل (3-1): بر مکنش ذرات  $Fe_3O_4$  با سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات

<sup>14</sup> Hemi micell

پس از جذب آنالیت‌ها بر روی جاذب اصلاح شده محلول تحت یک میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرد که موجب جمع شدن ذرات جاذب به سمت میدان مغناطیسی و جداسدن آنها از محلول می‌شود. در نتیجه ذرات  $Fe_3O_4$  به سادگی از محلول آبی جدا می‌شوند. در مرحله بعد آنالیت‌ها جذب شده باید از روش جاذب جدا شوند. این امر معمولاً بوسیله حلال های آلی صورت می‌گیرد. با اضافه کردن حلال های آلی، همی مایسل به سرعت تخریب شده و آنالیت‌ها جذب شده به داخل حلال آلی آزاد می‌شوند [42]. شکل (1-4) مراحل یک استخراج با فاز جامد با نانو ذرات  $Fe_3O_4$  پوشش داده شده با سورفکتانت را نشان می‌دهد.