





وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

موضوع:

**سنتز و تعیین مشخصات نانوذرات جاذب مغناطیسی سیلیکا برای استخراج و
پیش تغلیظ اختصاصی نمونه ها**

استاد راهنما:

دکتر مجید سلیمانی

استاد مشاور:

دکتر علی مرسلی

تهیه و تنظیم:

مریم سلطانی

اسفند ۹۰

چکیده

در بخش اول این پروژه، نانو ذره‌های مغناطیس روکش دار از طریق روش هم رسوبی نمک‌های آهن (III) و آهن (II) با هیدروکسید سدیم تهیه شدند. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) اندازه متوسط ذرات مغناطیس را 40 nm نشان داد. نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) ایجاد روکش SiO₂ را روی سطح نانو ذره‌های مغناطیس تایید نمود.

در بخش دوم پروژه، لیگاند 4'-4-پیریدیل-2،۲':۶،۶"-ترپیریدین (pyterpy) سنتز و با طیف‌سنجی‌های IR و NMR تعیین مشخصات شد.

در بخش سوم، جداسازی و پیش تغلیظ فلزات جیوه، نیکل و آهن به وسیله روش استخراج با فاز جامد و استفاده از نانوذرات Fe₃O₄ / SiO₂ و لیگاند pyterpy انجام گردید. لیگاند pyterpy به طور موثر با جیوه، نیکل و آهن کمپلکس تشکیل داده و به خوبی بر روی نانوذرات Fe₃O₄/SiO₂ بازداري شد. پارامترهای موثر در بازیابی جیوه، نیکل و آهن مانند pH، نوع غلظت و حجم حلال شویشی و یون های زمینه... بررسی و بهینه گردید. جیوه بازداري شده روی نانوذرات مغناطیسی با پر کلریک اسید متانولی (تهیه شده در حلال متانول) با غلظت 1 مولار شویش شد و اندازه گیری کمی توسط دستگاه جذب اتمی مجهز به سیستم بخار اتمی سرد صورت گرفت. حد تشخیص روش 0.02 ng mL^{-1} با توجه به فاکتور تغلیظ 133 بدست آمد. روش برای تعیین جیوه در نمونه-های حقیقی بکار رفت.

نیکل بازداري شده روی نانوذرات مغناطیسی با کلریدریک اسید متانولی (تهیه شده در حلال متانول) با غلظت 1 مولار شویش شد و اندازه گیری کمی توسط دستگاه جذب اتمی صورت گرفت. حد تشخیص روش 1 ng mL^{-1} با توجه به فاکتور تغلیظ 150 بدست آمد. روش برای تعیین نیکل در نمونه های حقیقی بکار رفت.

آهن با زداری شده روی نانوذرات مغناطیسی با نیتریک اسید متانولی (تهیه شده در حلال متانول) با غلظت ۰/۰۵ مولار شویس شد و اندازه گیری کمی توسط دستگاه جذب اتمی صورت گرفت. حد تشخیص روش ng mL^{-1} ۴ با توجه به فاکتور تغلیظ ۱۶۷ بدست آمد. روش برای تعیین آهن در نمونه های حقیقی بکار رفت.

کلمات کلیدی: نانو ذرات مغناطیسی با پوشش سیلیکا ، استخراج فاز جامد، لیگاند پیترا پای، فلزات سنگین.

بخش اول: تئوری

فصل اول: مقدمه ای بر استخراج فاز جامد

۱-۱ مقدمه

۲-۱ تاریخچه استخراج با فاز جامد

۱-۲-۱ کارتریج‌ها

۲-۲-۱ دیسک‌ها

۳-۱ انواع جاذب‌ها

۱-۳-۱ جاذب‌های کلاسیک

۲-۳-۱ فازهای پیوندی

۳-۳-۱ جاذب‌های پلیمری آلی

۴-۳-۱ سایر جاذب‌ها

۵-۳-۱ نانو جاذب‌ها

۴-۱ انواع جاذب‌ها از نظر برهمکنش

۱-۴-۱ جاذب‌های فاز نرمال

۲-۴-۱ جاذب‌های فاز معکوس

۳-۴-۱ جاذب‌های تبادل یونی

۴-۴-۱ جاذب‌های اندازه طردی

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

۱-۵-۱ تخلخل و مساحت سطح زیاد

۲-۵-۱ جذب سطحی برگشت پذیر

۳-۵-۱ خلوص

۴-۵-۱ پایداری شیمیایی

۵-۵-۱ تماس سطحی خوب با محلول نمونه

۶-۵-۱ بازیابی با درصد بالا

۶-۱ ارزیابی بازدهی مراحل کار

۷-۱ گزینش پذیری جاذب

۸-۱ تکرارپذیری در تهیه فازهای جامد

| | |
|----------|--|
| ۱۸ | ۹-۱ مراحل کار در SPE |
| ۱۸ | ۱-۹-۱ مرطوب کردن (فعال کردن) فاز جامد |
| ۱۹ | ۲-۹-۱ آماده کردن فاز جامد |
| ۱۹ | ۳-۹-۱ مرحله جذب |
| ۱۹ | ۴-۹-۱ شستشوی گونه های مزاحم |
| ۱۹ | ۵-۹-۱ شویش |
| ۲۰ | ۱۰-۱ کاربرد های استخراج با فاز جامد |
| ۲۰ | ۱۱-۱ عوامل موثر بر استخراج فاز جامد |
| ۲۱ | ۱۲-۱ مقایسه SPE با استخراج مایع - مایع |
| ۲۲ | ۱۳-۱ روش های جدید در استخراج فاز جامد |
| ۲۲ | ۱-۱۳-۱ میکرو استخراج با فاز جامد |
| ۲۴ | ۲-۱۳-۱ استخراج فاز جامد در مقیاس نسبتا کوچک (SM-SPE) |
| ۲۵ | ۳-۱۳-۱ استخراج فاز جامد کوچک شده (M-SPE) |
| ۲۷ | فصل دوم: مروری بر نانوفناوری و نانو ذرات Fe_3O_4 |
| ۲۸ | ۱-۲ نانو فناوری |
| ۲۸ | ۲-۲ تعریف نانو ذرات |
| ۲۹ | ۳-۲ تاریخچه نانو ذرات |
| ۳۰ | ۴-۲ خواص فیزیکی و شیمیایی مواد نانو |
| ۳۵ | ۵-۲ مگنتیت Fe_3O_4 |
| ۳۵ | ۶-۲ مواد مغناطیسی و انواع آن |
| ۳۶ | ۱-۶-۲ پارامغناطیس |
| ۳۷ | ۷-۲ خواص مغناطیسی در مقیاس نانو |
| ۳۸ | ۸-۲ روشهای تولید نانو ذرات اکسید آهن |
| ۳۸ | ۱-۸-۲ واکنشهای با دمای بالا |
| ۳۹ | ۲-۸-۲ روشهای الکتروشیمیایی |
| ۴۰ | ۳-۸-۲ روشهای آئروسول / بخار |
| ۴۰ | ۱-۳-۸-۲ تفکافت پاششی |

| | |
|----------|--|
| ۴۱ | ۲-۸-۳ تفکافت لیزر |
| ۴۱ | ۲-۸-۴ روش‌های سل-ژل |
| ۴۲ | ۲-۸-۴ روش مایسل وارونه |
| ۴۳ | ۲-۸-۵ روش شیمیایی هم‌رسوبی |
| ۴۵ | ۲-۹-۹ کاربرد نانو ذره‌های مغناطیسی |
| ۴۵ | ۲-۹-۱ برطرف کردن آلودگی از آب |
| ۴۷ | ۲-۱۰-۱ پایدار کردن نانو ذره‌های مغناطیسی |
| ۴۸ | ۲-۱۰-۱-۱ پایدارکننده‌های مونومری |
| ۴۸ | ۲-۱۰-۱-۱-۱ کربوکسیلات‌ها |
| ۴۹ | ۲-۱۰-۱-۲ فسفات‌ها |
| ۴۹ | ۲-۱۰-۲ مواد معدنی |
| ۴۹ | ۲-۱۰-۲ سیلیکا |
| ۵۱ | ۲-۱۰-۲ طلا |
| ۵۱ | ۲-۱۰-۳ پایدار کننده‌های پلیمری |
| ۵۱ | ۲-۱۰-۳-۱ دکستران |
| ۵۲ | ۲-۱۰-۳-۲ پلی اتیلن گلیکول (PEG) |
| ۵۲ | ۲-۱۰-۳-۳ پلی وینیل الکل |
| ۵۲ | ۲-۱۰-۳-۴ آلگینات |
| ۵۲ | ۲-۱۰-۳-۵ چیتوسان |
| ۵۳ | ۲-۱۰-۳-۶ سایر پلیمرها |
| ۵۳ | ۲-۱۱ روشهای مشخصه‌یابی ساختاری |
| ۵۴ | ۲-۱۱-۱ پراش اشعه ایکس (XRD) |
| ۵۵ | ۲-۱۱-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) |
| ۵۵ | ۲-۱۱-۳ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) |
| ۵۵ | ۲-۱۱-۴ میکروسکوپ پیمایشی روبشی (SPM) |
| ۵۶ | ۲-۱۱-۵ طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) |
| ۵۷ | فصل سوم: مروری بر روش‌های استخراج و اندازه گیری جیوه، نیکل و آهن |
| ۵۸ | ۳-۱ مقدمه |
| ۵۸ | ۳-۱-۱ روش‌های جداسازی |
| ۵۸ | ۳-۱-۱-۱ استخراج مایع-مایع |

| | |
|----------|--|
| ۵۸ | ۲-۱-۱-۳ مبادله کننده های یون |
| ۵۹ | ۳-۱-۱-۳ همرسوبی |
| ۵۹ | ۴-۱-۱-۳ استخراج فاز جامد |
| ۵۹ | ۵-۱-۱-۳ تشکیل کمپلکس و جذب سطحی |
| ۶۰ | ۲-۱-۳ روش های تجزیه و اندازه گیری کمی |
| ۶۰ | ۱-۲-۱-۳ کمپلکسومتری |
| ۶۰ | ۲-۲-۱-۳ اسپکتروفتومتری |
| ۶۱ | ۳-۲-۱-۳ جذب اتمی شعله ای |
| ۶۱ | ۴-۲-۱-۳ جذب اتمی حرارتی (ET-AAS) |
| ۶۱ | ۵-۲-۱-۳ طیف سنجی نشری با پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) |
| ۶۲ | ۶-۲-۱-۳ طیف سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) |
| ۶۲ | ۷-۲-۱-۳ روش های الکتروشیمی |
| ۶۳ | ۲-۳ جیوه |
| ۶۳ | ۱-۲-۳ برخی از روش های جداسازی جیوه |
| ۶۳ | ۱-۱-۲-۳ استخراج |
| ۶۳ | ۲-۱-۲-۳ مبادله یون |
| ۶۴ | ۲-۲-۳ برخی از روش های اندازه گیری جیوه |
| ۶۴ | ۱-۲-۲-۳ طیف سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی |
| ۶۴ | ۲-۲-۲-۳ جذب اتمی بخار سرد (CVAAS) |
| ۶۵ | ۳-۲-۲-۳ الکتروشیمی |
| ۶۶ | ۳-۳ نیکل |
| ۶۷ | ۱-۳-۳ برخی از روش های جداسازی نیکل |
| ۶۷ | ۱-۱-۳-۳ استخراج |
| ۶۷ | ۲-۱-۳-۳ مبادله یون |
| ۶۸ | ۳-۱-۳-۳ همرسوبی |
| ۶۸ | ۲-۳-۳ برخی از روش های اندازه گیری نیکل |
| ۶۸ | ۱-۲-۳-۳ الکتروشیمی |
| ۶۸ | ۲-۲-۳-۳ جذب اتمی کوره گرافیتی |
| ۶۹ | ۳-۲-۳-۳ اسپکترومتری نشر نوری و طیف سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی |
| ۶۹ | ۴-۲-۳-۳ اسپکترومتری جذب اتمی شعله (FAAS) |
| ۶۹ | ۵-۲-۳-۳ اسپکتروفتومتری |

| | |
|----------|--|
| ۷۰ | ۴-۳ آهن |
| ۷۱ | ۱-۴-۳ برخی از روش‌های جداسازی آهن |
| ۷۱ | ۱-۱-۴-۳ استخراج |
| ۷۱ | ۲-۱-۴-۳ رسوب‌دهی |
| ۷۲ | ۳-۱-۴-۳ تعویض یون |
| ۷۲ | ۲-۴-۳ برخی از روش‌های اندازه‌گیری آهن |
| ۷۲ | ۱-۲-۴-۳ اسپکتروفتومتری |
| ۷۳ | ۲-۲-۴-۳ جذب اتمی شعله‌ای |
| ۷۳ | ۳-۲-۴-۳ جذب اتمی حرارتی |
| ۷۳ | ۵-۲-۴-۳ طیف سنجی با پلاسمای زوج شده القایی |
| ۷۴ | ۶-۲-۴-۳ الکتروشیمی |

..... ۷۵ بخش دوم: تجربی

..... ۷۶ فصل چهارم: سنتز و تعیین مشخصات نانو ذرات Fe_3O_4/SiO_2 و Fe_3O_4

| | |
|----------|--|
| ۷۷ | ۱-۴ تجهیزات |
| ۷۷ | ۱-۱-۴ میکروسکوپ الکترونی (SEM) |
| ۷۷ | ۲-۱-۴ طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه |
| ۷۷ | ۳-۱-۴ کپسول نیتروژن و همزن مکانیکی |
| ۷۷ | ۴-۱-۴ آهن ربا |
| ۷۷ | ۵-۱-۴ حمام اولتراسوند (فراصوت) |
| ۷۸ | ۲-۴ مواد شیمیایی مورد نیاز |
| ۷۸ | ۳-۴ تهیه نانو ذرات Fe_3O_4/SiO_2 به روش هم رسوبی |
| ۷۹ | ۴-۴ بررسی واکنش‌های تهیه نانو ذرات مغناطیسی |
| ۸۰ | ۵-۴ آنالیز FT-IR نانو ذره‌های مغناطیسی |
| ۸۱ | ۵-۵ آنالیز SEM نانو ذره‌های مغناطیسی |

..... ۸۳ فصل ۵: سنتز لیگاند pyterpy، جداسازی و اندازه‌گیری فلزات جیوه، نیکل و آهن با لیگاند pytrpy

| | |
|----------|--|
| ۸۴ | ۱-۵ لیگاند ۴-(۴-پیریدیل)-۲،۲':۶،۶'-ترپیریدین |
| ۸۴ | ۱-۱-۵ معرفی |
| ۸۵ | ۲-۱-۵ مکانیزم اتصال لیگاند به فلز |

| | |
|-----------|--|
| ۸۷ | ۳-۱-۵ روش سنتز لیگاند ۴-۴-۴-۴-۴ (پیریدیل) -۲، ۲'، ۳-۳-تریپیریدین |
| ۹۱ | ۲-۵ تجهیزات و مواد شیمیایی |
| ۹۱ | ۱-۲-۵ تجهیزات |
| ۹۱ | ۲-۲-۵ مواد شیمیایی |
| ۹۱ | ۳-۵ تهیه محلول‌ها |
| ۹۳ | ۴-۵ استخراج جیوه |
| ۹۳ | ۱-۴-۵ آزمایش‌های اولیه |
| ۹۴ | ۲-۴-۵ مطالعه اثر دما و زمان روی تشکیل کمپلکس |
| ۹۵ | ۳-۴-۵ بهینه سازی نسبت فلز به لیگاند |
| ۹۶ | ۴-۴-۵ مطالعه اثر pH بر روی بازداری کمپلکس |
| ۹۷ | ۵-۴-۵ مطالعه اثر زمینه روی بازداری کمپلکس |
| ۹۷ | ۶-۴-۵ بهینه سازی نوع حلال شویشی |
| ۹۸ | ۷-۴-۵ بهینه سازی غلظت و حجم حلال شویشی |
| ۹۹ | ۸-۴-۵ تعیین ظرفیت جذب نانو ذرات |
| ۹۹ | ۸-۴-۵ تعیین حجم حد |
| ۱۰۰ | ۹-۴-۵ بررسی اثر مزاحمت‌ها روی بازداری کمپلکس جیوه |
| ۱۰۱ | ۱۰-۴-۵ نمونه حقیقی |
| ۱۰۱ | ۱-۱۰-۴-۵ اندازه گیری جیوه در آب |
| ۱۰۱ | ۱-۱۰-۴-۵ اندازه گیری جیوه در ماهی |
| ۱۰۲ | ۲-۱۰-۴-۵ اندازه گیری جیوه در سوسیس |
| ۱۰۳ | ۳-۱۰-۴-۵ اندازه گیری جیوه در شیر |
| ۱۰۴ | ۱۱-۴-۵ منحنی استاندارد |
| ۱۰۵ | ۵-۵ استخراج نیکل |
| ۱۰۵ | ۱-۵-۵ آزمایش‌های اولیه |
| ۱۰۶ | ۲-۵-۵ مطالعه اثر دما و زمان روی تشکیل کمپلکس |
| ۱۰۷ | ۳-۵-۵ بهینه سازی نسبت فلز به لیگاند |
| ۱۰۸ | ۴-۵-۵ مطالعه اثر pH بر روی بازداری کمپلکس |
| ۱۰۹ | ۵-۵-۵ مطالعه اثر زمینه روی بازداری کمپلکس |
| ۱۰۹ | ۶-۵-۵ بهینه سازی نوع حلال شویشی |
| ۱۱۰ | ۷-۵-۵ بهینه سازی حجم حلال شویشی |

| | |
|-------------|--|
| ۱.۱.۱ | ۸-۵-۵ تعیین ظرفیت جذب نانو ذرات |
| ۱.۱.۱ | ۹-۵-۵ تعیین حجم حد |
| ۱.۱.۲ | ۱۰-۵-۵ بررسی اثر مزاحمت‌ها روی بازداری کمپلکس نیکل |
| ۱.۱.۲ | ۱۱-۵-۵ نمونه حقیقی |
| ۱.۱.۲ | ۱-۱۱-۵-۵ اندازه‌گیری نیکل در آب |
| ۱.۱.۳ | ۱۲-۵-۵ منحنی استاندارد |
| ۱.۱.۵ | ۶-۵ استخراج آهن |
| ۱.۱.۵ | ۱-۶-۵ آزمایش‌های اولیه |
| ۱.۱.۶ | ۲-۶-۵ مطالعه اثر دما و زمان روی تشکیل کمپلکس |
| ۱.۱.۷ | ۳-۶-۵ بهینه سازی نسبت فلز به لیگاند |
| ۱.۱.۸ | ۴-۶-۵ مطالعه اثر pH بر روی بازداری کمپلکس |
| ۱.۱.۹ | ۵-۶-۵ مطالعه اثر زمینه روی بازداری کمپلکس |
| ۱.۱.۹ | ۶-۶-۵ بهینه سازی نوع حلال شویشی |
| ۱.۲ | ۷-۶-۵ بهینه سازی حجم حلال شویشی |
| ۱.۲.۱ | ۸-۶-۵ تعیین ظرفیت جذب نانو ذرات |
| ۱.۲.۱ | ۹-۶-۵ تعیین حجم حد |
| ۱.۲.۲ | ۱۰-۶-۵ بررسی اثر مزاحمت‌ها روی بازداری کمپلکس آهن |
| ۱.۲.۲ | ۱۱-۶-۵ نمونه حقیقی |
| ۱.۲.۲ | ۱-۱۱-۶-۵ اندازه گیری آهن در آب |
| ۱.۲.۳ | ۲-۱۱-۶-۵ اندازه گیری آهن در شیر |
| ۱.۲.۴ | ۱۲-۶-۵ منحنی استاندارد |
| ۱.۲.۵ | ۸-۵ نتیجه گیری و پیشنهادات |
| ۱.۲.۶ | References |

فهرست جداول

| | |
|-----------|--|
| ۴ | جدول ۱-۱ تاریخچه استخراج با فاز جامد |
| ۹ | جدول ۱-۲ مواد سیلیکای فاز پیوندی اصلاح شده که در استخراج فاز جامد به کار می‌روند |
| ۱۴ | جدول ۱-۳ انواع مبادله کننده‌های یون برای استخراج فاز جامد |
| ۳۴ | جدول ۲-۱ برخی ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی نانو ذره‌ها |
| ۳۵ | جدول ۲-۲ برخی از ویژگیهای مگنتیت |
| ۹۷ | جدول ۵-۱ بررسی اثر زمینه بر درصد بازداری کمپلکس جیوه |
| ۹۸ | جدول ۵-۲ بررسی نوع حلال شویشی بر درصد بازداری کمپلکس جیوه |
| ۹۹ | جدول ۵-۳ بررسی غلظت حلال شویشی بر روی بازداری جیوه |
| ۹۹ | جدول ۵-۴ بررسی حجم حلال شویشی بر روی بازداری جیوه |
| ۱۰۰ | جدول ۵-۵ بررسی اثر یون مزاحم بر بازداری جیوه |
| ۱۰۱ | جدول ۵-۶ تعیین جیوه در نمونه آب |
| ۱۰۲ | جدول ۵-۷ تعیین جیوه در نمونه ماهی |
| ۱۰۳ | جدول ۵-۸ تعیین جیوه در سوسیس |
| ۱۰۳ | جدول ۵-۹ تعیین جیوه در شیر |
| ۱۰۹ | جدول ۵-۱۰ بررسی اثر زمینه بر درصد بازداری کمپلکس نیکل |
| ۱۱۰ | جدول ۵-۱۱ نوع حلال شویشی بر روی بازداری نیکل |
| ۱۱۱ | جدول ۵-۱۲ بررسی حجم حلال شویشی بر روی بازداری نیکل |
| ۱۱۲ | جدول ۵-۱۳ بررسی اثر یون مزاحم بر بازداری نیکل |
| ۱۱۳ | جدول ۵-۱۴ تعیین نیکل در نمونه آب |
| ۱۱۹ | جدول ۵-۱۵ بررسی اثر زمینه بر درصد بازداری کمپلکس آهن |
| ۱۲۰ | جدول ۵-۱۶ نوع حلال شویشی بر روی بازداری آهن |
| ۱۲۱ | جدول ۵-۱۷ بررسی حجم حلال شویشی بر روی بازداری آهن |
| ۱۲۲ | جدول ۵-۱۸ بررسی اثر یون مزاحم بر بازداری آهن |
| ۱۲۳ | جدول ۵-۱۹ تعیین آهن در نمونه آب |
| ۱۲۳ | جدول ۵-۲۰ تعیین آهن در شیر |

فهرست اشکال

| | |
|-----------|--|
| ۵ | شکل ۱-۱ شمایی از یک کارتریج مورد استفاده در استخراج با فاز جامد |
| ۱۰ | شکل ۱-۲ پوشش پایانه‌ها |
| ۱۹ | شکل ۱-۳ چهار مرحله استخراج فاز جامد |
| ۲۳ | شکل ۱-۴ تصویر مربوط به دستگاه SPME |
| ۲۴ | شکل ۱-۵ مراحل میکرو استخراج با فاز جامد |
| ۲۵ | شکل ۱-۶ دستگاه مورد استفاده SM-SPE |
| ۴۷ | شکل ۲-۱ (آ) ذرات پایدار شده توسط لایه‌ی الکتروستاتیک (ب) ذرات پایدار شده توسط دافعه‌ی فضایی |
| ۵۰ | شکل ۲-۲ واکنشهای شیمیایی اتصال سیلان به سطح نانو ذره‌های مگنتیت |
| ۸۰ | شکل ۴-۱ طیف FT-IR نانو ذره مگنتیت تهیه شده با محلول سود |
| ۸۲ | شکل ۴-۲ تصویر SEM نانو ذره های مگنتیت |
| ۸۴ | شکل ۵-۱ لیگاند ۴'-(۴-پیریدیل)-۲،۲'،۶'،۶"-ترپیریدین دارای یک سر سه دندان‌ه‌ی ترپیریدینی و یک سر یک دندان‌ه‌ی پیریدیلی |
| ۸۶ | شکل ۵-۲ شیوه‌های ممکن اتصال لیگاند pyterpy به فلز |
| ۸۶ | شکل ۵-۳ شیوه‌های اتصال متفاوت لیگاند حاوی گروه پیریدیلی و ترپیریدینی به فلز |
| ۸۷ | شکل ۵-۴ شیوه‌ی اتصال دو لیگاند pyterpy به صورت سه دندان‌ه به فلز |
| ۸۸ | شکل ۵-۵ (الف) طیف IR مرجع لیگاند pyterpy |
| ۹۰ | شکل ۵-۵ (ب) طیف IR لیگاند pyterpy سنتز شده |
| ۸۹ | شکل ۵-۶ (الف) طیف NMR مرجع لیگاند pyterpy |
| ۹۲ | شکل ۵-۶ (ب) طیف NMR لیگاند pyterpy سنتز شده |
| ۹۳ | شکل ۵-۷ طیف جذبی UV-Vis کمپلکس، فلز و لیگاند |
| ۹۴ | شکل ۵-۸ مطالعه اثر دما روی تشکیل کمپلکس جیوه |
| ۹۵ | شکل ۵-۹ مطالعه اثر زمان روی تشکیل کمپلکس جیوه |
| ۹۵ | شکل ۵-۱۰ مطالعه مقدار بهینه لیگاند نسبت به فلز جیوه |
| ۹۶ | شکل ۵-۱۱ مطالعه اثر pH روی استخراج فلز جیوه |
| ۱۰۵ | شکل ۵-۱۲ طیف جذبی UV-Vis کمپلکس، فلز ولیگاند |
| ۱۰۶ | شکل ۵-۱۳ مطالعه اثر دما روی تشکیل کمپلکس |
| ۱۰۷ | شکل ۵-۱۴ مطالعه اثر زمان روی تشکیل کمپلکس |
| ۱۰۷ | شکل ۵-۱۵ مطالعه مقدار بهینه لیگاند نسبت به فلز نیکل |
| ۱۰۸ | شکل ۵-۱۶ مطالعه اثر pH روی استخراج فلز نیکل |

| |
|---------------|
|۱۱۵..... |
|۱۱۶..... |
|۱۱۷..... |
|۱۱۷..... |
|۱۱۸..... |

شکل ۵-۱۷ طیف جذبی UV-Vis کمپلکس، فلز و لیگاند

شکل ۵-۱۸ مطالعه اثر دما روی تشکیل کمپلکس

شکل ۵-۱۹ مطالعه اثر زمان روی تشکیل کمپلکس

شکل ۵-۲۰ مطالعه مقدار بهینه لیگاند نسبت به فلز آهن

شکل ۵-۲۱ مطالعه اثر pH روی استخراج فلز آهن

بخش اول

تئوری

فصل اول

مقدمه ای بر استخراج فاز جامد

جداسازی، شناسایی و اندازه‌گیری مواد مختلف هدف نهایی علم تجزیه است. یون‌های فلزات سنگین حتی در غلظت‌های نسبتاً کم، نیز سمّی و سرطان‌زا می‌باشند و به صورت خودبخودی قابل تجزیه نیستند، بلکه با تجمع در ارگان‌های زنده، باعث اختلالات و بیماری‌های شدید می‌شوند. بنابراین تعیین و اندازه‌گیری و حذف مقادیر کم یون‌های فلزی سنگین از نمونه‌های مختلف محیطی به دلیل اهمیت بیولوژیکی و آثار زیست محیطی آن‌ها حائز اهمیت می‌باشد. اسپکترومتری جذب اتمی شعله^۱ یکی از اصلی‌ترین روش‌های تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری یون‌های فلزی است و به طور گسترده‌ای در این زمینه به کار می‌رود. گرچه، اندازه‌گیری مستقیم مقادیر ناچیز یون‌های فلزی توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله به دلیل غلظت بسیار پایین آن‌ها در نمونه‌های حقیقی و مزاحمت‌های ماتریکس امکان‌پذیر نمی‌باشد برای رفع چنین مشکلاتی غالباً نیاز به مراحل جداسازی و پیش‌تغلیظ می‌باشد. آماده‌سازی نمونه^۲، مرحله مهم و ضروری در هر روش تجزیه‌ای است که این مرحله اغلب عامل محدود کننده زمان در اندازه‌گیری ترکیبات مورد نظر می‌باشد. به طور کلی آماده‌سازی نمونه به منظور تحقق اهداف زیر در شیمی تجزیه است که از دیر باز مورد توجه بوده است:

- خارج ساختن مزاحمت‌های بالقوه (برای مراحل جداسازی و اندازه‌گیری) از نمونه به منظور افزایش گزینش‌پذیری روش
- پیش‌تغلیظ گونه و افزایش حساسیت روش
- در صورت لزوم تبدیل گونه به شکلی که برای جداسازی یا شناسایی معتبر باشد
- تهیه روشی تکرارپذیر و قوی که مستقل از تغییرات در بافت نمونه باشد

1. Flame atomic absorption spectrometry

2. Sample preparation

در حال حاضر با پیشرفت‌ها و تحولاتی که در این زمینه صورت گرفته روش‌های متعددی برای آماده سازی، پیش تغلیظ و جداسازی یون‌های فلزی از نمونه های مختلف توسعه و کاربرد یافته‌اند، که از بین آن‌ها می‌توان به شناورسازی^۱، هم رسوبی^۲، استخراج مایع-مایع^۳، تعویض یون^۴، استخراج فاز جامد^۵، رسوب‌گیری الکتروشیمیایی^۶ و استخراج نقطه ابری^۷ اشاره کرد. از بین روش‌های شناخته برای پیش تغلیظ یون‌های فلزی، روش استخراج فاز جامد (SPE) تکنیکی جالب و قابل توجه بر اساس کاربرد یک جاذب برای بازداري جزء مورد تجزیه می‌باشد که به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند ساده و ارزان بودن روش، کاهش مصرف حلال‌های آلی، قابلیت اتوماسیون و راندمان بالا و قابلیت ترکیب شدن با تکنیک‌های مختلف آشکارسازی، یکی از پرطرفدارترین روش‌های جداسازی است. این روش طی سه مرحله اصلی انجام می‌شود: (۱) آنالیت‌ها با عبور ماتریس نمونه از روی یک جاذب، استخراج می‌شوند. (۲) شستشو به وسیله‌ی حلالی که خود آنالیت را نمی‌شوید، فقط مزاحمت‌هایی را که همراه با آنالیت در فاز جامد جذب شده‌اند را پاک می‌کند که با این عمل مزاحمت‌ها را خارج می‌سازیم. در این مرحله نیاز به تنظیم pH وجود دارد، که برای مثال اگر شویش آنالیتی در pH قلیایی صورت گیرد مرحله شستشو باید دارای محیط اسیدی باشد. (۳) در نهایت حلالی که قدرت زیادی برای واجذب آنالیت‌ها از سطح جاذب دارد، اعمال می‌شود. استخراج فاز جامد را می‌توان به صورت ناپیوسته یا پیوسته انجام داد. در روش ناپیوسته ماده جامد استخراج کننده به خوبی با محلول نمونه مایع مخلوط می‌شود و استخراج صورت می‌گیرد. اما در روش پیوسته که متداول‌تر است، فاز جامد در ستون کوچکی انباشته می‌شود و با عبور نمونه مایع از داخل آن عمل استخراج صورت می‌گیرد. استخراج با فاز جامد به استخراج گونه های حل شده در

-
1. Flotation
 2. Coprecipitation
 3. Liquid-liquid extraction
 4. Ion- exchange
 5. Solid phase extraction
 6. Electrochemical deposition
 7. Cloud point extraction

نمونه‌های مایع محدود نمی‌شود، بلکه نمونه‌های هوا یا گازهای دیگر می‌توان از ستون پر شده عبور داده شوند، 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 می‌شوند، برای مثال بیشتر آنالیت‌های آلی می‌توانند از یک ستون SPE با یک حلال آلی مانند استون، استونیتریل یا متانول شسته شوند. معمولاً حجم حلال مورد نیاز برای شویش کامل آنالیت‌ها خیلی کمتر از حجم نمونه ابتدایی است، به این ترتیب یک محلول تغلیظ شده از آنالیت بدست می‌آید. مولکول‌های استخراج شده همچنین می‌توانند به وسیله حرارت دادن از طریق جریان ملایمی از یک گاز حامل بی اثر از فاز جاذب جدا شوند. این روش برای انتقال گونه‌های استخراجی به دستگاه کروماتوگرافی گازی مناسب است [۱].

۱-۲ تاریخچه استخراج با فاز جامد

این روش برای اولین بار در سال ۱۹۵۰ برای آنالیز آنالیت‌های آلی در آب مورد استفاده قرار گرفت که در این روش از کربن‌ها به عنوان جاذب و از حلال‌های آلی به عنوان فاز شویشی استفاده شده است [۲]. کربن در شکل‌های مختلف جاذب خوبی است ولی در مرحله واجذب عملکرد خوبی ندارند. پس جاذب‌های مختلف به عنوان فاز جامد برای استخراج بکار رفتند. در اوایل دهه ۱۹۷۰ خانواده پلیمرها با تخلخل بزرگ^۱ برای تجزیه سیالات بیولوژیکی مطرح شد [۳-۴]. در سال ۱۹۷۸ از سیلیکا با فاز پیوندی به عنوان فاز جامد استفاده شد و این فاز جامد در تهیه کارتریج‌های^۲ سپ - پک^۳ به کار رفت. در اواخر دهه ۱۹۸۰ استخراج فاز جامد میکرو^۴ به عنوان شکل جدیدی از استخراج با فاز جامد معرفی شد. در جدول (۱-۱) تعدادی از بارزترین پیشرفت‌های استخراج با فاز جامد نشان داده شده است. در سال ۱۹۹۰ دیسک‌های شیشه‌ای حاوی ذرات جاذب وارد بازار شد

-
1. Macroreticular porous
 2. Cartridge
 3. Sep-Pak
 4. Solid phase micro extraction

[۷-۵]. از آن جایی که امروزه کارتریج‌ها و دیسک‌ها متداول‌تر از سایر فازهای جامد هستند، توضیح مختصری درباره هر یک ارائه می‌شود.

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 به عنوان جاذب | ۱۹۵۰ |
| استفاده از جاذب‌های پلیمری رزین های XAD | ۱۹۶۸ |
| استفاده از فازهای پیوندی کلروسیلان در HPLC توسط Gilpin و Burke | ۱۹۷۳ |
| استفاده از رزین‌های XAD برای مقادیر جزئی ترکیبات آلی در نمونه های آبی | ۱۹۷۴ |
| استفاده از فاز معکوس C ₁₈ در HPLC | ۱۹۷۵ |
| تولید کارتریج Sep-Pac توسط Waters | ۱۹۷۸ |
| آغاز اتوماسیون SPE | ۱۹۸۰ |
| معرفی اولین دیسک‌های SPE توسط شرکت 3M | ۱۹۸۹ |
| معرفی SPME توسط شرکت Supleco Ink | ۱۹۹۲ |
| آنالیز پیوسته با SPE-HPLC | ۱۹۹۵ |
| آنالیز پیوسته با SPE-GC | ۱۹۹۶ |