

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
پژوهشکده شیمی تجزیه و معدنی
پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان

**استخراج تقطه ابری و پیش تغلیظ مقادیر بسیار کم جیوه و اندازه گیری آن
با اسپکترومتری ترمال لنز و اسپکتروفتومتری فرابنفش - مرئی**

استاد راهنما

دکتر کاظم کارگشا

استاد مشاور

دکتر نادر شکوفی

نگارش

رسول جعفری اطربی

اسفند ماه ۱۳۸۸

تقدیر و تشکر از:

- استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر کاظم کارگشا که امر سرپرستی این پایان نامه را بر عهده داشتند و همواره مرا از حمایت ها و کمک های ارزشمندشان بهره مند ساختند و راهنمایی های خالصانه شان چراغ راهم بود.

- استاد مشاور ارجمندم جناب آقای دکتر نادر شکوفی که نه فقط بعنوان یک استاد بلکه مثل یک برادر بزرگتر در کل این پروژه مرا یاری کردند و از هیچ کمکی فروگذار نکردند و همواره بنده را از تجربیاتشان بهره مند ساختند.

- استاد ارجمند سرکار خانم دکتر فرزانه شمیرانی که زحمت داوری این پروژه را متقبل شدند.

- تمامی اساتید بزرگواری که در این دوره در محضرشان کسب علم و معرفت نمودم. بزرگوارن دکتر تبارحیدر، دکتر احمدی، دکتر وثوق، دکتر قاسم زاده، مهندس بالاور و مهندس معتمدی.

- خانواده عزیز و گرامی ام، بخصوص خانواده خواهرم و عموهای عزیزم که وجود پرمهرشان همیشه مایه دلگرمی بنده بوده و هست. امیدوارم که روزی بتوانم قطره ای از دریای بیکران محبتشان را جبران کنم.

- تمامی دوستان و همکارانی که در این دوره افتخار آشنایی شان را داشته ام به ویژه جناب آقایان محمد هاشمی، مهدی برازنده، علی سبزی، ولی... ماندنی پور دیل، علی اکبری، مسعود کشاورز، حسین پاغنده، میثم فراهانی، اصغر نجفی، حسین مزارعی، اتابکی، همدم علی، مهدی مصطفوی، محمد تهرانی و کامیار مقدم و سرکار خانم ها مرادیان، بیات، رحیم دوست مژده ای، خسروی، صمدزاده، زارعی، شفیععی، تعالی، کیانفر و نوروززاده.

- دوستان و هم خوابگاهی های عزیزم از پژوهشگاه ژنتیک جناب آقایان دکتر حاج امین مرجانی، دکتر رضا صفرعلیزاده، دکتر رضا محمدزاده، دکتر جعفر همت، دکتر سید محمد مشتاقیون، دکتر محمد شفیععی، دکتر محمد رضا ساریخانی، امین جعفری، ابوذر باقری، مهدی قربانی و مرحوم مهندس کاوه لطفی (روحش شاد).

- مسئولین محترم پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران به ویژه جناب آقای دکتر میرزاده رئیس محترم پژوهشگاه پلیمر، جناب آقای دکتر نکومنش معاون محترم ایشان و جناب آقایان مهندس سپاهی پور و دولابی، به خاطر همکاری های همه جانبه ایشان.

- و در پایان از تمامی مسئولین محترم کتابخانه، سایت، دستگاهها و تمامی دوستانی که در پیشرفت این پروژه مرا یاری کردند سپاسگذارم.

چکیده

جیوه یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین است که بدلیل غلظت بسیار پایین آن در محیط، اندازه‌گیری و شناسایی آن نیازمند روش‌های پیش‌تغلیظ و تکنیک‌های حساس اندازه‌گیری می‌باشد.

در این پروژه پیش‌تغلیظ و جداسازی جیوه (II) در نمونه‌های آبی با استفاده از استخراج نقطه ابری (CPE) و سپس اندازه‌گیری به‌وسیله اسپکتروفتومتری (UV-VIS) و اسپکترومتری ترمال لنز (LI-TLS) ارائه گردیده است.

آنالیت موجود در محلول نمونه با ۵۱ دی‌فنیل تیو کربازون (دیتیزون) کمپلکس هیدروفوب تشکیل می‌دهد و سپس این کمپلکس بوسیله اکتیل فنوکسی پلی اتوکسی اتانول (Triton X-۱۱۴) بعنوان سورفاکتانت غیر یونی با روش استخراج نقطه ابری، استخراج و پیش‌تغلیظ می‌گردد و فاز باقیمانده پس از پیش‌تغلیظ که حجم کمی دارد توسط اسپکتروفتومتری UV-VIS و اسپکترومتری LI-TLS اندازه‌گیری گردید.

پارامترهای موثر بر استخراج از قبیل غلظت لیگاند، غلظت سورفاکتانت غیر یونی، غلظت سدیم هیدروکسید، سرعت و مدت زمان سانتریفوژ، دما و زمان حرارت‌دهی، pH اتانول حل‌کننده و پارامترهای موثر بر سیگنال دستگاه اسپکترومتری ترمال لنز از قبیل طول مسیر تابش، زمان حالت پایدار ترمال لنز و انتخاب طول موج مناسب مورد بررسی قرار گرفته و بهینه گردید. همین‌طور با تنظیمات انجام شده بر نگهدارنده سل دستگاه UV-VIS امکان اندازه‌گیری آنالیت تا حجم ۲۵۰ میکرولیتر فراهم گردید و فاکتور تغلیظ از ۱۰ به ۴۰ افزایش یافت.

همچنین در این پروژه اثر پدیده سورت و سیگنال برگشتی (یا اثر گرادیان ضریب شکست وابست به غلظت $\frac{dn}{dc}$) بر سیگنال ترمال لنز (یا اثر گرادیان ضریب شکست وابست به دما $\frac{dn}{dT}$) و وابستگی آن به تغییر طول مسیر تابش سل مورد بررسی قرار گرفت و تحت شرایط بهینه و با استفاده از سل‌های با طول مسیر ۱ میلی‌متر حذف گردید.

تحت شرایط بهینه دستگاهی و شیمیایی، برای اندازه‌گیری با LI-TLS محدوده خطی قابل اندازه‌گیری ۱-۵۰ میکروگرم بر لیتر با حد تشخیص ۰/۲ میکروگرم بر لیتر به‌دست آمد. همچنین فاکتور تغلیظ ۲۰۰ و فاکتور افزایشی ۱۷۹ برای نمونه‌های ۱۰ میلی‌لیتر به‌دست آمده است. برای اندازه‌گیری با UV-VIS تحت شرایط بهینه دستگاهی و شیمیایی، محدوده خطی قابل اندازه‌گیری ۲۵۰-۳ میکروگرم بر لیتر با حد تشخیص ۰/۹ میکروگرم بر لیتر به‌دست آمده است. همچنین فاکتور تغلیظ ۴۰ و فاکتور افزایشی ۳۴ برای نمونه‌های ۱۰ میلی‌لیتر به‌دست آمده است. همچنین روش پیشنهادی برای آنالیز جیوه در چند نمونه آبی مورد استفاده قرار گرفته است.

فصل اول - استخراج نقطه ابری

- ۱-۱ مقدمه ۲
- ۲-۱ سورفاکتانت‌ها ۳
- ۳-۱ فرآیند استخراج نقطه ابری ۵
- ۴-۱ جدایی فاز در سیستم‌های مایسلی حاوی سورفاکتانت‌های غیر یونی ۷
- ۵-۱ مکانیسم جدایی فاز و ابری شدن در استخراج نقطه ابری ۹
- ۶-۱ مزایا و معایب تکنیک استخراج نقطه ابری ۹
- ۷-۱ کاربردهای استخراج نقطه ابری ۱۰
- ۱-۷-۱ استخراج نقطه ابری یون‌های فلزی ۱۱
- ۲-۷-۱ استخراج نقطه ابری در خالص‌سازی و جداسازی گونه‌های بیولوژیکی ۱۲
- ۳-۷-۱ استخراج نقطه ابری ترکیبات زیست محیطی ۱۳
- ۸-۱ روش‌های دستگاهی اندازه‌گیری پس از استخراج نقطه ابری ۱۵

فصل دوم - اسپکترومتری ترمال لنز

- ۱-۲ مقدمه ۱۸
- ۲-۲ ماهیت پدیده فتوترمال ۱۹
- ۳-۲ جایگاه اسپکترومتری فتوترمال در بین روش‌های اسپکترومتری ۲۱
- ۴-۲ تئوری پدیده فتوترمال ۲۲
- ۱-۴-۲ فرآیند جذب نوری و آسایش حالت تحریک شده ۲۳
- ۲-۴-۲ آسایش هیدرودینامیک ۲۴
- ۳-۴-۲ فرآیند تولید سیگنال ۲۴
- ۵-۲ تکنیک‌های مختلف اسپکترومتری فتوترمال ۲۵
- ۱-۵-۲ دما ۲۵
- ۱-۱-۵-۲ تکنیک گرماسنجی یا کالریمتری فتوترمال ۲۵
- ۲-۱-۵-۲ تکنیک نشر مادون قرمز یا رادیومتری فتوترمال ۲۶
- ۲-۵-۲ فشار ۲۶
- ۱-۲-۵-۲ تکنیک فتوآکوستیک اسپکترومتری ۲۶
- ۳-۵-۲ دانسیته ۲۶
- ۱-۳-۵-۲ فتوترمال انحرافی ۲۷
- ۲-۳-۵-۲ فتوترمال پراشی ۲۷

۲۸.....	۲-۳-۵-۳ فوتو ترمال شکستی
۲۸.....	۲-۳-۵-۴ فوتو ترمال تداخلی
۲۹.....	۲-۶-۲ اصول و تئوری TLS
۲۹.....	۲-۶-۱ اصول فیزیکی- شیمیایی پدیده TLS
۳۲.....	۲-۶-۲ اصول تکنیکی پدیده TLS ۱
۳۴.....	۲-۶-۳ روابط نظری پدیده TLS
۴۱.....	۲-۷-۱ پارامترهای موثر در TLS
۴۱.....	۲-۷-۱ پارامترهای دستگاهی
۴۲.....	۲-۷-۲ پارامترهای موثر مربوط به نمونه
۴۴.....	۲-۸-۱ دستگاهوری TLS
۴۴.....	۲-۸-۱ TLS تک پرتویی
۴۶.....	۲-۸-۲ TLS دوپرتویی
۴۸.....	۲-۸-۳ TLS با قابلیت رویش طول موج (Tunable-TLS)
۴۹.....	۲-۹-۱ جمع آوری و پردازش سیگنال
۵۱.....	۲-۹-۱ روش خوانش و نگهداری
۵۱.....	۲-۹-۲ خوانش داده‌ها و ذخیره آن‌ها بر حسب زمان
۵۳.....	۲-۱۰-۱ زمینه‌های جدید TLS
۵۵.....	۲-۱۱-۱ کاربردهای تجزیه ای TLS
۵۷.....	۲-۱۲-۱ اثر سورت
۶۰.....	۲-۱۳-۱ روابط نظری اثر سورت
۶۲.....	۲-۱۴-۱ اثر سورت حاصل از سورفاکتانت‌ها
۶۴.....	فصل سوم- بخش تجربی
۶۵.....	۳-۱-۱ خلاصه
۶۶.....	۳-۲-۱ جیوه
۶۷.....	۳-۲-۱ خصوصیات فلز جیوه
۶۷.....	۳-۲-۲ ترکیبات جیوه
۶۸.....	۳-۲-۳ اهمیت اندازه گیری جیوه
۷۰.....	۳-۳-۱ مواد و دستگاه‌های مورد نیاز
۷۱.....	۳-۳-۱ محلول‌ها و استانداردها

۲-۳-۳ دستگاه‌ها	۷۱
۴-۳ روش انجام استخراج	۷۲
۵-۳ استخراج و پیش تغلیظ جیوه با روش استخراج نقطه ابری و اندازه گیری با اسپکترومتر مرئی-فرابنفش	۷۴
۱-۵-۳ پیش تغلیظ جیوه	۷۴
۶-۳ بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر استخراج	۷۵
۱-۶-۳ اثر درجه حرارت و زمان حرارت دهی بر تشکیل نقطه ابری	۷۵
۲-۶-۳ اثر مدت و سرعت سانتریفوژ	۷۷
۳-۶-۳ کاربرد محلول هیدروکسید سدیم و اثر غلظت آن در استخراج	۷۷
۴-۶-۳ اثر غلظت سورفاکتانت تریتون X-114	۸۰
۵-۶-۳ اثر غلظت دیتیزون	۸۱
۶-۶-۳ اثر pH محلول اتانول حل کننده فاز غنی از سورفاکتانت پس از استخراج	۸۱
۷-۳ مشخصات تجزیه‌ای	۸۳
۸-۳ بررسی مزاحمت‌ها	۸۴
۹-۳ آنالیز نمونه‌های حقیقی	۸۵
۱۰-۳ استخراج و پیش تغلیظ جیوه با روش استخراج نقطه ابری و اندازه گیری با اسپکترومتر LI-TLS	۸۷
۱-۱۰-۳ طرح دستگاه LI-TLS	۸۷
۱-۱-۱۰-۳ لیزر	۸۸
۲-۱-۱۰-۳ مدولاسیون	۸۹
۳-۱-۱۰-۳ قطعات اپتیکی	۸۹
۴-۱-۱۰-۳ سل نمونه	۹۰
۵-۱-۱۰-۳ آشکارساز	۹۰
۶-۱-۱۰-۳ نرم افزار TLS و پردازش سیگنال	۹۱
۱۱-۳ بهینه سازی شرایط برای اندازه گیری با LI-TLS	۹۲
۱-۱۱-۳ انتخاب طول موج مناسب	۹۲
۲-۱۱-۳ اثر طول مسیر تابش سل	۹۳
۳-۱۱-۳ زمان حالت پایدار اثر ترمال لنز	۹۵
۴-۱۱-۳ اثر درجه حرارت بر تشکیل نقطه ابری	۹۶
۵-۱۱-۳ اثر زمان و سرعت سانتریفوژ	۹۷
۶-۱۱-۳ کاربرد محلول هیدروکسید سدیم و اثر غلظت آن در استخراج	۹۷

۹۸.....	۳-۱۱-۷ اثر غلظت دیتیزون
۹۹.....	۳-۱۱-۸ اثر غلظت تریتون X-114.....
۱۰۰.....	۳-۱۲ مشخصات تجزیه‌ای
۱۰۱.....	۳-۱۳ بررسی مزاحمت‌ها
۱۰۲.....	۳-۱۴ اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی
۱۰۲.....	۳-۱۵ نتیجه‌گیری
۱۰۴.....	۴-۱۶ پیشنهادات
۱۰۵.....	علائم و اختصارات
۱۰۸.....	مراجع و منابع
۱۱۰.....	واژه نامه

- شکل ۱-۱ تصویر یک مایسل که از تجمع ملکول‌های سورفاکتانت به وجود آمده است ۳
- شکل ۱-۲ ساختارهای مختلف تجمع‌های سورفاکتانت‌ها در محلول ۴
- شکل ۱-۳ فرآیند ابری شدن برای سورفاکتانت‌هایی با دانسیته کمتر از آب ۶
- شکل ۱-۴ فرآیند ابری شدن برای سورفاکتانت‌هایی با دانسیته بیشتر از آب ۶
- شکل ۱-۵ دیاگرام فازی معمول برای سورفاکتانت‌های غیر یونی ۷
- شکل ۱-۲ نحوه بوجود آمدن پدیده سرآب ۱۹
- شکل ۲-۲ تغییرات شاخص ضریب شکست با فاصله از سطح زمین ۲۰
- شکل ۲-۳ روش‌های مختلف اسپکترومتری ۲۱
- شکل ۲-۴ سه ناحیه اصلی فرآیند فتوترمال ۲۲
- شکل ۲-۵ طرحی از دستگاه فتوترمال انحرافی ۲۷
- شکل ۲-۶ طرحی از دستگاه فتوترمال پراشی ۲۸
- شکل ۲-۷ طرحی از دستگاه اینترفرومتری فتوترمال ۲۹
- شکل ۲-۸ مکانیسم‌های آسایش در آنالیت بر اثر جذب فتون ۳۰
- شکل ۲-۹ نحوه عملکرد نمونه در اسپکترومتری ترمال لنز ۳۲
- شکل ۲-۱۰ پروفایل گوسی پرتولیزر ۳۳
- شکل ۲-۱۱ اصول تکنیکی پدیده TLS ۳۴
- شکل ۲-۱۲ طرحی از دستگاه TLS ۳۵
- شکل ۲-۱۳ شمای واگرایی حاصل از پدیده ترمال لنز ۳۶
- شکل ۲-۱۴ نحوه آرایش و عملکرد سیستم TLS ۳۷
- شکل ۲-۱۵ تغییرات سیگنال ترمال لنز بر حسب موقعیت سل نمونه (Z_1) ۴۲
- شکل ۲-۱۶ TLS - تک پرتویی ۴۵
- شکل ۲-۱۷ پاسخ زمانی سیگنال TLS توسط اسپلوسکوپ ۴۶
- شکل ۲-۱۸ TLS دوپرتویی ۴۷
- شکل ۲-۱۹ Tunable - TLS ۴۸
- شکل ۲-۲۰ پاسخ آشکارساز به پالس‌های لیزر در غیاب نمونه و در حضور نمونه جاذب ۴۹
- شکل ۲-۲۱ نحوه کاهش شدت لیزر در آشکارساز با زمان در طی فرآیند ترمال لنز و نحوه افزایش سطح مقطع لیزر ۵۰
- شکل ۲-۲۲ خوانش سیگنال‌های TLS بر حسب زمان در طی فرآیند ترمال لنز ۵۳
- شکل ۲-۲۳ روش TLM برای عدسی دارای انحراف آبراهی و عدسی فاقد انحراف آبراهی ۵۴
- شکل ۲-۲۴ روش Compact laser - TLM ۵۴

- شکل ۲-۲۵ سیگنال حاصل از گرادیان ذمایی ۵۸
- شکل ۲-۲۶ تاثیر اثر سورت بر سیگنال ترمال لنز ۶۳
- شکل ۳-۱ فرم‌های تاتومری دیتیزون ۶۹
- شکل ۳-۲ کمپلکس نوع دوم جیوه- دیتیزون ۷۰
- شکل ۳-۳ اثر تغییرات درجه حرارت بر تشکیل نقطه ابری کامل با اندازه‌گیری جذب محلول‌های مشابه در درجه حرارت مختلف ۷۶
- شکل ۳-۴ اثر تغییرات زمان حرارت‌دهی بر تشکیل کمپلکس و راندمان استخراج ۷۷
- شکل ۳-۵ مقایسه طیف جذبی کمپلکس جیوه- دیتیزون و دیتیزون در محیط قلیایی ۷۸
- شکل ۳-۶ مقایسه طیف جذبی کمپلکس جیوه- دیتیزون، در حضور $0.5\% (w/v)$ سود و درغیاب $0.5\% (w/v)$ ۷۹
- شکل ۳-۷ اثر غلظت سود بر راندمان استخراج نقطه ابری ۷۹
- شکل ۳-۸ اثر غلظت تریتون X-114 بر راندمان استخراج ۸۰
- شکل ۳-۹ اثر غلظت دیتیزون بر راندمان استخراج نقطه ابری ۸۱
- شکل ۳-۱۰ اثر pH اتانول حل‌کننده فاز غنی از سورفاکتانت بر پایداری کمپلکس استخراج شده ۸۲
- شکل ۳-۱۱ طرحی از دستگاه TLS ۸۷
- شکل ۳-۱۲ طرح کلی سیستم الکترونیکی TLS ۹۱
- شکل ۳-۱۳ طیف جذبی کمپلکس دیتیزون با جیوه و طیف دیود لیزر ۹۳
- شکل ۳-۱۴ نحوه تاثیر بر گشت سیگنال بر سیگنال ترمال لنز ۹۴
- شکل ۳-۱۵ اثر تغییر طول سل بر نسبت سیگنال برگشتی به سیگنال ترمال لنز ۹۵
- شکل ۳-۱۶ نحوه تغییرات شدت لیزر در آشکارساز در اثر اعمال پالس لیزر ۹۶
- شکل ۳-۱۷ اثر تغییرات درجه حرارت تشکیل نقطه ابری بر راندمان استخراج با روش استخراج نقطه ابری ۹۷
- شکل ۳-۱۸ اثر غلظت سود بر سیگنال ترمال لنز ۹۸
- شکل ۳-۱۹ اثر غلظت دیتیزون بر راندمان استخراج ۹۹
- شکل ۳-۲۰ اثر غلظت تریتون X-114 بر راندمان استخراج و سیگنال ترمال لنز ۱۰۰

جدول ۱-۱	بعضی از خواص محلول‌های آبی سورفاکتانت‌های غیر یونی مورد استفاده در تکنیک استخراج نقطه ابری	۵
جدول ۲-۱	تغییرات دمای نقطه ابری با ساختار و غلظت سورفاکتانت	۸
جدول ۳-۱	بعضی از پارامترهای استخراج برای استخراج نقطه ابری فلزات	۱۱
جدول ۴-۱	مثال‌هایی از کاربردهای نوین تکنیک استخراج نقطه ابری برای استخراج ترکیبات بیوشیمیایی و دارویی	۱۳
جدول ۵-۱	استفاده از تکنیک استخراج نقطه ابری در استخراج و یا پیش تغلیظ ترکیبات آلی محیطی	۱۴
جدول ۱-۲	روش‌های مختلف اسپکترومتری فتوترمال	۲۴
جدول ۲-۲	ثابت زمانی و برخی مشخصه‌های TLS تعدادی از حلال‌ها	۴۳
جدول ۳-۲	مشخصه‌های مهم ترمودینامیکی در TLS برای برخی از ترکیبات	۴۳
جدول ۴-۲	کاربردهای تجزیه‌ای اسپکترومتری ترمال لنز در FIA	۵۵
جدول ۵-۲	کاربردهای تجزیه‌ای اسپکترومتری ترمال لنز در CE	۵۶
جدول ۱-۳	مشخصات تجزیه‌ای اندازه‌گیری جیوه به روش CPE/UV-VIS	۸۳
جدول ۲-۳	نسبت میزان یون‌های اضافه شده به جیوه برای بررسی مزاحمت	۸۵
جدول ۳-۳	اندازه‌گیری جیوه در نمونه‌های آبی	۸۶
جدول ۴-۳	مشخصات تجزیه‌ای اندازه‌گیری جیوه به روش CPE/LI-TLS	۱۰۱
جدول ۵-۳	اندازه‌گیری جیوه در نمونه‌های آبی	۱۰۲

فصل اول

استخراج نقطه ابری

Cloud point extraction

۱-۱ مقدمه

امروزه جداسازی و پیش تغلیظ بر اساس استخراج نقطه ابری (CPE)^۱، یکی از کاربردهای مهم و عملی سورفاکتانت‌ها در شیمی تجزیه می‌باشد [۱]. روش‌های کلاسیک جداسازی و استخراج مایع-مایع معمولاً وقت‌گیر و نیاز به حجم زیادی از حلال خالص و کار زیاد دارند. استخراج نقطه ابری یک تکنیک مناسب در جهت کاهش مصرف حلال، زمان و هزینه استخراج است [۲]. استخراج نقطه ابری در سال ۱۹۷۷ میلادی برای اولین بار توسط واتانابه^۲ و گوتو^۳ [۳-۴] بعنوان یک روش استخراج، جداسازی و پیش تغلیظ بکار برده شده است.

در این روش با استفاده از سورفاکتانت‌های غیر یونی و تغییر شرایط محیطی مثل تغییر دما، فشار، افزودن نمک و ... محیط آزمایشی به دو فاز تبدیل می‌شود. پس از جدا سازی دو فاز، آنالیت پیش تغلیظ شده در فاز غنی از سورفاکتانت توسط روش‌های تجزیه دستگاهی مختلفی اندازه گیری می‌شود. با توجه به اینکه در تکنیک استخراج نقطه ابری سورفاکتانت‌ها نقش اصلی را در فرآیند استخراج و جداسازی دارند لذا این روش بعنوان زیرمجموعه روش‌های استخراج به کمک مایسل^۴ طبقه بندی می‌شود [۵-۶].

سادگی روش، استفاده کم از حلال‌های آلی، سازگاری آن با محیط زیست موجب شده که روش استخراج نقطه ابری در زمینه‌های مختلفی چون محیط زیست، دارویی، غذایی، بیولوژی و ... بطور فزاینده‌ای بکار گرفته شود که چاپ صدها مقاله در این رابطه تأییدی بر آن می‌باشد.

^۱ Cloud point extraction

^۲ Watanabe

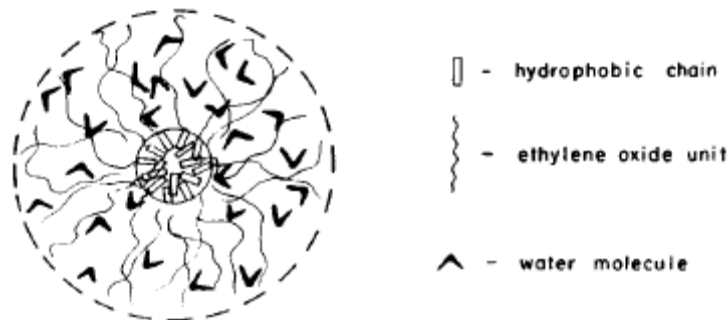
^۳ Goto

^۴ Micelle-mediated extraction

۲-۱ سورفاکتانت‌ها

سورفاکتانت‌ها درشت مولکول‌هایی هستند که دارای بخش‌های آب‌دوست و آب‌گریز در ساختمان خود می‌باشند و بخاطر این خاصیت دوگانه، این مولکول‌ها را ترکیبات اصطلاحاً آمفی‌فیلیک^۱ می‌نامند. سورفاکتانت‌ها عمدتاً اسکلت هیدروکربنی داشته که شامل عوامل مختلف شیمیایی می‌باشد. برحسب اینکه بخش آبدوست سورفاکتانت (سر قطبی) دارای بار مثبت، بار منفی، هم بار مثبت و هم بار منفی و یا بدون بار باشد، سورفاکتانت را بترتیب کاتیونی، آنیونی، آمفوتریک و غیر یونی می‌نامند.

محلول‌های آبی سورفاکتانت‌ها در غلظت‌های پائین بصورت واحدهای تکی، دوتایی و یا چندتایی از مولکول‌های سورفاکتانت می‌باشند. در حالی که در غلظت بالاتر از نقطه غلظت بحرانی مایسلی CMC^۲، تجمع‌های مولکولی متشکل از ۶۰ تا ۱۰۰ مولکول سورفاکتانت تشکیل می‌شوند. این تجمع‌های مولکولی مایسل نامیده می‌شود. شکل ۱-۱ تصویری از یک مایسل را نمایش می‌دهد، که از تجمع مولکول‌های سورفاکتانت بوجود آمده است. [۷]

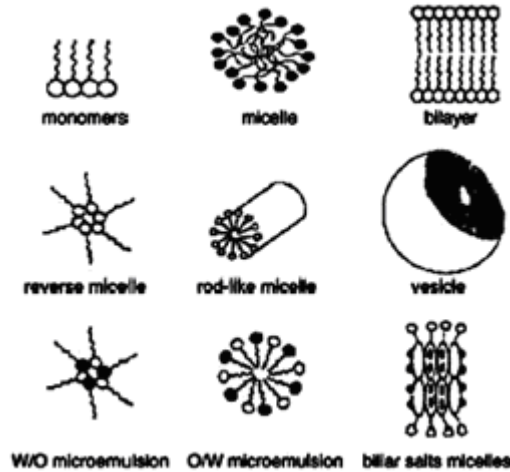


شکل ۱-۱ تصویری یک مایسل که از تجمع مولکول‌های سورفاکتانت به‌وجود آمده است

¹ Amphiphilic

² Critical micelle concentration

مایسل‌ها عمدتاً بصورت کروی هستند ولی برحسب نوع و غلظت سورفاکتانت، حلال و ترکیب احاطه کننده می‌توانند ساختارهای دیگری نیز تشکیل دهند. تعدادی از این ساختارها در شکل ۱-۲ آمده است [۸].



شکل ۱-۲ ساختارهای مختلف تجمع‌های سورفاکتانت‌ها در محلول

از نظر کاربرد تجزیه‌ای، برهمکنش این ساختارها با آنالیت مهم بوده و می‌تواند از نوع الکترواستاتیک، واندروالسی و یا هر دو باشد. سورفاکتانت‌ها از نظر نوع و ساختار بسیار متنوع می‌باشند. در جدول ۱-۱ خواص محلول‌های آبی تعدادی از سورفاکتانت‌های غیریونی از قبیل غلظت بحرانی مایسلی شدن (CMC)، تعداد ملکول‌های سورفاکتانت که مایسل را تشکیل می‌دهند (N)، دمای تشکیل نقطه ابری را آورده شده است.

جدول ۱-۱ بعضی از خواص محلول‌های آبی سورفاکتانت‌های غیر یونی مورد استفاده در تکنیک استخراج نقطه ابری [۷]

surfactant (abbreviation)	cmc, ^b mM	N ^c	cloud point, ^d °C
Triton X-100 (TX-100)	0.17–0.30	120–140	64–65
Triton X-114 (TX-114)	0.20–0.35	–	23–25
PONPE–7.5 ^e	0.085	–	5–20
PONPE–10 ^e	0.07–0.085	100	62–65
C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _{7.5} OH, Igepal CO-630	–	–	48–52
CH ₃ (CH ₂) ₇ (OCH ₂ CH ₂) ₃ OH (C ₈ E ₃)	5.9–7.5	–	10.6
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₁₀ (OCH ₂ CH ₂) ₁₅ OH, Genapol X-150	–	–	–
CH ₃ (CH ₂) ₉ (OCH ₂ CH ₂) ₄ OH (C ₁₀ E ₄)	0.6–0.8	30	19–21
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₁₀ (OCH ₂ CH ₂) ₈ OH, Genapol X-80 (TridecylE ₈)	0.05	–	42
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ (OCH ₂ CH ₂) ₄ OH (C ₁₂ E ₄ ; Brij-30)	0.02–0.06	40	2–7
1:1 C ₁₂ E _{4.2} :C ₁₂ E ₈	–	–	32–38
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ (OCH ₂ CH ₂) ₅ OH (C ₁₂ E ₅)	0.049–0.065	160	23–32
CH ₃ (CH ₂) ₁₃ (OCH ₂ CH ₂) ₆ OH (C ₁₄ E ₆)	0.010	127	35–42
C ₁₆ H ₃₁ (OCH ₂ CH ₂) ₁₀ OH (C ₁₆ E ₁₀ ; Brij-56)	0.0006	–	64–69
C ₁₈ H ₃₅ (OCH ₂ CH ₂) ₁₀ OH (Brij-97)	–	–	85
octyl β-D-thioglucoiside (OTG)	9.0	–	10–20 ^f
octyl β-D-glucoiside (OG)	20.0–25.0	84	2–20 ^g
C ₉ -APSO ₄ ^h	45.0	–	65
Triton X-114–Cibacron Blue affinity surfactant	0.55 ⁱ	–	30–40 ^j
Pluronic L61 (EO ₂ PO ₃₁ EO ₂) ^k	–	–	25
Pluronic P105 (EO ₆₈ PO ₆₉ EO ₃₄) ^k	3.0 ^k	–	–
C ₈ -lecithin ^l	–	500	45

۱-۳ فرآیند استخراج نقطه ابری

محلول حاوی سورفاکتانت غیر یونی در محیط آبی در غلظت‌های بالای CMC تشکیل مایسل داده و محلول مایسلی را تشکیل می‌دهند. این محلول‌های مایسلی در اثر حرارت و افزایش دما و در دمای تشکیل نقطه ابری CPT^۱ به دو فاز تبدیل می‌شوند:

۱- فاز غنی از سورفاکتانت که در اثر تجمع مایسل‌ها ایجاد شده و فاز آب گریز می‌باشد.

۲- فاز آبی که غلظت سورفاکتانت در آن کاهش یافته و به نزدیک نقطه CMC می‌رسد.

فرآیند فوق برگشت پذیر بوده و در اثر سرد کردن محیط، سیستم تک فازی می‌شود. با توجه به آب گریز بودن فاز غنی از سورفاکتانت این فاز بعنوان فاز استخراج کننده جهت استخراج ترکیبات آبگریز از محیط آبی استفاده می‌شود. با در نظر گرفتن اینکه دانسیته سورفاکتانتی که استفاده شده است بیشتر یا کمتر از آب است، لذا پس از جدایی دو فاز در اثر سانتریفوژ کردن ممکن است دو حالت اتفاق بیافتد:

۱- فاز غنی از سورفاکتانت، اگر سورفاکتانت دانسیته کمتر از آب داشته باشد در بالای لوله جمع می‌شود.

فرآیند ذکر شده در شکل ۱-۳ نمایش داده شده است.

^۱ Cloud-point temperature



شکل ۳-۱ فرآیند ابری شدن برای سورفاکتانت‌هایی با دانسیته کمتر از آب

۲- فاز غنی از سورفاکتانت، اگر سورفاکتانت دانسیته بیشتر از آب داشته باشد در ته لوله جمع می‌شود. فرآیند ذکر شده در شکل ۴-۱ نمایش داده شده است.



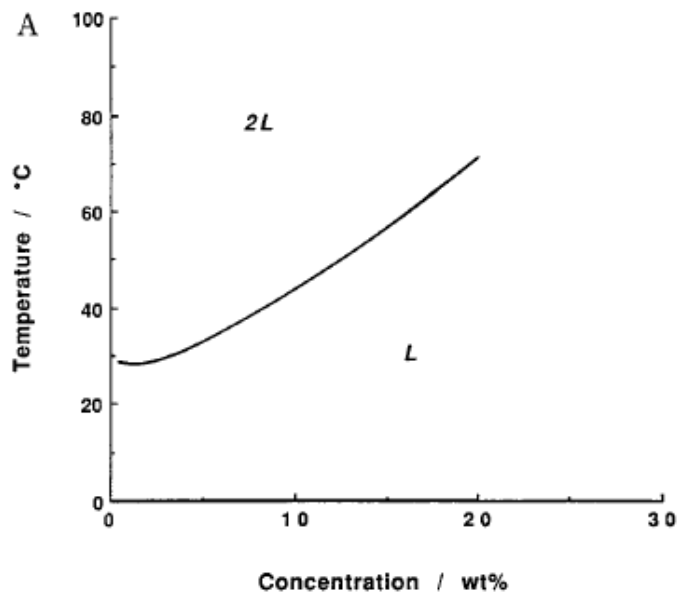
شکل ۴-۱ فرآیند ابری شدن برای سورفاکتانت‌هایی با دانسیته بیشتر از آب

استخراج آنالیت بفرم آب‌گریز توسط تجمع‌های مایسلی براحتی صورت می‌پذیرد، در صورتی که استخراج آنالیت بفرم آب‌دوست و یا یونی نیازمند یک مرحله مقدماتی جهت تبدیل آنالیت آب‌دوست و یا یونی بصورت فرم آب‌گریز می‌باشد. برای پیش‌تغلیظ و استخراج یون‌های فلزی توسط تکنیک استخراج نقطه ابری ابتدا یون‌های موجود را با یک عامل کمپلکس‌کننده ترکیب کرده و سپس کمپلکس حاصله به صورت زوج یون توسط فاز مایسلی استخراج می‌شود.

۱-۴ جدایی فاز در سیستم‌های مایسلی حاوی سورفاکتانت‌های غیر یونی

افزایش غلظت سورفاکتانت در محلول‌های آبی حاوی سورفاکتانت تا غلظت بالای غلظت بحرانی مایسل (CMC) منجر به تشکیل تجمعات مایسلی ملکول‌های سورفاکتانت می‌گردد. با افزایش دما در اثر به هم پیوستن تجمعات مایسلی محلول کدر می‌شود که اصطلاحاً گفته می‌شود محلول ابری شده است. دمایی که در آن دما ابری شدن محلول اتفاق می‌افتد به دمای ابری شدن موسوم است [۹-۱۰]. ابری شدن محلول ناشی از دو فازی شدن محلول بوده و برای هر سورفاکتانتی در دمای مشخصی اتفاق می‌افتد. فرآیند ابری شدن یک فرآیند برگشت پذیر است [۱۱].

دمای نقطه ابری تابعی از غلظت سورفاکتانت می‌باشد لذا می‌توان نمودار دما نسبت به غلظت سورفاکتانت را برای سورفاکتانت‌های مختلف بدست آورد که به دیاگرام فازی موسوم است. یک نوع دیاگرام فازی معمول برای سورفاکتانت‌های غیر یونی در شکل ۱-۵ مشاهده می‌شود. [۷]



شکل ۱-۵ دیاگرام فازی معمول برای سورفاکتانت‌های غیر یونی، L: تک فازی، 2L: دو فازی

همانطور که در شکل ۱-۵ دیده می‌شود، در بالاتر از دمای ابری شدن محلول آبی سورفاکتانت دو فاز می‌شود و در پایینتر از این دما بصورت یک فاز است.

دمای نقطه ابری در سورفاکتانت‌های غیر یونی تابع ساختار سورفاکتانت می‌باشد به طوری که در سورفاکتانت‌های پلی اکسی اتیلن، دمای نقطه ابری با افزایش قسمت اکسی اتیلن و یا کاهش قسمت هیدروکربنی افزایش می‌یابد. جدول ۱-۲ تغییرات دمای نقطه ابری را با ساختار و غلظت سورفاکتانت نشان می‌دهد [۱۲].

از طرف دیگر دمای نقطه ابری سورفاکتانت‌های غیر یونی در اثر حضور ترکیباتی چون نمک‌ها، الکل‌ها، پلیمرها، افزودنی‌های آلی، سایر سورفاکتانت‌ها و ... نیز می‌تواند تغییر نماید. بعنوان مثال افزایش الکترولیت‌هایی مثل سولفات، کلرید، کربنات بواسطه اثر Salting out دمای نقطه ابری را کاهش می‌دهند و الکترولیت‌هایی مثل نترات، تیوسیانات و یدید باعث افزایش دمای نقطه ابری بواسطه اثر Salting in می‌شوند [۱۳-۱۴].

جدول ۱-۲ تغییرات دمای نقطه ابری با ساختار و غلظت سورفاکتانت

Surfactant	Concentration (%)	Cloud point (°C)
Triton X-100	0.25	64
	7.0	65
	33.0	76
PONPE 7.5	0.12	1
	5.0	6
	20.0	25
C ₉ E ₃ (E=oxyethylene)	3.0	46.9
	20	44.8
C ₁₄ E ₇ (E=oxyethylene)	1	57.7
	5	58.6