



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

اندازه گیری مقادیر کم مس با لیگاند سالوفن به عنوان عامل کمپلکس دهنده و
با استفاده از میکرواستخراج مایع - مایع پخشی - اسپکترومتری جذب اتمی
شعله ای

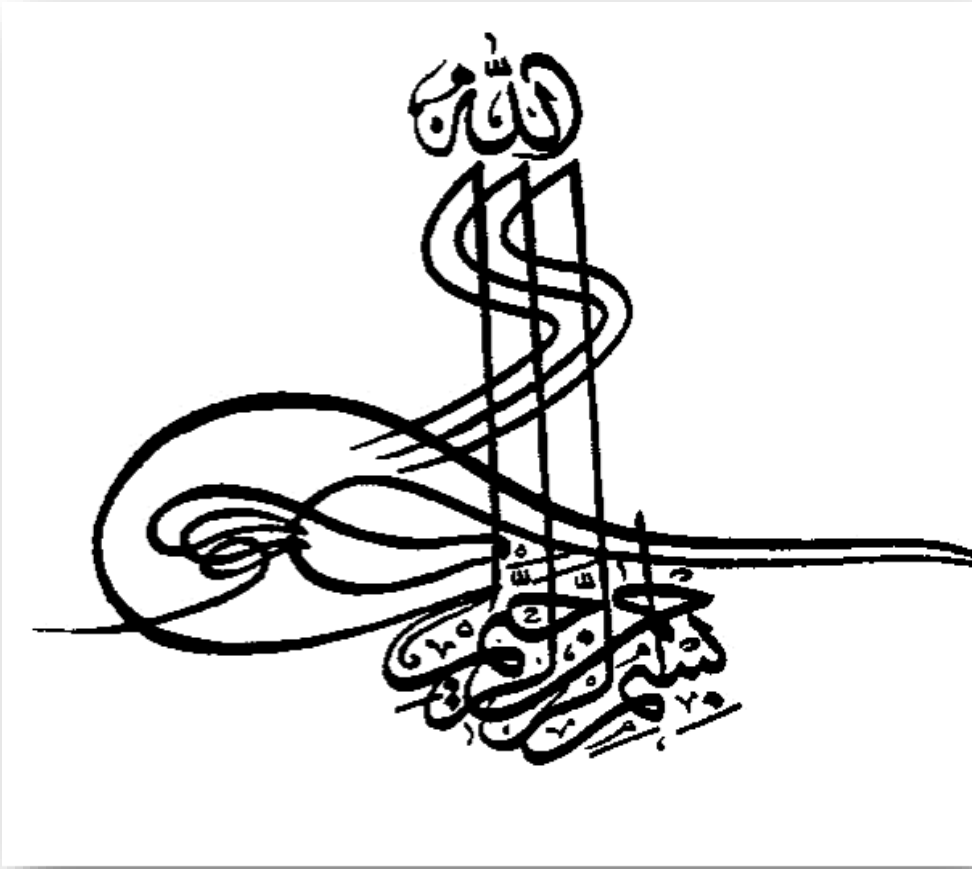
حسن شریعتی ایوری

اساتید راهنما:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

دکتر منصور عرب چم جنگلی

بهمن ۱۳۹۰





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

اندازه گیری مقادیر کم مس با لیگاند سالوفن به عنوان عامل کمپلکس دهنده و با استفاده از میکرواستخراج مایع- مایع پخشی- اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای

دانشجو:

حسن شریعتی ایوری

اساتید راهنما:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

دکتر منصور عرب چم جنگلی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۰

دانشجو تأیید می‌نماید که مطالب مندرج در این پایان نامه نتیجه تحقیقات خودش می‌باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

کلیه حقوق مادی مرتبت از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد.

زمستان ۱۳۹۰

مقالات مستخرج از این پایان نامه:

۱- اندازه گیری مقادیر کم مس با لیگاند NAPdien به عنوان عامل کمپلکس دهنده و با استفاده از میکرواستخراج مایع - مایع پخشی - اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای، هجدهمین سمینار شیمی تجزیه ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان - زاهدان، اردیبهشت ۱۳۹۰.

۲- اندازه گیری مقادیر کم مس با لیگاند سالوفن به عنوان عامل کمپلکس دهنده و با استفاده از میکرواستخراج مایع - مایع پخشی - اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای، پانزدهمین کنگره شیمی ایران، دانشگاه ابوعلی سینا- همدان، شهریور ۱۳۹۰.

تقدیم به:

دست‌های زحمتکش

پدرم

و

محبت‌های بی‌دریغ مادرم

تقدیر و تشکر

حمد و سپاس پروردگاریت را که لطف و کرم بی‌کرانش اینجانب را نیز در برگرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در کسره علم و معرفت بردارم و میسر گشت تا از مزنده دانش و تجربه بزرگان و نیک اندیشان خوشه‌چینی کرده باشم. شاکرم که به من فرصتی داد تا از محضر اساتید بزرگوار بهره‌گیرم و گامی هر چند کوچک در کسره بیکران علم و معرفت بردارم.

از جناب آقای دکتر قد معلی باقریان دہتی و دکتر منصور عرب چم جنجلی اساتید را به‌نامی فریخته و بزرگوارم که اولین روشنی، بخش و راه‌نمای این راه بودند و بدون راهنمایی ارزنده ایشان، به پایان رساندن این تحقیق ممکن نبود کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم. همچنین از آقای دکتر کوردزی که در انجام این پایان‌نامه کمال بھکاری را باینده داشته‌اند تشکر و قدردانی می‌کنم. از اساتید و دانشجویان معدنی جناب آقای دکتر بهرامیان و خانم گل محمد پور که در ساخت لیگند مورد استفاده در این پایان‌نامه باینده بھکاری نمودند تشکر و قدردانی می‌کنم. از تمام اساتیدی که در دوران تحصیل در مقطع کارشناسی و کارشناسی ارشد به نحوی افتخار نگردید در محضرشان را داشتم کمال تشکر را دارم. از کارکنان محترم دانشکده شیمی آقای مهندس کلی، خانم مهندس برنجی، آقای مؤمنی و همچنین خانم جعفری که بھکاری‌های صمیمانه‌ای را با اینجانب داشته‌اند تشکر می‌نمایم. از خانواده بزرگوارم که علی‌رغم مشکلات فراوان همیشه به‌راه من بودند و مرا تحمل نمودند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

در پایان از دوستان عزیزم آقایان محمد نوری، جانفزا، امیدیان، خوجمی، گلپایگانی، ندرانی، سید مادی نوری، الهی، عامری، پویان، قوچانی مقدم، دانشی‌نژاد، رحمانیان، صاری‌خانی، اکبرزاده، سالاری‌نژاد و تمام دانشجویان کارشناسی ارشد و رودی ۸۸ که مایه دلگرمی من بوده و تحمل زحمات زیادی شدند نهایت سپاسگزاری را داشته‌باشم، و برای آنها بهترین‌ها را آرزوی کنم.

حسن شیرینی یوری

تعهد نامه

اینجانب حسن شریعتی ایوری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه اندازه گیری مقادیر کم مس با لیگاند سالوفن به عنوان عامل کمپلکس دهنده و با استفاده از میکرواستخراج مایع- مایع پخشی- اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای تحت راهنمایی دکتر قدمعلی باقریان دهقی و دکتر منصور عرب چم جنگلی متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد

چکیده فارسی

در این پایان نامه یک تکنیک میکرواستخراج ساده و مؤثر برای تعیین مقادیر بسیار کم مس در نمونه‌های آبی تحت عنوان میکرواستخراج مایع-مایع پراکنده شده (DLLME) همراه با اندازه‌گیری به روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله (FAAS) ارائه شده است.

در این روش تزریق مخلوط همگن استون (حلال آلی پخش کننده) و کلروفرم (حلال آلی استخراج کننده) به نمونه آبی حاوی مس و عامل کمپلکس دهنده (سالوفن) سبب تشکیل یک محلول کدر یا ابری (آب، استون، کلروفرم) گردید که در این مرحله کمپلکس مس(II)-سالوفن توسط قطرات ریز کلروفرم استخراج می‌شوند. این مخلوط سانتیفریوژ شده و سپس فاز ته‌نشین شده (کلروفرم) جدا و با اتانول رقیق شد و جهت آنالیز به داخل شعله جذب اتمی اسپری گردید. متغیرهای مؤثر بر روی فرایند استخراج بهینه گردید. تحت شرایط بهینه، فاکتور غنی سازی ۴۸ برای حجم ۱۰ میلی لیتر نمونه آبی به دست آمد. منحنی کالیبراسیون در دامنه ۱۲۰-۳۰ میکروگرم در لیتر از یون مس خطی است. حد تشخیص روش ۰/۶ میکروگرم بر لیتر مس(II) بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه‌گیری تکراری از نمونه مس با غلظت ۵/۰، ۲۰ و ۵۰ میکروگرم در لیتر به ترتیب ۴/۱، ۱/۴۸ و ۱/۸ درصد بدست آمد. تاثیر سایر گونه‌های مزاحم مورد بررسی قرار گرفت. روش پیشنهاد شده برای آنالیز نمونه‌های آبی مختلف و یک نمونه برنج با صحت خوبی بکاربرده شد.

کلمات کلیدی: اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای، میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، سالوفن، مس(II).

فهرست مطالب

فصل اول :	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ تاریخچه	۲
۳-۱ خواص مس	۳
۴-۱ موارد کاربردی مس	۴
۵-۱ اثرات مس	۵
۱-۵-۱ اثرات بیولوژیکی مس	۵
۲-۵-۱ اثرات محیطی مس	۵
۶-۱ کارهای انجام شده به روش DLLME بر روی مس	۶
فصل دوم :	۱۲
۱-مقدمه‌ای بر روش‌های آماده‌سازی نمونه	۱۳
۲- استخراج	۱۴
۳- استخراج آنالیتها از فاز محلول	۱۴
۱-۳-۱ روش‌های ماکرواستخراج با فاز مایع	۱۵
۱-۱-۳-۱-۱ استخراج مایع-مایع	۱۵
۲-۱-۳-۱-۲ استخراج با تزریق جریانی	۱۶
۲-۲-۳-۱-۲ روش‌های میکرواستخراج با فاز مایع (LPME)	۱۷
۱-۲-۳-۱-۲ میکرواستخراج قطره تنها (SD-LPME)	۱۸
۱-۲-۳-۱-۲-۱ مزایای میکرواستخراج با قطره	۱۹
۲-۱-۲-۳-۱-۲ عیب میکرواستخراج با قطره	۱۹
۳-۱-۲-۳-۱-۲ انواع روش‌های میکرواستخراج با قطره:	۲۰
۲-۲-۳-۱-۲ میکرواستخراج با فاز مایع به وسیله فیبر توخالی	۲۴
۳-۲-۳-۱-۲ میکرو استخراج مایع مایع پخشی	۲۶
۱-۳-۲-۳-۱ اصول میکرواستخراج مایع-مایع پخشی	۲۶
۲-۳-۲-۳-۱ روابط تئوری میکرواستخراج مایع-مایع پخشی	۲۸
۳-۳-۲-۳-۱ ویژگی‌های حلال استخراج کننده و پخش کننده	۳۰
۴-۳-۲-۳-۱ نمونه‌های قابل استخراج به روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی	۳۱
۵-۳-۲-۳-۱ سازگاری روش با تکنیک‌های دستگاهی	۳۱
۶-۳-۲-۳-۱ مقایسه روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با روش‌های مشابه	۳۲

۳۴	فصل سوم :
۳۵	۱-۳ مقدمه
۳۶	۲-۳ بخش تجربی
۳۶	۱-۲-۳ محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیه آنها
۳۷	۲-۲-۳ روش سنتز لیگاند سالوفن
۳۹	۳-۲-۳ دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده
۴۰	۴-۲-۳ طیف جذبی
۴۲	۶-۲-۳ مطالعات اولیه برای بررسی سیستم استخراج
۴۳	۵-۲-۳ روش انجام کار در میکرو استخراج مایع-مایع پخشی
۴۴	۷-۲-۳ بررسی و بهینه سازی متغیرهای مؤثر در حساسیت واکنش
۴۵	۱-۷-۲-۳ بررسی اثر pH فاز آبی در میزان استخراج
۴۸	۲-۷-۲-۳ بررسی اثر حجم بافر
۵۰	۳-۷-۲-۳ بررسی اثر غلظت سالوفن
۵۲	۴-۷-۲-۳ بررسی نوع حلال استخراج کننده بر راندمان استخراج
۵۴	۵-۷-۲-۳ بررسی حجم حلال استخراج کننده
۵۸	۶-۷-۲-۳ بررسی نوع حلال پخش کننده
۵۹	۷-۷-۲-۳ بررسی حجم حلال پخش کننده
۶۱	۸-۷-۲-۳ بررسی زمان استخراج
۶۳	۹-۷-۲-۳ بررسی اثر نمک (قدرت یونی) بر راندمان استخراج
۶۵	۱۰-۷-۲-۳ بررسی اثر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج
۶۸	۸-۲-۳ بررسی اثر مزاحمت‌های کاتیونی و آنیونی بر میزان استخراج
۷۰	۹-۲-۳ شرایط بهینه
۷۰	۱۰-۲-۳ رسم منحنی کالیبراسیون
۷۲	۳-۳ روش کار پیشنهادی برای انجام میکرواستخراج مایع-مایع پخشی
۷۳	۴-۳ ارقام شایستگی روش
۷۷	۵-۳ اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی
۸۰	فصل چهارم:
۸۱	۴- بحث و نتیجه گیری
۸۱	۱-۴ سیستم شیمیایی مورد استفاده
۸۲	۱-۴ ارقام شایستگی روش
۸۲	۲-۴ مقایسه روش پیشنهادی با برخی روشهای موجود
۸۳	۳-۴ نتیجه گیری

۸۴ ۴-۴ آینده نگری
۸۶ مراجع

فهرست شکل ها و تصاویر

- شکل ۲-۱ میکرواستخراج قطره تنها. ۱۹
- شکل ۲-۲ میکرواستخراج سه فازی ۲۳
- شکل ۲-۳ میکرو استخراج جریان پیوسته ۲۴
- شکل ۲-۴ میکرواستخراج مایع-مایع پخشی ۲۷
- شکل ۳-۱ مراحل مختلف میکرواستخراج مایع-مایع پخشی ۳۵
- شکل ۳-۲ طیف FT-IR لیگاند سالوفن با قرص KBr ۳۸
- شکل ۳-۳ الف- طیف جذبی کمپلکس سالوفن مس (II) و ب- طیف جذبی لیگاند سالوفن ۴۱
- شکل ۳-۴ بررسی اثر زمان بر کامل شدن واکنش مس با سالوفن ۴۲
- شکل ۳-۵ نمودار تاثیر pH فاز آبی بر میزان استخراج ۴۷
- شکل ۳-۶ نمودار کالیبراسیون مس در محیط آبی ۴۸
- شکل ۳-۷ بررسی اثر حجم بافر ۵۰
- شکل ۳-۸ نمودار تاثیر غلظت لیگاند ۵۲
- شکل ۳-۹ نمودار تاثیر نوع حلال استخراج کننده بر فرایند استخراج ۵۴
- شکل ۳-۱۰ نمودار تاثیر حجم حلال استخراج کننده بر میزان جذب ۵۶
- شکل ۳-۱۱ بررسی نوع حلال پخش کننده بر فرایند استخراج ۵۹
- شکل ۳-۱۲ نمودار تاثیر حجم حلال پخش کننده ۶۱
- شکل ۳-۱۳ نمودار تاثیر زمان استخراج ۶۳
- شکل ۳-۱۴ بررسی تاثیر قدرت یونی بر فرایند استخراج ۶۵
- شکل ۳-۱۵ بررسی تاثیر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج در غلظت ثابت مس ۶۷
- شکل ۳-۱۶ بررسی تاثیر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج در میکروگرم ثابت مس ۶۸
- شکل ۳-۱۷ منحنی کالیبراسیون خطی ۷۲
- شکل ۳-۱۸ نمودار کالیبراسیون مس (II) بدون پیش تغلیظ ۷۶

فهرست جداول

جدول ۱-۱	خواص عمومی مس	۴
جدول ۱-۲	خطوط رزونانسی مس	۶
جدول ۳-۱	پارامترهای دستگاهی برای اندازه‌گیری جذب مس	۳۹
جدول ۳-۲	نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر میزان استخراج	۴۷
جدول ۳-۳	مقایسه جذب مس در محیط آبی و محیط اتانول-کلروفرم	۴۸
جدول ۳-۴	نتایج حاصل از بررسی اثر حجم بافر	۴۹
جدول ۳-۵	نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت سالوفن	۵۱
جدول ۳-۶	نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده	۵۳
جدول ۳-۷	نتایج حاصل از بررسی حجم حلال استخراج کننده	۵۶
جدول ۳-۸	نتایج حاصل از بررسی اثر نسبت رقیق کننده به استخراج کننده	۵۷
جدول ۳-۹	نتایج حاصل از بررسی نوع حلال پخش کننده	۵۸
جدول ۳-۱۰	نتایج حاصل از بررسی حجم حلال پخش کننده	۶۰
جدول ۳-۱۱	نتایج حاصل از بررسی زمان استخراج	۶۲
جدول ۳-۱۲	نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی	۶۴
جدول ۳-۱۳	نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی در غلظت ثابت	۶۷
جدول ۳-۱۴	نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی در میکروگرم ثابت	۶۸
جدول ۳-۱۵	بررسی مزاحمت یون‌های متفاوت	۶۹
جدول ۳-۱۶	نتایج مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون	۷۱
جدول ۳-۱۷	نتایج مربوط به دقت و صحت روش	۷۴
جدول ۳-۱۸	برخی پارامترهای تجزیه‌ای در اندازه‌گیری مس	۷۶
جدول ۳-۱۹	اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی	۷۸
جدول ۳-۲۰	اندازه‌گیری مس در نمونه برنج	۷۹
جدول ۴-۱	مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش‌های گزارش شده برای تعیین مقدار مس به روش DLLME	۸۳

فصل اول :

**مس و
روش‌های اندازه‌گیری آن**

۱-۱ مقدمه

گسترش صنایع و استفاده روز افزون از فلزات سبب انتشار وسیع آنها در محیط زیست گشته است، به طوری که این فلزات از راههای گوناگون قادر به ورود به زنجیره غذایی و در نهایت سیستم-های بیولوژیکی می‌باشند. افزایش عناصر فلزی بالاخص فلزات واسطه سنگین در محیط زیست حتی در مقادیر بسیار اندک، آثار زیان باری را بر سلامتی انسان‌ها و دیگر جانداران در پی دارد. از این رو شناسایی و اندازه‌گیری این عناصر در جهت کنترل و جلوگیری از افزایش نامطلوب آنها امری ضروری است. در این قسمت از پایان‌نامه با توجه به استخراج و پیش‌تغلیظ کاتیون مس توسط تکنیک میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به بررسی خصوصیات و راههای اندازه‌گیری این کاتیون می‌پردازیم.

۲-۱ تاریخچه

مس قدیمی‌ترین فلزی است که مورد استفاده انسان می‌باشد. چون قدمت مصنوعات مسی کشف شده به سال ۸۷۰۰ قبل از میلاد برمی‌گردد، احتمالاً این فلز قدیمی‌ترین فلز مورد استفاده انسان می‌باشد. مس علاوه بر اینکه در سنگ‌های معدنی گوناگون وجود دارد، به حالت فلزی نیز یافت می‌شود. چون مقدار بسیار زیادی از این فلز در قبرس استخراج می‌شد رومیان آن را Cyprium می‌نامیدند. بعدها این کلمه به فرم ساده‌تر Cuprum درآمد و در نهایت انگلیسی شده و به لغت Copper تبدیل شد. مردمان عصر حجر نواحی مدیترانه، سنگ‌های سرخ محتوی مس که در جزیره قبرس یافت می‌شد را تبدیل به آلات و ابزار گوناگون می‌کردند. مس برای تعدادی از تمدن‌های قدیمی ثبت شده شناخته شده بود و به دلیل فراوانی و قطعات بزرگ مس در طبیعت، تاریخ استفاده از آن حداقل به ۱۰۰۰۰ سال پیش می‌رسد. مصنوعات مصری که از مس و آلیاژ آن با قلع یافت شده تقریباً متعلق به ۳۰۰۰ سال قبل از میلاد می‌باشند. مصریان دریافتند افزودن مقدار کمی قلع به مس، قالب‌گیری مس را آسانتر می‌کند بنابراین آلیاژهای برنزی که در مصر کشف می‌شوند قدمتی همانند مس دارند. در یکی از اهرام یک سامانه لوله‌کشی با مس پیدا شده است که متعلق به ۵۰۰۰ سال

پیش است. استفاده از مس در چین حداقل متعلق به ۳۰۰۰ سال پیش از میلاد بوده و از ۱۲۰۰ سال قبل از میلاد در این کشور برنز مرغوب ساخته شده است.

بعضی از دانشمندان و باستان شناسان عقیده دارند که اولین بار مس در ایران شناخته و بکاربرده شده است از دلایل این دانشمندان رنگ روی ظروف سفالینی است که در تل ابلیس در کرمان بدست آمده و قدمتی برابر ۶۰۰۰ سال دارد [۱].

۱-۳ خواص مس

مس یک عنصر فلزی به رنگ قرمز مایل به قهوه‌ای، دارای جلای فلزی و مقاوم در برابر خوردگی است. مس علاوه بر اینکه در سنگ‌های معدنی گوناگون وجود دارد، به حالت فلزی نیز یافت می‌شود. مس به شکل معدنی در کانی‌هایی مثل آزوریت^۱ و ملاکیت^۲ یافت می‌شود. بیش از دویست نوع کانی مس تا به حال شناخته شده است. ولی کانیهایی که ارزش تجاری دارند بیش از ۱۷ مورد نمی‌باشند. از مهمترین این کانیها می‌توان به مس فلزی (Cu)، کالکوپیریت^۳ (CuFeS₂)، کولین^۴ (CuS)، کالکوزین^۵ (Cu₂S) اشاره نمود. تعدادی از خواص فیزیکی و شیمیایی مس در جدول (۱-۱) ذکر شده است. مس فلزی است هادی، قابل انعطاف، غیرقابل حل در آب، دارای نقطه ذوب ۱۰۸۳°C و نقطه جوش ۲۵۹۵°C می‌باشد. زمانی که در مجاورت هوا قرار می‌گیرد به تدریج شفافیت خود را از دست می‌دهد و سطح آن به مرور زمان با رطوبت هوا ترکیب شده و تشکیل مس کربنات (II) را می‌دهد. فلز مس دارای استفاده‌های تجاری زیادی می‌باشد، مقادیر زیادی از آن به صورت خالص به روش الکتریکی تهیه می‌گردد [۲].

¹Azurite

²Malachite

³Chalcopyrite

⁴Covellite

⁵Chalcocine

جدول ۱- ۱- خواص عمومی مس

Cu	نماد شیمیایی
۲۹	عدد اتمی
۶۳/۵۲۹	وزن اتمی
[Ar],3d ¹⁰ ,4s ¹	آرایش الکترونی
۱۰۸۳	نقطه ذوب (°C)
۲۵۹۵	نقطه جوش (°C)
۵/۹۶	دانسیتته در ۲۰°C (Kg/m ³)
۲	تعداد ایزوتوپهای طبیعی

۴-۱ موارد کاربردی مس

مس برای بیشتر کاربردها بسیار نرم است بنابراین در بسیاری از آلیاژها گنجانده می شود، به عنوان مثال برنج، آلیاژ مس- روی و برنز، آلیاژ قلع - مس است. با توجه به خواص الکتریکی مس، از این فلز به عنوان سیم های مسی، آهنرباهای الکتریکی، جعبه تقسیم ها، کلیدها و تقویت کننده های الکتریکی استفاده می شود. در لامپ های خلاء، لامپ های پرتوکاتیو و مگنترون ها در اجاق های میکروویو از مس به عنوان هدایت کننده امواج برای تشعشعات رادیواکتیو استفاده می شود.

از دیگر کاربردهای مس می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- سیم های مسی، لوله های مسی، دستگیره های درب و سایر وسایل منزل.
- به عنوان جزئی از سکه ها.
- وسایل موسیقی، بخصوص سازهای بادی.
- ترکیباتی مانند محلول فلینگ که در شیمی کاربرد دارد.
- مس سولفات که به عنوان یک قارچ کش و تصفیه کننده آب (برای کنترل جلبک ها در دریاچه های داخلی و استخرها) کاربرد دارد [۳].

۱-۵ اثرات مس

۱-۵-۱ اثرات بیولوژیکی مس

مس برای انسانها و حیوانات تا مقدار ۳-۲ میلی گرم بر کیلوگرم در روز بی خطر است. مقدار بی خطر مس در آب آشامیدنی انسان بر حسب منبع آن متفاوت است اما مرز آن بین ۱/۵ تا ۲ میلی گرم در هر لیتر می باشد. در انسان عملکرد بیولوژیکی مس بستگی به عمل آنزیمی دسته ای خاص از پروتئین های ضروری دارد. مس در فرم یونی مس(II) از طریق دستگاه گوارش و شش ها و در مقادیر پایین تر از طریق پوست جذب می شود و پس از جذب در همه قسمت های بدن بالاخص کبد پخش می شود. وارد شدن مقادیر زیاد نمک مس از طریق خوردن یا آشامیدن سبب ایجاد ضایعات معده و روده ای می گردد و تنفس بخارات آن اختلال در سلامتی را به دنبال دارد. عوارضی نظیر آسیب کبد، اختلالات کلیوی، کم خونی و اثرات گوارشی مانند حالت تهوع، استفراغ و اسهال به صورت بحرانی برای مصرف دزهای بالا (۶ میلی گرم از مس به ازای هر کیلوگرم وزن انسان در یک روز) اتفاق می افتد. دفع مس عمدتاً از طریق صفرا صورت می گیرد و تنها درصد بسیار کمی از مقدار دفع شده در ادرار مشاهده می شود [۴].

۱-۵-۲ اثرات محیطی مس

تماس با یون مس موجب حساسیت و مسمومیت زیاد برای موجودات آبی شده و حتی منجر به مرگ آنها می گردد. آژانس محافظت از محیط زیست^۱ ملاک کیفی آب را برای مس جهت حفاظت از آبزیان ۹/۲ میکروگرم بر لیتر به عنوان سطح حساسیت یا بحرانی در آب شیرین بیان کرده است و در مورد اطلاعات مربوط به مس در نهایت این طور نتیجه گیری می کند که:

۱- فلز مس به مرور می تواند در آبها تحت شرایط محیطی به یون مس تبدیل گردد.

^۱Environmental Protection Agency (EPA)

۲- یون مس برای موجودات آبی بسیار سمی بوده و سبب مرگ آنها می گردد [۴].

۱-۶ کارهای انجام شده به روش DLLME بر روی مس

امروزه روشهای مختلفی برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم مس گزارش شده است. در این روشها، ابتدا مس پیش تغلیظ شده، سپس با روشهای دستگاهی اندازه گیری شده است. از جمله روشهایی که برای پیش تغلیظ مس به کار برده شده می توان به استخراج بر روی فاز جامد [۵]، استخراج نقطه ابری [۶]، شناورسازی و جامد کردن قطره آلی [۷]، روشهای الکتروشیمیایی [۸]، میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و غیره اشاره کرد. در زیر خلاصه ای از کارهای انجام شده به روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی آورده شده است.

مس از جمله فلزاتی است که به وفور و آسانی به روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله ای (FAAS) اندازه گیری می شود و برای اندازه گیری آن در شعله استیلن- هوا هیچ مزاحمتی وجود ندارد. مس دارای یک سری خطوط رزونانسی است که همگی آنها از نقطه نظر تجزیه ای مناسبند (جدول (۱-۲)). لازم به ذکر است که در این جدول غلظت مشخصه، غلظتی از نمونه است که دارای جذب خالص ۱٪ یا جذبی معادل با ۰/۰۰۴۴ باشد [۹].

جدول ۱-۲ خطوط رزونانسی مس

طول موج (nm)	غلظت مشخصه (Lmg^{-1})
۳۲۴/۷	۰/۰۳
۳۲۷/۴	۰/۰۷
۲۲۲/۶	۰/۵
۲۴۹/۲	۵/۲
۲۲۴/۲	۱۰

¹solidified floating organic drop

با انتخاب خط رزونانسی مناسب، حتی غلظت‌های بالاتر مس را می‌توان با دقت بالا و بدون نیاز به رقیق کردن اندازه‌گیری نمود. برای غلظت‌های پایین‌تر مس خط ۳۲۴/۷ با غلظت مشخصه 0.03 Lmg^{-1} مناسب‌تر است.

در یک تحقیق انجام شده توسط فرج زاده و همکارانش در سال ۲۰۰۸ از روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مس استفاده شده است. در این روش از ۸ - هیدروکسی کینولین به عنوان عامل کی‌لیت‌کننده، کلروفرم به عنوان حلال استخراج‌کننده و از متانول به عنوان حلال پخش‌کننده استفاده شده است. در شرایط بهینه حد تشخیص و فاکتور پیش‌تغلیظ به ترتیب ۳ میکروگرم بر لیتر و ۴۸ و انحراف استاندارد نسبی برای ۶ بار تکرار ۵/۱٪ بدست آمده است. همچنین نمودار کالیبراسیون در محدوده ۲۰۰۰-۵۰ میکروگرم بر لیتر خطی بود [۱۰].

در سال ۲۰۰۹ محمدی و همکارانش مس را پس از پیش‌تغلیظ با استفاده از میکرواستخراج مایع - مایع پخشی بدون استفاده از لیگاند (LL-DLLME)^۱، توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله اندازه‌گیری کردند. در این روش از ۱ و ۲ دی‌کلروبنزن به عنوان حلال استخراج‌کننده و از اتانول به عنوان حلال پخش‌کننده استفاده شده است. در شرایط بهینه محدوده خطی ۶۰۰-۱ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۵/۰ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۱/۴٪ بدست آمده است [۱۱].

در سال ۲۰۰۹ آندروچ^۲ و همکارانش مس را پس از پیش‌تغلیظ با استفاده از میکرواستخراج مایع - مایع پخشی بدون استفاده از لیگاند (LL-DLLME)، توسط اسپکتروفتومتری مرئی-ماورابنفش در طول موج ۶۴۰ نانومتر اندازه‌گیری کردند. در این روش از تتراکلریدکربن به عنوان حلال استخراج‌کننده و از متانول به عنوان حلال پخش‌کننده استفاده شده است. در شرایط بهینه

¹ Ligand less dispersive liquid liquid microextraction

²Andruch

محدوده خطی ۹۰-۲۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۵ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۵/۴٪ بدست آمده است [۱۲].

در سال ۲۰۰۹ سیستم تزریق پیوسته مستقیم میکرواستخراج مایع - مایع پخشی جفت شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای به منظور تعیین مس و سرب در نمونه‌های آبی توسط آنتمیدیس^۱ و همکاریانش مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش جریانی از متانول (حلال پخش کننده) حاوی ۲٪ (حجمی/حجمی) زایلن (حلال استخراج کننده) و ۰/۳٪ آمونیوم دی اتیل تیو فسفات (عامل کی لیت کننده) به صورت مستقیم با جریانی از نمونه (فاز آبی) مخلوط شده‌اند و در نتیجه یک محلول ابری ایجاد گردیده است. با این فرایند پیوسته، کمپلکس‌های فلزی تشکیل شده و به درون قطرات ریز حلال استخراج کننده استخراج شده‌اند. قطرات آبگریز حلال آلی به درون یک میکروستون پر شده با تراشه‌های پلی تترا فلئورو اتیلن منتقل گردیده‌اند. برای شستشوی کمی آنالیت‌ها یک بخش ۳۰۰ میکرولیتری ایزوبوتیل متیل کتون مورد استفاده قرار گرفته است. به منظور اندازه‌گیری آنالیت‌های استخراج شده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای استفاده شده است. تمام پارامترهای اساسی سیستم از قبیل نوع حلال استخراج کننده، سرعت جریان حلال پخش کننده و نمونه، زمان استخراج و pH بهینه شده‌اند. تحت شرایط بهینه فاکتور تغلیظ برای مس و سرب به ترتیب ۵۶۰ و ۲۶۵، حد تشخیص و دقت (انحراف استاندارد نسبی) برای مس به ترتیب ۰/۰۴ میکروگرم بر لیتر و ۲/۱٪ و برای سرب ۰/۵۴ میکروگرم بر لیتر و ۱/۹٪ بدست آمده است [۱۳].

کاربرد طراحی آزمایش به منظور بهینه‌سازی روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی جفت شده با کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری روی (II) و مس (II) در آب توسط فرج‌زاده و همکاریانش در سال ۲۰۱۰ بررسی شده است. در این کار، ۸ - هیدروکسی کینولین به عنوان عامل کی لیت کننده و کلروفورم و متانول به ترتیب به عنوان حلال‌های استخراج کننده و

^۱ Antemidies

پخش کننده استفاده شده‌اند. برخی فاکتورهای مؤثر بر کارایی استخراج یون‌های روی و مس شامل نوع و حجم حلال استخراج کننده و پخش کننده، pH محلول نمونه و غلظت عامل کی‌لیت کننده، اثر نمک و زمان واکنش بررسی و بهینه شده‌اند. تحت شرایط بهینه منحنی کالیبراسیون در محدوده ۴۰۰۰ - ۱۰ میکروگرم بر لیتر با حد تشخیص ۳ میکروگرم بر لیتر برای هر دو آنالیت خطی بوده است. انحراف استاندارد نسبی برای ۶ بار اندازه‌گیری تکراری ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر مس و روی به ترتیب ۲/۹٪ و ۵/۷٪ بدست آمده است [۱۴].

در سال ۲۰۱۰، ون^۱ و همکارانش کادمیوم و مس را در نمونه‌های آبی و غذا با استفاده از میکرواستخراج مایع - مایع پخشی و روش اسپکتروفتومتری مرئی-ماورابنفش در طول موج ۴۳۷ نانومتر (برای مس) تعیین کرده‌اند. در این کار از کربن تتراکلرید به عنوان حلال استخراج کننده، اتانول (برای مس) به عنوان حلال پخش کننده و دی‌اتیل دی‌تیوکاربامات به عنوان لیگاند استفاده شده است. فاکتورهای مؤثر بر روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی از قبیل نوع و حجم حلال استخراج کننده و پخش کننده و غلظت عامل کی‌لیت کننده، pH و اثر نمک بهینه شده‌اند. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص برای کادمیوم و مس به ترتیب ۰/۰۱ نانوگرم بر لیتر و ۰/۵ میکروگرم بر لیتر، با فاکتورهای تغلیظ ۳۴۵ و ۱۰ بدست آمده است [۱۵].

در سال ۲۰۱۰، هاشمی و همکارانش مس را پس از پیش تغلیظ با استفاده از میکرواستخراج مایع - مایع پخشی، توسط اسپکترومتری جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه‌گیری کردند. در این کار کربن تتراکلرید به عنوان حلال استخراج کننده، بیس (۲-آمینوبنزیل)-دی تیوگلی اکسیم به عنوان عامل کی‌لیت کننده و استون به عنوان حلال پخش کننده به کار رفته‌اند. در شرایط بهینه فاکتور تغلیظ ۳۱۲، محدوده خطی ۵۰ - ۲ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۰۳ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۳/۳۶٪ بدست آمده است [۱۶].

^۱Wen

در سال ۲۰۱۰، یمینی و همکارانش فلزات سنگین منگنز، کروم، کبالت و مس را بطور همزمان با استفاده از تکنیک سریع میکرواستخراج مایع - مایع پخشی توسط اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی اندازه‌گیری کرده‌اند. در این کار انجام شده از روش تغییر یک متغیر در زمان برای تعیین نوع حلال‌های استخراج‌کننده و پخش‌کننده استفاده شده است. تحت بهترین شرایط استخراج (حلال استخراج‌کننده: ۱۶۰ میکرولیتر آن دکانول، حلال پخش‌کننده: ۲ میلی‌لیتر استون، نسبت عامل کی‌لیت‌کننده (۱-۲-تنویل)-۳و۳و۳-تری فلورواستون^۱) به فلز: ۲۰، pH=۶ و بدون نمک) فاکتور افزایشی از ۵۷ تا ۹۶ بوده است. منحنی‌های کالیبراسیون در محدوده ۲۵۰ - ۰/۵ میکروگرم بر لیتر برای منگنز، ۲۵۰ - ۱/۲۵ میکروگرم بر لیتر برای کروم و کبالت و مس با ضریب همبستگی بهتر از ۰/۹۹۰ خطی بوده‌اند. حد تشخیص‌ها بین ۰/۱ و ۰/۳ میکروگرم بر لیتر بدست آمده‌اند [۱۷].

در سال ۲۰۱۱، شمیرانی و همکارانش مس را پس از پیش تغلیظ با استفاده از میکرواستخراج مایع - مایع پخشی، توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری کردند. در این کار، ۱ - هگزیل - ۳ - متیل ایمیدازولیوم هگزاfluوروفسفات^۲ به عنوان حلال استخراج‌کننده، ۴و۴ بیس دی متیل آمینوتیوبنزنوفنون^۳ به عنوان عامل کی‌لیت‌کننده و متانول به عنوان حلال پخش‌کننده به کار رفته‌اند. در شرایط بهینه فاکتور تغلیظ ۱۳۶/۶، محدوده خطی ۵۰ - ۲ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۴۵ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۳/۴٪ بدست آمده است [۱۸].

در سال ۲۰۱۱ ونگ^۴ و همکارانش مس را پس از پیش تغلیظ با استفاده از میکرواستخراج مایع - مایع پخشی به روش انجماد قطره آلی شناور (DLLME-SFO)، توسط اسپکترومتری جذب اتمی شعله اندازه‌گیری کردند. در این روش از ۸ - هیدروکسی کینولین به عنوان عامل کی‌لیت‌کننده، ۱ - دودکانول به عنوان حلال استخراج‌کننده و از متانول به عنوان حلال پخش‌کننده استفاده شده است.

¹ 1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoracetone

² 1-hexyl-3-methylimidazolium bis (tri fluoromethylsulfonyl)imid

³ 4,4'-bis(dimethylamino)thiobenzophenone

⁴Wang

⁵ dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop

در شرایط بهینه فاکتور تغلیظ ۱۲۲، محدوده خطی ۵۰۰ - ۰/۵ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص ۰/۱ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۳/۹٪ بدست آمده است [۱۹].

در سال ۲۰۱۱، سرشتی و همکارانش از روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی جفت شده با اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی برای تعیین همزمان نیکل، روی، مس و کروم استفاده کرده‌اند. در این تحقیق سدیم دی اتیل دی تیو کاربامات، کربن تتراکلرید و متانول به ترتیب به عنوان عامل کی‌لیت کننده، حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده استفاده شده‌اند. پارامترهای مؤثر در روش میکرواستخراج مایع - مایع پخشی مطالعه شده‌اند تا مؤثرترین پارامترها و برهمکنش‌های آنها مشخص شود. نتایج نشان داده است که غلظت نمک و حجم حلال پخش کننده تأثیری بر کارایی استخراج ندارند. تحت شرایط بهینه محدوده خطی برای مس، نیکل و روی ۱-۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر و برای کروم ۷۵۰ - ۱ میکروگرم بر لیتر بدست آمد. ضریب همبستگی بالاتر از ۰/۹۹۳ می‌باشد و حد تشخیص‌ها در محدوده ۰/۵۵ - ۰/۲۳ میکروگرم بر لیتر و انحراف استانداردهای نسبی در محدوده ۳/۸ - ۲/۱ بدست آمد [۲۰].

فصل دوم :

روش‌های استخراج

با فاز مایع

۱-مقدمه‌ای بر روش‌های آماده‌سازی نمونه

هر روش تجزیه‌ای شامل سه مرحله اساسی است که عبارتند از: آماده‌سازی نمونه، اندازه‌گیری نمونه و پردازش و تفسیر داده‌ها. که مجموعه این مراحل چرخه آنالیز نامیده می‌شوند. با وجود پیشرفت‌های زیادی که طی چند دهه اخیر در تکنیک‌های اندازه‌گیری صورت گرفته است و علی‌رغم وجود ابزارهای بسیار دقیق تجزیه‌ای، یکی از مهمترین مشکلات تجزیه‌گرها عدم امکان ارائه مستقیم نمونه و ماتریکس آن به دستگاه‌های اندازه‌گیری است. به همین خاطر آماده‌سازی نمونه مرحله مهم و ضروری در هر روش تجزیه‌ای است.

اهداف عمومی روش‌های آماده‌سازی نمونه به شرح زیر است:

- تغلیظ نمونه به منظور اندازه‌گیری مقادیر کم و افزایش انتخابگری روش.
 - حذف مزاحمت‌های ناشی از ماتریکس نمونه در مراحل جداسازی و شناسایی نمونه و در نتیجه افزایش انتخابگری.
 - در صورت لزوم تبدیل آنالیت‌ها به فرم مناسب‌تر برای تشخیص و جداسازی بهتر.
 - فراهم کردن یک روش تکرارپذیر و کارآمد که مستقل از تغییرات ماتریکس نمونه باشد.
- مفهوم اساسی روش آماده‌سازی نمونه تبدیل بافت واقعی به نوعی از نمونه است که برای تجزیه مناسب باشد.
- به دلیل اهمیت بالای تکرارپذیری روش، روش‌های تجزیه‌ای خودکار که در آنها اندازه‌گیری نمونه بدون دخالت فرد صورت می‌گیرد به طور روزافزون در حال گسترش است [۲۱]. روش‌های متفاوتی در این زمینه وجود دارد، مهمترین نکات مورد توجه شیمی‌دانان در این فرایندها که کاربردهای زیادی در فرایندهای تجزیه‌ای دارند به قرار زیر می‌باشند:
- استفاده از نمونه‌های اولیه با ابعاد کوچک جهت تجزیه مقادیر بسیار کم.
 - گزینش پذیری بیشتر در استخراج.

- افزایش توانمندی بالقوه جهت خودکار نمودن روش.

- یافتن روش های سازگارتر با محیط زیست با مصرف کمتر مواد آلاینده و حلال های آلی.

۲- استخراج

یکی از اساسی ترین مراحل آماده سازی نمونه که در اکثر روش های تجزیه ای دیده می شود مرحله استخراج است. استخراج منجر به تغلیظ گونه های مورد نظر و جداسازی آنها از بافت نمونه می گردد.

روش هایی از استخراج (نظیر استخراج مایع-مایع) که به طور عمومی در آزمایشگاه ها انجام می شوند معمولاً وقت گیر بوده و نیاز به مقدار زیاد حلال آلی سمی و گران قیمت دارند. بنابراین با محیط زیست سازگار نیستند. توجه به نکاتی همچون کاهش مصرف حلال، خودکار نمودن روش و مینیاتوری نمودن آنها، انجام واکنش ها در محیط زنده و در محل و پیدا کردن روش هایی سازگار با محیط زیست سبب ایجاد تکنیک های غیرکلاسیک گشته است. اگرچه این روش های استخراج به لحاظ اجرایی تا حدی ساده سازی شده اند اما همچنان رقابت در زمینه بهینه نمودن این روش ها ادامه دارد [۲۲].

روش های متفاوتی برای استخراج نمونه های مختلف وجود دارد که در زیر به تکنیک های استخراج بوسیله فاز مایع که موضوع این تحقیق است پرداخته خواهد شد.

۳- استخراج آنالیت ها از فاز محلول

عملکرد روش های استخراج بر اساس تغلیظ گونه و متمرکز کردن آن در یک فاز استوار است. به این صورت که برای به دست آوردن آنالیت از محلول روش مرسوم توزیع و پخش آنالیت داخل حلال غیرقابل امتزاج یا به تله انداختن آنالیت ها روی ستون یا ماتریکس فاز جامد و یا تبخیر نمونه تا حد خشک شدن و شستشوی انتخابی آنالیت ها تا حد خشک شدن می باشد. به طور کلی اگر حداقل یکی از شاخص های فیزیکی یا شیمیایی آنالیت و یا سایر ترکیبات موجود در بافت نمونه متفاوت باشد، می توان آنها را از هم جداسازی کرد.

ساده ترین این روش ها برای ماتریکس های آبی استفاده از قیف جداکننده و استخراج گونه ها به داخل حلال آلی است. از مهمترین معایب این روش مصرف حجم زیاد حلال آلی، چند مرحله ای و وقت گیر بودن آن است.

استخراج با حلال را می توان به صورت فرایند جداسازی یک جزء از یک مخلوط با حل کردن آن در حلالی که ترکیبات دیگر در آن قابل حل نیستند و یا حداقل حلالیت کمتری دارند تعریف نمود.

روش های استخراج با فاز مایع را می توان به دو دسته ی روش های ماکرواستخراج و روش های میکرو یا مینیاتوری استخراج تقسیم کرد [۲۳-۲۴].

۳-۱- روش های ماکرواستخراج با فاز مایع

دو روش معروف و معمول در روش های ماکرواستخراج مایع، استخراج مایع-مایع و روش استخراج با تزریق جریانی می باشد.

۳-۱-۱- استخراج مایع-مایع

استخراج مایع-مایع روشی از جداسازی است که اساس آن توزیع گونه تجزیه شونده بین فاز آبی و حلال غیر قابل امتزاج است. در جریان استخراج ماده مورد نظر که از پیش در یک حلال (معمولا آب) حل شده است به حلال غیراختلاط دیگر (معمولا بنزن، کلروفرم، تتراکلریدکربن، اتر و...) انتقال می یابد. در این روش راندمان استخراج به ضریب توزیع، نسبت حجمی فازها و تعداد دفعات استخراج بستگی دارد. همچنین انتخاب نوع حلال به ماهیت گونه ها وابسته است.

استفاده از استخراج مایع-مایع دامنه گسترده ای پیدا کرد و این روش موفقیت بسیار مناسبی در میان شیوه های مختلف جداسازی بدست آورده است. مهمترین دلایل این امر سادگی در عمل، سرعت اجرا، عدم نیاز به دستگاه های گران قیمت و استفاده از وسایل ساده نظیر قیف جداکننده و

امکان کاربرد آن در مقیاس‌های مقادیر خیلی کم تا زیاد مختلف می‌باشد. از دیگر مزایای این روش می‌توان به تکرارپذیری بالا و قابلیت استفاده از حجم‌های بیشتر نمونه اشاره کرد [۲۵].

دو عامل مهم در استخراج یک جسم از یک فاز به فاز دوم میزان حلالیت و تعادل است. اصلی که استخراج بر آن استوار است این است که همجنس، همجنس را حل می‌کند. به طور مثال از هگزان و سیکلوهگزان برای استخراج هیدروکربن‌های آلیفاتیک و سایر ترکیبات غیرقطبی استفاده می‌شود. هرچه ماده حل شده غیر قطبی تر باشد میزان راندمان استخراج بیشتر است. اگر ماده حل شده باردار باشد، معمولاً بهتر است که به وسیله یون مخالف یک زوج یون تشکیل شود و کمپلکس خنثی حاصل به وسیله یک حلال غیرقطبی استخراج شود [۲۶].

این روش دارای اشکالاتی است که از جمله آنها تشکیل امولسیون و کف در هنگام استخراج و زمان گیر بودن آن می‌باشد.

این روش یک فرایند چند مرحله‌ای است، که این امر آلودگی و از دست رفتن بخشی از نمونه در هر مرحله را به دنبال دارد. همچنین این روش نیاز به حجم بالایی از حلال‌های بسیار خالص و گران قیمت دارد و در نهایت خودکار کردن آن مشکل است [۲۷-۲۸].

۳-۱-۲- استخراج با تزریق جریانی

کوشش‌های اولیه برای مرتفع ساختن بعضی از معایب روش استخراج مایع-مایع منجر به ابداع روشی شد به نام استخراج با تزریق جریانی، این روش به طور مستقل و جداگانه توسط کارلبرگ^۱ و تلاندر^۲ [۲۹] و همچنین برگامین^۳ و همکاران [۳۰] در سال ۱۹۷۸ گزارش شد.

در روش استخراج با تزریق جریانی معمولاً نمونه به داخل جریان حامل تزریق می‌شود. بخش آلی نیز به طور مداوم به داخل جریان تزریق می‌شود. مخلوط این دو فاز از داخل یک ماریپیج عبور

¹ Karlberg

² Thelander

³ Bergamin

کرده و ضمن عبور از مسیر مارپیچ عمل استخراج صورت می گیرد. در مرحله بعد فاز آلی از فاز آبی جدا گردیده و جهت اندازه گیری وارد سل می شود.

از جمله مزیت های روش استخراج با تزریق جریانی نسبت به روش استخراج مایع-مایع می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- کم هزینه بودن

- سرعت بالای استخراج

- کاهش میزان حلال و نمونه مصرفی

اما با این وجود میزان حلال مصرفی جهت هر بار استخراج چند دهیم میلی لیتر است و ضمناً مشکلاتی در اثر جذب ذرات بر روی پنجره های سل در طی استخراج ایجاد می شود [۳۱].

۲-۳- روش های میکرواستخراج با فاز مایع (LPME)^۱

تلاش برای کاهش حجم حلال های آلی مصرفی در روش های استخراج کلاسیک و افزایش در سرعت آنالیز آنها و نگرانی درباره طبیعت خطرناک بسیاری از حلال های متداول موجب شده تا تلاش های زیادی در جهت مینیاتوری نمودن روش های قدیمی صورت گیرد [۳۲-۳۳].

میکرواستخراج به تکنیکی استخراجی گفته می شود که حجم فاز استخراج کننده در مقابل حجم نمونه بسیار کوچک باشد. میکرواستخراج توسط حلال یک روش کامل نیست و فقط جزئی از انالیت جهت تجزیه، استخراج و پیش تغلیظ می گردد. کارایی استخراج با توزیع آنالیت بین بافت نمونه و فاز استخراج کننده تعیین می شود. نیاز اساسی این روش آماده سازی نمونه، استفاده از حلال های آلی (فاز استخراج کننده) است که غیرقابل امتزاج با فاز آبی (محلول حاوی نمونه) بوده تمایل آنالیت به انحلال در فاز استخراج کننده بسیار بیشتر از محلول نمونه باشد. هرچه تمایل گونه به فاز استخراج کننده بیشتر باشد مقدار بیشتری از آن استخراج می شود.

^۱Liquid phase microextraction

در این روش حجم فاز آلی بسیار کمتر از نمونه است. در مواردی از میکرواستخراج که مقدار آنالیت استخراج شده نسبت به مقدار اولیه موجود در نمونه بسیار کم باشد تغییر مهمی در غلظت گونه در طی استخراج حاصل نمی‌شود در این موارد مقدار استخراج مستقل از حجم نمونه می‌باشد. از آنجایی که ماتریکس نمونه و فاز استخراج کننده در طول فرایند استخراج ثابت هستند، درجه توزیع و همچنین درصد آنالیت استخراج شده نیز ثابت خواهد بود و چون توزیع، تابع غلظت آنالیت نیست لذا تعیین کمی نمونه از روی مقدار خالص استخراج شده قابل محاسبه می‌باشد [۳۴].

در زیر به بررسی اجمالی تعدادی از روش‌های میکرواستخراج مایع-مایع می‌پردازیم:

۳-۲-۱ میکرواستخراج قطره تنها^۱ (SD-LPME)

کم کردن حجم حلال‌های آلی در روش استخراج مایع-مایع سبب بوجود آمدن تکنیک‌های جدیدی شد. از جمله‌ی این تکنیک‌ها، میکرواستخراج قطره‌ی تنها می‌باشد. این روش ساده، در سال ۱۹۹۷ برای اولین بار توسط جی‌نات و کنتول^۲ معرفی شده است [۳۵] که طی آن یک قطره‌ی تنها از حلال آلی به داخل فاز آبی منتقل می‌شود که این انتقال طی هم‌زدن آنالیت‌ها در داخل نمونه اتفاق می‌افتد. شکل (۲-۱) نمایی از میکرواستخراج قطره را نشان می‌دهد.

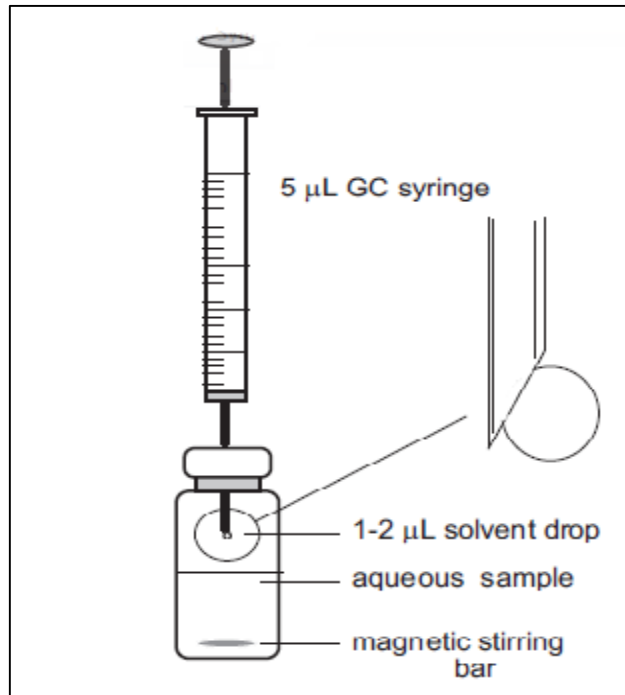
میکرواستخراج قطره‌ی تنها یک روش ساده، ارزان و استفاده از حلال‌های آلی در این روش کمترین مقدار می‌باشد.

میکرواستخراج قطره، یک استخراج کامل نیست مگر در شرایطی که حجم نمونه کم باشد. در این روش تنها جز بسیار کوچکی از آنالیت استخراج می‌شود و در زمینه‌ی ترکیبات آلی بیشتر کاربرد دارد، که برای اولین بار در سال ۲۰۰۳ برای ترکیبات معدنی به کار گرفته شد. زمان رسیدن به تعادل در روش میکرواستخراج با قطره یکی از فاکتورهای مهم در بازده استخراج می‌باشد. جی‌نات و کانتول

¹-single Drop-liquid phase microextraction

² Jeanot and Cantwell

سینتیک روش را مطالعه کردند و دریافتند که در سرعت‌های هم‌زدن بالا زمان رسیدن به تعادل افزایش می‌یابد و نتیجه‌ی آن افزایش بازده استخراج می‌باشد. متوسط زمان تعادل در این روش ۵-۱۰ دقیقه می‌باشد [۳۶].



شکل ۲-۱ میکرواستخراج قطره‌ی تنها [۳۷].

۳-۲-۱-۱ مزایای میکرواستخراج با قطره

- ۱- مقدار نمونه‌ی مورد نیاز مصرفی کم است.
- ۲- ارزان قیمت است.
- ۳- حلال مصرفی ناچیز می‌باشد.
- ۴- حلال‌هایی که استفاده می‌شوند، سمیت کمتری دارند.

۳-۲-۱-۲ عیب میکرواستخراج با قطره

افتادن قطره در اثر هم‌زدن سریع و تشکیل حباب‌های هوا [۳۶]

۳-۲-۱-۳ انواع روش های میکرواستخراج با قطره:

الف- میکرواستخراج قطره‌ی تنها به صورت مستقیم^۱

ب- میکرواستخراج قطره‌ی تنها در فضای فوقانی^۲

ج- میکرواستخراج مایع-مایع-مایع^۳

د- میکرواستخراج با جریان پیوسته^۴

الف- میکرواستخراج قطره تنها به صورت مستقیم

در این روش حلال استخراج کننده آلی به صورت یک قطره غیر قابل امتزاج با آب است که در داخل محلول آبی نمونه قرار می‌گیرد. لیو و داسگوپتا [۳۸] اولین محققانی بودند که سیستم قطره در قطره را گزارش کردند. در این سیستم یک میکرو قطره از حلال آلی غیر قابل امتزاج با آب (۱/۳ میکرولیتر)، در درون یک قطره آبی بزرگتر معلق است. قطره آبی خارجی حاوی آنالیت مورد نظر است و این قطره از یک سمت به داخل محفظه نمونه وارد می‌شود و از سمت دیگر خارج می‌گردد. بعد از اتمام زمان استخراج و تغلیظ گونه، سیگنال جذبی این قطره توسط دتکتور ثبت شده و میزان پاسخ دتکتور نماینده غلظت آنالیت می‌باشد. این روش مزایایی چون امکان خودکار شدن و مصرف کم حلال آلی را دارا می‌باشد.

ب- میکرواستخراج قطره‌ی تنها در فضای فوقانی^۵

میکرواستخراج قطره‌ی تنها در فضای فوقانی برای اولین بار توسط تیس^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۱ گزارش شد [۳۹]. این روش از طریق قطره‌ی آویخته شده در بالای نمونه در فضای فوقانی که معروف به فاز گازی می‌باشد، انجام می‌شود.

^۱ Direct Single drop micro extraction: (Direct- SDME)

^۲ Headspace Single drop micro extraction: (headspace -SDME)

^۳ Liquid-liquid-liquid microextraction: (LLLME)

^۴ Continuouse-flow microextraction: (CFME)

^۵ Headspace Single drop microextraction: (Hs – SDME)

انتقال جرم در فضای فوقانی یک فرآیند سریع است، زیرا ضریب نفوذ در فاز گازی بزرگتر از فاز مایع است (ضریب نفوذ در فاز گازی ده هزار مرتبه بزرگتر از ضریب نفوذ در فاز مایع است) بی‌نظمی در نمونه، انتقال جرم در فاز آبی را بهبود می‌بخشد. بنابراین تعادل ترمودینامیکی بین فاز آبی و بخار سریعاً به وجود می‌آید. سرعت کلی انتقال جرم به وسیله‌ی سرعت هم‌زدن فاز آبی و نفوذ آنالیت در فاز استخراج کننده محدود می‌شود بنابراین انتقال جرم در فاز آبی زمانی که میکرواستخراج و مشتق-سازی در قطره انجام می‌شود به طور واضح مرحله‌ی کند واکنش نیست.

میکرواستخراج با قطره در فضای فوقانی روشی کاملاً تمیز و عاری از ناخالصی برای ترکیبات فرار است، از آنجا که نمونه‌های غیرفرار و ترکیبات با وزن مولکولی بالا سرعت تبخیر شدن کمتری دارند، با این روش نمی‌توان چنین ترکیباتی را استخراج کرد.

برای آنالیت‌های معدنی هم از میکرواستخراج قطره در فضای فوقانی استفاده می‌شود زیرا جنس قطره‌ی استخراجی می‌تواند آبی و هم آلی با نقطه‌ی جوش بالا در فاز استخراج کننده باشد. روش میکرواستخراج با قطره برای استخراج عناصر فلزی، شبه فلزی و آلی فلزی و ترکیبات فرار همچنین برای ماتریکس‌های سازگار با محیط و تمیز استفاده می‌شود.

مزیت میکرواستخراج با فضای فوقانی این است که طی این روش یک استخراج تمیز و عاری از ناخالصی حاصل می‌شود و همچنین جنس قطره، محلول آبی نیز می‌تواند باشد ولی در میکرواستخراج با قطره به صورت مستقیم فاز استخراج کننده نمی‌تواند از فاز آبی باشد. این روش برای آنالیت‌های معدنی با نقطه‌ی جوش بالا می‌تواند استفاده شود، ولی بایستی حلال انتخاب شده سازگاری با دتکتورهای کروماتوگرافی گازی و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا داشته باشد.

چمساز و همکارانش^۲ برای اولین بار در سال ۲۰۰۳ میکرواستخراج قطره در فضای فوقانی را برای تعیین نمونه‌های معدنی از جمله آرسنیک در نمونه‌های آبی استفاده کردند [۴۰].

^۱Theis

^۲ Chamsaz et al

ج- میکرواستخراج با استفاده از سیستم سه فازی

در سال ۱۹۹۹ کنتول و ما^۱، روش میکرواستخراج با فاز مایع مدل قطره را به صورت سیستم سه فازی (معکوس) ابداع کردند [۴۱]. این سیستم برای استخراج و تغلیظ مواد غیر فرار و یا نیمه فرار با پایه اسیدی و قلیایی و آنالیز آنها در سیستم‌های کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و الکتروفورز به کار می‌رود. در این روش ۳۰ میکرولیتر حلال آلی اکتان نرمال به صورت یک لایه آلی در قسمت میانی یک حلقه تفلونی روی محلول آبی حاوی آنالیت به حجم ۱/۶ میلی‌لیتر قرار داده شده و pH محلول آبی بالایی روی ۱۳ تنظیم شده و یک قطره در حد یک میکرولیتر از محلول آبی بافری در pH=۲/۱، توسط میکروسرنج داخل فاز آلی غوطه‌ور می‌گردد. در این سیستم می‌توان از سرعت‌های هم‌زدن بالا به دلیل پایداری قطره استفاده نمود (شکل ۲-۲).

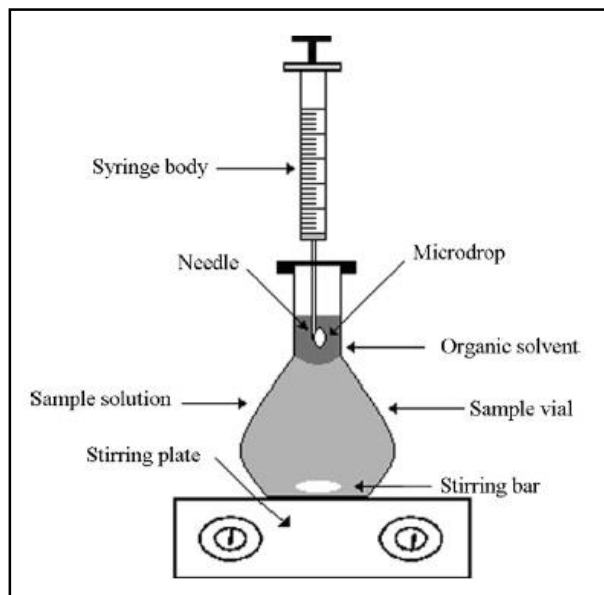
در این مطالعه، به عنوان مثال گونه‌های بازی، ابتدا توسط فاز آلی استخراج می‌شوند و سپس به وسیله استخراج معکوس به طور هم‌زمان به داخل قطره اسیدی کشیده شده و قطره برای اندازه‌گیری به دستگاه تزریق می‌گردد. این تکنیک مزایایی چون پیش تغلیظ بالا در زمان کم را نشان داده است. لی^۲ و همکارانش از روش استخراج سه فازی برای اندازه‌گیری بازهای آروماتیک استفاده نمودند [۴۲]. بازهای آروماتیک از درون ۲ میلی‌لیتر محلول نمونه (فاز دهنده) به داخل فاز آلی فوقانی کشیده می‌شدند و سپس به درون قطره آبی (فاز پذیرنده) آویزان در حلال آلی منتقل گشته و در نهایت قطره آلی به دستگاه اندازه‌گیری تزریق شد.

علاوه بر فاکتور غنی‌سازی نسبتا بالا، این پیکربندی از مزایای متعددی برخوردار است. از جمله پایداری نسبتا خوب قطره که امکان هم‌زدن محلول را فراهم می‌سازد. اما این سیستم دارای چند عیب نیز می‌باشد، از جمله این که محل حلقه باید دقیقا تنظیم شود تا سطح پایینی آن در تماس با سطح

¹ Cantwell and Ma

² Lee

فوقانی نمونه قرار گیرد. کنترل این شرایط با توجه به این که ظرف بعد از هر بار استخراج شسته می-شود، بسیار مشکل است و می تواند باعث ایجاد خطا شود.



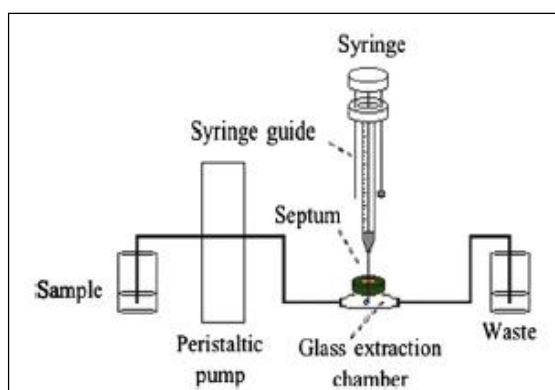
شکل ۲-۲ میکرواستخراج سه فازی [۳۷]

در ادامه توسعه این روش، توسط سرافراز و همکارانش طرح جدیدی ارائه گردید [۴۳-۴۴]. در این طرح جدید، به جای وایال معمولی از یک بالن حجم سنجی ۵ میلی لیتری به عنوان ظرف نمونه استفاده شده است که حلال آلی در قسمت گردنه باریک این بالن روی محلول آبی قرار می گیرد. شکل مخصوص بالن حجم سنجی باعث می شود فصل مشترک بین محلول نمونه و حلال آلی به یک سطح کوچک محدود شود.

هنگامی که محلول ساکن است، قطر این سطح مشترک تقریباً برابر قطر داخلی قسمت باریک گردن بالن است. این سطح در حالتی که محلول هم زده می شود به علت تشکیل گرداب افزایش می یابد. بنابراین فرآیند انتقال جرم و به تبع آن میزان استخراج افزایش می یابد. مزیت دیگر این روش استفاده از وسایل ارزان قیمت و در دسترس است.

د- میکرواستخراج با جریان پیوسته

در روش استخراج با جریان پیوسته که اولین بار لیو و لی^۱ آن را ابداع کردند (شکل ۲-۳)، نمونه آبی توسط یک لوله از جنس پلی اتر-اتر کتون به یک اتاقک شیشه‌ای به حجم ۰/۵ میلی لیتر انتقال یافته و آن را پر می‌کند. از طریق سوزن میکروسرنگ فاز آلی در مسیر نمونه قرار گرفته و اسنخراج شروع می‌شود. پس از گذشت زمان لازم برای استخراج، میکروقطره توسط سرنگ کشیده شده و به دستگاه اندازه‌گیری تزریق می‌شود [۴۵].



شکل ۲-۳ میکرو استخراج جریان پیوسته [۴۶]

۲-۲-۳ میکرواستخراج با فاز مایع به وسیله فیبر توخالی^۲

روش LPME با مدل قطره آویزان دارای مزایای متعددی نظیر فاکتور تغلیظ بالا، سادگی، کم هزینه بودن و مصرف کم حلال آلی است. اما این روش تا حدی طاقت فرساست و به مهارت و تجربه نیاز دارد. پایدار و ثابت نگهداشتن قطره در نوک میکروسرنگ در طول مدت استخراج به وقت و حوصله زیادی نیازمند است.

از این رو برای اولین بار پدرسن-بیژرگارد^۳ و همکارانش روش استخراج به وسیله فیبر توخالی را معرفی نمودند. آنها این روش را برای اولین بار در اندازه‌گیری داروهایی از جمله دیازپام، پرازپام و آمفتامین به کار بردند [۴۷]. این روش در سال‌های اخیر کاربرد فراوان داشته است [۴۸-۴۹].

¹ Liu and Lee

²Hollow fiber liquid – phase microextraction

³ Pedeesen-Bjergaard

فاز استخراج کننده (فاز پذیرنده) در این روش درون حفره‌های یک فیبر متخلخل معمولا از جنس پلی پروپیلن قرار می‌گیرد. فیبر توخالی در داخل محلول نمونه آبی قرار می‌گیرد. لذا فاز استخراج کننده به طور مستقیم در تماس با محلول نمونه قرار ندارد و به عبارت دیگر فیبر نقش محافظ فاز استخراج کننده را دارد. آنالیت‌ها در این روش باید به صورتی درآیند که به سوی فیبر هدایت شده و در ادامه جذب فاز استخراج کننده موجود در مجرای فیبر متخلخل شوند، که این عمل معمولا با تغییر pH فاز دهنده صورت می‌پذیرد. در این روش به دلیل حفاظت فاز گیرنده توسط فیبر، امکان استفاده از سرعت‌های هم‌زدن بالای نمونه وجود دارد. این روش به دلیل آسانی اجرا، بلافاصله مورد توجه قرار گرفت و در نمونه‌های مختلف زیست محیطی و بیولوژیکی به کار برده شد [۵۱-۵۰]. میکرواستخراج با استفاده از فیبر توخالی به شکل‌های متفاوتی اجرا می‌شود. این روش می‌تواند به دو صورت کلی دو فازی و سه فازی انجام شود.

در روش میکرواستخراج با فیبر به صورت دو فازی، فاز پذیرنده (معمولا حلال آلی) علاوه بر این که در داخل حفره‌های فیبر توخالی قرار دارد، درون مجرای فیبر نیز از همان فاز پذیرنده پرمی‌شود. از این روش بیشتر برای استخراج گونه‌های خنثی که حلالیت آنها در یک حلال آلی غیر قابل امتزاج با آب بیشتر از محلول آبی است، استفاده می‌شود.

اگر میکرو استخراج با فیبر به صورت سه فازی انجام گیرد، فاز پذیرنده یک محلول آبی ثانویه است و حلال آلی در حفره‌های فیبر متخلخل قرار می‌گیرد. بنابراین سیستم به صورت سه فازی مایع-مایع در می‌آید. سیستم سه فازی معمولا برای استخراج آنالیت‌های باردار و یونی به کار می‌رود. فیبر توخالی به صورت‌ها و شکل‌های متنوعی از جمله U شکل، شکل میله‌ای، پاکتی و ستاره‌ای و ... ساخته می‌شود. در همه این شکل‌ها سعی می‌شود که سطح موثر تماس فیبر با محلول افزایش یابد، در عین حال حجم داخلی فیبر و در ادامه حجم فاز گیرنده کاهش یابد، تا بدین وسیله میزان استخراج و فاکتور تغلیظ افزایش یابد [۵۲].

۳-۲-۳ میکرو استخراج مایع-مایع پخشی

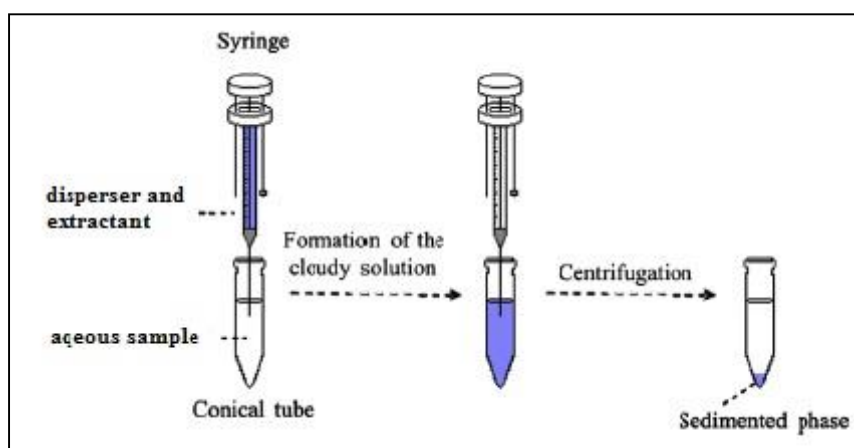
میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، یک روش جداسازی جدید می باشد که برای اولین بار در سال ۲۰۰۶ توسط اسدی در دانشگاه علم و صنعت ایران ارائه گردید. این روش تاکنون جهت جداسازی و اندازه گیری ترکیبات آلاینده آبهای طبیعی مثل ترکیبات ارگانوفسفره و غیره به کار برده شده و نتایج رضایت بخشی از آنالیز این نمونه ها با کروماتوگرافی گازی حاصل شده است. این روش به علت حجم کم حلال آلی استخراج کننده مصرفی، دارای فاکتور تغلیظ بالا بوده و در نتیجه جهت آنالیز مقادیر خیلی کم این ترکیبات در آبها بسیار کارا می باشد [۵۳]. در کار تحقیقاتی حاضر این روش جهت استخراج مس مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است. که در ادامه توضیح بیشتری در مورد این روش آورده می شود.

۳-۲-۳ اصول میکرواستخراج مایع-مایع پخشی

میکرواستخراج مایع-مایع پخشی در واقع شاخه ای از استخراج مایع-مایع معمولی بوده که در جهت کاهش مصرف حلالهای آلی مضر طرح ریزی شده است. مراحل این روش بطور ساده در شکل (۲-۴) نشان داده شده است.

بطور کلی در روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی سه جزء حلال آبی، حلال آلی استخراج کننده و حلال آلی پخش کننده به گونه ای با هم مخلوط می شوند که حلال آلی استخراج کننده بصورت قطرات بسیار ریز در میان لایه های حلال آلی پخش شوند. اندازه این قطرات به حدی است که جرم این قطرات توانایی غلبه بر نیروهای بین مولکولی آب را نداشته و نمی توانند بدون حضور یک نیروی خارجی به یکدیگر متصل شده و ته نشین شوند. البته لازم به ذکر است که نیروهای جاذبه کوچک برهم کنش های مولکولی حلال آب با مولکولهای حلال استخراج کننده آلی نیز در این پایداری سیستم تاثیر گذارند، که مانع از ته نشین شدن حلال استخراج کننده می شوند.

بر اثر پخش حلال آلی استخراج کننده در درون آب، سطح تماس مولکولهای آب و حلال آلی به میزان بسیار زیادی در مقایسه با استخراج مایع-مایع معمولی افزایش می یابد. این امر باعث می شود که زمان لازم برای به تعادل رسیدن گونه استخراج شونده (که یا ذاتا هیدروفوب است و یا به کمک فرایندهای کمپلکس کردن و یا مشتق سازی هیدروفوب شده است) بین آب و حلال آلی کاهش یابد و به حد چند ثانیه می رسد. بطور کلی مراحل انجام استخراج مایع-مایع پخشی بدین شکل می باشد که ابتدا یک محلول همگن از حلال آلی پخش کننده و حلال آلی استخراج کننده با نسبت معینی تهیه می گردد. سپس مقدار مشخصی از این محلول به کمک یک سرنگ به سرعت به درون محلول آبی حاوی آنالیت تزریق می گردد. در نتیجه محلول کدر (ابری) می شود که این کدورت به دلیل پخش ذرات ریز حلال استخراج کننده درون محلول آبی می باشد. این مخلوط تا حد زیادی پایدار می باشد و می تواند ساعت ها به همین حالت باقی بماند. سپس این مخلوط سانتریفوژ می گردد و در نتیجه ذرات حلال استخراج کننده دارای دانسیته بیشتری نسبت به آب می باشند ته نشین می گردند. سپس این فاز ته نشین شده که حاوی آنالیت نیز می باشد، جهت آنالیز با روش های دستگاهی مورد استفاده قرار می گیرد [۵۴].



شکل ۲-۴ میکرواستخراج مایع-مایع پخشی [۵۵]

همانطور که مشاهده می‌شود، اصول کلی توزیع ماده بین دو فاز غیرقابل اختلاط همانند استخراج مایع-مایع معمولی است، با این تفاوت که سطح تماس بسیار افزایش یافته است. در ضمن میزان ضرایب توزیع آنالیت‌ها نیز احتمالاً متفاوت از ضرایب توزیع بین دو حلال آلی و آبی به تنهایی است، زیرا وجود حلال آلی پخش کننده باعث تغییراتی هرچند کوچک در خواص حلال آلی و آبی می‌گردد. بنابراین محیطی جدید برای توزیع گونه بوجود می‌آید. به عبارت دیگر می‌توان لحظه مخلوط شدن دو جسم با یکدیگر را به مانند محلول‌های همگن و تک فاز ناحیه‌ای کوچک در نظر گرفت، که در ابتدا سیستم همگن است و با وارد شدن بیشتر مولکول‌های آب به این سیستم سه جزئی تعادل به هم خورده و در نتیجه سیستم از ناحیه تک فاز وارد ناحیه دو فاز می‌شود.

۲-۳-۲-۳ روابط تئوری میکرواستخراج مایع-مایع پخشی [۵۶]

مقدار ماده استخراج شده در فاز ته‌نشین شده، n_{sed} را می‌توان از روابط ریاضی استخراج مایع-مایع، بدست آورد.

$$n_{tot} = n_{sed} + n_{aq} \quad (1-2)$$

$$n_{sed} = C_0 \cdot V_{aq} - C_{aq} \cdot V_{aq} \quad (2-2)$$

از آنجائیکه ضریب توزیع به صورت غلظت ماده استخراج شده به غلظت آنالیت در فاز آبی پس از تعادل تعریف می‌شود، خواهیم داشت:

$$n_{sed} = C_0 \cdot V_{aq} - \frac{C_{sed}}{K_D} \cdot V_{aq} \quad (3-2)$$

$$n_{sed} = C_{sed} \cdot V_{sed} \quad (4-2)$$

با جایگذاری رابطه (۴-۲) در رابطه (۳-۲) رابطه (۵-۲) بدست می‌آید.

$$n_{sed} = C_o \cdot V_{aq} - \frac{n_{sed}}{V_{sed} \cdot K_D} \cdot V_{aq} \quad (5-2)$$

$$n_{sed} = \frac{K_D \cdot V_{sed} \cdot C_o \cdot V_{aq}}{V_{aq} + K_D \cdot V_{sed}} \quad (6-2)$$

n_{tot} = تعداد کل مولهای آنالیت در نمونه

n_{Sed} = مولهای آنالیت در فاز ته نشین شده

n_{aq} = مولهای آنالیت در فاز آبی پس از تعادل

K_D = ضریب توزیع آنالیت بین فاز ته نشین شده و محلول نمونه

C_{Sed} = غلظت آنالیت استخراج شده در فاز ته نشین شده بر حسب مولار

C_{aq} = غلظت آنالیت در فاز آبی پس از تعادل بر حسب مولار

C_o = غلظت اولیه آنالیت در نمونه بر حسب مولار

V_{aq} = حجم نمونه آبی بر حسب میلی لیتر

V_{Sed} = حجم فاز ته نشین شده بر حسب میلی لیتر

معادله (6-2) نشان می دهد که یک رابطه مستقیم بین غلظت آنالیت در نمونه و تعداد مولهای

آنالیت استخراج شده وجود دارد. این موضوع اساس اندازه گیری کمی را تشکیل می دهد.

فاکتور غنی سازی¹ (EF) در این روش به صورت نسبت غلظت آنالیت در فاز ته نشین شده به

غلظت آنالیت در نمونه است:

$$EF = \frac{C_{sed}}{C_o} \quad (7-2)$$

که غلظت در فاز ته نشین شده از منحنی کالیبراسیون تزریق مستقیم محلول استاندارد آنالیت

در حلال استخراج کننده بدست می آید.

¹Enrichment factor

راندمان استخراج^۱ به صورت درصد کل آنالیت استخراج شده به درون فاز ته نشین شده است که از رابطه (۸-۲) یا (۹-۲) بدست می آید:

$$ER = \frac{n_{sed}}{n_o} \times 100 = \frac{C_{sed} \cdot V_{sed}}{C_o \cdot V_{aq}} \times 100 \quad (۸-۲)$$

$$ER = \left[\frac{V_{sed}}{V_{aq}} \right] EF \times 100 \quad (۹-۲)$$

اگر راندمان استخراج ۱۰۰٪ باشد، در آن صورت فاکتور تغلیظ برابر نسبت حجم فاز آبی به حجم فاز ته نشین شده می باشد.

راندمان نسبی^۲ از رابطه زیر بدست می آید:

$$RR = \frac{C_{founded} - C_{real}}{C_{added}} \times 100 \quad (۱۰-۲)$$

که $C_{founded}$ ، C_{real} و C_{added} به ترتیب غلظت آنالیت بعد از افزودن مقدار مشخص استاندارد در نمونه حقیقی، غلظت آنالیت در نمونه حقیقی و غلظت مقدار معین استاندارد که به نمونه حقیقی اضافه شده است می باشد.

۳-۳-۲-۳ ویژگیهای حلال استخراج کننده و پخش کننده

حلال استخراج کننده می بایست همانند استخراج مایع-مایع معمولی ذاتا حلالی غیرقابل امتزاج با آب بوده و حلالیت آن در آب کم باشد. از طرف دیگر به علت حجم کم حلال استخراج کننده که در این روش استفاده می شود، لازم است تکنیکی به کار برده شود تا بتوان این حجم کم را با سرنگ به راحتی برداشت. بنابراین لازم است از حلال هایی با دانسیته بیشتر از آب نظیر کلروفرم، تتراکلرید کربن، کلروبنزن، دی سولفیدبنزن، تتراکلرواتیلن و غیره استفاده نمود. همانطور که می دانیم حلال های

^۱Extraction recovery

^۲Relative recovery

کلروسولفور ه چین شرایطی را دارا می‌باشند. همچنین لازم است لوله‌های مورد استفاده، در قسمت ته به صورت مخروطی باشند تا برداشتن حلال آلی با یک سرنگ میکرولیتری راحت‌تر باشد. در ضمن این حلال‌ها در مواردی که جهت آنالیز از کروماتوگرافی گازی استفاده می‌گردد، باید شرایطی متناسب با این دستگاه از قبیل سازگاری با ستون و نقطه جوش پایین داشته باشند.

حلال پخش کننده نیز باید دارای قابلیت انحلال، هم در آب و هم در حلال آلی باشد. یعنی با

هردوی این حلال‌ها قابل امتزاج باشد [۵۷].

۳-۲-۳-۴ نمونه‌های قابل استخراج به روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی

بطور کلی امکان استخراج هرگونه هیدروفوبی که در درون محلول آبی وجود داشته باشد، با این روش وجود دارد. در مواردی که قطبیت گونه‌ها و حلالیت آنها در آب کم است، بدون نیاز به واکنش-های ثانویه می‌توان عمل استخراج را انجام داد. ولی در مواردی که حلالیت گونه‌ها در آب نسبتاً بالا باشد و یا نظیر کاتیون‌ها محلول در آب باشند، لازم است به نحوی حلالیت آنها در آب کاهش یابد. به عنوان مثال برای کاتیون‌ها با استفاده از لیگاندهای آلی با هیدروفوبیسیته مناسب کمپلکس‌های کم محلول در آب ایجاد کرده و عمل استخراج انجام می‌گیرد و یا در مورد ترکیباتی مثل فنل‌ها والکل‌ها می‌توان با مشتق سازی آنها بوسیله فرایند استری کردن حلالیت را کاهش داده و عمل استخراج را انجام داد. در مورد پروتئین‌ها و اسیدهای آمینه نیز می‌توان با تنظیم pH در نقطه ایزوالکتریک آنها، عمل استخراج را انجام داد [۵۸].

۳-۲-۳-۵ سازگاری روش با تکنیکهای دستگاهی

این روش به علت ماتریکس بسیار ساده آن، سازگاری مناسبی با اکثر روش‌های دستگاهی دارد. به عنوان مثال در روش‌هایی همچون کروماتوگرافی گازی [۵۹]، کروماتوگرافی مایع [۶۰]، اسپکتروفتومتری مرئی-فرابنفش [۶۱] و اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال [۶۲] می‌توان بطور مستقیم حلال آلی را جهت آنالیز به دستگاه وارد کرد.

در مواردی همچون اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی که حلال های آلی هماهنگی مناسبی با پلازما ندارند، می توان این حجم کم را به راحتی در مدت زمانی کوتاه تبخیر کرد و سپس به کمک اسیدهای معدنی محیط مناسبی را جهت اندازه گیری نمونه فراهم کرد [۲۰]. بنابراین می توان این امیدواری را داشت که در آینده بتوان این روش را با سایر تکنیک های اندازه گیری مثل الکتروفورز، طیف سنجی جرمی و طیف سنجی جرمی جفت شده با پلاسمای نشر القایی جهت اندازه گیری مقادیر خیلی کم بسیاری از ترکیبات مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۲-۳-۶ مقایسه روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی با روش های مشابه

میکرواستخراج مایع-مایع پخشی از جمله زیرگروه های استخراج مایع-مایع متداول می باشد. ولی تا حدود زیادی معایب روش استخراج مایع-مایع معمولی را برطرف می سازد. اساس روش همانند استخراج مایع-مایع بر پایه تمایل نسبی آنالیت بین دو حلال غیرقابل اختلاط با هم می باشد. ولی به علت افزایش سطح تماس بین دو حلال و کاهش حجم حلال آلی مصرفی، معایب این روش را ندارد. این روش دارای شباهت های چندی با برخی از روش های منتج شده از روش استخراج مایع-مایع مثل استخراج مایع-مایع همگن و استخراج نقطه ابری می باشد. در روش استخراج مایع-مایع همگن حلال استخراج کننده و آب به کمک یک ماده سوم، یک سیستم تعادلی همگن را فراهم می کنند که در نتیجه حلال استخراج کننده به طور یکنواخت در درون آب توزیع می گردد، به طوری که حدفاصل مشخصی برای آنها قابل تشخیص نیست. سپس به کمک یک عامل خارجی مانند pH، تغییر دما، تغییر فشار و یا افزودن نمک، سیستم به حالت دو فاز تبدیل می شود. در ضمن دو فاز شدن سیستم، انتقال آنالیت بین آب و حلال آلی انجام می شود [۶۳]. ولی هریک از این سیستم های دوفازی دارای معایبی می باشند. از جمله اینکه در مواردی که pH عامل دو فاز شدن است، در نوع آنالیت و پایداری آن با توجه به غلظت پروتون در محیط محدودیت ایجاد

می‌گردد. در مواردی که تغییر دما باعث دو فاز شدن می‌گردد، تنها آنالیت‌های پایدار مناسب می‌باشند و در مواردی که از افزودن نمک استفاده می‌شود، غلظت‌های بالای نمک در محیط، استفاده از روش‌های دستگاهی جهت آنالیز نمونه را دچار مشکل می‌کند. بنابراین روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی در مقایسه با استخراج مایع-مایع همگن دارای محدودیت‌های کمتری می‌باشد. ولی از لحاظ فاکتور تغلیظ بالا، عدم نیاز به همزدن محلول، سرعت بالای استخراج و استفاده از حجم کم حلال آلی استخراج کننده، این دو روش دارای شباهت‌های زیادی می‌باشند [۶۴].

در مقایسه با تکنیک استخراج نقطه ابری نیز می‌توان برتری‌هایی را مشاهده کرد. به عنوان مثال نیاز به شرایط گرمایی خاص جهت ابری شدن محلول حاوی سورفکتانت، ثابت توزیع کوچک برای برخی گونه‌ها با آبگریزی کمتر و زمان آنالیز طولانی‌تر به علت مراحل گرم کردن و سرد کردن از معایب روش استخراج نقطه ابری می‌باشد. همچنین عدم سازگاری فاز غنی از سورفکتانت با تکنیک‌های آنالیز دستگاهی از جمله کروماتوگرافی گازی از این جمله است. از اینرو در مقایسه با روش استخراج نقطه ابری، تکنیک میکرواستخراج مایع-مایع پخشی تا حدود زیادی این معایب را برطرف می‌سازد. با این وجود تکنیک استخراج نقطه ابری به علت دارا بودن فاکتور تغلیظ بالا و استفاده از سورفکتانت به جای حلال آلی به عنوان فاز استخراج کننده، جزء تکنیک‌های کارا و مناسب آماده‌سازی نمونه می‌باشد [۶۵].

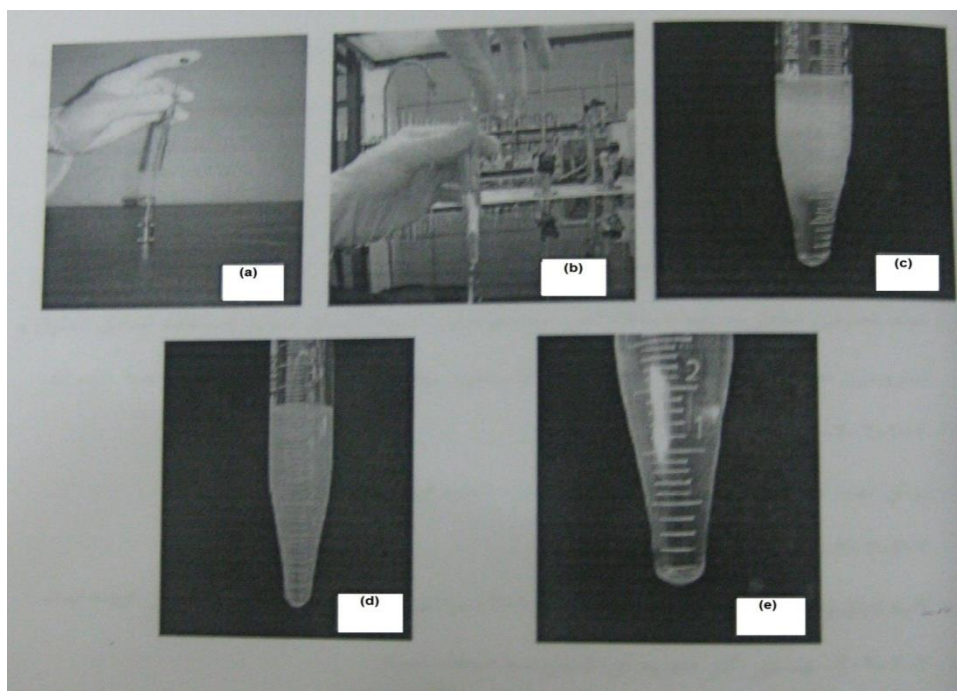
البته لازم به ذکر است که با توجه به آزمایش‌هایی که تا کنون در مورد میکرواستخراج مایع-مایع پخشی انجام گرفته است، این تکنیک نیز دارای معایب چندی می‌باشد. از آن جمله نیاز به حجم بالای حلال پخش کننده (حدود ۰/۵ میلی لیتر حلال به ازای ۵ میلی لیتر نمونه آبی)، وابستگی حجم فاز ته‌نشینی به دمای محیط، محدودیت در انتخاب حلال‌های استخراج کننده به علت شرایط دانسیته و نقطه جوش و وابستگی پارامترهای مختلف جداسازی به یکدیگر را می‌توان ذکر کرد.

فصل سوم :

**پیش تغلیظ و جداسازی مس به روش
میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و تعیین
مقدار آن به روش اسپکتروسکوپی جذب
اتمی شعله‌ای**

۳-۱ مقدمه

میکرواستخراج مایع-مایع پخشی از جمله زیرگروه‌های استخراج مایع-مایع متداول بوده که دارای برتری‌هایی نسبت به آن می‌باشد. از جمله این برتری‌ها می‌توان به مصرف پایین حلال آلی مضر و گران، سرعت بالا و کارکرد آسان و بازده تغلیظ بالا اشاره کرد. مراحل این روش در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل ۳-۱ مراحل مختلف میکرواستخراج مایع-مایع پخشی [۵۳]: a- مخلوط شدن حلال استخراج کننده و پخش کننده قبل از تزریق به نمونه b- تزریق مخلوط به نمونه c- بلافاصله پس از تزریق مخلوط d- چند لحظه پس از پایان تزریق e- بعد از سانتریفیوژ

با توجه به مزایای تکنیک میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME)، هدف این پایان نامه ارزیابی این تکنیک جهت استخراج و پیش‌تغلیظ مس (II) بعد از واکنش با لیگاند N,N-دی‌سالیسیل دی‌ان-۲ و ۱-فنیلن دی‌ایمین^۱ (سالوفن^۲) و اندازه‌گیری آن بوسیله طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای می‌باشد.

^۱N,N'-disalicylidene-1,2-phenylendiimine

^۲Salophen

۲-۳ بخش تجربی

۱-۲-۳ محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیه آنها

برای تهیه محلول‌ها از مواد خالص تجزیه‌ای، تهیه شده از شرکت مرک^۱ استفاده گردید. تمامی محلول‌های آبی، از آب دوبار تقطیر تهیه شد.

محلول مس (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) از انحلال ۰/۶۲۵۰ گرم از نمک مس سولفات ساخت شرکت مرک در آب و به حجم رساندن آن در بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول‌های رقیق‌تر بطور روزانه از رقیق کردن این محلول تا غلظت دلخواه تهیه شدند.

حلال‌های آلی تتراکلریدکربن (CCl_4)، کلروفرم (CHCl_3)، دی‌کلرومتان (CH_2Cl_2)، استون ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) و استونیتریل (CH_3CN) خریداری شده از شرکت مرک که همگی دارای درجه خلوص تجزیه‌ای بودند. همچنین اسیدسولفوریک، اسیدنیتریک، اسیدفسفریک، سود و آب اکسیژنه که در مراحل مختلف مورد استفاده قرار گرفتند از شرکت مرک خریداری شدند. همچنین از اتانول ۹۶٪ ساخت شرکت بیدستان برای رقیق کردن فاز ته‌نشین شده، سنتز و تبلور مجدد لیگاند استفاده شد. برای انجام استخراج محلول همگن استون و کلروفرم تهیه شد. برای این کار ۱۶/۸ میلی لیتر استون با ۱/۲ میلی لیتر کلروفرم مخلوط شد.

محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=۲/۰$ از اختلاط ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول ۰/۲۰ مولار اسید فسفریک و ۵/۰ میلی لیتر محلول سود ۰/۲۰ مولار تهیه شد و تنظیم pH محلول به کمک pH متر انجام شد. سایر بافرهای مورد نیاز از اختلاط حجم‌های معین اسید و باز به شیوه زیر تهیه شد: برای ساخت سایر بافرها ۱۰/۰ میلی لیتر اسید فسفریک به یک بشر منتقل شد و با افزودن محلول سود ۰/۲۰ مولار با استفاده از pH متر، بافر با pH مورد نظر تهیه شد.

^۱Merck

محلول سود ۰/۲۰ مولار از انحلال ۰/۴۰ گرم NaOH جامد ساخت شرکت مرک در بالن ۵۰۰ میلی لیتری تهیه شد و با استاندارد اولیه پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) استاندارد شد.

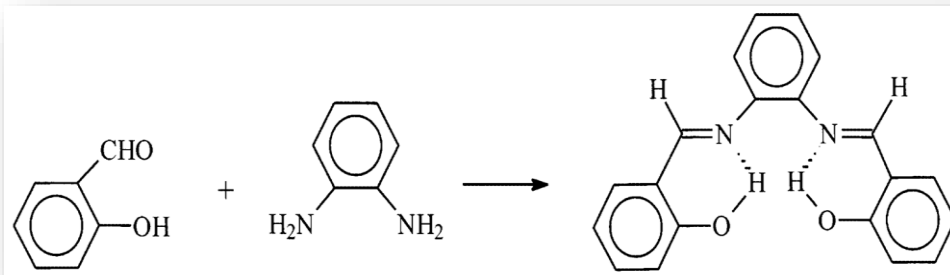
محلول اسید فسفریک ۰/۲۰ مولار نیز از انحلال ۳/۴ میلی لیتر اسید فسفریک ۸۵٪ با دانسیته ۱/۷ گرم بر میلی لیتر ساخت شرکت مرک در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد و با محلول سود استاندارد، استاندارد شد.

محلول‌های ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کاتیون‌ها و آنیون‌ها برای بررسی مزاحمت از نمک‌های نیترات برای تهیه محلول‌های کاتیون‌ها و نمک‌های سدیم یا پتاسیم برای تهیه محلول‌های آنیون‌ها تهیه شد.

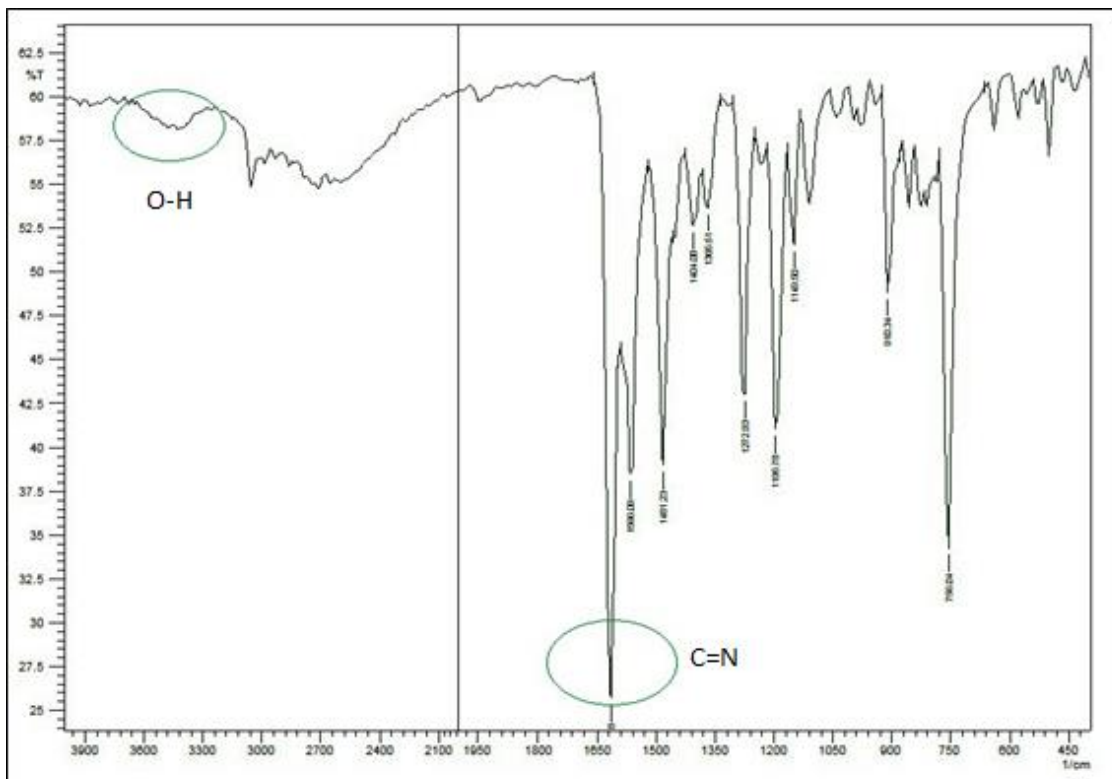
برای تهیه محلول سالوفن ابتدا سالوفن به روش گزارش شده در مرجع [۶۶-۶۷] سنتز شد. از حل کردن ۰/۰۷۹۰ گرم از ترکیب سنتز شده سالوفن در استونیتریل در بالن ۱۰۰ میلی لیتری و به حجم رساندن آن با استونیتریل محلول ۰/۰۱۰ مولار آن تهیه شد و برای انجام آزمایش‌های مختلف به کار گرفته شد.

۲-۲-۳ روش سنتز لیگاند N_2O -دی سالیسیل دی ان-۲-۱-فنیلین دی ایمین (سالوفن)

مقدار ۰/۵۵۰ گرم (۵ میلی مول) ۱-فنیلین دی آمین در ۱۰ میلی لیتر اتانول در یک بالن ۵۰ میلی لیتری حل کرده، سپس مقدار ۱/۲۲ گرم سالیسیل آلدهید (۱۰ میلی مول) به آن اضافه کرده و محلول نارنجی رنگ را به مدت چهار ساعت رفلاکس و پس از سرد شدن تا دمای محیط، محصول جامد به دست آمده را صاف کرده و رسوب نارنجی رنگ حاصل خشک گردید و عمل خالص سازی آن توسط حلال اتانول انجام شد.



نقطه ذوب محصول متبلور شده ۱۶۶-۱۶۳ درجه سانتی‌گراد بدست آمد که با نقطه ذوب گزارش شده تطابق خوبی نشان می‌دهد. همچنین طیف FT-IR ترکیب سنتز شده در شکل (۲-۳) آورده شده است. در این طیف، گروه O-H در ۳۴۰۰-۳۳۰۰ و C=N در ۱۶۱۵ بر سانتی متر مشاهده می‌گردد. همچنین در طیف UV طول موج ماکزیمم جذب (۳۲۳ نانومتر) مشاهده شد که با مقدار گزارش شده در مرجع [۶۷] مطابقت دارد.



شکل ۲-۳ طیف FT-IR لیگاند سالوفن با قرص KBr

۳-۲-۳ دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده

تمامی اندازه‌گیری‌های جذب مس توسط دستگاه طیف‌سنجی^۱ جذب اتمی شعله‌ای شیمادزو مدل AA-670^۲ مجهز به لامپ کاتد توخالی مس و شعله هوا-استیلن انجام شد. پارامترهای دستگاهی مطابق با جدول (۱-۳) تنظیم گردید.

جدول ۳-۱ پارامترهای دستگاهی برای اندازه‌گیری جذب مس

۳۲۴/۸	طول موج (nm)
۶	جریان لامپ (mA)
۰/۲	پهنای شکاف (nm)
۱/۸	سرعت جریان استیلن (L/min)
۸	سرعت جریان هوا (L/min)
۶	ارتفاع شعله (mm)
۱۰	طول شعله (cm)

برای تنظیم pH، از pH متر دیجیتالی متروهم^۳ مدل ۷۴۴ با دقت ۰/۰۱ مجهز به الکتروود ترکیبی شیشه کالومل (۳ مولار) استفاده شد.

برای ثبت طیف جذبی در ناحیه مرئی-ماورابنفش از دستگاه اسپکتروفوتومتر شیمادزو مدل UV-160^۴ با سل کوارتزی ۱/۰ سانتی‌متری استفاده گردید.

برای ثبت طیف FT-IR لیگاند سالوفن از دستگاه اسپکتروفوتومتر پرکین-المر^۵ مدل ۷۸۳ استفاده شد.

برای سانتریفیوژ کردن محلول‌ها از دستگاه سانتریفیوژ ساخت شرکت بنیامین طب مدل ۷۷۶۴۸۸۹۷ استفاده شد.

^۱ Spectrometry

^۲ Shimadzu AA-670

^۳ Metrohm 744

^۴ Shimadzu UV-160

^۵ Perkin-Elmer, model 783

برای برداشتن قطره آلی ته‌نشین شده در ته لوله آزمایش از میکروپیت ساخت شرکت اپندورف-

^۱ مدل Research 100 استفاده شد.

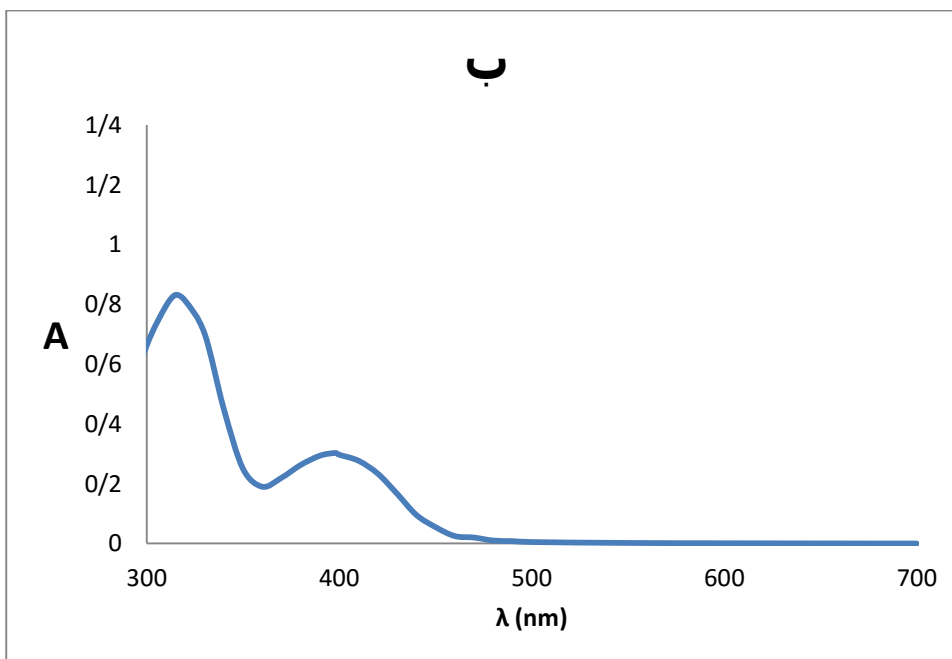
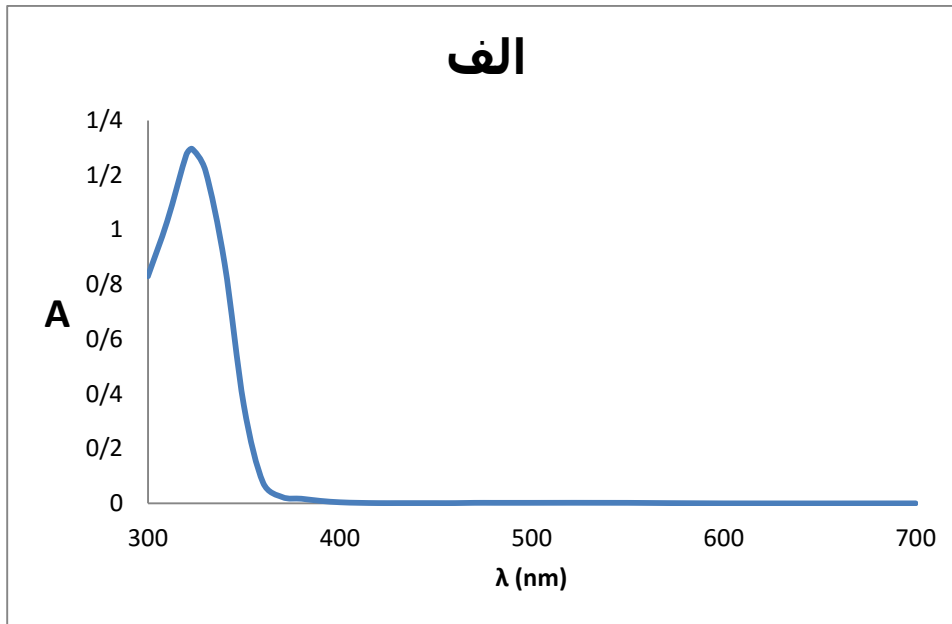
۳-۲-۴- طیف جذبی

به منظور بررسی امکان تشکیل کمپلکس بین مس(II) و سالوفن به صورت زیر عمل شد: در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی لیتر محلول ۱۰۰ میکروگرم برمیلی لیتر مس(II) منتقل شد و پس از افزودن ۰/۵ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی pH=۲/۰ به آن ۲۰۰ میکرولیتر محلول سالوفن ۰/۱۰ مولار افزوده شد و با آب به حجم رسانده شد. پس از ۵ دقیقه طیف جذبی محلول فوق (محلول نمونه) در گستره طول موجی ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر با دستگاه اسپکتروفوتومتر دوپرتویی شیمادزو UV-160 ثبت شد. طیف جذبی در مقابل حلال (آب، بافر و استونیتریل) ثبت شد شکل (۳-۴-ب). طیف جذبی محلول شاهد (طیف لیگاند سالوفن) مثل نمونه ثبت گردید با این تفاوت که به آن محلول مس(II) اضافه نشد (شکل (۳-۴-الف)).

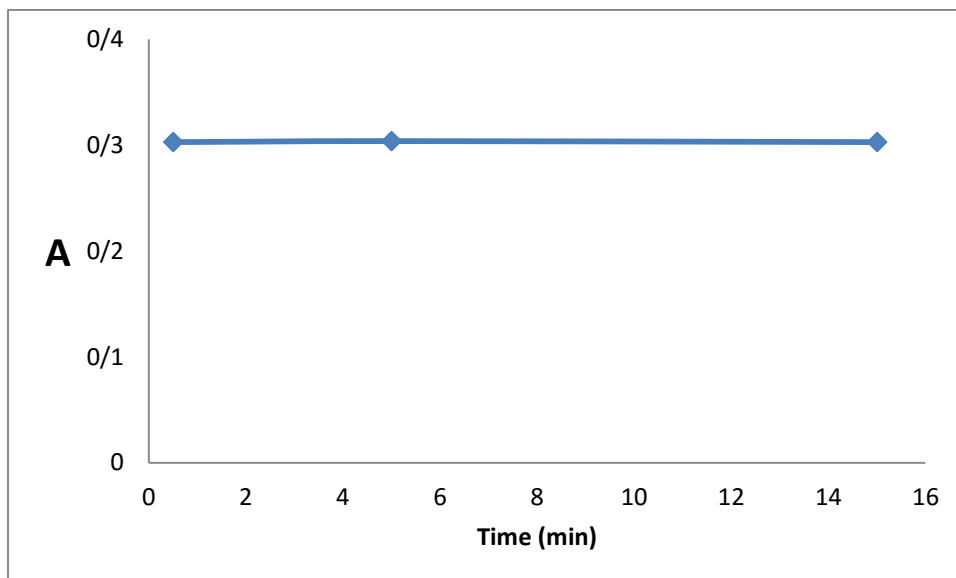
همانطور که در طیف جذبی نمونه مشاهده می‌شود و در مرجع [۶۷] گزارش شده است جذب ماکسیممی که در ۴۰۰/۰ نانومتر در طیف کمپلکس دیده می‌شود ولی در طیف لیگاند دیده نمی‌شود نشان دهنده تشکیل کمپلکس است.

همچنین به منظور بررسی اثر زمان بر روند تشکیل کمپلکس مس با لیگاند سالوفن، جذب محلول نمونه در فاصله زمانی ۱۵-۰/۵ دقیقه پس از آغاز واکنش در طول موج ماکزیمم ۳۹۸/۰ نانومتر ثبت شد و نتایج آن در شکل (۳-۴) آورده شده است. همانطور که شکل (۳-۴) نشان می‌دهد، با افزایش زمان مقدار جذب کمپلکس تغییر محسوسی نمی‌کند و بنابراین زمان تأثیری بر روی تشکیل کمپلکس ندارد.

^۱Eppendorf, model Research 100



شکل ۳-۳ الف- طیف جذبی کمپلکس سالوفن مس (II) و ب- طیف جذبی لیگاند سالوفن
 شرایط: الف- حلال آب، غلظت سالوفن $2/5 \times 10^{-4}$ مولار، بافری شده با بافر فسفاتی در $\text{pH}=2$. ب- حلال آب، غلظت
 مس 5×10^{-5} مولار، غلظت سالوفن $2/5 \times 10^{-4}$ مولار، بافری شده با بافر فسفاتی در $\text{pH}=2$.



شکل ۳-۴ بررسی اثر زمان بر کامل شدن واکنش مس با سالوفن
شرایط: حلال آب، غلظت مس 5×10^{-5} مولار، غلظت سالوفن $2/5 \times 10^{-4}$ مولار، بافری شده با بافر فسفات‌ی در $\text{pH}=2$

۳-۲-۵ مطالعات اولیه برای بررسی سیستم استخراج

برای شروع کار و به منظور بررسی سیستم استخراج و پارامترهای مؤثر بر آن یک سری آزمایشات و مطالعات اولیه انجام گرفت. غلظت لیگاند به گونه‌ای انتخاب شد که چند برابر غلظت فلز باشد. همچنین در چند pH مختلف نوع و حجم حلال استخراج کننده و پخش کننده مورد بررسی قرار گرفت که ۱۱۰ میکرولیتر کلروفرم به عنوان حلال پخش کننده و $1/29$ میلی لیتر استون به عنوان حلال پخش کننده انتخاب شد. همچنین مشخص شد که pH های اسیدی راندمان بهتری نسبت به pH های بازی دارند.

در روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی از یک سیستم سه تایی حلال استخراج کننده، حلال پخش کننده و حلال آبی استفاده می‌شود. حضور این سه حلال در کنار هم ممکن است سبب حل شدن فاز آلی یا همان استخراج کننده در فاز آبی شود. بدین منظور یک سری آزمایش با نسبت‌های مختلف استون به کلروفرم انجام شد. نتایج نشان داد که در سیستم مورد استفاده همیشه به طور ثابت ۵۰ میکرولیتر از کلروفرم در فاز آبی حل می‌شود.

در روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی چون حجم حلال آلی ته‌نشین شده برای خواندن سیگنال دستگاه جذب اتمی کافی نیست و همچنین حلال آلی به تنهایی سبب خاموش کردن شعله دستگاه می‌شود لذا لازم است تا با یک حلال مناسب رقیق شود. برای انتخاب نوع حلال رقیق کننده، حلال‌های مختلف نظیر استون، اتانول و متانول مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که استون باعث افزایش سیگنال شاهد و عدم تکرار پذیری در سیگنال‌ها می‌شود. متانول نیز سبب افزایش سیگنال شاهد شد. به همین دلیل اتانول که سیگنال‌های آن تکرار پذیر و سیگنال شاهد آن پایین بود به عنوان حلال رقیق کننده انتخاب شد و در بقیه مراحل از اتانول جهت رقیق کردن فاز ته‌نشین شده استفاده شد.

۳-۲-۶ روش انجام کار در میکرو استخراج مایع-مایع پخشی

همانطور که در ابتدای این فصل و همچنین در شکل (۳-۱) مشاهده شد، بطور کلی مراحل انجام میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (پراکنده شده) شامل سه مرحله تزریق مخلوط همگن حاوی حلال پخش کننده و استخراج کننده، سانتریفیوژ مخلوط حاوی نمونه و حلال‌های استخراج کننده و پخش کننده و برداشتن قطره آلی حاوی ترکیب استخراج شده و حلال استخراج کننده است. ابتدا محلول همگنی از حلال آلی پخش کننده و حلال آلی استخراج کننده توسط سرنگ به سرعت به نمونه آبی حاوی مس و سالوفن (عامل کمپلکس دهنده) در یک لوله سانتریفیوژ اضافه گردید. در نتیجه محلول کدر یا ابری (حاوی حلال آبی، حلال آلی استخراج کننده، حلال آلی پخش کننده) تشکیل می‌شود که این کدورت به علت پخش ذرات ریز حلال استخراج کننده به درون فاز آبی می‌باشد. این مخلوط تا حدود زیادی پایدار می‌باشد و می‌تواند تا ساعت‌ها به همین حال باقی بماند.

در این مرحله یونهای آنالیت که قبلاً با لیگاند تشکیل کمپلکس داده‌اند به قطرات ریز حلال استخراج کننده وارد می‌شوند. سپس این مخلوط سانتریفیوژ گردید. که در نتیجه قطرات ریز حلال استخراج کننده که دارای دانسیته بیشتری نسبت به آب می‌باشند در انتهای لوله ته‌نشین می‌شوند.

این فاز ته‌نشین شده (که حاوی آنالیت می‌باشد) جدا و سپس رقیق شد و جذب آن با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان سیگنال تجزیه‌ای یا جذب مس در نظر گرفته شد [۶۸].

۳-۲-۷ بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر در حساسیت واکنش

به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حدتشخیص، پارامترهای مختلف شیمیایی و متغیرهای دستگاهی که بر روی حساسیت مؤثرند مورد بررسی قرار گرفتند. برای بهینه‌سازی از روش یک متغیر در یک زمان استفاده شد. در این روش به این صورت عمل می‌شود که تمام متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و متغیری که باید بهینه شود تغییر داده می‌شود تا مقدار بهینه آن مشخص گردد. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

- ۱- pH نمونه
- ۲- بررسی اثر حجم بافر
- ۳- اثر غلظت لیگاند
- ۴- نوع حلال استخراج کننده
- ۵- حجم حلال استخراج کننده
- ۶- نوع حلال پخش کننده
- ۷- حجم حلال پخش کننده
- ۸- بررسی زمان استخراج
- ۹- اثر نمک (قدرت یونی) بر میزان استخراج
- ۱۰- اثر حجم نمونه آبی

در ادامه نتیجه بررسی هرکدام از متغیرهای فوق را بر میزان سیگنال تجزیه‌ای و یا راندمان استخراج مورد بحث قرار می‌دهیم.

۳-۲-۷-۱ بررسی اثر pH فاز آبی در میزان استخراج

اثر pH فاز آبی بر روی استخراج مس و تشکیل کمپلکس، در محدوده $pH=7-1/5$ مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی روش کار به شیوه زیر بود:

ابتدا با استفاده از اسید فسفریک $0/20$ مولار و محلول سود $0/20$ مولار و به کمک pH متر، محلول‌های بافر در گستره $7-1/5$ تهیه شد. در یک بالن 50 میلی لیتری $5/0$ میلی لیتر محلول $0/50$ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) وارد شد و به آن $2/5$ میلی لیتر محلول بافر و 100 میکرولیتر از محلول سالوفن $0/010$ مولار افزوده شد و تا خط نشانه با آب بدون یون رقیق شد. $10/0$ میلی لیتر از این محلول به یک لوله سانتریفیوژ منتقل شد و بر روی آن استخراج انجام شد فاز ته‌نشین شده با اتانول 96% تا حجم 200 میکرولیتر رقیق شد و جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد.

برای انجام استخراج $1/4$ میلی لیتر محلول همگنی از استون (پخش کننده) حاوی 110 میکرولیتر کلروفرم (استخراج کننده) توسط سرنگ به سرعت به $10/0$ میلی لیتر محلول نمونه آبی حاوی مس در لوله سانتریفیوژ اضافه گردید. سپس این مخلوط به مدت 5 دقیقه با دور 5000 در دقیقه سانتریفیوژ گردید. فاز ته‌نشین شده (3 ± 60 میکرولیتر) با میکروپیت اپندرف جدا شد. این کار برای سه نمونه انجام شد و هر بار فاز ته‌نشین شده با 140 میکرولیتر اتانول 96% رقیق شد و جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد.

اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۲) و در شکل (۳-۵) آورده شده است. همانطور که در شکل (۳-۵) مشاهده می‌شود در

محیط‌های اسیدی قوی $pH < 2$ به علت پروتونه شدن شدید لیگاند تشکیل کمپلکس کم و در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای کم می‌باشد. ولی در ناحیه $pH = 2-5$ میزان استخراج تقریباً ثابت می‌باشد. در مقادیر $pH > 5$ به علت رقابت یون هیدروکسید با لیگاند برای برهمکنش با مس (II) میزان استخراج کاهش یافته و سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. به هر حال برای دوری از مزاحمت کاتیون‌های دیگر که در اثر تشکیل کمپلکس با لیگاند ایجاد می‌شود $pH = 2$ برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردید.

همچنین برای انتخاب نوع بافر، بافر فتالاتی و بافر فسفاتی مورد استفاده قرار گرفت که بافر فسفاتی به خاطر راندمان استخراج بالاتر به عنوان بافر بهینه انتخاب شد.

نکته: برای بدست آوردن راندمان استخراج به شیوه زیر عمل شد

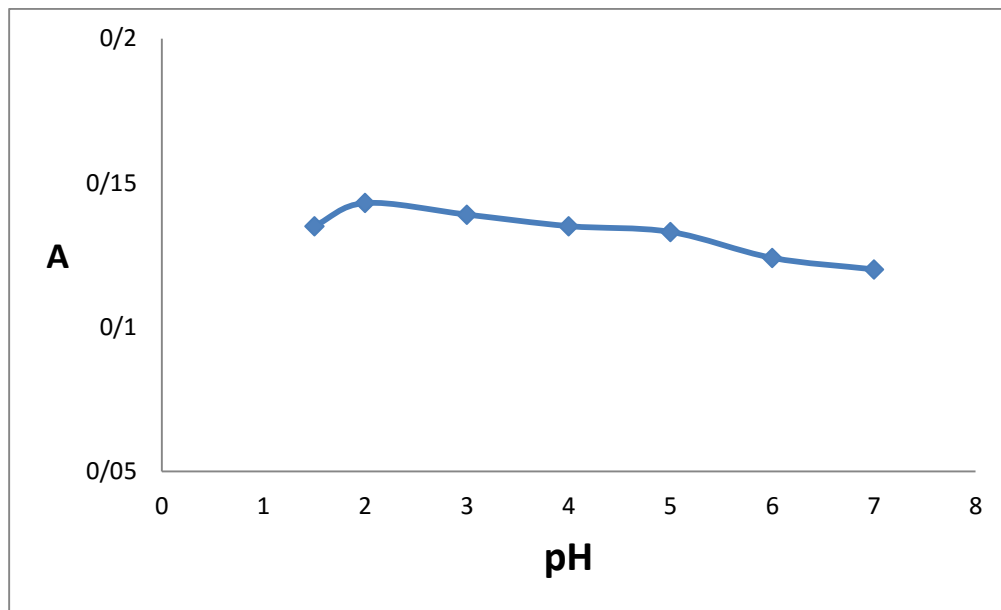
ابتدا جذب محلول‌های مس (II) در گستره ۱۰-۱ میکروگرم بر میلی لیتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای به طور مستقیم گرفته شد و نمودار کالیبراسیون آن رسم گردید (شکل ۳-۶). برای اطمینان از اینکه اتانول و کلروفرم روی سیگنال مس تاثیر ندارند آزمایشی به شرح زیر انجام شد:

۶۰ میکرولیتر کلروفرم با ۱۲۰ میکرولیتر اتانول، مخلوط و ۲۰ میکرولیتر محلول مس (II) با غلظت‌های متفاوت در گستره ۱۰-۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر به آن اضافه شد و جذب آنها گرفته شد. همچنین جذب محلول‌های مس (II) در گستره ۱۰-۱ میکروگرم بر میلی لیتر نیز به طور مستقیم گرفته شد. نتایج در جدول (۳-۳) نشان داده شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود جذب مس در محیط آبی با محیط کلروفرم-اتانول تفاوتی ندارد.

سیگنال بدست آمده برای هر نمونه پس از رقیق سازی با اتانول، در نمودار کالیبراسیون مستقیم وارد و غلظت معادل هر سیگنال بدست آمد. سپس وزن مس در فاز ته‌نشین شده که با اتانول رقیق شده بود محاسبه و به وزن مس موجود در لوله سانتریفیوژ تقسیم شد و راندمان استخراج محاسبه گردید.

جدول ۳-۲ نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر میزان استخراج

راندمان استخراج %	جذب مس	pH
۹۰	۰/۱۳۵	۱/۵
۹۴	۰/۱۴۲	۲
۹۲	۰/۱۳۹	۳
۹۰	۰/۱۳۵	۴
۸۸	۰/۱۳۳	۵
۸۲	۰/۱۲۴	۶
۸۰	۰/۱۲۰	۷

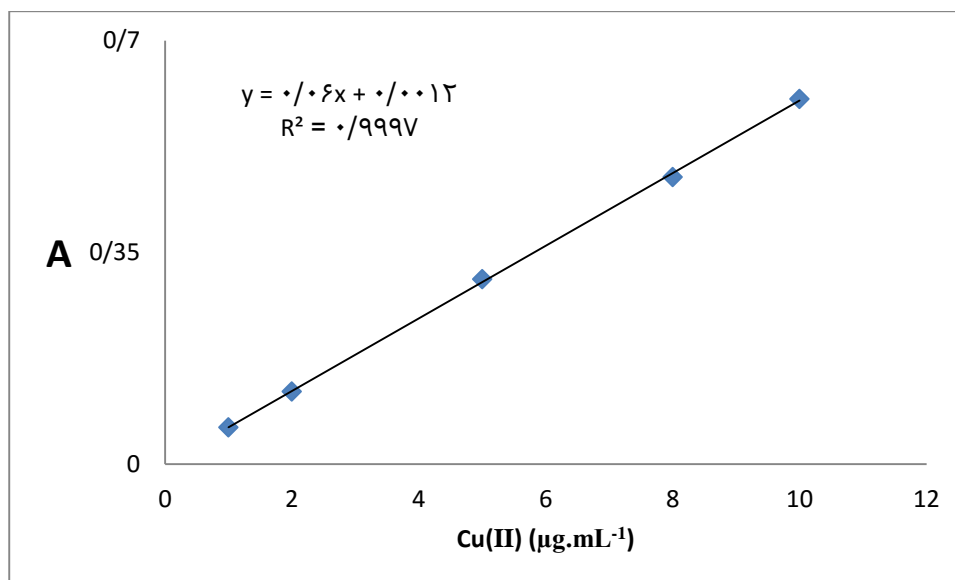


شکل ۳-۵ نمودار تاثیر pH فاز آبی بر میزان استخراج

شرایط آزمایش: غلظت مس $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ، حجم محلول نمونه ۱۰/۰ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (کلروفرم) ۱۱۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده (استون) ۱/۲۹ میلی لیتر، سرعت سانتریفیوژ ۵۰۰۰ دور در دقیقه، حجم فاز ته نشین شده 3 ± 60 میکرولیتر، حجم رقیق کننده (اتانول ۹۶٪) ۱۴۰ میکرولیتر.

جدول ۳-۳ مقایسه جذب مس در محیط آبی و محیط اتانول-کلروفرم

غلظت مس بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر	جذب مس در محیط آبی	جذب مس در محیط اتانول-کلروفرم
۱	۰/۰۶۱	۰/۰۵۹
۲	۰/۱۲۰	۰/۱۲۵
۵	۰/۳۰۶	۰/۳۰۶
۸	۰/۴۷۵	۰/۴۸۲
۱۰	۰/۶۰۴	۰/۵۹۸



شکل ۳-۶ نمودار کالیبراسیون مس در محیط آبی

۳-۲-۷-۲ بررسی اثر حجم بافر

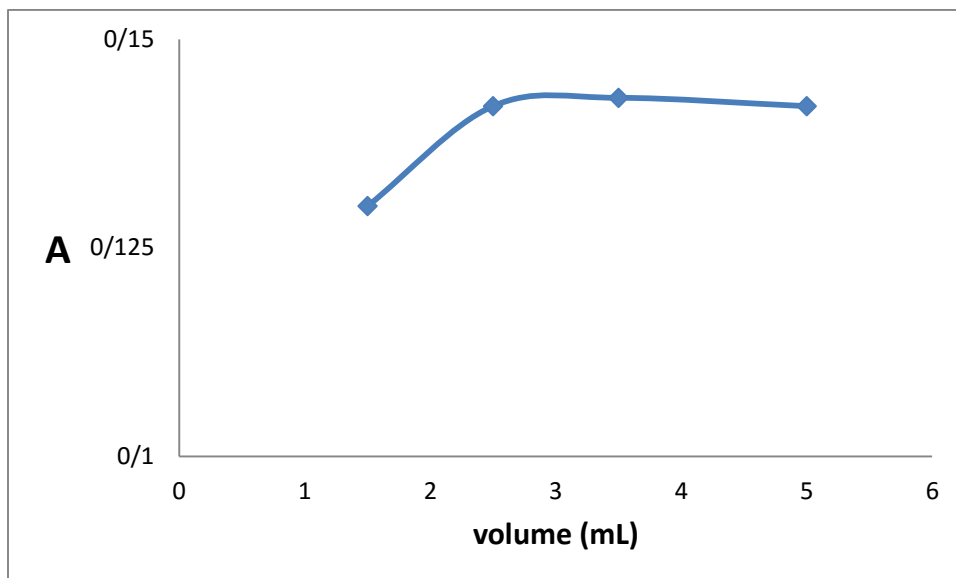
اثر حجم بافر بر روی میزان تشکیل کمپلکس و استخراج مس، در گستره ۵-۱/۵ میلی لیتر

مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی روش کار به شیوه زیر بود:

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری ۵/۰ میلی لیتر محلول ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) وارد شد و به آن حجم‌های متفاوتی از محلول بافر با $\text{pH}=2/0$ و ۱۰۰ میکرولیتر از محلول سالوفن ۰/۱۰ مولار افزوده شد و تا خط نشانه با آب بدون یون رقیق شد. ۱۰/۰ میلی لیتر از این محلول به یک لوله سانتریفیوژ منتقل شد و بر روی آن مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۷-۱) استخراج انجام شد و جذب محلول نمونه با دستگاه اسپکتروفوتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. همچنین محلول شاهد مثل محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول مس (II) اضافه نشد. بر روی آن استخراج انجام گرفت و جذب آن با دستگاه اسپکتروفوتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۴) و در شکل (۳-۷) مشاهده می‌شود. همانطور که نتایج نشان می‌دهد در حجم‌های ۲/۵ تا ۵/۰ میلی لیتر بافر سیگنال تجزیه‌ای و راندمان استخراج ثابت و بیشترین مقدار را دارد، لذا حجم ۲/۵ میلی لیتر بافر فسفات با $\text{pH}=2/0$ برای بررسی بعدی انتخاب شد. این امر احتمالاً به این دلیل اتفاق می‌افتد که از حجم ۲/۵ میلی لیتر به بعد بافر توان کافی برای ایجاد pH مورد نظر را دارد.

جدول ۳-۴ نتایج حاصل از بررسی اثر حجم بافر

حجم بافر	جذب مس	راندمان استخراج %
۱/۵	۰/۱۳۰	۸۶
۲/۵	۰/۱۴۲	۹۴
۳/۵	۰/۱۴۳	۹۵
۵/۰	۰/۱۴۲	۹۴



شکل ۳-۷ بررسی اثر حجم بافر

شرایط آزمایش: غلظت مس $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ، حجم محلول نمونه $10/0$ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (کلروفرم) 110 میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده (استون) $1/29$ میلی لیتر، سرعت سانتریفیوژ 5000 دور در دقیقه، حجم فاز ته نشین شده 60 ± 3 میکرولیتر، حجم رقیق کننده (اتانول 96%) 140 میکرولیتر.

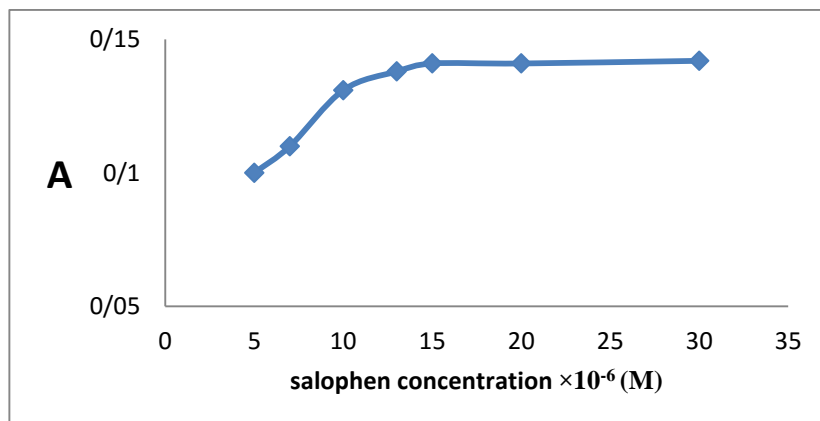
۳-۲-۳-۲ بررسی اثر غلظت سالوفن

یکی از پارامترهای مهم در استخراج فلزات، غلظت لیگاند است. برای بررسی اثر غلظت سالوفن در یک بالن 50 میلی لیتری $5/0$ میلی لیتر محلول $0/50$ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) وارد شد و به آن $2/5$ میلی لیتر از محلول بافر با $\text{pH}=2/0$ و حجم‌های متفاوتی از محلول سالوفن $0/10$ مولار در گستره $150-25$ میکرولیتر افزوده شد و تا خط نشانه با آب بدون یون رقیق شد. $10/0$ میلی لیتر از این محلول به یک لوله سانتریفیوژ منتقل شد و بر روی آن مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۱-۷) استخراج انجام شد و جذب فاز ته‌نشین شده (60 ± 3 میکرولیتر) پس از جداسازی و رقیق کردن آن با 140 میکرولیتر اتانول، در طول موج $324/8$ نانومتر با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله-ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد.

اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۵) و در شکل (۳-۸) آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت لیگاند تا $10^{-5} \times 1/5$ مولار (۷۵ میکرولیتر) سیگنال تجزیه‌ای و راندمان استخراج افزایش یافته و پس از آن با افزایش غلظت لیگاند، سیگنال تجزیه‌ای و راندمان استخراج ثابت می‌ماند. لذا غلظت 2×10^{-5} مولار لیگاند (معادل حجم ۱۰۰ میکرولیتر محلول $0/010$ مولار سالوفن) برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد تا مقدار آن برای استخراج مقادیر بیشتر مس (II) کافی باشد.

جدول ۳-۵ نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت سالوفن

حجم محلول سالوفن (μL)	غلظت سالوفن، M	جذب مس	راندمان استخراج %
۲۵	5×10^{-6}	۰/۱۰۰	۶۶
۳۵	7×10^{-6}	۰/۱۱۰	۷۳
۵۰	1×10^{-5}	۰/۱۳۱	۸۷
۶۵	$1/3 \times 10^{-5}$	۰/۱۳۸	۹۲
۷۵	$1/5 \times 10^{-5}$	۰/۱۴۱	۹۴
۱۰۰	2×10^{-5}	۰/۱۴۱	۹۴
۱۵۰	3×10^{-5}	۰/۱۴۲	۹۴



شکل ۳-۸ نمودار تاثیر غلظت لیگاند

شرایط آزمایش: غلظت مس $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ، حجم محلول نمونه $10/0$ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (کلروفرم) 110 میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده (استون) $1/29$ میلی لیتر، $\text{pH}=2$ ، سرعت سانتریفیوژ 5000 دور در دقیقه، حجم فاز ته نشین شده 60 ± 3 میکرولیتر، حجم رقیق کننده (اتانول 96%) 140 میکرولیتر.

۳-۲-۷-۴ بررسی نوع حلال استخراج کننده بر راندمان استخراج

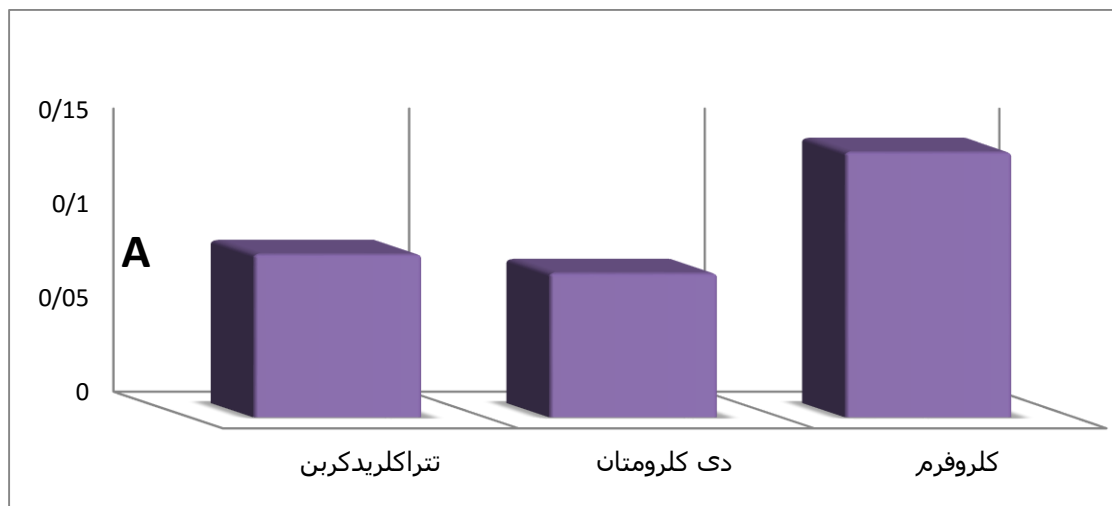
نوع حلال استخراج کننده تاثیر بسزایی بر روی بازده استخراج دارد. این حلال باید غیرقابل امتزاج با آب بوده و دانسیته آن بیشتر از آب باشد و توانایی استخراج گونه مورد نظر را داشته باشد. برای انتخاب نوع حلال استخراج کننده بایستی به این نکته توجه داشت که حلالیت حلال‌های آلی در آب متفاوت است، لذا برای رسیدن به حجم تقریباً یکسانی از فاز ته‌نشین شده (60 ± 3 میکرولیتر) نیاز به افزایش میزان اضافی و متفاوت از هریک از حلال‌های استخراج کننده می‌باشد. در یک بالن 50 میلی لیتری $5/0$ میلی لیتر محلول $0/50$ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) وارد شد و به آن $2/5$ میلی لیتر از محلول بافر با $\text{pH}=2/0$ و 100 میکرولیتر از محلول سالوفن $0/10$ مولار افزوده شد و تا خط نشانه با آب بدون یون رقیق شد. $10/0$ میلی لیتر از این محلول به یک لوله سانتریفیوژ منتقل شد و بر روی آن بصورت زیر استخراج انجام شد:

به منظور ثابت ماندن غلظت استون در مخلوط سه تایی حلال‌ها (محلول آبی نمونه، حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده)، به حجم ۱/۳۰ میلی لیتر استون به ترتیب ۱۱۰، ۱۴۰ و ۸۰ میکرولیتر از حلال‌های کلروفرم، دی کلرومتان و تتراکلرید کربن اضافه شد و این مخلوط به سرعت به ۱۰/۰ میلی لیتر محلول آبی نمونه تزریق شد. سپس این مخلوط به مدت ۵ دقیقه با دور ۵۰۰۰ در دقیقه، سانتریفیوژ گردید. پس از جدا کردن فاز ته‌نشین شده (60 ± 3 میکرولیتر) با ۱۴۰ میکرولیتر اتانول ۹۶٪ رقیق شد. جذب این محلول در طول موج ۳۲۴/۸ نانومتر با دستگاه اسپکتروفوتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) اضافه نشد.

اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۹) قابل مشاهده است. طبق شکل (۳-۹) ملاحظه می‌شود که استخراج با حلال کلروفرم بیشترین میزان جذب را داشته و به عنوان حلال آلی استخراج کننده انتخاب گردید. با توجه به داده‌ها به نظر می‌رسد که برای این سیستم مخلوط دوتایی کلروفرم و استون بهترین ترکیب برای تشکیل محلول ابری پایدار و استخراج کمپلکس است.

جدول ۳-۶ نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال استخراج کننده

راندمان استخراج %	جذب مس	نوع حلال استخراج کننده
۵۸	۰/۰۸۷	تتراکلرید کربن
۵۱	۰/۰۷۷	دی کلرومتان
۹۴	۰/۱۴۲	کلروفرم



شکل ۳-۹ نمودار تاثیر نوع حلال استخراج کننده بر فرایند استخراج

شرایط آزمایش: غلظت مس $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ، حجم محلول نمونه $10/0$ میلی لیتر، $\text{pH}=2$ ، حجم استون $1/30$ میلی لیتر، سرعت سانتریفیوژ 5000 دور در دقیقه، حجم فاز ته نشین شده 3 ± 60 میکرولیتر، حجم رقیق کننده (اتانول 96%) 140 میکرولیتر.

۳-۲-۷-۵ بررسی حجم حلال استخراج کننده

برای تهیه نمونه در بررسی حجم حلال استخراج کننده در یک بالن 50 میلی لیتری $5/0$ میلی لیتر محلول $0/50$ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) وارد شد و به آن $2/5$ میلی لیتر از محلول بافر با $\text{pH}=2/0$ و 100 میکرولیتر از محلول سالوفن $0/010$ مولار افزوده شد و تا خط نشانه با آب بدون یون رقیق شد. $10/0$ میلی لیتر از این محلول به یک لوله سانتریفیوژ منتقل شد و بر روی آن استخراج انجام شد. همچنین محلول شاهد مثل محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول مس اضافه نشد. $10/0$ میلی لیتر از محلول شاهد به یک لوله سانتریفیوژ منتقل شد و بر روی آن استخراج انجام شد.

اثر میزان حلال استخراج کننده کلروفرم در گستره $200-70$ میکرولیتر بر راندمان استخراج و سیگنال تجزیه‌ای بررسی شد. در این بررسی به منظور ثابت ماندن غلظت استون در مخلوط سه تایی حلال‌ها (محلول آبی نمونه، حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده) به حجم $1/30$ میلی لیتر

استون، ۷۰ تا ۲۰۰ میکرولیتر کلروفرم اضافه شد. هر یک از محلول‌های حاوی ۱/۳۰ میلی لیتر استون و حجم‌های مختلف کلروفرم (کل حجم مخلوط همگن استون-کلروفرم متفاوت بود) به سرعت به ۱۰/۰ میلی لیتر محلول نمونه تزریق شد. پس از ۵ دقیقه سانتریفیوژ با دور ۵۰۰۰ در دقیقه، فاز ته-نشین شده جدا شد (در هر مورد کل قطره‌ای که در لوله ته‌نشین شده بود با میکروپیت برداشته شد) و با اتانول ۹۶٪ به اندازه‌ای رقیق شد تا حجم کل به ۲۰۰ میکرولیتر برسد و جذب آنها با اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) اضافه نشد.

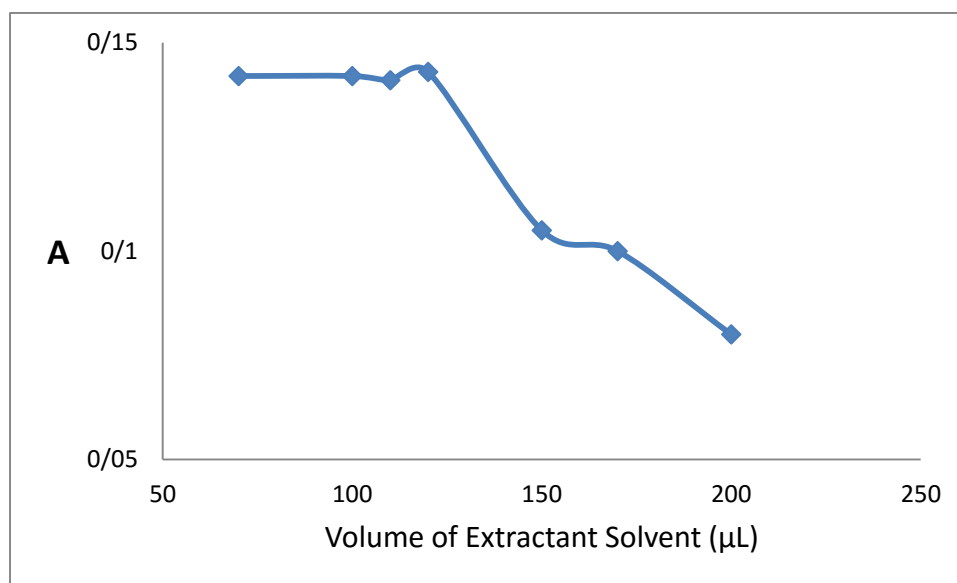
اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۷) و در شکل (۳-۱۰) آورده شده است. همانگونه که در شکل (۳-۱۰) مشاهده می‌شود در حجم‌های ۷۰ تا ۱۲۰ میکرولیتر کلروفرم، سیگنال آنالیت ثابت و بیشترین مقدار را دارد و بعد از حجم ۱۲۰ میکرولیتر کاهش می‌یابد.

یکی از عوامل مهم در استخراج نسبت حجم فاز آلی به آبی است که هرچه این نسبت بیشتر باشد راندمان استخراج افزایش می‌یابد، یعنی در استخراج هرچقدر فاز آلی افزایش پیدا کند اشباع‌شدگی در فاز آلی کمتر اتفاق می‌افتد و تعادل استخراج به سمت کامل شدن پیش می‌رود و سبب افزایش راندمان استخراج می‌شود. از طرف دیگر در میکرواستخراج مایع-مایع پخشی هرچقدر پخش شدن حلال استخراج‌کننده بهتر انجام شود استخراج افزایش پیدا می‌کند. در این آزمایش حجم حلال پخش‌کننده ثابت در نظر گرفته شده بود و حجم حلال استخراج‌کننده افزایش داده شد، در نتیجه نسبت حلال پخش‌کننده به استخراج‌کننده کم می‌شود و این کاهش نسبت سبب می‌شود پخش شدن حلال استخراج‌کننده به خوبی انجام نشود و راندمان استخراج کاهش پیدا می‌کند. تعادل این دو عامل تا حجم ۱۲۰ میکرولیتر سبب ثابت ماندن راندمان استخراج می‌شود. از این حجم به بعد اثر عامل افزایش حجم کمتر شده و کاهش نسبت حلال پخش‌کننده به استخراج‌کننده سبب کاهش

راندمان استخراج شده است. به خاطر راحتی در برداشتن فاز ته‌نشین شده (70 ± 3 میکرولیتر) مقدار ۱۲۰ میکرولیتر به عنوان مقدار بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب گردید.

جدول ۳-۷ نتایج حاصل از بررسی حجم حلال استخراج کننده

راندمان استخراج %	جذب مس	حجم فاز ته‌نشین شده (μL)	حجم حلال استخراج کننده
۹۴	۰/۱۴۲	۲۰	۷۰
۹۴	۰/۱۴۲	۵۰	۱۰۰
۹۴	۰/۱۴۱	۶۰	۱۱۰
۹۵	۰/۱۴۳	۷۰	۱۲۰
۷۰	۰/۱۰۵	۱۰۰	۱۵۰
۶۶	۰/۱۰۰	۱۲۰	۱۷۰
۵۳	۰/۰۸۰	۱۶۰	۲۰۰



شکل ۳-۱۰ نمودار تاثیر حجم حلال استخراج کننده بر میزان جذب

شرایط آزمایش: غلظت مس $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ، حجم محلول نمونه ۱۰/۰ میلی لیتر، $\text{pH}=2$ ، حجم حلال پخش کننده (استون) ۱/۳۰ میلی لیتر، حلال استخراج کننده کلروفرم، سرعت سانتریفیوژ ۵۰۰۰ دور در دقیقه، رقیق کننده اتانول ۹۶٪.

از آنجا که در هر مورد کل حجم فاز ته‌نشین شده جدا و با اتانول تا ۲۰۰ میکرولیتر رقیق شد، در نتیجه نسبت اتانول به کلروفورم در هر مورد ثابت نبود و ممکن است این ابهام ایجاد شود که شاید تغییرات سیگنالها در اثر تغییر نسبت حجم کلروفورم به اتانول باشد. برای بررسی این موضوع آزمایشی به شرح زیر انجام شد:

۱۰/۰ میلی لیتر محلول نمونه و ۱۰/۰ میلی لیتر محلول شاهد مطابق آنچه در ابتدای این بخش گفته شد آماده شد و بر روی آنها استخراج انجام شد. استخراج بر روی این محلولها به وسیله تزریق ۱/۴ میلی لیتر استون حاوی ۱۱۰ میکرولیتر کلروفورم انجام شد. ۵۰ میکرولیتر از فاز ته‌نشین شده جدا و با حجمهای متفاوتی از کلروفورم در گستره ۰-۸۰ میکرولیتر مخلوط و با اتانول تا حجم ۲۰۰ میکرولیتر رقیق شد. سپس جذب هر یک از این محلولها با دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. اختلاف جذب نمونه و شاهد به عنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۸) آورده شده است. همانطور که نتایج نشان می‌دهند تغییر نسبت کلروفورم به اتانول تاثیری در سیگنال مس ندارد.

جدول ۳-۸ نتایج حاصل از بررسی اثر نسبت رقیق کننده به استخراج کننده

جذب مس	حجم اتانول اضافه شده (μL)	حجم کلروفورم اضافه شده (μL)	حجم کلروفورم برداشته شده از ته لوله (μL)
۰/۱۲۱	۱۵۰	۰	۵۰
۰/۱۱۹	۱۳۰	۲۰	۵۰
۰/۱۲۲	۱۱۰	۴۰	۵۰
۰/۱۲۰	۸۰	۷۰	۵۰
۰/۱۱۹	۷۰	۸۰	۵۰

۳-۲-۷-۶ بررسی نوع حلال پخش کننده

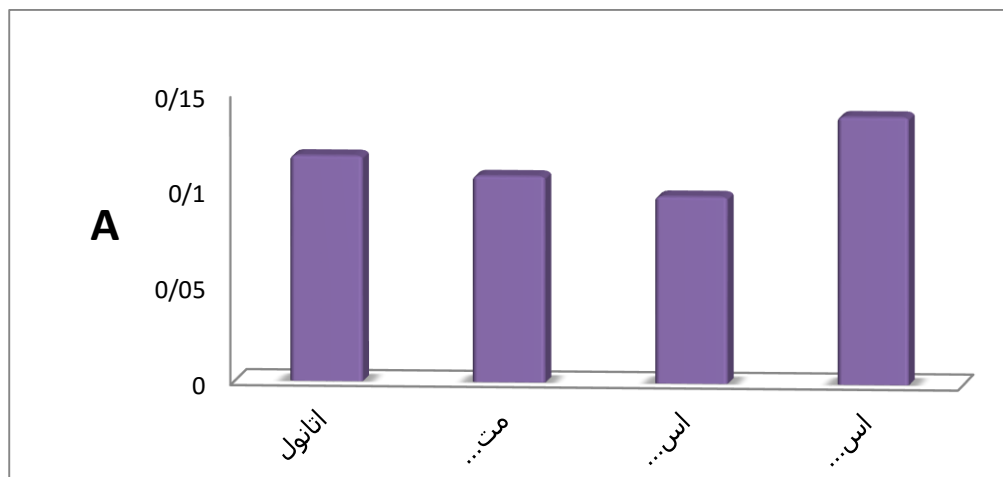
حلال پخش‌کننده باید امتزاج پذیری مناسبی را با فاز آبی و حلال استخراج‌کننده داشته باشد. این حلال می‌تواند در تولید قطرات و در نتیجه در بازدهی استخراج تعیین‌کننده باشد. برای بررسی اثر این پارامتر حلال‌های استون، اتانول، متانول و استونیتریل مورد بررسی قرار گرفتند. محلول‌های نمونه و شاهد مطابق با روش بخش (۳-۲-۷-۵) تهیه شدند.

یک سری آزمایش با استفاده از ۱/۴ میلی لیتر از حلال‌های مذکور حاوی ۱۲۰ میکرولیتر کلروفرم برای استخراج مس انجام شد. تزریق هر یک از محلول‌های حاوی حلال پخش‌کننده مورد نظر و کلروفرم انجام گرفت و سپس لوله‌ها به مدت ۵ دقیقه با دور ۵۰۰۰ در دقیقه سانتریفیوژ گردید. فاز ته‌نشین شده (70 ± 3 میکرولیتر) جدا و با ۱۳۰ میکرولیتر اتانول رقیق شد و جذب آنها با اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد.

اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس محاسبه شد که نتایج آن در جدول (۳-۹) و در شکل (۳-۱۱) آورده شده است. همانطور که در شکل (۳-۱۱) مشاهده می‌شود، استفاده از استون راندمان استخراج بیشتری نشان داد و استون به عنوان حلال پخش‌کننده انتخاب شد. این امر به دلیل تشکیل محلول ابری پایدارتر در هنگام آزمایش بود.

جدول ۳-۹ نتایج حاصل از بررسی نوع حلال پخش‌کننده

نوع حلال پخش‌کننده	جذب مس	راندمان استخراج %
اتانول	۰/۱۱۸	۷۸
متانول	۰/۱۰۸	۷۲
استونیتریل	۰/۰۹۸	۶۵
استون	۰/۱۴۰	۹۳



شکل ۳-۱۱ بررسی نوع حلال پخش کننده بر فرایند استخراج

شرایط آزمایش: غلظت مس $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ، $\text{pH}=2$ ، حجم محلول نمونه $10/0$ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (کلروفرم) 120 میکرولیتر، سرعت سانتریفیوژ 5000 دور در دقیقه، حجم فاز ته نشین شده 3 ± 70 میکرولیتر، حجم رقیق کننده (اتانول 96%) 130 میکرولیتر.

۳-۲-۷-۷ بررسی حجم حلال پخش کننده

به منظور بررسی اثر حجم حلال پخش کننده محلول‌های نمونه و شاهد مطابق با روش بخش

(۳-۲-۷-۵) تهیه شدند.

جهت بررسی اثر حجم حلال پخش کننده، محلول‌هایی با حجم‌های مختلف استون در محدوده

$0/88-1/88$ میلی لیتر به همراه 120 میکرولیتر کلروفرم (حلال استخراج کننده) تهیه شد. سپس

تزریق هرکدام از این محلول‌ها انجام گرفت و لوله‌ها به مدت 5 دقیقه با دور 5000 در دقیقه

سانتریفیوژ گردید. فاز ته‌نشین شده (3 ± 70 میکرولیتر) جدا و با 130 میکرولیتر اتانول رقیق شد و

جذب آنها با اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد.

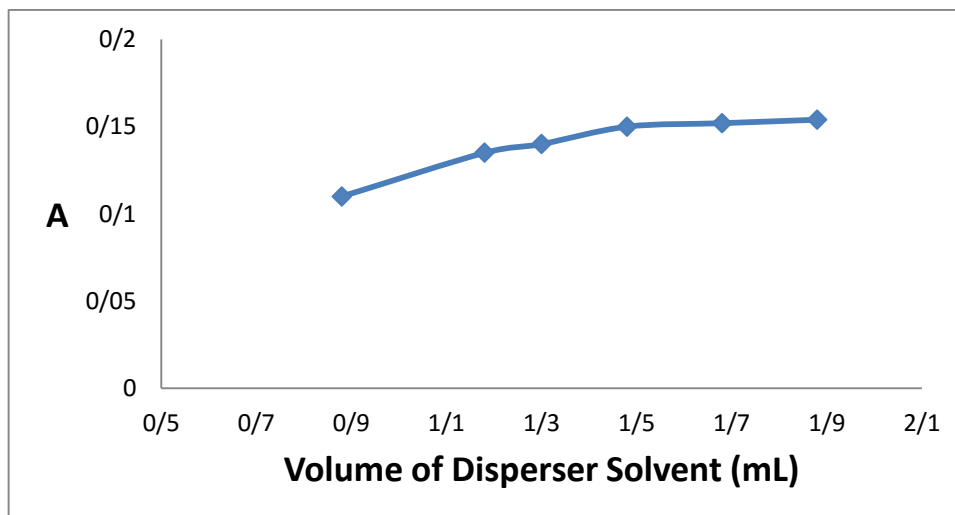
نتایج اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در جدول (۳-۱۰) و شکل

(۳-۱۲) آورده شده است. طبق شکل (۳-۱۲) مشاهده می‌شود که نمودار با افزایش حجم استون ابتدا

افزایش و سپس ثابت شد. در حجم ۰/۸۸ میلی لیتر استون، ابری شدن محلول به خوبی صورت نگرفت و قطرات بزرگی از حلال استخراج کننده تشکیل گردید و در نتیجه سطح تماس مؤثر در آن اندک بود. همچنین این قطرات به سرعت ته‌نشین شده و بازده استخراج کاهش یافت. ولی به تدریج با افزایش حجم استون قطرات ریزتری از کلروفورم تشکیل گردید و باعث افزایش بازده استخراج شد و در ۱/۴۸ میلی لیتر استون بازده استخراج به بیشترین مقدار خود رسید و پس از آن ثابت ماند. به منظور ایجاد محیط ابری پایدارتر حجم ۱/۶۸ میلی لیتر از استون به عنوان حجم بهینه انتخاب گردید.

جدول ۳-۱۰ نتایج حاصل از بررسی حجم حلال پخش کننده

حجم حلال پخش کننده (mL)	جذب مس	راندمان استخراج %
۰/۸۸۰	۰/۱۱۰	۷۳
۱/۱۸۰	۰/۱۳۵	۹۰
۱/۳۰۰	۰/۱۴۰	۹۳
۱/۴۸۰	۰/۱۵۰	۱۰۰
۱/۶۸۰	۰/۱۵۲	۱۰۱
۱/۸۸۰	۰/۱۵۲	۱۰۱



شکل ۳-۱۲ نمودار تاثیر حجم حلال پخش کننده

شرایط آزمایش: غلظت مس $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ، $\text{pH}=2$ ، حجم محلول نمونه $10/0$ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (کلروفرم) 120 میکرولیتر، سرعت سانتریفیوژ 5000 دور در دقیقه، حجم فاز ته نشین شده 70 ± 3 میکرولیتر، حجم رقیق کننده (اتانول 96%) 130 میکرولیتر.

۳-۲-۷-۸ بررسی زمان استخراج

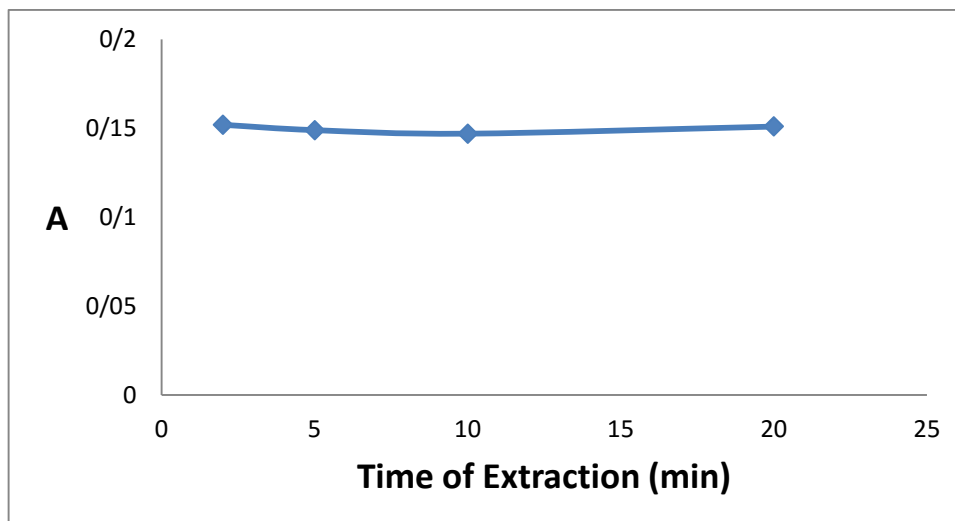
زمان استخراج یکی از پارامترهای مهم در اکثر روش‌های استخراج می‌باشد. در این روش زمان استخراج به عنوان فاصله زمانی بین تزریق مخلوط حلال استخراج کننده و پخش کننده تا زمان شروع سانتریفیوژ کردن در نظر گرفته می‌شود. بر این اساس استخراج مس در یک سری محلول در زمان‌های 2 تا 20 دقیقه و با ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها در مقادیر بهینه مورد بررسی قرار گرفت. محلول‌های نمونه و شاهد مطابق با روش بخش (۳-۲-۷-۵) تهیه شدند.

استخراج بر روی این محلول‌ها بوسیله تزریق $1/8$ میلی لیتر محلول استون حاوی 120 میکرولیتر کلروفرم انجام گرفت. سپس لوله‌ها به مدت 5 دقیقه با دور 5000 در دقیقه سانتریفیوژ گردید. فاز ته‌نشین شده (70 ± 3 میکرولیتر) جدا و با 130 میکرولیتر اتانول رقیق شد و جذب آنها با اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد.

نتایج اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است. مطابق شکل (۳-۱۳) نتایج بدست آمده نشان داد که زمان استخراج تأثیری بر کارایی استخراج ندارد و در کل بازه زمانی تغییر داده شده، راندمان استخراج ثابت و بیشترین مقدار را دارد. بنابراین زمان دو دقیقه به عنوان زمان استخراج در نظر گرفته شد. در روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به دلیل تشکیل میلیونها قطره ریز در هنگام تشکیل محلول ابری نسبت سطح به حجم برای حلال استخراج کننده بسیار بالا می‌باشد. به همین دلیل استخراج خیلی سریع انجام شده و زمان استخراج در آن خیلی کوتاه است. این ویژگی یکی از مزیت‌های میکرواستخراج مایع-مایع پخشی است. اگر چه امکان دارد استخراج تا حدودی در زمان سانتریفیوژ کردن نیز ادامه یابد ولی با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان اظهار داشت که به علت سطح تماس بالا بین دو فاز، استخراج با سرعت بالایی انجام می‌گیرد.

جدول ۳-۱۱ نتایج حاصل از بررسی زمان استخراج

راندمان استخراج	جذب مس	زمان استخراج
۱۰۱	۰/۱۵۲	۲
۹۹	۰/۱۴۹	۵
۹۸	۰/۱۴۷	۱۰
۱۰۰	۰/۱۵۱	۲۰



شکل ۳-۱۳ نمودار تاثیر زمان استخراج

شرایط آزمایش: غلظت مس $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ، $\text{pH}=2$ ، حجم محلول نمونه $10/0$ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (کلروفرم) 120 میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده $1/68$ میلی لیتر، سرعت سانتریفیوژ 5000 دور در دقیقه، حجم فاز ته نشین شده 3 ± 70 میکرولیتر، حجم رقیق کننده (اتانول 96%) 130 میکرولیتر.

۳-۲-۷-۹ بررسی اثر نمک (قدرت یونی) بر راندمان استخراج

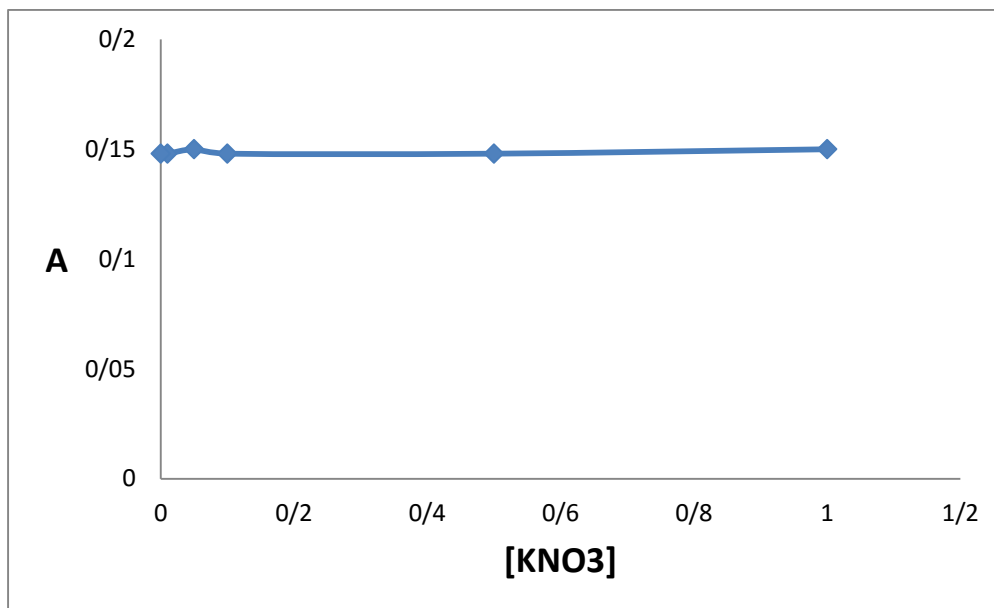
اثر قدرت یونی در گستره غلظتی $0/0$ تا $1/0$ مولار پتاسیم نیترات بصورت زیر بررسی شد:

در یک بالن 25 میلی لیتری $2/5$ میلی لیتر محلول $0/50$ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) وارد شد و وزن‌های متفاوتی از پتاسیم نیترات در گستره $0-2/5$ گرم برای بدست آوردن محلول‌هایی با غلظت بین $0/0-1/0$ مولار پتاسیم نیترات افزوده شد و به آن $1/25$ میلی لیتر از محلول بافر با $\text{pH}=2/0$ و 50 میکرولیتر از محلول سالوفن $0/010$ مولار اضافه شد و تا خط نشانه با آب بدون یون رقیق شد. $10/0$ میلی لیتر از این محلول به یک لوله سانتریفیوژ منتقل شد و بر روی آن مطابق روش ارائه شده در قسمت (۳-۲-۷-۸) استخراج انجام شد و جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) و نمک پتاسیم نیترات افزوده نشد.

اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۱۲) و در شکل (۳-۱۴) آورده شده است. شکل (۳-۱۴) نمودار تغییرات راندمان استخراج را نسبت به تغییر غلظت نمک نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود راندمان استخراج با افزایش غلظت نمک تقریباً ثابت می‌ماند. بنابراین ادامه آزمایش‌ها بدون افزایش نمک انجام گرفت. قدرت یونی می‌تواند بر روی سنتیک تشکیل کمپلکس، تعادل تشکیل کمپلکس و تعادل استخراج تاثیر داشته باشد. به لحاظ سنتیکی چون تشکیل کمپلکس بسیار سریع می‌باشد (بخش ۳-۲-۴) قدرت یونی تاثیری روی آن ندارد. در تعادل تشکیل کمپلکس، بار دو طرف تعادل یکسان است در نتیجه قدرت یونی نمی‌تواند آن را به سمت یکی از طرفین تعادل جابه‌جا کند. از طرفی چون گونه‌های دو طرف تعادل استخراج بدون بار هستند قدرت یونی در این مورد هم تاثیری ندارد و در نتیجه بطور کلی در روند انجام استخراج بدون تاثیر است.

جدول ۳-۱۲ نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی

غلظت KNO_3	جذب مس	راندمان استخراج %
۰	۰/۱۴۸	۹۸
۰/۰۱	۰/۱۴۸	۹۸
۰/۰۵	۰/۱۵۰	۱۰۰
۰/۱۰	۰/۱۴۸	۹۸
۰/۵۰	۰/۱۴۸	۹۸
۱/۰	۰/۱۵۰	۱۰۰



شکل ۳-۱۴ بررسی تاثیر قدرت یونی بر فرایند استخراج

شرایط آزمایش: غلظت مس $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ، $\text{pH}=2$ ، حجم محلول نمونه ۱۰ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (کلروفرم) ۱۲۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده (استون) $1/68$ میلی لیتر، سرعت سانتریفیوژ ۵۰۰۰ دور در دقیقه، حجم فاز ته نشین شده 70 ± 3 میکرولیتر، حجم رقیق کننده (اتانول ۹۶٪) ۱۳۰ میکرولیتر.

۳-۲-۷-۱۰ بررسی اثر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج

برای بررسی اثر حجم نمونه آبی ابتدا در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری ۱۰/۰ میلی لیتر محلول $0/50$ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) وارد شد و به آن $5/0$ میلی لیتر از محلول بافر با $\text{pH}=2/0$ و 200 میکرولیتر از محلول سالوفن $0/10$ مولار افزوده شد و تا خط نشانه با آب بدون یون رقیق شد. حجم‌های متفاوتی از این محلول در گستره $4/0-15/0$ میلی لیتر به یک لوله سانتریفیوژ منتقل شد و بر روی آن استخراج انجام شد. همچنین محلول شاهد دقیقا مانند محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول مس (II) اضافه نشد. سپس همانند نمونه حجم‌های متفاوتی از محلول شاهد در گستره $4/0-15/0$ میلی لیتر به یک لوله سانتریفیوژ منتقل شد و بر روی آن استخراج انجام شد. استخراج بر روی این محلول‌ها مثل روش ارائه شده در قسمت (۳-۲-۷-۹) انجام شد در هر مورد کل

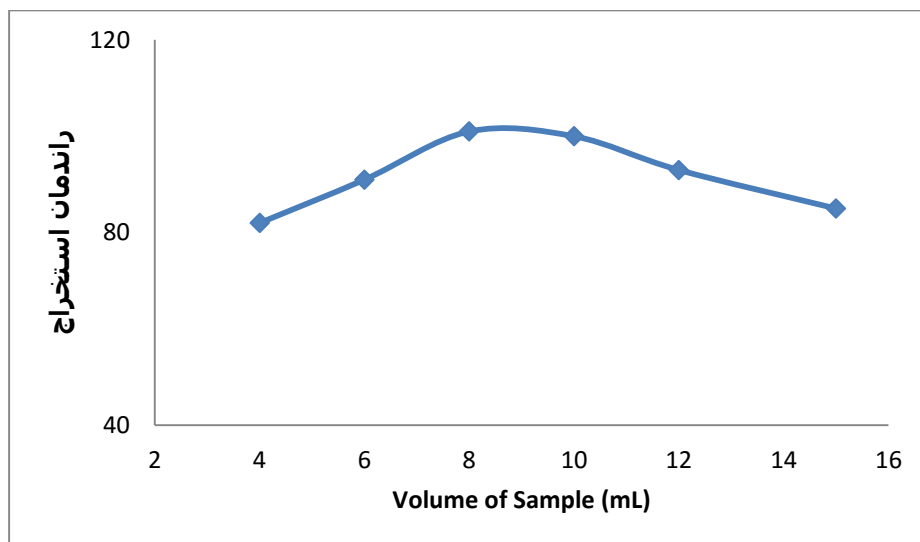
فاز ته‌نشین شده جدا (با افزایش حجم فاز آبی حجم فاز ته‌نشین شده کاهش پیدا می‌کرد) و با اتانول ۹۶٪ تا حجم ۲۰۰ میکرولیتر رقیق و جذب آن با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد و راندمان استخراج محاسبه و نتایج آن در جدول (۳-۱۳) و در شکل (۳-۱۵) آورده شده است.

آزمایش بالا در غلظت ثابت انجام شد. همچنین تهیه محلول نمونه به روش دیگری به این ترتیب آماده شد که در هر مورد از حجم‌های ۴/۰-۱۵/۰ میلی لیتر، که مورد آزمایش قرار گرفتند وزن مس داخل آنها ۵ میکروگرم باشد یعنی آزمایش در میکروگرم ثابت مس انجام شد. برای تهیه نمونه در یک لوله آزمایش ۰/۵۰ میلی لیتر محلول مس ۵/۰ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) وارد شد و به آن ۱/۰ میلی لیتر از محلول بافر با $pH=2/0$ و ۸۰ میکرولیتر از محلول سالوفن ۰/۰۱۰ مولار افزوده شد و تا حجم مورد نظر با آب بدون یون رقیق شد و بر روی آن مطابق قسمت (۳-۲-۷-۹) استخراج انجام شد. کل حجم فاز ته‌نشین شده جدا و با اتانول ۹۶٪ تا حجم ۲۰۰ میکرولیتر رقیق و جذب آن اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۴) و در شکل (۳-۱۶) آورده شده است.

بر طبق شکل (۳-۱۵) و (۳-۱۶) نتایج هر دو آزمایش نشان می‌دهند که تا ۸/۰ میلی لیتر راندمان استخراج افزایش و در حجم‌های ۸/۰ تا ۱۰/۰ میلی لیتر راندمان استخراج ثابت و بیشترین مقدار را دارد و سپس کاهش می‌یابد. بدین ترتیب حجم ۱۰/۰ میلی لیتر به عنوان حجم بهینه برای نمونه آبی انتخاب شد. به نظر می‌رسد که در حجم‌های پایین به دلیل تشکیل قطرات درشت حلال استخراج کننده و در حجم‌های بالا به دلیل کاهش حجم فاز ته‌نشین شده راندمان استخراج کاهش می‌یابد.

جدول ۳-۱۳ نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی در غلظت ثابت

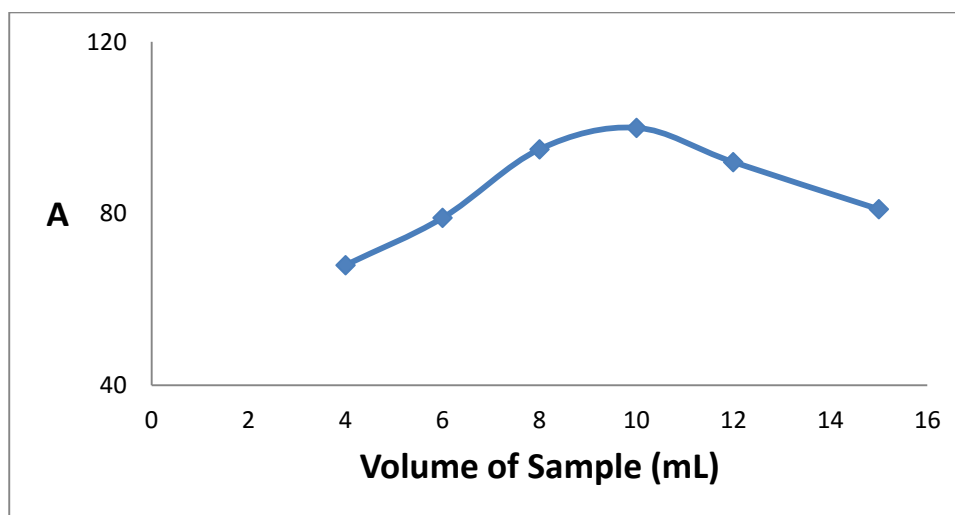
A	راندمان استخراج	حجم فاز ته نشین شده (μL)	حجم نمونه آبی
۰/۰۴۹	۸۲٪	۱۱۵	۴/۰
۰/۰۸۲	۹۱٪	۱۱۰	۶/۰
۰/۱۲۵	۱۰۱٪	۱۰۰	۸/۰
۰/۱۵۱	۱۰۰٪	۷۰	۱۰/۰
۰/۱۶۷	۹۳٪	۶۰	۱۲/۰
۰/۱۹۱	۸۵٪	۵۰	۱۵/۰



شکل ۳-۱۵ بررسی تاثیر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج در غلظت ثابت مس شرایط آزمایش: غلظت مس $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ، $\text{pH}=2$ ، حجم حلال استخراج کننده (کلروفرم) ۱۲۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده (استون) ۱/۶۸ میلی لیتر، سرعت سانتریفیوژ ۵۰۰۰ دور در دقیقه، رقیق کننده اتانول ۹۶٪.

جدول ۳-۱۴ نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه آبی در میکروگرم ثابت

A	راندمان استخراج	حجم فاز ته نشین شده (μL)	حجم نمونه آبی
۰/۱۰۷	۷۳٪	۱۱۵	۴/۰
۰/۱۱۸	۷۸٪	۱۱۰	۶/۰
۰/۱۴۸	۹۹٪	۱۰۰	۸/۰
۰/۱۵۱	۱۰۰٪	۷۰	۱۰/۰
۰/۱۴۵	۹۶٪	۶۰	۱۲/۰
۰/۱۴۳	۹۴٪	۵۰	۱۵/۰



شکل ۳-۱۶ بررسی تاثیر حجم نمونه آبی بر راندمان استخراج در میکروگرم ثابت مس شرایط آزمایش: غلظت مس $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ، $\text{pH}=2$ ، حجم حلال استخراج کننده (کلروفرم) ۱۲۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده (استون) ۱/۶۸ میلی لیتر، سرعت سانتریفیوژ ۵۰۰۰ دور در دقیقه، رقیق کننده اتانول ۹۶٪.

۳-۲-۸ بررسی اثر مزاحمت‌های کاتیونی و آنیونی بر میزان استخراج

به منظور ارزیابی کاربردهای تجزیه‌ای روش، بررسی اثر یون‌های مزاحم در اندازه‌گیری ضروری است. برای انجام این بررسی، ابتدا در یک بالن ۲۵ میلی لیتری ۲/۵ میلی لیتر محلول ۰/۵ میکروگرم بر میلی لیتر مس (II) وارد شد و ۱/۲۵ میلی لیتر از محلول ۵۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر نمک یون

مزاحم افزوده شد (تا یون مزاحم ۵۰۰۰ برابر وزنی یون مس (II) شود) و به آن ۱/۲۵ میلی لیتر از محلول بافر فسفاتی با pH=۲/۰ و ۵۰ میکرولیتر از محلول سالوفن ۰/۰۱۰ مولار اضافه شد و تا خط نشانه با آب بدون یون رقیق شد. ۱۰/۰ میلی لیتر از این محلول به یک لوله سانتریفیوژ منتقل شد و بر روی آن همانند روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۷-۹) استخراج انجام شد و جذب آن اندازه‌گیری شد.

در این بررسی یون مزاحم به یونی اطلاق می‌شود که باعث تغییری بیش از $\pm 3S$ در سیگنال آنالیت شود، که در اینجا S انحراف استاندارد و سیگنال آنالیت میانگین ۵ تکرار سیگنال جذب است، که از اندازه‌گیری جذب بر روی ۵ محلول ۱۰/۰ میلی‌لیتری با pH=۲ و غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر مس (II) مطابق روش (۳-۲-۷-۹) می‌باشد که به آنها هیچ یون مزاحمی اضافه نشده است. بنابراین اگر سیگنال مس استخراج شده در این محدوده قرار می‌گرفت یون خارجی مزاحم در نظر گرفته نمی‌شد، در غیر این صورت آن قدر از غلظت مزاحم کم می‌گردید تا میزان جذب مس در محدوده ذکر شده قرار گیرد. نتایج بدست آمده در جدول (۳-۱۵) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که یون‌های مورد بررسی در سطوح غلظتی موجود در جدول (۳-۱۵) هیچ اثر مزاحمتی در استخراج و تعیین مس نشان نمی‌دهند.

جدول ۳-۱۵ بررسی مزاحمت یونهای متفاوت

نسبت وزنی گونه به مس	گونه مورد بررسی
۵۰۰۰	NO_3^- , Cl^- , BrO_3^- , ClO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Li^+ , Co^{2+} , K^+ , Al^{3+} , Pd^{+2} , Ni^{+2} , Ag^+ ,
۱۰۰۰	PO_4^{3-} , IO_4^- , F^- , SO_3^{2-} , citrate, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, SCN^- , HCOO^- , acetate, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Ba^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}
۵۰۰	ClO_3^- , NO_2^- , Cd^{2+}
۱۰۰	Hg^{2+}
۵۰	CN^-
۱۰	Sn^{2+} , Pb^{2+}

یون‌های سرب، قلع و جیوه به علت تشکیل رسوب با یون‌های بافر ایجاد مزاحمت می‌کنند، که مزاحمت آنها از نوع شاهد می‌باشد. یون سیانید نیز با مس تشکیل کمپلکس می‌دهد و مزاحمت آن از نوع مزاحمت نمونه می‌باشد.

۳-۲-۹ شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر عملکرد سیستم شرایط بهینه زیر در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت (حجم‌ها برای تهیه و استخراج ۱۰ میلی لیتر نمونه گزارش شده‌اند):

۱- ۰/۵ میلی لیتر بافر فسفاتی با $\text{pH}=2/0$

۲- ۲۰/۰ میکرولیتر محلول ۰/۰۱ مولار سالوفن

۳- ۱۲۰ میکرولیتر کلروفرم به عنوان حلال استخراج کننده

۴- ۱/۶۸ میلی لیتر استون به عنوان حلال پخش کننده

۵- ۱۴۰ میکرولیتر اتانول ۹۶٪ به عنوان حلال رقیق کننده

۳-۲-۱۰ رسم منحنی کالیبراسیون

کالیبراسیون مهمترین مرحله در توسعه یک روش تجزیه‌ای می‌باشد. با استفاده از کالیبراسیون، می‌توان رابطه‌ای مناسب بین غلظت نمونه مورد آنالیز و سیگنال ثبت شده در آشکار ساز را به دست آورد. ارزش و کارایی یک روش آنالیز با توجه به گستره دامنه خطی آن و حساسیت و تکرارپذیری نتایج در آن قابل ارزیابی می‌باشد. این پارامترها با توجه به منحنی کالیبراسیون برای یک روش قابل استخراج می‌باشد.

برای رسم منحنی کالیبراسیون ابتدا در یک بالن ۵۰ میلی لیتری ۵/۰ میلی لیتر محلول

مس (II) با غلظت‌های متفاوت وارد شد و به آن ۲/۵ میلی لیتر از محلول بافر با $\text{pH}=2/0$ و ۱۰۰

میکرولیتر از محلول سالوفن ۰/۰۱۰ مولار افزوده شد و تا خط نشانه با آب بدون یون رقیق شد. ۱۰/۰

میلی لیتر از این محلول به یک لوله سانتریفیوژ منتقل شد و بر روی آن همانند روش ارائه شده در بخش (۳-۲-۷-۹) استخراج انجام شد و جذب آن اندازه‌گیری شد. همچنین محلول شاهد دقیقاً مانند محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول مس (II) اضافه نشد و جذب آن با اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد.

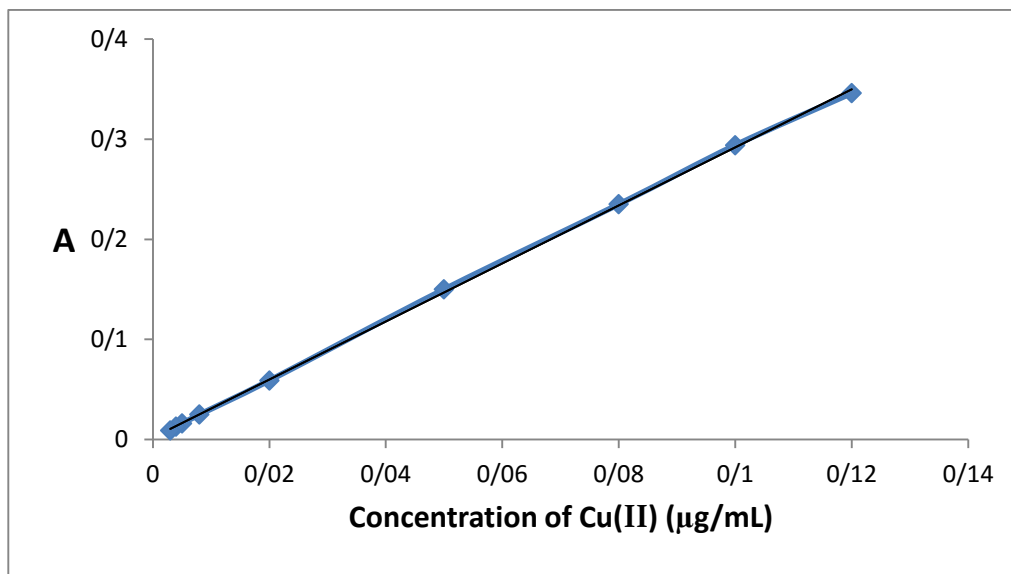
اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان جذب مس در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۱۶) و شکل (۳-۱۷) آورده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده نمودار کالیبراسیون یون مس در محدوده ۳/۰ تا ۱۲۰ میکروگرم بر لیتر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹ خطی می‌باشد، که معادله آن به صورت زیر به دست آمد.

$$A = 2/9003 C_{Cu(II)} + 0/0018$$

$$r^2 = 0/9998$$

جدول ۳-۱۶ نتایج مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون

درصد بازیابی	جذب مس	غلظت مس (میکروگرم بر میلی لیتر)
۹۹	۰/۰۰۹	۰/۰۰۳
۱۰۷	۰/۰۱۳	۰/۰۰۴
۱۰۶	۰/۰۱۶	۰/۰۰۵
۱۰۳	۰/۰۲۵	۰/۰۰۸
۹۸	۰/۰۵۹	۰/۰۲۰
۱۰۰	۰/۱۵۰	۰/۰۵۰
۹۸	۰/۲۳۵	۰/۰۸۰
۹۸	۰/۲۹۴	۰/۱۰۰
۹۶	۰/۳۴۶	۰/۱۲۰



شکل ۳-۱۷ منحنی کالیبراسیون خطی

شرایط آزمایش: حجم محلول نمونه ۱۰/۰ میلی لیتر، pH=۲، حجم حلال استخراج کننده (کلروفرم) ۱۲۰ میکرولیتر، حجم حلال پخش کننده (استون) ۱/۶۸ میلی لیتر، سرعت سانتریفیوژ ۵۰۰۰ دور در دقیقه، حجم فاز ته نشین شده 70 ± 3 میکرولیتر، حجم رقیق کننده (اتانول ۹۶٪) ۱۳۰ میکرولیتر.

۳-۳ روش کار پیشنهادی برای انجام میکرواستخراج مایع-مایع پخشی

براساس آزمایش‌های انجام شده و بهینه‌سازی‌ها روش کار پیشنهادی برای انجام

میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بصورت زیر انجام شد:

ابتدا ۱/۸ میلی لیتر محلول همگنی از حلال آلی پخش کننده (استون) حاوی ۱۲۰ میکرولیتر حلال آلی استخراج کننده (کلروفرم) توسط سرنگ به سرعت به ۱۰/۰ میلی لیتر نمونه آبی حاوی مس و ۲۰ میکرولیتر محلول ۰/۰۱۰ مولار سالوفن (عامل کمپلکس دهنده) با pH=۲/۰، در یک لوله سانتریفیوژ اضافه گردید. در نتیجه محلول کدر یا ابری (حاوی حلال آبی، حلال آلی استخراج کننده، حلال آلی پخش کننده) تشکیل می‌شود که این کدورت به علت پخش ذرات ریز حلال استخراج کننده به درون حلال آبی می‌باشد. این مخلوط تا حدود زیادی پایدار می‌باشد و می‌تواند تا ساعت‌ها به همین حال باقی بماند.

سپس این مخلوط به مدت ۵ دقیقه در سانتریفیوژ با دور ۵۰۰۰ در دقیقه، سانتریفیوژ گردید. که در نتیجه قطرات ریز حلال استخراج کننده که دارای دانسیته بیشتری نسبت به آب می‌باشند در انتهای لوله ته‌نشین می‌شوند. این فاز ته‌نشین شده (که حاوی آنالیت می‌باشد) جدا شد (3 ± 70 میکرولیتر) و با ۱۳۰ میکرولیتر اتانول ۹۶٪ رقیق شد و سپس جذب این محلول با دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن مس (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد بعنوان سیگنال تجزیه‌ای یا جذب مس در نظر گرفته شد.

۳-۴ ارقام شایستگی روش

در جدول (۳-۱۵) برخی از پارامترهای تجزیه‌ای روش از قبیل فاکتور تغلیظ، حد تشخیص، انحراف استاندارد نسبی، محدوده‌ی خطی منحنی کالیبراسیون و ضریب همبستگی آن آورده شده است.

حد تشخیص: حد آشکارسازی یک روش، غلظتی از نمونه است که پاسخ دستگاهی مربوط به

آن بطور معنی‌داری با پاسخ محلول شاهد متفاوت باشد و به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$LOD = \frac{3S_b}{m} \quad (3-1)$$

S_b = انحراف استاندارد مربوط به پاسخ شاهد^۱

m = شیب منحنی کالیبراسیون

برای تعیین حد تشخیص روش، ۱۰ محلول ۱۰/۰ میلی‌لیتری شاهد مطابق روش ارائه شده در قسمت (۳-۴) تهیه و مورد استخراج قرار گرفت و جذب آن بوسیله اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای تعیین شد. انحراف استاندارد این ۱۰ بار اندازه‌گیری جذب شاهد محاسبه و با استفاده از رابطه (۳-۱) حد تشخیص ۰/۶ میکروگرم بر لیتر برای مس بدست آمد.

^۱-Blank

دقت روش: برای بررسی تکرارپذیری روش، ۵ محلول ۱۰/۰ میلی لیتری با pH=۲ و غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر، و به همین ترتیب ۵ محلول با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر و ۵ محلول دیگر با غلظت ۵ میکروگرم بر لیتر مس (II) تهیه شدند و مطابق روش ذکر شده در قسمت (۳-۴) مورد استخراج قرار گرفتند و جذب آنها بدست آمد. با استفاده از رابطه (۳-۲) انحراف استاندارد نسبی نتایج برای ۵ اندازه گیری تکراری در غلظت ۵، ۲۰ و ۵۰ میکروگرم بر لیتر به ترتیب ۴/۱، ۱/۴۸ و ۱/۸ درصد بدست آمد.

$$\%RSD = \frac{S_c}{\bar{c}} \times 100 \quad (2-3)$$

S_c = انحراف استاندارد غلظت

\bar{c} = میانگین غلظت

$\%RSD$ = درصد انحراف استاندارد نسبی غلظت

جدول ۳-۱۷ نتایج مربوط به دقت وصحت روش

درصد بازیابی	RSD% (n=6)	مقدار مس اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	مس موجود در محلول آبی (میلی گرم بر لیتر)
۹۸	۴/۱	۰/۰۰۴۹±۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۵۰
۱۰۱	۱/۴۸	۰/۰۲۰۲±۰/۰۰۰۳	۰/۰۲۰۰
۱۰۰	۱/۸	۰/۰۵۰±۰/۰۰۰۹	۰/۰۵۰۰

محاسبه فاکتور غنی سازی^۱

فاکتور غنی سازی از نسبت شیب منحنی کالیبراسیون بعد از پیش تغلیظ به شیب منحنی کالیبراسیون قبل از پیش تغلیظ بدست می آید. همچنین می توان آنرا از نسبت غلظت آنالیت در فاز

^۱- Enrichment Factors

ته‌نشین شده به غلظت آنالیت در نمونه آبی تعیین نمود، که غلظت در فاز ته‌نشین شده از منحنی کالیبراسیون تزریق مستقیم محلول استاندارد آنالیت در حلال استخراج‌کننده بدست می‌آید [۶۸] (شکل ۳-۵). با در نظر گرفتن شرایط آزمایش در حالت بهینه فاکتور غنی‌سازی با استفاده از نسبت شیب دو منحنی ۴۸ محاسبه گردید. نتیجه‌ی اندازه‌گیری در جدول (۳-۱۷) گزارش شده است.

ضریب مصرف^۱: ضریب مصرف در یک روش پیش‌تغلیظ به صورت حجمی از محلول در میلی لیتر تعریف می‌شود که فاکتور غنی‌سازی را یک واحد افزایش می‌دهد. کمتر بودن این ضریب در یک روش پیش‌تغلیظ، کارایی بیشتر روش را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه در حجم پیش‌تغلیظ ۱۰ میلی لیتر، فاکتور غنی‌سازی روش ۴۸ به دست آمده است، ضریب مصرف این روش ۰/۲۱ میلی لیتر محاسبه می‌گردد [۶۹].

درصد بازیابی روش: راندمان استخراج یا درصد بازیابی، درصد کل آنالیت استخراج شده به درون فاز ته‌نشین شده است که از رابطه (۳-۳) بدست می‌آید:

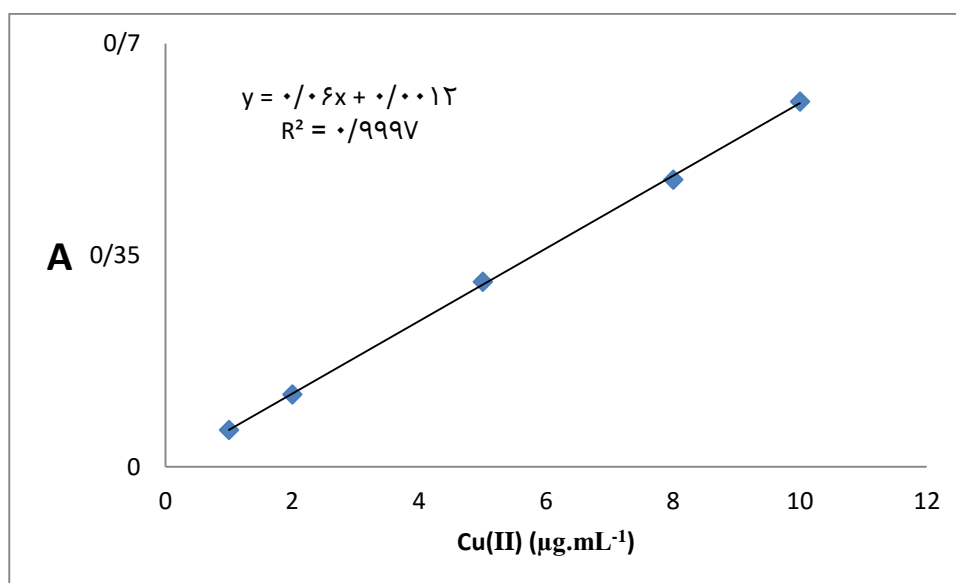
$$ER = \left[\frac{V_{sed}}{V_{aq}} \right] EF \times 100 \quad (3-3)$$

که در آن EF فاکتور غنی‌سازی روش، V_{sed} حجم فاز ته‌نشین شده، V_{aq} حجم نمونه آبی مصرفی می‌باشد. با توجه به اینکه حجم فاز آلی ۰/۲ میلی لیتر، حجم فاز آبی ۱۰/۰ میلی لیتر و فاکتور غنی‌سازی ۴۸ می‌باشد، درصد بازیابی روش ۹۶٪ به دست آمد.

همچنین برای به دست آوردن درصد بازیابی تجربی در این روش به صورت زیر عمل شد: ابتدا جذب محلول‌های مس (II) در غلظت‌های متفاوت با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای به طور مستقیم گرفته شد و نمودار کالیبراسیون آن رسم گردید (شکل ۳-۱۸). مطابق روش پیشنهادی چند نمونه با غلظت‌های ۸/۰، ۲۰/۰ و ۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر مس (II) تهیه

¹ Consumption Index

شد، و بر روی آنها استخراج انجام شد. سیگنال هر نمونه که بترتیب عبارت بودند از ۰/۰۲۵، ۰/۰۵۹ و ۰/۱۵۰ در نمودار کالیبراسیون وارد و غلظت معادل هر سیگنال بدست آمد. سپس وزن مس در فاز ته‌نشین شده که با اتانول رقیق شده بود محاسبه و به وزن مس موجود در لوله سانتریفیوژ تقسیم شد و راندمان استخراج به ترتیب ۱۰۳، ۹۸ و ۱۰۰ محاسبه گردید.



شکل ۳-۱۸ نمودار کالیبراسیون مس (II) بدون پیش‌تغلیظ

جدول ۳-۱۸ برخی پارامترهای تجزیه‌ای در اندازه‌گیری مس

مقدار تجزیه‌ای	پارامتر
۱۲۰ - ۳/۰	محدوده‌ی خطی (میکروگرم بر لیتر)
$y = ۲/۹۰۰ x + ۰/۰۰۱$	معادله منحنی کالیبراسیون (میکروگرم بر لیتر)
۰/۹۹۹	ضریب همبستگی نمودار کالیبراسیون (R^2)
۰/۶	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)
٪۳/۴	انحراف استاندارد نسبی (٪)
۴۸	فاکتور غنی‌سازی
۰/۲۰	ضریب مصرف (میلی لیتر)
۱۰/۰	حجم نمونه (میلی لیتر)

۳-۵ اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی توانایی روش پیشنهادی برای استفاده در نمونه‌های حقیقی با بافت‌های مختلف، این روش برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مس در سه نمونه آب مختلف و همچنین یک نمونه برنج با اعمال شرایط بهینه به کار رفت. برای انجام این بررسی، ابتدا آب شهر با کاغذ صافی، صاف گردید ۲۰/ میلی لیتر از نمونه آب شهر صاف شده به یک بالن ۲۵ میلی لیتری منتقل شد و به آن ۱/۲۵ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=2/0$ و ۵۰ میکرولیتر محلول سالوفن ۰/۰۱۰ مولار افزوده شد. سپس تا خط نشانه با آب بدون یون رقیق شد. ۱۰/ میلی لیتر از این محلول به یک لوله سانتریفیوژ منتقل شد و بر روی آن طبق روش پیشنهادی استخراج انجام شد و جذب آن اندازه‌گیری شد. همچنین محلول شاهد دقیقاً مانند محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول مس(II) و آب شهر اضافه نشد. سپس به نمونه آب شهر مقادیر مشخصی از محلول مس(II) افزوده شد و با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت مس(II) در نمونه‌های آب اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول (۳-۱۸) آورده شده است. مقادیر t و درصد‌های بازیابی نشان دهنده صحت خوب روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آب می‌باشد.

برای آنالیز نمونه برنج به این صورت عمل شد که ۱۰/۰ گرم برنج سفید شمال ایران وزن شد و داخل یک بشر حاوی ۵ میلی لیتر اسیدسولفوریک غلیظ وارد شد و حرارت داده شد تا خشک شد. در این مرحله ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه شد و تا حد خشک شدن حرارت داده شد. سپس تا زمانی که محلول شفاف شود قطره قطره هیدروژن پراکسید اضافه شد. در مرحله بعد آب دوبار تقطیر اضافه شد و حرارت داده شد تا هیدروژن پراکسید از محلول خارج شود. محلول سرد شده و داخل یک بالن ۱۰۰ با آب به حجم رسانده شد [۷۰]. بعد از آماده‌سازی نمونه برنج ۲۰/۰ میلی لیتر از آن به یک بالن ۲۵ میلی لیتری منتقل شد و به آن ۱/۲۵ میلی لیتر از محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=2/0$ و ۵۰ میکرولیتر از محلول سالوفن ۰/۰۱۰ مولار اضافه شد و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق شد. ۱۰/۰ میلی

لیتر از آن جدا و بر روی آن طبق روش پیشنهادی استخراج انجام گرفت و جذب آن اندازه‌گیری شد. همچنین محلول شاهد دقیقا مانند محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول مس (II) و نمونه برنج اضافه نشد.

سپس مقادیر مشخصی از مس (II) به ۲۰/۰ میلی لیتر محلول نمونه برنج در بالن ۲۵ میلی لیتری افزوده شد و طبق روش پیشنهادی و با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت مس در آنها اندازه‌گیری شد که نتایج در جدول (۳-۱۹) آورده شده است. مقادیر t و درصد‌های بازیابی نشان می‌دهند که می‌توان روش پیشنهادی را با صحت خوب برای اندازه‌گیری مس در نمونه‌های برنج بکاربرد.

جدول ۳-۱۹ اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی

نمونه	غلظت اضافه شده ($\mu\text{g/L}$)	میانگین غلظت مس (II) اندازه‌گیری شده بر حسب ($\mu\text{g/L}$)	%RSD	راندمان استخراج	t محاسبه شده
آب شهر شاهرود	-	زیر حد تشخیص			
	۱۰/۰	$9/3 (\pm 0/3^*)$	۳/۳	۹۳	۴/۰۶
	۲۰/۰	$19/0 (\pm 0/5)$	۲/۶۳	۹۵	۳/۴۶
	۵۰/۰	$50/3 (\pm 0/6)$	۱/۲	۱۰۱	۱
آب شهر جاجرم	-	زیر حد تشخیص			
	۱۰/۰	$10/2 (\pm 0/6)$	۵/۵	۱۰۲	۰/۶۳
	۲۰/۰	$19/5 (\pm 0/2)$	۱/۰۲	۹۷	۴/۰۲
	۵۰/۰	$50/3 (\pm 0/6)$	۱/۲	۱۰۱	۱/۱
آب چشمه علی دامغان	-	زیر حد تشخیص			
	۱۰/۰	$9/6 (\pm 0/4)$	۳/۷	۹۶	۱/۸۲
	۲۰/۰	$19/0 (\pm 0/5)$	۲/۷	۹۵	۳/۳
	۵۰/۰	$50 (\pm 1)$	۲/۶	۱۰۱	۰/۷

*اعداد داخل پرانتز انحراف استاندارد ۳ تکرار اندازه‌گیری هستند.

جدول ۳-۲۰ اندازه‌گیری مس در نمونه برنج

t محاسبه شده	($\mu\text{g/g}$) مس موجود در برنج	راندمان استخراج	%RSD	میانگین غلظت مس (II) اندازه‌گیری شده برحسب ($\mu\text{g/L}$)	غلظت اضافه شده ($\mu\text{g/mL}$)	نمونه
	۰/۰۹۵		۷/۸	۷/۵ ($\pm ۰/۶^*$)	-	برنج سفید شمال ایران
۲/۲		۱۰۵	۲/۱	۱۸/۰ ($\pm ۰/۴$)	۱۰/۰	
۲/۰۴		۱۰۲	۱/۴	۳۸/۲ ($\pm ۰/۵$)	۳۰/۰	
۲/۶		۹۶	۲/۴	۶۵/۳ ($\pm ۱/۵$)	۶۰/۰	

*اعداد داخل پرانتز انحراف استاندارد ۳ تکرار اندازه‌گیری هستند.

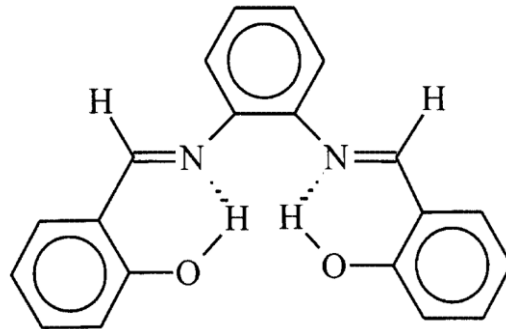
فصل چهارم:

بحث و نتیجه گیری

۴- بحث و نتیجه گیری

۴-۱ سیستم شیمیایی مورد استفاده

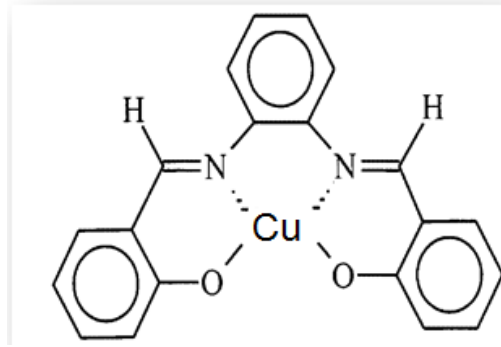
در این پروژه با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی مس (II) استخراج و پیش تغلیظ گردید و با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای تعیین مقدار گردید. لیگاند مورد استفاده در این روش واکنشگر N,N-دی سالیسیل دی ان-۱ و ۲-فنیلن دی ایمین (سالوفن) می‌باشد که ساختار گسترده آن در شکل (۴-۱) نشان داده شده است. در این ساختار دو گروه عاملی هیدروکسید و ایمین در ترکیب مشاهده می‌شود.



شکل ۴-۱ ساختار گسترده لیگاند سالوفن

سالوفن لیگاندی است که با مس به صورت گزینش پذیر کمپلکس می‌دهد. این لیگاند همچنین با فلزات دیگری نظیر روی، کبالت، نیکل، اورانیوم و غیره کمپلکس می‌دهد. نسبت استوکیومتری مس (II) با لیگاند سالوفن بصورت ۱:۱ می‌باشد. کمپلکس سالوفن-مس یک کمپلکس مسطح مربعی است که ثابت تشکیل آن 2×10^8 می‌باشد [۶۷].

بررسی طیف جذبی کمپلکس نشان می‌دهد که ماکزیمم جذب کمپلکس در طول موج ۴۱۴ نانومتر می‌باشد که نسبت به ماکزیمم جذب لیگاند جابه جایی نشان می‌دهد. و طول موج ماکزیمم جذب کمپلکس با مقدار گزارش شده در مرجع [۶۷] تطابق خوبی دارد.



شکل ۴-۲ ساختار کمپلکس مس(II)-سالوفن

۴-۱ ارقام شایستگی روش

بررسی‌ها نشان می‌دهد که در محدوده غلظتی ۱۲۰-۳/۰ میکروگرم بر لیتر مس، بین غلظت مس و سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. معادلات مربوطه و مقادیر ضریب همبستگی در بخش (۳-۳) آمده است.

مقدار حدتشخیص روش ۰/۶ میکروگرم بر لیتر بدست آمد. فاکتور غنی سازی روش تحت شرایط بهینه ۴۸ بدست آمد. نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۱۲) بیان می‌کند که بیشتر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در اندازه‌گیری مس مزاحم نیستند و روش از انتخابگری بالایی برخوردار است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی در جداول (۳-۱۵) و (۳-۱۶) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که روش پیشنهادی دقت و صحت خوبی در اندازه‌گیری مس در نمونه‌های حقیقی دارد.

۴-۲ مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش‌های موجود

روش پیشنهادی با برخی روش‌هایی که قبلاً با استفاده از تکنیک میکرواستخراج مایع-مایع پخشی برای اندازه‌گیری مس گزارش شده است، مقایسه شده است که نتایج آن در جدول (۴-۱) آمده است.

جدول ۴-۱ مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش‌های گزارش شده برای تعیین مقدار مس به روش DLLME

مرجع	ملاحظات	ضریب مصرف	حجم نمونه mL	دامنه خطی $\mu\text{g.L}^{-1}$	حد تشخیص	نام لیگاند
۱۰		۰/۱۲	۵	۵۰-۲۰۰۰	۳	۸-هیدروکسی کینولین
۱۱	این روش بدون لیگاند انجام شده است	۰/۳۲	۸	۱-۶۰۰	۰/۵	-
۱۳	این روش بصورت تزریق پیوسته انجام شده است	۰/۰۲	۱۲	۰/۱۶-۱۲	۰/۰۴	آمونیم‌دی‌اتیل تیو- فسفات
۱۸		۰/۰۷	۱۰	۲-۵۰	۰/۴۵	۴و۴ بیس دی متیل آمینوتیوبینزوفنون
۱۹		۰/۱۲	۱۵	۰/۵-۵۰۰	۰/۱	۸-هیدروکسی کینولین
روش پیشنهادی		۰/۲۰	۱۰	۳-۱۲۰	۰/۶	سالوفن

همانطور که در جدول (۴-۱) مشاهده می‌شود حد تشخیص روش پیشنهادی نسبت به حد تشخیص گزارش شده در مرجع ۱۰ کمتر می‌باشد. همچنین دامنه خطی روش پیشنهادی گسترده‌تر از دامنه خطی گزارش شده در مرجع ۱۰ می‌باشد.

۴-۳ نتیجه گیری

اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای از روش‌های اندازه‌گیری با حساسیت بالا می‌باشد. این روش به دلیل عواملی چون زمان تجزیه بسیار سریع، قیمت پایین، مصرف حجم کم نمونه و حد تشخیص نسبتاً پایین جهت آنالیز مقادیر کم عناصر مورد توجه می‌باشد.

تکنیک میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، یک روش ساده، سریع، ارزان و تکرارپذیر برای تعیین فلزات با مقادیر بسیار پایین در حجم کم نمونه می‌باشد. فاکتور تغلیظ بالا و مصرف حجم کم از نمونه و حلال آلی از مزایای اصلی این روش می‌باشد.

در این پروژه به منظور به دست آوردن فاکتور تغلیظ بالا اثر پارامترهای مختلف بر روی فرایند استخراج از قبیل pH فاز آبی، نوع و حجم حلال استخراج کننده، نوع و حجم حلال پخش کننده، غلظت لیگاند، زمان استخراج، اثر نمک و حجم فاز آبی بهینه شدند. در ادامه اثر مزاحمت‌های آنیونی و کاتیونی مختلف بر روی فرایند استخراج مورد بررسی قرار گرفت.

با بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند استخراج و رسم منحنی کالیبراسیون و محاسبه ارقام شایستگی حاصل از این روش مشخص می‌شود روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) همراه با اندازه‌گیری به وسیله اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) یک شیوه مناسب و حساس با حد تشخیص بسیار پایین برای جداسازی، پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیر بسیار پایین مس (میکروگرم در لیتر) در نمونه‌های آبی می‌باشد.

در این پروژه فاکتور غنی‌سازی ۵۰ تنها از ۱۰ میلی لیتر نمونه به دست می‌آید. زمان تهیه نمونه کمتر از ۳ دقیقه همراه با مصرف حلال‌های آلی سمی کاهش یافته در حد میکرولیتر بدون اینکه اثری بر روی حساسیت روش داشته باشد.

۴-۴ آینده نگری

می‌توان این روش را با سایر دستگاه‌های تجزیه‌ای مانند کروماتوگرافی مایع، اسپکتروسکوپی اتمی کوره گرافیتی و حتی روش‌های الکتروشیمیایی ادغام نمود.

اگرچه نتایج به دست آمده از این تحقیق مربوط به اندازه‌گیری مس است ولی می‌توان به راحتی این تکنیک را برای تعیین دیگر فلزات با استفاده از این عامل کی لیت ساز و دیگر عوامل کی لیت ساز به کار برد.

- [1]. www.ngdir.com
- [2]. W. F. Smith, J. Hashemi, (2003). Foundations of Materials Science and Engineering. McGraw-Hill Professional. p. 223
- [3]. J. Emsley, (2003). Nature's building blocks: an A-Z guide to the elements. Oxford University Press. pp 121–125
- [4]. H. Decker, N. Terwilliger (2000). "Copper metabolism in man" *Journal of Experimental Biology* 203, pp 1777–1782
- [5]. M. A. Chamjangali, G. Bagherian, A. Mokhlesian, B. Bahramian. (2011). *Journal of Hazardous Materials* 192 pp 1641–1649
- [6]. E. L. Silva, P. dos Santos Roldan, M. Fernanda Giné. (2009). / *Journal of Hazardous Materials* 171 pp 1133–1138
- [7]. İ. Durukan, Ç. A. Şahin, S. Bektaş. (2011). *Microchemical Journal* 98 pp 215–219
- [8]. B. C. Janegitz, L. H. Marcolino-Junior, S. P. Campana-Filho, R. C. Faria, O. Fatibello-Filho. (2009). *Sensors and Actuators B* 142 pp 260–266
- [9]. ج. دبلیو. رابینسون، ۱۳۷۱، اسپکتروسکوپی جذب اتمی، چاپ اول، ناهید پوررضا، دانشگاه شهید چمران اهواز، ص ۸۶–۱۲۸
- [10]. M. A. Farajzadeh, M. Bahram, B. Ghorbani Mehr, J.A. Jonsson, (2008). *Talanta* 75 pp 832-840.
- [11]. S. Z. Mohammadi, D. Afzali, Y. M. Baghelani, (2009). *Analytica Chimica Acta*. 653 pp 173–177
- [12]. J. Škrliková, V. Andruch, I. S. Balogh, L. Kocúrová, L. Nagy, Y. Bazel'. (2011). *Microchemical Journal*. 99 pp 40–45
- [13]. A. N. Anthemidis, K. I. G. Ioannou, (2009). *Talanta*. 79 pp 86–91
- [14]. A. Farajzadeh, M. A. Bahram, M.; Zorita, S.; Mehr, B. G. (2009) *Journal of Hazardous Materials*. 161, pp 1535-1543.
- [15]. X. Wen, Q. Yang, Z. Yan, Q. Deng. (2011). *Microchemical Journal* 97 pp 249–254
- [16]. P. Hashemi, S. M. Hosseini, A. Kakanejadifard, G. Azimi, S. Zohrehvand. (2010). *Journal of Chinese Chemical Society* Vol. 57 pp 111-117
- [17]. Y. Yamini, M. Rezaee, A. Khanchi, M. Faraji, A. Saleh. (2010). *Journal of Chromatography A*. 1217 pp 2358–2364
- [18]. R. Khani, F. Shemirani, B. Majidi. (2011). *Desalination* 266 pp 238–243
- [19]. C. X. Wu, Q. H. Wu, C. Wang, Z. Wang, (2011). *Chinese Chemical Letters* 22 pp 473–476
- [20]. H. Sereshti, V. Khojeh, S. Samadi. (2011). / *Talanta* 83 pp 885–890.
- [21]. R.M. Smith, (2003). Before the injection—modern methods of sample preparation for separation techniques *Journal of Chromatography A*. 1000. pp 3-27

- [22]. A.J. Handley, Editor, (1999). Extraction methods in organic analysis, Sheffield Academic Press, Sheffield, 649.
- [23]. A. Isaacs, J. Daintith, E. Martin, (1989). Concise Science Dictionary, Oxford University Press, Oxford., 649
- [24]. R. J. Lewis. (1993)., Hawleyes Condensed Chemical Dictionary, USA,
- [25]. A. J. Handly, (1999). Extraction methods in organic analysis, Sheffield Academic Press.
- [26]. B. Buszewski, T. Ligor, (2002). *LC_GC Europe*, 15 pp 92-97.
- [27]. Y. He, H. K. Lee, (1997). *Electrophoresis*, 18 pp 2036-2041.
- [28]. E. Psillakis, N. K. Trends, (2002). *Analytical Chemistry*. 21 pp 53-63.
- [29]. B. Karlberg, S. Thelander, (1978). *Analytica Chimica Acta*. 98 pp 1-7.
- [30]. F. H. Bergamin, J. X. Medeiros, B. F. Reis, E. A. Zagatto, (1978). *Analytica Chimica Acta*. 101 pp 9-16.
- [31]. H. Liu, P. K. Dasgupta, (1996). *Analytical Chemistry*. 68 pp 1817-1821.
- [32]. M. Ma, S. kang, Q. Zhao, S. Z. yao, (2005). *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 40 pp 128-135.
- [33]. J. Pawliszyn, (2003). *Analytical Chemistry*. 75 pp 2543-2558.
- [34]. T. S. Ho, J. L. E. Reubsæet, H.S. Anthonsen, S. P. Bjergaard, K.E. Rasmussen., (2005). *Journal of Chromatography A*. 1072, pp 29-36.
- [35]. M. A. Jeanot, F. F. Cantwell, (1996). *Analytical Chemistry*. 68 pp 2236-2240.
- [36]. E. Pasillakis, N. Kalogerakis, (2003). *Analytical Chemistry*. 22 pp 565-574.
- [37]. A. Jain, K.K. Verma, (2011). *Analytica Chimica Acta*. 706 pp 37- 65
- [38]. H. Liu, P. k. Dasgupta, (1996). *Analytical Chemistry*. 68 pp 1817-1821.
- [39]. A. L. Theis, A. J. Waldaok, S. M. Hansen, M. A. Jeannot. (2001). *Analytical Chemistry*. 73 pp 5651-5654.
- [40]. M. Chamsaz, M. Arbad, S. Nazari, (2003). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 18 pp 1279-1282.
- [41]. M. Ma, F. F. Cantwell, (1999). *Analytical Chemistry*. 71 pp 388-393.
- [42]. Y. He, H. K. Lee, (1997). *Analytical Chemistry*. 69 pp 4634-4640.
- [43]. A. Sarafraz Yazdi, D. Beiknejad, Z. Eshaghi, (2005). *Journal of Chromatography* 62 pp 49-54.
- [44]. A. Sarafraz Yazdi, Z. Eshaghi, (2005). *Talanta*. 66 pp 664-669.
- [45]. W. Liu, H. K. Lee, (2000). *Analytical Chemistry*. 72 pp 4462-4467.
- [46]. Y. Li, T. Zhang, P. Liang (2005) *Analytica Chimica Acta* 536 pp 245-249
- [47]. S. Pedersen-Bjergaard, S. Rasmussen, (1999). *Analytical Chemistry*. 71 pp 2650-2656.
- [48]. S. Pedersen-Bjergaard, K. E. Rasmussen, (2000). *Electrophoresis*. 21 pp 579-585.
- [49]. K. Chia, S. Huang, (2006). *Journal of Chromatography A*. 1103 pp 158-161.
- [50]. L. Zhu, C. Tu, H. K. Lee, (2001). *Analytical Chemistry*. 73 pp 5655-5660.
- [51]. D. A. Lambropoulou, T. A. Albanis, (2005). *Journal of Chromatography A*. 1072, pp 55-61.
- [52]. A. Bjerhoved, T. G. Halvorsen, K. E. Rasmussen, S. Pedersen-Bjergaard, (2003). *Analytica Chimica Acta*. 491 pp 155-161.

- [53]. M. Rezaee, Y. Assadi, (2006). *Journal of Chromatography A*. 1116, pp 1-9.
- [54]. S. Berijani, Y. Assadi, M. Anbia, M.R. Milani Hosseini, E. Aghaee, (2006). *Journal of Chromatography A*. 1123 pp 1-9.
- [55]. H. M. Al-Saidi, A. A. A. Emar, (2011). *Journal of Saudi Chemical Society*. pp 1-17
- [56]. M. Rezaee, Y. Yamini, M. Faraji. (2010). *Journal of Chromatography A*. 1217 pp 2342–2357.
- [57]. H. Xu, L. Lv, S. Hu, D. Song, (2010). *Journal of Chromatography A*. 1217 pp 2371-2375.
- [58]. P. Liang, H. Sang, (2008). *Analytical Biochemistry*. 380 pp 21-25.
- [59]. A. Bidari, M. R. Ganjali, P. Norouzi, M. R. Milani Hosseini, Y. Assadi. (2011). *Food Chemistry* 126 pp 1840–1844.
- [60]. M. A. Farajzadeh, M. Bahram, J. A. Jonsson, (2007). *Analytica Chimica Acta*. 591 pp 69-79.
- [61]. A. Saleh, Y. Yamini, M. Faraji, S. Shariati, M. Rezaee, (2009). *Journal of Chromatography B*. 877 pp 1758-1764.
- [62]. T. Asadollahi, S. Dadfarnia, A. M. Haji Shabani, (2010) *Talanta* 82 pp 208–212
- [63]. S. Oshite, M. Furukawa, S. Igarashi, (2001) *Analyst*. 126 pp 703-706.
- [64]. A. R. Ghiasvand, S. Shadabi, E. Mohagheghzadeh, P. Hashemi (2005) *Talanta*. 66 pp 912-916.
- [65]. I. Casero, D. Sicilia, S. Rubio, (1999) *Analytical Chemistry*. 71 pp 4519-4526.
- [66]. V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, B. Bahramian, A. Mallekpoor-Shalamzari, *Applied Catalysis A: General*, 321 (2007) pp 49–57.
- [67]. M. B. Gholivand, P. Niroomandi, A. Yari, M. Joshagani. (2005). *Analytica Chimica Acta* 538 pp 225–231.
- [68]. Z. Xiao-Huan, W. Qiu-Hua, Z. Mei-Yue, X. Guo-Hong, W. Z. (2009) *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37(2) pp 161–168.
- [69]. K. Pyrzyńska, K. Kilian, (2007) *Water Research*. 41 pp 2839-2851.
- [70]. M. Zeeb, M. R. Ganjali, P. Norouzi, M. R. Kalae. (2011). *Food and Chemical Toxicology* 49 pp 1086–1091.

Abstract

In this proposed a simple and powerful microextraction technique was used for detection of copper at ultratrace levels in water samples using Dispersive Liquid Liquid Microextraction (DLLME), followed by flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

In this technique, a Homogeneous mixture of acetone (disperser solvent) and chloroform (extraction solvent), was rapidly injected into the aqueous sample containing copper and salophen. A cloudy solution (water, acetone and chloroform) was formed. In this process, the complex Cu(II)-salophen were extracted into the fine droplets of CHCl₃. After centrifugation, the sedimented phase (CHCl₃) was diluted by ethanol and for determination was spray into flame of FAAS. All of parameters affecting in DLLME was optimized. Moreover, the effects of the interfering ions on the analytes recovery were also investigated. Under the optimum conditions, the enrichment factor of 48 was obtained from only a 10.0 mL aqueous sample. The calibration graph was linear in the range of 3.0-120 $\mu\text{g.L}^{-1}$ with the detection limit of 0.6 $\mu\text{g.L}^{-1}$. The relative standard deviation (RSD) for five replicate measurements of 5.0, 20 and 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ of copper was 4.1%, 1.48% and 1.8%, respectively. The proposed method was used for analysis of different water sample and a rice sample with good accuracy.

Keywords: Atomic absorption spectrophotometry, Dispersive liquid liquid microextraction, Salophen, Copper (II).



Shahrood University of Technology

**Determination of trace amount of copper by salophen as
complexing agent and using dispersive liquid- liquid microextraction –
flame atomic absorption spectrometry**

Hassan Shariaty Eivari

Supervisors:

Dr. Ghadam Ali Bagherian Dehaghi

Dr. Mansour Arab Chamjangali

January 2012