

معرفی روش میکرواستخراج مایع-مایع پراکنده کننده برای پیش تغلیظ و اندازه گیری نمونه های معدنی

مهناز خراشادی زاده^۱، مینارضایی کهخزآله^۲، مریم خزاعی^{۳*} (ارایه دهنده مقاله)

^۱ کارشناس ارشد شیمی - مدرس تربیت معلم ودبیر دبیرستان های بیرجند

^۲ کارشناس شیمی - دبیر دبیرستان های بیرجند

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی- دبیر دبیرستان های بیرجند

چکیده

به تازگی علاقه روزافزونی در استفاده از میکرواستخراج مایع-مایع پراکنده کننده (DLME) به وجود آمده است. این روش که توسط دکتر رضایی و دکتر اسدی ابداع شده، زمینه ی جدیدی در جداسازی به وجود آورد. DLME شکل مینیاتوری شده استخراج مایع-مایع است که در آن فاز گیرنده نسبت به فاز دهنده در مقایسه با سایر روش های دیگر تا حد زیادی کم شده است. در این مقاله، معرفی روش DLME، عوامل مؤثر در بازده استخراج در این روش و ترکیب آن با تکنیک های تجزیه ای مختلف نظیر اسپکترومتری جذب اتمی، اسپکترومتری نشر القایی نوری، پلاسما جفت شده القایی و کروماتوگرافی گازی برای اندازه گیری نمونه های مختلف بحث خواهد شد. هم چنین پیشرفت های اخیر در این تکنیک نظیر میکرو استخراج مایع پراکنده شده مبتنی بر انجماد قطره آلی شناور، استفاده از حلال کمکی برای تنظیم دانستیه محلول، استفاده از مایعات یونی، میکرو استخراج مایع پراکنده شده فسخ حلال، میکرو استخراج جابجایی-پراکنده کننده و استفاده از میکرو ستون برای جمع آوری قطرات آبگریز به جای سانتریفیوژ مورد بحث قرار خواهد گرفت و در پایان مقایسه این روش با سایر روش های میکرو استخراج و محدودیت های این تکنیک ارائه خواهد گردید

کلمات کلیدی

میکرو استخراج مایع- مایع پراکنده کننده -پیش تغلیظ-نمونه های معدنی-تشکیل کمپلکس

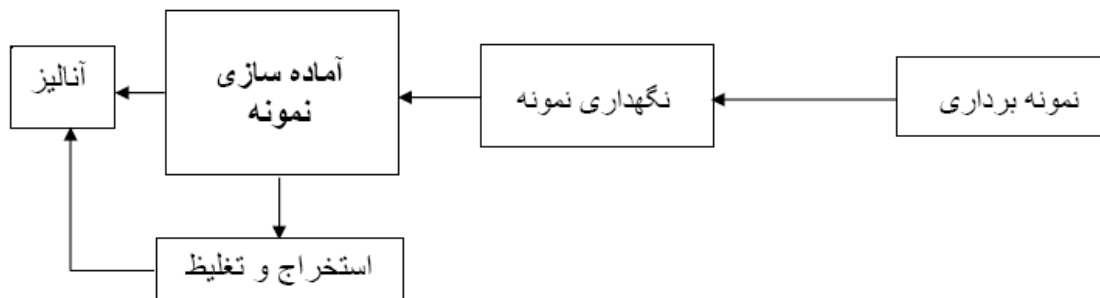
مقدمه

نمونه های بیولوژیکی یا نمونه هایی که از منابع طبیعی گرفته میشوند، اغلب حاوی ترکیبات بسیار پیچیده بوده که به عنوان عوامل مزاحم در فرایند تجزیه و اندازه گیری دخالت مینمایند و بامقادیر ترکیبات آلاینده مورد نظر به قدری ناچیز هستند که ممکن است با قویترین سیستمهای آشکارسازی نیز قابل اندازه گیری نباشد و یا با فرایندهای تجزیه ناسازگار باشند. همانطور که مشخص است، بعضی از آلاینده های خطرناک در همان مقادیر کم دارای آثار زیانبار زیستی میباشد. لذا ضرورت دارد که روشهای بسیار حساس و اختصاصی را بررسی و تدوین نمود تا بتوان چنین مقادیری از آلاینده ها را در نمونه به طور دقیق و با صحن بالا اندازه گرفت.

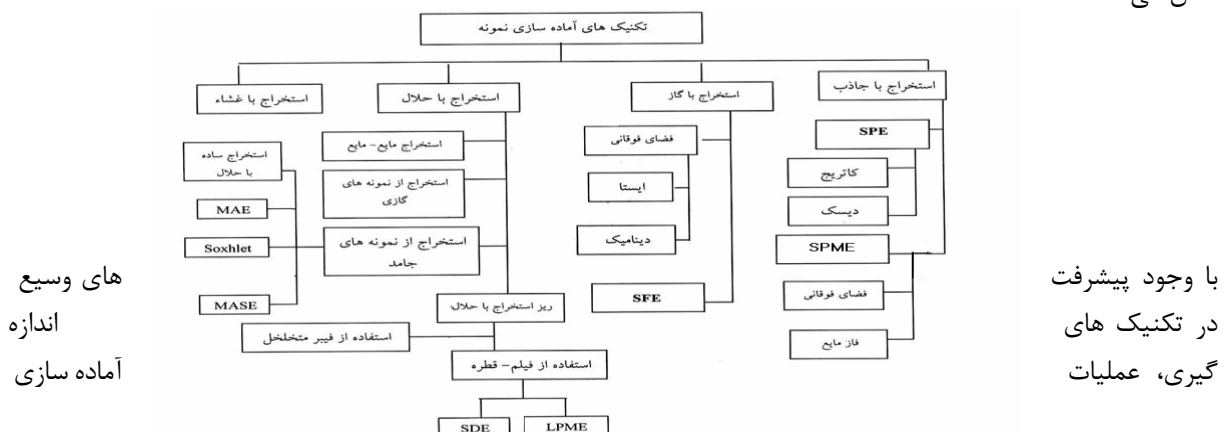
طی چند دهه اخیر رشد چشمگیری در استفاده از تکنیکهای اندازه گیری نمونه صورت گرفته است. دستگاه های تجزیه ای از قبیل کروماتوگرافی، اسپکتروسکوپی، میکروسکوپی و همینطور حسگرها و ابزارهای میکرو نیز تحت تاثیر همین پیشرفتها قرار گرفته اند. اما علیرغم پیشرفت در ساخت ابزارهای تجزیه ای، اندازه گیری های بسیار دقیق و غیرتخریبی هنوز در بیشتر موارد امکان پذیر نمی باشد. لذا جهت کمک به بهبود روش های موجود، در اغلب موارد یک یا چند مرحله آماده سازی نمونه ضروری است.

برخی از مراحل رایج همراه با فرایندهای آنالیز که شامل مرحله آماده سازی نمونه نیز می باشند در شکل زیر نشان داده شده است

مراحل فرآیند اندازه گیری



آماده سازی نمونه در یک فرآیند تجزیه ای عمدتاً شامل مرحله استخراج است که منجر به تغلیظ و جداسازی گونه های مورد نظر از بافت نمونه میگردد. انتخاب روش استخراج به شرایط کار، نوع نمونه و نوع فاز استخراج کننده وابسته است. توجه اخیر شیمیدانان به روش های آماده سازی نمونه باعث این شده است که این روش ها دستخوش اصلاحات جدید گردند. تعیین راهکارهایی برای کاهش مصرف حلال، خودکار نمودن و امکان اندازه گیری مقادیر بسیار کم و پیدا کردن روشهای سازگار با محیط زیست از جمله اهداف مهم این روشهای اصلاحی میباشد. شکل زیر انواع روش های آماده سازی نمونه را نشان می دهد



و جداسازی نمونه اغلب بر مبنای تکنولوژی قرن نوزدهم مانند سوکسله و استخراج با حلال صورت میگیرد. روشهای قدیمی اغلب پرهزینه و وقت گیر بوده و شامل مراحل متعددی می باشند که باعث هدر رفتن نمونه می شود. به علاوه در این روش ها از مقادیر زیادی حلالهای آلی استفاده شده که برای محیط زیست مضر بوده و مصرف آنها طی قراردادهای بین المللی ممنوع اعلام شده است. همچنین کوچک سازی و اتوماتیک کردن این روشها مشکل بوده و لذا مدت زمان طولانی از زمان هر آنالیز صرف آماده سازی نمونه می شود

به علت غلظت بسیار کم آلاینده ها و پیچیدگی بافت نمونه های طبیعی، اهمیت مرحله آماده سازی نمونه بیشتر جلوه می کند. امروزه تکنیک های متنوعی جایگزین روشهای کلاسیک شده اند که یا عاری از حلال هستند و یا حجم حلال مصرفی آنقدر کوچک است که می توان آنها را جزء روش های عاری از حلال محسوب کرد. روشهای آماده سازی نمونه را میتوان براساس نوع فاز استخراج کننده در دسته های مختلفی طبقه بندی کرد. روند تکاملی و تدریجی در شیمی تجزیه به سمت ساده سازی و مینیاتوری شدن آماده سازی نمونه و همچنین کاهش مصرف حلال آلی است. بنابراین، چندین روش میکرواستخراج برای کاهش مراحل آنالیز، پیش تغلیظ نمونه و بهبود کیفیت و حساسیت روش های تجزیه ای معرفی شده است

روش میکرواستخراج فاز مایع حالت مینیاتوری شده استخراج مایع - مایع است

اهداف مینیاتوری شدن استخراج

مزایای مینیاتوری شدن:

- استفاده از نمونه های اولیه با ابعاد کوچک تر جهت تجزیه مقادیر بسیار کم

- ویژه گری و یا انتخاب گری بیشتر در استخراج

- افزایش توانمندی بالقوه جهت خودکار نمودن روش

- یافتن روش هایی سازگار با محیط زیست که کمتر از مواد شیمیایی آلاینده و حلال های آلی استفاده نمود

روش میکرو استخراج مایع مایع پراکنده شده: DLME

این روش یکی از تکنیک های جالب و قابل توجه است و برای پیش تغلیظ آنالیت های معدنی و آلی به کار می رود. در سه سال اخیر کاربرد این روش برای یون های فلزی رشد چشمگیری داشته است اخیراً دکتر اسدی و همکارانشی ک تکنیک جدید در زمینه میکرو استخراج فاز مایع، بر اساس یک سیستم حلال سه تایی ارائه نمودند که بسیار کم هزینه، ساده، سریع و دارای فاکتور تغلیظ فوق العاده بالاست. این روش شامل یک حلال آلی استخراج کننده است جزء دوم یک حلال آلی پراکنده کننده است که بایستی قابلیت انحلال در هر دو فاز آبی و آلی را دارا باشد و جزء سوم، محلول آبی نمونه است.

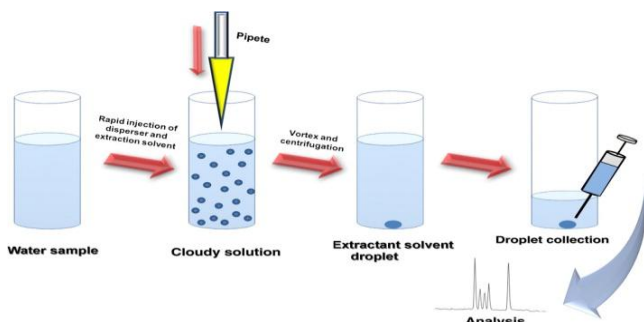
روش کار بدین صورت است که ابتدا حجم مشخصی (چند میکرو لیتر) از حلال آلی استخراج کننده (۰ تا ۲ میلی لیتر) به حجم مشخصی از حلال پراکنده کننده افزوده می شود (بین ۱ تا ۵ میلی لیتر) سپس این مخلوط به سرعت به ۵ میلی لیتر نمونه آبی که در یک لوله سانتریفوژ با نوک مخروطی قرار دارد، اضافه می شود. با این عمل، شاهد شکل گرفتن یک محلول ابر مانند خواهیم بود. سپس این محلول ابری شکل برای مدت کوتاهی تحت سانتریفوژ قرار می گیرد. بعد از سانتریفوژ، حلال آلی استخراج کننده که اکنون غنی از آنالیت ها است، از توده محلول جدا شده و به صورت یک فاز جداگانه و شفاف در ته مخروطی شکل لوله سانتریفوژ قرار می گیرد. با استفاده از یک میکروسرنج تزریق می توان بخشی از این حلال آلی

را به منظور آنالیز بعدی نمونه برداری کرده و به دستگاه

های آنالیز فرستاد

حجم حلال استخراج گر در حد میکرو لیتر است

ناحیه سطح بین حلال استخراج گر و نمونه آبی در تشکیل محلول ابری شکل زیاد شده و حالت تعادل خیلی سریع و



در نتیجه زمان استخراج کوتاه می شود که مهمترین مزیت این روش است

عوامل مؤثر در بازده DLLME

حلال استخراج گر-حلال پراکنده کننده-زمان استخراج-تأثیر اضافه شدن الکتروولیت

حلال استخراج گر

ثابت توزیع و انتخاب گری مهمترین پارامترها در انتخاب حلال استخراج گر هستند انتخاب گری به معنی توانایی حلال در برداشتن ترکیبات مورد نظر در نمونه اصلی نسبت به دیگر ترکیبات است حلال استخراج گر باید قادر به استخراج آنالیت مورد نظر باشد و در عین حال حلالیت آن در آب کم باشد حلال استخراج گر معمولاً باید دانسیته بیشتری نسبت به آب داشته باشد

حجم حلال استخراج گر

افزایش حجم حلال باعث افزایش حجم فاز آلی پایانی شده و در نتیجه غلظت آنالیت مورد نظر کاهش می یابد و در نتیجه EF کاهش می یابد

در ضمن حجم حلال باید به اندازه ای باشد که بتوان آن را بعد از سانتریفوژ جمع آوری کرد پس حجم حلال باید بهینه گردد

حلال پراکنده کننده

ویژگی مهم حلال پراکنده کننده این است که هم باید حلالیت بالایی در آب داشته باشد و هم در فاز آلی تا امولسیون سازی به خوبی انجام شود

حلال پراکنده کننده باعث کوچک شدن اندازه قطرات می شود استون-متانول-استون نیتریل-تتراهیدروفوران و اتانول به عنوان حلال پراکنده کننده به کار می روند

حجم حلال پراکنده کننده

حجم حلال پراکنده کننده مستقیماً بر روی تشکیل محلول ابری، و در نتیجه درجه پراکنده شدن حلال استخراج گر در فاز آبی و به دنبال آن بازده استخراج تأثیر دارد

حجم کم حلال نمی تواند به درستی حلال استخراج گر را در فاز آبی پراکنده کند و در نتیجه محلول ابری شکل به طور کامل تشکیل نمی شود

با افزایش حجم حلال، قابلیت انحلال آنالیت ها را در آب افزایش می یابد و فرآیند استخراج ناقص خواهد بود

زمان استخراج

زمان استخراج در DLLME به عنوان زمان بین تزریق مخلوط استخراج گر و حلال پراکنده کننده با سانتریفوژ تعریف می شود

استخراج بلافاصله بعد از تشکیل محلول ابری در زمان کوتاهی انجام می شود. این زمان کوتاه مربوط به سطح تماس زیاد فاز آبی و حلال استخراج گر می باشد

تأثیر اضافه شدن الکتروولیت

با افزایش قدرت یونی در محلول که به دلیل افزایش نمک ایجاد می شود، معمولاً قابلیت حل شدن آنالیت مورد نظر در حلال استخراج گر در فاز آلی کاهش می یابد

در بعضی از تحقیقات الکتروولیت نفوذ مؤثری در بازده استخراج نداشته است

کاربرد های DLLME

DLLME می تواند با تکنیک های مختلف اندازه گیری ترکیب شود به همین دلیل به طور گسترده ای برای اندازه گیری آنالیت ها از ترکیبات آلی و معدنی به کار برده می شود. البته در این مقاله بیشتر بر روی آنالیز گونه های معدنی پرداخته شده است.

معمولا یون های ساده گرایی به حل شدن در حلال آلی ندارند. به همین دلیل در روش DLLME این یون ها را باید با ترکیبات خاصی تبدیل به کمپلکس هایی کرد که قابلیت حل شدن زیادی در فاز آلی دارند

پیشرفت های انجام شده در DLLME

- میکرو استخراج مایع مایع پراکنده شده مبتنی بر انجماد قطره آلی شناور: DLLME-SFO

حلال های آلی سنگین معمولا سازگار با محیط زیست نیستند (نقطه ضعف روش) و یا قابل ردیابی با دستگاه هایی نظیر ICP و GC نمی باشند و در نتیجه در بعضی موارد نیاز به حلال استخراج گر سبک تر از آب می باشد که برای جدا کردن فاز استخراج شده می توان از انجماد قطره آلی استفاده کرد در این روش از حلالی استفاده می شود که نقطه ذوب نزدیک به دمای اتاق (محدوده ۱۰ تا ۳۰ درجه) را داشته باشد.

- استفاده از حلال کمکی برای تنظیم دانستیه محلول:

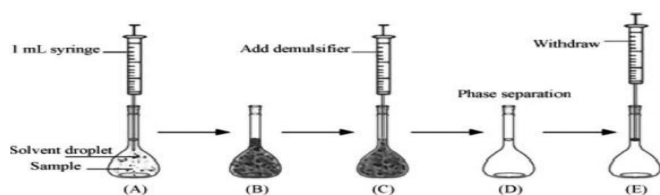
چنان چه حلال استخراج گر سبک تر از آب استفاده شود می توان با استفاده از حلال کمکی چگالی مخلوط آلی را بیشتر از آب نمود و در نتیجه بعد از سانتریفوژ نیازی به ابزار خاص یا مراحل اضافی وجود ندارد

- استفاده از مایعات یونی IL-DLLME

در این روش به جای استفاده از حلال های سمی مانند هیدرو کربن های کلر دار از مایعات یونی استفاده می شود استفاده از جذب سطحی توسط نانوذرات نیز برای جدا کردن فاز آلی پیشنهاد شده است البته در غلظت بالای نمک به دلیل افزایش قدرت یونی محیط، حلالیت این مایعات یونی در فاز آبی بیشتر شده و محلول ابری به خوبی تشکیل نمی شود در نتیجه کارایی این مواد کم می شود برای رفع این مشکل می توان از اثر یون مشترک استفاده نمود و حلالیت مواد یونی در آب را در غلظت بالای نمک کم نمود

- میکرو استخراج مایع مایع پراکنده شده فسخ حلال: ST-DLLME

این تکنیک فقط برای حلال استخراج گر با دانستیه کم به کار می رود



۵- میکرو استخراج جابجایی-پراکنده کننده: D-DLLME

این روش برای از بین بردن دخالت های ناشی از رقابت بین یون های فلزی موجود با آنالیت برای واکنش با عامل کمپلکس دهنده است. اصل این روش متکی است به پایداری متفاوت یون های کمپلکس است

در شکل مقابل این روش برای پیش تغلیظ یون نقره دیده می شود

۶- استفاده از میکرو ستون برای جمع آوری قطرات آبگریز به جای

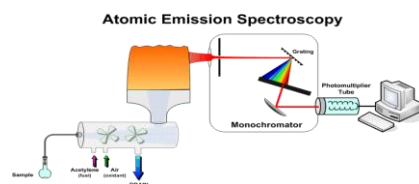
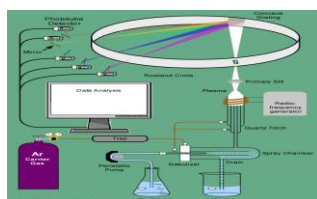
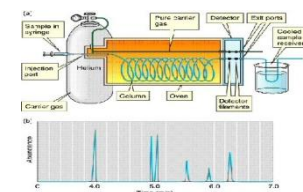
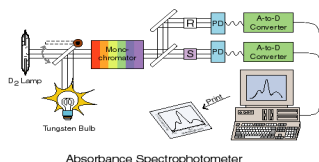
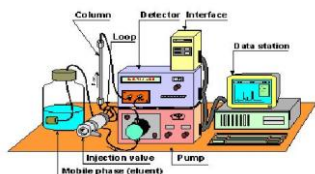
سانتریفوژ



ترکیب DLLME با تکنیک های آنالیز دستگاهی

انواع روش های متداول عبارتند از:

GC, HPLC, AAS, ICP, UV-Vis



ترکیب DLLME با AAS

اسپکتروسکوپی جذب اتمی به طور گسترده ای با DLLME برای پیش تغلیظ و تعیین آنالیت های معدنی مختلف ترکیب می شود. زیرا در این روش نیاز به مقدار خیلی کم نمونه دارد در جدول بعد تعدادی از یون های فلزی اندازه گیری شده در این روش مشخص شده

ترکیب DLLME با ICP

کاربرد ترکیب DLLME با پلاسمای جفت شده القایی کم تر از AAS است چون حلال های چگال با ICP خیلی سازگار نیستند باید حلال استخراج گر قبل از معرفی نمونه تبخیر شود روش استفاده از حلال های سبک بیشتر در ترکیب با ICP به کار می رود یون های کروم، مس، نیکل و روی با این روش اندازه گیری شده اند

ترکیب DLLME با UV-Vis

ترکیب DLLME اسپکتروسکوپی UV-Vis برای تعیین کمی یون های فلزی به کار می رود نظیر یون های کبالت، سرب، مس، پالادیوم، آهن، مولیبدن، جیوه، طلا

ترکیب DLLME با GC

ترکیب DLLME با GC برای تعیین گونه های معدنی خیلی محدود هستند و بیشتر مربوط به ترکیبات معدنی می شود که فرار و پایدار حرارتی هستند

مقایسه DLLME با سایر روش های استخراج

مزایای DLLME

۱- سادگی عمل ۲- سرعت بالا ۳- هزینه پایین ۴- ریکاوری بالا ۵- فاکتور پیش تغلیظ بالا ۶- سازگار با محیط زیست ۷- یک مرحله ای بودن

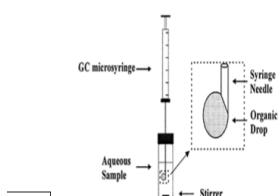
در مقایسه با سایر روش های میکرو استخراج نظیر SD-LPME، HF-LPME روش DLLME مزایایی نظیر زمان کوتاه کل استخراج، هزینه کم، دارد

در SD-LPME به علت استفاده از سرنگ به عنوان نگه دارنده قطره مشکلاتی به وجود می آید

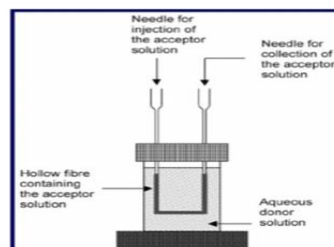
در مقایسه با CPE هر دو روش دارای حساسیت و ریکاوری مشابه هستند البته DLLME سریع تر است

DLLME یک روش ساده و تمیز است در هنگام تزریق مخلوط به فاز آبی

سیستم میکرو استخراج قطره در تماس با محلول با استفاده از میکروسرنج



روش HF-LPME



محدودیت ها و چشم اندازهای آینده در DLLME

- ۱- DLLME برای ماتریکس های پیچیده بیولوژیکی مناسب نیست و بنابراین به پیشرفت های بیشتری در آینده نیاز است
 - ۲- در DLLME حجم حلال پراکنده کننده بالاست. برای جلوگیری از این مشکل استفاده از انرژی فرا صوت و یا استفاده از سورفکتانت کاتیونی به جای حلال پراکنده پیشنهاد شده است
 - ۳- تشکیل کمپلکس فلزی در DLLME لازم است. روش D-DLLME تا حد زیادی آن را برطرف کرده است
 - ۴- آنلاین نیست. استفاده از میکروستون به جای سانتریفیوژ تا حدی آن را برای آنلاین شدن و خودکار شدن مناسب کرده است
- معمولا در DLLME استفاده از روش گام به گام متداول است که در آن اثر هر عامل به طور تجربی به ترتیب بررسی می شود ولی عیب این روش این است که اثرات متقابل پارامترها بر روی هم در نظر گرفته نمی شود و در ضمن تعداد عوامل زیاد است این روش کاربردی ندارد
- بنابراین استفاده از طرح های آزمایشی که بهترین شرایط استخراج را با تعداد کم آزمایش انجام دهد توصیه می شود

جمع بندی

در این مقاله تعیین گونه های معدنی مورد بررسی قرار گرفت مزایای این روش عبارت بودند:
سادگی عملیات، سرعت، هزینه پایین و عوامل غنی سازی بالا
بنابراین در شیمی سبز کاربرد زیادی دارد
این روش جدید است و احتمالا پیشرفت های زیادی در آینده خواهد داشت

مراجع

- M. Al-Saidi, A.A. Emara Journal of Saudi Chemical Society(2011)
J. Li ,W. Lu , J. Ma , L. Chen Microchim Acta175 (2011) 301–308.