به نام خداوند جان و خرد

# روش‌های میکرواستخراج

**دکتر علی سرافراز یزدی**
استاد دانشگاه فردوسی مشهد
**دکتر امیر حسن امیری**
عضو هیئت علمی دانشگاه فردوسی مشهد

**سرشناسه:** سرافراز، علی، ۱۳۲۶-
**عنوان و نام پدیدآور:** روش‌های میکرواستخراج/ علی سرافرازی یزدی، امیرحسن امیری.
**مشخصات نشر:** مشهد: دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۹۵.
**مشخصات ظاهری:** ۲۵۴ ص.: جدول، نمودار.
**فروست:** انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد؛ ۶۶۲.
**شابک:** ISBN: 978-964-386-336-4
**وضعیت فهرست‌نویسی:** فاپا.
**یادداشت:** چاپ دوم: ۱۴۰۴ (فیپا).
**یادداشت:** کتابنامه: ص.[۲۵۱]-۲۵۴.
**موضوع:** استخراج (شیمی)
شیمی تجزیه -- فن
فاز – جداسازی
ترکیب‌های آلی -- تجزیه و تحلیل
Extraction (Chemistry)
Chemistry, Analytic – Technique
Phase partion
Organic compounds -- Analysis
**شناسه افزوده:** امیری، امیر حسن
**شناسه افزوده:** دانشگاه فردوسی مشهد. موسسه چاپ و انتشارات
**رده‌بندی کنگره:** ۱۳۹۵ ۴س۵ الف/ ۶۳ QD
**رده‌بندی دیویی:** ۵۴۳ /۰۸۹۲
**شماره کتابشناسی ملی:** ۴۲۶۹۹۶۳

# روش‌های میکرواستخراج

پدیدآورندگان: دکتر علی سرافراز یزدی؛ دکتر امیر حسن امیری
ویراستار علمی: دکتر غلامحسین رونقی
مشخصات: وزیری، ۱۰۰ نسخه، چاپ دوم، پاییز ۱۴۰۴ (اوّل، ۱۳۹۶)
چاپ و صحافی: همیار
بها : ۳/۰۰۰/۰۰۰ ریال
حق چاپ برای انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد محفوظ است.

انتشارات
۶۶۲

**مراکز پخش:**

**فروشگاه و نمایشگاه کتاب پردیس:** مشهد، میدان آزادی، دانشگاه فردوسی مشهد، جنب سلف یاس
تلفن: ۳۸۸۰۲۶۶۶- ۳۸۸۳۳۷۲۷ (۰۵۱)
**مؤسّسهٔ کتابیران:** تهران، میدان انقلاب، خیابان کارگر جنوبی، بین روانمهر و وحید نظری، بن‌بست گشتاسب، پلاک ۸ تلفن: ۶۶۴۸۴۷۱۵ (۰۲۱)
**مؤسّسهٔ دانشیران:** تهران، خیابان انقلاب، خیابان منیری جاوید (اردیبهشت) نبش خیابان نظری، شمارهٔ ۱۴۲
تلفکس: ۶۶۴۰۰۲۲۰ – ۶۶۴۰۰۱۴۴ (۰۲۱)

http://press.um.ac.ir Email: press@um.ac.ir

# فهرست مطالب


پیشگفتار ..... ۱۱

**فصل اول: فرآیند تجزیه‌ای ..... ۱۳**

۱-۱- فرآیند اندازه‌گیری‌های کمی ..... ۱۳

۱-۲- تهیه نمونه مورد تجزیه ..... ۱۵

۱-۳- ارزیابی روش‌های تجزیه‌ای ..... ۱۹

۱-۳-۱- صحت ..... ۲۱

۱-۳-۲- دقت ..... ۲۲

۱-۳-۳- حساسیت ..... ۲۵

۱-۳-۴- حد تشخیص ..... ۲۶

۱-۳-۵- حد کمّی ..... ۲۹

۱-۳-۶- ناحیه خطی منحنی درجه‌بندی ..... ۲۹

۱-۴- درجه‌بندی و استاندارد کردن ..... ۳۰

۱-۵- درجه‌بندی استاندارد خارجی ..... ۳۱

۱-۶- روش افزایش استاندارد ..... ۳۴

۱-۷- روش استاندارد داخلی ..... ۳۹

مراجع ..... ۴۲

**فصل دوم: اصول استخراج ..... ۴۳**

۲-۱- اصول استخراج ..... ۴۳

۲-۱-۱- فراریت ..... ۴۴

۲-۱-۲- فشار بخار ..... ۴۵

۲-۱-۳- انحلال‌پذیری ..... ۴۵

۲-۱-۴- آب‌گریزی ..... ۴۸

۲-۱-۵- تعادل اسید- باز ..... ۵۲
۲-۲- استخراج مایع- مایع ..... ۵۶
۲-۲-۱- امتزاج پذیری ..... ۵۷
۲-۲-۲- چگالی ..... ۵۷
۲-۲-۳- انحلال‌پذیری ..... ۵۷
۲-۲-۴- بازیابی استخراج ..... ۶۱
۲-۲-۵- نسبت توزیع ..... ۶۴
۲-۲-۶- نحوه انجام روش LLE ..... ۶۷
۲-۲-۷- معایب روش LLE ..... ۶۸
۲-۳- استخراج فاز جامد ..... ۶۸
۲-۳-۱- جاذب‌های مایع و جامد ..... ۶۹
۲-۳-۲- روش انجام استخراج ..... ۷۱
۲-۳-۲-۱- مرحله آمّاده‌سازی ..... ۷۱
۲-۳-۲-۲- استخراج ..... ۷۲
۲-۳-۲-۳- شستشو ..... ۷۲
۲-۳-۲-۴- شویش ..... ۷۳
۲-۳-۳- انواع روش‌های استخراج با فاز جامد ..... ۷۴
۲-۳-۳-۱- استخراج با فاز جامد به روش فاز نرمال ..... ۷۴
۲-۳-۳-۲- استخراج با فاز جامد به روش فاز معکوس ..... ۷۴
۲-۳-۳-۳- استخراج با فاز جامد به روش تبادل یونی ..... ۷۶
۲-۳-۴- انتخاب جاذب ..... ۷۶
۲-۳-۵- مشخصات مطلوب ذرات جامد در SPE ..... ۷۷
۲-۳-۵-۱-تخلخل و سطح بالا ..... ۷۷
۲-۳-۵-۲- جذب سطحی برگشت‌پذیر ..... ۷۸
۲-۳-۵-۳- خلوص، نشت کم ناخالصی ..... ۷۸
۲-۳-۵-۴- پایداری شیمیایی مناسب ..... ۷۸
۲-۴- نظریه روش استخراج فاز جامد ..... ۷۹
۲-۴-۱- حجم رسوخ ..... ۷۹

۲-۴-۲- بازیابی استخراج ..... ۸۴
۲-۵- مقایسه روش‌های SPE و LLE ..... ۸۶
مراجع ..... ۸۷

**فصل سوم: روش‌های میکرواستخراج فاز مایع ..... ۸۹**
۳-۱- مقدمه ..... ۸۹
۳-۲- میکرواستخراج با استفاده از قطره یا فیلم مایع ..... ۹۰
۳-۲-۱- تاریخچه روش ..... ۹۰
۳-۳- سیستم دوفازی ..... ۹۲
۳-۳-۱- روش قطره در تماس با محلول ..... ۹۴
۳-۳-۲- روش میکرواستخراج قطره در قطره ..... ۹۶
۳-۳-۳- میکرواستخراج جریانی مداوم (CFME) ..... ۹۷
۳-۳-۴- میکرواستخراج مستقیم با قطره معلق در محلول(DSDME) ..... ۹۸
۳-۴- سیستم های سه فازی ..... ۱۰۰
۳-۴-۱- سیستم های سه فازی مایع-مایع-مایع ..... ۱۰۰
۳-۴-۲- روش میکرواستخراج قطره در فضای فوقانی (HS-SDME) ..... ۱۰۴
۳-۵- عوامل تجربی مؤثر بر روش میکرواستخراج با قطره ..... ۱۰۶
۳-۵-۱- خواص ماده مورد اندازه‌گیری ..... ۱۰۶
۳-۵-۲- خواص حلال استخراج‌کننده ..... ۱۰۷
۳-۵-۳- حجم قطره ..... ۱۰۹
۳-۵-۴- حجم نمونه و حجم فضای فوقانی ..... ۱۰۹
۳-۵-۵- قدرت یونی ..... ۱۱۰
۳-۵-۶- اثر pH ..... ۱۱۱
۳-۵-۷- اثر دما ..... ۱۱۱
۳-۵-۸- اثر زمان استخراج ..... ۱۱۲
۳-۵-۹- اثر هم‌زدن ..... ۱۱۲
۳-۶- میکرواستخراج مایع با فیبر توخالی ..... ۱۱۳
۳-۶-۱- مقدمه ..... ۱۱۳

۳-۶-۲- استخراج استاتیکی ۱۱۴
۳-۶-۳- استخراج دینامیکی ۱۱۵
۳-۶-۴- میکرواستخراج با فاز مایع با فیبر توخالی به وسیله حامل واسطه ۱۱۷
۳-۷- سیستم دوفازی ۱۱۸
۳-۸- سیستم سه فازی ۱۲۱
۳-۹- پیکربندی استخراج ۱۲۳
۳-۱۰- عوامل تجربی مؤثر بر روش میکرواستخراج با فاز مایع به وسیله فیبر توخالی ۱۲۶
۳-۱۰-۱- حلال آلی ۱۲۶
۳-۱۰-۲- حجم فازهای دهنده و گیرنده ۱۲۷
۳-۱۰-۳- pH محلول نمونه و فاز گیرنده ۱۲۷
۳-۱۰-۴- زمان استخراج ۱۲۸
۳-۱۰-۵- هم‌زدن محلول نمونه ۱۲۹
۳-۱۰-۶- قدرت یونی ۱۳۰
۳-۱۱- استخراج الکتروغشایی ۱۳۰
۳-۱۱-۱- نظریه روش استخراج الکتروغشایی ۱۳۱
۳-۱۱-۲-نوع الکترود ۱۳۲
۳-۱۱-۳- فاصله بین الکترودها ۱۳۲
۳-۱۱-۴- ضخامت الکترودها ۱۳۳
۳-۱۱-۵- خصوصیات فیبر توخالی ۱۳۳
۳-۱۱-۶- نوع حلال آلی ۱۳۳
۳-۱۱-۷- تعادل یونی ۱۳۴
۳-۱۱-۸- ولتاژ اعمال شده و زمان استخراج ۱۳۵
۳-۱۲- روش میکرواستخراج مایع ـ مایع پخشی ۱۳۵
۳-۱۳- عوامل تجربی مؤثر بر روش میکرواستخراج مایع ـ مایع پخشی ۱۳۷
۳-۱۳-۱- حلال استخراج‌کننده و حجم آن ۱۳۷
۳-۱۳-۱-۱- حلال‌های با چگالی بالاتر از آب ۱۳۸
۳-۱۳-۱-۲- حلال‌های با چگالی کمتر از آب ۱۳۹
۳-۱۳-۱-۳- مایعات یونی ۱۳۹

۳-۱۳-۲- حلال پخش‌کننده و حجم آن ..... ۱۳۹
۳-۱۳-۲-۱- حلال‌های آلی قابل حل در آب ..... ۱۴۰
۳-۱۳-۲-۲- مایعات یونی ..... ۱۴۰
۳-۱۳-۲-۳- سورفکتانت ها ..... ۱۴۱
۳-۱۳-۳- قدرت یونی ..... ۱۴۱
۳-۱۳-۴- pH ..... ۱۴۱
۳-۱۳-۵- زمان استخراج ..... ۱۴۲
۳-۱۳-۶- مشتق‌سازی در DLLME ..... ۱۴۲
۳-۱۴- پیکربندیهای جدید در DLLME ..... ۱۴۳
۳-۱۵- روش DLLME براساس منجمد کردن قطره حلال آلی ..... ۱۴۵
۳-۱۶- کاربرد مایعات یونی در روش DLLME ..... ۱۴۶
۳-۱۶-۱- انجام IL-DLLME همانند روش مرسوم DLLME ..... ۱۴۷
۳-۱۶-۲- انجام IL-DLLME در دمای کنترل شده ..... ۱۴۷
۳-۱۶-۳- انجام IL-DLLME به کمک امواج فراصوت، مایکروویو یا جریان گردابی ..... ۱۴۸
۳-۱۶-۴- انجام IL-DLLME در محل ..... ۱۴۸
۳-۱۷- مقایسه روش‌های میکرواستخراج با فاز مایع ..... ۱۴۹
مراجع ..... ۱۵۱

**فصل چهارم: میکرواستخراج با فاز جامد ..... ۱۵۳**
۴-۱- میکرواستخراج با فاز جامد ..... ۱۵۳
۴-۲- مقایسه روش SPE و SPME ..... ۱۵۴
۴-۳- نظریه میکرواستخراج فاز جامد ..... ۱۵۶
۴-۴- اصول ترمودینامیک SPME ..... ۱۵۸
۴-۴-۱- ثابت توزیع ..... ۱۶۱
۴-۵- اصول سینتیک SPME ..... ۱۶۳
۴-۵-۱- استخراج مستقیم ..... ۱۶۳
۴-۵-۲- هم‌زدن عملی ..... ۱۶۶
۴-۵-۳- واجذب ماده مورد اندازه‌گیری استخراج شده ..... ۱۶۸

۴-۵-۴- استخراج فضای فوقانی ۱۶۹
۴-۵-۵- استخراج با غشاء محافظت شده ۱۷۱
۴-۶- میکرواستخراج با فیبر ۱۷۱
۴-۶-۱- نوع پوشش ۱۷۵
۴-۷- انواع روش‌های تهیه پوشش ۱۷۹
۴-۷-۱- روش غوطه ور کردن ۱۷۹
۴-۷-۲- روش اتصال فیزیکی پوشش ۱۷۹
۴-۷-۳- پلیمرهای هادی ۱۸۰
۴-۷-۴- پوشش‌دهی به روش الکتروریسی ۱۸۴
۴-۷-۵- روش سُل- ژل ۱۸۶
۴-۸- تهیه فیبر با روش سُل- ژل ۱۸۶
۴-۸-۱- فناوری سُل- ژل ۱۸۸
۴-۸-۲- تقسیم‌بندی عمومی سُل- ژل ۱۸۹
۴-۸-۳- تهیه ژل از سُل ۱۹۰
۴-۸-۴- رشد ژل ۱۹۰
۴-۸-۵- خشک‌شدن ژل ۱۹۰
۴-۹- مراحل تشکیل ژل ۱۹۱
۴-۱۰- عوامل مؤثر در واکنش سُل- ژل ۱۹۱
۴-۱۱- مراحل کلی تهیه فاز استخراج‌کننده به روش سُل- ژل ۱۹۵
۴-۱۱-۱- فعال کردن سطح سیلیکای مذاب ۱۹۵
۴-۱۱-۲- واکنش‌های شیمیایی ۱۹۷
۴-۱۱-۳- پیرسازی و آماده‌سازی پوشش تهیه شده با روش سُل- ژل ۱۹۹
۴-۱۲- بررسی خصوصیات پوشش تهیه شده ۲۰۰
۴-۱۳- تهیه فازهای استخراجی مقاوم در برابر pH ۲۰۲
۴-۱۴- وجه عملی میکرواستخراج با فاز جامد ۲۰۳
۴-۱۴-۱- انتخاب پوشش فیبر ۲۰۴
۴-۱۴-۲- انتخاب روش استخراج ۲۰۵
۴-۱۴-۳- انتخاب حالت هم‌زدن ۲۰۶

۴-۱۴-۴- زمان استخراج ..... ۲۰۷
۴-۱۴-۵- حجم نمونه ..... ۲۰۹
۴-۱۴-۶- اثر pH ..... ۲۱۰
۴-۱۴-۷- قدرت یونی ..... ۲۱۱
۴-۱۴-۸- میزان حلال آلی ..... ۲۱۱
۴-۱۴-۹- مشتق‌سازی ماده مورد اندازه‌گیری ..... ۲۱۲
۴-۱۴-۱۰- بهینه کردن دمای نمونه ..... ۲۱۴
۴-۱۴-۱۱- انتخاب روش جداسازی و آشکارسازی ..... ۲۱۴
۴-۱۴-۱۲- شرایط واجذب ..... ۲۱۵
۴-۱۴-۱۲-۱-کارایی واجذب در SPME–GC ..... ۲۱۵
۴-۱۴-۱۲-۲ کارایی واجذب در SPME–LC ..... ۲۱۶
۴-۱۵- عوامل مؤثر بر دقت روش SPME ..... ۲۱۷
۴-۱۶- معرفی انواع شیوه‌های SPME ..... ۲۱۸
۴-۱۶-۱- روش SPME درون لوله‌ای ..... ۲۱۸
۴-۱۶-۱-۱- دستگاهوری SPME درون لوله‌ای ..... ۲۱۹
۴-۱۶-۱-۲- بهینه کردن عوامل مؤثر ..... ۲۲۱
۴-۱۶-۱-۳- انواع پوشش‌ها در ستون موئینه ..... ۲۲۲
۴-۱۶-۲- استخراج با میله چرخان (SBSE) ..... ۲۲۴
۴-۱۶-۳- میکرواستخراج با فاز جامد درون سرنگی ..... ۲۲۷
۴-۱۶-۴- میکرواستخراج با فاز جامد در نوک ..... ۲۲۸
۴-۱۶-۵- میکرواستخراج لایه نازک ..... ۲۲۹
۴-۱۷- کاربرد پلیمرهای قالب مولکولی در روش SPME ..... ۲۳۱
۴-۱۷-۱- اجزاء سازنده پلیمرهای قالب مولکولی ..... ۲۳۳
۴-۱۷-۱-۱- قالب ..... ۲۳۳
۴-۱۷-۱-۲- مونومر عاملی ..... ۲۳۳
۴-۱۷-۱-۳- اتصال‌دهنده عرضی ..... ۲۳۴
۴-۱۷-۱-۴- حلال ..... ۲۳۴
۴-۱۷-۱-۵- آغازگرها ..... ۲۳۵

۴-۱۷-۱-۶- اثر دما ..... ۲۳۶
۴-۱۷-۲- مروری بر روش‌های قالب‌گذاری مولکولی ..... ۲۳۷
۴-۱۷-۲-۱-روش کووالانسی ..... ۲۳۷
۴-۱۷-۲-۲- روش غیرکووالانسی ..... ۲۳۸
۴-۱۷-۲-۳- روش نیمه‌کووالانسی ..... ۲۳۸
۴-۱۷-۲-۴- قالب‌گذاری گونه‌های یونی ..... ۲۳۹
۴-۱۸- کاربرد مایعات یونی در میکرواستخراج با فاز جامد ..... ۲۴۰
۴-۱۸-۱- پایداری حرارتی ..... ۲۴۱
۴-۱۸-۲- گرانروی ..... ۲۴۲
۴-۱۸-۳- خواص حلال‌پوشی ..... ۲۴۳
۴-۱۹- راههای استفاده از مایعات یونی در پوشش‌های جاذب SPME ..... ۲۴۴
۴-۲۰- پیشنهادهایی برای رفع عیب ..... ۲۴۷

مراجع ..... ۲۵۱

# پیش‌گفتار مؤلفان

سپاس و ستایش خداوند بلند مرتبه را که به لطف و عنایت بی‌کران او توفیق تالیف و تدوین کتاب روش‌های میکرواستخراج حاصل آمد. از این رو در آغاز، کمترین ادب بندگی بجای آورده و یاد می‌کنیم آموزنده بی‌آموزگار را و چه خوش گفت حکیم عمر خیام که؛

اجرام که ساکنان این ایوانند　　اسباب تردد خردمنداننـد
هان تا سر رشته خرد گم نکنی　　کانان که مدبرند سرگردانند

کتابی که پیش رو دارید حاصل تلاشی مجدانه به منظور تدوین و تالیف دانسته‌ها و تجربیات نگارندگان در راستای بهبود و گسترش روش‌های نوین استخراج در ایران است. این کتاب مطابق با آخرین یافته‌ها و همگام با مراجع معتبر علمی دنیا تالیف شده و مهم‌ترین هدف آن ارائه اطلاعات جدید، همسو با نشریات معتبر، مجامع علمی، پایگاه‌های اطلاعاتی و کتب منتشره به علاقمندان است.

نگارندگان تلاش‌ها و دلسوزی‌های اساتید علم جداسازی را در ایران ارج نهاده و ضمن پاس‌داشت مقام آنان، انگیزه خود از تالیف کتاب روش‌های میکرواستخراج را نکات زیر می‌دانند؛

– در طی سالیان تدریس دروس مرتبط با جداسازی و استخراج، تدوین و تالیف مجموعه‌ای غنی، چند بعدی و مطابق با دانسته‌های به‌روز بشری همواره از خواسته‌های بجا و بی پاسخ دانشجویان بوده است. لذا کتاب روش‌های میکرواستخراج کوشیده است تا با رفع خلاء موجود، مجموعه‌ای کامل از اطلاعات مرتبط را در اختیار دانشجویان شیمی، محیط زیست، رشته‌های مهندسی کشاورزی و منابع طبیعی، داروسازی، پزشکی و دیگر علاقمندان قرار دهد.

– روش‌های استخراج در طی سالیان اخیر با تغییراتی اساسی همراه بوده است. فقدان این اطلاعات در منابع موجود به زبان فارسی، موجب شد تا نگارندگان سعی در تدوین عمده این تغییرات در این کتاب داشته باشند.

در فصل اول کتاب، مفاهیم اولیه و زیربنایی یک فرآیند تجزیه‌ای مورد بحث قرار گرفته است.

در فصل دوم این کتاب، به بیان اصول پایه‌ای روش‌های استخراج و به ویژه دو روش استخراج مهم، استخراج مایع-مایع و استخراج فاز جامد می‌پردازد. فصل‌های سوم و چهارم، روش‌های میکرواستخراج اعم از انواع روش‌های میکرواستخراج فاز مایع و میکرواستخراج فاز جامد را مورد بحث قرار می‌دهد.عمده مطالب ارائه شده در این کتاب با کمک کتب برجسته علمی در زمینه استخراج و به ویژه منابع جدید اینترنتی، مورد بازبینی و دقت نظر قرار گرفته‌اند.

از آنجا که دانسته‌های بشری مرز نمی‌شناسند و دانش نگارندگان نیز بی‌تناسب با فرموده حکیم عمر خیام نیست که؛

هرگز دل من ز علم محروم نشد　　کم ماند ز اسرار که معلوم نشد
هفتاد و دو سال فکر کردم شب و روز　　معلومم شد که هیچ، معلوم نشد

لذا از دانشجویان عزیز، همکاران گرامی و خوانندگان محترم استدعا داریم که با رهنمودهای ارزشمند خود ما را در جهت رفع نقایص احتمالی یاری نمایند.

نگارندگان از جناب آقای دکتر غلامحسین رونقی که متحمل زحمت داوری و ویراستاری علمی این کتاب شده‌اند، مراتب کمال تشکر و سپاس خود را ابراز می‌دارند. همچنین از همکاران محترم معاونت پژوهشی دانشگاه و انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد به دلیل مساعدت‌های لازم در روند تالیف و چاپ این کتاب قدردانی می‌شود. از خانواده‌های گرامی خود که با تحمل و شکیبایی بسیار، انجام این امر مهم را مقدور ساخته و با فراهم آوردن محیطی آرام، فرآیند تالیف این مجموعه را سرعت بخشیده‌اند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

**دکتر علی سرافراز یزدی**
استاد شیمی تجزیه
دانشگاه فردوسی مشهد

**دکتر امیرحسن امیری**
عضو هیئت علمی
دانشگاه فردوسی مشهد

## فصل اول

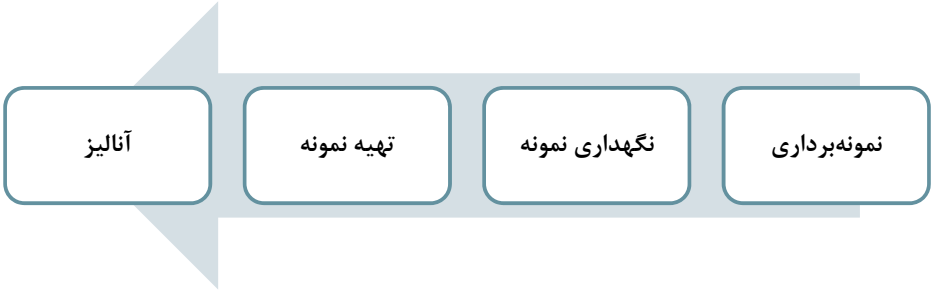
# فرآیند تجزیه‌ای

### ۱-۱- فرآیند اندازه‌گیری‌های کمی

هدف از یک مطالعه تجزیه‌ای به دست آوردن اطلاعات کیفی و کمی راجع به یک ماده در نمونه موردتجزیه می‌باشد. ماده موردنظر می‌تواند یک جامد، مایع، گاز و یا یک ماده زیستی باشد. اطلاعات موردنظر هم ممکن است شامل تعیین ترکیب شیمیایی یا خواص فیزیکی، مقدار ماده مورد اندازه‌گیری، ساختار یا خواص سطحی آن و یا موارد دیگر باشد. در حال حاضر روش دستگاهی که بتواند تمام اطلاعات موردنیاز را در اختیار ما قرار دهد وجود ندارد. به طوری که اشاره شد، هدف یک اندازه‌گیری تجزیه‌ای، می‌تواند کیفی یا کمی باشد. برای مثال، وجود آفت‌کش‌ها در ماهی یک دغدغه و نگرانی است. سؤال می‌تواند به این صورت باشد که: آیا آفت‌کش‌ها در ماهی وجود دارند؟ اگر که وجود دارند کدام نوع آن؟ اگر روش تجزیه‌ای به گونه‌ای طراحی شود که این سؤالات را پاسخ دهد، روش تجزیه‌ای یک روش کیفی است. سؤال دیگری که می‌تواند وجود داشته باشد، این است که چه مقدار از آفت‌کش‌ها در ماهی وجود دارند؟ این نوع از تجزیه، کمی است در این نوع تجزیه نه تنها وجود آفت‌کش‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد، بلکه غلظت آنها را هم اندازه‌گیری می‌کند. دسته دیگری از روش‌های تجزیه‌ای،

روش‌های نیمه‌کیفی[1] است. در این روش‌ها، هدف به دست آوردن مقدار دقیق ماده مورد اندازه‌گیری نیست، بلکه بالا یا پایین بودن آن از یک حد مشخصی مدنظر است.

برای مثال، آزمایش آنتی‌ژن ویژه پروستات[2] (PSA)، برای غربال سرطان پروستات از نوع تجزیه نیمه کیفی است. مقدار PSA، ۴ نانوگرم در لیتر (ng/L) (یا بیشتر) نشان‌دهنده خطر سرطان پروستات می‌باشد. در اینجا هدف تجزیه، اندازه‌گیری PSA است که آیا بیشتر یا کمتر از ۴ نانوگرم در لیتر می‌باشد. در شکل ۱-۱ تعدادی از مراحل رایج در یک فرآیند تجزیه‌ای را مشاهده می‌کنید.




شکل ۱-۱: مراحل یک فرآیند تجزیه‌ای.

به طوری که در شکل ۱-۱ مشخص است، مرحله مقدماتی یک فرآیند تجزیه‌ای، مرحله نمونه‌برداری می‌باشد و اغلب عملیات تجزیه‌ای بر روی کسر کوچکی از نمونه انجام می‌شود بنابراین، نمونه‌برداری باید به گونه‌ای انجام گیرد که ترکیب نمونه برداشته شده تا حد ممکن نزدیک به توده ماده باشد. برای مثال، برای اندازه‌گیری کلسیم در آب دریاچه، این را باید در نظر داشت که غلظت کلسیم می‌تواند بسته به موقعیت، عمق و زمان نمونه‌برداری در سال تغییر کند. دقت و صحت روش تجزیه‌ای تا حد زیادی به دقت و صحت مرحله نمونه‌برداری بستگی دارد. معمولا دشوارترین مرحله فرآیند تجزیه‌ای، مرحله نمونه‌برداری می‌باشد.

مرحله دوم یک فرآیند تجزیه‌ای، مرحله نگهداری نمونه می‌باشد. معمولا یک فاصله زمانی بین نمونه‌برداری و آنالیز وجود دارد. بنابراین، باید مطمئن شد که خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه تا لحظه آنالیز تغییر نمی‌کند تا صحت نتایج فرآیند تجزیه‌ای دچار خدشه نگردد. فرآیندهای

1. Semiqualitative
2. Prostate specific antigen (PSA)

فیزیکی که ممکن است برای نمونه رخ دهد، عبارتند از: تبخیر، نفوذ و جذب سطحی روی سطوح می‌باشد. تغییرات احتمالی شیمیایی شامل واکنش‌های فوتوشیمیایی، اکسیداسیون و رسوب کردن است. فرآیندهای زیستی شامل تخریب زیستی و واکنش‌های آنزیمی می‌باشد. زمانی که مقدار ماده مورد اندازه‌گیری پایین است، تخریب نمونه می‌تواند باعث خطاهای جدی گردد. ممکن است که نمونه جمع‌آوری شده در معرض شرایطی متفاوت از منبع اصلی قرار گیرد. برای مثال، زمانی که ماده مورد اندازه‌گیری موجود در یک نمونه آب زیرزمینی که در معرض نور قرار می‌گیرد، ممکن است دچار واکنش‌های فوتوشیمیایی گردد. بنابراین، باید از روش‌هایی برای نگهداری نمونه حداقل تا پایان آنالیز استفاده شود. در جدول ۱-۱ تعدادی از روش‌های نگهداری نمونه ذکر شده‌اند. روش‌های ذکر شده پایداری نمونه را حفظ می‌کنند و در آنالیز نمونه هم مزاحمتی ایجاد نمی‌کنند. مراحل رایج در نگهداری نمونه، استفاده از ظرف مناسب، کنترل دما، افزودن مواد نگهدارنده و رعایت زمان نگهداری پیشنهادی می‌باشد. زمان نگهداری بستگی به نوع ماده مورد اندازه‌گیری و بافت نمونه دارد. برای مثال، اغلب فلزات حل‌شده برای ماه‌ها پایدار هستند در حالی که Cr(VI) فقط ۲۴ ساعت پایدار است. با تهیه یک نمونه آغشته شده به ماده مورد اندازه‌گیری (یا ذخیره کردن یک نمونه حقیقی) و اندازه‌گیری آن در بازه‌های زمانی ثابت، می‌توان مشخص کرد که نمونه چه وقت شروع به تخریب شدن می‌کند. در مورد ماده مورد اندازه‌گیری با فشار بخار بالا مانند ترکیبات آلی فرار و یا گازهای حل شده (مانند $SO_2$، HCN) به علت تبخیر، ممکن است مقداری از نمونه هدر رود. روش رایج برای کاهش تبخیر این است که ظرف نمونه به گونه‌ای پر گردد که فاقد فضای خالی (فضای فوقانی) باشد. برای کاهش فضای فوقانی برای نمونه‌های جامد، می‌توان نمونه را با یک مایع بی‌اثر پوشاند. همچنین، برای کاهش فشار بخار، می‌توان نمونه‌های فرار را در دمای پایین (۴ °C) نگهداری کرد. منجمد کردن نمونه‌های مایع توصیه نمی‌شود، زیرا ممکن است باعث جداسازی فازها گردد.

## ۱-۲- تهیه نمونه مورد تجزیه

طی چند دهه اخیر، رشد چشمگیری در استفاده از روش‌های اندازه‌گیری نمونه صورت گرفته است. دستگاه‌های تجزیه‌ای از قبیل کروماتوگرافی، طیف‌سنجی و همین طور حسگرها و ابزارهای میکرو نیز تحت تأثیر همین پیشرفت‌ها قرارگرفته‌اند. امّا، علی‌رغم پیشرفت در ساخت ابزارهای تجزیه‌ای، اغلب نمونه‌ها را نمی‌توان به طور مستقیم به دستگاه تجزیه‌ای ارائه کرد، بنابراین، در

اغلب موارد نیاز به یک مرحله آمّاده‌سازی نمونه نیز می‌باشد. مرحله تهیه نمونه نیز ممکن است شامل چندین مرحله باشد که تعدادی از مراحل رایج آن را در شکل ۱-۲ مشاهده می‌کنید. گرچه این مراحل بستگی به نوع نمونه، بافت نمونه و مقدار ماده مورد اندازه‌گیری در نمونه دارد.

جدول ۱-۱: روش‌های نگهداری نمونه [۱].

| نمونه | روش نگهداری | نوع ظرف | مدت زمان نگهداری |
|---|---|---|---|
| pH | - | - | اندازه‌گیری در محل |
| دما | - | - | اندازه‌گیری در محل |
| **آنیون‌های معدنی** | | | |
| برمید، کلرید، فلورید | - | پلاستیک یا شیشه | ۲۸ روز |
| یدید | سرد کردن تا دمای ۴ °C | پلاستیک یا شیشه | ۲۴ روز |
| نیترات، نیتریت | سرد کردن تا دمای ۴ °C | پلاستیک یا شیشه | ۴۸ ساعت |
| سولفید | سرد کردن تا دمای ۴ °C، افزودن استات روی و سود تا pH ۹ | پلاستیک یا شیشه | ۷ روز |
| **فلزات** | | | |
| فلزات حل‌شده | صاف کردن در محل، اسیدی کردن تا pH ۲ با $HNO_2$ | پلاستیک | ۶ ماه |
| Cr(VI) | سرد کردن تا دمای ۴ °C | پلاستیک | ۲۴ ساعت |
| Hg | اسیدی کردن تا pH ۲ با $HNO_2$ | پلاستیک | ۲۸ روز |
| **ترکیبات آلی** | | | |
| ترکیبات آلی کربنی | سرد کردن تا دمای ۴ °C، اسیدی کردن تا pH ۲ با $H_2SO_4$ | پلاستیک یا شیشه قهوه‌ای رنگ | ۲۸ روز |
| هیدروکربن‌های فرار | سرد کردن تا دمای ۴ °C، افزودن ۰/۰۰۸ درصد $Na_2S_2O_3$ | شیشه با سپتوم تفلونی | ۱۴ روز |
| ترکیبات آروماتیک فرار | سرد کردن تا دمای ۴ °C، افزودن ۰/۰۰۸ درصد $Na_2S_2O_3$ و اسیدی کردن تا pH ۲ با HCl | شیشه با سپتوم تفلونی | ۱۴ روز |
| ترکیبات دی‌فنیل چندکلره[1] (PCBs) | سرد کردن تا دمای ۴ °C، | تفلون یا شیشه | ۷ روز تا استخراج |
| ترکیبات آلی موجود در خاک | سرد کردن تا دمای ۴ °C، | تفلون یا شیشه | در سریع‌ترین زمان ممکن |

1. Polychlorinated biphenyls (PCBs)