

## تعیین کروم(III) در نمونه های آبی بر اساس میکرواستخراج تجمع با القاء سرما

### بوسیله طیف سنجی ماورا بنفش-مرئی

فربا تدین\*، شیوا مطهر، مهنوش حناسائی

دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۲/۲۴

تاریخ تصحیح: ۹۳/۱۱/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۹/۱۷

#### چکیده :

در این تحقیق، جهت اندازه گیری و تغلیظ کروم(III) در محلول های آبی از میکرواستخراج تجمع با القاء سرما به همراه طیف سنجی ماورا بنفش-مرئی(UV-Vis) استفاده شده است. فاز استخراج کننده مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیم هگزا فلوروفسفات و عامل کمپلکس دهنده ۱-۲-پیریدیل آزو-۲-نفتول (PAN) می باشد. جهت بهینه سازی شرایط استخراج، پارامترهایی نظیر تاثیر مداخله گر ها بر استخراج فلز، حجم میکرو قطره، زمان استخراج، سرعت سانتریفوژ، اثر نمک زنی، غلظت لیگاند و pH مطالعه گردید. حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی- برای سه بار اندازه گیری مکرر- با در نظر گرفتن شرایط بهینه به ترتیب  $51.9 \text{ ng L}^{-1}$  و  $1.02\%$  می باشد. محدوده خطی  $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  و ضریب هم بستگی ( $R^2$ )  $0.996$  بدست آمد. بررسی نتایج بدست آمده نشان می دهد که تکنیک میکرو استخراج تجمع با القاء سرما می تواند تکنیکی کارآمد جهت اندازه گیری کروم(III) در نمونه های آب آشامیدنی و آب زیرزمینی باشد.

واژگان کلیدی: میکرو استخراج با القای سرما، مایع یونی، کروم(III)، طیف سنجی UV-Vis

#### ۱-مقدمه:

کروم(III) از طریق استنشاق، گوارش و پوست جذب بدن انسان می گردد [۱]. از آثار مسمومیت با این ماده، اسهال، خونریزی معده و روده، ضایعات جدی و خطرناک برای کبد و کلیه ها را می توان نام برد. افرادی که به طور مزمن در معرض کروم(III) هستند به اختلالات عضله قلب مبتلا می گردند [۲]. مقدار مورد نیاز کروم برای افراد بالغ ۵۰ الی ۲۰۰ میکروگرم در روز بوده و جذب بیشتر از ۳ گرم آن کشنده است [۳]. در بررسی های آلودگی محیط زیست تعیین کروم(III) در نمونه های مختلف بسیار مهم است.

امروزه به علت سادگی و ارزان بودن توجه زیادی به طیف سنجی UV-Vis می شود. در ماتریس های پیچیده به دلیل عدم حساسیت کافی بایستی یک مرحله پیش تغلیظ سازی و جداسازی آنالیت صورت گیرد، تا نتایج با دقت و صحت مورد نیاز حاصل گردد [۴]. در راستای بهبود این مشکل، چندین روش نوین استخراج، مورد استفاده قرار گرفته است که می توان به:

میکرو استخراج با یک قطره از فضای فوقانی [۵]، میکرو استخراج با یک قطره [۶]، میکرو استخراج با جریان پیوسته [۷]، میکرو استخراج فاز مایع با فیبر تو خالی [۸]، میکرو استخراج مایع-مایع پخش شده [۹] و میکرو استخراج تجمع با القاء سرما اشاره نمود. بغدادی و شمیرانی در سال ۲۰۰۸ تکنیک جدیدی به نام میکرو استخراج تجمع با القاء سرما معرفی نمودند [۱۰]. این تکنیک نسبت به دیگر تکنیک های میکرو استخراج فاز مایع دارای مزیت های بسیاری است. اولاً در این روش با القاء سرما نمونه از فاز آبی به فاز آلی منتقل می شود، ثانیاً دیگر نیازی به حلال پخش کننده ندارد. انتخاب حلال پخش کننده متناسب با آنالیت کاری سخت و زمان گیر است. این روش بسیار ساده بوده و همچنین مدت زمان استخراج، حجم حلال استخراج کننده و مزاحمت مداخله گر ها در آن بسیار کم است. حد تشخیص بسیار کم، دقت و گزینش پذیری بالا از دیگر ویژگی های این تکنیک است [۱۱-۱۲]. در این تکنیک از مایعات یونی برای تغلیظ یون های فلزی استفاده می شود [۱۳].

مایعات یونی، نمک هائی با نقطه ذوب پائین تر از  $100^{\circ}\text{C}$  هستند. برخی مایعات یونی در دمای بیشتر از  $400^{\circ}\text{C}$  مایع اند و برخی دیگر حتی در  $96^{\circ}\text{C}$  نیز مایع می باشند [۱۴-۱۸]. مایعات یونی با داشتن خصوصیات چگون عدم اشتعال پذیری، غیر فرار بودن، ویسکوزیته بالا، پایداری گرمائی و شیمیائی بالا جز حلال های سبز بشمار می روند [۱۹-۲۳].

در سال های اخیر پژوهش هایی در زمینه میکرو استخراج تجمع با القاء سرما بر اساس مایع یونی صورت گرفته است. فلزات Co, Hg و Pb در نمونه های بیولوژیکی [۲۴]، فلز Au در نمونه های آب دریا و آب معدنی [۱۱]، فلز Pd در افزودنی های مواد غذایی، آب دریا، چای و نمونه های بیولوژیکی [۲۵] با این روش تعیین شدند.

در این مطالعه، مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیم هگزا فلوروفسفات [Hmim][PF<sub>6</sub>] به عنوان حلال استخراج برای میکرو استخراج تجمع با القاء سرما در نمونه های آبی استفاده شده است. یون های کروم(III) با لیگاند ۱-(۲-پیریدیل آزو)-۲-نفтол (PAN) کمپلکس داده و پس از استخراج با دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis مورد اندازه گیری قرار گرفت. در این فرایند تاثیر پارامترهای مختلفی از قبیل نظیر تاثیر مداخله گر ها بر استخراج فلز، حجم میکرو قطره، زمان استخراج، سرعت سانتریفیوژ، اثر نمک زنی، غلظت لیگاند و pH را مورد بررسی قرار دادیم.

## ۲- مواد و روش ها:

### ۲-۱- مواد و حلال های مورد استفاده

تمام وسایل مورد استفاده در مراحل مختلف، ابتدا دو مرتبه با اسید نیتریک ۵٪ و سپس دو مرتبه با آب دیونیزه به خوبی شستشو داده شد و توسط آون در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک گردیدند. نمک نترات کروم(III) از کمپانی مرک خریداری و محلول استاندارد  $1000\text{mgL}^{-1}$  تهیه گردید. مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیم هگزا فلوروفسفات از شرکت آلدریچ خریداری

شد. ۱- (۲-پیریدیل آزو)-۲-نفтол (PAN) از شرکت آلدریچ خریداری شده و مقدار مشخصی از آن در اتانول خالص از کمپانی مرک حل گردید.

## ۲-۲- دستگاه‌ها

دستگاه اسپکتروفوتومتری UV-Vis (Varian) مدل EL-181728 ساخت آمریکا برای تعیین و اندازه‌گیری کروم (III) مورد استفاده قرار گرفت. برای تزریق مایع یونی میکروسرنگ  $100 \mu\text{l}$  هامیلتون ساخت کشور آمریکا استفاده شد. تمام توزین‌ها با ترازوی Mettler Ae 206 با دقت  $0.0001$  گرم انجام گرفته است. تنظیم pH با دستگاه Mettler Toledo Instruments (Shanghai)، هم زن الکترونیکی مدل CB 631 ساخت ایران، دستگاه سانتریفوژ Kokusan مدل H-11n ساخت کشور ژاپن برای جداسازی دو فاز بکار گرفته شد. حمام آبی کنترل دما و لوله آزمایش شیشه ای با درپوش پیچی و انتهای مخروطی شکل به عنوان ظرف نمونه استفاده گردید.

## ۲-۳- روش میکرو استخراج تجمع با القاء سرما

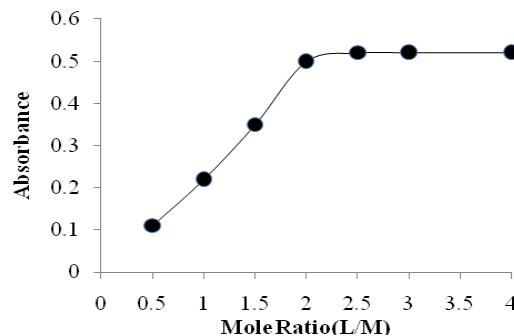
برای میکرو استخراج تجمع با القاء سرما  $1 \text{ mL}$  از محلول استاندارد به غلظت  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  را در بالون حجمی  $10 \text{ mL}$  ریخته، سپس مقدار مشخصی از محلول لیگاند به بالون اضافه کرده و در نهایت با بافر مناسب محلول به حجم رسانده شد. محلول حاصل به لوله آزمایش شیشه ای با درپوش پیچی و انتهای مخروطی شکل انتقال و حجم معینی از مایع یونی محلول در استونیتریل توسط میکرو سرنگ به  $10 \text{ mL}$  محلول فاز آبی تزریق گردید. به منظور پایداری کمپلکس، محلول در یک حمام ترموستاتیک که دمای آن در  $50^\circ\text{C}$  حفظ شده است به مدت ۴ دقیقه نگهداری شد و بعد از آن، ۱۵ دقیقه در حمام یخ قرار گرفت. بعد از عمل استخراج ۲ فاز را با سانتریفوژ با سرعت مناسب از هم جدا کرده، نهایتاً فاز مایع یونی در انتهای لوله ته نشین گردید. میکرو قطره مایع یونی را با  $1.5 \text{ mL}$  محلول اتانول ۸۵٪ رقیق ساخته و برای آنالیز، نمونه را به سل کوارتز دستگاه UV-Vis منتقل و جذب کمپلکس در طول موج مورد نظر اندازه گیری شد.

## ۳-نتایج:

### ۳-۱- تعیین نسبت فلز به لیگاند

طیف نور سنجی یکی از مفیدترین روش‌ها جهت مشخص نمودن فرمول مولکولی کمپلکس، در محلول می باشد. سه روش متداول برای تعیین نسبت فلز به لیگاند عبارتند از: روش تغییرات پیوسته، روش نسبت مولی و روش نسبت شیبی. در این مقاله از روش نسبت مولی استفاده شد. غلظت کروم (III)  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  و غلظت لیگاند در محدوده  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  تا  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  استفاده شده است. جذب هر یک از کمپلکس‌ها، در مقابل شاهد مناسب ( $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ) اندازه گیری گردید.

بر اساس آزمایش های انجام شده منحنی تغییرات جذب بر حسب نسبت مولی لیگاند به فلز در شکل ۱ برای فلز کروم (III) ترسیم گردیده است. بررسی منحنی نشان می دهد که کروم(III) با PAN به نسبت ۱:۲ واکنش می دهد.



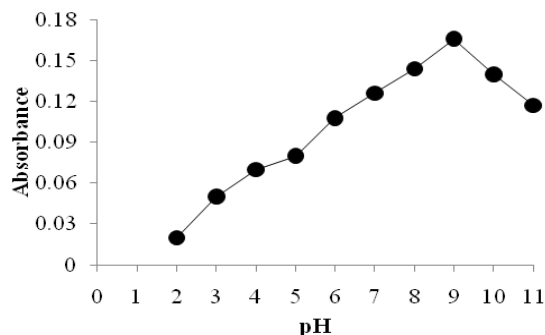
شکل ۱. منحنی تغییرات جذب بر حسب نسبت مولی  $[Cr^{3+}] / [PAN]$  ( $\lambda_{max} = 550 \text{ nm}$ ).

### ۳-۲- بررسی عوامل موثر بر استخراج کروم(III)

پارامترهای تجربی مربوط به تکنیک میکرو استخراج تجمع با القاء سرما برای یون کروم(III) بهینه شده است. جهت آسان نمودن روند بهینه سازی از روش تک متغیره استفاده شده است.

### ۳-۲-۱- اثر pH

اثر pH در کارایی استخراج در محدوده ی ۱۱-۲ در شکل ۲ آورده شده است. بررسی منحنی نشان می دهد که  $pH = 9$  مناسب ترین pH جهت استخراج کمپلکس است.

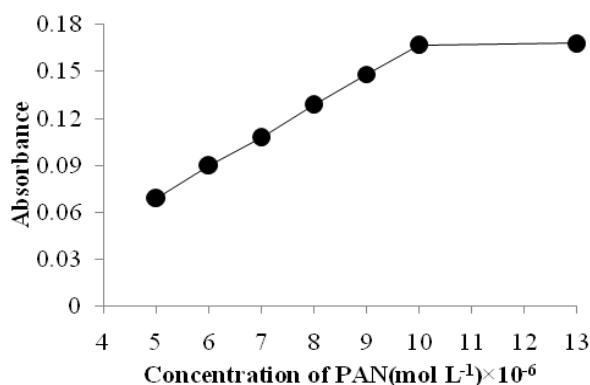


شکل ۲. اثر pH در راندمان استخراج. (غلظت کروم(III)  $10^{-1} - 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ ، غلظت PAN  $10^{-1} - 5$ ، حجم مایع یونی  $65 \mu\text{L}$  با غلظت  $0.92 \text{ mgL}^{-1}$ ، زمان استخراج  $10 \text{ min}$ ، سرعت سانتریفوژ  $4000 \text{ rpm}$ )

### ۳-۲-۲- اثر غلظت لیگاند PAN

جهت بررسی تاثیر مقدار غلظت لیگاند بر روی تشکیل و استخراج کمپلکس، محدوده  $10^{-5} / 3 \times 10^{-6}$  الی  $5 \times 10^{-6}$  از لیگاند و غلظت ثابت از فلز، در نظر گرفته شد. نتایج آورده شده در شکل ۳ نشان دهنده ی افزایش تدریجی جذب تا غلظت

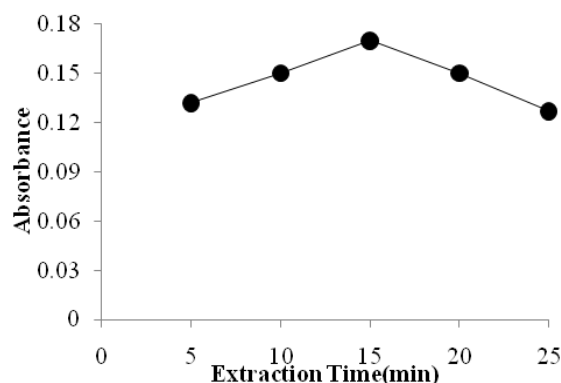
غلظت PAN در حدود ۱۰۰ برابر غلظت کروم (III) انتخاب گردید. غلظت PAN  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  می باشد و پس از آن تغییرات ناچیز می گردد. بنابراین جهت تشکیل کامل کمپلکس و استخراج آن



شکل ۳. اثر غلظت لیگاند PAN در راندمان استخراج. (غلظت کروم (III)  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ، pH=۹، حجم مایع یونی  $65 \mu\text{L}$ ، زمان استخراج ۱۰ min، سرعت سانتریفوژ  $4000 \text{ rpm}$ )

### ۳-۲-۳- اثر زمان استخراج

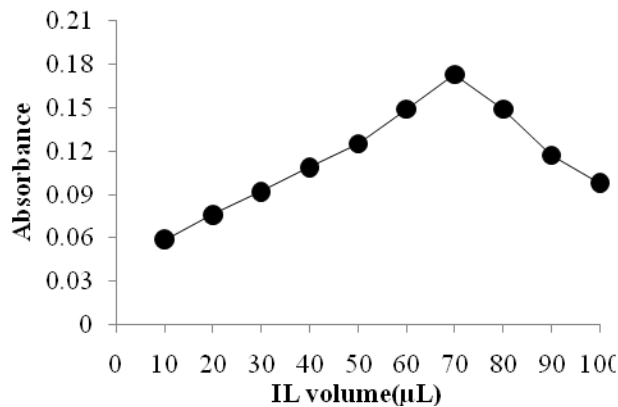
زمان استخراج یکی از پارامترهای مهم تجربی در بیشتر فرایندهای تجزیه ای مخصوصاً در روش میکرو استخراج فاز مایع با القا سرما است. در این آزمایش زمان استخراج بصورت مدت زمانی که محلول حاوی مایع یونی کاملاً حل شد و در حمام آب یخ قرار می گیرد، تعریف می شود. نتایج نشان داده شده در شکل ۴ اثبات می کند که کارایی استخراج برای آنالیت مورد مطالعه در ۱۵ دقیقه اول افزایش و پس از آن کاهش می یابد. با گذشت زمان مقداری از مایع یونی در زمان طولانی تر در فاز آبی حل میشود، در واقع تعادل بین فازها از بین رفته و کارایی استخراج کم می شود. مدت زمان استخراج کوتاه نشان می دهد که سطح تماس بین حلال استخراج و فاز آبی بسیار زیاد است در نتیجه انتقال آنالیت به فاز استخراج سریع صورت می گیرد. بدین ترتیب حالت تعادل بطور سریع حاصل می گردد. به عبارت دیگر مدت زمان استخراج بسیار کوتاه است، که برترین مزیت میکرو استخراج فاز مایع بر اساس تجمع با القا سرما می باشد.



شکل ۴. اثر زمان استخراج در راندمان استخراج. (غلظت کروم (III)  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ، غلظت لیگاند PAN  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ، حجم مایع یونی  $65 \mu\text{L}$ ، pH=۹، سرعت سانتریفوژ  $4000 \text{ rpm}$ )

## ۳-۲-۴- اثر حجم مایع یونی

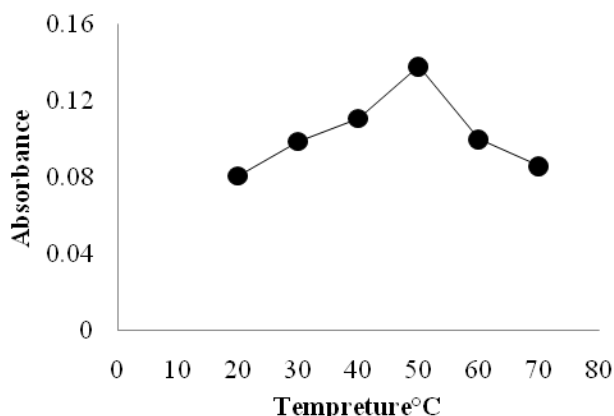
اثر حجم مایع یونی ۱-هگزیل ۳- متیل ایمیدازولیم هگزا فلورو فسفات در کارائی استخراج در محلول نمونه مطابق روش کار توصیف شده مطالعه گردید. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود، کارائی استخراج با افزایش حجم مایع یونی در محدوده ۷۰-۲۰ میکرولیتر افزایش و در محدوده ۱۰۰-۸۰ میکرولیتر کاهش می یابد. بهترین کارائی استخراج در حجم ۷۰ میکرولیتر بدست آمد. حجم بیشتر مایع یونی باعث کاهش کارائی استخراج می گردد. زیرا در این حالت حجم مایع یونی از حد مورد نیاز بیش تر شده و اضافی آن روی دیواره لوله ی سانتریفوژ جذب سطحی می گردد. نظر به اینکه بخشی از آنالیت ها به این مایع یونی جذب سطحی شده، انتقال یافته اند و همراه با محلول آبی از لوله خارج می شوند و بدین ترتیب مقداری از آنالیت از دست می رود. بنابراین حجم، ۷۰ میکرولیتر از مایع یونی به عنوان حجم بهینه انتخاب گردید.



شکل ۵. اثر حجم مایع یونی در راندمان استخراج. (غلظت کروم(III)  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ، غلظت PAN  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ، زمان استخراج ۱۵ min، pH = ۹، سرعت سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm)

## ۳-۲-۵- اثر دمای حمام ترموستاتیک

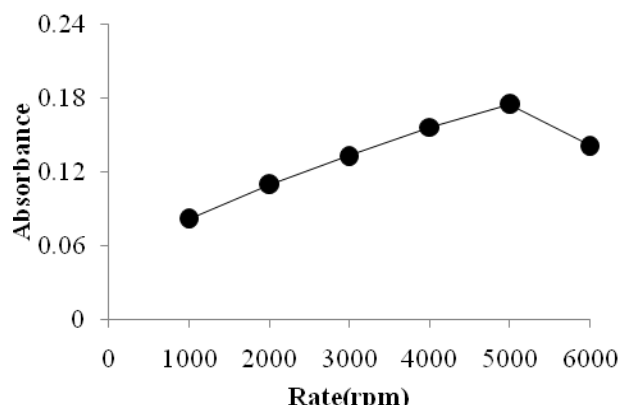
دما نیروی محرک لازم برای پخش مایع یونی و پایداری کمپلکس در محلول آبی است. مایعات یونی در دمای بالاتر از  $50^{\circ}\text{C}$  به آسانی حل می شوند. بنابراین پارامتر تجربی دما نقش مهمی در استخراج کروم(III) از نمونه های آبی دارد. جهت بهینه سازی دماهای  $20-70^{\circ}\text{C}$  بررسی شد. نتایج در شکل ۶ آمده است. همانطور که نشان داده شده، کارائی استخراج در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  بیش ترین مقدار است و با افزایش دما حلالیت کمپلکس در محلول های آبی افزایش یافته و ساختار مایع یونی در هم می شکنند در نتیجه میزان راندمان استخراج کاهش می یابد.



شکل ۶. اثر دمای حمام ترموستاتیک در راندمان استخراج (غلظت کروم (III)  $10^{-7}$  molL<sup>-1</sup>، غلظت PAN  $10^{-5}$  molL<sup>-1</sup>، حجم مایع یونی  $70 \mu\text{L}$ ، pH = ۹، زمان استخراج ۱۵ min، سرعت سانتریفوژ ۴۰۰۰ rpm)

### ۳-۲-۶ اثر شرایط سانتریفوژ

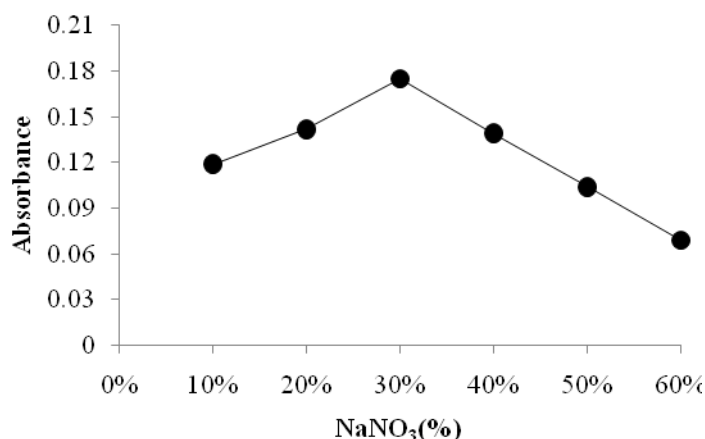
جهت جداسازی فاز مایع یونی حاوی آنالیت از توده ی محلول آبی، از دستگاه سانتریفوژ استفاده شد. اثر سرعت دستگاه سانتریفوژ در جداسازی دوفاز مایع به مدت ۵ دقیقه در محدوده ی ۱۰۰۰ الی ۶۰۰۰ دور در دقیقه بررسی و مشاهده گردید که با افزایش سرعت دستگاه سانتریفوژ دو فاز به طور کامل در تماس با یکدیگر قرار گرفته است در نتیجه فاز مایع یونی سریع تر و به طور کامل تشکیل می شود. به طور کلی افزایش سرعت فرآیند سانتریفوژ منجر به افزایش فاز مایع یونی حاوی آنالیت و به دنبال آن افزایش کارایی استخراج میشود. البته افزایش سرعت تا حدی باعث بالا رفتن کارایی استخراج می شود در سرعت های بالاتر از ۵۰۰۰ دور در دقیقه امکان خروج آنالیت از فاز مایع یونی افزایش می یابد و کارایی استخراج کاهش می یابد. (نتایج در شکل ۷ آورده شده است) بنابراین سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه به عنوان سرعت بهینه انتخاب گردید.



شکل ۷. اثر سرعت سانتریفوژ در راندمان استخراج (غلظت کروم (III)  $10^{-7}$  molL<sup>-1</sup>، غلظت PAN  $10^{-5}$  molL<sup>-1</sup>، حجم مایع یونی  $70 \mu\text{L}$ ، pH = ۹، زمان استخراج ۱۵ min).

## ۳-۲-۷- اثر نمک زنی

اثر غلظت نمک در کارائی استخراج کروم(III) با اضافه کردن ۲۰۰ میکرولیتر  $\text{NaNO}_3$  در محدوده ی ۱۰-۶۰٪ ( $\text{W V}^{-1}$ ) به نمونه بررسی شد. نتایج نشان می دهد که میزان استخراج کروم(III) زمانی که محلول آبی حاوی ۳۰٪  $\text{NaNO}_3$  است به ماکزیمم مقدار خود می رسد. محلول نمک  $\text{NaNO}_3$  قدرت یونی سیستم را افزایش می دهد. اما اگر مقدار نمک بسیار زیاد اضافه شود، جابجائی یون هگزا فلوروفسفات با یون  $\text{NO}_3^-$  در مایع یونی ۱- هگزیل ۳-متیل ایمیدازولیم هگزا فلورو فسفات اتفاق می افتد و منجر به ایجاد مایع یونی ۱- هگزیل ۳-متیل ایمیدازولیم نیترات می شود که در آب کاملاً محلول است. این فرآیند منجر به کاهش فاز مایع یونی حاوی آنالیت می شود که در نتیجه کارائی استخراج کاهش می یابد.



شکل ۸. اثر  $\text{NaNO}_3$  در راندمان استخراج (غلظت کروم(III)  $10^{-9} \text{ molL}^{-1}$ ، غلظت PAN  $4 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ، حجم مایع یونی  $40 \mu\text{L}$ ،  $\text{pH} = 9.60$ ، زمان استخراج  $15 \text{ min}$ ، سرعت سانتریفوژ  $5000 \text{ rpm}$ )

## ۳-۳- بررسی تداخلات

اکثر عناصر فلزات واسطه با PAN کمپلکس های رنگی ایجاد می کنند. بنابراین برای اندازه گیری کروم(III) با روش مورد نظر امکان تداخل یون های فلزی بسیاری وجود دارد مقدار مشخصی از استاندارد هریک از فلزهای مزاحم با توجه به فراوانی آنها در نمونه حقیقی به محلول کروم اضافه و درصد بازیابی کروم محاسبه گردید. در این تحقیق اثر یون های مداخله گر در  $\text{pH} = 9$  محلولی شامل  $10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  از کروم(III) با غلظت های متفاوت یون های مداخله گر ( $\text{Na}^+$ ،  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Co}^{2+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Hg}^{2+}$ ،  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{Cu}^{2+}$ ) مورد بررسی قرار گرفت.

درصد بازیابی کروم(III) در جدول ۱ نشان می دهد که یون های مورد نظر در استخراج کروم(III) توسط لیگاند PAN و مایع یونی در شرایط القا با سرما تاثیر قابل ملاحظه ای نداشته و در نتیجه می توان یون کروم(III) را با روش پیشنهادی به صورت کاملاً گزینشی استخراج نمود.



جدول ۱- تاثیر یون های مداخله گر بر روی راندمان استخراج کروم(III). (n=۳، غلظت کروم(III)  $10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>)

یون ها	غلظت کروم mol L <sup>-1</sup>	غلظت یون های دیگر mol L <sup>-1</sup>	نسبت مولار $\frac{\text{یون}}{\text{کروم}}$	درصد راندمان کروم(III)
Pb <sup>2+</sup>	$10^{-7}$	$10^{-6}$	۱۰	۱۰۵٫۰۰
Mg <sup>2+</sup>	$10^{-7}$	$10^{-5}$	۱۰۰	۹۴٫۵۵
Co <sup>2+</sup>	$10^{-7}$	$10^{-7}$	۱	۹۷٫۲۸
Ni <sup>2+</sup>	$10^{-7}$	$10^{-7}$	۱	۹۸٫۱۴
Na <sup>1+</sup>	$10^{-7}$	$10^{-4}$	۱۰۰۰	۹۵٫۳۵
Cu <sup>2+</sup>	$10^{-7}$	$10^{-5}$	۱۰۰	۹۲٫۲۹
Hg <sup>2+</sup>	$10^{-7}$	$10^{-5}$	۱۰۰	۱۰۳٫۰۰
Cl <sup>-</sup>	$10^{-7}$	$10^{-5}$	۱۰۰	۱۰۱٫۲۳

## ۳-۴- ارقام شا یستگی

تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون با استانداردهای کروم(III) براساس روش اشاره شده رسم گردید. محدوده خطی بودن ( $10^{-8}$  -  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) با ضریب همبستگی ( $R^2$ ) ۰٫۹۹۶ برای کروم(III) بدست آمد. حد تشخیص با استفاده از فرمول  $3S_b/b$  محاسبه شد. در این فرمول  $S_b$  انحراف استاندارد شاهد و  $b$  شیب منحنی کالیبراسیون می باشد. حد تشخیص روش  $51.90 \text{ ng L}^{-1}$  بدست آمد. درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD%) ۱٫۰۲٪ حاصل گردید که بیانگر دقت بالای روش مذکور می باشد. پارامترهای تجزیه ای این روش در جدول ۲ خلاصه شده است.

جدول ۲- پارامترهای تجزیه ای روش پیشنهادی برای اندازه گیری کروم(III)

پارامترها	پیش تغلیظ با $\text{Cr}^{+3}$
ضریب همبستگی ( $R^2$ )	۰٫۹۹۶
حد تشخیص (LOD)	$51.90 \text{ ng L}^{-1}$
محدوده خطی بودن	$10^{-8}$ - $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD%)	۱٫۰۲٪

## ۳-۵- آنالیز نمونه های حقیقی

روش میکرو استخراج با القای سرما برای تغلیظ و تعیین کروم(III) در چند نمونه آب (آب آشامیدنی و آب چاه) بکار برده شد. برای بررسی صحت نتایج حاصل از روش مورد نظر، ریکآوری حاصل از spiked نمونه ها با مقادیر متفاوتی از کروم(III) بدست آمد. جدول ۳ نتایج بدست آمده را نشان می دهد. مقادیر ریکآوری اعتبار روش مذکور را تأیید می کند.

جدول ۳- تعیین کروم(III) در نمونه های آب (نتایج spiked نمونه ها)

ریکاوری (%)	مقدار پیدا شده <sup>a</sup> ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	مقدار افزوده شده ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	نمونه ها	یون
-	$0.12 \pm 1.98$	-		
97.00	$1.09 \pm 0.52$	1	آب آشامیدنی <sup>b</sup>	
96.00	$9.72 \pm 0.09$	10		$\text{Cr}^{3+}$
-	$5.22 \pm 1.07$	-		
99.00	$15.12 \pm 2.12$	10	آب چاه	
98.95	$25.01 \pm 0.15$	20		

<sup>a</sup> انحراف استاندارد  $\pm$  میانگین سه آزمایش<sup>b</sup> آب آشامیدنی تهران، ایران<sup>c</sup> آب چاه تهران، ایران

## ۴- نتیجه گیری:

میکرو استخراج تجمع با لقا سرما همراه با اسپکترومتری UV-Vis روشی ساده، سریع با دقت و صحت بالا برای تعیین کروم(III) در محلول های آبی می باشد. در این روش نیازی به حلال پخش کننده نمی باشد. این روش بسیار ساده بوده و همچنین مدت زمان استخراج، حجم حلال استخراج کننده و مزاحمت مداخله گر ها در آن بسیار کم است. حد تشخیص بسیار کم، دقت و گزینش پذیری بالا از دیگر ویژگی های این تکنیک است. زمان بهینه برای استخراج بر اساس آزمایشات انجام شده ۱۵ دقیقه برآورد شد و همچنین بیشترین بازده استخراج در  $\text{pH} = 9$  بدست آمد. بررسی اثر افزایش غلظت لیگاند در محدوده  $10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  تا  $10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  نشان داد، افزایش غلظت لیگاند باعث افزایش جذب کمپلکس می شود اما این افزایش جذب در غلظت های بالاتر از  $10^{-5}$  ثابت می ماند. محدوده خطی  $10^{-8} \text{ molL}^{-1}$  تا  $10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  و ضریب هم بستگی ( $R^2$ ) 0.996 بدست آمد. حد تشخیص این روش  $51.90 \text{ ngL}^{-1}$  می باشد.

با توجه به نتایج بدست آمده، می توان این روش را در نمونه های آبی بکار برد بدون اینکه ماتریس حقیقی ایجاد مزاحمت در اندازه گیری داشته باشد.

## ۵- منابع:

- [1] D. Morry, Report of Office of Environmental Health Hazard Assessment, State of California Environmental Protection Agency, 26-38 (1999).
- [2] A. S. Prasad, Essential and toxic trace elements in human health and disease: An Update, Willey-Liss, New York (1993).
- [3] I. Pais, J. B. Jones, Handbook of trace elements, CRS Press, Boca Raton, FL, (1997).
- [4] J. L. Manzoori, M. Amjadi, J. Abulhassani, *Anal. Chim. Acta*, **644** (2009) 48.
- [5] D. A. Lambropoulou, I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *J Chromatogr A*, **1152** (2007) 70.

- [6] M. A. Jeannot , F. F. Cantwell, *Anal. Chem*, **69** (1997) 235.
- [7] W. Liu , H. K. Lee, *Anal. Chem*, **72** (2000) 4462.
- [8] K. E. Rasmussen, S. Pedersen-Bjergaard, *Trends Anal.Chem*, **23** (2004) 1.
- [9] M. Rezaee, Y. Assadi, S. M. R. Milani Hosseini, E. Aghae, S. Berijani, F. Ahmadi, *J.Chromatogr.A*, **1116** (2006) 1.
- [10] M Baghdadi, F Shemirani, *Anal Chim Acta*, **613** (2008) 56.
- [11] Sh. Mahpishanian, F. Shemirani, *Minerals Engineering*, **23** (2010) 823.
- [12] M. Vaezzadeh, F. Shemirani, B. Majidi, *Food and Chemical Toxicology*, **48** (2010) 1455.
- [13] V. A. Cocalia, J. D. Holbrey, K. E. Gutowski, N. J. Bridges, R. D. Rogers, *Tsinghua Science & Technology*, **11** ( 2006)188.
- [14] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem*, **72** (2000) 1391.
- [15] J. F. Liu, G. B. Jiang, Y. G. Chi, Y. Q. Cai, Q. X. Zhou, J. T. Hu, *Anal. Chem*, **75** (2003) 5870.
- [16] J. F. Liu, G. B. Jiang, J. A. Jonsson, *Trends Anal.Chem*. **24** (2005) 20.
- [17] S. Pandey, *Anal.Chem.Acta*, **556** (2006)38.
- [18] S. A Shamsi, N. D. Danielson, *J. Sep. Science*, **30** (2007)1729.
- [19] A. Berthod, M. J. Ruiz-angel, S. Carda-Broch, *J. Chromatography A*, **6** (2008) 1184.
- [20] J. F. Liu, Y. G. Chi, G. B. Jiang, *J. Sep. Sci*, **28** (2005) 87.
- [21] M. P. Marszall, T. Baczek, R. Kaliszan, *Anal. Chem. Acta*. **547** (2005) 172.
- [22] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto, *Anal. Sci*, **19** (2003) 1097.
- [23] X. Xiaohua, Z. Liang, L. Xia, J. Shengxiang, *Anal. Chim. Acta*. **519** (2004) 207.
- [24] L. Xia, X. Li, Y. Wu, B. Hu, R. Chen, *Spectrochim. Acta Part B*, **63** (2008) 1290.
- [25] M. Vaezzadeh, F. Shemirani, B. Majidi, *Food Chem. Toxicol*, **48** (2010) 1455.

