

کاربرد روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر پایه مایع یونی کوپل شده با اسپکتروفوتومتر نشر نوری - پلاسمای جفت شده القایی جهت پیش تغلیظ و استخراج

فلزات سنگین

علیرضا اصغری^{۱*}، پری علیزاده^۱، مریم همتی^۱، مسعود صلواتی-نیاسری^۲

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۲مرکز علم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۰۶

تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۰/۰۵

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۲۷

چکیده

در این تحقیق، روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر پایه مایع یونی ا-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلور و فسفات به عنوان روشی کارآمد، نسبتاً ساده، سریع و ارزان برای جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر بسیار کم یون‌های روی، کبالت و مس از نمونه‌های گیاهی و آب مورد استفاده قرار گرفت. اندازه گیری این یون‌های فلزی بوسیله تکنیک اسپکتروفوتومتر نشر نوری-پلاسمای جفت شده القایی انجام گردید. برای استخراج بهتر یون‌های فلزی و تبدیل آنها به گونه‌های هیدروفوب، از لیگاند N_4N - بیس (سالسیلین) -۲،۲- دی متیل -۱،۳- پروپان دی آمین استفاده شد. پارامترهای مؤثر بر استخراج از قبیل pH غلظت لیگاند، زمان استخراج، اثر نمک، سرعت سانتریفیوژ، حجم حلال استخراج‌کننده، نوع و حجم حلال پخش‌کننده بررسی و بهینه شدند. تحت شرایط بهینه، برای همه ی کاتیون‌های فلزی فاکتور تغلیظ ۸۳ برای حجم اولیه ی ۱۰ میلی‌لیتری از نمونه بدست آمد. حد تشخیص برای کاتیون‌های مس، روی و کبالت به ترتیب ۰/۸۸، ۰/۹۱ و ۱/۳ میکروگرم بر لیتر محاسبه شد. انحراف استاندارد نسبی روش با انجام ۸ آزمایش در شرایط بهینه در محدوده ی ۲،۵۱- ۱،۹۵ بود. ارقام شایستگی ذکر شده گواه و شاهدهی مبنی بر کارآمدی روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر پایه مایع یونی در نمونه های حقیقی گیاهی و آب می باشد.

واژگان کلیدی: فلزات سنگین، روش میکرواستخراجی مایع-مایع پخشی بر پایه مایع یونی، لیگاند N_4N - بیس (سالسیلین) -۲،۲- دی متیل -۱،۳- پروپان دی آمین، اسپکتروفوتومتر نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی.

۱-مقدمه

فلزات سنگین عناصر شیمیایی هستند که در مقادیر مناسب برای اکثر موجودات زنده اعم از جانوری و گیاهی لازم و ضروری اند، اما افزایش مقدار آنها از حد مجاز سبب تجمع در ساختار و بافت موجودات زنده شده که می تواند منجر به بیماری های قلبی، مشکلات تنفسی، تیروئیدی، کاهش حواس پنج گانه، مسائل نورولوژی، اوتیسم و ناباروری شود [۱-۳].

از یک سو، افزایش روز افزون آلودگی زیست محیطی که از فلزات سنگین ناشی می شود و از سوی دیگر، توانایی پایین دستگاه‌های پیشرفته اندازه‌گیری در شناسایی و تعیین کمی مقادیر کم آن‌ها، سبب شده که ضرورت استفاده از روش‌های کارآمد آماده سازی نمونه جهت تغلظ هرچه بیشتر آشکارتر شود [۴]. در حالت ایده‌آل، تکنیک‌های آماده‌سازی نمونه باید سریع، ارزان، آسان و سازگار با دستگاه‌های تجزیه‌ای باشند. انتخاب یک روش تجزیه‌ای به غلظت آنالیت‌های هدف موجود در نمونه، تنوع و پیچیدگی آن بستگی دارد [۵]. تکنیک‌های معمول استخراج مانند استخراج مایع-مایع، هم‌رسوبی، استخراج نقطه ابری و ... معایبی از قبیل مصرف زیاد حلال‌های آلی سمی، افزودنی‌های شیمیایی قابل توجه، تجهیزات پیچیده، پسماندهای ثانویه زیاد، مشکلات پیش فیلتراسیون، زمان‌بر بودن و هزینه بالا را دارا هستند که کاربرد آنها را محدود کرده است [۶]. بنابراین، محققان به دنبال ساده‌سازی و کوچک کردن روش‌های آماده‌سازی نمونه می‌باشند. این تکنیک‌های جدید آماده‌سازی نمونه که می‌تواند به صورت فاز مایع یا جامد باشد، اکثراً ساده‌تر، سریع‌تر و گزینش‌پذیرتر بوده و در زمان مشابه مقادیر کمتری حلال و معرف مصرف می‌کنند [۷، ۸]. روش میکرواستخراجی فاز مایع علاوه بر برطرف نمودن معایب روش استخراج مایع-مایع، مشکلات مربوط به میکرواستخراج فاز جامد، از قبیل تهیه فیبرهای تجاری اختصاصی و باقی ماندن آلودگی‌ها در فیبر را ندارد. میکرواستخراج فاز مایع می‌تواند بر اساس فرمت فیبر توخالی، تک قطره و یا پخشی باشد [۹، ۱۰]. روش‌های پخشی بخاطر استخراج در زمان‌های کم نسبت به سایر روش‌های میکرو استخراج فاز مایع ارجحیت دارند که در نتیجه افزایش سطح تماس حلال استخراجی با نمونه آبی در طی فرایند پخشی توسط حلال پخش کننده حاصل می‌شود [۱۱].

البته گرایش جدید در شیمی تجزیه گام برداشتن به سمت شیمی سبز است و در این جهت روش‌های آماده‌سازی نمونه "حلال کاهش یافته" و "فاقد حلال" توسعه یافتند [۱۲]. در راستای تحقق این هدف مایعات یونی به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی بی‌نظیری که نسبت به حلال‌های آلی متداول دارند به عنوان جایگزین مناسب، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته اند [۱۳-۱۵]. مایعات یونی دسته‌ی جدید و گسترده‌ای از نمک‌های آلی- معدنی هستند که در ده‌های پایین‌تر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد مایع می‌باشند. این مواد فشار بخار ناچیز، پایداری بالای حرارتی و قابلیت بالای استخراج دامنه وسیعی از مواد مانند ترکیبات آلی و یون‌های فلزی، به صورت خنثی یا کمپلکس شده، را دارند و با توجه به نوع کاتیون و آنیون سازنده آن، حلال‌هایی با ویسکوزیته، دانسیته و نقطه ذوب متفاوتی طراحی می‌شود.

در این پژوهش، کوپل تکنیک اسپکتروفوتومتر نشر نوری- پلاسمای جفت شده القایی با روش میکرواستخراجی فاز مایع کارآمد مبتنی بر حالت پخشی بر پایه‌ی مایع یونی برای جداسازی، پیش‌تغلیظ و تعیین کمی مقادیر بسیار کم یون‌های روی، کبالت و مس در نمونه‌های گیاهی و آب استفاده شد. در روش میکرواستخراجی پیشنهادی، استخراج موثر یون‌های فلزی با استفاده از لیگاند N', N - بیس (سالیلیدن) -۲،۲- دی متیل -۱،۳- پروپان دی آمین به صورت کمپلکس انجام گردید. پارامترهای مؤثر بر استخراج از قبیل pH، نوع و حجم حلال استخراجی و پخشی و ... مورد بررسی قرار گرفتند و در نهایت

اعتبار روش میکرواستخراجی فاز مایع پیشنهادی از طریق تعیین محدوده ی خطی، حد تشخیص و تکرارپذیری آن سنجیده شد.

۲-بخش تجربی

۲-۱- دستگاهوری

اسپکتروفوتومتر نشر نوری- پلاسمای جفت شده القایی، ساخت شرکت VARIAN با مدل VISTA-PRO، جهت اندازه‌گیری غلظت کاتیون‌های مس، روی و کبالت استفاده گردید. شرایط دستگاه و دتکتور برای هر کدام از کاتیون‌ها به ترتیب در جدول های ۱ و ۲ آمده است.

جدول ۱. شرایط دستگاه اسپکتروفوتومتر نشر نوری- پلاسمای جفت شده القایی

پارامتر	مقدار
قدرت ژنراتور (KW)	۱/۴
فشار مهباش (KPa)	۱۶۰
سرعت جریان پمپ (mL/min)	۱/۴
سرعت پمپ (rpm)	۲
سرعت جریان گاز کمکی (L/min)	۱/۵
سرعت جریان گاز پلاسما (L/min)	۱۵
طرز قرار گرفتن شعله	عمودی

جدول ۲. شرایط دتکتور برای اندازه‌گیری عناصر مختلف

عناصر	طول موج اندازه‌گیری nm
Zn	۲۱۳/۸۵۷
Co	۲۳۸/۸۹۲
Cu	۳۲۴/۷۵۴

جهت اندازه‌گیری pH محلول‌ها از یک دستگاه pH متر ساخت شرکت BEL مدل PHS-3BW استفاده گردید. به

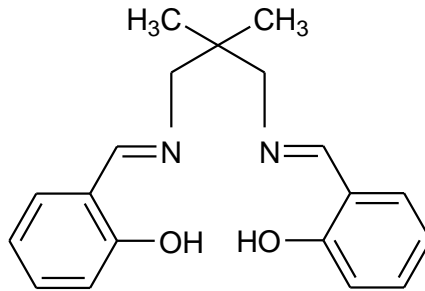
منظور تسریع در ته‌نشینی حلال استخراج‌کننده از یک سانتریفیوژ ساخت شرکت Hettich مدل EBA 20 استفاده شد.

۲-۲- تهیه‌ی محلول‌ها و استانداردها

تمام مواد مورد نیاز شامل: اتانول، استون، ۱- پروپانول، هیدروکلریک اسید، نیتریک اسید، سدیم هیدروکسید، سدیم نیترات، استونیتریل و متانول، نمک‌های مس (II) نیترات سه‌آبه، روی (II) نیترات شش آبه و کبالت (II) نیترات شش آبه با بالاترین خلوص از شرکت مرک خریداری شدند. مایع یونی ۱- هگزیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات از شرکت آکروس تهیه شد.

برای تهیه‌ی محلول‌های اولیه‌ی هر کدام از کاتیون‌های فلزی با غلظت 1000 mgL^{-1} ، مقادیر مناسب از نمک‌های مس (II) نیترات سه‌آبه، روی (II) نیترات شش آبه و کبالت (II) نیترات شش آبه مربوطه توزین و در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری با آب مقطر یون‌زدایی شده به حجم رسانده شد. سایر محلول‌های مورد نیاز با رقیق کردن‌های متوالی محلول اولیه با آب مقطر یون‌زدایی شده به صورت روزانه بدست آمده شدند. یون‌های استفاده شده در مرحله بررسی مزاحمت‌ها (با غلظت 1000 mgL^{-1}) نیز با حل کردن مقادیر مناسب از نمک آن‌ها در آب مقطر یون‌زدایی شده تهیه گردیدند. محلول اولیه $1/10$ مول بر لیتر سدیم استات با خنثی‌سازی محلول استیک اسید ۱ مول بر لیتر توسط سدیم هیدروکسید تا رسیدن به pH ۷ تهیه شد.

عامل کمپلکس‌دهنده یک لیگاند شیف باز با نام N',N -بیس (سالسیلین) -۲،۲- دی متیل -۱،۳- پروپان دی آمین می باشد که طبق مرجع سنتز شد [۱۶]. محلول $10^{-2} \times 1/5$ مول بر لیتر این لیگاند از حل کردن مقدار مشخص آن در اتانول تهیه شد. شکل ۱ ساختار این لیگاند را نشان می‌دهد.



شکل ۱- ساختار لیگاند N',N -بیس (سالسیلین) -۲،۲- دی متیل -۱،۳- پروپان دی آمین

۳-۲- روش میکرواستخراجی مایع-مایع پخششی بر پایه H^+ مایع یونی

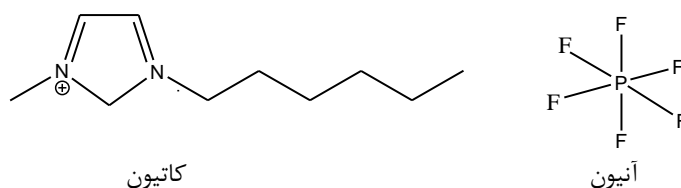
۹ میلی‌لیتر محلول آبی با غلظت $30 \mu\text{gL}^{-1}$ از هر کدام از کاتیون‌های مس، روی و کبالت به همراه ۱ mL محلول سدیم استات (0.1 molL^{-1}) در یک لوله آزمایش ۱۲ میلی‌لیتری درب‌دار که ته آن به شکل مخروطی می‌باشد، قرار داده شد. سپس 0.2 میلی‌لیتر محلول لیگاند با غلظت $10^{-2} \times 1/5 \text{ molL}^{-1}$ به مخلوط داخل لوله مخروطی اضافه گردید. مخلوط حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم مایع یونی ۱- هگزیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات و ۴۰۰ میکرولیتر استون بوسیله یک سرنگ یک میلی‌لیتری به سرعت به این محلول تزریق شده و مخلوط به آرامی هم زده شد. در این حالت به علت پخش شدن قطرات ریز مایع یونی در درون محلول آبی، یک محلول ابری ایجاد شد که منجر به استخراج بهتر و موثرتر کمپلکس‌های فلزی از نمونه‌ی آبی به مایع یونی ذکر شده گردید. سپس این مخلوط به مدت پنج دقیقه با سرعت چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید تا قطرات ریز مایع یونی ته‌نشین شوند. در این مرحله محلول آبی رویی توسط یک میکروپیپت به آرامی جدا شده و فاز ته‌نشین شده حاوی کمپلکس کاتیون‌های ذکر شده، پس از رقیق‌سازی توسط ۱۲۰ میکرولیتر ۱- پروپانول ۸۰ درصد به دستگاه ICP-OES تزریق گردید.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی نوع و مقدار حلال استخراج کننده

حلال استخراج کننده مناسب برای روش میکرواستخراجی فاز مایع همانند روش استخراج مایع- مایع معمولی باید ذاتا غیرقابل امتزاج با آب بوده و یا حلالیت آن در آب کم باشد. از طرف دیگر به علت استفاده از حجم کم حلال استخراج کننده بهتر می باشد حلال هایی با دانسیته بیشتر از آب به کار برده شود تا این حجم کم به راحتی قابل جمع آوری باشد. اما سعی بودن اکثر حلال های سنگین تر از آب متداول نظیر کلروفرم، کربن تتراکلرید و کلروبنزن، شیمیدانان را به استفاده از حلال هایی نسبتا سازگارتر با محیط زیست سوق داده است. مایعات یونی نمونه ای از این حلال ها هستند که عمدتا شامل کاتیون های نامتقارن استخلاف شده و آنیون های معدنی می باشند. مایع یونی مورد استفاده در روش میکرواستخراجی پیشنهادی باید حداکثر به میزان ۱۰۰ میلی گرم در ۱۰ میلی لیتر محلول آبی حل شود، حلالیت بیشتر سبب زیاد شدن مصرف مایع یونی می گردد و چنانچه حلالیت مایع یونی بیش از حد پایین باشد، میزان برهم کنش محلول آبی و مایع یونی کاهش می یابد که منجر به کاهش درصد بازیابی استخراج می گردد. مایعات یونی حاوی Cl^- ، BF_6^- و $CF_3SO_3^-$ در آب امتزاج پذیر و مایعات یونی حاوی PF_6^- و $(CF_3SO_2)_2N^-$ در آب امتزاج ناپذیر هستند. هم چنین مایع یونی مناسب علاوه بر مایع بودن در شرایط آزمایش می بایست دانسیته بالاتری نسبت به آب داشته باشد تا قابلیت ته نشینی و جمع آوری آسان را فراهم کند.

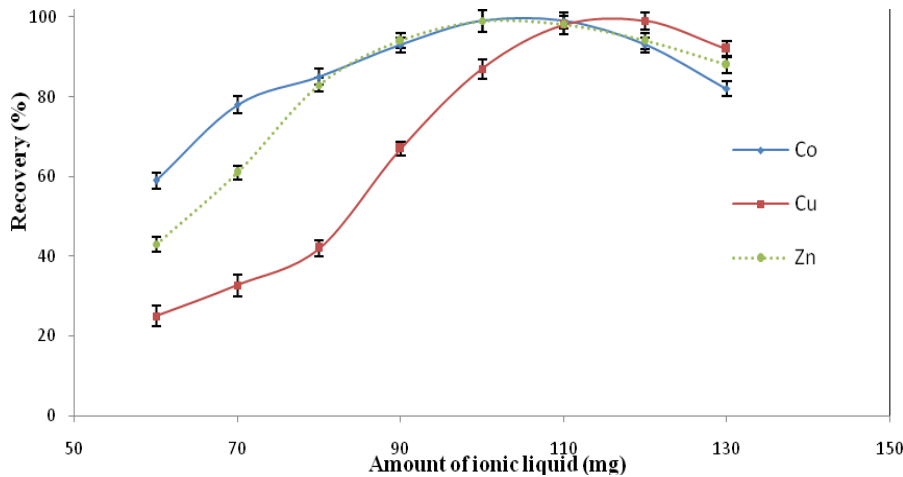
با توجه به مطالب ذکر شده، مایع یونی ۱- هگزیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات با حلالیت ۷۵ میلی گرم در ۱۰ میلی لیتر حجم نمونه، دانسیته نسبتا بالا نسبت به آب و پایدار در شرایط آزمایش به عنوان حلال استخراج کننده مناسب انتخاب شد. ساختار این مایع یونی در شکل ۲ آمده است.



شکل ۲- ساختار مایع یونی ۱- هگزیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات

برای بررسی مقدار مایع یونی مناسب برای جداسازی و پیش تغلیظ کاتیون های مورد نظر با روش میکرواستخراجی فاز مایع پیشنهادی، گستره وزنی ۶۰/۰-۱۰۰ mg بررسی شد. نتایج ارائه شده در نمودار ۱ نشان می دهد که برای هر سه کاتیون مس، روی و کبالت با کاهش مقدار مایع یونی کارایی استخراج کاهش می یابد، در مقادیر کمتر از ۱۰۰ میلی گرم به علت کافی نبودن میزان حلال استخراج کننده، استخراج بطور کمی انجام نمی شود. ولی با افزایش وزن مایع یونی از ۶۰ تا ۱۱۰ میلی گرم سیگنال جذبی افزایش می یابد و با افزایش بیشتر مقدار مایع یونی به دلیل کاهش نسبت بین حلال پخش کننده و حلال

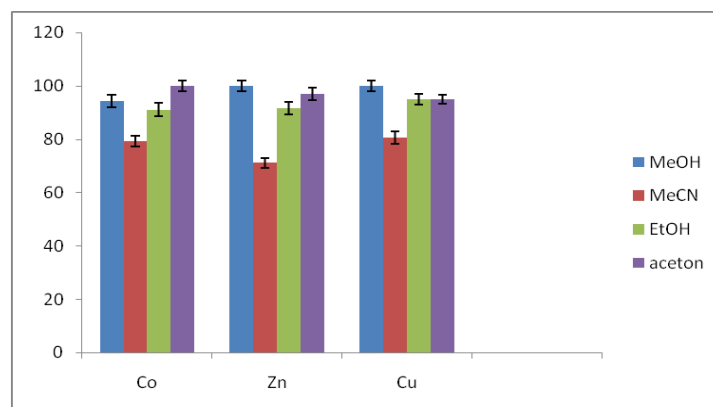
استخراج کننده که باعث کاهش نسبی تعداد قطرات تشکیل شده در دسترس برای استخراج می شود بازده استخراج کاهش می یابد. بنابراین مقدار ۱۱۰ میلی گرم از مایع یونی به عنوان مقدار بهینه برای مراحل بعد انتخاب شد.



نمودار ۱. تأثیر مقدار مایع یونی بر کارایی استخراج یون های فلزی با روش میکرواستخراجی مایع-مایع پخشی بر پایه ی مایع یونی. (شرایط استخراج: ۱۰ میلی لیتر محلول ۳۰ میکروگرم بر لیتر نسبت به یون های مورد بررسی با $\text{pH} = 7$ ، غلظت لیگاند $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ، استون $400 \mu\text{L}$ و سرعت سانتریفیوژ 4000 rpm)

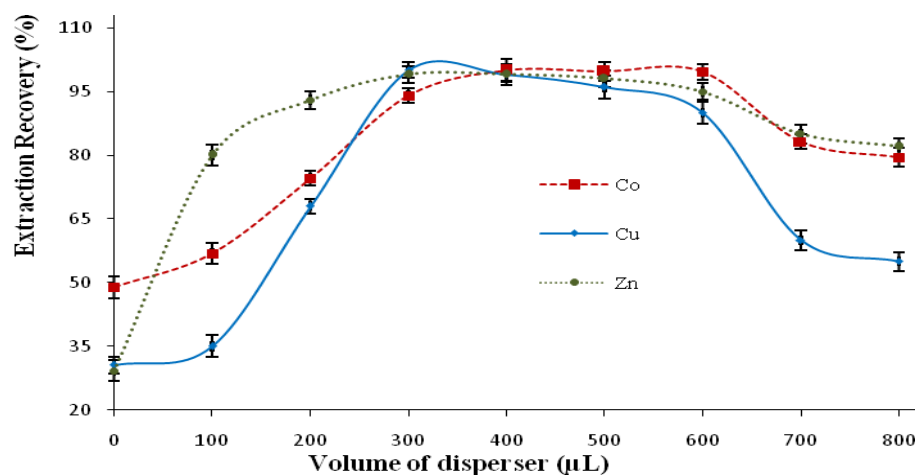
۲-۳- بررسی نوع و حجم حلال پخش کننده

حلال پخش کننده باید هم با آب و هم با حلال آلی قابل امتزاج باشد. برای بررسی نوع حلال پخش کننده، حلال های مختلف نظیر استون، اتانول، متانول و استونیتریل مورد بررسی قرار گرفت. بنابراین استخراج با استفاده از $400 \mu\text{L}$ میکرولیتر از هر کدام از حلال های پخش کننده ی ذکر شده و 100 mg مایع یونی انجام گردید و نتایج این بررسی در نمودار ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که کارایی استخراج برای حلال های استون و متانول تقریباً یکسان است اما به علت سمی بودن متانول، استون به عنوان حلال پخش کننده انتخاب شد.



نمودار ۲. تأثیر نوع حلال پخش کننده بر کارایی استخراج کاتیون های فلزی با روش میکرواستخراجی مایع-مایع پخشی بر پایه ی مایع یونی. (شرایط استخراج: ۱۰ میلی لیتر محلول ۳۰ میکروگرم بر لیتر نسبت به یون های مورد بررسی با $\text{pH} = 7$ ، غلظت لیگاند $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ، مقدار مایع یونی 110 mg و سرعت سانتریفیوژ، 4000 rpm)

جهت بررسی تأثیر حجم حلال پخش کننده بر روی کارایی استخراج کاتیون های فلزی توسط روش میکرواستخراجی فاز مایع پیشنهادی، حجم های متفاوت از حلال استون مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج نشان داده شده در نمودار ۳ حجم ۴۰۰ میکرولیتر از استون به عنوان حجم بهینه برای حلال پخش کننده انتخاب شد. لازم به توضیح است که در حجم های پایین تر از ۴۰۰ میکرولیتر از حلال پخش کننده به دلیل عدم توانایی سیستم در تشکیل یک سیستم ابری مناسب برای استخراج کمی آنالیت و تشکیل شدن قطرات بزرگ حلال استخراج کننده و کاهش مساحت سطح بین حلال استخراج کننده و محلول آبی کارایی استخراج کاهش می یابد. همچنین در حجم های بالاتر از ۴۰۰ میکرولیتر از حلال پخش کننده به دلیل افزایش حلالیت کمپلکس ها در محلول آبی و همچنین افزایش حلالیت حلال استخراج کننده در محلول آبی کارایی استخراج نیز کاهش می یابد. با توجه به نتایج بدست آمده، در عدم حضور حلال پخش کننده (نقطه صفر روی نمودار) حلال استخراج کننده درون محلول نمونه پخش نمی شود بنابراین سطح تماس بین آنالیت ها و حلال استخراج کننده کاهش و انتقال جرم خیلی کند صورت می گیرد که منجر به کاهش شدیدی در کارایی استخراج می گردد.



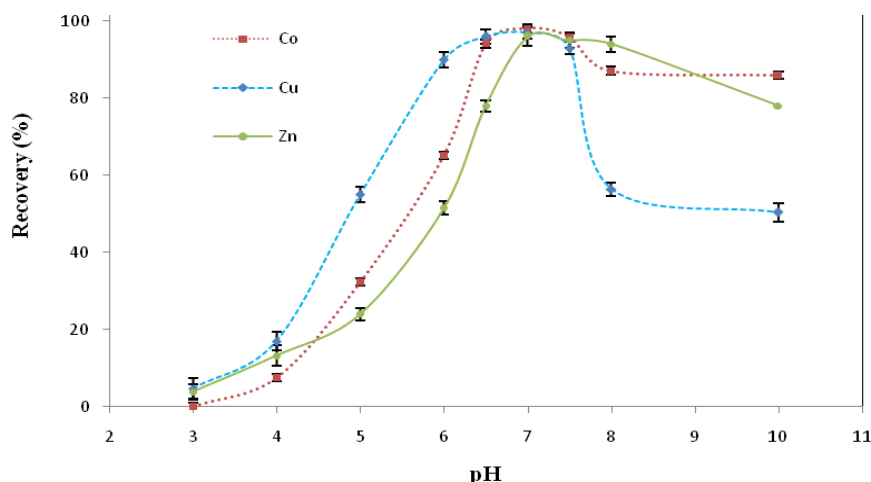
نمودار ۳. تأثیر حجم حلال پخش کننده بر کارایی استخراج کاتیون های فلزی با روش میکرواستخراجی مایع- مایع پخشی بر پایه ی مایع یونی.

(شرایط استخراج: ۱۰ میلی لیتر محلول ۳۰ میکروگرم بر لیتر نسبت به یون های مورد بررسی با $\text{pH}=7$ ، غلظت لیگاند $10^{-3} \times 2/3 \text{ molL}^{-1}$ ، مقدار مایع یونی 110 mg و سرعت سانتریفیوژ 4000 rpm)

۳-۳- اثر pH

استخراج کاتیون های فلزی با روش میکرو استخراج مایع- مایع پخشی بر پایه ی مایع یونی مستلزم تمایل این کاتیون ها به فاز آلی است که می توان با تشکیل کمپلکس بین یک لیگاند مناسب و کاتیون ها تمایل گونه های مورد نظر را به فاز آلی ایجاد کرد. بهترین کارایی استخراج زمانی بدست می آید که کمپلکس تشکیل شده تمایل زیادی به حلال استخراج کننده داشته باشد تا بتوان آنالیت مورد نظر را در حجم کمی از فاز ته نشینی استخراج نمود. pH، نقش مهمی را در تشکیل کمپلکس کاتیون های

فلزی و پایداری آن‌ها بازی می‌کند. بر این اساس اثر pH در تشکیل کمپلکس و کارایی استخراج در محدوده ۳ تا ۱۰ بررسی شد. همان‌طور که در نمودار ۴ مشاهده می‌شود، pH مناسب برای هر سه کاتیون pH=۷ است. در pHهای بالا به دلیل برهم-کنش بین آنیون هیدروکسید و کاتیون‌های فلزی مربوطه کارایی استخراج پایین می‌آید و در pHهای پایین به دلیل غلظت بالای پروتون و رقابت آن با کاتیون‌های فلزی جهت تشکیل کمپلکس، کارایی استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین pH=۷ برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد و تمام مراحل بعدی در محیط استاتی با غلظت ۱ مول بر لیتر در pH=۷ صورت پذیرفت.



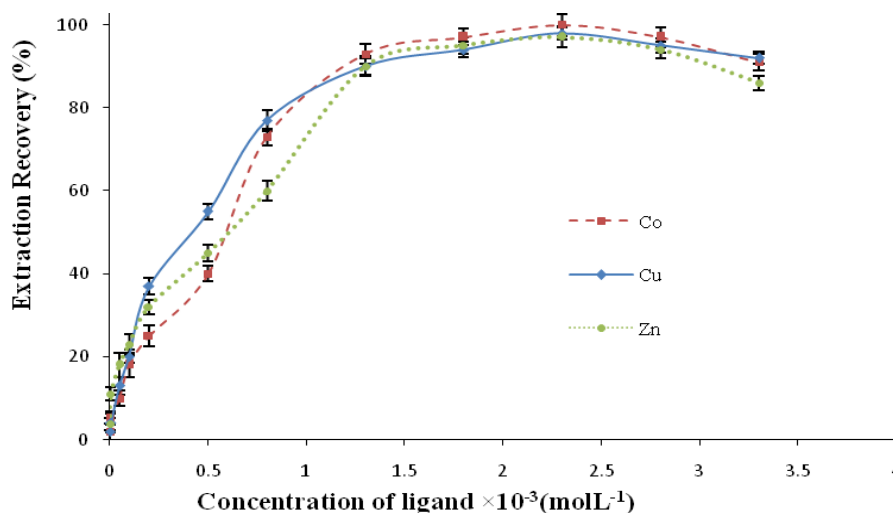
نمودار ۴. بررسی اثر pH بر روی کارایی استخراج یون‌های فلزی با روش میکرواستخراجی مایع-مایع پخششی بر پایه‌ی مایع یونی.

(شرایط استخراج: ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۳۰ میکروگرم بر لیتر نسبت به کاتیون‌های مورد بررسی،

غلظت لیگاند $2/3 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ ، مقدار مایع یونی ۱۱۰ mg، استون $400 \mu\text{L}$ و سرعت سانتریفیوژ 4000 rpm)

۳-۴- اثر غلظت لیگاند

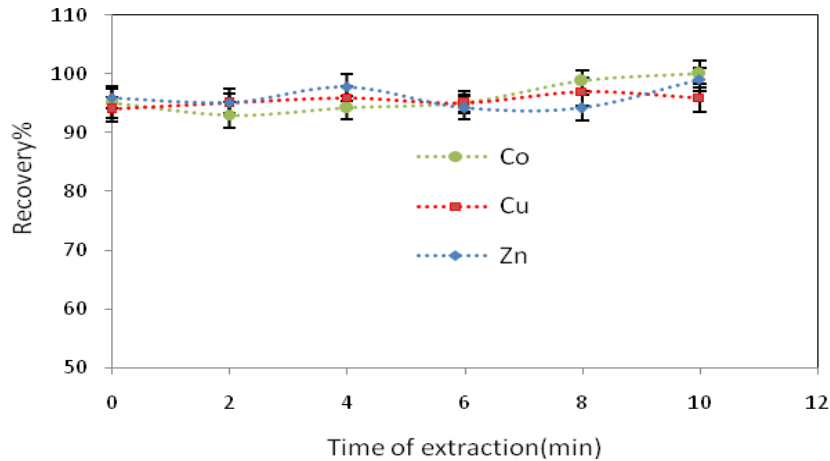
برای استخراج کامل تمام کاتیون‌ها لازم است که غلظت لیگاند کافی باشد و در بیشتر موارد غلظت لیگاند را بیشتر از مقدار لازم برای استخراج کاتیون‌ها در نظر می‌گیرند تا از استخراج تمام کاتیون‌ها مطمئن شوند. برای بررسی این عامل در استخراج کاتیون‌های فلزی با روش میکرواستخراجی فاز مایع پیشنهادی، تغییر غلظت لیگاند در محدوده غلظتی $1 \times 10^{-6} - 3/3 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ در شرایط بهینه از سایر پارامترها انجام گرفت. همان‌طور که در نمودار ۵ مشاهده می‌شود با افزایش تا غلظت $2/3 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ از لیگاند کارایی استخراج افزایش می‌یابد و بعد از آن کاهش می‌یابد. کاهش راندمان استخراج پس از نقطه ماکزیمم در نمودار را می‌توان اینگونه توجیه کرد که در غلظت‌های بالای لیگاند، خود لیگاند نیز استخراج شده و در نتیجه ظرفیت فاز استخراج کننده برای آنالیت‌های مورد نظر کاهش یافته و بنابراین درصد بازیابی استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت $2/3 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



نمودار ۵. اثر غلظت لیگاند بر روی کارایی استخراج یون‌های Cu، Zn و Co با روش میکرواستخراجی مایع-مایع پخش‌ی بر پایه‌ی مایع یونی. (شرایط استخراج: ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۳۰ میکروگرم بر لیتر نسبت به یون‌های مورد بررسی با $\text{pH} = 7$ ، مقدار مایع یونی ۱۱۰ mg، استون $400 \mu\text{L}$ و سرعت سانتریفیوژ 4000 rpm)

۳-۵- اثر زمان استخراج

زمان استخراج به صورت زمان بین تزریق مخلوط حلال استخراج‌کننده و حلال پخش‌کننده و شروع سانتریفیوژ تعریف می‌شود. تأثیر زمان استخراج کاتیون‌های فلزی با روش میکرواستخراجی فاز مایع پیشنهادی، از زمان صفر تا ۱۰ دقیقه در شرایط بهینه از سایر پارامتر بررسی شد. نمودار ۶ نشان می‌دهد که زمان تأثیر معنی‌داری بر کارایی استخراج ندارد و این امر همان‌طور که گفته شد به دلیل این است که مساحت سطح بین حلال استخراج‌کننده و محلول آبی بعد از تشکیل محلول ابری، بی‌نهایت بزرگ است. بنابراین انتقال جرم آنالیت از محلول آبی به حلال استخراج‌کننده آن چنان سریع صورت می‌گیرد که در زمان خیلی کوتاهی استخراج به تعادل می‌رسد در نتیجه زمان کلی آنالیز به طور قابل ملاحظه‌ای کوتاه می‌شود.

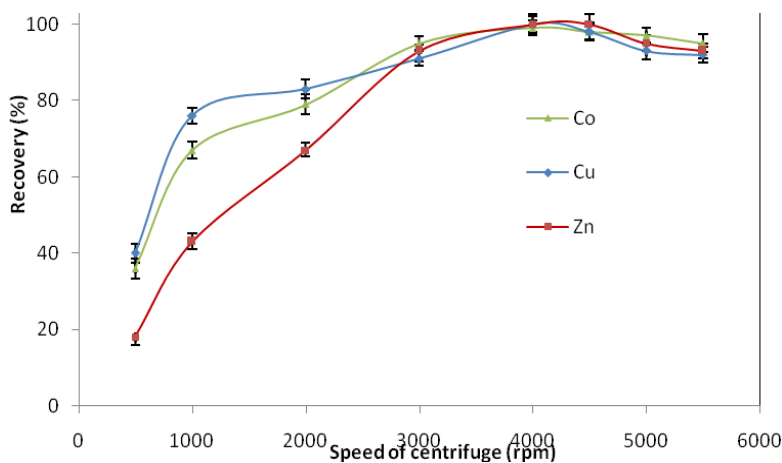


نمودار ۶. تأثیر زمان بر کارایی استخراج کاتیون‌های فلزی با روش میکرواستخراجی مایع-مایع پخششی بر پایه‌ی مایع یونی.

(شرایط استخراج: ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۳۰ میکروگرم بر لیتر نسبت به یون‌های مورد بررسی با $\text{pH} = 7$ ، غلظت لیگاند $10^{-3} \times 2/3$ ، مقدار مایع یونی ۱۱۰ mg، حجم استون $400 \mu\text{L}$ و سرعت سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm)

۳-۶- اثر سرعت سانتریفیوژ

به منظور بررسی اثر سرعت سانتریفیوژ در جداسازی کاتیون‌های فلزی با روش میکرواستخراجی فاز مایع پیشنهادی، سرعت‌های ۵۰۰ تا ۵۵۰۰ دور بر دقیقه برای تعیین کردن حلال استخراج‌کننده از محلول‌های ابری در شرایط بهینه از سایر پارامترها اعمال شدند که نتایج در نمودار ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید در سرعت‌های پایین سانتریفیوژ، نیروی لازم برای جمع‌آوری کامل ذرات حلال استخراج‌کننده از محلول ابری کم بوده و حلال استخراج‌کننده به صورت کامل ته‌نشین نمی‌شود. بنابراین سرعت سانتریفیوژ ۴۵۰۰ دور بر دقیقه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

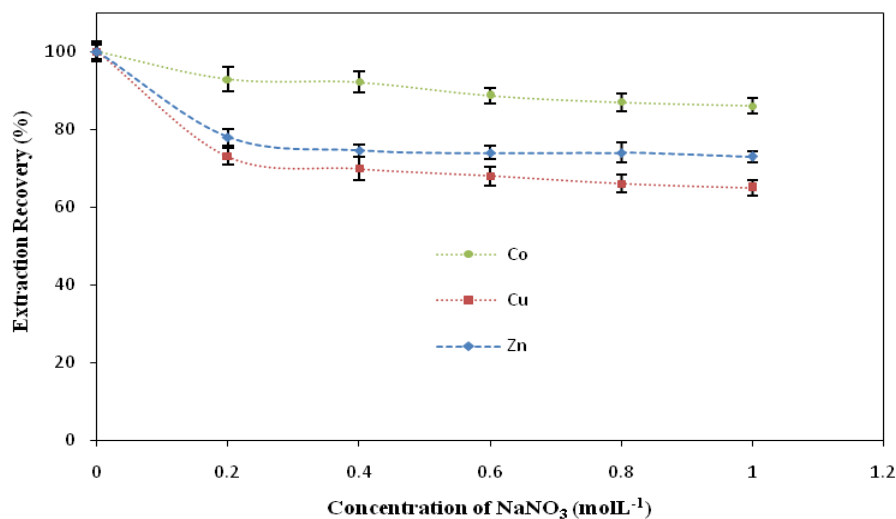


نمودار ۷. تأثیر سرعت سانتریفیوژ بر کارایی استخراج کاتیون‌های فلزی با روش میکرواستخراجی مایع-مایع پخششی بر پایه‌ی مایع یونی.

(شرایط استخراج: ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۳۰ میکروگرم بر لیتر نسبت به یون‌های مورد بررسی با $\text{pH} = 7$ ، غلظت لیگاند $10^{-3} \times 2/3$ ، مقدار مایع یونی ۱۱۰ mg و حجم استون $400 \mu\text{L}$)

۳-۷- اثر نمک بر کارایی استخراج

برای مطالعه اثر قدرت یونی بر کارایی استخراج کاتیون‌های فلزی با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی پیشنهادی، از نمک سدیم نیترات در غلظت‌های متفاوت استفاده گردید. استخراج کاتیون‌ها در شرایط یکسان و بهینه از سایر پارامترها، بدون حضور نمک و در حضور نمک در گستره‌ی غلظتی $1-0.2 \text{ molL}^{-1}$ انجام گرفت. همان‌طور که در نمودار ۸ مشاهده می‌شود کارایی استخراج با افزایش نمک کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش نمک به فاز آبی به دلیل افزایش قدرت یونی، حلالیت مایع یونی در فاز آبی افزایش می‌یابد و استخراج از حالت کمی خارج می‌شود. بنابراین استخراج کاتیون‌های فلزی در شرایط بدون افزودن نمک انجام گرفت.



نمودار ۸. تأثیر افزودن نمک بر کارایی استخراج کاتیون‌های فلزی با روش میکرواستخراجی مایع-مایع پخشی بر پایه‌ی مایع یونی.

(شرایط استخراج: ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۳۰ میکروگرم بر لیتر نسبت به یون‌های مورد بررسی با $\text{pH} = 7$ ، غلظت لیگاند $10^{-3} \times 2/3 \text{ molL}^{-1}$ ، مقدار مایع یونی ۱۱۰ mg، حجم استون $400 \mu\text{L}$ و سرعت سانتریفیوژ ۴۵۰۰ rpm)

۳-۸- اثر مزاحمت سایر یون‌ها

یون مزاحم به یونی اطلاق می‌شود که باعث تغییر بیش از ۵٪ در کارایی استخراج شود. برای بررسی اثر مزاحمت سایر یون‌ها در استخراج کاتیون‌های فلزی با روش میکرواستخراجی فاز مایع پیشنهادی، به محلول‌های نمونه غلظت‌های مشخصی از یون‌های مزاحم اضافه گردید و استخراج مطابق قسمت ۲-۳ انجام گرفت. نتایج این بررسی در جدول ۳ آمده است.

۳-۹- ارقام شایستگی روش میکرواستخراجی فاز مایع پیشنهادی

محدوده‌ی خطی محدوده‌ی ای از غلظت است که در آن سیگنال به صورت خطی با افزایش غلظت آنالیت، افزایش می‌یابد که برای روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر پایه مایع یونی در جداسازی و پیش‌تغلیظ کاتیون‌های مس، روی و کبالت به ترتیب ۲۰۰-۳، ۱۵۰-۳ و ۲۵۰-۵ میکروگرم بر لیتر با ضریب همبستگی بزرگتر از ۰/۹۹۶ بدست آمد. حد تشخیص روش

پیشنهادی، کم ترین غلظت از نمونه که پاسخ دستگاه به طور معنی دار با سیگنال نمونه شاهد متفاوت باشد، در رنج ۱/۳-۰/۸۸ بود. دقت که بصورت تکرار پذیری روش میکرواستخراجی فاز مایع پیشنهادی بر اساس انحراف استاندارد نسبی تعریف می شود، برای ۸ تکرار در شرایط بهینه بین ۲/۳۷-۱/۹۵ محاسبه شد. مقدار فاکتور پیش تغلیظ برای تمام کاتیون ها بعد از استخراج توسط روش میکرواستخراجی فاز مایع پیشنهادی، مقدار ۸۳ بدست آمد که براساس نسبت حجم فاز آبی به فاز آلی محاسبه گردید. جدول ۴ مقایسه‌ای از عملکرد روش میکرواستخراجی مایع-مایع پخشی بر پایه ی مایع یونی در جداسازی و پیش

جدول ۳. بررسی تأثیر حضور سایر یون ها بر کارایی استخراج کاتیون های فلزی با روش میکرواستخراجی مایع-مایع پخشی بر پایه ی مایع یونی

حد مجاز غلظت

یون	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺
Cu ²⁺	_____	۲۰	۱۵
Zn ²⁺	۱۰۰۰	_____	۳۰
Co ²⁺	۲۵	۲۵	_____
Mg ²⁺ , Ba ²⁺ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰
Ag ⁺	۱۰۰۰	۵۰۰	۵۰۰
Cd ²⁺	۱۰۰۰	۲۵۰	۱۰۰۰
Ni ²⁺	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
Cr ³⁺	۱۰۰۰	۱۰	۳۰
Pb ²⁺	۱۰۰۰	۱۰۰	۱۰۰۰
Fe ²⁺	۲۰	۱۵	۲۰
Mn ²⁺	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰۰
NH ₄ ⁺	۱۰۰۰	۵۰۰	۵۰۰
Al ³⁺	۵۰	۱۰	۱۰
Na ⁺	۵۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰
K ⁺	۱۰۰۰	۵۰۰	۱۰۰۰
CH ₃ CO ₂ ⁻	۵۰۰	۵۰۰	۱۰۰۰
F ⁻	۷۵۰	۷۵۰	۷۵۰
Cl ⁻	۵۰۰	۵۰۰	۱۰۰۰
I ⁻	۷۵۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰
SCN ⁻	۱۰۰۰	۵۰۰	۵۰۰
S ₂ O ₃ ²⁻	۵۰۰	۵۰۰	۵۰۰
SO ₄ ²⁻	۵۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰

(شرایط استخراج: ۱۰ میلی لیتر محلول ۳۰ میکروگرم بر لیتر نسبت به یون های مورد بررسی با pH=۷، غلظت لیگاند $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ، مقدار

مایع یونی ۱۱۰ mg، حجم استون ۴۰۰ μL و سرعت سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm)

تغلیظ کاتیون‌های فلزی با سایر روش‌های میکرو استخراج فاز مایع و استخراج نقطه ابری می باشد. همان طور که مشاهده می شود تکرار پذیری روش میکرواستخراج فاز مایع پیشنهادی نسبت به سایر روش‌های استخراجی بهتر می باشد. این در حالی است که حد تشخیص و محدوده ی خطی آن می تواند قابل مقایسه با سایر روش های پیش تغلیظ باشد.

جدول ۴. مقایسه روش میکرواستخراجی مایع-مایع پخشی بر پایه ی مایع یونی با استخراج نقطه ابری و سایر روش های میکرواستخراجی فاز مایع در جداسازی و پیش تغلیظ کاتیون‌های فلزی

مرجع	% تکرار پذیری	حد تشخیص ($\mu\text{g/mL}$)	محدوده ی خطی ($\mu\text{g/mL}$)	روش تشخیص	روش آماده سازی نمونه	کاتیون فلزی
[۱۷]	۱/۳-۲/۶	۱/۰۰-۶/۰۰	۵۰-۲۵۰۰	اسپکتروفوتومتر نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی	استخراج نقطه ابری	Cd, Cu, Ni, Zn
[۱۸]	۲/۲-۴/۶	۰/۱۰-۲/۰۲	۰/۵-۱۰۰	اسپکتروفوتومتر نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی	استخراج نقطه ابری	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn
[۱۹]	۲/۶۲-۴/۵۱	۰/۹۷-۲/۱۸	۵-۵۰	پلاسمای جفت شده القایی- طیف سنجی جرمی	میکرواستخراج مایع مایع پخشی - انجماد قطرات آلی شناور	Pb, Co, Cu, Ni, Zn
[۲۰]	۲/۱-۳/۸	۰/۲۳-۰/۵۵	۱-۱۰۰۰	اسپکتروفوتومتر نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی	میکرواستخراج مایع مایع پخشی	Cr, Cu, Ni, Zn
[۲۱]	۳/۴-۷/۵	۰/۱۰-۰/۳۰	۱/۵۲-۲۵۰	اسپکتروفوتومتر نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی	میکرواستخراج مایع مایع پخشی - انجماد قطرات آلی شناور	Co, Cr, Cu, Mn
روش حاضر	۱/۹-۲/۵	۰/۸۸-۱/۳۰	۳-۲۵۰	اسپکتروفوتومتر نشر نوری پلاسمای جفت شده القایی	میکرواستخراج مایع مایع پخشی بر پایه ی مایع یونی	Co, Cu, Zn

۳-۱۰ کاربرد روش میکرواستخراجی فاز مایع پیشنهادی برای نمونه‌های حقیقی

کارایی روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر پایه مایع یونی در اندازه‌گیری کاتیون‌های فلزی از نمونه‌های حقیقی مختلف در شرایط بهینه بررسی شد که نتایج آن در جدول ۵ آمده است. همان طور که نتایج نشان می‌دهد، بافت نمونه‌ها تأثیر معنی‌داری بر درصد بازیابی استخراج کاتیون‌های مس، سرب، آهن ندارد و روش پیشنهادی از کارایی قابل قبولی جهت پیش تغلیظ و استخراج کاتیون‌های مورد بررسی در نمونه‌های حقیقی با بافت‌های متفاوت برخوردار می‌باشد.

جدول ۵. نتایج بررسی کاربرد روش میکرواستخراج مایع مایع پخشی بر پایه ی مایع یونی برای نمونه‌های حقیقی

مقدار اضافی شده (μgL^{-1})	مقدار اندازه‌گیری شده (μgL^{-1})	انحراف استاندارد نسبی (%)	مقدار بازیابی (%)	نمونه حقیقی
۰	۱۱/۵	۲/۱۰	-	آب معدنی
۱۰	۲۱/۰	۲/۱۷	۹۵/۰	
۴۰	۵۰/۰	۲/۳۱	۹۶/۲	
۰	Nd	-	-	کاپیتان
۱۰	۱۰/۰	۱/۷۱	۱۰۰/۰	
۴۰	۳۸/۵	۱/۸۶	۹۶/۲	

-	۲/۲۴	۲۱/۸	۰	Zn ²⁺	آب انار سن- ایچ
۹۲/۰	۲/۴۵	۳۱/۰	۱۰		
۹۰/۲	۲/۵۱	۵۷/۹	۴۰		
-	-	Nd	۰	Co ²⁺	
۹۶/۰	۲/۱۲	۹/۶	۱۰		
۹۲/۵	۲/۴۳	۳۷/۰	۴۰		
-	۱/۴۸	۸/۱	۰	Cu ²⁺	
۹۷	۱/۷۷	۱۷/۸	۱۰		
۹۴/۵	۱/۸۶	۴۵/۹	۴۰		
-	۲/۳۱	۹۰/۰	۰	Zn ²⁺	
۹۸/۰	۲/۲۸	۹۹/۸	۱۰		
۹۷/۵	۲/۳۷	۱۲۹/۰	۴۰		
-	-	Nd	۰	Co ²⁺	کلم
۹۳/۰	۲/۵۳	۹/۳	۱۰		
۹۶/۲	۲/۶۵	۳۸/۵	۴۰		
-	۱/۹۷	۲۴/۳	۰	Cu ²⁺	
۱۰۰/۰	۲/۱۰	۳۴/۳	۱۰		
۱۰۰/۲	۲/۰۵	۶۴/۴	۴۰		
-	۲/۳۶	۱۰۰/۰	۰	Zn ²⁺	
۹۷/۰	۲/۴۸	۱۰۹/۷	۱۰		
۹۶/۲	۲/۶۷	۱۳۸/۵	۴۰		

(شرایط استخراج: ۱۰ میلی لیتر محلول ۳۰ میکروگرم بر لیتر نسبت به یون‌های مورد بررسی با $\text{pH} = 7$ ، غلظت لیگاند $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ، مقدار مایع یونی ۱۱۰ mg، حجم استون $400 \mu\text{L}$ و سرعت سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm)

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، کوپل روش میکرواستخراج مایع-مایع پخششی بر پایه‌ی مایع یونی با اسپکتروفتومتر نشر نوری-پلاسمای جفت شده القایی برای استخراج و پیش تغلیظ همزمان مقادیر بسیار کم کاتیون‌های مس، روی و کبالت در چندین نمونه‌های حقیقی با موفقیت به کار گرفته شد. کاتیون‌های فلزی به صورت کمپلکس با لیگاند $\text{N}^{\prime}, \text{N}$ - بیس (سالسیلیدن)-۲،۲- دی متیل-۱،۳- پروپان دی آمین به درون مایع یونی ا- هگزیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات استخراج شدند. تکرارپذیری بالا به همراه حد تشخیص و محدوده‌ی خطی قابل قبول نشان دهنده‌ی کارایی بالای روش میکرواستخراجی پیشنهادی در جداسازی و پیش تغلیظ کاتیون‌های فلزی است. کوپل روش میکرواستخراجی فاز مایع پیشنهادی با اسپکتروفتومتر نشر نوری-

پلاسمای جفت شده القایی سبب افزایش سرعت، دقت و حساسیت اندازه‌گیری کاتیون‌های فلزی در نمونه‌های حقیقی گردید که از مزیت دیگر این پژوهش به شمار می‌رود.

۵- تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه سمنان بابت حمایت‌های مالی از این پروژه تحقیقاتی صمیمانه تشکر می‌شود.

۶- مراجع

- [1] M. Miró, J.M. Estela, V.c. Cerdà, Talanta, **63** (2004) 201-223.
- [2] M.N. Islam, H.-Y. Jung, J.-H. Park, J. Environ. Manage., **163** (2015) 262-269.
- [3] S. Das, R. Raj, N. Mangwani, H.R. Dash, J. Chakraborty, 2 - Heavy Metals and Hydrocarbons: Adverse Effects and Mechanism of Toxicity, in: S. Das (Ed.) Microbial Biodegradation and Bioremediation, Elsevier, Oxford, 2014, pp. 23-54.
- [4] G. Dugo, G. Di Bella, R. Rando, M. Saitta, 4.22 - Sample Preparation for the Determination of Metals in Food Samples, in: J. Pawliszyn (Ed.) Comprehensive Sampling and Sample Preparation, Academic Press, Oxford, 2012, pp. 495-519.
- [5] H. Kataoka, Anal. Bioanal. Chem, **373** (2002) 31-45.
- [6] A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, H. Bagheri, T. Madrakian, Microchim. Acta, **173** (2011) 543-545.
- [7] M.A. Jeannot, F.F. Cantwell, Anal. Chem., **68** (1996) 2236-2240.
- [8] Z. Zhang, M.J. Yang, J. Pawliszyn, Anal. Chem., **66** (1994) 844A-853A.
- [9] A. Sarafraz-Yazdi, A. Amiri, TrAC Trend. Anal. Chem., **29** (2010) 1-14.
- [10] J.M. Kokosa, TrAC Trend. Anal. Chem., **43** (2013) 2-13.
- [11] A. Zgoła-Grzeškowiak, T. Grzeškowiak, TrAC Trend. Anal. Chem., **30** (2011) 1382-1399.
- [12] F. Chemat, A.S. Fabiano-Tixier, M.A. Vian, T. Allaf, E. Vorobiev, TrAC Trend. Anal. Chem., **71** (2015) 157-168.
- [13] Y. Yan, X. Chen, S. Hu, X. Bai, J. Chromatogr. A, **1368** (2014) 1-17.
- [14] P. Zhang, L. Hu, R. Lu, W. Zhou, H. Gao, Anal. Method., **5** (2013) 5376-5385.
- [15] M.J. Trujillo-Rodríguez, P. Rocío-Bautista, V. Pino, A.M. Afonso, TrAC Trend. Anal. Chem., **51** (2013) 87-106.
- [16] M. Salavati-Niasari, M. Hassani-Kabutarkhani, F. Davar, Catal. Commun., **7** (2006) 955-962.
- [17] A. Afkhami, M. Bahram, Microchim. Acta, **155** (2006) 403-408.
- [18] Y. Yamini, M. Faraji, S. Shariati, R. Hassani, M. Ghambarian, Anal. Chim. Acta, **612** (2008) 144-151.
- [19] Y. Li, G. Peng, Q. He, H. Zhu, S.M.Z.F. Al-Hamadani, Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc., **140** (2015) 156-161.
- [20] H. Sereshti, V. Khojeh, S. Samadi, Talanta, **83** (2011) 885-890.
- [21] E.L. Silva, P.d.S. Roldan, J. Hazard. Mater., **161** (2009) 142-147.

