

اندازه‌گیری کروماتوگرافی مقادیر ناچیز ترکیبات TNT و RDX، HMX در نمونه‌های آب پس از استخراج نقطه ابری

سعید بابایی^{۱*}، علیرضا زارعی^۱

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۸۷/۶/۹، تاریخ پذیرش: ۸۷/۱۰/۲۸)

چکیده

بسیاری از مواد پراثرژی، به ازای مقادیر میکروگرم بر لیتر الی میلی‌گرم بر لیتر سمی هستند و آلودگی حاصل از آنها در محیط‌های اطراف کارخانجات مهمات‌سازی و محیط زیست سلامتی افراد را در معرض خطر قرار می‌دهند. TNT، RDX، HMX از مواد منفجره‌ی قوی نوع دوم هستند که در اغلب سلاح‌های جنگی کاربرد داشته و به مقدار زیاد تولید می‌شوند. برای کنترل اینگونه آلاینده‌ها و به منظور اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آنها، ارائه‌ی روش استخراج و پیش‌تغلیظ اولیه یک امر بسیار ضروری است. در این تحقیق، به منظور اندازه‌گیری مقادیر ناچیز مواد منفجره‌ی متداول (TNT و RDX، HMX) در نمونه‌های محیطی، این ترکیبات به روش استخراج نقطه ابری (CPE) استخراج و سپس با استفاده از سیستم RP-HPLC به‌طور هم‌زمان آنالیز شدند. برای این منظور، فاکتورهای استخراج نظیر pH محیط، غلظت سورفکتانت تریتون X-114، غلظت سورفکتانت کاتیونی هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم برمید (CTAB)، نوع و غلظت الکتروولیت به‌کار رفته، دما و زمان نگهداری، زمان سانتریفوژ و همچنین شرایط جداسازی در کروماتوگرافی مایعی نظیر طول‌موج تجزیه‌ای، ترکیب درصد فاز متحرک و شرایط گرادیان بررسی و بهینه‌سازی شدند. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص‌های ($\mu\text{g L}^{-1}$) ۰/۱، ۰/۱۴ و ۰/۰۸ به‌ترتیب برای HMX، RDX و TNT به‌دست آمد. همچنین فاکتور بهبود^۲ برای این ترکیبات بترتیب برابر ۲۹، ۳۴ و ۶۱ حاصل گردید. در نهایت، این روش به‌طور رضایت‌بخشی برای آنالیز ترکیبات فوق در دو نمونه‌ی حقیقی آب به‌کار رفت.

واژه‌های کلیدی: مواد منفجره‌ی نوع دوم، HMX، RDX، TNT، استخراج نقطه ابری، کروماتوگرافی مایعی عملکرد بالا.

۲- Improvement Factor
* E-mail: safnba@gmail.com

۱- استادیار

۱. مقدمه

روش‌های استخراج متعددی برای تغلیظ ترکیبات منفجره به کار رفته است که می‌توان به روش استخراجی مرسوم با حلال^۱ [۱]، روش استخراج فاز جامد^۲ [۲]، روش میکرواستخراج فاز جامد^۳ [۳]، روش استخراج با سیال فوق بحرانی^۴ CO₂ [۴] اشاره کرد. با توجه به محدودیت‌های مطرح در روش‌های استخراجی فوق، از قبیل هزینه‌ی بالا، وقت گیر بودن، چند مرحله بودن روش و به‌دنبال آن، میزان مصرف حلال‌های آلی، انتقال ناقص جرم و هدر رفتن آنالیت در طی استخراج و یا شویش^۵ در اینگونه روش‌ها، استفاده از تکنیک استخراج نقطه ابری^۶ (CPE) مد نظر قرار گرفت. این روش، ساده، ارزان و سریع بوده و علاوه با توجه به تک مرحله بودن آن، مشکلات هدر رفتن آنالیت مرتفع و در نتیجه، استخراج با فاکتور تغلیظ مناسبی انجام می‌شود. [۵]. در روش CPE، استخراج ترکیبات توسط سورفکتانت‌ها انجام می‌شود. بسته به ماهیت و غلظت سورفکتانت و همچنین حلال استفاده شده ممکن است ساختارهایی مثل تک‌لایه، دولایه و حفره‌دار از سورفکتانت‌ها تشکیل شوند. زمانی که مایسل‌ها^۷ تشکیل می‌شوند محلول ابری یا کدر می‌شود که نشان‌دهنده‌ی این واقعیت است که سیستم دو فازی شده است. دمایی که در آن، ابری شدن رخ می‌دهد یا به عبارتی مایسل‌ها تشکیل می‌شوند، دمای نقطه ابری گفته می‌شود. از نقطه نظر تجزیه‌ای، یکی از مهمترین خصوصیات این ساختار منظم، توانایی انحلال حل شونده‌ها با ماهیت و ویژگی‌های مختلف می‌باشد. این حل شونده‌ها ممکن است به‌طور الکترواستاتیکی، آب‌گریزی و یا از طریق ترکیب این اثرات، با مایسل‌ها برهمکنش کنند و در فاز مایسلی استخراج شوند [۶].

جداسازی آنالیت از مزاحم‌های بالقوه، یک مرحله‌ی مهم در اکثر روش‌های تجزیه‌ای است. بدون شک متداول‌ترین روش جداسازی تجزیه‌ای، کروماتوگرافی است که در تمام شاخه‌های علوم از جمله مواد منفجره هم کاربرد دارد. از میان روش‌های مختلف کروماتوگرافی، در جداسازی و آنالیز گونه‌های با ساختار متشابه (و از جمله ترکیبات منفجره)، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC)، سریع‌ترین رشد را در بین تمامی تکنیک‌های جداسازی تجزیه‌ای داشته است. دلایل رشد قابل توجه HPLC عبارتند از حساسیت روش، سازگاری سریع آن برای اندازه‌گیری‌های کمی، شایستگی آن

برای جداسازی گونه‌های غیرفرار یا ناپایدار در مقابل حرارت و مهم‌تر اینکه جداسازی گونه‌ها می‌تواند توسط هر یک از فازهای متحرک و ساکن به تنهایی و یا همراه یکدیگر صورت گیرد. این مزایا سبب کاربرد گسترده‌ی این روش در صنعت و زمینه‌های مختلف علوم گردیده که شامل اندازه‌گیری آمینواسیدها، پروتئین‌ها، نوکلئیک‌اسیدها، هیدروکربن‌ها، کربوهیدرات‌ها، داروها، حشره‌کش‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها، استروئیدها و سایر گونه‌های آلی و معدنی می‌باشد. در علوم نظامی و تجزیه مواد منفجره نیز، HPLC بهترین انتخاب است زیرا بسیاری از مواد انفجاری ناپایدار بوده و بر اثر دما، تجزیه و غیرقابل بررسی می‌شوند [۷و۸].

HMX^۸، RDX^۹ و TNT^{۱۰} از مواد منفجره‌ی قوی نوع دوم هستند که به مقدار زیاد تولید می‌شوند و در مقادیر میکروگرم بر لیتر الی میلی‌گرم بر لیتر سمی می‌باشند [۹]. بنابراین برای کنترل آلاینده‌ی و به منظور اندازه‌گیری مقادیر ناچیز این مواد، انجام روش استخراج و پیش‌تغلیظ اولیه ضروری است. در این کار تحقیقاتی به منظور تشخیص مقادیر ناچیز مواد منفجره‌ی متداول (HMX، RDX و TNT) در نمونه‌های محیطی، ابتدا این ترکیبات با روش CPE استخراج و سپس با استفاده از سیستم RP-HPLC به‌طور هم‌زمان اندازه‌گیری شدند. برای این منظور، پارامترهای استخراج و همچنین شرایط جداسازی در کروماتوگرافی مایعی، بهینه شدند. با انجام این روش مشخصه‌های تجزیه‌ای حاصل نظیر حدود تشخیص، فاکتورهای بهبود و مقادیر بازیافت مناسبی به‌دست آمد.

۲. بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

تمام مواد شیمیایی از درجه تجزیه‌ای بوده است. در این کار تحقیقاتی آب، متانول، استون و استونیتریل با خلوص کروماتوگرافی از شرکت Caledon خریداری شدند. همچنین تریتون X-۱۱۴ از شرکت Sigma و هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم برومید (CTAB)، سدیم کلرید، سدیم سولفات و سدیم نیترات از شرکت Merck خریداری شدند. نمونه‌های استاندارد مواد منفجره، مطابق با خواص مندرج در مرجع [۱۰]، از صنایع دفاعی تهیه شدند.

۸- Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine
۹- Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine
۱۰- 2,4,6-trinitrotoluene

۱- Solvent Extraction
۲- Solid-Phase Extraction
۳- Solid-Phase Micro Extraction
۴- Supercritical Fluid Extraction
۵- Elution
۶- Cloud Point Extraction
۷- Micelles

۲-۲- تجهیزات

- سیستم کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا Waters و نرم‌افزار Millennium با دکتور UV-Vis مدل ۴۸۶ (در طول موج ۲۳۰ نانومتر) به همراه ستون (۵ μm و ۴/۶ mm \times ۲۵۰ mm) ODS-Capital و تحت شرایط برنامه‌ریزی شده‌ی مندرج در جدول ۱.

۳-۲- شرح آزمایش

۱-۳-۲- روش استخراج

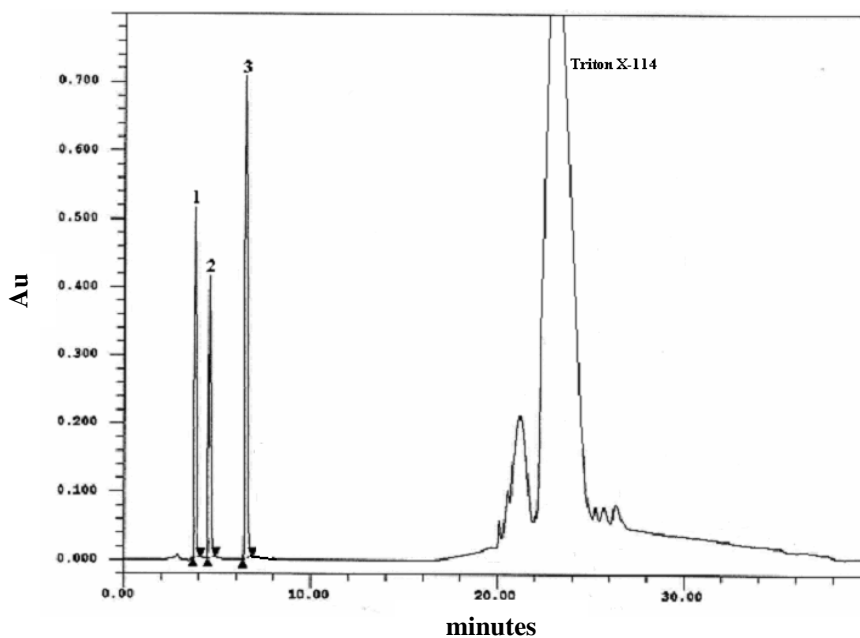
در یک بالن حجمی ۱۰ ml حاوی HMX، RDX و TNT، با غلظت $60 \mu\text{g l}^{-1}$ ، به ترتیب ۱/۰ ml از محلول CTAB ($1/0 \times 10^{-4} \text{ M}$)، از ۲/۰ ml از محلول تریتون X-۱۱۴ (۱/۵٪ حجمی) و ۱/۰ ml محلول سدیم سولفات (۲ M) ریخته شد و حجم بالن با آب مقطر تنظیم گردید. محتویات بالن به یک لوله سانتریفوژ منتقل و به مدت ۲۰ دقیقه در درون حمام آب (45°C) قرار گرفت. سپس لوله سانتریفوژ به مدت ۱۰ دقیقه و با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه، سانتریفوژ گردید. سپس لوله از دستگاه خارج و به مدت ۲ دقیقه در حمام مخلوط یخ و نمک (-5°C) قرار داده شد. لوله پس از این مدت، از حمام خارج و لایه‌ی رویی آن سرریز گردید. لایه‌ی ویسکوز در ۰/۲ ml متانول حل شده و تحت آنالیز کروماتوگرافی مایع (HPLC) قرار گرفت.

۲-۳-۲- شرایط کروماتوگرافی HPLC

تحت شرایط مندرج در جدول ۱ HMX، RDX و TNT در دمای 25°C در شرایط مندرج در جدول ۱ جداسازی شدند. این شرایط با روش سعی و خطا به دست آمده و سپس اندازه‌گیری آنالیت‌ها با استفاده از منحنی کالیبراسیون انجام شد. تحت این شرایط گرادینانی، مواد منفجره‌ی ذکر شده، در ۱۰ دقیقه‌ی اول و تریتون X-۱۱۴ پس از ۲۰ دقیقه، از ستون کروماتوگرافی خارج می‌شوند (شکل ۱).

جدول ۱- شرایط بهینه شده کروماتوگرافی.

شرایط بهینه	پارامتر	
وضعیت اول	سرعت جریان	1 ml min^{-1}
	زمان	از ۰ تا ۱۰ دقیقه
	فاز متحرک	MeOH : H ₂ O (۲۵:۷۵)
وضعیت دوم	سرعت جریان	$1/5 \text{ ml min}^{-1}$
	زمان	از ۱۰ تا ۳۰ دقیقه
	فاز متحرک	MeOH
وضعیت سوم	سرعت جریان	1 ml min^{-1}
	زمان	از ۳۰ تا ۳۵ دقیقه
	فاز متحرک	MeOH : H ₂ O (۲۵:۷۵)
حجم تزریق	۲۰ μl	

شکل ۱- کروماتوگرام مخلوط HMX (1)، RDX (2) و TNT (3) پس از استخراج نقطه ابری (غلظت هر ترکیب، $60 \mu\text{g l}^{-1}$ می‌باشد).

ترکیب	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی (g mol ⁻¹)	حلالیت در آب (25°C, mg L ⁻¹)	نقطه ذوب (°C)	Log K _{ow}
HMX	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	۲۹۶/۱۶	۱۰	۲۷۶-۲۸۰	۰/۰۶۱
RDX	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	۲۲۲/۲۶	۶۰	۲۰۴	۰/۸۶
TNT	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	۲۲۷/۱۳	۱۰۰	۸۱	۱/۸۶

۳-۳-۲- نمونه‌های آب

نمونه‌های آب (رودخانه و چاه) به مقدار ۵ لیتر در ظروف شیشه‌ای امبر جمع‌آوری و بدون اسیدی شدن، در حمام‌های یخ قرار گرفتند. هر نمونه، بلافاصله از میان غشاء ۰/۴۵ میکرون فیلتر شده و با روش آغشته‌سازی^۱، مورد استخراج نقطه ابری و آنالیز کروماتوگرافی قرار گرفتند.

۳. بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- بررسی اولیه

به منظور بررسی قابلیت روش استخراج نقطه ابری برای پیش‌تغلیظ، لازم بود که ابتدا خواص ترکیبات مورد نظر مطالعه گردد. جدول ۲ خلاصه‌ای از خواص HMX، RDX و TNT را نشان می‌دهد. با توجه به جدول و طبق داده‌های حلالیت در آب و همچنین ثابت‌های توزیع آب-اکتانول، انتظار می‌رود که این ترکیبات با روش نقطه ابری قابل استخراج باشند. در این ترکیبات ترتیب خاصیت آب‌دوستی به صورت HMX > RDX > TNT بوده و احتمالاً ترکیب HMX با انجام حداقل بهینه‌سازی، راندمان استخراج بالاتری داشته باشد.

نوع ستون و شرایط جداسازی برای این مواد منفجره، بایستی در حداقل زمان و بدون مزاحمت با سورفکتانت تریتون X-۱۱۴ انجام گردد. بنابراین ستون ODS-Capital (۲۵۰ mm × ۴/۶ mm و ۵ μm) در دمای ۲۵°C به کار رفت. برای شرایط مناسب نیز، ابتدا از وضعیت اول در جدول ۱ استفاده گردید. تحت این شرایط، آنالیت‌ها در ۱۰ دقیقه‌ی اول جدا شده و در وضعیت دوم سورفکتانت از ستون خارج می‌گردد. وضعیت سوم حالتی است که ستون به تعادل رسیده و برای تزیق بعدی آماده می‌گردد. نمودار حاصل از کروماتوگرافی این ترکیبات، پس از استخراج نقطه ابری در شکل ۱ نشان داده شده است.

۱- Spiking

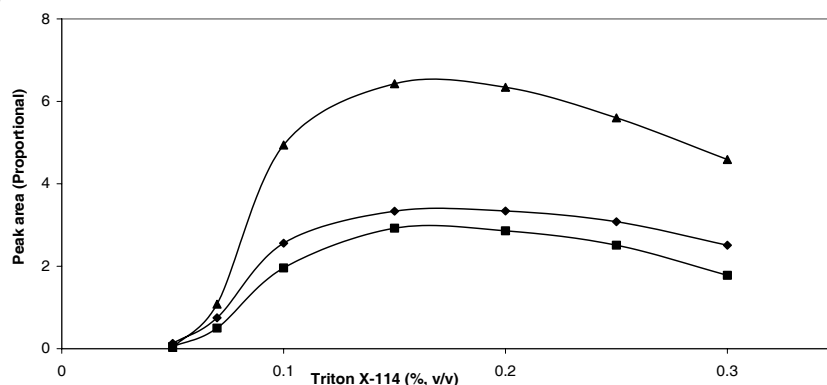
۳-۲- بهینه‌سازی روش

برای این منظور، عوامل موثر بر روش، نظیر pH محیط، غلظت سورفکتانت تریتون X-۱۱۴، غلظت سورفکتانت CTAB، نوع و غلظت الکترولیت به کار رفته، دما و زمان نگهداری و همچنین زمان سانتیفوژ، مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. اگرچه ترکیبات HMX، RDX و TNT در محلول به صورت خنثی حل می‌شوند، لیکن به صورت قطبی با بار جزئی منفی درمی‌آیند. بنابراین تاثیر pH محیط در محدوده‌ی ۵-۸، بر استخراج این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت. از آنجا که نتایج به دست آمده فوق‌العاده نزدیک به هم بودند و تفاوتی با استخراج در محیط آب مقطر نداشتند، لذا استخراج این ترکیبات در این محیط انجام شد.

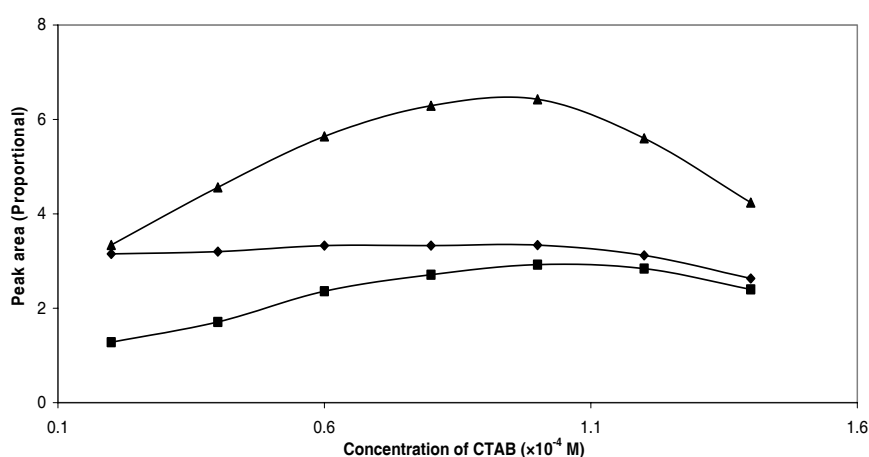
در این روش، از سورفکتانت تریتون X-۱۱۴ (به‌عنوان فاز استخراج کننده)، به دلیل دمای ابری پایین (۳۰-۲۳ °C) و همچنین جذب پایین در ناحیه‌ی UV استفاده گردید [۱۱]. در روش استخراج نقطه ابری مقدار سورفکتانت از اهمیت خاصی برخوردار است. زیرا از یک طرف بایستی مقدار آن حداقل باشد تا حداکثر فاکتور تغلیظ به دست آید و از طرف دیگر، بایستی مقدار آن کافی باشد تا آنالیت‌ها به صورت کمی در فاز مایسلی استخراج و تغلیظ شوند. بنابراین در این روش، مقدار تریتون X-۱۱۴ در محدوده‌ی ۰/۰۵-۰/۳٪ حجمی مورد بررسی قرار گرفت که این نتایج در شکل ۲ دیده می‌شود.

همانطور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، غلظت ۰/۱۵٪ از تریتون X-۱۱۴ بیشترین تاثیر را در استخراج دارد. در غلظت‌های کمتر از این مقدار، آنالیت‌ها به‌طور کامل استخراج نشده و در غلظت‌های بیش از این مقدار نیز با توجه به حجم بیشتر فاز استخراجی، راندمان استخراج مجدداً کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت ۰/۱۵٪ از تریتون X-۱۱۴ به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.

استفاده از سورفکتانت‌های کاتیونی در کنار سورفکتانت غیریونی، موجب افزایش راندمان ترکیبات آلی قطبی می‌گردد [۸]. بنابراین استفاده از سورفکتانت کاتیونی نظیر CTAB در محدوده‌ی M^{-۴} ۱۰^{-۴} × ۱/۴ - ۰/۲ مورد بحث و بررسی قرار گرفت (شکل ۳).



شکل ۲- تأثیر غلظت تریتون X-۱۱۴ بر راندمان استخراج TNT (▲)، RDX (■)، HMX (◆) به روش نقطه ابری (غلظت هر ترکیب، $60 \mu\text{g L}^{-1}$ می باشد).



شکل ۳- تأثیر غلظت CTAB بر راندمان استخراج TNT (▲)، RDX (■)، HMX (◆) به روش نقطه ابری (غلظت هر ترکیب، $60 \mu\text{g L}^{-1}$ می باشد).

به دست آمده در این جدول، از آنجا که سدیم سولفات سبب استخراج کمی این سه ترکیب می شود، بنابراین در این کار تحقیقاتی، از سدیم سولفات به عنوان الکترولیت مناسب استفاده گردید. بهینه سازی غلظت این نمک در محدوده ی غلظتی $0.3-0.5$ M نیز در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴، غلظت 0.2 M از نمک Na_2SO_4 بیشترین بازدهی را در استخراج ترکیبات منفجره دارد، لذا این مقدار، به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.

دما تاثیر زیادی بر استخراج گونه ها به روش استخراج نقطه ابری دارد و یک فاکتور اساسی می باشد. افزایش دما سبب می شود که مولکول های سورفکتانت غیریونی، آب درون مولکولی را از دست داده و با توجه به برهمکنش های شبه

همانطور که در شکل ۳ دیده می شود، غلظت 1.0×10^{-4} M از CTAB بیشترین تاثیر را در استخراج این سه ترکیب منفجره دارد. در غلظت های کمتر از این مقدار، آنالیت ها به طور کامل استخراج نشده و در غلظت های بیش از این مقدار نیز با توجه به برهمکنش های CTAB با سورفکتانت غیریونی، راندمان استخراج مجدداً کاهش می یابد.

در روش استخراج نقطه ابری، استفاده از الکترولیت های معدنی موجب افزایش راندمان استخراج می گردد [۱۲]. این اثر، به دلیل اشباع نسبی فاز آبی و تحرک آنالیت به سمت فاز استخراجی می باشد. با توجه به نوع ترکیبات منفجره، بایستی نوع الکترولیت مناسب و غلظت آن، بهینه گردد. برای این منظور، سه نمک NaCl ، NaNO_3 و Na_2SO_4 طبق تفاوت در ساختار آنیونی آنها، با اعداد Lyotropic متفاوت، انتخاب گردید (جدول ۳). با توجه به نتایج

در ۳۵۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه کافی است تا نتایج کمی و کیفی در دسترس آید.

فاز استخراجی حاوی مایسل و آنالیت‌های منفجره، ویسکوز بوده و این ویسکوزیته‌ی زیاد در مراحل بعدی آنالیز با کروماتوگرافی مایع، مشکلاتی بوجود می‌آورد. لذا به‌منظور کاهش ویسکوزیته‌ی فاز مایسلی، از متانول و به مقدار ۰/۱ mL استفاده گردید و در نتیجه، فاز استخراجی با حجم ۰/۲۵ میلی‌لیتر به‌دست آمد.

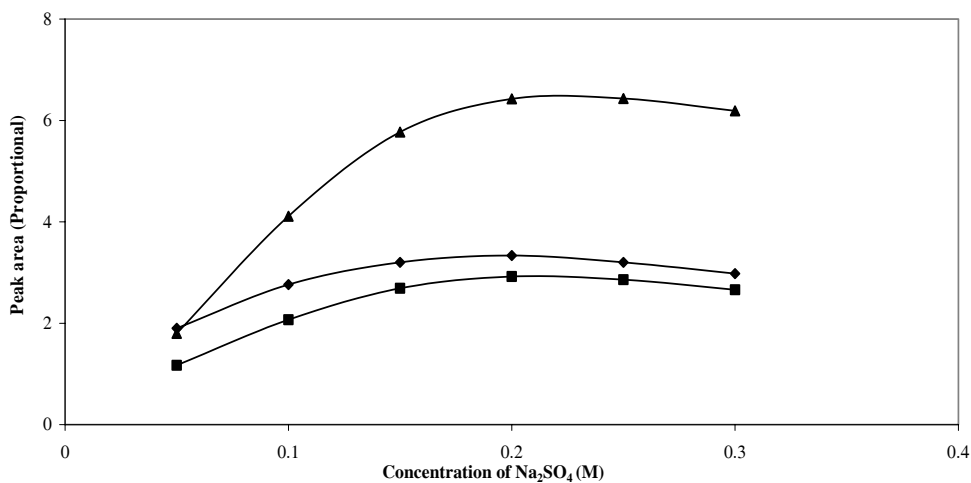
۳-۳- مشخصه‌های تجزیه‌ای

تحت شرایط بهینه، مشخصه‌های تجزیه‌ای روش برای سه ترکیب HMX، RDX و TNT پس از استخراج به روش استخراج فاز مایسلی و آنالیز به روش کروماتوگرافی مایعی در جدول ۴ آورده شده است.

الکترواستاتیکی، تجمع یابند. در این حالت، محلول ابری شده و به این دما، دمای نقطه ابری گویند. معمولاً در این روش، دمای مطلوب 20°C - 10°C از دمای ابری سورفکتانت بیشتر است. این بررسی در این کار تحقیقاتی، بر روی گونه‌های منفجره انجام گردید و نتایج نشان می‌دهد که دمای 45°C برای استخراج کامل گونه‌ها، کافی بوده و زمان نگهداری بهینه در این دما نیز ۲۰ دقیقه می‌باشد. البته در دمای کمتر از 45°C نیز استخراج این ترکیبات، صورت می‌گیرد ولی کامل نیست. در دمای بیش از 45°C ، توده‌های مایسلی به‌واسطه‌ی ازدیاد دما گسسته شده و لذا بازدهی استخراج، کاهش می‌یابد. به‌منظور سرعت بخشیدن به تجمع سورفکتانت‌ها که منجر به تشکیل توده‌های مایسلی می‌گردد، از سانتیفریژ استفاده گردید. همچنین این اثر از انحلال مجدد تجمع‌های مایسلی حاوی آنالیت در فاز آبی جلوگیری می‌کند [۵]. بررسی‌های انجام شده در این روش، نشان می‌دهد که سانتیفریژ

جدول ۳- نتایج تاثیر نوع الکترولیت بر استخراج ترکیبات شدیدالانفجار به روش استخراج نقطه ابری.

الکترولیت				آنالیت
سدیم سولفات (۰/۶ M)	سدیم کلرید (۰/۶ M)	سدیم نیترات (۰/۶ M)	—	
۹۹	۹۶	۷۹	۵۷	HMX
۹۸	۸۹	۶۱	۴۰	RDX
۹۷	۸۳	۳۹	۲۸	TNT



شکل ۴- تاثیر غلظت Na_2SO_4 بر راندمان استخراج HMX (♦)، RDX (■)، TNT (▲) به روش نقطه ابری (غلظت هر ترکیب، $60 \mu\text{g L}^{-1}$ می‌باشد).

۴. کاربرد

به منظور بررسی کاربرد روش حاضر، ترکیبات منفجره‌ی ذکر شده، در ۲ نمونه آب رودخانه و آب چاه به روش آغشته‌سازی اندازه‌گیری شدند که نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۵ آورده شده است. طبق جدول ۵، نتایج بازیافت برای HMX، RDX و TNT در محدوده‌ی ۹۶-۱۰۲٪ قرار دارد. این نتایج نشان می‌دهد که روش به کار رفته، قابلیت اندازه‌گیری این سه ترکیب را در نمونه‌های حقیقی آب دارد و مزاحمتی نسبت به بافت نمونه‌ای مشاهده نگردید.

۵. نتیجه‌گیری

در این کارتحقیقاتی برای اولین بار روش استخراج نقطه ابری کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز مواد شدیدالانفجار HMX، RDX و TNT در نمونه‌های آب، به کار رفت. این

روش تغلیظی در مقایسه با دیگر روش‌های تغلیظ ساده، کم هزینه

تک مرحله‌ای و فاقد سمیت می‌باشد. در این روش، از سورفکتانت غیریونی تریتون X-۱۱۴، با غلظت ۰/۱۵٪ حجمی، برای استخراج استفاده شده و با انتخاب الکترولیت سدیم سولفات (۰/۲ M) و سورفکتانت کاتیونی CTAB ($1/0 \times 10^{-4}$ M) به عنوان دو فاکتور مهم، استخراج‌های کمی برای این ترکیبات به دست آمد. همچنین در صورت استفاده از حجم‌های بیشتر فاز آبی اولیه (۵۰ mL به جای ۱۰ mL) می‌توان به حد تشخیص‌های پایین‌تر نیز دست یافت. نتایج به دست آمده حاکی از دستیابی به مشخصه‌های تجزیه‌ای (نظیر فاکتور بهبود، تکرارپذیری، محدوده خطی غلظت و حدود تشخیص) مناسب، در این روش می‌باشد. همچنین اندازه‌گیری این آنالیت‌ها در نمونه‌های حقیقی آب نشان می‌دهد که، روش فوق قابلیت کاربرد در نمونه‌های آب را دارد و به بافت این نمونه‌ها حساس نمی‌باشد.

جدول ۴- نتایج حاصل از مشخصه‌های تجزیه‌ای روش تحقیق.

آنالیت	فاکتور بهبود ^۱	محدوده خطی ($\mu\text{g L}^{-1}$)	حد تشخیص ^۲ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ضریب همبستگی خطی (R^2)	انحراف استاندارد نسبی ^۳ (RSD, %)
HMX	۳۴	۱-۶۸	۰/۱	۰/۹۹۷۶	۴/۹۲
RDX	۲۹	۱/۴-۶۴	۰/۱۴	۰/۹۹۸۲	۴/۸۷
TNT	۶۱	۰/۸-۶۰	۰/۰۸	۰/۹۹۹۱	۲/۱۳

^۱ نسبت شیب کالیبراسیونی پس از استخراج به شیب کالیبراسیونی قبل از استخراج.

^۲ کمترین غلظت آشکار شده با S/N تقریبی ۳.

^۳ برای ۵ اندازه‌گیری تکراری ($1/0 \mu\text{g L}^{-1}$)، HMX، ($1/4 \mu\text{g L}^{-1}$)، RDX و ($0/8 \mu\text{g L}^{-1}$)، TNT.

جدول ۵- اندازه‌گیری و تعیین بازیافت ترکیبات منفجره در نمونه‌های آب.

نمونه آب / آنالیت	اضافه شده ($\mu\text{g L}^{-1}$)	یافت شده ($\mu\text{g L}^{-1}$)	بازیافت (%)	نمونه آب / آنالیت	اضافه شده ($\mu\text{g L}^{-1}$)	یافت شده ($\mu\text{g L}^{-1}$)	بازیافت (%)
آب رودخانه:				آب چاه:			
HMX	۴/۰	$3/92 \pm 0/10$	۹۸/۰	HMX	۴/۰	$3/92 \pm 0/10$	۹۸/۸
RDX	۳/۰	$7/93 \pm 0/05$	۹۹/۱	RDX	۳/۰	$3/95 \pm 0/08$	۹۷/۳
TNT	۲/۰	$8/87 \pm 0/08$	۹۸/۶	TNT	۲/۰	$8/85 \pm 0/05$	۹۸/۳
	۶/۰	$1/94 \pm 0/04$	۹۷/۰		۶/۰	$1/93 \pm 0/05$	۹۶/۵
	۶/۰	$5/86 \pm 0/03$	۹۷/۶		۶/۰	$5/85 \pm 0/04$	۹۷/۵

^۱ میانگین ۳ بار اندازه‌گیری \pm انحراف استاندارد

Archive of SID

- [1]. Leggett, D.C., Jenkins, T.F. and Miyares, P.H., "Salting-out solvent extraction for pre-concentration of neutral polar organic solutes from water", *Anal. Chem.*, Vol. 62, pp. 1355-1356 (1990).
- [2]. Smith, M., Collins, G.E. and Wang, J., "Microscale solid-phase extraction system for explosives", *J. Chromatogr. A*, Vol. 991, pp. 159-167 (2003).
- [3]. Psillakis, E. and Kalogerakis, N., "Solid-phase microextraction versus single-drop microextraction for the analysis of nitroaromatic explosives in water samples", *J. Chromatogr. A*, Vol. 938, pp. 113-120 (2001).
- [4]. Deuster, R., Lubahn, N., Friedrich, C. and Kleibohmer, W., "Potentiometric detection of aliphatic amines by flow injection analysis and ion-interaction chromatography with a metallic copper electrode", *J. Chromatogr. A*, Vol. 785, pp. 227-233 (1997).
- [5]. Beiraghi, A., Zarei, A.R. and Babaee, S., "Cloud-point formation based on mixed micelles for the extraction, pre-concentration and spectrophotometric determination of trace amounts of beryllium in water samples", *Anal. Sci.*, Vol. 23, pp. 527-534 (2007).
- [6]. Quina, F.H. and Hinze, W.L., "Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, pp. 4150-4168 (1999).
- [7]. Skoog, D.A., "Principles of Instrumental Analysis", Holt-Saunders, Third Edition, Japan (1985).
- [8]. Monteil-Rivera, F., Beaulieu, C. and Hawari, J., "Use of solid-phase microextraction/gas chromatography-electron capture detection for the determination of energetic chemicals in marine samples", *J. Chromatogr. A*, Vol. 1066, pp. 177-187 (2005).
- [9]. Yinon, J., "Forensic and Environmental Detection of Explosives", Wiley, New York, Vol. 48 (1999).
- [10]. V. Lindner "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York, Vol. 9 (1980).
- [11]. Li, J.L. and Chen B.H., "Equilibrium partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in a cloud-point extraction process", *Colloid Interface Sci.*, Vol. 263, pp. 625-632 (2003).
- [12]. Sharma, K.S., Patil, S.R. and Rakshit, A.K., "Study of the cloud point of C12En nonionic surfactants: effect of additives", *Colloids Surf. A*, Vol. 219, pp. 67-74 (2003).