تهیه نانو کامپوزیت SBA-15 اصلاح شده جهت استخراج، پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر ناچیز رنگ خوراکی پونسیو ٤ آر در نمونه های آبی و غذایی

علی میرابی*[۱،] و شیلا شیردل قادیکلائی[۲]

[۱] دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قائم شهر، گروه شیمی، قائم شهر، ایران

[۲] دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۹/۲۸ تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۰/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۳۰

چکیده

رنگ های خوراکی گروهی از افزودنی‌ها هستند که به صورت طبیعی و یا مصنوعی تهیه می‌شوند. رنگ‌ها معمولاً جهت زیبا نمودن، یک شکل کردن و پوشاندن عیوب در فراورده‌های غذایی به کار می‌روند. رنگ‌ها می‌توانند عوارضی شبیه آسم، تضعیف سیستم ایمنی یا حتی اثرات سرطان‌زایی داشته باشند. هدف از این مطالعه پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر ناچیز رنگ مصنوعی پونسیو ۴ آر در مواد خوراکی می‌باشد. نانو جاذب اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم بروماید ([1])(CTAB) در این تحقیق، به عنوان یک جاذب جدید برای استخراج و پیش تغلیظ رنگ خوراکی مورد استفاده قرار گرفت. بعد از تهیه نانو جاذب اصلاح شده، پارامترهای موثر در استخراج پونسیو ۴ آر توسط نانو جاذب نظیر:pH، مقدار جاذب، زمان استخراج، نوع اسیدبازیابی کننده، اثر حجم نمونه مورد بررسی قرار گرفته است و ارقام شایستگی روش نظیر دقت، حد تشخیص، فاکتورتغلیظ و فاکتور غنی سازی با نتایج مناسب بدست آمده است. نمودار کالیبراسیون به صورت خطی در محدوده ۰/۲ تا ۵۰ $\mu g.ml^{-1}$ با حد تشخیص ۰/۰۷، انحراف استاندارد نسبی ۱/۹٪ و فاکتور تغلیظ ۲۰ برای رنگ خوراکی بدست آمد. روش ارائه شده برای تعیین رنگ خوراکی پونسیو ۴ آر در سطح میکروگرم در نمونه های غذایی نظیر کمپوت گیلاس، اسمارتیز، رب گوجه فرنگی، سس کچاپ، ژله آلبالو و در نمونه های آبی نظیر آب انار، آب زرشک، آب زغال اخته، آب آلبالو و آب انگور قرمز با نتایج رضایتبخش و موفقیت آمیزی حاصل شد.

واژگان کلیدی: پیش تغلیظ، پونسیو ۴ آر، SBA-15 اصلاح شده

۱- مقدمه

رنگ های خوراکی مصنوعی با دارا بودن ترکیبات شیمیایی شبیه رنگ های طبیعی به طور گسترده ای در اغلب فرآورده های غذایی مثل غلات، صنایع قنادی، پودر دسرها، ژله ها، بستنی و غیره مورد مصرف فراوان دارند. به طوریکه در حال حاضر کمتر فرآورده ای را می توان یافت که در آن رنگ خوراکی مصنوعی مصرف نشده باشد. مصرف هر ماده شیمیایی نظیر رنگ ها دارای اثرات بیولوژیک بر روی مصرف کننده دارد که ممکن است دراثرمصرف متمادی درطول سال ها و یا دریافت روزانه بیش از حد آنها سلامت مصرف کننده به مخاطره افتاده و باعث اختلالات جسمی می گردد. رنگ خوراکی مصنوعی پونسیو ۴ آر از

*.**نویسنده مسئول:** استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم شهر، قائم شهر، ایر mirabi2012@yahoo.com

[1] Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide

Archive of SID

www.SID.ir

دسته رنگهای آزو و به رنگ قرمز توت فرنگی می باشد و می تواند در انواع محصولات غذایی استفاده شود و معمولاً از هیدروکربن های آروماتیک سنتز می شود. این رنگ غذایی در اروپا، آسیا و استرالیا استفاده می شود، اما مورد تایید سازمان جهانی دارو و غذای در کشور آمریکا نیست، و حد قابل قبول دریافت روزانه آن ۴ میلی گرم به ازاء هر کیلوگرم وزن بدن است. رنگ پونسیو ۴ آر معمولاً در غذا در سطح mg/kg یافت می شود. روش های دستگاهی متنوعی نظیر: پلاروگرافی پالسی دیفرانسیلی، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، اسپکتروفتومتری و ولتامتری [۱۸-۱] برای اندازه گیری رنگ های خوراکی مصنوعی بکار گرفته شد. اما دستگاه های تجزیه ای نظیر اسپکتروفتومتری قادر به اندازه گیری رنگ خوراکی در سطح ناچیز نیستند و احتیاج به آماده سازی نمونه قبل از اندازه گیری دارد، آماده سازی نمونه همان تکنیک های تجزیه ای متداول جداسازی و استخراج هستند، به عبارت دیگر برای رسیدن به حد تشخیص مطلوب به یک مرحله پیش تغلیظ نیاز است. روش های آماده سازی متعددی برای استخراج و پیش تغلیظ رنگ های غذایی نظیر روش استخراج نقطه ابری [۱۹]، استخراج فاز جامد، استخراج حلال و تبادل یون [۵-۲] استفاده شد. در بین تکنیک های ذکر شده، محبوبیت و کاربرد استخراج فاز جامد (SPE)[1] با سرعت زیادی رو به افزایش است [۲۰]، به علت اینکه استخراج فاز جامد به سادگی قابل اتوماسیون است و همچنین سریع و عموماً راندمان بالایی دارد و نیاز به مصرف حلال های آلی نیز ندارد. در استخراج فاز جامد نیاز به یک جاذب با سطح بسیار زیاد است، بر این اساس انواع جاذب ها با کاربردهای گوناگون تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفته اند که امروزه توجه و تمرکز زیادی از طرف محققان در تمامی علوم نسبت به نانو ذرات و کاربردهای آنها معطوف شده است که یکی از جنبه های آن کاربرد نانو ذرات در استخراج و پیش تغلیظ می باشد. به دلیل سطح مؤثر بالای نانو ذرات این مواد قابلیت فوق العاده ای را در این زمینه دارا می باشند. بر این اساس امکان استخراج و پیش تغلیظ با استفاده از مقادیر خیلی کم از جاذب امکان پذیر است[۲۴-۲۱]. جاذب بکار گرفته شده در این روش SBA-15 می باشد، زیرا دارای مساحت سطح بسیار زیاد، پایداری گرمایی بالا و اندازه حفرات کمتر از ۱۰ نانومتر است که به ترتیب توسط تکنیک BET، آنالیز وزن سنجی گرمایی و میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. در این مقاله از نانوکامپوزیت SBA-15 اصلاح شده با CTAB بعنوان جاذب در استخراج فاز جامد رنگ خوراکی مصنوعی پونسیو ۴ آر در سطح ناچیز در نمونه های آبی و غذایی گزارش شده است.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک، سورفکتانت P123 و رنگ پونسیو ۴ آر از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شده است. به منظور اندازه گیری pH محلول ها، از دستگاهpH متر محصول شرکت

[1] Solid Phase Extraction

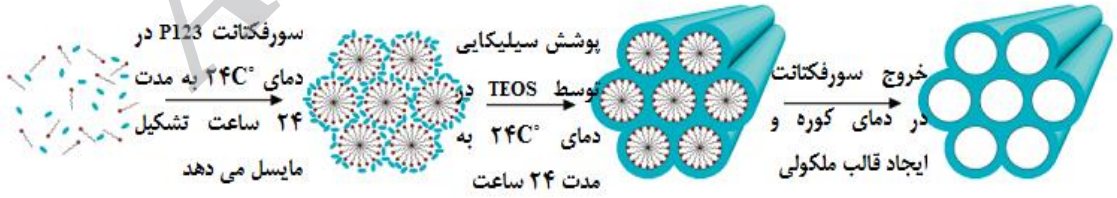
Archive of SID

www.SID.ir

Metrohm ساخت کشور سوییس مدل ۷۷۴، و جهت ته نشینی نانو جاذب از یک سانتریفوژ ساخت شرکت KOKUSAN مدل H-11n استفاده گردید. برای اندازه گیری جذب رنگ پونسیو ۴ آر، از دستگاه اسپکتروفتومتری جذبی Jenway مدل ۶۵۵۰ (با طول موج ماکزیمم ۶۲۴ نانومتر)، برای تعیین دقیق اندازه نانوذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری ساخت کشور آلمان، (HF2000, Hitachi High- Technologies Europe GmbH, Krefeld)، جهت تعیین مساحت سطح از دستگاه آنالیز BET (Quantachrome, Chem BET 3000 TPR/TPD) ساخت کشور آمریکا و برای بررسی تثبیت سورفکتانت روی نانو جاذب از تکنیک آنالیز عنصری CHN ساخت شرکت Costech مدل ECS4010 و تکنیک آنالیز وزن سنجی حرارتی TGA استفاده شده است.

۲-۲- روش تهیه SBA-15

برای تهیه نانو جاذب، ۳۷۵/۶ میلی لیتر آب مقطر به همراه ۷۴/۴ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ و ۱۲/۵ گرم از P123 را درون بالن ته گردی ریخته و بر روی هیتری که به مدت ۲ساعت در حمام روغن پارافین در دمای ۴۲ درجه سانتی گراد باقی مانده بود قرار داده و تا شکل گیری کامل ذرات، مواد داخل ظرف توسط یک همزن یکنواخت شدند. بعد از حل شدن کامل P123، ۱۲/۵ گرم KCl و ۳۱/۵ گرم TEOS به محلول اولیه اضافه و به مدت ۸ دقیقه زمان داده شد تا TEOS کاملا حل شود. سپس بعد از خارج کردن مگنت، محلول به مدت ۲۴ساعت در این شرایط در حمام روغن قرار گرفته و بعد از این زمان ظرف محلول را به حمام روغن جدیدی که با دمای ۱۳۵درجه سانتی گراد به مدت ۲ساعت در این دما تنظیم شده بود انتقال داده و مجدداً ۲۴ساعت به حال خود رها کرده سپس با استفاده از یک ارلن تخلیه و صافی با مش ۴ و پمپ خلاء ، محلول را از صافی عبور داده و با آب مقطر چندین بار جاذب را شستشو داده تا pH آن خنثی شود، سپس به مدت ۵ ساعت در کوره الکتریکی با دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. مراحل تهیه SBA-15 در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. مکانیزم کلی سنتز نانوحفرات SBA-15 در حضور عوامل فعال سطحی

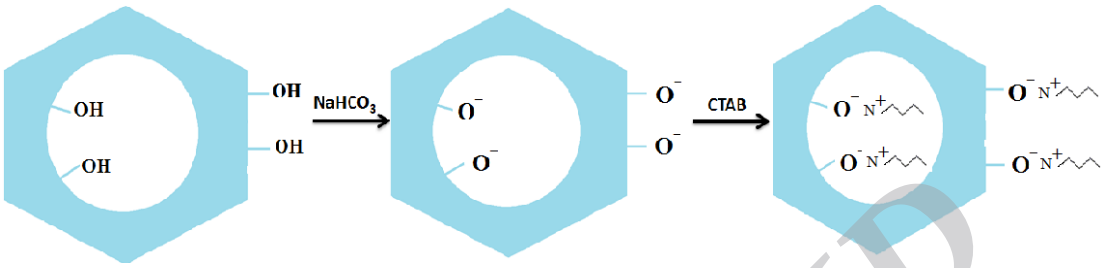
۲-۳- روش تهیه نانو کامپوزیت SBA-15 اصلاح شده

برای تهیه نانو جاذب اصلاح شده، در مرحله اول مقدار ۰/۱ گرم از جاذب SBA-15 و ۲۵ میلی لیتر $NaHCO_3$ ۰/۰۱۶ مولار به همراه مگنت را درون بالن ته گردی ریخته و بر روی هیتری که به مدت ۲ساعت در حمام روغن پارافین در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد باقی مانده بود قرار داده و به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس شد، سپس محلول $NaHCO_3$ اضافی را جدا کرده،

Archive of SID

www.SID.ir

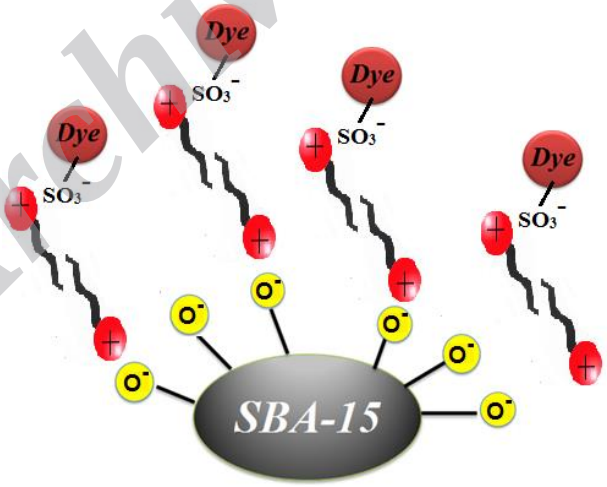
که در این مرحله گروه عاملی OH متصل به SBA-15 به O^- تبدیل می شود. مرحله بعد تثبیت سورفکتانت کاتیونی CTAB روی $SBA\text{-}O^-$ است، بدین صورت که ۳ میلی لیتر سورفکتانت با غلظت ۲۰۰۰۰ میلی گرم در لیتر (۰/۰۶ g) افزوده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد رفلاکس شد، سپس محتویات بالن را به یک بشر انتقال داده و بشر را در آون در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده تا خشک شود. مکانیزم تهیه SBA-15 اصلاح شده در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. شمای تشکیل نانو کامپوزیت اصلاح شده

۲-۴- روش کار استخراج

ابتدا در یک لوله سانتریفوژ مقدار ۰/۰۲ گرم نانوجاذب اصلاح شده ریخته و سپس ۱۰ ml محلول رنگ با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر که به وسیله ی اضافه کردن ۰/۳ ml بافر که pH آن به ۶ رسانده شد اضافه کرده و سپس جهت جذب رنگ توسط نانوجاذب اصلاح شده به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه شیکر و ۱۰ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۴۵۰۰rpm قرار داده شد.



شکل ۳. شمای کلی روش استخراج رنگ خوراکی پونسیو ۴ آر

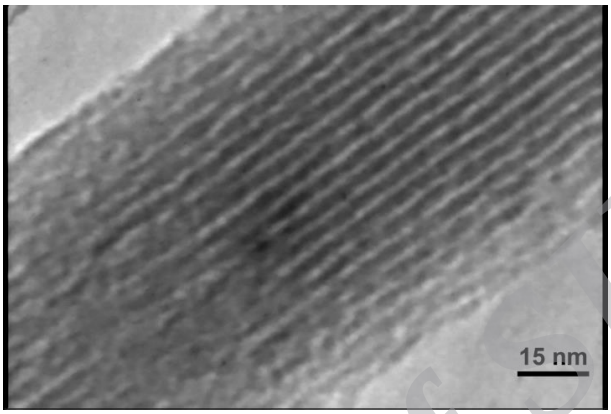
بعد از خارج کردن محلول رویه، ۵ ml مخلوط اتانل و استیک اسید جهت بازیابی رنگ خوراکی افزوده و مجدداً ۵ دقیقه در شیکر و ۱۵ دقیقه در سانتریفیوژ قرار داده، سپس جذب محلول رویه توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۲۴ nm خوانده شد. شمای کلی روش استخراج در شکل ۳ نمایش داده شده است.

Archive of SID
www.SID.ir

۳- بحث و نتیجه گیری:

۳- ۱- تعیین اندازه نانو ذره توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانو ذره SBA-15 است. همانطور که مشاهده می شود اندازه حفرات نانو ذره که بصورت دیواره های لوله ای شکل و موازی نشان داده شده، کمتر از ۱۰ نانومتر می باشند.



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانو ذره SBA-15

۳- ۲- تعیین مساحت سطح جاذب توسط تکنیک BET

این نانو جاذب بر اساس داده‌های تکنیک BET که در جدول ۱ ذکر شد، دارای مساحت سطح ۴۲۸/۷۳۹ متر مربع بر گرم است که نشان دهنده سطح زیاد آن می باشد و همچنین میانگین پهنای حفرات آن ۶/۸۵۹ نانومتر است.

جدول ۱- داده های مربوط به آنالیز تعیین سطح نانو ذره SBA-15 توسط تکنیک BET

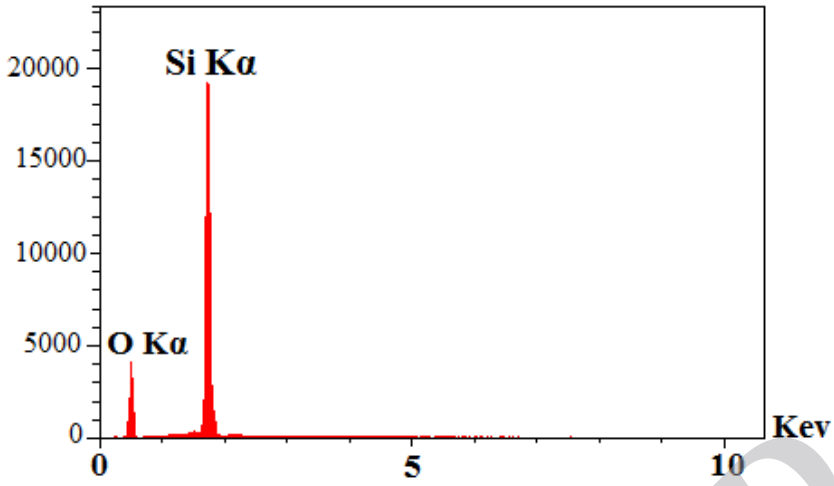
Test	
B.E.T Surface area (m^2/g)	428.739
Single point adsorption total pore volume of pores less than 100nm at P/P0 = (cm^3/g)	0.672
Adsorption average pore width (nm)	6.859

۳-۳- نتایج آنالیز EDX

همانطور که از شکل ۵ مشاهده می شود درصد Si از O در نانو ذره SBA-15 بیشتر است، همچنین با توجه به اینکه این شکل فقط Kα این دو عنصر را نشان می دهد، پس می توان به خلوص نانو ذره پی برد.

Archive of SID

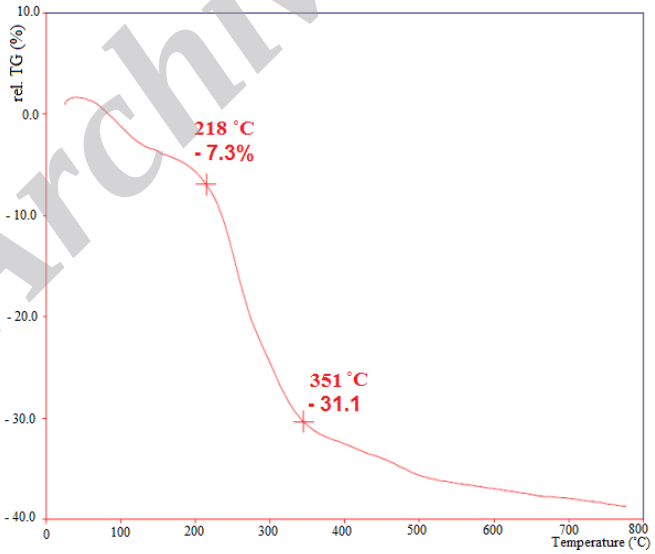
www.SID.ir



شکل ۵. طیف EDX مربوط به نانو ذره SBA-15

۳-۴- آنالیز وزن سنجی حرارتی TGA

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می کنید کاهش وزن در دمای ۱۰۰°C مربوط به خروج آب است و کاهش وزن در بین دماهای ۲۱۸ °C و ۳۵۱°C مربوط به خروج سورفکتانت است که این اتفاق نشان می دهد سورفکتانت روی نانو جاذب نشسته است و تقریبا ۲۵٪ نانو کامپوزیت را تشکیل می دهد. همچنین نانو ذره SBA-15 پایداری گرمایی بسیاربالایی دارد همانطور که مشاهده می شود تا دمای ۸۰۰°C نانو ذره SBA-15 تخریب نشده و کاهش وزنی مشاهده نمی شود.



شکل ۶. آنالیز وزن سنجی حرارتی نانو کامپوزیت SBA-15 اصلاح شده

Archive of SID
www.SID.ir

۳-۵- تکنیک آنالیز عنصری CHN

نتایج جدول ۲ نشان می دهد که عناصر نیتروژن و کربن مربوط به سورفکتانت در نانو کامپوزیت SBA-15 اصلاح شده حضور دارند و نسبت آنها هم ذکر شده است، چون نانو ذره SBA-15 حاوی عناصر Si، O و H است و در جدول حضور کربن و نیتروژن را هم مشاهده می کنید، بنابراین می توان نتیجه گرفت که سورفکتانت روی نانو ذره SBA-15 تثبیت شده است.

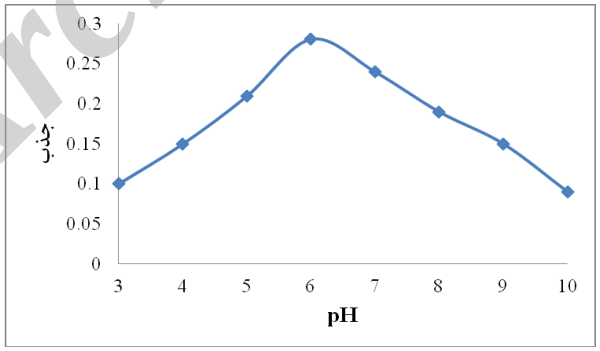
جدول ۲- نتایج آنالیز چند عنصری همزمان CHN از نانو کامپوزیت SBA-15 اصلاح شده

Reten. Time (min)	Response	Weight (mg)	Element Name	Carbon Response Ratio
1.210	188.725	0.069	Nitrogen	0.024
2.107	7750.059	1.231	Carbon	1.000
8.210	5205.055	0.236	Hydrogen	0.672

۳- ۶- بهینه سازی پارامترهای موثر بر استخراج رنگ

۳- ۶- ۱- بررسی اثر pH برای استخراج رنگ خوراکی بر سطح نانوجاذب اصلاح شده

برای تعیین pH بهینه جهت دست یافتن به ماکزیمم استخراج رنگ خوراکی مقادیر pH، ۳ تا ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت، همان طور که در شکل ۷ نشان داده شده، بیشترین میزان جذب رنگ خوراکی در pH معادل ۶ مشاهده می شود. بنابراین، pH=۶ جهت استخراج رنگ خوراکی انتخاب گردید. در مقادیر pH قلیایی به علت حضور یون هیدروکسید سطح جاذب بارمنفی می گیرد و رنگ خوراکی به داشتن بار منفی، دفع می شود و سبب کاهش جذب می شود. در مقادیر pH خیلی اسیدی بعلت اینکه سطح جاذب شدیداً پروتونه می شود، سبب دفع سورفکتانت کاتیونی می شود و احتمال جذب رنگ آنیونی توسط سورفکتانت کاهش می یابد.



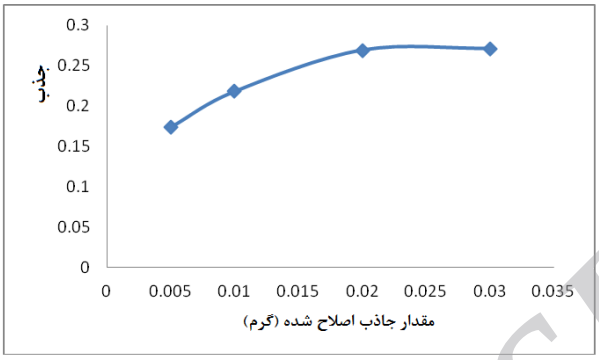
شکل ۷. نمودار بررسی تعیین pH بهینه جهت استخراج ۱۰ میلی لیتر از نمونه حاوی رنگ ۱۰ میلی گرم بر لیتر، در شرایط بهینه:۰/۰۲ گرم نانو جاذب اصلاح شده، زمان استخراج ۱۰ دقیقه، مخلوط اتانل و استیک اسید بعنوان حلال بازیابی کننده

۳-۶-۲- بررسی مقدار بهینه جاذب اصلاح شده

معمولاً یک جاذب مطلوب علاوه بر پایایی و پایداری، پخش شدن همه جانبه و هرچه بیشتر در محلول نمونه و بی اثر بودن از نظر شیمیایی، باید از قابلیت پذیرش مطلوبی نسبت به آنالیت موردنظر برخوردار باشد. بدین معنی که با استفاده از کمترین

Archive of SID
www.SID.ir

مقدار جاذب بتوان بیشترین مقدار آنالیت را از محلول نمونه استخراج نمود. شکل ۸ تأثیر مقادیر مختلف نانو جاذب اصلاح شده را در استخراج رنگ خوراکی نشان می دهد، با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۰۲ گرم سطح قابل دسترس برای رنگ زیاد شده و مقدار جذب زیاد می شود و با افزایش بیشتر مقدار جاذب، میزان جذب تغییری نکرده چون در مقدار ۰/۰۲ گرم به حداکثر سطح مورد نیاز خود رسیده است.



شکل ۸. نمودار بررسی مقدار گرم بهینه جاذب اصلاح شده در استخراج ۱۰ میلی لیتر از نمونه حاوی رنگ ۱۰ میلی گرم بر لیتر

۳-۶-۳- بررسی اثر حجم نمونه جهت تعیین فاکتور تغلیظ

اساساً هدف از بررسی محلول های استخراجی با حجم های متفاوت، تعیین بیشترین حجم از محلول استخراجی جهت تعیین فاکتور پیش تغلیظ است که روش تجزیه ای موردنظر توانایی پردازش و استخراج آنالیت را از آن دارد. بنابراین تکنیک تجزیه ای مورد استفاده، در استخراج اجزای آنالیت از محلول های استخراجی با حجم های بالا، یکی از مزیت های منحصر به فرد روش به حساب می آید. از آن گذشته در استفاده از اکثر روش های دستگاهی، نیاز به یک مرحله پیش تغلیظ به منظور ارتقای حساسیت و دقت اندازه گیری نسبت به آنالیت موردنظر الزامی می باشد. از طرف دیگر، توانایی روش تجزیه ای در استخراج اجزای موردنظر از محلول های استخراجی با حجم های بالاتر امکان توسعه ی آن را برای بکارگیری در زمینه های تجزیه ای می افزاید. برای تعیین فاکتور تغلیظ، حجم های ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه با مقدار یکسان رنگ استخراج شد و نتایج نشان داد که میزان استخراج تغییر محسوسی نداشته به عبارتی می توان حجم های بیشتر از نمونه را با همان کارایی، استخراج کرد. با افزایش حجم نمونه استخراجی، فاکتور تغلیظ افزایش می یابد و افزایش فاکتور تغلیظ(نسبت حجم نمونه به حجم واجذبی) امکان آنالیز نمونه های با غلظت بسیار ناچیز را فراهم می کند. با توجه به اینکه حجم نمونه ۱۰۰ ml و حجم حلال واجذبی ۵ ml بوده پس فاکتور تغلیظ ۲۰ بدست آمد.

۳-۶-۴- بررسی نوع حلال بازیابی کننده

به علت محدودیت هایی که اسپکتروفتومتری در برابر حلال های مختلف به خصوص ترکیبات آلی دارد انتخاب شوینده ی مناسب یک پارامتر اساسی و حائز اهمیت در زمینه ی استخراج رنگ از نمونه ها می باشد. به طور کلی انتخاب ترکیب واجذب

Archive of SID
www.SID.ir

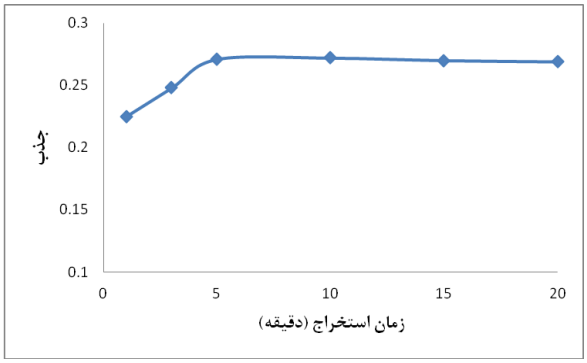
کننده باید براساس مقایسه ی گزینش پذیری، زمان و راندمان واجذب باشد. اساساً یک ترکیب واجذب کننده ی ایده آل، ترکیبی است که با کمترین آسیب به جاذب مورد استفاده بیشترین مقدار بازیابی (واجذب کامل آنالیت) را به همراه داشته باشد. علاوه بر این ترکیب واجذب کننده باید با تکنیک اندازه گیری موردنظر سازگار باشد تا امکان آنالیز دقیق و قابل اطمینان برای آنها فراهم آید. برای واجذب رنگ از سطح جاذب شش نوع مختلف از حلال مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل از جذب در شکل ۹ ارائه شد. همان طور که مشاهده می شود، مخلوط اتانول و استیک اسید کارایی بیشتری در واجذب رنگ خوراکی از سطح نانو جاذب را نشان می دهد و به عنوان حلال واجذب کننده انتخاب گردید. احتمالاً به علت اینکه رنگ خوراکی یک ترکیب آلی است حلال های آلی فرآیند واجذبی را بهتر انجام می دهد.

شکل ۹. نمودار بررسی نوع حلال بازیابی کننده در استخراج رنگ خوراکی

۳-۶-۵- بررسی اثر زمان استخراج

زمان لازم جهت استخراج آنالیت موردنظر از محلول نمونه همواره یکی از مهم ترین پارامترهای مورد بررسی بوده است و نقش بسیار مهمی در دستیابی به حداکثر آنالیت استخراج ایفا می کند. اصولاً در هر تکنیک تجزیه ای، کوتاه بودن زمان استخراج نشان از کارایی و توانمندی روش در استخراج جزء مورد نظر بوده و یک مزیت کلیدی برای آن تکنیک به حساب می آید، زیرا زمان استخراج بیانگر سرعت انتقال جرم از محلول نمونه به سطح جاذب می باشد. بنابراین کوتاه ترین زمان ممکن جهت انتقال حداکثر اجزای موردنظر از محیط نمونه به سطح جاذب به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته خواهد شد. جهت بررسی تأثیر زمان استخراج، زمان های مختلف ۱، ۳، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه بررسی شد و همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می شود، زمان ۱۰ دقیقه، بیشترین جذب را نشان می دهد و افزایش زمان بیش از آن تا ۲۰ دقیقه تأثیر چشمگیری بر میزان جذب رنگ خوراکی بر سطح نانوجاذب ندارد و به عبارتی میزان جذب تقریباً ثابت مانده و در زمانهای کمتر از ۵ دقیقه میزان جذب کاهش یافته، بنابراین چنین استنباط می شود که استخراج رنگ خوراکی توسط نانو جاذب اصلاح شده خیلی سریع انجام می گیرد، بدین ترتیب زمان ۱۰ دقیقه برای آزمایش های بعدی انتخاب گردید.

Archive of SID
www.SID.ir



شکل ۱۰. نمودار بررسی زمان بهینه در استخراج رنگ خوراکی

۳-۶-۶- بررسی توانایی جذب برای استفاده مجدد

جهت بررسی توانایی جاذب برای استفاده مجدد، جذب محلول به دست آمده از بازیابی رنگ خوراکی طی ده مرتبه اندازه گیری شد، نتایج نشان تا مرتبه ششم درصد استخراج ماکزیمم بوده و از مرتبه ششم به بعد کاهش درصد استخراج مشاهده شد، بنابراین از این جاذب می توان شش مرتبه متوالی جهت استخراج رنگ خوراکی استفاده کرد.

۳-۶-۷- بررسی اثر گونه های مزاحم در استخراج رنگ خوراکی

یکی از پارامترهای کلیدی که به شناخت توانایی روش تجزیه ای مورد استفاده کمک می کند، بررسی عملکرد آن روش در حضور گسترده ای از دیگر گونه ها (جهت استخراج آنالیت مربوطه) می باشد. بدیهی است جهت بهره گیری از تکنیک تجزیه استخراجی، خارج از محدوده ی آزمایشگاهی و به عبارت دیگر، استفاده از آن در مقیاس کاربردی مثلاً کاربردهای صنعتی و یا مرتبط با محیط زیست، اهمیت موضوع را در بر می گیرند که در صورت عدم بررسی، هریک می توانند در روند استخراج و بازیابی تأثیر منفی داشته باشند. در واقع قابلیت نانو جاذب ها، باید به حدی بالا باشند که بتواند از میان انبوهی از دیگر گونه ها با غلظت های متفاوت، آنالیت موردنظر خود را بر روی سطح، جذب نمایند. در روش حاضر مزاحمت انواع قندها و اسیدآمینه توسط اضافه کردن ۰/۰۰۵ گرم از آنها به ۱۰ mL از محلول حاوی رنگ با غلظت ۱۰ µg/mL مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی گونه‌های مزاحم به گونه‌ای گفته می‌شود که باعث تغییر مشخصی بیش از ٪۵± در میزان استخراج گردد. طبق جدول ۳ نتایج نشان می‌دهد که گونه‌های مورد بررسی هیچ مزاحمتی در استخراج و اندازه‌گیری رنگ پونسیو ۴ آر نشان نمی‌دهند.

جدول ۳- بررسی اثر گونه های مزاحم بر درصد بازیابی رنگ خوراکی

گونه مزاحم	درصد بازیابی رنگ
گالاکتوز	۹۷/۵
لاکتوز	۹۹/۱۶
ساکارز	۹۵/۸۳
فروکتوز	۱۰۲/۵
نیترات پتاسیم	۹۵
سیستئین	۱۰۱/۱۶

Archive of SID
www.SID.ir

۳-۷- ارقام شایستگی روش

جدول ۴ مشخصات تجزیه ای روش پیشنهادی را نشان می دهد. منحنی کالیبراسیون روش در رنج غلظتی ۰/۱ تا ۱۰۰ میکرو گرم بر میلی لیتر رسم شد. محدوده خطی منحنی کالیبراسیون بین ۰/۲ تا ۵۰ µg/mL ، حد تشخیص روش µg/mL ۰/۰۷ و ضریب همبستگی منحنی ۰/۹۶۸۹ بدست آمد. تکرار پذیری روش با درصد انحراف استاندارد نسبی محاسبه شد که برای غلظت µg/mL ۱۰ از رنگ خوراکی پونسیو ۴ آر ۱/۹٪ بدست آمد. همچنین فاکتور پیش تغلیظ از نسبت حجم نمونه به حجم حلال واجذبی ۲۰ و فاکتور غنی سازی از نسبت غلظت رنگ بعد از استخراج به غلظت رنگ قبل استخراج تقریباً ۲۰ بدست آمد، در مواردی نظیر این تحقیق که درصد استخراج نزدیک به ۱۰۰ باشد مقدار فاکتور پیش تغلیظ و فاکتور غنی سازی تقریباً با هم برابر می شوند.

جدول ۴- برخی از پارامترهای تجزیه ای روش

پارامتر	مقدار تجزیه ای
محدوده ی خطی ($\mu g\ mL^{-1}$)	۰/۲-۵۰
حد تشخیص ($\mu g\ mL^{-1}$)	۰/۰۷
انحراف استاندارد نسبی (٪)	۱/۹
معادله ی منحنی کالیبراسیون	y=۰/۰۸۸x+۰/۰۰۹۷
ضریب همبستگی نمودار کالیبراسیون (R^2)	۰/۹۶۸۹
فاکتور پیش تغلیظ	۲۰
فاکتور غنی سازی	۲۰

۳-۸- نمونه های حقیقی

برای بررسی توانایی روش پیشنهادی برای استخراج رنگ خوراکی پونسیو ۴ آر در نمونه های حقیقی با ماتریس پیچیده، این روش برای اندازه گیری رنگ خوراکی در نمونه های غذایی نظیر کمپوت گیلاس، اسمارتیز، رب گوجه فرنگی، سس کچاپ، ژله آلبالو و در نمونه های آبی نظیر آب انار، آب زرشک، آب زغال اخته، آب آلبالو و آب انگور قرمز مورد استفاده قرار گرفت . برای بررسی صحت روش از روش افزایش استاندارد استفاده شد. به هر یک از نمونه ها مقادیر مشخص از رنگ خوراکی اضافه و روش پیشنهادی برای بازیابی رنگ انجام و نتایج در جداول ۵ و ۶ نشان داده شده است. همان طور که مشخص است ماتریس های پیچیده تاثیر زیادی بر کارایی استخراج روش ندارد. جدول ۵ نشان دهنده مقدار میکروگرم رنگ پونسیو ۴ آر در هر گرم از نمونه ها و جدول ۶ نشان دهنده مقدار میکروگرم رنگ پونسیو ۴ آر در هر میلی لیتر از نمونه های آبی می باشد.

Archive of SID

www.SID.ir

جدول ۵- میلی گرم رنگ پونسیو ۴ آر موجود در نمونه‌های غذایی

نمونه	غلظت رنگ (µg/g)
کمپوت گیلاس	۰/۰۷۴
اسمارتیز	۰/۰۴۳
رب گوجه فرنگی	۰/۰۵۶
سس کچاپ	۰/۰۳۸
ژله آلبالو	۰/۰۶۱

جدول ۶- نتایج حاصل از اندازه گیری رنگ پونسیو ۴ آر در نمونه های آبی

نمونه	غلظت رنگ اضافه شده (µg/mL)	غلظت رنگ اندازه گیری شده (µg/mL)	درصد بازیابی (٪)
آب انار	-	۱/۱۹۴	-
	۱۰	۱۱/۶۱۶	۱۰۳/۸
آب زرشک	-	۰/۱۵۶	-
	۱۰	۹/۸۹۷	۹۷/۴
آب زغال اخته	-	۰/۱۳۰	-
	۱۰	۹/۹۲۶	۹۸/۰
آب آلبالو	-	۰/۷۸۳	-
	۱۰	۱۰/۶۱۱	۹۸/۴
آب انگور قرمز	-	۰/۹۶۵	-
	۱۰	۱۰/۹۱۵	۹۹/۵

۴- نتیجه گیری

همان طور که می دانیم استخراج با فاز جامد روشی توانمند جهت آماده سازی نمونه ها می باشد. هدف اصلی این تحقیق دستیابی به روشی سریع تر، ارزان تر، استفاده از کمترین حلال آلی و دقت و توانایی بالا است. در این روش پیشنهادی از دستگاه اسپکتروفتومتری استفاده شد که کارایی بالایی برای اندازه گیری رنگ خوراکی در نمونه های حقیقی دارد. این روش ساده و بدون صرف زمان زیادی امکان اندازه گیری را فراهم می کند. در کار حاضر نانو جاذب اصلاح شده به عنوان فاز جامد در روش SPE استفاده شده است و نتایج بدست آمده از این کار تحقیقاتی نشان می دهد که نانو جاذب اصلاح شده برای اندازه گیری مقادیر کم رنگ خوراکی در غلظت های پایین، بسیار حساس عمل می کند و در آنالیز نمونه های حقیقی از صحت خوبی نیز برخوردار است. روش استخراج فاز جامد پیشنهادی، RSD کوچک و در نتیجه دقت بالا دارد، همچنین روش پیشنهادی دارای محدوده خطی و حد تشخیص مناسب و فاکتور پیش تغلیظ و فاکتور غنی سازی بالا می باشد.

Archive of SID

www.SID.ir

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم شهر صمیمانه تشکر می-نمایند.

۵- مراجع

[1] E. Dinc, E. Baydan, M. Kanbur, F. Onur, *Talanta*, **58** (2002) 579.

[2] K. Farhadi, R. Maleki, N. M. Nezhad, N. Samadi, *Spectrosc. Lett*, **43** (2010) 101.

[3] L. An, J. Deng, L. Zhou, H. Li, F. Chen, H. Wang, Y. Liu, *J. Hazard. Mater*, **175** (2010) 883.

[4] S. Chanlon, L. Joly-Pottuz, M. Chatelut, O. Vittori, J. L. Cretier, *J. Food Compos. Anal*, **18** (2005) 503.

[5] M. L. S. Silva, M. B. Q. Garcia, J. L. F. C. Lima, E. Barrado, *Talanta*, **72** (2007) 282.

[6] Y. Zhang, X. Zhang, X. Lu, J. Yang, K. Wu, *Food Chem*, **122** (2010) 909.

[7] M. Kucharska, J. Grabka, *Talanta*, **80** (2010) 1045.

[8] S. Combeau, M. Chatelut, O. Vittori, *Talanta*, **56** (2002) 115.

[9] N. Yoshioka, K. Ichihashi, *Talanta*, **74** (2008) 1408.

[10]H. Y. Huang, Y. C. Shih, Y.C. Chen, *J. Chromatogr. A*, **959** (2002) 317.

[11] J. J. Berzas Nevado, C. Guiberteau-Cabanillas, A. M. Contento-Salcedo, R. Martin-Villamuelas, *Anal. Lett*, **32** (1999) 1879.

[12] C. Guiberteau-Cabanillas, J. J. Berzas Nevado, A. M. Contento-Salcedo, R. Martin-Villamuelas, *Anal. Chim. Acta*, **378** (1999) 63.

[13] M. C. Boyce, *Electrophoresis*, **22** (2001) 1447.

[14] T. Tanaka, *Food Chem. Toxicol*, **44** (2006) 1651.

[15] S. Altmoz, S. Toptan, *J. Food Compos. Anal*, **16** (2003) 517.

[16] D. Das, D. Charumathi, N. Das, *J. Hazard. Mater*, **186** (2011) 1541.

[17] C. Y. Tan, G. Li, X. Q. Lu, Z. L. Chen, *Ecol. Eng*, **36** (2010) 1133.

[18] C. Y. Tan, M. Li, Y. M. Lin, X. Q. Lu, Z. L. Chen, *Desalination*, **266** (2011) 56.

[19] C. Duran, D. Ozdes, V.N. Bulut, M. Tufekci, M. Soylak, *J. AOAC Int*, **94** (2011) 286.

[20] A. Mirabi, Z. Dalirandeh, A. Shokouhi Rad, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **381** (2015) 138.

[21] A. Mirabi, A. Shokouhi Rad, S. Nourani, *Trends in Analytical Chemistry*, **74** (2015) 146.

[22] A. Mirabi, A. Shokouhi Rad, H. Khodadad, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **389** (2015) 130

[۲۳] مریم رجبی، سمیه ارغوانی بیدختی، علیرضا اصغری، مهرا ورنگ قایدی، پیش‌تغلیظ و استخراج کاتیون‌های مس، سرب و آهن بر روی جاذب کربن فعال اصلاح شده با روش استخراج فاز جامد تجزیه‌ای و جداسازی و اندازه‌گیری بوسیله دستگاه

Archive of SID

www.SID.ir

اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای، مجله شیمی کاربردی، دوره ۹، شماره **۳۰**، صفحات ۱۰۳-۱۱۸

[۲۴] مهری قزاقی، حسن زوار موسوی، حمید شیرخانلو، علیمراد رشیدی، استخراج و پیش تغلیظ وانادیوم از نمونه‌های بیولوژیکی با روش استخراج میکرو فاز جامد پخشی بر اساس نانو جاذب گرافن اکساید، مجله شیمی کاربردی، دوره ۱۰، شماره **۳٤**، صفحات ۷۳-۸۲

Archive of SID

www.SID.ir