

اندازه گیری اسپکتروفوتومتری دیسپروسیوم (III) با استفاده از روش میکرو

استخراج مایع-مایع پخشی و کمک امواج مافوق صوت

فروزان حسن پور^۱، مسعود فولادگر^{۲*}، معصومه طایی^۱، المیرا مظفری^۱^۱ گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران. صندوق پستی: ۱۹۳۹۵-۴۶۹۷^۲ گروه بیوشیمی، واحد فلاورجان، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۲/۲۸

تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۲/۲۱

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۲۴

چکیده

در این کار پژوهشی از روش طیف سنجی جذبی ناحیه ماورای بنفش-مرئی متداول برای اندازه گیری مقادیر کم یون Dy(III) استفاده شده است. برای افزایش انتخابگری روش و نیز کاهش حد تشخیص از جداسازی و پیش تغلیظ به روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) با کمک امواج مافوق صوت استفاده شده است. روش پیشنهادی براساس تشکیل کمپلکس Dy(III) با α -بنزوئین اُکسیم و استخراج آن با کلروفرم می باشد. بررسی ها نشان داد که عامل موثر در تشکیل کمپلکس محیط قلیایی الکلی می باشد. متغیرهای موثر در جداسازی و پروسه اندازه گیری نظیر pH غلظت لیگاند، مقدار و نوع حلال پخش کننده و حلال استخراج کننده مورد مطالعه قرار گرفتند. در شرایط بهینه، منحنی درجه بندی در محدوده غلظتی 10^{-7} تا 10^{-4} $6/1 \times 10^{-7}$ میلی لیتر ۷۰ محاسبه شد. از روش پیشنهادی برای اندازه گیری Dy(III) در نمونه های آب آشامیدنی، رودخانه و ادراار استفاده شد.

واژگان کلیدی: دیسپروسیوم (III)، α -بنزوئین اُکسیم، طیف سنجی، میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، امواج مافوق صوت.

۱- مقدمه

دیسپروسیوم فراوان ترین عنصر از لانتانیدها است. این عنصر به راحتی در محلول های غلیظ یا رقیق اسیدها حل می شود [۱ و ۲]. این عنصر در ساخت لوح های فشرده و به شکل کمپلکس در تصویر برداری رزونانس مغناطیسی به عنوان عامل ایجاد کنتراست (تباين) و وضوح تصویر به کار می رود. این عنصر از طریق صنایع وابسته به نفت به محیط زیست وارد می شود و در خاک و منابع آب انباشت می شود. همین عامل باعث افزایش غلظت این عنصر در بدن موجودات زنده شده است. از آنجایی که شعاع یونی لانتانیدها مشابه با شعاع یون کلسیم می باشد، این یون ها می توانند در چرخه های بیولوژیکی جایگزین یون کلسیم در ماکرو مولکول ها شوند [۳]. به این طریق لانتانیدها می توانند اثر بازدارندگی روی آنزیم های وابسته به کلسیم داشته باشند. به همین دلیل اندازه گیری سریع، ساده و دقیق یون Dy(III) نیز بسیار اهمیت دارد. روش های اصلی برای اندازه گیری کمی و ردیابی مقادیر اندک این یون شامل طیف سنجی پلاسمای القایی جفت شده با طیف سنج جرمی (ICP-MS) [۴-۶]، طیف سنجی نشر اتمی پلاسمای القایی (ICP-AES) [۷-۹]، فلورسانس اشعه X [۱۰ و ۱۱]، طیف سنجی جرمی رقیق سازی ایزوتوپی

[۱۲ و ۱۳] و الکترودهای یون گزین (پتانسیومتری) [۱۴-۱۶] می باشند.

این روش ها معمولاً نیازمند چندین مرحله برای آماده سازی نمونه، تجهیزات گران قیمت و وقت گیر هستند. در صورتی که بتوان مشکل حساسیت کم روش های طیف سنجی ناحیه مرئی و ماورای بنفش برای اندازه گیری مقادیر ناچیز این عنصر را برطرف نمود، این روش می تواند جایگزینی کم هزینه و مناسب برای روش های گران قیمت باشد. روش های استخراج متعددی تاکنون معرفی و استفاده شده اند [۱۷-۱۹]. روش میکرو استخراج مایع-مایع پخششی (DLLME) یک روش نوین برای آماده سازی و پیش تغلیظ نمونه براساس سیستم سه حلالی می باشد [۲۰-۲۴]. این تکنیک چندین برتری نسبت به روش های آماده سازی قبلی نظیر استخراج با فاز جامد و استخراج مایع-مایع دارد که شامل سادگی، هزینه کمتر، ضریب غنی سازی بیشتر و امکان توسعه آن می باشد [۲۵ و ۲۶]. این روش مقدار مصرف حلال را کم می کند و در نتیجه مرحله تبخیر حلال را ندارد و آماده سازی نمونه را سریع تر می کند. همچنین از این طریق آلودگی زیست محیطی ناشی از حلال های آلی مصرفی نیز کمتر خواهد شد.

α -بنزوئین اُکسیم^۲ (α -BO) به عنوان یک عامل کی لیت ساز شناخته شده است که دارای یک گروه عاملی اُکسیم می باشد. این ترکیب می تواند از طریق اتم های نیتروژن و اکسیژن به عنوان یک لیگاند دهنده σ و پذیرنده π عمل کند. در اکثر مواقع کئوردینه شدن به فلزات از طریق اتم نیتروژن انجام می شود. این لیگاند همچنین برای استخراج تعدادی از عناصر واسطه مانند Ni(II)، Cr(III) و Mo(VI) استفاده شده است [۲۷-۲۹].

در این تحقیق از تلفیق روش DLLME با کمک امواج مافوق صوت^۳ با روش طیف سنجی UV/Vis برای پیش تغلیظ و اندازه گیری یون Dy(III) استفاده شده است. همچنین کارایی روش پیشنهادی برای استخراج و اندازه گیری یون مورد نظر در نمونه های حقیقی بررسی شده است. در جدول ۱ محدوده پاسخ خطی و حد تشخیص روش پیشنهادی با تعدادی از روش های گزارش شده قبلی مقایسه شده اند. همانطور که مشاهده می شود وسعت محدوده خطی و حد تشخیص روش پیشنهادی بهتر و یا قابل مقایسه با روش های گزارش شده می باشد.

¹-Dispersive liquid-liquid micro-extraction

² - α -benzoin oxime

³ -Ultrasound-assisted-DLLME

۲- روش تجربی

۲-۱- دستگاه ها و مواد شیمیایی

برای اندازه گیری جذب نور، از دستگاه طیف سنج UV/Vis دوپرتویی T80 ساخت شرکت Oasis (آمریکا) با پهنای باند جدول ۱- مقایسه ارقام شایستگی روش پیشنهادی با روش های گزارش شده قبلی برای اندازه گیری Dy(III)

مرجع	حد تشخیص	محدوده پاسخ خطی (مولار)	روش
۱	$3/5 \times 10^{-7}$	$5/0 \times 10^{-7} - 8/0 \times 10^{-6}$	طیف سنجی UV/Vis (آپتود)
۲	$4/7 \times 10^{-7}$	$1/0 \times 10^{-6} - 1/0 \times 10^{-1}$	الکتروود یون گزین
۱۶	$8/0 \times 10^{-7}$	$1/0 \times 10^{-6} - 1/0 \times 10^{-2}$	الکتروود یون گزین
۳۰	$4/2 \times 10^{-8}$	$4/2 \times 10^{-8} - 3/7 \times 10^{-6}$	طیف سنجی جذب اتمی با کوره گرافیتی
۳۱	$1/8 \times 10^{-10}$	$1/8 \times 10^{-10} - 3/0 \times 10^{-7}$	استخراج و پلاسمای جفت شده القایی
۳۲	$1/2 \times 10^{-9}$	$3/0 \times 10^{-8} - 3/1 \times 10^{-6}$	استخراج و الکتروفورز لوله موین
۶	$5/4 \times 10^{-7}$	$5/4 \times 10^{-7} - 1/1 \times 10^{-8}$	ICP-MS
-	$3/0 \times 10^{-7}$	$6/1 \times 10^{-7} - 6/8 \times 10^{-4}$	روش پیشنهادی

ثابت در طول موج ۱۹۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر و سل کوارتز استفاده شد.

تمام مواد مورد استفاده دارای خلوص تجزیه ای بودند و از شرکت مرک (آلمان) خریداری شده بودند. در کلیه مراحل از آب دوبار تقطیر برای تهیه محلول ها استفاده شد. محلول مادر یون Dy(III) با غلظت $3/0 \times 10^{-3}$ مولار تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. محلول α -BO با غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ مولار با حل کردن ترکیب در اتانول حاصل شد. pH محلول α -BO با اضافه کردن سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در مقدار ۱۰ تنظیم شد.

۲-۲- آماده سازی Dy(III) در نمونه های حقیقی

از روش پیشنهادی برای اندازه گیری غلظت های ناچیز Dy(III) در نمونه های آب استفاده شد. برای این منظور با افزودن از محلول مادر Dy(III) به آب آشامیدنی و آب رودخانه زاینده رود، محلول های با غلظت مختلف از این یون تهیه شدند و سپس با به کارگیری روش پیشنهادی غلظت یون Dy(III) اندازه گیری شد. جهت کاهش اثر بافت در اندازه گیری، از روش افزایش استاندارد استفاده شد.

۲-۳- روش کار برای DLLME

محلول های استاندارد Dy(III) در محدوده غلظتی $1/0 \times 10^{-4} - 1/0 \times 10^{-8}$ مولار تهیه شدند. سپس ۱/۰ میلی لیتر محلول α -BO در اتانول قلیایی به بالن های حجمی ۲۵/۰ میلی لیتری که حاوی مقدار مساوی (حجمی) محلول Dy(III)

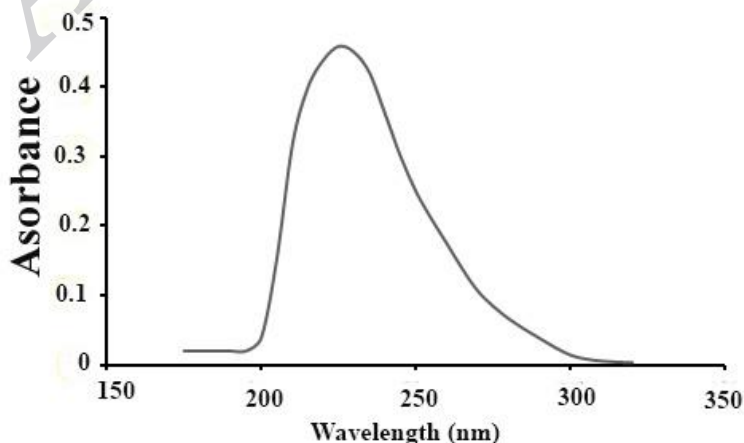
بودند اضافه شد. بعد از آن ۲۵۰ میکرولیتر CHCl_3 به وسیله یک میکروسرنج به محلول ها اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱/۵ دقیقه در حمام مافوق صوت قرار گرفت. مخلوط ابری (شامل آب، اتانول و کلروفرم) به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دوربردقیقه سانتریفوژ شد. در پایان محلول های بالایی (فاز آبی) جدا شده و محلول های زیرین (فاز آلی) که حجم اندکی داشت به سل کوارتز منتقل شد و اندازه گیری جذب در طول موج ۲۹۲nm نانومتر انجام شد.

۳- نتایج و بحث

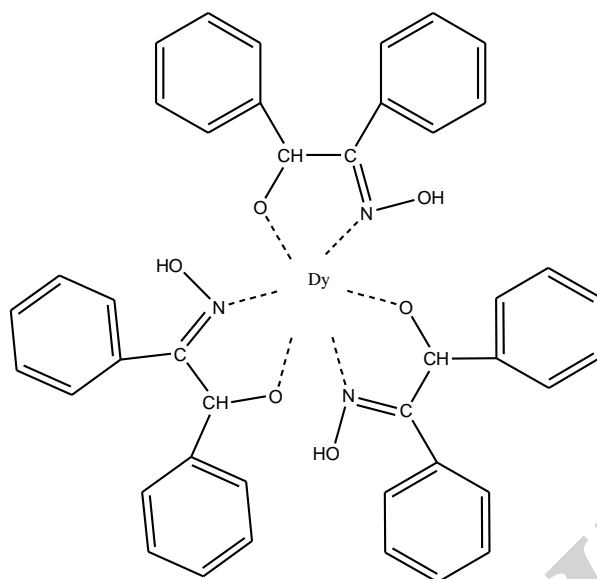
۳-۱- تشکیل کمپلکس

ترکیب $\alpha\text{-BO}$ در یک حلال قطبی قلیایی، با از دست دادن دو پروتون، در مقابل برخی فلزات واسطه به عنوان یک باز دوظرفیتی رفتار می کند. شکل ۱ طیف جذبی $\alpha\text{-BO}$ را در حلال کلروفرم نشان می دهد. یک پیک پهن جذبی در محدوده ۲۰۰ تا ۲۹۰ نانومتر با λ_{max} برابر با ۲۳۵ نانومتر مشاهده می شود. در محلول اتانول قلیایی این ترکیب با Dy(III) تشکیل کمپلکس Dy(III)- $\alpha\text{-BO}$ می دهد ($\lambda_{\text{max}}=226 \text{ nm}$) که به اندازه کافی خصلت آگریزی برای استخراج در یک فاز آلی با حجم کم را دارد. شکل ۲ ساختار پیشنهادی برای کمپلکس تشکیل شده را نشان می دهد. پس از تشکیل کمپلکس و استخراج آن در کلروفرم، طول موج λ_{max} به ۲۹۲ نانومتر جابجا می شود (شکل ۳).

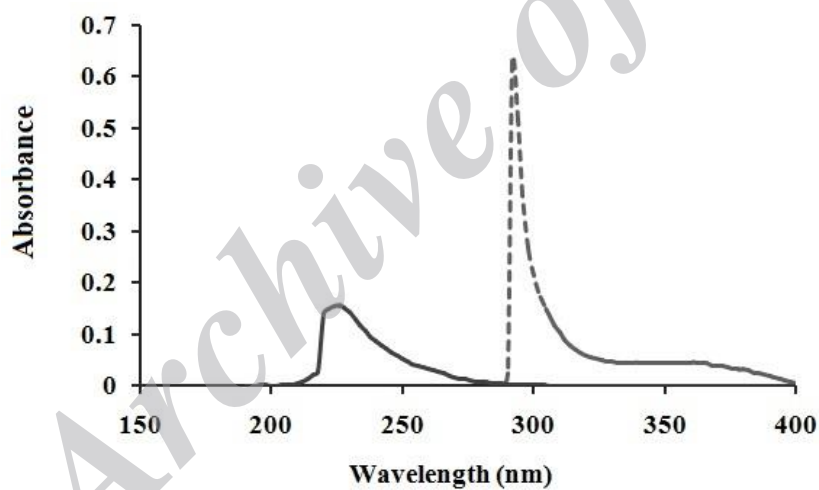
با استفاده از روش نسبت مولی و به کمک طیف سنج UV/Vis نسبت استوکیومتری یون Dy(III) به $\alpha\text{-BO}$ برابر ۱ به ۳ بدست آمد. به نظر می رسد که لیگاند از طریق اتم های N و O به عنوان یک باز لوئیس به یون Dy(III) به عنوان یک اسید لوئیس سخت کئوردینه شده است (شکل ۲). طیف مادون قرمز ترکیب $\alpha\text{-BzO}$ بنزوئین آکسیم به فرم قرص KBr پیک پهن در ناحیه cm^{-1} ۳۰۸۰-۳۶۰۰ نشان می دهد که می توان به گروه N-OH نسبت داد (شکل ۴-الف). پس از تشکیل کمپلکس، ارتعاشات گروه هیدروکسیل به دلیل دپروتونه شدن این گروه در محیط قلیایی، حذف می شود (شکل ۴-ب). گروه آزومتین در cm^{-1} ۱۶۳۴ ارتعاش می کند. این پیک حدود cm^{-1} ۴۰ به سمت مقادیر کمتر عدد موج جابجا می شود که می تواند شاهی



شکل ۱- طیف جذبی محلول $3/0 \times 10^{-4}$ مولار $\alpha\text{-BO}$ را در حلال کلروفرم

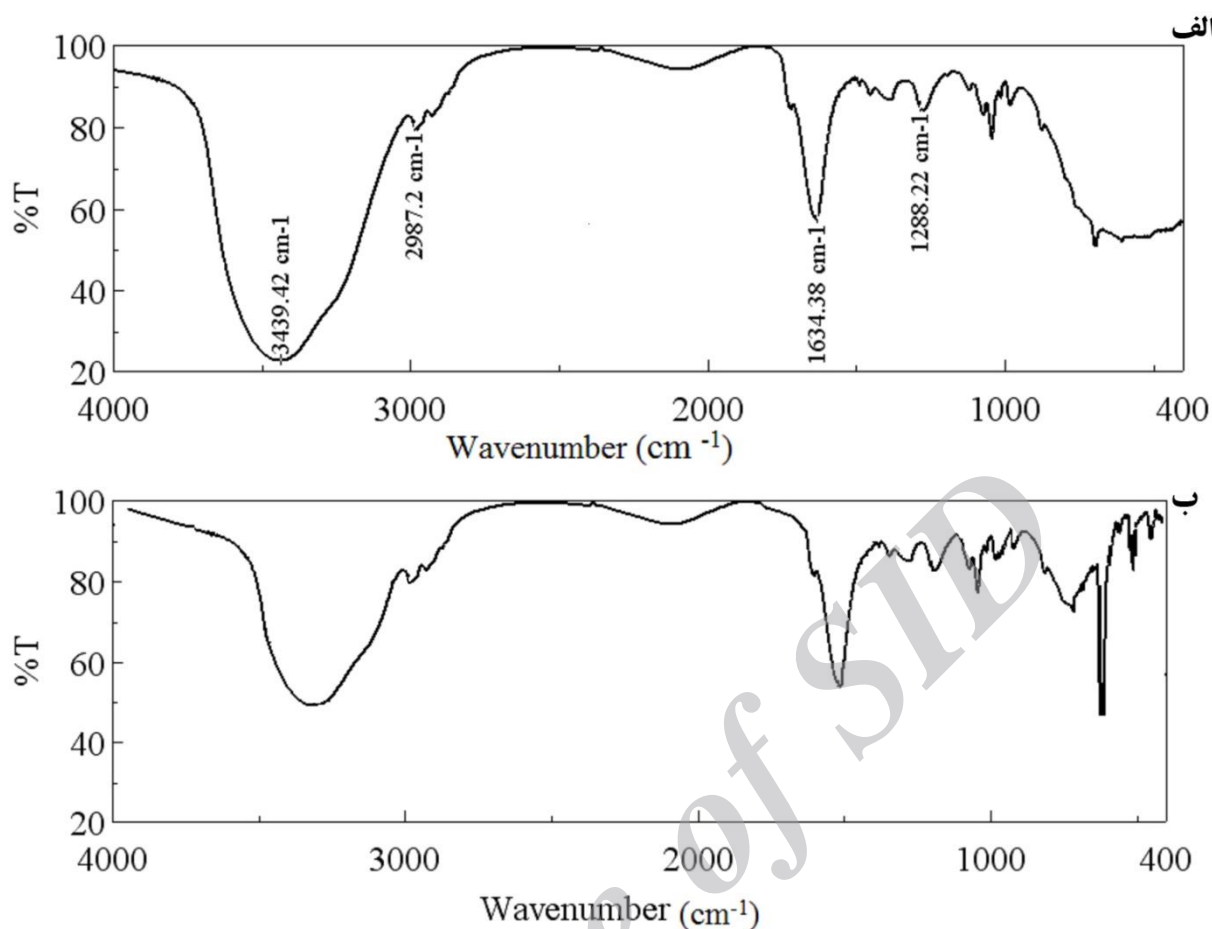


شکل ۲- ساختار پیشنهادی برای کمپلکس α -BO-Dy(III)



شکل ۳- طیف جذبی کمپلکس α -BO-Dy(III) در اتانول (خط پیوسته) و بعد از استخراج در کلروفرم (خط چین)

$$[\text{OH}^-]=1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, [\text{Dy(III)}]=50 \mu\text{mol L}^{-1}, [\alpha\text{-BO}] = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$



شکل ۴- طیف مادون قرمز الف) α -BO ب) کمپلکس α -BO-Dy(III)

بر کنوردینه شدن لیگاند به فلز از سمت نیتروژن گروه اُکسیم باشد. همچنین لیگاند یک باند جذبی در 1288 cm^{-1} دارد که می توان به ارتعاش کششی C-O نسبت داد. این پیک نیز با تشکیل کمپلکس حدود 50 cm^{-1} به مقادیر کمتر جابجا می شود.

۳-۲- بررسی اثر حلال استخراج^۱ و حلال پخش کننده^۲

امتزاج پذیری حلال پخش کننده با حلال استخراج و فاز آبی معیار مهم و اصلی برای انتخاب این حلال در روش DLLME می باشد. همچنین حلال پخش کننده باید به انتقال جرم از فاز آبی به فاز آلی کمک کند. از سوی دیگر نوع حلال استخراج نیز یک عامل مهم دیگر برای بدست آوردن ضریب غنی سازی بیشتر است. علاوه بر این حلال استخراج باید چند نیاز را برآورده کند. از جمله اینکه باید توانایی بالایی برای استخراج ترکیبات داشته باشد، دانسیته بیشتر از آب داشته باشد و حلالیت آن در آب خیلی کم باشد. همچنین باید در حلال پخش کننده نیز حل شود. بر اساس این نیازها حلال های CH_2Cl_2 ، CHCl_3 ، CCl_4 و سیکوهگزان به عنوان حلال استخراج کننده مورد بررسی قرار گرفتند. استون، اتانول و متانول به عنوان حلال های پخش کننده

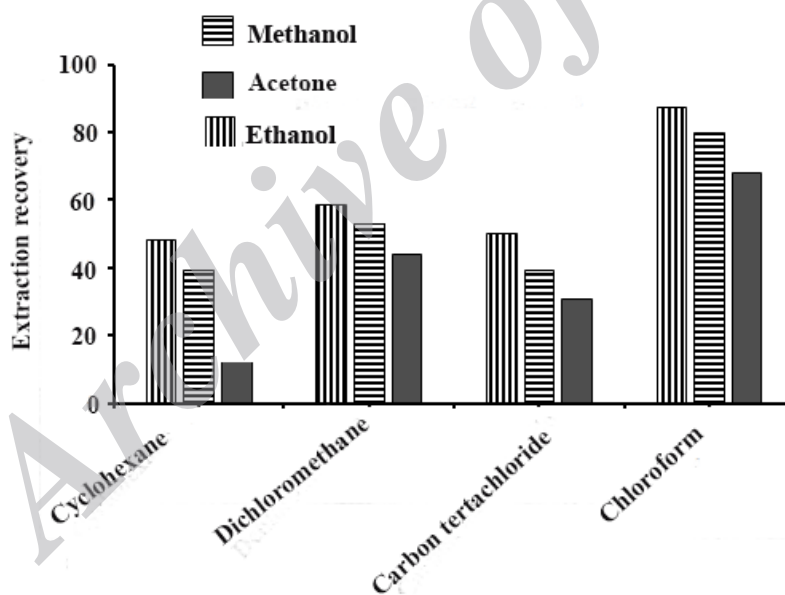
^۱ -Extraction solvent

^۲ - Disperser solvent

انتخاب شدند و امتزاج پذیری آنها با حلال استخراج و حلالیت α -BO در آنها بررسی شد. جهت بررسی، مقادیر مشخص از حلال های استخراج (۲۵۰ μ L) به ۲۰ میلی لیتر از محلول های قلیایی ۰/۰۰۱ مولار NaOH از حلال های پخش کننده حاوی ۱۰/۰ میکرومولار یون Dy(III) و $3/0 \times 10^{-4}$ مولار α -BO اضافه شدند. براساس نتایج بدست آمده (شکل ۵) بیشترین مقدار بازیابی زمانی حاصل شد که اتانول و $CHCl_3$ به ترتیب به عنوان حلال پخش کننده و حلال استخراج مورد استفاده قرار گرفتند. در مرحله بعد حجم کلروفورم در محدوده ۱۰۰-۱۰۰۰ میکرولیتر مورد بررسی قرار گرفت. جذب کمپکس استخراج شده با افزایش حجم حلال تا ۲۵۰ میکرولیتر افزایش یافت ولی با بیشتر شدن حجم حلال به دلیل اثر رقت ایجاد شده میزان جذب کاهش یافت. به همین دلیل از حجم ۲۵۰ میکرولیتر کلروفورم به عنوان حجم بهینه برای استخراج در مراحل بعدی استفاده شد.

۳-۳- اثر pH

وجود اتانول قلیایی در تشکیل کمپلکس و در پی آن راندمان استخراج اهمیت زیادی دارد. مولکول α -BO به عنوان یک لیگاند کی لیت ساز دارای گروه اُکسیم می باشد که محکم به یون های فلزی متصل می شود. در محیط قلیایی مولکول های α -BO به راحتی پروتون های خود را از دست می دهند. گروه دهنده اکسیژن با بار منفی می تواند به یون فلزی متصل شود.



شکل ۵- اثر حلال پخش کننده و حلال استخراج در بازیابی استخراج یون Dy(III): ۰/۰۰۱ مولار NaOH، ۱۰ میکرومولار Dy(III) و $3/0 \times 10^{-4}$ مولار α -BO

از آنجایی که از الکتروود شیشه نمی توان برای اندازه گیری pH محلول های الکلی استفاده نمود، برای تنظیم قلیائیت محلول ها از تنظیم غلظت NaOH استفاده گردید. اثر غلظت NaOH در محدوده غلظتی ۰/۱- $1/0 \times 10^{-4}$ مولار این ترکیب مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین مقدار جذب حاصل از کمپلکس استخراج شده در غلظت ۰/۰۰۱ مولار از NaOH حاصل شد.

۳-۴- اثر غلظت α -BO

برای بررسی اثر غلظت α -BO در راندمان استخراج، محلول هایی با غلظت های مختلف از این ترکیب در محدوده $5/0 \times 10^{-5}$ - $5/0 \times 10^{-3}$ مولار در اتانول آماده شدند و مورد استفاده قرار گرفتند. با افزایش غلظت α -BO میزان جذب حاصل از کمپلکس استخراج شده افزایش یافت و از غلظت $1/0 \times 10^{-3}$ مولار با افزایش غلظت این ترکیب، جذب تغییر پیدا نکرد. لذا در ادامه از این غلظت به عنوان غلظت بهینه α -BO استفاده شد

۳-۵- بررسی زمان استخراج

زمان استخراج، فاصله زمانی بین تزریق حلال استخراج تا شروع سانتریفوژ تعریف می شود. استفاده از امواج مافوق صوت می تواند تشکیل محلول ابری را سرعت ببخشد و سطح تماس بین فاز آبی و آلی را زیادتر کرده و زمان استخراج را کم کند. اثر مدت زمان قرار گرفتن مخلوط نمونه در معرض امواج مافوق صوت در محدوده زمانی $0/5$ تا 5 دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که میزان بازیابی استخراج با افزایش مدت زمان استفاده از امواج مافوق صوت تا $1/5$ دقیقه افزایش می یابد ولی بعد از این زمان میزان بازیابی تغییری نخواهد کرد. در نتیجه زمان $1/5$ دقیقه به عنوان زمان استخراج در آزمایش های بعدی به کار گرفته شد.

۴- محدوده خطی و حد تشخیص

در شرایط بهینه، در محدوده غلظتی $1/0 \times 10^{-4}$ - $1/0 \times 10^{-7}$ مولار یون Dy(III) رابطه بین جذب نور و غلظت از قانون بیر پیروی می کند. معادله خط بدست آمده برابر است با: $A=0.009C_{Dy}+0.137$ با ضریب همبستگی $R^2=0/99$ که در آن C_{Dy} غلظت یون Dy(III) برحسب میکرومولار می باشد. حد تشخیص روش به شکل $\frac{3S_b}{m}$ تعریف می شود که در آن S_b انحراف استاندارد نمونه شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون می باشند. براین اساس حد تشخیص روش $3/0 \times 10^{-7}$ مولار Dy(III) بدست آمد. ضریب غنی سازی^۱ نسبت بین غلظت آنالیت در فاز آلی به غلظت اولیه در نمونه تعریف می شود. ضریب غنی سازی روش پیشنهادی برابر با 70 بدست آمد. همچنین انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای غلظت $5/0 \times 10^{-6}$ مولار Dy (III) برابر با $2/1\%$ بدست آمد.

۵- اثر مزاحمت ها

از آنجایی که لیگاند α -BO توانایی بالقوه برای تشکیل کمپلکس با سایر فلزات سنگین را دارد، ضروری است که اثر حضور سایر یون ها براندازه گیری یون Dy(III) مورد ارزیابی قرار گیرد. برای این هدف محلول هایی حاوی $10/0$ میکرومولار Dy(III) و نیز یون های دیگر تهیه شدند و مطابق دستورالعمل روش پیشنهادی استخراج به روش DLLME و اندازه گیری جذب انجام شدند. در صورتی که میزان جذب در محدوده $\pm 5\%$ مقدار واقعی (جذب حاصل از کمپلکس) بدست می آمد، گونه به عنوان مزاحم

¹ -Enrichment factor

محسوب نمی شد. در غیر این صورت غلظت مزاحم کاهش می یافت تا جذب به این محدوده برسد. نتایج بدست آمده در جدول ۲ آورده شده اند.

جدول ۲- محدوده مزاحمت سایر یون ها در اندازه گیری Dy(III)

نسبت مولی (یون مزاحم به Dy(III))	یون مزاحم
۸۰۰	Pb ²⁺ , Mg ²⁺ , Hg ²⁺ , Al ³⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺
۵۰۰	Cr ³⁺ , Ce ³⁺ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺
۲۵	Eu(III)
۲۰	Sm(III), La(III)

۶- کاربرد تجزیه ای

به منظور بررسی کاربرد روش ارائه شده برای اندازه گیری Dy(III) در نمونه های حقیقی، نمونه های آب شهر و آب رودخانه زاینده رود به عنوان بافت های حقیقی مورد ارزیابی قرار گرفتند. همچنین از آنجایی که این یون ممکن است به عنوان یک آلاینده وارد بدن انسان شود، اندازه گیری آن در نمونه های ادرار نیز مورد بررسی قرار گرفت. به همین جهت به نمونه های مذکور غلظت های مشخصی Dy(III) اضافه شد و سپس با روش پیشنهادی و به کمک روش افزایش استاندارد مقدار آن مورد اندازه گیری قرار گرفت و سپس درصد بازیابی بدست آمد (جدول ۳). همچنین جهت مقایسه، غلظت Dy(III) در نمونه ها با یک روش تشکیل مایسل و طیف سنجی UV/Vis اندازه گیری شد [۳۳]. میزان بازیابی Dy(III) در نمونه ها کارایی روش پیشنهادی را به اثبات می رساند. همچنین آزمون t (برای صحت) و آزمون F (برای دقت) با سطح اطمینان ۹۸٪ برای مقایسه بین دو روش، اختلاف معنی داری را نشان ندادند.

جدول ۳- اندازه گیری Dy(III) در نمونه های حقیقی با روش پیشنهادی

t exp	مقدار اضافه شده		مقدار اندازه گیری شده با روش پیشنهادی		مقدار اندازه گیری شده با روش مرجع [۳۳]	
	مقدار مورد انتظار	درصد بازایی	مقدار مورد انتظار	درصد بازایی	مقدار مورد انتظار	درصد بازایی
	آب آشامیدنی	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص
۳/۱۰	۰/۸	۹۵/۰	۰/۷۶±۰/۰۳	۹۵/۰	۰/۸۴±۰/۰۴	۹۵/۰
۱/۱۰	۰/۲	۱۱۳/۰	۱/۱۳±۰/۰۵	۱۱۳/۰	۱/۰۸±۰/۰۶	۱۱۳/۰
	آب رودخانه	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص
۳/۱۴	۲/۰	۹۶/۵	۱/۹۳±۰/۰۴	۹۶/۵	۲/۰۶±۰/۰۶	۹۶/۵
۳/۳۰	۳/۰	۱۰۲/۰	۵/۱۰±۰/۱۰	۱۰۲/۰	۴/۸۰±۰/۱۲	۱۰۲/۰
	نمونه ادرار ۱	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص
۲/۸۱	۱۰/۰	۹۸/۰	۹/۸۰±۰/۱۲	۹۸/۰	۱۰/۱۰±۰/۱۴	۹۸/۰
۲/۲۸	۵/۰	۱۰۴/۷	۱۵/۷۰±۰/۲۸	۱۰۴/۷	۱۵/۵±۰/۳۶	۱۰۴/۷
	نمونه ادرار ۲	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص
۲/۲۳	۱۰۰/۰	۱۰۳/۵	۱۰۳/۵۰±۴/۹۰	۱۰۳/۵	۹۷/۵۲±۵/۲۰	۱۰۳/۵
۲/۶۷	۲۰/۰	۱۰۳/۶	۱۲۴/۳۰±۵/۷۰	۱۰۳/۶	۱۱۶/۲۰±۴/۴۰	۱۰۳/۶

± انحراف استاندارد حاصل از سه اندازه تکراری
 $t_{tab.}(P=0.02)=3.75$

۷- نتیجه گیری

در این پژوهش یک روش سریع و اقتصادی براساس DLLME برای پیش تغلیظ و بهبود کارایی تجزیه ای اندازه گیری طیف سنجی یون Dy(III) در غلظت های کم همراه با α -BO ارائه شد. در روش پیشنهادی میزان مصرف حلال آلی تا حد زیادی کاهش یافت و استخراج در یک مرحله انجام شد تا از آلاینده های زیست محیطی ناشی از حلال ها و مواد شیمیایی کاسته شود. ضریب غنی سازی روش ۷۰ بدست آمد و در محدوده غلظتی $1/0 \times 10^{-7}$ تا $1/0 \times 10^{-4}$ مولار یون Dy(III) دارای ارتباط خطی بین غلظت و جذب بود و حد تشخیص روش $3/0 \times 10^{-7}$ مولار Dy(III) بدست آمد. در مقایسه با روش های ارائه شده قبلی، وسعت محدوده خطی و حد تشخیص روش پیشنهادی بهتر و یا قابل مقایسه می باشد. همچنین روش پیشنهادی با صحت و دقت خوب جهت اندازه گیری یون Dy(III) در نمونه های حقیقی به کار گرفته شد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه پیام نور صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۸- مراجع

- [1] M.R. Ganjali, R. Zare-Dorabei, P.Norouzi, *Sens. Actuators B*, **143**(2009) 233.
- [2] H. A.Zamani, M. Mohaddeszadeh, *Anal. Lett.*, **41**(2008) 2710.
- [3] S.P.Fricker, *Chem. Soc. Rev.*, **35**(2006) 524.
- [4] A.Akinlua, N.Torto, T.R.Ajayi, *Fuel*, **87**(2008) 1469.
- [5] A. Hrdlicka, J.Havel, C.Moreno, M.Valiente, *Anal. Sci.*, **7**(1991)925.
- [6] S. Hirata, T.Kajiya, M. Aihara, K. Honda, O. Shikino, *Talanta*, **58**(2002) 1185.
- [7] S. Wu, C.Hu, M.He, B.Chen, B.Hu, *Talanta*, **115**(2013) 342.
- [8] N. Bahramifar, Y. Yamini, *Anal. Chim. Acta*, **540**(2005) 325.
- [9] N. Zhang, B. Hu, C. Huang, *Anal. Chim. Acta*, **597**(2007) 12.
- [10] V. Orescanin, L. Mikelic, V. Roje, S. Lulic, *Anal. Chim. Acta*, **570**(2006) 277.
- [11] K. Nakayama, T. Nakamura, *Anal. Sci.*, **21**(2005) 815.
- [12] S. F. Marsh, *Anal. Chem.*, **39**(1967)39, 641.
- [13] A. Masuda, N. Nakamura, T. Tanaka, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **37** (1973) 239.
- [14] K. Prasad, R. Kala, T. P. Rao, G. R. K. Naidu, *Anal. Chim. Acta*, **566** (2006) 69.
- [15] M. R.Ganjali, J. Ravanshad, M. Hosseini, M. Salavati-Niasari, M. R. Pourjavid, *Electroanalysis*, **16** (2004) 1771.
- [16] M. R. Ganjali, M. Dodangeh, H. Ghorbani, P. Norouzi, M. Adib, *Anal. Lett.* **39**(2006) 495.

[۱۷] ف. تدین، ش. مطهر، م. حناسائی، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۴ (۱۳۹۴) ص ۹.

[۱۸] ل. حاجی آقابابائی، ز. امینی، الف. شاه ولایتی، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۴ (۱۳۹۴) ص ۲۱.

[۱۹] م. رجبی، س. ارغوانی بیدختی، ع. اصغری، م. قایدی، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۰ (۱۳۹۳) ص ۱۰۳.

[۲۰] ع. اصغری، م. قزاقی، م. کمال آبادی، مجله شیمی کاربردی، شماره ۲۳ (۱۳۹۱) ص ۶۳.

[۲۱] م. ر. جمالی، ص. رحیم پور، ر. راهنما، مجله شیمی کاربردی، شماره ۲۳ (۱۳۹۱) ص ۲۱.

[۲۲] م. رجبی، م. قزاقی، مجله شیمی کاربردی، شماره ۲۷ (۱۳۹۲) ص ۲۱.

[۲۳] م. فلاح نژاد، ح. زوار موسوی، ح. شیرخانلو، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۳ (۱۳۹۳) ص ۱۱.

[۲۴] م. قزاقی، ح. زوار موسوی، ح. شیرخانلو، ع. رشیدی، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۴ (۱۳۹۴) ص ۷۳.

- [25] C. B. Ojeda, F. S. Rojas, *Chromatographia* **69** (2009) 1149.
- [26] A. Zgola-Grzeskowiak, T. Grzeskowiak, *Trends Anal. Chem.*, **30** (2011) 30, 1382.
- [27] O. Zekri, S. Boutamine, Z. Hanka, H. Slaouti, M. Meklati, O. Vittori, S. C. Sendlinger, S. E. Lincoln, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **30** (2000) 2009.
- [28] E. A. El-Sawi, T. B. Mostafa, I. K. H. El-Sayed, S. M. Ahmed, *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Series B*, **43** (1997) 33.
- [29] M. Ghaedi, E. Asadpour, A. Vafaie, *Spectrochim. Acta A*, **63** (2006) 182.
- [30] J. C. Silva, E. E. Garcia, A. R. Nogueira, J. A. Nobrega, *Talanta*, **55** (2001) 847.
- [31] C. Ortega, S. Cerutti, R. A. Olsina, M. F. Silva, L. D. Martinez, *Anal. Bioanal. Chem.*, **375** (2003) 270.
- [32] C. Ortega, S. Cerutti, R. A. Olsina, L. D. Martinez, M. F. Silva, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **36** (2004) 721.
- [33] A. Mathew, A. V. Krishna Kumar, P. Shyamala, A. Satyanarayana, I. M. Rao, *Indian J. Chem. Technol.*, **19** (2012) 331.