

توسعه روش میکرو استخراج مایع-مایع پخش سبز با استفاده از قرص پخش کننده تهیه شده در آزمایشگاه جهت استخراج و پیش تغلیظ فلزات کبالت (II) و نیکل (II)

از محلولهای آبی با حجم بالا

سعید محمد سرورالدین^{۱*}، کریم اسدیپور زینالی^۱، عیسی فتح اللهی^۲

^۱ گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۲ گروه علوم و صنایع غذایی، واحد ممقان، دانشگاه آزاد اسلامی، ممقان، تبریز، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۲/۱۲

تاریخ تصحیح: ۹۶/۱۱/۲۳

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۹/۲۲

چکیده

در این کار پژوهشی رویکرد جدید تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم فلزات (II) Co و (II) Ni با استفاده از روش میکرو استخراج مایع-مایع پخش مبتنی بر قرص پخش کننده در درون لوله باریک بوسیله جذب اتمی شعله‌ای انجام شد. در این روش، مخلوطی از تارتاریک اسید، سدیم بی‌کربنات و سدیم کلراید برای ساخت قرص پخش کننده استفاده شد. حلال استخراج کننده در حد میکرولیتر بر روی قرص اضافه شد و به درون لوله باریک حاوی نمونه و عامل کمپلکس کننده اضافه گردید. واکنش بین تارتاریک اسید و سدیم بی‌کربنات بلافاصله رخ داده و گاز CO₂ تولیدی باعث پخش شدن حلال استخراج کننده به صورت قطرات بسیار ریز در داخل نمونه آبی شده و باعث استخراج آنالیت‌ها گردید. روش پیشنهادی امکان اندازه‌گیری فلزات کبالت و نیکل به ترتیب در محدوده خطی ۰/۱-۱۵/۰ و ۰/۳-۱۸/۰ میکروگرم بر لیتر را می‌دهد. تکرارپذیری روش پیشنهادی که به صورت انحراف استاندارد نسبی بیان می‌شود، برای عنصر کبالت و نیکل به ترتیب برابر با ۳/۶٪ و ۲/۸٪ (۶ تزریق با غلظت ۱ میکروگرم بر لیتر از هر کدام آنالیت) می‌باشد. بازده‌های نسبی (۸۹-۹۷٪) که از دو سطح غلظت اسپایک شده بدست آمده) تاییدی بر مفید بودن روش پیشنهادی برای آنالیز آنالیتها در نمونه‌های آب می‌باشد. این روش سریع، قابل اعتماد و سازگار با محیط زیست با مصرف کم حلال آلی می‌باشد.

کلمات کلیدی: تارتاریک اسید، سدیم هیدروژن کربنات، قرص تولید کننده گاز، فلزات سنگین، قرص پخش کننده، میکرو استخراج مایع-مایع.

۱- مقدمه

مطالعه در مورد آماده‌سازی نمونه به اوایل پیدایش علم شیمی تجزیه، زمانی که اولین نمونه‌های پیچیده مورد توجه قرار گرفتند باز می‌گردد. امروزه با توسعه سریع تکنیک‌های تجزیه‌ای به خصوص تکنیک‌های تجزیه دستگاهی، آنالیز مخلوط‌های پیچیده با قدرت تفکیک بالا و حد تشخیص‌های پایین فراهم شده است. با این وجود به دلیل نیاز به حد تشخیص پایین‌تر و همچنین به‌خاطر ماتریکس پیچیده بسیاری از نمونه‌ها، آماده‌سازی نمونه‌ها امری ضروری و حائز اهمیت می‌باشد. آزمایشگاه‌های تجزیه‌ای

همیشه به دنبال آنالیزهای خیلی سریع و با هزینه پایین تر هستند و این عمل مستلزم بهبود مرحله آماده سازی نمونه می باشد. بنابراین انجام مرحله آماده سازی نمونه از اهمیت خاصی برخوردار است. دستیابی به دقت و صحت مناسب، حد تشخیص های پایین و حساسیت بالا تا حد بسیار زیادی به کارایی مرحله آماده سازی برمی گردد. لذا می توان با تغلیظ آنالیت ها حدود تشخیص و حساسیت روش های تجزیه ای را بهبود بخشید [۱]. یکی از مهمترین روش های آماده سازی نمونه، روش های استخراج می باشد. استخراج فرآیندی است که در آن یک گونه بین دو فاز متفاوت، بر اساس تمایل گونه به هر یک از فازها، توزیع می شود. از مهمترین و پرکاربردترین روش های استخراج می توان به روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی^۱ (DLLME) اشاره کرد که در سال ۲۰۰۶ برای اولین بار توسط یعقوب اسدی و همکاران ارائه گردید [۲]. این روش در سال های اخیر به شدت مورد توجه پژوهشگران بوده و جهت آماده سازی انواع نمونه های آلی و معدنی در محیط های مختلف ماتریکس نمونه ها بکار رفته است [۱۰-۱۳]. این روش میکرو استخراج بر اساس سیستم سه جزئی یا سه حلالی شامل فاز آبی دارای آنالیت، حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده استوار است. DLLME شامل دو مرحله است: در مرحله اول حلال آلی استخراج کننده (غیر قابل امتزاج با آب) با یک حلال آلی قابل اختلاط با آب به عنوان حلال پخش کننده مخلوط می گردد. حلال پخش کننده بایستی هم با فاز آبی و هم با فاز آلی قابل امتزاج باشد تا قابلیت پخش حلال استخراج کننده به صورت ذرات ریز را در فاز آبی داشته باشد. بر همین اساس حلال هایی نظیر اتانول، متانول، استونیتریل، دی متیل سولفوکسید، دی متیل فرمامید و استون می توانند به عنوان حلال پخش کننده مورد استفاده قرار گیرند. در مرحله بعد مخلوط حلال های استخراج کننده و پخش کننده به سرعت توسط سرنگ به داخل فاز آبی حاوی آنالیت ها تزریق شده و آنالیت های آب گریز (و یا آب گریز شده بوسیله کمپلکس سازی و مشتق سازی) به داخل قطرات حلال استخراج کننده استخراج خواهند شد. پخش شدن قطرات بسیار ریز حلال استخراج کننده در محلول آزمایشی سبب ایجاد سطح تماس بسیار بالایی بین حلال استخراج کننده و نمونه آبی می شود که تشکیل محلول ابری و کدر نشان دهنده این واقعیت می باشد. جهت جداسازی فازها، محلول ابری شکل برای مدت زمان مشخصی سانتریفیوژ شده و به دلیل دانسیته متفاوت فاز آلی و آبی این دو فاز از هم جدا می شود. پس از سانتریفیوژ آنالیت های تغلیظ شده در فاز آلی با توجه به چگالی حلال آلی نسبت به آب، در ته یا در سطح نمونه جمع شده و برای آنالیزهای بعدی مورد استفاده قرار می گیرد. البته لازم به ذکر است که DLLME دارای معایبی نیز می باشد که از آن جمله می توان به تشکیل محلول ابری شکل حلال استخراج کننده در حضور حلال پخش کننده اشاره کرد که این ویژگی انتخاب حلال استخراج کننده را محدود می کند. همچنین می توان به استفاده از حجم نسبتاً زیاد حلال پخش کننده (۲-۱/۵ میلی لیتر برای ۵ mL نمونه) اشاره کرد که باعث کاهش قطبیت محلول نمونه آبی شده و در نتیجه حلالیت آنالیت های آب گریز در محلول آبی را افزایش داده و باعث کاهش راندمان استخراج می شود. به همین

1. Dispersive liquid-liquid microextraction

دلیل تکنیک‌هایی در راستای حذف حلال پخش‌کننده گزارش شده‌اند که از جمله می‌توان به روش‌های: میکرواستخراج فاز مایع با امواج فراصوت (USA-LPME)^۱ [۱۱]، میکرواستخراج مایع-مایع با امواج فراصوت (USA-LLME)^۲ [۱۲]، میکرواستخراج فاز-مایع کمک شده با ورتکس (VA-LPME)^۳ [۱۳]، میکرواستخراج مایع-مایع پخشی کمک شده باهم زدن مغناطیسی (MSA-DLLME)^۴ [۱۴]، میکرواستخراج تجمیعی به‌وسیله سرما (CIAME)^۵ [۱۵]، میکرواستخراج مایع-مایع کمک شده با هوا (AALLME)^۶ [۱۶ و ۱۷] و میکرواستخراج مایع-مایع پخشی کمک شده با پخش‌کننده جامد (SB-DLLME)^۷ [۱۸ و ۱۹] اشاره کرد.

هدف از کار پژوهشی حاضر ارائه روش جدید، کارآمد، سازگار با محیط‌زیست و سریع جهت آماده‌سازی، استخراج و پیش‌تغلیظ کاتیونهای کبالت و نیکل از نمونه‌های آبی با حجم بالا (۲۵ mL) در درون یک لوله طولی و باریک (25 cm × 14 mm) و آنالیز آنها توسط دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی می‌باشد. در روش پیشنهادی به جای استفاده از حجمهای میلی لیتری حلالهای آلی به عنوان پخش‌کننده در روشهای DLLME متداول (1/5 mL حلال آلی برای ۵ mL نمونه)، عمل پخش کردن توسط گاز CO₂ حاصل از قرص ساخته شده در آزمایشگاه انجام گرفته است. بنابراین هدف تهیه قرص [۲۰-۲۲] تولید کننده گاز CO₂ جهت پخش حلال استخراجی در حجم بالای نمونه آبی می‌باشد، در مقایسه با روش DLLME معمول میزان مصرف حلالهای آلی سمی در آن به مراتب کمتر می‌باشد. همچنین به دلیل اجراکردن روش پیشنهادی در درون یک لوله‌ی طولی و باریک، سانتریفوژ (جهت جمع کردن حلال آلی) نیز نیاز نخواهد بود. در این مطالعه اثر عوامل مختلف روی کارایی فرآیند استخراج مورد ارزیابی قرار گرفتند. در نهایت کارایی روش با آنالیز نمونه‌های حقیقی آبی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

نمک‌های کبالت (II) نیترات شش‌آبه، نیکل (II) نیترات شش‌آبه، مس (II) سولفات پنج‌آبه، کادمیم نیترات چهار آبه، سرب (II) نیترات، روی سولفات هفت آبه، آهن (III) کلرید شش‌آبه، پتاسیم یدات، سدیم تیوسیانات، جیوه کلراید، کلسیم کربنات، منیزیم کلراید شش‌آبه، سدیم سولفات، پتاسیم کرومات، سدیم دی‌هیدروژن فسفات ده آبه، دی سدیم هیدروژن فسفات دوازده

1. Ultrasound-assisted liquid-phase microextraction
2. Ultrasound-assisted liquid-liquid microextraction
3. Vortex-assisted liquid-phase microextraction
۴. Magnetic stirring-assisted dispersive liquid-liquid microextraction
۵. Cold-induced aggregation microextraction
۶. Air-assisted liquid-liquid microextraction
۷. Solid based-dispersive liquid-liquid microextraction

آبه، سدیم هیدروژن کربنات، تارتاریک اسید، سدیم هیدروکسید و سدیم کلرید از شرکت Merck (دارمستادت، آلمان) تهیه شدند. حلال‌های آلی استونیتریل، تولوئن، هگزان، هگزانول، پنتا دکان، زایلن و مزتیلن نیز از شرکت Merck تهیه شدند. آب دیونیزه از شرکت داروسازی قاضی (تبریز، ایران) تهیه گردید.

۲-۲- محلول‌های استاندارد و نمونه‌های حقیقی

۲-۲-۱- محلول‌های استاندارد

محلول مادر از فلزات کبالت و نیکل هر کدام به غلظت ۱۰ گرم بر لیتر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر تهیه شد. جهت تهیه محلول‌های استاندارد با غلظت پایین روش رقیق‌سازی متوالی محلول مادر تهیه شده در بالا استفاده شد. جهت تهیه ۱۰۰ میلی لیتر سدیم دی‌اتیل تیوکاربامات ۰/۱ مول بر لیتر با جرم مولی ۱۷۱/۲۵ گرم بر مول، ۱/۷۱۲ گرم از آن در یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتر با آب دیونیزه به حجم رسانده شد.

۲-۲-۲- نمونه‌های حقیقی

آبهای سطحی برداشته شده از مناطق اطراف تبریز و آب رودخانه مهران رود تبریز به عنوان نمونه‌های حقیقی انتخاب گردید.

۲-۳- قرص‌سازی

جهت تهیه قرص‌ها، از دستگاه قرص‌ساز مورد استفاده در قرص‌سازی IR استفاده شد. برای این منظور در حدود ۶۰۰ میلی گرم از پودر تهیه شده به درون محفظه قرص‌ساز ریخته شد. سپس این محفظه در درون دستگاه در محل تعبیه شده قرار گرفته و وزنی در حدود ۱۰۰۰ کیلوگرم بر آن وارد گردید. قرص تهیه شده جهت بررسی مجدد با ترازو وزن گردید و در صورت لزوم کناره‌های قرص با تیغه ساییده شد.

۲-۴- دستگاهها

▪ اسپکتروفتومتر جذب اتمی Shimadzu ژاپن مدل ۶۸۰۰ مجهز به شعله (محدوده غلظتی در حالت بدون استخراج برای کبالت و نیکل به ترتیب: $0.1/5 - 3/0$ و $0.1/1 - 3/0$)، pH متر Metrohm، هالو کاند لامپ‌های Co (II) و Ni (II)، ترازوی مدل ۳۲۰ ساخت کمپانی Shimadzu ژاپن، دستگاه سانتیفریوژ Hettich مدل D-7200 Tuttilingen ساخت آلمان، دستگاه سانتیفریوژ Behsan مدل HB 207 ساخت ایران، سرنگ ۱۰۰ میکرولیتری ساخت کمپانی Hamilton سوئیس، سرنگ شیشه‌ای ۵ میلی‌لیتری، سرنگ معمولی ۲۵ میلی لیتری، سرسنگهای Bartar به شماره ۶، لوله‌های شیشه‌ای با قطر داخلی ۱۲ میلی‌متر و قطر خارجی ۱۴ میلی‌متر به ارتفاع 25 cm با انتها مویین (ساخته شده توسط شیشه‌گری دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران)، گاز استیلن با درجه خلوص

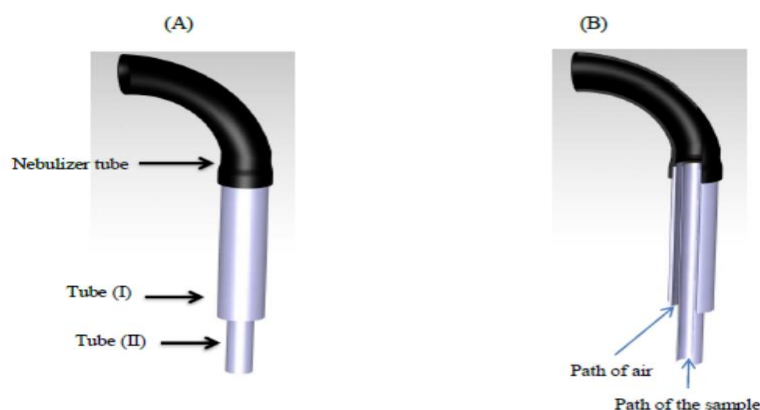
بالا، دستگاه قرص ساز ساخت کمپانی Perkin-Elmer کشور ایالات متحده آمریکا، سایر شیشه آلات و ابزار آزمایشگاهی رایج (انواع پیپت مدرج، هاون، بالن های حجم سنجی در اندازه های مورد نیاز و ...)

۲-۵- طراحی سیستم میکرو تزریق برای تزریق حجم های کم تر از ۱۰۰ میکرو لیتر به دستگاه

معمولاً حجم های ۱-۴ mL از محلول نمونه جهت نگه داشتن حساسیت اصلی شناسایی AAS ضروری است [۲۳]. در مورد حجم های کم نمونه اکثراً نیاز به رقیق سازی است. در صورت رقیق کردن زیاد نمونه، غلظت آنالیت اندازه گیری شده ممکن است کم تر از حد تشخیص دستگاه باشد. بنابراین جهت تعیین آنالیت ها به روش FAAS در حجم های میکرو لیتری (کم تر از μL ۱۰۰) سیستم های تزریق میکرو حجمی در منابع علمی گزارش شده اند [۲۴-۲۶]. در این کار پژوهشی یک سیستم میکرو تزریق جدیدی متشکل از دو لوله ی فلزی با قطرهای مختلف طراحی و ساخته شد. به طوری که لوله اولی به طول ۴ cm و قطر mm ۱/۱۵ و لوله دومی دارای طول ۶ cm و قطر ۰/۹ mm انتخاب گردید (شکل ۱). لوله بلندتر و باریک تر به طور هم قطر در داخل لوله کوتاه تر و ضخیم تر قرار داده شد و سر بالایی لوله ها نیز به طور افقی و هم سطح تنظیم گردید. با این روش طراحی، ۲ cm از لوله دومی در سطح پایین تر از لوله اولی قرار گرفت و از طریق این لوله فقط نمونه آزمایشی به دستگاه منتقل خواهد شد. در حالی که از فضای مابین دو لوله هوا وارد نبولایزر خواهد شد. بنابراین با این متد تزریق، اجازه داده شد تا به همراه نمونه هوا نیز از بین لوله مهپاش عبور کند، به طوری که قسمت عمده حجم لوله مهپاش توسط هوا اشغال شده و باعث می شود که نمونه کمتری امکان عبور از این فضا را داشته باشد. بنابراین حجم کم عبوری نمونه آزمایشی به کمک هوا سرعت متداول مهپاش (4- 8 mL min^{-1}) [۲۷] را تامین خواهند کرد. سیستم طراحی شده در انتهای سیستم نبولایزر دستگاه FAAS قرار داده شد. در آزمایش های مقدماتی مشخص شد که حجم μL ۸۰ از نمونه برای به دست آوردن سیگنال تکرار پذیر مناسب است [۲۸].

۲-۶- روش کار

در این کار پژوهشی شیوه جدیدی از روش میکرو استخراج مایع-مایع با استفاده از گاز CO_2 تولیدی در محل بوسیله ساخت قرصی از پودر ترکیبی سدیم هیدروژن کربنات، سدیم کلراید و تارتاریک اسید انجام شد. گفتنی است قبل از شروع به کار جهت کاهش چسبندگی حلال های آلی به دیواره ظرف استخراج طراحی شده، درون لوله به مدت ۳۰ دقیقه با محلول سود ۵ مولار پر شد

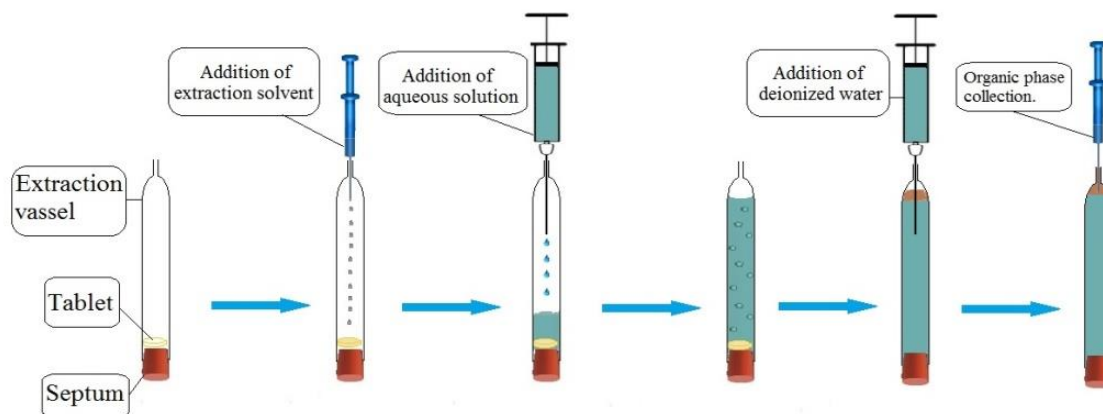


شکل ۱. سیستم میکرو تزریق طراحی شده برای دستگاه FAAS، (A): نمای خارجی، (B): نمای داخلی، مشخصات لوله (I): طول ۴ cm و قطر mm و ۱/۱۵؛ مشخصات لوله (II): طول ۶ cm و قطر mm/۰.۹.

و سپس بعد از شستشو با آب مقطر و کر دادن با آب دیونیزه مورد استفاده قرار گرفت. در این روش پیشنهادی ابتدا قرصی به وزن ۶۰۰ میلی گرم با ترکیبی از سدیم بی کربنات، سدیم کلراید و تارتاریک اسید (به ترتیب ۴۱۶/۷، ۱۰۰/۰ و ۸۳/۳ میلی گرم) تهیه و از طرف پایین در داخل ظرف استخراج قرار داده شد. سپس انتهای لوله با سپتوم مسدود شد. بر روی قرص، ۲۹۰ میکرولیتر حلال هگزان به عنوان حلال استخراجی تزریق شد. سپس ۲۵ میلی لیتر فاز آبی حاوی فلزات کبالت و نیکل (10^{-5} g L⁻¹) و سدیم دی اتیل تیو کاربامات (۴ میلی مول بر لیتر، به عنوان عامل شلاته کننده) از قسمت موئین و توسط سرنگ ۲۵ میلی لیتری به درون لوله حاوی قرص و حلال تزریق شد. بعد از افزایش محلول فوق، قرص در طول لوله بالا و پایین حرکت کرده و به تدریج گاز CO₂ تولیدی از واکنش سدیم بی کربنات و تارتاریک اسید، قطرات ریز حلال استخراج کننده را در کل محلول پخش کرد، سپس به تدریج تمام قطرات حلال استخراج کننده حاوی آنالیتها به بالای لوله رسیده و بدلیل دارا بودن دانسیته کمتر از آب حلال استخراجی، قطرات حلال حاوی آنالیتهای استخراج شده روی سطح فاز آبی بصورت لایه آلی جمع شدند (کل زمان استخراج: ۴ دقیقه). فاز آلی تشکیل شده در بالای لوله را با اضافه کردن آب دیونیزه در قسمت موئین جمع کرده (۳ μ L \pm ۱۶۵) و سپس دو حجم ۸۰ میکرولیتری از فاز آلی جهت آنالیز کاتیونهای انتخابی به دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله‌ای توسط سیستم میکرو تزریق طراحی شده تزریق گردید. روش استخراج در شکل ۲ نشان داده شده است.

۳- بحث

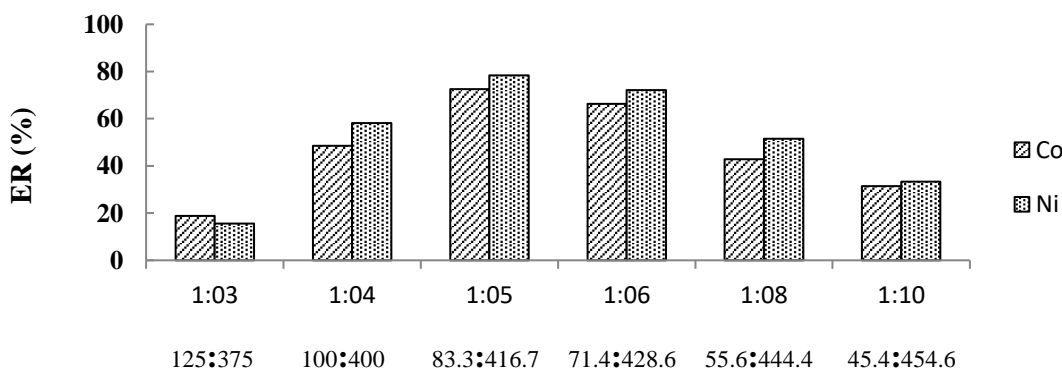
۳-۱- بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر میزان کارایی روش پیشنهادی



شکل ۲. شمایی از روش میکرو استخراج مایع-مایع با استفاده از قرص پخش کننده

۳-۱-۱- بررسی تاثیر نسبت تارتاریک اسید به سدیم هیدروژن کربنات

برای بررسی تاثیر نسبت تارتاریک اسید به سدیم هیدروژن کربنات، مخلوطهایی حاوی مقادیر مختلف از تارتاریک اسید (۱۲۵، ۱۰۰، ۸۳/۳، ۷۱/۴، ۵۵/۶ و ۴۵/۴ میلی گرم) و سدیم هیدروژن کربنات (به ترتیب: ۳۷۵، ۴۰۰، ۴۱۶/۷، ۴۲۸/۶، ۴۴۴/۴ و ۴۵۴/۶ میلی گرم) تهیه شدند. سپس ۲۰۰ میلی گرم نمک سدیم کلراید به آنها اضافه گردید و قرصهای مربوطه توسط دستگاه قرص ساز تهیه شدند. سپس ۳۲۰ μL هگزانول به عنوان حلال استخراجی بر روی قرصها اضافه شده و سپس کارایی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داده شده در شکل ۳، قرص دارای ۸۳/۳ mg تارتاریک اسید و ۴۱۶/۷ mg سدیم هیدروژن کربنات (نسبت استوکیومتری ۱ به ۵) را به عنوان موثرترین نسبت با بالاترین سیگنال جذبی پیشنهاد می کند. به عبارت دیگر، قرص ساخته شده با این نسبت بهتر توانسته است که حلال استخراجی را در کل محلول پخش کند.



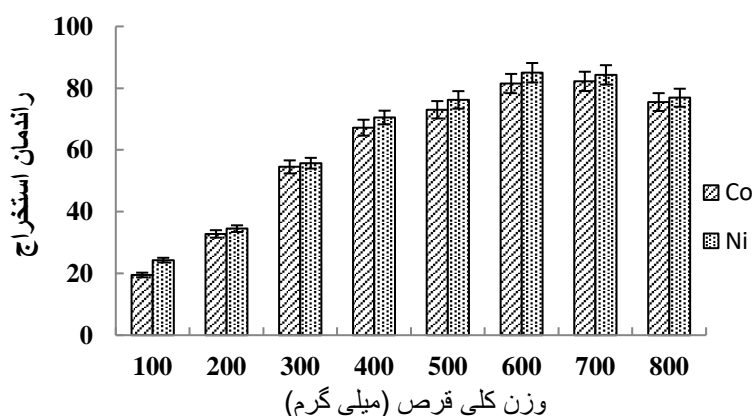
شکل ۳: بررسی تاثیر مقدار تارتاریک اسید و سدیم هیدروژن کربنات بر راندمان استخراج. شرایط استخراج: ۲۵ میلی لیتر محلول کبالت و نیکل (g L^{-1}) Tartaric acid : Sodium bicarbonate ($\text{mg} : \text{mg}$)
 $1 \mu\text{L}$ ، وزن کلی قرص: ۷۰۰ میلی گرم، غلظت SDDTC: $4/5 \text{ mmol L}^{-1}$ ، حلال استخراجی: هگزانول (۳۲۰ میکرولیتر) و حجم فاز استخراجی: $165 \pm 3 \mu\text{L}$.

۳-۱-۲- بررسی تأثیر مقدار کل جرم قرص

وزن کلی قرص تهیه شده می‌تواند بر میزان حلال بارگذاری شده روی قرص و نیز pH محلول موثر باشد. لذا بررسی وزن کلی قرص می‌تواند به عنوان دومین پارامتر مهم در بررسی استخراج در نظر گرفته شود. جهت بررسی تأثیر وزن کل قرص بر راندمان استخراج، قرص‌هایی طبق جدول ۱ تهیه شدند. به طوری که هر قرص حاوی نسبت ۳ به ۱ (وزنی-وزنی) مخلوط تارتاریک اسید و سدیم هیدروژن کربنات به سدیم کلراید و نسبت ۱ به ۵ تارتاریک اسید به سدیم هیدروژن کربنات بود. بر اساس شکل ۴، مقدار ۶۰۰ میلی‌گرم از وزن قرص بالاترین راندمان استخراج را دارا می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که گاز تولیدی و پخش حلال استخراجی با قرص ۶۰۰ میلی‌گرمی نسبت به دیگر وزن‌ها بهتر بوده و لذا به عنوان مقدار بهینه جهت ادامه کار پژوهشی در نظر گرفته شد.

جدول ۱: ترکیبات شیمیایی قرص‌های مختلف با وزن متفاوت. در تمام قرص‌ها، نسبت تارتاریک اسید به سدیم هیدروژن کربنات و نسبت مخلوط تارتاریک اسید و سدیم هیدروژن کربنات به سدیم کلراید به ترتیب به ترتیب ۱ به ۵ و ۳ وزنی-وزنی انتخاب شده‌اند.

قرص	(mg) تارتاریک اسید	(mg) سدیم هیدروژن کربنات	(mg) سدیم کلراید	(mg) وزن کل
A	۶۲/۵	۱۲/۵	۲۵	۱۰۰
B	۱۲۵/۰	۲۵/۰	۵۰	۲۰۰
C	۱۸۷/۵	۳۷/۵	۷۵	۳۰۰
D	۲۵۰/۰	۵۰/۰	۱۰۰	۴۰۰
E	۳۱۲/۵	۶۲/۵	۱۲۵	۵۰۰
F	۳۷۵/۰	۷۵/۰	۱۵۰	۶۰۰
G	۴۳۷/۵	۸۷/۵	۱۷۵	۷۰۰
H	۵۰۰/۰	۱۰۰/۰	۲۰۰	۸۰۰



شکل ۴- بررسی تأثیر وزن کلی قرص بر راندمان استخراج، شرایط استخراج مانند شکل ۳ می‌باشند، با این تفاوت که نسبت تارتاریک اسید به سدیم هیدروژن کربنات در تمامی قرصها ۱ به ۵ می‌باشد.

۳-۱-۳- بررسی تأثیر نسبت سدیم کلراید به مجموع وزن سدیم هیدروژن کربنات و تارتاریک اسید

نمک بکار رفته در قرص هم در استحکام قرص و هم در راندمان استخراج موثر است. از آنجایی که انحلال قرص در درون فاز آبی باعث پخش شدن حلال استخراج کننده می‌گردد، لذا ترکیبات تشکیل دهنده قرص در لحظه پخش شدن حلال تأثیر به‌سزایی

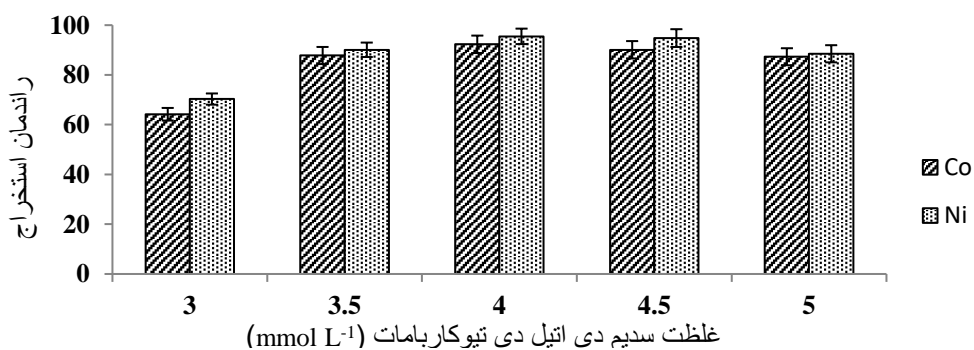
در راندمان استخراج خواهند داشت. برای بررسی تأثیر نسبت سدیم کلراید به مجموع وزن سدیم هیدروژن کربنات و تارتاریک اسید، نسبت‌های ۱ به ۳، ۴ به ۵، ۶ به ۷ و ۷ (وزنی-وزنی) سدیم کلراید به مخلوط (تارتاریک اسید و سدیم هیدروژن کربنات) مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین یک نمونه قرص بدون سدیم کلراید و تنها با استفاده از تارتاریک اسید و سدیم هیدروژن کربنات تهیه گردید. نتایج در شکل ۵ نشان دادند که نسبت وزنی ۱ به ۵ از نمک به پودر بالاترین راندمان استخراج را نشان می‌دهد. لذا قرص بهینه جهت ادامه کار پژوهشی بایستی حاوی ۸۳/۳ میلی‌گرم تارتاریک اسید، ۴۱۶/۷ میلی‌گرم سدیم هیدروژن کربنات و ۱۰۰ میلی‌گرم سدیم کلراید (به جرم ۶۰۰ میلی‌گرم) باشد.



شکل ۵: بررسی تأثیر مقدار NaCl در قرص تهیه شده بر راندمان استخراج، شرایط استخراج مانند شکل ۴ می‌باشد با این تفاوت که وزن کلی قرصها ۶۰۰ میلی‌گرم می‌باشد.

۳-۴-۱- بررسی اثر غلظت عامل کمپلکس کننده بر کارایی استخراج

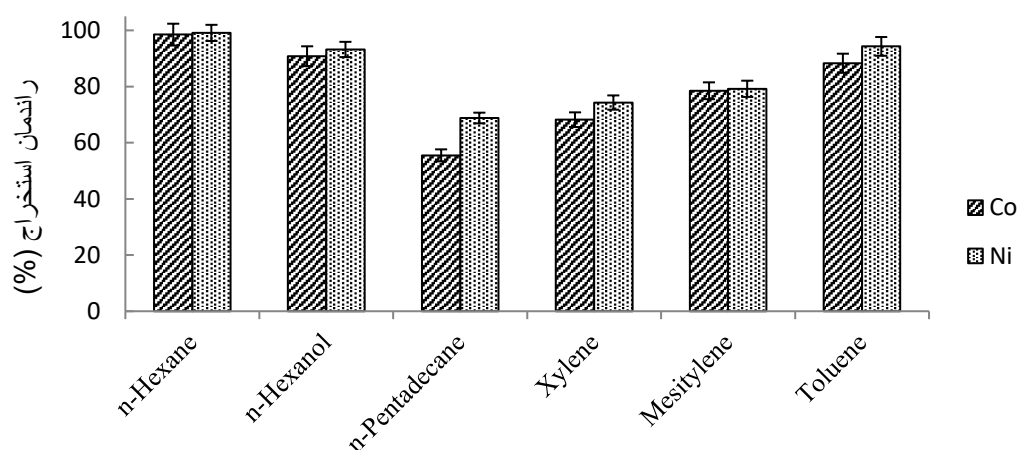
سدیم دی‌اتیل دی‌تیوکاربامات معرف کمپلکس دهنده مناسب جهت تشکیل کمپلکس‌های پایدار با بسیاری از یون‌های فلزی می‌باشد. برای بررسی اثر غلظت معرف کمپلکس کننده بر سیگنال جذبی فلزات مورد مطالعه، غلظت‌های $3/0$ ، $3/5$ ، $4/0$ ، $4/5$ و 5 از سدیم دی‌اتیل دی‌تیوکاربامات به محلول‌های استاندارد افزایش و در هر مورد میزان تشکیل کمپلکس از طریق مقدار عددی جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در شکل ۶ نشان دادند که میزان جذب با افزایش غلظت لیگند تا 4 mmol L^{-1} افزایش یافته و سپس به مقدار ثابتی می‌رسد. بنابراین مقدار 4 mmol L^{-1} به عنوان غلظت بهینه عامل شلاته کننده انتخاب گردید.



شکل ۶: بررسی تأثیر غلظت SDDT بر راندمان استخراج، شرایط استخراج مانند شکل ۵ می‌باشد با این تفاوت که تمامی قرصها حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم NaCl می‌باشد.

۳-۱-۵- بررسی تأثیر نوع و حجم حلال آلی استخراج کننده

بررسی تأثیر نوع حلال آلی استخراج کننده بر کارایی روش پیشنهادی با انتخاب حلال‌های تولوئن، هگزان، هگزانول، پنتا دکان، زایلن و مزیتیلن مورد بررسی قرار گرفت. به منظور اینکه نتایج بدست آمده با هریک از حلال‌ها قابل مقایسه باشد، حجم‌های مختلفی از حلال‌های فوق به علت تفاوت در حلالیت آنها در آب انتخاب گردید. بنابراین از حلال‌های تولوئن، هگزان، هگزانول، پنتا دکان، زایلن و مزیتیلن به ترتیب ۲۳۰، ۲۹۰، ۳۲۰، ۲۰۵، ۱۹۰ و ۱۸۵ میکرو لیتر بر روی قرص اضافه و بعد از عمل استخراج ۳ ± ۱۶۵ میکرو لیتر فاز آلی جمع شد. نتایج حاصله در شکل ۷ بیانگر راندمان بالای استخراج با حلال هگزان نسبت به سایر حلال‌ها می‌باشد. بهینه سازی حجم حلال استخراج کننده می‌تواند حجم فاز آلی جمع شده در بالای لوله آزمایش، فاکتور تغلیظ و در نهایت راندمان استخراج را تحت تاثیر قرار دهد. به منظور ارزیابی این پارامتر حجم‌های مختلفی از حلال استخراج کننده (هگزان) بر روی قرص اضافه و برای انجام فرایند استخراج به کار گرفته شد. در مورد حجم‌های کمتر از ۲۹۰ میکرو لیتر حجم فاز جمع شده کمتر از ۱۶۵ میکرو لیتر بود، و از آنجایی که جهت آنالیز هر عنصر با سیستم میکروتزریق به شعله، ۸۰ میکرو لیتر از فاز جمع شده نیاز است، بنابراین آنالیز همزمان دو عنصر میسر نخواهد شد. همچنین افزایش حجم حلال استخراج کننده از ۲۹۰ تا ۴۰۰ میکرو لیتر، حجم فاز جمع شده را از ۱۶۵ تا ۲۵۰ میکرو لیتر افزایش داد و باعث کاهش فاکتور تغلیظ شد. بنابراین بیشترین مقدار جذب برای حجم ۲۹۰ میکرو لیتر از حلال استخراج کننده هگزان مشاهده گردید ($\mu \pm 3 \times 10^{-5}$) و این حجم به عنوان حجم بهینه برای ادامه کار پژوهشی انتخاب گردید.



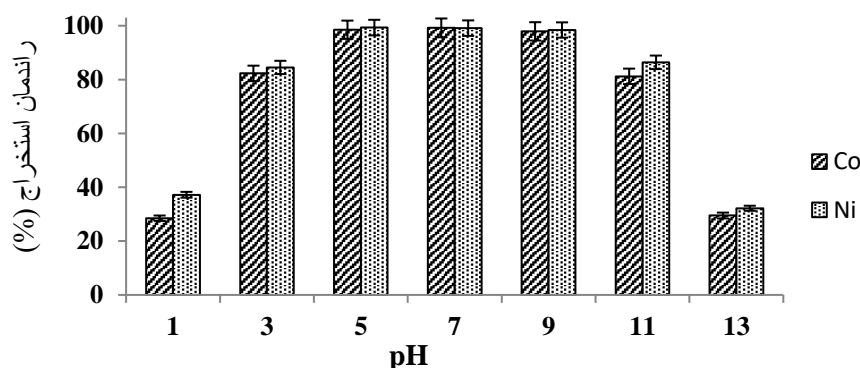
شکل ۷- بررسی نوع حلال استخراجی بر میزان کارایی روش پیشنهادی، شرایط استخراج مانند شکل ۶ می‌باشد با این تفاوت که غلظت SDDTC $4/5 \text{ mmol L}^{-1}$ می‌باشد.

۳-۱-۶- بررسی تأثیر قدرت یونی محلول آبی

برای بررسی اثر افزایش نمک بر روی کارایی استخراج، مقادیر مختلفی از سدیم کلرید (۰، ۲/۵، ۵، ۷/۵، ۱۰ و ۱۲/۵ درصد وزنی - حجمی) به نمونه آبی حاوی کاتیون‌های نیکل و کبالت اضافه شد. گفتنی است حجم حلال استخراج کننده جمع شده در قدرت‌های یونی مختلف نمونه آبی تفاوت چندانی نکرد. نتایج بدست آمده نشان دادند که نمک تأثیری بر میزان استخراج ندارد.

۳-۱-۷- بررسی تأثیر pH محلول آبی

pH نمونه آبی تعیین کننده فرم شیمیایی کبالت، نیکل و گروه‌های عاملی سدیم دی اتیل‌دی تیوکاربامات است. بنابراین یکی از پارامترهای مهم و تأثیر گذار در میزان استخراج pH محلول آزمایشی می‌باشد. جهت بررسی تأثیر این پارامتر کارایی استخراج کاتیونها در pH های مختلفی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از این بررسی در شکل ۸ آورده شده اند. نتایج نشان می‌دهند که راندمان استخراج تا pH برابر ۵ افزایش یافته و تا ۹ ثابت مانده و سپس احتمالاً به دلیل هیدرولیز کاتیونها در محیط قلیایی ($K_{SP} \text{Co(OH)}_2: 3 \times 10^{-16}$, $\text{Ni(OH)}_2: 2 \times 10^{-16}$) کاهش می‌یابد. از آنجایی که pH محلولهای استاندارد و حقیقی در محدوده ۵-۹ می‌باشد، بنابراین نیازی به تنظیم pH محلول در این کار پژوهشی وجود ندارد.



شکل ۸- بررسی میزان pH محلول آزمایشی بر کارایی استخراج، شرایط استخراج مانند شکل ۷ می‌باشد، با این تفاوت که حلال استخراجی هگزان به حجم ۲۹۰ میکرولیتر می‌باشد.

۴-۱- تأثیر یون‌های مزاحم

اثر یون‌های مشترک موجود در نمونه‌های واقعی بر استخراج Co (II) و Ni (II) مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش‌ها، ۲۵ میلی لیتر محلول آبی حاوی ۱ میکروگرم بر لیتر از هر آنالیت و غلظت‌های مختلف از یون‌های مزاحم توسط روش استخراج پیشنهادی آزمایش گردیدند. نسبتی از یک گونه مشخص، به عنوان عامل مزاحم در نظر گرفته می‌شود که منجر به اختلاف ۵٪ در جذب شود. حد قابل تحمل مزاحمتها نسبت به آنالیتها برای گونه‌های مختلف به شرح زیر بدست آمد: Ca^{2+} : ۵۰۰، Hg^{2+} : ۲۰۰، Fe^{3+} : ۷۰۰، Mg^{2+} : ۸۰۰، Zn^{2+} : ۱۰۰۰، Al^{3+} : ۲۰۰۰، K^+ : ۱۷۵۰ و CO_3^{2-} : ۱۲۰۰.

جدول ۲: مشخصات تجزیه‌ای روش میکرو استخراج مایع-مایع بر پایه قرص تهیه شده برای آنالیز کاتیون‌های Ni و Co.

آنالیت	محدوده خطی ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ضریب همبستگی	حد تشخیص ($\mu\text{g L}^{-1}$)	انحراف استاندارد نسبی		راندمان استخراج \pm انحراف استاندارد	فاکتور تغلیظ \pm انحراف استاندارد
				در یک روز (n=6, C= 1 $\mu\text{g L}^{-1}$)	در چندین روز (n=6, C= 1 $\mu\text{g L}^{-1}$)		
Co(II)	۰/۱-۱۵	۰/۹۹۷	۰/۰۳	۳/۲	۴/۴	۹۸ \pm ۳	۱۴۸ \pm ۵
Ni(II)	۰/۳-۱۸	۰/۹۹۸	۰/۱۲	۲/۸	۳/۵	۱۰۰ \pm ۳	۱۵۲ \pm ۴

۴-۲- بررسی مشخصات تجزیه‌ای روش

تحت شرایط بهینه ویژگی‌های کمی روش از قبیل محدوده خطی (LR)، ضریب همبستگی (r^2) و حد تشخیص (LOD) آنالیتها مورد ارزیابی قرار گرفته و نتایج بدست آمده در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. جهت محاسبه حد تشخیصها، از رابطه $3S_b/m$ استفاده شد (که در آن S_b انحراف استاندارد بلانک و m شیب منحنی کالیبراسیون می باشد) و مقادیر $0.03 \mu\text{g mL}^{-1}$ و 0.12 به ترتیب برای کبالت و نیکل بدست آمدند. برای بررسی تکرارپذیری روش در یک روز و روزهای متوالی، فرایند استخراج به مدت شش بار در یک روز و شش بار در روزهای متوالی تحت شرایط بهینه بر روی نمونه‌های آزمایشی حاوی ۱ میکروگرم بر لیتر از آنالیتها انجام گرفت. جهت بررسی راندمان استخراج و فاکتور تغلیظ از روش مقایسه جذب‌های حاصل از تزریق مستقیم محلول استاندارد حاوی ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر از آنالیتها با جذب‌های بدست آمده از محلول آزمایشی حاوی ۱ میکروگرم بر لیتر از آنالیتها پس از اجرای روش پیشنهادی استفاده شد.

۴-۳- اندازه گیری کبالت و نیکل در نمونه های حقیقی

کارایی روش پیشنهادی در اندازه گیری کبالت و نیکل با آنالیز نمونه های حقیقی شامل آبهای سطحی و آب رودخانه مهران رود تبریز مورد ارزیابی قرار گرفت. برای بررسی اثر ماتریکس در نمونه های حقیقی ۲۵ میلی لیتر از نمونه های حقیقی با غلظت های ۲ و ۶ میکروگرم بر لیتر از هر کدام از کاتیون‌های کبالت و نیکل اسپایک شده و سپس با روش مذکور و تحت شرایط بهینه استخراج شدند. در نهایت ۸۰ میکرولیتر از فاز آلی روئین به شعله تزریق و میزان جذب ها یادداشت گردید و غلظت‌های مربوطه محاسبه گردید. نتایج بدست آمده در جدول ۳ آورده شده است. در نهایت با مقایسه میزان جذب های بدست آمده در هر یک از نمونه های حقیقی با مقادیر متناسب در آب مقطر، اثر ماتریکس مورد بررسی قرار گرفت. قابل ذکر است که کاتیون کبالت در نمونه‌های آب سطح (۱) و آب رودخانه به ترتیب به میزان 0.23 و 0.31 میکروگرم بر لیتر اندازه‌گیری شد. کاتیون نیکل در نمونه‌های آب سطح (۱) و (۲) به ترتیب به میزان 0.38 و 0.43 میکروگرم بر لیتر اندازه‌گیری شد.

جدول ۳: نتایج مربوط به بررسی اثر ماتریکس برای کاتیون‌های انتخابی و غلظت‌های اندازه‌گیری شده.

آنالیت	غلظت اسپایک شده ($\mu\text{g L}^{-1}$)	آب سطحی (۱)		آب سطحی (۲)		آب مهران رود	
		غلظت بدست آمده \pm انحراف استاندارد	راندمان استخراج \pm انحراف استاندارد	غلظت بدست آمده \pm انحراف استاندارد	راندمان استخراج \pm انحراف استاندارد	غلظت بدست آمده \pm انحراف استاندارد	راندمان استخراج \pm انحراف استاندارد
Co	۰	۰/۲۳	-	-	-	۰/۳۱	-
	۲/۰	۲/۱ \pm ۰/۰۸	۹۳/۴ \pm ۳/۶	۱/۸ \pm ۰/۰۶	۹۱/۵ \pm ۳/۰	۲/۱ \pm ۰/۰۸	۸۹/۹ \pm ۳/۴
	۶/۰	۵/۸ \pm ۰/۲۱	۹۲/۳ \pm ۳/۳	۵/۷ \pm ۰/۱۹	۹۴/۴ \pm ۳/۱	۵/۹ \pm ۰/۲۲	۹۲/۶ \pm ۳/۵
Ni	۰	۰/۳۸	-	۰/۴۳	-	-	-
	۲/۰	۲/۳ \pm ۰/۰۷	۹۴/۶ \pm ۲/۹	۲/۳ \pm ۰/۰۷	۹۲/۹ \pm ۲/۸	۱/۸ \pm ۰/۰۶	۹۰/۱ \pm ۳/۰
	۶/۰	۵/۸ \pm ۰/۱۷	۹۶/۸ \pm ۲/۸	۵/۶ \pm ۰/۱۶	۹۳/۴ \pm ۲/۷	۵/۹ \pm ۰/۱۸	۹۳/۳ \pm ۲/۸

۵- نتیجه گیری

در این مطالعه یک روش تجزیه‌ای جدیدی با استفاده از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر اساس قرص ساخته شده در آزمایشگاه، در یک لوله باریک همراه با جذب اتمی شعله‌ای، جهت استخراج، پیش تغلیظ و شناسایی کبالت و نیکل در نمونه‌های آبی در حد $\mu\text{g L}^{-1}$ پیشنهاد شده است. در روش پیشنهادی، از یک حلال آلی با حجم کمتر (در حد میکرولیتر) به عنوان حلال استخراجی و در غیاب حلال پخش کننده استفاده گردید. همچنین از آن جایی که روش پیشنهادی در یک لوله باریک انجام گرفت، جهت جمع کردن حلال استخراجی نیازی به سانتیفیوژ نمی‌باشد. روش مذکور سریع، دقیق، موثر و حساس می‌باشد. روش پیشنهادی به طور موفقیت آمیزی جهت شناسایی کاتیونهای انتخابی در نمونه‌های حقیقی آبی استفاده گردید. نتایج پژوهشی بدست آمده نشان دادند که روش استخراجی پیشنهادی به خاطر مزایایی همچون مصرف کم حلال آلی، سادگی، کم هزینه، سریع، کارایی بالا، حد تشخیصهای پایین و دوستدار محیط زیست، می‌تواند به عنوان روشی قابل توجه و ارزشمند جهت استخراج فلزات سنگین مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از دفتر امور پژوهشی دانشگاه تبریز برای حمایت مالی تحقیقات تشکر می‌کنند.

۶- مراجع

- [1] S. Pedersen-Bjergaard, K.E. Rasmussen and T.G. Halvorsen, *Journal of Chromatography A*, **902** (2000) 91.
- [2] M. Rezaee, Y. Assadi, M.R. Milani Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi and S. Berijani, *Journal of Chromatography A*, **1116** (2006) 1.
- [۳] خراسانی، راضیه؛ دیندارلو، کاووس؛ رحمانیان، امید؛ گودرزی، بابک؛ حیدری، محسن، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۴۴ (۱۳۹۶) ص ۱۷۱.
- [4] W.C. Tsai and S.D. Huang, *Journal of Chromatography A*, **1216** (2009) 5171.
- [5] S. M. Sorouraddin and S. Nouri, *Analytical Methods*, **8** (2016) 1396.
- [6] Dj. Djozan, M. A. Farajzadeh, S. M. Sorouraddina and T. Baheri, *Journal of Chromatography A*, **1248** (2012) 24.
- [7] T.Y. Chou, S.L. Lin and M.R. Fuh, *Talanta*, **80** (2009) 493.
- [۸] علیمرادی، محمد؛ قریب، مرضیه؛ حسینی، سید محمد؛ حیدری، روح اله، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۴۳ (۱۳۹۶) ص ۱۷۱.
- [9] S.S. Caldas, F.P. Costa and E.G. Primel, *Analytica Chimica Acta*, **665** (2010) 55.
- [۱۰] حسن پور، فروزان؛ فولادگر، مسعود؛ طایی، معصومه؛ مظفری، المیرا، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۴۰ (۱۳۹۵) ص ۶۳.
- [11] K. J. Huang, H. Wang, M. Ma, M. L. Sha and H. Sh. Zhang, *Journal of Chromatography A*, **1103** (2006) 193.
- [12] K. J. Huang, Ch. X. Jin, Sh. L. Song, C. Y. Wei, Y. Ming and L. J. Li, *Journal of Chromatography B*, **879** (2011) 579.
- [13] M. Hashemi, P. Zohrabi and M. Torkejokar, *Separation and Purification Technology*, **176** (2017) 126.
- [14] R. Suárez, B. Horstkotte and V. Cerdà, *Talanta*, **130** (2014) 555.
- [15] M. Gharehbaghi, F. Shemirani and M. D. Farahani, *Journal of Hazardous Materials*, **165** (2009) 1049.
- [16] S. M. Sorouraddin, *Journal of Iranian Chemical Society*, **13** (2016) 2219.
- [17] M. A. Farajzadeh and M. R. Afshar Mogaddam, *Analytica Chimica Acta*, **728** (2012) 31.
- [18] M.A. Farajzadeh, P. Khorram and A. Pazhohan, *Journal of Chromatography B*, **1017-1018** (2016) 62.
- [19] M. A. Farajzadeh, P. Khorram and H. Ghorbanpour, *Journal of Chromatography B*, **983-984** (2015) 55.
- [20] A. El-Beqqali, L. I. Andersson, A. D. Jeppsson and M. Abdel-Rehim, *Journal of Chromatography B*, **1063** (2017) 130.
- [21] M. A. Farajzadeh, M. Bamorowat and M. R. Afshar Mogaddam, *Talanta*, **160** (2016) 211.
- [22] A. Shishov, I. Sviridov, I. Timofeeva, N. Chibisova, L. Moskvina and A. Bulatov, *Journal of Molecular Liquids*, **247** (2017) 246.

- [23] M. T. Naseri, P. Hemmatkhah, M. R. Milani Hosseini and Y. Assadi, *Analytica Chimica Acta*, **610** (2008) 135.
- [24] S. Jafarvand and F. Shemirani, *Microchim Acta* **173** (2011) 353.
- [25] A. H. Ali and J. D. Winefordner, *Analytica Chimica Acta*, **264** (1992) 327.
- [26] E. Yilmaz and M. Soylak, *Talanta*, 160 (2016) 680.
- [27] A. N. Anthemidis, C. Mitani, P. Balkatzopoulou and P. D. Tzanavaras, *Analytica Chimica Acta* **733** (2012) 34.
- [28] S. M. Sorouraddin, M. A. Farajzadeh, A. Hassanyani and M. R. Afshar Mogaddam, *RSC Advances* **6** (2016)108603.

