

پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مقادیرهای بسیار کم جیوه در نمونه‌های حقیقی

محمد حجتی*⁺

گروه شیمی کاربردی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش روشی کارا، با تکرارپذیری خوب، سریع، ساده، بسیار ارزان و به نسبت سازگار با محیط زیست برای پیش تغلیظ مقادیرهای جیوه در حد نانو گرم بر لیتر در نمونه‌های حقیقی کنسرو ماهی و آب طبیعی به کار رفت. در این روش محلولی از دی تیزون (عامل کمپلکس دهنده) به نمونه آبی دارای جیوه افزوده و یک میلی لیتر اتانول دارای صد میکرولیتر آندکانول نرمال به سرعت به محلول آبی تزریق شد. با این عمل کمپلکس جیوه با دی تیزون تشکیل و به درون آندکانول استخراج شد و پس از سانتریفیوژ و سرد کردن محلول، آندکانول منجمد و جدا شد و به وسیله روش نشر اتمی به کمک پلاسمای جفت شده القایی، مقدار جیوه اندازه‌گیری شد. بررسی تأثیر متغیرهای مؤثر (حجم حلال پخش کننده و استخراجی، حجم محلول، pH غلظت لیگانند) برای رسیدن به شرایط بهینه با کمک آنالیز واریانس و طراحی هم‌نهاد مرکزی انجام شد که در آن مصرف مواد شیمیایی و حلال‌های سمی و گران قیمت کمینه شد. در شرایط بهینه، حد تشخیص این روش ۱۰ نانو گرم بر لیتر و تکرارپذیری آن ۴٪ با عامل پیش تغلیظ ۱۶۸ است. نداشتن اثر حافظه، یکی از مهم‌ترین برتری‌های این روش در مقایسه با روش‌های مبتنی بر فاز جامد به‌شمار می‌رود. این روش به طور موفقیت آمیزی برای تعیین جیوه ۴ نمونه آبی و یک نمونه کنسرو ماهی به کار رفت.

واژه‌های کلیدی: پیش تغلیظ؛ تعیین جیوه؛ نمونه‌های حقیقی؛ نشر اتمی؛ پلاسمای جفت شده القایی؛ نانو گرم بر لیتر، جیوه؛ ریز استخراج مایع - مایع بر مبنای جامدسازی قطره شناور؛ تن ماهی.

KEYWORDS: Preconcentration; Mercury determination; Real samples; Atomic emission; Inductively coupled plasma; ppb; Hg; Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating drop; Tuna.

مقدمه

این برتری را به سامانه می‌بخشد که با توجه به نقطه ذوب آن جمع‌آوری فاز استخراجی بعد از سانتریفیوژ با دقت بالاتری صورت می‌پذیرد. روش کار در این روش، به همان صورت میکرواستخراج مایع - مایع پخش‌شده است با این تفاوت که پس از سانتریفیوژ کردن لوله فالدکون را داخل فریزر قرار داده پس از مدت کوتاهی حلال آندکانول

در روش ریز استخراج مایع مایع پخش‌شده بر مبنای جامدسازی قطره شناور (DLLME-SFD)^(۱) از یک حلال استخراجی با دمای ذوب در محدوده دمای محیط استفاده می‌شود. حلال استخراجی با حجم میکرو دارای نقطه ذوب پایین بوده و پس از سانتریفیوژ کردن و سرد کردن آن جمع‌آوری می‌شود. استفاده از آندکانول نرمال

⁺E-mail: m_hojjati@azad.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

(۱) Dispersive Liquid Liquid Microextraction based on solidification of Floating Drop

لیگاند به فلز، دمای محلول) ابتدا توسط طراحی اولیه غربالگری شد و متغیرهای باقیمانده توسط استراتژی رویه پاسخ برای پیدا کردن یک مدل مؤثر مورد ارزیابی قرار گرفت. از بین روش‌های موجود روش طراحی هم‌نهاده مرکزی (CCD)^(۱) به دلیل دقت بالا و تعداد کم آزمایش‌ها استفاده شد. همچنین به کمک نرم افزار SPSS و Sigmaplot و نیز Expert Design 7 مدل‌های آماری مسئله مورد نظر (۶ متغیر مستقل و ۵ سطح)، محاسبه و آنالیز آماری نتیجه‌ها، با استفاده از میزان R^2 و تست F بررسی شد.

بخش تجربی

تمام مواد شیمیایی به کار برده شده دارای خلوص تجزیه‌ای بودند. محلول پایه جیوه با حل کردن مستقیم مقدار مناسب از جیوه (II) نیترات از شرکت مرک، در آب دوبار تقطیر تهیه شد. محلول‌های استاندارد با رقیق‌سازی محلول‌های پایه در آب دوبار تقطیر به صورت مخلوط تهیه شد. معرف دی‌تیزون^(۲) (H_2Dz) از شرکت مرک به عنوان عامل شلاته کننده به کار برده شد. محلول این معرف با حل کردن مقدار مناسب در حلال متانول تهیه شد. برای شویش نمونه به داخل پلاسما از پمپ دستگاه ICP-AES استفاده شد. pH محلول‌ها با استفاده از یک متر pH Metrohm مدل ۶۳۲ مجهز به الکتروود شیشه - کالومل اندازه‌گیری شد. برای همزدن محلول از یک گرمکن - همزن مغناطیسی هایدولف (Heidolph MR 3001 K, Germany) استفاده شد. مقدار جیوه در طول موج ۲۵۳٫۶۵۲ nm اندازه‌گیری شد.

محلول‌های استخراجی و استاندارد دارای یون جیوه در pH = ۲٫۵ در یک لوله سانتریفوژ درب‌دار در حضور لیگاند دی تیزون با یک میلی‌لیتر اتانول دارای ۱۰۰ میکرولیتر آند کانول نرمال به وسیله یک سرنگ ۵۰۰ میکرولیتری به حالت ابری درآمد. این مخلوط به مدت دو دقیقه در سرعت چرخش ۲۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شد تا قطرات ریز آندکانول در سطح محلول جمع‌آوری شود. سپس لوله در داخل فریزر با دمای $-10^{\circ}C$ قرار داده شد. پس از مدت کمتر از ۵ دقیقه آندکانول که به صورت جامد در روی محلول شناور شده بود برداشته شده و پس از این‌که در دمای محیط به حالت مایع درآمد، با پروپانول به حجم ۳۰۰ میکرولیتر رسانده شد و توسط ICP-AES آنالیز شد.

که در سطح محلول قرار دارد منجمد شده و به راحتی برداشته می‌شود. (حجتی، خلیلی زنجانی و همکاران [۱،۲]) معمولی‌ترین شکل‌های رایج جیوه عبارتند از جیوه عنصری، جیوه معدنی (کاتیون جیوه) و متیل جیوه. غلظت مجاز جیوه در آب نوشیدنی طبق استاندارد محیط زیست آمریکا (EPA) و سازمان جهانی بهداشت (WHO) یک میلی‌گرم در مترمکعب (۱ ppb) و در هوا ۰٫۱ میلی‌گرم در مترمکعب می‌باشد. کلمن^(۱) و همکاران [۳]. حتی جیوه موجود در سوخت‌های فسیلی پس از ورود به هوا در مجاورت عواملی مانند گرد و غبار و رطوبت به کاتیون جیوه تبدیل شده و ضمن تخریب محیط زیست وارد آب‌های سطحی، زیرزمینی و آب نوشیدنی می‌شود. (کلمن^(۲) و همکاران، براون^(۳) و همکاران [۳،۴]) بنابراین وجود جیوه در شیر و لبنیات و عسل و حتی در شیر مادر (به دلیل وجود آمالگام در دندان‌های پر شده و یا مصرف ماهی) دور از ذهن نیست. روشن است که اندازه‌گیری چنین غلظتی از جیوه نیازمند استفاده از روش‌های پیش‌تغلیظ کارا و تکرارپذیر است. (کارگشا و همکاران [۵])

روش اسپکترومتری نشر اتمی با پلاسما جفت شده‌ی القایی (ICP-AES) یک روش مؤثر در اندازه‌گیری مقدار جیوه است. به طوری که در مقدارهای نانوگرم بر لیتر تکرارپذیر این روش از روش‌های الکتروشیمیایی و اسپکتروسکوپی جذب اتمی بخار سرد (CVAAS) بیش‌تر است. (بواتورتورا^(۴) و همکاران، مرمت^(۵) و همکاران [۶،۷]) به علت غلظت کم فلزهای سنگین در آب‌های طبیعی و پیچیده بودن بافت‌های آن‌ها، آنالیز مستقیم این عناصر در آن‌ها با استفاده از ICP-AES امکان‌پذیر نمی‌باشد. پیش‌تغلیظ DLLME-SFD یک روش جدید، مناسب و مؤثر برای بهبود حد تشخیص روش ICP-AES است. هم‌چنین با استفاده از این روش از پیچیدگی بافت نمونه کاسته می‌شود. برای رسیدن به نتیجه‌های با دقت و صحت بالا و خروجی تجزیه‌ای^(۶) بالا، لازم است تا متغیرهای مؤثر بر سامانه پیش‌تغلیظ DLLME-SFD بهینه شوند. در این پژوهش آندکانول به عنوان حلال استخراجی استفاده شد. به علت این‌که استفاده از این روش نیازمند بررسی عامل‌های مؤثر بر استخراج می‌باشد در پژوهش حاضر عامل‌های مؤثر (حجم حلال استخراجی، حجم حلال پخش‌کننده، pH، حجم نمونه، زمان تشکیل کمپلکس، زمان سانتریفوژ، غلظت نمک، نوع حلال پخش‌کننده، نسبت غلظت

(۱) Clement R.E. et al.

(۲) Clement R.E. et al.

(۳) Braun H. et al.

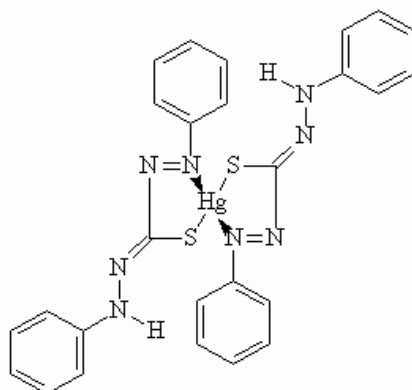
(۴) Boaventura G.R. et al.

(۵) Mermet M. et al.

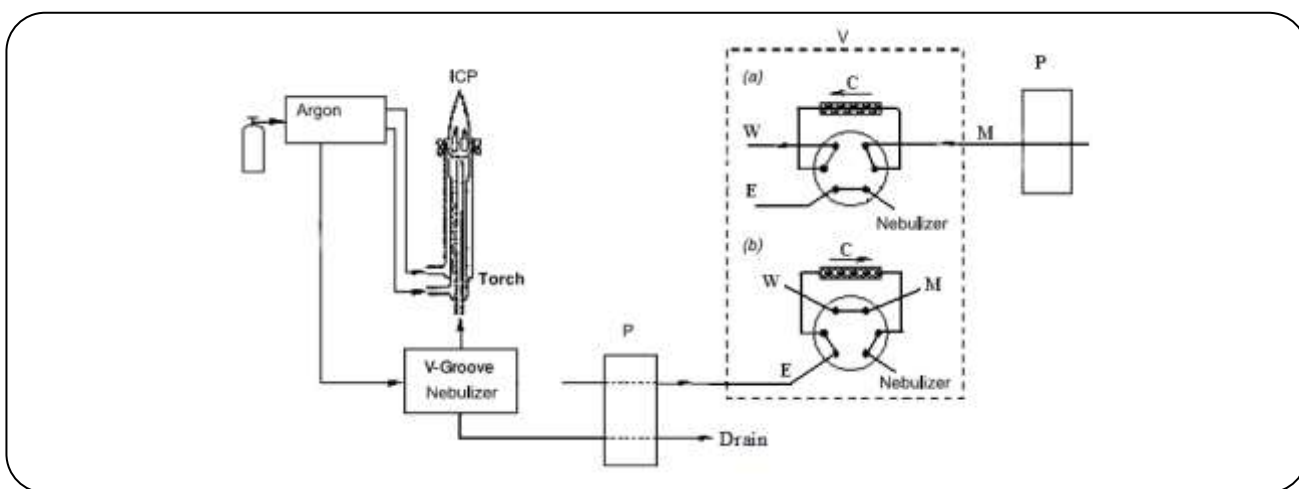
(۶) Analytical Throughput

(۷) Central Composite Design

(۸) Dithizone



شکل ۱- کمپلکس بین دی‌تیزون و جیوه (Hg^{2+}). در اینجا اتصال از طریق پل گوگردی، افزون بر پل نیتروژنی انجام شده است سرتوآ و همکاران [۷].



شکل ۲- نمودار شمایی از سامانه شیر و حلقه مورد استفاده در این کار؛ M، حلال استخراجی رقیق شده با پروپانول؛ E، شوینده؛ W، سباب؛ P پمپ پرستالتیک؛ C، لوب؛ V، شیر شش راه-دو موقعیت [(a) موقعیت بار گذاری؛ (b) موقعیت تزریق]

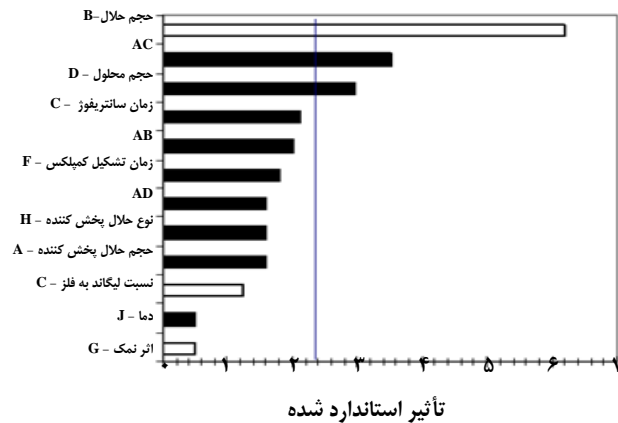
وارد پلاسما شد تا خط زمینه ثابتی که نتیجه نشر مربوط به حلال است، به دست آید. در این حالت با قرار دادن شیر در موقعیت تزریق، مسیر عبور محلول شویش به درون لوب تغییر داده شد و فاز غنی از یون‌های فلزی تغلیظ شده شسته و وارد پلاسما شد. پس از شسته شدن کامل فاز داخل لوب و ثابت شدن سیگنال زمینه، شیر در موقعیت بارگذاری قرار گرفت و دوباره فاز استخراجی تزریق و پاسخ دستگاه خاموش شد. در شکل ۳ چگونگی محاسبه شدت سیگنال به صورت شمایی نشان داده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

برای به‌دست آوردن شرایط بهینه DLLME-SFD برای استخراج یون جیوه از نمونه‌های آبی طراحی فاکتوریال ناقص

شکل ۱ کمپلکس بین دی‌تیزون و کاتیون جیوه را نشان می‌دهد. حجم حلال استخراجی متغیر و بین ۷۰-۱۸۰ میکرولیتر بود. مطابق شکل ۲ پلاسما روشن شد و در حالی که شیر شش راه در موقعیت بارگذاری قرار داشت اجازه داده شد تا حلال شوینده (پروپانول/اسید نیتریک ۰/۵ مولار به نسبت ۷۵/۲۵ حجمی-حجمی) وارد مسیر منتهی به پلاسما شود. در این حالت با چرخاندن شیر به حالت تزریق، هوای موجود در ستون به دقت خالی شد. زیرا هوای موجود در ستون باعث ایجاد پیک‌های کاذب و کاهش تکرارپذیری در روش می‌شد.

بی‌درنگ پس از پر شدن ستون از حلال، شیر دوباره به موقعیت بارگذاری برگردانده شد و توسط سرنگ ۵۰۰ میکرولیتر مقدار ۳۰۰ میکرولیتر حلال استخراجی آندکانول که با پروپانول رقیق شده به لوب تزریق شد. پس از چند ثانیه محلول شویش بدون عبور از حلقه،

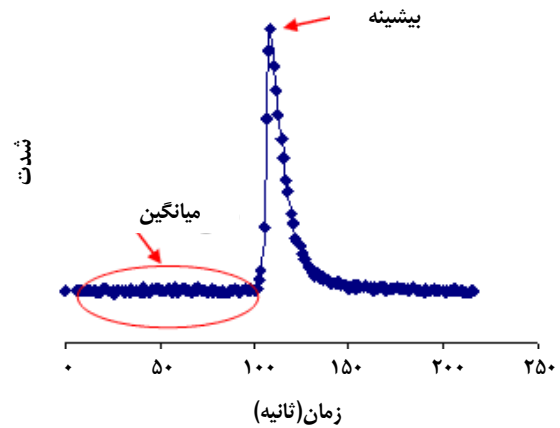


شکل ۴- متغیرهای مؤثر بر حجم فاز منجمدشونده در روش DLLME-SFD.

آزمایش‌های بعدی ثابت نگه داشته شد. نمودار پارتو مربوط به متغیرهای مؤثر (شکل ۴) مشخص کرد متغیر بسیار مؤثر در حجم فاز نهایی (فاز منجمد شونده) حجم حلال است که دارای اثر مثبت نیز می‌باشد. روشن است که هرچه حجم حلال استخراجی افزوده شده به محلول بیش‌تر باشد حجم فاز منجمدشونده بیش‌تر خواهد شد. در این پژوهش مشخص شد که برهمکنش بین متغیر حجم حلال پخش کننده و نسبت لیگاند به فلز دارای اثر منفی و معنی‌دار بر حجم فاز جمع‌آوری شده می‌باشد.

عامل مؤثر دیگر بر حجم فاز آلی جمع‌آوری شده در روش DLLME-SFD حجم محلول نمونه است. هر چه حجم محلول بیش‌تر باشد مقدار بیش‌تری از حلال در آن حل شده و از میزان حجم حلال جمع‌آوری شده کاسته می‌شود. حجم محلول به‌عنوان یک عامل معنی‌دار بر حجم فاز منجمد شونده شناخته شد. متغیرهای دیگر در این آزمایش تأثیر معنی‌داری بر حجم حلال باقیمانده در فاز روشن‌شده (جمع شده در سطح) یا فاز منجمد شونده نداشتند. این متغیرها زمان سانتریفوژ، زمان تشکیل کمپلکس، حجم و نوع حلال پخش کننده، نسبت لیگاند به فلز، دما و درصد نمک هستند که همه تأثیر منفی ولی غیر معنی‌دار بر حجم فاز آلی دارند.

هم‌چنین با بررسی حجم فاز جمع‌آوری شده و میزان پاسخ به‌دست آمده در هر بار آزمایش در این ۱۶ آزمایش طراحی شده رابطه معنی‌داری بین حجم فاز جمع‌آوری شده و پاسخ به‌دست نیامد. به عبارت دیگر افزایش حجم حلال جمع‌آوری شده منجر به افزایش پاسخ نشد. از طرفی کاهش بیش از اندازه این حجم کاهش پاسخ را



شکل ۳- چگونگی محاسبه شدت سیگنال‌ها (شدت مساوی بیشینه منهای میانگین).

برای غربالگری متغیرها به‌کار رفت. بعد از انتخاب متغیرهای مؤثر برای تحقیق در مورد برهم‌کنش بین متغیرها، طراحی هم‌نهاده مرکزی (CCD)^(۱) به‌کار رفت و معادله رویه پاسخ استخراج شد. ماتریس طراحی آزمایش و آنالیز داده‌ها توسط بسته نرم‌افزار ExpertDesign 7 انجام شد.

در مورد نوع حلال پخش کننده چون مشخصه بارزی برای سطح پایین و بالا وجود ندارد و می‌تواند به‌عنوان یک متغیر از روش یک متغیر در یک زمان پهنه‌سازی شود در یک آزمایش که بدین منظور انجام گرفت از اتانول، متانول و استون و تترا هیدروفوران استفاده شد. شایان‌گفتن است که نتیجه‌ها به‌جز در مورد تترا هیدروفوران، در بقیه موارد تغییر معنی‌داری نداشت در مورد تترا هیدروفوران می‌توان به خوب حل نشدن آندکانول در حلال پخش کننده اشاره کرد. طراحی فاکتوریال دوسطحی برای تعیین اثرهای اصلی متغیرهای اشاره شده به‌کار رفت که منجر به طراحی ۱۶ آزمایش گردید. این آزمایش‌ها به‌صورت تصادفی برای حذف اثرهای خارجی و نوفه‌ای روی متغیرها انجام و نتیجه‌های آنالیز واریانس^(۲) برای تعیین اثرهای اصلی محاسبه شد. نتیجه‌های نرمال شده طراحی آزمایش در سطح معنی‌داری ۵ درصد تخمین زده شد و به‌وسیله نمودار پارتو استانداردسازی شد. اثرهای استاندارد با محاسبه t-استاندارد برای هر تأثیر ارزیابی شد.

بر اساس نتیجه‌ها طرح اولیه ۵ فاکتور بی‌تأثیر در پاسخ یعنی زمان تشکیل کمپلکس (۵ دقیقه)، زمان سانتریفوژ (۵ دقیقه)، نوع حلال پخش کننده (اتانول)، دمای استخراجی (دمای محیط $25 \pm 2^\circ\text{C}$) و درصد نمک (بدون افزایش نمک) در تمامی

(۱) Central Composite Design

(۲) ANOVA

جدول ۱- متغیرها و مقادیرهای مورد استفاده در طراحی CCD.

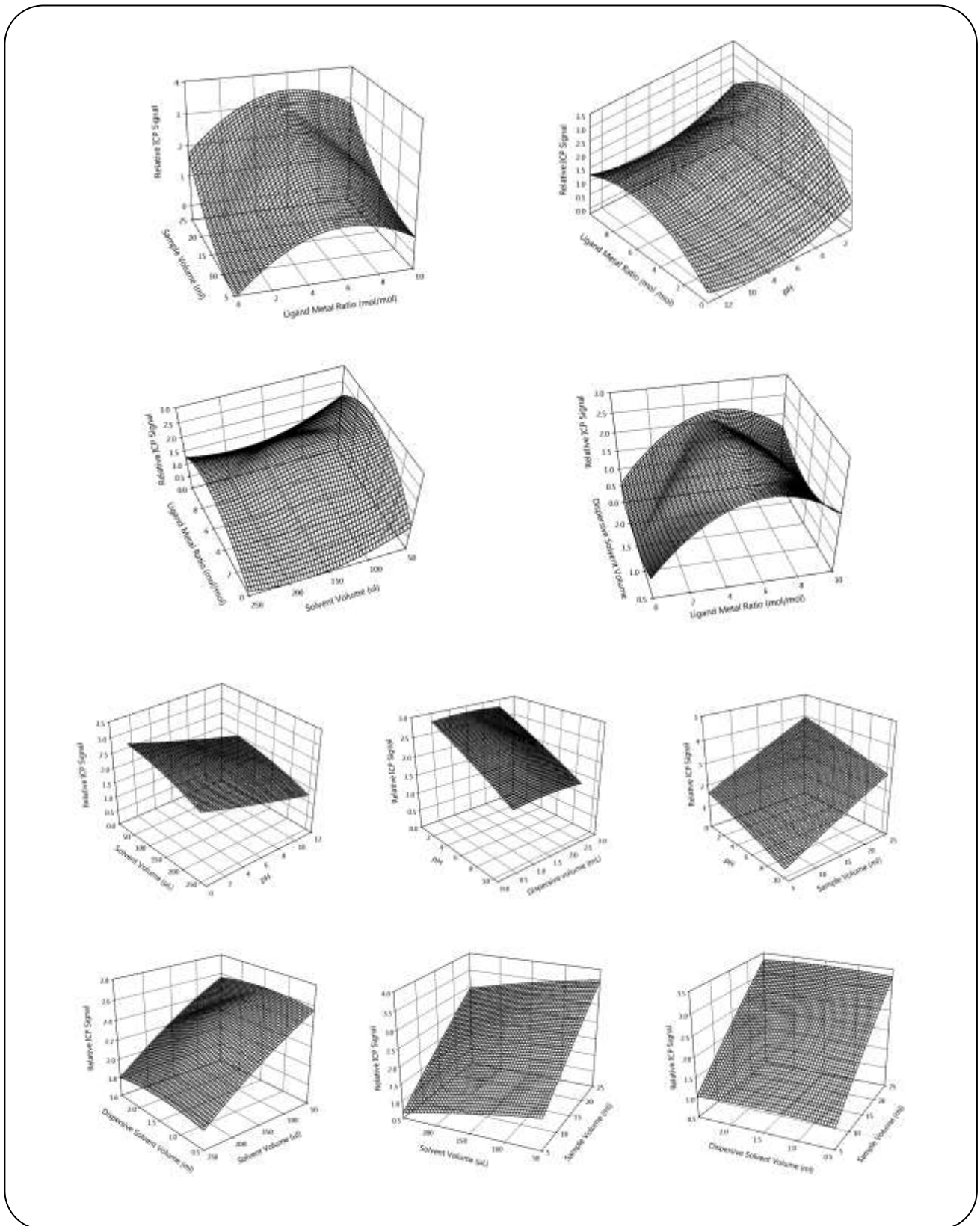
فاکتور	متغیرهای مستقل			سطوح متغیر کد شده				
	نام	واحد	نشانه	-۲	-۱	۰	+۱	+۲
A	نسبت لیگاند به فلز	mol/mol	L/M	۰	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰
B	pH	-	pH	۱	۴	۷	۱۰	۱۳
C	حجم نمونه	mL	SV	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵
D	حجم حلال پخش کننده	mL	VDS	۰/۵	۱	۱/۵	۲	۲/۵
E	حجم حلال استخراجی	μL	VES	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰

جدول ۲- معادله به‌دست آمده برای مدل به‌دست آمده با آنالیز واریانس از متغیرهای مستقل برای استخراج جیوه به‌وسیله لیگاند دی‌تیزون و آنالیز با دستگاه ICP-AES

فاکتور	معادله نهایی بر مبنای فاکتورهای کد شده	شدت سیگنال	معادله نهایی بر مبنای فاکتورهای واقعی
عرض از مبدا	۲,۳۵۷۰۵۱	۰,۱۶۳۸۷۵	=
A	۰,۰۶۶۶۹۸	۰,۶۱۳۹۵۵	* L/M
B	-۰,۳۰۳۲۴	۰,۰۸۲۹۷۴	* pH
C	۰,۵۹۹۸۴۴	۰,۱۷۸۰۱۵	* SV
D	۰,۰۰۴۳۷۹	-۰,۰۶۶۰۳۲	* VDS
E	-۰,۲۰۸۶۷	-۰,۰۱۰۳۸	* VES
AB	۰,۱۱۷۹۰۵	۰,۰۱۵۷۲۱	* L/M * pH
AC	-۰,۰۴۹۹۲	-۰,۰۰۳۹۹	* L/M * SV
AD	-۰,۰۰۶۰۸	-۰,۰۰۴۸۶	* L/M * VDS
AE	۰,۰۰۷۷۲۵	۰,۰۰۰۰۶۲	* L/M * VES
BC	-۰,۲۷۵۵۱	-۰,۰۱۸۳۷	* pH * SV
BD	-۰,۰۰۹۳۱	-۰,۰۰۶۲۱	* pH * VDS
BE	۰,۰۰۳۷۳۷	۰,۰۰۰۰۲۵	* pH * VES
CD	۰,۰۷۷۳۰۲	۰,۰۳۰۹۲۱	* SV * VDS
CE	۰,۰۴۹۸۱۹	۰,۰۰۰۱۹۹	* SV * VES
DE	۰,۰۲۱۸۰۷	۰,۰۰۰۸۷۲	* VDS * VES
A ²	-۰,۰۳۹۹۶۲	-۰,۰۰۶۳۹۴	* (L/M) ²
B ²	۰,۰۱۱۸۵۱	۰,۰۰۱۳۱۷	* (pH) ²
C ²	۰,۰۱۱۸۵۱	۰,۰۰۰۴۷۴	* (SV) ²
D ²	۰,۰۱۱۸۵۱	۰,۰۰۴۷۴۰۲	* (VDS) ²
E ²	۰,۰۱۱۸۵۱	۰,۰۰۰۰۰۵	* (VES) ²

سطوح فاکتورها (نسبت لیگاند به فلز، pH، حجم نمونه، حجم حلال پخش کننده و حجم حلال استخراجی) برای بهینه‌سازی با توجه به مرحله پیشین انتخاب شدند تأثیر ۵ متغیر مستقل A (L/M)، B (pH)، C (حجم محلول)، D (حجم حلال پخش کننده) و E (حجم حلال استخراج کننده) در پنج سطح روی سیگنال ICP (متغیر وابسته) به‌وسیله CCD مورد تحقیق قرار گرفت (جدول ۱). ۵۰ آزمایش از متغیرهای مستقل برای ۶ پارامتر طراحی شد.

در پی داشت. برای تنظیم محیط اسیدی از سولفوریک اسید ۲ مولار و محیط بازی از سود ۱ مولار استفاده شد. استفاده از هیدروکلریک اسید باعث ایجاد کمپلکس پایدار جیوه - کلرید شده و کمپلکس دی‌تیزون - جیوه (Hg(HDz)₂) به‌سختی و به میزان کم تشکیل می‌شود و بنابراین میزان کمتری جیوه استخراج می‌شود. برای به‌دست آوردن سطوح بهینه متغیرها از روش رویه پاسخ و رسم نمودار برای متغیر وابسته (پاسخ نرمال شده دستگاه) استفاده شد.



شکل ۵ - گرافهای سطحی رویه پاسخ نرمال شده دستگاه ICP-AES برای دو متغیر مستقل

جدول ۳- نتایج بدست آمده از آنالیز واریانس، طراحی CCD و رویه پاسخ برای پیشینه کردن پاسخ نرمال شده ICP-AES.

مقدار	متغیر	مقدار	متغیر
۲۰ mL	حجم محلول نمونه با غلظت ۱۰۰ µg/L	۱ mL	حجم حلال پخش کننده
		۱۰۰ µL	حجم حلال استخراج کننده (آندکانول)
۴,۶ mol/mol	نسبت لیگاند به فلز	۲/۶	pH محلول نمونه

جدول ۴- ارقام شایستگی روش DLLME-SFD-ICP-AES شامل، محدوده‌ی خطی بودن و ضریب همبستگی منحنی‌های کالیبراسیون رسم شده، حد تشخیص و تکرارپذیری روش.

یون فلزی	ضریب همبستگی	گستره‌ی خطی ۱ (µg/L)	گستره‌ی خطی ۲ (µg/L)	حد تشخیص (ng/L)	درصد انحراف استاندارد نسبی	فاکتور پیش تغلیظ
جیوه	۰,۹۹۹	۰,۵-۱۰۰	۵-۵۰	۱۰	۴	۱۶۸

در این پژوهش، آنالیز چندین نمونه آبی گوناگون با این روش انجام شد. آب‌های مورد استفاده شامل آب چاه، آب شهر تهران، آب دریای خزر (استان مازندران - مهرماه ۱۳۹۳)، آب معدنی بودند. نمونه‌های آب پس از جمع‌آوری و انتقال به ظروف پلی‌اتیلنی، بدون صاف کردن به بالن منتقل شده و با سولفوریک اسید ۲ مولار، pH آن‌ها در pH بهینه تنظیم شد.

آنالیز مقدار جیوه در ۰/۵ گرم کسرو ماهی تن (مربوط به گونه هور) بعد از خشک شدن در ۶۵ درجه سلسیوس و بعد از هضم اسیدی (مریجیک و همکاران^(۱)) [۸] و تولید محلول شفاف در حجم ۱۰۰ mL صورت گرفت و میانگین نتیجه‌ها پس از سه بار تکرار به دست آمد. شایان توضیح است که تمامی گونه‌های آلی و معدنی جیوه در این روش اندازه‌گیری می‌شوند.

برای اطمینان از صحت پاسخ، مقدار معینی از کاتیون فلزی به محلول‌های آبی افزوده شد و اندازه‌گیری‌ها دوباره تکرار شد. نتیجه‌ها در جدول ۶ نشان داده شده است. پس از انجام حداقل سه آزمایش، میزان بازیابی غلظت افزوده شده به‌عنوان معیاری از صحت نتیجه‌های به دست آمده از مرحله پیشین در تعیین غلظت یون فلزی در نمونه‌های حقیقی در نظر گرفته شد.

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های به‌دست آمده در این پژوهش نشان داد که می‌توان با استفاده از سامانه پیش تغلیظ در نظر گرفته شده، بدون ایجاد مزاحمت جدی، مقادارهای نانوگرم بر لیتر کاتیون جیوه را حتی در حضور سایر یون‌ها، در محیط‌های آبی اندازه‌گیری کرد.

گراف سطحی، رفتار دو متغیر مستقل را برای پیشینه کردن متغیر پاسخ نشان می‌دهد (شکل ۵) در هر گراف بقیه متغیرهای مستقل در سطح عاملی صفر ثابت نگه داشته شدند. که با توجه به آنالیزهای انجام گرفته توسط نرم‌افزار Expert Design 7 و نمودارهای رسم شده شرایط بهینه در طراحی CCD به‌صورت جدول ۳ به‌دست آمد. با استفاده از شرایط بهینه ارقام شایستگی روش (جدول ۴) به دست آمد. به دلیل تفاوت معنی دار در شیب منحنی برازش دو گستره خطی به دست آمد که با توجه به گستره خطی ۱ مقدار حد تشخیص ۱۰ نانوگرم بر لیتر به‌دست آمد.

برای بررسی مزاحمت یون‌های گوناگون بر میزان پیش تغلیظ و استخراج یون جیوه، کمپلکس یون جیوه در حضور غلظت‌های بالایی از یون‌های مزاحم ساخته شد و با آنالیز این محلول‌ها پس از عملیات DLLME-SFD-ICP-AES میزان مزاحمت یون‌ها بررسی شد. نتیجه‌های این بررسی در جدول ۵ آورده شده است.

هم‌زمان با بررسی مزاحمت کاتیون‌های یاد شده، مزاحمت آنیون‌هایی مانند: NO_3^- ، Cl^- و SO_4^{2-} نیز بررسی شد. نتیجه‌ها نشان دادند که این آنیون‌های مزاحمت شایان توجهی در فرایند تشکیل کمپلکس، استخراج و اندازه‌گیری یون جیوه ندارند. نتیجه‌های به‌دست آمده در این بخش نشان می‌دهد که می‌توان با استفاده از سامانه پیش تغلیظ یاد شده، بدون ایجاد مزاحمت جدی، مقادارهای ناچیز کاتیون جیوه را در حضور سایر یون‌ها، در محیط‌های آبی اندازه‌گیری کرد.

آنالیز نمونه‌های حقیقی و اعتبارسنجی روش

به منظور بررسی و اثبات کارایی روش پیش تغلیظ ارائه شده

(۱) Marijic V. F et al

جدول ۵ - بررسی اثر مزاحمت‌ها در استخراج و اندازه‌گیری جیوه با غلظت ۱۰۰ نانوگرم بر لیتر با فناوری DLLME-SFD-ICP-AES

مزامح	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Co ⁺²	Mn ⁺²	Ba ⁺²	Sr ⁺²	Zn ⁺²	Fe ⁺³	Ca ⁺²	Pb ⁺²
نسبت غلظت مزاحم به غلظت جیوه	۱۰۰۰۰	۱۰۰۰۰	۵۰۰	۱۰۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰۰	۵۰
درصد کارایی	۱۰۱	۱۰۲	۱۰۴	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۹	۱۰۹	۱۰۹	۱۰۹	۱۰۴	۱۰۱

مزامح	Ni ⁺²	Li ⁺	Al ⁺³	SO ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻²	I ⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Br ⁻	CO ₃ ⁻²	CH ₃ COO ⁻
نسبت غلظت مزاحم به غلظت جیوه	۵۰	۵۰	۵۰	۱۰۰۰	۵۰	۵۰۰	۵۰۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰
درصد کارایی	۱۰۰	۱۰۲	۹۷	۱۰۳	۱۰۱	۱۰۲	۱۰۰	۱۰۳	۹۸	۹۷	۱۰۱	۱۰۲	۱۰۴

جدول ۶ - نتیجه‌های اندازه‌گیری یون جیوه در نمونه‌های حقیقی.

نمونه	مقدار اندازه‌گیری شده	مقدار افزوده شده	مقدار دیده شده پس از افزایش	کارایی استخراج پس از افزودن جیوه
تن ماهی (نانو گرم در کیلوگرم وزن خشک)	۹٫۵ ng/L	۲۵٫۰ ng/L	۳۴ ± ۰٫۱	۹۸
آب چاه (µg/L)	۱۵٫۸۸ µg/L	۱ µg/L	۱۶٫۷۸ ± ۰٫۲	۹۰
آب شرب (ng/L)	۰٫۰ ng/L	۲۵٫۰ ng/L	۲۴٫۷۵ ± ۰٫۶	۹۹
آب معدنی (ng/L)	۰٫۰ ng/L	۲۵٫۰ ng/L	۲۲٫۲۵ ± ۰٫۸	*۸۹
آب دریا (µg/L)	۵٫۸۲ µg/L	۱ µg/L	۶٫۸ ± ۰٫۶	۹۸

* علت کارایی پایین وجود بنزوات در آب معدنی می‌باشد. در صورتی که زمان لازم از ۵ دقیقه به ۲۰ دقیقه افزایش یابد کارایی به ۹۹ درصد می‌رسد. وجود بنزوات با تشکیل ترکیب کم محلول با جیوه مانع تشکیل به موقع کمپلکس جیوه-دی تیزون می‌شود.

روش پیش تغلیظ پیوسته‌ی ارایه شده در این پژوهش، نسبت به سایر روش‌ها، روشی کارا، با تکرارپذیری خوب، سریع، ساده، بسیار ارزان و نسبتاً سازگار با محیط زیست بوده که در آن مصرف مواد شیمیایی و حلال‌های سمی و گران‌قیمت کمینه شده است. نداشتن اثر حافظه، یکی از مهم‌ترین برتری‌های این روش در مقایسه با روش‌های مبتنی بر فاز جامد به‌شمار می‌رود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۱۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۲/۴

در این کار یک سامانه DLLME-SFD-ICP-AES برای استخراج، پیش تغلیظ و اندازه‌گیری جیوه در نمونه‌های آبی توسعه داده شد. دستیابی به حد تشخیص‌های پایین، فاکتورهای تغلیظ بالا و کاهش زمان آنالیز، از اصلی‌ترین برتری‌های این روش است. روش پیشنهاد شده این توانایی را دارد که برای پیش تغلیظ سایر یون‌های فلزی از بافت‌های پیچیده‌ای چون نمونه‌های زیستی نیز مورد استفاده قرار گیرد. زیرا در این روش، حلال استخراجی در سطح محلول قرار می‌گیرد در حالی که در نمونه‌های زیستی ناخالصی‌های و پروتئین‌های مزاحم در پایین ظرف جمع می‌شوند.

مراجع

[۱] حجتی، محمد؛ توسعه روش‌های میکرواستخراج برای اندازه‌گیری آلاینده‌های زیست محیطی، رساله دکتری،

دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۸۸).

- [2] Khalili Zanjani M.R., Yamini Y., Shariati S., Jönsson J.Å., [A New Liquid-Phase Microextraction Method Based on Solidification of Floating Organic Drop](#), *Anal. Chim. Acta*, **585**: 286-293 (2007)
- [3] Clement R.E., Yang P.W., [Environmental Analysis](#), *Anal. Chem.*, **73**: 2761-2790 (2001).
- [4] Joensuu O.L., [Fossil Fuels as a Source of Mercury Pollution](#), *Science*, **172**: 1027-1028 (1971).
- [۵] کیخوائی، مسعود؛ رحمانی، ماشاءالله؛ مهرپور، مریم؛ اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری مقادیرهای بسیار ناچیز پالادیوم در نمونه‌های آبی با فناوری یک مرحله‌ای میکرواستخراج مایع - مایع پخش‌ی در سرنگ، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۳۵: ۸۷ تا ۹۷ (۱۳۹۵).
- [6] Boaventura G.R., Barbosa A.C., East G.A., [Multivessel System for Cold-Vapor Mercury Generation Determination of Mercury in Hair and Fish](#), *Biol. Trace Elem. Res.*, **60**: 153-161 (1997).
- [7] Mermet M., Otto M., Widmer H.M., Keller R. (Ed.), [Analytical Chemistry: A Modern Approach to Analytical Science](#), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 433-463 (2004).
- [7] Sertova N., Petkov I., Nunzi J.-M., [Photochromism of Mercury\(II\) Dithizonate in Solution](#), *J. Photochem Photobiol A Chem.*, **134**: 163-168 (2000).
- [8] Marijic V.F., Raspor B., [Metal Exposurassessment in Native Fsh, Mullus Barbatu L., from the Eastern Adriatic Sea](#), *Toxicol. Lett.*, **168**: 292-301 (2007).