

اندازه‌گیری مقدار جزیی سرب در نمونه‌های زیست محیطی و زیستی به روش میکرواستخراج با یک قطره مایع یونی و اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال

ژیلآ طلعت مهرآباد*⁺

بناب، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بناب، گروه شیمی

حسین شیخلوئی

مراغه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه، گروه شیمی

فرزاد ارجمندی‌راد

بناب، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بناب، گروه شیمی

چکیده: در این پژوهش امکان کاربرد مایع یونی ۱- بوتیل-۳- میتیل ایمیدازولیم هگزا فلورو فسفات ($[C_4MIM][PF_6]$) به عنوان یک حلال سبز (جایگزین حلال‌های آلی سمی و خطرناک) در پیش‌تعلیق و اندازه‌گیری مقدارهای جزیی سرب در نمونه‌های آبی زیست محیطی و زیستی به روش میکرواستخراج با یک قطره مایع یونی و اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال (SDME-ETAAS) بررسی و پارامترهای تجربی مربوط به کارایی روش میکرواستخراج با یک قطره مانند غلظت معرف شلاته کننده، pH، مدت زمان استخراج، حجم مایع یونی، سرعت هم زدن، قدرت یونی، دما و حجم محلول نمونه مطالعه و بهینه شدند. در شرایط بهینه (۸ میکرو لیتر حجم میکروقطره، ۶ دقیقه زمان استخراج، ۹۰۰ دور در دقیقه سرعت هم زدن و ۲ میلی لیتر حجم محلول نمونه) بازه‌ی خطی، حد تشخیص (سه برابر انحراف استاندارد شاهد) و تکرارپذیری (درصد انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ بار اندازه‌گیری) به ترتیب ۱۰۰۰-۲۰ میکروگرم بر لیتر، ۰٫۶۴ میکروگرم بر لیتر و ۳٫۸٪ بودند. همچنین روش برنامه ریزی شده به صورت درصد بازیابی مورد مطالعه قرار گرفت. ارزیابی کاربرد عملی روش پیشنهادی، با تجزیه نمونه‌های آبی زیست محیطی شامل آب تصفیه شده، آب شهری، آب رودخانه و نمونه‌های زیستی شامل بزاق دهان و موی انسان به طور موفقیت آمیز صورت گرفت. درصد بازیابی نمونه‌های آلوده شده در سطح غلظتی ۲۰۰ و ۳۰۰ نانوگرم بر لیتر سرب ۱۰۳٫۷-۹۴٫۶ درصد بود. سادگی، ارزانی، سرعت، بازیابی و کارایی استخراج بالا، تکرارپذیری خوب و استفاده نکردن از حلال‌های آلی سمی از برتری‌های اصلی روش پیشنهادی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: میکرو استخراج با یک قطره مایع یونی، اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال، سرب، آب زیست محیطی، بزاق دهان، موی انسان.

KEY WORDS: Ionic liquid-single drop microextraction, Electrothermal atomic absorption spectroscopy, Lead, Environmental water, Saliva, Human hair.

+E-mail: jila.talat@gmail.com , talat@bonabiau.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

مقدمه

سرب فلزی نرم است که طی سالیان متمادی کاربردهای بسیاری داشته است. سرب یکی از چهار فلزی است که بیشترین عوارض را بر روی سلامتی انسان و حیوان‌ها دارد [۱، ۲]. سرب یک توده سمی جدی می‌باشد که از راه هوا و آب و غذا به بدن وارد می‌شود. ترکیب‌های معدنی سرب با گروه SH در پروتئین‌ها به عنوان بازدارنده عمل می‌کنند [۳، ۴]. روش‌های گوناگونی برای جداسازی و پیش‌تغلیظ عنصر سنگین سرب در نمونه‌های گوناگون زیست محیطی و زیستی وجود دارد که عبارتند از: رسوبگیری الکتروشیمیایی، هم‌رسوبی و رسوب کردن، استخراج مایع - مایع و روش‌های نوین آن، استخراج مایع - مایع همگن، استخراج نقطه ابری شدن و استخراج جامد - مایع [۵ - ۸]. اولین بار *دی و همکاران* [۹] یک روش با کارایی خیلی بالا برای استخراج فلز استرانسیم (II) از محلول آبی به محلول ایمیدازولیم هگزا فلورو فسفات و ایمیدازولیم بیس تری فلور و متیل سولفونیل آمید با استفاده از دی سیکلو هگزانو-۱۸-کراون-۶ به عنوان معرف استخراج کننده گزارش کردند. کمی بعد ویسر و همکاران استخراج یون‌های سدیم، سزیم و استرانسیم (II) را از محلول آبی به مایع یونی ۱- آلکیل-۳- متیل ایمیدازولیم هگزا فلورو فسفات با استفاده از کراون اترها را بررسی کردند [۱۰]. همچنین استخراج کادمیم (II)، کبالت (II)، نیکل (II) و آهن (II) را به مایع یونی ۱- آلکیل-۳- متیل ایمیدازولیم هگزا فلورو فسفات (۶ و ۴ n) به‌وسیله انواع استخراج کننده های آلی و معدنی مورد مطالعه قرار دادند [۱۱]. استخراج انتخابی کادمیم (II) و جیوه (II) از آب به‌وسیله مایع‌های یونی با هدف ویژه مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۲]. در نیمه دوم سال ۱۹۹۰ میلادی، سامانه آماده‌سازی نمونه میکرو استخراج فاز مایع پیشنهاد شد که در آن فقط مقدار بسیار کمی از حلال آلی و سمی (در حد میکرولیتر) برای تغلیظ و جداسازی آنالیت‌ها از نمونه‌های آبی استفاده می‌شود [۱۳ - ۱۵]. در روش میکرو استخراج فاز مایع نه تنها بسیاری از عیب‌های استخراج مایع - مایع و استخراج فاز جامد برطرف شده است بلکه عیب‌های میکرو استخراج فاز جامد سرب با نیاز به فیبر تجاری و انتقال نمونه بین تجزیه‌ها نیز برطرف شده است و یک روش ساده، سریع، ارزان و بدون نیاز به تجهیزات آزمایشگاهی ویژه می‌باشد. مایع یونی ۱- آلکیل-۳- متیل ایمیدازولیم هگزا فلورو فسفات $[(C_nMIM)PF_6]$ (n= 4, 6, 8) به عنوان حلال استخراج کننده در اندازه گیری هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای به روش

میکرواستخراج با یک قطره با استفاده از کروماتوگرافی مایع بسیار مناسب است. هدف از این مطالعه، بررسی و امکان کاربرد مایع یونی ۱- بوتیل-۳- میتیل ایمیدازولیم هگزا فلورو فسفات $[(C_4MIM)[PF_6]]$ به عنوان یک حلال سبز (جایگزین حلال‌های آلی سمی و خطرناک) در پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقدارهای جزئی سرب در نمونه‌های آبی زیست محیطی و زیستی به روش میکرو استخراج فاز مایع با یک قطره مایع یونی و اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال می‌باشد. اثر پارامترهای تجربی گوناگون در کارایی استخراج و سیگنال اسپکتروسکوپی مانند غلظت معرف شلاته کننده، pH، نوع و حجم مایع یونی، مدت زمان استخراج، سرعت هم زدن، قدرت یونی و حجم محلول نمونه بررسی و شرایط بهینه به دست آمد. در ضمن روش برنامه ریزی شده به‌صورت درصد بازیابی مورد مطالعه قرار گرفت. ارزیابی کاربرد عملی روش پیشنهادی، با تجزیه نمونه‌های آبی زیست محیطی شامل آب تصفیه شده، آب شهری، آب رودخانه و نمونه زیستی شامل بزاق دهان و موی انسان صورت گرفت.

بخش تجربی

دستگاه‌ها

دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی Varian مدل AA-220، همراه با کوره گرافیکی مدل GTA-100 و لامپ دوتریم میکروسرنگ ۲۵ میکرو لیتره‌میلتون مدل ۷۰۲ و دستگاه هم زن مغناطیسی مدل (Heidolph MR 3003) و ظرف شیشه‌ای ۱۰ میلی‌لیتر با درپوش سیلیکونی و دستگاه pH متر مدل ۶۹۱ متر اهم و ترازوی Mettler Ae 206 با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم.

مواد و معرف‌ها

محلول استاندارد استوک سرب با غلظت ۱ گرم در لیتر، از حل کردن دقیقاً یک گرم نیترات سرب ۴ آبه (از شرکت مرک) در ۲۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۵۰٪ (حجمی - حجمی) و به حجم رساندن توسط آب دیونیزه به‌دست آمد. محلول‌های استاندارد کاری سرب موقع کار کردن به‌صورت تازه از رقیق سازی محلول استاندارد استوک سرب در نیتریک اسید ۰/۲٪ (حجمی - حجمی) به‌دست آمد. استن، هیدروکلریک اسید با درجه خلوص ۳۷٪، نیتریک اسید با درجه خلوص بسیار بالا (۷۰٪)، سولفوریک اسید غلیظ ۹۸٪ و آب اکسیژنه ۳۰٪ برای شستشو و هضم نمونه مو، معرف شلاته کننده ۵٪ (وزنی - حجمی) ۸-هیدروکسی کینولین

و آنیون کلرید، تترافلورو بورات و تری فلورو متیل سولفونات محلول در آب هستند و مایع‌های یونی شامل آنیون هگزافلورو فسفات و بیس-تری فلورو متیل سولفونیل آمید نامحلول در آب هستند).

۲- به نسبت ارزان (مایع‌های یونی با آنیون بیس - تری فلورو متیل سولفونیل آمید گران هستند و مایع‌های یونی دارای آنیون هگزافلورو فسفات به نسبت ارزان هستند).

۳- توانایی استخراج انواع ترکیب‌های آلی و معدنی

۴- دارای فشار بخار کم

۵- خطر کمتر از نظر زیست محیطی (حلال سبز)

اثر حجم مایع یونی

در روش میکرو استخراج با یک قطره مقدار آنالیت استخراج شده توسط میکرو قطره به حجم میکرو قطره وابسته است و استفاده از حجم‌های بزرگ میکرو قطره باعث افزایش حساسیت تجزیه‌ای می‌شود. به منظور جلوگیری از افتادن میکرو قطره بزرگ از نوک سوزن سرنگ در طول فرایند استخراج، لوله پلی تترا فلورو اتیلن به طول ۳ میلی متر و به ابعاد (۰/۸ میلی متر قطر داخلی و ۱/۶ میلی متر قطر خارجی) یا لوله لاستیکی سیلیکونی به طول ۳ میلی متر و به ابعاد (۰/۲ میلی متر قطر داخلی و ۲/۸ میلی متر قطر خارجی) در انتهای سوزن سرنگ قرار داده شد تا سطح تماس میکرو قطره با نوک سوزن افزایش یابد همچنین برای افزایش سطح تماس بیشتر، خراش‌هایی در لوله لاستیکی با یک سیم مسی داغ ایجاد شد. برای مطالعه و بررسی اثر حجم قطره در کارایی استخراج، آزمایش‌هایی با حجم قطره ۲ تا ۱۰ میکرو لیتر ترتیب داده شد و همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود مقدار آنالیت استخراج شده با افزایش حجم قطره افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه استفاده از حجم‌های بزرگتر از ۸ میکرو لیتر امکان افتادن میکرو قطره بیشتر می‌شد بنابراین قطره با حجم ۸ میکرو لیتر به عنوان حجم میکرو قطره استخراج انتخاب شد.

اثر pH محلول نمونه

جداسازی یونهای فلزی به روش میکرو استخراج با یک قطره شامل تشکیل کمپلکس Pb-8HQ می‌باشد. همان‌گونه که می‌دانیم مقدار pH نقش مهمی در تشکیل کمپلکس فلز-کی لیت و استخراج سرب در نمونه های آبی زیست محیطی و زیستی دارد.

که با حل کردن مقدار مناسبی از آن در آب به دست می‌آید. محلول بافر سدیم استات - کلریدریک اسید با $\text{pH} = 3$ (سدیم استات ۱ مولار و هیدروکلریک اسید ۱ مولار) نیز از شرکت مرک تهیه شده‌اند.

روش کار فناوری میکرو استخراج با یک قطره مایع یونی

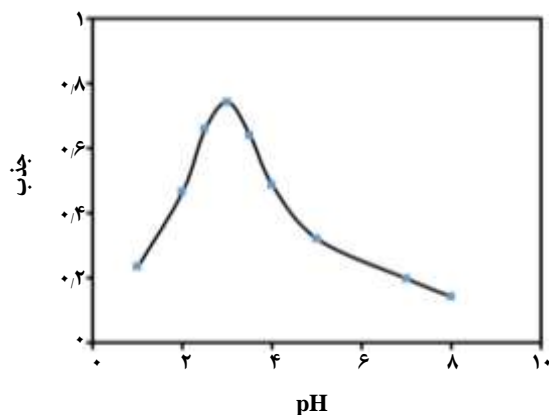
برای میکرو استخراج با یک قطره، ۱/۷۵ میلی لیتر محلول نمونه یا محلول استاندارد حاوی ۲۵۰ نانو گرم بر لیتر سرب و ۲۵۰ میکرو لیتر معرف شلاته کننده ۸- هیدروکسی کینولین ۱/۵٪ (وزنی - حجمی) با $\text{pH} = 3$ (تنظیم؛ توسط بافر سدیم استات / هیدروکلریک اسید) به ظرف شیشه‌ای با گنجایش ۵ میلی لیتر و درپوش سیلیکونی و دارای مگنت انتقال داده شد. سپس محلول با هم زن مغناطیسی با سرعت ۹۰۰ دور در دقیقه به هم زده شد. ۸ میکرو لیتر مایع یونی $([\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6])$ به عنوان حلال استخراج، به سرعت به درون میکرو سرنگ (۱۰ میکرو لیتر هامیلتون) تزریق شد و سرنگ در بالای ظرف شیشه‌ای بسته شده به پایه با یک گیره قرار داده شد. بعد از عبور سوزن سرنگ از درپوش سیلیکونی ظرف شیشه‌ای یک لوله پلی تترا فلورو اتیلن^(۱) به طول ۳ میلی متر در انتهای سوزن میکروسرنگ برای افزایش سطح تماس قطره با نوک سوزن قرار داده شد. سپس نوک سوزن میکرو سرنگ در محلول نمونه فرو برده شده و با فشار پیستون میکروسرنگ، مایع یونی به شکل میکرو قطره در محلول نمونه قرار گرفت. بعد از مدت زمان ۶ دقیقه که محلول نمونه با سرعت ثابت جهت انجام فرایند استخراج به هم زده شد میکرو قطره به داخل سرنگ کشیده شده و بعد از جدا کردن میکرو سرنگ از ظرف نمونه و حذف لوله پلی تترا فلورو اتیلن از سوزن میکرو سرنگ به صورت دستی به دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال تزریق می‌شد قبل از هر فرایند استخراج، میکرو سرنگ با متانول شسته شده تا از انتقال نمونه و تشکیل حباب هوا جلوگیری شود.

نتیجه‌ها و بحث

مایع یونی ۱- بوتیل - ۳- متیل ایمیدازولیم هگزا فلورو فسفات $([\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6])$ بنا به دلیل‌های زیر به عنوان حلال مناسب انتخاب شد.

۱- نا محلول در آب (مایع‌های یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیم

(۱) PTFE

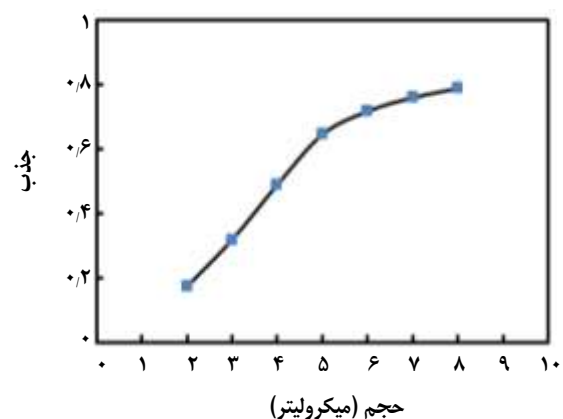


شکل ۲- اثر pH محلول نمونه در سیگنال جذب سرب. ۱/۷۵ mL محلول نمونه که با ۲۵۰ ng/L سرب و ۲۵۰ μL معرف شلاته کننده ۱ درصد آلوده شده است؛ حجم مایع یونی [C₄MIM][PF₆]: ۷ μL؛ زمان استخراج ۷ min؛ سرعت هم زن ۹۰۰ rpm.

استخراج کننده و محلول نمونه برقرار می‌شود، مقدار آنالیت استخراج شده به میکرو قطره به بیشترین مقدار خود می‌رسد. همان‌گونه که می‌دانیم، فناوری میکرو استخراج با یک قطره همانند فناوری میکرو استخراج فاز جامد، یک فرایند استخراج تعادلی است نه استخراج کامل. بنابراین مدت زمان لازم برای رسیدن به تعادل توزیع لازم نیست بلکه به‌جای آن اجازه داده می‌شود میزان انتقال جرم به داخل میکرو قطره با بازده خوبی صورت گیرد تا بتوان تجزیه کمی انجام داد و نتیجه‌های تکرار پذیر به‌دست آورد. زمان استخراج با مدت زمان‌های گوناگونی که میکرو قطره جهت استخراج در محلول نمونه قرار دارد (در بازه ۱۰ - ۲ دقیقه) بررسی شد. از شکل ۴ مشخص می‌شود که با افزایش مدت زمان استخراج مقدار جذب سرب نیز افزایش می‌یابد اما برای برخوردار بودن از برتری‌های روش میکرواستخراج با یک قطره مدت زمان ۷ دقیقه به عنوان مدت زمان استخراج بهینه انتخاب شد.

اثر استخراج با نمک زنی

اثر غلظت نمک در کارایی استخراج با افزودن نمک سدیم کلرید در محدوده صفر تا پنج درصد به ۵ میلی لیتر نمونه آب دارای ۲۵۰ نانو گرم بر لیتر سرب بررسی شد. همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است میزان استخراج سرب با افزایش نمک سدیم کلرید کاهش می‌یابد. به‌دلیل اینکه با افزایش نمک،



شکل ۱- اثر حجم مایع یونی در سیگنال جذب سرب. ۱/۷۵ mL محلول نمونه که با ۲۵۰ ng/L سرب و ۲۵۰ μL معرف شلاته کننده ۱/۵ درصد آلوده شده است؛ pH نمونه ۳؛ زمان استخراج ۶ min؛ سرعت هم زن ۹۰۰ rpm.

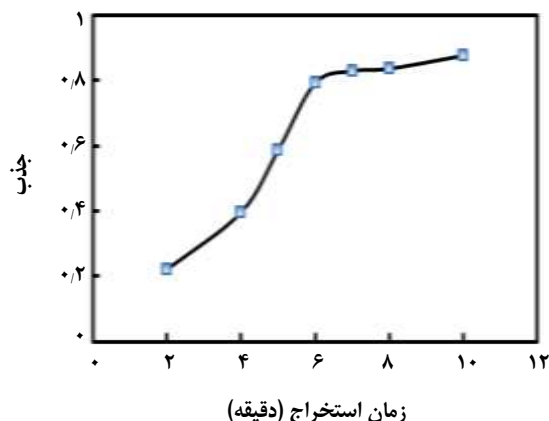
بنابراین اثر pH نمونه در کارایی استخراج سرب در بازه‌ی pH ۱ الی ۸ (تنظیم توسط بافر سدیم استات/ هیدروکلریک اسید) بررسی شد. همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، استخراج سرب به‌طور چشمگیر در بازه pH ۱ الی ۳ افزایش می‌یابد و بعد از آن در بازه pH ۳ الی ۸ به آرامی با افزایش pH کاهش می‌یابد. به‌دلیل اینکه در pH پایین، کاتیون‌ها تمایل کمتری به رسوب دارند. از این‌رو برای مطالعه‌های بعدی pH محلول نمونه در ۳ تنظیم شد.

اثر غلظت معرف شلاته کننده

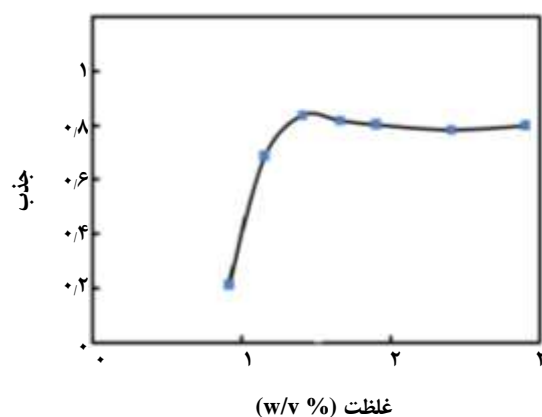
اثر غلظت معرف شلاته کننده ۸-هیدروکسی کینولین (8-HQ) در کارایی استخراج سرب مطالعه شد. نتیجه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. غلظت معرف شلاته کننده تا زمانی که همه سرب استخراج نشده، افزایش می‌یابد. کارایی استخراج در غلظت‌های بالاتر از ۱/۵ درصد (وزنی - حجمی) معرف شلاته کننده ثابت است که نشان دهنده کامل شدن کمپلکس فلز - کی لیت است. بنابراین، ۱/۵ درصد (وزنی - حجمی) معرف شلاته کننده ۸-هیدروکسی کینولین برای میکرواستخراج سرب انتخاب شد.

اثر زمان استخراج

انتظار می‌رود مقدار آنالیت انتقال یافته به میکرو قطره با افزایش مدت زمانی که میکروقطره در محلول نمونه قرار دارد، افزایش یابد. زمانی که تعادل توزیع آنالیت میان میکرو قطره



شکل ۴- اثر زمان استخراج در سیگنال جذب سرب. ۱/۷۵ mL محلول نمونه که با ۲۵۰ ng/L سرب و ۲۵۰ μL معرف شلاته کننده ۱،۵ درصد آلوده شده است؛ حجم مایع یونی [C₄MIM][PF₆] ۷ μL؛ pH: ۳؛ نمونه ۳؛ سرعت هم زن ۹۰۰ rpm.



شکل ۳- اثر غلظت معرف شلاته کننده در سیگنال جذب سرب. ۱/۷۵ mL محلول نمونه که با ۲۵۰ ng/L سرب آلوده شده است؛ حجم مایع یونی [C₄MIM][PF₆] ۷ μL؛ pH: ۳؛ نمونه ۳؛ زمان استخراج ۷ min؛ سرعت هم زن ۹۰۰ rpm.

می‌شود و احتمال افتادن قطره و از بین رفتن آن وجود دارد. همچنین تشکیل حباب‌های هوا نیز بیشتر می‌شود در نتیجه انتقال جرم در فاز آبی کاهش می‌یابد. بنابراین به‌خاطر افزایش تکرار پذیری روش، سرعت هم زدن ۹۰۰ دور در دقیقه به عنوان بهترین سرعت هم زدن انتخاب و مورد استفاده قرار گرفت.

اثر دما

به‌طور کلی نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای محلول نمونه از دمای محیط آزمایشگاه، کارایی استخراج افزایش می‌یابد. با وجود این، در دماهای خیلی بالا، آنالیت کمتری استخراج می‌شود. به‌دلیل اینکه در دماهای خیلی بالا، آنالیت‌ها تجزیه می‌شوند. در نتیجه حساسیت و تکرار پذیری روش میکرو استخراج با یک قطره کاهش می‌یابد. برای و آسان سازی روش، بیشتر شیمییدان‌ها فرایند استخراج را در دمای اتاق (۲۵ ± ۱°C) انجام می‌دهند [۱۷]. بنابراین استخراج نیز در دمای اتاق (۲۵ ± ۱°C) انجام شد.

اثر یون‌های مجاور

در حالت کلی ۸ - هیدروکسی کینولین به عنوان یک معرف کمپلکس کننده با تعدادی از فلزهای واسطه و نیمه فلزها در محیط اسیدی واکنش می‌دهد. اما با فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی و سایر عناصر واکنش نمی‌دهد. بنابراین اثر یون‌های مجاور در کارایی استخراج سرب در نمونه‌های آبی زیست محیطی

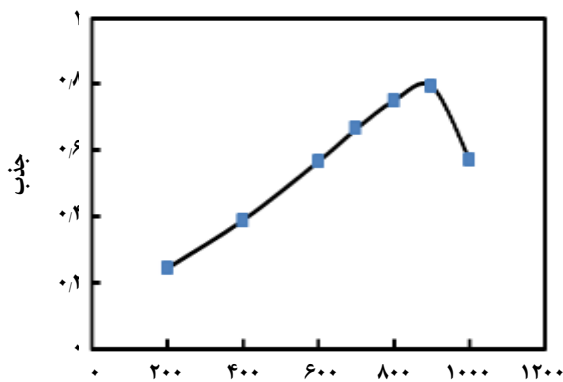
جابه‌جایی یون هگزافلورو فسفات با یون کلرید در مایع یونی ۱- بوتیل - ۳- متیل ایمیدازولیم هگزافلورو فسفات ([C₄MIM][PF₆]) اتفاق می‌افتد و منجر به ایجاد مایع یونی ۱- بوتیل - ۳- متیل ایمیدازولیم کلرید ([C₄MIM][Cl]) می‌شود که به‌طور کامل در آب محلول است. این فرایند منجر به کاهش فاز مایع یونی دارای آنالیت می‌شود که در نتیجه کارایی استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین برای مطالعه‌های بعدی نمک سدیم کلرید افزوده نشد.

اثر هم زدن

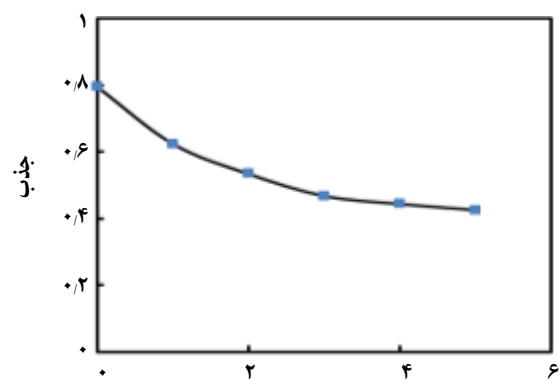
مطابق نظریه جرم ماده حل شده در میکرو استخراج با یک قطره [۱۶]، ضریب انتقال جرم ماده حل شده از فاز آبی با افزایش هم زدن محلول، بیشتر می‌شود. زیرا تحرک و آشفتگی بیشتر باعث کاهش ضخامت لایه نفوذ در فاز آبی می‌شود. بنابراین هم زدن محلول نمونه، انتقال جرم در فاز آبی محلول را بهبود می‌بخشد. در نتیجه تعادل بین فاز آبی و فاز آلی (فاز مایع یونی) زودتر به‌دست می‌آید. با این‌حال، تشکیل حباب‌های هوا در سرعت هم‌زدن بالا افزایش می‌یابد و باعث از بین رفتن و افتادن قطره و کاهش کارایی استخراج می‌شود. برای بررسی اثر هم زدن در کارایی استخراج، فرایند استخراج در سرعت‌های گوناگون هم‌زن (۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ دور در دقیقه) با آهنربای میله‌ای شکل به‌طول ۱۰ میلی‌متر انجام شد. شکل ۶ نشان می‌دهد که جذب آنالیت با افزایش سرعت هم زدن افزایش می‌یابد اما در سرعت هم زدن ۱۰۰۰ دور در دقیقه، آشفتگی محلول نمونه زیاد

جدول ۱- اثر یون‌های مجاور در اندازه‌گیری 250 ng/L سرب در نمونه‌های حقیقی.

یون مزاحم	نسبت غلظت یون مزاحم به سرب
$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$	۵۰۰۰۰
$\text{Li}^+, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{SCN}^-, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{F}^-$	۱۰۰۰۰
$\text{Ag}^+, \text{I}^-, \text{Al}^{3+}, \text{Ba}^{2+}$	۵۰۰۰
$\text{Cr}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$	۱۰۰
$\text{Mn}^{2+}, \text{V}^{5+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$	۵۰



سرعت هم‌زن (دور در دقیقه)



سدیم کلرید (w/v %)

شکل ۶ - اثر هم‌زدن در سیگنال جذب سرب. $1/75 \text{ mL}$ محلول نمونه که با 250 ng/L سرب و $250 \mu\text{L}$ معرف شلاته‌کننده $1/5$ درصد آلوده شده است؛ حجم مایع یونی $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ $8 \mu\text{L}$ ؛ $8 \mu\text{L}$ ؛ pH نمونه ۳؛ زمان استخراج 6 min .

شکل ۵ - اثر نمک در سیگنال جذب سرب. $1/75 \text{ mL}$ محلول نمونه که با 250 ng/L سرب و $250 \mu\text{L}$ معرف شلاته‌کننده $1/5$ درصد آلوده شده است؛ حجم مایع یونی $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ $8 \mu\text{L}$ ؛ pH نمونه ۳؛ زمان استخراج 6 min ؛ سرعت هم‌زن 900 rpm .

0.996 دارد. دقت روش با معیار درصد انحراف استاندارد نسبی برای 10 بار اندازه‌گیری مکرر سرب در غلظت 250 نانو گرم بر لیتر برای سرب برابر $3/8$ درصد است. حد تشخیص بر اساس 3 برابر انحراف استاندارد شاهد برابر 0.64 نانو گرم بر لیتر به‌دست آمد. این نتیجه‌های درخشان نشان می‌دهد که روش پیشنهادی از حساسیت و پایداری خوبی برخوردار است و توانایی تجزیه سرب در سطوح غلظتی بسیار کم را دارد.

تجزیه نمونه‌های آبی زیست محیطی و زیستی

برای بررسی قابلیت کاربرد روش برنامه‌ریزی شده آزمایش‌هایی با نمونه‌های آبی زیست محیطی (شامل آب تصفیه، آب شهری، آب رودخانه و آب زیر زمینی) و زیستی (شامل بزاق دهان و موی انسان) انجام شد. نتیجه‌های اندازه‌گیری نمونه‌ها با روش میکرو استخراج فاز مایع با یک قطره (IL-SDME) در جدول ۳ آورده شده است.

و زیستی بررسی شد. در تمامی آزمایش‌ها 5 میلی لیتر محلول دارای 250 نانو گرم بر لیتر سرب با مقادیر متفاوتی از یون‌های مزاحم تجزیه شد. جزء داده شده مشروط بر اینکه سیگنال جذب را به اندازه $5 \pm \%$ تغییر دهد مزاحم تلقی می‌شود. نتیجه‌ها در جدول ۱ جمع‌آوری شده است و نشان می‌دهد که استخراج سرب به‌طور کمی در حضور مزاد یون‌ها و کاتیون‌های مزاحم امکان‌پذیر است.

ارزیابی روش

پارامترهای تجزیه‌ای مانند بازه خطی، ضریب همبستگی، دقت و حد تشخیص برای ارزیابی کارایی روش اندازه‌گیری شد. در شرایط بهینه، در بازه غلظتی $1000 - 20$ نانو گرم بر لیتر سرب دارای حالت خطی است. تمامی نتیجه‌های تجزیه‌ای در جدول ۲ آمده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، روش پیشنهادی حالت خطی خوبی برای سرب با مجذور ضریب همبستگی (R^2)

جدول ۲ - پارامترهای تجزیه ای فناوری میکرواستخراج فاز مایع با یک قطره و اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال برای اندازه گیری مقادیرهای جزئی سرب در نمونه های آبی و بیولوژیکی.

آنالیت	محدوده خطی (ng/L)	ضریب همبستگی (R ²)	حد تشخیص (ng/L)	درصد انحراف استاندارد نسبی (n=۱۰)	فاکتور تغلیظ	حجم نمونه (mL)
سرب	۲۰ - ۱۰۰۰	۰.۹۹۶	۰.۶۴	۳.۸	۹۶	۱.۷۵

۱) برای محاسبه حدود تشخیص سه برابر انحراف استاندارد شاهد در نظر گرفته شده است.

۲) درصد انحراف استاندارد نسبی از میانگین مقادیرهای ۱۰ بار اندازه گیری پشت سر هم برای آنالیت کادمیم با سطح غلظتی ۲۵۰ ng/L در آب دیونیزه به دست آمده است.

جدول ۳- اندازه گیری سرب در نمونه های زیست محیطی و زیستی به روش برنامه ریزی شده.

نمونه	مقدار اضافه شده (ng Pb/L)	مقدار به دست آمده (ng Pb/L)	درصد بازیابی ^۱
آب تصفیه	۰	۶۰.۶ ± ۰.۴	۹۹.۶ ± ۲.۴
	۲۰۰	۲۵۹.۳ ± ۰.۸	۱۰۰.۱ ± ۲.۲
	۳۰۰	۳۶۰.۸ ± ۱.۳	
آب شهری	۰	۹۱.۶ ± ۰.۴	۹۶.۸ ± ۳.۲
	۲۰۰	۲۸۱.۲ ± ۰.۶	۹۸.۳ ± ۳.۳
	۳۰۰	۳۸۴.۶ ± ۱.۲	
آب رودخانه	۰	۲۱۶.۳ ± ۰.۴	۱۰۰.۴ ± ۲.۷
	۲۰۰	۴۱۸.۴ ± ۰.۵	۱۰۱.۱ ± ۱.۹
	۳۰۰	۵۱۸.۱ ± ۰.۲	
بزاق دهان	۰	عدم تشخیص	۹۳.۶ ± ۲.۵
	۲۰۰	۱۸۷.۲ ± ۰.۸	۹۸.۲ ± ۲.۶
	۳۰۰	۲۹۴.۱ ± ۰.۵	
موی انسان	۰	۴۰.۵ ± ۲.۴	۹۸.۷ ± ۰.۸
	۲۰۰	۲۳۷.۲ ± ۰.۸	۹۹.۱ ± ۰.۵
	۳۰۰	۲۹۷.۳ ± ۰.۵	

۱) مقدار میانگین ± انحراف استاندارد (تعداد دفعات آزمایش = ۳)

به نام میکرو استخراج فاز مایع با یک قطره (IL-SDME) به عنوان یک فناوری سبز آماده سازی نمونه توسعه و بهینه شد. آزمایش‌ها نشان دادند که کارایی استخراج روش برنامه‌ریزی شده برای مقادیرهای جزئی سرب در نمونه های آبی زیست محیطی و زیستی شامل بزاق دهان و موی انسان با استفاده از سامانه اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال بسیار خوب بوده و از صحت و دقت بالایی برخوردار است. باتوجه به این که مایع‌های یونی قابل طراحی هستند، در نتیجه کارایی استخراج و گزینش پذیری نیز قابل تنظیم است. همچنین، این روش ساده، ارزان، سریع، بازیابی بالا و یک فناوری آماده‌سازی نمونه مطمئن و کارا می‌باشد و دورنمای شگفت‌انگیزی در آینده دارد.

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در نمونه‌های زیستی شامل بزاق دهان آلودگی سرب وجود ندارد. بنابراین نمونه‌های یاد شده با سرب در سطوح غلظتی ۲۰۰ و ۳۰۰ نانو گرم بر لیتر برای ارزیابی اثرهای ماتریکس و امکان کاربرد عملی روش پیشنهادی آلوده شد و همان‌گونه که از جدول ۳ دیده می‌شود، بازیابی نمونه‌های آلوده شده بسیار خوب و در بازه‌ی ۱۰۲.۷ - ۹۳.۶٪ است. در ضمن انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۳.۳٪ است و این نشان می‌دهد که ماتریکس هیچ‌گونه مزاحمتی در اندازه‌گیری سرب با روش پیشنهادی ندارد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه یک روش میکرو استخراج فاز مایع بر اساس مایع یونی ۱ - بوتیل - ۳ - متیل ایمیدازولیم هگزا فلورو فسفات

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۴/۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۰/۱

مراجع

- [1] ATSDR, [Toxic Substances-Lead](#).
- [2] Envis. Centre. ITRC. [Current Status of Lead in India](#), Released on World Enviromental Day, 5th June (2001).
- [3] A.K. De., "Environmental Chemistry", 3rd ed., New Age International (P) Limited, New Delhi, (1996).
- [4] Goyer R.A., Klaassen C.D., Amdur M.O., Dou (Eds.) J., "Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Sci-Eence of Poisons", 3rd ed., MacMillan Publishing Company., New York, (1986).
- [5] NurnbergH. W., "Pollutants and Their Ecotoxicological Significance", Wiley, Chichester., (1985).
- [6] Lynarn D.R., Plantanido L.G., Cole J.F., "Environ-mental Lead", Academic Press, New York., (1975).
- [7] Nriagu J.O., "The Biochemistry of Lead in the Environ-Mental", Elsevier, Amsterdam., (1978).
- [8] Lanphear B.P., Burgoon D.A., Rust S.W., Eberly S., Galke W., Environmental Exposures to Lead and Urban Children's Blood Lead Levels, *Environ. Res.*, **76**: 120-127 (1998).
- [9] Dai S., Ju Y.H., Barnes C.E., Solvent Extraction of Strontium Nitrate by a Crown Ether Using Room-Temperature Ionic Liquids" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1201 (1999).
- [10] Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W.M., Griffin S. T., Rogers R. D., Application of Ionic Liquids in Analytical Chemistry., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**: 3596-3604 (2001).
- [11] Visser A.E., Swatloski R.P., Griffin S.T., Hartman D.H., Rogers R.D., The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements., *Sep. Sci. Technol.*, **36**: 785-804 (2001).
- [12] Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W.M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki A., Davies J.H., Rogers R.D., Task-Specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺: Synthesis, Characterization, and Extraction Studies., *Environ. Sci. Technol.*, **36**: 2523-2529 (2002).
- [13] Wank J., Hansen E.H., Coupling Sequential Injection on-line Preconcentration Using a PTFE Beads Packed Column to Direct Injection Nebulization Inductively Cou-Pled Plasma Mass Spectrometry., *J. Anal. At. Spectrom*, **17**: 1278-1283 (2002).
- [14] Manzoori J.L., Amjadi M., Abulhasani J., [Ultra-Trace Determination of Lead in Water and Food Samples by Using Ionic Liquid-Based Single Drop Microextraction-Electrothermal Atomic Aabsorption Spectrometry](#), *J. Anal Chim Acta.*, **30**: 644(1-2):48-52(2009).
- [15] Nazari S., Determination of Trace Amounts of Lead by Modified Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Liquid Phase Microextraction with Pyrimidine-2-Thiol, *J. Analytical Chemistry*, **2**:757-767 (2011).
- [16] Jeannot Michael A., Cantwell Frederick F., Solvent Microextraction into a Single Drop, *Anal. Chem.*, **68**: 2236-2240 (1996).
- [17] Wardenki W., Curylo J., Namiesnik J., [Trends in Solventless Sample Preparation Techniques for Environmental Analysis](#), *J. Biochem. Biophys. Methods*, **70**: 275-288 (2007).