

کاربرد روش کمومتری OSC-PLS جهت اندازه‌گیری همزمان مقادیر ناپزیر نیکل و گالیم در خاک گیاهان دارویی سرخارگل (*Echinacea purpurea*) و رازک (*Humulus lupulus*) با استفاده از اسپکتروفتومتری UV-Vis

مازیار احمدی گلسفیدی*، رحمت اله رجب زاده، حمیدرضا جلیلیان

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد گرگان

چکیده

گیاهان دارویی سرخارگل (*Echinacea purpurea*) و رازک (*Humulus lupulus*) از محصولات استراتژیک منطقه استان گلستان بوده و در صنایع دارویی و فراورده‌های غذایی کشور نقش بسزایی دارند. وجود عناصر فلزی سنگین از جمله نیکل و گالیم تا حد کنترل شده در خاک این گیاهان مورد پذیرش است و در صورت افزایش و تجمع با تغییرات متابولیتی منجر به مسمومیت آنها و عدم بکارگیری مفید در صنایع می‌شود. یکی از روش‌های کمومتری کس با نام اصلاح پاسخ متعامد - حداقل مجموع مربعات (OSC - PLS) که ابزار کاربردی قدرتمند آماری چند متغیره است، برای تعیین همزمان مخلوط گالیم و نیکل بکار گرفته شد. یک اپتود (الکتروود نوری) انتخاب کننده یونی انتخابی (ISBO) برای سنجش یونهای Ni^{2+} و Ga^{3+} بر اساس پلی ونیل کلراید شامل کریپتوفیکس و بنزو ۱۵- کراون-۵ به عنوان یونوفور و ۱- (۲- پریدیل آزو) -۲- نفتول (PAN) به عنوان کرومویونوفور آماده شد. این روش بر اساس تشکیل کمپلکس PAN با گالیم و نیکل استوار است. غشاء ISBO گزینش پذیری زیادی را برای یونهای Ni^{2+} و Ga^{3+} نشان داد، اما طیف جذبی این دو به شدت با هم تداخل داشتند. بنابر این تجزیه ترکیبات این دو در یک مخلوط محیطی دشوار است. در این مطالعه مدل کالیبراسیون در طیف جذبی در محدوده ۴۰۰ تا ۶۵۰ نانومتر برای ۲۵ مخلوط مختلف گالیم و نیکل در نظر گرفته شد و مجموعه ای از محلولهای ترکیبی حاوی غلظت‌های مختلفی از گالیم و نیکل جهت بررسی توانایی پیش بینی مدل OSC - PLS مورد استفاده قرار گرفت. مقدار RMSEP برای گالیم و نیکل به ترتیب ۰/۳۵۸۷ و ۰/۸۴۹۶ بدست آمد. مقدار این دو عنصر در ۲ نمونه حقیقی از خاک گیاهی ۰/۰۸ و ۳/۱ ppm محاسبه شد.

کلمات کلیدی: کمومتری، نیکل، گالیم، اندازه‌گیری همزمان، خاک گیاهان دارویی سرخارگل، رازک

مقدمه

نشان داده است که غلظت برخی از این عناصر با پتانسیل ورود آنها به زنجیره غذایی همبستگی زیادی دارد. از طرفی وجود مقدار اندکی از بعضی از فلزات سنگین مانند کبالت، روی، نیکل و گالیم در برخی از گیاهان نه تنها ممانعتی ندارد بلکه برای انجام برخی عملیات متابولیستی لازم است.

شکل‌های شیمیایی فلزات سنگین در بخش‌های مختلف طبیعت بسیار متفاوت است، ولی عموماً انواع موجود در خاک و آب باعث بروز مسمومیت در موجودات زنده می‌شوند. عموماً هر چه غلظت یک عنصر در خاک بیشتر شود، مقدار قابل دسترس آن عنصر برای گیاه افزایش می‌یابد. بررسی‌ها

افزایش مقدار نیکل و گالیم امکان تغییر متابولیت‌های گیاهی را افزایش می‌دهند. بنابراین مقدار کمتر از کمینه آنها و یا بیشتر از بیشینه آنها، هر کدام موجب مخاطرات زیست محیطی برای گیاه می‌گردد. با توجه به استراتژیک بودن کشت گیاهان سرخارگل (*Echinacea purpurea*) و رازک (*Humulus Lupulus*) در مناطق جنگلی استان گلستان (از جمله توسکستان) تعیین مقدار دقیق این عناصر در خاک‌های کشاورزی و اندام‌های گیاهی آن منطقه امری ضروری به نظر می‌رسد. در این تحقیق روش‌های تعیین مقدار همزمان این عناصر توسط مدل‌سازی آماری و استفاده از نرم‌افزارهای مربوطه مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا تمرکز بر ساخت سنسور نوری به نام اپتود (optod) صورت گرفت و سپس با استفاده از روش طیف‌سنجی در منطقه ماوراء بنفش و با استفاده از یک مدل‌سازی جدید تعیین مقدار همزمان این دو عنصر صورت پذیرفت.

در اپتودهای انتخابگر یون، استفاده از مولکول‌های حامل یون مانند لیگاندهای درشت حلقه، امکان تعیین مقدار یونها را با استفاده از اندازه‌گیری جذب یا فلورسانس غشاء مربوطه می‌دهد. بنابراین حسگر نوری یون‌گزین را می‌توان بر اساس یک مرحله استخراج زوج یون با استفاده از یونوفور انتخابی مزدوج با یک شناساگر تهیه نمود. علاوه بر این انتخاب‌پذیری را می‌توان با انتخاب مناسب برای اندازه‌گیری طول موج نور به دست آورد. چند ترکیب درشت حلقه به عنوان یونوفور که بعضی از آنها با موفقیت در ساخت الکترودهای یون - گزین برای مس (II) و سرب (II) (Kamata et al. 1970) استفاده شده‌اند، در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. رنگ آزوی PAN ۱- (۲- پریدیل آزو) - ۲- نفتول به عنوان یک رنگ‌گیزه فلزی برای تعیین کمی و کیفی تعدادی از یون‌های فلزی به خوبی شناخته شده است (JIS Hand book, 1993). یکی از روش‌های معمول برای اندازه‌گیری یون گالیم استفاده از الکترودهای یون - انتخابی است (AWWA Standard Methods, 2005). الکتروود انتخابی یون پتانسیل را در برابر الکتروود مرجع اندازه‌گیری می‌کند، در حالی که سنسورهای

نوری الکتروود نیاز به استفاده از الکتروود مرجع ندارند (Al-Amir et al. 1989). علاوه بر این، یونهای مانند کروم و یا آهن در الکترودهای انتخابی یون تداخل ایجاد می‌کنند، در حالی که این تداخل مهم با الکترودهای نوری ایجاد نمی‌گردد (Moody et al. 1970). مزیت دیگر برای سنسورهای نوری، قابلیت اندازه‌گیری گونه‌های غیر یونی می‌باشد (Carter et al. 1997). با این حال، تعیین همزمان گالیم و نیکل به روش اسپکتروفتومتری معمولی دشوار است، زیرا به طور کلی طیف‌های جذبی آنها باهم تداخل داشته و منحنی‌های روی هم سوار شده آنها برای ارزیابی کمی مناسب نمی‌باشند (شکل ۱). تئوری و کاربرد تکنیک کمومتری PLS در طیف‌سنجی توسط محققان مختلف مورد بحث (Kalvias et al. 1999). تعیین ترکیبات چندتایی تعدادی از نمونه‌های معدنی بر اساس استفاده از این روش‌ها همراه با داده‌های اسپکتروفتومتری نیز گزارش شده است (Ghasemi et al. 1996; Tavakkoli et al. 2006; Rouhollahi et al. 2005). به خصوص اینکه مطالعه دقیق کالیبراسیون چند متغیره توسط PLS را برای تعیین مقدار فلزات قبلاً انجام شده است (Graggs et al., 1974). اخیراً نیز، تعیین ترکیبات چندتایی با استفاده از روش OSC - PLS و بر اساس داده‌های ولتامتری منتشر شده است (Moody et al., 1970).

در این تحقیق، ابزار تکنیکی OSC - PLS برای اندازه‌گیری همزمان یونهای گالیم و نیکل در نمونه‌های طبیعی به کار گرفته شد. این روش بر اساس بکارگیری PAN به عنوان کرومیونوفور به دلیل توانایی آن در تشکیل کمپلکس‌های رنگی با گالیم و نیکل و نیز حلالیت آن در فاز غشائی استوار است.

مواد و روشها

واکنشگرها، معرف‌ها و دستگاه‌ها

ترکیبات شیمیایی ۱- (۲- پریدیل آزو) - ۲- نفتول (PAN)، ۲- نیتروفنیل اکتیل اتر (NPOE)، PVC با وزن مولکولی بالا، سدیم تترا فنیل بورات (NaTPB)، تترا هیدرو فوران (THF)، کریستوفیکس و B15C5 از شرکت شیمیایی فلوکا (Fluka)

برای خشک شدن بیشتر نگهداری گردید. غشاهای تهیه شده در محلول بافر با pH 5 به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد تا به تعادل برسد. سپس غشاء بصورت عمودی در داخل کووت (سل دستگاه اسپکتروفوتومتر) حاوی ۳ میلی لیتر محلول بافر با pH 5، در مقابل سل مرجع شامل غشاء (خالی بدون کرومیونوفور) قرار داده شد. سل حاوی نمونه در نهایت با محلول‌های استاندارد یون فلز و مقدار جذب سیستم که پس از ۹۰ دقیقه برای رسیدن به تعادل رسیده بود مورد محاسبه قرار گرفت.

آماده سازی نمونه

تعداد ۱۰ نمونه از خاک کشاورزی مربوط به کشت گیاهان دارویی سرخارگل و رازک از مزرعه تحقیقاتی شرکت داروسازی گیاه اسانس گرگان واقع در کیلومتر ۲۰ شرقی گرگان - توسکستان، به منظور تعیین مقدار عناصر نیکل و گالیم در خاک این گیاهان دارویی، جمع آوری گردید. عمق نمونه برداری بین ۲۰ تا ۵۰ سانتی متر بوده است. وزن هر نمونه ۱ گرم بود که بعد از خشک کردن در ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه، در ۲۰ میلی لیتر از محلول اسیدی نیتریک اسید/ هیدروکلریک غلیظ (به ترتیب با نسبت ۱ به ۳) هضم گردید. پس از صاف کردن توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲ محلول زیر صافی توسط آب مقطر بدون یون به ۱۰۰ میلی لیتر رقیق شد. نیکل و گالیم موجود در نمونه‌های آماده شده با استفاده از روش توسعه یافته توضیح داده شده در بالا بطور همزمان تعیین مقدار گردید.

نتایج و بحث

بررسی اثر pH

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، واکنش تشکیل کمپلکس از PAN با یون‌های فلزی به شدت وابسته به pH می‌باشد. PAN تقریباً غیر قابل حل در آب و محلول در حلالهای آلی است. تاثیر مقادیر pH در محدوده pH بین ۲ تا ۱۰ و در غلظت ثابت از هر یون مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود، حداکثر جذب در مقدار pH بیش از ۴ وجود

خریداری و استفاده شد. کلیه ترکیبات نمک‌های معدنی و آب مقطر مورد استفاده نیز دارای درجه خلوص بالا و مخصوص کارهای تجزیه‌ای بودند.

یک دستگاه طیف سنج اشعه ماوراء بنفش (اسپکتروفوتومتر) با نام تجاری LABOMED (شکاف عرض ۰,۲ نانومتر و سرعت اسکن ۵۰۰ نانومتر/ دقیقه، و قابلیت کنترل با کامپیوتر) دارای سلول کوارتز ۱ سانتی متری در مقابل اشعه ماوراء بنفش، جهت طیف سنجی مورد استفاده قرار گرفت. یک دستگاه pH متر با نام تجاری Elmetron-501 دارای الکتروود شیشه اشباع کالومل با دو محلول بافر pH 3.00 و 9,0۰ کالیبره شده بود در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. سلول مرجع شامل غشاء صفحه شیشه ای بدون کرومیونوفور بود. کلیه اندازه‌گیری در حالت جذبی انجام شدند. pH محلول‌ها با استفاده از اسنات سدیم ۰,۰۱ مولار در pH برابر با ۵ ثابت نگه داشته شدند.

نرم افزارها

داده‌های بدست آمده توسط نرم افزار MATLAB 6.5 در رایانه با ریزپردازنده پنتیوم (IV) مورد پردازش قرار گرفتند. همه طیف‌های جذبی به صورت الکترونیکی و دیجیتالی در دامنه طول موج ۶۵۰-۴۰۰ نانومتر با فاصله ۱ نانومتر از هم ذخیره شده و جهت ارزیابی و پردازش با برنامه OSC-PLS به فرمت ASCII تبدیل گشتند. محاسبات PLS با استفاده از نرم‌افزار PLS-Toolbox 2.0 انجام گرفت.

تهیه غشاء

ترکیب بهینه برای تهیه اپتود یون گزین (ISBO) شامل ۳۲ میلی گرم از پی وی سی، ۶۶ میلی گرم از NPOE، ۱,۲ میلی گرم از پان، ۱۰,۶ میلی گرم B15C5، ۱۰,۵ میلی گرم کریپتوفیکس و ۱۳,۶ میلی گرم NaTPB که به طور کامل در ۱۰ میلی لیتر از THF حل شده است، می‌باشد. ۱۰۰ میکرولیتر از این محلول به صورت یکنواخت بر روی یک صفحه شیشه ای با ابعاد ۳۰۰ میلی متر مربع و عاری از گرد و غبار ریخته شد و در اتمسفر اشباع شده THF قرار داده شد. بعد از حدود ۵ ساعت، صفحه شیشه‌ای با پوشش غشاء پی وی سی برداشته شد و در هوا

دارد، بنابراین pH ۵ به عنوان مقدار مطلوب برای مراحل بعدی کار انتخاب شد.

بررسی اثر ترکیب غشاء

میزان حساسیت و انتخاب پذیری برای داده یونوفور وابستگی قابل توجهی به ترکیب غشاء و ماهیت حلال و مواد افزودنی دارد (Lan et al., 1994). بنابراین، تاثیر ماهیت پلاستیسایزر (plasticizer)، مقدار یونوفور و مقدار سدیم تترافنیل بورات به عنوان افزودنی چربی دوست (سایت یونی) در پاسخ به رفتار و شسته شدن از حسگر بررسی شد.

غشای پلیمری حلال ها که در حسگرهای یونی استفاده می شود معمولاً بر اساس ماتریس فوق حاوی ۳۳ درصد (وزنی / وزنی) از پی وی سی و ۶۶ درصد از غشاء حلال (Anderson, 1999) است. به منظور داشتن فاز همگن آلی، غشاء حلال باید از نظر فیزیکی سازگار با پلیمر باشد. در این کار نیترو بنزن، آدیوپات، DOP و NPOE با قطبیت های مختلف به عنوان پلاستیسایزر مورد آزمایش قرار گرفت. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است. در میان سه پلاستیسایزر استفاده شده دیگر، NPOE در سریعترین زمان نسبت به سنسور غشایی پاسخ داده است، لذا برای مطالعات بعدی NPOE انتخاب شد. این امر احتمالاً به دلیل افزایش قطبیت NPOE است که استخراج کمپلکس یون های فلزی را به از درون از غشاء پی وی سی سنسور تسهیل میکند. علاوه بر بهینه سازی نوع پلاستیسایزر، لازم است که نسبت مولی یونوفور و کرومویونوفور در غشاء نوری بهینه سازی شود، بنابراین نسبت مولی ۱:۹ یونوفور / کرومویونوفور که بیشترین دامنه خطی غلظت و حداقل مرطوب شدن کمپلکس از غشاء را نشان می دهد.

منحنی کالیبراسیون با چند نقطه به عنوان جذب در مقابل غلظت یون فلزی در محدوده غلظتی ۰/۵ تا ۱۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر در طول موج ۵۱۷ و ۵۷۴ نانومتر بترتیب برای گالیم و نیکل بدست آمد (شکل ۵). حد تشخیص روش ۰/۱۵ و ۰/۳۵ میکروگرم بر میلی لیتر به ترتیب برای گالیم و نیکل

تعیین شد. نتایج رگرسیون خطی، معادلات خط و مقدار r در شکل ۵ نشان داده شده است.

تنظیم کالیبراسیون و اعتبار دادن

روش های چند متغیره کالیبراسیون برای تجزیه و تحلیل تعداد زیادی از نمونه ها مناسب هستند. با این حال به دلیل پیچیدگی های بافت کالیبراسیون این روش ها برای تعیین تعداد زیادی از آنالیت ها توصیه نمی شود. روش های چند متغیره کالیبراسیون مانند PLS که نیاز به یک طراحی آزمایش مناسب از استانداردهای متعلق به مجموعه کالیبراسیون دارد، جهت انجام پیش بینی ها بکار می رود. کالیبراسیون برای مدل OSC - PLS با کمک روش طراحی متعامد بهینه سازی شده است (Haaland et al. 1990). مجموعه ای از نمونه های استاندارد که با توجه به طراحی آرایه متعامد ۵ سطحی آماده شده بودند، توسط آرایه $OA_{25}(2^5)$ مشخص شدند. ترکیب مجموعه کالیبراسیون در جدول ۱ داده شده است. برای پیش بینی و یا آزمون مجموعه ۱۲ نمونه ای از مخلوط های دو تایی از ۲ آنالیت استفاده شد. منطقه طیفی بین ۴۰۰ تا ۶۵۰ نانومتر بود و هر طیف با فاصله ۱ نانومتر ثبت شد.

انتخاب بهینه تعداد عامل ها

تعداد مطلوب عوامل (متغیرهای پنهان) که در مدل کالیبراسیون گنجانده می شوند توسط محاسبات پیش بینی خطای مجموع مربعات (PRESS) یا پرس، برای مدل های متقابل دارای اعتبار تعیین می گردد. این مقدار بصورت زیر محاسبه می گردد:

$$PRESS = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \text{ (پرس)}$$

که در آن y_i غلظت ماده مرجع برای i امین نمونه و \hat{y}_i نشان دهنده غلظت برآورد شده است. روش اعتبار بخشی متقابل (cross-validation) برای حذف یک نمونه در یک زمان بکار گرفته شد و سپس با استفاده از الگوریتم OSC - PLS باقی مانده Y ماتریس و X متناظر با آن در ماتریس مربوطه مدل سازی شد. با استفاده از مدل کالیبراسیون ثابت، غلظت نمونه، پیش بینی گردید. این فرآیند تا زمانی که هر یک از استانداردها بصورت جداگانه یک بار خارج شوند تکرار شد.

که نتیجه این پژوهش با گستره ای از مقادیر عناصر یاد شده که در پژوهشهای اخیر به آنها اشاره شده است، مطابقت داشت.

از مزایای این روش می توان به موارد ذیل اشاره نمود:

۱. روشی پایدار و دارای تکرارپذیری بسیار خوب جهت اندازه گیری مقادیر ناچیز عناصر است.
۲. تعیین همزمان عناصری که در طیف سنجی خطوط جذبی آنها همپوشانی دارد توسط این روش امکان پذیر می باشد.
۳. این روش را می توان برای سایر عناصر فلزی و همچنین امکان اندازه گیری همزمان بیش از دو عنصر نیز تعمیم داد.
۴. امکان پیش بینی مقادیر ترکیبات از روی مدل سازی و استفاده از مدل های آماری OSC-PLS بدون انجام آزمایشات معمول کالیبراسیون وجود دارد.
۵. این روش در بافت های پیچیده مانند بافت های زیستی و بیولوژیکی بسیار پرکاربرد بوده و قابلیت انجام آن در هر آزمایشگاهی وجود دارد.

References

- Al-Amir, S.M.S., Ashworth, D.C., Narayanaswamy, R. (1989). *Talanta* 36, 645.
- Andersson, C.A. (1999). *Chemom. Int. Lab. Syst.* 47, 51.
- Carter, R.M., Jacobs, M.B., (1997). *Anal. Lett.*, 30(8), 1465.
- Ciftci, H., Alcucu, A., Ciftci, T. (2007). *International Journal of Science & Technolog*, 2,105.
- Craggs, A., Moody, J.G., Thomas, J.D.R., (1974). *J. Chem. Edu.*, 51, 541.
- Ghasemi, J., Niazi, A., (2005). *Anal. Chim. Acta.* 533, 169.
- Ghasemi, J., Niazi, A. (2005). *Talanta.* 56, 1168.
- Haaland, D.M., Thomas, E.V., (1990). *Anal Chem* 62, 1091.
- Japanese Industrial Standard Hand Book, JIS K, (1993). 0102.
- Kalivas, J.H. (1999). *J. Chemometrics* 13, 111.

منطقی به نظر می رسد که انتخاب مناسب برای تعداد بهینه از عوامل تعدادی است که کمترین پرس را داشته باشد. راه حل این مشکل توسط هالند و توماس (Haaland et al., 1990) پیشنهاد شده است که در آن مقادیر پرس برای همه عوامل قبلی در مقایسه با مقدار ارزش پرس های حداقل است. آزمون آماری F می توان برای تعیین بهترین مقدار پرس کمک کند. بیشترین تعداد عوامل مورد استفاده برای محاسبه پرس به اندازه ۱۲ عدد انتخاب شد و تعداد بهینه از عوامل به دست آمده توسط نرم افزار مدل PLS و OSC - PLS در جدول ۳ خلاصه شده است. شکل ۶ پرس به دست آمده توسط بهینه سازی ماتریس کالیبراسیون داده طیف سنجی با استفاده از مدل OSC - PLS را نشان می دهد.

تعیین مقادیر گالیم و نیکل در بافت سنتزی و نمونه های حقیقی

قابلیت پیش بینی و اعتبار مدل کالیبراسیون با استفاده از ترکیب دوازده - دو از بافت مخلوط Ni^{2+} و Ga^{3+} (ترکیب آنها در جدول ۲ داده شده است) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به دست آمده با استفاده از مدل کالیبراسیون OSC - PLS و مبتنی بر ۱۲ نمونه مصنوعی در جدول ۲ فهرست شده است. نتایج تجزیه نمونه های حقیقی در ۱۰ نمونه خاک از گیاهان دارویی شامل گیاه سرخارگل و رازک نیز در جدول ۳ نشان داده شده است. گالیم و نیکل به ترتیب در محدوده ۰/۰۵ تا ۰/۱۵ میکرو گرم بر گرم و ۲/۶۸ تا ۳/۱۴ میکرو گرم بر گرم از خاک گیاهان دارویی بدست آمد. جدول ۴ مقادیر ارقام شایستگی و کارایی روش را نشان می دهد. تحقیقات نشان داد که مقدار گالیم در خاک این گیاهان بین ۰/۰۸ تا ۳ میکروگرم بر گرم می باشد (Langodegard et al., 2002). همچنین مقدار نیکل در خاک گیاهان مذکور در محدوده ۱/۴۱ تا ۶/۹۳ میکروگرم بر گرم به دست آمده است (Ciftci et al., 2007) که با توجه به نتایج این پژوهش مقادیر حاصله با موارد گزارش شده مطابقت دارد

نتیجه گیری

مقادیر گالیم و نیکل در خاک گیاهان سرخارگل و رازک به ترتیب ۰/۰۸ و ۳/۱ میلی گرم بر کیلوگرم خاک به دست آمد

Rouhollahi, R., Rajabzadeh, R., Ghasemi, J. (2006)
Microchimica Acta 157(3), 139.

Standard methods for the examination of water and wastewater, American Public Health Association (APHA), America Water Works Association (AWWA) and Water Pollution Control Federation, (WEF)

Washington DC, 21th Edition 5 (2005).

Tavakkoli, N., Shamsipur, M., (1996) Anal. Lett. 29

Kamata, S., Onoyama, K. (1991) Anal. Chem 63, 1295.

Lan, W.G., Wong, M.K., Chen, N., Sin, Y.M., (1994). Analyst 119, 1669.

Langodegard , M., Wibetoe, G., (2002). Anal Bioanal Chem. 373, 820.

Moody, G.J., Oke, R.B., Thomas, J.D.R. (1970). Analyst 95.

جدول ۱: داده‌های غلظتی بافت‌های مختلف استفاده شده در سری کالیبراسیون برای اندازه‌گیری Ni^{2+} و Ga^{3+}

عدد نمونه	غلظت (ppm)	
	Ga^{3+}	Ni^{2+}
M1	1.00	1.00
M2	1.00	5.00
M3	1.00	10.00
M4	1.00	15.00
M5	1.00	20.00
M6	5.00	1.00
M7	5.00	5.00
M8	5.00	10.00
M9	5.00	15.00
M10	5.00	20.00
M11	10.00	1.00
M12	10.00	5.00
M13	10.00	10.00
M14	10.00	15.00
M15	10.00	20.00
M16	15.00	1.00
M17	15.00	5.00
M18	15.00	10.00
M19	15.00	15.00
M20	15.00	20.00
M21	20.00	1.00
M22	20.00	5.00
M23	20.00	10.00
M24	20.00	15.00
M25	20.00	20.00

جدول ۲: نتایج بدست آمده از افزایش بافت محلول‌های آزمایشگاهی یون‌های گالیم و نیکل

ماتریس پیش‌بینی شده	مقادیر افزوده شده		PLS				OSC-PLS			
			نتیجه حاصله		درصد بازیابی		نتیجه حاصله		درصد بازیابی	
	Ga ³⁺	Ni ²⁺	Ga ³⁺	Ni ²⁺	Ga ³⁺	Ni ²⁺	Ga ³⁺	Ni ²⁺	Ga ³⁺	Ni ²⁺
P1	1	5	1.1670	5.4211	116.70	108.42	1.1258	5.3944	112.58	107.89
P2	1	10	1.1441	9.6601	114.41	96.60	1.0290	9.8354	102.9	98.35
P3	5	1	5.0138	0.9135	100.28	91.35	5.2205	0.9377	104.41	93.77
P4	5	15	4.3684	14.5912	87.37	97.27	4.6117	14.7556	92.23	98.37
P5	10	10	10.1593	9.2744	101.59	92.74	10.0366	9.2337	100.36	92.33
P6	10	20	10.1429	20.8617	101.43	104.31	10.1420	20.7412	101.42	103.70
P7	10	5	9.5651	6.2801	95.65	125.60	9.7337	5.7613	115.23	115.22
P8	15	1	14.1116	1.2322	94.08	123.22	14.5227	1.1116	96.81	111.16
P9	15	10	15.1226	10.8031	100.81	108.03	15.1217	10.5611	100.81	105.61
P10	20	5	19.7633	4.3326	98.82	86.65	19.6125	4.6706	98.06	93.41
P11	20	15	21.0752	15.6029	105.38	104.02	20.9083	15.3491	104.54	102.32
P12	20	20	20.1912	22.5681	100.96	112.84	20.1360	22.4874	100.68	112.43

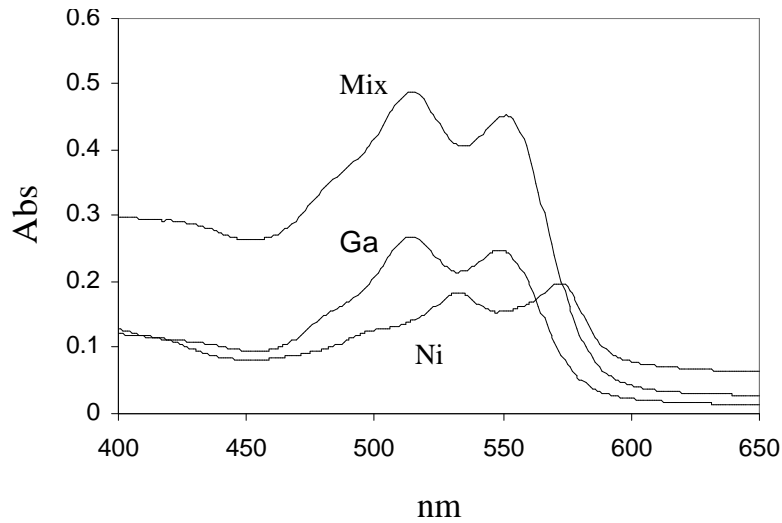
جدول ۳: مقادیر یون‌های نیکل و گالیم بر حسب ppm در خاک گیاهان دارویی سرخارگل و رازک با استفاده از روش OSC-PLS

شماره نمونه	Ga ³⁺	Ni ²⁺
1	0.09	3.12
2	0.09	3.14
3	0.05	2.68
4	0.15	3.87
5	0.13	3.75
6	0.10	2.96
7	0.08	2.85
8	0.09	2.85
9	0.06	2.81
10	0.11	2.98

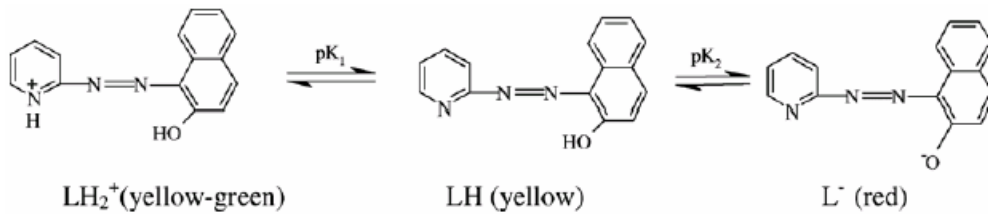
جدول ۴: پارامترهای آماری بدست آمده با استفاده از بکارگیری دو روش PLS و OSC-PLS در بافت‌های آزمایشگاهی

پارامتر آماری	PLS		OSC-PLS	
	Ga ³⁺	Ni ²⁺	Ga ³⁺	Ni ²⁺
NPC ^a	4	5	3	3
RMSEP	0.4774	0.9736	0.3587	0.8496
REP (%)	4.34	9.98	3.26	8.71
R ²	1.030	1.146	1.017	1.137
R	1.014	1.070	1.008	1.066

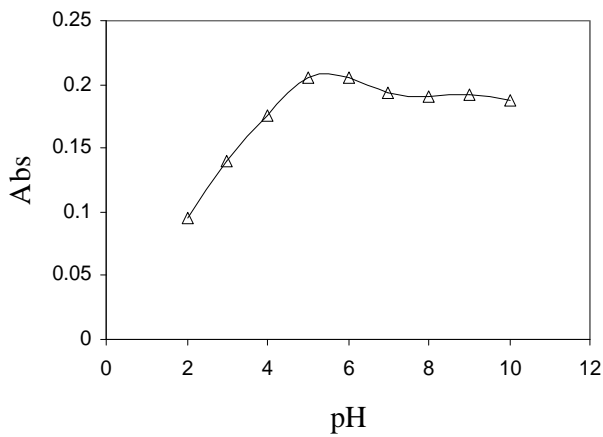
^aNumber of Principal Component



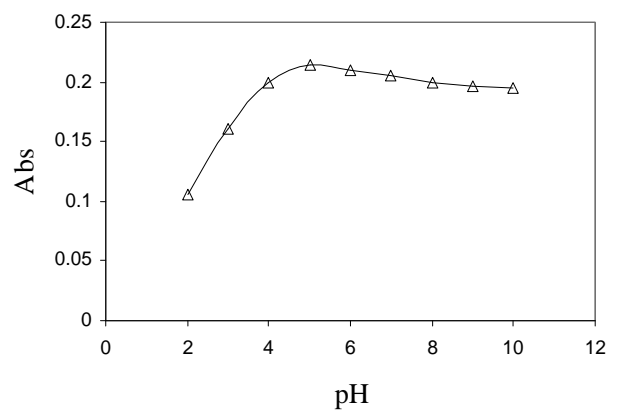
شکل ۱. طیف جذبی کمپلکسهای نیکل و گالیم و مخلوطشان در بافر استات (pH 5)، غلظت یونها گالیم و نیکل ۵ میکرو گرم بر میلی لیتر



شکل ۲: واکنش‌های تجزیه پروتونی و تغییرات رنگی PAN



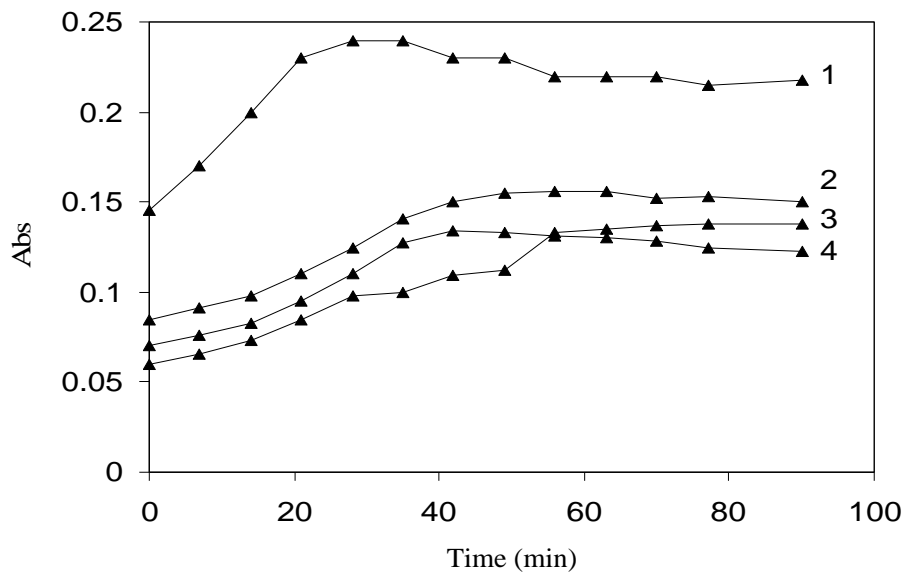
b



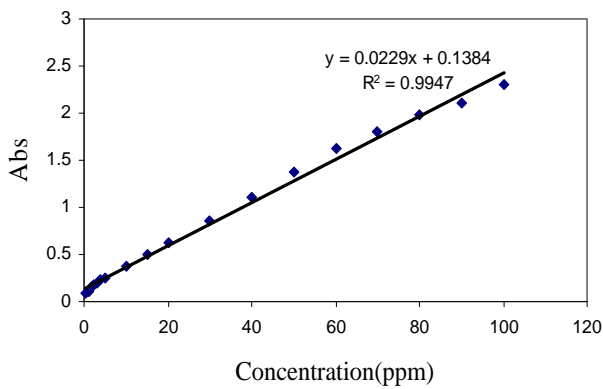
a

شکل ۳. تأثیر pH فاز آبی بر میزان استخراج یون‌های نیکل و گالیم ب درون غشاء، غلظت هر یون ۵ میکرو گرم بر میلی لیتر

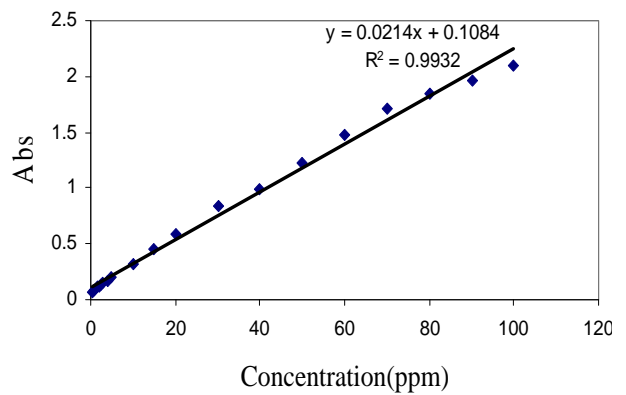
زمان به تعادل رسیدن ۹۰ دقیقه (A) Ga^{3+} و (B) Ni^{2+}



شکل ۴: تأثیر نوع پلاستیسایزر بر زمان پاسخ غشای ISBO برای محلول ۵ میکروگرم بر لیتر یون گالیم در pH 5
(۱) NPOE، (۲) DOP، (۳) نیترو بنزن

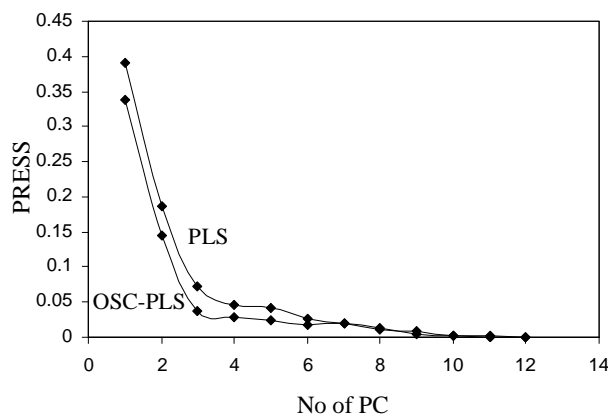


a

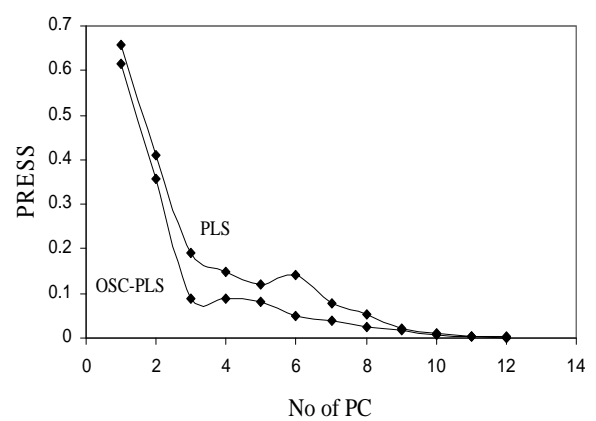


b

شکل ۵: منحنی آنالیز برای تعیین مقدار تک متغیری کمپلکس‌های (A) یون گالیم و (B) یون نیکل



a



b

شکل ۶: شاخص پرس PRESS بر حسب عوامل معنی‌دار (A) یون گالیم و (B) یون نیکل

Using of OSC-PLS chemometry method for simultaneous determination of Gallium and Nickel in *Echinacea purpurea* and *Humulus lupulus* soil by UV-Vis Spectrophotometer

*Ahmadi Golsefidi, M., Jalilian, H.R., Rajabzadeh, R.A.

Chemistry Department, Faculty of Sciences, Islamic Azad University- Gorgan Branch, Gorgan, Iran

Abstract

Echinacea purpurea and *Humulus lupulus* are two strategic medicinal plants in Golestan province and have many usage in pharmaceutical and food industries. Heavy metals like gallium and nickel in a standard concentration range are accepted for the soil of these two plants. Extra concentration of the elements can aggregate and poisoned the metabolite activities in plants. Thus an accurate determination of concentration method is needed to control the amount of heavy metals in such a soils. Orthogonal signal correction – Partial least squares modeling is a powerful multivariate statistical tool applied to spectrophotometric simultaneous determination of mixtures of Gallium and Nickel. The method is based on the formation of the complex of PAN with Gallium and Nickel. The ISBO membrane shows enhanced selectivity for Ga^{3+} and Ni^{2+} but absorption spectra of these two complexes overlap strongly, thus it is difficult to analyze the compounds in their mixtures. In this study, the calibration model is based on absorption spectra in the 400-650 nm range for 25 different mixtures of Gallium and Nickel. A series of synthetic solutions containing different concentrations of Gallium and Nickel was used to check the prediction ability of the OSC-PLS model. The RMSEP were 0.3587 and 0.8496 for Gallium and Nickel, Respectively. Amount of Ga^{3+} and Ni^{2+} were determined 0.08 and 3.1 ppm in the plant soils respectively.

Key Words: *Echinacea purpurea*, *Humulus lupulus*, Chemometry, Gallium, Nickel, Soil