

# اندازه‌گیری مس و روی در کیوی به روش میکرواستخراج امولسیون سازی با کمک امواج مافوق صوت

لیلا حاجی آقابابائی<sup>a,b\*</sup>، شهره معماری<sup>c</sup>، سعید سوزنگرزاده<sup>d</sup>، سیده اعظم عقیلی<sup>c</sup>

<sup>a</sup> دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
<sup>b</sup> باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، تهران، ایران  
<sup>c</sup> کارشناس ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
<sup>d</sup> استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۹/۰۷/۲۳

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۸/۲۲

<https://dorl.net/dor/20.1001.1.20080123.1400.18.2.6.2>

۷۵

## چکیده

**مقدمه:** میکرواستخراج امولسیون سازی با کمک امواج مافوق صوت دنبال شده با طیف‌سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی، جهت اندازه‌گیری کاتیون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  گزارش شده است.

**مواد و روش‌ها:** جهت میکرواستخراج امولسیون سازی با کمک امواج مافوق صوت، محلول نمونه در ظروف سانتریفوژ با انتهای مخروطی ریخته شد و مقدار مشخصی از محلول لیگاند و حلال استخراجی با استفاده از یک سرنگ در حمام اولتراسونیک تزریق شد. جداسازی دو فاز با سانتریفوژ انجام شد و فاز آلی ته نشین شده، جهت اندازه‌گیری یون‌های مس و روی، مستقیماً به طیف‌سنج جذب اتمی کوره گرافیتی منتقل گردید.

**یافته‌ها:** ۳- ((۶- متیل-۵-اکسو-۳-تیوکسو-۲،۵-دی‌هیدرو-۱،۲،۴-تری‌آزین-۴-(۳ج) - ایل) ایمینو) ایندولین-۲-اون به عنوان یک معرف کمپلکس دهنده جدید و گزینه‌پذیر معرفی شد. پارامترهای مختلف موثر بر کارایی استخراج از جمله نوع و حجم حلال استخراج کننده، حجم معرف کیلیت دهنده، pH نمونه، زمان استخراج بهینه سازی شدند. کلروفورم بعنوان حلال استخراجی بهترین نتیجه را نشان داد. تحت شرایط بهینه، منحنی‌های کالیبراسیون در محدوده  $1/5 - 0/05 \mu\text{g L}^{-1}$  از یون‌ها خطی بودند. انحراف استاندارد نسبی برای چهار اندازه‌گیری محلول نمونه  $0/1 \mu\text{g L}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  به ترتیب ۲/۹ و ۳/۵ بود. حد تشخیص روش  $0/043 \mu\text{g L}^{-1}$  برای مس و  $0/045 \mu\text{g L}^{-1}$  برای روی بود. اثر حضور سایر یون‌ها بررسی شد.

**نتیجه‌گیری:** نتایج یک روش موفق برای اندازه‌گیری کمی و گزینشی مقادیر جزئی یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  در نمونه آبی و غذایی را تایید کردند.

**واژه‌های کلیدی:** امولسیون سازی با امواج مافوق صوت، روی، کیوی، مس، ۳- ((۶- متیل-۵-اکسو-۳-تیوکسو-۲،۵-دی‌هیدرو-۱،۲-اون - ۴-تری‌آزین-۴-(۳ج) - ایل) ایمینو) ایندولین-۲-اون

## مقدمه

مس که از عناصر رایج در طبیعت است، هم از طریق منابع طبیعی و هم در اثر فعالیت‌های بشری، در محیط پراکنده می‌شود. مس در محیط زیست تجزیه نمی‌شود و به همین علت وقتی در خاک باشد، در گیاهان و جانوران تجمع می‌یابد. در خاک‌های غنی از مس تعداد محدودی از گیاهان شانس بقا دارند. افرادی که محل زندگی آنها در نزدیکی این مناطق است و افرادی که در خانه‌های دارای سیستم لوله‌کشی مسی زندگی می‌کنند، مقدار مس بیشتری در مقایسه با افراد عادی دریافت می‌کنند (Elkins, 1959). استاندارد مس در آب آشامیدنی به مقدار یک میلی‌گرم در لیتر توسط «سرویس خدمات بهداشتی آمریکا» تعیین شده است و به طور کلی سمیت استنشاق، ۱۰ برابر سمیت آن از طریق خوراکی است (Patty, 1967).

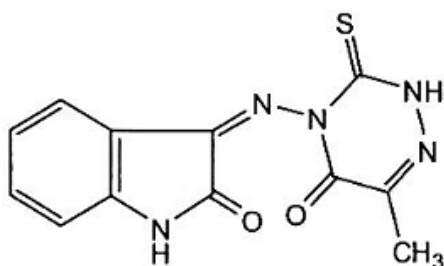
روی در مقادیر کم از عناصر ضروری برای انسان و ارگانسیم‌های زنده است و در ساختار تعداد زیادی از آنزیم‌ها شرکت دارد (Wani *et al.*, 2017; Blanco & Blanco, 2017). روی سبب تقویت سیستم ایمنی بدن می‌شود و به رشد و آب‌رسانی پوست و حفظ حس چشایی و لامسه کمک می‌کند. کمبود روی سبب ریزش مو، افسردگی و افزایش وزن و ... می‌شود اما این عنصر در مقادیر زیاد سبب مشکلاتی چون کم‌خونی، تهوع، درد، فشار خون پایین و ... می‌شود (Sharifi *et al.*, 2017). بنابراین اندازه‌گیری و کنترل مقدار آن در آنالیزهای پزشکی و محیط‌زیستی دارای اهمیت زیادی است.

برای اندازه‌گیری روی و مس روش‌های مختلفی مانند طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای و کوره گرافیتی، طیف‌سنجی نشر نوری با پلاسمای جفت شده القایی، طیف‌سنجی جرمی با پلاسمای جفت شده القایی، طیف نوری مرئی-فرابنفش، ولتامتری (Grochowski *et al.*, 2019; Jeffery *et al.*, 2019; Hamida *et al.*, 2018; Hajiaghatabaei *et al.*, 2013; Arab *et al.*, 2019; Plotka-Wasyłka *et al.*, 2018; Ghasemi & Kaykhani, 2017; Thanh *et al.*, 2019; Hajiaghatabaei *et al.*, 2012) وجود دارند. اما برخی از این روش‌ها یا حساسیت کافی ندارند و یا پر هزینه و وقت‌گیر هستند. در اغلب موارد نیز، جهت حذف اثر بافت نمونه، نیاز به مرحله آماده‌سازی و جداسازی موثری می‌باشد. بطور کل، آماده‌سازی نمونه به منظور رفع مزاحمت‌های درون

نمونه انجام می‌شود تا بتواند آنالیت را به شکل مناسبی برای اندازه‌گیری در آورد. در اغلب روش‌های تجزیه‌ای، آماده‌سازی نمونه مرحله مهم و ضروری محسوب می‌شود اما اغلب وقت‌گیر و پرهزینه می‌باشد. بنابراین شیمی‌دان‌های تجزیه‌ای همچنان به دنبال تحقیق برای بدست آوردن روش‌های آماده‌سازی نمونه با سرعت و سهولت بیشتر، هزینه اجرایی کمتر و همچنین صحت و دقت قابل قبول هستند.

یکی از قدیمی‌ترین روش‌های آماده‌سازی نمونه، استخراج مایع-مایع است که در گذشته بسیار مورد استفاده بوده است اما به دلیل استفاده از حجم زیاد حلال‌های آلی سمی و خطرناک، نیاز به ابزار سنگین، طولانی بودن زمان استخراج، پر هزینه بودن روش و همچنین نیاز به حجم بالای نمونه، بسیاری از روش‌های میکرواستخراج جای آن را گرفته‌اند. در این روش‌ها حجم حلال مصرفی حداقل بوده و زمان آنالیز نیز کوتاه می‌باشد. یکی از طرفدارترین این روش‌ها میکرواستخراج مایع-مایع پخشی است که در آن حلال آلی استخراج‌کننده و حلال آلی پخش‌کننده به گونه‌ای با هم مخلوط می‌شوند که حلال استخراج‌کننده به صورت قطرات بسیار ریز در حلال آلی پخش می‌شود. بر اثر پخش حلال آلی استخراج‌کننده در آب، سطح تماس مولکول‌های آب و حلال آلی به میزان بسیار زیادی در مقایسه با استخراج مایع-مایع معمولی افزایش می‌یابد. این امر باعث می‌شود که زمان لازم برای به تعادل رسیدن گونه استخراج شونده که یا ذرات آب گریز است یا به کمک فرایندهای کمپلکس کردن و یا مشتق‌سازی آب گریز شده است، بین آب و حلال آلی کاهش یابد و به حد ثانیه برسد. در توسعه روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی، رگوئرو و همکارانش در دانشگاه سانتیاگو اسپانیا، امواج اولتراسوند را جانشین حلال پخشی کردند و میکرواستخراج امولسیون به کمک امواج فراصوت را معرفی کردند (Regueiro *et al.*, 2008). از آنجایی که امواج فراصوت به دلیل قدرت امولسیون‌سازی، انتقال جرم بین دو فاز غیر قابل امتزاج را تسریع می‌کنند، می‌تواند به عنوان ابزاری برای بهبود فرآیند استخراج مایع-مایع به کار رود. امولسیون یک سیستم هتروژن شامل دو مایع غیر قابل اختلاط می‌باشد که به صورت قطرات بسیار ریز در هم پخش شده‌اند. ایجاد امولسیون با قطرات کوچک باعث افزایش سطح تماس بین

کننده استفاده شدند، از شرکت مرک خریداری شدند. سدیم هیدروکسید (NaOH)، سدیم کلرید (NaCl)، اسید هیدروکلریدریک (HCl)، اسید نیتریک (HNO<sub>3</sub>) و نمک‌های مورد استفاده نیز همگی از شرکت مرک خریداری شدند.



شکل ۱- ساختار ۳- (۶- متیل-۵- اکسو-۳- تیوکسو- ۲،۵- دی هیدرو- ۱، ۲، ۴- تری آزین-۴ (۳ اچ) - ایل) ایمینو) ایندولین-۲-اون

#### - دستگاه ها

برای اندازه‌گیری غلظت یون‌های معدنی از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی (GFAAS) مدل PG-900 ساخت شرکت PG انگلستان، استفاده شد. شرایط طیف‌سنج بصورت زیر بود: ماکزیمم طول موج اندازه‌گیری برای مس و روی به ترتیب ۳۲۴/۷ nm و ۲۱۳/۹ nm، با پهنای نوار ۰/۴ nm و شدت جریان ۳ mA و ۵ بود. برای اندازه‌گیری سایر یون‌ها شرایط مطابق توصیه شرکت سازنده دستگاه تنظیم شد. از آنجایی که برای کار با کوره گرافیتی نیاز به برنامه‌ریزی دمایی می باشد، برنامه هر یک از فلزات جهت کار به دستگاه اعمال شد و منحنی کالیبراسیون تحت آن برنامه رسم گردید. دستگاه طیف-سنجی مرئی-فرابنفش-Spectrophotometer UV-Visible مدل Cary100-BIO ساخت کشور انگلستان جهت بررسی گزینش‌پذیری لیگاند استفاده گردید. حمام التراسونیک Elma مدل S ۸۰H با فرکانس ۵۰-۶۰ کیلوهرتز و قدرت ۷۵۰ وات ساخت کشور ایتالیا، با کنترل دمایی جهت کمک به امولسیون‌سازی در تکنیک میکرو استخراج استفاده شد. دستگاه سانتریفیوژ Eppendorf مدل ۵۷۰۲R ساخت کشور آلمان جهت جداسازی فازها استفاده شد. جهت تزریق فاز آلی و اندازه‌گیری فاز ته نشین شده از سرنگ‌های ۱۰ و ۱۰۰ میکرولیتری ساخت شرکت هامیلتون آمریکا استفاده شد.

دو فاز آبی و آلی و به تبع آن افزایش انتقال جرم از فاز دهنده به فاز گیرنده می‌شود. نتیجه نهایی این پدیده افزایش سرعت و کارایی استخراج خواهد بود. در این روش حجم حلال مصرفی حتی کمتر از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی خواهد بود زیرا امواج مافوق صوت جانشین حلال پخشی شده‌اند. بنابراین شاید بتوان گفت که این روش در جهت حفظ محیط زیست توسعه یافته است. امروزه، میکرواستخراج امولسیون به کمک امواج فراصوت برای اندازه‌گیری موفق ترکیبات مختلف استفاده شده است (Ma et al., 2009; Wu et al., 2010; Ozcan et al., 2009; Saleh et al., 2009; Hajiaghababaei et al., 2016; Ebrahimi-Najafabadi et al., 2019; Matong et al., 2018; Shabab et al., 2018).

در این راستا در پژوهش حاضر، تصمیم بر اندازه‌گیری کاتیون‌های  $Zn^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  به روش میکرواستخراج امولسیون سازی با کمک امواج مافوق صوت دنبال شده با طیف‌سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی گرفته شد. برای اولین بار، لیگاند ۳- ((۶- متیل-۵- اکسو-۳- تیوکسو- ۲،۵- دی هیدرو- ۱، ۲، ۴- تری آزین-۴ (۳ اچ) - ایل) ایمینو) ایندولین-۲-اون جهت تبدیل کاتیون‌های مذکور به گونه آبریز استفاده شده است.

#### مواد و روش ها

##### - مواد

محلول‌های  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  روی و مس و سایر عناصر مورد استفاده با حل کردن مقدار کافی از نمک نیترات یا کلرید آن‌ها در آب یون زدایی شده تهیه شدند. غلظت‌های رقیق‌تر مورد نیاز با رقیق سازی این محلول‌ها تهیه شدند. ترکیب ۳- ((۶- متیل-۵- اکسو-۳- تیوکسو- ۲،۵- دی هیدرو- ۱، ۲، ۴- تری آزین-۴ (۳ اچ) - ایل) ایمینو) ایندولین-۲-اون به عنوان عامل کمپلکس دهنده (شکل ۱)، طبق گزارش قبلی (Ramachandra & Narayana, 1999; Sharifi et al., 2017) تهیه و با غلظت  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  در حلال استونیتریل حل شده و مورد استفاده قرار گرفت.

حلال‌های آلی تتراکلرواتیلن ( $C_2Cl_4$ ) کلروبنزن ( $C_6H_5Cl$ )، کلروفرم ( $CHCl_3$ )، تتراکلریدکربن ( $CCl_4$ )، اتانول خالص ( $C_2H_5OH$ ) که به‌عنوان حلال استخراج

آزمایش به کوره گرافیتی برای اندازه‌گیری آنالیت استخراج شده تزریق گردید.

#### اندازه‌گیری روی و مس در میوه کیوی

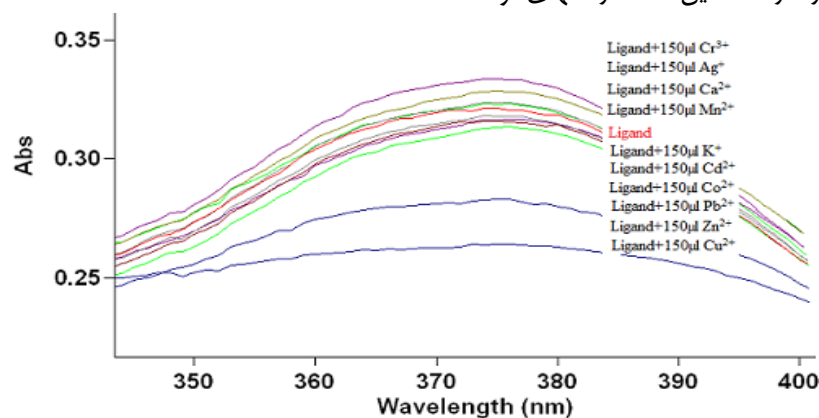
برای انجام استخراج و تعیین میزان روی و مس در میوه کیوی ابتدا مراحل آماده سازی و هضم بافت کیوی انجام شد. بدین منظور میوه کیوی به همراه پوست درون بوته سلیکایی برای ۳ ساعت حرارت داده شد و سپس در کوره با دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد برای یک شب نگه داشته شد. باقیمانده سرد شد و ۱۰ mL اسید نیتریک غلیظ و ۳ mL از ۳۰٪  $H_2O_2$  (W/W) به آن اضافه شد و دوباره برای ۲ ساعت در کوره نگه داشته شد. سپس ۳ mL اسید کلریدریک غلیظ و ۳ mL پر کلریک اسید (W/W) ۷۰٪ به آن اضافه گردید تا دود سفید از آن خارج شد. باقیمانده در آب دیونیزه حل شده و صاف گردید و با محلول سود خنثی شد و به حجم ۵۰ mL رسانده شد. نمونه‌های تهیه شده به روش پیشنهادی و با تکنیک افزایش استاندارد اندازه‌گیری شدند (Hajiaghababaei *et al.*, 2013).

#### یافته‌ها

بررسی برهمکنش لیگاند و برخی فلزات به روش

#### طیف سنجی UV-Vis

جهت مشخص کردن گونه‌هایی که بهترین کمپلکس را با این لیگاند ایجاد می‌کنند، تغییرات طیف محلول لیگاند هنگام افزودن مقادیر یکسان از یون‌های مختلف، بررسی شد. نتایج در شکل ۲ ارائه شده‌اند. همان طور که در شکل مشخص است، بیشترین تغییرات میزان جذب برای یون‌های مس و روی مشاهده می‌شود.



شکل ۲- تغییرات طیف UV-Vis محلول  $5 \times 10^{-5}$  M لیگاند با افزایش  $150 \mu\text{L}$  از محلول  $10^{-3}$  M یون‌های مختلف

#### بررسی گزینش پذیری عامل کمپلکس دهنده

در مرحله اول این مطالعه، از ترکیب ۳- ((۶- متیل-۵- اکسو-۳- تیوکسو-۲،۵- دی هیدرو- ۱، ۲، ۴- تری آزین-۴ (۳ اچ) - ایل) ایمینو) ایندولین ۲-اون به عنوان عامل کمپلکس دهنده (لیگاند) استفاده شد. گزینش پذیری این لیگاند بوسیله روش طیف نورسنجی UV-Visible بررسی شد. بدین منظور مقدار  $150 \mu\text{L}$  از محلول  $10^{-3}$  M یون‌های مس، روی، سرب، نقره، پتاسیم، کروم، منگنز، کادمیم، کبالت و کلسیم به محلولی از لیگاند به غلظت  $5 \times 10^{-5}$  M اضافه شد و تغییرات طیف لیگاند مورد بررسی قرار گرفت. این تغییرات می‌تواند معیاری برای میزان برهم کنش لیگاند و فلز باشد.

#### روش انجام میکرواستخراج امولسیونی به کمک

#### امواج فراصوت

$5 \text{ mL}$  محلول روی و مس به غلظت  $1 \text{ mg L}^{-1}$  بطور جداگانه در ظروف سانتریفوژ با انتهای مخروطی ریخته شد و مقدار مشخصی از محلول  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  لیگاند به عنوان عامل کمپلکس دهنده به محلول نمونه اضافه شد. سپس مقدار مناسب کلروفرم به عنوان حلال استخراجی با استفاده از سرنگ  $100$  میکرولیتری به محلول نمونه داخل حمام اولتراسونیک در دمای محیط تزریق شد. به محض تزریق حلال آلی به محلول آبی، امولسیونی پایدار از قطرات ریز حلال آلی داخل آب تشکیل شد و محلول حالت ابری پیدا کرد. پس از این مرحله به منظور جداسازی دو فاز، از دستگاه سانتریفوژ با دور  $4000 \text{ rpm}$  به مدت  $3$  دقیقه استفاده شد و فاز آلی حاوی آنالیت استخراج شده در انتهای مخروطی لوله آزمایش جمع شد. با استفاده از یک میکروسرنگ  $10 \mu\text{L}$  از فاز ته نشین شده در انتهای لوله

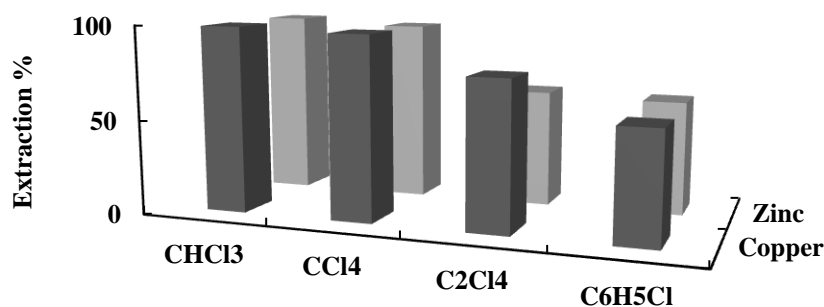
## - تعیین نوع حلال استخراجی مناسب

۵ mL محلول آنالیت به غلظت  $1 \text{ mg L}^{-1}$  در ظروف سانتریفوژ با انتهای مخروطی ریخته شد. سپس ۱ mL از محلول  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  لیگاند به عنوان عامل کمپلکس دهنده به محلول نمونه اضافه شد.  $100 \mu\text{L}$  از هریک از حلال‌های تتراکلرواتیلن، کلروبنزن، تتراکلریدکربن و کلروفرم به عنوان حلال‌های استخراج کننده به محلول نمونه داخل حمام التراسونیک در دمای محیط تزریق شد. به محض تزریق حلال آلی به محلول آبی، امولسیون پایدار از قطرات ریز حلال آلی داخل آب تشکیل شد و محلول حالت ابری پیدا کرد. پس از این مرحله به منظور جداسازی دو فاز، از دستگاه سانتریفوژ با دور ۴۰۰۰ rpm به مدت ۳ دقیقه استفاده شد. برای اندازه‌گیری میزان روی و مس،  $10 \mu\text{L}$  از فاز آلی حاوی آنالیت استخراج شده در انتهای مخروطی لوله آزمایش، با استفاده از میکروسرنگ به کوره گرافیتی تزریق شد. نتایج راندمان استخراج با حلال‌های مختلف در شکل ۳ ارائه شده است و نشان می‌دهند که کلروفرم بیشترین راندمان استخراج برای هر دو یون مس و روی را دارد. از سوی دیگر مقدار حجم فاز ته نشینی هریک از

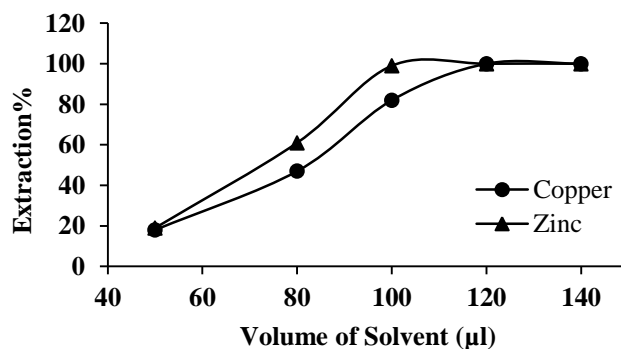
حلال‌ها پس از سانتریفوژ اندازه‌گیری شد. نتایج مشخص کرد که کلروفرم و تتراکلرید کربن، بالاترین حجم ته نشین فاز آلی را داشتند که حدود  $95 \mu\text{L}$  بود. پس از آن‌ها تتراکلرید کربن  $80 \mu\text{L}$  و کلروبنزن  $60 \mu\text{L}$  حجم فاز آلی ته نشین شده داشتند.

## - بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده

در این کار برای بررسی اثر حجم حلال آلی مصرفی، حجم‌های مختلف از کلروفرم به محلول‌های حاوی هر کدام از یون‌های مس و روی تزریق شدند. بدین منظور به  $5 \text{ mL}$  محلول آنالیت به غلظت  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  در ظروف سانتریفوژ با انتهای مخروطی،  $1 \text{ mL}$  از محلول  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  لیگاند اضافه شد. سپس حجم‌های ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ میکرولیتر کلروفرم به آن‌ها در داخل حمام التراسونیک و در دمای محیط تزریق شد و برای جداسازی دو فاز از دستگاه سانتریفوژ استفاده شد.  $10 \mu\text{L}$  از فاز ته نشین شده در انتهای لوله آزمایش برای اندازه‌گیری مس و روی به کوره گرافیتی تزریق شد. نتایج در شکل ۴ ارائه شدند و نشان می‌دهند که راندمان استخراج با افزایش حجم حلال آلی زیادتر می‌شود.



شکل ۳- بررسی اثر نوع حلال بر کارایی استخراج



شکل ۴- بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده بر کارایی استخراج

اندازه‌گیری مس و روی در کیوی به روش میکرواستخراج امولسیون‌سازی

محلول لیگاند از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ میکرولیتر، در صد استخراج یونهای مس و روی افزایش می‌یابد ولی افزایش بیشتر حجم محلول لیگاند مورد استفاده درصد استخراج را کاهش داده است.

#### - بررسی اثر زمان استخراج

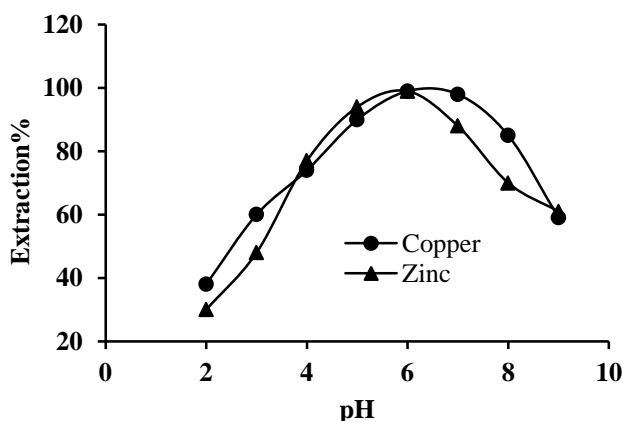
در مرحله اول، امولسیون تشکیل شده از حلال آلی و محلول نمونه قبل از سانتریفیوژ در بازه زمانی ۰ تا ۲۰ دقیقه در حمام التراسونیک نگه داشته شد و پس از آن دو فاز به وسیله دستگاه سانتریفیوژ از هم جدا شدند و روی و مس در فاز آلی ته نشین شده اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان دادند که این زمان تأثیری بر راندمان استخراج ندارد. بنابراین در آزمایش‌های بعدی، بلافاصله پس از تزریق حلال آلی، لوله‌های آزمایش در دستگاه سانتریفیوژ قرار گرفتند تا جداسازی دو فاز انجام شود.

#### - بررسی اثر pH بر کارایی استخراج

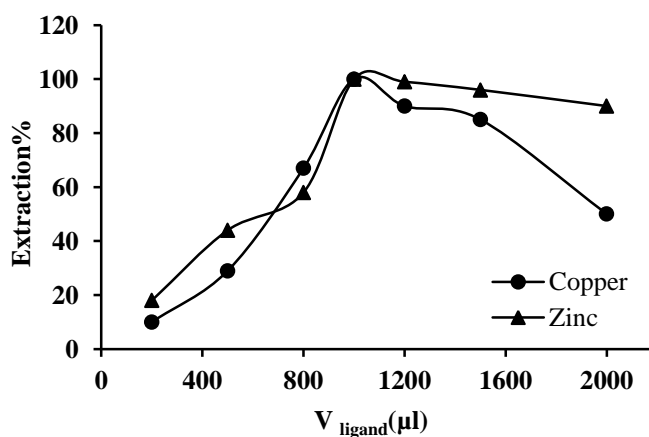
به منظور بررسی اثر pH محلول‌های حاوی آنالیت در محدوده ۲-۹ تنظیم شدند و میکرو استخراج بر روی آن‌ها انجام شد. نتایج که در شکل ۵ ارائه شده اند، نشان می‌دهند بهترین استخراج برای روی در  $pH = 6$  و برای مس در  $pH = 7-6$  بدست می‌آید. بنابر این در مراحل بعدی pH محلول روی و مس در مقدار ۶ تنظیم شد.

#### - تعیین حجم مناسب محلول لیگاند آلی برای استخراج

به‌منظور بررسی اثر حجم مصرفی از عامل کمپلکس دهنده، از حجم‌های ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ میکرولیتر از محلول لیگاند با غلظت  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  استفاده شد و استخراج با حلال کلروفرم صورت گرفت و بعد از جدا شدن دو فاز با سانتریفیوژ، مقداری از فاز ته نشین شده به کوره گرافیتی تزریق شد و مقدار مس و روی استخراج شده اندازه‌گیری شد. نتایج استخراج (شکل ۶) نشان داد که با افزایش حجم



شکل ۵- اثر pH بر کارایی استخراج



شکل ۶- بررسی اثر حجم محلول لیگاند بر استخراج

نمک بود. بنابراین استخراج بدون افزایش نمک صورت گرفت.

#### - بررسی اثر حضور سایر یون‌ها بر استخراج مس و روی

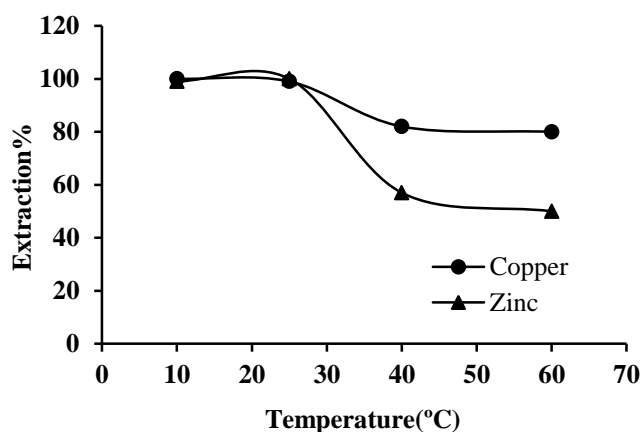
اثر حضور سایر یون‌ها بر کارایی استخراج روی و مس، با انجام روش پیشنهادی در محلول‌های حاوی  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  مس و روی و مقادیر مختلف از سایر یون‌ها، بررسی شد. در این بررسی یون مزاحم به یونی اطلاق می‌شود که باعث تغییری بیش از  $\pm 5\%$  در استخراج آنالیت گردد. نتایج در جدول ۱ ارائه شده است و نشان می‌دهند که اغلب یون‌های بررسی شده، تا غلظت قابل توجهی مزاحمتی در استخراج آنالیت‌ها ایجاد نکرده‌اند.

#### - بررسی اثر دما بر کارایی استخراج

برای بررسی اثر دما، انجام فرآیند استخراج با تنظیم دمای حمام اولتراسونیک در دماهای ۱۰، ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. نتایج در شکل ۷ ارائه شدند و نشان می‌دهند که افزایش دما از دمای محیط منجر به کاهش درصد استخراج آنالیت می‌گردد. دمای بهینه استخراج همان دمای محیط انتخاب شد و در نتیجه مراحل بعدی آزمایش‌ها در دمای محیط انجام شدند.

#### - بررسی اثر افزودن نمک بر کارایی استخراج

این اثر با افزودن نمک به محلول‌های حاوی آنالیت، بررسی شد و نتایج بیانگر کاهش درصد استخراج با افزودن



شکل ۷- بررسی اثر تغییرات دمای حمام التراسونیک بر استخراج

جدول ۱- اثر حضور سایر یون‌ها بر استخراج مس و روی

یون همراه	نسبت یون همراه به آنالیت	درصد بازیابی مس	درصد بازیابی روی
Pb <sup>2+</sup>	100	98(1.4)*	96(1.1)
Ag <sup>+</sup>	100	98(1.2)	98(1.5)
Ni <sup>2+</sup>	100	98(0.9)	95(1.0)
Cr <sup>3+</sup>	100	96(1.3)	97(0.8)
Cd <sup>2+</sup>	100	98(1.7)	96(1.9)
Fe <sup>2+</sup>	100	97(1.1)	98(1.3)
Hg <sup>2+</sup>	100	96(2.0)	96(1.8)
Ca <sup>2+</sup>	100	99(1.6)	99(1.7)

\* RSD % بر اساس سه بار تکرار آزمایش محاسبه شده است

اندازه‌گیری مس و روی در کیوی به روش میکرواستخراج امولسیون‌سازی

### - تعیین ارقام شایستگی روش

ارقام شایستگی روش از جمله معادله خط کالیبراسیون، حد تشخیص و دقت تعیین شدند. جهت رسم منحنی کالیبراسیون برای یون مس و روی، محلول‌هایی از آنها با غلظت  $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$  تا  $1/5 \mu\text{g L}^{-1}$  تهیه شد و بر روی آنها استخراج و اندازه‌گیری تحت شرایط بهینه انجام شد. منحنی‌های کالیبراسیون حاصل دارای معادله  $Y=0.066X+0.2104$  و  $Y=0.0692X+0.3204$  به ترتیب برای مس و روی بوده و در محدوده مورد بررسی با ضریب همبستگی مناسب  $0.9943$  و  $0.9942$  خطی بودند. برای به دست آوردن حد تشخیص (LOD) انحراف استاندارد سیگنال شاهد محاسبه شد و ۳ برابر مقدار حاصل تقسیم بر شیب منحنی کالیبراسیون روش گردید و حد تشخیص  $0.043 \mu\text{g L}^{-1}$  و  $0.045 \mu\text{g L}^{-1}$  به ترتیب برای مس و روی حاصل شد.

دقت یا تکرار پذیری یک روش تجزیه‌ای می‌تواند با محاسبه انحراف استاندارد نسبی (RSD) بیان گردد. برای این منظور، ۵ محلول مس و روی به غلظت  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  تهیه شد و استخراج و اندازه‌گیری در شرایط بهینه انجام گرفت. در صدانحراف استاندارد نسبی (%RSD)  $2/9$  و  $3/5$  به ترتیب برای مس و روی محاسبه گردید که مقادیر قابل قبول و خوبی می‌باشند.

### - اندازه‌گیری روی و مس به روش پیشنهادی در نمونه واقعی

جهت اندازه‌گیری کمی مقادیر ناچیز یون‌های مس و روی در نمونه واقعی میوه کیوی انتخاب شد. ابتدا نمونه‌ها آماده‌سازی شدند و مقدار مس و روی در آنها با روش پیشنهادی و با روش استاندارد طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی (ICP-OES) اندازه‌گیری شد.

لازم به ذکر است که از تکنیک کالیبراسیون افزایش استاندارد در این اندازه‌گیری‌ها استفاده گردید. نتایج در جدول (۲) ارائه شده است و نشان می‌دهند که مقادیر اندازه‌گیری شده با روش پیشنهادی توافق خوبی با مقادیر اندازه‌گیری شده با نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی دارند و صحت روش تایید می‌گردد.

### بحث

همانطور که ذکر شد، آماده‌سازی نمونه مرحله مهم و ضروری در اغلب روش‌های تجزیه‌ای است و امروزه یکی از روش‌های آماده‌سازی مورد توجه، میکرواستخراج امولسیونی به کمک امواج فراصوت است. امواج فراصوت به دلیل قدرت امولسیون‌سازی، انتقال جرم بین دو فاز غیر قابل امتزاج آلی و آبی را تسریع می‌کنند. البته در صورتی که از این روش برای استخراج کاتیون‌های معدنی استفاده شود، لازم است که در ابتدا کاتیون‌های مذکور به گونه آبرگیز تبدیل شوند. این هدف معمولاً با استفاده از یک لیگاند آلی که قادر به ایجاد برهمکنش خوب و مناسب با کاتیون‌های مورد نظر باشد، محقق می‌شود. در این راستا در پژوهش حاضر، لیگاند ۳- ((۶- متیل-۵- اکسو-۳- تیوکسو-۵،۲- دی هیدرو- ۱، ۲، ۴ - تری آزین-۴ (۳ اچ) - ایل) ایمینو) ایندولین ۲-ا-ون جهت تبدیل کاتیون‌های معدنی به گونه آبرگیز استفاده شد. تغییرات طیف محلول لیگاند هنگام افزودن مقادیر یکسان از یون‌های مختلف (شکل ۲)، نشان داد که بیشترین تغییرات جذب برای یون‌های مس و روی رخ می‌دهد و این مسئله ثابت می‌کند که این یون‌ها نسبت به سایر یون‌ها بر هم کنش بیشتری با لیگاند دارند. حضور هترو اتم‌های نیتروژن و گوگرد در ساختار ۳- ((۶- متیل-۵- اکسو-۳- تیوکسو-۵،۲- دی هیدرو- ۱، ۲، ۴ - تری آزین-۴ (۳ اچ) - ایل) ایمینو)

جدول ۲- اندازه‌گیری مس و روی در میوه کیوی

غلظت اندازه‌گیری شده با روش پیشنهادی ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ )	غلظت اندازه‌گیری شده با ICP-OES ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ )	یون مورد اندازه‌گیری
$0.006$ (۳٪)*	$0.006$ (۳/۹٪)	$\text{Cu}^{2+}$
$0.007$ (۲٪)	$0.007$ (۴/۲٪)	$\text{Zn}^{2+}$

\* %RSD بر اساس سه بار تکرار آزمایش محاسبه شده است



ایندولین -۲-اون دلیلی بر برهمکنش خوب و موثر این لیگاند با فلزهای نرم چون مس و روی می‌تواند باشد. بر اساس این نتایج، این لیگاند برای استخراج یون‌های مس و روی استفاده شد.

عامل مهم بعدی در میکرواستخراج امولسیون به کمک امواج فراصوت، نوع حلال آلی استخراج کننده است. نتایج راندمان استخراج با حلال‌های تتراکلرواتیلن، کلروبنزن، تتراکلریدکربن و کلروفرم در شکل ۳ ارائه شده است و نشان می‌دهند که کلروفرم بیشترین راندمان استخراج برای هر دو یون مس و روی را دارد. در استخراج به کمک امواج مافوق صوت، حلال استخراجی که گرانیوی کمتری داشته باشد در برابر عبور امواج مافوق صوت مقاومت کمتری می‌کند و در نتیجه توانایی بیشتری در ایجاد امولسیون با قطرات کوچک خواهد داشت. در این مطالعه، کلروفرم در بین حلال‌های مورد استفاده، کمترین گرانیوی را دارد و در نتیجه توانایی بیشتری در ایجاد امولسیون با قطرات کوچک خواهد داشت که به تبع آن سطح تماس بین دو فاز آبی و آلی بسیار زیاد و انتقال جرم افزایش خواهد یافت (Kolyaee et al., 2017). از سوی دیگر نتایج مشخص کرد که کلروفرم و تتراکلرید کربن، بالاترین حجم ته نشین فاز آلی را داشتند. البته با توجه به بالاتر بودن راندمان استخراج هر دو آنالیت با کلروفرم، این حلال به عنوان بهترین حلال استخراجی انتخاب شد.

در انواع سیستم‌های میکرواستخراج، مصرف کم حلال آلی به منظور دستیابی به فاکتور تغلیظ بالاتر و نیز حفظ سلامت محیط زیست حائز اهمیت می‌باشد. بنابراین، اثر حجم حلال آلی مصرفی بر راندمان استخراج بررسی شد و نتایج (شکل ۴) نشان دادند که راندمان استخراج با افزایش حجم حلال آلی زیادتر می‌شود. اما از آنجائیکه که در روش‌های استخراج، علاوه بر افزایش راندمان استخراج، افزایش فاکتور تغلیظ هم بسیار حائز اهمیت است، کمترین حجم فاز استخراج کننده که بیشترین راندمان استخراج را فراهم کند، به عنوان حجم بهینه انتخاب می‌شود. بنابراین حجم  $100 \mu\text{L}$  و  $120 \mu\text{L}$  کلروفرم به عنوان حجم بهینه حلال استخراجی به ترتیب برای استخراج روی و مس انتخاب شدند.

تنظیم pH در تشکیل کمپلکس کاتیون‌های فلزی و پایداری آنها نقش بسیار مهمی دارد. کمپلکس ایجاد شده

باید تمایل زیادی به حلال آلی استخراج کننده داشته باشد تا به حجم کم فاز آلی استخراج گردند. با توجه به شکل ۵، pH بهینه برای استخراج یون‌های روی و مس ۶ بود. کاهش درصد استخراج روی و مس در pH های بالا احتمالاً به دلیل تشکیل رسوب هیدروکسید روی و مس می‌باشد. همچنین در pH های پایین‌تر به علت وجود  $\text{H}^+$  در محیط، رقابتی بین  $\text{H}^+$  های آزاد و کاتیون های روی و مس ایجاد شده و کاهش راندمان استخراج یون‌های روی و مس را سبب می‌شود.

از آنجا که مقدار لیگاند نیز می‌تواند بر راندمان استخراج تاثیر بگذارد، استخراج با حجم های متفاوتی از محلول  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  لیگاند انجام شد. نتایج (شکل ۶) نشان دادند که با افزایش حجم محلول لیگاند از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ میکرولیتر، در صد استخراج یون‌های مس و روی افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند ناشی از تشکیل کمپلکس بیشتر باشد که به تبع آن درصد استخراج افزایش می‌یابد. ولی افزایش بیشتر حجم محلول لیگاند مورد استفاده درصد استخراج را کاهش داده است. این امر می‌تواند ناشی از رقابت خود لیگاند با یون‌های روی و مس در استخراج شدن به فاز آلی باشد. بنابراین حجم  $1000-1200 \mu\text{L}$  از لیگاند برای استخراج روی و  $1000 \mu\text{L}$  برای استخراج مس مناسب بنظر می‌رسد البته برای استخراج همزمان مس و روی هم حجم  $1000 \mu\text{L}$  بهینه خواهد بود.

میزان امولسیون شدن فاز آلی در فاز آبی و همچنین سرعت انتقال جرم، تحت تاثیر زمان استخراج قرار دارد که در نهایت منجر به تغییر کارایی استخراج خواهد شد. نتایج نشان دادند که زمانی که نمونه در حمام التراسونیک نگه داشته می‌شود، تاثیری بر راندمان استخراج روی و مس ندارد زیرا فرایند استخراج سریع می‌باشد. بنابراین در آزمایش‌های بعدی، بلافاصله پس از تزریق حلال آلی، لوله‌های آزمایش در دستگاه سانتریفوژ قرار گرفتند تا جداسازی دو فاز انجام شود.

دما به دلیل تغییر انحلال پذیری آنالیت و حلال آلی در نمونه آبی، بر فرآیند امولسیون سازی و نیز میزان انتقال جرم آنالیت تاثیر گذار است. نتایج در شکل ۷ ارائه شدند و نشان دادند که افزایش دما از دمای محیط منجر به کاهش درصد استخراج آنالیت می‌گردد. در دماهای بالا به دلیل افزایش انحلال‌پذیری حلال آلی در نمونه، امولسیون پایدار تشکیل

پیشنهادی توافق خوبی با مقادیر اندازه‌گیری شده با نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی دارند و صحت روش تایید می‌گردد.

### نتیجه‌گیری

کلیه مطالعات و آزمایش‌های انجام شده در این تحقیق نشان دادند که لیگاند ۳-((۶- متیل-۵- اکسو-۳- تیوکسو-۵،۲- دی هیدرو-۱، ۲، ۴- تری آزین-۴ (۳ اچ) - ایل) ایمینو) ایندولین ۲- اون می‌تواند با یون‌های روی و مس بر همکنش‌پذیری داشته باشد و یک عامل کمپلکس‌ساز مناسب جهت تبدیل آنها به گونه‌های آب‌گریز و در نهایت استخراج آنها به فاز آلی کلروفرم باشد. بنابر این برای اولین بار میکرواستخراج امولسیون‌ی به کمک امواج فراصوت جهت استخراج این دو یون با کمک لیگاند مذکور مورد استفاده قرار گرفت. از مزایای این تکنیک می‌توان به سرعت و کارایی بالای استخراج، عدم مصرف حلال آلی پخش‌کننده و حجم کم نمونه مورد نیاز اشاره کرد. این روش امکان اندازه‌گیری دقیق روی و مس در نمونه‌های آبی و مواد غذایی را میسر می‌نماید.

### سپاسگزاری

تحقیق فوق با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری به اجرا در آمده است. بدینوسیله از آن واحد دانشگاهی تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

### منابع

Arab, R., Hajiaghababaei, L., Badiei, A., Karimi, M., Ganjali, M. R. & Mohammadi Ziarani, G. (2019). 8-Hydroxyquinoline grafted nanoporous SBA-15 as a novel solid phase extractor for preconcentration of trace amount of Copper. *International Journal of Nano Dimension*, 10, 340-349.

Blanco, A. & Blanco, G. (2017). Essential minerals, In *medical biochemistry*, Academic Press, Elsevier, Chapter 29. pp. 715-743.

Ebrahimi-Najafabadi, H., Pasdaran, A., Rezaei Bezenjani, R. & Bozorgzadeh, E. (2019). Determination of toxic heavy metals in rice samples using ultrasound assisted emulsification microextraction combined with

خواهد شد و انتقال جرم آنالیت با راندمان پایین‌تری صورت می‌گیرد. البته نتایج نشان می‌دهد که در دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد درصد استخراج خوبی داریم اما چون در دمای محیط نیز درصد استخراج بالاست و در ضمن تنظیم دمای ۱۰ درجه در زمان استخراج مستلزم صرف وقت بیشتری است، دمای بهینه استخراج همان دمای محیط انتخاب شد.

افزودن نمک می‌تواند دو اثر متفاوت و رقابتی بر کارایی استخراج داشته باشد. از طرفی افزودن نمک به محلول باعث کاهش حلالیت آنالیت در آب شده و انتقال آنالیت به فاز آلی را تقویت کرده و در نتیجه منجر به افزایش کارایی استخراج خواهد شد. اثر منفی نمک‌زنی نیز ناشی از افزایش ویسکوزیته محیط می‌باشد که باعث ایجاد مقاومت ویسکوزیته خواهد شد. در محیط‌های با ویسکوزیته بالا، امواج فراصوت طی یک فرآیند گرمازا جذب شده و در نتیجه پخش شدن و ریز شدن قطرات حلال آلی کمتر صورت گرفته که منجر به کاهش کارایی استخراج می‌گردد. این اثر با افزودن نمک به محلول‌های حاوی آنالیت، بررسی شد و نتایج بیانگر کاهش درصد استخراج با افزودن نمک بود. بنابراین استخراج بدون افزایش نمک صورت گرفت.

اثر حضور سایر یون‌ها بر کارایی استخراج روی و مس در جدول ۱ ارائه شده است و نشان می‌دهند که اغلب یون‌های بررسی شده، تا غلظت قابل توجهی مزاحمتی در استخراج آنالیت‌ها ایجاد نکرده‌اند. این می‌تواند نشان دهنده‌پذیری خوب لیگاند کمپلکس دهنده باشد.

منحنی‌های کالیبراسیون روش در محدوده غلظت  $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$  تا  $1/5 \mu\text{g L}^{-1}$  با ضریب همبستگی مناسب  $0.9943$  و  $0.9942$  برای مس و روی خطی بودند و حد تشخیص  $0.043 \mu\text{g L}^{-1}$  و  $0.045 \mu\text{g L}^{-1}$  به ترتیب برای مس و روی حاصل شد. دقت یا تکرارپذیری روش با محاسبه انحراف استاندارد نسبی (RSD) بیان شد. در صدانحراف استاندارد نسبی (%RSD)  $2/9$  و  $3/5$  به ترتیب برای مس و روی محاسبه گردید که مقادیر قابل قبول و خوبی می‌باشند.

در نهایت اندازه‌گیری کمی مقادیر ناچیز یون‌های مس و روی در میوه کیوی انجام شد. نتایج در جدول (۲) ارائه شده‌اند و نشان می‌دهند که مقادیر اندازه‌گیری شده با روش

inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. *Food Chemistry*, 289, 26-32.

Elkins, H.B. (1959). *The Chemistry of Industrial Toxicology*, Wiley, New York, 2nd, Ed.

Ghasemi, E. & Kaykhaii, M. (2017). Determination of zinc, copper, and mercury in water samples by using novel micro cloud point extraction and UV-Vis spectrophotometry. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 12(4), 313-324. DOI:10.12973/ejac.2017.00172a

Grochowski, C., Blicharska, E., Krukow, P., Jonak, K., Maciejewski, M., Szczepanek, D., Jonak, K., Flieger, J. & Maciejewski, R. (2019). Analysis of trace elements in human brain: Its aim, methods, and concentration levels. *Frontiers in Chemistry*, 7, 115. DOI: 10.3389/fchem.2019.00115

Hamida, S., Ouabdeslam, L., Ladjel, A. F., Escudero, M. & Anzano, J. (2018). Determination of cadmium, copper, lead, and zinc in pilchard sardines from the bay of boumerdés by atomic absorption spectrometry. *Analytical Letters*, 51(16), 2501-2508. DOI:10.1080/00032719.2018.1434537

Hajiaghababaei, L., Badiiei, A., Shojaan, M., Ganjali, M. R., Khaniani, Y., Mohammadi Ziarani, G. & Zarabadi-Poor, P. (2012). A novel method for the simple and simultaneous preconcentration of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions with aid of diethylenetriamine functionalized SBA-15 nanoporous silica compound. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92(12), 1352-1364.

Hajiaghababaei, L., Tajmiri, T., Badiiei, A., Ganjali, M.R., Khaniani, Y. & Mohammadi Ziarani, G. (2013). Heavy metals determination in water and food samples after preconcentration by a new nanoporous adsorbent. *Food Chemistry*, 141, 1916-1922.

Hajiaghababaei, L., Zandinejad, S., Berijani, S. & Suzangarzadeh, S. (2016). Ultrasound assisted emulsification microextraction for selective determination of trace amount of mercury (II). *Indian Journal of Chemistry*, 55A, 423-428.

Jeffery, J., Frank, A. R., Hockridge, S., Stosnach, H. & Costelloe, S. J. (2019). Method for measurement of serum copper, zinc and selenium using total reflection X-ray fluorescence spectroscopy on the PICOFOX analyser: Validation and comparison with

atomic absorption spectroscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Annals of Clinical Biochemistry*, 56(1), 170-178. DOI: 10.1177/0004563218793163.

Kolyaee, N., Shahdousti, P. & Aghamohammadi, M. (2017). Determination of ofloxacin using ultrasound-assisted emulsification microextraction by high performance liquid chromatography. *Journal of Applied Researches in Chemistry*, 11(1), 79-86 [In Persian].

Ma, J. J., Du, X., Zhang, J. W., Li, J. C. & Wang, L. Z. (2009). Ultrasound-assisted emulsification-microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace cadmium in water samples. *Talanta*, 80(2), 980-984.

Matong, J., Mpupa, A. & Nomngongo, P. N. (2018). Ultrasound assisted-homogeneous liquid-liquid phase microextraction based on deep eutectic solvents and ethyl acetate for preconcentration of selected organochlorine pesticides in water samples. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 13(5), em59. DOI: 10.29333/ejac/97219

Ozcan, S., Tor, A. & Aydin, M. E. (2009). Application of ultrasound-assisted emulsification-micro-extraction for the analysis of organochlorine pesticides in waters. *Water Research*, 43(17), 4269-4277.

Patty, F. A. (1967). *Industrial Hygiene and Toxicology*, Wiley, New York, 2nd. Ed.

Płotka-Wasyłka, J., Frankowski, M., Simeonov, V., Polkowska, Z. & Namieśnik, J. (2018). Determination of metals content in wine samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Molecules*, 23(11), 2886. DOI: 10.3390/molecules23112886

Ramachandra, N. & Narayana, B. (1999). Synthesis and characterization of yttrium and lanthanide perchlorate complexes of 4-salicylideneamino-3-mercapto-6-methyl - 1,2,4-triazin (4H)-5-one. *Indian Journal of Chemistry- Section A*, 38(12), 1297-1299.

Regueiro, J., Liompart, M., Garcia-Jares, C., Garcia-Montegudo, J. C. & Cela, R. (2008). Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters. *Journal of Chromatography A*, 1190(1-2), 27-38. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.02.091

Saleh, A., Yamini, Y., Faraji, M., Rezaee, M. & Ghambarian, M. (2009). Ultrasound-assisted emulsification microextraction method

based on applying low density organic solvents followed by gas chromatography analysis for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1216(39), 6673-6679.

Shabab, M., Rismanchian, M., Karimi Zeverdegani, S. & Rangkooy, H. A. (2018). Feasibility evaluation of trace amount of zinc in urine samples using atomic absorption solidified floating organic drop micro-extraction technique. *Journal of Occupational Health and Epidemiology*, 7(1), 11-19.

Sharifi, A., Hajiaghababaei, L., Suzangarzadeh, S. & Jalali Sarvestani, M. R. (2017). Synthesis of 3-((6-methyl-5-oxo-3-thioxo-2,5-dihydro-1,2,4-triazin-4(3H)-yl)imino) indolin-2-one as an excellent ionophore to the construction of a potentiometric membrane sensor for rapid determination of zinc. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 9(7), 888-903.

Thanh, N. M., Hop, N. V., Luyen, N. D., Phong, N. H., & Toan, T. T. T. (2019). Simultaneous determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II), and Cu(II) using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth film-modified electrode. *Advances in Materials Science and Engineering*, Volume 2019, Article ID 1826148, 11 pages. DOI:10.1155/2019/1826148

Wani, A. L., Parveen, N., Ansari, M. O., Ahmad, M. F., Jameel, S. & Shadab, G. G. H. A. (2017). Zinc: an element of extensive medical importance. *Current Medicine Research and Practice*, 7(3), 90-98.

Wu, C., Liu, N., Wu, Q., Wang, C. & Wang, Z. (2010). Application of ultrasound-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction for the determination of some organophosphorus pesticides in water samples. *Analytical Chimica Acta*, 679, 56-62.

# Measurement of Copper and Zinc in Kiwi Using Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction

L. Hajiaghababaei<sup>a,b\*</sup>, Sh. Memari<sup>c</sup>, S. Suzangarzadeh<sup>d</sup>, S. A. Aghili<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Associate Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini(RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

<sup>b</sup> Young Researchers and Elite Club, Yadegar-e-Imam Khomeini(RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

<sup>c</sup> M. Sc. in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini(RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

<sup>d</sup> Assistant Professor of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini(RAH) Shahr-e-Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Received: 13 November 2019

Accepted: 14 October 2020

## Abstract

10

**Introduction:** Ultrasound assisted emulsification microextraction is one of the sample preparation techniques which have minimal exposure to organic solvent. In this study, the applicability of ultrasound assisted emulsification microextraction was explored as a simple and fast method for the preconcentration and determination of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions.

**Materials and Methods:** One aliquot of sample solution was poured in a screw cap glass tube with a conical bottom. Then, the chelating agent and extraction solvent were injected into the sample solution using a syringe in the ultrasonic bath. Disruption of the emulsion was carried out by centrifugation, and the sedimented organic phase was transferred directly to the graphite furnace atomic absorption spectrometry for determination of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions.

**Results:** 3-((6-methyl-5-oxo-3-thioxo-2,5-dihydro-1,2,4-triazin-4(3H)-yl)imino) indolin-2-one was introduced as a new and selective chelating agent. Parameters that affect the extraction efficiency, such as the kind and volume of the extraction solvent, volume of chelating agent, sample pH, extraction time are optimized. Chloroform as extraction solvent give the best results. Under the optimum conditions, the calibration curves were linear in the range of 0.05-1.5 µg L<sup>-1</sup> ions. Relative standard deviations were 2.9 and 3.5 for five analysis of sample solution containing 0.1 mg L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>, respectively. The detection limit of method was 0.043 for Cu<sup>2+</sup> and 0.045 µg L<sup>-1</sup> for Zn<sup>2+</sup>. The effect of presence of other ions was investigated.

**Conclusion:** The results demonstrate a successful method for quantitative and selective determination of trace amount of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions in water and food samples.

**Keywords:** Copper, Kiwi, 3-((6-methyl-5-oxo-3-thioxo-2,5-dihydro-1,2,4-triazin-4(3H)-yl)imino)indolin-2-one, Ultrasound Assisted Emulsification, Zinc.

\* Corresponding Author: lhajiaghababaei@yahoo.com, lhajiaghababaei@iausr.ac.ir