

# استخراج و پیش تغلیظ مس و نقره از نمونه‌های غذایی و آبی با روش میکرو استخراج فاز مایع بر پایه تک قطره با بکارگیری مایع یونی بعنوان حلال استخراج کننده و اندازه‌گیری با دستگاه جذب اتمی الکتروترمال

جعفر ابوالحسنی<sup>۱\*</sup>، محمد امجدی<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تبریز، دانشکده علوم پایه، استادیار گروه شیمی، تبریز، ایران.

۲- دانشیار گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

\*نویسنده مسئول مکاتبات: [abolhasani@iaut.ac.ir](mailto:abolhasani@iaut.ac.ir)

(دریافت مقاله: ۹۲/۴/۴ پذیرش نهایی: ۹۲/۸/۱۲)

## چکیده

یک روش جدید میکرو استخراج تک قطره بر اساس مایعات یونی برای پیش تغلیظ مس و نقره در مقادیر بسیار کم و اندازه‌گیری با دستگاه جذب اتمی الکتروترمال، ETAAS، توسعه یافته است. ۸ میکرولیتر از مایع یونی ۱- هگزیل ۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات،  $[C_6MIM][PF_6]$ ، برای استخراج مس و نقره بصورت کمپلکس با دی تیزون استفاده شده است. متغیرهای حائز اهمیت که بازده میکرواستخراج و سیگنال جذب اتمی الکتروترمال را تحت تأثیر قرار می‌دهند از قبیل دمای پیرولیز و دمای اتمیزاسیون، غلظت دی تیزون، زمان استخراج، حجم قطره و سرعت بهم زدن مورد بررسی و بهینه شدند. در شرایط بهینه آزمایشی، حد تشخیص روش (با سه برابر انحراف استاندارد) به ترتیب ۴ و ۸ نانوگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی (با غلظت ۰/۱ میکروگرم بر لیتر و ۶ بار تکرار ۴/۲ و ۴/۸ درصد) برای نقره و مس بدست آمد. روش توسعه یافته بطور موفقیت‌آمیزی برای اندازه‌گیری مس و نقره در نمونه‌های غذایی و آبی بکار برده شد.

واژه‌های کلیدی: مایعات یونی، میکرو استخراج تک قطره، جذب اتمی الکتروترمال، نقره، مس

**مقدمه**

ایمنی مواد غذایی و آب از الویت‌های اصلی در هر جامعه می‌باشد و امروزه تأمین امنیت غذایی برای مصرف‌کننده از ارکان مهم تصمیم‌گیری جهت خرید یا مصرف مواد غذایی به شمار می‌رود. فلزات سنگین به گروهی از فلزات اطلاق می‌گردد که دارای وزن مخصوص بیشتر از ۵ کیلوگرم بر دسی متر مکعب و یا جرم اتمی بیشتر از پنجاه می‌باشند (Greenwood and Earnshaw, 1997). حضور و تجمع این عناصر در محیط و بدن انسان باعث ایجاد مشکلاتی برای سلامتی می‌گردد. بعضی از این عناصر برای بدن ضروری می‌باشند؛ مانند: آهن، مس، روی، ولی حضور بیش از حد این عناصر مفید نیز می‌تواند برای سلامتی خطرناک باشد. عمده‌ترین راه ورود فلزات سنگین از طریق مواد غذایی و آب است (Resano et al., 2006).

فلزات سنگین به صورت فلزی هیچ نقشی در بدن ندارند و می‌توانند بسیار سمی باشند. یون‌های این فلزات از طریق تنفس، همراه غذا، آب یا جذب از طریق پوست وارد بدن می‌شوند که اگر با سرعتی بیش از راه‌های سم‌زدایی بدن در بافت‌ها تجمع‌کنند، به تدریج سمیت خود را آشکار می‌کنند (Baron et al., 2000).

مس یکی از عناصر لازم در تغذیه انسان و دام است و به مقادیر کم در تولید هموگلوبین خون موثر است. وجود مس در میوه‌ها و سبزیهای قوطی شده، میزان ویتامین C موجود را کاهش می‌دهد (Faraji et al., 2009). یک حالت ارثی که بیماری ویلسون نامیده می‌شود موجب باقی ماندن مس در بدن و عدم ورود آن به صفرا توسط کبد شود. این بیماری در صورت عدم

درمان می‌تواند منجر به آسیب‌های کبدی و مغزی شود (Mashhadizadeh et al., 2008).

نقره هم در مقادیر بالا و هم در مقادیر بسیار کم مانند مس، برای جانداران بسیار سمی است. یون آزاد نقره با غلظت ۵-۱ میکروگرم بر لیتر برای گونه‌های گیاهی آبی و حساس، بی‌مهرگان و ماهیان استخوانی مضر است و اگر غلظت آن ۰/۱۷ میکروگرم بر لیتر باشد رشد ماهی قزل آلا را با مشکل مواجه می‌کند. غلظت ۰/۶-۰/۳ آن، برای گونه‌های فیتوپلانکتون کشنده است (El-Shahawi et al., 2007). ترکیبات نقره به آهستگی توسط بافت‌های بدن جذب می‌شوند و پیگمان‌هایی آبی یا سیاه در پوست ایجاد می‌کنند (Abe et al., 1994). قرار گرفتن در معرض بخار نقره با غلظت بالا باعث سرگیجه، مشکلات تنفسی، سردرد یا سوزش مجاری تنفسی می‌شود (Tuzen and Soylak, 2009).

دستگاه جذب اتمی کوره یکی از ابزارهای قدرتمند در اندازه‌گیری مقادیر یون‌های فلزی می‌باشد که گزینش پذیری و حذف مزاحمت‌های بافت نمونه از مزایای عمده آن به شمار می‌آیند. با این حال، به منظور جداسازی یون‌های مورد مطالعه از سایر گونه‌های موجود در نمونه‌ها و پایین آوردن حد تشخیص یک روش جداسازی و پیش‌تغلیظ مورد نیاز می‌باشد. تاکنون روش‌های مختلفی برای این منظور ارائه شده‌اند که از جمله آنها می‌توان به استخراج مایع-مایع (Pena et al., 2009)، استخراج فاز جامد (Tokalioglu and Gurbuz, 2010) و هم‌رسوبی (Sant'Ana et al., 2002) اشاره نمود که از معایب روش‌های مذکور می‌توان به استفاده از حلال‌های سمی،

- برای تهیه محلول مادر  $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$  مس، دقیقاً  $0.3802$  گرم از نمک نیترات مس (Merck) توزین شده و پس از انحلال در مقدار کمی آب مقطر، به حجم  $100$  میلی لیتر رسانده شد. سایر محلول‌ها از رقیق نمودن محلول مادر آنالیت حاصل شدند.

- برای تهیه محلول دی تیزون  $0.001$  مولار،  $0.0064$  گرم از جامد خالص آن (مرک) توزین و در مقداری اتانول حل گردید سپس در بالون  $25$  میلی لیتری با اتانول به حجم رسانده شد.

- مایع یونی ۱- هگزیل ۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات از شرکت مرک خریداری شده است ( $99/5\%$ ).

#### دستگاه جذب اتمی الکتروترمال

اسپکترومتر جذب اتمی الکتروترمال مدل AA-670G ساخت کمپانی Shimadzu ژاپن با تصحیح زمینه لامپ دو تریوم و مجهز به:

- لامپ کاتد توخالی نقره و مس (Hamamatsu Photonics K.K, Japan) به عنوان منابع تابشی.

- کوره گرافیتی مدل GFA-4A و لوله‌های گرافیتی با پوشش پیرولیتی به عنوان منبع اتم کننده در اندازه‌گیری‌ها به روش ETAAS.

- مدار خنک‌کننده جهت سرد کردن کوره گرافیتی و رساندن دمای آن به دمای اتاق بعد از اجرای برنامه دمایی کوره گرافیتی.

شرایط دستگاهی بکار رفته: طول موج اندازه‌گیری برای نقره  $328/1$  نانومتر و در مورد مس  $324/8$  نانومتر و برای هر دو عنصر شدت جریان لامپ  $6$  میلی آمپر، تصحیح زمینه با لامپ دوتریوم، شدت جریان گاز

آتشگیر و سرطان‌زا و وقت‌گیر بودن اشاره نمود (Pandey, 2006).

مایعات یونی نمک‌هایی هستند که از ترکیب کاتیون‌های آلی و آنیون‌های مختلف حاصل می‌شوند و ویژگی‌های منحصر به فردی در مقایسه با حلال‌های آلی فرار، سمی، آتشگیر و سرطان‌زا (مانند کلروفرم، بنزن و استونیتریل) دارند که از جمله آنها می‌توان به عدم فشار بخار (غیر فرار بودن)، مایع بودن در محدوده وسیع دمایی و دوست‌دار محیط زیست اشاره نمود که امروزه بعنوان حلال‌های سبز مشهور هستند (Wei et al., 2003).

در کار پژوهشی حاضر با استفاده از روش میکرواستخراج فاز مایع و با بکارگیری مایعات یونی بعنوان حلال‌های سبز، یون‌های مس و نقره در نمونه‌های مختلف غذایی و آبی استخراج و پیش‌تغلیظ شده و با دستگاه جذب اتمی الکتروترمال اندازه‌گیری شده‌اند.

#### مواد و روش‌ها

همه مواد مورد استفاده، دارای خلوص تجزیه‌ای بوده و از آب بی‌یون و سه بار تقطیر برای تهیه همه محلول‌ها استفاده شده است.

محلول مادر نقره ( $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) از انحلال دقیقاً  $0.1575$  گرم از نمک نیترات نقره (Merck-101512) در یک میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ در یک بالن ژوژه  $100$  میلی لیتری و به حجم رساندن با آب مقطر حاصل شد. سایر محلول‌ها از رقیق نمودن محلول مادر آنالیت حاصل شدند.

آرگون، ۱/۵ لیتر بر دقیقه و مد اندازه‌گیری، ارتفاع پیک می‌باشند.

### آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌های آب لوله‌کشی شهری، آب برف، آب رودخانه، آب قنات و آب چاه عمیق پس از جمع‌آوری توسط قیف سیترگلاس با اندازه حفرات ریز و یا توسط کاغذ صافی باند آبی برای حذف ذرات معلق صاف شدند. حجم‌های مختلف از این آب‌ها پس از تنظیم و تثبیت pH بدون هیچ گونه پیش‌تیماری طبق روش‌های پیشنهادی در اندازه‌گیری کاتیون‌های مس و نقره مورد آنالیز قرار گرفتند.

نمونه‌های غلات و سبزیجات پس از تهیه با آب شیر و آب مقطر شستشو داده شده و در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. یک گرم از نمونه به بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل و ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ (۶۵٪ وزنی- وزنی) به آن اضافه گردید. مخلوط به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس تا خشک شدن تبخیر شد. پس از سرد شدن تا دمای اتاق ۳ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن ۳۰٪ وزنی- وزنی اضافه گردید. دوباره مخلوط تا خشک شدن حرارت داده شد. محلول حاصل با آب دو بار تقطیر در بالون ۲۵ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد. در مورد بعضی نمونه‌ها عمل فیلتراسیون انجام گرفت. سپس با روش پیشنهادی پیش‌تغلیظ و با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شدند (Tokalioglu and Gurbuz, 2010).

### روش‌های پیشنهادی برای اندازه‌گیری مس و نقره

برای استخراج و اندازه‌گیری نقره و مس در نمونه‌های غذایی و آبی با روش میکرواستخراج با تک قطره بهبود یافته به این صورت اقدام گردید. با توجه به اینکه امکان استفاده از مقادیر بیشتر از مایع یونی در

دوره‌های بالای همزدن ممکن نبود به منظور بالا بردن حساسیت روش از یک روش تجزیه‌ای خاص استفاده شد. با استفاده از یک سرنگ که سوزن آن در بالای شعله داغ شده بود در دیواره‌های داخلی تیوب پلاستیکی که به نوک میکروسرنگ وصل می‌شود شیارهایی ایجاد گردید. که در این صورت و امکان تشکیل قطره تا ۹  $\mu\text{l}$  بدون افتادن وجود داشت. ۳ میلی‌لیتر از نمونه که pH آن تنظیم شده بود به یک ویال ۵ ml حاوی سپتوم و مگنت منتقل، سپس مقدار مشخصی از لیگند دی تیزون به آن اضافه گردید. ۸  $\mu\text{l}$  از مایع یونی ۱- بوتیل -۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلورو فسفات بعنوان حلال استخراج‌کننده به داخل میکروسرنگ‌ها میلتونی که به نوک سوزن آن تیوب شیاردار شده وصل شده کشیده شد و سرنگ حاوی حلال استخراجی بصورت عمودی در بالای ویال حاوی نمونه چفت گردید و پس از اینکه سوزن سرنگ به داخل نمونه وارد شد با فشار به پیستون سرنگ محتویات سرنگ بصورت میکرو قطره در معرض نمونه قرار گرفت پس از مدت زمان مشخص و بهینه شده عمل استخراج، مایع یونی به داخل سرنگ کشیده شده و سپس برای آنالیز به دستگاه جذب اتمی الکترومال تزریق شد (et al., 2009; Manzoori).

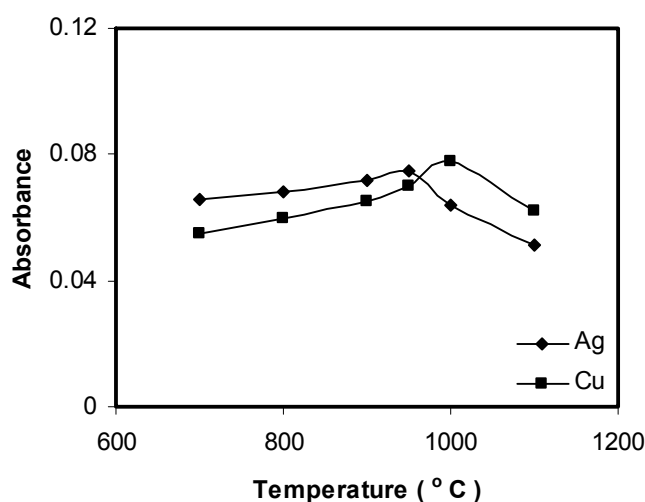
### آزمون آماری

آزمایش‌ها بطور عمده با سه بار تکرار اندازه‌گیری شدند و سپس میانگین و انحراف استاندارد بدست آمد. از آزمون‌های آماری Q تست (برای قبول یا رد داده‌های پرت) و از آزمون T تست برای بررسی وجود یا عدم وجود خطاهای معین بهره‌برداری شد.

## یافته‌ها

۹۵۰°C و برای اندازه‌گیری مس ۱۰۰۰°C حاصل شده است. در نتیجه دماهای مذکور بعنوان دماهای بهینه برای ادامه بررسی‌ها انتخاب شدند.

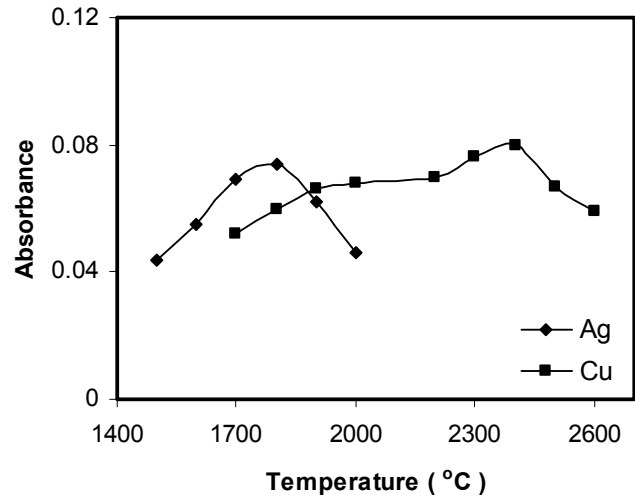
ابتدا به بهینه‌سازی شرایط دمای پیرولیز اقدام گردید نمودارهای بررسی دمای پیرولیز برای کاتیون‌های مس و نقره در شکل ۱ رسم شده‌اند. همانطوریکه که از شکل‌ها نمایان است بیشترین جذب برای اندازه‌گیری نقره



شکل ۱- اثر دمای پیرولیز در اندازه‌گیری نقره و مس (سایر شرایط: دمای اتمیزاسیون و زمان اتمیزاسیون برای مس و نقره به ترتیب، ۲۴۰۰°C و ۴ ثانیه و ۱۸۰۰°C و ۴ ثانیه، غلظت دی تیزون =  $0.28 \times 10^{-4}$  مولار، حجم میکروقطره = ۹ میکرولیتر و سرعت بهم زدن = ۱۰۰۰ دور بر دقیقه و pH=۱ برای نقره و pH=۵ برای مس)

به منظور انتخاب بهترین دمای اتمیزاسیون در اندازه‌گیری کاتیون‌های نقره و مس به بررسی دمای مذکور اقدام شد. با توجه به جذب‌های به دست آمده دمای ۲۴۰۰°C برای مس و دمای ۱۸۰۰°C برای نقره به عنوان دماهای اتمیزاسیون بهینه انتخاب شدند. شکل ۲ نمودار جذب بر حسب دمای اتمیزاسیون را در اندازه‌گیری نقره و مس نشان می‌دهد.

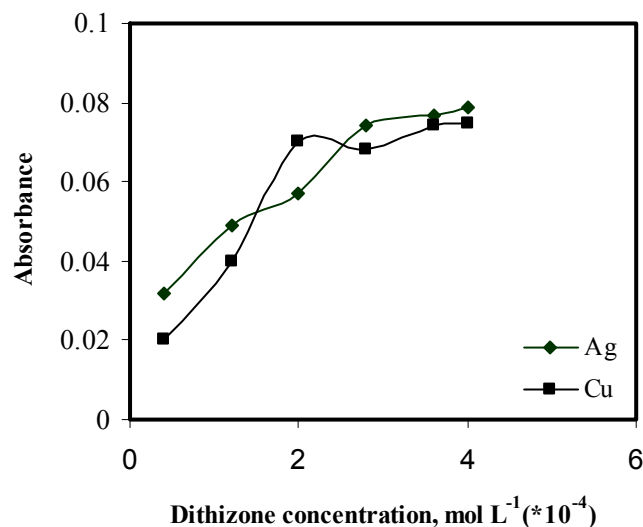
زمان پیرولیز در اندازه‌گیری هر دو کاتیون مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد با افزایش زمان پیرولیز تا ۴۰ ثانیه سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و در زمان‌های بیشتر تغییر محسوسی در جذب‌ها دیده نمی‌شود. در نتیجه زمان ۴۰ ثانیه به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید.



شکل ۲- اثر دمای اتمیزاسیون در اندازه‌گیری نقره و مس (سایر شرایط: دمای پیرولیز و زمان پیرولیز برای مس و نقره به ترتیب،  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $40$  ثانیه و  $950^{\circ}\text{C}$  و  $40$  ثانیه، غلظت دی تیزون =  $0.28 \times 10^{-4}$  مولار، حجم میکروقطره =  $9$  میکرولیتر و سرعت بهم زدن =  $1000$  دور بر دقیقه و  $\text{pH}=1$  برای نقره و  $\text{pH}=5$  برای مس)

یافته و پس از آن ثابت باقی می‌ماند در نتیجه غلظت مذکور بعنوان مقدار بهینه برای ادامه بررسی‌ها انتخاب گردید. نمودار نتایج بدست آمده در شکل ۳ رسم شده است.

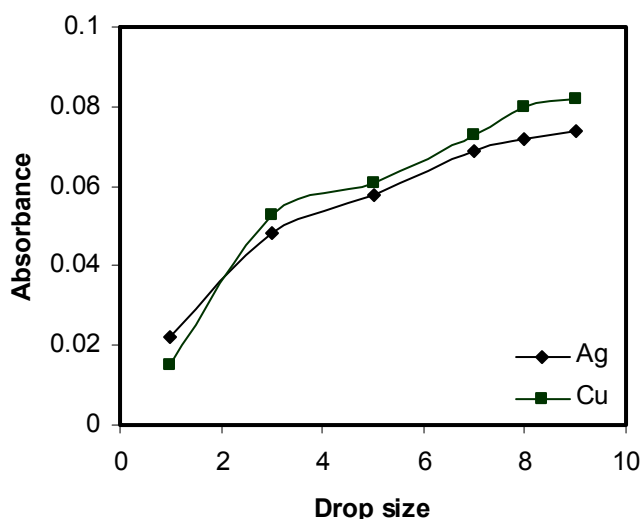
اثر غلظت دی تیزون بعنوان عامل شلاته‌کننده در استخراج و پیش‌تغلیظ کاتیون‌های نقره و مس مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص گردید با افزایش غلظت دی تیزون تا  $0.28 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  سیگنال جذبی افزایش



شکل ۳- نمودار اثر غلظت دی تیزون در استخراج و اندازه‌گیری نقره و مس (سایر شرایط: دمای اتمیزاسیون و زمان اتمیزاسیون برای مس و نقره به ترتیب،  $2400^{\circ}\text{C}$  و  $4$  ثانیه و  $1800^{\circ}\text{C}$  و  $4$  ثانیه، دمای پیرولیز و زمان پیرولیز برای مس و نقره به ترتیب،  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $40$  ثانیه و  $950^{\circ}\text{C}$  و  $40$  ثانیه، حجم میکروقطره =  $9$  میکرولیتر و سرعت بهم زدن =  $1000$  دور بر دقیقه و  $\text{pH}=1$  برای نقره و  $\text{pH}=5$  برای مس)

شد که نتایج به دست آمده در شکل ۴ برای کاتیون‌های مس و نقره آورده شده است.

به منظور انتخاب حجم بهینه از میکروقطره، حجم قطره تشکیل شده در محدوده ۱۰-۱ میکرولیتر بررسی



شکل ۴- نمودار اثر حجم میکروقطره در اندازه‌گیری مس و نقره (سایر شرایط: دمای اتمیزاسیون و زمان اتمیزاسیون برای مس و نقره به ترتیب،  $2400^{\circ}\text{C}$  و  $4$  ثانیه و  $1800^{\circ}\text{C}$  و  $4$  ثانیه، دمای پیرولیز و زمان پیرولیز برای مس و نقره به ترتیب،  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $40$  ثانیه و  $950^{\circ}\text{C}$  و  $40$  ثانیه، غلظت دی تیزون =  $4 \times 10^{-4} / 28$  مولار، سرعت بهم زدن =  $1000$  دور بر دقیقه و  $\text{pH}=1$  برای نقره و  $\text{pH}=5$  برای مس)

استخراج کمپلکس مذکور به  $\text{pH}$  وابسته است. به منظور حصول بیشترین کارایی در استخراج، اثر  $\text{pH}$  محلول آبی در محدوده ۹-۱ برای کاتیون‌های مذکور مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر  $\text{pH}=5$  برای مس و  $\text{pH}=1$  برای نقره مقادیر بهینه انتخاب گردیدند.

پس از بهینه‌سازی شرایط میکرواستخراج با تک قطره بهبود یافته در اندازه‌گیری کاتیون‌های مس و نقره نمودارهای معیارگیری با استفاده از روش پیشنهادی و از روی شیب نمودارهای بدست آمده، فاکتور افزایش، حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی برای هر دو کاتیون محاسبه شدند. نتایج حاصل در جدول ۱ جمع‌آوری شده است.

به منظور بررسی سرعت به هم‌زدن در سیگنال جذبی کاتیون‌های مس و نقره، ۹ میکرولیتر از مایع یونی در معرض نمونه قرار گرفت و سرعت به هم‌زدن در محدوده ۶۰۰-۱۱۰۰ دور بر دقیقه مطالعه شد. نتایج به دست آمده نشان دادند با افزایش سرعت به هم‌زدن، سیگنال جذبی افزایش یافته و در دوره‌های بالاتر از  $1000$  دور بر دقیقه قطره ناپایدار شده و احتمال افتادن آن افزایش می‌یابد. بنابراین  $1000$  دور بر دقیقه به عنوان مناسب‌ترین سرعت به هم‌زدن انتخاب شد.

یکی از مهمترین پارامترهایی که در تشکیل و استخراج کمپلکس فلز-دی‌تیزون نقش اساسی ایفا می‌کند  $\text{pH}$  محلول آزمایشی است. به عبارت دیگر بازده

جدول ۱- ویژگی‌های تجزیه‌ای روش میکرو استخراج با تک قطره بهبود یافته برای مس و نقره

نقره	مس	عنصر مورد مطالعه
$Y=0/7116c + 0/009$	$Y=0/117c + 0/004$	معادله کالیبراسیون
۰/۰۱-۰/۵	۰/۰۸-۲	گستره غلظتی (میکرو گرم بر لیتر)
۰/۷۱۱۶	۰/۱۱۶	شیب
۰/۰۰۹	۰/۰۰۶	عرض از مبدا
۰/۹۹۸	۰/۹۹۵	ضریب همبستگی ( $r^2$ )
۴/۳	۴/۸	(n=6) %RSD
۰/۰۰۴	۰/۰۰۸	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر) (LOD)
۷۱	۱۰۰	فاکتور افزایش

نصف کاهش می‌یابد و تا زمانی تکرار می‌شود تا حضور یون مزاحم سیگنال جذب را کمتر از ۵٪ تغییر دهد در این صورت یون همراه مزاحمتی در اندازه‌گیری ایجاد نخواهد کرد و آن مقدار به عنوان حد مزاحمت در نظر گرفته شده است و در نهایت یک یون زمانی مزاحم تلقی گردید که حضور آن تغییری بیش از ۵٪ در سیگنال نمونه ایجاد کرده باشد. نتایج حاصل از این مطالعه در جداول ۲ برای کاتیون‌های مس و نقره آورده شده‌اند.

به جهت برگزیدگی بالای روش جذب اتمی الکتروترمال، احتمال مزاحمت از طرف آنیون‌ها و کاتیون‌هایی که در مرحله پیش‌تغلیظ و استخراج می‌توانند سیگنال جذبی را کاهش دهند مورد بررسی قرار گرفتند به این صورت که در داخل نمونه آزمایشی بالاترین نسبت غلظت مزاحم به نمونه (انتخابی) تهیه گردید (مثلاً ۶۰۰۰۰) اگر این نسبت مقدار سیگنال جذبی آنالیت در غیاب مزاحم را بیش از ۵٪ تغییر بدهد آن یون مزاحم به حساب آمده و این نسبت بار دیگر به

جدول ۲- حد مزاحمت برخی از یون‌های همراه در اندازه‌گیری مس و نقره

یون‌های مزاحم	نسبت یون مزاحم به کاتیون‌های مورد مطالعه	
	Ag	Cu
$Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, CO_3^{2-}, Cl^-$	۶۰۰۰۰	۵۰۰۰۰
$Ba^{2+}, Li^+, CH_3COO^-, CO_3^{2-}, I^-, F^-$	۱۰۰۰۰	۱۵۰۰۰
$Be^{2+}, SO_4^{2-}, NO_3^-$	۵۰۰۰	۵۰۰۰
$Mn^{2+}, Cr(III), Cr(VI), Al^{3+}$	۲۵۰۰	۳۰۰۰
$Fe^{2+}, Zn^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}$	۱۰۰۰	۲۵۰۰
$Hg^{2+}, V(V), Cd^{2+}$	۵۰۰	۱۰۰۰
$Pb^{2+}, Ni^{2+}, As(III), Pd^{2+}$	۱۰۰	۲۵۰
$Cu^{2+}$	۵۰	-
$Au^{3+}$	۵۰	۱۰۰
$Ag^+$	-	۱۰۰



### کاربرد روش پیشنهادی در اندازه‌گیری کاتیون‌های

### مس و نقره در نمونه‌های غذایی و آبی

برای بررسی کارآیی روش ارائه شده، کاتیون‌های مس و نقره در نمونه‌های مختلف غذایی شامل غلات، سبزیجات و آب شامل آب قنات تسوج، آب رودخانه

الماس و آب چاه عمیق در شرایط بهینه، استخراج و اندازه‌گیری شدند. نتایج حاصل در جداول ۳ و ۴ و ۵ آورده شده‌اند.

جدول ۳- غلظت مس و نقره در نمونه‌های سبزیجات و غلات

انحراف استاندارد $\pm$ غلظت میانگین		
نمونه	مس ( میکروگرم بر لیتر)	نقره (میکروگرم بر لیتر)
<b>سبزیجات</b>		
تریچه	$1 \pm 0/02$	$0/02 \pm 0/02$
پیاز	$1/4 \pm 0/04$	شناسایی نشد
سیب زمینی	$1/8 \pm 0/01$	شناسایی نشد
گل کلم	$1/1 \pm 0/03$	$0/05 \pm 0/004$
<b>غلات</b>		
جو	$2 \pm 0/04$	شناسایی نشد
ذرت	$1/9 \pm 0/02$	$0/2 \pm 0/008$
لوبیا	$1/5 \pm 0/05$	شناسایی نشد
آرد	$1/8 \pm 0/01$	$0/01 \pm 0/001$

جدول ۴- نتایج حاصل از اندازه‌گیری نقره در نمونه‌های مختلف آبی

نمونه‌های آبی	نقره (میکروگرم بر لیتر)	
	افزوده شده	بدست آمده a
آب قنات <sup>b</sup>	-	$0/002 \pm 0/09$
	0/10	$0/004 \pm 0/19$
	0/20	$0/04 \pm 1/66$
آب رودخانه <sup>c</sup>	-	$0/006 \pm 0/046$
	0/10	$0/007 \pm 0/148$
	0/20	$0/008 \pm 0/247$
آب چاه عمیق <sup>d</sup>	-	$0/007 \pm 0/079$
	0/10	$0/01 \pm 0/18$
	0/20	$0/01 \pm 0/28$

a- میانگین سه اندازه گیری  $\pm$  انحراف استاندارد    b- تهیه شده از شهر تسوج    c- تهیه شده از رودخانه ی الماس    d- تهیه شده از رودخانه ارومیه

جدول ۵- نتایج حاصل از اندازه‌گیری مس در نمونه‌های مختلف آبی

نمونه‌های آبی	مس (میکروگرم بر لیتر)	
	افزوده شده	بدست آمده a
آب قنات <sup>b</sup>	-	۰/۰۲±۱/۸
	۰/۱۰	۰/۰۵±۱/۹
	۰/۲۰	۰/۰۴±۲/۰۱
آب رودخانه <sup>c</sup>	-	۰/۰۶± ۲
	۰/۱۰	۰/۰۱±۲/۱
	۰/۲۰	۰/۰۰۸±۲/۲۱
	-	۰/۰۰۳±۰/۰۵۴

### بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به طبیعت آب پوشی کاتیون‌های فلزی، در استخراج آنها به داخل فاز استخراج‌کننده، استفاده از یک استخراج‌کننده (لیگند) به منظور افزایش تمایل آن‌ها به فاز استخراج‌کننده ضروری است. در بررسی اثر غلظت لیگند همانطوریکه در شکل ۳ ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت لیگند مقدار جذب افزایش می‌یابد با توجه به اینکه بازده استخراج به مقدار لیگند وابسته می‌باشد در نتیجه با افزایش مقدار استخراج‌کننده، مقدار بیشتری از آنالیت به فرم قابل استخراج درمی‌آید، تا زمانی که تمام آنالیت کمپلکس نشده افزایش لیگند منجر به افزایش سیگنال جذبی می‌شود اما پس از کامل شدن فرایند تشکیل کمپلکس سیگنال جذبی علی‌رغم افزایش لیگند ثابت می‌ماند.

در مورد انتخاب نوع حلال استخراج‌کننده، که در این کار مایع یونی بعنوان بهترین حلال انتخاب شده است، لازم به توضیح است که حلال‌هایی که تا بحال بعنوان استخراج‌کننده مورد استفاده قرار گرفته‌اند (مثل کلروفرم، تولوئن، بنزن و ...) بسیار سمی، فرار، آتشگیر و آلوده‌کننده محیط زیست می‌باشند ( Dadfarnia and Haji-Shabani, 2010) در صورتیکه مایعات یونی

انتخاب بهترین دمای پیرولیز که در آن دما، پیکره نمونه تخریب شده و از هدر رفتن آنالیت جلوگیری به عمل آید بسیار حائز اهمیت است. در این مرحله آنالیت از اجزاء ماتریکس جدا می‌شود. نمونه‌های بیولوژیکی به کربن تجزیه می‌شوند و توده انبوهی از دود و دوده تولید می‌نمایند و ترکیبات معدنی تقطیر، تصعید و یا به غبار تجزیه می‌شوند. در خصوص تغییرات مربوط به بررسی دمای پیرولیز در شکل ۱، در دماهای پایین‌تر از دماهای بهینه به علت حذف نشدن کامل بافت نمونه، سیگنال آنالیت کمتر بوده و در دماهای بالاتر از دماهای بهینه به علت از بین رفتن آنالیت جذب تجزیه‌ای کاهش یافته است. در مورد روند تغییرات دمای اتمیزاسیون (شکل ۲) با توجه به اینکه در ابتدا با افزایش دمای اتمیزاسیون مقدار اتمیزاسون کاتیون‌های مورد مطالعه بیشتر می‌شود در نتیجه سیگنال جذبی افزایش یافته و به مقدار بهینه می‌رسد و در ادامه با افزایش بیشتر دمای اتمیزاسیون بعلت تبدیل اتم‌ها به اکسیدها، هیدروکسیدها و ... مقدار جذب کاهش یافته و نمودار سیر نزولی پیدا می‌کند.

میکرو قطره مایع یونی در سرعت‌های بالای هم زدن امکان‌پذیر شده است و در نتیجه، همانطوریکه در شکل ۴ دیده می‌شود با افزایش اندازه قطره، سیگنال جذبی افزایش یافته و پس از حجم ۹ میکرولیتر، چون ناپایداری قطره افزایش می‌یابد مقدار مذکور بعنوان مقدار بهینه انتخاب شده است.

به دلیل وجود یک لامپ برای هر عنصر در دستگاه جذب اتمی مزاحمت از طرف سایر کاتیون‌ها بسیار پایین می‌باشد و روش بسیار گزینش‌پذیر عمل می‌نماید نتایج حاصل در جدول ۲ دلیلی بر این مدعاست همانطوریکه ملاحظه می‌گردد نتایج بدست آمده بالا بودن انتخاب‌گری روش را تأیید می‌نمایند و توانایی روش در اندازه‌گیری کاتیون‌های مورد مطالعه در نمونه‌های پیچیده را نشان می‌دهند.

ضریب همبستگی بالا ( $r^2$ ) بین غلظت و جذب در محدوده غلظتی نسبتاً وسیع در اندازه‌گیری کاتیون‌های مورد بررسی حاکی از دقت بالای روش اندازه‌گیری می‌باشد. با توجه به پایین بودن حد تشخیص (LOD) روش حاضر در اندازه‌گیری فلزات سنگین و با توجه به اینکه کنترل مقدار عناصر سنگین در مقادیر پایین در نمونه‌های مختلف مواد غذایی و آبی از اهمیت بسیاری برخوردار است در نتیجه کارایی روش ارائه شده در اندازه‌گیری عناصر سنگین در نمونه‌های مختلف پیش از پیش آشکارتر می‌گردد.

درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD %) نسبتاً پایین نشان‌دهنده تکرارپذیری بالای روش ارائه شده و شیب مناسب منحنی کالیبراسیون حاکی از بالا بودن حساسیت می‌باشد. در مجموع در این مطالعه از دستگاه جذب اتمی الکتروترمال برای اندازه‌گیری کاتیون‌های مس و

ویژگی‌هایی نظیر عدم فشار بخار، دوستاندار محیط زیست و ... را دارا هستند. شریواز و همکاران در سال ۲۰۱۳ با استفاده از روش استخراج پخشی-پخشی مس را از نمونه‌های مختلف سبزیجات، غلات و حبوبات استخراج و پیش تغلیظ نمودند که از حلال سرطانزای کلروفرم بعنوان حلال استخراج‌کننده استفاده شده است (Shrivaz and Jaiswal, 2013). همچنین در سال ۲۰۱۱ از حلال‌های سمی تولوئن و تتراکلرید کربن بعنوان حلال‌های استخراج‌کننده در استخراج و پیش تغلیظ نقره استفاده شده است (Kocurova and et al., 2011).

یکی دیگر از فاکتورهای مهم که کارایی استخراج کاتیون‌های مس و نقره را تغییر می‌دهد. حجم میکرو قطره می‌باشد بازده استخراج با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$E\% = \left( \frac{K}{K + \frac{V_a}{V_o}} \right) \times 100$$

در رابطه فوق:

$V_a$  = حجم فاز آبی

$K$  = ثابت توزیع

$V_o$  = حجم فاز آلی

بر طبق معادله بالا با افزایش حجم فاز آلی بازده استخراج افزایش می‌یابد. با این وجود در میکرواستخراج با تک قطره با افزایش حجم میکروقطره ناپایداری قطره زیاد شده و احتمال افتادن قطره افزایش می‌یابد. برای جلوگیری از افتادن میکرو قطره در صورت استفاده از حجم‌های بالا در سرعت‌های بالای هم‌زن و هم‌چنین برقراری تعادل در بین نیروهای وارده بر میکرو قطره از یک روش تجزیه‌ای خاص استفاده شده است. با استفاده از طریق مذکور در اندازه‌گیری کاتیون‌های مس و نقره به کارگیری حجم‌های بیشتر از

### سپاسگزاری

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز بخاطر حمایت‌های مادی و معنوی کمال تشکر و قدردانی را داریم.

نقره در نمونه‌های آبی و غذایی بهره‌برداری شده است که نسبت به سایر روش‌های رایج در اندازه‌گیری فلزات سنگین حساس‌تر، گزینش‌پذیرتر و دقیق‌تر محسوب می‌شود.

### منابع

- Abe, S., Fujii, K. and Sono, T. (1994). Liquid-liquid extraction of manganese(II), copper(II) and zinc(II) with acyclic and macrocyclic Schiff bases containing bisphenol A subunits. *Analytica Chimica Acta*, 293(2): 325-330.
- Baron, M.G., Herrin, R.T. and Armstrong, D.E. (2000). The measurement of silver in road salt by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analyst*, 125(5): 123-126.
- Dadfarnia, S. and Haji-Shabani, A.M. (2010). Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals-A review. *Analytica Chimica Acta*, 658(4): 107-119.
- El-Shahawi, M.S., Bashammakh, A.S. and Bahaffi, S. (2007). Chemical speciation and recovery of gold(I, III) from wastewater and silver by liquid-liquid extraction with the ion-pair reagent amiloride mono hydrochloride and AAS determination. *Talanta*, 72(3): 1494-1499.
- Faraji, M., Yamini, Y. and Shariati, S. (2009). Application of cotton as a solid phase extraction sorbent for on-line preconcentration of copper in water samples prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination. *Journal of Hazardous Materials*, 166(12): 1383-1388.
- Greenwood, N.N. and Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements*. Elsevier London, U.K.
- Kocurova, L., Balogh, I.S., Nagy, L., Billes, F. and Simon, A.V.A. (2011). Application of a bisindocarbocyanine reagent for dispersive liquid-liquid micro extraction of silver with subsequent spectrophotometric determination. *Micro chemical Journal*, 99(4): 514-519.
- Manzoori, J.L., Amjadi, M. and Abulhassani, J. (2009). Ionic liquid-based single drop microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of manganese in water samples. *Talanta*, 77(7): 1539-1544.
- Mashhadizadeh, M.H. Pesteh, M., Talakesh, M., Sheikhshoae, I., Ardakani, M.M. and Karimi, M.A. (2008). Solid phase extraction of copper (II) by sorption on octadecyl silica membrane disk modified with a new Schiff base and determination with atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(9): 885-888.
- Pandey, S. (2006). Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. *Analytica Chimica Acta*, 556(2): 38-45.
- Pena-Pereira, F., Lavilla, I. and Bendicho, C. (2009). Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(5): 1-15.
- Resano, M., Aramendía, M., García-Ruiz, E., Crespo, C. and Belarra, M.A. (2006). Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of silver at trace and ultratrace levels. *Analytica Chimica Acta*, 571(6): 142-149.
- Sant-Ana, O.D., Wagener, A.L.R., Santelli, R.E., Cassella, R.J., Gallego, M. and Valcarcel, M. (2002). Precipitation-dissolution system for silver preconcentration and determination by flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 56(3): 673-680.

- 
- Shrivastava, K. and Jaiswal, N. (2013). Dispersive liquid-liquid micro extraction for the determination of copper in cereals and vegetable food samples using flame atomic absorption spectrometry. *Food chemistry*, 141(8): 2263-2268.
  - Tokalioglu, S. and Gurbuz, F. (2010). Selective determination of copper and iron in various food samples by the solid phase extraction. *Food Chemistry*, 123(7): 183-187.
  - Tuzen, M. and Soylak, M. (2009). Column solid-phase extraction of nickel and silver in environmental samples prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*, 164(3): 1428-1432.
  - Wei, G.T., Yang, Z. and Chen, C.J. (2003). Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. *Analytica Chimica Acta*, 488(2): 183-192.
  - Zeeb, M., Ganjali, M.R., Norouzi, P. and Kalaei, M.R. (2011). Separation and preconcentration system based on microextraction with ionic liquid for determination of copper in water and food samples by stopped-flow injection spectrofluorimetry. *Food and chemical toxicology*, 49(5): 1086-1091.

## Single drop based-liquid phase microextraction using ionic liquid as extractor solvent for extraction and preconcentration of copper and silver from food and water samples prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry

Abolhasani, J.<sup>1\*</sup>, Amjadi, M.<sup>2</sup>

1- Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

2- Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

\* Corresponding author email: abolhasani@iaut.ac.ir  
(Received: 2013/6/25 Accepted: 2013/11/3)

### Abstract

A new single drop micro-extraction method based on ionic liquids was developed for the pre-concentration of ultra-traces of silver and copper prior to its determination by electro-thermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). An 8- $\mu\text{L}$  drop of ionic liquid, 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate,  $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$ , was used for the extraction of silver and copper ions as dithizone complex. Important variables affecting microextraction efficiency and ETAAS signal, such as pyrolysis and atomization temperature, dithizone concentration, extraction time, drop volume and stirring rate were investigated and optimized. Under the optimum experimental conditions, the detection limits (3 s) of the method were 4 and 8  $\text{ng L}^{-1}$ , for Ag and Cu, respectively and corresponding relative standard deviations (0.1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , n = 6) were 4.2% and 4.8%. The developed method was successfully applied to the determination of copper and silver in food and water samples.

**Key words:** Ionic liquids, Single-drop micro-extraction, Electro-thermal atomic absorption spectrometry, Silver, Copper