JARC

علمی-پژوهشی

اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آترازین در نمونه‌های آبی با روش ریزاستخراج تشکیل حلال درجا به کمک حلال‌های سبز (مایع‌های یونی) و سوانگاری مایعی با کارایی بالا

مهدی حسینی[۱و*]، مهدیه چگنی[۲] و وحید عزیزخانی[۳]

۱. استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت ا... بروجردی، بروجرد، ایران

۲. استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت ا... بروجردی، بروجرد، ایران

۳. استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

دریافت: آبان ۹۹ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۰ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۰

20.1001.1.17359937.1400.15.3.9.8

چکیده

یک روش سریع، دقیق و حساس برگرفته از روش ریزاستخراج مایع-مایع همگن به نام ریزاستخراج تشکیل حلال درجا به کمک مایع‌های یونی به‌عنوان حلال و فاز استخراج‌کننده برای تجزیه مقادیر ناچیز آترازین در نمونه‌های آبی حقیقی به‌کارگرفته شد. فاز استخراج کننده، حلالی از خانواده مایع‌های یونی به نام ۱-اتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم کلرید [Emim][Cl] بود که در آب امتزاج‌پذیر است و پس از برهم‌کنش با آنالیت و افزودن یون مخالف هگزافلوئوروفسفات [PF_6^-]، به مایع یونی امتزاج‌ناپذیر یعنی ۱-اتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هگزافلوئوروفسفات [Emim][PF_6] تبدیل می‌شود. در ابتدا و حین فرایند استخراج آنالیت از فاز آبی، به‌دلیل عدم وجود مرز مشترک بین فاز آبی و آلی، کارایی استخراج بیشینه مقدار است. پس از انجام فرایند استخراج، جداسازی دو فاز از هم و سنجش مقدار آنالیت استخراج‌شده، به‌دلیل تشکیل مایع یونی غیرقابل‌امتزاج در آب، امکان‌پذیر شد. تاثیر عامل‌های متفاوت تجزیه‌ایی بر مقدار کارایی استخراج مانند pH محلول نمونه حاوی آنالیت، مقدار مایع یونی، مدت استخراج و مقدار یون مخالف بررسی و مقدارهای بهینه تعیین شدند. ویژگی‌های روش مانند حد تشخیص (LOD)، حد کمی (LOQ)، انحراف استاندارد نسبی (RSD) و گسترده دینامیکی خطی (LDR) به ترتیب ۱٫۷۸ μgl^{-1}، ۶٫۱ μgl^{-1} ppt ۱۲٫۳ و ۵ تا ۱۵۰۰ μgl^{-1} به‌دست آمدند. روش به‌طور موفقیت‌آمیز برای استخراج و تعیین مقدار مقادیر ناچیز آترازین در چندین نمونه آبی حقیقی به‌کاربرده شد. اندازه‌گیری آترازین با روش حساس سوانگاری مایعی با کارایی بالا انجام شد.

واژه‌های کلیدی: آترازین، ریزاستخراج تشکیل حلال درجا، مایع‌های یونی، سوانگاری با کارایی بالا.

* **عهده‌دار مکاتبات:** Hosseini.mehdi@abru.ac.ir & Hossein.mih@gmail.com

مقدمه

در دهه‌های اخیر در اکثر کشورها، در بخش کشاورزی از آفت‌کش‌ها و حشره‌کش‌های بسیاری استفاده شده است و نتیجه آن، افزون بر افزایش تولید فراورده‌های کشاورزی، آلوده‌شدن محیطزیست به‌ویژه خاک است. همچنین، به دلیل آبیاری و بارندگی بر سطح خاک کشت‌شده، ورود این ترکیب‌های شیمیایی به سفره‌های آبی زیرزمینی قابل شرب، حتمی است. افزون‌براین، استفاده از این مواد شیمیایی به‌صورت پیوسته منجر به آلودگی بیشتر و دائمی آب‌های زیرزمینی، چاه‌ها، چشمه‌ها و رودهای کوچک و بزرگ می‌شود [۱ و ۲]. یکی از علف‌کش‌های پرکاربرد در کشاورزی، علف‌کش‌های تریازینی هستند که مهم‌ترین آن‌ها آترازین[1] و سیمازین[2] است که به‌طور گسترده برای محافظت از کشت ذرت و جنگل‌کاری استفاده می‌شود. این آفت‌کش‌ها به تقریب به مقدار کمی در خاک جذب می‌شوند، ولی می‌توانند در طول زنجیره غذایی انتقال یابند. بنابراین، حضور آن‌ها در نمونه‌های محیطی به‌ویژه آب‌های مورداستفاده گیاهان، حیوان‌ها و جانوران تهدیدی برای سلامتی جانوران و انسان‌ها تلقی می‌شود. در سال‌های اخیر، این آفت‌کش‌ها به‌عنوان مواد شیمیایی اختلال‌گر در فعالیت غدد درون‌ریز انسانی شناخته شده‌اند [۳]. واحد سازمانی آب‌های قابل شرب اروپا[3] (EUDWD)، بخشنامه‌هایی در مورد بیشینه غلظت مجاز برای یک حشره‌کش نوعی برابر ۰/۱ میکروگرم بر لیتر و ۰/۵ میکروگرم بر لیتر برای کل انواع حشره‌کش‌ها صادر کرده است و این در حالی است که در آب‌های سطحی، مقادیر آستانه هشدار بین ۱ تا ۳ میکروگرم بر لیتر است [۴]. بنابراین، استفاده و توسعه روش‌های تجزیه‌ایی حساس و دقیق برای نشان‌دادن حضور و تعیین مقدار حشره‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها در نمونه‌های آبی برای اعلام و جلوگیری از خطرهای ناشی از مسمویت آن‌ها بسیار حیاتی و لازم است.

به‌طورکلی، روش‌های معمول سوانگاری گازی و سوانگاری مایعی با کارایی بالا به‌طورگسترده برای سنجش و تعیین مقدار آفت‌کش‌های تریازینی به‌کار می‌رود [۵ تا ۹]. افزون‌براین، روش‌های متفاوتی هم مانند سوانگاری گازی–طیف‌سنجی جرمی [۱۰]، آمپرسنجی [۱۱] و ولت‌آمپرسنجی عاری‌سازی[4] [۱۲] برای تجزیه آفت‌کش‌های تریازینی مانند آترازین به‌کار می‌روند، ولی سوانگاری مایعی با کارایی بالا همچنان به‌عنوان یک روش مناسب و حساس به‌کار می‌رود. به‌هرحال، برای اندازه‌گیری مقادیر در حد ناچیز و کمتر از حد تشخیص دستگاه سوانگاری گازی یا مایعی، استفاده از روش‌های آماده‌سازی نمونه به‌منظور تغلیظ و جداسازی آنالیت‌ها برای حذف مزاحمت‌های ناشی از بسترهای متفاوت به‌ویژه برای نمونه‌های حقیقی با بستر پیچیده، بسیار لازم است. از روش‌هایی که بدین منظور استفاده می‌شوند می‌توان به روش‌های ماکرواستخراج مانند استخراج با سیال ابربحرانی، استخراج فاز جامد، استخراج مایع–مایع، استخراج نقطه ابری و غیره [۱۳ تا ۱۸] و نیز روش‌های میکرواستخراجی مانند میکرواستخراج فاز جامد، میکرواستخراج فاز مایع، میکرواستخراج نقطه ابری، میکرواستخراج مایع–مایع پخشی و غیره اشاره کرد [۱۹ تا ۲۳].

در سال ۲۰۰۹ بغدادی و شمیرانی، یک روش ریزاستخراج برگرفته از ریزاستخراج مایع–مایع همگن با کارایی تغلیظ بالا به نام ریزاستخراج تشکیل حلال درجا[5] (ISFME) معرفی کردند [۲۴]. این روش برپایه به‌کارگیری سامانه تک‌فازی حاوی مایع یونی آب‌دوست به‌عنوان فاز آلی حاوی عامل استخراج‌کننده در واکنش با آنالیت پایه‌گذاری شده است. واکنش بین عامل استخراج‌کننده و آنالیت در درون فاز آلی از جنس مایع یونی آب‌دوست، به‌دلیل نبود مرز بین فاز

1. Atrazine
2. Simazine
3. European Union Drinking Water Directive
4. Stripping voltammetry
5. In-situ solvent formation microextraction

آبی و آلی، با بیشترین مقدار ممکن انجام می‌شود. پس از انجام فرایند استخراج، به کمک یک یون مخالف و حجیم، مایع یونی آب‌دوست به آب‌گریز تبدیل و فاز آلی از فاز آبی جدا می‌شود [۲۵]. در این سامانه استخراجی هیچ مرز و فازی بین آنالیت در فاز آبی و عامل استخراج‌کننده در فاز آلی (مایع یونی) در ابتدا وجود ندارد و بنابراین، انتقال جرم آنالیت از فاز آبی به فاز آلی در کمترین زمان ممکن و با بیشترین بازدهی انجام می‌شود. روش ISFME به‌عنوان یک روش استخراجی با کارایی بالا تاکنون برای جداسازی، استخراج و تغلیظ آنالیت‌های معدنی متفاوتی مانند کبالت، مس، سرب، کادمیم، آرسنیک و همچنین، آنالیت‌های آلی مانند متیل ترشیوبوتیل اتر، کلروفنل‌ها و غیره به‌کاررفته است [۲۶ تا ۲۹].

ویژگی‌هایی مانند عدم مصرف حلال‌های آلی مضر، استفاده از حلال‌های سازگار با محیطزیست (مایع‌های یونی)، سادگی روش، سرعت زیاد، حساسیت بالا، هزینه پایین و قابلیت استخراج نمونه در محلول‌های نمکی، این روش را به‌عنوان یکی از روش‌های قدرتمند برای استخراج و اندازه‌گیری گونه‌های متفاوت تبدیل کرده است.

در سال‌های اخیر، توجه بسیار زیادی به مایع‌های یونی به‌عنوان حلال‌های سبز در فرایندهای استخراجی شده است. مایع‌های یونی با ویژگی‌های بی‌همتایی مانند فشار بخار ناچیز، نقطه جوش زیاد، پایداری در آب، قابلیت تنظیم گران‌روی، پایداری گرمایی، غیرفراربودن و حلالیت گزینشی هستند [۳۰ تا ۳۲]. بیشتر مایع‌های یونی، نمک‌های مذابی هستند که نقاط ذوب کمتر از ۱۰۰ °C دارند و شامل دو جزء کاتیونی و آنیونی است. جزء کاتیونی آن‌ها می‌تواند شامل کاتیون‌های آلی حاوی اتم نیتروژن مانند ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیم، N-متیل پیریدین، تراآلکیل‌آمونیم و یا N-آلکیل‌پیریدینیم باشد و جزء آنیونی نیز می‌تواند شامل آنیون‌های آلی و معدنی متفاوت مانند هالیدها، ترافلوئوروبورات، هگزافلوئوروفسفات، تری‌فلوئورواستات، استات، نیترات، هیدروژن سولفات، متان سولفونات، بیس(تری‌فلوئورومتان‌سولفونیل) ایمید و غیره باشد. به‌خاطر ویژگی‌های بی‌همتای مایع‌های یونی، کاربرد آن‌ها به‌عنوان جایگزین حلال‌های سمی و مضر برای محیطزیست در روش-های آماده‌سازی نمونه مانند جداسازی و استخراج، افزایش چشمگیری داشته است [۳۳ تا ۳۵].

در پژوهش حاضر، از روش حساس ریزاستخراج تشکیل حلال درجا به کمک مایع یونی ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید [Emim][Cl] برای تغلیظ و اندازه‌گیری سریع مقادیر ناچیز آترازین در محلول‌های آبی به کمک روش سوانگاری مایعی با کارایی بالا استفاده شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

آترازین از نمایندگی‌های شرکت سیگما-آلدیچ با خلوص بیشتر از ۹۸ ٪ خریداری شد. استونیتریل و متانول به عنوان فازهای متحرک از نمایندگی‌های شرکت مرک خریداری شدند. آب فوق خالص برای تهیه محلول مادر آترازین و محلول‌های رقیق‌شده آن از شرکت آرا-تجهیز (ایران) خریداری شد. محلول‌های با غلظت ۰/۱ مولار از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید برای تنظیم pH محلول آترازین استفاده شدند.

سامانه سوانگاری مایعی با کارایی بالا (HPLC) برند شیمدازو (Shimadzu, Kyoto, Japan) که شامل دو پمپ LC-10ATvp و آشکارساز فرابنفش SPD-10Avp بود برای سنجش مقدار آترازین به‌کارگرفته شد. ستون تجزیه‌ای از نوع فاز معکوس سیلیکا اکتادسیل VP-ODS C_{18} با طول ۲۵۰ میلی‌متر و قطر ۴/۶ میلی‌متر و اندازه ذره‌های پرکننده ستون ۵ میکرومتری مورد استفاده قرار گرفت. فاز متحرک شامل استونیتریل:آب (با نسبت حجمی ۳۸:۶۲) با سرعت جریان ۰/۵میلی‌لیتر بر دقیقه، حجم تزریق ۲۰ میکرولیتر و طول موج

۲۲۳ نانومتر (طول موج جذبی بیشینه آترازین) به‌کارگرفته شد.

روش انجام فرایند ریزاستخراج تشکیل حلال درجا

۱۰ میلی‌لیتر از محلول آبی نمونه با غلظت μgl^{-1} ۲۰ از آترازین پس از تنظیم pH در درون لوله آزمایش مخروطی شکل ریخته شد. سپس، مقدار مشخصی از مایع یونی آب دوست ۱-اتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم کلرید [Emim][Cl] به آن به‌عنوان فاز آلی یا فاز استخراج‌کننده افزوده شد. در اثر اختلاط بین دو فاز، محلول کدر شد. فاز استخراج‌کننده در محلول آبی حاوی آنالیت به‌طور کامل قابل حل است، بنابراین، هیچ مرزی بین آنالیت و مایع یونی وجود ندارد و برهم‌کنش بیشینه‌ای بین آنالیت و مایع یونی انجام خواهد شد. پس از گذشت زمان کمی (در حدود ۱ دقیقه با تکان دادن لوله)، استخراج پایان یافت. سپس T به‌منظور جداسازی دو فاز و سنجش مقدار آنالیت استخراج شده به فاز آلی، نمک سدیم هگزافلوئوروفسفات به‌عنوان تامین‌کننده آنیون هگزافلوئوروفسفات PF_6^- به مخلوط افزوده شد تا مایع یونی آب‌دوست ۱-اتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم کلرید [Emim][Cl] ویژگی آب‌گریزی پیدا کند و به مایع یونی آب‌گریز ۱-اتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هگزافلوئوروفسفات $[Emim][PF_6]$ تبدیل شود. این فرایند تبدیلی بسیار سریع انجام شد زیرا آنیون کلرید Cl^-، گروه ترک‌شونده مناسبی است. با آب گریزشدن مایع یونی، خودبه‌خود محتویات لوله آزمایش دو فاز شد و فاز رویی (بالایی)، فاز آبی پس از استخراج و فاز زیرین که در ته لوله جمع شده بود، حاوی فاز آلی بود. برای اندازه‌گیری مقدار آترازین موجود در فاز آلی، ابتدا فاز رویی سرریز شد. سپس، ۵۰۰ میکرولیتر اتانول خالص به آن افزوده شد تا آترازین به درون فاز الکلی انتقال یابد و برای تزریق به دستگاه سوانگاری آماده شود.

آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی

در این کار سه نمونه آب حقیقی با بستر پیچیده شامل آب آشامیدنی شهر (بروجرد)، آب رودخانه جاری در پارک فدک (بروجرد) و آب چاه دانشگاه به‌منظور سنجش اعتبار و صحت روش انتخاب شدند. پیش از انجام آزمایش ریزاستخراج، هر نمونه آب از غشاء با اندازه حفره ۰/۴۵میکرومتر عبور داده شد تا آلودگی‌های درشت و ذره‌های معلق حذف شوند و سپس درون بطری‌های تیره رنگ در دمای پایین تا زمان انجام آزمایش نگهداری شدند.

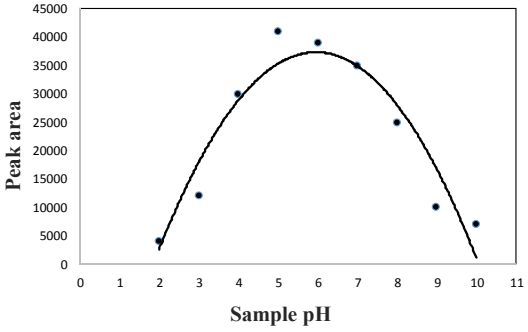
نتیجه‌ها و بحث

بررسی اثر pH محلول نمونه

pH به‌عنوان یکی از عامل‌های‌های اصلی و تاثیرگذار در آزمایش‌های استخراجی است. دلیل مهم بودن این عامل، این است که در محلول‌های آبی اگر آنالیت گروه‌های یونش‌پذیر داشته باشد، به‌راحتی تحت تاثیر اسیدینگی محیط قرار گرفته و فرم مولکولی آن تغییر می‌کند. با محلول تنظیم کننده pH یعنی هیدروکلریک اسید و سود ۰/۱ مولار، در گستره ۲/۰ تا ۱۰/۰ مقدار pH مورد بررسی قرار گرفت. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده (شکل ۱)، در pH بین ۵/۰ تا ۶/۰ بیشترین مقدار آترازین استخراج شده است. دلیل این نتیجه آن است که آترازین در محیط‌های به‌تقریب اسیدی (اسیدینگی متوسط تا کم) و یا محیط بازی ضعیف پایدار است، درحالی‌که آترازین به‌آسانی در محیط‌های اسیدی قوی یا بازی قوی تخریب می‌شود [۴]. در محیط‌های بازی قوی که غلظت یون‌های هیدروکسید زیاد است، آنیون کلر موجود بر حلقه آترازین به‌دلیل داشتن ویژگی ترک‌شوندگی خوب، پس از پروتون‌دارشدن در محیط آبی به شکل HCl از مولکول جدا می‌شود. همچنین، شاخه‌های $NHCH_2CH_3$ و $-NHVH(CH_3)_2$ موجود در ساختار آترازین نیز به‌ترتیب دچار فرایندی مشابه Cl می‌شوند. در ادامه، ساختار آروماتیکی آترازین مورد حمله نوکلئوفیلی یون هیدروکسید قرار می‌گیرد و در نهایت حلقه تخریب و تبدیل به مولکول‌های آمونیاک و کربن دی‌اکسید می‌شود. در

محیط‌های اسیدی هم اتفاقی مشابه با محیط بازی رخ می‌دهد، بدین‌صورت که یون‌های هیدرونیم با حمله به اتم‌های نیتروژن موجود در حلقه آورماتیکی ساختار آترازین که ویژگی بازی بیشتری نسبت به شاخه‌های آمینی متصل به حلقه دارد، آن‌ها را پروتون‌دار کرده و در نتیجه این دو شاخه از حلقه جدا می‌شوند و به جای آن‌ها، گروه‌های هیدروکسیل قرار می‌گیرند. مشابه آنچه که در محیط بازی رخ داد، در اینجا هم اتفاق خواهد افتاد [۳۶]. بنابراین، pH برابر با ۵ به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

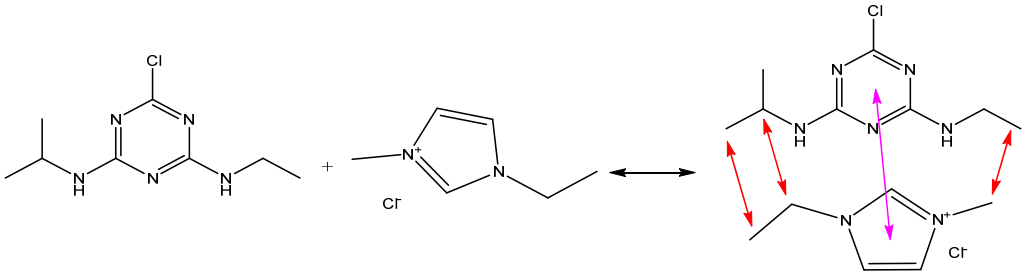
محیط‌های بازی قوی بر ساختار مایع یونی تاثیرگذار هستند و پایداری آن را تحت تاثیر قرار می‌دهند. بدین‌صورت که جاذبه بین کاتیون ایمیدازولیم و آنیون کلرید در مایع یونی از نوع الکترواستاتیک است. بنابراین، در محیط‌های بازی قوی، یون هیدروکسید می‌تواند جانشین کلر در مایع یونی [Emim][Cl] شود و پیوند یونی قوی با کاتیون ایمیدازولیم برقرار کند و به مایع یونی [Emim][OH] تبدیل می‌شود. این نوع جانشینی عملکرد مایع یونی را در استخراج آنالیت تحت تاثیر قرار نمی‌دهد چون سازوکار استخراج از نوع یونی نیست، ولی جداسازی دو فاز پس از انجام عمل استخراج را با مشکل روبه‌رو می‌کند، بدین‌صورت که آنیون هگزا فلوئوروفسفات نمی‌تواند به‌آسانی جانشین آنیون هیدروکسید در مایع یونی شود زیرا آنیون هیدروکسید ترک‌شونده خوبی نیست. در نتیجه جداسازی دو فاز به‌طور عملی امکان پذیر نیست و بازده استخراج به شدت کاهش می‌یابد. ولی محیط حاوی اسیدی قوی (اسید HCl) به‌علت مشابهت آنیون اسیدی با آنیون مایع یونی، تغییری در ساختار و پایداری مایع یونی ایجاد نمی‌کند.



شکل ۱ تاثیر pH محلول نمونه بر مقدار استخراج آترازین

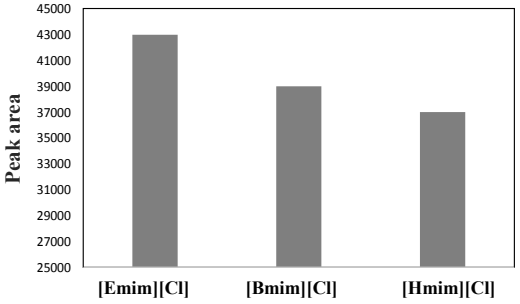
بررسی اثر نوع و مقدار فاز استخراج‌کننده (مایع یونی)

مایع یونی مورداستفاده دو نقش دارد. نقش اول به‌عنوان عامل استخراج‌کننده و نقش دوم به‌عنوان فاز آلی است. مایع یونی در ابتدا باید بتواند که برهم‌کنش جذبی مناسبی با آنالیت داشته باشد تا بتواند آن را از درون بستر فاز آبی، جذب کند. نوع برهم‌کنش بین مایع یونی آترازین که موجب جذب آنالیت می‌شود، از نوع π-π است که ناشی از وجود پیوندهای دوگانه کربنی تشکیل‌دهنده حلقه‌های آروماتیکی با ویژگی رزونانسی است. همچنین، نوع نیروی جاذبه بین بخش‌های آلیفاتیکی آنالیت با مایع یونی از نوع واندروالسی است که به جذب بهتر و بیشتر آترازین با مایع یونی کمک می‌کند. مهم‌تر از آن برهم‌کنش π-π بین حلقه ایمیدازولیم مایع یونی با حلقه آروماتیکی در آترازین است (سازوکار شکل ۲).



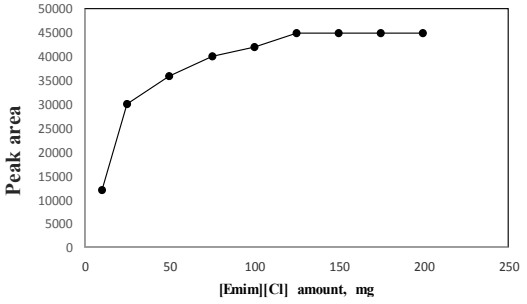
شکل ۲ سازوکار برهم‌کنش و جاذبه‌های بین عامل استخراج‌کننده و آنالیت آترازین

سه نوع مایع یونی متفاوت با دو تا شش کربن به نام‌های ۱-اتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم کلرید [Emim][Cl]، ۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم کلرید [Bmim][Cl] و ۱-هگزیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم کلرید [Hmim][Cl] بررسی شدند. تحت شرایط بهینه یکسان از نظر عامل‌های موثر، مدار کارایی هر کدام در استخراج آنالیت بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، بیشینه مقدار استخراج آترازین در حضور مایع یونی ۱-اتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم کلرید [Emim][Cl] به‌دست آمده است. مایع یونی با زنجیره اتیلی نسبت به مایع‌های یونی با زنجیره بلندتر بوتیلی و هگزیلی، زنجیره آلیفاتیکی کوتاه‌تری دارد و در نتیجه برهم‌کنش بیشتری نسبت به دو نوع مایع یونی دیگر با آنالیت دارد.



شکل ۳ تاثیر مایع‌های یونی متفاوت بر مقدار استخراج آترازین

تاثیر مقدار مایع یونی ۱-اتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم کلرید بر مقداراستخراج آترازین در مقدارهای متفاوت ۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در شکل ۴ نشان داده شده است. بدیهی است هر چقدر مقدار مایع یونی مورداستفاده کمتر باشد، یعنی فاز آلی کمتری استفاده شده است و در نتیجه فاکتور تغلیظ بزرگتری به‌دست خواهد آمد. نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار مایع یونی از ۱۰ تا ۱۲۵ میلی‌گرم، مقدار استخراج افزایش یافته است، زیرا تعداد مکان‌های فعال برای برهم‌کنش با آنالیت در دسترس و در نتیجه مقدار برهم‌کنش آن با آنالیت افزایش می‌یابد. در مقادیر بیشتر از ۱۲۵ میلی‌گرم، تغییر محسوسی در مقدار استخراج مشاهده نشده است زیرا توانایی کافی و بیشینه در استخراج آترازین (در غلظت بهینه) را دارد. بنابراین، ۱۲۵ میلی‌گرم ($۸٫۵ \times ۱۰^{-۴}$ مول) به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

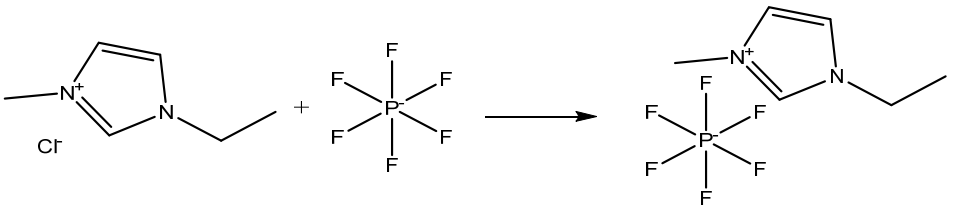


شکل ۴ تاثیر مقدار مایع یونی [Emim][Cl] بر مقدار استخراج آترازین

بررسی اثر یون مخالف بر مقدار استخراج

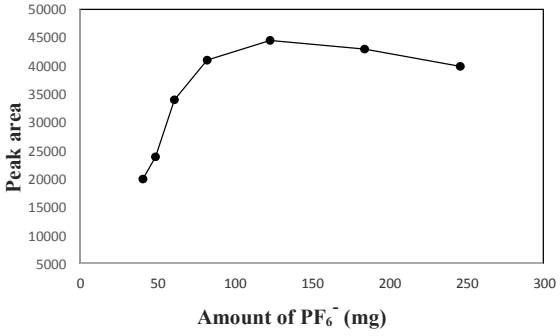
استفاده از یون مخالفی که بتواند حلالیت مایع یونی به‌عنوان فاز آلی استخراج‌کننده را تغییر دهد، بسیار لازم است و در غیراینصورت جدایش فاز آلی از آبی امکان‌پذیر نخواهد

بود. به همین منظور، از نمک سدیم هگزافلوئوروفسفات [$NaPF_6$] به‌عنوان منبع تامین‌کننده آنیون حجیم هگزافلوئوروفسفات [PF_6^-] استفاده شد. با افزودن این آنیون به فاز آبی حاوی آترازین و مایع یونی [Cl][Emim]، بی‌درنگ واکنش شیمیایی برپایه سازوکار شکل ۵ انجام می‌شود که در آن آنیون کلرید Cl^- به‌علت داشتن ویژگی ترک‌کنندگی خوب از ساختار مایع یونی جدا و آنیون حجیم PF_6^- جانشین آن می‌شود. در نتیجه مایع یونی آب‌گریز و غیرقابل‌حل در فاز آبی [Emim][PF_6] تشکیل و در نتیجه جداسازی فاز آلی از آبی امکان‌پذیر می‌شود.



شکل ۵ سازوکار شیمیایی تبدیل مایع یونی آب‌دوست [Emim][Cl] به مایع یونی آب‌گریز [Emim][PF_6]

برپایه سازوکار شکل ۵، یون مخالف [PF_6^-] با نسبت استوکیومتری ۱:۱ با مایع یونی وارد واکنش می‌شود. بنابراین، مقادیر متفاوت کمتر و بیشتر از این نسبت مولی نیز بررسی شد. مقدار آنیون هگزافلوئوروفسفات در گستره ۴۰ تا ۲۵۰ میلی‌گرم (مقادیر کمتر، مساوی و بیشتر از مول مایع یونی) مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶، مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار یون مخالف تا ۱۲۵ میلی‌گرم، روند افزایشی در مقدار استخراج مشاهده می‌شود. کم‌بودن مقدار یون مخالف موجب عدم تشکیل کامل مایع یونی آب‌گریز می‌شود و در نتیجه جداسازی فازها کامل انجام نخواهد شد. افزایش بیش از حد یون مخالف نیز موجب انباشت آنیون حجیم هگزافلوئوروفسفات می‌شود و در نتیجه چگالی فاز آبی از آلی بیشتر و در انتهای لوله آزمایش مخروطی شکل ته‌نشین می‌شود و جدایش دو فاز را با مشکل روبه‌رو می‌کند. بنابراین، مقدار ۱۲۵ میلی‌گرم که معادل با مقدار مولی مساوی با مایع یونی است به‌عنوان مقدار بهینه، انتخاب شد.

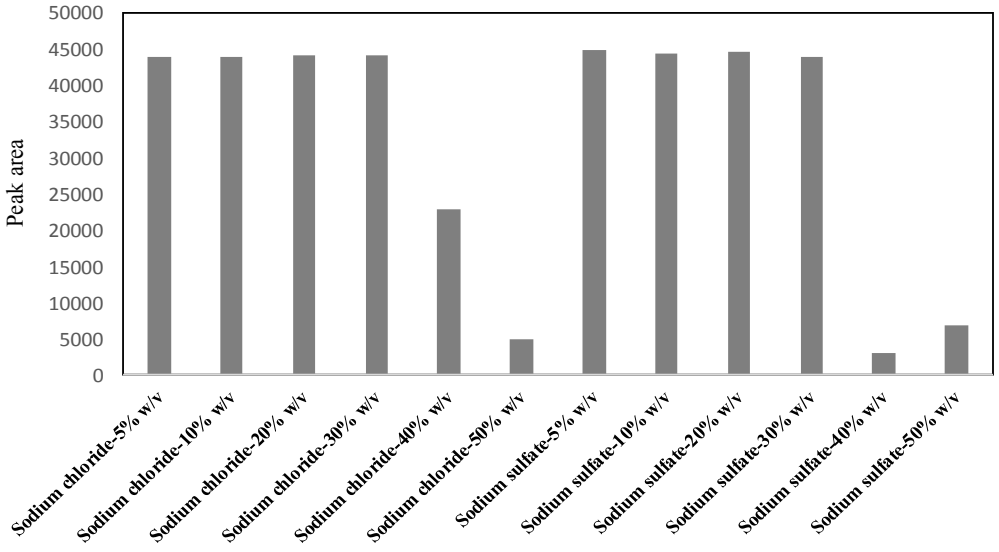


شکل ۶ تاثیر مقدار یون مخالف آمونیم هگزافلوئوروفسفات بر مقدار استخراج آترازین

بررسی اثر نمک یا قدرت یونی محلول بر مقدار استخراج

یکی از مزایای روش ریزاستخراج تشکیل حلال درجا، قابلیت و توانایی آن در استخراج آنالیت‌های متفاوت از محیط‌های آبی حاوی نمک زیاد است [۱۸، ۲۵، ۲۶ و ۳۰]. همچنان که در مقدمه نیز ذکر شد، این توانایی در واقع به‌عنوان مزیت اصلی و برجسته این روش بشمار می‌رود. به همین منظور، برای سنجش توانایی روش در استخراج آترازین از محلول‌های آبی حاوی نمک زیاد، محلول‌هایی با

نسبت‌های ۵–۵۰ ٪ وزنی/حجمی از دو نمک معمول مانند سدیم کلرید (که در بیشتر منابع آبی متفاوت دیده می‌شود) و سدیم سولفات حاوی آترازین تهیه شدند. فرایند استخراج تحت شرایط بهینه انجام شد. نتیجه‌های شکل ۷ نشان می‌دهد که برای هر دو نمک، حضور آن‌ها در فاز آبی حاوی آترازین تا غلظت ۳۰ ٪ وزنی/حجمی تاثیر کاهشی بر مقدار استخراج آترازین نداشته ولی با افزایش بیشتر غلظت نمک، کاهش چشمگیری مشاهده شده است. بنابراین، می‌توان گفت که روش استخراجی مورد استفاده می‌تواند آنالیت را در محلول‌های نمکی تا غلظت بیشینه ۳۰ ٪ وزنی حجمی استخراج کند. یکی از دلایل اصلی کاهش مقدار استخراج آنالیت در غلظت‌های زیاد نمک، افزایش چگالی فاز آبی و جدایش نامناسب آن از فاز آلی است.



شکل ۷ تاثیر نوع و غلظت نمک بر مقدار استخراج آترازین

بررسی اثر شرایط گریزانه

ازآنجایی‌که با تغییر ویژگی آب‌گریزی فاز آلی مایع یونی، خودبه‌خود جدایش فازها اتفاق می‌افتد، ولی برای اطمینان از کامل‌بودن جدایش فازها، دستگاه گریزانه نیز به‌کارگرفته شد. گریزانه در دورهای ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ دور بر دقیقه بر نمونه‌ها اعمال شد و برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، در سرعت‌های بیشتر از ۴۰۰۰ دور بر دقیقه، جداسازی فازها کامل و بیشترین مقدار سیگنال به‌دست آمد. همچنین، مدت انجام گریزانه نیز در گستره ۱ تا ۵ دقیقه بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که در مدت ۱ دقیقه، جداسازی دو فاز کامل انجام می‌شود. بنابراین، مدت ۱ دقیقه و سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شد.

تعیین ارقام شایستگی روش

عامل‌های متفاوت ارزیابی‌کننده کارایی یک روش شامل حد تشخیص LOD، حد کمی LOQ، انحراف استاندارد نسبی RSD به‌منظور تعیین دقت روش و گستره دینامیکی خطی LDR تعیین شدند. حد تشخیص عبارت است از کمینه مقدار غلظتی از آنالیت که با دقت بالایی قابل انداه‌گیری است و به کمک رابطه $LOD = 3S_b$ محاسبه می‌شود. حد کمی روش از نظر مقداری بیشتر از حد تشخیص بود و از معادله $LOQ=10S_b$

قابل اندازه‌گیری است. برای تعیین مقدار دقت روش به شکل انحراف استاندارد نسبی، تحت شرایط بهینه در غلظت مشخص و ثابت ۵۰ $\mu g l^{-1}$ از آنالیت، فرایند استخراج ۷ بار تکرار شد. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده مقدار LOD، LOQ، RSD و LDR به ترتیب ۱٫۷۸ $\mu g l^{-1}$، ۶٫۱ ppt، ۱۲٫۳ و ۵ تا ۱۵۰۰ $\mu g l^{-1}$به‌دست آمد. فاکتور تغلیظ EF (Enrichment factor) که به صورت نسبت غلظت آنالیت در فاز آلی به غلظت آن در فاز آبی اولیه تعریف می‌شود حدود ۷۵ به‌دست آمد، یعنی اینکه روش قادر است آنالیت را تا حدود ۷۵ برابر تغلیظ کند.

تجزیه نمونه‌های حقیقی

برای بررسی کارایی و توانمندی روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی، چندین نوع آب تحت شرایط بهینه استخراج و موردآزمون قرار گرفت. در جدول ۱ مقدار آترازین افزوده‌شده به هر نمونه آب با روش افزایش استاندارد به‌همراه مقدار یافت‌شده پس از انجام عملیات ریزاستخراج آورده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که مقدار درصد بازیابی آتراین در نمونه‌های حقیقی بین ۹۸٫۰ تا ۱۰۳٫۶ ٪ است و روش ریزاستخراج به‌کارگرفته‌شده قابلیت و توانایی کافی در استخراج آترازین از نمونه‌های آب را دارد.

جدول ۱ تجزیه نمونه‌های آب حقیقی و مقادیر بازیابی آن‌ها

نوع نمونه آب	مقدار یافت‌شده ($\mu g l^{-1}$)	مقدار افزوده‌شده ($\mu g l^{-1}$)	مقدار موجود ($\mu g l^{-1}$)	مقدار بازیابی (٪)
آب آشامیدنی شهر (بروجرد)	–	۵۰٫۰ ۱۰۰٫۰	۴۹٫۰ ۱۰۱٫۸	۹۸٫۰ ۱۰۱٫۸
آب رودخانه (پارک فدک بروجرد)	۸۴٫۷	۵۰٫۰ ۱۰۰٫۰	۱۳۵٫۴ ۱۸۶٫۰	۱۰۵٫۱ ۱۰۰٫۷
آب چاه (دانشگاه)	–	۵۰٫۰ ۱۰۰٫۰	۵۱٫۸ ۹۸٫۸	۱۰۳٫۶ ۹۸٫۸

مقایسه توانمندی‌های روش ریزاستخراج تشکیل حلال درجا با سایر روش‌ها در استخراج آترازین

مقایسه‌ای بین ویژگی‌های روش حاضر با برخی روش‌های دیگر برای استخراج و اندازه‌گیری آترازین با سامانه اندازه‌گیری یکسان سوانگاری مایعی با کارایی بالا یکسان، در جدول ۲ انجام شده است [۴ و ۳۷ تا ۴۰]. مشاهده می‌شود که روش حاضر نسبت به سایر روش‌ها، دارای دقت بهتری است، زیرا مقدار RSD کوچکتری دارد. افزون‌براین، مقدار گستره خطی روش نسبت به همه روش‌های مورد بررسی گسترده‌تر است. بنابراین، می‌توان گفت که روش حاضر توانایی خوبی برای تعیین مقادیر متفاوت غلظتی (غلظت‌های کم تا زیاد) آترازین دارد. به بیان‌دیگر، به‌دلیل گسترده‌بودن گستره خطی روش، می‌توان غلظت آترازین را در نمونه‌های متفاوت حقیقی حاوی مقدار کم یا زیاد آترازین با دقت و درستی بالا تعیین مقدار کرد. مقدار حد تشخیص روش نسبت به سایر روش‌ها بزرگتر بود که در واقع می‌توان آن را به‌عنوان یکی از محدودیت‌های این روش بشمار آورد. البته برپایه استاندارد واحد سازمانی آب‌های قابل شرب اروپا (EUDWD)، این روش می‌تواند غلظت آترازین آستانه را در نمونه‌های آبی به‌خوبی و دقت بالا تشخیص دهد به شرط اینکه غلظت آترازین در آن کمتر از ۱٫۷ $\mu g\ l^{-1}$ نباشد.

جدول ۲ مقایسه بین کارایی روش حاضر با سایر روش‌ها در استخراج آترازین

نام روش	سامانه اندازه‌گیری	حد تشخیص (LOD) (μgl^{-1})	گستره دینامیکی خطی (LDR) (μgl^{-1})	دقت نسبی (RSD) (ppt)	فاکتور تغلیظ (EF)	مرجع
استخراج فاز جامد	HPLC	۰/۰۳	۲۰۰– ۱۰	۵۶	–	[۳۷]
استخراج با فراصوت* (UE)	HPLC	۹۰۰	۱۰۰۰ – ۵	۱۶۰	–	[۳۸]
جذب سطحی ستونی**	HPLC	۰/۲۴	۱۵۰ – ۱	۴۷	۱۰۰	[۳۹]
استخراج فاز جامد مغناطیسی پخشی–ریزاستخراج مایع–مایع پخشی***(MD-SPE-DLLME)	HPLC	۰/۰۱	۴۵۰ – ۰/۰۵	۲۸ تا ۵۲	–	[۴۰]
ریزاستخراج مایع–مایع پخشی****(DLLME)	HPLC	۰/۱۰	۵۰– ۰/۵	۶۴	–	[۴]
ریزاستخراج تشکیل حلال درجا	HPLC	۱/۷۸	۵– ۱۵۰۰	۱۲/۳	۷۵	روش حاضر

* Ultrasound extraction
** Column adsorption methods
*** Magnetic dispersive solid phase extraction-dispersive liquid-liquid microextraction
***** Dispersive liquid-liquid extraction

نتیجه‌گیری

در این کار از روش ریزاستخراج تشکیل حلال درجا (ISFME) برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آترازین در محلول‌های آبی استفاده شد. از مایع‌های یونی به‌عنوان فاز آلی و همچنین، عامل استخراج‌کننده که جزء حلال‌های دوست‌دار محیط زیست‌اند، استفاده شده است. روش مورداستفاده سرعت زیاد داشت و توانست در کمترین زمان ممکن عملیات استخراج را انجام دهد (در کمتر از ۱ دقیقه). سنجش مقدار آترازین پس از استخراج به کمک روش حساس و دقیق سوانگاری مایعی با کارایی بالا انجام شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که این روش قابلیت اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آترازین را در محلول‌هایی با غلظت زیاد نمک (تا حد ۳۰ ٪ وزنی/حجمی) را دارد. ارقام شایستگی مناسب روش، نشان‌دهنده توانایی روش برای تعیین مقدار آترازین در محلول‌های آبی است. این روش قادر است که آترازین را در نمونه‌های حقیقی با دقت و حساسیت بالایی استخراج کند. بنابراین، می‌توان ادعا کرد که روش حاضر می‌تواند برای سنجش مقادیر ناچیز در حد μgl^{-1} آترازین در نمونه‌های آبی متفاوت به‌کارگرفته شود. همچنین، به‌دلیل استفاده از مایع‌های یونی به‌عنوان حلال استخراج‌کننده (با نقطه جوش و دمای تجزیه‌ای بیشتر از C° ۳۵۰)، می‌توان گفت که روش حاضر می‌تواند جزء روش‌های تجزیه‌ای دوست‌دار محیط‌زیست قرار گیرد.

مراجع

[1] Zhang, Y.; Li, X.; Zhang, M.; Liao, S.; Dong, P.; Xiao, J.; Zhang, Y.; Zeng, X.; Ceramics Inter. 43, 14082–14089, 2017.

[2] Gammon, D.W.; Aldous, C.N.; Carr, W.C.; Sanborn, K.R.; Pfeifer, K.F.; Pest Manage. Sci. 61, 331–335, 2005.

[3] Gianessi, L.P.; Marcelli, M.B.; Pesticide Use in U.S. Crop Production, Summary Report, National Center for Food and Agricultural Policy, Washington D.C., 2000.

[4] Zhou, Q.; Pang, L.; Xie, G.; Xiao, J.; Bai, H.; Anal. Sci. 25, 73–76, 2009.

[5] Usenko, S.; Hageman, K.J.; Schmedding, D.W.; Wilson, G.R.; Simonich, S.L.; Environ. Sci. Technol. 39, 6006–6015, 2005.

[6] Baranowska, I.; Barchanska, H.; Pacak, E.; Environ. Pollut. 143, 206–211, 2006,

[7] Wang, Y.; Shen, L.; Gong, Z.; Pan, J.; Zheng, X.; Xue, J.; Water Environ. Res. 91, 1009–1024, 2019.

[8] Zhang, X.; Ma, X.; Li, X.; Li, C.; Wang, R.; Chen, M.; Water Air Soil Pollut. 229, 270–281, 2018.
[9] Guan, S.H.; Huang, M.W.; Li, X.; Cai, Q.; Anal. Lett. 51, 613–625, 2018.
[10] Skaggs, C.S.; Logue, B.A.; J. Chromatogr. A. 1635, 461753, 2021.
[11] Islam, K.; Jha, K.S.; Chand, R.; Han, D.; Kim, Y.S.; Microelectronic Eng. 97, 391–39, 2012.
[12] Morais, S.; Tavares, O.; Baptista-Paiga, P.C.; Delerue-Matos, C.; Electrochem. 37, 3271–3286, 2004.
[13] Suarez, R.; Clavijo, S.; Gonzalez, A.; Cerda, V.; J. Sep. Sci. 41, 1096–1103, 2018.
[14] Swain, S.S.; Nayak, B.; Devi, N.; Das, S.; Sewin, N.; Hydrometallurgy 162, 63–70, 2016.
[15] Doner, G.; Ege, A.; Anal. Chim. Acta 547, 14–17, 2005.
[16] Vaezi, N.; Dalali, N.; Hosseini, M.; Iran. J. Anal. Chem. 4, 59–66, 2017.
[34] Ullah, H.; Wilfred, C.D.; Shaharun, M.S.; Sep. Sci. Technol. 54, 559–579, 2019.
[35] Kubota, F.; Goto, M.; Solvent Extr. Res. Dev. Jpn. 13, 23–36, 2006.
[36] Martinez, B.; Tomkins, J.; Wackett, L.P.; Wing, R.; Sadowsky, M.J.; J. Bacteriol. 183, 5683–5697, 2001.
[37] Dopico, M.S.; Gonzalez, M.V; Castro, J.M.; Gonzalez, E.; Perez, J.; Rodriguez, M.; Calleja, A.; J. Chromatogr. Sci. 40, 523–528, 2002.
[38] Amadori, M.F; Cordeiro, G.A.; Reboucas, C.C.; Peralta-Zamora, P.G.; Grassi, M.T.; AbateI, G.; J. Braz. Chem. Soc. 24, 483–491, 2013.
[39] Katsumata, H.; Knaeco, S.; Suzuki, T.; Ohta, K.; Anal. Chim. Acta. 577, 214–219, 2006.
[40] Kermani, M.; Sereshti, H.; Nikfarjam, N.; Anal. Methods. 12, 1834–1844, 2020.
[17] Meeravali, N.N.; Reddy, M.A.; Kumar, S.J.; Anal. Sci. 23, 351–356, 2007.
[18] Hosseini, M.; Dalali, N.; Mohammadnejad, S.; Int. J. Ind. Chem. 3, 1–6, 2012.
[19] Hashemi-Moghaddam, H.; Hosseni, M.; Mohammadhosseini, M.; Sep. Sci. Technol. 52, 1826–1834, 2017.
[20] Farajzadeh, M.A; Sorouraddin, S.M.; Mogaddam, M.R.A; Michrochim. Acta 181, 829–851, 2014.
[21] Chamsaz, M.; Arab-zavar, M.H.; Akhondzadeh, J.; Anal. Sci. 24, 799–801, 2008.
[22] Esrafili, A.; Baharfar, M.; Tajik, M.; Yamini, Y.; Ghambarian, M.; TrAC Trends Anal. Chem. 108, 314–322, 2018.
[23] Afzali, D.; Azadmehr, F.; Torkzadeh, M.; Sep. Sci. Technol. 51, 1509–1514, 2016.
[24] Baghdadi, M.; Shemirani, F.; Anal. Chim. Acta 634, 186–191, 2009.
[25] Hosseini, M.; Iran. J. Anal. Chem. 7, 41–49, 2020.
[26] Hosseini, M.; Dalali, N.; Mohamadnejad, S.; J. Chin. Chem. Soc. 59, 872–878, 2012.
[27] Abbasi-Daronjoughi, F.; Tamaddon, A.; Ahmad-Panahi, H.; Sep. Sci. Technol. 53, 2401–2408, 2017.
[28] Jamali, M.R.; Soleimani, B.; Rahnama, R.; AllahRahimi, S.H.; Arab. J. Chem. 10, S321–S327, 2017.
[29] Hosseini, M.; Dalali, N.; Sep. Sci. Technol. 49, 1889–1894, 2014.
[30] Mahpishanian, S.; Shemirani, F.; Talanta. 82, 471–476, 2010.
[31] Majidi, B.; Shemirani, F.; Biol. Trace Elem. Res. 143, 579–590, 2011.
[32] Naderi, A.; Delavara, M.A.; Ghorbani, Y.; Kaboudin, B.; Hosseini, M.; Appl. Clay Sci. 158, 236–245, 2018.
[33] Isosaari, P.; Srivastava, V.; Sillanpaa, M.; Sci. Total Environ. 690, 604–619, 2019.

Determination of trace amount of atrazine in aqueous samples by in situ solvent formation microextraction method using green solvents (ionic liquids) and high performance liquid chromatography

Mehdi Hosseini[1*], Mahdieh Chegeni[2], Vahid Azizkhani[3]

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran.
2. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran.
3. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran.

Abstract: A rapid, precise and sensitive method derivated from homogeneous liquid-liquid microextraction method namely in situ solvent formation microextraction using ionic liquids as green solvent and extractant phase to the analysis of trace amount of atrazine in real water samples were used. The extractant phase, was a solvent from ionic liquids family namely 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [Emim][Cl] that was miscible in water and after interaction with analyte and adding of counter ion of Hexafluorophosphate [PF_6^-], converted to the immiscible ionic liquid of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [Emim][PF_6]. Initially and during extraction of analyte from aqueous phase, because of absence of any common boundary between aqueous and organic phase, the extraction efficiency was maximum. After extraction process, separation of two phases and determination amount of extracted analyte, due to formation of immiscible ionic liquid in water, became possible. Effect of different analytical parameters on extraction efficiency such as pH of sample solution containing analyte, ionic liquid amount, extraction time and counter ion amount were evaluated and optimum amount were determined. Characteristics of the method such as limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), relative standard deviation (RSD), and linear dynamic range (LDR) were 1.78 $\mu g l^{-1}$, 6.1 $\mu g l^{-1}$, 12.3 ppt and 5-1500 $\mu g l^{-1}$, respectively. The method was used successfully to extraction and determination of atrazine in several real water samples. Determination of atrazine amount was carried out by sensitive high performance liquid chromatography.

Keywords: Atrazine, In situ solvent formation microextraction, Ionic liquids, HPLC.

*** Corresponding author Email:** Hossein.mih@gmail.com & Hosseini.mehdi@abru.ac.ir