

استفاده از میکرو استخراج مایع- مایع درون سرنگ برای پیش تغلیظ و استخراج نفتالن سولفونات‌ها از آب دریا و تعیین آن‌ها به روش طیف‌نورسنجی

سید حسین هاشمی^{۱*}، مسعود کیخوئی^۲ و رقیه دهواری^۳

۱- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی دریا، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، چابهار، ایران

۲- استاد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی دریا، گروه شیمی دریا، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، چابهار، ایران

دریافت: آبان ۱۳۹۵، بازنگری: دی ۱۳۹۵، پذیرش: بهمن ۱۳۹۵

چکیده: در این پژوهش، یک روش حساس و کم‌هزینه برای تعیین سریع مقدار نفتالن سولفونات‌ها در آب دریا ارایه شده است. نخست به‌وسیله واکنش با تتراپوتیل آمونیم این ترکیبات به‌صورت زوج یون درآورده شدند، سپس با ۲۵۰ میکرولیتر تولوئن در حضور ۵۰۰ میکرولیتر متانول به‌عنوان حلال پخشی و با استفاده از روش میکرواستخراج مایع- مایع درون سرنگ استخراج، به‌طور هم‌زمان تغلیظ شدند. اندازه‌گیری غلظت آن‌ها با طیف‌نورسنج مجهز به میکروکووت در طول موج ۲۳۰ نانومتر در برابر محلول‌های استاندارد انجام پذیرفت. عامل‌هایی که روی کارایی استخراج اثر می‌گذارند از قبیل pH، نوع و حجم حلال استخراجی و پخشی و مقدار تتراپوتیل آمونیم (عامل زوج یون) بررسی و بهینه شدند. تحت شرایط بهینه، عامل تغلیظ برای ۱- نفتالن سولفونات ۱۴۲ و گستره دینامیکی خطی روش برای این آنالیت ۱۰ تا ۷۵۰ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. حد تشخیص روش برای این ترکیب ۰/۳۰ میکروگرم بر لیتر محاسبه شد. بازیابی نسبی کل نفتالن سولفونات‌ها از آب دریا با افزودن ۲۰ میکروگرم بر لیتر از آن‌ها، بین ۸۷/۶ تا ۹۸/۵ درصد به‌دست آمد. روش پیشنهادی به‌طور موفقیت‌آمیزی برای تعیین نفتالن سولفونات کل از آب دریای خلیج چابهار به‌کار رفت.

واژه‌های کلیدی: نفتالن سولفونات، میکرواستخراج مایع- مایع درون سرنگ، طیف‌نورسنجی، تجزیه آب دریا، خلیج چابهار

مقدمه

و کاربرد در بخش‌های متفاوت صنعتی از طریق فاضلاب صنایع به‌راحتی وارد محیط آبی شده و با رسوبات و خاک بسیار اندک جذب می‌شوند [۳ و ۴]. ساختار شیمیایی نفتالن سولفونات‌های به‌کار رفته در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است. به دلیل آب‌دوستی گروه‌های سولفونات و انحلال خوب آن‌ها در آب، این ترکیب‌ها در آب‌های سطحی پخش و در فواصل دور از منبع ورودی نیز یافت می‌شوند [۵]. بنابراین، این ترکیبات می‌توانند وارد آب آشامیدنی هم بشوند [۶]. به علت ورود نفتالن سولفونات‌ها به

نفتالن سولفونات‌ها (NSs) گروهی از سولفونات‌های آروماتیک با تخریب پذیری کم، قطبیت و سمیت بالا هستند که می‌توانند برای محیط‌زیست به‌ویژه آب‌های سطحی و زمینی خطرناک باشند [۱ و ۲]. گروه سولفونات ($-\text{SO}_3^-$) این ترکیبات را مقاوم در برابر اکسایش، محلول در آب و تحرک‌پذیر می‌سازد. ثابت توزیع فاز آلی به آبی (K_{ow}) در این ترکیب‌ها کمتر از ۲ است که نشان‌دهنده تحرک پذیری زیاد آن‌ها در سامانه‌های آبی هست. این مواد پس از تولید

برای نخستین بار میکرواستخراج مایع-مایع پخشی درون سرنگ (IS-DLLME) در سال ۲۰۰۹ گزارش شد [۱۴ و ۱۵]. مزایای این روش کاهش مصرف حلال و نمونه، عامل پیش‌تغلیظ بالا و سادگی، همچنین جمع‌آوری آنالیت در حجم کوچکی از فاز آلی برای تزریق به سامانه تجزیه‌ای مناسب است [۱۴ و ۱۶]. میکرواستخراج مایع - مایع پخشی درون سرنگ یک روش ساده و جدید بوده و مرحله وقت‌گیر سانتیفیوژ وجود ندارد. این فرایند شامل سه مرحله است: پرکردن سرنگ با نمونه، فرایند استخراج، و جدا کردن فازها. ابتدا نمونه، داخل یک سرنگ چند میلی‌لیتری قرار گرفته و در مرحله دوم مخلوطی از حلال استخراجی و پخشی به سرعت وارد می‌شود. محلول ابری تشکیل و آنالیت از نمونه آبی به فاز آلی منتقل و با یک میکروسرنگ، حلال آلی جدا شده و برای تجزیه به دستگاه مناسب تزریق می‌شود [۱۷]. تاکنون گزارشی از استفاده از روش‌های میکرواستخراج (از جمله روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی درون سرنگ) برای پیش‌تغلیظ نفتالن سولفونات‌ها موجود مشاهده نشده است.

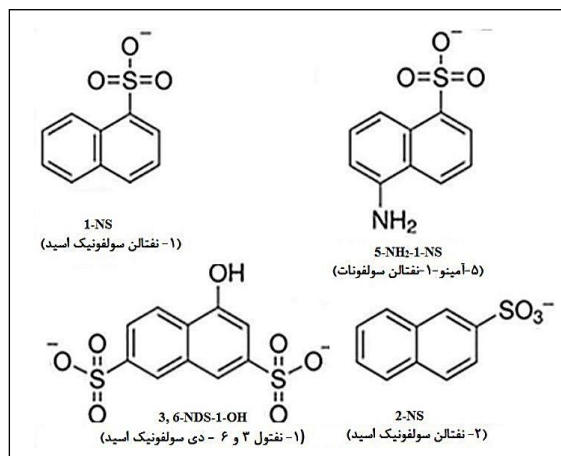
در این مطالعه، ابتدا نفتالن سولفونات‌ها به کمک نمک تترابوتیل آمونیم برومید (عامل زوج یون) به گونه‌های زوج یون تبدیل شده، سپس میکرواستخراج آنالیت از نمونه آبی به فاز آلی با IS-DLLME صورت گرفت و برای تجزیه از دستگاه طیف‌نورسج استفاده شد. عامل‌های مؤثر بر میکرواستخراج نیز بررسی و بهینه شدند.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

۱- نفتالن سولفونات و مواد شیمیایی به کار رفته در این پژوهش از جمله نمک‌ها و حلال‌های مورد استفاده با درجه‌ی خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک آلمان و آلد ریچ آمریکا تهیه شدند. برای تهیه‌ی محلول‌ها، از آب دو بار تقطیر استفاده شد. محلول مادر نفتالن سولفونات‌ها، با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از انحلال وزن مناسبی از نمک آن، تهیه شد. اندازه‌گیری‌ها با یک طیف‌نورسج فتونیکیس Ar مدل UV-Vis 2015 ساخت ایران در طول موج ۲۳۰ انجام شد. میکروسول مورد استفاده از جنس کوارتز مدل

آب و سمیت بالا و ماندگاری آن‌ها در آب، اندازه‌گیری این ترکیبات ضروری به نظر می‌رسد. غلظت مجاز نفتالن سولفونات‌ها در آب‌های سطحی و رودخانه‌ای در حد نانوگرم بر لیتر یا میکروگرم بر لیتر و در فاضلاب‌های صنعتی در حد میلی‌گرم بر لیتر است [۷ و ۸]. به دلایلی که در بالا ذکر شده تجزیه نفتالن سولفونات‌ها خیلی مهم و توسعه روش‌های جدید برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آن‌ها ضروری است [۱، ۲ و ۹].



شکل ۱ ساختار شیمیایی برخی از نفتالن سولفونات‌ها.

روش‌های متفاوتی مانند طیف‌نورسجی [۹ و ۱۰]، کروماتوگرافی مایع فاز معکوس [۱]، الکتروفورز منطقه‌ای موئینه‌ای [۱۱]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و اسپکترومتر جرمی [۱۲] برای تعیین مقادیر ناچیز در نمونه‌های متفاوت به کار رفته‌اند. اندازه‌گیری مستقیم NSS در غلظت ناچیز به دلیل وجود مزاحمت محیطی در نمونه‌های حقیقی از قبیل آب دریا و غلظت پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه ممکن نیست [۱ تا ۳ و ۱۳]. به کار بردن یک روش پیش‌تغلیظ می‌تواند بر این مشکلات غلبه کند، زیرا آنالیت‌ها، تغلیظ شده و همچنین عناصر مزاحم هم‌زمان حذف می‌شوند. برای پیش‌تغلیظ نفتالن سولفونات‌ها، روش‌هایی مانند استخراج فاز جامد زوج یون، مولکول‌نگاری بسپاری، تبادل آنیونی، فاز جامد کربنی آلی و بسپاری و مولکول‌نگاری بسپاری پوشش داده شده روی میله شیشه‌ای به کار رفته‌اند [۱ تا ۳].

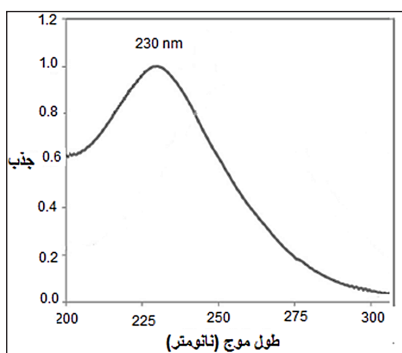
نتیجه‌ها و بحث

برای داشتن بیشترین کارایی استخراج شرایط آزمایشگاهی بهینه‌سازی شد. برای ارزیابی عملکرد روش، عامل پیش‌تغلیظ و (EF) بازیابی (R) با معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شد [۱۴].

$$EF = C_{org} / C_{aq} \quad (1)$$

$$R = (C_{org} \times V_{org}) / (C_{aq} \times V_{aq}) \times 100\% = EF \times (V_{org} / V_{aq}) \times 100\% \quad (2)$$

EF، R، C_{aq} ، C_{org} ، V_{aq} و V_{org} به ترتیب عامل پیش‌تغلیظ، بازیابی غلظت آنالیت در حلال استخراجی، غلظت آنالیت در نمونه، حجم حلال استخراجی و حجم نمونه آبی بودند. نمونه‌ای از طیف UV-Vis ۱-نفتالن سولفونات در شکل ۳ آمده است.

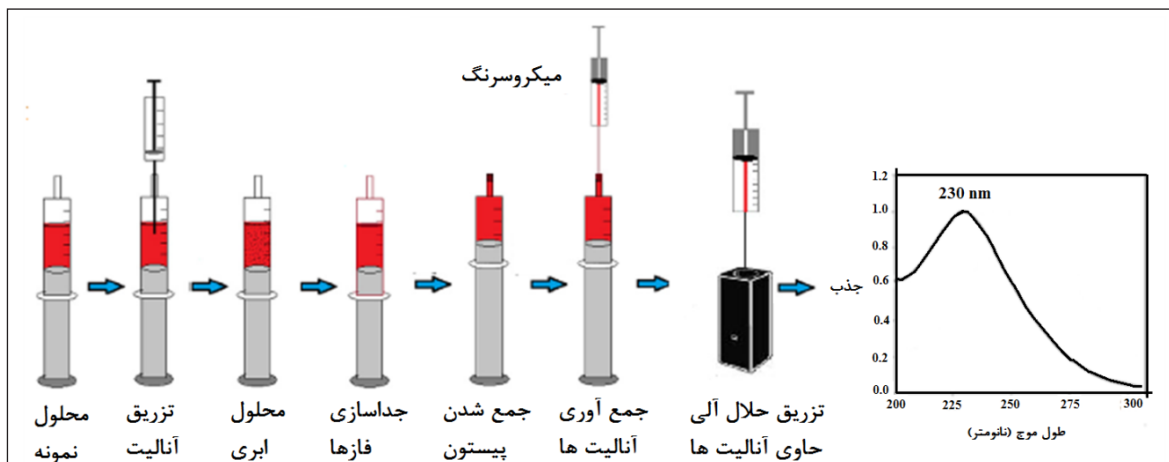


شکل ۳ نمونه‌ای از طیف UV-Vis ۱-نفتالن سولفونات با غلظت ۲۵ میکروگرم برلیتر با شرایط: ۲۵۰ میکرولیتر تولوئن (حلال استخراجی)، pH برابر با ۰٫۴، ۵۰۰ میکرولیتر متانول (حلال پخشی)، ۴۰ میکرولیتر از تترا بوتیل آمونیم در حجم ۸٫۵ میلی لیتر

(q-01701) بود. pH محلول با استفاده از یک pH متر متروم مدل ۶۳۰ مجهز به الکتروود شیشه- کالومل تعیین شد.

روش انجام استخراج IS-DLLME

پیش از آزمایش، نمونه‌های آب دریا از طریق صافی ۰٫۴۵ میکرونی صاف شدند. برای آزمایش‌های بهینه‌سازی، نمونه حاوی ۰٫۶۴ گرم ۱-نفتالن سولفونات و ۴۰ میکرولیتر از تترا بوتیل آمونیم (TBA) ($500 \mu\text{g l}^{-1}$) در یک سرنگ ۱۰ میلی‌لیتری قرار گرفت. pH این محلول‌ها با هیدروکلریدریک اسید یا سود یک مول بر لیتر روی ۴ تنظیم شده بود. مخلوط تا حجم ۸٫۵ میلی‌لیتر با آب دو بار تقطیر، رقیق شد. در یک سرنگ یک میلی‌لیتری، ۲۰۰ میکرولیتر از حلال استخراجی (تولوئن) و ۵۰۰ میکرولیتر از حلال پخشی (متانول) به خوبی مخلوط شد. این مخلوط از طریق نوک سرنگ ۱۰ میلی‌لیتری به سرعت به محلول نمونه تزریق شد. یک تعلیقه (آب، حلال استخراجی و حلال پخشی) خیلی سریع در سرنگ تشکیل شد. مخلوط به آرامی برای ۵ دقیقه هم زده شد. پس از چند دقیقه در حالت سکون، جداسازی دو فاز انجام شد. سپس با یک سرنگ یک میلی‌لیتری ۴۰ میکرولیتر حلال استخراجی شامل آنالیت‌های هدف جمع‌آوری و وارد میکروکووت دستگاه طیف‌نورسنج شد تا جذب نور آن خوانده شود. شکل ۲ طرح‌واره سامانه استخراجی IS-DLLME مورد استفاده را نشان می‌دهد.

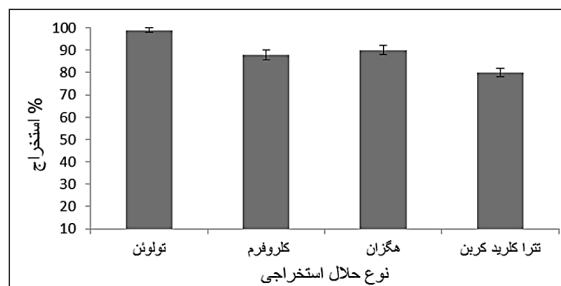


شکل ۲ طرح‌واره سامانه استخراجی IS-DLLME

بهینه‌سازی میکرواستخراج مایع-مایع پخشی درون سرنگ برای نفتالن سولفونات‌ها/تترا بوتیل آمونیم
به‌منظور بهینه‌سازی شرایط میکرواستخراج مایع-مایع پخشی برای استخراج نفتالن سولفونات‌ها از نمونه‌های آبی اثر عامل‌های متفاوتی از قبیل pH، نوع و حجم حلال پخشی، و نوع و حجم حلال استخراجی بررسی و بهینه شدند.

اثر نوع و حجم حلال استخراجی

انتخاب حلال استخراجی مناسب یک عامل مهم برای بهینه‌سازی IS-DLLME است. یک حلال استخراجی ایده‌آل در IS-DLLME باید برخی ویژگی‌ها مانند انحلال‌پذیری کم در آب و ظرفیت استخراج بالا را برای آنالیت‌ها داشته باشد. بر این اساس، چهار حلال از قبیل تولوئن، کلروفرم، کرین تتراکلرید و هگزان انتخاب شده‌اند. بهترین کارایی استخراج زمانی است که تولوئن به‌عنوان حلال استخراجی استفاده شود. ضمن این‌که حلالیت کم تولوئن در آب و ضریب توزیع بالای ترکیبات موردنظر در این حلال نیز از دلایل بالاتر بودن بازایی این حلال نسبت به حلال‌های دیگر است. بنابراین، آزمایش‌های استخراج بعدی با استفاده از تولوئن به‌عنوان استخراج‌کننده، انجام شد (شکل ۴). برای بهینه‌سازی حجم حلال استخراج‌کننده، حجم‌های متفاوتی از تولوئن (۱۰۰ تا ۳۰۰ μl) درحالی‌که دیگر عامل‌های آزمایشگاهی ثابت بود، بررسی شد. کارایی استخراج وقتی حجم تولوئن ۲۵۰ میکرولیتر بود، به بالاترین نقطه رسید و سپس با افزایش حجم تولوئن کاهش یافت. علت کاهش کارایی استخراج با افزایش حجم حلال آلی و کاهش غلظت آنالیت‌هاست. بنابراین، ۲۵۰ میکرولیتر از تولوئن برای آزمایش‌های بعدی استفاده شد.



شکل ۴ اثر نوع حلال استخراجی روی کارایی استخراج نفتالن سولفونات‌ها با

IS-DLLME

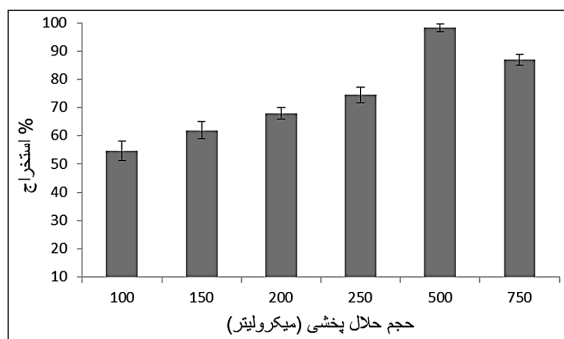
بررسی اثر pH

اثر مقدار pH روی استخراج نفتالن سولفونات‌ها از نمونه‌های آبی در گستره ۲٫۰ تا ۸٫۵ مطالعه شد. محلول‌های محتوی ۰٫۶۴ میکروگرم از ۱-نفتالن سولفونات در حجم ۸٫۵ میلی‌لیتر محلول قرار گرفت. pH محلول به مقدار موردنیاز تعدیل و سپس استخراج صورت گرفت. بازایی در بالاترین نقطه در pH برابر با ۴ بود. بنابراین، pH در همه آزمایش‌های بعدی ۴ بود (شکل ۵). در pH های بالاتر یون هیدروکسیل با نفتالن سولفونات‌ها برای پیوند به گروه تتراپتیل آمونیم رقابت کرده و تعداد زوج یون NSs/TBA و در نتیجه آن جذب را کاهش می‌دهد. در pH های پایین نیز گونه‌های پروتون- سولفونات‌ها افزایش یافته که از تعداد NSs برای تشکیل زوج یون با TBA کاسته، بازایی کاهش می‌یابد.

بررسی اثر نوع و حجم حلال پخشی

انتخاب حلال پخشی یک عامل مهم در میکرواستخراج مایع-مایع پخشی درون سرنگ بوده و حلال پخشی، قابلیت انحلال در هر دو حلال آلی و نمونه آبی را دارد. به هنگام تزریق آن، محلول ابری شکل می‌شود که بیانگر افزایش سطح تماس بین آنالیت‌ها و حلال آلی است. استونیتریل، اتانول و متانول برای بهینه‌سازی این عامل انتخاب شده‌اند. شکل ۶ اثر نوع حلال پخشی را روی کارایی استخراج نشان می‌دهد. مشخص شد بهترین کارایی استخراج وقتی به‌دست می‌آید که متانول به‌عنوان حلال پخشی به کار رود. بنابراین، مطالعات بعدی با استفاده از متانول به‌عنوان حلال پخشی انجام شد.

به‌منظور مطالعه اثر حجم حلال پخشی روی کارایی استخراج، حجم‌های متفاوتی از متانول (۲۵۰ تا ۷۵۰ میکرولیتر) مطالعه شد. بالاترین کارایی استخراج با استفاده از ۵۰۰ میکرولیتر متانول به‌دست آمده و سپس با افزایش حجم متانول کاهش می‌یابد (شکل ۷). دلیل این موضوع، آن است که با افزایش حجم حلال پخشی، عمل پخش حلال استخراجی در محیط آبی نمونه بهتر انجام می‌شود، که منجر به افزایش بازده استخراج و در نتیجه افزایش علامت تجزیه‌ای می‌شود. از طرفی، وقتی حجم حلال



شکل ۷ اثر حجم حلال پخشی روی کارایی استخراج نفتالن سولفونات‌ها با IS-DLLME

منحنی کالیبراسیون، گستره خطی، حد تشخیص، دقت و عامل پیش‌تغلیظ

تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون نفتالن سولفونات‌ها در گستره ۱٫۰ تا ۷۵٫۰ $\mu\text{g l}^{-1}$ خطی بود. معادله حداقل مربعات به صورت زیر با ضریب همبستگی ۰٫۹۹۰۳ بود.

$$A = 0.32 C + 0.2767$$

A = پاسخ دستگاه (AU)

C = غلظت ($\mu\text{g l}^{-1}$)

حد تشخیص روش ۰٫۳۰ میکروگرم بر لیتر از فرمول $S_b \cdot m^{-1}$ ۳ به دست آمد (که در آن S_b انحراف استاندارد از ۷ اندازه‌گیری متوالی بلانک و m شیب خط منحنی کالیبراسیون است).

عامل پیش‌تغلیظ (EF) تعریف شده به عنوان نسبت بین غلظت نفتالن سولفونات‌ها در فاز تولوئن (C_{org}) و غلظت ابتدایی آنالیت (C_{aq}) (معادله ۱)، معادل ۱۴۲ به دست آمد. در جدول ۱ داده‌های روش پیشنهادی با داده‌های مربوط در پژوهش‌های مشابه دیگر مقایسه شده است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود روش پیشنهادی نسبت به روش‌های ۲، ۶ و ۷ گستره خطی بزرگ‌تر و نسبت به روش‌های ۳ و ۵ حد تشخیص پایین‌تری دارد (مزیت روش). روش ۶ و ۷ حد تشخیص پایین‌تری دارند که با توجه به استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایعی با کارایی بالا مجهز به آشکارساز فلورسانس قابل درک است.

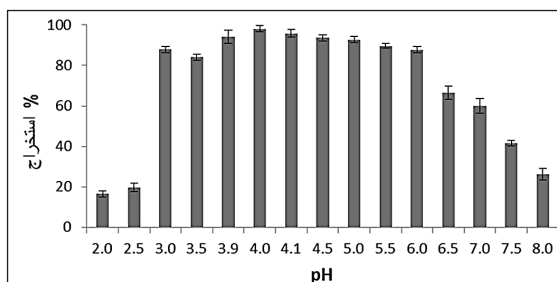
پخشی از یک حد بالاتر می‌رود، مقداری از حلال استخراجی در آب محلول می‌شود و در نتیجه بازده استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین، ۵۰۰ میکرولیتر حجم بهینه حلال پخشی انتخاب شد.

بررسی اثر غلظت TBA

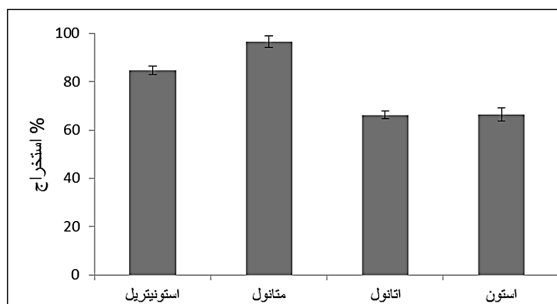
اثر مقدار TBA به عنوان عامل زوج یون، اثر مهمی روی خنثی‌سازی و در نتیجه آن استخراج نفتالن سولفونات‌ها دارد. استخراج نفتالن سولفونات‌ها با حلال آلی زمانی انجام می‌شود که تترا بوتیل آمونیم و نفتالن سولفونات‌ها زوج یون تشکیل داده شوند (دلیل افزودن TBA به محلول NSs). به منظور بهینه‌سازی غلظت TBA، مقادیر متفاوتی (۰ تا $5 \mu\text{g l}^{-1}$) از آن به نمونه افزوده شد. سپس دستورالعمل اجرا شد. بالاترین مقدار کارایی استخراج برای غلظت‌های بالاتر از $2.50 \mu\text{g l}^{-1}$ به دست آمد. بنابراین، آزمایش‌های بعدی در حضور $2.50 \mu\text{g l}^{-1}$ از TBA انجام شد. معادله واکنش نفتالن سولفونات‌ها با تترا بوتیل آمونیم در زیر نشان داده شده است.



(نفتالن سولفونیک اسید) (تترا بوتیل آمونیم بروماید)



شکل ۵ نمودار اثر pH روی کارایی استخراج نفتالن سولفونات‌ها با IS-DLLME



شکل ۶ اثر نوع حلال پخشی روی کارایی استخراج نفتالن سولفونات‌ها با IS-DLLME

جدول ۱ مقایسه روش پیشنهادی در این پژوهش با روش‌های گزارش شده

شماره	گستره خطی (µg/l)	حد تشخیص (µg/l)	روش تجزیه‌ای	روش	مرجع
۱	۵-۱۰۰	-	کرماتوگرافی مایعی با کارایی بالا	استخراج فاز جامد	[۲]
۲	۰/۰۰۷-۲/۰۰	-	کرماتوگرافی مایعی با کارایی بالا	استخراج فاز جامد	[۳]
۳	۵-۲۵۰	۱/۲۰	طیف‌نورسنج فرابنفش- مرئی	میله پوشش داده با مولکول‌نگاری بسپاری	[۳]
۴	۱-۲۰	-	الکتروفورز موئینه	استخراج فاز جامد	[۱۱]
۵	-	۲۰	کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنج جرمی	استخراج فاز جامد	[۱۲]
۶	۰/۰۷-۱۵/۰۰	۰/۰۱-۳/۰۰	کرماتوگرافی مایعی با کارایی بالا	استخراج فاز جامد	[۱۸]
۷	۰/۶-۱۰/۰	۰/۲	کرماتوگرافی مایعی با کارایی بالا	-	[۱۸]
۸	۱-۷۵	۰/۳۰	طیف‌نورسنج فرابنفش- مرئی	میکرواستخراج مایع- مایع درون سرنگ	این پژوهش

تشخیص ۰/۳۰ میکروگرم بر لیتر برای ۱-نفتالن سولفونات، گستره‌ی خطی دینامیکی برای این آنالیت ۱/۰ تا $1 \mu\text{g l}^{-1}$ بود ۷۵/۰ و انحراف استاندارد نسبی $4.5 \leq \text{RSD} \leq 0.56$ درصد به دست آمد. مقدار نفتالن سولفونات‌ها در آب خلیج چابهار در گستره ۱/۳۰ تا ۳/۳۵ تعیین شدند.

جدول ۲ مقادیر اندازه‌گیری شده کل نفتالن سولفونات‌ها در ایستگاه‌های موردنظر تحت شرایط بهینه

ایستگاه	۱-نفتالن سولفونات اضافه شده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	مقدار کل نفتالن سولفونات یافت شده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	بازیابی (%)	انحراف استاندارد نسبی (n=5)
اسکله‌ی شهید بهشتی	-	۲/۱۹	-	۰/۵۶
دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی	۲۰	۲۲/۰۴	۹۳/۱	۳/۵
اسکله‌ی شهید کلانتری	-	۳/۳۵	-	۰/۷
منطقه‌ی تفریحی تیس	۲۰	۲۳/۲۵	۹۷/۰	۱/۶
	-	۱/۹۶	-	۰/۶۳
	۲۰	۲۱/۹۴	۹۸/۵	۲/۵
	-	۲/۱۷	-	۳/۲
	۲۰	۲۰/۱۷	۸۸/۰	۴/۵

تعیین نفتالن سولفونات‌ها در نمونه‌های آب دریا عملکرد روش پیشنهاد شده با استخراج و تعیین کل نفتالن سولفونات در آب دریا بررسی شد. نمونه‌ها از پنج ایستگاه خلیج چابهار (واقع در جنوب شرقی ایران) انتخاب شده‌اند. برای بررسی اثر محیط نمونه روی کارایی استخراج به نمونه‌های حقیقی غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر از ۱-نفتالن سولفونات افزوده شد. در جدول ۲ بازیابی‌ها برای چهار ایستگاه نشان داده شده است. تکرارپذیری روش در گستره ۰/۵۶ تا ۴/۵ درصد یافت شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که روش پیشنهاد شده می‌تواند به‌طور موفقیت‌آمیزی برای تعیین کل نفتالن سولفونات‌ها در محیط‌های خیلی پیچیده، مانند نمونه‌های آب دریا به کار رود.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، پیش‌تخلیظ نفتالن سولفونات‌ها در نمونه آب دریا با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی درون سرنگ بر اساس واکنش زوج یون و تعیین آن با طیف‌نورسنج انجام شد. در مرحله استخراج نیاز به سانتیفیوژ نیست. دیگر مزیت روش، زمان کوتاه آن است. عامل‌هایی که روی کارایی استخراج اثر می‌گذارند از قبیل pH، نوع و حجم حلال استخراجی و پخشی، مقدار تتراپوتیل آمونیم (عامل زوج یون) و افزایش نمک بررسی و بهینه شد. در روش پیشنهاد شده، کارایی استخراج بیشتر از ۸۸ درصد، حد

- [1] Hashemi, S.H.; Kaykhaii, M.; Tabehzar, F.; J. Iran Chem Soc. 13, 733-741, 2016.
- [2] Caro, E.; Marcé, R.M.; Cormack, P.A.G.; Sherrington, D.C.; Borrull, F.; J. Chromatogr. A 1047, 175-180, 2004.
- [3] Nottebohm, M.; Licha, T.; J. Chromatogr. Sci. 50, 477-481, 2012.
- [4] Olmez-Hanci, T.; Kartal, Z.; Arslan-Alaton, I.; J. Environ. Manage. 99, 44-51, 2012.
- [5] Gianotti, V.; Gosetti, F.; Polati, S.; Gennaro, M.C.; Chemosphere 67, 1993-1999, 2007
- [6] Gimeno, R.A.; Beltrán, J.L.; Marcé, R.M.; Borrull, F.; J. Chromatogr. A 890, 289-294, 2000.
- [7] Olmez-Hanci, T.; Arslan-Alaton, I.; Orhon, D.; Karahan, O.; Cokgor, E.U.; Insel, G.; Bioresour. Technol. 102, 5589-5595, 2011.
- [8] Lange, F.; Furrer, R.; Brauch, H.; Polar Aromatic Sulfonates and Their Relevance to Waterworks: RIWA 2000.
- [9] Hashemi, S.H.; Kaykhaii M.; Tabehzar, F.; J. Chil. Chem. Soc. Accepted for publication.
- [10] Kim, I.S.; Sasinós, F.I.; Rishi, D.K.; Stephens, R.D.; Brown, M.A.; J. Chromatogr. A 589, 177-183, 1991.
- [11] Liu, C.H.; Ding, W.H.; J. Chin. Chem. Soc. 49, 349-354, 2002.
- [12] Liu, C.H.; Ding, W. H.; J. Chromatogr. A 926, 341-346, 2001.
- [۱۳] رحمانی، ماشاءالله؛ کیخوائی، مسعود؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، شماره ۴، صفحه‌ی ۲۵ تا ۳۳، ۱۳۹۲.
- [14] Kaykhaii, M.; Sargazi, M.; Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 121, 173-179, 2014.
- [15] Cruz-Vera, M.; Lucena, R.; Cardena, S.; Valcarcel, M.; J. Chromatogr. A 1216, 6459-6465, 2009.
- [16] Gonzalez, A.; Avivar, J.; Cerdà, V., J. Chromatogr. A 1413, 1-8, 2015.
- [17] Suarez, R.; Horstkotte, B.; Duarte C.M.; Cerdà, V.; Anal. Chem. 84, 9462-9469, 2012.
- [18] Hashemi, S.H.; Kaykhaii, M.; Crit. Rev. Anal. Chem. 19, 1-11, 2016.

Application of in- syringe dispersive liquid-liquid microextraction for extraction and per-concentration of total naphthalene sulfonates of seawater samples and their determination by spectrophotometry

H. Hashemi^{1,*}, M. Kaykhaei² and R. Dehvari³

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Marine Chemistry, Faculty of Marine Science, Chabahar Maritime University, Chabahar, Iran
2. Prof. of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
3. MSc Student in Marine Chemistry, Department of Marine Chemistry, Faculty of Marine Science, Chabahar Maritime University, Chabahar, Iran

Received: July 2016, Revised: September 2016, Accepted: October 2016

Abstract: In this study, a sensitive and economical method is suggested for the rapid determination of total naphthalene sulfonates (NSs) in seawater samples. These compounds were first converted to ion pairs by reaction with tetrabutylammonium. Subsequently, they were extracted and pre-concentrated employing in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction technique using a mixture of 250 μl of toluene as extracting and 500 μl of methanol as dispersion solvents. Their concentrations were determined spectrophotometrically in micro-cuvettes at 230 nm. Parameters affecting extraction efficiency including pH, type and volume of extraction and disperser solvents, and amount of tetrabutylammonium (ion pair reagent), were investigated and optimized. Under the optimum conditions, the enrichment factor (for 1-Naphthalene Sulfonic acid) was 142 folds. The linearity of the technique was in the range of 1-75 $\mu\text{g.l}^{-1}$ with a detection limit of 0.30 $\mu\text{g.l}^{-1}$ for the same compound. The relative recoveries of total NSs from seawater samples at spiking levels of 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$ were between 88.0-98.5%. The proposed method was successfully applied for the determination of total NSs in seawater of Chabahar Bay.

Keywords: Naphthalene sulfonates, In-syringe dispersive liquid-liquid microextraction, Spectrophotometry, Seawater, Chabahar Bay