

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

کاربرد میکرو استخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف برای اندازه‌گیری
مقادیر کم سرب در روغن های خوراکی با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای

نگارنده:

مجتبی جعفری

استاد راهنما:

دکتر ناصر گودرزی

استاد مشاور:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

شهریور ۱۳۹۷

تقدیم به:

ماحصل آموخته‌هایم تقدیم می‌کنم به آنان که مهر آسانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است

به استوارترین تکیه‌گاهم، دستان پر مهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بگو شتم قطره‌ای از دریای بی‌کران مهربانیتان را سپاس توانم بگویم.

امروز، هستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما

را آوردی کران سنگ تراز این ارزان نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد که حاصل تلاشم

نسیم کوزه‌خوار محبتیتان را بزوداید.

بوسه بردستان پر مهرتان

مشکر و قدردانی:

مشکر و سپاس بی پایان مخصوص خدایی است که بشر را آفریده و به او قدرت اندیشیدن داده و تواناییهای بالقوه را در وجود انسان قرار داده و او را امر به تلاش و کوشش نموده و راهنمایی برای هدایت بشر فرستاده است.

پس از ارادت خاضعانه به نگاه خداوند بی همتا لازم است از استاد بجمدم جناب آقای دکتر ناصر کوردزی به خاطر سه صدرور، بنمودهای دلسوزانه که در تئیه می این تحقیق مرا مورد لطف خود قرار دادند و راهنمایی های لازم را نمودند مشکر و قدردانی نموده، همچنین از استاد عالی قدرم جناب آقای دکتر منصور عرب جم جنگلی که زحمت مشاوری این پایان نامه را متحمل شدند، صمیمانه مشکر می کنم. از اساتید بزرگوارم، جناب آقای دکتر قد معلی باقریان، دهقی و خانم دکتر فاطمه مصدر الامور که زحمات زیادی در دوران تحصیل برای اینجانب کشیده اند کمال مشکر و قدردانی دارم. همچنین از ریاست محترم دانشکده شیمی جناب آقای دکتر مهدی میرزایی و سایر اساتید گروه شیمی کمال مشکر و سپاس دارم.

از دوستان عزیزم آقایان دلیر، صفی نژاد، دانشی نژاد، غنایتی، حامدی نژاد، نادعلی و خانم ها، همایندوست، قسبری و مظفری و تمام دانشجویان کارشناسی ارشد ورودی ۹۴ که مایه دلگرمی من بوده صمیمانه قدردانی می کنم و بهترین سرنوشت ها را برای آنان آرزو دارم. در پایان نیز از مساعدت مسئولین گروه شیمی آقایان خدا بخشیان، کللی، یزدانی، مومنی، طاهری و سادین که همکاری صمیمانه با اینجانب داشته اند، مشکر و قدردانی می کنم.

تعهد نامه

اینجانب **مجتبی جعفری** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه کاربرد میکرو استخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف برای اندازه گیری مقادیر کم سرب در روغن های خوراکی با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای تحت راهنمایی دکتر ناصر گودرزی و مشاوره دکتر منصور عرب چم جنگلی متعهد می شوم :

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

امضای دانشجو

تاریخ:

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پایان نامه، یک روش ساده، حساس و کارآمد میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند برپایه حلال یوتکتیک ژرف، برای پیش‌تغلیظ مقادیر ناچیز سرب در روغن‌های خوراکی پیشنهاد می‌شود. برای آنالیز نهایی سرب از اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای استفاده شد. حلال سبز از نوع یوتکتیک ژرف از مخلوط کردن کولین کلراید (ChCl) و تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید (TBA) تشکیل شد. مخلوط ۱:۱ حلال یوتکتیک ژرف و اتانول ۲٪ حجمی - حجمی در آب (۲۰۰ میکرولیتر) به نمونه روغن اضافه شد. مخلوط ورتکس، سپس به حمام آب گرم منتقل و به مدت ۵ دقیقه به طور مغناطیسی بهم زده شد. پس از کامل شدن استخراج، فازها با سانتریفیوژ جداسازی و آنالیت غنی شده در حلال یوتکتیک ژرف با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای تخمین زده شد. برای بدست آوردن حداکثر راندمان استخراج، اثر برخی از پارامترها از قبیل، نسبت مولی کولین کلراید - تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید (ترکیب حلال)، حجم اتانول به عنوان رقیق کننده، زمان استخراج، غلظت آنالیت در حجم ثابت، دمای استخراج و نوع حلال رقیق کننده مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه، رنج خطی ۱/۲۰ - ۰/۰۴ میکروگرم بر میلی لیتر، حد تشخیص ۰/۰۱۵ میکروگرم بر میلی لیتر و فاکتور پیش‌تغلیظ ۲۴/۷ بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای شش اندازه‌گیری تکراری در غلظت‌های ۰/۰۸، ۰/۵۰ و ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر سرب به ترتیب ۳/۸۵٪، ۱/۲۰٪ و ۱/۱۰٪ بدست آمد. روش توسعه یافته به شکل موفقی برای تخمین سرب در نمونه‌های مختلف روغن خوراکی به کار گرفته شده بود.

واژه‌های کلیدی: حلال یوتکتیک ژرف، بدون لیگاند، اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای، روغن‌های خوراکی، سرب.

مقاله:

Application of ligandless liquid phase microextraction based on deep eutectic solvent for determination of trace amounts of lead in edible oils by flame atomic absorption spectrometry.

بیستمین کنگره شیمی ایران، دانشگاه فردوسی مشهد، تیر ۱۳۹۷

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱.....	فصل اول: مقدمه.....
۲.....	۱-۱- تاریخچه سرب.....
۲.....	۲-۱- خصوصیات سرب.....
۳.....	۳-۱- منابع سرب.....
۳.....	۴-۱- کاربردهای سرب.....
۴.....	۵-۱- تاثیر سرب بر روی انسان.....
۵.....	۶-۱- تاثیر سرب بر محیط زیست.....
۷.....	۷-۱- مروری بر کارهای انجام شده.....
۹.....	فصل دوم: تئوری.....
۱۰.....	۱-۲- مقدمه ای بر روش های آماده سازی نمونه.....
۱۱.....	۲-۲- استخراج.....
۱۲.....	۱-۲-۲- استخراج مایع- مایع (LLE).....
۱۲.....	۳-۲- روش های میکرواستخراج.....
۱۳.....	۲-۲-۲- میکرواستخراج با فاز مایع.....

- ۴-۲- شیمی سبز ۱۵
- ۴-۲-۱- مایعات یونی ۱۶
- ۴-۲-۱-۱- مایعات یونی متداول ۱۶
- ۴-۲-۱-۲- مزایا و معایب مایعات یونی ۱۶
- ۴-۲-۲- حلال یوتکتیک ژرف (DES) ۱۸
- ۴-۲-۱- مزایای حلال یوتکتیک ژرف (DES) ۲۰
- ۴-۲-۲- کاربرد های حلال یوتکتیک ژرف (DES) ۲۰
- ۴-۲-۳- مقایسه حلال یوتکتیک ژرف و مایعات یونی ۲۱
- ۴-۲-۴- معیار های شیمی سبز ۲۱
- ۴-۲-۳- میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف (DES- LPME) ... ۲۱
- ۵-۲- طیف سنجی جذب اتمی ۲۳
- ۵-۲-۱- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی ۲۳
- ۵-۲-۲- دستگاہوری جذب اتمی ۲۳
- ۵-۲-۳- منابع تابش اولیه ۲۴
- ۵-۲-۴- اتم سازها در جذب اتمی ۲۵
- ۵-۲-۴-۱- اتم سازهای شعله ای ۲۵
- ۵-۲-۴-۲- ساختار شعله ۲۶
- ۵-۲-۴-۳- مه پاش ۲۶
- ۵-۲-۴-۴- مه پاش بادی ۲۷
- ۵-۲-۵- فرآیند های لازم برای تشکیل گونه های اتمی ۲۷
- ۵-۲-۶- اصول اندازه گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی ۲۸

فصل سوم: بخش تجربی و بحث.....	۳۱
۱-۳- مقدمه.....	۳۲
۲-۳- بخش تجربی.....	۳۲
۱-۲-۳- محلول های مورد استفاده و طرز تهیه آن ها.....	۳۲
۲-۲-۳- روش سنتز حلال یوتکتیک ژرف (DES).....	۳۴
۱-۲-۲-۳- تعیین نقطه ذوب حلال یوتکتیک ژرف (DES).....	۳۵
۳-۲-۳- دستگاه ها و وسایل مورد استفاده.....	۳۶
۴-۲-۳- روش کار در بهینه سازی متغیرهای موثر در اندازه گیری سرب.....	۳۷
۵-۲-۳- مکانسیم استخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف.....	۳۹
۶-۲-۳- بررسی و بهینه سازی متغیرهای موثر در اندازه گیری سرب.....	۴۱
۱-۶-۲-۳- بررسی اثرنوع ترکیب حلال یوتکتیک ژرف بر راندمان استخراج.....	۴۱
۲-۶-۲-۳- بررسی حجم حلال یوتکتیک ژرف و اتانول بر میزان استخراج.....	۴۵
۳-۶-۲-۳- بررسی زمان استخراج.....	۴۸
۴-۶-۲-۳- بررسی تاثیر غلظت آنالیت در حجم ثابت بر راندامان استخراج سرب.....	۴۹
۵-۶-۲-۳- بررسی تاثیر دمای استخراج بر راندمان استخراج.....	۵۱
۶-۶-۲-۳- بررسی اثر نوع حلال رقیق کننده بر جذب.....	۵۲
۷-۲-۳- شرایط بهینه میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف.....	۵۴
۸-۲-۳- رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ.....	۵۴
۹-۲-۳- بررسی اثر یون های مزاحم.....	۵۶
۳-۳- ارقام شایستگی روش.....	۵۸

- ۳-۳-۱ - حد تشخیص ۵۸
- ۳-۳-۲ - دقت و صحت ۵۹
- ۳-۳-۳ - فاکتور پیش تغلیظ و درصد بازیابی ۶۰
- ۳-۳-۴ - شاخص مصرف ۶۱
- ۳-۴-۱-اندازه گیری سرب در نمونه های حقیقی ۶۲
- ۳-۴-۱-اندازه گیری سرب در نمونه روغن های خوراکی ۶۳
- ۶۵ **فصل چهارم: نتیجه گیری**
- ۴-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده ۶۶
- ۴-۲- ارقام شایستگی روش ۶۷
- ۴-۳- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش های موجود ۶۸
- ۴-۴- نتیجه گیری ۶۹
- ۴-۵- آینده نگری ۷۰
- منابع ۷۲

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۱۱	شکل (۱-۲): مراحل یک فرآیند تجزیه شامل مرحله آماده سازی نمونه.....
۱۴	شکل (۲-۲): تقسیم بندی انواع روش های میکرواستخراج فاز مایع.....
۱۹	شکل (۳-۲): ساختار ترکیباتی با توانایی تشکیل حلال یوتکتیک ژرف.....
۲۲	شکل (۴-۲): شماتیک استخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف.....
۲۵	شکل (۵-۲): شمایی از سطح مقطع یک لامپ کاتدی توخالی.....
۲۶	شکل (۶-۲): ساختار شعله.....
۲۸	شکل (۷-۲): فرایندهای انجام شده طی اتمسازی.....
۳۵	شکل (۱-۳): نمودار تعیین نقطه ذوب حلال یوتکتیک ژرف.....
۳۸	شکل (۲-۳): شماتیک روش میکرو استخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف.....
۳۹	شکل (۳-۳): واکنش شیمیایی کولین کلراید با تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید.....
۴۰	شکل (۴-۳): منحنی کالیبراسیون مستقیم سرب (II).....
۴۴	شکل (۵-۳): بررسی تاثیر نوع حلال یوتکتیک ژرف بر میزان استخراج نسبت مولی ۱:۳ کولین کلراید و نمک های چهارتایی آمونیوم.....
۴۴	شکل (۶-۳): تاثیر نسبت مولی CHCL : TBA بر راندمان استخراج.....

- شکل (۷-۳) : نمودار تاثیر غلظت اتانول بر میزان استخراج سرب ۴۸
- شکل (۸-۳) : نمودار تاثیر نوع حلال رقیق کننده بر میزان جذب ۵۳
- شکل (۹-۳) : نمودار کالیبراسیون پیش تغلیظ ۵۶
- شکل (۱-۴) : واکنش کلی تهیه حلال یوتکتیک ژرف ۶۶

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۳) : مواد شیمیایی مورد استفاده.....	۳۳
جدول (۲-۳) : پارامتر های دستگاهی برای اندازه گیری جذب سرب.....	۳۶
جدول (۳-۳) : سیگنال مستقیم بدست آمده برای محلول سرب (II) با غلظت های متفاوت.....	۴۰
جدول (۴-۳) : نتایج حاصل از بررسی نوع ترکیب حلال یوتکتیک ژرف بر میزان استخراج سرب.....	۴۳
جدول (۵-۳) : نتایج حاصل از بررسی حجم حلال یوتکتیک ژرف و اتانول بر میزان استخراج.....	۴۶
جدول (۶-۳) : نتایج حاصل از بررسی غلظت اتانول بر میزان استخراج سرب.....	۴۷
جدول (۷-۳) : نتایج حاصل از بررسی زمان استخراج بر میزان استخراج سرب.....	۴۹
جدول (۸-۳) : نتایج حاصل از تاثیر غلظت آنالیت در حجم ثابت بر میزان استخراج.....	۵۰
جدول (۹-۳) : نتایج حاصل از بررسی دمای استخراج بر میزان استخراج سرب.....	۵۲

- جدول (۳-۱۰) : نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال رقیق کننده بر جذب ۵۳
- جدول (۳-۱۱) : شرایط بهینه روش DES - LPME در اندازه گیری سرب ۵۴
- جدول (۳-۱۲) داده های مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ ۵۵
- جدول (۳-۱۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر یون های مزاحم در اندازه گیری سرب ۵۸
- جدول (۳-۱۴): نتایج حاصل از دقت و صحت روش ۶۰
- جدول (۳-۱۵) : نتایج حاصل از درصد بازیابی روش ۶۱
- جدول (۳-۱۶) : ارقام شایستگی مربوط به اندازه گیری سرب ۶۲
- جدول (۳-۱۷) : اندازه گیری سرب در نمونه روغن های خوراکی (N=۳) ۶۳
- جدول (۴-۱) : مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش های گزارش شده ۶۸

فصل اول

مقدمه

۱-۱ تاریخچه سرب

نشان Pb برای سرب از نام لاتین آن پلوبوم^۱ گرفته شده است. سرب عنصری است که با عدد اتمی ۸۲ و وزن اتمی ۲۰۷/۲ گرم بر مول در جدول تناوبی قرار گرفته است. سرب به علت فراوانی، تهیه آسان، انعطاف پذیری، چکش خواری بالا و پالایش راحت حداقل از ۷۰۰۰ سال پیش مورد استفاده بشر قرار گرفته است. کیمیاگران می‌پنداشتند سرب قدیمی‌ترین فلز بوده و به سیاره زحل مربوط می‌شود. آن‌ها تلاش‌های زیادی برای تبدیل آن به طلا انجام داده‌اند. در یونان باستان سرب برای لعاب کاری سفال به کار برده شده است و لوله‌های سربی که نشانه‌های امپراتوری روم را حمل می‌کنند، هنوز به کار برده می‌شوند [۱].

در اواسط دهه ۸۰ تغییر مهمی در الگوهای استفاده از سرب به وجود آمد. بیشتر این تغییرات ناشی از پیروی مصرف‌کنندگان سرب آمریکا از قوانین زیست محیطی بود که به طرز قابل ملاحظه‌ای استفاده از سرب را در محصولات به جز باطری از جمله گازوئیل، رنگ، اتصالات و سیم‌های زیر آبی کاهش داده یا حتی حذف کرده است [۲].

۱-۲- خصوصیات سرب

سرب فلزی است براق به رنگ سفید مایل به آبی بوده اما در معرض هوا به رنگ خاکستری تیره تبدیل می‌شود [۱]. از هدایت الکتریکی پایینی برخوردار است به شدت در برابر خوردگی مقاومت می‌کند و از آن برای نگهداری مایعات فرسایشگر مانند اسید سولفوریک استفاده می‌شود [۱]. دارای نقطه ذوب ۳۲۷ و نقطه جوش ۱۷۴۰ درجه سانتی‌گراد بوده و قابلیت انعطاف پذیری و چکش خواری بالایی دارد فلزاتی مثل آنتیموان یا مس سختی و مقاومت مکانیکی سرب را افزایش می‌دهند [۱]. سرب یک عنصر پایدار و سمی بوده به طوری که با ورود آن به بدن انسان عوارض جدی به همراه دارد. سرب سنگین ترین عنصر پایدار است.

1 Plumbum

۱-۳- منابع سرب

ماده معدنی اصلی سرب گالن^۱ (PbS) است که حاوی ۸۷/۶٪ سرب است. سایر کانی‌های معمول آن سروسیت^۲ (PbCO₃) و انگلسیت^۳ (PbSO₄) می‌باشند. اما بیش از نیمی از سربی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرد بازیافتی است. در بعضی از کانی‌ها سرب همراه با روی، نقره و مس یافت می‌شود و به همراه این مواد جدا می‌گردد [۱].

۱-۴- کاربردهای سرب

کاربرد سرب به ۳۸۰۰ سال قبل از میلاد مسیح بر می‌گردد. در دوران باستان از آن برای مجسمه سازی و بست زدن بناهای سنگی و آجری استفاده می‌کردند. امروزه نیز از سرب در صنعت ساختمان سازی برای پوشش سقف و درزگیری و جلوگیری از نفوذ باران و برای ممانعت از عبور صدا استفاده می‌شود [۱].

آلیاژی از سرب و کلسیم یا سرب و قلع به عنوان پوشش اصلی کابل‌های الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱].

از سرب در گازوئیل و بنزین به شکل تترا اتیل و تترا متیل سرب جهت بهبود توانایی موتور و بازده سوخت و به عنوان یک عامل ضد کوبش استفاده می‌شود [۱]. امروزه ثابت شده است که مشکلات سلامتی و زیستی ناشی از سرب، به طور اساسی از استفاده بنزین و رنگدانه‌های سرب دار و همچنین از طریق مصرف مواد غذایی حاوی سرب نظیر روغنهای خوراکی ناشی می‌شود.

از نمک‌های مختلف سرب به عنوان رنگدانه استفاده می‌شود. رنگ های حاصل از این رنگدانه‌ها بسیار درخشان و پایدارتر می‌باشند. Pb₃O₄ که به سرب قرمز (ضد زنگ) معروف است در رنگ های مقاوم در

1 Galena
2 Cerrosite
3 Anglesite

برابر خوردگی استفاده می‌شود. همچنین می‌توان به $Pb(OH)_2$ ، $2PbCO_3$ و $PbCrO_4$ به عنوان رنگ سفید و زرد اشاره نمود [۱]. سرب به عنوان ماده خام در بسیاری از کارخانجات و صنایع نظیر سرامیک، جوهر، باتری‌های اتومبیل، سازه‌های ساختمانی، لوله‌های انتقال آب، روکش کابل‌ها، مهمات و مواد پرکننده دندان به کار می‌رود [۱].

۱-۵- تاثیر سرب بر روی انسان

سرب سلامتی انسان را مورد تهدید جدی قرار می‌دهد موجب مسمومیت انسان می‌شود بیشترین سربی که وارد بدن می‌شود در خون یافت می‌شود، به‌علت تشابه اندازه Pb^{2+} و Ca^{2+} یون سرب جایگزین کلسیم می‌شود [۳].

جذب سرب در بدن افراد بزرگسال کمتر از کودکان می‌باشد. همچنین وجود سرب در بدن مزاحم تولید هموگلوبین شده و اثرات منفی بر روی کلیه‌ها، شبکه‌های عصبی و مغز دارد و از طرفی هم باعث ضعف عضلانی، احساس دل درد و تهوع می‌شود [۴، ۵].

ترکیبات سرب همچنین از طریق استنشاق وارد بدن می‌شوند. تقریباً ۴۰ درصد اکسید سرب استنشاق شده از راه مجاری تنفسی جذب می‌شود. میزان جذب گرد و غبار حاوی سرب به اندازه ذره و حلالیت آن بستگی دارد.

تقریباً ۵ تا ۱۰ درصد ترکیبات سرب وارد شده از طریق مجاری گوارشی جذب می‌شوند. کمبود آهن، کلسیم و غذاهای پرچربی باعث افزایش جذب گوارشی سرب می‌گردد. جالب این است که جذب گوارشی سرب در نوزادان و کودکان بیشتر از افراد بالغ است. سرب خیلی آهسته از طریق کلیه، مدفوع، عرق، مو، ناخن، دندان‌ها و شیر از بدن دفع می‌شود. نیمه عمر سرب طولانی و حدود ۵ تا ۱۰ سال است.

سرب بر عملکرد غده تیروئید و متابولیسم ویتامین D اثر می‌گذارد و باعث ایجاد یبوست، انقباض

ماهیچه‌ای، بی‌اشتهایی و از دست رفتن وزن می‌شود [۱].

افزایش سرب در خون باعث افزایش فشار خون و عوارض شدید قلبی بر پستانداران گشته و در انسان ایجاد سرطان سینه می کند [۱].

مکانیزم اثر سمی سرب از نظر شیمیایی ناشی از تمایل شدید این کاتیون به گوگرد است. به این ترتیب که سرب با گوگرد گروه های سولفو هیدریل (SH-) موجود در آنزیم ها واکنش می دهد و روی عمل آن اثر گذاشته و سلامتی انسان به خطر می افتد.

سازمان بهداشت جهانی میزان سرب را در وزن بدن ۰/۰۲۵ میلی گرم در کیلوگرم در تمامی گروه های سنی بیان کرده است. همچنین میزان مجاز این عنصر در آب آشامیدنی ۰/۰۱ میلی گرم در لیتر گزارش کرده است.

اداره استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران براساس استاندارد ملی ۵۹۵۰ و همچنین اتحادیه اروپا حد مجاز سرب را در انواع روغن های خوراکی گیاهی ۰/۱ میلی گرم بر کیلوگرم اعلام نموده اند [۸-۶]. این آمار نشان می دهد که سرب حتی در غلظت های پایین برای سلامتی انسان مضر است و بنابراین اندازه گیری سرب در غلظت های پایین حائز اهمیت است.

۱-۶- تاثیر سرب بر محیط زیست

سرب فراوان ترین و پر مصرف ترین فلز سنگین می باشد. کار کردن با سرب به علت نقطه ذوب کم آسان بوده و به سادگی می توان آن را به اشکال گوناگون درآورد. کاربردهای بسیار این عنصر سبب پراکندگی مهار نشدنی آن شده است و غلظت زیست محیطی آن در بیشتر کشورها رو به افزایش است. سرب تا زمانی که به صورت آزاد و غیر یونی باشد مشکل زیست محیطی به حساب نمی آید، بلکه سرب به صورت حل شده یا یونی آلاینده زیست محیطی به شمار می رود.

فلز سنگین سرب از منابع متفاوتی وارد محیط زیست می شود. بخش اعظم سرب در محیط زیست ناشی از سرب انتشار یافته از وسایل نقلیه می باشد، منشاء تمام تترا آلکیل های سرب در فضا، از تبخیر بنزین می باشد. این ترکیب ها در آب حل نمی شوند، و از راه پوست جذب می شوند. سرب اکسید

معلق در هوا در نهایت روی زمین، آب، میوه ها یا سبزیجات برگ دار می نشیند و از آن طریق وارد زنجیره غذایی می شود [۹].

ممکن است سرب به صورت طبیعی در بافت خاک وجود داشته باشد و یا از طریق غیرطبیعی که شامل فعالیت های بشری و صنعتی می شود به خاک منتقل شود.

به طور کلی منابع اصلی انتقال فلز سنگین سرب به خاک قسمتی از طریق کشاورزی و بخشی از طریق فعالیت های صنعتی صورت می پذیرد [۱۰].

استفاده زیاد از کودهای شیمیایی فسفاته جهت تقویت خاک کشاورزی باعث وارد شدن سرب به خاک می شود. پساب کارخانجات باتری سازی، مهمات سازی آلوده به مقادیر زیادی از فلز سرب می باشد ممکن است ورود این پساب ها به زمین های کشاورزی باعث انتقال سرب به خاک شده و در نتیجه پرورش گیاهان روغنی نظیر کلزا، ذرت، کنجد، آفتابگردان و غیره در خاک آلوده به سرب باعث انتقال سرب به ریشه و سپس قسمت های مختلف گیاهان روغنی می شود و بدین طریق سرب وارد زنجیره غذایی می شود [۱۱-۱۳].

با توجه به مطالب بخش (۱-۵) اندازه گیری سرب در مقادیر کم از اهمیت زیادی برخوردار است. از این رو از جمله روش های متداول در پیش تغلیظ سرب در نمونه های روغن می توان رقیق کردن نمونه^۱ [۱۴]، استخراج مایع مایع^۲ [۱۵]، هضم ماکروویو^۳ [۱۶] و میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند با حلال یوتکتیک ژرف^۴ [۱۷] نام برد. در این مطالعه نیز از استخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف (DES) به عنوان حلال سبز استفاده شده است.

1 Sample dilution

2 liquid-liquid extraction

3 Microwave digestion

4 Liquid phase microextraction with deep eutectic solvent (DES- LPME)

۷-۱- مروری بر کارهای انجام شده

در سال ۱۹۹۸ کاراجوا^۱ و همکارانش مقادیر جزئی سرب را در نمونه روغن خوراکی زیتون پس از رقیق سازی نمونه، به وسیله دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال^۲ مورد بررسی قرار دادند. در این روش از ان-ان هگزا متیلن دی تیو کاربامیک اسید^۳ و نمک هگزا متیلن آمونیوم^۴ به عنوان اصلاح کننده استفاده شد. از حلال ۱و۴- دی اکسان^۵ به عنوان بهترین حلال برای رقیق کردن نمونه روغن قبل از آنالیز با دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال استفاده شد. تحت شرایط بهینه، انحراف استاندارد نسبی ۱۰-۸٪ و حد تشخیص ۰/۰۲ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۱۴].

در سال ۲۰۰۵ زفیا کولاووسکا^۶ و همکارانش برای اندازه گیری سرب در روغن های خوراکی از روش استخراج مایع - مایع و تکنیک اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای استفاده کردند. در این روش برای استخراج و جداسازی فلز سرب از هیدروکلریدریک اسید^۷ و همچنین جذب بر روی کربن فعال^۸ استفاده کردند. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص ۰/۰۳ میکروگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۱۷٪- ۵ گزارش شده است [۱۵].

در سال ۲۰۰۹ درالی مندیل^۹ و همکارانش برای تعیین مقادیر ناچیز سرب در روغن های خوراکی از روش هضم ماکروویو قبل از تخمین با دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی کوره گرافیتی^{۱۰} استفاده کردند. نمونه روغن را در اسید نیتریک ۶۵٪ و آب اکسیژنه ۳۰٪ هضم و سپس با آب مقطر رقیق سازی کردند . انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۱۰٪ گزارش شده است [۱۶].

-
- 1 Karadjova
 - 2 Electrothermal atomic absorption spectrometry
 - 3 N,N, Hexanmethylenedithio Carbamic Acid
 - 4 Hexa methylene ammonium salt
 - 5 1,4 Dioxan
 - 6 Zofia Kowalewska
 - 7 Hydrochloric Acid
 - 8 Activated carbon
 - 9 Durali Mendil
 - 10 Graphite furnace atomic absorption spectrometry

در سال ۲۰۱۵ کریمی و همکارانش یک روش میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف، برای استخراج و اندازه گیری مقادیر ناچیز سرب و کادمیم در نمونه های مختلف روغن خوراکی ارائه دادند که در آن از حلال سبز با چگالی پایین تر از روغن و نقطه ذوب نزدیک به دمای محیط (12°C) استفاده شده است. در این روش حجم کمی از ترکیب حلال یوتکتیک ژرف و اسید نیتریک رقیق شده به نمونه های مختلف آنالیت اضافه شد، سپس فاز غنی از آنالیت که همان حلال یوتکتیک ژرف می باشد با سانتریفیوژ جداسازی شد و به دستگاه جذب اتمی الکتروترمال تزریق و مقدار سرب موجود در آن تخمین زده شد. انحراف استاندارد نسبی برای سرب $3/5\%$ و حدتشخیص $0/08$ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است [۱۷].

در این پژوهش برای اولین بار از حلال یوتکتیک ژرف که مخلوطی از کولین کلراید^۱ و نمک چهارتایی آمونیوم^۲، تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید^۳ می باشد و بر پایه کولین کلراید استوار است برای اندازه گیری سرب در روغن های مختلف خوراکی، با استفاده از روش میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف برای پیش تغلیظ مقادیر کم این عنصر با اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای استفاده شده است که به بررسی آن پرداخته می شود.

1 Cholin Chloride
2 Quaternary ammonium salt
3 Tetra -n- butyl ammonium hydroxide

فصل دوم

تئوری

۲-۱- مقدمه ای بر روش های آماده سازی نمونه

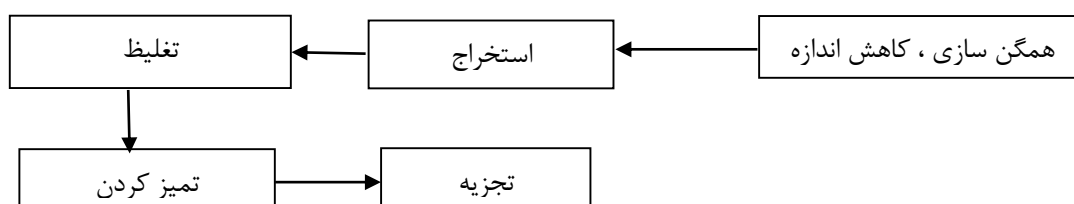
باتوجه به اهمیت اندازه‌گیری عنصر سرب در نمونه های حقیقی مختلف از جمله مواد غذایی نظیر روغن های خوراکی، آب و خاک و غیره، و عدم امکان اندازه گیری این عنصر در اغلب موارد به خاطر غلظت کم بافت پیچیده نمونه، ارائه یک روش پیش تغلیظ ضروری به نظر می‌رسد. در این پروژه از روش میکرواستخراج فازمایع بدون لیگاند برمبنای حلال یوتکتیک ژرف برای پیش‌تغلیظ مقادیر ناچیز سرب در روغن های خوراکی مختلف و اندازه گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای استفاده شده است [۱۸].

با وجود پیشرفت های زیادی که در زمینه تکنیک های اندازه‌گیری صورت گرفته است، هنوز در بسیاری از موارد امکان اندازه گیری مستقیم نمونه وجود ندارد، که این امر ناشی از پیچیدگی بافت نمونه و نیز غلظت پایین آنالیت است. بنابراین یک مرحله جداسازی و پیش‌تغلیظ قبل از اندازه گیری مقادیر کم عناصر نیاز است [۱۹].

اهداف عمومی روش های آماده سازی نمونه به شرح زیر است:

- ❖ تغلیظ نمونه به منظور اندازه گیری مقادیر کم آنالیت.
- ❖ حذف مزاحمت های ناشی از بافت نمونه در مراحل جداسازی و شناسایی آنالیت و در نتیجه افزایش گزینش پذیری.
- ❖ در صورت لزوم تبدیل آنالیت به فرم مناسب تر برای تشخیص و جداسازی بهتر.
- ❖ فراهم کردن یک روش تکرارپذیر و کارآمد، که مستقل از تغییرات بافت نمونه باشد.

برخی از مراحل متداول همراه با فرآیند تجزیه که شامل مرحله آماده سازی نمونه نیز می باشد در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.



شکل (۱-۲): مراحل یک فرآیند تجزیه شامل مرحله آماده سازی نمونه [۲۰]

۲-۲- استخراج

یکی از اساسی ترین مراحل آماده سازی نمونه در روش تجزیه ای، مرحله استخراج است که منجر به تغلیظ گونه های مورد نظر و جداسازی آنها از بافت نمونه می گردد. آماده سازی نمونه تاثیر مستقیمی بر روی صحت، دقت و حد کمی عناصر دارد [۲۱]. اغلب آماده سازی نمونه های آبی و آلی به منظور جداسازی و تغلیظ آنالیت ها از بافت نمونه صورت گرفته تا این که، نمونه ای با شرایط مناسب برای اندازه گیری با روش دستگاہی بدست آید.

اگر چه اهمیت آماده سازی نمونه اغلب نادیده گرفته می شود، اما در واقع آماده سازی نمونه مهمترین مرحله در فرآیند های تجزیه ای محسوب می شود. چالش عمده شیمیدان های تجزیه ای دستیابی به شیوه هایی از آماده سازی نمونه است که از نظر اجراء سریع تر، آسان تر و ارزان تر باشند. امروزه نیز تحقیقات گسترده ای به منظور دست یابی به روش های با صحت و دقت بالا به همراه حدود کمی قابل قبول صورت می گیرد. استخراج مایع- مایع، استخراج با فاز جامد^۱ و استخراج نقطه ابری^۲ از اولین روش های استخراج بودند، که برای جداسازی یک گونه از محلول، مورد استفاده قرار گرفتند.

1 Solid Phase extraction
2 Cloud point extraction

۲-۲-۱- استخراج مایع - مایع (LLE)

استخراج مایع - مایع (LLE) تکنیک آماده سازی نمونه، چند منظوره ولی قدیمی است که برای بسیاری از روش های تجزیه ای استاندارد توصیه می شود. اگر چه (LLE) به طور گسترده ای در حال استفاده می باشد ولی متأسفانه در این تکنیک مقادیر زیادی از حلال های آلی سمی که اغلب گران و سمی هستند استفاده می شود [۲۲]. این روش یک فرآیند چند مرحله ای است، که این امر آلودگی و از دست رفتن بخشی از نمونه در هر مرحله را به دنبال دارد. همچنین این روش دارای اشکالاتی نظیر حجم بالایی از حلال های بسیار خالص و گران قیمت در هنگام استخراج و زمان گیر بودن می باشد [۲۳، ۲۴].

۲-۳- روش های میکرواستخراج

بیشتر روش های مرسوم نمونه برداری و آماده سازی نمونه نظیر سوکسوله^۱ و غیره، براساس فناوریهای قرن نوزدهم پایه گذاری شده اند. این روش ها معمولاً وقت گیر بوده و به علت چند مرحله ای بودن، خطر اتلاف قسمتی از نمونه در آنها وجود دارد و همچنین در این روش ها از حجم زیادی از حلال های آلی استفاده می شود. از مشکلات روش های سنتی آماده سازی نمونه می توان به صرف هزینه بالا، خطرات تهدید کننده برای سلامت شخص آزمایشگر و اثرات سوء آن بر محیط زیست به دلیل مصرف زیاد حلال های آلی اشاره نمود. بنابراین، در دو دهه اخیر تلاش های زیادی در جهت کوچک سازی روش های ذکر شده انجام شده است [۲۵].

¹ Soxhlet

۲-۲-۲- میکرواستخراج با فاز مایع^۱

روش میکرواستخراج با فاز مایع (LPME) ویژگی های منحصر به فردی چون قابلیت پیش تغلیظ عالی، سادگی، هزینه پایین و پاک سازی نمونه را نشان می دهد. روش های میکرواستخراج با فاز مایع تقریباً امکان ترکیب با هر نوع تکنیک تجزیه ای را دارند. تهیه نمونه، در فرآیند تجزیه ای جزء وقت گیرترین مرحله و مرحله ای که مستعد خطاست در نظر گرفته می شود [۲۶]. در این روش حجم فاز آلی بسیار کمتر از نمونه است. در مواردی از میکرواستخراج که مقدار آنالیت استخراج شده نسبت به مقدار اولیه موجود در نمونه بسیار کم باشد تغییر مهمی در غلظت گونه در طی استخراج حاصل نخواهد شد و در این مورد مقدار استخراج مستقل از حجم نمونه می باشد.

از آنجایی که بافت نمونه و فاز استخراج کننده در طول فرآیند استخراج ثابت هستند، درجه توزیع و همچنین درصد آنالیت استخراج شده نیز ثابت خواهد بود و چون توزیع، تابع غلظت آنالیت نیست لذا تعیین کمی نمونه از روی مقدار خالص استخراج شده قابل محاسبه می باشد [۲۶].

از زمان ارائه اولیه روش میکرواستخراج فاز مایع، فرم های متفاوتی از آن به منظور بهبود عملکرد، ارائه شده است.

می توان انواع روش های میکرواستخراج با فاز مایع را به چهار دسته کلی زیر تقسیم نمود:

۱- میکرواستخراج فاز مایع با استفاده از غشاء فیبر متخلخل^۲

۲- میکرواستخراج فاز مایع بدون استفاده از غشاء فیبر متخلخل^۳

۳- میکرواستخراج مایع - مایع پخشی^۴

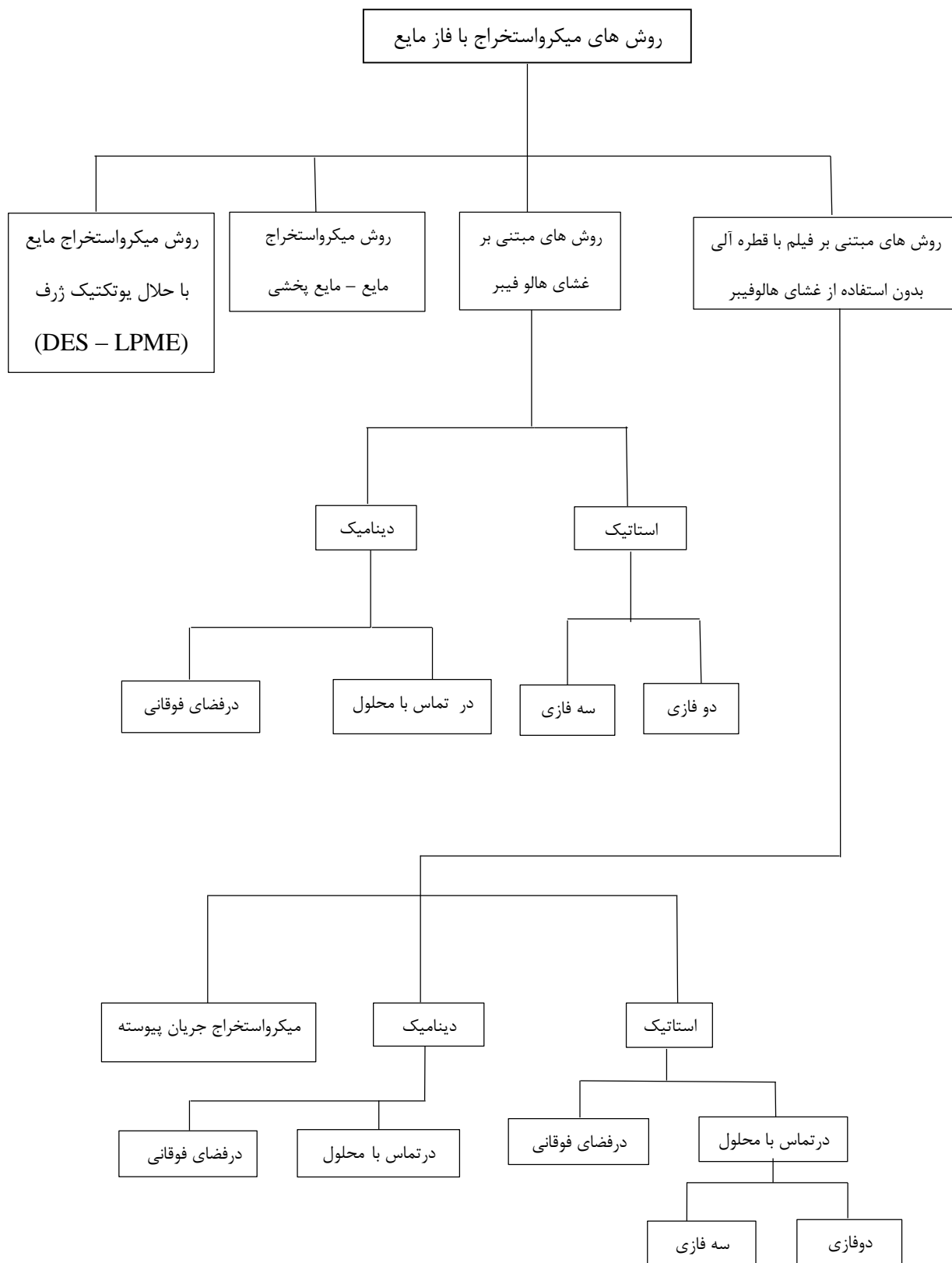
۴- میکرواستخراج فاز مایع با حلال یوتکتیک ژرف

1 Liquid phase microextraction

2 Hollow- fiber liquid -phase microextraction (HF-LPME)

3 liquid -phase microextraction Without hollow-fiber

4 Dispersive liquid - liquid microextraction



شکل (۲-۲) : تقسیم بندی انواع روش های میکرواستخراج فاز مایع [۲۰]

تفاوت اصلی دو دسته اول وجود یا عدم وجود غشا بین دو فاز آبی و آلی است که هر یک مزایا و معایب مخصوص به خود را دارد. اما تکنیک سوم به دلیل استفاده از یک سیستم سه تایی حلال با دیگر روش های میکرواستخراج فاز مایع تفاوت اساسی دارد [۲۰]. در این تحقیق، از میکرواستخراج فاز مایع با حلال یوتکتیک ژرف استفاده شده است که دوفازی می باشد. در قسمت بعد در مورد روش میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف توضیح داده می شود.

۲-۴- شیمی سبز^۱

همان طور که ذکر شد استخراج با حلال آلی در استخراج های مایع مایع باعث کاهش حد تشخیص و مداخلات ماتریکس می شود. همچنین سبب تغلیظ گونه های مورد نظر و جداسازی آنها از بافت نمونه می شود اما این روش یک فرآیند چند مرحله ای و زمان بر است که این امر آلودگی و از دست رفتن بخشی از نمونه در هر مرحله را به دنبال دارد. همچنین این روش اشکالاتی نظیر مصرف حجم بالایی از حلال های بسیار خالص و گران قیمت آلی که مخرب محیط زیست هستند می باشد [۲۳ و ۲۴]. از اینرو فن آوری سبز فعالانه در جستجوی معرفی حلال های جدید به منظور جایگزین کردن حلال های آلی رایج است که دارای سمیت ذاتی و نوسانات بالایی هستند و منجر به تبخیر ترکیبات آلی فرار به درون جو می شوند.

شیمی سبز عبارت است از طراحی، توسعه و بکارگیری فرایندها و واکنش های مناسب برای کاهش یا حذف مواردی که برای انسان یا محیط زیست خطرناک هستند [۲۷]. در طول دو دهه گذشته مایعات یونی^۲ (ILS) توجه بسیار زیادی از جانب جامعه علمی جلب کرده اند، و تعداد مقالات منتشر شده در این زمینه به صورت تصاعدی افزایش یافته است.

1 Green Chemistry

2 Ionic liquids

۲-۴-۱- مایعات یونی

دسته ای از حلال های سبز که بر پایه ایمیدازولیوم^۱ و پیریدین^۲ می باشد و به عنوان حلال استخراج در نمونه های آبی و آلی متفاوت استفاده می شود مایعات یونی نام دارند. مایعات یونی به ترکیباتی آلی اطلاق می شوند که از یونها تشکیل شده و در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد مایع باشند. این ترکیبات که بطور عمده شامل یک کاتیون آلی نامتقارن حجیم و یک آنیون آلی یا معدنی هستند اگرچه ماهیت نمکی دارند ولی به علت عدم تقارن در ساختار مولکولی شان دارای نقطه ذوب پائینی هستند بطوریکه در شرایط محیطی به فرم مایع هستند به همین دلیل این ترکیبات، مایعات یونی در دمای اتاق^۳ نامیده می شوند [۲۸].

۲-۴-۱-۱- مایعات یونی متداول

دو گروه عمده از مایعات یونی شامل ترکیباتی می شوند که به ترتیب از مولکول های آلی ایمیدازولیوم (کاتیون ترکیب ایمیدازول با فرمول $C_3H_4N_2$) و پیریدینیوم (کاتیون ترکیب پیریدین با فرمول C_5H_5N) به عنوان کاتیون ساخته شده اند [۲۸].

۲-۴-۱-۲- مزایا و معایب مایعات یونی [۲۹ و ۳۰]

مزایا:

* در مقابل حرارت تا دمای $300^{\circ}C$ عموماً پایدار و مقاوم هستند.

* در گستره وسیعی از دما یعنی تا $200^{\circ}C$ به صورت مایع روان هستند

* هدایت الکتریکی این ترکیبات بسیار بالا است.

1 Imidazolium

2 Prydin

3 Room temperature ionic liquids

- * این ترکیبات با بسیاری از حلالهای معمول آلی غیر قابل امتزاج هستند.
- * فشار بخار ناچیز دارند و غیر فرار هستند.
- * مایعات یونی قادر به حل کردن گستره وسیعی از ترکیبات آلی، معدنی و آلی-فلزی^۱ هستند.
- * قطبیت بالا و عدم تشکیل کمپلکس.
- * دانسیته بالا.

معایب :

- * برخی از مایعات یونی در اثر حرارت مواد سمی متصاعد می کنند.
 - * دشواری فرآیند خالص سازی.
 - * ناپایداری در شرایط برخی آزمایش ها.
 - * احتمال ظهور اثرات سمی از طریق انحلال در آب و اثر آنیون های هالوژن دار.
 - * هزینه بالا
- اغلب سبب بودن مایعات یونی به دلیل عدم پایداری، زیست سازگاری و نسبتاً تجزیه ناپذیری مورد بحث است. از اینرو ابات^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۳ دسته ای دیگر از مایعات یونی با نام حلال یوتکتیک ژرف که ویژگی های فیزیکی و شیمیایی مشابه مایعات یونی دارند به عنوان جایگزین مایعات یونی معرفی نمودند.

1 Organometallic
2 Abbot

۲-۴-۲- حلال یوتکتیک ژرف (DES)

حلال یوتکتیک ژرف طبق تعریف عبارت است از مخلوطی از دو یا چند جزء که ممکن است جامد یا مایع باشند و این که در یک ترکیب خاص دارای نقطه ذوب بسیار کاهش یافته ای می باشد به طوری که در دمای اتاق به مایع تبدیل می شوند و دارای ویسکوزیته بالایی می باشند [۳۱].

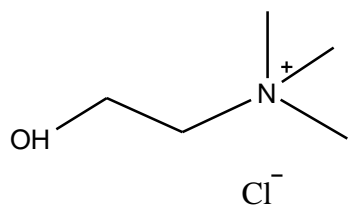
هنگامی که ترکیبات تشکیل دهنده ی DES متابولیت های اولیه هستند، یعنی، اسیدهای آمینه، اسیدهای آلی، قند، و یا مشتقات کولین باشد، DES به اصطلاح حلال یوتکتیک ژرف طبیعی^۱ نامیده می شود.

فراوان ترین DES بر پایه ی کولین کلراید (ChCl) که پذیرنده پیوند هیدروژنی با اسیدهای آلی و سایر دهندگان پیوند هیدروژنی، به عنوان مثال، اوره، الکل ها، آمیدها و آمین ها است [۳۲]. ترکیبات زیادی از حلال یوتکتیک ژرف طبیعی را با توجه به اهداف مد نظر می توان پیش بینی نمود.

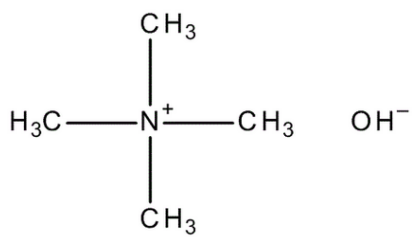
حلال یوتکتیک ژرف یا حلال یوتکتیک ژرف طبیعی از طریق کمپلکس بین یک پذیرنده پیوند هیدروژنی و یک دهنده ی پیوند هیدروژنی بدست می آید. عدم استقرار بار الکتریکی که بعد از تشکیل پیوند هیدروژنی ممکن است در ترکیبات تشکیل دهنده حلال یوتکتیک ژرف رخ دهد مسئول کاهش نقطه ذوب مخلوط نسبت به نقطه ی ذوب مواد تشکیل دهنده حلال یوتکتیک ژرف است [۳۳].

حلال های یوتکتیک ژرف علاقه علمی بسیاری به دست آورده است، و توجه جامعه علمی هم اکنون به سمت درک ویژگی های این مایعات جلب شده است که آنها را بسیار خاص کرده است و تعداد مقالات منتشر شده در زمینه ی حلال های یوتکتیک ژرف و کاربردهایش در حال افزایش است.

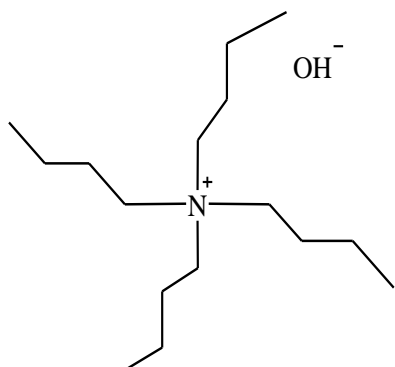
در شکل (۲-۳) نمونه هایی از ترکیبات مختلف که می توان به منظور تولید حلال های یوتکتیک ژرف طبیعی ترکیب نمود آورده شده است.



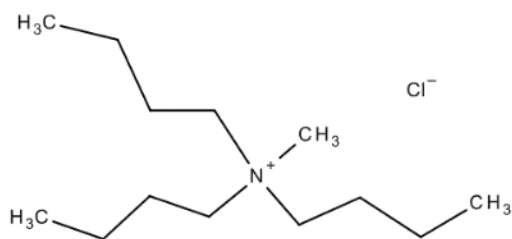
کولین کلراید



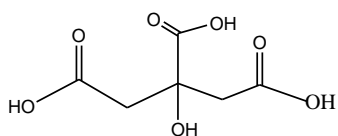
تترا متیل آمونیوم هیدروکساید



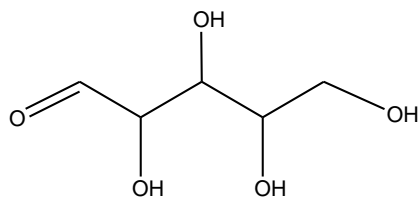
تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید



تری نرمال بوتیل متیل آمونیوم کلراید



سیتریک اسید



زیلوز

شکل (۲-۳): ساختار ترکیباتی با توانایی تشکیل حلال یوتکتیک ژرف [۳۳]

۲-۴-۲-۱- مزایای حلال یوتکتیک ژرف (DES) [۳۳و۳۴]

- ❖ فشار بخار کم و غیر فرار
- ❖ سمیت کمتر و سبز بودن
- ❖ ارزان بودن
- ❖ آماده سازی راحت و سریع حلال
- ❖ پایداری حرارتی خوب
- ❖ هدایت الکتریکی بالا
- ❖ راندمان استخراج بالا

۲-۴-۲-۲- کاربرد های حلال یوتکتیک ژرف (DES) [۴۱-۳۵،۱۷]

- ❖ جداسازی و استخراج ترکیبات ملکولی
- ❖ جداسازی ترکیبات فنولی از روغن
- ❖ اصلاح سطح سیلیکا
- ❖ سنتز ترکیبات آلی
- ❖ کاربرد در الکتروشیمی
- ❖ جایگزین مایعات یونی
- ❖ به عنوان فاز متحرک در کروماتوگرافی مایع برای جداسازی آکالوئیدها

۲-۴-۲-۳- مقایسه حلال یوتکتیک ژرف و مایعات یونی [۱۷ و ۳۴]

❖ حلال یوتکتیک ژرف بر پایه‌ی کولین کلراید اما مایعات یونی بر پایه‌ی ایمیدازولیوم و پریدین می باشد.

❖ مایعات یونی گران ترند.

❖ برخی مایعات یونی در اثر حرارت مواد سمی متصاعد می کنند.

❖ آماده سازی حلال یوتکتیک ژرف راحت تر است.

۲-۴-۲-۴- معیار های شیمی سبز [۴۲]

حلال یوتکتیک ژرف طبیعی به طور کامل نشان دهنده اصول شیمی سبز است. فرایند سنتز حلال یوتکتیک ژرف طبیعی به سادگی مخلوطی از دو ترکیب است. در برخی موارد، مقداری گرمادهی و یا حل کردن ترکیبات در آب برای سنتز لازم است، به این معنی که آب باید توسط تبخیر و تراکم بازیافت شود. این بیانگر این حقیقت است که هیچ محصول جانبی نامطلوبی در سنتز حلال یوتکتیک ژرف طبیعی تشکیل نمی شود. از آنجا که حلال یوتکتیک ژرف طبیعی در واقع مخلوطی از دو ترکیب است، بازده فرآیند استخراج ممکن است ۱۰۰٪ در نظر گرفته شود. در سنتز حلال یوتکتیک ژرف طبیعی هیچ واکنش شیمیایی دخیل نیست.

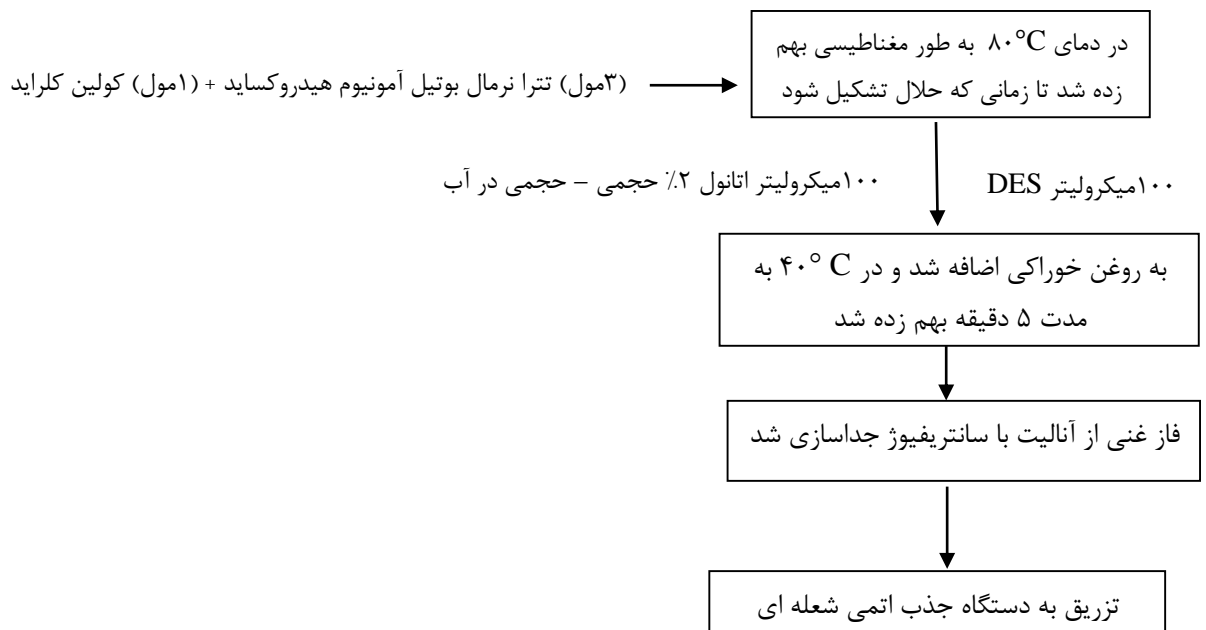
۲-۴-۲-۳- میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف

(DES - LPME) [۱۷]

روش میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف برای استخراج و اندازه‌گیری مقادیر ناچیز سرب در نمونه های مختلف روغن خوراکی طبق مرجع [۱۷] انجام شد. در این روش حجم کمی از ترکیب حلال یوتکتیک ژرف و اتانول ۲٪ حجمی - حجمی در آب، به نمونه روغن اضافه شد،

مخلوط ورتکس و به مدت ۵ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به طور مغناطیسی بهم زده شد، سپس فاز غنی شده از آنالیت که همان حلال یوتکتیک ژرف می باشد بوسیله سانتریفیوژ در درمای محیط جداسازی شد و فاز استخراج شده به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با اتانول ۲٪ حجمی حجمی در آب تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق شد و مقدار سرب موجود در آن بوسله دستگاه جذب اتمی شعله ای تخمین زده شد.

از مزایای این روش می توان به آماده سازی سریع و راحت حلال استخراج، مصرف کم حجم حلال، سبب بودن حلال، هزینه پایین و راندمان استخراج بالا اشاره کرد. این روش به طور گسترده ای برای اندازه-گیری فلزات سنگین استفاده می‌شود. از عوامل موثر در راندمان استخراج می‌توان به نوع ترکیب حلال یوتکتیک ژرف، حجم حلال یوتکتیک ژرف و اتانول ۲٪ حجمی - حجمی در آب، زمان استخراج، غلظت آنالیت در حجم ثابت، دمای استخراج نوع حلال رقیق کننده اشاره کرد. شمایی از این روش استخراج در شکل (۲-۴) نمایش داده شده است.



شکل (۲-۴) : شماتیک استخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف [۱۷]

۲-۵- طیف سنجی جذب اتمی

۲-۵-۱- تاریخچه طیف سنجی جذب اتمی

تجزیه مقادیر کم با پیشرفت علم و تکنولوژی روز به روز اهمیت بیشتری پیدا کرده و روش‌ها و دستگاه‌های ویژه‌ای را برای تجزیه سریع و حساستر غلظت‌های پایین فلزات در محلول‌های آبی می‌طلبند. روش جذب اتمی با شعله و یا کوره گرافیتی یکی از این تکنیک‌ها بوده و می‌تواند برای تجزیه حدود ۷۰ عنصر با دقت و حساسیت عالی و انحراف استاندارد بهتر از ۱٪ به کار می‌رود. اولین بار والش طرح جذب اتمی را در سال ۱۹۵۳ ارائه داد و کاربرد واقعی جذب اتمی برای تجزیه شیمیایی در سال ۱۹۵۵ توسط والش^۱، آلکمید^۲، میلانز^۳ نشان داده شد و در نهایت اولین دستگاه تجاری جذب اتمی در سال ۱۹۵۹ وارد بازار شد [۴۳].

۲-۵-۲- دستگاه‌وری جذب اتمی

اجزای سازنده‌ی دستگاه‌های اسپکتروسکوپی جذب اتمی عبارتند از:

منبع تابش

نگه دارنده نمونه

طول موج‌گزین

آشکارساز

تقویت کننده

پردازشگر علامت

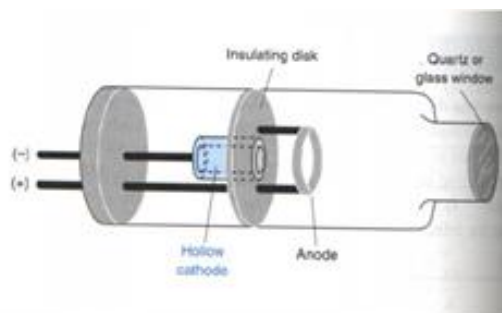
1 Walsh
2 Alkemade
3 Milatz

۲-۵-۳- منابع تابش اولیه

متداولترین منابع تابش مقدماتی مورد استفاده لامپ کاتد توخالی^۱ (HCL) و لامپ تخلیه بدون الکتروود^۲ (EDL) هستند. هر دو این لامپ ها بر اساس تخلیه در فشار پایین می باشند. لامپ های کاتدی تو خالی (HCL) متداول ترین منبع برای اندازه گیری های جذب اتمی است. تصویر این لامپ در شکل (۲-۵) نشان داده شده است. این لامپ متشکل از یک لوله شیشه ای با دیواره ضخیم است که در یک سر آن پنجره ای شفاف تعبیه شده است. دوسیم تنگستن در داخل سر دیگر لوله لحیم شده اند. یکی از این سیم ها بع عنوان آند عمل می کند. به انتهای سیم دیگر یک استوانه تو خالی فلزی وصل شده است. این استوانه به عنوان کاتد عمل کرده و از جنس فلزی است که طیف آن مورد نظر است و یا برای نگهداری لایه ای از این فلز عمل می کند. لوله با گاز خالص نئون یا آرگون پر می شود. یونش گاز بی اثر هنگامی اتفاق می افتد که پتانسیلی به بزرگی ۳۰۰ ولت بین دو الکتروود اعمال گردد و جریانی در حدود ۵-۱۵ میلی آمپر در اثر مهاجرت یونها و الکترونها تولید شود. اگر پتانسیل به اندازه کافی بزرگ باشد، کاتیون های گازی انرژی جنبشی کافی برای کندن بعضی از اتم های فلزی از سطح کاتد را کسب و یک ابر اتمی تولید می کنند. این فرآیند را بیرون اندازی^۳ می نامند.

بخشی از اتم های فلزی بیرون انداخته شده در حالت های برانگیخته اند و بنابراین تابش ویژه خود را همچنان که به حالت پایه بر می گردند نشر می کنند. در نهایت اتم های فلزی به سطح کاتد یا دیواره های شیشه ای لوله نفوذ می کنند و ته نشین می شوند [۴۴].

1 Hollow Cathode Lamp (HCL)
2 Electrodeless Discharge Lamp
3 Sputtering



شکل (۲-۵) : شمایی از سطح مقطع یک لامپ کاتدی توخالی [۴۴]

۲-۵-۴- اتم سازها در جذب اتمی

در یک تجزیه اتمی عناصر موجود در نمونه باید به صورت ذرات اتمی و خنثی کاهیده شده و تبخیر گردند. سپس به طریقی در مسیر پرتو تابش پاشیده شوند که تعداد اتم ها به نحو تکرار پذیری متناسب با غلظت آنها در نمونه باشد. یکی از متداول ترین اتم سازها در جذب اتمی، اتمسازشعله ای است که در اینجا توضیح داده می شود [۴۴].

۲-۵-۴-۱- اتم سازهای شعله ای

اتم سازهای شعله ای در اسپکترومتری جذب اتمی، فلئورسانی و نشری به کار گرفته می شوند. از نظر رفتار تکرارپذیری، به نظر می رسد که اتم سازی با شعله بر روش هایی مانند تبخیرالکتروگرمایی، قوس الکتریکی جرقه الکتریکی و ... به استثنای پلاسمای جفت شده القایی برتری دارد. از نظر کارایی نمونه برداری و بنابراین حساسیت، سایر روش های اتم سازی خیلی بهترند. علت این عیب روش های شعله ای کوتاه بودن زمان توقف اتم های آزاد در مسیر جذب بوده در نتیجه موجب بازده پایین سیستم مشعل- مه پاش می شود. عامل دیگر رقیق سازی اتم های آن با گازهای احتراقی می باشد.

۲-۵-۴-۲- ساختار شعله

نواحی مهم یک شعله شامل منطقه احتراق اولیه، ناحیه مخروطی داخلی و ناحیه مخروط خارجی می شود.

نواحی مهم شعله در شکل (۲-۶) نشان داده شده است. ظاهر و اندازه ی نسبی این نواحی با نسبت سوخت به اکسنده و همچنین نوع سوخت و اکسنده تغییر قابل توجهی می کند. منطقه ی احتراق اولیه با نورتابی آبی رنگ خود که از طیف های نورانی CH و C_2 و سایر رادیکال ها ناشی می شود، قابل تشخیص است. تعادل گرمایی در این ناحیه برقرار نمی شود و به همین دلیل از منطقه ی احتراق اولیه به ندرت در اسپکتروسکوپی شعله ای استفاده می شود. ناحیه مخروطی داخلی در شعله های هیدروکربنی استوکیومتری باریک است و ارتفاع آن ممکن است در منابع با سوخت غنی استیلن- اکسیژن یا استیلن - نیتروژن اکسید به چند سانتی متر برسد. این منطقه اغلب غنی از اتم های آزاد است و پر استفاده ترین قسمت شعله در اسپکترومتری اتمی است. مخروط خارجی یک منطقه ی واکنش ثانویه است که در آن محصولات مخروط داخلی به اکسیدهای مولکولی پایدار تبدیل شده و سپس به محیط اطراف پاشیده می شوند [۴۴].



شکل (۲-۶) : ساختار شعله

۲-۵-۴-۳- مه پاش

تشکیل اتم های آزاد در شعله و پلاسما به خصوصیات سیستم انتقال دهنده مه پاش - اتمی کننده وابسته است. نوع مه پاش استفاده شده بر روی بازده مه پاشی، حلال زدایی و تبخیر تاثیر می گذارد. متداول ترین انواع مه پاش های مورد استفاده در اسپکترومتری اتمی عبارتند از :

۱- مه پاش بادی^۱

۲- مه پاش متخلخل^۲

۳- مه پاش مافوق صوت^۳

۴- مه پاش برای مواد جامد معلق زیاد^۴

۵- مه پاش مولد قطرات مجزا^۵

۲-۵-۴- مه پاش بادی

متداول ترین مه پاش ها، نوع بادی آن هاست. این مه پاش ها به دو صورت مه پاش بادی متحدالمرکز^۶ و مه پاش بادی عمومی^۷ وجود دارند. در این مه پاش ها یک جریان متراکم گاز (اکسیدان)، محلول را به صورت مه یا افشانه در می آورد [۴۴]. سرعت و راندمان مه پاشی به پارامترهای زیر وابسته است :

- میزان افت فشار درطول لوله های موئینه نمونه

- قطر لوله موئینه (سرعت مکش با عکس توان چهارم قطر لوله ی موئینه ارتباط دارد).

- ویسکوزیته محلول (اثر معکوس)

۲-۵-۵- فرآیند های لازم برای تشکیل گونه های اتمی

فرآیند های لازم برای تبدیل محلول نمونه به بخار اتمی با وارد کردن پیوسته نمونه به اتم ساز، در شکل (۲-۷) نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۲-۷) مشاهده می شود سیستم وارد کننده نمونه، نمونه را به صورت افشانه ای با قطرات بسیار ریز به محیط شعله وارد می کند. چنین فرآیندی به

1 Pneumatic Nebulizer

2 Frit Nebulizer

3 Ultrasonic Nebulizer

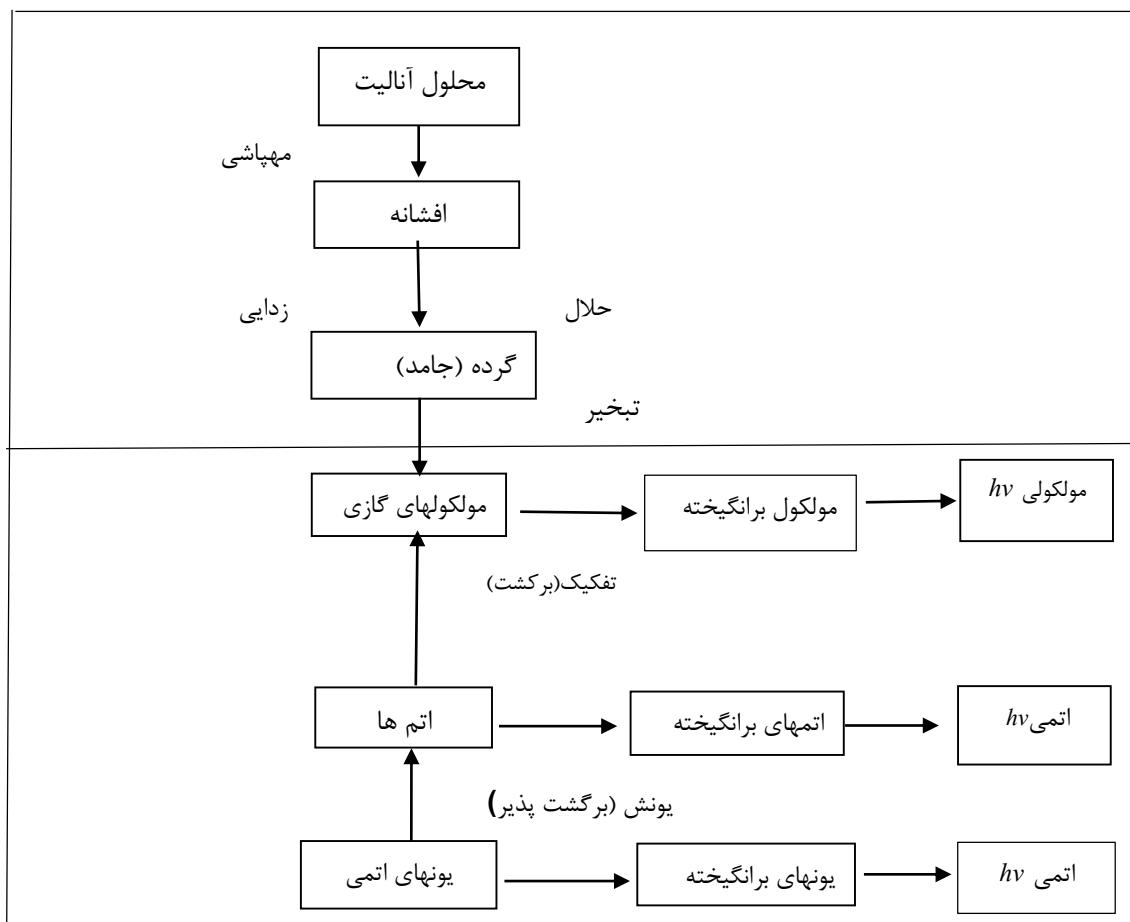
4 High Solid Nebulizer

5 Isolated Droplet Generator Nebulizer

6 Concentric pneumatic Nebulizer

7 Angular or Cross Flow pneumatic Nebulizer

اصطلاح مه پاشی نامیده می‌شود. دمای بالای شعله باعث تبخیر حلال و سپس تبخیر آئروسول خشک باقیمانده می‌شود. هنگامی که اتم‌های آزاد شکل می‌گیرند می‌توانند توسط برخورد با تابش برانگیخته شده تا خطوط طیفی حاصل شود و یا با تشکیل اتم‌های آزاد باعث کاهش شدت تابش منبع می‌شوند [۴۴].



شکل (۲-۷): فرایندهای انجام شده طی اتمساز [۴۴].

۲-۵-۶- اصول اندازه‌گیری در اسپکتروسکوپی جذب اتمی

فرآیند تجزیه‌ای در اسپکتروسکوپی جذب اتمی شامل تبدیل مولکول‌ها یا یون‌ها به اتم‌های آزاد و سپس اندازه‌گیری میزان جذب تابش به وسیله اتم‌های آزاد می‌باشد بر اساس رابطه ی (۲)-

(۱) جذب در اتم‌ها از قانون بیر پیروی می‌کند :

$$I = I_0 e^{-a.b.c} \quad (1-2)$$

در این رابطه I مقدار نور خارج شده از یک محلول، I_0 شدت نور وارد شده به محلول، a ضریب جذب، b طول مسیر نور و C غلظت محلول می باشند.

اگر چه اصول پایه ای قانون بیر - لامبرت در اسپکتروسکوپی جذب اتمی به کار برده می شود، ولی در عمل به کار بردن این رابطه به صورتی که هست برای اندازه گیری غلظت آنالیت، امکانپذیر نمی باشد: زیرا در اسپکتروسکوپی مولکولی محلول های مورد تجزیه یکنواخت بوده و غلظت مولکولی در تمام طول مسیر جذب نور ثابت می باشد. ولی در یک سیستم از اتم های آزاد، غلظت اتم های آزاد در طول مسیر جذب نور ثابت نمی ماند. به این دلیل قانون بیر - لامبرت را نمی توان مستقیم برای تعیین غلظت اتم های آزاد از محلول نمونه به کار برد. از طرف دیگر تعداد اتم ها در مسیر نور در حالت تعادل ترمودینامیکی با محلول نمونه و با محصولات احتراق می باشند. هم چنین تعداد اتم های آزاد به غلظت فلز نمونه بستگی دارد. بنابراین می توان یک منحنی استاندارد که میزان جذب را به غلظت آنالیت ارتباط می دهد رسم کرد و از آن برای اهداف تجزیه ای استفاده نمود [۴۵].

فصل سوم

بخش تجربی و بحث

۳-۱- مقدمه

روغن های خوراکی از زمانهای بسیار دور یکی از اجزای مهم تشکیل دهنده غذای انسان و منبع انرژی می باشند و موجب طعم و بوی مطلوب غذا می شوند و هر روز برای طبخ غذا مورد استفاده قرار می گیرند [۱۷].

علاوه بر این برخی از ویتامین ها نظیر (A,E,k,D) به صورت محلول در روغن می باشند که از طریق مصرف مواد غذایی حاوی روغن جذب بدن می شوند [۱۷]. با توجه به اهمیت و کاربرد گسترده فلز سرب، راه های مختلف ورود آن به محیط زیست و چرخه غذایی و همچنین تاثیرات آن بر محیط زیست و اثرات منفی که بر روی کلیه ها، شبکه های عصبی و مغز انسان دارد و در فصل اول به آن اشاره شده است، ارائه روشی حساس، ساده، گزینش پذیر و کارآمد برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم آن در انواع روغن های خوراکی گیاهی ضروری به نظر می رسد. در این کار یک روش ساده، گزینش پذیر و کارآمد میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف، برای پیش تغلیظ مقادیر کم سرب در روغن های خوراکی پیشنهاد شده است.

۳-۲- بخش تجربی

۳-۲-۱- محلول های مورد استفاده و طرز تهیه آن ها

در تهیه محلولها از آب مقطر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه ای استفاده شد که مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در جدول (۳-۱) آمده است.

محلول سرب (۵۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر) از انحلال ۲/۲۸۸۴ گرم از نمک استات سرب سه آبه، ساخت شرکت مرک^۱ و به حجم رساندن آن با ایزوبوتانول در بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول های رقیق تر به طور روزانه از رقیق کردن این محلول تا غلظت دلخواه تهیه شدند.

جدول (۱-۳) : مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت سازنده	فرمول شیمیایی	ماده
مرک	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	استات سرب سه آبه
وین ^۲	$C_5H_{14}ClNO (ChCl)$	کولین کلراید
مرک	$C_{16}H_{37}NO (TBA)$	تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید
مرک	$(CH_3)_4NOH (TMA)$	تترا متیل آمونیوم هیدروکساید
مرک	$C_{13}H_{30}NCl (TBMA)$	تری نرمال بوتیل متیل آمونیوم کلراید
مرک	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	ایزوبوتانول ^۳
مرک	C_2H_5OH	اتانول ^۴
مرک	CH_3OH	متانول ^۵
مرک	HNO_3	نیتریک اسید ^۶

-
- 1 Merck
 - 2 Wien
 - 3 Isobutanol
 - 4 Ethanol
 - 5 Methanol
 - 6 Nitric acid

برای تهیه ۱۰۰/۰ میلی لیتر محلول روغن استاندارد سرب با غلظت ۱۰۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۲/۰ میلی لیتر از محلول سرب با غلظت ۵۰۰۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر به ترتیب زیر به نمونه روغن افزوده شد.

۹/۸ میلی لیتر نمونه روغن به لوله آزمایش منتقل گردید، سپس هر بار ۲۰۰/۰ میکرولیتر از محلول سرب با غلظت ۵۰۰۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر به نمونه روغن افزوده شد، مخلوط دردمای محیط به مدت ۳۰ ثانیه ورتکس، سپس به مدت ۱/۰ دقیقه در حمام فراصوت با دمای ۳۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد، سپس محتویات لوله آزمایش به بالن ۱۰۰/۰ میلی لیتری منتقل شد. افزایش دمای حمام فراصوت سبب کاهش ویسکوزیته روغن شد و باعث می شود روغن به راحتی از جداره لوله آزمایش جدا گردد و به بالن منتقل شود. محلول های رقیق تر روزانه از رقیق سازی محلول استاندارد روغن با روغن تهیه شد.

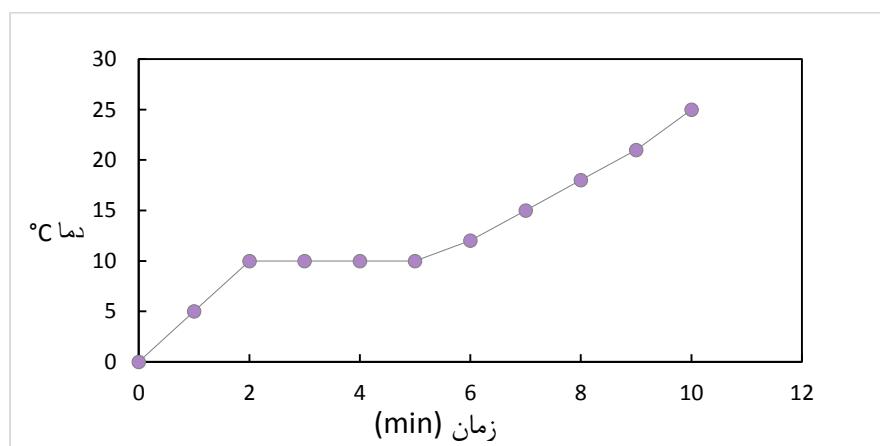
۳-۲-۲- روش سنتز حلال یوتکتیک ژرف (DES)

حلال یوتکتیک ژرف طبق روش ذکر شده در مرجع [۴۶] تهیه شد. برای سنتز دسته ای جدید از حلال های یوتکتیک ژرف یک مول کولین کلراید (ChCl) با سه مول نمک تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید (TBA) در یک بالن ته گرد مخلوط، سپس به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به طور مغناطیسی بهم زده شد تا زمانی که مخلوط کاملاً یکنواخت و رنگش شفاف شود. پیوند هیدروژنی بین OH^- ترکیب تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید و OH نمک کولین کلراید تشکیل می شود و به دلیل عدم استقرار بار الکتریکی که بعد از تشکیل پیوند هیدروژنی در ترکیب حلال DES رخ می دهد نقطه ذوب حلال یوتکتیک ژرف کاهش می یابد.

۳-۲-۱- تعیین نقطه ذوب حلال یوتکتیک ژرف (DES) [۴۷]

برای تعیین نقطه ذوب حلال یوتکتیک ژرف که نشان دهنده سنتز حلال یوتکتیک ژرف می باشد به صورت زیر عمل شد:

۱۰ میلی لیتر حلال یوتکتیک ژرف به یک لوله آزمایش ۱۰/۰ میلی لیتری منتقل کرده، سپس لوله آزمایش را به مدت چند ساعت در فریزر قرار داده تا زمانی که حلال منجمد شد، سپس لوله آزمایش حاوی حلال را از فریزر خارج نموده و مگنتی داخل لوله آزمایش قرار داده و به مدت ۱۰/۰ دقیقه به طور مغناطیسی بهم زده شد و با دماسنج جیوه ای دمای حلال یوتکتیک ژرف اندازه گیری شد. همان طور که در شکل (۱-۳) نیز مشاهده شده است در لحظه ابتدایی دما تغییری نداشته و صفر درجه سانتی‌گراد بود بعد از گذشت زمان ابتدایی حلال شروع به ذوب شدن نمود و دمای آن مقداری افزایش یافت و در بازه زمانی ۲ تا ۵ دقیقه دمای حلال یوتکتیک ژرف در دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد ثابت باقی ماند که ثابت ماندن دما در ۱۰ درجه سانتی‌گراد نشان دهنده نقطه ذوب حلال یوتکتیک بود و بعد از گذشت زمان ۵ دقیقه دمای حلال افزایش یافت. لازم به ذکر می باشد نقطه ذوب نمک کولین کلراید و تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید به ترتیب ۳۰۲ و ۲۹/۸۵ درجه سانتی‌گراد می باشد.



شکل (۱-۳) : نمودار تعیین نقطه ذوب حلال یوتکتیک ژرف

۳-۲-۳- دستگاه ها و وسایل مورد استفاده

تمام اندازه گیری ها بوسیله دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله ای شیمادزو^۱، مدل AA-670 ساخت کشور ژاپن مجهز به منبع نور لامپ کاتدی توخالی سرب و شعله استیلین - هوا (به عنوان سوخت و اکسنده) انجام شد. پارامتر های دستگاهی مطابق با جدول (۲-۳) تنظیم گردید.

جدول (۲-۳) : پارامتر های دستگاهی برای اندازه گیری جذب سرب

۲۸۳/۳	طول موج (nm)
۵	جریان لامپ (mA)
۱	پهنای شکاف (nm)
۲	سرعت جریان استیلین (L/min)
۸	سرعت جریان هوا (L/min)
۶	ارتفاع شعله (cm)
۱۰	طول شعله (cm)

برای وزن کردن جرم معینی از مواد شیمیایی از ترازوی تجزیه ای با دقت ۰/۱ میلی گرم ساتریوس^۲ مدل A200 S ساخت کشور آلمان استفاده شد.

برای برداشتن حجم معینی از حلال آلی و نمونه ها از میکروپیپت های ۱۰۰۰/۰ و ۱۰۰/۰ میکرولیتری با حجم قابل تنظیم ساخت شرکت اپندروف^۳ استفاده شد.

1 Shimadzo AA- 670

2 Sartorius

3 Eppendorf modle Research 100

برای سنتز حلال DES و استخراج از هیتر - استیرر فرزانه آرمان^۱ استفاده شد.
برای تعیین دمای استخراج، دمای مناسب جهت سنتز و تعیین نقطه ذوب حلال از یک دماسنج جیوه ای^۲ ساخت کشور فرانسه استفاده شد.
جداسازی فاز غنی شده آنالیت از روغن های خوراکی گیاهی که همان حلال یوتکتیک ژرف می باشد با سانتریفیوژ فرویلابو^۳ انجام شد.

۳-۲-۴- روش کار در بهینه سازی متغیرهای موثر در اندازه گیری سرب

برای میکرو استخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف به بدین صورت عمل شد:

ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر محلول استاندارد روغن با غلظت ۱۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر از رقیق سازی محلول استاندارد اولیه تهیه شد. برای تهیه محلول روغن سرب با غلظت ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر در مخلوط نهایی لوله آزمایش، به شیوه ی زیر عمل شد:

۲۰۰ میکرولیتر نمونه استاندارد روغن حاوی سرب (II)، با غلظت ۱۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر، ۹/۶ نمونه روغن، حجم های متفاوتی از حلال یوتکتیک ژرف تهیه شده بر پایه ی کولین کلراید و نمک های چهارتایی آمونیوم با ترکیبات و نسبت های مولی متفاوت و اتانول (۲۰۰ میکرولیتر) به لوله آزمایش منتقل گردید، سپس مخلوط به مدت ۱۵ ثانیه در دمای محیط ورتکس و در بازه ی زمانی ۱۰-۲ دقیقه در دماهای ۵۰- ۲۵ درجه سانتی گراد به طور مغناطیسی بهم زده شد و بهینه سازی پارامترهای موثر بر راندمان استخراج انجام شد، جداسازی فاز غنی شده آنالیت که همان حلال DES می باشد با سانتریفیوژ در دمای محیط انجام شد. سپس فاز استخراج شده غنی از آنالیت که همان حلال DES می باشد به ویال ۱/۵ میلی لیتری

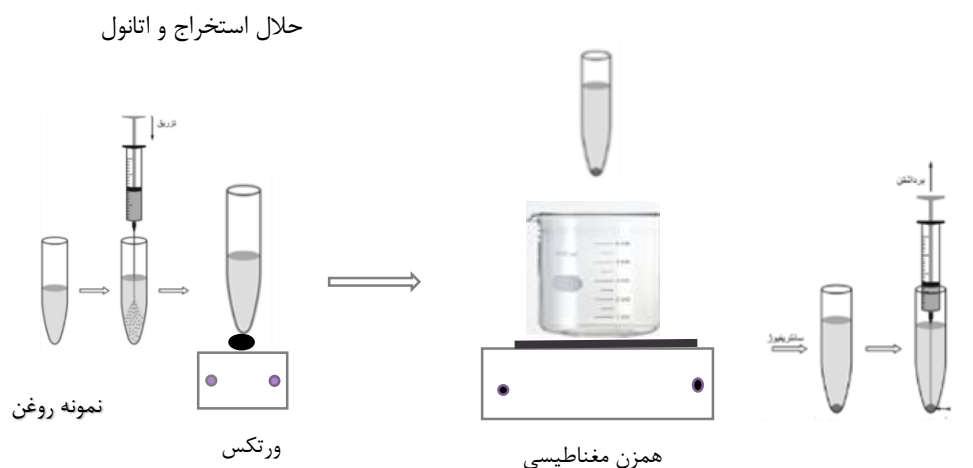
1 Farzaneh Arman HPMA700

2 Mercury Therommeter TOTAL IMMERSION

3 Froilabo SW14R BENCHTOP

منتقل و با اتانول ۲٪ حجمی - حجمی در آب تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق و نهایتاً به دستگاه جذب اتمی شعله‌ای تزریق شد. اتانول علاوه بر کاهش ویسکوزیته حلال استخراج، باعث کاهش زمان جداسازی حلال استخراج از روغن با سانتریفیوژ می‌شود، همچنین اتانول با تبخیر شدن سریع باعث افزایش حلال زدایی و رسیدن نمونه به شعله می‌شود و اتمی شدن عنصر سرب در شعله افزایش می‌یابد در نتیجه سیگنال و حساسیت دستگاه جذب اتمی افزایش یافت. از حلال‌های دیگری نظیر متانول، آب و اسید نیتریک نیز برای رقیق سازی حلال یوتکتیک ژرف استفاده شد اما به دلیل اینکه حساسیت دستگاه جذب اتمی در حضور اتانول بیشتر بود اتانول به عنوان رقیق کننده استفاده شد. جذب محلول نمونه مطابق با شرایط ذکر شده در جدول (۲-۳) بوسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد، با این تفاوت که به آن سرب (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه‌ای ثبت گردید.

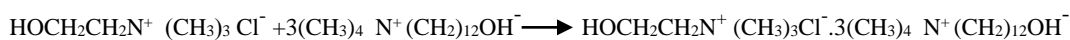
در شکل (۲-۳) : شماتیک روش میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف نمایش داده شده است.



شکل (۲-۳): شماتیک روش میکرو استخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف [۱۷].

۳-۲-۵- مکانسیم استخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال DES

در این پژوهش از نمک های چهارتایی آمونیوم بر پایه ی کولین کلراید، شامل کولین کلراید - تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید به عنوان حلال یوتکتیک ژرف برای استخراج فلز سرب (II)، از نمونه روغن استفاده شده است. مطابق واکنش زیر ابتدا پیوند هیدروژنی بین OH^- ترکیب تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید و OH^- نمک کولین کلراید تشکیل می شود بعد از تشکیل پیوند هیدروژنی بین دو ترکیب باتوجه به بلند بودن شاخه هیدروکربنی حلال DES سنتز شده دانسیته بار در ترکیب حلال کاهش می یابد و از طرفی با افزایش دمای استخراج انتقال جرم حلال DES به فاز آنالیت افزایش می یابد و برهم کنش از طرف جز الکترون دهنده حلال DES که آنیون می باشد با آنالیت صورت پذیرفته و آنیون جایگزین استات می شود بدین ترتیب سرب استخراج می گردد [۱۷]. لازم به ذکر است محلول سرب (II) از نمک استات سرب تهیه شده و علاوه بر سرب (II) یون استات نیز در روغن وجود دارد.



شکل (۳-۳) : واکنش شیمیایی کولین کلراید با تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید

برای بدست آوردن درصد بازیابی نیز به شیوه ی زیر عمل شد:

برای رسم منحنی کالیبراسیون مستقیم محلول هایی با غلظت های متفاوت از سرب (II)، در محدوده غلظتی ۵۰/۰ - ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر با رقیق سازی از محلول سرب در ایزوبوتانول و ترکیب با حلال یوتکتیک ژرف و اتانول ۲٪ حجمی-حجمی در آب با نسبت (۱:۱) تهیه شد. پس از آماده سازی محلولها جذب آنها با استفاده از دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. منحنی کالیبراسیون از رسم تغییرات سیگنال آنالیت بر حسب غلظت سرب (II) بدست آمد، که نتایج آن در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۴) آمده است. سپس با قراردادن سیگنال تجزیه ای هر نمونه پیش تغلیظ شده، در معادله خط منحنی کالیبراسیون مستقیم، میکروگرم سرب بعد از پیش تغلیظ به دست آمد و از تقسیم میکروگرم سرب بعد از پیش تغلیظ به میکروگرم آن در محلول اولیه، درصد بازیابی محاسبه

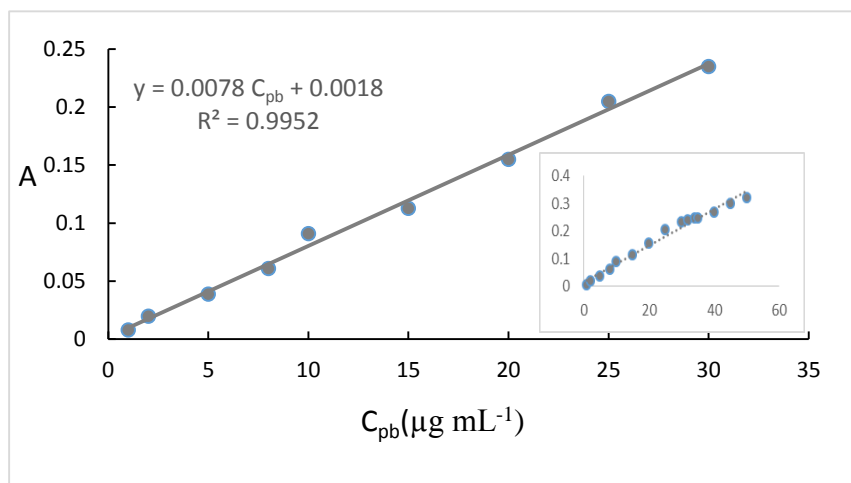
شد. همان طور که در شکل (۳-۴) مشاهده می شود منحنی کالیبراسیون مستقیم دارای دامنه خطی

در ناحیه غلظتی ۱/۰-۳۰/۰ میکروگرم بر میلی لیتر با ضریب تعیین $R^2 = 0.9952$ و معادله خط

$$A = 0.0078 C_{pb} + 0.0018 \text{ می باشد.}$$

جدول (۳-۳): سیگنال مستقیم بدست آمده برای محلول سرب (II) با غلظت های متفاوت

غلظت سرب (میکروگرم بر میلی لیتر)	جذب سرب در محیط آلی
۱	۰/۰۰۸
۵	۰/۰۳۹
۱۰	۰/۰۹۱
۱۵	۰/۱۱۳
۲۰	۰/۱۵۵
۲۵	۰/۲۰۵
۳۰	۰/۲۳۵



شکل (۳-۴): منحنی کالیبراسیون مستقیم سرب (II)

۳-۲-۶- بررسی و بهینه سازی متغیرهای موثر در اندازه گیری سرب

به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، پارامترهای مختلف شیمیایی و متغیرهای دستگاهی که بر روی حساسیت موثرند مورد بررسی قرار گرفتند. برای بهینه سازی پارامترها از روش یک متغیر در یک زمان^۱ استفاده شد. در این روش بدین صورت عمل می‌شود که تمام متغیرها ثابت در نظر گرفته شده و متغیری که باید بهینه شود تغییر داده می‌شود تا بهترین مقدار برای آن مشخص گردد. متغیرهایی که مورد بررسی قرار گرفتند به ترتیب عبارتند از:

۱- نوع ترکیب حلال یوتکتیک ژرف

۲- حجم حلال یوتکتیک ژرف و اتانول

۳- زمان استخراج

۴- غلظت آنالیت در حجم ثابت

۵- دمای استخراج

۶- نوع حلال رقیق کننده

۳-۲-۶-۱- بررسی اثرنوع ترکیب حلال یوتکتیک ژرف بر راندمان استخراج

در این پژوهش یکی از فاکتورهای کلیدی که تاثیر زیادی بر راندمان استخراج فلز سرب از روغن های خوراکی دارد، ترکیب تشکیل دهنده حلال یوتکتیک ژرف می‌باشد. بدین منظور نسبت های مولی متفاوتی از ترکیب سه حلال یوتکتیک ژرف برپایه ی کولین کلراید، شامل کولین کلراید - تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید، کولین کلراید - تترا متیل آمونیوم هیدروکساید و کولین کلراید - تری نرمال بوتیل آمونیوم کلراید طبق روش ذکر شده در مرجع [۴۶] تهیه و استخراج بر روی نمونه روغن حاوی

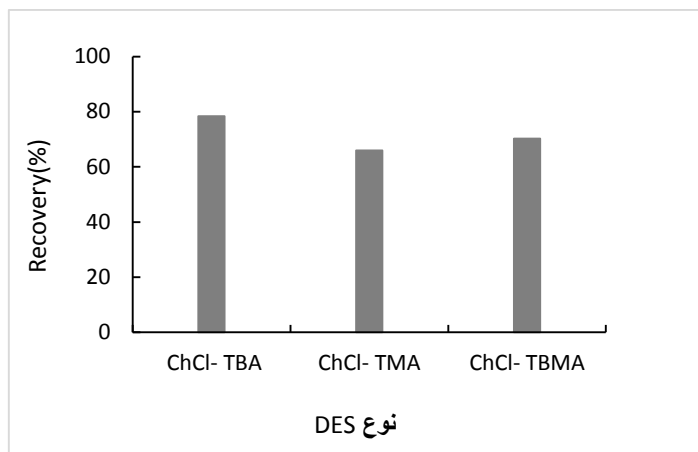
1 One at a time

سرب انجام شد و سیگنال تجزیه‌ای سرب مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی روش کار بدین صورت بود:

۹/۶ میلی لیتر نمونه روغن، ۲۰۰ میکرولیتر نمونه استاندارد روغن حاوی سرب (II)، با غلظت ۱۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر، برای ایجاد غلظت ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر سرب در مخلوط نهایی لوله آزمایش، ۱۶۰ میکرولیتر از حلال‌های یوتکتیک ژرف ساخته شده با نسبت‌های مولی و ترکیبات متفاوت و ۴۰ میکرولیتر اتانول خالص به یک لوله آزمایش منتقل گردید، سپس مخلوط به مدت ۱۵ ثانیه ورتکس و به مدت ۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به طور مغناطیسی بهم زده شد. نهایتاً جداسازی فاز غنی شده از آنالیت که همان حلال یوتکتیک ژرف می باشد با سانتریفیوژ در دمای محیط انجام شد و فاز استخراجی را به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با حلال اتانول ۰/۲ حجمی - حجمی در آب تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق شد. سپس جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه گیری شد، با این تفاوت که به آن سرب (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه‌ای سرب در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۴) و در شکل (۳-۵) و (۳-۶) آورده شده است. همان طور که در جدول (۳-۴) مشاهده می‌شود بیشترین سیگنال تجزیه ای در نسبت مولی ۱:۳ در ترکیب حلال یوتکتیک ژرف شامل کولین کلراید- تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید بدست آمد. دلیل این امر به نظر می‌رسد این باشد که با توجه به بلندبودن ساختار هیدروکربنی حلال یوتکتیک ژرف در ترکیب کولین کلراید - تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید نسبت به دو ترکیب دیگر دانسیته بار در ترکیب این حلال کاهش می یابد و بر هم کنش حلال یوتکتیک ژرف از سمت OH^- یا Cl^- که جزء الکترون دهنده حلال DES می باشند با سرب (II)، افزایش می یابد. همچنین با افزایش نسبت مولی انتظار می‌رود راندمان استخراج نیز افزایش یابد. در نسبت‌های مولی بالاتر از ۱:۳ تغییر محسوسی در راندمان استخراج سرب (II)، مشاهده نشد. بنابراین نسبت مولی ۱:۳ به عنوان ترکیب بهینه حلال یوتکتیک ژرف شامل کولین کلراید - تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید در بررسی‌های بعدی در نظر گرفته شد.

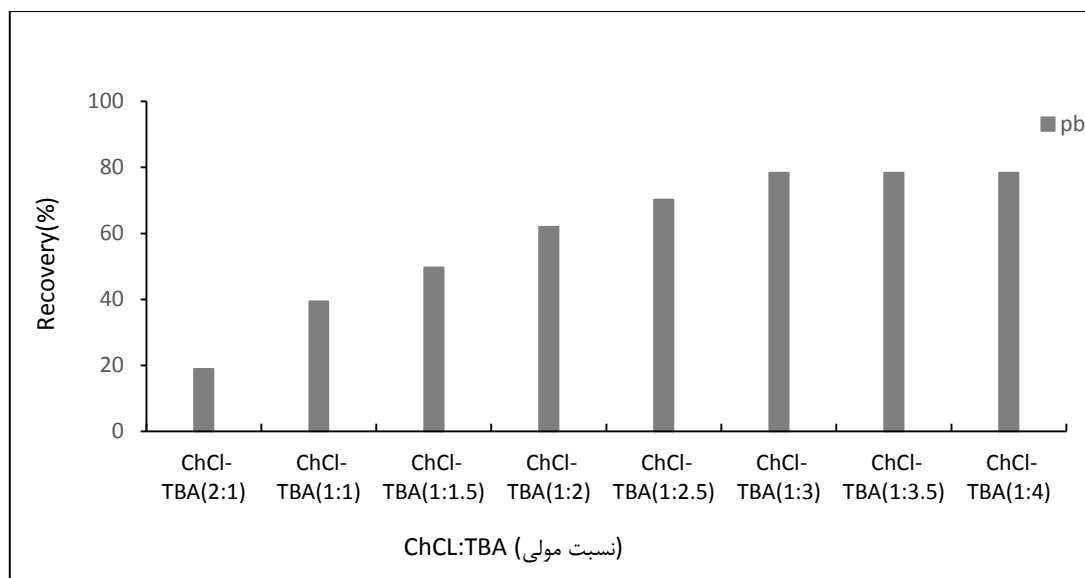
جدول (۳-۴): نتایج حاصل از بررسی نوع ترکیب حلال یوتکتیک ژرف بر میزان استخراج سرب

ترکیب DES	نسبت مولی	جذب سرب	راندمان استخراج (%)
ChCl-TBA	۲:۱	۰/۰۱۱	۱۸/۹
ChCl-TBA	۱:۱	۰/۰۲۱	۳۹/۴
ChCl-TBA	۱:۱/۵	۰/۰۲۶	۴۹/۶
ChCl-TBA	۱:۲	۰/۰۳۲	۶۲/۰
ChCl-TBA	۱:۲/۵	۰/۰۳۶	۷۰/۲
ChCl-TBA	۱:۳	۰/۰۴۰	۷۸/۴
ChCl-TBA	۱:۳/۵	۰/۰۴۰	۷۸/۴
ChCl-TBA	۱:۴	۰/۰۴۰	۷۸/۴
ChCl-TMA	۱:۱	۰/۰۱۵	۲۷/۰
ChCl-TMA	۱:۱/۵	۰/۰۱۹	۳۵/۳
ChCl-TMA	۱:۲	۰/۰۲۵	۴۷/۶
ChCl-TMA	۱:۲/۵	۰/۰۳۰	۵۷/۸
ChCl-TMA	۱:۳	۰/۰۳۴	۶۶/۰
ChCl-TBMA	۱:۱	۰/۰۱۸	۳۳/۲
ChCl-TBMA	۱:۱/۵	۰/۰۲۳	۴۳/۵
ChCl-TBMA	۱:۲	۰/۰۲۹	۵۵/۸
ChCl-TBMA	۱:۲/۵	۰/۰۳۳	۶۴/۰
ChCl-TBMA	۱:۳	۰/۰۳۶	۷۰/۲



شکل (۳-۵) : بررسی تاثیر نوع حلال یوتکتیک ژرف بر میزان استخراج نسبت مولی ۱:۳ کولین کلراید و نمک های چهارتایی آمونیوم

شرایط آزمایش: غلظت سرب ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ۰/۲۵، حجم محلول نمونه ۹/۸ میلی لیتر، حجم حلال استخراج (DES) ۱۶۰ میکرو لیتر، حجم اتانول ۴۰ میکرو لیتر، زمان استخراج ۵ دقیقه، زمان ورتکس ۱۵ ثانیه، دمای استخراج 50°C



شکل (۳-۶) : تاثیر نسبت مولی ChCl : TBA بر راندمان استخراج

شرایط آزمایش: غلظت سرب ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ۰/۲۵، حجم محلول نمونه ۹/۸ میلی لیتر، حجم حلال استخراج کننده (DES) ۱۶۰ میکرو لیتر، حجم اتانول ۴۰ میکرو لیتر، زمان استخراج ۵ دقیقه، زمان ورتکس ۱۵ ثانیه، دمای استخراج 50°C

۳-۲-۶-۲- بررسی حجم حلال یوتکتیک ژرف و اتانول بر میزان استخراج

پس از بررسی ترکیب حلال یوتکتیک ژرف، تاثیر حجم حلال یوتکتیک ژرف و اتانول بر راندمان استخراج عنصر سرب از نمونه های روغن به شیوه‌ی زیر مورد ارزیابی قرار گرفت.

۹/۶ میلی لیتر نمونه روغن، ۲۰۰ میکرولیتر نمونه استاندارد روغن حاوی سرب (II)، با غلظت ۱۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر، برای ایجاد غلظت ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر سرب در مخلوط نهایی لوله آزمایش، حجم هایی در ناحیه ۴۰-۱۶۰ میکرولیتر از حلال شامل کولین کلراید - تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید با نسبت مولی (۱:۳) که در مرحله قبل بهینه شد و حجم هایی در ناحیه ۴۰-۱۶۰ میکرولیتر اتانول خالص به یک لوله آزمایش منتقل گردید، سپس مخلوط به مدت ۱۵ ثانیه ورتکس و به مدت ۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به طور مغناطیسی بهم زده شد و نهایتاً جداسازی فاز غنی از آنالیت که همان حلال یوتکتیک ژرف می باشد با سانتریفیوژ انجام شد و فاز استخراجی را به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با اتانول ۰/۲ حجمی - حجمی در آب تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق شد. سپس جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه گیری شد، با این تفاوت که به آن سرب (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه ای سرب (II) در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۵) آمده است. همان طور که در جدول (۳-۵) مشاهده می شود بیشترین سیگنال تجزیه ای سرب زمانی مشاهده می شود که نسبت حجم حلال یوتکتیک ژرف و اتانول ۱:۱ است به نظر می رسد با افزایش حجم حلال یوتکتیک ژرف میزان استخراج بیشتر می گردد. همچنین اتانول با کاهش ویسکوزیته حلال، کمک می کند تا جداسازی حلال یوتکتیک ژرف از روغن با سانتریفیوژ سریع تر انجام شود و استخراج کامل تر شود. بنابراین در بررسی های بعدی نسبت حجمی ۱:۱ حلال یوتکتیک ژرف و اتانول به عنوان حجم بهینه در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۵): نتایج حاصل از بررسی حجم حلال یوتکتیک ژرف و اتانول بر میزان استخراج

حجم DES (μL)	حجم اتانول (μL)	جذب سرب	راندمان استخراج (%)
۴۰	۱۶۰	۰/۰۱۳	۲۳/۰
۶۰	۱۴۰	۰/۰۱۹	۳۵/۳
۷۰	۱۳۰	۰/۰۲۶	۴۹/۶
۸۰	۱۲۰	۰/۰۳۱	۵۹/۹
۹۰	۱۱۰	۰/۰۳۷	۷۲/۲
۱۰۰	۱۰۰	۰/۰۴۵	۸۸/۶
۱۲۰	۸۰	۰/۰۴۲	۸۲/۵
۱۶۰	۴۰	۰/۰۴	۷۸/۴

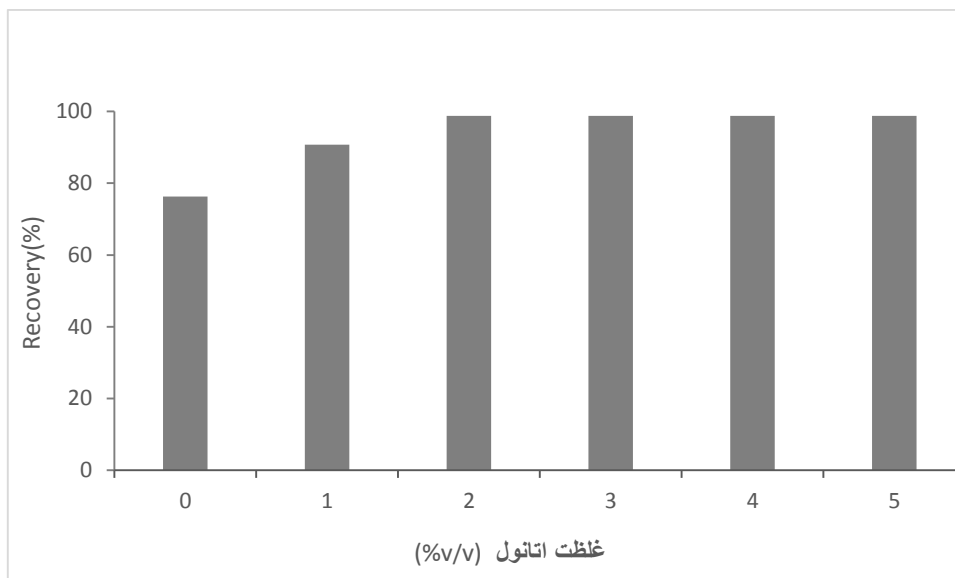
باتوجه به اینکه ممکن است مقداری از اتانول خالص در روغن حل شود پس از بررسی حجم حلال یوتکتیک ژرف و اتانول بر راندمان استخراج، غلظت اتانول بر راندمان استخراج به شیوه زیر مورد بررسی قرار گرفت.

۹/۶ میلی لیتر نمونه روغن، ۲۰۰ میکرولیتر نمونه استاندارد روغن حاوی سرب (II)، با غلظت ۱۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر، برای ایجاد غلظت ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر سرب در مخلوط نهایی لوله آزمایش، ۱۰۰ میکرولیتر از حلال DES تهیه شده و ۱۰۰ میکرولیتر اتانول در ناحیه غلظتی ۵ - ۰ درصد حجمی - حجمی در آب به لوله آزمایش منتقل گردید، سپس مخلوط به مدت ۱۵ ثانیه ورتکس و به مدت ۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به طور مغناطیسی بهم زده شد و نهایتاً جداسازی فاز غنی از آنالیت که همان حلال یوتکتیک ژرف می باشد با سانتریفیوژ در دمای محیط انجام شد و فاز استخراجی را به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با اتانول ۰/۲٪ حجمی - حجمی در آب تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق گردید. سپس جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه گیری شد، با این تفاوت که به آن سرب (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب سرب (II) در نظر گرفته شد. که نتایج آن در جدول

(۶-۳) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود بیشترین سیگنال تجزیه ای سرب زمانی مشاهده می شود که غلظت اتانول ۲٪ حجمی - حجمی در آب است در غلظت بالاتر تغییر محسوسی در راندمان استخراج سرب مشاهده نشد به همین دلیل اتانول ۲٪ حجمی - حجمی در آب به عنوان پارامتر بهینه انتخاب شد. که نتایج آن در شکل (۷-۳) نشان داده شده است. اتانول ۲٪ حجمی - حجمی در آب، با کاهش ویسکوزیته حلال سبز و روغن، باعث کاهش زمان جداسازی حلال یوتکتیک ژرف از نمونه روغن با سانتریفیوژ می شود و سبب کامل تر شدن استخراج سرب می شود. بنابراین نسبت ۱:۱ حلال یوتکتیک ژرف و اتانول ۲٪ حجمی - حجمی در آب به عنوان حجم بهینه حلال یوتکتیک ژرف و اتانول انتخاب شد زیرا با تنظیم نسبت حجم فازها امکان جداسازی بیشتر می شود.

جدول (۶-۳) : نتایج حاصل از بررسی غلظت اتانول بر میزان استخراج سرب

غلظت اتانول (۷/۷٪)	جذب سرب	راندمان (%)
۰	۰/۰۳۹	۷۶/۳
۱	۰/۰۴۶	۹۰/۷
۲	۰/۰۵۰	۹۸/۸
۳	۰/۰۵۰	۹۸/۸
۴	۰/۰۵۰	۹۸/۸
۵	۰/۰۵۰	۹۸/۸



شکل (۳-۷) : نمودار تاثیر غلظت اتانول بر میزان استخراج سرب

شرایط آزمایش : غلظت سرب ($0.25 \mu\text{g mL}^{-1}$) ، حجم نمونه روغن $9/8$ میلی لیتر، نسبت مولی TBA : ChCh (۱:۳) ، حجم حلال استخراج 100 میکرولیتر، حجم اتانول در آب $5-100$ % v/v ، زمان استخراج 5 دقیقه ، زمان ورتکس 15 ثانیه ، دمای استخراج 50°C

۳-۲-۶-۳- بررسی زمان استخراج

در این قسمت بعد از بررسی حجم حلال یوتکتیک ژرف و اتانول، اثر زمان استخراج در محدوده زمانی $10-2$ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. روش کار در این بررسی به صورت زیر بود:

$9/6$ میلی لیتر نمونه روغن، 200 میکرولیتر نمونه استاندارد روغن حاوی سرب (II)، با غلظت $12/5$ میکروگرم بر میلی لیتر، برای ایجاد غلظت 0.25 میکروگرم بر میلی لیتر سرب در مخلوط نهایی لوله آزمایش، 100 میکرولیتر از حلال DES، 100 میکرولیتر از اتانول 2 ٪ حجمی-حجمی در آب به لوله آزمایش منتقل گردید، سپس مخلوط به مدت 15 ثانیه ورتکس و در محدوده زمانی $10-2$ دقیقه در دمای 50 درجه سانتی گراد به طور مغناطیسی بهم زده شد و نهایتاً جداسازی فاز غنی شده از آنالیت که همان حلال یوتکتیک ژرف می باشد در دمای محیط با سانتریفیوژ انجام شد و فاز استخراجی را به ویال $1/5$ میلی لیتری منتقل و با حلال اتانول 2 ٪ حجمی-حجمی در آب تا حجم 400 میکرولیتر رقیق گردید.

سپس جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه گیری شد، با این تفاوت که به آن سرب (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه ای سرب در نظر گرفته شد. نتایج جدول (۷-۳) نشان می‌دهد بیشترین سیگنال تجزیه ای در زمان استخراج ۵ دقیقه بوده است و بالاتر از این زمان تغییر محسوسی در راندمان استخراج سرب مشاهده نشد. در صورتی که زمان استخراج به درستی انتخاب شود تعادل فاز آبی و آلی که یکی از شرایط کلیدی استخراج می‌باشد در این زمان برقرار می‌شود و باعث تکرار پذیری نتایج استخراج می‌شود [۱۷]. بنابراین زمان ۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه استخراج در بررسی های بعدی در نظر گرفته شد.

جدول (۷-۳) : نتایج حاصل از بررسی زمان استخراج بر میزان استخراج سرب

زمان (min)	جذب سرب	راندمان استخراج (%)
۲/۰	۰/۰۳۲	۶۱/۹
۴/۰	۰/۰۴۰	۷۸/۴
۵/۰	۰/۰۵۰	۹۸/۸
۶/۰	۰/۰۵۰	۹۸/۸
۸/۰	۰/۰۵۰	۹۸/۸
۱۰	۰/۰۵۰	۹۸/۸

۳-۲-۶-۴- بررسی تاثیر غلظت آنالیت در حجم ثابت بر راندامان استخراج سرب

عامل دیگری که تاثیر مستقیم بر فاکتور پیش تغلیظ و شاخص مصرف استخراج و به تبع آن بر بازیابی می‌گذارد مقدار نمونه پیش تغلیظ شده در استخراج است [۱۷]. برای این منظور غلظت های متفاوتی از محلول استاندارد روغن حاوی سرب (II)، با غلظت های ۱۲/۵ و ۷/۵، ۵/۰، ۲/۵ میکروگرم

بر میلی لیتر از رقیق سازی روغن استاندارد با روغن تهیه شد. سپس ۲۰۰ میکرولیتر از محلول های تهیه شده، برای ایجاد گستره غلظتی ۰/۲۵-۰/۰۵ میکروگرم بر میلی لیتر سرب (II) در مخلوط نهایی لوله آزمایش، به ۹/۶ میلی لیتر نمونه روغن، ۲۰۰ میکرولیتر مخلوط حلال یوتکتیک ژرف-اتانول ۲٪ حجمی - حجمی در آب افزوده شد، سپس مخلوط به مدت ۱۵ ثانیه ورتکس و به مدت ۵ دقیقه دردمای ۵۰ درجه سانتی گراد به طور مغناطیسی بهم زده شد و نهایتا جداسازی فاز غنی شده از آنالیت که همان حلال یوتکتیک ژرف می باشد با سانتریفیوژ در دمای محیط انجام شد و فاز استخراجی را به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با اتانول ۲٪ حجمی- حجمی در آب تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق گردید. جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه گیری شد، با این تفاوت که به آن سرب (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه ای سرب در نظر گرفته شد. همان طور که در جدول (۴-۸) مشاهده می شود بیشترین مقدار راندمان بدست آمده در غلظت ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر سرب است و مقدار آن بالای ۹۸ درصد می باشد بنابراین این غلظت به عنوان غلظت بهینه در بررسی های بعدی در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۸) : نتایج حاصل از تاثیر غلظت آنالیت در حجم ثابت بر میزان استخراج

غلظت سرب (میکروگرم بر میلی لیتر)	جذب سرب	راندمان استخراج سرب (%)
۰/۰۵	۰/۰۱	۸۴/۱
۰/۱۰	۰/۰۱۹	۸۸/۲
۰/۱۵	۰/۰۲۹	۹۳/۰
۰/۲۵	۰/۰۵	۹۸/۸

۳-۲-۶-۵- بررسی تاثیر دمای استخراج بر راندمان استخراج

تاثیر دمای استخراج بر میزان استخراج سرب در محدوده دمایی ۵۵-۲۵ درجه سانتی‌گراد، مورد بررسی قرار گرفت. روش کار در این بررسی به صورت زیر بود:

۹/۶ میلی لیتر نمونه روغن، ۲۰۰ میکرولیتر نمونه استاندارد روغن حاوی سرب (II)، با غلظت ۱۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر، برای ایجاد غلظت ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر سرب در مخلوط نهایی لوله آزمایش، ۱۰۰ میکرولیتر از حلال DES تهیه شده و ۱۰۰ میکرولیتر از اتانول ۲٪ حجمی - حجمی در آب به لوله آزمایش منتقل گردید، مخلوط به مدت ۱۵ ثانیه ورتکس و به مدت ۵ دقیقه در محدوده دمایی ۵۵-۲۵ درجه سانتی‌گراد به طور مغناطیسی بهم زده شد و نهایتاً جداسازی فاز غنی از آنالیت که همان حلال یوتکتیک ژرف می باشد با سانتریفیوژ در دمای محیط انجام شد و فاز استخراجی را به وپال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با اتانول ۲٪ حجمی - حجمی در آب تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق گردید. سپس جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه گیری شد، با این تفاوت که به آن سرب (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب سرب در نظر گرفته شد که نتایج آن در جدول (۳-۹) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود سیگنال تجزیه ای و راندمان استخراج سرب در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین مقدار است. فاکتور اصلی که بر راندمان استخراج تاثیر گذار است فرآیند انتقال جرم حلال یوتکتیک ژرف به فاز نمونه است با افزایش دما انتقال جرم حلال استخراج بهبود می یابد و در نتیجه استخراج افزایش می یابد [۴۸ و ۴۹]. بیشترین درصد راندمان بدست آمده در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و بالای ۹۸ درصد است و از آن دما به بالا راندمان تغییر محسوسی ندارد. بنابراین دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در این پژوهش انتخاب شد.

جدول (۳-۹) : نتایج حاصل از بررسی دمای استخراج بر میزان استخراج سرب

دمای (°C)	جذب سرب	راندمان استخراج سرب (%)
۲۵	۰/۰۳۱	۵۹/۹
۳۰	۰/۰۳۸	۷۴/۳
۳۵	۰/۰۴۳	۸۴/۵
۴۰	۰/۰۵۰	۹۸/۸
۴۵	۰/۰۵۰	۹۸/۸
۵۰	۰/۰۵۰	۹۸/۸

۳-۲-۶-۶- بررسی اثر نوع حلال رقیق کننده بر جذب

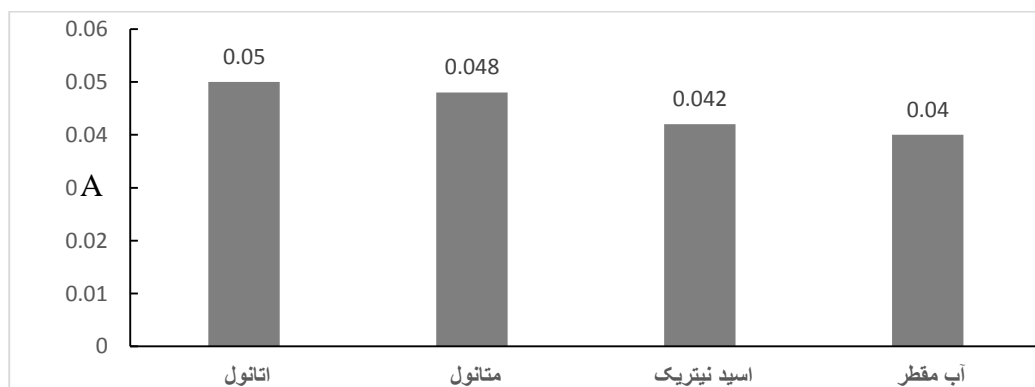
پس از بررسی دمای استخراج، نوع حلال رقیق کننده مورد بررسی قرار گرفت. برای انتخاب نوع حلال رقیق کننده به صورت زیر عمل شد:

۹/۶ میلی لیتر نمونه روغن، ۲۰۰ میکرولیتر نمونه استاندارد روغن حاوی سرب (II)، با غلظت ۱۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر، برای ایجاد غلظت ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر سرب در مخلوط نهایی لوله آزمایش، ۱۰۰ میکرولیتر از حلال DES تهیه شده، ۱۰۰ میکرولیتر از اتانول ۲٪ حجمی - حجمی در آب به لوله آزمایش منتقل گردید، مخلوط به مدت ۱۵ ثانیه ورتکس و به مدت ۵ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد به طور مغناطیسی بهم زده شد نهایتاً جداسازی فاز غنی شده از آنالیت که همان حلال یوتکتیک ژرف می باشد با سانتریفیوژ در دمای محیط انجام شد، فاز استخراجی را به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با هر یک از حلال های رقیق کننده آب مقطر، اتانول، متانول و اسید نیتریک تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق گردید. سپس جذب محلول نمونه با دستگاه جذب اتمی شعله ای اندازه گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه گیری شد، با این تفاوت که به آن سرب (II) افزوده نشد. اختلاف جذب محلول نمونه و شاهد به عنوان جذب سرب در نظر گرفته شد نتایج این بررسی در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۸) آورده شده است. نتایج نشان می دهد که سیگنال تجزیه ای سرب در حضور اتانول

به دلیل تبخیر شدن سریع اتانول، باعث افزایش فرآیند حلال زدایی و رسیدن نمونه به شعله می شود و اتمی شدن عنصر سرب در شعله افزایش یافت در نتیجه سیگنال و حسایت دستگاه جذب اتمی شعله ای افزایش می یابد. سیگنال شاهد در حضور اتانول و متانول که حلال های آلی هستند به دلیل تولید ذرات کربن و ایجاد پراکندگی بیشتر از اسید نیتریک و آب است. (جهت جلوگیری از پدیده پراکندگی و کاهش سیگنال) در دستگاه جذب اتمی از محلول های رقیق با غلظت ۲٪ حجمی- حجمی در آب استفاده شده است. بنابراین اتانول ۲٪ به دلیل افزایش حساسیت و سیگنال به عنوان حلال رقیق کننده در بررسی های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۱۰) : نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال رقیق کننده بر جذب

نوع رقیق کننده	جذب شاهد	جذب نمونه	جذب سرب
اتانول	۰/۰۰۵	۰/۰۵۵	۰/۰۵۰
متانول	۰/۰۰۴	۰/۰۵۲	۰/۰۴۸
اسید نیتریک	۰/۰۰۲	۰/۰۴۴	۰/۰۴۲
آب مقطر	۰/۰۰۱	۰/۰۴۱	۰/۰۴



شکل (۳-۸) : نمودار تاثیر نوع حلال رقیق کننده بر میزان جذب

شرایط آزمایش : غلظت سرب ($\mu\text{g mL}^{-1}$) ۰/۲۵، حجم نمونه ۹/۸ میلی لیتر، حجم حلال استخراج ۱۰۰ میکرولیتر، حجم اتانول ۷/۷٪، ۲، ۱۰۰ میکرولیتر، دمای استخراج 40°C ، زمان استخراج ۵/۰ دقیقه

۳-۲-۷- شرایط بهینه میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای DES

با توجه به بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف در نمونه آلی سرب (II)، شرایط بهینه زیر انتخاب و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت که در جدول (۳-۱۱) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۱) : شرایط بهینه روش DES - LPME در اندازه گیری سرب

نسبت مولی ChCl: TBA	۱:۳
حجم حلال یوتکتیک ژرف	۱۰۰/۰ میکرولیتر
حجم اتانول	۱۰۰/۰ میکرولیتر
غلظت اتانول	۲٪ حجمی - حجمی در آب
زمان استخراج	۵ دقیقه
غلظت نمونه آلی	۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر
دمای استخراج	۴۰°C

۳-۲-۸- رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ

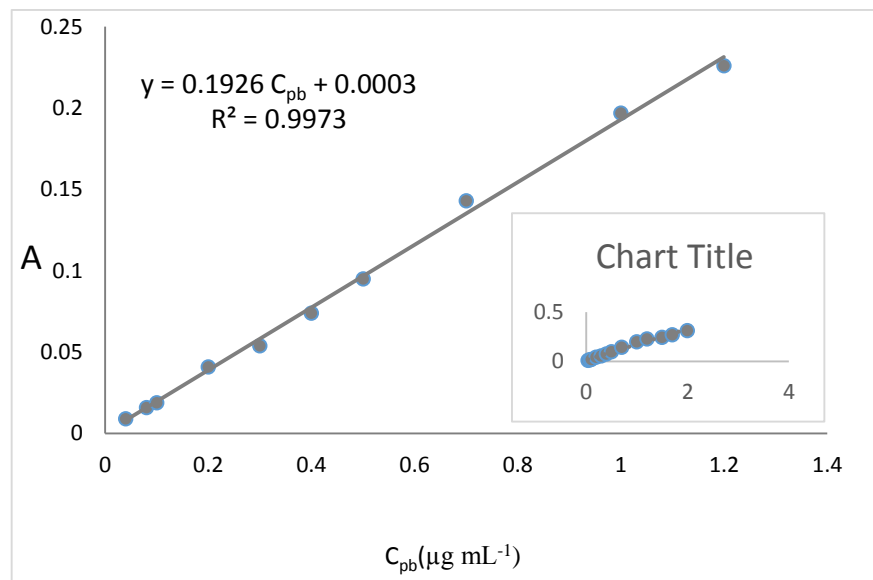
به منظور رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ، غلظت های متفاوتی از نمونه استاندارد روغن تهیه شد.

به این ترتیب که در یک لوله آزمایش مقدار ۹/۸ میلی لیتر نمونه روغن استاندارد و ۲۰۰ میکرولیتر مخلوط حلال یوتکتیک ژرف و اتانول ۲٪ حجمی- حجمی در آب با نسبت ۱:۱ برای ایجاد گستره غلظتی ۲/۰-۰/۰۴ میکروگرم بر میلی لیتر اضافه شد. محلول شاهد نیز همانند محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن سرب (II) اضافه نشد و تحت شرایط بهینه استخراج بر روی محلول ها انجام شد

سپس فاز استخراجی را به ویال ۱/۵ میلی لیتری منتقل و با اتانول ۲٪ حجمی - حجمی در آب تا حجم ۴۰۰ میکرولیتر رقیق شد و با استفاده از دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای سیگنال نمونه ها و شاهد بدست آمد و اختلاف جذب سیگنال نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه ای ثبت گردید. در مرحله بعد سیگنال تجزیه ای برحسب غلظت اولیه سرب در فاز آلی رسم شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۲) و شکل (۳-۹) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۲) داده های مربوط به رسم منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ

غلظت سرب (میکروگرم بر میلی لیتر)	جذب سرب در محیط آلی
۰/۰۴	۰/۰۰۹
۰/۰۸	۰/۰۱۶
۰/۱۰	۰/۰۱۹
۰/۲۰	۰/۰۴۱
۰/۳۰	۰/۰۵۴
۰/۴۰	۰/۰۷۴
۰/۵۰	۰/۰۹۵
۰/۷۰	۰/۱۴۳
۱/۰	۰/۱۹۷
۱/۲۰	۰/۲۲۶
۱/۵۰	۰/۲۴۱
۱/۷۰	۰/۲۶۹
۲/۰	۰/۳۱۲



شکل (۳-۹): نمودار کالیبراسیون پیش تغلیظ

همان طور که مشاهده می شود منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ دارای دامنه خطی در محدوده ۱/۲۰- ۰/۰۴ میکروگرم بر میلی لیتر با ضریب تعیین $R^2 = 0.9973$ می باشد. معادله بهترین خط برای مقادیر غلظت و سیگنال تجزیه ای مربوط به استخراج یون سرب به صورت زیر بدست آمد.

$$A = 0.1926 C_{pb} + 0.0003$$

می باشد که در آن C_{pb} غلظت سرب (II) در فاز آلی برحسب میکروگرم بر میلی لیتر و A ، سیگنال جذب اتمی سرب در طول موج ۲۸۳/۳ نانومتر می باشد.

۳-۲-۹- بررسی اثر یون های مزاحم

برای بررسی قابلیت کاربرد روش میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف در اندازه گیری سرب (II) در نمونه های حقیقی، اثر مزاحمت های احتمالی در پیش تغلیظ عنصر سرب با استفاده از این روش و اندازه گیری آن توسط دستگاه اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای مورد استفاده قرار گرفت. روش کار در این بررسی به صورت زیر بود:

1 Determination coefficient

ابتدا سیگنال محلول نمونه تحت شرایط بهینه و در غیاب یون های مزاحم اندازه گیری شد به این صورت که ۹/۶ میلی لیتر نمونه روغن، ۲۰۰ میکرولیتر نمونه استاندارد روغن حاوی سرب (II)، با غلظت ۱۲/۵ میکروگرم بر میلی لیتر، برای ایجاد غلظت ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی لیتر سرب در مخلوط نهایی لوله آزمایش، ۱۰۰ میکرولیتر از حلال یوتکتیک ژرف شامل کولین کلراید - تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید با نسبت مولی (۱:۳) و ۱۰۰ میکرولیتر از اتانول ۲٪ حجمی-حجمی در آب به لوله آزمایش منتقل شد، در مرحله بعد عمل استخراج بر روی این محلول ها تحت شرایط بهینه انجام گرفت. این عمل ۵ بار تکرار شد و از روی آن میانگین سیگنال ها و انحراف استاندارد آنها محاسبه شد. محدوده قابل قبول برای نوسان سیگنال، با توجه به رابطه $\bar{A} \pm 3S_A$ (که در این رابطه \bar{A} میانگین و S_A انحراف استاندارد سیگنال های اندازه گیری شده است) به دست آمد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت های احتمالی هر گونه، یون مورد نظر به میزان ۱۰۰۰ برابر وزنی - وزنی نسبت به سرب (II) به محلول اولیه اضافه شد و مخلوط به مدت ۲۰ ثانیه ورتکس شد. در مرحله بعد بر روی این محلول عمل استخراج صورت گرفت و سیگنال تجزیه ای مربوط به آن بدست آمد. اگر سیگنال تجزیه ای بدست آمده در حضور گونه مورد نظر در دامنه $\bar{A} \pm 3S_A$ قرار می گرفت به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود، مزاحم نیست. در غیر این صورت نسبت وزنی گونه مزاحم باید آنقدر کاهش داده می شد تا سیگنال تجزیه ای، در دامنه $\bar{A} \pm 3S_A$ قرار گیرد. بررسی اثر یون های مزاحم، اصولاً کاهش سیگنال تجزیه ای، ناشی از رقابت سایر یون ها در تشکیل کمپلکس یا رسوب با عامل کمپلکس دهنده ویا آنالیت است. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۳) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۳) : نتایج حاصل از بررسی اثر یون های مزاحم در اندازه گیری سرب

نسبت وزنی گونه به سرب	گونه مورد بررسی
۱۰۰۰	Na ⁺ , K ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SCN ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺
۸۰۰	Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺
۵۰۰	Cl ⁻ , Ca ²⁺ , Ba ²⁺ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Sn ²⁺ , Cu ²⁺ , Al ³⁺
۲۰۰	I ⁻ , Mg ²⁺ , Ag ⁺ , F ⁻ , CO ₃ ²⁻

نتایج بدست آمده نشان می دهد که مزاحمتی خاصی در طی انجام آزمایشات مشاهده نشده است و برهم کنش حلال یوتکتیک ژرف با آنالیت نسبتاً گزینش پذیر بوده است.

۳-۳-۳- ارقام شایستگی روش

۳-۳-۱- حد تشخیص

حد تشخیص یک روش، حداقل غلظت یا وزنی از آنالیت است که می تواند با سطح اطمینان مشخص آشکارسازی شود. برای محاسبه حد تشخیص از رابطه (۳-۱) استفاده شد:

$$LOD = \frac{KS_b}{m}$$

رابطه (۳-۱)

S_b = انحراف استاندارد مربوط به پاسخ شاهد^۱

m = شیب منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ

K = ضریب اطمینان

برطبق استدلال کیزر^۲، مقدار منطقی و قابل قبول برای این ضریب ثابت عدد $K=3/0$ است [۵۰].

1 Blank
2 Kaiser

با ۱۰/۰ بار اندازه گیری تکراری روی محلول شاهد (فاقد سرب) طبق شرایط بهینه و با قرار دادن مقادیر، در رابطه (۱-۳) مقدار حد تشخیص روش، برابر ۰/۰۱۵ میکروگرم بر میلی لیتر بدست آمد.

۳-۳-۲- دقت و صحت

دقت نشان دهنده میزان تکرار پذیری نتایج است و به صورت درصد انحراف نسبی^۱ بیان می شود که تابعی از غلظت نمونه می باشد. درصد انحراف استاندارد نسبی (%RSD) از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\% \text{ RSD} = \frac{S_c}{\bar{c}} \times 100 \quad (\text{رابطه ۲-۳})$$

$\% \text{ RSD} =$ درصد انحراف استاندارد نسبی غلظت

$S_c =$ انحراف استاندارد غلظت

$\bar{c} =$ میانگین غلظت

برای بررسی صحت و دقت روش، غلظت های متفاوتی از یون سرب در محدوده دامنه خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب و در شرایط بهینه، عمل استخراج بر روی آنها انجام گرفت. برای هر یک از غلظت های انتخاب شده، ۶ بار اندازه گیری تکراری انجام گرفت و با استفاده از سیگنال های تجزیه ای به دست آمده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون، مقدار سرب معادل با هر سیگنال تجزیه ای محاسبه شد. همان طور که در جدول (۳-۱۴) نشان داده شده است، مقادیر t و درصد انحراف استاندارد نسبی به ترتیب نشان دهنده صحت و دقت خوب روش می باشد. لازم به ذکر است. که در سطح اطمینان ۹۵٪ مقدار t بحرانی برای پنج درجه آزادی ۲/۵۷ است.

1 Relative standard deviation

جدول (۳-۱۴): نتایج حاصل از دقت و صحت روش

درصد بازیابی	مقدار t	% RSD (n = 6)	مقدار سرب اندازه گیری شده (میکرو گرم بر میلی لیتر)	سرب اضافه شده به روغن (میکرو گرم بر میلی لیتر)
۹۷/۵	۱/۶	۳/۸۵	۰/۰۷۸ ± ۰/۰۰۳*	۰/۰۸
۹۹/۶	۰/۸	۱/۲۰	۰/۴۹۸ ± ۰/۰۰۶	۰/۵۰
۱۰۰/۸	۱/۸	۱/۱۰	۱/۰۰۸ ± ۰/۰۱۱	۱/۰

* انحراف استاندارد ۶ اندازه گیری تکراری

۳-۳-۳- فاکتور پیش تغلیظ و درصد بازیابی

فاکتور پیش تغلیظ^۱ (PF)، به صورت نسبت شیب منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ بر شیب منحنی کالیبراسیون مستقیم تعریف می شود [۵۱]. در رابطه (۳-۳)، m_1 و m_2 که به ترتیب در قسمت (۳-۲-۸) و قسمت (۳-۲-۵) محاسبه شده است. مقدار فاکتور پیش تغلیظ ۲۴/۷ به دست آمد.

$$PF = \frac{m_1}{m_2} = \frac{0.1926}{0.0078} = 24.7 \quad \text{رابطه (۳-۳)}$$

برای بدست آوردن درصد بازیابی روش که به صورت درصد کل آنالیت در حلال یوتکتیک ژرف به مقدار آنالیت در نمونه اولیه تعریف می شود. به این صورت عمل شد که جذب محلول های سرب (II)، در غلظت های متفاوت با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله ای به طور مستقیم گرفته شد و نمودار کالیبراسیون آن رسم گردید (شکل ۳-۴). سپس غلظت های متفاوتی از سرب که در جدول زیر آمده است در محدوده دامنه خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب و عمل پیش تغلیظ بر روی آنها انجام شد و در نهایت با قراردادن سیگنال تجزیه ای نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۵) نشان داده شده است. لازم به ذکر است میانگین درصد بازیابی ۹۸/۸ به دست آمد.

1 Preconcentration Factor

جدول (۳-۱۵) : نتایج حاصل از درصد بازیابی روش

غلظت سرب (میکروگرم بر میلی لیتر)	میکروگرم اولیه	میکروگرم بازیافت شده	راندمان استخراج (%)
۰/۰۵	۰/۵	۰/۴۷	۹۴/۰
۰/۰۸	۰/۸	۰/۷۸	۹۷/۵
۰/۱۰	۱/۰	۰/۹۸	۹۸/۰
۰/۲۵	۲/۵	۲/۴۷	۹۸/۸
۰/۴۰	۴/۰	۴/۰۶	۱۰۱/۵
۰/۷۰	۷/۰	۷/۲۰	۱۰۲/۸

۳-۳-۴ - شاخص مصرف^۱

در یک روش پیش تغلیظ، شاخص مصرف به صورت نسبت حجم محلول پیش تغلیظ به فاکتور پیش تغلیظ تعریف می شود [۵۱]. هر چه این شاخص کمتر باشد، بازده روش بالاتر است. در روش حاضر، باتوجه به اینکه محلول پیش تغلیظ برابر ۹/۸ میلی لیتر و فاکتور پیش تغلیظ ۲۴/۷ می باشد. بنابراین شاخص مصرف ۰/۴ میلی لیتر بدست آمد.

جدول (۳-۱۶) : ارقام شایستگی مربوط به اندازه گیری سرب

پارامتر	مقدار تجزیه ای
معادله منحنی کالیبراسیون مستقیم	$A = 0.0078 C_{pb} + 0.018$
ضریب تعیین منحنی کالیبراسیون مستقیم (R^2)	0.9952
محدوده خطی منحنی کالیبراسیون مستقیم ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	1.0 - 30.0
معادله منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ	$A = 0.1926 C_{pb} + 0.0003$
ضریب تعیین نمودار کالیبراسیون پیش تغلیظ (R^2)	0.9973
محدوده خطی منحنی کالیبراسیون پیش تغلیظ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0.4 - 120
فاکتور پیش تغلیظ	24/7
شاخص مصرف (mL)	0.4
حد تشخیص ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0.15
انحراف استاندارد نسبی (%) برای غلظت ($\mu\text{g mL}^{-1}$) (n=6)	1/20%

۳-۴- اندازه گیری سرب در نمونه های حقیقی

به منظور بررسی توانایی روش پیشنهادی برای استفاده در نمونه های حقیقی این روش برای جداسازی، پیش تغلیظ و اندازه گیری سرب در نمونه های مختلف روغن خوراکی نظیر زیتون، کلزا و ذرت با اعمال شرایط بهینه به کار گرفته شد.

۳-۴-۱- اندازه گیری سرب در نمونه روغن های خوراکی

برای اندازه گیری سرب در نمونه روغن های خوراکی از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. بدین منظور مقادیر معینی از یون سرب به حجم ثابتی از نمونه های روغن اضافه شد. نمونه های سنتزی حاصل به روش پیشنهادی استخراج و اندازه گیری گردید. هر اندازه گیری ۳ بار تکرار شد. نتایج حاصل از این اندازه گیری ها در جدول (۳-۱۷) نشان داده شده است. مقادیر t و درصد بازیابی نشان دهنده ی صحت خوب روش برای تعیین مقدار سرب (II)، در نمونه روغن های خوراکی گیاهی می باشد. لازم به ذکر است که در سطح اطمینان ۹۵٪ مقدار t بحرانی برای دو درجه آزادی برابر ۴/۳ است.

جدول (۳-۱۷) : اندازه گیری سرب در نمونه روغن های خوراکی (n = ۳)

نمونه روغن	مقدار t	ریکاوری (%)	سرب اندازه گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)	سرب اضافه شده (میکروگرم بر میلی لیتر)
	-	-	< DL	-
زیتون	۰/۵۸	۹۸/۸	۰/۰۷۹ ± ۰/۰۰۳ *	۰/۰۸
	۰/۷۰	۹۹/۵	۰/۳۹۸ ± ۰/۰۰۵	۰/۴۰
	۰/۹۹	۹۹/۰	۰/۷۹۲ ± ۰/۰۱۴	۰/۸۰
	-	-	< DL	-
کلزا	۱/۷۰	۹۶/۲	۰/۰۷۷ ± ۰/۰۰۳	۰/۰۸
	۱/۱۰	۹۹/۰	۰/۳۹۶ ± ۰/۰۰۶	۰/۴۰
	۱/۲۰	۹۹/۱	۰/۷۹۳ ± ۰/۰۱	۰/۸۰
	-	-	< DL	-
ذرت	۱/۷۰	۱۰۳/۷	۰/۰۸۳ ± ۰/۰۰۳	۰/۰۸
	۰/۸۶	۹۹/۰	۰/۳۹۶ ± ۰/۰۰۸	۰/۴۰
	۱/۷۰	۹۹/۲	۰/۷۹۴ ± ۰/۰۰۶	۰/۸۰

*انحراف استاندارد سه اندازه گیری

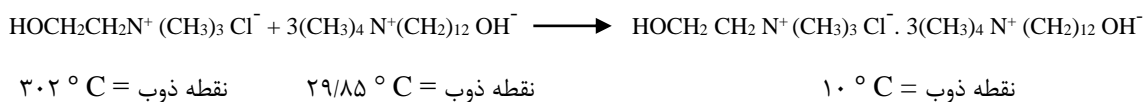
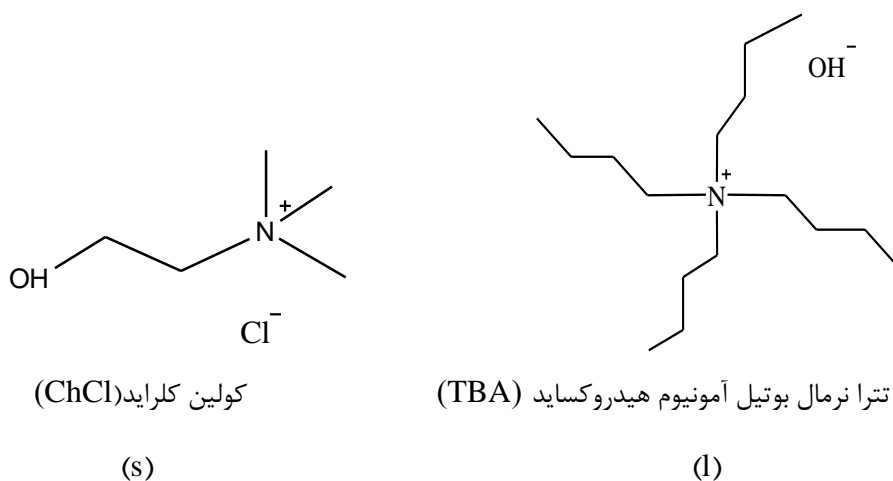
فصل چهارم

نتیجه گیری

۱-۴ - سیستم شیمیایی مورد استفاده

در این تحقیق، با استفاده از روش میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند برمبنای حلال یوتکتیک ژرف و دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله ای مقادیر کم سرب (II) در روغن های خوراکی اندازه گیری شد. در این روش حلال سبز بر پایه نوع یوتکتیک ژرف از مخلوط کردن کولین کلراید و تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید (TBA) تشکیل شد.

برای تهیه این حلال که بر پایه ی کولین کلراید (ChCl) می باشد طبق واکنش زیر از ترکیب کولین کلراید با تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید (TBA) با نسبت مولی ۱:۳ طبق مرجع [۴۶] تهیه شد. واکنش کلی تهیه حلال یوتکتیک ژرف در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.



نقطه ذوب = ۳۰.۲ °C

نقطه ذوب = ۲۹/۸۵ °C

نقطه ذوب = ۱۰ °C

کولین کلراید (s)

تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید (l)

(۱ مول)

(۳ مول)

شکل (۱-۴) : واکنش کلی تهیه حلال یوتکتیک ژرف

ابتدا پیوند هیدروژنی بین OH^- ترکیب تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید و OH^- نمک کولین کلراید تشکیل می‌شود با توجه به بلند بودن شاخه هیدروکربنی حلال DES سنتز شده دانسیته بار در ترکیب حلال کاهش می‌یابد و از طرفی با افزایش دمای استخراج انتقال جرم حلال DES به فاز آنالیت افزایش می‌یابد و برهم‌کنش از طرف جز الکترون دهنده حلال DES که آنیون می‌باشد با سرب (II) صورت پذیرفته بدین ترتیب سرب وارد حلال DES می‌گردد [۱۷].

۴-۲- ارقام شایستگی روش

بررسی‌ها نشان داد که در ناحیه غلظتی $1/20 - 0/04$ میکروگرم بر میلی لیتر سرب، بین غلظت سرب (II) و سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. معادلات مربوطه و نیز مقادیر ضریب تعیین درجدو (۳-۱۶) آمده است. مطابق جدول (۳-۱۴) مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای شش اندازه‌گیری تکراری در غلظت‌های $0/5$ ، $0/08$ و $1/0$ میکروگرم بر میلی لیتر به ترتیب $3/85\%$ ، $1/2\%$ و $1/1\%$ می‌باشد که نشان دهنده دقت خوب روش است. همچنین مقادیر درصد بازیابی برای غلظت‌های ذکر شده در این جدول به ترتیب برابر $97/5$ ، $99/6$ و $100/8$ می‌باشد که بیانگر صحت خوب روش است. مقدار حد تشخیص روش $0/015$ میکروگرم بر میلی لیتر و فاکتور پیش تغلیظ نیز تحت شرایط بهینه $24/7$ بدست آمد.

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۳-۱۳) بیشتر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در اندازه‌گیری سرب مزاحم نیستند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های مختلف روغن خوراکی در جدول (۳-۱۷) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که می‌توان روش پیشنهادی را با دقت و صحت خوبی برای اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های حقیقی به کار گرفت.

۴-۳- مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش های موجود

در جدول (۴-۱) فهرستی از برخی از روش های پیش تغلیظ برای اندازه گیری سرب در روغن های خوراکی آورده شده است که در آن ویژگی های تجزیه ای مختلف، نظیر حد تشخیص (LOD)، فاکتور پیش تغلیظ، دقت روش پیش تغلیظ و روش اندازه گیری برای مقایسه این روش ها به کارگرفته شد که روش پیشنهادی نسبت به روش های گزارش شده بهتر می باشد. مقایسه ارقام شایستگی گزارش شده برای روش ها در اندازه گیری سرب با روش پیشنهادی نشان می دهد که روش پیشنهاد شده در این پروژه ارقام شایستگی مطلوب تری نسبت به سایر روش ها دارد. لازم به ذکر است در این روش از حلال سبز از نوع یوتکتیک ژرف بر پایه کولین کلراید و تترا نرمال بوتیل آمونیوم هیدروکساید استفاده شد که نسبت به حلال DES استفاده شده در مرجع [۱۷] که شامل کولین کلراید و اوره است، سبتر می باشد و همچنین امکان تولید محصول جانبی هنگام سنتز حلال کمتر است چون در این تحقیق از کولین کلراید و مشتقاتش استفاده شده است.

جدول (۴-۱): مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش های گزارش شده

مرجع	RSD%	فاکتور پیش تغلیظ	حد تشخیص (میکروگرم بر میلی لیتر)	روش اندازه گیری	روش پیش تغلیظ
[۱۴]	۸-۱۰	-	۰/۰۲	ETAAS	Sample dilution
[۱۵]	۵-۱۷	-	۰/۰۳	FAAS	LLE
[۱۶]	< ۱۰	-	-	GFAAS	Microwave digestion
[۱۷]	< ۵	۱۹۸	۰/۰۰۰۸	ETAAS	DES- LPME
این کار	< ۵	۲۴/۷	۰/۰۱۵	FAAS	DES- LPME

۴-۴- نتیجه گیری

- ❖ اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای از روش های اندازه گیری با حساسیت بالاست که به دلیل عواملی نظیر هزینه پایین، در دسترس بودن، سادگی، صحت و دقت بالا، تکرارپذیری و همچنین به دلیل عملکرد سریع در آنالیز یک عنصر در نمونه و مصرف کم نمونه جهت آنالیز مقادیر کم مورد توجه قرار می گیرد.
- ❖ امکان استفاده از روش میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف برای جداسازی و پیش تغلیظ یون های سرب و اندازه گیری به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای برای اولین بار در کار تحقیقاتی حاضر مورد بررسی قرار گرفته است.
- ❖ استفاده کم از حلال سبز از نوع یوتکتیک ژرف با استفاده از روش میکرواستخراج فاز مایع بدون لیگاند بر مبنای حلال یوتکتیک ژرف از مزایای این روش می باشد.
- ❖ استفاده از این روش هزینه کمی دارد.
- ❖ فرایند تولید حلال یوتکتیک ژرف به سادگی مخلوطی از دو ترکیب است. در برخی موارد، مقداری گرمادهی و یا حل کردن ترکیبات در آب لازم است، به این معنی که آب باید توسط تبخیر و تراکم بازیافت شود. این بیانگر این حقیقت است که هیچ محصول جانبی نامطلوبی تولید تشکیل نمی شود. از آنجا که حلال یوتکتیک ژرف در واقع مخلوطی از دو ترکیب است، بازده استخراج ممکن است ۱۰۰٪ در نظر گرفته شود.
- ❖ در این روش در طول انجام آزمایشات مزاحمت خاصی مشاهده نشد.

۴-۵- آینده نگری

برای سنتز حلال های جدید یوتکتیک ژرف از مشتقات کولین با سایر دهندگان پیوند هیدروژنی نظیر اسیدهای آلی، الکلها، آمیدها و آمین ها استفاده شود.

از حلال یوتکتیک ژرف و لیگاند های گزینش پذیر برای میکرواستخراج و اندازه گیری فلزات سنگین نظیر کبالت، سرب و ... در نمونه های آبی استفاده شود.

منابع

منابع

- [۱]. اسدی، ز، (۱۳۹۶) پایان نامه ارشد: "ساخت و مشخصه یابی یک حسگر نوری برای اندازه گیری سرب (II) بر اساس تشکیل کمپلکس با ۲- (۵- برم - ۲- پیریدیل آزو) -۵- (دی اتیل آمینو) فنول" ، دانشکده شیمی ، دانشگاه صنعتی شاهرود ص ۵-۲.
- [2]. Smith, G. R. (2002). "Lead recycling in the United States in 1998". **US Department of the Interior, US Geological Survey.**
- [3].Yousefi AR, pourmoghadas H, Zarei A, VahidDastjerdi M, .(2006). "The concentration of some heavy metals in water, soil and plants irrigated with water extracted from Bama Mining".9th **National congress of environmental health, Isfahan.**
- [4].World Health Organization, & UNAIDS. (2006). "Air quality guidelines: global update 2005" **World Health Organization.**
- [5].Dadfarnia, S., Salmanzadeh, A. M., & Shabani, A. M. H. (2008). "A novel separation/preconcentration system based on solidification of floating organic drop microextraction for determination of lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry". **Analytica Chimica Acta, 623(2), 163-167.**
- [6].CODEX, S. (2005). STAN 210-1999. "Codex standard for named vegetable oil". **Codex Alimentarius. Amendment, 2011, 2013.**
- [7].Yun, J. H., Cho, S. D., Kim, S. Y., Lee, E. J., Park, H. K., Kim, M. C., & Kim, G. H. (2008). "Study on Suggestions for the Nutritional and Hygienic Standards and Guidelines for Quality Certification in Childrens Preferable Food". **Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 37(5), 589-597.**
- [8].López-García, I., Vicente-Martínez, Y., & Hernández-Córdoba, M. (2014). "Determination of cadmium and lead in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry after reverse dispersive liquid-liquid microextraction". **Talanta, 124, 106-110.**
- [9].Finley, J. W., & Davis, C. D. (1999). "Manganese deficiency and toxicity: are high or low dietary amounts of manganese cause for concern"?. **Biofactors, 10(1), 15-24.**
- [10].Amini, M., Abbaspour, K. C., Khademi, H., Fathianpour, N., Afyuni, M., & Schulin, R. (2005). "Neural network models to predict cation exchange capacity in arid regions of Iran". **European Journal of Soil Science, 56(4), 551-559.**

- [11]. Pezzarossa, B., Malorgio, F., Lubrano, L., Tognoni, F., & Petruzzelli, G. (1990). "Phosphatic fertilizers as a source of heavy metals in protected cultivation". **Communications in soil science and plant analysis**, 21(9-10), 737-751.
- [12]. Karimian, N. (1998). "Consequences of overuse of Phosphate fertilizers. Soil and water research institute". **Journal of soil and water**, 12, 4.
- [13]. Atafar, Z., Mesdaghinia, A., Nouri, J., Homae, M., Yunesian, M., Ahmadimoghaddam, M., & Mahvi, A. H. (2010). "Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration". **Environmental monitoring and assessment**, 160(1-4), 83.
- [14]. Karadjova, I., Zachariadis, G., Boskou, G., & Stratis, J. (1998). "Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil". **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 13(3), 201-204.
- [15]. Kowalewska, Z., Izgi, B., Saracoglu, S., & Gucer, S. (2005). "Application of liquid-liquid extraction and adsorption on activated carbon to the determination of different forms of metals present in edible oils". **Chemia analityczna**, 50(6), 1007.
- [16]. Mendil, D., Uluözlü, Ö. D., Tüzen, M., & Soylak, M. (2009). "Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry". **Journal of Hazardous Materials**, 165(1-3), 724-728.
- [17]. Karimi, M., Dadfarnia, S., Shabani, A. M. H., Tamaddon, F., & Azadi, D. (2015). "Deep eutectic liquid organic salt as a new solvent for liquid-phase microextraction and its application in ligandless extraction and preconcentration of lead and cadmium in edible oils". **Talanta**, 144, 648-654.
- [18]. Qiu, W., & Zheng, Y. (2009). "Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash". **Chemical Engineering Journal**, 145(3), 483-488.
- [19]. Nasser, M. T. N., Hemmatkhan, P. M. R., Milani Hosseini, Assadi Y. (2008). "Combination of dispersive liquid-liquid microextraction with flame atomic absorption spectrometry using microsample introduction for determination of lead in water samples". **Analytical chimica acta**, 610, pp, 135-141.
- [۲۰]. وطن خواهان ، ا ، (۱۳۸۸) پایان نامه ارشد : " اندازه گیری مقادیر کم مس با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای بعد از میکرواستخراج با حلال " ، دانشکده شیمی ، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [21]. Nerin, C. (2007). "Focus on sample handling" **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 388, pp1001-1002.

- [22]. Environmental Protection Agency, U. S. (1986). "Test methods for evaluating solid waste: Physical/chemical methods". **EPA publication SW-846**,.
- [23]. Hian.Y.He,K.L.(1997). "Combination of solid phase extraction and field netic amplifiedz_concentration for trace analysis of organonitrogen pesticide by micellar electrokinetic". **chromatography Electrophoresis**,18,pp2036-2041.
- [24]. Psillakis .E,N.K.Trend ,(2002) **Analytical Chemistry** , 21,pp53-63.
- [25]. Ma, M. Kang, S . Zhao, Q. Chen, Bo. Yao. S. (2006). "Liquid – phase microextraction Combined with high- performance liquid chromatography for the determination of local anaesthetics in human urine". **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, 40,pp128135.
- [26]. Hyötyläinen, T. (2009). "Critical evaluation of sample pretreatment techniques". **Analytical and bioanalytical chemistry**, 394(3), 743-758.
- [27]. Rogers, R. D., & Seddon, K. R. (2003). "Ionic liquids--solvents of the future"?. **Science**, 302(5646), 792-793.
- [28]. Jensen, M. P., Dzielawa, J. A., Rickert, P., & Dietz, M. L. (2002) "EXAFS investigations of the mechanism of facilitated ion transfer into a room-temperature ionic liquid". **Journal of the American Chemical Society**, 124(36), 10664-10665.
- [29]. Handy, S. T. (2005). "Room temperature ionic liquids: different classes and physical properties". **Current Organic Chemistry**, 9(10), 959-988.
- [30]. Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U., & Hortaçsu, Ö. (2007). "A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications". **The Journal of Supercritical Fluids**, 43(1), 150-180.
- [31]. Choi, Y. H., van Spronsen, J., Dai, Y., Verberne, M., Hollmann, F., Arends, I. W.. & Verpoorte, R. (2011). "Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology"?. **Plant physiology**, 156(4), 1701-1705.
- [32]. Dai, Y., van Spronsen, J., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., & Choi, Y. H. (2013). "Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology". **Analytica chimica acta**,766, 61-68.
- [33]. Tang, B., & Row, K. H. (2013). "Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences". **Monatshefte für Chemical Monthly**, 144(10), 1427-1454.
- [34]. Zhang, Q., Vigier, K. D. O., Royer, S., & Jerome, F. (2012). "Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications". **Chemical Society Reviews**, 41(21), 7108-7146.

- [35]. Francisco, M., van den Bruinhorst, A., & Kroon, M. C. (2013). "Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents". **Angewandte Chemie international edition**, 52(11), 3074-3085.
- [36]. Gu, T., Zhang, M., Tan, T., Chen, J., Li, Z., Zhang, Q., & Qiu, H. (2014). "Deep eutectic solvents as novel extraction media for phenolic compounds from model oil" . **Chemical Communications**, 50(79), 11749-11752.
- [37]. Gu, T., Zhang, M., Chen, J., & Qiu, H. (2015). "A novel green approach for the chemical modification of silica particles based on deep eutectic solvents" . **Chemical Communications**, 51(48), 9825-9828.
- [38]. Rokade, S. M., & Bhate, P. M. (2015). "One-pot synthesis of per-O-acetylated hemiacetals from free sugars in a deep eutectic solvent". **Carbohydrate research**, 416, 21-23.
- [39]. Abbott, A. P., Ballantyne, A., Harris, R. C., Juma, J. A., Ryder, K. S., & Forrest, G. (2015). "A comparative study of nickel electrodeposition using deep eutectic solvents and aqueous solutions". **Electrochimica Acta**, 176, 718-726.
- [40]. Tan, T., Zhang, M., Wan, Y., & Qiu, H. (2016). "Utilization of deep eutectic solvents as novel mobile phase additives for improving the separation of bioactive quaternary alkaloids". **Talanta**, 149, 85-90.
- [41]. Zhao, H., Xia, S., & Ma, P. (2005). "Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions". **Journal of chemical technology and biotechnology**, 80(10), 1089-1096.
- [42]. Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L., & Duarte, A. R. C. (2014). "Natural deep eutectic solvents—solvents for the 21st century". **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2(5), 1063-1071.

[۴۳]. نوروز اصل ، ر ، (۱۳۷۲) "مطالعه فلزات سنگین در تالاب انزلی به روش اسپکتروسکوپی جذب

اتمی و کروماتوگرافی" دانشگاه تربیت مدرس ، دانشکده علوم پایه ، پایان نامه کارشناسی ارشد

[۴۴]. داگلاس ای. اسکوگ ، جیمز جی لری ، (۱۳۸۰) ، "اصول تجزیه دستگامی" ، جلد اول ،

ترجمه ژیلآ آزاد، کارگشا ، چاپ اول ، نشر دانشگاهی تهران ، ص ۱۷۰-۱۵۸

[۴۵]. رابینسون ، ج ، د. ، (۱۳۷۱) "اسپکتروسکوپی جذب اتمی" ، پوررضا ، ن ، چاپ اول ، دانشگاه

شهید چمران اهواز، ص ۱۰-۹

- [46]. Dai, Y., van Spronsen, J., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., & Choi, Y. H. (2013). “Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology”. **Analytica chimica acta**, **766**, 61-68.
- [47]. Carriazo, D., Serrano, M. C., Gutiérrez, M. C., Ferrer, M. L., & del Monte, F. (2012). “Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials”. **Chemical Society Reviews**, **41(14)**, 4996-5014.
- [48]. Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). “Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids”. **Journal of the American Chemical Society**, **126(29)**, 9142-9147.
- [49]. Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). “Deep eutectic solvents (DESs) and their applications”. **Chemical reviews**, **114(21)**, 11060-11082.
- [50]. Skoog D.A Holler., F.j Nieman.T.A. (1983) “Principles of Instrumental analysis” **,5th edition, Saunders college pup, pp13.**
- [51]. Pyrznska , K. Kilian. K. (2007) “On - line Sorpttio – based system for determination of cadmium with atomic Spectrometry detectors” **Water research**, **41**, pp2839-2851.

Abstract

In this work, a simple, sensitive, and efficient ligandless liquid-phase microextraction method based on a deep eutectic solvent for preconcentration of trace amounts of lead in edible oils is proposed. Flame atomic absorption spectrometry (FAAS) is used for the final analysis of lead. The green solvent of a deep eutectic type is formed by mixing choline chloride and tetra-n-butyl ammonium hydroxide (TBA). A 1:1 mixture of a deep eutectic solvent and 2% ethanol (200 μL) is added to an oil sample. The mixture is vortexed and transferred to a water bath and stirred for 5 minutes. After completion of the extraction, the phases are separated by centrifugation, and the enriched analytes in the deep eutectic solvent phase are determined by FAAS. In order to obtain the maximum extraction efficiency, the effects of some parameters such as the molar ratio of choline chloride/TBA (composition of the solvent), volume of ethanol as the diluent solvent, amount of sample, extraction time, and extraction temperature are investigated. Under the optimized conditions, a linear range of 0.041.20 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, a limit of detection of 0.015 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, and a preconcentration factor of 24.7 were obtained. Also the relative standard deviations for six replicate determinations of lead were obtained to be 3.85%, 1.20%, and 1.10% in 0.08, 0.5, and 1.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectively. The developed method was also successfully applied for the determination of lead in different edible oils.

Keyword: Deep eutectic solvent; Ligandless; Flame atomic absorption spectrometry; Edible oils; Lead.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Analytical Chemistry

Application of ligandless liquid phase microextraction based on deep- eutectic solvent for determination of trace amounts of lead in edible oils by flame atomic absorption spectrometry

Mojtaba Jafari

Supervisor :

Dr. Nasser Goudarzi

Adviser :

Dr. Mansour Arab Chamjangali

August 2018