

کاربرد حلال‌های با آب‌دوستی قابل‌تغییر برای اندازه‌گیری هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای با روش میکرواستخراج مایع-مایع همگن جفت‌شده با سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی

مژگان صالحی^۱، حمید احمر^{۲*} و کبراسادات هاشمی‌نسب^۳

۱- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زابل، زابل، ایران

۲- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زابل، زابل، ایران

۳- استادیار موسسه تحقیقات خاک و آب، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران

دریافت: بهمن ۱۳۹۷، بازنگری: شهریور ۱۳۹۸، پذیرش: آبان ۱۳۹۸

چکیده: به‌تازگی، گروه جدیدی از ترکیبات، یعنی حلال‌های با آب‌دوستی قابل‌تغییر، در زمینه میکرواستخراج معرفی شده‌اند. در این مطالعه، یک روش میکرو استخراج مایع-مایع همگن برپایه حلال‌های با آب‌دوستی قابل‌تغییر و تشخیص با دستگاه سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی برای پیش‌تغلیظ و تعیین مقدار هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) در نمونه‌های آب معرفی شده است. روش استخراجی شامل دو مرحله است. در مرحله نخست، حلال (N-N-دی‌پروپیل‌آمین) غیرقابل امتزاج در آب با هیدروکلریک اسید به‌عنوان واکنشگر در فاز آبی حل می‌شود. پس از آن، جداسازی فازهای آلی و آبی با افزودن سدیم هیدروکسید انجام می‌شود. تأثیر عامل‌های تجربی بر استخراج مانند دما، زمان، حجم فاز پذیرنده، pH فاز دهنده و قدرت یونی محلول مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط مطلوب، ارتباط خطی خوب در گستره ۲ تا $1000 \mu\text{g l}^{-1}$ برای آنتراسن و پایرن و ۴ تا $1000 \mu\text{g l}^{-1}$ برای نفتالن و حد تشخیص برابر با $0.6 \mu\text{g l}^{-1}$ برای آنتراسن و پایرن و برابر با $1.21 \mu\text{g l}^{-1}$ برای نفتالن به‌دست آمد. تکرارپذیری روش به‌صورت انحراف استاندارد نسبی (RSD) در گستره ۳.۸ تا ۴.۶٪ تعیین شد. درنهایت، کاربرد روش پیشنهادی در آزمون ترکیبات هدف در نمونه‌های آبی متفاوت بررسی شد که نتایج رضایت‌بخش بود.

واژه‌های کلیدی: میکرواستخراج مایع-مایع همگن، حلال با آب‌دوستی قابل‌تغییر، N-N-دی‌پروپیل‌آمین، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای

مقدمه

شده‌اند [۱ و ۲]. سمی بودن این ترکیبات در نتیجه تبدیل آن‌ها، تحت فرایندهای شیمیایی و یا بیوشیمیایی به فرآورده‌های واکنش‌پذیرتر است. به‌طور ویژه، ورود اکسیژن به تولید گونه‌های

هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) آلوده‌کننده‌های پایداری هستند که در گروه مواد جهش‌زا و سرطان‌زا طبقه‌بندی

1. Polycyclic aromatic hydrocarbons

نمونه مانند استخراج فاز جامد [۱۲ و ۱۳]، استخراج جذبی میله چرخان [۱۴]، میکرواستخراج فاز جامد [۱۵]، میکرواستخراج فاز مایع [۱۶]، استخراج حلال [۱۷] و میکرواستخراج مایع-مایع پخشی [۱۸ تا ۲۰] برای استخراج PAHs از نمونه‌های حقیقی گزارش شده‌اند. در این روش‌ها به‌طور کلی زمان تجزیه و هزینه بالاست و حلال‌های سمی و مضر برای محیط‌زیست به‌کارگرفته می‌شود. همچنین، نیاز به مراحل پیچیده دارند. در سال‌های اخیر، برای رفع این مشکل‌ها، میکرواستخراج مایع-مایع همگن قابلیت زیادی را از خود نشان داده است.

میکرواستخراج مایع-مایع همگن^۲ مدلی از میکرواستخراج مایع-مایع است که در آن از یک حلال آلی با قطبیت قابل‌تغییر استفاده می‌شود. ساختار شیمیایی و ویژگی‌های این حلال‌ها به گونه‌ای است که با اعمال شرایط ویژه مانند تغییر pH، تغییر دما و یا افزودن یک واکنشگر ثانویه، قطبیت و بنابراین، امتزاج‌پذیری آن‌ها با آب دستخوش تغییر می‌شود [۲۱ و ۲۲]. میکرواستخراج مایع-مایع همگن به‌دلیل ویژگی جالبی که دارد، همواره مورد توجه شیمی‌دان‌های تجزیه واقع شده است. سطح تماس بی‌نهایت بزرگ بین حلال آلی و فاز آبی، تعادل سریع و برگشت‌پذیر، زمان آزمون کوتاه و استفاده کمتر از حلال‌های آلی از مزایای این روش‌ها هستند [۲۳]. به علت همین مزایا، پژوهش‌های جدیدی برای توسعه روش‌های میکرواستخراج مایع-مایع همگن و میکرواستخراج برپایه حلال‌های امتزاج‌پذیر برای اندازه‌گیری PAHs انجام شده است [۲۴ تا ۲۷].

به‌تازگی، نوع جدیدی از روش‌های میکرواستخراج مایع-مایع همگن بر پایه حلال‌های با آب‌دوستی قابل‌تغییر (SHSS)^۳ معرفی شده که توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. برای نخستین بار، استفاده از SHSS در روش‌های جداسازی توسط جسوپ و همکاری‌شان به‌منظور استخراج ترکیبات آلی با قطبیت پایین طراحی شد. SHSS بازهای آلی هستند که می‌توانند به‌طور برگشت‌پذیر بین حالت‌های آب‌دوست و آب‌گریز به‌ترتیب در حضور و غیاب کربن دی‌اکسید تغییر شکل دهند. در واقع، نمک‌های کربناتی و

واکنش‌پذیری از قبیل یون‌های کربونیم منجر می‌شود. تماس با این ترکیبات ممکن است از طریق پوست، استنشاق غبار، خاک یا هوا و خوردن غذاهای آلوده به‌این مواد ایجاد شود. سمی بودن و اثر این مواد بر انسان به غلظت، سمی بودن نسبی و مسیر تماس با این مواد بستگی دارد [۳ و ۴]. اثرات مزمن این مواد از اثرات حاد این مواد مهم‌تر هستند که این موضوع به‌دلیل توانایی انباشتگی آن‌ها در ساختارهای زیستی است. حد آلودگی این مواد توسط آژانس حفاظت از محیط‌زیست ایالت متحده آمریکا در گستره ۱۰۰ تا ۳۰۰ میکروگرم بر لیتر تعیین شده است [۱]. بیشتر آب‌های سطحی حاوی PAHs در سطوح بالاتر از ۰٫۰۵ میکروگرم بر لیتر هستند، اما در رودخانه‌های بسیار آلوده، ممکن است غلظت PAHs به حدود ۶ میکروگرم بر لیتر نیز برسد [۱ و ۵]. ورود و آزادشدن این مواد به محیط‌زیست به‌طور عمده به سوخت ناقص مواد آلی از قبیل روغن، بنزین، زغال‌سنگ و چوب مربوط شده و به‌دلیل پایداری بالا، در سراسر دنیا یافت می‌شوند. بنابراین، توسعه یک روش حساس و گزینش‌پذیر برای تعیین PAHs از نمونه‌های حقیقی از اهمیت ویژه‌ای در پژوهش‌های زیست‌محیطی، سلامت و پژوهش‌های پزشکی برخوردار است.

روش‌های زیادی برای اندازه‌گیری PAHs در نمونه‌های متفاوت گزارش شده‌اند که از میان آن‌ها می‌توان به طیف‌سنج جرمی [۶ تا ۸]، سوانگاری^۱ گازی [۹ و ۱۰] و سوانگاری گازی-طیف‌سنج جرمی [۱۱]، اشاره کرد. با وجود این، توجه به این نکته ضروری است که سطح PAHs در نمونه‌های حقیقی، در گستره‌ی میکرو یا نانوگرم بر لیتر قرار دارد که این غلظت در نمونه‌های متفاوت بستگی به عواملی از قبیل حلالیت در آب، مقدار تبخیر و ورود این مواد به هوا دارد. این گستره غلظتی زیر حد تشخیص بسیاری از دستگاه‌های تجزیه‌ای قرار دارد. افزون‌براین، تجزیه مستقیم نمونه‌های حقیقی به‌منظور تعیین مقدار این مواد به‌دلیل حضور مزاحمت‌های همراه با آنالیت موردنظر امکان‌پذیر نیست. با نظر گرفتن این نکات، آماده‌سازی و پیش‌تغلیظ نمونه ضروری به‌نظر می‌رسد. به‌تازگی، روش‌های گوناگونی برای آماده‌سازی

1. Chromatography 2. Homogeneous liquid-liquid microextraction 3. Switchable hydrophilicity solvents

پایان، روش بهینه‌شده برای اندازه‌گیری PAHs در نمونه‌های آب حقیقی به کار گرفته شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

ترکیبات شیمیایی شامل آنتراسن، نفتالن، پیرن، متانول، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید و دی‌پروپیل آمین (DPA) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. محلول هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم برلیتر در متانول تهیه و به‌عنوان محلول مادر استفاده شد. محلول‌های موردنیاز برای آزمایش از برداشتن حجم مشخصی از محلول مادر و رقیق‌سازی آن با متانول تهیه شدند. آب مقطر به‌عنوان نمونه در مراحل متفاوت به کار گرفته شد. همچنین، نمونه‌های حقیقی شامل آب آشامیدنی بسته‌بندی و آب قابل شرب شهری بودند.

وسایل و تجهیزات

برای آزمون نمونه‌ها و تعیین عامل‌های تجزیه‌ای و بهینه‌سازی شرایط استخراج از دستگاه سوانگاری گازی مدل VARIAN CP-3800 ساخت آمریکا مجهز به دریچه تزریق از نوع split/splitless و ستون کاپیلاری CP-VF-5ms (۰.۲۵ mm × ۳۰ m) از جنس سیلیکا با ضخامت فاز ساکن ۰.۲۵ μm و آشکارساز طیف‌سنج جرمی Ion trap (MS) مدل SATURN 2000 با آشکارساز تکثیرکننده الکترونی استفاده و انرژی یونش برخورد الکترون ۷۰ eV در نظر گرفته شد. از گاز هلیوم با خلوص ۹۹.۹۹۹٪ به‌عنوان گاز حامل (۱ میلی‌لیتر بر دقیقه) در جداسازی‌ها استفاده شد. همچنین، تجزیه و تحلیل سوانگاشت‌ها و طیف‌های جرمی به‌دست آمده با استفاده از نرم‌افزار MS Workstation version 6.6 انجام شد. برای تزریق نمونه موردنظر به دستگاه سوانگاری گازی-طیف‌سنج جرمی، میکروسرنج ۱۰ μl مارک Hamilton ساخت سوئیس مورد استفاده قرار گرفت.

بی‌کربناتی محلول در آب از آمین‌های پروتون‌دارشده، با واکنش کربن دی‌اکسید و SHSs در محیط آبی تولید می‌شوند و کربن دی‌اکسید در مرحله نهایی حذف و حلال آمینی از آب جدا می‌شود. کربن دی‌اکسید به‌دلیل واکنش برگشت‌پذیری با SHSs، سادگی حذف از محیط واکنش، قیمت پایین و غیرسمی بودن به‌عنوان عامل تغییردهنده بین دو حالت آب‌دوست و آب‌گریز، به کار گرفته می‌شود [۲۸].

فرایندهای برپایه SHSs توجه زیادی را در جداسازی‌های صنعتی و آزمایشگاهی به خود جلب کرده‌اند. به‌طور کلی در این روش، حالت‌های آب‌دوست و آب‌گریز SHSs، انتقال آنالیت را از فاز نمونه به فاز استخراجی آسان کرده و می‌توانند زمان استخراج را کاهش دهند. همچنین، کاربرد تنها یک حلال آلی تجزیه‌پذیر و سبز می‌تواند از جنبه‌های زیست‌محیطی بسیار حائز اهمیت باشد. با وجود این، به‌دلیل شرایط ویژه آزمایش مانند دمای بسیار پایین یخ خشک (منبع کربن دی‌اکسید) و خطرات ناشی از کار با آن، واکنش شدید یخ خشک با آب و تولید گاز با فشار بالا، دشواری در انجام فرایند و فراهم کردن شرایط ایمن آزمایشگاهی، در پژوهش حاضر از هیدروکلریک اسید به جای این ترکیب استفاده شده است. نتایج پژوهش پیشین [۲۹] نشان داد که SHSs می‌توانند به‌آسانی و برپایه یک واکنش اسید-باز با هیدروکلریک اسید تبدیل به حالت آب‌دوست و سپس، با افزودن یک عامل ثانویه مثل سود سوزآور به ماهیت آب‌گریز خود بازگشته، از فاز آبی خارج شوند. در واقع، ساده بودن این روش استخراجی پژوهشگران را قادر می‌سازد تا بتوانند جداسازی آنالیت‌ها را در فاز همگن بدون حلال پخش‌ی و هیچ دستگاه دیگری به‌سادگی انجام دهند.

در پژوهش حاضر، یک راهبرد ساده برمبنای به‌کارگیری محلول‌های اسید و باز به جای کربن دی‌اکسید برای ارتقای روش‌های اندازه‌گیری PAHs بر پایه روش استخراج مایع-مایع همگن با SHSs در ترکیب با دستگاه سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی در نمونه‌های آبی توسعه داده شد. برای استخراج PAHs اثر عامل‌های تجربی متفاوت از جمله دما، زمان، حجم فاز پذیرنده، pH فاز دهنده و قدرت یونی محلول مورد بررسی قرار گرفت. در

فرایند/استخراج

در این روش، ابتدا ۶ میلی‌لیتر از محلول فازدهنده (آب دوبار تقطیر) به یک لوله آزمایش منتقل شد. سپس، ۲۰۰ میکرولیتر از حلال استخراجی (DPA) به محلول نمونه افزوده و در نتیجه یک محلول دو فاز می‌گردد. برای انحلال فاز آلی در فاز آبی ۲۰۰ میکرولیتر از هیدروکلریک اسید ۶ مولار به محلول دو فاز افزوده و محتویات لوله به مدت ۱۰ ثانیه تکان داده شد تا یک فاز به‌طور کامل همگن تشکیل شود. در ادامه، ۱٫۵ میلی‌لیتر از محلول سدیم هیدروکسید ۱۰ مولار به‌عنوان محرکی برای جداسازی فازها، به محلول افزوده شد. بلافاصله پس از افزودن NaOH یک محلول ابری تشکیل و پس از حدود ۲۰ ثانیه، جدایی کامل دو فاز (آبی و آلی) انجام شد. از سطح فاز آبی، ۸۰ میکرولیتر فاز آلی با سرنگ جمع‌آوری و برای آزمون‌های بعدی ذخیره شد. در نهایت، ۱ میکرولیتر از آن برای تجزیه به دستگاه GC/MS تزریق شد.

فاز آبی برای غلظت ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر استفاده شد. درصد بازیابی نیز با معادله (۳) محاسبه شد.

تعیین حد تشخیص (LOD)^۴

LOD یک روش را می‌توان از دو راه نظری و تجربی تعیین کرد. برای محاسبه حد تشخیص از راه نظری، انحراف استاندارد نشانک^۵ شاهد (S_p) بر شیب منحنی واسنجی (m) تقسیم و با سه برابر کردن نتیجه، LOD به‌دست می‌آید (معادله ۳).

$$LOD = 3S_p/m \quad (3)$$

در روش تجربی، غلظتی از گونه که ایجاد پیک قابل رؤیتی به‌اندازه ۳ تا ۴ برابر نوفه^۶ می‌کند، به‌عنوان پایین‌ترین LOD انتخاب می‌شود. در کار حاضر، حد تشخیص هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای از روش تجربی به‌دست آمد.

تکرارپذیری روش

تکرارپذیری روش که معیاری از دقت روش است، با عاملی به نام درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD)^۷ بیان می‌شود. برای محاسبه RSD در یک روز کاری، ۳ بار استخراج تحت شرایط بهینه از غلظت ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر از آنالیت انجام شد. سپس، انحراف استاندارد سطح زیر پیک (Sd) به‌دست آمده در فرمول زیر قرار داده و مقدار RSD % در یک روز کاری محاسبه شد.

$$RSD\% = (Sd / x) \times 100 \quad (4)$$

که در آن، x میانگین انتگرال سطح زیر پیک است.

استخراج نمونه‌های حقیقی

برای بررسی کارایی روش آورده شده در استخراج و تعیین هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای، نمونه‌های حقیقی (آب

فاکتور پیش‌تغلیظ (PF)^۱ و درصد بازیابی استخراج (ER)^۲

فاکتور پیش‌تغلیظ از مقایسه نسبت غلظت گونه در فاز آلی به غلظت اولیه گونه در فاز آبی دهنده به‌دست می‌آید. همچنین، از تقسیم شیب منحنی واسنجی^۳ پس از استخراج به شیب منحنی واسنجی تزریق مستقیم می‌توان فاکتور پیش‌تغلیظ را محاسبه (معادله ۱) و به کمک آن درصد بازیابی استخراج هر ماده را به‌دست آورد (معادله ۲). در معادله‌های ۱ و ۲، C_o و C_{aq} به ترتیب غلظت گونه در فاز آلی و فاز آبی و همچنین، V_o و V_{aq} به ترتیب حجم فاز آلی و آبی هستند.

$$PF = C_o/C_{aq} \quad (1)$$

$$ER\% = (PF \times V_o/V_{aq}) \times 100 \quad (2)$$

در این کار، برای تعیین مقدار پیش‌تغلیظ از روش نخست یعنی از نسبت غلظت گونه موردنظر در فاز آلی به غلظت اولیه گونه در

1. Preconcentration Factor 2. Extraction Recovery 3. Calibration 4. Limit of Detection 5. Signal 6. Noise
7. Relative standard deviation

بررسی اثر حجم فاز دهنده و گیرنده و مقدار سود مصرفی برای جداسازی فازها

حجم فاز دهنده، حجم فاز گیرنده و حجم سود مورد استفاده، می‌تواند بر مقدار حجم فاز آلی جمع‌آوری شده اثرگذار باشد. [۲۸ و ۲۹]. بنابراین، لازم است اثرات این عامل‌ها بهینه شود. حجم حلال استخراجی استفاده شده می‌تواند بر حجم فاز آلی جمع‌آوری شده در بالای محلول آبی، تکرارپذیری نتیجه‌ها و بازده استخراج مؤثر باشد. از این رو، حجم سود در گستره ۱ تا ۲ میلی‌لیتر، حجم فاز دهنده ۶ میلی‌لیتر و حجم فاز گیرنده در گستره ۱۰۰ تا ۳۰۰ میکرولیتر مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که با افزایش حجم حلال استخراجی از ۱۰۰ تا ۳۰۰ میکرولیتر، مقدار اسید مصرفی و همچنین، مقدار بازیابی حلال آلی افزایش می‌یابد (جدول ۱). از طرفی در شیمی تجزیه استفاده از حداقل حجم حلال‌های آلی در اولویت است. با توجه به این نکات و همچنین، در نظر گرفتن مقادیر حدی برپایه حجم‌های متفاوت (جدول ۲)، بهینه‌سازی عامل‌ها در بخش‌های بعدی انجام گرفت.

بررسی اثر نمک بر مقدار استخراج

افزودن نمک می‌تواند قدرت یونی محلول نمونه را افزایش دهد. به‌طور کلی، افزایش قدرت یونی می‌تواند موجب کاهش

آشامیدنی و آب قابل شرب شهری) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه آب آشامیدنی از فروشگاه محلی و نمونه آب قابل شرب شهری از آزمایشگاه شیمی، دانشگاه زابل تهیه شد. نمونه‌برداری با استفاده از ظروف شیشه‌ای انجام و در طول مدت نمونه‌برداری، نگهداری و استخراج از پلاستیک‌ها و مواد آلی اجتناب شد. نمونه آب پیش از آزمون نمونه آب برای ته‌نشین شدن ذرات معلق احتمالی در آن، گریزانه انجام شد. سپس، نمونه آب با غلظت‌های متفاوتی از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای آلوده شد. در ادامه، با روش پیشنهاد شده در بالا عمل استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از نمونه‌های مورد نظر انجام و در نهایت ۱ میکرولیتر از این محلول به دستگاه GC/MS تزریق شد.

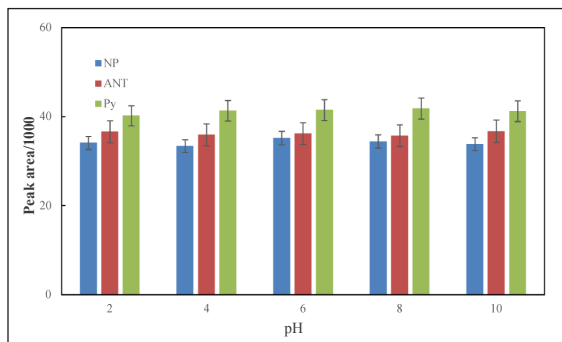
نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش، به‌منظور دستیابی به بازیابی بیشترین حجم حلال و شرایط بهینه تجربی در استخراج PAHs، عوامل تجربی مؤثر بر امتزاج‌پذیری فازهای آلی و آبی و همچنین، بازده استخراج مورد بررسی قرار گرفت. این عوامل شامل حجم فاز دهنده، حجم فاز گیرنده، حجم سود، حجم اسید، دما، زمان استخراج، pH و اثر نمک است (جدول ۱). در نهایت، به‌منظور تجزیه عملی نمونه‌های حقیقی، ارقام شایستگی روش محاسبه شد.

جدول ۱ بررسی اثر حجم‌های فاز گیرنده، فاز دهنده و مقدار سود و اسید مصرفی

شماره آزمایش	حجم DPA افزوده شده (میکرولیتر)	حجم فاز دهنده (میلی‌لیتر)	حجم اسید (میکرولیتر)	حجم سود مورد نیاز برای جدایی فازها (میلی‌لیتر)	حجم DPA بازیابی شده (میکرولیتر)
۱	۱۰۰	۶	۱۰۰	۱	-
۲	۱۰۰	۶	۱۰۰	۱٫۵	-
۳	۱۵۰	۶	۱۵۰	۱٫۵	۳۰
۴	۱۵۰	۶	۱۵۰	۲	۵۰
۵	۲۰۰	۶	۲۰۰	۱٫۵	۸۰
۶	۲۵۰	۶	۲۵۰	۱٫۵	۱۴۳
۷	۳۰۰	۶	۳۰۰	۱٫۵	۱۸۵

قرارگرفت. نتایج نشان دادند که pH فاز دهنده تأثیر مشخصی در بازده استخراج ندارد. به‌احتمال به دو دلیل: (۱) در انجام این روش استخراج برای جدایی فازها به محلول، NaOH می‌افزاییم که این عمل باعث می‌شود محیط تمام استخراج‌ها در زمان جداسازی فازها بازی باشد؛ (۲) گروه‌های عاملی اسیدی یا بازی در ساختار هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای وجود ندارد. بنابراین، در ادامه بررسی‌ها برای سهولت کار، pH نمونه‌ها برابر با ۷ تنظیم شد. شکل ۲ تأثیر pH بر بازده استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای را نشان می‌دهد.



شکل ۲ تأثیر pH بر بازده استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای

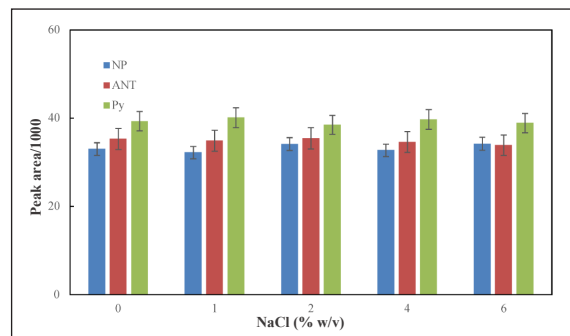
بررسی اثر دما بر مقدار استخراج

دما یکی از عامل‌های مهم در روش میکرواستخراج است که باید بهینه‌سازی شود. به‌طور معمول با افزایش دما، بازده استخراج و انتقال جرم به فاز آلی افزایش پیدا می‌کند. همچنین، دما ممکن است بر سرعت جابه‌جایی حلال SHS بین حالت‌های آب‌دوست و آب‌گریز تأثیرگذار باشد [۳۱]. بنابراین، در کار حاضر اثر دمای استخراج در فرایند استخراج در گ ۲۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که دما اثر معنی‌داری بر استخراج PAHs روش میکرواستخراج مایع-مایع همگن با استفاده از حلال‌های با آب‌دوستی قابل‌تغییر ندارد. بنابراین، در ادامه بررسی‌ها، استخراج‌ها در دمای محیط انجام شد.

بررسی اثر زمان بر مقدار استخراج

زمان استخراج به‌عنوان فاصله زمانی بین تزریق حلال SHS

حلالیت آنالیت‌ها در محلول نمونه شده و ضریب توزیع فاز دهنده آبی را افزایش دهد. این پدیده به افزایش میل ترکیبی فاز گیرنده برای مولکول‌های آنالیت کمک می‌کند و باعث افزایش مقدار استخراج می‌شود [۳۰]. در این پژوهش، اثر افزایش نمک، با افزودن نمک سدیم کلرید در گستره ۰ تا ۶ درصد وزنی-حجمی بر بازده استخراج ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای بررسی شد. هیچ اثر معنی‌داری در افزودن مقادیر متفاوت سدیم کلرید مشاهده نشد. بنابراین، در ادامه، بررسی‌ها بدون افزودن نمک به محلول نمونه انجام گرفت. در شکل ۱ تأثیر نمک بر بازده استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای نشان داده شده است.



شکل ۱ تأثیر نمک بر بازده استخراج PAH

بررسی اثر pH بر مقدار استخراج

pH یکی از عامل‌های تجزیه‌ای مهم است که در میکرواستخراج فاز مایع آنالیت‌هایی که گروه‌های عاملی اسیدی و بازی دارند، اثرگذار است. با توجه به ساختار PAHs، قابل‌پیش‌بینی است که pH در استخراج این ترکیبات عامل مؤثری نباشد. اما با توجه به ساختار حلال استخراجی (دی‌پروپیل‌آمین) و وجود گروه عاملی آمینی در آن، احتمال تأثیر pH بر بازده استخراج با تأثیر بر مقدار آب‌دوستی و قطبیت دی‌پروپیل‌آمین وجود داشت. در واقع، با کاهش pH محلول، آب‌دوستی و انحلال‌پذیری دی‌پروپیل‌آمین در فاز دهنده آبی افزایش می‌یابد که به‌علت پروتونه‌شدن آن در محیط‌های اسیدی‌تر است. به همین علت، در کار حاضر، اثر pH محلول فاز دهنده در بازده استخراج در گستره ۲ تا ۱۰ مورد بررسی

آروماتیک چندحلقه‌ای پس از استخراج، برخی از عامل‌های ارقام شایستگی روش برای این ترکیبات در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ ارقام شایستگی روش

RSD (%)	ER (%)	گستره خطی ($\mu\text{g l}^{-1}$)	r^2	LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)	PF	PAH
۴,۳۰	۸۵,۲۰	۱۰۰۰-۴	۰,۹۹۹۲	۱,۲۱	۶۳,۹۰	Nap
۶,۸۰	۸۳,۵۰	۱۰۰۰-۲	۰,۹۹۷۸	۰,۶۰	۶۲,۶۳	Ant
۵,۶۳	۸۶,۳۰	۱۰۰۰-۲	۰,۹۹۸۴	۰,۶۰	۶۴,۷۲	Py

تجزیه نمونه‌های حقیقی

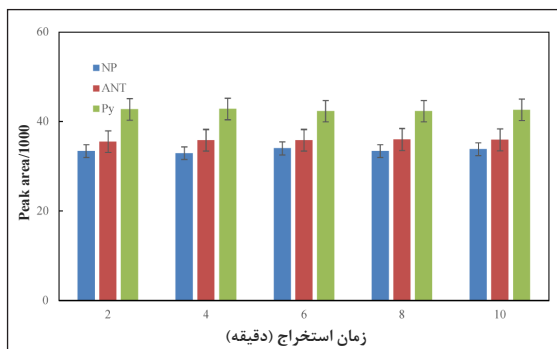
به منظور بررسی عملکرد روش پیشنهادی در اندازه‌گیری PAHs در نمونه‌های حقیقی، کارایی آن در برخی نمونه‌های آبی محاسبه شد. بدین ترتیب که نمونه با PAHs آلوده با روش پیشنهادی استخراج و یک میکرولیتر از آن به GC/MS تزریق شد. پاسخ اندازه‌گیری شده در نمونه‌های حقیقی با پاسخ به دست آمده از نمونه آب مقطر مورد مقایسه قرار گرفت. هدف به حداکثر رساندن نسبت نشانک به نوفه و همچنین، رسیدن به پاسخ‌های یکسان برای مقدار معینی از PAHs در نمونه‌های حقیقی و آبی است. به عبارت دیگر، بستر نمونه ممکن است بر نشانک آنالیت‌ها تأثیر بگذارد.

بر پایه داده‌های جدول ۳، در این روش پس از مقایسه انتگرال سطح زیر پیک‌ها برای سوانگاشت‌های به دست آمده از نمونه‌های حقیقی و آبی، تفاوت قابل توجهی در آن‌ها دیده نشد. بنابراین، می‌توان گفت بافت نمونه تأثیری بر بازیابی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای ندارد.

مقایسه روش حاضر با دیگر روش‌ها

مقایسه ارقام شایستگی روش پیشنهادی نشان می‌دهد که دقت این روش، بسیار خوب و قابل مقایسه با سایر روش‌ها است. همچنین، روش پیشنهادی در عین سادگی، حد تشخیص و گستره

به محلول نمونه و درست زمانی که فاز گیرنده جمع‌آوری می‌شود، تعریف شده است. در کار حاضر، اثر زمان استخراج بر بازده استخراج در گستره ۲ تا ۱۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت، نتایج نشان داد که بین زمان‌های متفاوت استخراج تفاوت معنی‌داری وجود ندارد. ثابت شده است که در روش میکرواستخراج مایع-مایع همگن سطح تماس بین حلال استخراجی و محلول نمونه بی‌نهایت بزرگ است. از این رو، مهاجرت آنالیت‌ها از فاز آبی به قطرات حلال استخراجی را سرعت می‌بخشد و انتقال جرم آنالیت‌ها از محلول نمونه به محلول استخراج بسیار سریع است که تعادل استخراج می‌تواند در یک زمان کوتاه به دست آید [۳۲]. بنابراین، با توجه به این که حداقل زمان مورد نیاز برای یک استخراج ۲ دقیقه بود، در تمام بررسی این زمان به عنوان زمان استخراج منظور شد. شکل ۳ تأثیر زمان بر بازده استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای را نشان می‌دهد.



شکل ۳ تأثیر زمان بر بازده استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای

بررسی روش

پس از رسم منحنی واسنجی تحت شرایط بهینه، ارقام شایستگی آن شامل تکرارپذیری، ضریب همبستگی، گستره خطی، عامل پیش‌تغلیظ (PF)، مقدار بازیابی استخراج (ER)، حد کمی (LOQ)، حد تشخیص (LOD) روش بررسی شدند بر پایه نتایج به دست آمده از نمودارهای واسنجی هیدروکربن‌های

غلظتی خطی آن بهتر از بسیاری از روش‌های پیشین است. در جدول ۴ ارقام شایستگی روش حاضر را با سایر روش‌ها مقایسه شده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، روش میکرواستخراج مایع-مایع همگن با

به‌کارگیری حلال‌های با آب‌دوستی قابل‌تغییر برای استخراج هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در نمونه‌های آب آشامیدنی و آب شیر به‌کارگرفته شد و پس از آن تشخیص با دستگاه سوانگاری گازی-طیف‌سنج جرمی انجام شد. از N,N -دی‌پروپیل‌آمین به‌عنوان حلال با آب‌دوستی قابل‌تغییر و از HCl برای امتزاج پذیری فازها و از NaOH برای جدایی فازهای

جدول ۳ هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای اندازه‌گیری شده در نمونه‌های آبی

PAH	آب آشامیدنی			آب قابل شرب شهری		
	افزوده شده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	یافت شده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	بازیابی (RSD%, n=3)	افزوده شده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	یافت شده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	بازیابی (RSD%, n=3)
Nap	۲۰	۲۰٫۴۲	۱۰۲٫۱(۶٫۳)	۲۵۰	۲۴۵٫۳	۹۸٫۱۲(۵٫۹)
Ant	۱۰	۹٫۷۱	۹۷٫۱(۷٫۳)	۲۵۰	۲۴۴٫۶	۹۷٫۸۴(۶٫۸)
Pyr	۱۰	۹٫۸۳	۹۸٫۳(۷٫۱)	۲۵۰	۲۴۸٫۲	۹۹٫۲۸(۶٫۳)

جدول ۴ مقایسه ارقام شایستگی روش با دیگر روش‌ها

Ref	RSD (%)	LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Range ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Method
[۳۳]	۶	۴۱-۴	۲۴۰-۲۰	HSME/GC-FID*
[۳۴]	۴٫۹-۷	۳-۱٫۵	۱۰۰-۲	S-LPME**
[۳۵]	<۷	۰٫۱-۰٫۷۶۷	۳۰۰-۰٫۲۵	LPME-SFO***
[۳۶]	۳٫۱۰-۷٫۳	۴۱-۱۴	۱۰۰۰-۵۰	HLLME-FA-GC-FID§
[۳۷]	۲٫۷-۵٫۳	۰٫۰۴۰٫۰۲۵	۱۰۰۰-۰٫۱	SPME/GC§§
[۳۸]	۵٫۹-۲٫۱	۰٫۲-۲٫۷	۵۰۰-۲	MAE-DLLME/GCMS†
پژوهش حاضر	۴٫۶-۳٫۸	۰٫۳-۶	۱۰۰۰-۲	HLLME††

* Headspace solvent microextraction/ gas chromatography - flame ionization detection

** Static liquid-phase microextraction

*** Liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop

§ Homogeneous liquid- liquid microextraction via flotation assistance chromatography gas-Flame ionization Detector

§§ Solid-phase microextraction/ gas chromatography

† Microwave-assisted extraction and dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography mass spectrometry

†† Homogeneous liquid- liquid microextraction

آزمایشگاه‌های تجزیه‌ای فراهم می‌کند.

سیاسگزاری

از معاونت پژوهشی دانشگاه زابل برای کمک‌های مالی ایشان سپاسگزاریم.

آبی و آلی استفاده شد. تحت شرایط آزمایشگاهی بهینه، گستره خطی مناسب با حد تشخیص و حد قابل اندازه‌گیری قابل قبول به‌دست آمد. در روش ارائه‌شده، از حجم کم حلال‌های مخرب محیط‌زیست استفاده می‌شود. این روش ساده و ارزان است و عامل تغلیظ بالایی دارد. با توجه به اینکه این روش به تجهیزات ساده آزمایشگاهی نیاز دارد، امکان تجزیه نمونه‌ها را در بیشتر

مراجع

- [1] López-López, J.A.; Ogalla-Chozas, E.; Lara-Martín, P.A.; Pintado-Herrera, M.G.; Science of the Total Environment 598, 58-63, 2017.
- [2] Adekunle, A.S.; Oyekunle, J.A.O.; Ola, I.J.; Obisesan, O.R.; Maxakato, N.W.; Toxicology reports 5, 994-1001, 2018.
- [3] Abdel-Shafy, H.I.; Mansour, M.S.; Egyptian Journal of Petroleum 25(1), 107-123, 2016.
- [4] Alegbeleye, O.O.; Opeolu, B.O.; Jackson, V.A.; Environmental management 60(4), 758-783, 2017.
- [5] Avino, P.; Notardonato, I.; Perugini, L.; Russo, M.V.; Microchemical Journal 133, 251-257, 2017.
- [6] Zhou, S.; Forbes, M.W.; Abbatt, J.P.D.; Analytical Chemistry 87(9), 4733-4740, 2015.
- [7] Carrizo, D.; Domeño, C.; Nerín, I.; Alfaro, P.; Nerín, C.; Talanta 131, 175-184, 2015.
- [8] Jjunju, F.P.M.; Maher, S.; Li, A.; Badu-Tawiah, K.A.; Taylor, S.; Cooks, R.G.; Journal of the American Society for Mass Spectrometry 26(2), 271-280, 2015.
- [9] Benigni, P.; DeBord, J.D.; Thompson, C.J.; Gardinali, P.; Fernandez-Lima, F.; Energy & Fuels 30(1), 196-203, 2016.
- [10] Salem, F.B.; Ben Said, O.; Duran, R.; Monperrus, M.; Bulletin of environmental contamination and toxicology, 96(5), 678-684, 2016.
- [11] ISO 28540, Water quality - Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water - Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS), Technical Committee: ISO/TC 147/SC 2 (Physical, chemical and biochemical methods), International Organization for Standardization, 2011.
- [12] Shi, Y.; Wang, C.; Guo, X.; Du, J.; Du, L.; Food Chemistry 199, 75-80, 2016.
- [13] Amiri, A.; Baghayeri, M.; Kashmari, M.; Microchimica Acta 183(1), 149-156, 2016.
- [14] Mollahosseini, A.; Rokue, M.; Mojtahedi, M.M.; Toghroli, M.; Kamankesh, M.; Mohtaharian, A.; Microchemical Journal 126, 431-437, 2016.
- [15] Yamamoto, Y.; Ishizaki, A.; Kataoka, H.; Journal of Chromatography B 1000, 187-191, 2015.
- [16] Kamankesh, M.; Mohammadi, A.; Hosseini, H.; Modarres Tehrani, Z.; Meat Science 103, 61-67, 2015.
- [17] Trujillo-Rodríguez, M.J.; Nacham, O.; Clark, K.D.; Verónica, P.; Anderson, J.L.; Ayala, J.H.; Afonso, A.M.; Analytica Chimica Acta 934, 106-113, 2016.
- [18] Clavijo, S.; Fernández, M.; Forteza, R.; Brunetto, M.D.R.; Cerdà, V.; Analytical Methods 6, 3335-3344, 2014.

- [19]Zhu, J.; Wang, Q.; Li, M.; Ren, L.; Zheng B.; Zou, X.; Analytical Methods 9, 1855-1863, 2017.
- [20]Wang, X.; Nie, J.; Yu, G.; Wang, P.; Li, Z.; Lee, M.; Analytical Methods 10, 5105-5111, 2018.
- [21]Sha, O.; Zhu, X.; Feng Y.; Ma, W.; Food Chemistry 174, 380-386, 2015.
- [22]Fernández, P.; González, C.; Pena, M.T.; Carro, A.M.; Lorenzo, R.A.; Analytica Chimica Acta 767, 88-96, 2013.
- [23]Melwanki, M.B.; Chen, W.S.; Bai, H.Y.; Lin, T.Y.; Fuh, M.R.; Talanta 78(2), 618-62, 2009.
- [24]Hosseinejad, M.S.; Faraji, H.; Jamshidi, A.; Water Science and Technology 79, 93-103, 2018.
- [25]Daneshfar, A.; Khezeli, T.; Environmental Toxicology and Chemistry 33, 2694-2701, 2014.
- [26]Yazdanfar, N.; Shamsipur, M.; Ghambarian, M.; Esrafil, A.; Chromatographia 81, 487-499, 2018.
- [27]Tavakoli, L.; Yamini, Y.; Ebrahimzadeh, H.; Shariati, S.; Journal of Chromatography A 1196-1197, 133-138, 2008.
- [28]Rameshgar, J.; Hasheminasab, K.S.; Adlnasab, L.; Ahmar, H.; Journal of separation science 40(15), 3114-3119, 2017.
- [29]Shahvandi, S.K.; Banitaba, M.H.; Ahmar, H.; Talanta 184, 103-108, 2018.
- [30]Veyseh, S.; Niazi, A.; Talanta 147, 117-123, 2016.
- [31]Vanderveen, J.R.; Durelle, J.; Jessop, P.G.; Green Chemistry 16, 1187-1197, 2014.
- [32]Yazdanfar, N.; Yamini, Y.; Ghambarian, M.; Chromatographia 77, 329-336, 2014.
- [33]Shariati-Feizabadi, S.; Yamini, Y.; Bahramifar, N.; Analytica Chimica Acta 489(1), 21-31, 2003.
- [34]Hou, L.; Lee, H.K.; Journal of Chromatography A 976, 377-385, 2002.
- [35]Khalili Zanjani, M.R.; Yamini, Y.; Shariati, S.; Jönsson, J.Å.; Analytica Chimica Acta 585, 286-293, 2007.
- [36]Haji Hosseini, M.; Rezaee, M.; Akbarian, S.; Mizani, F.; Pourjavid, M.R.; Arabieh, M.; Analytica chimica acta 762, 54-60, 2013.
- [37]Yang, Y.; Qin, P.; Zhang, J.; Li, W.; Zhu, J.; Lu, M.; Cai, Z.; Journal of Chromatography A 1570, 47-55, 2018.
- [38]Mohammadi, A.; Malek-Mohammadi Jahani, S.; Kamankesh, M.; Jazaeri, S.; Eivani, M.; Esmaili, S.; Abdi, S.; Polycyclic Aromatic Compounds 620, 185-220, 2018.

Application of switchable hydrophilicity solvents for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons using homogeneous liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography–mass spectrometry

M. Salehi¹, H. Ahmar^{2*}, K.S. Hasheminasab³

1. M.Sc. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zabol, Zabol, Iran.

2. Assistant Prof. in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zabol, Zabol, Iran.

3. Assistant Prof. of Soil and Water Research Institute, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran.

Received: January 2019, Revised: September 2019, Accepted: November 2019

Abstract: Recently, a new group of compounds, namely switchable hydrophilicity solvents, has been introduced into the extraction field. In this study, a pH assisted homogeneous liquid-liquid microextraction method based on switchable hydrophilicity solvents followed by GC-MS detection has been developed for preconcentration and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water samples. The extraction method includes two steps. In the first step, the water-immiscible solvent (N,N-Dipropylamine) is dissolved in the aqueous phase using hydrochloric acid as a reagent. Afterwards, the separation of organic and aqueous phases is accomplished by the addition of sodium hydroxide. The effects of experimental parameters of the extraction such as temperature, time, the volume of acceptor phase, pH of donor phase, and ionic strength of solution were investigated. Under the optimum conditions, the proposed method provided good linearity in the range of 2–1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ for anthracene and pyrene and 4–1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ for naphthalene. Also, limit of detection for anthracene and pyrene was 0.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ and for naphthalene was 1.21 $\mu\text{g L}^{-1}$. Extraction repeatabilities were obtained as RSD% in the range of 4.3–6.8. Finally, the application of the proposed method for the analysis of target analytes in different water samples was successfully investigated.

Keywords: Homogeneous liquid–liquid microextraction, Switchable hydrophilicity solvent, N,N-Dipropylamine, Polycyclic aromatic hydrocarbons.