

کاربرد نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده برای استخراج سرب از نمونه های محیطی و محصولات آرایشی و بهداشتی

لاله عدل نسب^{۱*}، رحیم فرجی^۱، شهلا مظفری^۲، علی اکبر اصغر نژاد^۴

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۱۶

تاریخ پذیرش: ۹۳/۳/۱۸

چکیده

سرب یکی از فلزات سنگین سمی برای انسان‌ها و حیوانات می باشد. بر خلاف ترکیبات آلی، سرب زیست تخریب پذیر نبوده و از طریق پیوند با مواد آلی و غیر آلی انباشته می شود، به عنوان مثال با فرایندهای جذب، تشکیل کمپلکس یا ترکیب شیمیایی. در این تحقیق برای پیش تغلیظ سرب از روش میکرواستخراج با نانو ذرات مغناطیسی عامل دار شده توسط ۲-آمینوبنزوتیول در نمونه‌های حقیقی بهداشتی، ست تزریقی سرم و آب استفاده شد. ابتدا نانو ذرات آهن به همراه گروه عاملی سنتز شد که در شناسایی نوع ملکول از دستگاه اسپکتروسکوپی طیف سنجی IR و اندازه گیری سایز نانو ذرات از دستگاه TEM استفاده گردید. در مرحله بهینه سازی تمامی عوامل موثر مورد بررسی قرار گرفت و زمان جذب و واجذب مناسب ۵ دقیقه، pH بهینه برای مرحله جذب ۸، نوع محلول شویش اسید کلریدریک با غلظت ۰/۱ مولار، حجم اسید مصرفی در مرحله شویش ۵ میلی لیتر و حجم شکست ۴۰۰ میلی لیتر انتخاب شد. حد تشخیص روش پیشنهادی تحت شرایط بهینه ۰/۰۱ میکروگرم بر لیتر بدست آمد. در نهایت غلظت سرب به وسیله دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی با شعله تعیین شد. از روش استخراجی بهینه شده برای تعیین مقدار سرب در نمونه‌های حقیقی استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات مغناطیسی، سرب، محصولات آرایشی و بهداشتی، میکرواستخراج

^{۱*}. نویسنده‌ی مسئول: استادیار شیمی، گروه پژوهشی شیمی و پلیمر، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی،

پژوهشگاه استاندارد، کرج؛ Email: laleh_adlnasab@standard.ac.ir

^۲. کارشناس ارشد شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور (واحد شرق)، تهران

^۳. استادیار شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور (واحد شرق)، تهران

^۴. استادیار شیمی، باشگاه پژوهشگران و نخبگان دانشگاه آزاد اسلامی کرج

۱- مقدمه

مواجهه انسان‌ها با سرب از زمان انقلاب صنعتی رو به افزایش بوده است و در قرن اخیر به خاطر استفاده از سوخت‌ها و نمونه‌های حقیقی مثل شوینده‌های حاوی سرب شدت گرفته است، به طوری که مقدار سرب موجود در بدن انسان‌های امروزی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر انسان‌های قبل از دوران صنعتی شدن است (کارو و راجگور^۱، ۲۰۰۷)، سرب از راه‌های مختلف وارد بدن می‌شود (CSEM^۲، ۲۰۱۲).

روزانه به طور متوسط ۸ میکروگرم سرب به وسیله استنشاق هوا و ۲۰ میکروگرم توسط غذا وارد بدن می‌شود و افراد معتاد به سیگار نیز حدود ۲۰ تا ۳۰ میکروگرم سرب از طریق مصرف دخانیات دریافت می‌کنند (تازن^۳ و همکاران، ۲۰۰۵؛ ژو^۴ و همکاران، ۲۰۱۱؛ کورن^۵ و همکاران، ۲۰۰۶؛ گریک^۶ و همکاران، ۲۰۰۶). حدود ۷ درصد از سربی که توسط مواد غذایی وارد بدن می‌شود از طریق گوشت است (نانیس^۷ و همکاران، ۲۰۰۵). در شرایطی که سطح خونی سرب بالاتر از ۱ میکروگرم بر لیتر گزارش شود، احتمال مسمومیت با سرب وجود دارد. غلظت مجاز اعلام شده از سوی سازمان بهداشت جهانی برای آلاینده سرب ۱-۰/۵ میکروگرم بر مترمکعب است (قاسمی و فراهانی، ۲۰۱۲؛ منظوری و همکاران، ۲۰۰۹؛ هیندز^۸، ۱۹۹۸). مواجهه با فلزات سنگین باعث ایجاد اختلال در سلامتی می‌گردد، زیرا این ترکیبات غیرقابل تجزیه هستند و خاصیت تجمع پذیری دارند. برای مثال فلز سرب معمولاً از راه دستگاه گوارش وارد بدن می‌شود ولی حدود ۱ درصد از راه پوست جذب می‌گردد. قرار گرفتن در معرض سرب از راه تماس پوستی می‌تواند منجر به مسمومیت شود و تماس دائم با این فلز باعث بروز سرطان می‌گردد (تازن و همکاران، ۲۰۰۵). اکثر مواد آرایشی حاوی فلز سنگین سرب هستند چون این فلز تاثیر زیادی در باقی ماندن پارافین و رنگ‌های زینده روی پوست دارد و هر چه میزان سرب بیشتر باشد ماندگاری رنگ روی پوست نیز بیشتر می‌گردد.

1. Karve & Rajgor

2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Case Studies in Environmental Medicine Lead Toxicity (CSEM)

3. Tuzen & et al

4. Zhou & et al

5. Korn & et al

6. Grahek & et al

7. Nunes & et al

8. Hinds

بکارگیری روش‌های تجزیه‌ای قابل اعتماد و با حساسیت زیاد، نقش مهمی در ارزیابی اثرات آلاینده‌های فلزی دارد. علیرغم پیشرفت‌های چشمگیر در حساسیت و گزینش‌پذیری روش‌های آنالیز دستگاهی مدرن (پیون^۱ و همکاران ۲۰۰۳)، تعیین مقدار ناچیز فلزات سنگین به دلیل کمبود مقدار آنها در نمونه و پیچیدگی بافت، همچنان با مشکلاتی مواجه است. همچنین یکی دیگر از مشکلات اصلی، اندازه‌گیری آنها در نمونه‌های زیست محیطی کمتر بودن غلظت این فلزات از حد تشخیص روش‌های بکار گرفته شده، می‌باشد (میلیک^۲ و همکاران، ۲۰۰۶). بنابراین برای تضمین دقت و صحت نتایج اندازه‌گیری، پیش‌تغلیظ و حذف اثرات بافت در این نوع نمونه‌ها ضروری است (کورن و همکاران، ۲۰۰۶؛ بیاسینو^۳ و همکاران، ۲۰۰۷؛ گریک و همکاران، ۲۰۰۶؛ گاما^۴ و همکاران، ۲۰۰۶؛ سازمان سلامت جهان^۵، ۱۹۹۶).

در این تحقیق، میکرواستخراج با نانو ذرات مغناطیسی عامل دار شده برای پیش‌تغلیظ سرب و آنالیز توسط سیستم جذب اتمی شعله^۶ (FAAS) محلول‌های استاندارد و نمونه‌های حقیقی استفاده شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- سنتز نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن عامل دار شده با ۲-آمینوبنزوتیول

در این سنتز مقدار ۱۱/۶۸ گرم فریک کلرور و ۴/۳ گرم فرو کلرور به همراه ۲ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ در داخل ۲۰۰ میلی‌لیتر آب یون زدایی شده تحت گاز نیتروژن و دمای ۸۰ درجه سانتیگراد هم‌زده شد. محلول مخلوط شده به داخل ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید (۱/۵ مول بر لیتر) در حال هم‌زدن و تحت گاز نیتروژن و دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قطره قطره اضافه شد. بعد از تشکیل نانو ذرات ته نشین شده در محلول، این ذرات توسط یک میدان مغناطیسی یا یک آهن‌ربا از محلول جدا شده و با آب یون‌زدایی شده سه بار شسته شدند (مارچیسو^۷ و همکاران، ۲۰۰۵).

^۱. Pyun & et al

^۲. Melek & et al

^۳. Biasino & et al

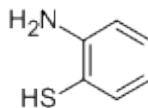
^۴. Gama & et al

^۵. World Health Organization

^۶. Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS)

^۷. Marchisio & et al

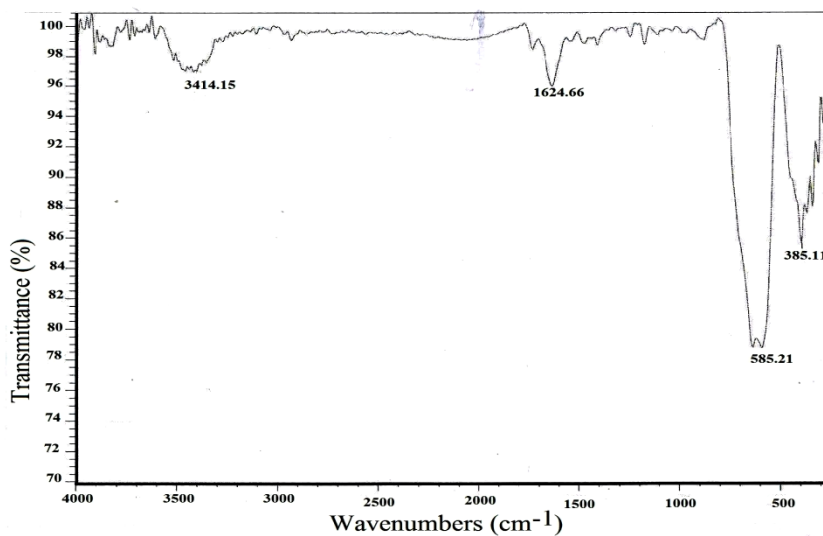
برای سنتز نانو ذرات عامل‌دار شده، ۰/۱ گرم از این نانو ذرات داخل محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار به مدت ۱۵ دقیقه داخل اولتراسونیک گذاشته شد. بعد از جداسازی این ذرات و شستشو با آب یون زدایی شده، این ذرات در یک مخلوط شامل ۸۰ میلی‌لیتر اتانول، ۲۰ میلی‌لیتر آب یون زدایی شده و ۱ میلی‌لیتر محلول آمونیاک (۲۸ درصد) در دمای اتاق همزده شد. سپس ۰/۹ گرم ۳-کلروپروپیل-تری متوکسی سیلان قطره قطره به این محلول تحت همزدن شدید اضافه شد و به مدت ۶ ساعت همزده شد. محصول توسط آهنربا از محلول جدا شده و توسط اتانول و آب یون زدایی شده برای حذف ناخالصی‌های غیرمغناطیسی شسته شد. سپس ۱ گرم از نانو ذرات عامل‌دار شده با سیلوکسان به ترتیب در ۵۰ میلی‌لیتر متانول و تری متیل آمین (۱:۱ حجمی - حجمی) سوسپانسیون شدند. سپس ۲ گرم از ۲-آمینوبنزوتیول (شکل ۱) به مخلوط اضافه شد و مخلوط دوباره به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس قرار گرفت. اتصال لیگند مورد نظر به سطح نانو ذرات بصورت فیزیکی بوده که محصول به وسیله مگنت جدا شد و در دمای اتاق خشک شد. محصول جامد در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب یون زدایی شده حل شده و برای روش میکرواستخراج استفاده شد.



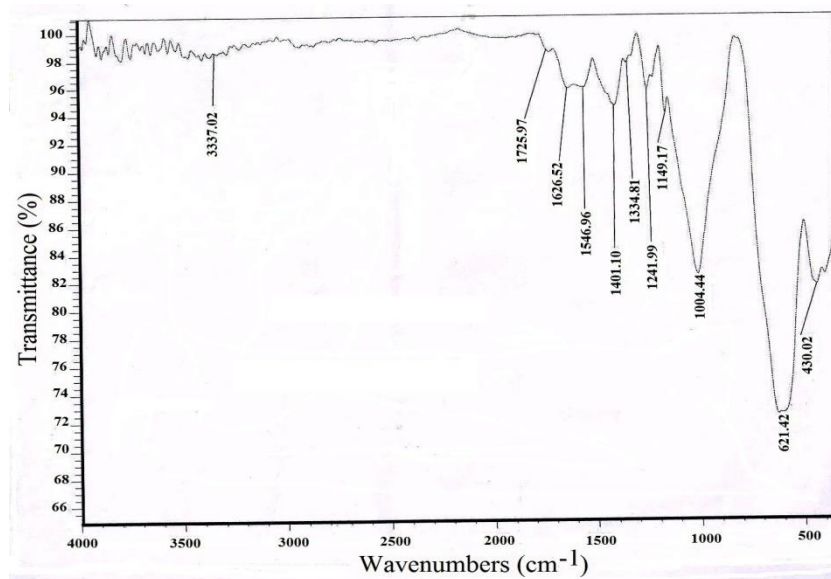
شکل ۱. ساختار ۲-آمینوبنزوتیول

در این تحقیق نیز جهت شناسایی گروه‌های عاملی در نانو ذرات مغناطیسی آهن از دستگاه اسپکتروسکوپی مادون قرمز^۱ (IR) استفاده شد که شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب نانو ذرات مغناطیسی (Fe₃O₄) و ۲-آمینوبنزوتیول متصل شده به نانو ذرات مغناطیسی را نشان می‌دهند.

¹. Infrared (IR)



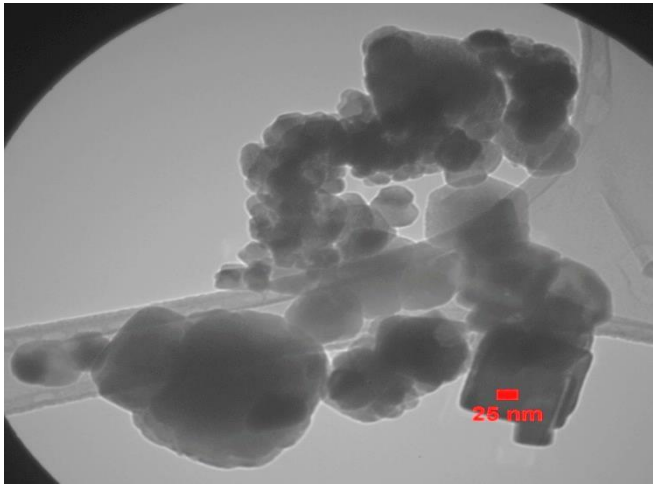
شکل ۲. ساختار مولکولی نانو ذرات مغناطیسی آهن Fe_3O_4



شکل ۳. ساختار مولکولی نانو ذرات مغناطیسی آهن Fe_3O_4 به همراه لیگند ۲-آمینوبنزوتریازول

برای تعیین اندازه نانو ذرات سنتزی از میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱ (TEM) استفاده شد (شکل ۴) که این شکل تایید کننده سایز ذرات در حد نانومتر می باشد.

^۱. Transmission Electron Microscope (TEM)



شکل ۴. توزیع اندازه ذرات در گستره نانو توسط دستگاه TEM

۲-۲- مواد و واکنشگرها

محلول استاندارد سرب از محلول آماده تجاری (غلظت 1000 ± 2 میلی‌گرم بر لیتر) در اسید نیتریک (۲ درصد حجمی - حجمی) از شرکت Assurance تهیه گردید. مواد کلرید فرو، کلرید فریک، ۲- آمینوبنزوتیول، اسید بوریک، پتاسیم کلرید، استات سدیم، استیک اسید، هیدروکلریک اسید از شرکت مرک و آب مقطر یا آب یون زدایی شده توسط دستگاه خالص سازی آب ساخت شرکت Milli-Q تهیه گردید. در تهیه بافرها از فارمکوپه USP و محلول‌های تیتراول استفاده گردید. نمونه‌های مختلفی از آب با بافت‌های متفاوت شامل آب آشامیدنی، شامپو، خمیر دندان، مایع استخراجی از ست سرم مطابق استاندارد^۱ (۲۰۱۰)، مورد استفاده در پزشکی تهیه گردید و جهت تعیین محتوای سرب در آنها، استخراج با روش پیشنهادی تحت شرایط بهینه انجام پذیرفت. همه نمونه‌ها در بطری‌های پلی‌اتیلنی در دمای محیط نگهداری شدند. یک نمونه از محلول استخراجی تهیه شده از ست تزریق سرم به عنوان نمونه حقیقی انتخاب شد. نمونه‌های شامپو از بازار خریداری و مورد آنالیز قرار گرفت.

۲-۳- دستگاهوری

دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی ساخت شرکت واریان با مدل Spectra AA-220 مجهز به تصحیح زمینه دوتریوم و لامپ کاتد توخالی سرب با شدت جریان ۵/۰ میلی‌آمپر جهت

^۱. ISO 8536-4

آنالیز سرب در نمونه‌ها استفاده گردید. طول موج اندازه‌گیری $217,0$ نانومتر و عرض شکاف عبور نور 1 نانومتر انتخاب شد.

دستگاه اسپکتروسکوپی مادون قرمز (IR) ساخت شرکت براکر مدل IFS66/S برای شناسایی وجود کمپلکس در ساختار نانو ذرات بکار گرفته شد. دستگاه اولتراسونیک مدل S 180 H با نام الما سونیک ساخت کشور آلمان استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM): 80 KeV مدل EM 900 ساخت شرکت زیس.

۲-۴- روش میکرو استخراج

در این تحقیق برای مطالعه مراحل جذب و واجذب، آزمایشات دسته‌ای انجام گرفت. مراحل زیر به ترتیب برای روش استخراج بکار گرفته شد.

الف) ابتدا 100 میلی‌لیتر محلول استاندارد از سرب با غلظت 5 میکروگرم بر لیتر تهیه شد. قبل از به حجم رساندن این محلول pH آن توسط 30 میلی‌لیتر محلول بافر با $\text{pH} = 8$ تنظیم شد و سپس توسط آب دیونیزه به حجم رسانده شد.

ب) این محلول به همراه $0,3$ میلی‌لیتر نانو ذرات مغناطیسی عامل دار شده با 2 -آمینوبنزوتیول به بشر 150 میلی‌لیتری منتقل شده و 5 دقیقه داخل دستگاه اولتراسونیک برای جذب سرب روی نانو ذرات مغناطیسی قرار گرفت.

پ) بعد از جذب سرب روی نانو ذرات در مدت مورد نظر، با استفاده از یک مگنت قوی در بیرون از بشر این نانو ذرات از محلول جدا شدند.

ت) نانو ذرات دو بار توسط آب دیونیزه شسته شدند. سپس 5 میلی‌لیتر محلول شویش شامل هیدروکلریک اسید $0,1$ مولار روی این نانو ذرات ریخته شده و محلول به مدت 5 دقیقه داخل اولتراسونیک هم زده شد.

ث) توسط یک آهنربای قوی در بیرون بشر ذرات از محلول جدا شدند و محلول شویش جمع آوری و مقدار جذب آن توسط تکنیک دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

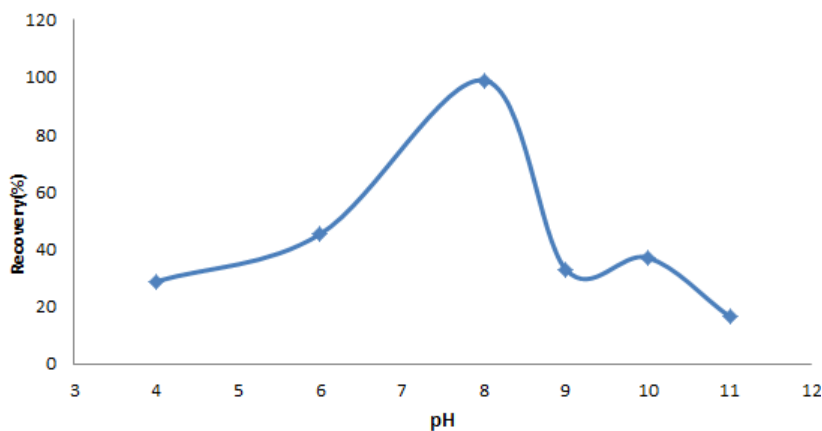
۳-۱- عوامل موثر در استخراج

جهت رسیدن به شرایط بهینه استخراج فاکتورهای موثر در فرایند جذب و واجذب (زمان، غلظت محلول شویش، حجم محلول شویش، حجم نانو ذرات مغناطیسی، pH محلول و حجم شکست) بررسی شد.

۳-۱-۱- بهینه‌سازی pH

در این مرحله pH محلول جذب توسط بافرهای با pH های مختلف بهینه شد و مراحل جذب و واجذب انجام گرفت و مقدار سرب در محلول نهایی با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید.

بررسی نتایج (شکل ۵) نشان داد که در pH اسیدی حالت پایدار کمپلکس بین گروه‌های عاملی NH_2 و SH لیگند با فلز از بین رفته و ناپایدار می‌شود و فقط در pH حدود ۸ هست که ما می‌توانیم حالت پایدار کمپلکس بین لیگند و فلز را داشته باشیم. همچنین در pH های خیلی بالا، به علت وجود OH زیاد در محیط و ایجاد واکنش با گروه‌های عاملی NH_2 و SH لیگند، کمپلکس ناپایداری ایجاد شده و درصد بازیابی کاهش می‌یابد.



شکل ۵. اثر pH بر درصد بازیابی pb(II) از محلول اولیه با غلظت ۵ میکرو گرم بر لیتر با استفاده از ۲-آمینوبنزوتیول متصل شده به نانو ذرات آهن به حجم ۰/۳ میلی لیتر

با توجه به نتایج بدست آمده و منحنی مربوطه، $\text{pH} = 8$ بهترین pH برای اندازه‌گیری سرب انتخاب شد.

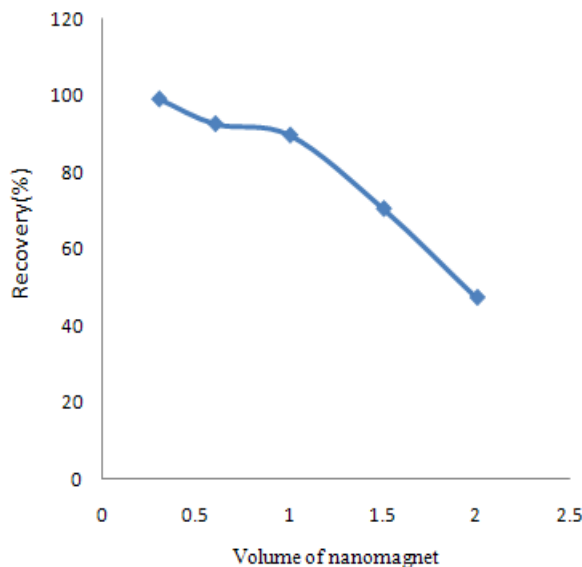
۳-۱-۲- بهینه سازی حجم نانو ذرات مغناطیسی

یکی دیگر از موارد مهم در مرحله بهینه‌سازی حجم نانو ذرات مغناطیسی در مرحله جذب می‌باشد که مقدار محصول جامد تهیه شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به حالت سوسپانسیون درآمده و از آن حجم‌های مختلف (۰/۳، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲) بر حسب میلی‌لیتر برای مرحله جذب استفاده گردید (شکل ۶).

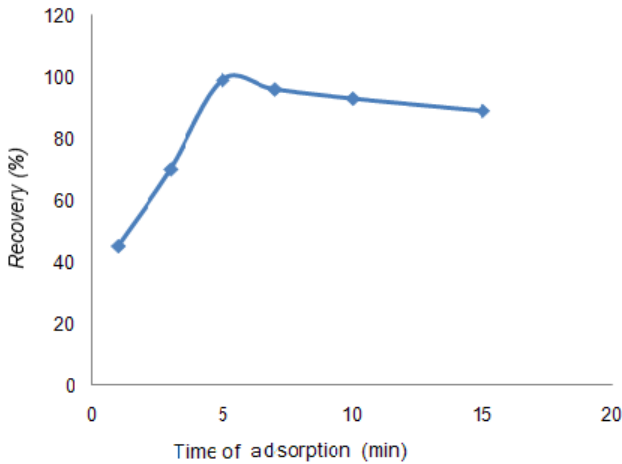
با توجه به نتایج بدست آمده و شکل ۶، حجم ۰/۳ میلی‌لیتر به عنوان حجم مناسب برای اندازه‌گیری سرب انتخاب شد.

۳-۱-۳- بهینه‌سازی زمان

بهینه‌سازی زمان در دو مرحله جذب و واجذب انجام شد به این صورت که در هر دو مرحله محلول‌های جذب و واجذب (شکل ۷ و ۸) در زمان‌های مختلف ۱۵ - ۱ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد.

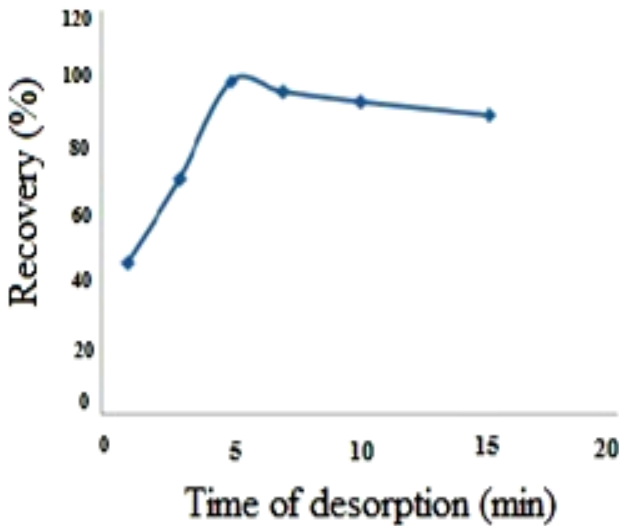


شکل ۶. اثر حجم نانو ذره آهن عامل دار شده با ۲- آمینو بنزو تیول بر درصد بازیابی pb(II) از محلول اولیه با غلظت ۵ میکرو گرم بر لیتر



شکل ۷. اثر زمان جذب بر درصد بازیابی $Pb(II)$ از محلول اولیه با غلظت ۵ میکروگرم بر لیتر با استفاده از ۲-آمینوبنزوتیول متصل شده به نانو ذرات آهن به حجم ۰/۳ میلی‌لیتر

همانطور که از شکل ۷ مشخص است در زمان‌های بیش از ۵ دقیقه درصد بازیابی ثابت می‌ماند. در نهایت با توجه به نتایج بدست آمده، زمان ۵ دقیقه به عنوان بهینه برای جذب سرب روی نانو ذرات انتخاب شد.



شکل ۸. اثر زمان واجذب بر درصد بازیابی $Pb(II)$ از محلول اولیه با غلظت ۵ میکروگرم بر لیتر با استفاده از ۲-آمینوبنزوتیول متصل شده به نانو ذرات آهن به حجم ۰/۳ میلی‌لیتر

همانطور که بر اساس نتایج بدست آمده از زمان واجذب در شکل ۸، مشخص شد تا زمان ۵ دقیقه درصد بازیابی افزایش یافته و سپس ثابت می ماند. در نتیجه زمان ۵ دقیقه برای واجذب سرب از لیگند انتخاب شد.

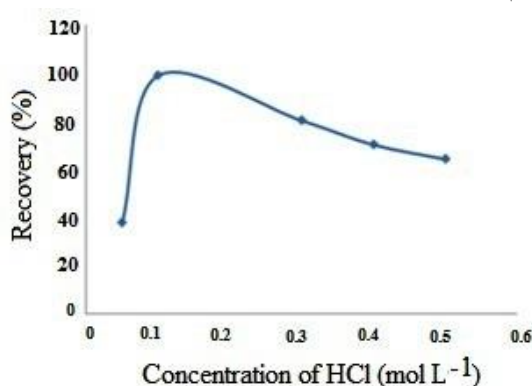
۳-۱-۴- بهینه سازی نوع، غلظت و حجم محلول شویش

در pH های کمتر (محلول های اسیدی) کمپلکس لیگاند- سرب تفکیک شده و یون های سرب آزاد می شوند. بنابراین محلول های شویش اسیدی، بهترین انتخاب برای استخراج محسوب می شوند. بازیابی کامل سرب از لیگاند، توسط چند محلول مختلف مثل نیتریک اسید، هیدروکلریک اسید، پرکلریک اسید و اسید سولفوریک با غلظت های مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. تاثیر نوع، غلظت و حجم حلال شویش بر روی بازده استخراج

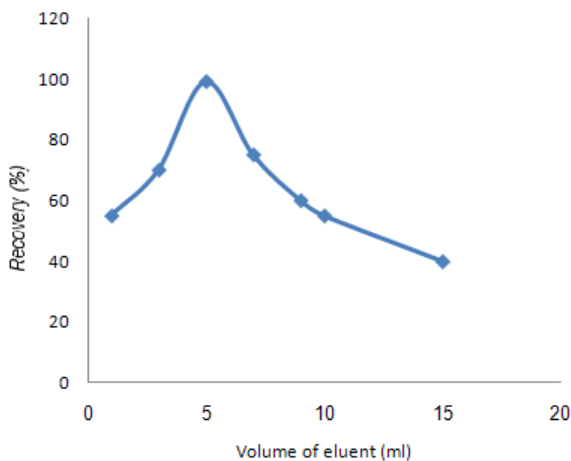
Eluent	Volume (mL)	Recovery (%)	Eluent	Volume (mL)	Recovery (%)
HCl (۱ مول بر لیتر)	۵	۹۵/۰±۱/۰	HCl (۰/۱ مول بر لیتر)	۱۰	۹۰/۰±۱/۰
HNO ₃ (۱ مول بر لیتر)	۵	۹۵/۰±۱/۰	HNO ₃ (۰/۱ مول بر لیتر)	۱۰	۹۰/۰±۱/۰

در این مرحله بعد از انجام جذب توسط نانو ذرات مغناطیسی بهینه سازی غلظت محلول شویش در مرحله واجذب انجام شد به این صورت که در این مرحله از غلظت های مختلف محلول شویش برای انجام واجذب استفاده گردید.



شکل ۹. اثر غلظت محلول شویش بر درصد بازیابی Pb(II) از محلول اولیه با غلظت ۵ میکروگرم بر لیتر

با توجه به شکل ۹ با افزایش غلظت، محلول شویش ویسکوزیته بالایی داشته که هنگام آنالیز با دستگاه جذب اتمی باعث می‌شود بخار اتمی با سرعت کمتر تشکیل شده و نوسانات نتایج بیشتر شده و درصد بازیابی کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت ۰/۱ مولار از هیدروکلریک اسید به عنوان غلظت بهینه برای اندازه‌گیری سرب انتخاب شد. همچنین برای بهینه‌سازی حجم محلول شویش از حجم‌های مختلف محلول انتخابی برای انجام واجذب استفاده گردید. سپس به منظور افزایش بازیابی، از هیدروکلریک اسید با غلظت ۰/۱ مولار در حجم‌های (۵، ۱۰ و ۱۵) میلی‌لیتر به عنوان محلول شویش استفاده شد. براساس نتایج به دست آمده، حجم ۵ میلی‌لیتر به عنوان بهترین محلول بازیابی سرب اندازه‌گیری شد (شکل ۱۰).



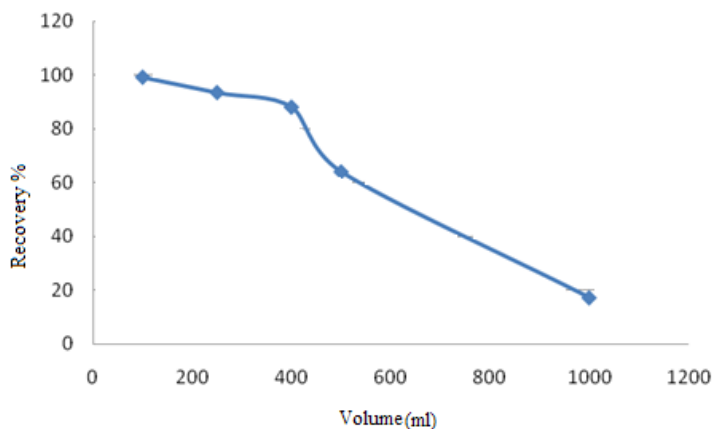
شکل ۱۰. اثر حجم محلول شویش بر درصد بازیابی pb(II) از محلول اولیه با غلظت ۵ میکروگرم بر لیتر

۳-۱-۵- حجم شکست^۱

در روش‌های استخراج با فاز جامد بررسی حجم شکست یا حجمی از محلول با مقدار ثابتی از آنالیت که بعد از استخراج درصد بازیابی تغییر نمی‌کند، ضروری است. در واقع این حجم شکست است که فاکتور تغلیظ را در این روش‌های میکرواستخراج تعیین می‌کند. فاکتور تغلیظ از تقسیم حجم اولیه محلول به حجم محلول شویش بدست می‌آید. برای بررسی حجم شکست محلول نمونه، از حجم‌های مختلف (۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰) میلی‌لیتر محلول‌های استاندارد حاوی ۲۰ میکروگرم سرب در $\text{pH} = 8$ مطابق روش استخراج ذکر شده،

^۱. Breakthrough

استخراج انجام گرفت. اثر حجم شکست بر درصد بازیابی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. تا حجم ۵۰۰ میلی لیتر جذب افزایش یافته بود، ولی در حجم‌های بالاتر به علت پراکنده شدن سخت ذرات داخل حجم زیاد، مقدار جذب کاهش یافت. بنابراین حجم شکست در این روش ۴۰۰ میلی لیتر و فاکتور تغلیظ ۸۰ بدست آمد. البته حجم ۱۰۰ میلی لیتر محلول نمونه برای همه استخراج‌های ذکر شده در این مطالعه انتخاب شد.



شکل ۱۱. اثر حجم شکست بر بازده استخراج

۳-۱-۶- بررسی اثر یون‌های مزاحم

تأثیر کاتیون‌های مختلف و فلزات سنگین که به طور معمول در نمونه‌های آب، ست سرم و مواد آرایشی و بهداشتی یافت می‌شوند برای اندازه‌گیری سرب مورد بررسی قرار گرفت. غلظت هر یک از یون‌ها ۱۰۰۰ برابر غلظت سرب انتخاب گردید. محلول‌هایی شامل مخلوط-های دوتایی با غلظت ۵ میکروگرم بر لیتر سرب و یون‌های Cu^{+2} ، Zn^{+2} ، Cd^{+2} ، Fe^{+2} با غلظت‌های ذکر شده در جدول (۲) در $\text{pH}=8$ تهیه و استخراج انجام گرفت. مقدار سرب در هر محلول به وسیله سیستم شعله اندازه‌گیری و درصد بازیابی برای هر مورد محاسبه گردید. نتایج نشان داد نانو ذرات مغناطیسی عامل دار شده با ۲-آمینوبنزوتیول حتی در غلظت‌های چندین برابر، برای یون‌های مشابه برای سرب خیلی گزینشی عمل می‌کند.

جدول ۲. تاثیر یون‌های مزاحم بر روی بازده استخراج سرب

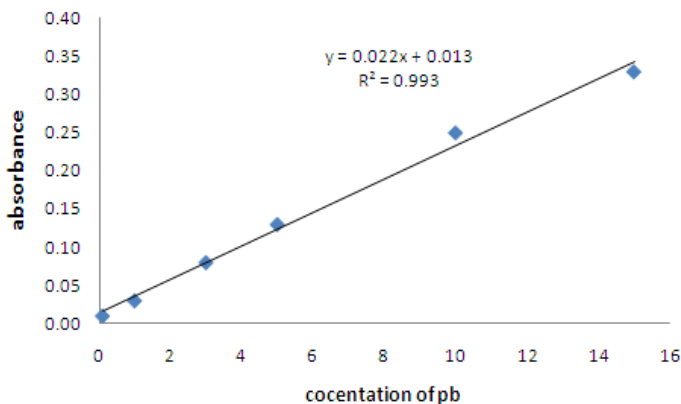
درصد بازیابی	نسبت سرب/یون مزاحم Ratio X/Pb	یون‌های مزاحم
۹۷٫۰	۱۰۰۰	Cd ⁺²
۹۵٫۵	۱۰۰۰	Fe ⁺²
۹۶٫۰	۱۰۰۰	Cu ⁺²
۹۴٫۵	۱۰۰۰	Zn ⁺²

۳-۱-۷- پایداری نانو ذرات مغناطیسی

برای بررسی پایداری نانو ذرات، محلول ۰/۳ میلی‌لیتر از محلول از نانو ذرات مغناطیسی وزن شده و تحت شرایط بهینه استخراج انجام گرفت. نتایج نشان داد که این نانو ذرات برای حداقل ۱۰ بار بدون از دست دادن کارایی قابل استفاده می‌باشند.

۳-۱-۸- محدوده‌ی خطی

به منظور برآورد کارایی سیستم استخراجی و محدوده خطی روش رسم منحنی کالیبراسیون ضروری است. برای رسم منحنی کالیبراسیون استخراج در محدوده غلظتی ۰/۱ تا ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر برای محلول استاندارد سرب تحت شرایط بهینه انجام پذیرفت (شکل ۱۲).



شکل ۱۲. منحنی کالیبراسیون برای نمونه‌های استخراج شده در محدوده غلظتی (۱۵-۰/۱) میکروگرم بر لیتر

۳-۱-۹- حد تشخیص

برای محاسبه حد تشخیص^۱ (LOD) برای هر یک از گونه‌ها از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$LOD = \frac{3s_b}{m}$$

که در آن s_b انحراف استاندارد بلانک و m شیب منحنی کالیبراسیون برای آنالیت می‌باشد. ابتدا ۵ محلول شاهد تهیه شده و تحت شرایط بهینه استخراج شدند و مقدار جذب بلانک در طول موج بکار رفته اندازه‌گیری شده و انحراف استاندارد بلانک بدست آمد. بعد از جاگذاری در فرمول مقدار حد تشخیص روش میکرواستخراج پیشنهادی ۰/۰۱ میکروگرم بر لیتر بود.

۳-۱-۱۰- فاکتور پیش تغلیظ

در روش میکرواستخراج بر اساس فاز جامد فاکتور پیش تغلیظ از نسبت حجم شکست به حجم نهایی محلول شویش بدست می‌آید. در این روش حجم شکست ۴۰۰ میلی‌لیتر و حجم محلول شویش نهایی ۵ میلی‌لیتر بود که فاکتور تغلیظ ۸۰ بدست آمد. جدول ۳ برخی از پارامترهای تجزیه‌ای روش از قبیل محدوده خطی، حد تشخیص، ضریب همبستگی نمودار کالیبراسیون، را نشان می‌دهد.

جدول ۳. ارقام شایستگی روش میکرواستخراج با نانو ذرات مغناطیسی

فرایند استخراج	روش	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	گستره خطی (میکروگرم بر لیتر)	زمان (دقیقه)	فاکتور تغلیظ
نانو ذرات آهن با ۲- آمینو بنزوتیول	جذب اتمی شعله FAAS	۰/۰۱	۰/۱-۱۵	۵	۸۰

۳-۱-۱۱- ارزیابی روش در نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی توانایی روش برای استفاده در نمونه‌های حقیقی با بافت‌های مختلف این روش برای جداسازی، پیش تغلیظ و اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های ست تزریق سرم یکبار مصرف پزشکی، آب آشامیدنی و شامپوها مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است. در نمونه شامپو بدون افزایش سرب مقدار ۱۸/۱ میکروگرم بر لیتر سرب بدست

^۱. Limit of Detection

آمد که بقیه غلظت‌ها با افزایش مقداری از سرب روی نمونه حقیقی بازیابی شد. همچنین در نمونه حقیقی ست تزریق سرم بدون افزایش سرب مقدار ۶/۰ میکروگرم بر لیتر بدست آمد که بقیه غلظت‌ها با افزایش مقداری از سرب روی نمونه حقیقی بازیابی شد. در نمونه حقیقی آب آشامیدنی مقدار ۱۰/۰ میکروگرم بر لیتر بدست آمد که بقیه غلظت‌ها با افزایش مقداری از سرب روی نمونه حقیقی بازیابی شد.

جدول ۴. اندازه‌گیری غلظت سرب و درصد بازیابی در نمونه‌های حقیقی

ردیف	نوع نمونه	غلظت (میکروگرم بر لیتر)	غلظت بدست آمده (میکروگرم بر لیتر)	درصد بازیابی (R%)	RSD%
۱	شامپو	-	۱۸,۱	-	-
		۲	۲۰,۰	۹۵	۸,۳
		۵	۲۲,۸	۹۴	۳,۰
۲	ست تزریق سرم	-	۶,۰	-	-
		۲	۷,۹	۹۵	۶,۷
		۵	۱۱,۸	۹۶	۱۰,۰
۳	آب آشامیدنی	-	۱۰,۰	-	-
		۲	۱۱,۸	۹۳	۳,۶
		۵	۱۴,۸	۹۵	۵,۳
		۱۰	۱۹,۷	۹۷	۵,۰

۳-۱-۱۲- مقایسه روش پیشنهادی با دیگر روش‌های گزارش شده

بررسی جدول مقایسه ای (۵) نشان می‌دهد روش ارائه شده در این تحقیق حد تشخیص، ماکزیمم ظرفیت جذب و زمان استخراج کوتاه مانند سایر روش‌های گزارش شده در قبل می‌باشد. ولی تفاوتی که این روش با دیگر روش‌ها دارد، این است که در این تحقیق همه مزیت‌های یک روش استخراج سریع و آسان یکجا جمع هستند. مزیت‌های این روش فاکتور تغلیظ مناسب، زمان استخراج کوتاه، حساسیت مناسب و گستره خطی وسیع و قابل کاربرد در بافت‌های مختلف می‌باشد. یکی از محاسن اصلی این روش scale up کردن روش است که می‌-

تواند برای حذف فلزات سنگین در بافت‌های مختلف در مقیاس صنعتی بکار رود. همچنین این روش بر روی نمونه‌های حقیقی بهداشتی و ست سرم نتایج خوبی را نشان می‌دهد.

جدول ۵. مقایسه روش پیشنهادی با روش‌های ذکر شده در مراجع

Extraction process	Analyse method	Detection limit ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Linear range ($\mu\text{g l}^{-1}$)	PF	Extraction time (min)	Maximum capacity (mg g^{-1})	Matrix	Reference
BT-Fe ₃ O ₄ nanoparticles	FAAS	۰/۰۱	۰/۱-۱۵	۸۰	۵	----	Water, Cosmetic	This work
DLLME	AFS	۰/۰۰۱	۰/۰۱-۱۰۰	-	۵	۱۰/۲۶	Water	(Zhou & et al, 2011)
DLLM	GFAAS	۰/۰۱	۰/۱-۲۰	-	۵	۷۸	Water, biological	(Liang & Sang, 2008)
TIL-DLME	FAAS	۰/۱۳	۵-۲۰	۹۳	۱۵	---	acid digested blood samples	(Shah & et al, 2012)
SPE	GC	۱	۱۰-۱۰۰	--	۳۰	-	Water	(Wan & et al, 1994)
MWCNTs	ICP-OES	۰/۱۸	----	---	۱۵	۱۷	aqueous medium	(Hu & et al, 2012)
SPE	FAAS	۰/۲	۲۰-۷۰	----	----	----	environmental and biological samples	(Ahmadi & et al, 2013)
SPE	FAAS	۰/۰۰۵	۰/۰۵-۱۰۰	۶۳/۵	۲	----	water samples	(Faraji & et al, 2012)
SPE	FAAS	۰/۰۴	۱-۳۰۰		۱		environmental samples	(Golshekan & Shariati, 2013)

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه روش میکرواستخراج توسط نانو ذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با لیگند ۲-آمینوبنزوتیول برای استخراج سرب از بافت‌های مختلف بررسی شد. استفاده از نانو ذرات مغناطیسی روش نوینی بوده که دارای مزایای بسیاری از جمله زمان استخراج بسیار کوتاه، عدم مصرف حلال‌های آلی، فاکتور تغلیظ بالا، هزینه پایین، سهولت کاربرد، دقت و

بازیابی بالا، قابلیت کوپل شدن با هر دستگاه آنالیز و داشتن نسبت زیاد سطح به حجم می‌باشد. مهم‌ترین مزیت آنها قابلیت کاربرد در ماتریکس‌های مختلف می‌باشد و از همه جالب‌تر اینکه می‌توان این نانو ذرات را در اشل صنعتی برای حذف سرب و یا حتی دیگر فلزات سمی و آلاینده‌ها با لیگندهای خاص استفاده کرد.

منابع

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Lead Toxicity. (2012). Course: WB, 1105: 1-71.
- Ahmadi, S., Labafi, S. and Amini, M. (2013). Extraction of lead and cadmium from environmental water samples by solid phase extraction using the modified magnetic nanoparticles prior to their determination by FAAS, *KAUMS Journal (FEYZ)*, 16: 613-614.
- Biasino, J., Domínguez, J. R. and Alvarado, J. (2007). Hydrogen peroxide in basic media for whole blood sample dissolution for determination of its lead content by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 73: 505-512.
- Faraji , M., Shariati, S., Yamini, Y. and Adeli, M. (2012). Preconcentration of trace amounts of lead in water samples with cetyltrimethylammonium bromide coated magnetite nanoparticles and its determination by flame atomic absorption spectrometry, *Arabian Journal of Chemistry*, Available online 17 April 2012.
- Gama, E.M., Lima, A.S. and Lemos, V.A. (2006). Preconcentration system for cadmium and lead determination in environmental samples using polyurethane foam/MeBTANC, *Journal of Hazardous Materials*, 136: 757-762.
- Ghasemi, E. and Farahani, H. (2012). Head space solid phase microextraction based on nano-structured lead dioxide Application to the speciation of volatile organo selenium in environmental and biological samples, *Journal of Chromatography A*, 1258: 16-20.
- Golshekan, M. and Shariati, S. (2013). Nano magnetic solid phase extraction for preconcentration of lead ions in environmental samples by a newly synthesized reagent, *Acta Chim Slov*, 60: 358-67.
- Grahek, Z., Macefat, M.R. and Lulic, S. (2006). Isolation of lead from water samples and determination of Pb-210, *Analytical Chimica Acta*, 560: 84-93.
- Hinds, M.W. (1998). Determination of mercury in gold bullion by flame and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53: 1063-1068.
- Hu, Z.J., Yang, J.X. and Gao, H.W. (2012). Novel phenyl-iminodiacetic acid grafted multiwalled carbon nanotubes for solid phase extraction of iron, copper and lead ions from aqueous medium, *Microchim Acta*, 176: 359-366.
- ISO 8536-4. (2010). Infusion equipment for medical use- Part 4: Infusion sets for single use, gravity feed + AMENDMENT, 1:2013.

- Karve, M. and Rajgor, R.V. (2007). Solid phase extraction of lead on octadecyl bonded silica membrane disk modified with Cyanex302 and determination by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, 141: 607-613.
- Korn, M.G.A., Andrade, J.B., Jesus, D.S., Lemos, V.A., Bandeira, M.L.S.F., Santos, W.N.L., Bezerra M.A., Amorim F.A.CSouza, A.S. and Ferreira, S.L.C. (2006). Procedures of separation and preconcentration for the determination of lead using spectrometric techniques, *Talanta*, 69:16-24.
- Liang, P and Sang, H. (2008). Determination of trace lead in biological and water samples with dispersive liquid-liquid microextraction preconcentration, *Analytical Biochemistry*, 380: 21-25.
- Manzoori, J., Amjadi, M. and Abulhassani, J. (2009). Ultra-trace determination of lead in water and food samples by using ionic liquid-based single drop microextraction electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytical Chimica Acta*, 644: 48-52.
- Marchisio, P.F., Sales, A., Cerutti, S., Marchevski, E. and Martinez, L.D. (2005). On-line preconcentration/determination of lead in *Ilex paraguariensis* samples (mate tea) using polyurethane foam as filter and USN-ICP-OES, *Journal of Hazardous Materials*, B124: 113-118.
- Melek, E., Tuzen, M. and Soylak, M. (2006). Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II) and lead(II) after their solid phase extractions ibenzyl dithio carbamate chelates on Dowex Optipore V-493, *Analytical Chimica Acta*, 578: 213-219.
- Nunes, D.L., Santos, E.P.D., Barin J. S., Mortari S. R., Dressler V. L. and Marlon É. (2005). Interference of nitrite and nitrogen dioxide on mercury and selenium determination by chemical vapor generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60: 731-736.
- Pyun, J., Shijun, J., Kowalewski, T., D.Patterson, G. and Matyjaszewski, K. (2003). Synthesis and characterization of organic/inorganic hybrid nanoparticles: kinetics of surface-initiated atom transfer radical polymerization and morphology of hybrid nanoparticle ultrathin films, *Macromolecules*, 36: 5094-5104.
- Shah, F., Kazi, G., Afridi, H.I. and Soylak, M. (2012). Temperature controlled ionic liquid-dispersive liquid phase microextraction for determination of trace lead level in blood samples prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry with multivariate optimization, *Microchemical Journal*, 101: 5-10.
- Tuzen, M., Soylak, M. and Parlar, K. (2005). Cadmium and lead contamination in tap water samples from Tokat, *Bull Environ. Contam. Toxicol*, 75: 284-289.
- Wan, H.B., Chi, H., Wang, M.K. and Mok, C.Y. (1994). Solid-phase micro extraction using pencil lead as sorbent for Analysis of organic pollutants in water, *Analytica Chimica Acta*, 298: 219-223.

World Health Organization. (1996). Guidelines for Drinking-Water Quality Health Criteria and Other Supporting Information, *WHO*, Geneva, 2, 2nd ed: 973.

Zhou, Q., Zhao, N. and Xie, G. (2011). Determination of lead in environmental waters with dispersive liquid-liquid micro extraction prior to atomic fluorescence spectrometry, *Journal of Hazardous Materials*, 189: 48-53.