

استخراج و پیش تغلیظ فرمالدئید در آب‌های خلیج چابهار به روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) کوبل شده با دستگاه اسپکتروفتومتری

معصومه رضایی ۱، میر مهدی زاهدی ۲، محسن سرگلزایی ۲

۱ دانشجو کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار

۲ استاد یار، گروه شیمی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار

چکیده

در این مقاله یک روش جدید بر اساس ترکیبی از میکرو استخراج مایع-مایع پخشی با میکروسول اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری فرمالدئید در نمونه‌های واقعی (آب دریا) معرفی شده است. این روش بر مبنای واکنش فرمالدئید با متیل استو استات در حضور آمونیا می‌باشد. جذب محصول تولیدشده بعد از استخراج و بهینه‌سازی شرایط در 405 نانومتر اندازه‌گیری شد مخلوطی از 1 میلی‌لیتر از متانول (به‌عنوان حلال پخشی) و 80 میکرو لیتر از کلروفرم (به‌عنوان حلال استخراجی) به‌سرعت به داخل نمونه آب دریا حاوی فرمالدئید تزریق شد و بعد از استخراج فاز رسوبی به‌وسیله اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. تحت شرایط بهینه‌شده نمودار کالیبراسیون در محدوده (0.1-20) نانو گرم بر میلی‌لیتر رسم شد با $LOQ=0/08 \text{ ng ml}^{-1}$ و $LOD=0/02 \text{ ng ml}^{-1}$ این نتیجه نشان می‌دهد که DLLME یک روش ساده، سریع، با حساسیت بالا و روش تجزیه ایی مناسبی برای اندازه‌گیری مقادیر اندک از فرمالدئید در آب دریا می‌باشد.

کلیدواژه: فرمالدئید، میکرو استخراج مایع-مایع پخشی، اسپکتروفتومتری، آب دریا، خلیج چابهار

مقدمه

فرمالدئید در بین ترکیبات کربونیل دار در فاز گازی در اتمسفر بیشترین ترکیب را تشکیل می‌دهد بی‌رنگ و بوی قوی دارد و تحت شرایط عادی در آب محلول است و فرمالدئید ترکیبی است خیلی سمی و توسط آژانس محافظت محیط^۱ جز عوامل سرطان‌زا برای انسان شناخته می‌شود. تماس محلول فرمالدئید با پوست سبب سوزش و خارش و قرمز شدن پوست می‌گردد [1] تماس طولانی‌مدت با فرمالدئید می‌تواند سبب ایجاد حساسیت پوستی گردد و در نتیجه‌ی آن خارش یا اگزما و یا سوزش چشم در غلظت‌هایی در حدود ۰,۲ mg/l ممکن است اتفاق بیفتند. در غلظت‌های 5-4 mg/l باعث ریختن اشک می‌شود. در بیشتر مردم رشد اشک زیاد و غیرقابل تحمل می‌شود در غلظت‌های بالاتر از فرمالدئید در حدود 10 mg/l است. تماس طولانی‌مدت چشم با محلول‌های فرمالدئید غلیظ می‌تواند سبب سوزش طاقت‌فرسای چشم شود و آسیب به چشم بزند و یا اینکه موجب کوری شود. بلعیدن محلول فرمالدئید بعید است اما اگر اتفاق بیفتد درد شدیدی در دهان، گلو و معده در پی خواهد داشت. و می‌تواند منجر به مرگ شود. فرمالدئید در بدن به اسید فرمیک تبدیل شده و بانفوذ به خون باعث بالا رفتن اسیدیته آن می‌شود نفس‌های تند و بریده، بیهوشی، کما و امکان مرگ از علائم نوشیدن فرمالدئید می‌باشد. فرمالدئید در بدن می‌تواند موجب تغییر در پروتئین DNA شود [2]. حیوانات آزمایشگاهی که در معرض دوزهای بالای فرمالدئید قرار گرفته‌اند، در طول زندگی خودشان به سرطان‌های پیشرفته در نای و گلو مبتلا شده‌اند. در این زمینه کارهای مشخصی شده که در جدول ۱ خلاصه بررسی شده است.

جدول ۱ برخی از تحقیقات انجام شده

مرجع	دستگاه استفاده شده	حلال پخشی و حجم استفاده شده از آن	حلال استخراجی و حجم استفاده شده از آن	ماتریس نمونه	آنالیت
[3]	IC- ESI- MS/MS	1 mlof methanol	100 Mlof acetone	Seawater	Alkylphenols and bisphenols
[4]	Spector Photometry	Ethanol 0/05 ml	[C6MIM] [PF6] 80ml	Cosmetic Sample	Formaldehyde
[5]	Spectrophotometry	Ethanol	Ionic liquid [c6MIM] [PF6]	Waste Waters	Formaldehyde

در این کار مراحل بهینه‌سازی واکنش مشتق‌سازی و میکرو استخراج مایع- مایع پخشی فرمالدئید در آب مصنوعی دریا انجام شد و سپس فرمالدئید در آب‌های خلیج چابهار اندازه‌گیری شد و برای بهبود درصد استخراج و جداسازی فرمالدئید تغییرات PH، دما، مدت زمان انجام واکنش، نوع حلال استخراجی، نوع و اثر حلال پخشی، حجم حلال پخشی و استخراجی، قدرت یونی و سایر عواملی که بر واکنش اثر می‌گذارند مورد بررسی قرار گرفت و شرایط انجام واکنش بهینه‌سازی شد و بعد از آن نمونه‌های واقعی در این شرایط بهینه‌شده مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند.

روش تحقیق

مواد به کار رفته

مواد و معرف‌های به کاررفته در این پروژه همگی با درجه خلوص بالا از شرکت مرک و فلوکا خریداری شدند. محلول استاندارد اولیه ۰/۱ مولار از فرمالدئید به‌وسیله حل کردن ۰/۷۸ میلی‌لیتر از محلول فرمالدئید (36-38) درصد بعد از رقیق کردن با

¹ The European Union

100 میلی‌لیتر از آب مقطر دو بار تقطیر آماده شد و غلظت فرمالدئید به وسیله روش آیودومتريک تعیین شد در این کار محلول‌های استاندارد قبل از انجام آزمایش به وسیله رقیق سازی دقیق از محلول اولیه بدست می‌آیند. محلول اولیه متیل استو استات با غلظت 0/2 مولار از رقیق کردن 2/15 میلی‌لیتر متیل استو استات تجاری در دسترس با 100 میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر بدست آمد. محلول اولیه آمونیوم استات از حل کردن 77/1 گرم از آمونیوم استات در آب دوبار تقطیر و تا حجم 255 میلی‌لیتر رقیق سازی شد آماده شد [6].

محلول‌های بافری که برای تعیین PH به کار رفتند: بافر استات (استیک اسید - سدیم استات) برای PH در محدوده 3-7 از مخلوط کردن استیک اسید 2/0 مولار و محلول سدیم استات 2/0 مولار آماده شد. بافر فسفات (دی سدیم هیدروژن فسفات - پتاسیم دی هیدروژن فسفات) برای PH در محدوده 5/5-8 از مخلوط کردن سدیم هیدروژن 2 مولار و پتاسیم دی هیدروژن فسفات 2 مولار آماده شد.

برای تعیین PH بافرهایی در محدوده 3-8 ساخته شد و برای تنظیم PH از اسید و باز استفاده شد. از تتراکلراید کربن، کلروفرم و دی کلرو متان به عنوان حلال استخراج کننده و از اتانول، متانول، استونیتریل و استون به عنوان حلال‌های پخشی استفاده شد که این حلال‌ها با درجه خلوص بالا و مناسب با کروماتوگرافی گازی خریداری شدند. از سدیم هیدروکسید غلیظ و هیدروکلریک اسید غلیظ برای تغییر PH استفاده شدند. نمک‌های سدیم کلراید، کلسیم دی کلراید 2-آبه، منیزیم دی کلراید 6-آبه، سدیم فلوراید، پتاسیم برمید، بوریک اسید، سدیم بی کربنات، پتاسیم کلراید، استرانسیم دی کلراید 1-آبه، سیلیکات سدیم 9-آبه برای تهیه آب مصنوعی یا شیشه سازی شده استفاده شد که همگی این مواد به صورت خالص جامد تهیه و خریداری شدند [7].

برای تست دخالت ترکیبات به کار رفته: سدیم کلراید، سدیم نیترات، سدیم نیتريت، سدیم سولفات، سدیم کربنات، مس 2 کلراید، آهن 3 نیترات، هیدروژن پراکسید، استون، اتانول و استالدهید می‌باشند.

نمونه برداری و آماده سازی نمونه

به منظور اندازه‌گیری فرمالدئید در آب های خلیج چابهار هشت ایستگاه برای نمونه برداری انتخاب شده و شرایط نمونه برداری به گونه ای بود که به فاصله تقریبی 100 سانتی متر از ساحل و عمق 25 سانتی متری در ظرف‌های نمونه برداری شیشه ایی انجام شد اطراف ظرف نمونه برداری را با فویل پوشانیدیم و در ظرف در بسته ایی در جای تاریکی قرار دادیم تا از تجزیه فرمالدئید و یا تولید آن توسط موجودات زنده موجود در آب دریا جلوگیری شود. و سپس در مدت 2 ساعت به آزمایشگاه انتقال یافت و با فیلتر واتمن با قطر 125 میلی متر صاف گردید نمونه‌ها همگی در دمای 4 درجه سانتی گراد در فضایی تاریک نگهداری شدند و بعد از 48 ساعت مورد آنالیز و تجزیه تحلیل قرار گرفتند. جهت حصول اطمینان از عدم ورود هر گونه آلودگی خارجی در مرحله نمونه برداری قبل از استفاده، قرار دادن ظروف در آون به مدت 2 ساعت در دمای 220 درجه سانتی گراد، بستن در پوش ظروف به محض پر کردن آنها، دقت در آلوده نبودن محل قرار گیری نمونه‌ها و انتقال سریع آنها به آزمایشگاه صورت گرفت.

روش انجام آزمایش مشتق سازی و میکرو استخراج مایع پخشی

برای انجام استخراج و پیش تغلیظ فرمالدئید از آب دریا با استفاده از میکرو استخراج مایع- مایع پخشی، مقدار 1 میلی لیتر از محلول آب دریا پس از نمونه برداری ایستگاههای انتخاب شده برداشته و با اضافه کردن مقدار 1 میلی لیتر بافر فسفات PH آن بر روی 7/2 تنظیم و تثبیت کرده پس از آن محلول به یک لوله آزمایش ته مخروطی 15 میلی لیتری انتقال داده. سپس مقدار 0/05 مول بر لیتر از متیل استو استات معرف مشتق سازی به لوله آزمایش حاوی آنالیت اضافه کرده و مخلوط هم زده شد در دمای 60 درجه سانتی گراد به مدت 9 دقیقه در حمام آب گرم قرار داده گرفته است تا واکنش مشتق سازی به طور کامل صورت گیرد. و سپس به مدت 5 دقیقه در حمام آب سرد قرار داده شد تا خنک شود. و سپس مخلوطی از 1 میلی لیتر متانول به عنوان حلال پخشی و 80 میکرو لیتر کلروفرم به عنوان حلال استخراجی توسط یک سرنگ با سرعت و دقت زیاد به شدت درون محلول مورد نظر تزریق کرده [8] در نتیجه این کار حلال پخش کننده یک آشفتگی شدیدی در سرتاسر محلول

ایجاد شده است و بدین ترتیب قطرات بسیار ریز حلال استخراج کننده کلروفرم در همه جای محلول پخش شده و در نهایت یک محلول ابری ایجاد کرده این محلول ابری پایدار بوده و می‌تواند برای مدت طولانی به همین صورت باقی بماند سپس این محلول ابری به مدت 5 دقیقه با سرعت 3000 دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد تا قطرات ریز حلال استخراج کننده کلروفرم همراه آنالیت ته نشین شوند فاز ته نشین شده با یک میکرو سرنگ 100 میکرو لیتری هاملتون از ته لوله آزمایش جمع آوری و اندازه‌گیری شد که در این آزمایش حجمی در حدود 45 میکرو لیتر قابل دستیابی است پس از جداسازی فازها، فاز آلی با میکروسرنگ 100 میکرو لیتری به میکروسول 10 میکرو لیتری انتقال داده شد و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مقدار جذب آن در طول موج 405 نانومتر خوانده شد.

شرایط انجام واکنش مشق سازی قبل از انجام عمل استخراج بهینه‌سازی شد. بهینه‌سازی PH هم برای انجام واکنش مشتق سازی و هم برای انجام استخراج اهمیت دارد.

محل نمونه برداری

در این آزمایش هشت ایستگاه در خلیج چابهار در تمام فصول سال که امکان آلودگی در آنها از نظر ورود فاضلاب شهری، فاضلاب صنایع، آلودگی ناشی از مکان‌های تفریحی و آلودگی ایجاد شده توسط کشتی‌ها و لنج‌ها وجود داشت انتخاب شدند، بدین ترتیب نمونه برداری از این ایستگاه‌ها برای جداسازی و اندازه‌گیری فرمالدئید انجام شد. در همه مکان‌های نمونه برداری با رعایت اصول و قواعد نمونه برداری انجام شد و سپس به آزمایشگاه دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار جهت تجزیه و تحلیل منتقل شد. عکس ماهواره ایی خلیج چابهار و ایستگاه‌های نمونه برداری همراه آن در شکل 1 مشخص شده است.



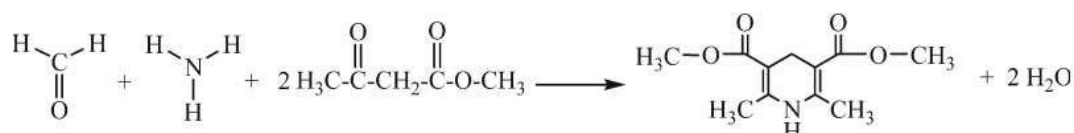
شکل ۱ عکس ماهواری خلیج چابهار و مکان های مشخص شده برای نمونه برداری

نتایج

واکنش مشتق سازی فرمالدئید با متیل استوات در حضور آمونیا و عوامل مؤثر بر واکنش

در این آزمایش همه پارامترهای مؤثر بر استخراج مایع-مایع پخشی از قبیل حجم حلال‌های پخشی و استخراج کننده، PH، مؤثر بر واکنش مشتق سازی و استخراج، غلظت معرف متیل استوات و حجم حلال‌های پخشی و استخراج کننده برای اندازه‌گیری فرمالدئید مورد مطالعه قرار گرفت واکنش مشتق سازی بر پایه واکنش Hantzsch می‌باشد که برای اولین بار توسط Nash در سال ۱۹۵۳ مورد آزمایش قرار گرفت این واکنش به وسیله حلقه ایی شدن متیل استوات و فرمالدئید در حضور آمونیا در دمای 60 درجه سانتی گراد اتفاق می افتد تا محصول رنگی 2 و 6-دی متیل، 1 و 4-دی هیدرو پیریدین - 3 و 5- (دی متیل کربوکسیلات) تولید شود. این واکنش در شکل 2 نشان داده شده است [9].

باید در نظر داشت که متیل استوات تنها معرفی است که بیشترین حلالیت در آب را دارد و برای فرمالدئید به صورت انتخاب پذیر عمل می‌کند و محصول آن ضریب جذب مولی بالایی دارد (حدود) $7/8 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ at } 60^\circ\text{C}$ در این کار چندین نوع از بتا دی کتون استرهای در دسترس نظیر متیل استوات، اتیل استوات، n-پروپیل استوات و استات n- آمیل - استوات، مولانیک اسید، دی متیل مولانوات و دی اتیل مولانوات و استیل استون به وسیله روش اسپکتروفتومتری در دمای اتاق و دمای 60 درجه سانتی گراد مورد آزمایش قرار گرفتند نتایج این آزمایش در جدول 2 نمایش داده شده است و متیل استوات بیشترین ضریب جذب مولی را در بین این مواد به دست آورده است.

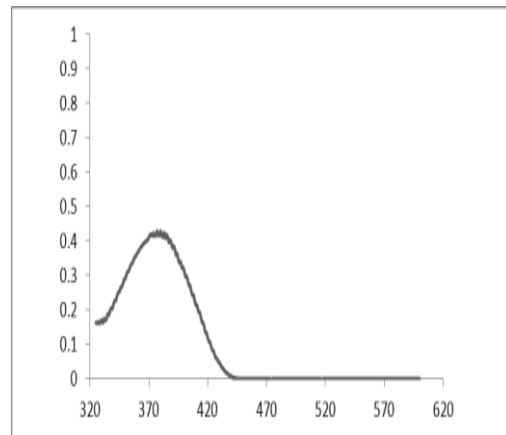
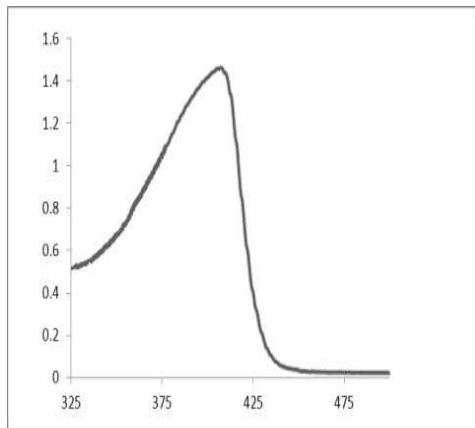


در شکل 2 واکنش مشتق سازی فرمالدئید با معرف متیل استوات حضور آمونیا
جدول 2 معرف‌های مورد آزمایش قرار گرفته و ضریب جذب مولی آن‌ها

معرف	ضریب جذب مولی در دمای اتاق	ضریب جذب مولی در دمای 65 درجه	بیشترین طول موج
متیل استوات	۵۰۰۰	۷۸۰۰	۳۷۲
اتیل استوات	۳۰۰۰	۵۵۰۰	۳۷۶
N-پروپیل استوات	۶۰۰	۱۸۰۰	۳۵۴
N-آمیل استوات	۴۰۰	۱۰۰۰	۳۵۵
مولانیک اسید	-	-	-
دی متیل مولانوات	۲۵۰	۸۰۰	۲۸۰
استیل استون	۲۰۰۰	۶۶۰۰	412

ناحیه جذب و بیشترین طول موج در حلال آبی و آلی

در حلال‌های آبی برای غلظت‌های بالای فرمالدئید در حد میلی گرم که نیاز به استخراج نمی‌باشد بیشترین طول موج در 375 نانومتر ظاهر می‌شود در حالی که در حلال‌های آلی که عمل استخراج توسط کلروفرم انجام می‌شود بیشترین طول موج در 405 نانومتر ظاهر می‌شود. همان طور که مشخص است در شکل 3 طیف جذبی حلال آبی بدون استخراج و در شکل 4 طیف جذبی حلال آلی با عمل استخراج نمایش داده شده است.

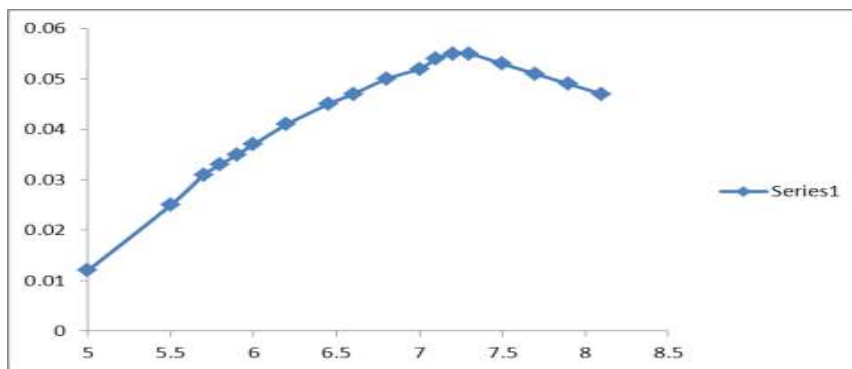


شکل 3 طیف جذبی برای حلال آبی با حضور فرمالدئید در غلظت 25 نانو گرم بر میلی‌لیتر
شکل 4 طیف جذبی بعد از استخراج با شرایط بهینه‌شده در دمای 65 درجه سانتی‌گراد و غلظت فرمالدئید 20 نانو گرم بر میلی‌لیتر

بهینه‌سازی پارامترهای مختلف واکنش مشتق‌سازی و میکرو استخراج مایع - مایع پخشی

اثر PH بر واکنش مشتق‌سازی و میکرو استخراج مایع - مایع پخشی

به طور کلی امکان استخراج هر گونه آب‌گریزی که درون محلول آبی با این روش وجود دارد در مواردی که قطبیت گونه‌ها و حلالیت آنها در آب کم است بدون نیاز به واکنش‌های ثانویه می‌توان عمل استخراج را انجام داد ولی در مواردی که حلالیت گونه‌ها در آب بالا باشد نظیر کاتیون‌ها، لازم است به نحوی حلالیت آنها را در آب کاهش یابد. برای کاتیون‌ها با استفاده از لیگاند‌های آلی یا آبگریزی مناسب کمپلکس‌های کم محلول در آب ایجاد شده و عمل استخراج انجام می‌شود یا در مورد ترکیبات کربونیل دار می‌توان با مشتق‌سازی آنها به‌وسیله فرایند استری کردن حلالیت آنها را کاهش داد در مورد پروتئین‌ها و اسیدهای آمینه نیز می‌توان با تنظیم PH در نقطه ایزو الکتریک آنها عمل استخراج را انجام داد در این آزمایش PH نقش مهمی را در پیشرفت واکنش و نتیجه میکرو استخراج مایع - مایع پخشی دارد و یکی از عوامل در بیشترین بازده مقدار جذب و در نتیجه مقدار غلظت دارد بهترین مشتق‌سازی و استخراج در PH=7.2 صورت می‌گیرد. شکل 5 بیانگر بیشترین جذب در این ناحیه می‌باشد.

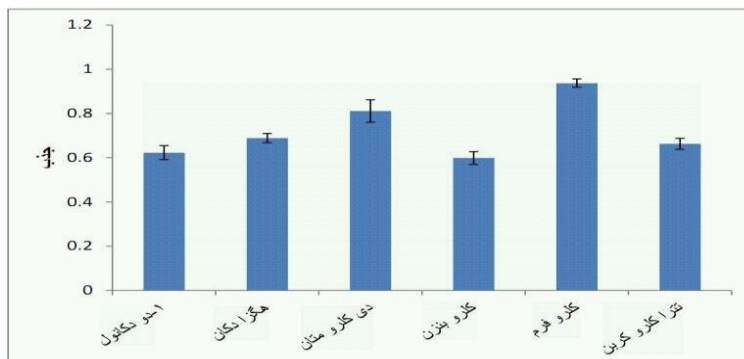


شکل 5- تأثیر PH غلظت فرمالدئید 8 نانو گرم بر میلی‌لیتر

تأثیر حلال‌های استخراج کننده

هنگامی که فاز استخراج کننده و پخش کننده مخلوط شده و با سرعت در نمونه تزریق صورت گیرد یک آشفستگی ایجاد شده که باعث ایجاد قطره‌های امولسیون ابر مانند می‌شود ویژگی امولسیون کننده می‌تواند روی اندازه قطره‌ها تأثیر داشته باشد. آشفستگی که در فاز آبی صورت گیرد منجر به پخش خوب استخراج کننده در نمونه آبی شده که با حلال پخش کننده تسهیل می‌شود بعد از تشکیل نقطه ابری ناحیه سطح بین محلول جدا کننده و نمونه آبی بسیار بزرگ شده و بنابر این تعادل سریع به

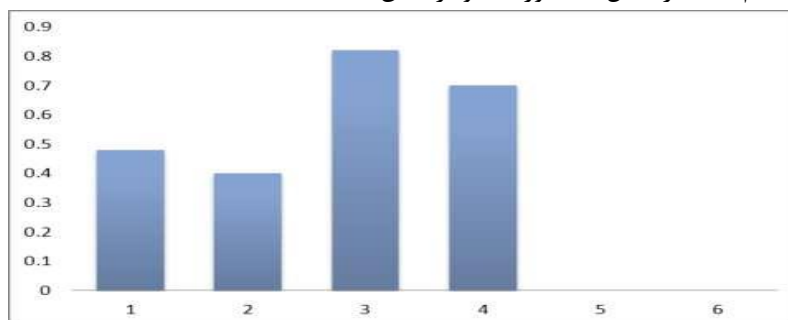
دست آمده و زمان جداسازی بسیار کوتاه شده و در میکرو استخراج مایع - مایع پخشی فرمالدئید از تری کلرو متان یا کلروفرم به عنوان حلال استخراج کننده مورد استفاده قرار میگیرد، از حلال های 1-دودکانول، هگزا دکان، دی کلرو متان، کلرو بنزن، کلروفرم، تتراکلرید کربن استفاده کرده که با توجه به نتایج کلروفرم بهترین نتیجه را می دهد. حجم حلال استخراجی 80 میکرو لیتر و حجم حلال پخشی متانول 1 میلی لیتر می باشد. نتایج حاصل از این مطالعه در شکل 6 نشان داده شد است.



شکل ۶- نتایج حاصل از بررسی حلال های استخراجی 1- دودکانول^۲، کلروبنزن^۳، دی کلرومتان^۴، هگزادکان^۵ بر روی بازده استخراج^۶ تتراکلروکربن، کلروفرم^۷

مطالعه تأثیر حلال های پخشی

یک حلال پخشی باید در حلال استخراجی و فاز آبی نمونه مورد نظر در آن قرار دارد قابل اختلاط و انحلال پذیر باشد که بتواند برای تغلیظ یک آشفتگی در محلول ایجاد کند چندین حلال آلی پخشی در این آزمایش مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند که می توان به متانول، استون، اتانول و استون نیتریل اشاره کرد از بین این حلال ها بهترین جواب مربوط به متانول می باشد. نتایج کارهای انجام شده در شکل ۷ به صورت نمودار نشان داده شده است.



شکل ۷ نتایج حاصل از مطالعه اثر حلال های پخشی بر روش میکرو استخراج مایع- مایع پخشی با استفاده از 1 میلی لیتر حلال پخشی و 80 میکرو لیتر حلال استخراج کننده، 1=استون، 2= استون نیتریل، 3=متانول، 4= اتانول، غلظت فرمالدئید 8 نانو گرم بر میلی لیتر

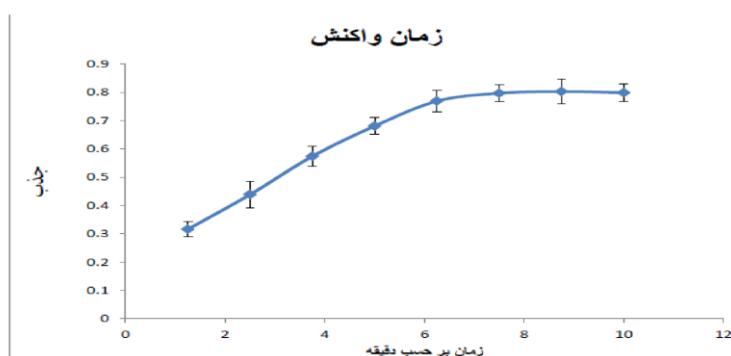
مطالعه تأثیر حجم حلال های پخشی و استخراجی

بعد از انتخاب متانول به عنوان حلال پخشی و کلروفرم به عنوان حلال استخراجی حجمی از حلال ها را که بیشترین و بهترین نتیجه را در استخراج به ما می دهند را مورد بررسی قرار گرفتند که نتیجه آن 1 میلی لیتر از حلال پخشی متانول و 80 میکرو لیتر از حلال استخراجی کلروفرم بیشترین جذب را می دهند.

² dodecanol-1
³ chlorobenzene
⁴ dicholoromethane
⁵ hexadecane
⁶ carbon tetrachloride
⁷ chloroform

مطالعه زمان واکنش مشتق سازی

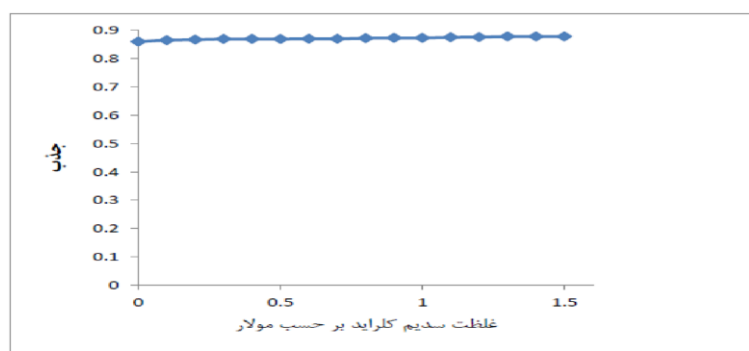
بررسی اثر زمان به منظور کامل شدن واکنش مشتق سازی فرمالدئید و بهینه‌سازی مدت زمان واکنش برای افزایش کارایی استخراج امری ضروری می‌باشد لذا برای این کار محدوده زمانی صفر تا ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است با افزایش زمان واکنش، واکنش به سمت کامل شدن پیش می‌رود و در حدود ۹-۷/۵ دقیقه کامل می‌شود بنابراین برای استخراج‌های بعدی زمان ۹ دقیقه برای کامل شدن واکنش انتخاب شد طبق نمودار بعد از زمان ۹ دقیقه نمودار خطی شده و هیچگونه تغییراتی در جذب مشاهده نمی‌شود.



شکل ۸ زمان واکنش مشتق سازی فرمالدئید با متیل استو استات در حضور آمونیا با حلال استخراجی کلروفورم ۸۰ میکرولیتر و ۱ میلی‌لیتر حلال پخشی متانول و $PH=2.7$ و غلظت فرمالدئید ۸ نانوگرم بر میلی‌لیتر

مطالعه اثر قدرت یونی بر روی مقدار استخراج و واکنش مشتق سازی

بررسی و مطالعه اثر قدرت یونی بر روی واکنش مشتق سازی فرمالدئید و بازده واکنش میکرو استخراج- مایع - مایع پخشی با استفاده از نمک NaCl انجام شد برای این کار محلول‌های استاندارد با غلظت‌های معینی از نمک کلرید سدیم ساخته شد و غلظت‌های متفاوتی از این محلول‌های استاندارد در محدوده صفر تا ۱/۵ مولار با عمل رقیق سازی برای بررسی اثر قدرت یونی بر روی واکنش مشتق سازی و بازده استخراج ساخته شد. نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت‌های مختلفی از سدیم کلرید هیچگونه تأثیری بر میزان استخراج و جداسازی ندارد نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۹ نشان داده شده که علت بدست آمدن این نتیجه را می‌توان با استفاده از ماتریس پیچیده آب دریا و قطبیت بالای آن توجیه کرد که حاوی درصد بالایی از نمک‌های مختلف از جمله سدیم کلراید است.



شکل ۹ تأثیر قدرت یونی سدیم کلراید بر استخراج فرمالدئید در واکنش با متیل استو استات در حضور آمونیا و ۱ میلی‌لیتر حلال پخشی متانول و ۸۰ میکرولیتر حلال استخراجی کلروفورم در دمای ۶۰ درجه و $PH=7/2$

مطالعه اثر تداخل ترکیبات مزاحم بر روی استخراج فرمالدئید

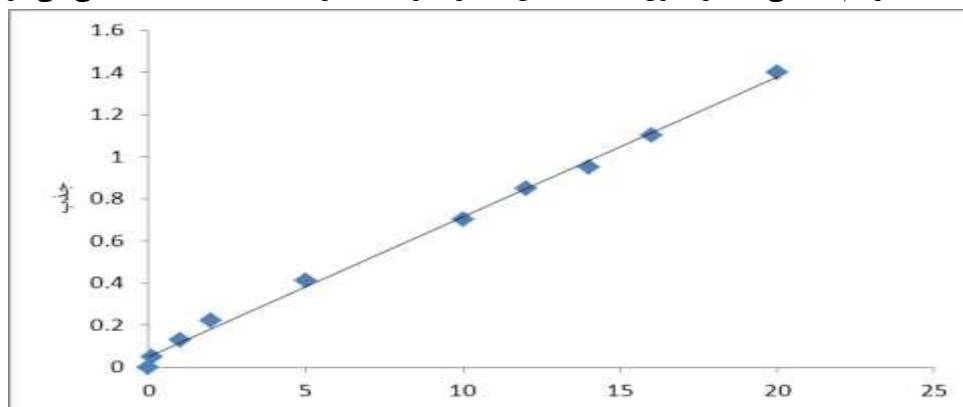
به منظور افزایش کارایی، حساسیت و انتخاب پذیری این روش برای استخراج و جداسازی فرمالدئید که در ماتریس پیچیده آبی مثل آب دریا قابل انجام است که دارای ترکیبات آلی و معدنی فراوانی می‌باشد و می‌تواند در پیش تغلیظ و استخراج فرمالدئید ایجاد مزاحمت کند. بررسی و مطالعه اثر ترکیبات مختلفی که در استخراج و جذب فرمالدئید دخالت و ایجاد مزاحمت می‌کنند ضروری می‌باشد بدین منظور تعدادی از ترکیبات آلی و معدنی برای بررسی این موضوع انتخاب شدند. نتایج حاصل از این بررسی در جدول 3 نمایش داده شده و همان طور که مشخص شد این روش بسیار کارآمد و انتخاب پذیر است نسبت به اندازه‌گیری فرمالدئید و عوامل مداخله کننده تأثیری بر روی جذب فرمالدئید در محیط ندارند.

جدول ۳- تأثیر عوامل مزاحم بر جداسازی و استخراج فرمالدئید

درصد خطای نسبی	نسبت حد تحمل	غلظت قابل تحمل	عوامل مزاحم
-1.7	۸۰۰۰	4×10^{-2}	H^+
-0/8	۲۰۰۰	1×10^{-2}	OH^-
+0/08	۲۰۰۰	1×10^{-2}	Br^-
+0/7	۲۰۰۰	1×10^{-2}	Ca^{+2}
+0/13	۲۰۰۰	1×10^{-2}	SO_4^{2-}
+0/97	۲۰۰۰	1×10^{-2}	NO_3^-
+1/3	400	2×10^{-3}	NO_2^-
-1/1	1000	5×10^{-3}	CO_3^{2-}
-1/5	1	5×10^{-6}	SO_3^{2-}
+2/7	6	3×10^{-5}	Cu^{+2}
+1/3	4	2×10^{-5}	Fe^{+3}
+1/2	400	2×10^{-3}	H_2O_2, I_2

رسم منحنی کالیبراسیون

برای تعیین غلظت نمونه‌های مجهول از نمودار کالیبراسیون استفاده شده، برای رسم نمودار استاندارد محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت و معین از فرمالدئید با رقیق کردن محلول استاندارد اولیه تهیه شد و منحنی استاندارد در شرایط بهینه در شکل ۱۰ رسم گردیده است. رسم منحنی کالیبراسیون سبب کاهش بسیاری از خطاها از جمله خطاهای دستگاهی می‌شود.



شکل ۱۰- نمودار کالیبراسیون در محدوده خطی (۰/۱-۲۰) نانوگرم بر میلی‌لیتر از غلظت فرمالدئید تحت شرایط بهینه شده واکنش رسم شد که معادله واکنش $y = 0.00233x + 0.32$ و $R^2 = 0.997$ به دست آمد.

نتیجه گیری کلی

روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی روشی است ساده، سریع و سبز برای اندازه گیری فرمالدئید در ماتریس های مختلف از جمله آب دریا که ماتریسی است پیچیده که با این روش برای اولین بار مقدار فرمالدئید موجود در آب های سطحی خلیج چابهار اندازه گیری شده است. همان طور که ملاحظه شد به دلیل پایین بودن نقطه جوش فرمالدئید و در نتیجه فرار بودن آن فرمالدئید در آب های سطحی خلیج چابهار وجود ندارد و به سرعت به کربن دی اکسید تجزیه می شود. و معتدل بودن دمای آب خلیج چابهار در تجزیه شدن فرمالدئید مفید می باشد و این از مزایای این منطقه محسوب می شود. و میزان تغییرات غلظت فرمالدئید در طول سال ثابت می باشد و تغییر محسوسی ندارد همان طور که در جدول زیر مشاهده می شود روش انتخاب شده برای اندازه گیری فرمالدئید در آب دریا دقت و حساسیت بالایی نسبت به سایر روش ها دارد که اغلب مقدار فرمالدئید را در آب باران و رودخانه اندازه گرفته اند ولی در این پژوهش میزان فرمالدئید موجود در آب های خلیج چابهار در تمام فصول و در ۸ ایستگاه مورد بررسی قرار گرفت. که غلظت آن در فصل زمستان و ماه دی بیشتر بود که مقدار آن گزارش شد.

منابع

- [1]. H. kataoka, T. kondo, A. samid, Gas chromatographic determination of aldehydes in combustion smoke sample, Anal. Chim. Acta 358.(1998)-275.
- [2]. U. S. Enviromental Protection Agency, office of Air and Radiation, Report to congress on Indoor Air Quality, vollume II Assessment and control of Indoor Air Pollution.(1989).
- [3]. Occupational Safety and Health Guideline for Formaldehyde, in Occupational Safety and Health Guidelines for chemical Hazards, National Institute for occupational safety and Health, cincinnatei. (1988)
- [4]. R. J. kieber, M.F. Rhines, J. D. Willey, G. B. Avery, Atmosphere. Environ. 33 (1999)3659.
- [5]. Gustaffson, H. and Jonsson, B. Trade standards for testing chemical emission from building materials: part 1: Measurement of flooring materials. proceeding of Indoor Air, (1993) 437-442.
- [6]. Marutzky, R. Release of formaldehyde by Wood products. In :pizza A, editor. Wood adhesives chemistry and technology. (1994), New York and Basel: Marcel Dekker Inc [chapter 10]
- [7]. American conference Governmental Idustrial Hygin, Threshold limit values for chemical substance and physical agents biological Exposure indices, Cincinnati, Ac GIH, (1999) 102.
- [8]. P. S. Uchiyama, Y. Inaba, N.Kunugita, Determination of acrolein and other carbonyls in cigarette smoke usig coupled silica cartridges impregmated with hydroquinone and 2,4-dfnitrophenylhydrazine, J.Chromatogr. A1217 (2010)4383-4388.
- [9]. J. Z. Dong, S. C.Moldoveanu, Gas chromatography- mass spectrometry of carbonyl compound in cigagarate mainstream smoke after derivatization with 2,4- dinitrophenylhidrazin, J. chromatogr.A(2004) 25-35
- [10]. A. G. Kazemifard, D. E. Moore, A. Mohammadi, Polarographic dtermination of benzaldehyde in benzyl alcohol sodium diclofenac injection formulations, J.pharm. Biomed. Anal.30 (2002)257-262
- [11]. M . Gupta, A. Jain, K.K. Verma, Salt-assisted liquid-liquid microextraction with water-miscible organic solvents for the determination of carbonyl compounds by high-performance liquid chromatography, Talanta 80 (2009) 526- 531.
- [12]. K. K. V. Pillai Aradhana, K. Gautam, A. Jain, K. K. Verma, Headspace indrop derivatization of carbonyl compounds for their analysis by high-performance liquid chromatography-diod array detection, Anal. Chim. Acta 632 (2009) 208- 215.
- [13]. L. Lili, H. Xu, D. Song, Y. Cui, G. Zhang, Analysis of volatile aldehyde biomarkers in human blood by derivatization and dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet method by high performance liquid chromatography, J. Chromatogr.A 1217 (2010)2365-2370