

Research Article



DOI: 10.22034/IJCHE.2021.296634.1131



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.122.6.0



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Extraction and Determination of Trace Amounts of Lead in Aqueous Solutions by Organic Gas Steam Liquid Extraction (OGS-LE)

S. Rasouli Garmarodi^{1,2}, A. Nilchi^{3*}, M. R. Yaftian⁴, J. Rafiei⁵

1- Ph. D. Student of Analytical Chemistry, University of Zanjan

2- Researcher, Nuclear Science and Technology Research Institute

3- Professor of Analytical Chemistry, Nuclear Science and Technology Research Institute

4- Professor of Analytical Chemistry, University of Zanjan

5- Ph. D. in Chemistry, Nuclear Science and Technology Research Institute

E-mail: anilchi@gmail.com

Abstract

In this study an efficient, relatively simple and fast method based on the extraction of organic gas steam liquid extraction (OGS-LE) was presented for extraction and determination of trace amounts of lead in aqueous solutions. For this purpose, ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) as a complexing agent and methyl isobutyl ketone (MIBK) as extracting solvent was used. Also, the effect of parameters on the extraction recovery such as the volume of organic solvent, the molar ratio of the extracting agent relative to lead metal, the pH of the aqueous phase, the extraction time and the temperature of the heating chamber were investigated. Determination of number of experiments, statistical analysis of data and optimization of lead ion extraction were performed using central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM). Under optimal conditions, the limit of detection (LOD) and limit of quantification of the method (LOQ) are $0.13 \mu\text{gL}^{-1}$ and $0.43 \mu\text{gL}^{-1}$, respectively, the relative standard deviation is 3.7 percent and the analysis curve is linear in the range of 0.5 to $10 \mu\text{gL}^{-1}$.

Received: 25 July 2021

Accepted: 20 September 2021

Page Number: 77-87

Keywords:

Preconcentration of Lead,
Organic Gas Steam-Liquid
Extraction,
Design of experiment,
Ammonium Pyrrolidine
Dithiocarbamate

Please Cite this Article Using:

Rasouli Garmarodi, S., Nilchi, A., Yaftian, M. R., Rafiei, J., "Extraction and Determination of Trace Amounts of Lead in Aqueous Solutions by Organic Gas Steam Liquid Extraction (OGS-LE)", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 122, pp. 77-87, In Persian, (2022).



استخراج و اندازه‌گیری مقادیر کم سرب از محلول‌های آبی با استفاده از روش استخراج بخار گاز آلی - مایع

سمیه رسولی گرمارودی^۱، عبدالرضا نیلچی^{۳*}، محمدرضا یافتیان^۲، جواد رفیعی^۵

۱- دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، دانشگاه زنجان

۲- پژوهشگر، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

۳- استاد شیمی تجزیه، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

۴- استاد شیمی تجزیه، دانشگاه زنجان

۵- دکتری شیمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

پیام نگار: anilchi@gmail.com

چکیده

در این پژوهش روشی کارآمد، نسبتاً ساده و سریع مبتنی بر استخراج بخار گاز آلی-مایع (OGS-LE) برای استخراج و اندازه‌گیری مقادیر کم سرب در محلول‌های آبی ارائه شد. بدین منظور عامل کمپلکس‌کننده آمونیوم پیرولیدین‌دی‌تیوکاربامات (APDC) و حلال استخراج‌کننده متیل‌ایزوبوتیل استفاده شد. هم‌چنین اثر مشخصه‌های مؤثر بر میزان استخراج نظیر حجم حلال آلی، نسبت مولی عامل استخراج‌کننده نسبت به فلز سرب، pH فاز آبی، زمان استخراج و دمای محفظه گرمایش بررسی شد. تعیین تعداد آزمایش‌های تجربی، تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها و بهینه‌کردن شرایط استخراج یون سرب با به‌کارگیری طرح مرکب مرکزی (CCD) و روش سطح پاسخ (RSM) انجام شد. در شرایط بهینه حد تشخیص (LOD) و حد کمی بودن روش (LOQ) به ترتیب ۰/۱۳ و ۰/۴۳ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی ۳/۷ درصد است و منحنی تجزیه‌ای در محدوده ۰/۵ تا ۱۰ میکروگرم بر لیتر خطی است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۲۹

شماره صفحات: ۷۷ تا ۸۷

کلیدواژه‌ها:

پیش تغلیظ سرب،

استخراج بخار گاز آلی-مایع،

پیش تغلیظ،

طراحی آزمایش،

آمونیوم پیرولیدین‌دی‌تیوکاربامات

* تهران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

استناد به مقاله:

رسولی گرمارودی، س.، نیلچی، ع.، یافتیان، م.، رفیعی، ج.، "استخراج و اندازه‌گیری مقادیر کم سرب از محلول‌های آبی با استفاده از روش استخراج بخار گاز آلی - مایع"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست‌ویکم، شماره ۱۲۲، صص. ۸۷-۷۷، (۱۴۰۱).

۱. مقدمه

حضور فلزهای سنگین مانند سرب، نیکل، کروم، کادمیم، جیوه، آرسنیک و غیره در آب آشامیدنی و صنعتی یک مشکل بزرگ و خطری جدی برای سلامت انسان‌ها و سایر جانداران است. تجمع این فلزها حتی در مقادیر اندک در بدن موجودات زنده می‌تواند منجر به آسیب‌های مغزی، بیماری‌های قلبی، اوتیسم و ناباروری، مشکلات تنفسی، تیروئیدی و مشکلات نورولوژی شود [۱].

لازم به یادآوری است که بعضی از فلزات سنگین در غلظت‌های کم نه تنها مضر نیستند، بلکه سلول‌های بدن به آن‌ها نیاز دارند و حتی وجود مقادیر کم برخی از این عناصر برای سلامتی انسان ضروری است؛ مانند سلنیوم، به طوری که کمبود این عنصر در بدن، بیماری‌های زیادی را در پی دارد. البته باید دقت داشت که همه فلزهای سنگین ظرفیت سمی بودن و ایجاد تأثیرات منفی در غلظت‌های زیاد را دارند، حتی فلزهای ضروری در غلظت‌های بیش از حد بهینه، سبب ایجاد مسمومیت می‌شوند [۲].

فلزهای سنگین از راه عواملی مانند تخلیهٔ پساب‌های شهری، پساب‌های خروجی از صنایع، استخراج فلزها از معادن، استفادهٔ بیش از حد از کودهای شیمیایی، سموم، آفت‌کش‌ها و غیره می‌توانند وارد محیط و در نتیجه سبب آلودگی شوند؛ لذا تلاش برای به حداقل رساندن ورود این فلزها به محیط زیست به منظور حفظ سلامت هوا، آب آشامیدنی، مواد غذایی، گیاهان خوراکی و دارویی و در نهایت سلامت انسان‌ها و جانداران دیگر حائز اهمیت است.

سرب یکی از این فلزهای سمی است که می‌تواند با خوردن یا تنفس برای سلامتی مضر باشد و سبب بیماری‌هایی مانند اختلالات عصبی، بیماری‌های تنفسی، پایین آمدن بهرهٔ هوشی، افزایش فشارخون، آلرژی، آسیب‌رسانی به کبد و کلیه و حتی مرگ- در غلظت‌های بالا- شود. سرب باعث کندی واکنش با آنزیم‌ها و حتی توقف واکنش‌های فیزیولوژی ضروری بدن می‌شود. میزان تأثیرات سرب بر روی بدن به میزان قرار گرفتن در معرض آلودگی و سن افراد بستگی دارد؛ به‌گونه‌ای که نوجوانان، کودکان و نوزادان نسبت به مسمومیت سرب حساس‌تر هستند [۳].

نه تنها احتراق بنزین سرب‌دار، بلکه فرایندهای صنعتی و سوزاندن زباله‌های جامد، باعث افزایش غلظت سرب در محیط زیست و تجمع در بدن جانوران می‌شود؛ بنابراین توسعهٔ روشی ساده، حساس، سریع و کم‌هزینه برای کنترل و اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های محیطی ضروری است.

روش‌های معمول برای اندازه‌گیری فلزهای سنگین بیشتر براساس جذب و نشر اتمی است که یکی از محدودیت‌های اندازه‌گیری این فلزها حد تشخیص محدود و هم‌چنین مشکلات ناشی از پیچیدگی بافت نمونه‌های حقیقی برای برخی از دستگاه‌ها و روش‌های متداول است. برای برطرف کردن این مشکل، یک مرحلهٔ آماده‌سازی نمونه لازم است. آماده‌سازی نمونه در فرایندهای تجزیه‌ای شامل یک مرحلهٔ استخراج یا جداسازی است که به منظور جداکردن آنالیت از بافت نمونه، کم کردن اثر ماتریکس و بافت در آنالیز نمونه، پیش‌تغلیظ و افزایش حساسیت انجام می‌پذیرد. مرحلهٔ آماده‌سازی نمونه در صحت و دقت نتایج بسیار اثرگذار است؛ به طوری که اگر این مرحله به‌نحو علمی انتخاب نشود، باعث ایجاد خطا در نتایج می‌شود. تلاش‌ها به منظور ایجاد روش‌های جدیدی برای آماده‌سازی نمونه منجر به معرفی روش‌هایی شد که برتری آن‌ها سرعت بالا، تکرارپذیری و کاهش یا حذف مصرف حلال آلی است [۴-۷].

روش استخراجی OGS-LE از جمله تکنیک‌های جدیدی است که از برتری‌های سرعت بالا و ناچیزبودن حجم حلال آلی مصرفی برخوردار است. هم‌چنین این روش تا حدودی شباهت‌های زیادی با برخی از روش‌های مشتق‌شده از استخراج مایع- مایع، مانند ریز استخراج مایع- مایع همگن، ریز استخراج مایع- مایع پخشی، ریز استخراج مایع- مایع همگن با کمک فلوتاسیون از لحاظ فاکتور تغلیظ بالا، بی‌نیاز از هم‌زدن محلول، سرعت بالای استخراج و استفاده از حجم کم حلال استخراج‌کننده، دارد. در مقایسه با روش استخراج مایع- مایع پخشی برای جداسازی فاز آلی دیگر نیاز به سانتریفیوژ نیست و هم‌چنین الزام استفاده از حلال سنگین‌تر از آب وجود ندارد؛ بلکه فقط با فلوتاسیون گاز حامل و برهمکنش بخارهای گازی حاصل از تبخیر حلال آلی استخراج‌کنندهٔ فاز آلی در بالای سل استخراجی، جمع‌آوری می‌شود. این روش هم قابلیت استفاده برای استخراج گونه‌ها در مقیاس آزمایشگاهی- تجزیه‌ای به‌صورت روش‌های میکرو استخراجی را دارد و هم قابلیت استخراج در مقیاس صنعتی و تهیه‌ای قابل مقایسه با روش استخراج مایع- مایع است. روش OGS-LE میزان مصرف حلال‌های آلی را نسبت به روش‌های استخراجی مایع- مایع به‌شدت کاهش می‌دهد. از طرف دیگر نسبت به روش‌های ریزاستخراجی مایع- مایع جدید مانند روش ریزاستخراج مایع- مایع پخشی این برتری را دارد که از حلال پخش‌کننده استفاده نمی‌شود و در نتیجه ضریب توزیع بیشتری به دست می‌آید و در آخر می‌توان به درصد استخراج بیشتر رسید.

ضمن این‌که این روش نسبت به بسیاری از روش‌های توسعه‌یافته کنونی ساده‌تر، سریع‌تر و بسیار حساس‌تر است. در پژوهش حاضر، از روش استخراج بخار گاز آلی-مایع برای استخراج و تغلیظ سرب از نمونه‌های آبی استفاده شد که روشی ساده، تکرارپذیر و با مصرف کم حلال آلی است.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد و دستگاه‌ها

حلال‌های آلی شامل تولوئن، متیل‌ایزو بوتیل کتون و n-هگزان و نیز عامل کمپلکس‌کننده آمونیوم پیرولیدین دی‌تیوکاربامات از شرکت مرک خریداری شد. برای تهیه محلول‌های استاندارد اولیه از محلول ۱۰۰۰ mg/L سرب (شرکت مرک) استفاده شد. برای اندازه‌گیری غلظت فلزها از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی مجهز به لامپ دوتریم در تصحیح زمینه و کوره گرافیتی (GTA-100) ساخت شرکت Varian مدل spectraa200 و برای توزین مواد از ترازوی شرکت Mettler Toledo با دقت ۰/۱ میلی گرم استفاده شد. برای چرخش آب و ایجاد محفظه گرم به منظور تبخیر حلال آلی، از دستگاه سیرکولاتور ساخت کشور آلمان (GmbH Julabo) و برای کنترل سرعت جریان گاز آرگون شیر سوزنی (Hoke USA) به کار برده شد. برای اندازه‌گیری و تنظیم pH ها از دستگاه pH متر Metrohm مدل ۶۹۲ ساخت کشور سوئیس استفاده شد. دیگر وسایل و ابزار، سل استخراجی OGS-LE ساخته کارگاه شیشه‌گری سازمان انرژی اتمی، بالن‌های حجمی مختلف، انواع پی‌پتهای مدرج، میکروسمپلرهاست.

۲-۲ مراحل انجام روش استخراج

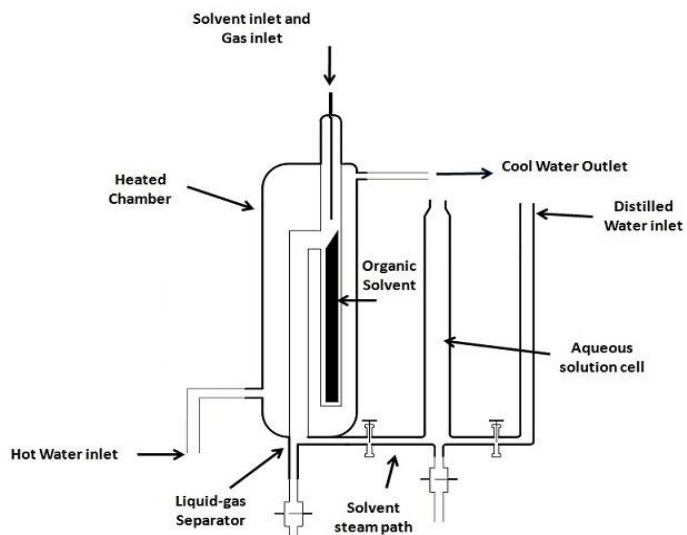
در این روش از یک سل استخراجی ساخته‌شده در آزمایشگاه استفاده شد (شکل (۱)). این سل حاوی سه ستون است. ستون اول محفظه گرمایش است که یک سل دوجداره است که با گردش ضد یخ گرم به وسیله سیرکولاتور گرم می‌شود. لوله حاوی حلال آلی در داخل این محفظه تعبیه شده است. وظیفه این محفظه تنظیم دمای لوله حاوی حلال آلی است و در بالای این محفظه، محل تزریق حلال آلی استخراج‌کننده و ورود گاز آرگون قرار گرفته است. برای تنظیم سرعت گاز یک شیر سوزنی در مسیر شلنگ گاز قرار دارد. ستون دوم محل تزریق محلول آبی حاوی آنالیت و لیگاند است، مخروطی‌شکل بودن این ستون به دلیل جمع‌آوری راحت‌تر

فاز آلی از بالای ستون دوم است.

برای شروع فرایند استخراج ابتدا با روشن کردن دستگاه سیرکولاتور و گردش ضد یخ در محفظه گرمایش دما افزایش یافت. سپس حلال استخراج‌کننده از بالای ستون اول و با یک سرنگ به ستون مخصوص حلال آلی تزریق شد. ۲۵ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی فلز سرب با غلظت ۵ میکروگرم بر لیتر به همراه لیگاند آمونیوم پیرولیدین دی‌تیوکاربامات با نسبت مولی مشخص نسبت به فلز سرب در pH معین تهیه و به وسیله یک سرنگ، از بالای ستون دوم تزریق شد. در این مرحله با بازکردن گاز آرگون بخارهای حاصل از حلال آلی به ستون دوم وارد می‌شود و شروع به تشکیل حباب در نمونه آبی می‌کند که این حباب‌ها به سمت بالای ستون حرکت می‌کنند. بدین ترتیب بخارهای حلال آلی با فاز آبی برهمکنش می‌کنند و استخراج آنالیت انجام می‌گیرد و در آخر فاز آلی حاوی فلز در بالای ستون دوم جمع می‌شود. با کامل شدن فرایند استخراج سرب جریان گاز آرگون قطع می‌شود. سپس آب مقطر از ستون جانبی (ستون سوم) وارد ستون دوم می‌شود تا سطح فاز آلی در ستون دوم بالا رود و در قسمت مخروطی جمع و در نهایت فاز آلی جمع‌شده با سرنگ کشیده شود. سرب استخراج‌شده در فاز آلی به وسیله دستگاه جذب اتمی- کوره گرافیتی اندازه‌گیری می‌شود. در کار حاضر حلال متیل‌ایزو بوتیل کتون به منظور پیش‌تغلیظ و استخراج فلز سرب از نمونه‌های آبی استفاده شد، هم‌چنین از آمونیوم پیرولیدین دی‌تیوکاربامات که یکی از پرکاربردترین لیگاندها برای کمپلکس کردن فلزهای سنگین است، استفاده شد (شکل (۲)). مقدار مشخصی از این لیگاند در هر مرحله به فاز آبی حاوی فلز سرب اضافه شد. کمپلکس فلز- لیگاند با عبور بخارهای حلال آلی از داخل فاز آبی به داخل حلال آلی استخراج می‌شود.

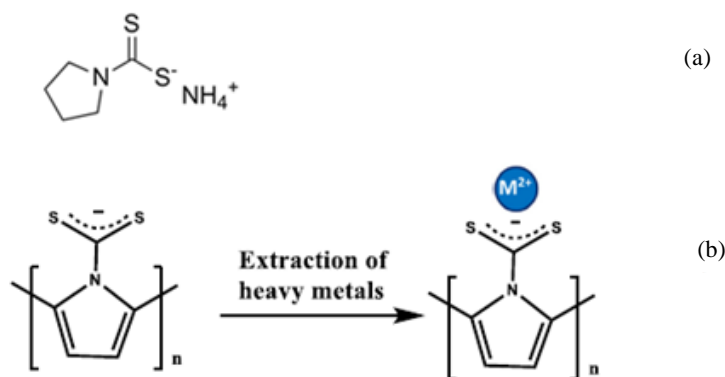
۲-۳ انتخاب نوع حلال استخراج‌کننده

باید از حلالی استفاده شود که از آب سبک‌تر باشد تا در بالای فاز آبی در ستون دوم جمع‌آوری شود و هم‌چنین حلال استخراج‌کننده باید حد اقل حلالیت را در آب داشته باشد. در کار حاضر حلال‌های تولوئن، متیل‌ایزو بوتیل کتون و n-هگزان به‌عنوان حلال استخراج‌کننده برای استخراج و پیش‌تغلیظ فلز سرب از نمونه‌های آبی بررسی شد. از مقدار ۳ میلی‌لیتر از حلال‌های استخراج‌کننده مذکور برای استخراج فلز سرب از نمونه آبی استفاده شد تا حلال مناسب انتخاب شود. چنان‌که در شکل (۳) پیداست با استفاده از



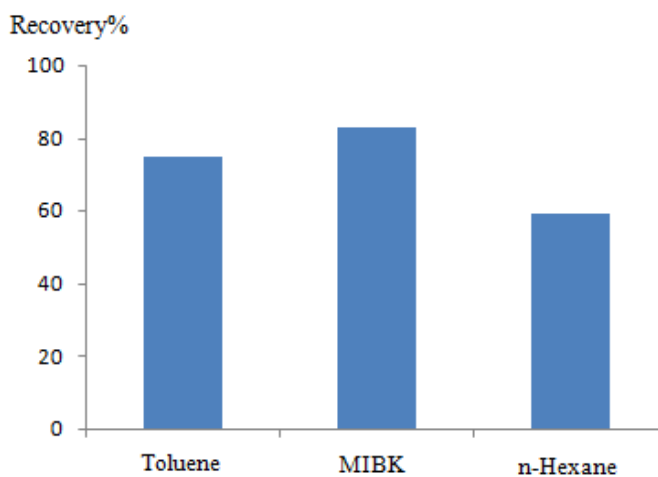
شکل ۱. روش استخراج بخار گاز آلی-مایع.

Figure 1. Schematic of OGS-LE method.



شکل ۲. (a) ساختار لیگاند APDC، (b) ساختار کمپلکس فلز-لیگاند [۸].

Figutr 2. (a) Molecular structure of APDC, (b) Metal-ligand complex.



شکل ۳. اثر نوع حلال استخراج کننده بر میزان ریکاوری فلز سرب.

Figure 3. The influence of solvent type on the recovery of lead.

۳. بحث و نتایج

۳-۱ مدل‌سازی و آنالیز آماری با استفاده از روش RSM جدول (۱) متغیرهای مستقل مورد آزمایش و محدوده آن‌ها را نمایش می‌دهد. همچنین طراحی آزمایش‌ها برای پنج متغیر مورد مطالعه در استخراج سرب و ترتیب انجام آن‌ها در جدول (۲) آورده شده است که در آن pH فاز آبی با حرف P، V حجم حلال آلی برحسب میلی‌لیتر، L نسبت مولی عامل استخراج‌کننده نسبت به فلز، M زمان استخراج (دقیقه) و T دمای محفظه گرمایش بر حسب درجه سلسیوس است. پس از طراحی تعداد و مقادیر متغیرها به وسیله طرح مرکب مرکزی، نتایج حاصل از استخراج سرب به دست آمد (جدول (۲)). برای تحلیل اثرات متقابل بین متغیرها و پاسخ، تحلیل واریانس ANOVA انجام شد که نتایج آنالیز واریانس استخراج یون سرب در جدول (۳) آمده است.

حلال متیل‌ایزو بوتیل کتون به‌عنوان حلال استخراج‌کننده درصد ریکاوری نسبت به دو حلال دیگر بالاتر است (شرایط استخراج دمای ۸۰°C، ۲۵ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر، نسبت مولی ۱۰ برابر از لیگاند به فلز و pH=۳)؛ بنابراین در آزمایش‌های بعدی از این حلال استفاده شد.

۲-۴ بهینه‌کردن شرایط استخراج

پس از انجام آزمایش‌های اولیه و اطمینان از کارایی روش برای استخراج و پیش‌تغلیظ سرب، مراحل بهینه‌سازی انجام گرفت. اثر مشخصه‌های مؤثر بر میزان استخراج نظیر حجم حلال آلی، نسبت مولی عامل استخراج‌کننده، pH فاز آبی، زمان استخراج و دمای محفظه گرمایش بررسی شد. برای بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر در فرایند استخراج، روش سطح پاسخ به کار رفت که می‌توان از آن برای مطالعه اثر متغیرهای گوناگون در سطوح مختلف و اثرات متقابل آن‌ها استفاده کرد. روش سطح پاسخ شامل طراحی آزمایش‌ها، برازش مدل و تعیین شرایط بهینه است.

جدول ۱. متغیرهای مورد آزمایش و سطوح مربوط به آن‌ها در طرح مرکب مرکزی.

Table 1. Investigated variables, their levels for central composite design.

متغیرهای مستقل	-1	+1
pH of aqueous solution	1	4.5
volume of organic solvent (mL)	1.5	3.5
heating chamber temperature(°C)	75	90
molar ratio of the extracting agent relative to lead metal	5	15
extraction time (min)	5	20

جدول ۲. طراحی آزمایش‌ها و پاسخ‌های به دست آمده در استخراج سرب.

Table 2. The design of experiments and responses for extraction of lead.

Run	P	V(mL)	T(°C)	L(M)	M(min)	Recovery%
1	4.5	3.5	75	15	5	12
2	2.8	2.5	83	10	13	83
3	4.5	3.5	90	5	5	11
4	2.8	2.5	83	10	13	85
5	2.8	2.5	83	10	13	86
6	4.5	3.5	90	15	20	27
7	4.5	3.5	90	5	20	16
8	1.0	3.5	75	15	5	19

Run	P	V(mL)	T(°C)	L(M)	M(min)	Recovery%
9	2.8	4.8	83	10	13	84
10	1.0	3.5	90	5	5	23
11	2.8	2.5	83	15	13	76
12	2.8	2.5	83	10	13	77
13	2.8	2.5	83	10	13	85
14	1.0	3.5	75	15	20	33
15	1.0	3.5	90	5	20	21
16	4.5	3.5	90	15	5	19
17	2.8	2.5	83	10	13	86
18	2.8	2.5	83	10	13	85
19	2.8	2.5	83	10	13	86
20	1.0	1.5	75	15	5	18
21	1.0	1.5	90	5	5	25
22	4.5	1.5	75	15	20	16
23	1.0	1.5	90	5	20	26
24	4.5	1.5	90	5	5	11
25	4.5	1.5	90	15	20	18
26	1.0	3.5	75	5	5	21
27	1.0	1.5	75	15	20	23
28	2.8	2.5	65	10	13	83
29	1.0	1.5	90	15	20	24
30	4.5	2.5	83	10	13	18
31	4.5	1.5	75	5	20	11
32	2.8	1.9	83	10	13	83
33	4.5	3.5	75	5	5	8
34	4.5	1.5	90	5	20	13
35	2.8	2.5	83	10	30	81
36	2.8	2.5	83	10	5	71
37	1.0	1.5	90	15	5	18
38	1.0	2.5	83	10	13	29
39	4.5	1.5	90	15	5	22
40	4.5	1.5	75	15	5	7
41	1.0	1.5	75	5	20	28
42	1.0	3.5	75	5	20	32
43	1.0	3.5	90	15	20	35
44	2.8	2.5	83	10	13	78
45	2.8	2.5	100	10	13	88
46	4.5	3.5	75	5	20	16
47	1.0	1.5	75	5	5	16
48	4.5	1.5	75	5	5	11
49	4.5	3.5	75	15	20	23
50	1.0	3.5	90	15	5	30

جدول ۳. نتایج آنالیز واریانس استخراج یون سرب.

Table 3. The analysis of variance for extraction of lead.

	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value prob>F	
Model	43911.35	12	3659.28	319.73	< 0.0001	significant
P	771.88	1	771.88	67.44	< 0.0001	
V	100.39	1	100.39	8.77	0.0053	
T	74.73	1	74.73	6.53	0.0149	
L	81.85	1	81.85	7.15	0.0111	
M	326.30	1	326.30	28.51	< 0.0001	
PL	47.53	1	47.53	4.15	0.0488	
VL	63.28	1	63.28	5.53	0.0241	
TL	47.53	1	47.53	4.15	0.0488	
TM	75.03	1	75.03	6.56	0.0147	
P ²	8841.62	1	8841.62	772.53	< 0.0001	
L ²	47.98	1	47.98	4.19	0.0478	
M ²	79.81	1	79.81	6.97	0.0120	
Residual	423.47	37	11.45			
Lack of Fit	332.59	30	11.09	0.8540	0.6517	not significant
Pure Error	90.88	7	12.98			
Cor. Total	44334.82	49				

دقت مناسب (Adequate Precision) که نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز است و مقدار بزرگ‌تر از ۴ برای این نسبت قابل قبول است که در مورد مطالعه حاضر برابر ۴۶/۰۴ بوده که مقدار بسیار مطلوبی است.

در نمودارهای سه‌بعدی شکل (۴) (a-d)، اثرات متقابل متغیرها به صورت دو به دو در استخراج سرب مقایسه شد.

در شکل (۴) (a) مشاهده می‌شود، pH که فاز آبی و حجم حلال آلی هر دو فاکتورهای مهمی در استخراج سرب هستند. استخراج سرب در محدوده pH ۱/۵ تا ۳ افزایش و بعد از آن کاهش می‌یابد. اثر مهمی در تشکیل کمپلکس فلز- لیگاند و به دنبال آن در کارایی استخراج فلز دارد. علت کاهش میزان استخراج در pH‌های پایین‌تر به دلیل رقابت یون‌های هیدرونیوم و یون‌های سرب برای

مدل چندجمله‌ای درجه دوم (Quadratic) با نرم‌افزار برای توصیف فرایند استخراج سرب پیشنهاد شد که به صورت زیر است (مقدار $P < 0.05$ به عنوان سطح معنی‌داری در نظر گرفته شد).

$$Y = 82/75 - 4/76 P + 1/63V + 1/31T + 1/58 L + 3/10M + 1/22 PL + 1/41VL + 1/22 TL - 1/53TM - 57/19P^2 - 4/21L^2 - 1/70M^2$$

مدل ارائه شده شامل پنج ترم اثرات خطی، چهار ترم مربوط به اثرات برهمکنشی و سه ترم مربوط به اثرات درجه دوم است. مقدار ضریب $R^2 = 0.9904$ نشان می‌دهد که مدل مذکور دارای دقت قابل قبولی است. از طرف دیگر مقدار مشخصه مجذور مربعات پیش‌بینی شده (Predicted R^2) برابر ۰/۹۸۰۷ و مقدار مشخصه مجذور مربعات تنظیم شده (Adjusted R^2) برابر ۰/۹۸۷۴ است. هم‌چنین مشخصه

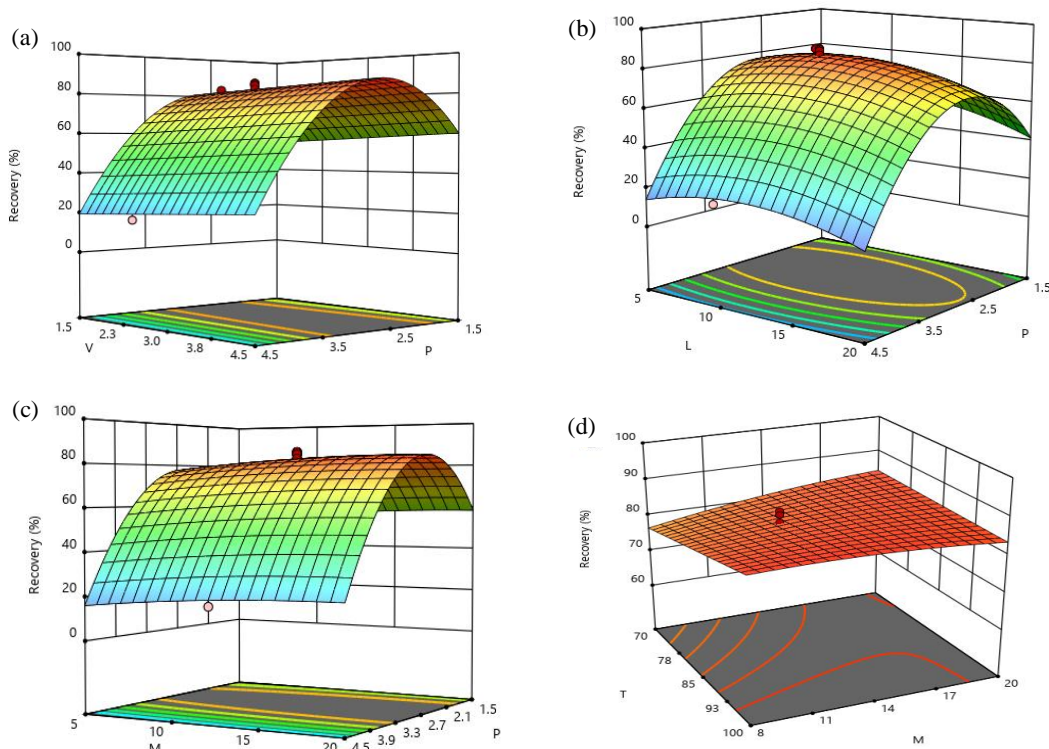
چنان‌که در شکل (۴-۴) مشاهده می‌شود با افزایش زمان در محدوده ۱۰ تا ۱۵ دقیقه روند استخراج افزایشی است و پس از آن تقریباً ثابت می‌ماند. هم‌چنین با توجه به شکل (۴-۴) مقدار بهینه pH بین ۲/۵ تا ۳ است.

در شکل (۴-۴) رابطه دو متغیر دما و زمان نشان داده شده است. طبق این نمودار با افزایش هر دو متغیر، روند استخراج افزایشی است و در دمای حدود ۸۵ تا ۹۰ و زمان ۱۰ تا ۱۵ دقیقه به حد اکثر خود می‌رسد؛ زیرا در دماهای پایین، بخارشدن حلال آلی کم است و استخراج به‌خوبی انجام نمی‌شود. در دماهای بالاتر از نقطه بهینه نیز حجم بخار حلال آلی جمع‌شده در قسمت فوقانی فاز آبی، خیلی زیاد و در نتیجه غلظت در فاز آلی کمتر می‌شود، ضمن این‌که با افزایش دما تبخیر و خروج حلال آلی از بالای ستون دوم بیشتر خواهد بود.

مقدار بهینه به‌دست‌آمده برای هر متغیر از راه نرم‌افزار عبارت‌اند از: $pH = 2.7$ ، حجم ۳/۵ میلی لیتر، دما ۸۶ درجه سلسیوس، نسبت مولی لیگاند ۱۲/۱ و زمان مورد نیاز برای استخراج ۱۶/۷ دقیقه است.

بر همکنش با اتم‌های لیگاند است. هم‌چنین استخراج سرب، به حجم حلال آلی نیز وابسته است. افزایش حجم حلال آلی استخراج‌کننده نسبت به حجم فاز آبی موجب افزایش استخراج سرب می‌شود. از سوی دیگر چنانچه حجم حلال استخراج‌کننده اولیه خیلی زیاد شود در این صورت حجم بخار آلی جمع‌شده نیز، بیشتر و عامل رقت باعث کاهش فاکتور تغلیظ می‌شود.

شکل (۴-۵) اثر متقابل دو متغیر pH فاز آبی و نسبت مولی لیگاند را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت عامل کمپلکس‌کننده APDC تا زمانی‌که تمامی سرب کمپلکس نشده، میزان استخراج افزایش می‌یابد. ملاحظه می‌شود که در غلظت‌های کم لیگاند، تمامی یون فلزی موجود استخراج نشده، زیرا مقدار لیگاند موجود در مقایسه با یون فلزی کم بوده است؛ اما با افزایش مقدار لیگاند مقدار استخراج افزایش می‌یابد و به بیشترین مقدار خود می‌رسد. افزایش بیشتر مقدار لیگاند تأثیر چندانی بر روی میزان استخراج ندارد و حتی در نسبت‌های بیشتر ممکن است که لیگاند تنها بیشتر از کمپلکس فلز- لیگاند استخراج شود.



شکل ۴. نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ مربوط به استخراج سرب.

Figure 4. 3D response surface plots for extraction of lead.

۲-۳ ارقام شایستگی

تحت شرایط بهینه مشخصه‌های تجزیه‌ای مانند محدوده خطی، حد تشخیص و حد کمی بودن برای ارزیابی کارایی روش اندازه‌گیری شد. حد تشخیص براساس $3S_b/m S_b$ انحراف استاندارد شاهد برای ۱۰ اندازه‌گیری مکرر و m شیب منحنی کالیبراسیون) و حد کمی بودن از رابطه $10 \cdot S_b/m$ حساب شد. در شرایط بهینه مقدار حد تشخیص و حد کمی بودن روش به ترتیب 0.13 و 0.43 میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی $3/7$ درصد است و منحنی تجزیه‌ای در محدوده $0/5$ تا 10 میکروگرم بر لیتر خطی است. نتایج نشان داد که روش پیشنهادی از حساسیت و پایداری خوبی برخوردار است و قابلیت استخراج سرب در سطوح غلظتی بسیار کم و جزئی را دارد. در جدول (۴) روش استخراج بخار گاز آلی مایع که در مطالعه حاضر استفاده شده با سایر روش‌های استخراج سرب از محلول‌های آبی با توجه به ارقام شایستگی مقایسه شده است. طبق نتایج، میزان حد تشخیص و انحراف استاندارد نسبی این روش در مقایسه با بیشتر روش‌ها کمتر است.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه روش جدید آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری مقادیر جزئی سرب در نمونه‌های آبی توسعه داده و بهینه شد. این روش ساده، دقیق، کم‌هزینه، حساس و سریع با مصرف کم حلال آلی از منظر محیط زیست نگران‌کننده نیست. همچنین راندمان بالایی برای استخراج سرب از محلول‌های آبی دارد. براساس نتایج، مدل‌سازی استخراج سرب با استفاده از استخراج بخار گاز آلی - مایع به روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی مرکب مرکزی، برای بررسی اثر مشخصه‌های حجم حلال آلی، نسبت مولی عامل استخراج‌کننده نسبت به فلزسرب، pH فاز آبی، زمان استخراج و دمای محفظه گرمایش بر روی فرایند استخراج با یک مدل درجه دو قابل توضیح است. تحت شرایط بهینه $pH=2/7$ ، حجم $3/5$ میلی‌لیتر، دما 86 درجه سلسیوس، نسبت مولی لیگاند $1/2$ و زمان مورد نیاز برای استخراج $16/7$ دقیقه) مقدار حد تشخیص و حد کمی بودن روش به ترتیب 0.13 و 0.43 میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی $3/7$ درصد است و منحنی تجزیه‌ای در محدوده $0/5$ تا 10 میکروگرم بر لیتر خطی است.

جدول ۴. مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های پیش تغلیظ سرب.

Table 4. Comparison of the published preconcentration methods for the lead ions with the proposed method.

Method	LDR ($\mu\text{g/L}$)	LOD ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	References
MDSPE/FAAS	1.5-200	0.50	3.3	[9]
DLLME	5-190	0.8	-	[10]
DLLME-DES-FAAS	1-40	0.4	4.1	[11]
SPE-FAAS	15-100	1.05	3.2	[12]
SADSPE	4-100	1.3	5.0	[13]
SFOD-ME	0.2-10	0.058	8.8	[14]
OGS-LE	0.5-10	0.13	0.43	This work

- [1] Jaishnkar, M., Tseten, T., "Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals", *Interdiscip. Toxicol.* Vol. 7(2), pp. 60-72, (2014).
- [2] Bruins, M. R., Kapil, S., Oehme, F. W., "Microbial Resistance to Metals in the Environment", *Ecotoxicol. Environ. Saf.* Vol. 45(3), pp. 198-207, (2000).
- [3] Xia, Z., Baird, L., Zimmerman, N., Yeager, M., "Heavy Metal Ion Removal by Thiol Functionalized Aluminum Oxide Hydroxide" *Appl. Surf. Sci.* Vol. 416, pp. 565-573, (2017).
- [4] Yong, F., Xinyang, S., Wenjian, Y., Ning, M., Zhihong, X., Jin, F., Xiaochang, L., "Concentrations and Health Risks of Lead, Cadmium, Arsenic, and Mercury in Rice and Edible Mushrooms in China", *Food chem.* Vol. 147, pp. 147-151, (2014).
- [5] Rohanifar, A., "Solid-Phase Micro extraction of Heavy Metals in Natural Water with a Polypyrrole/Carbon Nanotube/1, 10-Phenanthroline Composite Sorbent Material", *Talanta.* Vol. 188, pp. 570-577, (2018).
- [6] Ghorbani, M., Akbarzade, S., Aghamohammadhasan, M., "Pre-Concentration and Determination of Cadmium and Lead Ions in Real Water, Soil and Food Samples Using a Simple and Sensitive Green Solvent-based Ultrasonic Assisted Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry", *Anal. Methods.* Vol.52, pp. 47-53, (2018).
- [7] Rajabi, M., Asemipour, S., Barfi, B., Jamali, M., Behzad, M., "Ultrasound-assisted ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry of cobalt, copper, and zinc in environmental water samples", *J. Mol. Liq.* Vol. 194, pp. 166-171, (2014).
- [8] Rohanifar, A., Alipour asiab, N., Sunder, G., Lawrence, J., Kirchhoff, J., "Reversible chelating polymer for determination of heavy metals by dispersive micro solid-phase extraction with ICP-MS", *Mikrochim. Acta.* Vol. 187, pp. 339-348, (2020).
- [9] Ezoddin, M., Majidi, B., Abdi, K., Lamei, N., "Magnetic Graphene-dispersive Solid-phase Extraction for Preconcentration and Determination of Lead and Cadmium in Dairy Products and Water Samples", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* Vol.95(6), pp. 830-835, (2015).
- [10] Shirkhanloo, H., Sedighi, K., Mousavi, H. Z., "Determination of Trace Amount of Lead in Industrial and Municipal Effluent Water Samples Based on Dispersive Liquid-Liquid Extraction", *J. Mex. Chem. Soc.* Vol. 58(2), pp. 137-141, (2014).
- [11] Sorouraddin, S. M., Farajzadeh, M. A., Dastoori, H., "Development of a Dispersive Liquid-liquid Microextraction Method Based on a Ternary Deep Eutectic Solvent as Chelating Agent and Extraction Solvent for Preconcentration of Heavy Metals from Milk Samples", *Talanta.* Vol. 208, pp. 120485-120592, (2020).
- [12] Tuzen, M., Sahiner, S., Hazer B., "Solid Phase Extraction of Lead, Cadmium and Zinc on Biodegradable Polyhydroxybutyrate Diethanol Amine (PHB-DEA) Polymer and Their Determination in Water and Food Samples", *Food Chem.* Vol. 210, pp. 115-120, (2016).
- [13] Rahnama, R., Ghadiri, R., "Separation and Preconcentration of Trace Amounts of Lead from Water Samples Using Solvent-Assisted Dispersive Solid Phase Extraction", *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 268, pp. 1642-1647, (2015).
- [14] Chamsaz, M., Akhoundzadeh, J., Arbab-zavar, M. H., "Preconcentration of lead using solidification of floating organic drop and its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry", *J. Adv. Res.* Vol. 4(4), pp. 361-366, (2013).