



Measurement of Sulfide in Real Samples by Vortex-Assisted Liquid-Liquid Microextraction Method with Detection of UV-Vis Spectrophotometry

Abolfazl Darroudi^{1*}, Sara Enferadi²

¹Assistant Professor, Department of Chemistry, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

²MSc, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

ARTICLE INFO

Received: 01.30.2021

Revised: 04.16.2021

Accepted: 05.23.2021

Keyword:

Microextraction
Vortex-assisted liquid-liquid
microextraction procedure
Uv-vis spectrophotometer
Determination of sulfide ion
Methylene blue

*Corresponding Author:

Abolfazl Darroudi

Email: abfmashhad@gmail.com

ABSTRACT

In this study, a vortex-liquid liquid micro-extraction method for concentrating low amounts of sulfide before measuring it with an ultraviolet-visible spectrophotometer is introduced. This method is based on the formation of methylene blue complex for selective and sensitive detection of sulfide ions. The procedure was to form a sulfide with N, N-dimethyl-p-phenylenediamine (DMPPDA) ligand in the presence of ferric chloride to produce methylene blue, a dye that was extracted into 1,2 dichloroethane organic solvent and measured at a maximum wavelength of 658 nm by an ultraviolet-visible spectrophotometer. The effect of effective parameters on the extraction of methylene blue complex including the type of extraction solvent, organic solvent volume, concentration of dimethyl-p-phenylenediamine (as a ligand), vortex time and speed of vortex agitator were investigated and optimized. Under optimal conditions, the proposed method was able to successfully detect sulfide ions in the range of 0.05 to 0.5 ng / ml. The detection limit obtained for sulfide in 3 sample measurements of the control sample was 0.018 ng / ml. In addition, the relative standard deviation for 5 measurements of the 0.05 ng / ml sulfide sample was 2.8%. The effect of several potentially disturbing ions was also investigated. This method was successfully used to determine the amount of sulfide in 3 water samples (tap water, groundwater and waste water).





اندازه‌گیری سولفید در نمونه‌های حقیقی با روش میکرواستخراج مایع-مایع به کمک جریان گردابی با دستگاه طیف‌سنج نوری مرئی فرابنفش

ابوالفضل دررودی^{۱*}، سارا انفرادی^۲

۱- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران.

۲- کارشناسی ارشد، گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

چکیده

در این تحقیق، یک روش میکرواستخراج مایع-مایع به کمک جریان گردابی^۱ برای تغلیظ مقادیر کم سولفید پیش از اندازه‌گیری آن با اسپکتروفتومتر فرابنفش-مرئی^۲ معرفی شده است. این روش براساس تشکیل کمپلکس متیلن بلو به‌منظور تشخیص انتخابی و حساس یون سولفید می‌باشد. روش کار به این صورت بود که برای تشکیل کمپلکس متیلن بلو (یک رنگ آبی که در حلال آلی ۱ و ۲ دی کلرو اتان استخراج شد)، سولفید با لیگاند N,N -دی متیل-پی- فنیلن دی آمین^۳ (DMPPDA) در حضور آهن (III) کلرید واکنش داد که در طول موج حداکثر ۶۵۸ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر فرابنفش-مرئی اندازه‌گیری شد. تأثیر پارامترهای مؤثر بر استخراج کمپلکس متیلن بلو از جمله نوع حلال استخراج، حجم حلال آلی، غلظت دی متیل فنیلن دی آمین (به‌عنوان لیگاند)، زمان و سرعت جریان گردابی مورد بررسی قرار گرفتند و بهینه شدند. تحت شرایط بهینه، روش پیشنهادی توانست یون سولفید را در محدوده ۰/۰۵ تا ۰/۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر با موفقیت تشخیص دهد. حد تشخیص برای سولفید در سه اندازه‌گیری نمونه شاهد ۰/۰۱۸ نانوگرم بر میلی‌لیتر به‌دست آمد. همچنین انحراف استاندارد نسبی برای پنج اندازه‌گیری از نمونه ۰/۰۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر سولفید، ۲/۸ درصد به‌دست آمد. تأثیر چندین یون مزاحم بالقوه نیز بررسی شد. این روش به‌طور موفقیت‌آمیزی برای تعیین مقدار سولفید در سه نمونه آب (آب لوله‌کشی، آب زیرزمینی و فاضلاب) به کار گرفته شد.

اطلاعات مقاله

دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۱/۱۱

بازنگری مقاله: ۱۴۰۰/۰۱/۲۷

پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۳/۰۲

کلید واژگان:

میکرواستخراج
روش میکرواستخراج مایع-مایع به کمک
روش جریان گردابی
طیف نورسنج مرئی و فرابنفش
تعیین یون سولفید
متیلن بلو

*نویسنده مسئول: ابوالفضل دررودی
پست الکترونیکی:

abfmashhad@gmail.com

¹ Vortex-assisted liquid-liquid microextraction

² UV-Visible spectrophotometric

³ N,N dimethyl-p-phenylenediamine



مقدمه

پایش سولفید در آب‌های طبیعی، بسیار مهم است. این ماده برای موجودات آبی، سمی است. همچنین یکی از آلاینده‌های محیط‌زیست در پساب‌های صنعتی، به‌ویژه پساب‌های حاصل از واحدهای نمک‌زدایی نفت یا پالایشگاه‌ها و واحدهای تولید آب سنگین وجود سولفید هیدروژن و بعضاً نمک‌های سولفید در این‌گونه پساب‌ها می‌باشد که در صورت ورود به منابع آب سطحی و زیرزمینی، سبب ایجاد طعم و بوی نامناسب در منابع آبی و فعالیت باکتری‌های احیاکننده گوگرد و آلودگی این منابع می‌شود [۱].

روش‌های مختلفی برای تعیین سولفید گزارش شده است؛ از جمله کروماتوگرافی یونی [۲؛ ۳]، پلاروگرافی [۴]، آنالیز تزریق جریان^۱ [۵]، روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) [۶]، کروماتوگرافی گازی [۷]، تیتراسیون [۸]، طیف نورسنج [۹]، حس‌گرهای متالوسوپرا مولکولی [۱۰]، طیف‌سنج فلوری‌متری [۱۱؛ ۱۲]، طیف نورسنج جذب مولکولی کوره گرافیت با کیفیت بالا [۱۳]، نورتایی شیمیایی تولید الکترون با انتخاب‌پذیری بالا (ECL) [۱۴]، میکروالکترودها، غشا و حسگرهای اصلاح‌شده [۱۵-۲۱]، تکنیک‌های رنگ‌سنجی انتخاب‌پذیر [۲۴-۲۲]، طیف سنج جذب مولکولی شعله منبع پیوسته با کیفیت بالا [۲۵]، تیتراسیون ولتامتری جریان‌سازی آندی [۲۶]، طیف‌سنجی جرمی پلازما همراه با تولید بخار القایی [۲۷] و استخراج فاز جامد [۶؛ ۲۸]. با این حال این روش‌ها، معایب مختلفی از جمله تکرارپذیری پایین نمونه، به‌کارگیری حجم زیادی از معرف‌های سمی، استفاده از سیستم‌های پیچیده، گران‌قیمت و وقت‌گیر دارند.

در دهه‌های اخیر، روش‌های استخراج مینیاتوری مختلفی از قبیل میکرواستخراج تک‌قطره (SDML) [۲۹]، میکرواستخراج فاز مایع با الیاف توخالی (HF-LPME) [۲۷]، میکرواستخراج مایع-مایع بر پایه جامدسازی قطره آلی شناور با کمک جریان گردابی (VALLME-SFO) [۳۰]، میکرواستخراج مایع-مایع پخش‌شونده با استفاده از حلال آلی منجمدشده شناور (DLLME-SFOD) [۳۱]، میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME) [۳۲] و میکرواستخراج جامدسازی قطره آلی شناور (SFODME) [۳۳] توسعه یافته‌اند. علاوه بر این در سال ۲۰۱۰، یانتزی و همکاران [۳۴]، روش میکرواستخراج جدیدی به نام میکرواستخراج مایع-مایع به کمک جریان گردابی (VA-LLME) که به‌عنوان یک روش پیش‌تغلیظ در سال‌های اخیر به‌کار برده می‌شود را معرفی کردند. VA-LLME برای تعیین مواد آلی و غیرآلی استفاده می‌شود و شامل فرایند زیر است:

سوسپانسیون به‌دست‌آمده توسط روش LLME تحت هم‌زدن مکانیکی که به‌صورت یک جریان گردابی است قرار می‌گیرد. گرداب تشکیل‌شده به پراکندگی بیشتر فاز استخراج‌کننده در فاز آبی کمک می‌کند؛ به این صورت که آنالیتی که به‌صورت کمپلکس درآمده در قطرات ریز تشکیل‌شده حاصل از جریان گردابی استخراج می‌شود. این قطرات ریز، سطح تماس را بیشتر می‌کنند و در نتیجه، راندمان بیشتری در فرایند استخراج به‌دست می‌آید. پس از آن سوسپانسیون سانتریفیوژ می‌شود تا دو فاز از هم جدا شود. جداسازی فاز مایع استخراج‌کننده که در انتهای لوله آزمایش می‌باشد با استفاده از یک میکروسرنج انجام می‌شود. این روش، یک روش سریع، بسیار ساده و کاربردی به‌منظور آماده‌سازی نمونه است و از مزیت اصلی آن، رسیدن به شرایط تعادل فقط در چند دقیقه می‌باشد. این روش، نیازی به حلال پراکنده‌کننده که در روش DLLME استفاده می‌شود ندارد و به جای این روش می‌تواند جایگزین شود. همتیان و همکارش صرافی، از روش میکرواستخراج مایع-مایع به کمک جریان گردابی برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری پالادیم در نمونه‌های حقیقی با کمک لیگاند ۲- مرکاپتوبنزایمیدازول استفاده کردند [۳۰].

¹ Flow injection

در بررسی حاضر روش اسپکتروفوتومتری فرابنفش- مرئی برای تعیین مقدار سولفید به کار رفته است. طیف‌سنجی مرئی و فرابنفش یک روش ارزان، متداول، ساده و با کارایی آسان است ولی مهم‌ترین مشکل آن، کم بودن حساسیت آن برای تعیین مقادیر کم می‌باشد. در نتیجه، سنجش غلظت‌های زیر میلی‌گرم بر لیتر از ترکیب هدف، به‌طور اندازه‌گیری مستقیم امکان‌پذیر نیست [۳۵]. با در نظر گرفتن این موارد، در صورت در اختیار داشتن روش سریع و ساده‌ای از پیش‌تغلیظ ترکیب هدف و اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری آن، فناوری قدرتمندی برای تعیین مقادیر کم سولفید در اختیار خواهیم داشت. در میان روش‌های میکرواستخراج، روش VALLME از آنجایی که نیاز به مقادیر بسیار اندکی حلال آلی دارد، کم‌ترین روبه‌رویی با حلال‌های آلی را در این روش دارد. این روش ضمن کوچک بودن حجم فاز استخراج‌کننده، به دلیل بزرگ بودن سطح تماس بین دو فاز مایع نمونه- حلال، یک روش استخراجی سریع، آسان و با کارایی بالا به حساب می‌آید [۳۶].

در این پژوهش، یون سولفید در حضور آهن (III) کلرید به‌عنوان کاتالیزور توسط لیگاند N و N دی‌متیل-پی- فنیلن دی‌آمین به‌صورت کمپلکس متیلن‌بلو (یک رنگ آبی که در حلال آلی ۱ و ۲ دی‌کلرو اتان استخراج شد) درآمد، مقدار کمپلکس پس از استخراج به روش میکرواستخراج مایع- مایع به کمک جریان گردابی (VALLME) در میکروسرنج جمع‌آوری گردید و سپس توسط دستگاه اسپکتروفوتومتری فرابنفش- مرئی مجهز به میکروکووت اندازه‌گیری شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، از درجه خلوص تجزیه‌ای برخوردار بودند و شامل نمک سولفید آمونیوم که از شرکت بلژیکی^۱ خریداری شده است، نمک آهن (III) کلرید شش آبه، لیگاند N و N دی‌متیل ۴۱- فنیلن دی‌آمونیم دی‌کلراید، نمک دی‌آمونیم هیدروژن فسفات، اسیدسولفوریک ۹۵ درصد و محلول‌های استخراج‌کننده از جمله کربن‌تتراکلرید^۲، کلروفرم^۳، و ۱ و ۲- دی‌کلرو اتان^۴ که همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

آماده‌سازی محلول‌ها

محلول استوک ۱۶ درصد سولفید که از نمک سولفید آمونیوم تهیه و در بالن ژوژه تیره در یخچال نگهداری شد. همچنین برای تهیه محلول‌های استاندارد سولفید مورد نیاز، روزانه مقادیر مختلفی از این محلول استوک با آب مقطر رقیق‌سازی گردید.

آماده‌سازی محلول کلرید فریک از انحلال ۳۰ گرم نمک آهن (III) کلرید شش آبه در مقداری آب مقطر و سپس افزودن ۵ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک ۹۵ درصد و در نهایت رقیق‌سازی با آب مقطر تا حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتر انجام شد.

آماده‌سازی محلول استوک معرف یا همان محلول کمپلکس‌کننده از انحلال ۲/۷ گرم از لیگاند N و N دی‌متیل ۴۱- فنیلن دی‌آمونیم دی‌کلراید در یک میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۹۵٪ و سپس رقیق‌سازی با آب مقطر تا حجم ۱۰

¹ Union Chimique Belge

² CCl₄

³ CHCl₃

⁴ C₂H₂Cl₂

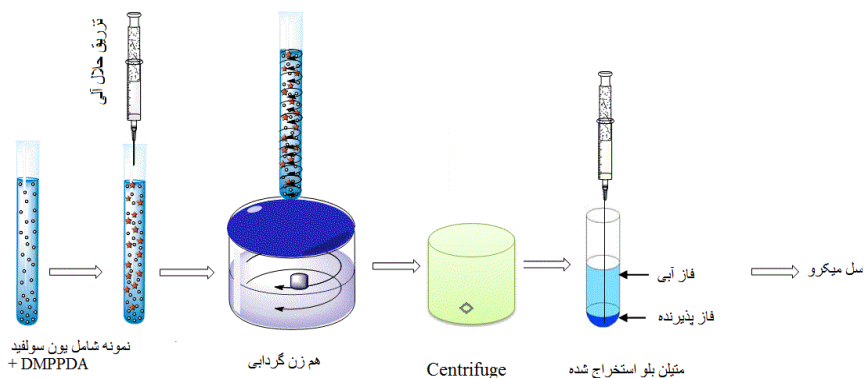
میلی لیتر انجام شد. این محلول استوک روزانه با نسبت (۱:۱) از اسید سولفوریک ۹۵٪ رقیق‌سازی شد تا محلول کاری ۰/۸ درصد از معرف N و N دی‌متیل ۴-فنیلن دی‌آمونیم دی‌کلراید تهیه شد. محلول دی‌آمونیم هیدروژن فسفات با حل کردن ۴۰ گرم در ۱۰۰۰ میلی لیتر محلول با نسبت (۱:۱) از آب مقطر و اسید سولفوریک ۹۵ درصد تهیه شد.

دستگاه‌ها

به‌منظور اندازه‌گیری جذب^۱ از دستگاه طیف نورسنج مرئی و فرابنفش ساخت شرکت اجیلنت آمریکا مدل ۸۴۵۳ استفاده شد. جداسازی فاز توسط دستگاه سانتریفیوژ ساخت شرکت تاتلینگن آلمان مدل آندرس هیتک انجام شد. یک دستگاه مخلوط‌کن گردابی^۲ ساخت شرکت لبترون مدل LS-100 به‌منظور کمک به فرایند استخراج به کار گرفته شد.

فرایند میکرواستخراج

۷ میلی لیتر نمونه حاوی سولفید ۰/۰۵ نانوگرم در میلی لیتر، ۰/۵ میلی لیتر از معرف دی‌متیل-پی-فنیلن دی‌آمین (DMPPDA)، ۰/۱۵ میلی لیتر از آهن (III) کلرید به‌منظور تولید متیل‌بلو و ۱/۶ میلی لیتر محلول دی‌آمونیم هیدروژن فسفات به یک لوله سانتریفیوژ شیشه‌ای با انتهای مخروطی شکل منتقل شدند و به دنبال آن ۲۰۰ میکرولیتر ۲-دی کلرواتان به‌عنوان حلال استخراج اضافه شد. مخلوط با هم‌زن گردابی به مدت ۶۰ ثانیه با سرعت ۲۸۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. استخراج کمپلکس سولفید-دی‌متیل پی‌فنیلن دی‌آمین (متیل‌بلو) در یک زمان آنالیز کوتاه به دنبال تشکیل قطرات ریز دی کلرواتان انجام شد. مخلوط حاصل برای مدت ۳ دقیقه با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. فاز ته‌نشین شده (فاز آلی) با استفاده از میکروسرنج خارج و به یک میکروکووت منتقل شد و در طول موج ماکزیمم ۶۵۸ نانومتر اندازه‌گیری شد. فرایند استخراج برای پیش‌تغلیظ یون سولفید به‌صورت یک طرح‌واره در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. طرح‌واره‌ای از فرایند استخراج برای پیش‌تغلیظ یون سولفید

¹ Absorbance

² vortex mixer

تهیه نمونه حقیقی

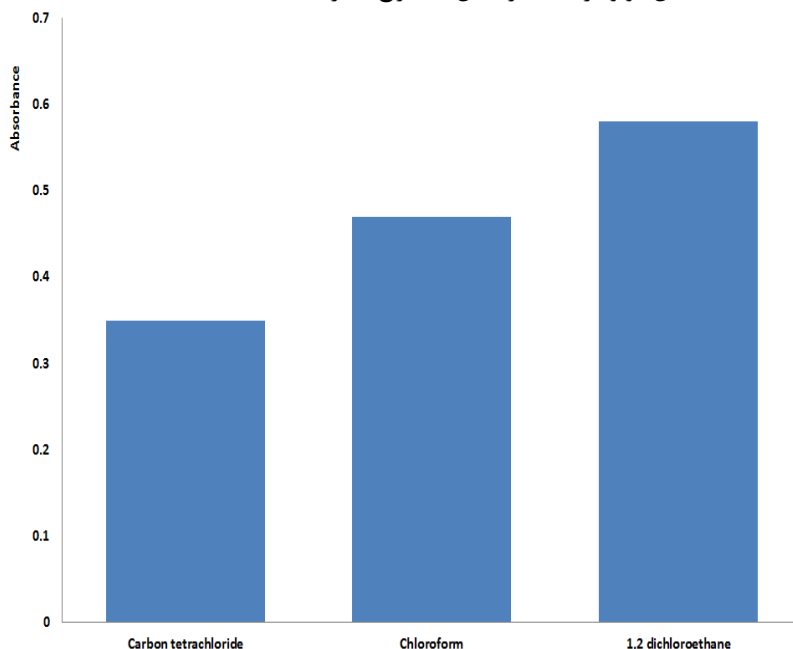
نمونه‌های مختلف آب؛ از جمله آب لوله‌کشی از مشهد، آب زیرزمینی از دانشگاه فردوسی، رودخانه کشف رود نزدیک شهر مشهد از منابع‌شان، جمع‌آوری و در بطری‌های تمیز در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. این نمونه‌ها طبق روش پیشنهادی آنالیز شدند.

نتایج و بحث

بهینه‌سازی تمام پارامترهای تأثیرگذار بر عملکرد روش میکرواستخراج مایع-مایع به کمک جریان گردابی در نمونه‌های آبی، یک امر ضروری می‌باشد. در روش پیشنهادی، این پارامترها شامل نوع حلال استخراج، حجم حلال آلی، غلظت لیگاند دی‌متیل فنیلن دی‌آمین (به‌عنوان لیگاند)، زمان و سرعت گرداب هم‌زن گردابی بود. تمام اندازه‌گیری‌ها در محلول آبی حاوی ۰/۰۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر از سولفید انجام شد. اثرات هر پارامتر در فرایند استخراج، بررسی شد و نتایج زیر به دست آمد.

بررسی اثر نوع حلال استخراج

انتخاب یک حلال استخراج مناسب برای روش VALME بسیار مهم است. سه حلال؛ از جمله کربن تتراکلرید، کلروفرم و ۱و۲-دی‌کلرو اتان برای استخراج کمپلکس متیلن بلو آزمایش شدند. نتایج به‌دست‌آمده در شکل ۱ ارائه شده است. نتایج تجربی نشان داد که ۱و۲-دی‌کلرو اتان، راندمان استخراج بالاتری نسبت به سایر حلال‌های آلی فراهم می‌کند. این ممکن است به قطبیت بیشتر ۱و۲-دی‌کلرو اتان نسبت به سایر حلال‌ها نسبت داده شود که منجر به حلالیت بالاتری نسبت به متیلن بلو و در نتیجه، راندمان استخراج بالاتری شد.



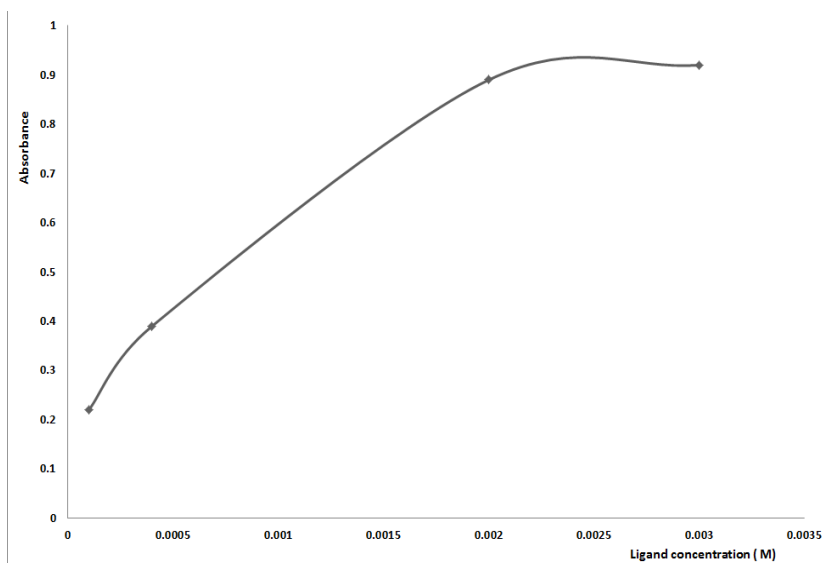
شکل ۲. اثر نوع حلال استخراج

بررسی اثر حجم آلی

تأثیر حجم فاز آلی در محدوده ۲۵۰ تا ۴۰۰ میکرولیتر بررسی شد. استفاده از حجم کمتر از ۲۵۰ میکرولیتر به دلیل محدودیت در اندازه‌گیری؛ جذب و پایین آمدن تکرارپذیری، نامناسب بود. از طرفی، جذب استخراج‌شونده‌ها با افزایش حجم حلال استخراج به دلیل اثر رقت، کاهش می‌یابد؛ بنابراین حجم ۲۵۰ میکرولیتر به‌عنوان حجم بهینه برای روش VA-LLME انتخاب شد.

بررسی تأثیر غلظت لیگاند

اثر غلظت دی‌متیل-پی-فنیلن دی‌آمین در محدوده غلظتی 3×10^{-3} تا 1×10^{-4} مولار بررسی شد (شکل ۲). نتایج نشان داد که با افزایش غلظت دی‌متیل-پی-فنیلن دی‌آمین تا 2×10^{-3} مولار، جذب افزایش می‌یابد و پس از آن سیگنال تجزیه‌ای فقط مقدار کمی تغییر می‌کند. با این حال غلظت 2×10^{-3} مولار برای بررسی‌های بیشتر انتخاب شد.



شکل ۲. غلظت دی‌متیل-پی-فنیلن دی‌آمین به‌عنوان لیگاند

بررسی تأثیر زمان و سرعت گرداب

زمان استخراج، یکی از عوامل مهم به‌منظور دستیابی به حداکثر حساسیت برای فرایند استخراج می‌باشد. استخراج با هم‌زن گردابی در مدت‌زمان کوتاهی اتفاق می‌افتد که به دلیل تشکیل قطرات ریز حلال استخراج در محلول آبی می‌باشد که منجر به افزایش سطح تماس می‌شود. در این روش، اثر زمان جریان گردابی در محدوده زمانی ۱۰ تا ۱۲۰ ثانیه مورد بررسی قرار گرفت که در این محدوده، هیچ اثر قابل‌توجهی یافت نشد. با این حال ۶۰ ثانیه به‌عنوان زمان استخراج با دستگاه هم‌زن گردابی به‌منظور اطمینان کامل ماده موردنظر انتخاب شد. پراکندگی حلال استخراج در فاز آبی، به سرعت چرخش هم‌زن گردابی بستگی دارد. در این روش، سرعت هم‌زن گردابی در حداکثر سرعت خود (نزدیک ۳۰۰۰ دور در دقیقه) تنظیم شد.

بررسی تأثیر مزاحمت‌ها

تأثیر کاتیون‌های مختلف بر تعیین $0/05$ نانوگرم بر میلی‌لیتر از یون سولفید بررسی شد. گونه‌های مزاحم در غلظت 100 برابر به محلول سولفید اضافه شدند و فرایند استخراج ادامه یافت. نتایج تأثیرات مزاحمت به‌صورت جذب نسبی در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود تقریباً همه کاتیون‌ها مزاحمتی نداشتند. مزاحمت یون نقره به دلیل تشکیل رسوب نقره سولفید می‌باشد. نتایج بررسی نشان داد که اتیلن دی‌آمین تترا استیک‌اسید (EDTA)، در غلظت $0/05$ مولار می‌تواند به‌عنوان یک عامل پوشاننده برای حذف تأثیر مزاحمت بدون تأثیر بر جذب سولفید استفاده شود. بدین ترتیب اتیلن دی‌آمین تترا استیک‌اسید به تمام نمونه‌های حقیقی اضافه شد تا اثر مزاحمت کاتیون‌ها از بین رود.

جدول ۱. تأثیر مزاحمت‌ها بر تعیین یون سولفید با غلظت $0/05$ نانوگرم بر میلی‌لیتر در حضور 100 برابر غلظت

یون‌های مزاحم

یون مزاحم	جذب نسبی
K^+	$0/98$
Na^+	$1/01$
Ag^+	$0/10$
Ca^{2+}	$1/05$
Mg^{2+}	$0/97$
Cu^{2+}	$1/04$
Cd^{2+}	$0/97$

پارامترهای آماری و کالیبراسیون

یک منحنی کالیبراسیون تحت شرایط بهینه به‌دست آمد. این منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی $0/05$ تا $0/5$ نانوگرم بر میلی‌لیتر از سولفید خطی بود و معادله آن به‌صورت $A=0.005C-0.0367$ با ضریب همبستگی (R^2) $0/9968$ می‌باشد که در آن A میزان ابزوربانس اندازه‌گیری شده، C غلظت یون سولفید بر حسب نانوگرم بر میلی‌لیتر می‌باشد. حد تشخیص محاسبه شده طبق سه بار اندازه‌گیری انحراف استاندارد سیگنال شاهد پس از مرحله پیش‌تغلیظ $0/18$ نانوگرم بر میلی‌لیتر بود. انحراف استاندارد نسبی برای 5 بار تکرار اندازه‌گیری در نمونه‌های با غلظت $0/05$ نانوگرم بر میلی‌لیتر از یون سولفید، $2/8\%$ محاسبه شد. مقایسه این روش با سایر روش‌های مشابه در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. مقایسه روش‌های مختلف با روش پیشنهادی برای تعیین یون سولفید

منابع	نمونه تجزیه شده	حد تشخیص (LOD) ^b	دینامیکی دامنه خطی (LDR) ^a	روش تشخیص
[۳۷]	آب	$3/2$	تا 4640	رنگ سنجی
[۲۳]	آب	$2/56$	$16-320$	طیف نورسنج
[۲۲]	آب و پساب	$0/32$	$0/64-3/84$	طیف نورسنج
[۳۸]	آب	$2/9$	$1-100$	طیف نورسنج

منابع	نمونه تجزیه شده	حد تشخیص ^b (LOD)	دینامیکی دامنه خطی ^a (LDR)	روش تشخیص
[۳۹]	آب و پساب	۰/۰۱۹	۰/۵-۱	طیف نورسنج
[۴۰]	آب	۰/۵	۵-۱۰۰	کدرسنجی
کار ارائه شده	آب و پساب	۰/۰۱۸	۰/۵-۰/۰۵	طیف نورسنج

^aLDR means linear dynamic range (ng mL⁻¹), ^b means limit of detection (ng mL⁻¹)

آنالیز نمونه‌های حقیقی

به‌منظور ارزیابی صحت و کارایی روش پیشنهادی، سولفید در سه نمونه آب؛ شامل آب لوله‌کشی، آب زیرزمینی و فاضلاب توسط روش پیشنهادی، استخراج و اندازه‌گیری شد. به‌منظور حذف مزاحمت، اتیلن دی آمین تترا استیک‌اسید استفاده شد. محلول سولفید با غلظت ۰/۰۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر به نمونه‌هایی بیان شده تزریق شد و سپس سولفید موجود در این نمونه‌ها پس از انجام عمل استخراج، اندازه‌گیری گردید. هر آزمایش، سه بار تکرار شد و درصد فاکتور بازیابی به‌صورت میانگین سه بار محاسبه و در جدول ۳ گزارش شده است.

جدول ۳. نتایج تعیین یون سولفید (میانگین $\pm$ انحراف استاندارد بر اساس پنج بار تکرار آزمون) در نمونه‌های آبی

نمونه	سولفید اندازه‌گیری شده بر حسب نانوگرم بر میلی‌لیتر	سولفید اضافه شده بر حسب نانوگرم بر میلی‌لیتر	درصد فاکتور بازیابی
آب شرب	-	۰	-
	۰/۰۴۸	۰/۰۵	۹۶%
آب زیرزمینی	-	۰	-
	۰/۰۴۶	۰/۰۵	۹۲%
پساب ^a	۱۸۱۵	-	-

^a کشف رود (نزدیک شهر مشهد)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، روش میکرواستخراج مایع- مایع به کمک جریان گردابی (VALLME) برای اندازه‌گیری مقادیر کم سولفید براساس تشکیل متیلن‌بلو با دستگاه اسپکتروفومتر فرابنفش- مرئی مورد استفاده قرار گرفت. همچنین مهم‌ترین فاکتورها و عوامل، بررسی و بهینه‌سازی شد. تحت شرایط بهینه، روش پیشنهادی توانست یون سولفید را در محدوده ۰/۰۵ تا ۰/۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر با موفقیت تشخیص دهد. حد تشخیص برای سولفید در سه اندازه‌گیری نمونه شاهد ۰/۰۱۸ نانوگرم بر میلی‌لیتر به‌دست آمد. همچنین انحراف استاندارد نسبی برای پنج اندازه‌گیری از نمونه ۰/۰۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر سولفید، ۲/۸ درصد به‌دست آمد. نتایج حاصل، توانایی روش ارائه شده در استخراج سولفید از نمونه‌های حقیقی را نشان داد و با موفقیت برای تعیین سولفید در آب لوله‌کشی، آب زیرزمینی و پساب (آب صنعتی) به‌کار گرفته شد. این روش دارای چندین برتری مهم است؛ از جمله: سادگی، سرعت، حساس بودن، ارزان بودن، استفاده از حجم بسیار کم حلال‌های مخرب محیط‌زیست و نیاز به تجهیزات ساده که در هر آزمایشگاهی قابل دسترسی است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه فنی و حرفه‌ای و دانشگاه فردوسی مشهد به دلیل حمایت مالی از این پژوهش تشکر می‌کنند.

References

- [1] Torabian, A., Hassani, A. H., & Shafiee, L. (2008). Investigation of the performance of chemical compounds of ferrous sulfate, chlorophyll and calcium hypochlorite in the removal of hydrogen sulfide and sulfide from industrial effluents. *Environmental Science and Technology*, 10(4), 164-173.
- [2] Casella, I. G., Guascito, M. R., & Desimoni, E. (2000). Sulfide measurements by flow injection analysis and ion chromatography with electrochemical detection. *Analytica Chimica Acta*, 409(1-2), 27-34. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00769-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00769-2)
- [3] Miura, Y., Matsushita, Y., & Haddad, P. (2005). Stabilization of sulfide and sulfite and ion-pair chromatography of mixtures of sulfide, sulfite, sulfate and thiosulfate. *Journal of chromatography. A*, 1085, 47-53. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.02.010>
- [4] Canterford, D. R. (1975). Simultaneous determination of cyanide and sulfide with rapid direct current polarography. *Analytical Chemistry*, 47, 88-92. <https://doi.org/10.1021/AC60351A046>
- [5] Kurzawa, J. (1985). Determination of sulphur (II) compounds by flow injection analysis with application of the induced iodine/azide reaction. *Analytica Chimica Acta*, 173, 343-348. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(00\)84975-2](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(00)84975-2)
- [6] Tang, D., & Santschi, P. H. (2000). Sensitive determination of dissolved sulfide in estuarine water by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography of methylene blue. *Journal of Chromatography A* 883(1-2), 305-309. [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)00381-2](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)00381-2)
- [7] Radford-Knoery, J., & Cutter, G. A. (1993). Determination of carbonyl sulfide and hydrogen sulfide species in natural waters using specialized collection procedures and gas chromatography with flame photometric detection. *Analytical Chemistry*, 65(8), 976-982. <https://doi.org/10.1021/ac00056a005>
- [8] Wood, C., & Marr, I. L. (1988). Improvements to the ethylene blue method for the determination of hydrogen sulphide in air. *Analyst*, 113, 1635-1638. <https://doi.org/10.1039/AN9881301635>
- [9] Koh, T., Miura, Y., Yamamuro, N., & Takaki, T. (1990). Spectrophotometric determination of trace amounts of sulphide and hydrogen sulphide by formation of thiocyanate. *Analyst*, 115(8), 1133-1137. <https://doi.org/10.1039/AN9901501133>
- [10] Chawla, H. M., Goel, P., & Munjal, P. (2015). A new metallo-supramolecular sensor for recognition of sulfide ions. *Tetrahedron Letters*, 56(5), 682-685. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.12.057>
- [11] Chen, J., Li, Y., Zhong, W., Hou, Q., Wang, H., Sun, X., & Yi, P. (2015). Novel fluorescent polymeric nanoparticles for highly selective recognition of copper ion and sulfide anion in water. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 206, 230-238. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.034>
- [12] Rajabi, H. R., Shamsipur, M., Khosravi, A., Khani, O., & Yousefi, M. (2013). Selective spectrofluorimetric determination of sulfide ion using manganese doped ZnS quantum

- dots as luminescent probe. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 107, 256-262. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.01.045>
- [13] Baumbach, G., Limburg, T., & Einax, J. W. (2013). Quantitative determination of sulfur by high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry. *Microchemical* 106, 295-299. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.08.011>
- [14] Huang, R., Zheng, X., & Qu, Y. (2007). Highly selective electrogenerated chemiluminescence (ECL) for sulfide ion determination at multi-wall carbon nanotubes-modified graphite electrode. *Anal Chim Acta*, 582(2), 267-274. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.09.035>
- [15] Afkhami, A., & Sarlak, N. (2007). Design and characteristics of a sulfide and sulfite optode based on immobilization of methyl violet on a triacetylcellulose membrane. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 124(2), 285-289. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.12.041>
- [16] Baldo, M., Daniele, S., Bragato, C., & Mazzocchin, G. (2002). Voltammetric investigation on sulfide ions in aqueous solutions with mercury-coated platinum microelectrodes. *Analytica Chimica Acta*, 464(2), 217-227. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00490-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00490-7)
- [17] Cali, C., Taillades, G., Pradel, A., & Ribes, M. (2001). Determination of sulfur species using a glassy-crystalline chalcogenide membrane. *Sensors and Actuators B Chemical*, 76, 560-564. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00631-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00631-1)
- [18] Hassan, S. S. M., Marzouk, S. A. M., & Sayour, H. E. M. (2002). Methylene blue potentiometric sensor for selective determination of sulfide ions. *Analytica Chimica Acta*, 466(1), 47-55. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00515-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00515-9)
- [19] Sarlak, N., & Anizadeh, M. (2011). Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of sulfide and sulfite ions by using an optode and the partial least squares (PLS) regression. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 644-649. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.042>
- [20] Savizi, I., Kariminia, H.-R., Ghadiri, M., & Roosta-Azad, R. (2012). Amperometric sulfide detection using Coprinus cinereus peroxidase immobilized on screen printed electrode in an enzyme inhibition based biosensor. *Biosensors & bioelectronics*, 35(1), 297-301. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.03.004>
- [21] Tsai, D.-M., Kumar, A. S., & Zen, J.-M. (2006). A highly stable and sensitive chemically modified screen-printed electrode for sulfide analysis. *Analytica Chimica Acta*, 556(1), 145-150. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.05.038>
- [22] Deng, H.-H., Weng, S.-H., Huang, S.-L., Zhang, L.-N., Liu, A.-L., Lin, X.-H., & Chen, W. (2014). Colorimetric detection of sulfide based on target-induced shielding against the peroxidase-like activity of gold nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*, 852, 218-222. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.09.023>
- [23] Pandya, A., Joshi, K. V., Modi, N. R., & Menon, S. K. (2012). Rapid colorimetric detection of sulfide using calix[4]arene modified gold nanoparticles as a probe. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 168, 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.023>
- [24] Pourreza, N., & Golmohammadi, H. (2014). Green colorimetric recognition of trace sulfide ions in water samples using curcumin nanoparticle in micelle mediated system. *Talanta*, 119, 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.11.005>
- [25] Zambrzycka, E., & Godlewska-Zylkiewicz, B. (2014). Determination of sulfur in food by high resolution continuum source flame molecular absorption spectrometry.

- Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 101, 234-239. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.08.041>
- [26] Titova, T. V., Borisova, N. S., & Zakharchuk, N. F. (2009). Determination of sub-micromolar amounts of sulfide by standard free anodic stripping voltammetry and anodic stripping voltammetric titration. *Analytica Chimica Acta*, 653(2), 154-160. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.09.003>
- [27] Colon, M., Iglesias, M., & Hidalgo, M. (2007). Development of a new method for sulfide determination by vapor generator-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(5), 470-475. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.04.004>
- [28] Van Staden, J., & Kluever, L. (1998). Determination of sulphide in effluent streams using a solid-phase lead (II) chromate reactor incorporated into a flow-injection system. *Analytical Chimica Acta*, 369(1-2), 157-161. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00225-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00225-6)
- [29] He, Y., & Lee, H. K. (1997). Liquid-phase microextraction in a single drop of organic solvent by using a conventional microsyringe. *Analytical Chemistry*, 69(22), 4634-4640. <https://doi.org/10.1021/ac970242g>
- [30] Hemmatian, N., & Mohsen Sarrafi, A. H. (2020). Preconcentration and determination of palladium in real samples using 2-mercaptobenzimidazole ligand by liquid phase microextraction. *Journal of Applied Research in Chemistry (JARC)*, 14(3), 123-133. <https://www.sid.ir/en/Journal/ViewPaper.aspx?ID=849163>
- [31] Kamgou, S., Abdi, K., Khadem, M., Heidari, M., Heravizadeh, O., Daneyali, A., & Shahtaheri, S. J. (2020). Development of dispersive liquid liquid microextraction solidified floating organic drop (DLLME SFOD) method for determination of cadmium in biological samples. *Health and Safety at Work*, 10(1). <https://www.semanticscholar.org/paper/Development-of-dispersive-liquid%E2%80%93solidified-kamgou-Abdi/8bd63f14c45e7eaf69db5691a292058cf0410ba3>
- [32] Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M.-R. M., Aghaei, E., Ahmadi, F., & Berijani, S. (2006). Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1116(1-2), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.007>
- [33] Zanjani, M. R. K., Yamini, Y., Shariati, S., & Jönsson, J. A. (2007). A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop. *Analytica Chimica Acta*, 585(2), 286-293. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.12.049>
- [34] Yiantzi, E., Psillakis, E., Tyrovolas, K., & Kalogerakis, N. (2010). Vortex-assisted liquid-liquid microextraction of octylphenol, nonylphenol and bisphenol-A. *Talanta*, 80(5), 2057-2062. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.11.005>
- [35] Kaykhani, M., Rahmani, M., & Mehrpur, M. (2016). One-Step in-Syringe Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Palladium in Aqueous Sample. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 35(3), 87-97. https://www.nsmsi.ir/article_23745.html?lang=en
- [36] Kaykhani, M., & Ghasemi, E. (2013). Room temperature ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction of uranium in water samples before spectrophotometric determination. *Analytical Methods*, 5(19), 5260-5266. <https://doi.org/10.1039/c3ay41190g>
- [37] Ariza-Avidad, M., Agudo-Acemel, M., Salinas-Castillo, A., & Capitán-Vallvey, L. F. (2015). Inkjet-printed disposable metal complexing indicator-displacement assay

- for sulphide determination in water. *Analytica Chimica Acta* 872, 55-62. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.045>
- [38] Ferrer, L., de-Armas, G., Miro, M., Estela, J., & Cerdà, V. (2005). Flow-through optical fiber sensor for automatic sulfide determination in waters by multisyringe flow injection analysis using solid-phase reflectometry. *The Analyst*, 130, 644-651. <https://doi.org/10.1039/b416473c>
- [39] Eskandari, H., & Shahbazi-Raz, M. (2016). Ionic liquid based microextraction combined with derivatization for efficient enrichment/determination of asulam and sulfide. *Turkish Journal of Chemistry* 40(6), 1019-1033. <https://doi.org/10.3906/kim-1512-37>
- [40] Lavilla, I., Pena-Pereira, F., Gil, S., Costas, M., & Bendicho, C. (2009). Microvolume turbidimetry for rapid and sensitive determination of the acid labile sulfide fraction in waters after headspace single-drop microextraction with in situ generation of volatile hydrogen sulfide. *Anal Chim Acta*, 647(1), 112-116. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.05.035>