



Dispersive Liquid-liquid Microextraction Technique Based on Solidification of Floating Organic Drop for Preconcentration and Determination of Molybdenum Prior to UV-visible Spectrophotometry

Abolfazl Darroudi^{1*}

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

ARTICLE INFO

Article Type:

Original Research

Received: 09.13.2021

Revised: 01.05.2022

Accepted: 02.19.2022

Keyword:

Microextraction

Dispersive Liquid-liquid Microextraction

Technique based on Solidification of a

Floating Organic Drop

UV-Vis Spectrophotometer

Determination of Molybdenum Ions

*Corresponding Author:

Abolfazl Darroudi

Email: aroudi@tuv.ac.ir

ABSTRACT

Molybdenum (Mo) is a trace element of biological and environmental relevance. A novel method according to dispersive liquid-liquid microextraction technique based on solidification of a floating organic drop prior to UV-Vis spectrophotometry for determination of Mo at trace amounts in environmental samples was established. This method was based on the reaction of Mo with thiocyanate (SCN⁻) as a chelating agent for formation of Mo (SCN)₅ in acidic medium. An appropriate mixture of acetone and 1-undecanol was rapidly injected into an aqueous sample and the red Mo complex was then extracted into 1-undecanol. After centrifugation, the sample tube was cooled for 5 min and the solidified formed 1-undecanol drop on the top of the solution was transferred into a micro-cuvette for determination of Mo by UV-Vis spectrophotometry. Absorbance of the complex was measured at 470 nm. Several important relevant parameters such as the amount of 1-undecanol and acetone, concentration of hydrochloric acid and extraction time were investigated. Under optimum operating conditions, the calibration curve in the linear region and concentration range of 12 to 100 ng mL⁻¹ of Mo were plotted. The limit of detection (LOD) of the method obtained was 3.8 ng mL⁻¹ based on 3S_b/m. The relative standard deviation (RSD %) of the method was found to be 3.3% for five replicate measurements. The proposed method was successfully applied for the determination of the Mo in tap and well water real samples with recoveries in the range of 95-103%. The proposed method was fast, sensitive, cheap, and used very small volumes of organic and environmentally friendly solvents.



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Molybdenum is an important biological element in small amounts. It has various oxidation states from + 2 to +6, which are easily converted into each other. Despite the essential need of molybdenum in small amounts, it can be toxic to plants, animals and humans in high concentrations. However, the detection of molybdenum in low concentrations in natural samples requires pre-concentration steps before detection. In the conducted research, the ultraviolet-visible spectrometer method was used to determine molybdenum. Ultraviolet-visible spectroscopy is a cheap, common, simple and easy-to-use method, but its greatest problem is its low sensitivity for determining small amounts. As a result, it is not possible to measure concentrations lower than mg/liter for the target compound by the direct measurement method. In this study, the dispersive liquid-liquid microextraction method based on the solidification of floating organic drop (DLLME-SFOD) method was used to extract preconcentration molybdenum in small amounts in water samples. Molybdenum formed red molybdenum thiocyanate complex in +5 oxidation state with thiocyanate ion., It was then measured by an ultraviolet-visible spectrometer with a micro cell. The absorption of the complex was at the wavelength of 470 nm. The proposed method was successfully used to determine molybdenum in real samples with recovery in the range of 95-103%. To the best of our knowledge, there is no dispersive liquid-liquid microextraction method based on the solidification of floating organic drop for pre-concentration and determination of molybdenum.

Experimental

Reagents

Molybdenum was prepared from $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ salt from a Belgian company. Acetone, 1-undecanol, hydrochloric acid 37%, potassium thiocyanate, and tin (II) chloride were obtained from Merck, Germany.

Apparatus

In order to measure the absorption, an ultraviolet-visible spectrophotometer from Unicoy China, Model 2150S was used. The pH of the solution was measured with the pH meter of Hanai Company, Romania, and model 8314. A Lebtron model 100-LS vortex mixer was used to help the extraction process. To separate the phases, a centrifuge made by Behdad Company, Iran was used.

Microextraction procedure

Molybdenum (VI) was converted into molybdenum (V) in an acidic solution by tin (II) chloride. Molybdenum (V) formed a red complex with thiocyanate ion. This complex was extracted with oxygen-giving organic solvents such as undecanol. In the microextraction process, 25 ml of sample solution containing 40 ng/ml of molybdenum was prepared. 7 ml of this sample was transferred to a glass centrifuge tube with a conical end. 200 μl of thiocyanate solution was added to the tube. 0.5 ml of hydrochloric acid for acidification and 0.5 ml of tin (II) chloride were added to the solution, then 300 microliters of undecanol solvent and 1 ml of acetone were added to the tube as an extraction solvent. The

final solution was mixed for one and a half minutes at 3000 rpm. As a result of vortex stirring, undecanol droplets were formed, causing the red molybdenum thiocyanate complex to be extracted in a short period of time. After mixing, the two phases were separated using a centrifuge for 4 minutes at 3000 rpm, and the undecanol remained floating on the sample solution. The centrifuge tube was placed in the water and ice bath for 5 minutes until the solvent turned into a solid. The solidified solvent was transferred into the micro cell so that the solvent melted inside the cell. The absorption of the complex was measured at a wavelength of 470 nm (the absorption spectrum is shown in Figure 1).

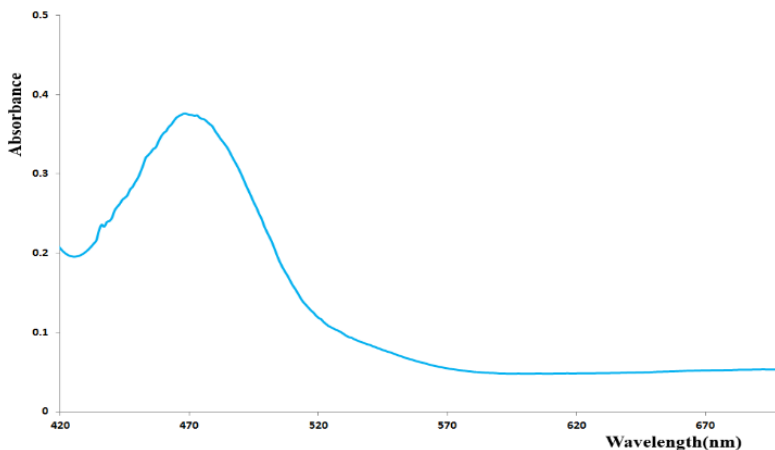


Figure 1. Absorbance spectrum of molybdenum complex.

Results and discussion

Optimizing all the parameters affecting the performance of DLLME-SFOD was investigated in aqueous samples. For this purpose, various parameters that had an effect on the extraction process and complex formation such as pH, the concentration of the reagent, volume of undecanol, and extraction time were investigated.

Analytical parameters

A calibration curve was obtained under optimal conditions. This calibration curve was linear in the concentration range of 12 to 100 ng/ml of molybdenum and its equation was $A=0.0054C+0.0753$ with a correlation coefficient (R^2) of 0.9986, where A is the measured absorbance and C is the Molybdenum ion concentration (ng/ml). The limit of detection (LOD) based on $3S_b/m$ was calculated to be 3.8 ng/ml, where S_b is the standard deviation of 10 replicates of blank signals after extraction and m is the slope of the linear dynamic range of this study. The relative standard deviation for 5 repetitions of the measurement in samples with a concentration of 30 ng/ml of molybdenum ion was calculated as 3.3%.

Conclusion

In this research, a new method based on dispersed liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop before measurement with UV-visible spectrometer was developed for pre-concentration and determination of molybdenum at low levels. The absorbance of the complex was measured at a wavelength of 470 nm.

Several important related parameters such as the volume of 1-undecanol and acetone, the concentration of hydrochloric acid, and extraction time were investigated. Under optimal performance conditions, the calibration curve was determined in the linear region with a concentration of 0.12 to 0.100 ng/ml of molybdenum. The detection limit of the method was 3.8 ng/ml. The relative standard deviation of the method was equal to 3.3% for five replicates of analysis. The proposed method was successfully used to determine molybdenum in tap and well water samples with recovery in the range of 95-103%. This method has such advantages as being convenient, fast, sensitive, cheap, environmentally friendly solvent and using a very small volume of organic solvents.



تشخیص و پیش تغلیظ مولیبدن به روش میکرو استخراج مایع- مایع پراکنده شده بر پایه انجماد قطره آلی شناور همراه با طیف‌سنج فرابنفش- مرئی

ابوالفضل درودی^{*۱}

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

چکیده

اطلاعات مقاله

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۶/۲۲

بازنگری مقاله: ۱۴۰۰/۱۰/۱۵

پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۱۱/۳۰

کلید واژگان:

میکرواستخراج
میکرواستخراج مایع- مایع پراکنده شده بر پایه انجماد قطره آلی شناور
طیف نورسنج مرئی- فرابنفش
تعیین یون مولیبدن

*نویسنده مسئول: ابوالفضل درودی

پست الکترونیکی:

abroudi@tuv.ac.ir

مولیبدن، عنصری دارای اهمیت بیولوژیکی و زیست‌محیطی، در مقادیر کم می‌باشد. یک روش جدید براساس میکرواستخراج مایع- مایع پراکنده شده بر پایه انجماد قطره آلی شناور^۱ پیش از اندازه‌گیری با طیف‌سنج فرابنفش- مرئی^۲ برای پیش‌تغلیظ و تشخیص مولیبدن در مقادیر کم ایجاد شده است. این روش براساس واکنش مولیبدن با یون تیوسیانات به‌منزله معرف کمپلکس‌دهنده برای تشکیل Mo(SCN)_5 در محیط اسیدی می‌باشد. یک مقدار دقیق از مخلوط استون و ۱-آندکانول به‌سرعت به داخل محلول نمونه تزریق می‌شود سپس کمپلکس قرمز رنگ مولیبدن به داخل حلال ۱-آندکانول استخراج می‌گردد. پس از سانتریفیوژ، لوله نمونه در داخل حمام آب و یخ به مدت ۵ دقیقه سرد می‌شود و حلال ۱-آندکانول^۳ به‌صورت جامد روی محلول تشکیل شده به داخل سل میکرو انتقال می‌یابد تا مولیبدن با طیف‌سنج فرابنفش- مرئی تشخیص داده شود. جذب^۴ کمپلکس در طول موج ۴۷۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود. چندین پارامتر مهم مرتبط مانند حجم ۱-آندکانول و استون، غلظت هیدروکلریک اسید و زمان استخراج بررسی می‌شود. در شرایط بهینه عملکرد، منحنی کالیبراسیون در ناحیه خطی با غلظت ۱۲ تا ۱۰۰ نانوگرم در میلی‌لیتر از مولیبدن رسم می‌شود. حد تشخیص روش ۳.۸ نانوگرم در میلی‌لیتر براساس $3S_b/m$ به‌دست آمد. انحراف استاندارد نسبی روش برابر با ۳.۳ درصد برای پنج اندازه‌گیری تکرارپذیر می‌باشد. روش پیشنهادی با موفقیت برای تعیین مولیبدن در نمونه‌های حقیقی آب لوله‌کشی و چاه با بازیابی در محدوده ۱۰۳-۹۵ درصد استفاده می‌شود. این روش مزایایی از جمله: سریع، حساس، ارزان، استفاده از حجم بسیار کم حلال‌های آلی دارد و حلال دوستدار محیط زیست است.

¹ Dispersive liquid-liquid microextraction technique based on solidification of a floating organic drop (DLLME-SFOD)

² UV-Visible spectrophotometric

³ 1-Undecanol

⁴ Absorbance



مقدمه

مولیبدن یکی از عناصر مهم بیولوژیکی در مقادیر کم می‌باشد. مولیبدن حالت‌های اکسایش متنوعی از ۲+ تا ۶+ دارد که به آسانی به یکدیگر تبدیل می‌شوند. براساس گزارش انجمن بین‌المللی مولیبدن^۱ میزان تولید مولیبدن در سال ۲۰۲۰ میلادی برابر با ۲۷۲۰۰۰ تن و میزان مصرف آن در سال ۲۰۲۰ میلادی برابر با ۲۴۴۰۰۰ تن می‌باشد. مولیبدن یک مرکز فعال با تعدادی از آنزیم‌ها را تشکیل می‌دهد که در نقش کاتالیز در واکنش‌های اکسایش کاهش در ارگانیسم‌های زنده فعالیت می‌کند. همچنین در گیاهان به‌عنوان عامل کمک‌کننده آنزیم فعالیت دارد. این عنصر در حیوانات نیز ضروری است؛ زیرا برای چند آنزیم در متابولیسم کربن، نیتروژن و گوگرد موردنیاز می‌باشد [۱]. علی‌رغم نیاز ضروری مولیبدن در مقادیر کم اما ممکن است در غلظت بالا برای گیاه، حیوان و انسان سمی باشد. به هر حال ردیابی مولیبدن در غلظت‌های کم در نمونه‌های طبیعی به مراحل پیش‌تغلیظ قبل از تشخیص نیاز دارد. تهیه نمونه، از مراحل مهم تجزیه برای تشخیص مقادیر کم آلاینده موردنظر در بافت‌های پیچیده به‌خصوص در تجزیه نمونه‌های محیط‌زیستی و بیولوژیکی می‌باشد. از روش‌های استخراج و جداسازی، برای پیش‌تغلیظ و تشخیص نمونه موردنظر و حذف مزاحمت‌ها در بافت‌های پیچیده استفاده می‌شود؛ زیرا مقدار ترکیب مجهول به‌قدری ناچیز است که با دستگاه‌های پیشرفته معمولی قابل اندازه‌گیری نیست. برای استخراج و پیش‌تغلیظ مولیبدن روش‌های مختلفی مانند میکرواستخراج مایع-مایع پراکنده شده [۲؛ ۳]، میکرواستخراج فاز جامد پراکنده شده [۴]، میکرواستخراج مایع-مایع به روش هموزن [۵]، استخراج فاز جامد [۶]، استخراج نقطه ابری [۷]، میکرواستخراج به روش گردابی [۸] گزارش شده است. در سال‌های اخیر، علاقه روزافزونی در استفاده از روش‌های میکرواستخراج مایع-مایع برای جداسازی و پیش‌تغلیظ نمونه مجهول به‌وجود آمده است. روش استخراج پراکنده‌گی، اولین بار برای مواد آلی، سپس برای ترکیبات معدنی توسعه پیدا کرد. این روش همانند استخراج مایع-مایع معمولی است که به‌صورت مینیاتوری اجرا می‌شود؛ زیرا حجم حلال در حد میکرولیتر استفاده می‌شود. این روش در مقایسه با روش استخراج مایع-مایع معمولی، به دلیل کاهش مصرف حلال آلی سریع، ارزان و دوستدار محیط‌زیست است [۹]. اما در روش استخراج مایع-مایع پراکنده معمولاً حلال استخراج‌کننده باید دانسیته بیشتری از آب داشته باشد تا در پایین لوله جمع‌آوری شود. حلال‌های آلی با دانسیته بیشتر از آب، سازگار با محیط‌زیست نیستند و این از معایب روش استخراج مایع-مایع پراکنده می‌باشد. همچنین این حلال‌ها برای دستگاه‌های تشخیص مانند کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنج پلاسما جفت‌شده القایی، مزاحمت ایجاد می‌کند. در نتیجه روش میکرواستخراج مایع-مایع پراکنده شده مبتنی بر انجماد قطره آلی شناور، ابداع و توسعه یافته است. در این روش از حلال استخراج‌گر سبک‌تر از آب استفاده می‌شود. برای جدا کردن فاز استخراج‌شده می‌توان از انجماد قطره آلی شناور روی فاز آبی استفاده کرد. حلال استخراج‌کننده باید نقطه ذوب نزدیک به دمای محیط داشته باشد.

در این تحقیق، برای تعیین مقدار مولیبدن، روش طیف‌سنج فرابنفش-مرئی به‌کار رفته است. طیف‌سنجی فرابنفش و مرئی، روشی ارزان، متداول، ساده و با کارایی آسان است ولی مهم‌ترین مشکل آن، کم‌بودن حساسیت آن برای تعیین مقادیر کم می‌باشد. در نتیجه اندازه‌گیری غلظت‌های پایین‌تر از میلی‌گرم بر لیتر برای ترکیب هدف، به روش اندازه‌گیری مستقیم امکان‌پذیر نیست [۱۰؛ ۱۱]. با در نظر گرفتن این نکته، در صورت در اختیار داشتن روش سریع و ساده‌ای برای پیش‌تغلیظ ترکیب مولیبدن و اندازه‌گیری با طیف‌سنج فرابنفش-مرئی، فناوری قدرتمندی برای تعیین مقادیر کم مولیبدن در اختیار خواهیم داشت. در این مطالعه، از روش DLLME-SFOD برای استخراج و پیش‌تغلیظ مولیبدن در مقادیر کم در نمونه‌های آبی استفاده شده است. مولیبدن در حالت اکسایش ۵+ با یون تیوسیانات کمپلکس مولیبدن تیوسیانات قرمز رنگ تشکیل می‌دهد و سپس توسط دستگاه طیف‌سنج فرابنفش-مرئی

¹ The International Molybdenum Association (IMO)

مجهز به سل میکرو اندازه گیری می شود. جذب کمپلکس در طول موج ۴۷۰ نانومتر می باشد. روش پیشنهادی با موفقیت برای تعیین مولیبدن در نمونه های حقیقی با بازیابی در محدوده ۹۵-۱۰۳ درصد استفاده شده است. براساس اطلاعات ما، استفاده از روش میکرو استخراج مایع- مایع پراکنده شده بر پایه انجماد قطره آلی شناور، برای پیش تغلیظ و تشخیص مولیبدن در گزارش های لاتین و فارسی وجود ندارد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

مولیبدن از نمک $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ از شرکت بلژیکی^۱ تهیه شده است. استون، ۱- آندکانول، هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد، پتاسیم تیوسیانات و قلع (II) کلرید از شرکت مرک آلمان به صورت خالص تهیه شد.

آماده سازی محلول ها

- ۱۰ میلی گرم در لیتر، محلول مولیبدن از نمک آمونیم هپتامولیبدات ساخته می شود. برای تهیه محلول، مقدار ۰/۱۸۴ گرم از نمک مولیبدن در یک لیتر آب مقطر داخل یک بالون حجمی حل می گردد. محلول های استاندارد با انواع غلظت به صورت روزانه با رقیق کردن محلول غلیظ مولیبدن با آب مقطر دو بار تقطیر تهیه می شود.
- آماده سازی محلول قلع (II) کلرید از انحلال ۱۰ گرم نمک قلع (II) کلرید در مقداری آب مقطر و سپس افزودن ۱ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد و در نهایت رقیق سازی با آب مقطر تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر ساخته می شود.
- آماده سازی محلول استوک معرف تیوسیانات یا همان محلول کمپلکس کننده: یک محلول آبی ۱۰ درصد از نمک پتاسیم تیوسیانات تهیه می شود.

دستگاه ها

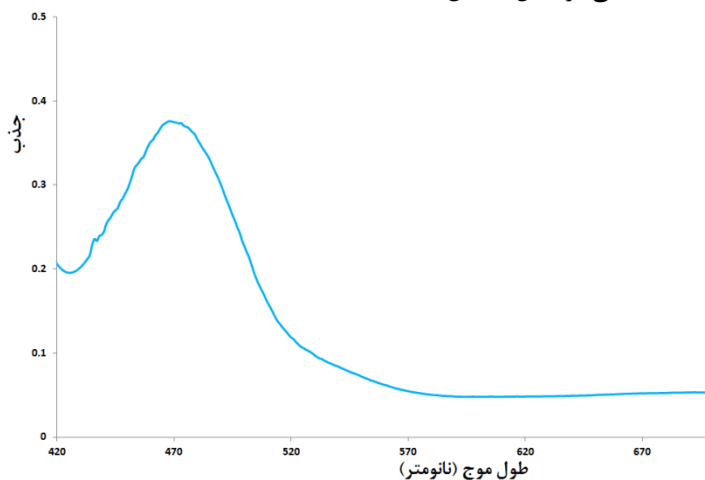
به منظور اندازه گیری جذب، از دستگاه طیف نورسنج فرابنفش- مرئی از شرکت یونیکوی چین مدل S۲۱۵۰ استفاده شد. pH محلول با pH سنج شرکت هانای رومانی مدل ۸۳۱۴ اندازه گیری شد. یک دستگاه مخلوط کن گردابی شرکت لبترون مدل LS-۱۰۰ با هدف کمک به فرایند استخراج به کار گرفته شد. برای جداسازی فازها از یک دستگاه سانتریفیوژ ساخت شرکت بهداد ایران استفاده شد.

فرایند میکرو استخراج

مولیبدن (VI) در محلول اسیدی، در صورتی که قلع (II) کلرید بر آن اثر داده شود به مولیبدن (V) تبدیل می شود. مولیبدن (V) با یون تیوسیانات، ترکیب قرمز رنگی را تشکیل می دهد. این ترکیب با حلال های آلی اکسیژن دهنده مانند آندکانول استخراج می شود. رنگ کمپلکس تحت تأثیر قلع (II) کلرید اضافی قرار نمی گیرد. در فرایند میکرو استخراج، ۲۵ میلی لیتر محلول نمونه شامل ۴۰ نانوگرم در میلی لیتر مولیبدن تهیه می شود. ۷ میلی لیتر از این نمونه به یک لوله سانتریفیوژ شیشه ای با انتهای مخروطی شکل منتقل شدند. مقدار ۲۰۰ میکرو لیتر از

¹ Union Chimique Belge(ucb)

محلول تیوسیانات به لوله اضافه می‌شود. مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید برای اسیدی کردن و ۰/۵ میلی‌لیتر قلع(II) کلرید به محلول افزوده می‌شود سپس ۳۰۰ میکرولیتر حلال آندکانول و ۱ میلی‌لیتر استون به‌عنوان حلال استخراج به داخل لوله اضافه می‌گردد. محلول نهایی با به‌هم‌زدن گردابی به مدت یک‌ونیم دقیقه در ۳۰۰۰ دور بر دقیقه به‌هم زده می‌شود. در اثر به‌هم‌زدن گردابی قطرات آندکانول تشکیل می‌شود که باعث می‌شود کمپلکس مولیبدن تیوسیانات قرمز رنگ در مدت‌زمان کوتاهی استخراج شود. پس از به‌هم‌زدن، با استفاده از سانتریفیوژ به مدت ۴ دقیقه با ۳۰۰۰ دور بر دقیقه جداسازی دو فاز انجام می‌گیرد و آندکانول، روی محلول نمونه شناور باقی می‌ماند. لوله سانتریفیوژ، داخل حمام آب و یخ به مدت ۵ دقیقه قرار داده می‌شود تا حلال به‌صورت جامد تبدیل شود. حلال جامد شده به داخل سل میکرو دستگاه منتقل می‌شد تا نمونه در داخل سل ذوب گردد. جذب کمپلکس در طول موج ۴۷۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود. طیف جذبی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. طیف جذبی کمپلکس مولیبدن تیوسیانات.

تهیه نمونه حقیقی

نمونه‌های مختلف آب از جمله آب لوله‌کشی شهر مشهد و آب چاه از منابع‌شان جمع‌آوری شدند و در بطری‌های تمیز در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. این نمونه‌ها طبق روش پیشنهادی، تحلیل شدند.

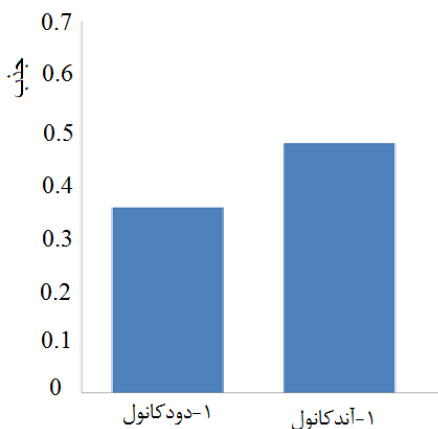
نتایج و بحث

بهینه‌سازی تمام پارامترهای تأثیرگذار بر عملکرد روش میکرواستخراج مایع-مایع پراکنده‌شده بر پایه انجماد قطره آلی شناور در نمونه‌های آبی، یک امر ضروری است. در روش پیشنهادی، متغیرهای مختلفی بر فرایند استخراج و تشکیل کمپلکس مانند pH، غلظت معرف، حجم آندکانول و زمان استخراج مؤثر دارد. برای دستیابی به بهترین شرایط و بازیابی بالا، متغیرهای تأثیرگذار باید بهینه شوند.

بررسی تأثیر نوع و حجم حلال استخراج

انتخاب یک حلال استخراج مناسب برای روش DLLME-SFOD بسیار مهم است. برای رسیدن به فاکتور پیش‌تغلیظ و بازدهی بالا در استخراج با استفاده از DLLME-SFOD حلال استخراج‌کننده باید حلالیت کمی در آب

داشته باشد و حلالیت زیادی در حلال پراکنده کننده داشته باشد. در ضمن در این روش، حلال استخراج کننده دانسیته کمتر از آب، نقطه ذوب آن نزدیک به درجه حرارت محیط، فراریت پایین، سمیت کم و برای تشخیص با دستگاه اندازه گیری مزاحمتی نداشته باشد. در بین حلال های مختلف حلال ۱-آندکانول و ۱-دودکانول بررسی شد. نتایج به دست آمده در شکل ۲ ارائه شده است. نتایج تجربی نشان داد که حلال ۱-آندکانول نسبت به ۱-دودکانول راندمان استخراج بیشتر داشته است. در تحقیق حاضر، از ۱-آندکانول به عنوان حلال استخراج کننده به دلیل پایداری و حلالیت کم در آب و فشار بخار پایین ترکیب، استفاده شده است.



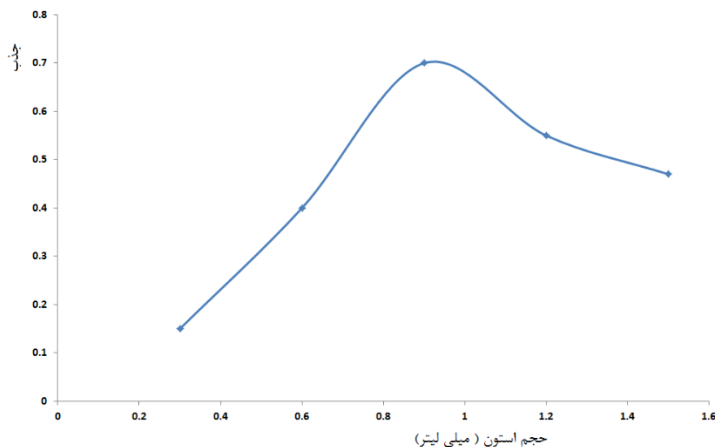
شکل ۲. اثر نوع حلال استخراج.

تأثیر حلال پراکنده کننده

در این روش، حلال پراکنده باید با حلال آلی و آب مخلوط شود. سه حلال پراکنده کننده شامل اتانول، استونیتریل و استون بررسی شدند. براساس آزمایش های انجام شده استون نسبت به حلال های دیگر، بهره وری بیشتری دارد؛ شاید به این دلیل که توانایی بیشتری برای پخش کردن آندکانول در داخل آب دارد. در آزمایش های بعدی از استون به عنوان حلال پراکنده کننده مناسب استفاده شده است.

تأثیر حجم حلال پراکنده کننده و استخراج کننده

حجم این حلال ها تأثیر مهمی بر عامل پیش تغلیظ و بازده استخراج دارد. حجم آندکانول در میانگینی بین ۲۰۰ تا ۵۰۰ میکرولیتر آزمایش شد. در حجم های پایین تر از ۲۰۰ میکرولیتر به دلیل کاهش تکرارپذیری که مربوط به حداقل حجم مورد نیاز برای سل میکرولیتر دستگاه برای اندازه گیری جذب مناسب نمی باشد. در حجم های بین ۲۰۰ تا ۵۰۰ میکرولیتر درصد استخراج ۳۰۰ میکرولیتر افزایش پیدا می کند اما در حجم بالاتر از ۳۰۰ میکرولیتر میزان استخراج ثابت می ماند. بنابراین حجم ۳۰۰ میکرولیتر برای آزمایش های بعدی مورد استفاده قرار می گیرد. اثر حجم حلال پراکنده کننده بین ۰/۳ تا ۱/۵ میلی لیتر از استون بررسی می شود. زمانی که حجم استون کمتر از ۰/۳ میلی لیتر است آندکانول به طور کامل پخش نمی شود و استخراج به طور کامل انجام نمی شود اما در حجم های بالاتر از ۰/۳ میلی لیتر، درصد استخراج افزایش می یابد. براساس نتایج ارائه شده در شکل ۳، بهترین حجم حلال پراکنده کننده برای آزمایش های بعدی ۱/۰ میلی لیتر می باشد.



شکل ۳. اثر حجم حلال پراکنده کننده.

بررسی تأثیر غلظت لیگاند و pH محلول نمونه

تأثیر غلظت تیوسیانات در محدوده غلظتی 1×10^{-1} تا 1×10^{-3} مولار بررسی شد. نتایج نشان داد که برای یک غلظت مشخص از مولیبدن، رنگ کمپلکس در این گستره غلظت از تیوسیانات ثابت است و تغییری در میزان جذب کمپلکس ایجاد نمی‌شود. با این حال غلظت 2×10^{-2} مولار برای بررسی‌های بعدی انتخاب می‌شود. برای این متغیر حجم ۲۰۰ میکرولیتر از محلول غلیظ تیوسیانات به لوله سانتریفیوژ شیشه‌ای با انتهای مخروطی شکل در هر آزمایش اضافه می‌گردد.

برای استخراج یون فلزی به‌وسیله روش DLLME-SFOD باید کمپلکس آب‌گریز با حلالیت بالا در حلال استخراج‌کننده تشکیل شود. به همین دلیل pH محلول نمونه تأثیر مهمی بر تشکیل کمپلکس فلزی دارد. کمپلکس $Mo(SCN)_5$ در دامنه pH بین ۲-۴ رنگی مشاهده نمی‌شود. جذب کمپلکس زمانی که غلظت هیدروکلریک‌اسید در محلول نمونه بین ۰.۵ - ۲ مولار تغییر می‌کند، بررسی می‌شود. نتایج جذب کمپلکس نشان می‌دهد میزان جذب کمپلکس تا غلظت ۰.۶ مولار هیدروکلریک‌اسید افزایش می‌یابد سپس در محدوده غلظت ۰.۶-۱.۵ مولار هیدروکلریک‌اسید جذب کمپلکس ثابت است و از ۱.۵ مولار تا ۲ مولار جذب کاهش می‌یابد؛ بنابراین برای هر آزمایش مقدار ۰.۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید غلیظ برای تنظیم pH محلول نمونه افزوده می‌شود.

بررسی اثر زمان و سرعت گرداب

زمان استخراج، یکی از عوامل مهم برای 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 ۳۰ تا ۱۵۰ ثانیه مورد بررسی قرار گرفت که در این محدوده هیچ تأثیر قابل‌توجهی یافت نشد. با این حال ۹۰ ثانیه به‌عنوان زمان استخراج با دستگاه هم‌زن گردابی به‌منظور اطمینان استخراج کامل ماده موردنظر انتخاب شد. پراکنندگی 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.

زمان سانتریفیوژ

یک سانتریفیوژ برای جداسازی حلال آلی از نمونه آبی استفاده می‌شود. برای بهینه‌سازی این متغیر تحت شرایط بهینه‌شده قبلی شامل یک محلول نمونه از مولیبدن با غلظت ۳۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر، حلال ۱- آندکانول با حجم ۳۰۰ میکرولیتر و حجم حلال استون ۱ میلی‌لیتر، افزودن ۰/۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک‌اسید و ۰/۵ میلی‌لیتر قلع (II) کلرید برای آزمایش استفاده می‌شود. زمان سانتریفیوژ بین ۱ تا ۶ دقیقه در سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه تغییر داده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد میزان جذب کمپلکس تا ۴ دقیقه افزایش پیدا می‌یابد. سپس با افزایش زمان سانتریفیوژ، تغییری در میزان جذب کمپلکس ایجاد نمی‌کند. بنابراین زمان ۴ دقیقه با دور ۳۰۰۰ دور بر دقیقه برای جداسازی دو فاز آلی و آبی استفاده می‌شود.

متغیرهای آماری و کالیبراسیون

یک منحنی کالیبراسیون تحت شرایط بهینه به‌دست آمد. این منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۱۲ تا ۱۰۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر از مولیبدن خطی می‌باشد و معادله آن به صورت $A = 0.0054C + 0.0753$ با ضریب همبستگی (R^2) ۰/۹۹۸۶ است که در آن A میزان جذب اندازه‌گیری شده، C غلظت یون مولیبدن برحسب نانوگرم بر میلی‌لیتر می‌باشد. حد تشخیص محاسبه‌شده طبق سه بار اندازه‌گیری انحراف استاندارد سیگنال شاهد پس از مرحله پیش‌تغلیظ ۳/۸ نانوگرم بر میلی‌لیتر بود. انحراف استاندارد نسبی برای ۵ بار تکرار اندازه‌گیری در نمونه‌های با غلظت ۳۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر از یون مولیبدن، ۳/۳ درصد محاسبه شد. مقایسه این روش با سایر روش‌های مشابه در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. مقایسه روش‌های مختلف با روش پیشنهادی برای تعیین یون مولیبدن.

منابع	حد تشخیص ^b (LOD)	دینامیکی دامنه خطی ^a (LDR)	روش استخراج و پیش تغلیظ	روش تشخیص
[۱۲]	۰/۱	۰/۳-۳۲۰	استخراج نقطه ابری	طیف نورسنج فرابنفش- مرئی
[۱]	-	تا ۱۵۰۰	میکرواستخراج به روش پراکندگی	طیف‌سنج جذب اتمی با کوره گرافیت
[۱۳]	۵۰	۱۶۰۰-۱۸۰۰	استخراج نقطه ابری	طیف نورسنج فرابنفش- مرئی
[۷]	۱/۵۵	۵-۲۵۰	استخراج نقطه ابری همراه با فراصوت	طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای
[۱۴]	۴/۹	۲۰-۴۰۰	میکرواستخراج بر پایه انجماد قطره شناور آلی همراه با همزن گردابی	طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای
کار ارائه‌شده	۳/۸	۱۲-۱۰۰	میکرواستخراج مایع- مایع پراکنده‌شده بر پایه انجماد قطره آلی شناور	طیف نورسنج فرابنفش- مرئی

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

تحلیل نمونه‌های حقیقی

به‌منظور ارزیابی صحت و کارایی روش پیشنهادی، مولیبدن در دو نمونه آب شامل آب لوله‌کشی، آب زیرزمینی توسط روش پیشنهادی استخراج و اندازه‌گیری شد. محلول مولیبدن با غلظت ۲۰ و ۳۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر به

نمونه‌هایی ذکر شده تزیق شد و سپس مولیبدن موجود در این نمونه‌ها پس از استخراج، اندازه گیری شد. هر آزمایش سه بار تکرار شد و درصد فاکتور بازیابی به صورت میانگین سه بار محاسبه و در جدول ۲ گزارش شد.

جدول ۲. نتایج تعیین یون مولیبدن (میانگین \pm انحراف استاندارد براساس سه بار تکرار آزمون) در نمونه‌های آبی.

نمونه	مولیبدن اضافه شده بر حسب نانوگرم بر میلی لیتر	مولیبدن اندازه گیری شده بر حسب نانوگرم بر میلی لیتر	درصد عامل بازیابی
آب شرب	۰	-	-
	۲۰/۰	۱۹/۷	۹۸/۵
	۳۰/۰	۲۸/۷	۹۵/۷
آب چاه	۰	-	-
	۲۰/۰	۱۹/۴	۹۷
	۳۰/۰	۳۰/۹۰	۱۰۳

نتیجه گیری

در این تحقیق، یک روش جدید براساس میکرواستخراج مایع-مایع پراکنده شده بر پایه انجماد قطره آلی شناور پیش از اندازه گیری با طیف سنج فرابنفش- مرئی برای پیش تغلیظ و تشخیص مولیبدن در سطح کم ایجاد شده است. جذب کمپلکس در طول موج ۴۷۰ نانومتر اندازه گیری می شود. چندین عامل مهم مرتبط مانند حجم ۱-آندکانول و استون، غلظت اسیدکلریدریک و زمان استخراج بررسی شدند. در شرایط بهینه عملکرد، منحنی کالیبراسیون در ناحیه خطی با غلظت ۱۲/۰ تا ۱۰۰/۰ نانوگرم در میلی لیتر از مولیبدن مشخص شد. حد تشخیص روش ۳/۸ نانوگرم در میلی لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی روش برابر با ۳/۳ درصد برای پنج اندازه گیری تکرارپذیر می باشد. روش پیشنهادی با موفقیت برای تعیین مولیبدن در نمونه‌های آب لوله کشی و چاه با بازیابی در محدوده ۹۵-۱۰۳ درصد مورد استفاده قرار گرفته است. این روش دارای مزایایی است از جمله: راحت، سریع، حساس، ارزان، استفاده از حجم بسیار کم حلال‌های آلی و حلال دوستدار محیط زیست و نیاز به تجهیزات در دسترس که در هر آزمایشگاهی شیمی تجزیه وجود دارد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه فنی و حرفه‌ای به دلیل حمایت مالی از این پژوهش سپاسگزاریم.

References

- [1] Machado, I., & Tissot, F. (2020). Dispersive liquid-liquid microextraction as a preconcentration alternative to increase ETAAS sensitivity in the analysis of molybdenum in bovine meat and pasture samples. *Talanta*, 212, 120783. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120783>
- [2] Barros, J. A. V. A., Aguirre, M. Á., Kovachev, N., Canals, A., & Nóbrega, J. A. (2016). Vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of molybdenum in plants by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analytical Methods*, 8(4), 810-815. <https://doi.org/10.1039/C5AY02561C>
- [3] Gharehbaghi, M., & Shemirani, F. (2011). Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction and enhanced spectrophotometric determination of molybdenum

- (VI) in water and plant leaves samples by FO-LADS. *Food and Chemical Toxicology*, 49(2), 423-428. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.11.017>
- [4] Tuzen, M., Altunay, N., Hazer, B., & Afshar Mogaddam, M. R. (2022). Synthesis of polystyrene-polyricinoleic acid copolymer containing silver nano particles for dispersive solid phase microextraction of molybdenum in water and food samples. *Food Chemistry*, 369(1-3), 130973. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130973>
- [5] Ghiasvand, A. R., Shadabi, S., Mohagheghzadeh, E., & Hashemi, P. (2005). Homogeneous liquid-liquid extraction method for the selective separation and preconcentration of ultra trace molybdenum. *Talanta*, 66(4), 912-916. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.12.041>
- [6] Dos Santos, H. C., Korn, M. G. A., & Ferreira, S. L. C. (2001). Enrichment and determination of molybdenum in geological samples and seawater by ICP-AES using calmagite and activated carbon. *Analytica Chimica Acta*, 426(1), 79-84. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01192-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01192-2)
- [7] Gürkan, R., Korkmaz, S., & Altunay, N. (2016). Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and foodstuffs by ultrasonic-thermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 155, 38-46. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.012>
- [8] Tuzen, M., Shemsi, A. M., & Bukhari, A. A. (2017). Vortex-Assisted Solidified Floating Organic Drop Microextraction of Molybdenum in Beverages and Food Samples Coupled with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Food Analytical Methods*, 10(1), 219-226. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0571-x>
- [9] Mansour, F. R., & Danielson, N. D. (2017). Solidification of floating organic droplet in dispersive liquid-liquid microextraction as a green analytical tool. *Talanta*, 170, 22-35. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.03.084>
- [10] Darroudi, A., & Enferadi, S. (2021). Measurement of Sulfide in Real Samples by Vortex-Assisted Liquid-Liquid Microextraction Method with Detection of UV-Vis Spectrophotometry. *Karafan Quarterly Scientific Journal*, 18(1), 217-229. <https://doi.org/10.48301/kssa.2021.130974>
- [11] Klochkova, A., Barbalat, D., Chebotarev, A., & Snigur, D. (2021). Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18(1), 109-115. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02008-8>
- [12] Madrakian, T., & Ghazizadeh, F. (2008). Cloud-point preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum(VI) in steels and water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 695-700. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.013>
- [13] Snigur, D., Chebotarev, A., Dubovyyi, V., Barbalat, D., & Bevziuk, K. (2018). Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchemical Journal*, 142, 273-278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
- [14] Oviedo, J. A., Fialho, L. L., & Nóbrega, J. A. (2013). Determination of molybdenum in plants by vortex-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 86, 142-145. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.02.005>