www.journals.rifst.ac.ir
نشریه پژوهش و نوآوری در علوم و صنایع غذایی
سال ۱۳۹۵، جلد ۵، شماره ۲، صفحات ۱۴۰-۱۳۱
Doi: 10.22101/JRIFST.2016.09.17.522

JRIFST

پیش تغلیظ و اندازه‌گیری برلینت‌گرین در آب‌های پرورش ماهی با روش میکرواستخراج تشکیل حلال در محل بر پایهٔ مایعات یونی همراه با اسپکتروفوتومتری فرابنفش - مرئی

الهام مهدیان[1*]، ملیحه دهقانی محمدآبادی[2]

۱- استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران
* نویسنده مسئول: (emahdian2000@yahoo.com)
۲- عضو باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۶/۲۲
تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۳۰

واژه‌های کلیدی
اسپکتروفوتومتری فرابنفش-مرئی
برلینت‌گرین
تشکیل حلال در محل ماهی
مایع یونی
میکرواستخراج

چکیده

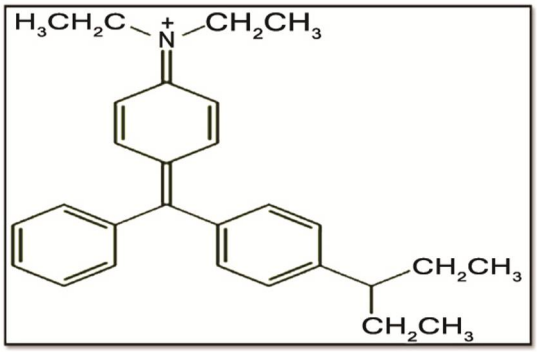
برلینت‌گرین جزء رنگدانه‌های سمی بوده و برای گونه‌های مختلف آبزی مضر است و به راحتی در بافتهای ماهی جذب می‌شود. مصرف گوشت این ماهی‌ها، عوارضی همچون تهوع و استفراغ در دوز پایین و سرطان‌های گوارشی در دوز بالا خواهد داشت. در این تحقیق با استفاده از روش میکرواستخراج بر پایهٔ تشکیل حلال در محل، مقدار برلینت‌گرین در آب‌های پرورش ماهی توسط اسپکتروفوتومتری فرابنش-مرئی تعیین گردید. در این تکنیک از حلال اسخراج مایع یونی استفاده شد. مقدار ۱۲۷ میلی‌گرم از سدیم هگزافلوئوروفسفات به محلول نمونه حاوی مقدار ۷۰ میلی‌گرم از ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوئوروبورات اضافه شد. یک محلول ابری درنتیجهٔ تشکیل قطرات ۱-هگزیل ۳-متیل ایمیدازولیوم هگزافلوئوروفسفات تشکیل گردید. بعد از سانتریفوژ کردن، قطرات ریز فاز استخراج‌کننده در ته لولهٔ سانتریفوژ ته‌نشین گردید. بعد از رقیق‌سازی فاز استخراج شده با اتانول، جذب برلینت‌گرین با استفاده از میکروسل و دستگاه اسپکتروفوتومتری فرابنفش-مرئی اندازه‌گیری شد. پس از بهینه‌سازی پارامترهای مختلف، حد تشخیص ۰/۱ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی ۳/۳ و فاکتور غنی‌سازی ۷۰ درصد به دست آمد.

مقدمه

امروزه با بالا رفتن آگاهی افراد جامعه و اهمیت دادن به سلامت جسم و روان، بسیاری از مردم از ماهی در سبد مواد غذایی خود استفاده می‌کنند. بنابراین سلامت گوشت ماهی‌های مورد استفاده بسیار حائز اهمیت می‌باشد. به دلیل ویژگی‌های برلینت‌گرین به‌عنوان یک رنگدانه ازجمله خواص ضدقارچی، ضدانگلی و ضدباکتری در برخی از آب‌های پرورش ماهی از این رنگدانه استفاده می‌گردد (Andersen *et al*., 2009; Es'haghi *et al*., 2011) این ترکیب برای ماهی‌ها سمی بوده و در بافت‌های بدن ماهی ذخیره می‌شود. مصرف گوشت این ماهی‌ها، عوارضی همچون تهوع و استفراغ در دوز پایین و سرطان‌های گوارشی در دوز بالا خواهد داشت. باتوجه‌به مطالب گفته شده اهمیت اندازه‌گیری برلینت‌گرین در آب حوضچه‌های پرورش ماهی امری لازم به‌نظر می‌رسد(Ghaedi *et al*., 2011; Tufail Shah *et al*., 2015; Tavallali & Ostovar, 2009). اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آنالیت با

روش‌های تجزیه‌ای که دارای دقت، صحت و حساسیت بالا هستند، از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. در این راستا به مرحلهٔ آماده‌سازی نمونه قبل از اندازه‌گیری آنالیت باید توجه شود. Tavallali و Ostovar (۲۰۰۹) با استفاده از روش استخراج نقطهٔ ابری مقدار برلینت‌گرین را در آب پرورش ماهی ۰/۱۹۵ میکروگرم بر لیتر گزارش کردند، در این روش از تریتون ایکس ۱۰۰ (Triton X 100) به‌عنوان حلال استخراج استفاده گردید که سمی می‌باشد. روش استخراج نقطهٔ ابری بسیار وقت‌گیر و به دلیل استفاده از تریتون ایکس ۱۰۰ برای محیط‌زیست مضر می‌باشد (Tavallali & Ostovar, 2009). Es'haghi و همکاران (۲۰۱۱) از روش میکرواستخراج مایع-جامد به کمک فیبر توخالی (Hollow fiber) برای استخراج برلینت‌گرین استفاده کردند و مقدار برلینت‌گرین را در بافت ماهی ۱۰ میکروگرم بر لیتر گزارش نمودند. در این روش از دو فاز آبی (فاز دهنده) و مخلوط نانو لوله کربنی و حلال آلی (فاز گیرنده) استفاده گردید (Es'haghi *et al*., 2011). فیبر توخالی مورد استفاده در این روش نسبتاً گران‌قیمت بوده و همچنین حلال مورد استفاده جزء حلال‌های آلی و سمی می‌باشد. Mohammad Zadeh Kakhki و Heydari (۲۰۱۴) با استفاده از روش تیتراسیون کمپلکسومتری بر اساس هدایت سنجی مقادیر ناچیز برلینت‌گرین را در آب‌های مختلف اندازه‌گیری کردند. Ghaedi و همکاران (۲۰۱۴) از نانوذرات اکسیدروی که بر روی کربن فعال‌شده پوشش داده شد، برای حذف برلینت‌گرین در نمونه‌های آبی استفاده کردند. استفاده از فاز جامد برای استخراج نمونه بسیار زمانبر است (Tavlieva *et al*., 2013; Kumar & Barakat, 2013). در تحقیق انجام شده از مایع یونی به‌عنوان حلال استخراج‌کننده برلینت‌گرین در انواع مختلف آب‌های پرورش ماهی استفاده گردید. مایعات یونی به دلیل فشار بخار بسیار کمی که دارند فرار نیستند و در محیط‌زیست تجزیه نمی‌شوند و آلودگی ایجاد نمی‌کنند، به همین علت جزء حلال‌های سبز در نظر گرفته می‌شوند (Anderson *et al*., 2006). خواص ویژهٔ مایعات یونی نظیر غیرفرار بودن، غیرقابل اشتعال بودن، پایداری گرمایی، ویسکوزیتهٔ قابل‌تنظیم و امتزاج‌پذیری متنوع با آب و حلال‌های آلی باعث استفادهٔ گسترده از این حلال‌ها در روش‌های میکرواستخراج شده است (Baker *et al*., 2005; Berthod *et al*., 2008).

در تحقیق حاضر از روش میکرواستخراج تشکیل حلال در محل بر پایهٔ مایعات یونی که برای اولین بار سال ۲۰۰۹ در دانشگاه تهران انجام شد، برای تعیین برلینت‌گرین (شکل ۱) در نمونه‌های مختلف آب پرورش ماهی استفاده گردید (Baghdadi & Shemirani, 2009) . در این روش یک عامل زوج یون کنندهٔ مناسب به محلول نمونهٔ حاوی مایع یونی آب‌دوست (قابل امتزاج با آب) اضافه می‌گردد، در اثر واکنش بین جفت یون و حلال یونی آب‌دوست، یک مایع یونی آب‌گریز در محلول نمونه تشکیل می‌گردد. به این صورت یک محلول ابری تشکیل می‌شود که بعد از سانتریفوژ کردن، قطرات فاز استخراج کننده در انتهای لولهٔ سانتریفوژ جمع می‌گردد و سپس جذب فاز استخراجی بعد از رقیق‌سازی درون میکروسل توسط اسپکتروفتومتری فرابنفش-مرئی اندازه‌گیری می‌شود. ازآنجایی‌که یکی از مزایای مهم روش میکرواستخراج تشکیل حلال در محل استفاده در محلول‌های نمکی می‌باشد، بنابراین از این روش به‌خوبی برای تعیین برلینت‌گرین در آب دریا و رودخانه‌ها که محل زندگی گونه‌های آبزی است، استفاده گردید.



شکل ۱- ساختار برلینت‌گرین

مواد و روش‌ها

مواد و محلول‌های مورد استفاده

استات سدیم، اسیداستیک، استون، اتانول، ۱-هگزیل۳-متیل-ایمیدازولیوم تترا فلوئوروبورات و هگزافلوروفسفات از شرکت مرک[1] آلمان تهیه شدند.

برلینت‌گرین و محلول‌های ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نمک‌های نیترات سدیم، کادمیم، نیکل، سرب، نیترات کروم (III)، منگنز، آهن (III)، مس، کبالت و سیانید سدیم، کلریدسدیم، استات سدیم، سولفات سدیم، برمید سدیم (شرکت مرک) برای بررسی اثر مزاحمت‌ها تهیه گردیدند.

یک محلول استاندارد اولیهٔ از برلینت‌گرین با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با حل‌کردن مقدار مناسبی از رنگدانهٔ برلینت‌گرین در آب‌مقطر یون‌زدایی شده تهیه گردید و سایر محلول‌های استاندارد با رقیق کردن محلول استاندارد فوق به دست آمدند. به علت ویسکوزیتهٔ بالای مایعات یونی، کار کردن با آنها مشکل می‌باشد. به این خاطر محلول‌هایی از مایع یونی با مقدار لازم در استون تهیه شدند.

دستگاه‌ها

از دستگاه اسپکتروفتومتر فرابنفش-مرئی مدل Agilent8453 برای اندازه‌گیری برلینت‌گرین استفاده گردید. تنظیم pH با دستگاه pHمتر دیجیتال متر اهم[2] مدل ۶۳۲ با دقت ۰/۰۱ انجام شد و از دستگاه سانتریفوژ ساخت هتیچ[3] آلمان برای جداسازی دو فاز آلی و آبی استفاده شد.

روش میکرواستخراج تشکیل حلال در محل

ده میلی‌لیتر از محلول استاندارد حاوی۱۰ میکروگرم بر لیتر برلینت‌گرین و بافر استات/استیک اسید (pH ۶) و ۷۰ میلی‌گرم از ۱-هگزیل۳-متیل-ایمیدازولیوم تترا فلوئوروبورات به یک لوله سانتریفوژ شیشه‌ای و مخروطی شکل منتقل شد. بعد از تکان دادن ۱۲۷ میلی‌گرم نمک هگزافلوروفسفات به محلول اضافه گردید. به‌منظور اینکه تشکیل ناحیهٔ ابری در سراسر لوله‌های سانتریفوژ به‌صورتِ یکنواخت صورت گیرد از سوزن‌های بلند در نوک میکروسرنگ استفاده شد. سپس مخلوط به مدت ۵ دقیقه با دور rpm ۴۰۰۰ سانتریفوژ شد. درنتیجه، قطرات ریز مایع یونی در ته لولهٔ سانتریفوژ ته‌نشین گردید. فاز آبی توسط پیپت جدا گردید. بعد از آن فاز مایع یونی در ۱۰۰ میکرولیتر اتانول حل و به میکروسل منتقل گردید. جذب برلینت‌گرین در ۶۲۸ نانومتر اندازه‌گیری شد (Baghdadi & Shemirani, 2009).

بحث و نتایج

انتخاب مایع یونی و عامل زوج یون

مایعات یونی عمدتاً شامل کاتیون‌های نامتقارن استخلاف شده حاوی نیتروژن (ایمیدازول-پیرولیدین- پیریدین و غیره) و آنیون‌های معدنی ($[(CF_3SO_2)_2]^-$, $[PF_6]^-[BF_4]^-$, $[Cl]^-$) هستند. به خاطر تعداد زیاد آنیون‌ها و کاتیون‌ها و ترکیبات نامحدود کاتیون‌ها و آنیون‌ها، حدود 10^{18} نوع مایع یونی می‌تواند موجود باشد. بنابراین، شاید انتخاب مایع یونی موردِنظر مشکل باشد. اما با در نظر گرفتن شرایط زیر به راحتی می‌توان مایع یونی و عامل زوج یون کننده را انتخاب نمود:

۱- مایع یونی باید آب‌دوست باشد تا به راحتی در آب حل شود. مایع یونی حاوی کاتیون ایمیدازولیوم با زنجیرهٔ نسبتاً کوتاه آلکیل و آنیون‌های $CF_3SO_3^-$, BF_4^-,Cl^- محلول در آب هستند و مایعات یونی حاوی PF_6^- و $(CF_3SO_2)_2N^-$ نامحلول در آب هستند.

۲- درنتیجه واکنش بین مایع یونی محلول در آب و عامل زوج یون کننده، باید یک مایع یونی نامحلول در آب با حلالیت خیلی کم تشکیل شود.

۳- مایع یونی باید در شرایط آزمایشگاه مایع باشد.

۴- دانسیتهٔ مایع یونی نامحلول در آب باید به اندازه‌ای باشد که قطرات ریز مایع یونی بتوانند در محلول‌های نمکی به راحتی ته‌نشین شوند.

۵- مایع یونی باید ارزان باشد، مایعات یونی حاوی $(CF_3SO_2)_2N^-$ نسبتاً گران و مایعات یونی حاوی BF_4^- , PF_6^- نسبتاً ارزان هستند.

۶- عامل زوج یون کننده نباید مزاحمتی در سیستم استخراج ایجاد کنند.

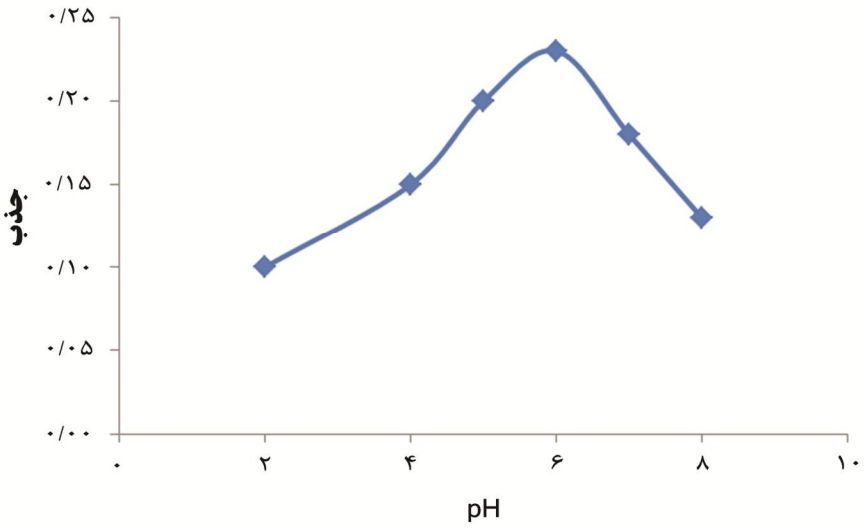
---

[1] Merck
[2] Metrohm
[3] Hittech

باتوجه‌به نقطهٔ ذوب، دانسیته و حلالیت در آب بعضی از مایعات یونی، ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوئوروبورات به‌عنوان مایع یونی آب‌دوست و سدیم هگزا فلوئورو فسفات به‌عنوان زوج یون کننده انتخاب شدند.

اثر pH

pH نقش مهمی در پیش تغلیظ و استخراج رنگدانه‌ها دارد. اثر pH بر روی استخراج برلینت‌گرین در محدودهٔ ۸-۲ بررسی گردید. نتایج ارائه شده در شکل ۲ نشان می‌دهد که میزان جذب از pH 2 شروع به افزایش می‌کند تا pH 6 و سپس کاهش می‌یابد. بنابراین pH 6 برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. در pHهای اسیدی و بازی یون‌های هیدروژن و هیدروکسید در برابر برلینت‌گرین در واکنش با مایع یونی به‌منظور تشکیل زوج یون رقابت می‌کنند و جذب کاهش می‌یابد.

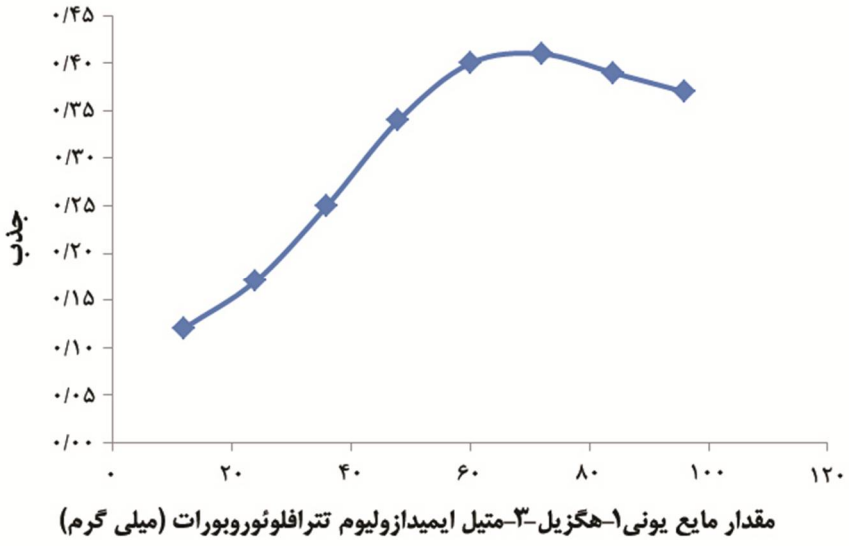


شکل۲- اثر pH بر میزان جذب برلینت‌گرین

شرایط: غلظت برلینت گرین۱۰ میکروگرم بر لیتر، حجم نمونه ۱۰ میلی‌لیتر، مقدار مایع یونی ۶۰ میلی‌گرم، مقدار نمک هگزا فلوئوروفسفات ۱۰۰ میلی‌گرم، زمان سانتریفوژ ۵ دقیقه.

اثر مقدار مایع یونی

اثر مقدار $[HMIM][BF_4]$ بر روی استخراج برلینت‌گرین در محدودهٔ ۹۶-۱۲ میلی‌گرم در حضور ۱۰۰ میلی‌گرم $NaPF_6$ بررسی گردید (شکل۳). باتوجه‌به شکل ۳ مشاهده می‌شود بعد از آنکه جذب با افزایش مقدار مایع یونی به بالاترین مقدار خود می‌رسد بعد از آن با افزایش مقدار مایع یونی تقریباً جذب ثابت می‌ماند و روند کاهشی جذب بسیار جزئی و با شیب بسیار ملایم می‌باشد. البته همین کاهش بسیار کم را هم می‌توان ناشی از افزایش حجم فاز استخراجی ناشی از افزایش حجم مایع یونی دانست وقتی که مایع یونی از حدی بیشتر شود حجم فاز استخراجی هم زیادتر شده بنابراین غلظت برلینت‌گرین موجود در فاز استخراجی رقیق شده یعنی غلظت کاهش می‌یابد پس جذب کمتر می‌شود. با افزایش مقدار مایع یونی تا ۶۰ میلی‌گرم جذب افزایش می‌یابد و سپس تقریبا ثابت می‌ماند. ۷۰ میلی‌گرم از $[HMIM][BF_4]$ برای ادامه کار انتخاب گردید.

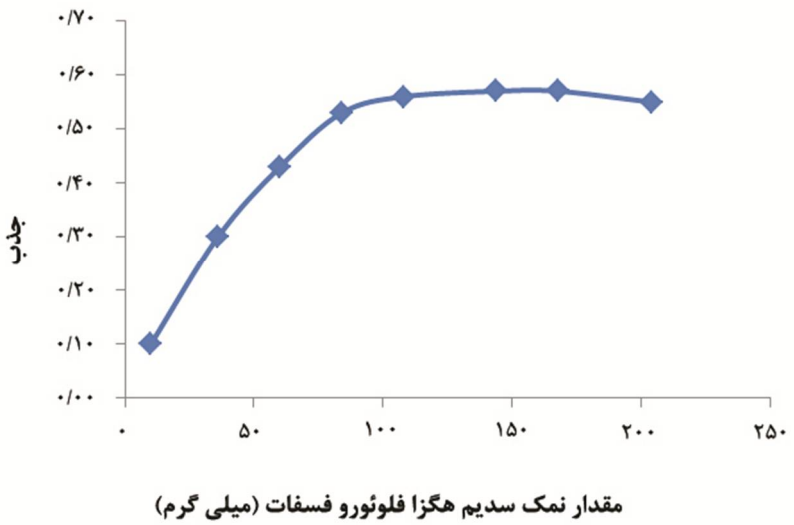


شکل۳- اثر مقدار مایع یونی بر میزان جذب برلینت‌گرین

شرایط: غلظت برلینت‌گرین ۱۰ میکروگرم بر لیتر، حجم نمونه ۱۰ میلی‌لیتر، بافر استات/اسید استیک (pH 6)، مقدار نمک هگزا فلوئوروفسفات ۱۰۰ میلی‌گرم، زمان سانتریفوژ ۵ دقیقه.

اثر عامل زوج یون کننده

اثر $NaPF_6$ بر روی استخراج برلینت‌گرین در محدودهٔ ۲۰۴-۱۰ میلی‌گرم در حضور ۷۰ میلی‌گرم مایع یونی $[HMIM][BF_4]$ بررسی شد. نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. با اضافه کردن $NaPF_6$، مایع یونی $[HMIM][PF_6]$ تشکیل گردید. بنابر اثر یون مشترک، با افزایش مقدار $NaPF_6$ حلالیت $[HMIM][PF_6]$ کاهش می‌یابد، بنابراین فاز استخراجی شامل برلینت‌گرین و قطرات ریز $[HMIM][PF_6]$ به‌راحتی ایجاد و ته‌نشین شد. درنتیجه با افزایش مقدار زوج یون، جذب افزایش یافت. ۱۲۷ میلی‌گرم از $NaPF_6$ به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

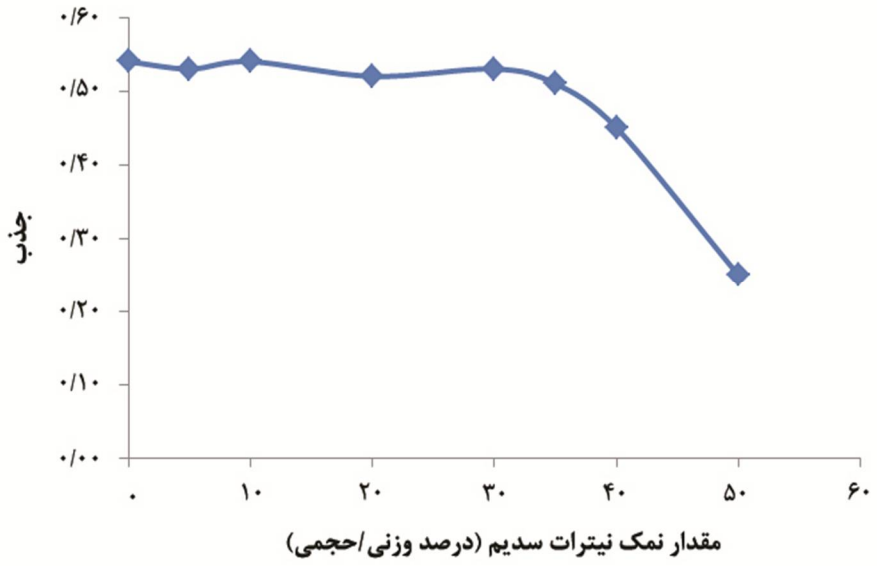


شکل۴- اثر مقدار نمک هگزافلوئوروفسفات بر میزان جذب برلینت‌گرین

شرایط: غلظت برلینت‌گرین ۱۰ میکروگرم بر لیتر، حجم نمونه ۱۰ میلی‌لیتر، بافر استات/ اسید استیک $[HMIM][BF_4]$، مقدار (pH 6) ۷۰ میلی‌گرم، زمان سانتریفوژ ۵ دقیقه.

اثر قدرت یونی

در حضور مقدار بالای نمک، حلالیت مایعات یونی افزایش می‌یابد و جدایی فاز رخ نمی‌دهد. اما در حضور یون مشترک PF_6^- بنابر اثر یون مشترک، حلالیت کاهش می‌یابد. به‌منظور بررسی اثر نمک، از سدیم نیترات استفاده گردید. همان طوری که در شکل ۵ مشاهده می‌شود در حضور مازاد $NaPF_6$، جدایی فاز به‌طور موفقیت‌آمیزی تا ۳۵٪ نمک سدیم نیترات رخ داد. در غلظت‌های بالاتر نمک، دانسیتهٔ محلول بیشتر از دانسیتهٔ مایع یونی می‌شود به‌طوری که فاز استخراج‌کننده ته‌نشین نخواهد شد.



شکل۵- اثر قدرت یونی بر میزان جذب برلینت گرین

شرایط: غلظت برلینت گرین ۱۰ میکروگرم بر لیتر، حجم نمونه ۱۰ میلی‌لیتر، بافر استات/ اسید استیک (pH 6)، مقدار $[HMIM][BF_4]$ ۷۰ میلی‌گرم، $NaPF_6$ ۱۲۷ میلی‌گرم، زمان سانتریفوژ ۵ دقیقه.

حد تشخیص و تکرارپذیری و فاکتور غنی‌سازی

دامنهٔ خطی برای اندازه‌گیری برلینت‌گرین با روش ارائه شده ۳۰-۰/۵ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. معادلهٔ منحنی کالیبراسیون و ضریب همبستگی به ترتیب $Y=0.0432X+0.0451$, $R^2=0.9942$ نتیجه شد. برای محاسبهٔ حد تشخیص در این روش، ۶ محلول ۱۰ میلی‌لیتری از آب‌مقطر یون زدایی شده طبق روش گفته شده مورد استخراج قرار گرفت. حد تشخیص ۰/۱ میکروگرم بر لیتر (سه برابر انحراف استاندارد بلانک تقسیم بر شیب منحنی کالیبراسیون بعد از پیش تغلیظ) برای برلینت‌گرین به دست آمد. به‌منظور محاسبهٔ تکرارپذیری، ۶ محلول با غلظت ۱۰ میکروگرم بر لیتر از برلینت‌گرین ساخته شد و مورد آنالیز قرار گرفت. درصد انحراف استاندارد نسبی برای ۶ محلول ۳/۳ درصد به دست آمد. نسبت شیب منحنی کالیبراسیون استخراج به شیب منحنی کالیبراسیون بدون استخراج محلول استاندارد آبی آنالیت را فاکتور غنی‌سازی می‌نامند. طبق محاسبهٔ فاکتور غنی‌سازی برای این روش ۷۰ به دست آمد.

مزاحمت‌ها

با استفاده از محلولی با غلظت ثابت از برلینت‌گرین (۱۰میکروگرم بر لیتر) و اضافه نمودن غلظت‌های مختلفی از یون‌های مزاحم احتمالی به این محلول، اثر سایر یون‌ها بر روی سیستم میکرواستخراج و متعاقباً اندازه‌گیری برلینت‌گرین مطابق روش کار ذکر شده انجام گردید. در این بررسی یون مزاحم به یونی اطلاق می‌شود که باعث تغییری بیش از ۵±٪ در استخراج آنالیت گردد. نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که بیشتر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در مرحلهٔ استخراج و اندازه‌گیری برلینت‌گرین با نسبت ۱۰۰۰ برابر غلظت برلینت‌گرین مزاحمت ایجاد نمی‌کنند.

جدول ۱- بررسی عوامل مزاحم در تعیین برلینت‌گرین

گونهٔ مزاحم	نسبت غلظت گونهٔ مزاحم به غلظت برلینت‌گرین	درصد بازیابی
۹۷	۱۰۰۰	Na^{+},
۹۷	۱۰۰۰	Cu^{2+}
۹۸	۱۰۰۰	Mg^{2+}
۹۷	۱۰۰۰	Co^{2+}
۱۰۱	۱۰۰۰	Fe^{3+}
۹۸	۱۰۰۰	Cr^{3+}
۱۰۳	۱۰۰۰	Cd^{2+}
۹۹	۱۰۰۰	Pb^{2+}
۹۶	۱۰۰۰	CN^{-}
۱۰۳	۱۰۰۰	Cl^{-}
۱۰۲	۱۰۰۰	CH_3COO^{-}
۹۸	۳۰۰۰	NO_3^{-}
۹۸	۵۰۰	Mn^{2+}
۹۶	۵۰۰	Ni^{2+}
۱۰۴	۵۰۰	SO_4^{2-}
۹۶	۵۰۰	Br^{-}

اندازه‌گیری برلینت‌گرین در نمونه‌های آبی

به‌منظور بررسی توانایی روش برای استفاده در نمونه‌های حقیقی، این روش برای جداسازی، پیش تغلیظ و اندازه‌گیری برلینت‌گرین در ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه‌های آب‌های مختلف پرورش ماهی در مناطق کلات در اطراف شهر مشهد، هشتگرد در اطراف کرج و فیروزکوه در اطراف تهران به کار گرفته شد. به‌منظور بررسی صحت روش و مناسب بودن آن به هر یک از نمونه‌ها مقادیر مشخصی از برلینت‌گرین در محدودهٔ ۶-۳ میکروگرم بر لیتر اضافه گردید و عمل استخراج از این محلولها صورت گرفت. نتایج به‌دست‌آمده در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می‌شود بازیابی‌های گزارش شده مناسب هستند که این نشان‌دهندهٔ عدم وجود مزاحمت در بافت نمونه می‌باشد.

جدول۲- استخراج و اندازه‌گیری برلینت گرین در نمونه‌های آبی مختلف

نمونه	مقدار اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار محاسبه شده (میکروگرم بر لیتر)[1]	درصد بازیابی
آب پرورش ماهی[2]	۰	۱/۵±۰/۳	–
	۵/۰	۶/۴±۰/۳	۹۹/۰
آب پرورش ماهی[3]	۰	۰/۶±۰/۰۲	–
	۳/۰	۳/۵±۰/۲	۹۸/۰
آب پرورش ماهی[4]	۰	۱/۷±۰/۲	-
	۶/۰	۷/۵±۰/۳	۹۷/۰

[1]مقادیر انحراف استاندارد مربوط به سه اندازه‌گیری می‌باشد.
[2]آب پرورش ماهی در کلات-مشهد
[3] آب پرورش ماهی هشتگرد-کرج
[4]آب پرورش ماهی فیروزکوه-تهران

نتیجه گیری

در این بررسی روش میکرواستخراج مایع هموژن به نام میکرواستخراج تشکیل حلال در محل ارائه گردید. برلینت‌گرین به‌عنوان آنالیت جهت ارزیابی فرایند استخراج انتخاب گردید. اندازه‌گیری توسط آشکارسازی اسپکتروفوتومتری فرابنفش-مرئی انجام شد. در حضور مقدار زیاد نمک در محلول، حلالیت مایعات یونی افزایش می‌یابد و جدایی فاز رخ نخواهد داد. اما در حضور اثر یون مشترک، حلالیت مایعات یونی کاهش می‌یابد. درنتیجه حجم فاز استخراج کننده ثابت و مستقل از مقدار نمک در محلول نمونه می‌باشد. این پدیده یکی از خواص جالب مایعات یونی

می‌باشد که در حلال‌های آلی مولکولی مشاهده نمی‌شود. به خاطر دانسیتهٔ بالای مایعات یونی، حتی در محلول‌های اشباع از نمک (حجمی/وزنی ۳۵٪) قطرات ریز فاز استخراج کننده می‌توانند ته‌نشین شوند. مایعات یونی از لحاظ ساختاری مشابه سورفکتانت‌های یونی می‌باشند. بنابراین می‌توانند از جذب آنالیت‌ها روی سطح ظروف نمونه جلوگیری کنند. به واسطهٔ حلالیت خیلی پایین آب در مایعات یونی آب گریز، مقدار نمکی که از محلول نمونه می‌تواند وارد مایع یونی شود قابل صرفِ‌نظر کردن است. در مقایسه با روش‌های دیگر، در این تکنیک از مایع یونی به‌عنوان حلال استفاده گردید که جزء حلال‌های سبز می‌باشد و هیچ‌گونه ضرری برای محیط‌زیست ندارد درحالی‌که در اغلب روش‌ها از حلال‌های آلی که بسیار سمی و سرطان‌زا می‌باشند استفاده می‌گردد. این روش بسیار ساده و سریع می‌باشد و قابل استفاده برای محلول‌های حاوی مقادیر بالایی از نمک می‌باشد. به همین منظور به راحتی از این روش در اندازه‌گیری برلینت‌گرین در نمونه‌های مختلف آبی با درصد بالایی از نمک استفاده گردید.

منابع

1- Anderson, J.L., Armstrong, D.W., & Wei, G.T. 2006. Ionic liquids in analytical chemistry. Analytical Chemistry, 78(9):2892-2902.

2- Andersen, W.C., Turnipseed, S.B., Karbiwnyk, C.M., Lee, R.H., Clark, S.B., Rowe, W.D., Madson, M.R., & Miller, K.E. 2009. Multiresidue method for the triphenylmethane dyes in fish: Malachite green, crystal (gentian) violet, and brilliant green. Analytical Chimica Acta, 637(1-2):279-289.

3- Baghdadi, M., & Shemirani, F. 2009. In situ solvent formation microextraction based on ionic liquids: A novel sample preparation technique for determination of inorganic species in saline solutions. Analytica Chimica Acta, 634(2):186-191.

4- Baker, G.A., Baker, S.N., Pandey, S., & Bright, F.V. 2005. An analytical view of ionic liquids. Analyst, 130(6):800-808.

5- Berthod, A., Ruiz-Ángel, M.J., & Carda-Broch, S. 2008. Ionic liquids in separation techniques. Journal of Chromatography A, 1184(1-2):6-18.

6- Es'haghi, Z., Ahmadi-Kalateh Khooni, M., & Heidari, T. 2011. Determination of brilliant green from fish pond water using carbon nanotube assisted pseudo-stir bar solid/liquid microextraction combined with UV–vis spectroscopy–diode array detection. Spectrochimica Acta Part A: Moleculer and Boimolecular Spectroscopy, 79(3):603-607.

7- Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerozohori, M., Shokrollahi, A., Shojaipour, F., Soylak, M., & Purkait, M.K. 2011. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination, 281:226-233.

8- Ghaedi, M., Negintaji, G., karimi, H., & Marahel, F. 2014. Solid phase extraction and removal of brilliant green dye on zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon: New kinetic model and thermodynamic evaluation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(4):1444-1452.

9- Kumar, R., & Barakat, M.A. 2013. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. Chemical Engineering Journal, 226:377-383.

10- Mohammad Zadeh Kakhki, R., & Heydari, S. 2014. A simple conductometric method for trace level determination of brilliant green in water based on β-cyclodextrin and silver nitrate and determination of their thermodynamic parameters. Arabian Journal of Chemistry, 7(6):1086-1090.

11- Tavallali, H., & Ostovar, M. 2009. Trace spectrophotometric determination of brilliant green in fish farming water samples. International Journal of ChemTech Research, 1(2):199-203.

12- Tavlieva, M.P., Genieva, S.D., Georgieva, V.G., & Vlaev, L.T. 2013. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science, 409:112-122.

13- Tufail Shah, A., Imran Din, M., Nausheen Kanwal, F., & Latif Mirza, M. 2015. Direct synthesis of mesoporous molecular sieves of Ni-SBA-16 by internal pH adjustment method and its performance for adsorption of toxic brilliant green dye. Arabian Journal of Chemistry, 8(4):579-586.

Preconcentration Procedure using in Situ Solvent Formation Microextraction in the Presence of Ionic Liquid for brilliant Green Determination in by UV-Vis Spectrophotometery in Various Water Samples for Fish Farming

Elham Mahdian[1*], Malihe Dehghani Mohammad Abadi[2]

1- Department of Food Science and Technology, Quchan Branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran

* Corresponding author (emahdian2000@yahoo.com)

2- Young Researchers and Elite Club, Quchan Branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran

Abstract

In situ solvent formation microextraction (ISFME) as a green, simple and sensitive method has been proposed for preconcentration of trace quantities of hazardous brilliant green in aqueous samples containing very high salt concentrations by UV-Vis spectrophotometry. In this technique, the extraction phase is simultaneously formed in situ. A water-miscible ionic liquid (IL) ([Hmim][BF_4]), is first added to the sample, followed by addition of sodium hexafluorophosphate ($NaPF_6$, as an ion-pairing agent) to obtain the hydrophobic IL ([Hmim][PF_6]). As a result, a cloudy solution is formed due to the formation of hydrophobic IL ([Hmim][PF_6]). All the critical parameters affecting the analytical performance of the method were investigated. Under the optimized conditions, the enhancement factor was 70. The detection limit and precision (RSD) were 0.1 μg L^{-1} and 3.3% (n=6) respectively. The applicability of the proposed method was evaluated by determination of trace amounts of brilliant green in various water samples for fish farming.

Keywords: In situ solvent formation microextraction, Brilliant green, Ionic liquid, UV-Vis spectrophotometry, Fish farming