



مقاله پژوهشی

Available Online: <http://jmst.kmsu.ac.ir>



استفاده از میکرواستخراج مایع – مایع برای پیش تغلیظ و استخراج فرم آلدهید از آب دریا بعد از مشتق سازی با دایمدون و تعیین آن به روش اسپکتروفوتومتری

زینب سپهوند^۱، محمود نصیری*^۱، روح اله حیدری^۲، سید حسین هاشمی^۱

۱- گروه شیمی دریا، دانشکده علوم دریائی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، چابهار، ایران.

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، خرم آباد، ایران

نویسنده مسئول، پست الکترونیک: mdnassiri@cmu.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۰۲

تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۰۹/۲۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۶/۳۱

شناسه دیجیتال (DOI): 10.22113/JMST.2019.149613.2201

چکیده

در این تحقیق، یک روش حسّاس و کم هزینه برای تعیین سریع میزان فرم آلدهید در آب دریا ارائه شده است. این روش بر اساس واکنش فرم آلدهید با ۵ و ۵-دی متیل-۳-سیکلو هگزا دایون (دایمدون) در حضور آمونیوم استات است. بعد از واکنش مشتق سازی، مخلوط ۱۰۰ میکرولیتر از کلروفرم به عنوان حلال استخراجی و ۹۰۰ میکرولیتر از اتانول به عنوان حلال پختی به سرعت به نمونه آبی حاوی فرمالدهید تزریق می شود. اندازه گیری غلظت آن ها توسط اسپکتروفوتومتر مجهز به میکروکووت در طول موج ۳۹۵ نانومتر در برابر محلول های استاندارد انجام پذیرفت. پارامترهایی که روی کارائی استخراج اثر می گذارند از قبیل pH، نوع و حجم حلال استخراجی و پختی و مقدار دایمدون بررسی و بهینه شدند. تحت شرایط بهینه، گستره دینامیکی خطی روش برای این آنالیت ۰/۱ تا ۱۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. حد تشخیص روش برای این ترکیب ۰/۰۲ میکروگرم بر لیتر محاسبه گردید. بازایی نسبی فرم آلدهید از آب دریا با اضافه کردن ۱۰ میکروگرم بر لیتر از آن ها، بین ۹۷/۰-۹۹/۴ درصد بدست آمد. روش پیشنهادی به طور موفقیت آمیزی برای تعیین فرمالدهید از آب دریای خلیج چابهار بکار رفت.

واژگان کلیدی: فرمالدهید، میکرواستخراج مایع-مایع پختی، اسپکتروفوتومتری، تجزیه آب دریا، خلیج چابهار

Copyrights:

Copyright for this article is retained by the author(s), with publication rights granted Journal of Marine Science and Technology. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



۱. مقدمه

تحقیقات نشان داده است که آلدئیدهایی با جرم مولی کم مثل فرمالدهید، استالدهید و پروپیونالدهید برای محیط زیست بسیار خطرناک می‌باشند. در میان این آلدئیدها، فرمالدهید فراوان‌ترین ترکیب کربونیل گازی شکل در اتمسفر است، که به دلیل توانایی انتقال آن از اتمسفر و خاک‌های آلوده به آب و همچنین به دلیل محلول بودنش در آب فراوان-ترین آلدئید در آب نیز است. این ترکیب در آب‌های سطحی پخش شده و در فواصل دوری از منبع ورودی یافت می‌شود. بنابراین این ترکیبات می‌توانند وارد آب آشامیدنی شوند. بررسی که در سال ۱۹۹۶ تا سال ۱۹۹۸ در مورد حضور فرمالدهید در جلبک‌های دریایی انجام شد، نشان داد که فرمالدهید در تمامی گونه‌های جلبک‌های دریایی وجود دارد. فرمالدهید بر روی موجودات آبی اثرات نامطلوبی دارد. افزایش غلظت فرمالدهید در آب باعث کاهش میزان اکسیژن منتشر شده در آن می‌شود، که این بر روی موجودات آبی تأثیر منفی دارد. اخیراً واکنش‌پذیری شیمیایی بالای فرمالدهید باعث افزایش جدی مشکلات در سلامت انسان شده است (Tyihak et al., 1996; Yang et al., 1998; Li et al., 2008a; Li et al., 2008b).

ساختار شیمیایی فرمالدهید در شکل ۱ نشان داده شده است. به علت ورود فرمالدهید به آب و سمیت بالا و ماندگاری آنها در آب، اندازه-گیری این ترکیب ضروری به نظر می‌رسد. سازمان سلامت جهانی غلظت مجاز فرمالدهید در روز را ۰/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم تعیین کرده است (Afkhani and Bagheri, 2012; Shin and Lim, 2012). به دلایلی که در بالا ذکر شده تجزیه و آنالیز نفتالن فرمالدهید خیلی مهم و توسعه روش‌های جدید برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آنها ضروری است.

تکنیک‌های مختلفی از قبیل اسپکتروفتومتری (Teshima et al., 2011)، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (Li et al., 2008a; Li et al., 2008 b)، اسپکترومتر جرمی (Deng et al., 2012) کروماتوگرافی گازی / اسپکترومتر جرمی (Yeh et al., 2013) برای تعیین مقادیر ناچیز فرمالدهید در نمونه‌های مختلف بکار رفته‌اند. اندازه-گیری مستقیم فرمالدهید به دلیل وجود مزاحمت محیطی در نمونه‌های حقیقی از قبیل آب دریا و غلظت پایین‌تر از حد تشخیص دستگاه ممکن نیست (Hashemi et al., 2016; Caro et al., 2004; Arvand et al., 2012; Nottebohm et al., 2012). بکار بردن یک روش پیش‌تغلیظ می‌تواند بر این مشکلات غلبه کند، زیرا آنالیت‌ها، تغلیظ شده و همچنین عناصر مزاحم همزمان حذف می‌گردند. برای پیش-تغلیظ فرمالدهید، تکنیک‌هایی از قبیل میکرواستخراج فاز مایع (2011 Xu), میکرواستخراج مایع-مایع پختی به کمک مایع یونی (Wang et

al., 2012)، میکرواستخراج فاز جامد (Xu et al., 2011)، استخراج نقطه ابری (Berijani and Ahmadi, 2014) بکار رفته‌اند.

برای اولین بار میکرواستخراج مایع-مایع پختی (DLLME) (Rezaee et al., 2006) گزارش گردید. مزایای این روش کاهش مصرف حلال و نمونه، فاکتور پیش‌تغلیظ بالا و سادگی، همچنین جمع-آوری آنالیت در حجم کوچکی از فاز آبی برای تزریق به سیستم تجزیه‌ای مناسب می‌باشد. میکرواستخراج مایع - مایع پختی یک روش ساده و جدید است. ابتدا مخلوطی از حلال استخراجی و پختی به سرعت به نمونه اضافه می‌شود. محلول ابری تشکیل و آنالیت از نمونه آبی به فاز آلی منتقل و توسط یک میکروسرنج، حلال آلی جدا شده و جهت تجزیه به دستگاه مناسب تزریق می‌شود (Chamsaz et al., 2014; Soleiman and Zakerian, 2014; Hashemi et al., 2017; Hajmohammadi and Hemmati, 2017).

گزارشی از استفاده از روش‌های میکرواستخراج (از جمله روش میکرواستخراج مایع-مایع پختی) برای پیش تغلیظ فرمالدهید بعد مشتق-سازی با دایمدون موجود نمی‌باشد. در این مطالعه، ابتدا فرمالدهید با دایمدون به کمپلکس تبدیل شده، سپس میکرواستخراج آنالیت از نمونه آبی به فاز آلی توسط IS-DLLME صورت گرفت و جهت تجزیه از دستگاه اسپکتروفتومتر استفاده شد. پارامترهای موثر بر میکرواستخراج بررسی و بهینه شدند.

۲. مواد و روش‌ها

کلیه‌ی مواد و حلال‌ها از شرکت مرک خریداری شدند، که شامل فرمالدهید ۳۸-۳۶ درصد، ۵ و ۵-دی متیل-۱ و ۳-سیکلو هگزادایون (دایمدون)، نمک آمونیوم استات، حلال‌های استخراجی که شامل کلروفرم، تتراکلریدکربن، دی‌کلرومتان، کلروبنزن، ۱ و ۲-دی کلرو اتان و ۱ و ۱-تری کلرو اتان و حلال‌های پختی که از قبیل متانول، اتانول، استون و استو نیتریل نیز از این شرکت خریداری شدند. محلول استاندارد اولیه 10^{-4} M از فرمالدهید با حل کردن ۵۰ میکرولیتر از فرمالدهید ۳۸-۳۶ درصد در آب دریای مصنوعی و به حجم رساندن آن تا ۵۰۰ میلی لیتر به عنوان محلول اولیه فرمالدهید تهیه شد. غلظت‌های مورد نیاز و استانداردهای لازم با رقیق کردن متوالی این محلول به وسیله آب دریای مصنوعی تهیه گردید. یک محلول ۰/۳ درصد از دایمدون با حل کردن ۰/۶ گرم از ۵ و ۵-دی متیل ۱ و ۳ سیکلو هگزادایون (دایمدون) و رقیق کردن آن تا ۲۰۰ میلی‌لیتر با آب دریای مصنوعی تهیه شد. یک محلول ۵۸ درصد از آمونیوم استات با حل کردن ۱۷۵ گرم از آمونیوم استات در آب دریای مصنوعی و رقیق کردن آن تا ۳۰۰ میلی لیتر از آب دریای مصنوعی آماده شد. اندازه‌گیری‌ها با یک اسپکتروفتومتر مدل UNICO UV-Vis ۲۱۰۰ ساخت چین در طول موج ۳۹۵ انجام شد. میکروسرنج مورد استفاده از جنس کوارتز (مدل q-01701) بود. pH

محلول با استفاده از یک pH متر متروم مدل ۶۳۰ مجهز به الکتروود شیشه- کالومل تعیین شد.

برای انجام استخراج و پیش تغلیظ فرمالدهید، ابتدا ۷ میلی لیتر از محلول آب دریا برداشته و درون لوله‌ی پلاستیکی درب دار با انتهای مخروطی شکل ریخته و سپس ۵۰ میکرولیتر از محلول دایمدون به آن اضافه و هم‌زده شد و با استفاده از بافر، pH محلول بر روی ۵ تنظیم شد. سپس در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۸ دقیقه در حمام آب گرم قرار داده می شود تا محلولی زرد رنگ تشکیل شود. بعد مخلوطی از ۹۰۰ میکرولیتر از اتانول به عنوان حلال پخشی و ۱۰۰ میکرولیتر از کلروفرم به عنوان حلال استخراجی توسط یک سرنگ با نودل بسیار ظریف با سرعت زیاد به درون محلول مورد نظر تزریق شد در این حالت به علت پخش شدن قطرات ریز کلروفرم درون محلول آبی سیستم به حالت ابری ظاهر گردید سپس این محلول ابری شکل به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد سانتریفیوژ شد. در مرحله‌ی بعد فاز ته نشین شده که شامل قطره‌ای است که در ته لوله جمع شده را با یک میکروسرنگ از ته لوله جمع آوری کرده که در این آزمایش حجم قطره ۸۰ میکرولیتر بود و قطره به وسیله میکروسرنگ به طور مستقیم به یک میکروسول منتقل و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر طول موج آن در ۳۹۵ نانومتر خوانده شد. شرایط انجام واکنش مشتق سازی قبل از انجام عمل استخراج بهینه سازی شدند.

بتا کتواسترها و آمونیا و رفلاکس این ترکیب به وسیله استیک اسید یا حلال الکل به کار گرفته شد. بعد از آن این روش بهبود پیدا کرد و انواع واکنش هانچ توسعه پیدا کرد که به عنوان مثال این روش برای سنتز پیروها به کار گرفته شد (Syamala et al., 2009). گزینش پذیری روش حاضر به دلیل استفاده از دایمدون (۵ و ۵- دی متیل-۳و۱) سیکلوهگزان دی اون) به عنوان معرف مشتق سازی در مرحله‌ی اول از کار بسیار بالا است. مرحله‌ی اول به واکنش هانچ اختصاص دارد. واکنش فرمالدهید با بتا-دی کتونها (واکنش هانچ) برای مشتق سازی با فرمالدهید و تبدیل آن به ترکیبات با خاصیت فلئورسانس به کار می رود. که در بین بتا-دی کتونها به نظر می‌رسد دایمدون بیشترین احتمال را برای تشکیل یک ترکیب پایدار، با شدت فلئورسانس بالا دارد (Syamala et al., 2009). شکل ۱ واکنش کلی فرآیند مشتق سازی فرمالدهید توسط دایمدون را نشان می‌دهد.

فرمالدهید در کنار آمونیا با ۵ و ۵- دی متیل ۳و۱-سیکلو هگزان دی اون واکنش می دهد و ترکیبی با رنگ زرد روشن تشکیل می دهد که جذب آنرا می توان با دستگاه اسپکتروفتومتری در ۳۹۵ نانومتر خواند (Sakai et al., 2002) اثر دما در این کار در دامنه‌ی ۶۰ تا ۱۰۰ سانتیگراد مطالعه شد. اگر چه جذب به طور قابل توجهی در بالای ۸۰ درجه افزایش یافت اما دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد برای شدت جذب بالای آن انتخاب گردید (شکل ۲)

برای داشتن بیشترین کارایی استخراج شرایط آزمایشگاهی بهینه سازی شد. برای ارزیابی عملکرد روش، فاکتور پیش تغلیظ (EF) و بازیابی (R) بوسیله معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه گردید (Hashemi et al., 2017)

EF, R, C_{org}, C_{aq}, V_{org} و V_{aq} به ترتیب فاکتور پیش تغلیظ، بازیابی غلظت آنالیت در حلال استخراجی، غلظت آنالیت در نمونه، حجم حلال استخراجی و حجم نمونه آبی بودند.

۳. نتایج

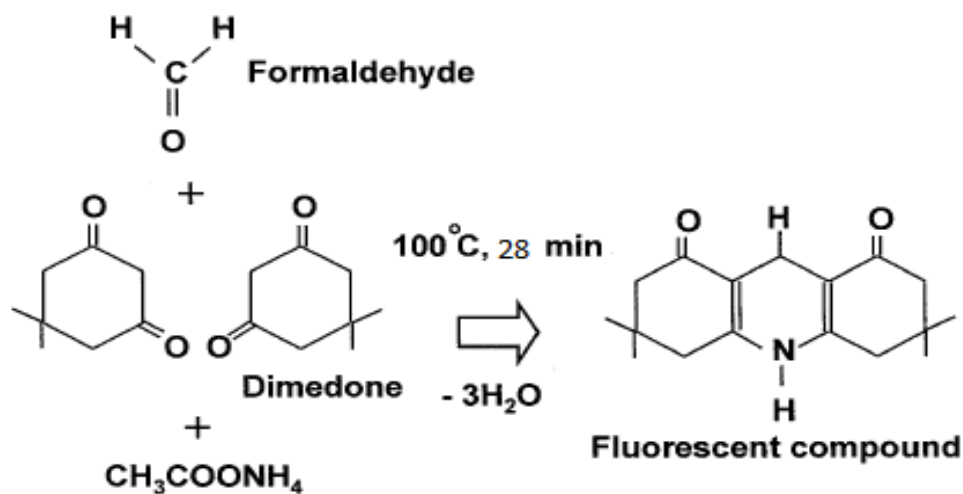
برای اولین بار واکنش هانچ به وسیله‌ی برنامه‌های گسترده دارویی برای تولید ۱ و ۴- دی هیدرو پیریدین از طریق تقطیر آلدهیدها،

بررسی اثر زمان به منظور کامل شدن واکنش مشتق سازی فرمالدهید و بهینه سازی مدت زمان واکنش برای افزایش کارایی استخراج امری ضروری می باشد. اگرچه بعد از ۱۰ دقیقه واکنش تقریباً شروع به انجام شدن می کند، اما در این کار برای کامل شدن واکنش زمان ۲۸ دقیقه انتخاب شد چون بعد از آن با افزایش زمان جذب تغییری نکرد.

به منظور بهینه سازی شرایط میکرواستخراج مایع-مایع پخشی برای استخراج فرمالدهید از نمونه‌های آبی اثر پارامترهای مختلفی از قبیل pH، نوع و حجم حلال پخشی، و نوع و حجم حلال استخراجی بررسی و بهینه شدند. چهار حلال از قبیل دی کلرومتان، کلروفرم، تترا کلرید کربن، کلروبنزن و ۱ و ۲ دی کلرواتان برای انتخاب حلال استخراجی انتخاب شده‌اند.

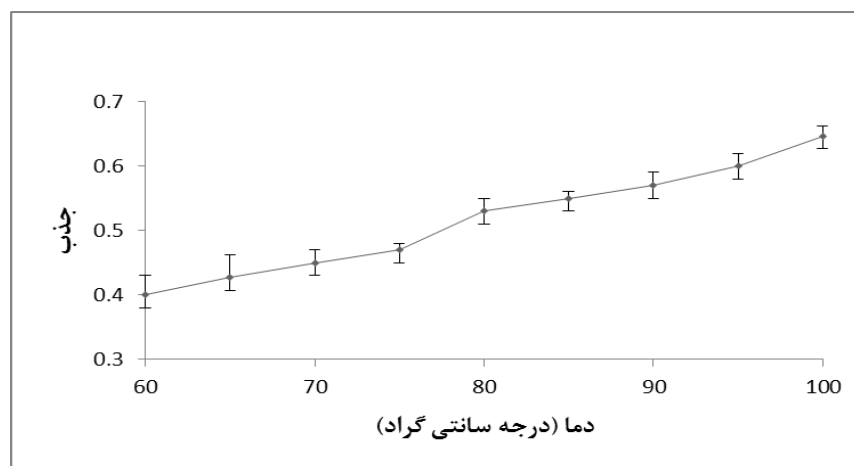
$$EF = (C_{org}/C_{aq}) \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$R = (C_{org} \times V_{org}) / (C_{aq} \times V_{aq}) \times 100\% = EF \times (C_{aq}/V_{aq}) \times 100\% \quad \text{رابطه (۲)}$$



شکل ۱- مشتق سازی فرمالدهید و دایمدون

Fig. 1- Derivatization of formaldehyde and dimedone

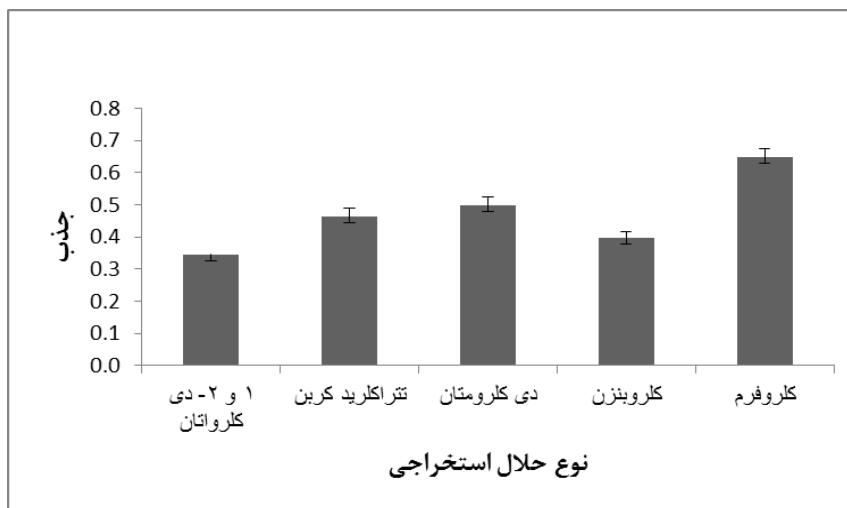


شکل ۲- اثر نوع دما روی کارایی استخراج فرمالدهید توسط DLLME

Fig. 2- Effect of temperature type on formaldehyde extraction efficiency by DLLME

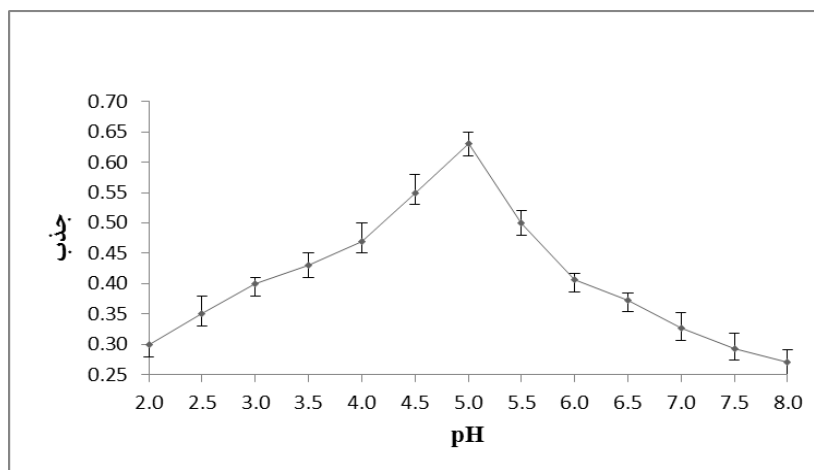
شد. pH محلول به مقدار مورد نیاز تعدیل و سپس استخراج صورت گرفت. بازایی در بالاترین نقطه در pH=5 بود. بنابراین pH در همپاژمایشات بعدی 5 بود (شکل ۴).

بهترین کارایی استخراج وقتی است که کلروفرم به عنوان حلال استخراجی استفاده می‌شود. بنابراین، آزمایشات استخراج بعدی با استفاده از کلروفرم به عنوان استخراج کننده، انجام شد (شکل ۳). اثر مقدار pH روی استخراج فرمالدهید از نمونه‌های آبی در گستره ۲/۰ تا ۸/۵ مطالعه



شکل ۳- اثر نوع حلال استخراجی روی کارایی استخراج فرمالدهید توسط میکرواستخراج مایع-مایع (Dispersive)(DLLME) liquid-liquid microextraction پخشی

Fig. 3- The effect of the type of extraction solvent on the efficiency of formaldehyde extraction by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME)

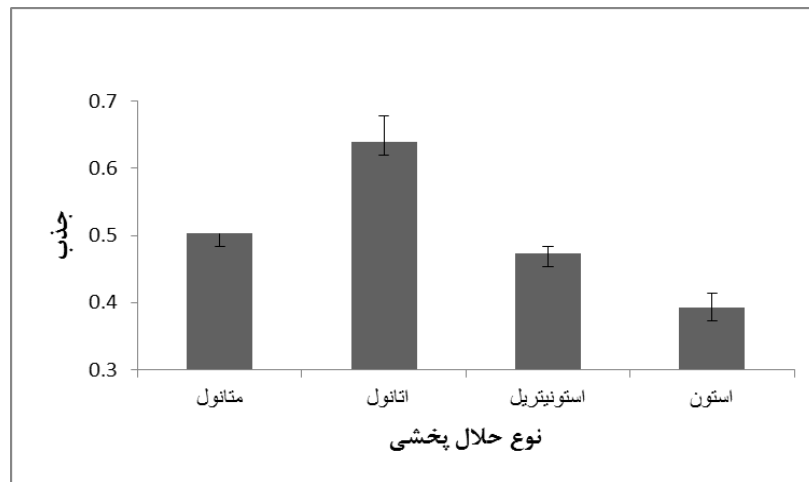


شکل ۴- اثر pH روی کارایی استخراج فرمالدهید توسط DLLME

Fig. 4- Effect of pH on formaldehyde extraction efficiency by DLLME

گرفت. به منظور مطالعه اثر حجم حلال پخشی روی کارایی استخراج، حجم‌های مختلفی از اتانول (۳۰۰ تا ۱۰۰۰ میکرولیتر) مطالعه شد. بالاترین جذب با استفاده از ۹۰۰ میکرولیتر اتانول بدست آمده و سپس با افزایش حجم اتانول کاهش می‌یابد.

در این کار استون، متانول، استونیتریل، تتراهیدروفوران و اتانول برای بهینه‌سازی حلال پخشی انتخاب شده‌اند. شکل ۵ اثر نوع حلال پخشی را روی کارایی استخراج نشان می‌دهد. مشخص شد بهترین کارایی استخراج وقتی بدست می‌آید، که اتانول به عنوان حلال پخشی بکار رود. بنابراین مطالعات بعدی با استفاده از اتانول به عنوان حلال پخشی انجام



شکل ۵- اثر نوع حلال پخشی روی کارایی استخراج فرمالدهید توسط DLLME

Fig 5- Effect of dispersion solvent type on formaldehyde extraction efficiency by DLLME

$$A = 0.008 + 0.1227AU = (A)$$

رابطه (۳)

$$C = (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

غلظت

DLLME باید برخی خصوصیات از قبیل انحلال پذیری کم در آب و ظرفیت استخراج بالا برای آنالیت‌ها داشته باشد. بر اساس این حقایق، چهار حلال از قبیل دی‌کلرومتان، کلروفرم، تترا کلریدکربن، کلروبنزن و ۱ و ۲ دی کلرواتان انتخاب شده‌اند. بهترین کارایی استخراج وقتی است که کلروفرم به عنوان حلال استخراجی استفاده می‌شود. ضمن اینکه حلالیت کم کلروفرم در آب و ضریب توزیع بالای ترکیبات مورد نظر در این حلال نیز از دلایل بالاتر بودن بازایی این حلال نسبت به حلال‌های آزمایش شده دیگر است. برای بهینه‌سازی حجم حلال استخراج کننده، در حالیکه دیگر پارامترهای آزمایشگاهی ثابت مانده، حجم‌های مختلفی از کلروفرم ۵۰ تا ۲۰۰ میکرولیتر بررسی شد. کارایی استخراج وقتی حجم کلروفرم ۱۰۰ میکرولیتر بود، به بالاترین نقطه رسید و سپس با افزایش حجم کلروفرم کاهش یافت. دلیل کاهش کارایی استخراج با افزایش حجم حلال آلی کاهش غلظت آنالیت‌ها است. انتخاب حلال پخشی یک فاکتور مهم در میکرواستخراج مایع- مایع پخشی بوده و حلال پخشی، قابلیت انحلال در هر دو حلال آلی و نمونه آبی را دارد. به هنگام تزریق آن حلال آلی محلول ابری تشکیل می‌دهد که در نتیجه آن سطح تماس بین آنالیت‌ها و حلال آلی افزایش می‌یابد. مشخص شد بهترین کارایی استخراج وقتی بدست می‌آید که اتانول به عنوان حلال پخشی بکار رود. بالاترین کارایی استخراج با استفاده از ۹۰۰ میکرولیتر اتانول بدست آمده و سپس با افزایش حجم

در پژوهش حاضر، اثر افزایش نمک بر روی استخراج فرمالدهید مورد بررسی قرار گرفت، که با افزایش نمک راندمان استخراج ثابت مشاهده شد، که دلیل آن اشباع بودن محیط نمونه از نمک‌هایی است که در ساخت آب دریای مصنوعی از آن‌ها استفاده می‌شود در بین این نمک‌ها بیشترین میزان را سدیم کلرید دارد.

به منظور بررسی تأثیر نمک مقادیر مختلفی از نمک سدیم کلرید (۰ تا ۳۰ درصد وزنی/حجمی) به نمونه اضافه و عملیات استخراج تحت شرایط بهینه انجام شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که افزایش نمک تأثیری بر بازدهی استخراج ندارد. بنابراین آزمایشات بدون اضافه کردن نمک انجام شد. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون فرمالدهید در گستره $1.0 \times 10^{-1} - 1.0 \times 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ خطی بود. معادله حداقل مربعات به صورت رابطه (۳) با ضریب همبستگی ۰/۹۹۷۹ بود.

حد تشخیص روش ۰/۰۲ میکروگرم بر لیتر از فرمول S_b بدست آمد (جائیکه S_b انحراف استاندارد از ۷ اندازه‌گیری متوالی بلانک و m شیب خط منحنی کالیبراسیون است).

۴. بحث و نتیجه‌گیری

انتخاب حلال استخراجی مناسب یک فاکتور مهم برای بهینه‌سازی DLLME است. یک حلال استخراجی ایده‌آل در

استخراج به نمونه‌های حقیقی غلظت ۱۰ میکروگرم بر لیتر از فرمالدهید اضافه شد. در جدول ۲ بازبایی‌ها برای چهار ایستگاه نشان داده شده است. تکرارپذیری روش در گستره ۴/۵-۰/۵۶ یافت شد. نتایج نشان می‌دهد که روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی می‌تواند به طور موفقیت آمیزی برای تعیین فرمالدهید در محیط‌های خیلی پیچیده، از قبیل نمونه‌های آب دریا بکار رود.

در این مقاله، پیش تغلیظ فرمالدهید در نمونه آب دریا توسط میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر اساس واکنش هانچ و تعیین آن با اسپکتروفتومتر انجام شد.

اتانول کاهش می‌یابد. دلیل این موضوع، آن است، که با افزایش حجم حلال پخشی، عمل پخش حلال استخراجی در محیط آبی نمونه بهتر انجام می‌شود، که منجر به افزایش بازده استخراج و در نتیجه افزایش علامت تجزیه ای می‌شود. از طرفی، وقتی حجم حلال پخشی از یک حد بالاتر می‌رود، مقداری از حلال استخراجی در آب محلول شده و در نتیجه بازده استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین ۹۰۰ میکرولیتر حجم بهینه حلال پخشی انتخاب شد. در جدول ۱ داده‌های روش پیشنهادی با داده‌های مربوط در پژوهش‌های مشابه دیگر مقایسه شده است. عملکرد روش پیشنهاد شده با استخراج و تعیین فرمالدهید در آب دریا بررسی شد. نمونه‌ها از پنج ایستگاه خلیج چابهار (واقع در جنوب شرقی ایران) انتخاب شده‌اند برای ارزیابی اثر محیط نمونه روی کارایی

Table 1- Comparison of the proposed method in this research with previously reported similar methods

جدول ۱- مقایسه روش پیشنهادی در این پژوهش با روش‌های قبلی گزارش شده مشابه

شماره	روش	روش تجزیه‌ای	حد تشخیص ($\mu\text{g L}^{-1}$)	گستره خطی ($\mu\text{g L}^{-1}$)	مرجع
۱	میکرواستخراج مایع- مایع به کمک مایع یونی	کرماتوگرافی مایعی با کارایی بالا	۰/۱۲	۰/۵-۰/۵۰	(Xu et al., 2011)
۲	کندانس شدن فرمالدهید با هیدروکسیل آمین سولفات و واکنش با آهن (III) فروزین	اسپکتروفتومتر فرابنفش- مرئی	۱/۶	۵/۲۵۰-۳/۰	(Teshima et al., 2011)
۳	رزین تبادل کاتیونی	کرماتوگرافی مایعی با کارایی بالا	۶/۰	۵۰۰۰-۲۰	(Wang et al., 2012)
۴	میکرواستخراج مایع- مایع پخشی	اسپکتروفتومتر فرابنفش- مرئی	۰/۰۲	۰/۱-۱۰۰/۰	این مطالعه

Table 2- The measured values of formaldehyde in the desired stations under optimal conditions

جدول ۲- مقادیر اندازه‌گیری شده فرمالدهید در ایستگاه‌های مورد نظر تحت شرایط بهینه

شماره	ایستگاه	فرمالدهید اضافه شده ($\mu\text{g L}^{-1}$)	مقدار فرمالدهید یافت شده ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% بازبایی	انحراف استاندارد نسبی (n=5)
۱	اسکله‌ی شهید بهشتی	-	۵/۲۰ ^a	-	۱/۸
۲	دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی	۱۰	۱۵/۱۰ ^b	۹۹/۰	۲/۱
۳	اسکله‌ی شهید کلاتری	-	۴/۲۰ ^a	-	۰/۹۰
۴	منطقه‌ی تفریحی تیس	۱۰	۱۳/۹۰ ^b	۹۷/۰	۱/۸
		-	۲/۱۰ ^a	-	۲/۷
		۱۰	۱۱/۸۰ ^b	۹۷/۰	۲/۵

a: قبل از اضافه کردن آنالیت، b: بعد از اضافه کردن آنالیت

دینامیکی برای این آنالیت $1/0 - 100/0 \mu\text{g L}^{-1}$ بود و انحراف استاندارد نسبی $2/7 \leq \text{RSD} \leq 0/9$ درصد به دست آمد. مقدار فرمالدهید در آب خلیج چابهار در گستره $5/20$ تا $1/65$ تعیین گردید.

پارامترهایی که روی کارایی استخراج اثر می‌گذارند از قبیل pH، نوع و حجم حلال استخراجی و پختی، مقدار دایمدون و افزایش نمک بررسی و بهینه شد. در روش پیشنهاد شده، کارایی استخراج بیشتر از 97٪، حد تشخیص 0/02 میکروگرم بر لیتر برای فرمالدهید، گستره‌ی خطی

References:

- Afkhami, A. and Bagheri, H., 2012. Preconcentration of trace amounts of formaldehyde from water, biological and food samples using an efficient nanosized solid phase, and its determination by a novel kinetic method. *Microchimica Acta*, 176, pp.217-227. doi:10.1016/j.aca.2019.03.063
- Arvand, M., Bozorgzadeh, E., Shariati, S. and Zanjanchi, M.A., 2012. Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of formaldehyde in wastewaters and detergents. *Environmental monitoring and assessment*, 184, pp.7597-7605. doi:10.1007/s10661-012-2521-4
- Berijani, S. and Ahmadi, G., 2014. Ultrasound Assisted Surfactant Enhanced Emulsification Microextraction and Spectrofluorimetry for Determination of Oxadiazon in Agricultural Water Samples. doi:10.30492/IJCCE.2014.11802
- Caro, E., Marcé, R.M., Cormack, P.A., Sherrington, D.C. and Borrell, F., 2004. Molecularly imprinted solid-phase extraction of naphthalene sulfonates from water. *Journal of Chromatography A*, 1047(2), pp.175-180. doi:10.1016/j.chroma.2004.07.015
- Deng, B., Liu, Y., Yin, H., Ning, X., Lu, H., Ye, L. and Xu, Q., 2012. Determination of ultra-trace formaldehyde in air using ammonium sulfate as derivatization reagent and capillary electrophoresis coupled with on-line electrochemiluminescence detection. *Talanta*, 91, pp.128-133. doi: 10.1016/j.talanta.2012.01.038.
- Hajmohammadi, M.R. and Hemmati, M., 2017. Vortex-assisted inverted dispersive liquid-liquid microextraction of naproxen from human plasma and its determination by high-performance liquid chromatography. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 36(3), pp.107-114. doi: 10.30492/IJCCE.2017.28068.
- H Hashemi, S., Kaykhahi, M. and Dehvari, R., 2017. In-Syringe Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography for Trace Analysis of Naphthalene Sulfonates in Seawater. *Current Chromatography*, 4(1), pp.58-65. doi:10.2174/2213240604666170118112615 .
- Hashemi, SH., Kaykhahi, M. and Tabehzar, F., 2016. Molecularly imprinted stir bar sorptive extraction coupled with high-performance liquid chromatography for trace analysis of naphthalene sulfonates in seawater. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13, pp.733-741. doi: 10.1007/s13738-015-0785-7.
- Li, Q., Sritharathikum, P., Oshima, M. and Motomizu, S., 2008. Development of novel detection reagent for simple and sensitive determination of trace amounts of formaldehyde and its application to flow injection spectrophotometric analysis. *Analytica Chimica Acta*, 612(2), pp.165-172. doi: 10.1016/j.aca.2008.02.028.
- Li, Z., Ma, H., Lu, H. and Tao, G., 2008. Determination of formaldehyde in foodstuffs by flow injection spectrophotometry using phloroglucinol as chromogenic agent. *Talanta*, 74(4), pp.788-792. doi: 10.1016/j.talanta.2007.07.011.
- Rezaee, M., Assadi, Y., Milani Hosseini, M.R., Elham, A., Ahmadi, F and Berijani, S., 2006. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1116, pp.1-9. doi: 10.1016/j.chroma.2006.03.007.
- Sakai, T., Tanaka, S.I., Teshima, N., Yasuda, S. and Ura, N., 2002. Fluorimetric flow injection analysis of trace amount of formaldehyde in environmental atmosphere with 5, 5-dimethylcyclohexane-1, 3-dione. *Talanta*, 58(6), pp.1271-1278. doi: 10.1016/S0039-9140(02)00200-X.
- Bahar, S. and Zakerian, R., 2014. Ionic Liquid Based Dispersive Liquid Liquid Microextraction and Enhanced Determination of the Palladium in Water, Soil and Vegetable Samples by FAAS. doi: 10.30492/IJCCE.2014.11803.

- Syamala, M., 2009. Recent progress in three-component reactions. An update. *Organic Preparations and Procedures International*, 41(1), pp.1-68. doi: 10.1080/00304940802711218.
- Nottebohm, M. and Licha, T., 2012. Detection of naphthalene sulfonates from highly saline brines with high-performance liquid chromatography in conjunction with fluorescence detection and solid-phase extraction. *Journal of chromatographic science*, 50(6), pp.477-481. doi: 10.1093/chromsci/bms029.
- Teshima, N., Fernández, S.K.M., Ueda, M., Nakai, H. and Sakai, T., 2011. Flow injection spectrophotometric determination of formaldehyde based on its condensation with hydroxylamine and subsequent redox reaction with iron (III)-ferrozine complex. *Talanta*, 84(5), pp.1205-1208. doi: 10.1016/j.talanta.2010.12.019.
- Wang, T., Gao, X., Tong, J. and Chen, L., 2012. Determination of formaldehyde in beer based on cloud point extraction using 2, 4-dinitrophenylhydrazine as derivative reagent. *Food chemistry*, 131(4), pp.1577-1582. doi: 10.1016/j.foodchem.2011.10.021.
- Yamini, Y., Rezaee, M., Khanchi, A., Faraji, M. and Saleh, A., 2010. Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry as a fast technique for the simultaneous determination of heavy metals. *Journal of chromatography A*, 1217(16), pp.2358-2364. doi: 10.1016/j.chroma.2009.11.046.
- Yang, M.H., Blunden, G. and Tyihák, E., 1998. Formaldehyde from marine algae. *Biochemical systematics and ecology*, 26(1), pp.117-123. doi: 10.1016/S0305-1978(97)00083-5.
- Yeh, T.S., Lin, T.C., Chen, C.C. and Wen, H.M., 2013. Analysis of free and bound formaldehyde in squid and squid products by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of food and drug analysis*, 21(2), pp.190-197. doi: 10.1016/j.jfda.2013.05.010.



Available Online: <http://jmst.kmsu.ac.ir>

Original Article



Using dispersive liquid liquid microextraction for extraction and per-concentration of formaldehyde of seawater samples after derivation with dimedone and their determination by spectrophotometry

Zeynab Sepahvand¹, Mahmoud Nassiri*¹, Rouholla Heydari², Sayyed Hossein Hashemi¹

1. Department of Marine Chemistry, Faculty of Marine Science, Chabahar Maritime University, Chabahar, Iran

2. Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Lorestan University, Khorramabad, Iran

* Corresponding Author E-mail: mdnassiri@cmu.ac.ir

Received: 22 September 2018

Revise Date: 18 December 2019

Accepted: 23 December 2019

DOI: 10.22113/JMST.2019.149613.2201

Abstract:

In this study, a sensitive and economical method is suggested for the rapid determination of formaldehyde in seawater samples. This method is based on the reaction of formaldehyde with 5, 5-di methyl-1, 3-cyclohexane dion (dimedone) in the presence of ammonium acetate. After the reaction of derivative, a mixture of 900 μL of ethanol as a dispersive solvent and 100 μL of chloroform as an extraction solvent was rapidly injected into a water sample containing formaldehyde. Their concentrations were determined spectrophotometrically in micro-cuvettes at 395 nm. Under the optimum conditions, the calibration graph was linear in the range of (0.1-100) $\mu\text{g/L}$ with the detection limit of 0.02 $\mu\text{g/L}$ and limit of quantification of 0.07 $\mu\text{g/L}$ for formaldehyde. Parameters affecting extraction efficiency including pH, type and volume of extraction and disperser solvents, and amount of dimedone, were investigated and optimized. Under the optimum conditions, the linearity of the technique was in the range of 0.1-100.0 $\mu\text{g. L}^{-1}$ with a detection limit of 0.02 $\mu\text{g. L}^{-1}$ for the same compound. The relative recoveries of formaldehyde from seawater samples at spiking levels of 10 $\mu\text{g. L}^{-1}$ were between 97.0-99.4%. The proposed method was successfully applied for the determination of formaldehyde in seawater of Chabahar Bay.

Keywords: formaldehyde, dispersive liquid-liquid microextraction, Spectrophotometry, Seawater, Chabahar Bay.

Copyrights:

Copyright for this article is retained by the author(s), with publication rights granted Journal of Marine Science and Technology. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

