



دکتر مهدی اشرف خراسانی* - یدالله یمینی

دانشگاه تربیت مدرس، گروه شیمی

پیشرفتی در استخراج آلکیل بنزن سولفوناتهای خطی^۱ با فاز جامد از نمونه های آبی و اندازه گیری آنها به روش اسپکتروفتومتری**

کلمات کلیدی

استخراج با فاز جامد، LAS، متیلن بلو، کروماتوگرافی مایعی با فاز معکوس، دیسکهای اکثا دسیل سلیکا.

خلاصه

در کاری که صورت گرفت، استفاده از دیسکهای اکثا دسیل سلیکا برای استخراج سورفکتانتها از آب مورد ارزیابی قرار گرفت. پارامترهای مختلف نظیر کارآئی دیسک در استخراج، ماکزیم ظرفیت دیسک، تعیین حلال مناسب برای شستشوی سورفکتانتها از دیسک و اثرات سرعت عبور نمونه های آبی از دیسک، در ارزیابی سورفکتانتها بررسی شد. نتایج نشان دادند که بیش از ۹۵٪ سورفکتانتها به سادگی از آب قابل استخراج هستند. ماکزیم ظرفیت دیسک ۵ میلی گرمی تعیین شد. همچنین نشان داده شد که این روش می تواند خطای استخراج مایع-مایع را در اندازه گیری سورفکتانتها به مقدار قابل توجهی کاهش دهد.

* استادیار گروه شیمی، دانشگاه تربیت مدرس.

** این مقاله بخشی از پروژه اندازه گیری LAS در مرداب انزلی است که با همکاری سازمان تحقیقات و آموزش شیلات ایران و دانشگاه تربیت مدرس صورت می گیرد.



مقدمه

استفاده وسیع و روزافزون از سورفکتانت‌های سنتزی در انواع شوینده‌ها و ورود آنها از طریق فاضلابهای شهری و کارخانجات به رودخانه‌ها، مردابها و دریاها صدمات جبران ناپذیری را بر محیط زیست وارد می‌سازد (۱ و ۲).

در کشور ایران بیش از ۹۰٪ سورفکتانت‌های مصرفی در شوینده‌ها از نوع آلکیل بتزن سولفاتهای خطی (LAS) است (۳ و ۱) به همین جهت پیشنهاد روشهایی سریع برای اندازه‌گیری آنها در محیط زیست و تخریب آنها در محلهای آلوده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

آلکیل بتزن سولفاتهای خطی دارای فرمول $R-O-SO_3Na$ هستند که R یک گروه آلکیل با تعداد ۱۰ تا ۱۴ کربن است و گروه فنیل می‌تواند از طریق کربنهای نوع دوم به زنجیر R متصل شود و ایزومرهای مختلفی را ایجاد کند. روشهای اندازه‌گیری LAS به دو دسته آنالیز گروهی و آنالیز اجزای تشکیل دهنده آن صورت می‌گیرد. در آنالیز گروهی صرف نظر از ساختمان R به کمک کاتیونهای رنگی نظیر متیلن بلو^۱ و اتیل ویولت، LAS از طریق گروه $-SO_3$ تشکیل جفت یون پایداری با قطبیت کم می‌کند که به آسانی توسط حلالهای غیرقطبی نظیر کلروفرم از آب استخراج و توسط اسپکتروفتومتری تعیین کمی می‌شود. با این روش غلظت سورفکتانتها به صورت مواد فعال با متیلن بلو با جرم متوسط ۳۱۶ گزارش می‌شوند. این روشها دارای حد تشخیص ۴۰-۱۰ PPb هستند. (۳-۶). به رغم حساسیت خوب چنین روشهایی وجود کاتیونها یا آنیونها در نمونه موجب ایجاد خطای منفی یا مثبت، در تعیین مقادیر کمی LAS شده و دقت اندازه‌گیری کاهش می‌یابد. برای رفع این خطاها با روش ایجاد حباب^۲ ابتدا سورفکتانت را وارد یک حلال آلی نظیر اتیل استئات می‌کنند و آنالیز را پس از تبخیر حلال انجام می‌دهند (۳) چنین روشی بسیار وقت‌گیر و مستلزم صرف مقدار زیادی مواد شیمیائی است.

جهت آنالیز اجزای LAS می‌توان از روشهای کروماتوگرافی گازی (GC) و مایعی (HPLC) استفاده کرد. به دلیل کم بودن غلظت LAS در نمونه‌های محیط زیستی آنالیز مستقیم آنها با روشهای کروماتوگرافی میسر نیست و تغلیظ LAS جهت آنالیز امری ضروری است.

برای تغلیظ LAS در نمونه‌های آبی می‌توان ابتدا با تشکیل جفت یون، LAS را از نمونه استخراج و توسط رزین تعویض کاتیونی، کاتیون را از LAS جدا و آن را برای آنالیز با GC یا HPLC آماده کرد. این روش بسیار وقت‌گیر است و احتمال حذف یا کاهش نمونه در مراحل مختلف استخراج وجود دارد (۱۰-۷).

روشهای دیگری نظیر استفاده از رزینهای XAD (۱۲ و ۱۱) و ستونهای کوچک حازی



اكتادسیل سیلیکا اخیراً جهت استخراج و تغلیظ نمونه‌های آلی و به ویژه LAS توسعه یافته‌اند. مزیت مهم این رزینها بازیابی تقریباً استوکیومتری LAS از آبهای آشامیدنی، سطحی، زیرزمینی فاضلابها و... است. اشکال اساسی آنها طولانی شدن زمان استخراج (بیش از چند ساعت) در صورت زیاد بودن حجم نمونه آبی است (در جد لیتر). (۱۶-۱۲). همچنین ستونهای محتوی جاذب اکتادسیل سیلیکا شامل اجزای دیگری نظیر الیگومرها، پلاستی سائیزها و... هستند که ممکن است به هنگام شستشوی نمونه به همراه آن خارج شوند و اندازه گیری مقدار دقیق نمونه را مشکل سازند (۶-۱).

اخیراً هارتون^۴ روش استخراج با سیال فوق بحرانی را برای استخراج کمی LAS از رسوبات و لجنها به کار برد. او به کمک عامل تصحیح متانول^۵ استخراج LAS را با راندمان ۹۰٪ ممکن ساخت.

مؤلف با به کار بردن غشاهایی که فقط شامل جزء بی اثر پلی تترافلورواتیلن و ذرات جاذب اکتادسیل است عمل استخراج LAS را در زمان کوتاه و راندمان بالا ممکن ساخت. در این کار پارامترهای مختلف همچون کارائی دیسک در استخراج، ماکزیم ظرفیت دیسک در نگهداری LAS، حلال مناسب جهت شستشوی کامل سورفکتانتها از دیسک با کمترین حجم و اثرات سرعت عبور آب از دیسک در بازیابی سورفکتانتها بررسی شد. جهت اندازه گیری LAS به منظور بررسی پارامترهای فوق روش متیلن بلو (۳) به کار رفت.

مواد و روش کار

ابزار و مواد لازم: دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis شیمادزو مدل ۲۱۰۰، غشاء اکتادسیل سیلیکا که با نام تجاری Empore توسط کمپانی بین المللی Analytichem^۶ بفروش می رسد و دارای قطر ۴۷ و ضخامت ۰/۵ میلی متر است. ترکیب آن شامل ۹۰٪ وزنی ذرات اکتادسیل باندشده به سیلیکا (با قطر ۸ Mn و خلل و فرجهای ۶۰ Å) و ۱۰٪ وزنی پلی تترافلورواتیلن است، ابزار لازم جهت صاف کردن نمونه که در شکل ۱ و ۲ نمایش داده شده‌اند، کاغذ صافی واتمن یا خلل و فرجهای ریز ۷ سلهای شیشه‌ای به طول ۱ سانتیمتر، قیفهای جداکننده به حجم ۲۵۰ CC به تعداد ۶ عدد، پشم شیشه‌ای که قبلاً توسط کلروفورم شسته شده است، ۳ عدد قیف کوچک، بالن ژوژه ۵۰ CC، انواع حلالهای استونیتریل، کلروفورم، متانول و اتیل استات که از مرگ تهیه شده‌اند، LAS استاندارد با جرم مولکولی متوسط ۳۴۴ که از شرکت پاکسان تهیه شد. محلول متیلن بلو و شستشو که به روش مرجع (۳) تهیه شدند. محلولهای استاندارد برای رسم منحنی کالیبراسیون (۳). مقدار ۵۰۰ CC از آب فاضلاب تهران و نیز آب پیربازار مرداب انزلی که ابتدا توسط کاغذ صافی صاف شدند و محتویات کاغذ توسط مقداری آب مقطر، ۲/۵ CC متانول شسته و به محلول زیر صافی اضافه



شدند و جهت آنالیز نگهداری شدند.

الف) تغلیظ نمونه ها:

دیسک را در محل مخصوص نظیر شکل (۱) قرار داده و آنرا توسط ۱۰-۲۰ میلی لیتر حلال شستشو دهنده نهایی می شویم. سیستم را به خلای بی یا پمپ وصل و حلال را از میان دیسک عبور می دهیم. این عمل به منظور شستشوی آلودگیهای احتمالی موجود در دیسک صورت می گیرد. تحت خلای به مدت ۵ دقیقه هوا را از دیسک عبور می دهیم تا کاملاً خشک شود. ۱۰-۲۰ میلی لیتر متانول به مخزن دیسک اضافه و به آهستگی از دیسک عبور می دهیم. در این مرحله قبل از خشک شدن دیسک خلای را قطع و تا آخر مرحله تغلیظ نمونه ها از خشک شدن آن جلوگیری می کنیم. این عمل بمنظور خیس کردن سطح دیسک جهت عبور آسان نمونه آبی از آن صورت می گیرد. نمونه های حاوی مقادیر LAS نشان داده شده در جدول ۱ تا ۴ را که در حجم ۰/۵ لیتر آب مقطر دو بار تقطیر حل شده اند و حاوی ۰/۵ درصد متانول و ۰/۵ اسید کلریدریک غلیظ هستند و همچنین نمونه های محیط زیستی را با ایجاد خلای در زمان معینی از دیسک عبور می دهیم. طی عملیات بالا LAS توسط دیسک از محلولهای آبی جذب میشود. پس از جذب نمونه توسط دیسک، به مدت ۱۰ دقیقه هوا را از آن عبور می دهیم تا کاملاً خشک شود. مطابق شکل ۲ انتهای قیف را داخل لوله آزمایشی قرار می دهیم و ۵-۱۰ میلی لیتر حلال شستشو (جدول ۱) به مخزن اضافه و نصف آنرا از دیسک عبور داده و به مدت ۱ دقیقه دیسک را به حالت ساکن قرار می دهیم، سپس نصف دیگر را نیز عبور می دهیم. این عمل را مجدداً با ۵-۱۰ میلی لیتر دیگر از حلال شستشو تکرار می کنیم. حلال را بر اثر تبخیر در حمام آب گرم خارج نموده و باقیمانده در لوله آزمایش را به روش متیلن بلو که در قسمت بعدی توضیح خواهیم داد، از لحاظ کمی، آنالیز می کنیم.

ب- اندازه گیری کمی نمونه LAS با روش متیلن بلو - اسپکتروفتومتری:

یک گرم از نمونه LAS استاندارد با وزن مولکولی متوسط ۳۴۴ gr در ۱۰۰۰ cc آب مقطر حل می کنیم تا محلول ۱۰۰۰ PPM حاصل شود. به ترتیب ۰/۵، ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵، ۵/۵، ۷/۵ و ۱۰ میلی لیتر از محلول ۱۰ PPM تهیه شده از محلول PPM ۱۰۰۰ را داخل قیفهای جداکننده ۲۵۰ میلی لیتری اضافه کرده و با اضافه کردن آب مقطر حجم آنها را به ۵۰۰ cc می رسانیم. بر روی هر یک از آنها ۱۲/۵ cc محلول متیلن بلو (۳) و ۵ cc کلروفرم اضافه و به مدت ۳۰ ثانیه آنها را به هم می زنیم. لایه کلروفرمی را به قیف دیگری منتقل می کنیم، عمل فوق را دو بار دیگر تکرار می کنیم. داخل قیفهای حاوی کلروفرم ۲۵ میلی لیتر محلول شستشو (محلول حاوی ۴۱ cc اسید



سولفوریک ۶N و ۵۶۰۵۲ گرم $\text{Na H}_2 \text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در یک لیتر آب مقطر) اضافه نموده و به مدت ۳۰ ثانیه آنرا کاملاً به هم می‌زنیم (این عمل بمنظور خارج کردن متیلن بلو پیوند نشده به LAS از کلروفرم است) و لایه کلروفرم را با عبور از قیف حاوی پشم شیشه به داخل بالن ژوژه ۵۰ CC منتقل می‌کنیم. لایه آبی را دو بار دیگر با ۵ CC کلروفرم استخراج نموده و لایه کلروفرمی را به بالن ژوژه اضافه و با کلروفرم به حجم می‌رسانیم. به کمک محلولهای استاندارد توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۵۲nm منحنی استاندارد را رسم می‌کنیم.

نمونه های LAS تغلیظ شده توسط دیسک را به کمک ۵۰ CC آب مقطر به قیف جداکننده منتقل و با متیلن بلو استخراج و در طول موج ۶۵۲ nm مقدار نمونه LAS را مشخص می‌نماییم.

نتایج و توضیحات

- با این روش میتوان عمل استخراج LAS را از نمونه های آبی با حداقل حلال انجام داد.
- در روش آنالیز LAS با متیلن بلو وجود هر نوع آنیونی موجب انتقال متیلن بلو از فاز آبی به فاز آلی شده و خطای مثبت ایجاد می‌کند، ولی در استفاده از دیسک چنین خطایی وجود ندارد، زیرا آنیونها توسط دیسک بازداری نمی‌شوند. نتایج این موضوع در جدول ۵ مشاهده می‌شود.

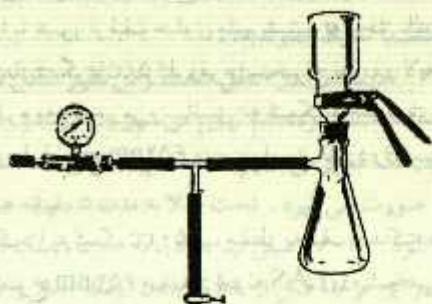
- غالباً وجود ذرات ریز در محلول آبی موجب طولانی شدن زمان تغلیظ نمونه میشود. برای غلبه بر این مشکل با اضافه کردن HCl به نمونه ها، PH محیط را به ۲ می‌رسانیم. این عمل موجب کوچک شدن اندازه ذرات و کوتاه شدن زمان صاف کردن می‌شود. این اثر در شکل ۳ نمایش داده شده است.

- برای اینکه غشاء همواره مرطوب بماند و عمل جذب کردن نمونه های LAS را به خوبی انجام دهد، به هر یک از نمونه های LAS، ۵ CC متانول تشخیص داده شد. (جدول ۱)
- تغییر در زمان عبور نمونه آبی از غشاء تاثیر زیادی در میزان بازیابی نمونه ندارد. (جدول ۳)

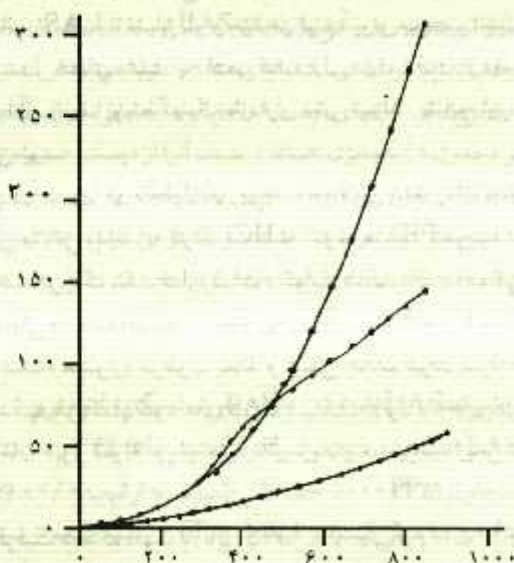
- ماکزیمم ظرفیت دیسک جهت بازیابی LAS، ۵ میلی گرم است. (جدول ۴)



شکل ۲



شکل ۱



شکل ۱: منحنی زمان صاف کردن بر حسب حجم نمونه آب شیر در شرایط الف) بدون HCl ب) با حضور 1ml اسید کلریدریک غلیظ پ) با 1ml اسید کلریدریک غلیظ که پس از صاف کردن 400 میلی لیتر به مخزن اضافه نمودیم، منحنی تحت شرایط خلا به مقدار 26 تور و با دیسک 47 میلی متری C_8 بدست آمده است.



جدول ۱: کارآرایی حلالهای مختلف جهت شستشوی دیسکتهای اکتا دسیل سیلیکا

حاوی LAS

حلال شستو	دفعات تکرار آزمایش	غلظت LAS بازیابی شده (PPM)	متوسط درصد بازیابی با ۱۰ cc حلال شستو	متوسط درصد بازیابی با ۲۰ cc حلال شستو
شاهد	۳	۰٫۹۴ (۷٫۴) ^۱	—	—
متانول	۳	۰٫۸۳ (۲٫۴)	۸۸٫۲ (۳٫۰)	۹۹٫۸ (۳٫۰)
استونیتریل	۳	۰٫۲۸ (۱۷٫۸)	۳۰٫۴ (۱۸٫۰)	۵۸٫۵ (۱۳٫۱)
اتیل استات	۳	۰٫۷۰ (۵٫۷)	۷۴٫۴ (۵٫۹)	۸۹٫۲ (۷٫۰)
کلروفرم	۳	۰٫۰	۰٫۰	۰٫۰

(۱) اعداد داخل پرانتز مقادیر درصد انحراف از استاندارد هستند

جدول ۲: کارآرایی دیسک اکتا دسیل سیلیکا برای استخراج نمونه های با غلظتهای

مختلف از LAS و شستشوی نهایی با ۲۰ cc متانول (حجم نمونه ها ۱ لیتر)

غلظت نمونه	دفعات تکرار	غلظت LAS محاسبه ای با اسپکتروفتومتری	متوسط درصد بازیابی
شاهد ۱۰ mg	۳	۰٫۲۴ (۸٫۳)	—
۱۰ mg ^۱	۳	۰٫۲۳ (۸٫۷)	۹۶٫۱ (۴٫۲)
شاهد ۵۰ mg	۳	۰٫۹۱ (۴٫۳)	—
۵۰ mg	۳	۰٫۹۰ (۳٫۳)	۹۹٫۸ (۳)
—	۳	۱٫۸۹ (۱٫۶)	—
۵۰ mg	۳	۱٫۹۰ (۲٫۱)	۱۰۰٫۴ (۲٫۲)

(۱) اعداد داخل پرانتز مقادیر درصد انحراف از استاندارد هستند



جدول ۳- اثر فلوریت‌های مختلف نمونه آبی عبوری از دیسک در میزان بازیابی LAS (حجم حلال ۵۰۰ cc)

۲۴	۱۸	۱۴	زمان عبور نمونه از غشاء (دقیقه)
۹۹٫۷	۹۸٫۳۹	۹۹٫۷	درصد بازیابی

جدول ۴- ماکزیمم ظرفیت دیسک اکتا دسیل سیلیکای ۴۷ میلی متری برای استخراج LAS

نمونه	درصد LAS بازیابی شده در دیسک
۰٫۵، ۱ mg	۱۰۰
۲، ۱ mg	۹۹٫۹۹
۳، ۱ mg	۹۹٫۹۵
۵، ۱ mg	۹۹٫۵۰
۷، ۱ mg	۸۷٫۱۵

جدول ۵- غلظت (ppm) LAS موجود در نمونه‌های فاضلاب تهران

نمونه	نمونه‌ای که مستقیماً با متیلن بلو آنالیز شد	نمونه‌ای که ابتدا از غشاء عبور داده شد
فاضلاب تهران	۸٫۶۶ (۲٫۲)	۷٫۸۲ (۳٫۹)
آب ورودی مرداب به دریای خزر	۰٫۷۸ (۸٫۰)	۰٫۶۱ (۲٫۹)



زیرنویسها

1. Linear AlkylBenzene Sulfonates (LAS).
2. Methylen Blue Active Substances.
3. Sublation.
4. Hawthorn
5. Modifer
6. Harbor City, CA, U. S. A.
7. Fine

منابع

- ۱ - برازنده نهرانی، ملیحه «بررسی روند تغییرات آلودگی آبهای زیرزمینی به دترجنتهای آب نی». «دانشگاه تهران - دانشکده داروسازی» ۱۳۶۵.
2. Surfactant Science and Technology, Drew Myers Pub. by: VCH 1088
3. Standard Methods for "Examination of water and waste water" 1985, 512 A ed. American Public. Health Association.
4. Motomizu, S. ; Fujiwara S. ; Anal. Chem. 1982, 54, 392-397
5. Hirai, y. ; Tomokun k. ; Analytica. Chim. Acta. ; 1985, 167, 409-412
6. Rama Bhat S. ; Crisp, P. T. ; Ibid 1980, 116, 191-193
7. Leinder, H; Gloor, R. ; Tensid Deterg. 1976, 13, 122-130
8. Water S. J. ; Garrigan, J. T. ; Water Res. 1983, 17, 1549-1562
9. Hon-Nami; Hanya, T. , J. Chrom. 1978, 161, 205-212
10. MacEvoy, J. ; Giger, W. ; Environ. Sci. Technal. 1988,20,376-383
11. Tateda, A. , Fritz, J. S. ; J. Chrom. ; 1987,152,392-340
12. Takeshita, R. ; Yoshida, H. ; Eiseikagaku 1975, 21, 209-215
13. Kilecuchi, M. ; Tokal, A. ; Water Res. 1986,20,643-650
14. Fujita, I. ; Ozasa Yasuhito, Chem. Pharm. Bull. 1990, 38, 1425-28
15. Castles, M. A. ; Moor, B. L. ; Anal. Chem. 1989, 61, 2534-2540
16. Marcomini, A. ; Capis; J. Chrom. 1987, 403, 243-252
17. Junk, G. A. ; Avery M. J. ; Anal. Chem. 1988, 60, 347



Evaluation of Octadecyl - Bonded Silica Membrane Disk for Extraction of Surfactants from Water

Y. Yamini, and M. Ashraf - Khorassani

Department of Chemistry, Tarbiat
Modarres University, Tehran

ABSTRACT

Octadecyl - bonded silica membrane disk was evaluated for extraction of surfactants from water. Different parameters such as extraction efficiency, maximum capacity of the disk, proper eluent for washing the surfactents from the disk and effect of vacuum pressure on percent recoveries were studied. Results showed that more than 95 percent of surfactants were extracted easily from water. Maximum capacity of the disk was about 5 mg. Also it was determined that this technique compare to liquied liquied extraction would introduce less error in analytical results.

* Correspondence to : Dr. M. Ashraf - Khorassani