



Research Article

Ultrasound-Assisted Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Deep Eutectic Solvent for Preconcentration and Determination of Nickel in Water and Food Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry

Mohammad Reza Jamali ^{a,*}, Maryam Kordi ^b, Reyhaneh Rahnema ^b

^aDepartment of Chemical Engineering, University of Science and Technology of Mazandaran, Behshahr, Iran

^bDepartment of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 28/May/2026

Revised: 22/Aug/2026

Accepted: 20/Sep/2026

Keywords:

Dispersive liquid-liquid microextraction,
Deep eutectic solvent,
Ultrasound,
Nickel,
Flame atomic absorption spectrometry,
Water and food samples.

ABSTRACT

In this study, a dispersive liquid-liquid microextraction method based on a deep eutectic solvent (DES) combined with ultrasound assistance (as a substitute for the disperser solvent) has been developed for the preconcentration and determination of nickel ions in water and food samples. A deep eutectic solvent composed of choline chloride and 3,4-dimethylphenol in a 1:2 molar ratio was synthesized and used as the extraction solvent. Dimethylglyoxime was employed as a chelating agent to form a hydrophobic complex with nickel. Final measurements were carried out using flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Various parameters affecting the extraction efficiency, including sample pH, DES volume, ligand concentration, ultrasonication time, centrifugation speed and time, ionic strength, sample volume, and the effect of interfering ions, were investigated and optimized. Under the optimal conditions, the calibration curve was linear in the range of 5–150 $\mu\text{g L}^{-1}$ with a correlation coefficient of 0.9986. The limit of detection was 1.4 $\mu\text{g L}^{-1}$, the relative standard deviation was 2.4 %, and the preconcentration factor was 50. The proposed method was successfully applied for the determination of nickel in real water and food samples, with recovery percentages ranging from 94 to 106%. The results indicate that the developed method exhibits good sensitivity, precision, and selectivity, and can be employed as an efficient approach for the determination of trace amounts of nickel in environmental and food samples.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.41384.2452>

© 2026 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: mr_jamali@mazust.ac.ir

How to cite this article: Jamali, M., Kordi, M. & Rahnema, R. (2026). Ultrasound-Assisted Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Deep Eutectic Solvent for Preconcentration and Determination of Nickel in Water and Food Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Applied Chemistry Today*, 21(79), 171-192. (in Persian)

توسعه و کاربرد روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی مبتنی بر حلال اتکتیک عمیق و امواج اولتراسونیک برای پیش تغلیظ و اندازه گیری نیکل در نمونه های آبی و غذایی

محمد رضا جمالی^{۱*}، مریم کردی^۲، ریحانه راهنما^۲

^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشگاه علم و فناوری مازندران، بهشهر، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۵/۰۳/۰۷ بازنگری مقاله: ۱۴۰۵/۰۵/۳۱ پذیرش مقاله: ۱۴۰۵/۰۶/۲۹	در این تحقیق، یک روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی مبتنی بر حلال اتکتیک عمیق (DES) و به کارگیری امواج اولتراسونیک (به عنوان جایگزین حلال پخش کننده) برای پیش تغلیظ و اندازه گیری یون نیکل در نمونه های آبی و غذایی ارائه شده است. حلال اتکتیک عمیق از ترکیب کولین کلراید و ۴،۳-دی متیل فنول با نسبت مولی ۱:۲ سنتز و به عنوان حلال استخراج کننده استفاده گردید. از لیگاند دی متیل گلی اکسیم برای تشکیل کمپلکس آبگریز با نیکل بهره گیری شد. اندازه گیری نهایی با دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله ای (FAAS) انجام شد. پارامترهای مؤثر بر استخراج شامل pH محلول، حجم حلال اتکتیک، غلظت لیگاند، زمان اولتراسونیک، سرعت و زمان سانتریفوژ، قدرت یونی، حجم نمونه و اثر یون های مزاحم بررسی و بهینه سازی شدند. تحت شرایط بهینه، منحنی کالیبراسیون در محدوده ۵ تا ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸۶ خطی بود. حد تشخیص روش برابر ۱/۴ میکروگرم بر لیتر، انحراف استاندارد نسبی ۲/۴ درصد و فاکتور تغلیظ ۵۰ به دست آمد. همچنین روش پیشنهادی برای اندازه گیری نیکل در نمونه های حقیقی آب و مواد غذایی با موفقیت به کار گرفته شد و درصد بازیابی در محدوده ۹۴ تا ۱۰۶ درصد حاصل گردید. نتایج نشان داد که روش ارائه شده دارای حساسیت، دقت و گزینش پذیری مناسب بوده و می تواند به عنوان روشی کارآمد برای اندازه گیری مقادیر کم نیکل در نمونه های محیطی و غذایی مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی:

میکرواستخراج مایع-مایع پخشی،
حلال اتکتیک عمیق،
نیکل،
اولتراسونیک،
طیف سنجی جذب اتمی شعله ای،
پیش تغلیظ.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.41384.2452>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

نیکل (Ni) یکی از فلزات سنگین است که اگرچه در مقادیر بسیار کم برای موجودات زنده ضروری می باشد، اما در غلظت های بالاتر از حد مجاز، اثرات سمی قابل توجهی بر سلامت انسان و محیط زیست دارد [۱]. این عنصر به عنوان کوفاکتور آنزیم اوره آز در متابولیسم نیتروژن نقش دارد، اما تجمع بیش از حد آن در بدن می تواند سبب بروز درماتیت آلرژیک (اگزما)، سرطان ریه و بینی، آسم، اختلالات عصبی و آسیب به کلیه و کبد گردد [۲، ۳]. منابع اصلی ورود نیکل به بدن انسان شامل آب آشامیدنی آلوده، مواد غذایی (به ویژه شکلات، سبزیجات کشت شده در خاک های آلوده، چربی ها)، دود سیگار و تماس پوستی با جواهرات و آلیاژهای حاوی نیکل می باشد [۴]. سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA) ^۱ حداکثر مجاز نیکل در آب آشامیدنی را

^۱ Environmental Protection Agency

۰/۰۴ میلی گرم بر لیتر تعیین کرده است [۱۵]. از آنجا که غلظت نیکل در نمونه‌های طبیعی اغلب پایین (در حد میکروگرم بر لیتر) و ماتریکس نمونه پیچیده است، اندازه‌گیری مستقیم آن با روش‌های دستگاهی مانند طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای^۱ (FAAS) با چالش‌هایی نظیر تداخل ماتریکس و حساسیت ناکافی مواجه است [۱۶]. بنابراین، توسعه روش‌های جداسازی و پیش‌تغلیظ کارآمد، سریع و سازگار با محیط زیست پیش از اندازه‌گیری امری ضروری است [۱۷].

در دهه گذشته، روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME)^۲ به دلیل سادگی، سرعت بالا، مصرف کم حلال آلی و فاکتور تغلیظ مناسب، توجه گسترده‌ای را در شیمی تجزیه به خود جلب کرده است [۸، ۹]. با این حال، روش DLLME سنتی دارای معایبی از جمله استفاده از حلال‌های پخش‌کننده سمی (مانند متانول، استونیتریل، استون) و حلال‌های استخراج‌کننده کلردار (مانند کلروفرم، تتراکلرید کربن) است که با اصول شیمی سبز سازگاری کامل ندارد [۱۰]. برای رفع این محدودیت‌ها، راهکارهای متنوعی در چارچوب DLLME توسعه یافته است. یک استراتژی مؤثر، جایگزینی حلال پخش‌کننده با امواج اولتراسونیک (UAE)^۳ است که با ایجاد کاویتاسیون، پراکندگی حلال استخراج‌کننده را در فاز آبی تسهیل کرده و زمان استخراج را به طور چشمگیری کاهش می‌دهد [۱۱، ۱۲]. رویکرد دیگر، استفاده از حلال‌های اتکتیک عمیق (DESS)^۴ به عنوان نسل جدیدی از حلال‌های سبز است. این حلال‌ها که از برهمکنش یک گیرنده و یک دهنده پیوند هیدروژنی تشکیل می‌شوند، سمیت کم، هزینه پایین، زیست‌تخریب‌پذیری و قابلیت تنظیم قطبیت دارند و به عنوان جایگزین مناسبی برای حلال‌های آلی سمی و مایعات یونی پرهزینه معرفی شده‌اند [۱۳-۱۵]. علاوه بر این، روش‌های نوین دیگری مانند تولید گاز درجا با استفاده از واکنش شیمیایی برای پراکنده‌سازی حلال استخراج‌کننده بدون نیاز به حلال پخش‌کننده [۱۶]، استفاده از دمولسفاير^۵ برای شکستن امولسیون و حذف مرحله سانتریفیوژ [۱۷] و روش درون سرنگ^۶ با استفاده از تغییر سریع فشار برای ایجاد امولسیون [۱۸] نیز با موفقیت گزارش شده‌اند. بر این اساس، کاربرد DES در میکرواستخراج نیکل سابقه دارد. به عنوان مثال، شکوهی راد^۷ و همکاران (۲۰۱۹) از DES کولین کلرید-فنول به عنوان حلال استخراج‌کننده و متانول به عنوان حلال پخش‌کننده در روش DLLME برای پیش‌تغلیظ نیکل در نمونه‌های آبی استفاده کردند [۱۹]. در پژوهشی دیگر، رویکرد میکرواستخراج مایع-مایع به کمک ورتکس (VALLME)^۸ مبتنی بر حلال اتکتیک عمیق آبگریز برای تعیین نیکل در نمونه‌های آبی توسعه یافت. در این روش، از ترکیب متیل تری اکتیل آمونیوم کلرید و دکانویک اسید به عنوان حلال استخراج‌کننده استفاده شد [۲۰]. همچنین،

¹ Flame Atomic Absorption Spectrometry

² Dispersive Liquid-Liquid Microextraction

³ Ultrasound-Assisted Extraction

⁴ Deep Eutectic Solvents

⁵ Demulsifier

⁶ In-syringe

⁷ Shokuhi Rad

⁸ vortex-assisted liquid-liquid microextraction

عبدی^۱ و همکاران (۲۰۲۳) از DES تترابوتیل آمونیوم برمید-اسید استیک به عنوان حلال پخش کننده برای استخراج همزمان نیکل و کبالت بهره گرفتند [۱۷]. در رویکردی دیگر، سرورالدین^۲ و همکاران (۲۰۱۹) روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی به کمک تولید گاز درجا (EA-DLLME)^۳ را برای استخراج همزمان مقادیر بسیار کم کبالت و نیکل در نمونه‌های آبی و آب میوه ارائه دادند. در این روش، واکنش بین اسید فتالیک و بی‌کربنات سدیم باعث تولید گاز CO₂ شده و بدون نیاز به حلال پخش‌کننده، پراکندگی حلال استخراج‌کننده (۱،۲،۳-تتراکلرواتان) را در فاز آبی تسهیل می‌کند [۱۶]. با وجود این تلاش‌ها، بررسی دقیق پیشینه پژوهش نشان می‌دهد که تاکنون ترکیب حلال اتکتیک عمیق دی‌متیل فنول-کولین کلرید (به عنوان حلال استخراج‌کننده) و امواج اولتراسونیک (به عنوان جایگزین حلال پخش‌کننده) در قالب روش DLLME برای استخراج و پیش‌تغلیظ یون نیکل گزارش نشده است.

بنابراین، هدف اصلی این تحقیق، توسعه یک روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی سبز، سریع و حساس مبتنی بر حلال اتکتیک عمیق (DES) دی‌متیل فنول-کولین کلرید و امواج اولتراسونیک (بدون حلال پخش‌کننده) برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری یون نیکل در نمونه‌های آبی و غذایی می‌باشد. در این روش، از لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم به عنوان عامل کمپلکس‌دهنده اختصاصی نیکل استفاده شده است. پارامترهای مؤثر بر استخراج شامل pH، حجم DES، غلظت لیگاند، زمان اولتراسونیک، سرعت و زمان سانتریفیوژ، قدرت یونی و اثر یون‌های مزاحم به طور سیستماتیک بهینه‌سازی خواهند شد. در پایان، کارایی روش با تعیین ارقام شایستگی (محدوده خطی، حد تشخیص، انحراف استاندارد نسبی، فاکتور تغلیظ) و اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های حقیقی (آب آشامیدنی، آب رودخانه، آب معدنی، آب دریا، اسفناج، کلم بروکلی و فندق) ارزیابی می‌گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و واکنشگرها

تمامی مواد شیمیایی با بالاترین درجه خلوص تحلیلی از شرکت مرک تهیه شدند. این مواد شامل: سولفات نیکل شش آبه، دی‌متیل گلی‌اکسیم (DMG)^۴، ۳و۴-دی‌متیل فنول، کولین کلرید، اتانول، HCl، HNO₃، NH₃، و نمک‌های یون‌های مزاحم (نیتрат یا کلرید فلزات) می‌باشند. محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر نیکل با حل کردن مقدار مناسب از نمک سولفات آن در آب دیونیزه تهیه گردید. محلول‌های کاری با رقت‌سازی روزانه از محلول مادر تهیه شدند. محلول لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم با غلظت ۰/۱ مولار در اتانول تهیه شد. محلول بافر آمونیاک/آمونیم کلرید با pH=۱۰، با حل کردن مقدار مناسب کلرید آمونیوم در آب دیونیزه و افزودن حجم معینی آمونیاک غلیظ (۲۵٪ w/w) تهیه گردید. به منظور ارزیابی صحت روش، از

¹ Abdi

² Sorouraddin

³ Effervescence-assisted Dispersive Liquid-liquid Microextraction

⁴ Dimethylglyoxime

دو ماده مرجع گواهی شده (CRM)، شامل آب غنی شده TMDA-51.3 متعلق به مؤسسه National Water Research Institute (NWRI) وابسته به Environment Canada و ماده مرجع برگ اسفناج SRM 1570a تهیه شده توسط مؤسسه National Institute of Standards and Technology (NIST) استفاده شد.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

اندازه‌گیری غلظت نیکل با استفاده از یک دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای مدل PG-990 (ساخت شرکت PG Instrument، کشور چین) مجهز به لامپ کاند توخالی نیکل (طول موج ۲۳۲ نانومتر) و شعله هوا-استیلن انجام شد. کلیه مراحل تنظیم pH با استفاده از یک دستگاه pH متر مدل ۸۲۷ pH lab (ساخت شرکت Metrohm، کشور سوئیس) صورت گرفت. برای ایجاد پراکندگی حلال استخراج‌کننده و تشکیل امولسیون، از یک دستگاه هموژنایزر اولتراسونیک مدل UP400St (ساخت شرکت Hielscher، کشور آلمان) استفاده گردید. جداسازی فازها نیز با کمک یک دستگاه سانتریفیوژ مدل UNIVERSAL 320 R (ساخت شرکت Hettich، کشور آلمان) انجام شد. همچنین به منظور خشک کردن ظروف شیشه‌ای و آماده‌سازی نمونه‌های جامد، از یک آون الکتریکی مدل UFB 500 (ساخت شرکت Memmert، کشور آلمان) استفاده گردید.

۲-۳- آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی

۲-۳-۱- نمونه‌های آبی

چهار نمونه آب حقیقی شامل آب آشامیدنی (شهر بهشهر)، آب رودخانه (رودخانه عباس‌آباد، بهشهر)، آب معدنی (دماوند) و آب دریای خزر (ساحل میانکاله) از منطقه مازندران جمع‌آوری گردید. نمونه‌های آب بلافاصله پس از نمونه‌برداری، از صافی غشایی سلولزی با قطر منافذ ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شدند تا هرگونه ذرات معلق حذف گردند. سپس نمونه‌های صاف شده در ظروف پلی‌اتیلن تمیز در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد تا زمان آنالیز نگهداری شدند.

۲-۳-۲- نمونه‌های غذایی

سه نمونه غذایی شامل اسفناج، کلم بروکلی و فندق از فروشگاه‌های محلی شهر بهشهر تهیه گردید. نمونه‌ها ابتدا چندین بار با آب دیونیزه شسته شدند تا هرگونه آلودگی سطحی حذف گردد. سپس نمونه‌ها در آون الکتریکی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و پس از خشک شدن، با استفاده از آسیاب پودر شدند. برای هضم نمونه‌ها، مقدار ۱/۰ گرم از هر نمونه پودر شده به یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل و ۱۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ (۶۵٪، w/w) به آن افزوده گردید. مخلوط بر روی هیتر الکتریکی با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد تا حجم محلول کاهش یابد. پس از خنک شدن محلول، ۳ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید (۳۰٪، v/v) بصورت تدریجی به آن اضافه و مجدداً حرارت داده شد تا محلول شفاف و

بی‌رنگ گردد. در نهایت، محلول هضم شده به یک بالن ژوژه ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و با آب دیونیزه به حجم رسانده شد. به منظور ارزیابی صحت روش، از روش افزایش استاندارد^۱ برای تعیین غلظت نیکل در نمونه‌های حقیقی استفاده گردید.

۲-۴- روش کار

۲-۴-۱- سنتز حلال اتکتیک عمیق (DES)

حلال اتکتیک عمیق با ترکیب کولین کلرید (به‌عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی) و ۴،۳-دی‌متیل فنول (به‌عنوان دهنده پیوند هیدروژنی) با نسبت مولی ۱:۲ سنتز شد. بدین منظور، مقادیر استوکیومتری از دو ترکیب در یک لوله آزمایش درب دار ریخته شده و در حمام روغن با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت حرارت داده شد و همزمان با همزن مغناطیسی به طور مداوم هم زده شد. سپس لوله آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک (دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد) قرار داده شد تا مایع شفاف و یکنواخت حاصل گردد. DES تهیه شده در دمای اتاق پایدار بوده و برای استخراج‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۴-۲- روش میکرواستخراج (DLLME-UAE-DES)^۲

ابتدا ۲۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی یون نیکل (با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر) در یک لوله آزمایش مخروطی درب دار ریخته شده و pH آن با افزودن بافر آمونیاک/آمونیم کلرید بر روی ۱۰ تنظیم شد. سپس ۰/۲ میلی‌لیتر از محلول لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم با غلظت ۰/۱ مولار به لوله افزوده شد. در ادامه، ۲۰۰ میکرولیتر حلال اتکتیک عمیق (DES) سنتز شده (دی‌متیل فنول-کولین کلرید) به عنوان حلال استخراج‌کننده به مخلوط تزریق گردید. لوله آزمایش به مدت ۵۰ ثانیه در دستگاه اولتراسونیک (با توان ۱۰۰ وات و فرکانس ۲۴ کیلوهرتز) قرار داده می‌شود تا محلول کاملاً ابری (همگن) شود. پس از آن، لوله به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید تا دو فاز مایع کاملاً از یکدیگر جدا شوند. فاز آبی (بالایی) با استفاده از یک سرنگ حذف شده و به منظور کاهش ویسکوزیته و سازگاری با دستگاه FAAS به فاز آلی استخراج‌کننده (حاوی کمپلکس نیکل-لیگاند) در ته لوله جمع شده است، با افزودن اتانول تا حجم ۱ میلی‌لیتر رقیق شد. در نهایت، جذب محلول نهایی در دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌ای در طول موج ۲۳۲ نانومتر قرائت گردید.

۳- بحث و نتیجه گیری

به‌منظور دستیابی به بیشترین بازده استخراج و حساسیت روش، تأثیر پارامترهای مختلف بر کارایی فرآیند میکرواستخراج بررسی و بهینه‌سازی شد. این پارامترها شامل pH محلول نمونه، حجم حلال اتکتیک عمیق به‌عنوان حلال استخراج‌کننده، غلظت لیگاند دی‌متیل‌گلی‌اکسیم، زمان اعمال امواج فراصوت، سرعت و زمان سانتریفیوژ، قدرت یونی و حجم نمونه بودند. در این پژوهش،

¹ Standard addition method

² Ultrasound-Assisted Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Deep Eutectic Solvent

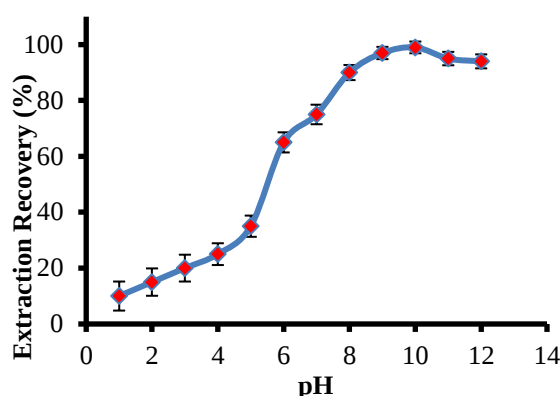
بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر با استفاده از روش تغییر یک عامل در هر زمان (OFAT)^۱ انجام شد. در این روش، در هر مرحله تنها یک پارامتر تغییر داده شد، در حالی که سایر پارامترها ثابت نگه داشته شدند تا اثر مستقل هر متغیر بر راندمان استخراج ارزیابی و شرایط بهینه آن تعیین شود. با توجه به هدف این پژوهش که توسعه و بهینه‌سازی یک روش استخراج ساده و کاربردی بود، روش OFAT به دلیل سادگی اجرا و سهولت تفسیر نتایج برای بهینه‌سازی پارامترهای استخراج انتخاب شد.

۳-۱- اثر pH

به منظور بررسی اثر pH بر بازده استخراج یون نیکل، مجموعه‌ای از محلول‌های حاوی غلظت ثابتی از یون نیکل (۵۰ میکروگرم بر لیتر)، مقدار ثابتی از لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم (۰/۲ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱ مول بر لیتر) و حجم ثابتی از حلال اتکتیک عمیق (۲۰۰ میکرولیتر) تهیه گردید. pH این محلول‌ها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از محلول‌های سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید تنظیم شد. سپس مراحل میکرواستخراج (شامل اعمال امواج اولتراسونیک به مدت ۵۰ ثانیه، سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه و جداسازی فازها) بر روی تمامی نمونه‌ها تحت شرایط یکسان انجام گردید. در نهایت، جذب نوری محلول‌های نهایی توسط دستگاه FAAS اندازه‌گیری شد.

نتایج حاصل از بررسی اثر pH بر بازده استخراج نیکل (شکل ۱) نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۲ به ۱۰، درصد بازیابی استخراج به طور چشمگیری افزایش یافته و در pH=۱۰ به حداکثر مقدار خود می‌رسد، در حالی که در pHهای بالاتر (۱۱ و ۱۲) کاهش جزئی در بازده استخراج مشاهده می‌گردد. این رفتار را می‌توان بر اساس عوامل زیر توجیه نمود: در مقادیر پایین pH، غلظت بالای یون‌های H^+ در محلول باعث پروتونه شدن گروه‌های عاملی لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم شده و این یون‌ها با یون‌های Ni^{2+} برای اتصال به سایت‌های فعال لیگاند رقابت می‌کنند که این امر مانع از تشکیل کمپلکس آگریز Ni(II)-DMG شده و در نتیجه بازده استخراج در pHهای پایین (۲ تا ۵) بسیار کم است. با افزایش pH به سمت شرایط قلیایی، یون‌های H^+ به طور مؤثر خنثی شده و لیگاند DMG به شکل دی‌آنیونی (DMG^{2-}) در می‌آید که تمایل بیشتری برای اتصال به Ni^{2+} داشته و کمپلکس پایدار و آگریزی با استوکیومتری ۱:۲ (فلز به لیگاند) تشکیل می‌دهد. کاهش جزئی بازده استخراج در pHهای بالاتر از ۱۰ را می‌توان به تشکیل هیدروکسید نامحلول نیکل ($Ni(OH)_2$) نسبت داد که از تشکیل کمپلکس Ni(II)-DMG جلوگیری می‌کند. بنابراین، با توجه به نتایج به دست آمده، pH=۱۰ به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید و برای تثبیت pH در این مقدار در مراحل بعدی، از محلول بافر آمونیاک/آمونیم کلرید استفاده شد.

^۱ One-factor-at-a-time



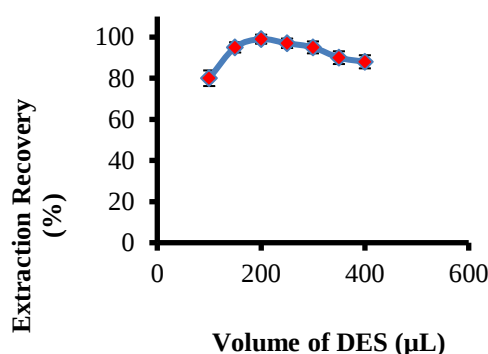
شکل ۱. اثر pH بر بازده استخراج یون نیکل. شرایط استخراج. غلظت نیکل: ۵۰ میکروگرم بر لیتر، حجم DES: ۲۰۰ میکرولیتر، غلظت لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم: 1×10^{-4} مول بر لیتر، زمان اولتراسونیک: ۵۰ ثانیه، سرعت سانتریفیوژ: ۵۰۰۰ دور بر دقیقه، زمان سانتریفیوژ: ۱۰ دقیقه.

۳-۲- اثر نوع و حجم حلال اتکتیک عمیق

به‌منظور انتخاب مناسب‌ترین حلال اتکتیک عمیق برای استخراج یون نیکل، در مرحله مقدماتی پژوهش سه سامانه حلال اتکتیک عمیق شامل کولین کلرید: ۳،۴-دی‌متیل‌فنول، DL-منتول: اسید دکانوئیک و DL-منتول: اسید دودکانوئیک تهیه و تحت شرایط یکسان مورد ارزیابی قرار گرفتند. مشاهدات ظاهری پس از انجام فرآیند استخراج و سانتریفوژ نشان داد که تنها سامانه کولین کلرید: ۳،۴-دی‌متیل‌فنول از پراکنش مناسب در محلول نمونه، جدایش فازی کامل و تشکیل یک فاز استخراجی متراکم و پایدار در انتهای لوله سانتریفوژ برخوردار است. در مقابل، دو سامانه مبتنی بر DL-منتول پراکنش مناسبی در محیط آبی ایجاد نکردند و پس از سانتریفوژ نیز جدایش فازی کامل و تشکیل یک فاز استخراجی متراکم مشاهده نشد. نتایج کمی نیز این مشاهدات را تأیید کرد؛ به‌طوری‌که بازیابی استخراج برای سامانه کولین کلرید: ۳،۴-دی‌متیل‌فنول برابر با ۹۷/۵ درصد بود، در حالی که این مقدار برای سامانه‌های DL-منتول: اسید دکانوئیک و DL-منتول: اسید دودکانوئیک به ترتیب ۷۵/۳ و ۶۵/۸ درصد به دست آمد. بر این اساس، سامانه کولین کلرید: ۳،۴-دی‌متیل‌فنول به دلیل ایجاد پراکنش مؤثر، جدایش فازی مناسب و دستیابی به بالاترین بازیابی استخراج، به‌عنوان حلال اتکتیک عمیق منتخب برای ادامه مراحل بهینه‌سازی و استخراج یون نیکل انتخاب شد.

برای بررسی تأثیر حجم حلال استخراج‌کننده بر کارایی روش، مجموعه‌ای از محلول‌های حاوی غلظت ثابتی از یون نیکل، مقدار ثابتی از لیگاند و pH بهینه تهیه گردید. مقادیر متفاوتی از حلال اتکتیک عمیق (۱۰۰ تا ۴۰۰ میکرولیتر) به هر یک از نمونه‌ها افزوده شد و سپس کلیه مراحل میکرواستخراج تحت شرایط یکسان انجام گردید. نتایج حاصل از بررسی اثر حجم حلال اتکتیک عمیق بر بازده استخراج نیکل در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش حجم DES از ۱۰۰ به ۲۰۰ میکرولیتر، درصد بازیابی استخراج به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و در حجم ۲۰۰ میکرولیتر به حداکثر مقدار خود می‌رسد. این افزایش را می‌توان به افزایش مقدار حلال استخراج‌کننده و در نتیجه فراهم شدن ظرفیت بیشتر برای استخراج کمپلکس

آب‌گریز Ni(II)-DMG و نیز افزایش سطح تماس مؤثر بین فاز آبی و فاز استخراجی نسبت داد. با این حال، با افزایش بیشتر حجم DES از ۲۰۰ به ۴۰۰ میکرولیتر، بازده استخراج به تدریج کاهش می‌یابد. این رفتار را می‌توان ناشی از افزایش حجم فاز استخراج و در نتیجه کاهش ضریب پیش‌تغلیظ دانست، به‌طوری‌که مقدار مشخصی از آنالیت در حجم بیشتری از حلال استخراج‌کننده توزیع شده و غلظت آن در فاز استخراج کاهش می‌یابد. علاوه بر این، ورود حجم بیشتری از حلال اتکتیک عمیق با ماهیت نسبتاً ویسکوز به سیستم مهپاش پنوماتیک دستگاه جذب اتمی شعله‌ای می‌تواند کارایی مهپاشی و انتقال نمونه به شعله را تا حدودی کاهش داده و بر شدت سیگنال اندازه‌گیری تأثیر بگذارد [۲۱ و ۲۲]. بنابراین، با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، حجم ۲۰۰ میکرولیتر به‌عنوان حجم بهینه حلال اتکتیک عمیق برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد.

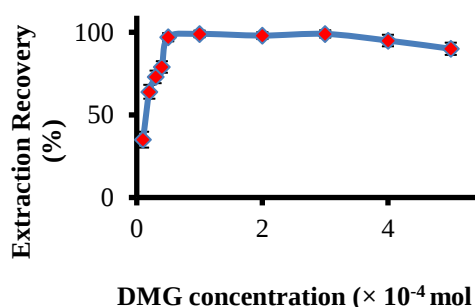


شکل ۲. اثر حجم حلال اتکتیک عمیق (DES) بر بازده استخراج یون نیکل. غلظت نیکل: ۵۰ میکروگرم بر لیتر، pH=۱۰، غلظت لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم: 1×10^{-4} مول بر لیتر، زمان اولتراسونیک: ۵۰ ثانیه، سرعت سانتریفیوژ: ۵۰۰۰ دور بر دقیقه، زمان سانتریفیوژ: ۱۰ دقیقه.

۳-۳- اثر غلظت لیگاند

به منظور تعیین غلظت بهینه لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم، محلول‌های حاوی غلظت ثابتی از یون نیکل با مقادیر متفاوتی از لیگاند تهیه گردید. pH نمونه‌ها بر روی مقدار بهینه تنظیم شده و حجم ثابتی از حلال اتکتیک عمیق به عنوان حلال استخراج‌کننده به همه آن‌ها افزوده شد. سپس مراحل میکرواستخراج تحت شرایط یکسان انجام شده و جذب نهایی نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید. نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم بر بازده استخراج نیکل در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت لیگاند از 1×10^{-5} به 1×10^{-4} مول بر لیتر، درصد بازیابی استخراج به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این پدیده به این دلیل رخ می‌دهد که افزایش تعداد مولکول‌های لیگاند در محلول، احتمال تشکیل کمپلکس پایدار و آب‌گریز Ni(II)-DMG را افزایش می‌دهد. در غلظت 1×10^{-4} مول بر لیتر، بازده استخراج به حداکثر مقدار خود می‌رسد و تا غلظت 3×10^{-3} ثابت می‌ماند که نشان‌دهنده کمپلکس شدن کامل یون‌های نیکل موجود در محلول است. با این حال، افزایش بیشتر غلظت لیگاند، باعث کاهش تدریجی بازده استخراج می‌گردد. این کاهش را می‌توان به انتقال لیگاند اضافی به حجم کم حلال DES در فاز استخراجی نسبت داد که با اشباع شدن ظرفیت انحلال آن، باعث ایجاد تداخل در فرآیند استخراج

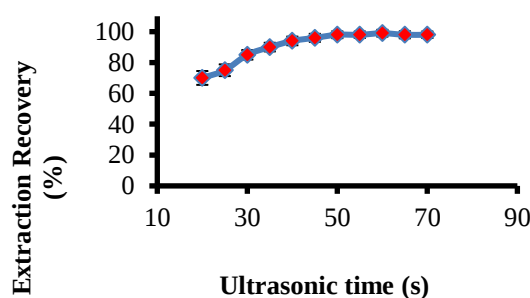
می‌گردد. بنابراین، با توجه به نتایج به دست آمده، غلظت 1×10^{-4} مول بر لیتر به عنوان غلظت بهینه لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب گردید.



شکل ۳. اثر غلظت لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم بر بازده استخراج یون نیکل. غلظت نیکل: ۵۰ میکروگرم بر لیتر، pH=۱۰، حجم DES: ۲۰۰ میکرولیتر، زمان اولتراسونیک: ۵۰ ثانیه، سرعت سانتریفیوژ: ۵۰۰۰ دور بر دقیقه، زمان سانتریفیوژ: ۱۰ دقیقه.

۳-۴- اثر زمان امواج اولتراسونیک

برای بررسی نقش زمان تابش امواج اولتراسونیک در پراکنده‌سازی حلال استخراج‌کننده و تشکیل امولسیون، مجموعه‌ای از نمونه‌ها با شرایط بهینه (pH بهینه، حجم بهینه DES و غلظت بهینه لیگاند) تهیه گردید. این نمونه‌ها به مدت زمان‌های متفاوتی در حمام اولتراسونیک قرار داده شدند. سپس سایر مراحل استخراج (سانتریفیوژ، جداسازی فازها و رقیق‌سازی) برای همه نمونه‌ها به طور یکسان انجام شد. نتایج حاصل از بررسی اثر زمان تابش امواج اولتراسونیک بر بازده استخراج نیکل در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان اولتراسونیک از ۲۰ به ۵۰ ثانیه، درصد بازیابی استخراج به طور معنی‌داری افزایش می‌یابد و در ۵۰ ثانیه به حداکثر مقدار خود می‌رسد. این پدیده را می‌توان به مکانیسم کاویتاسیون ناشی از امواج اولتراسونیک نسبت داد. امواج اولتراسونیک با ایجاد حباب‌های ریز در فاز مایع و انفجار ناگهانی آن‌ها، انرژی موضعی بالایی ایجاد می‌کنند که باعث شکسته شدن قطرات حلال استخراج‌کننده (DES) به قطرات بسیار ریز (در مقیاس نانو و میکرو) می‌گردد. این امر سطح تماس بین دو فاز آبی و آلی را به طور چشمگیری افزایش داده و در نتیجه نفوذ کمپلکس آبگریز Ni(II)-DMG به درون فاز DES تسریع می‌شود. افزایش بیشتر زمان اولتراسونیک تغییر معنی‌داری در بازده استخراج نمی‌گردد. بنابراین، با توجه به نتایج به دست آمده، زمان ۵۰ ثانیه به عنوان زمان بهینه تابش امواج اولتراسونیک برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب گردید.



شکل ۴. اثر زمان تابش امواج اولتراسونیک بر بازده استخراج یون نیکل. غلظت نیکل: ۵۰ میکروگرم بر لیتر، pH=۱۰، حجم DES: ۲۰۰ میکرولیتر، غلظت لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم: 1×10^{-4} مول بر لیتر، سرعت سانتریفیوژ: ۵۰۰۰ دور بر دقیقه، زمان سانتریفیوژ: ۱۰ دقیقه.

۳-۵- اثر سرعت و زمان سانتریفیوژ

به منظور اطمینان از جداسازی کامل دو فاز آبی و آلی، تأثیر سرعت و زمان سانتریفیوژ بر بازده استخراج بررسی گردید. نمونه‌ها با شرایط بهینه ($\text{pH}=10$ ، حجم: 200 mL DES، غلظت لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم: $10^{-4} \times 1$ مول بر لیتر) تهیه شده و پس از مرحله اولتراسونیک (50°C ، با سرعت‌های متفاوت در محدوده 1000 تا 6000 دور بر دقیقه و زمان‌های متفاوت در محدوده 1 تا 20 دقیقه سانتریفیوژ شدند. برای بررسی سرعت بهینه، زمان سانتریفیوژ ثابت نگه داشته شد و برای بررسی زمان بهینه، سرعت سانتریفیوژ بر روی مقدار بهینه ثابت گردید. در هر دو حالت، پس از سانتریفیوژ، فاز آلی جدا شده و جذب آن توسط دستگاه FAAS اندازه‌گیری گردید.

نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت و زمان سانتریفیوژ بر بازده استخراج نیکل نشان می‌دهد که با افزایش سرعت سانتریفیوژ از 1000 به 5000 دور بر دقیقه، درصد بازیابی استخراج به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و پس از آن ثابت باقی‌ماند. این پدیده به این دلیل رخ می‌دهد که نیروی گریز از مرکز بالاتر، جداسازی فاز آلی سنگین‌تر (DES) را از فاز آبی با کارایی بیشتری انجام می‌دهد و قطرات ریز حلال استخراج‌کننده را به طور کامل در کف لوله جمع می‌کند. در سرعت 5000 دور بر دقیقه، جداسازی فازها به طور کامل صورت گرفته و بازده استخراج به حداکثر مقدار خود می‌رسد. در مورد زمان سانتریفیوژ، نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان از 1 به 10 دقیقه، بازده استخراج افزایش یافته و در زمان 10 دقیقه به حداکثر مقدار خود می‌رسد. در زمان‌های کوتاه‌تر (1 تا 10 دقیقه)، جداسازی فازها به طور کامل انجام نشده و بخشی از فاز استخراج‌کننده هنوز به صورت قطرات ریز در فاز آبی پراکنده است که باعث کاهش بازیابی می‌گردد. افزایش زمان سانتریفیوژ تا 10 دقیقه، امکان ته‌نشینی کامل قطرات DES را فراهم می‌کند. لازم به ذکر است که افزایش بیشتر زمان سانتریفیوژ (بیش از 10 دقیقه) تأثیر محسوسی بر بهبود بازده استخراج نداشته و تنها باعث افزایش زمان کل آنالیز می‌شود. بنابراین، با توجه به نتایج به دست آمده، سرعت 5000 دور بر دقیقه و زمان 10 دقیقه به عنوان شرایط بهینه سانتریفیوژ برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب گردید.

۳-۶- اثر قدرت یونی

برای بررسی تأثیر قدرت یونی بر کارایی استخراج، نمونه‌هایی با شرایط بهینه و حاوی مقادیر متفاوتی از نمک کلرید سدیم (صفر تا $1/5$ مول بر لیتر) تهیه گردید. سپس مراحل میکرواستخراج تحت شرایط یکسان برای همه نمونه‌ها انجام شده و جذب نهایی اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی بر بازده استخراج نیکل نشان می‌دهد که افزایش غلظت نمک کلرید سدیم از صفر تا $1/5$ مولار، تأثیر معنی‌داری بر بازده استخراج ندارد و درصد بازیابی در این محدوده تقریباً ثابت باقی می‌ماند. این ویژگی یک مزیت مهم برای روش پیشنهادی محسوب می‌شود، زیرا نشان می‌دهد که این روش می‌تواند بدون مشکل برای نمونه‌های با شوری بالا (مانند آب دریا، آب شور و فاضلاب‌های صنعتی) به کار رود. بنابراین، با توجه به نتایج به دست آمده و به منظور ساده‌سازی فرآیند استخراج، از افزودن نمک به نمونه‌ها در مراحل بعدی خودداری گردید.

۳-۷- اثر حجم نمونه

به منظور دستیابی به فاکتور تغلیظ بالا، تأثیر حجم نمونه بر بازده استخراج بررسی گردید. نمونه‌هایی با حجم‌های متفاوت در محدوده ۱۰ تا ۸۰ میلی‌لیتر از محلول یون نیکل (با مقدار ثابت ۱ میکروگرم) تهیه شده و تحت شرایط بهینه کلیه مراحل میکرواستخراج برای همه نمونه‌ها به طور یکسان انجام شد. سپس جذب نهایی نمونه‌ها توسط دستگاه FAAS اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از بررسی اثر حجم نمونه بر بازده استخراج نیکل نشان می‌دهد که با افزایش حجم نمونه از ۱۰ تا ۵۰ میلی‌لیتر، درصد بازیابی استخراج در محدوده قابل قبول (بیش از ۹۵ درصد) باقی می‌ماند. با این حال، افزایش بیشتر حجم نمونه باعث کاهش تدریجی بازده استخراج می‌گردد. این کاهش را می‌توان به عوامل مختلفی نسبت داد: نخست، در حجم‌های بالای نمونه، مقدار جاذب (حلال استخراج‌کننده) که ثابت نگه داشته شده است، برای استخراج کامل یون‌های نیکل از حجم بالای محلول کافی نیست. دوم، افزایش حجم نمونه باعث کاهش غلظت نسبی کمپلکس Ni(II)-DMG در فاز آبی شده و در نتیجه نیروی محرکه برای انتقال به فاز DES کاهش می‌یابد. بنابراین، با توجه به نتایج به دست آمده، حجم ۵۰ میلی‌لیتر به عنوان حجم بهینه نمونه انتخاب گردید، زیرا در این حجم، بازده استخراج کمی بوده و در عین حال فاکتور تغلیظ مناسبی (نسبت حجم نمونه به حجم فاز استخراجی نهایی) ارائه می‌دهد.

۳-۸- اثر یون‌های مزاحم

برای ارزیابی گزینش‌پذیری روش، تأثیر یون‌های مزاحم مختلف (کاتیون‌ها و آنیون‌های معمول در نمونه‌های آبی و غذایی) بر استخراج یون نیکل بررسی گردید. محلول‌هایی حاوی غلظت ثابتی از یون نیکل (۵۰ میکروگرم بر لیتر) به همراه مقادیر مشخصی از هر یون مزاحم (با نسبت وزنی معین) تهیه شد. سپس مراحل میکرواستخراج بر روی این محلول‌ها انجام شده و جذب نهایی با جذب محلول شاهد (بدون یون مزاحم) مقایسه گردید. یونی که باعث تغییر بیش از ۵ درصد در سیگنال جذب می‌شد به عنوان یون مزاحم در نظر گرفته شد.

نتایج حاصل از بررسی اثر یون‌های مزاحم بر بازده استخراج نیکل در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اکثر یون‌های مورد بررسی تا نسبت وزنی ۱:۱۰۰۰ (مزاحم به نیکل) تأثیر معنی‌داری بر بازده استخراج ندارند و بازیابی در محدوده ۹۵ تا ۱۰۲ درصد قرار دارد. این موضوع نشان‌دهنده گزینش‌پذیری بالای لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم برای یون نیکل است. با این حال، یون‌های Co^{2+} ، Cu^{2+} و Fe^{2+} در نسبت وزنی ۱:۱۰۰ باعث کاهش بازده استخراج به کمتر از ۹۰ درصد شدند. این کاهش به دلیل رقابت این یون‌ها با نیکل برای کمپلکس‌شدن با لیگاند DMG و همچنین تشکیل کمپلکس‌های رنگی مشابه است. برای رفع این مزاحمت، از عامل‌های پوشاننده مناسب استفاده گردید: برای یون Co^{2+} از یون تیوسیانات (SCN^-) و برای یون‌های Cu^{2+} و Fe^{2+} از یون تارتارات استفاده شد. پس از افزودن این عامل‌های پوشاننده، بازده استخراج نیکل به بالای ۹۶

درصد بازگشت. بنابراین، روش پیشنهادی از گزینش پذیری مناسبی برخوردار بوده و می تواند برای اندازه گیری نیکل در نمونه های حقیقی با ماتریکس پیچیده بدون مواجهه با مزاحمت جدی به کار رود.

جدول ۱. اثر یون های مزاحم بر بازده استخراج یون نیکل

عامل پوشاننده	بازده استخراج (%)	نسبت وزنی (نیکل / مزاحم)	یون مزاحم
بدون عامل	۹۸-۱۰۱	۱۰۰۰:۱	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$
بدون عامل	۹۶-۹۹	۱۰۰۰:۱	$\text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ag}^+$
تیوسیانات	۷۱ (بدون پوشاننده) / ۹۷ (با پوشاننده)	۱۰۰:۱	Co^{2+}
پتاسیم	۶۸ (بدون پوشاننده) / ۹۶ (با پوشاننده)	۱۰۰:۱	Cu^{2+}
تارتارات سدیم	۶۵ (بدون پوشاننده) / ۹۵ (با پوشاننده)	۱۰۰:۱	Fe^{2+}

۳-۹-۱-ارقام شایستگی

به منظور ارزیابی کمی عملکرد روش میکرواستخراج پیشنهادی (UA-DES-DLLME) در اندازه گیری یون نیکل، پارامترهای شایستگی شامل محدوده خطی (LR)^۱، حد تشخیص (LOD)^۲، انحراف استاندارد نسبی (RSD)^۳ و فاکتور تغلیظ (PF)^۴ تحت شرایط بهینه تعیین گردیدند.

۳-۹-۱-محدوده خطی

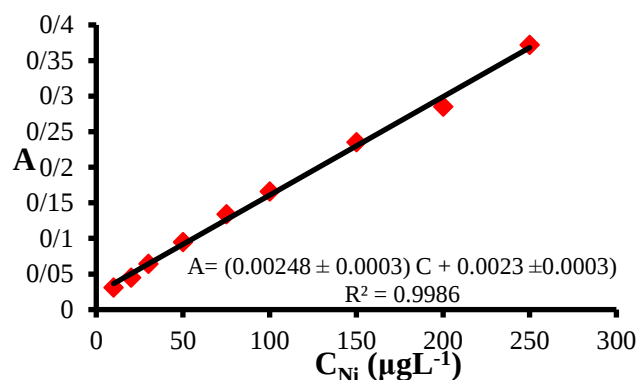
جهت تعیین محدوده خطی روش، مجموعه ای از محلول های استاندارد یون نیکل با غلظت های مختلف در محدوده ۱ تا ۲۵۰ میکروگرم بر لیتر تهیه گردید. هر یک از این محلول ها تحت شرایط بهینه استخراج (pH=۱۰، حجم DES: ۲۰۰ میکرولیتر، غلظت لیگاند دی متیل گلی اکسیم: 1×10^{-4} مول بر لیتر، زمان اولتراسونیک: ۵۰ ثانیه، سرعت سانتریفیوژ: ۵۰۰۰ دور بر دقیقه، زمان سانتریفیوژ: ۱۰ دقیقه) قرار گرفته و جذب نوری آنها توسط دستگاه FAAS اندازه گیری شد. سپس منحنی کالیبراسیون با رسم جذب بر حسب غلظت ترسیم گردید. نتایج نشان داد که منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۵ تا ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر خطی بوده ($A = (0.00248 \pm 0.0003)C + (0.0023 \pm 0.0003)$) و ضریب همبستگی $R^2 = 0.9986$ به دست آمد که نشان دهنده همبستگی عالی بین غلظت و پاسخ دستگاه می باشد (شکل ۵).

¹ Linear Range

² Limit of Detection

³ Relative Standard Deviation

⁴ Preconcentration Factor



شکل ۵. منحنی کالیبراسیون حاصل از اندازه گیری غلظت یون نیکل پس از استخراج در شرایط بهینه.

۳-۹-۲- حد تشخیص

حد تشخیص (LOD) روش بر اساس انحراف استاندارد ۱۰ بار اندازه‌گیری مکرر محلول بلانک (آب دیونیزه تحت شرایط استخراج) محاسبه گردید. از رابطه $LOD = 3S_b/m$ استفاده شد، که در آن S_b انحراف استاندارد اندازه‌گیری‌های بلانک و m شیب منحنی کالیبراسیون می‌باشد. بر اساس این محاسبات، حد تشخیص روش برای یون نیکل برابر $1/4$ میکروگرم بر لیتر به دست آمد که نشان‌دهنده کارایی مناسب روش برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم نیکل است.

۳-۹-۳- انحراف استاندارد نسبی (دقت روش)

به منظور بررسی تکرارپذیری یا دقت روش، غلظت 50 میکروگرم بر لیتر از یون نیکل در 10 نوبت جداگانه تحت شرایط بهینه استخراج قرار گرفت و جذب نوری آنها اندازه‌گیری شد. انحراف استاندارد نسبی (RSD) از تقسیم انحراف استاندارد بر میانگین جذب و ضرب در 100 محاسبه گردید. مقدار RSD به دست آمده برابر $2/4$ درصد بود که نشان‌دهنده دقت و تکرارپذیری مناسب روش می‌باشد.

۳-۹-۴- فاکتور تغلیظ

فاکتور تغلیظ (PF) روش به عنوان نسبت حجم نمونه اولیه به حجم نهایی فاز استخراجی (پس از رقیق‌سازی) تعریف می‌گردد. در این تحقیق، حجم نمونه اولیه برابر 50 میلی‌لیتر و حجم نهایی فاز استخراجی پس از رقیق‌سازی با اتانول برابر 1 میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. بنابراین، فاکتور تغلیظ روش برابر 50 محاسبه گردید. این مقدار نشان‌دهنده قابلیت بالای روش در تغلیظ یون نیکل از نمونه‌های رقیق می‌باشد.

۳-۱۰- ارزیابی میزان سازگاری روش با اصول شیمی تجزیه سبز

به منظور ارزیابی میزان سازگاری روش پیشنهادی با اصول شیمی تجزیه سبز، از شاخص AGREE (Analytical GREENness Metric) استفاده شد. این شاخص با در نظر گرفتن دوازده اصل شیمی تجزیه سبز، تصویری جامع از عملکرد زیست‌محیطی روش ارائه می‌دهد. نتایج ارزیابی (شکل ۶) امتیاز کلی $0/65$ را نشان داد که بیانگر سازگاری مناسب روش

پیشنهادی با اصول شیمی تجزیه سبز است. امتیاز به دست آمده عمدتاً ناشی از استفاده از مقدار بسیار کم حلال استخراج کننده، به کارگیری حلال اتکتیک عمیق (DES) به عنوان جایگزینی سبز برای حلال های آلی متداول، حذف کامل حلال پخش کننده، مصرف پایین انرژی در فرآیند استخراج به کمک امواج اولتراسونیک و تولید مقدار اندکی پسماند شیمیایی است. از سوی دیگر، کاهش امتیاز برخی از معیارها عمدتاً به نیاز به آماده سازی نمونه های غذایی از طریق هضم اسیدی، انجام اندازه گیری در محیط آزمایشگاه با استفاده از دستگاه FAAS و استفاده از برخی معرف های شیمیایی متداول در مرحله آماده سازی نمونه مربوط می شود. با این وجود، نتایج AGREE نشان می دهد که روش توسعه یافته، ضمن حفظ عملکرد تحلیلی مطلوب، از دیدگاه شیمی تجزیه سبز نیز از وضعیت مناسبی برخوردار است.



شکل ۶ ارزیابی میزان سازگاری روش پیشنهادی با اصول شیمی تجزیه سبز با استفاده از شاخص AGREE.

۳-۱۱- کاربرد روش در نمونه های حقیقی

به منظور ارزیابی صحت و کارایی روش پیشنهادی (UA-DES-DLLME) در ماتریکس های پیچیده، روش برای اندازه گیری یون نیکل در چهار نمونه آبی (آب آشامیدنی، آب رودخانه، آب معدنی و آب دریا) و سه نمونه غذایی (اسفناج، کلم بروکلی و فندق) به کار گرفته شد. از آنجایی که غلظت نیکل در برخی نمونه ها کمتر از حد تشخیص روش بود، از روش افزایش استاندارد برای تعیین غلظت و محاسبه بازیابی استفاده گردید. نتایج حاصل در جداول ۲ و ۳ ارائه شده است. همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، غلظت نیکل در نمونه آب آشامیدنی، آب معدنی و آب دریا کمتر از حد تشخیص روش بود، در حالی که نمونه آب رودخانه دارای غلظت زمینه ای معادل ۵/۴ میکروگرم بر لیتر نیکل بود. پس از افزودن مقادیر مشخصی از استاندارد نیکل (۲۰ و ۴۰ میکروگرم بر لیتر) به نمونه ها، درصد بازیابی در محدوده ۹۴/۵ تا ۱۰۴/۰ درصد محاسبه گردید. کمترین بازیابی مربوط به نمونه آب دریای خزر (۹۴/۵ درصد) بود که به دلیل شوری بالا و ماتریکس پیچیده این نمونه می باشد. لازم به ذکر است که راندمان مذکور با افزودن عامل پوشاننده تارتارات سدیم به نمونه آب دریا بدست آمده است. انحراف استاندارد نسبی (RSD%) برای اندازه گیری های تکراری در نمونه های آبی کمتر از ۵/۵ درصد بود که نشان دهنده دقت قابل قبول روش می باشد. نتایج حاصل از آنالیز نمونه های غذایی در جدول ۳ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، هر سه نمونه غذایی حاوی مقادیر زمینه ای نیکل بودند: اسفناج ۰/۳۸، کلم بروکلی ۰/۳۲ و فندق ۰/۲۵ میکروگرم بر گرم. پس از افزودن مقادیر ۰/۲۵ و ۰/۵۰

میکروگرم بر گرم نیکل به نمونه‌ها، درصد بازیابی در محدوده ۹۴/۰ تا ۱۰۶/۰ درصد به دست آمد که نشان‌دهنده صحت بالای روش در ماتریکس‌های پیچیده غذایی است. انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری‌های تکراری در نمونه‌های غذایی کمتر از ۵/۲ درصد بود که حاکی از تکرارپذیری مناسب روش می‌باشد. مقادیر انحراف استاندارد نسبی نسبتاً بالا برای نمونه‌های بدون افزودن استاندارد به دلیل نزدیک بودن غلظت زمینه‌ای نمونه به حد تشخیص روش قابل توجیه است. به طور کلی، نتایج حاصل از این بخش نشان می‌دهد که روش پیشنهادی از صحت (بازیابی بین ۹۴ تا ۱۰۶ درصد) و دقت (RSD کمتر از ۵ درصد) خوبی برخوردار است و می‌تواند برای اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های آبی و غذایی با ماتریکس‌های مختلف به کار رود.

جدول ۲. اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های آبی

نمونه	نیکل افزوده شده (میکروگرم بر لیتر)	نیکل اندازه‌گیری شده* (میکروگرم بر لیتر)	بازیابی (%)	انحراف استاندارد نسبی (%)
آب آشامیدنی بهشهر	۰	کم‌تر از حدتشخیص	—	—
	۲۰/۰	$19/3 \pm 0/8$	۹۶/۵	۴/۱
	۴۰/۰	$40/1 \pm 1/2$	۱۰۰/۲	۳/۰
آب رودخانه عباس‌آباد	۰	$5/4 \pm 0/3$	—	۵/۵
	۲۰/۰	$26/2 \pm 0/7$	۱۰۴/۰	۲/۷
	۴۰/۰	$46/9 \pm 1/3$	۱۰۳/۸	۲/۸
آب معدنی دماوند	۰	کم‌تر از حدتشخیص	—	—
	۲۰/۰	$19/5 \pm 0/6$	۹۷/۵	۳/۱
	۴۰/۰	$38/6 \pm 1/4$	۹۶/۵	۳/۶
آب دریای خزر	۰	کم‌تر از حدتشخیص	—	—
	۲۰/۰	$18/9 \pm 0/7$	۹۴/۵**	۳/۷
نمونه	۴۰/۰	$38/2 \pm 1/5$	۹۵/۵**	۳/۹

* نتایج میانگین بدست آمده از ۳ اندازه‌گیری تکراری است.

** با افزودن عامل پوشاننده

جدول ۳. اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های غذایی

نمونه	نیکل افزوده شده (میکروگرم بر گرم)	نیکل اندازه‌گیری شده* (میکروگرم بر گرم)	بازیابی (%)	انحراف استاندارد نسبی (%)
اسفناج	۰	$0/38 \pm 0/02$	—	۵/۲
	۰/۲۵	$0/62 \pm 0/02$	۹۶/۰	۳/۲
	۰/۵۰	$0/87 \pm 0/03$	۹۸/۰	۳/۴
کلم بروکلی	۰	$0/32 \pm 0/01$	—	۳/۱
	۰/۲۵	$0/58 \pm 0/02$	۱۰۴/۰	۳/۴
	۰/۵۰	$0/85 \pm 0/02$	۱۰۶/۰	۲/۴
فندق	۰	$0/25 \pm 0/01$	—	۴/۰
	۰/۲۵	$0/49 \pm 0/02$	۹۶/۰	۴/۱
	۰/۵۰	$0/72 \pm 0/03$	۹۴/۰	۴/۲

* نتایج میانگین بدست آمده از ۳ اندازه‌گیری تکراری است.

۳-۱۲- ارزیابی صحت روش با استفاده از مواد مرجع گواهی شده (CRM)

به منظور ارزیابی صحت و قابلیت اطمینان روش پیشنهادی، علاوه بر آزمون افزایش استاندارد در نمونه‌های حقیقی، از دو ماده مرجع گواهی شده (CRM) شامل آب غنی شده TMDA-51.3 و برگ اسفناج SRM 1570a استفاده شد. هر دو نمونه مرجع مطابق با روش پیشنهادی تحت عملیات آماده‌سازی نمونه، میکرواستخراج و اندازه‌گیری توسط FAAS قرار گرفتند. نتایج به‌دست‌آمده با مقادیر گواهی شده مقایسه گردید و نتایج بدست آمده در جدول ۴ قابل مشاهده است. تطابق مناسب نتایج اندازه‌گیری با مقادیر گواهی شده و درصد بازیابی‌های مناسب، بیانگر صحت و قابلیت اطمینان مناسب روش پیشنهادی در اندازه‌گیری یون نیکل در ماتریکس‌های مختلف است.

جدول ۴. نتایج ارزیابی صحت روش پیشنهادی با استفاده از مواد مرجع گواهی شده (CRM)

نمونه	مقدار نیکل گواهی شده	مقدار نیکل اندازه‌گیری شده*	RSD (%)	بازیابی (%)
TMDA-51.3 fortified water	۶۸/۳ (میکروگرم بر لیتر)	$66/5 \pm 2/1$ (میکروگرم بر لیتر)	۳/۱	۹۷/۴
NIST SRM 1570a Spinach Leaves	۲/۱۴ (میکروگرم بر گرم)	$2/0.8 \pm 0/0.6$ (میکروگرم بر گرم)	۲/۹	۹۷/۲

* نتایج میانگین بدست آمده از ۳ اندازه‌گیری تکراری است.

۳-۱۳- مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های گزارش شده

به منظور ارزیابی عملکرد روش پیشنهادی UA-DES-DLLME در مقایسه با سایر روش‌های استخراج و پیش‌تغلیظ نیکل، ارقام شایستگی روش شامل حد تشخیص (LOD)، انحراف استاندارد نسبی (RSD%)، فاکتور تغلیظ (PF) با چندین روش گزارش شده در جدول ۵ مقایسه گردیده است. همانطور که مشاهده می‌شود روش پیشنهادی از قابلیت‌های مناسبی در مقایسه با سایر روش‌های بررسی شده برخوردار است. همچنین با توجه به استفاده از یک حلال اتکتیک عمیق به عنوان حلال استخراج کننده و همچنین امواج التراسونیک، مهم‌ترین مزایای روش پیشنهادی نسبت به سایر روش‌ها عبارتند از: حذف کامل حلال پخش‌کننده سمی (مانند متانول، استونیتریل و استون) و جایگزینی آن با امواج اولتراسونیک، و استفاده از حلال اتکتیک عمیق (DES) که دارای سمیت کم، زیست‌تخریب‌پذیری بالا و هزینه پایین می‌باشد و می‌توان گفت که روش حاضر گامی مؤثر در جهت تحقق اصول شیمی سبز محسوب می‌شود.

جدول ۵. مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های استخراج و اندازه‌گیری نیکل

روش استخراج	نوع فاز استخراج کننده	نوع دستگاه آنالیزی	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	انحراف استاندارد نسبی (%)	حجم نمونه (میلی لیتر)	فاکتور تغلیظ	مرجع
D- μ SPE	Nanodiamonds @Bi ₂ WO ₆	اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش	۱/۶	۴/۵	۱۰	۱۰	[۲۳]
RTIL-CPE	Triton X-100	اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش	۰/۵	۳/۹	۵۰	۷۲	[۲۴]
SPE	Silica - PEG	جذب اتمی شعله‌ای	۰/۷	۳/۱	۵۰۰	۸۳/۳	[۲۵]
CPE	Triton X-114	جذب اتمی شعله‌ای	۱/۳	۲/۴	۵۰	۱۰	[۲۶]
UA-IL-DLPME	[HMIM][FAP]	جذب اتمی شعله‌ای	۰/۶	۳/۶	۲۵	۱۰۰	[۲۷]
MSPE	Fe ₃ O ₄ @coPANI-PTH	جذب اتمی شعله‌ای	۲/۸	< ۶	۵۰	۱۰۰	[۲۸]
MSPE	Fe ₃ O ₄ @ Diaion HP-2MG resin	جذب اتمی شعله‌ای	۱۵/۰	۳-۵	۴۰	۱۰۰	[۲۹]
DLLME-UAE-DES	Choline chloride: 3,4-dimethylphenol	جذب اتمی شعله‌ای	۱/۴	۲/۴	۵۰	۵۰	کار حاضر

D- μ SPE: Dispersive micro-solid phase extraction; RTIL-CPE: Room temperature ionic liquids-cloud point extraction; DLLME-UAE-DES: Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent; SPE: Solid phase extraction; Silica-PEG: Silica gel-polyethylene glycol; UA-IL-DLPME: Ultrasound assisted ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction; MSPE: Magnetic solid-phase extraction; [HMIM][FAP]: (1-hexyl-3-methylimidazolium tris-(pentafluoroethyl) trifluorophosphate; Fe₃O₄@coPANI-PTH: Fe₃O₄ coated with polyaniline-polythiophene co-polymer.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک روش میکرواستخراج مایع-مایع پخش‌شده، سریع و کارآمد مبتنی بر حلال اتکتیک عمیق (DES) و امواج اولتراسونیک، بدون نیاز به حلال پخش‌کننده، برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری یون نیکل در نمونه‌های آبی و غذایی توسعه داده شد. حلال اتکتیک عمیق سنتز شده بر پایه کولین کلرید و ۴،۳-دی‌متیل‌فنول (با نسبت مولی ۱:۲) به عنوان یک حلال استخراج‌کننده کارآمد مورد استفاده قرار گرفت و امواج اولتراسونیک با ایجاد پراکندگی مؤثر فاز استخراج‌کننده، موجب حذف نیاز به حلال‌های پخش‌کننده متداول و کاهش زمان استخراج شدند. روش پیشنهادی از حساسیت، دقت، تکرارپذیری و گزینش‌پذیری مناسبی برخوردار بود و تداخل یون‌های Co^{2+} ، Cu^{2+} و Fe^{2+} نیز با استفاده از عامل‌های پوشاننده به‌طور مؤثر برطرف گردید. همچنین، کاربرد موفق این روش در نمونه‌های حقیقی آب و مواد غذایی و دستیابی به درصد بازیابی ۹۴ تا ۱۰۶ درصد، همراه با نتایج حاصل از آنالیز ماده مرجع گواهی‌شده، بیانگر صحت، قابلیت اطمینان و کاربردی مناسب روش در

ماتریس‌های مختلف است. ارزیابی سبز بودن روش با استفاده از شاخص AGREE نیز نشان داد که روش پیشنهادی از سازگاری مطلوبی با اصول شیمی تجزیه سبز برخوردار است. مصرف بسیار کم حلال استخراج‌کننده، حذف حلال پخش‌کننده، استفاده از حلال اتکتیک عمیق، تولید مقدار اندک پسماند و مصرف پایین انرژی از مهم‌ترین عوامل مؤثر در دستیابی به این ویژگی محسوب می‌شوند. اگرچه برخی روش‌های گزارش‌شده با بهره‌گیری از تجهیزات آنالیزی پیشرفته و آشکارسازهای با حساسیت بسیار بالا، حد تشخیص پایین‌تری ارائه می‌دهند، اما روش حاضر با تکیه بر استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای که به‌طور گسترده در آزمایشگاه‌های کنترل کیفیت، صنایع غذایی و مراکز پایش محیط‌زیست در دسترس است، در کنار سادگی اجرا، هزینه پایین، سرعت مناسب، مصرف بسیار کم حلال، حذف حلال پخش‌کننده و سازگاری مطلوب با اصول شیمی تجزیه سبز، گزینه‌ای مناسب برای آنالیزهای روتین یون نیکل در نمونه‌های آبی و غذایی محسوب می‌شود. در مجموع، روش ارائه‌شده می‌تواند به عنوان یک روش کارآمد، ساده، کم‌هزینه و سازگار با محیط‌زیست برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری یون نیکل در نمونه‌های آبی و غذایی مورد استفاده قرار گیرد. همچنین، توسعه حلال‌های اتکتیک عمیق جدید با انتخاب‌پذیری بیشتر، گسترش کاربرد این راهبرد برای سایر فلزات سنگین و آلاینده‌های معدنی و ترکیب آن با سامانه‌های آشکارسازی حساس‌تر، می‌تواند زمینه را برای توسعه بیشتر این روش در مطالعات آینده فراهم سازد.

۵- تقدیر و تشکر

نگارندگان مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه پیام نور مرکز بهشهر و آزمایشگاه مرکزی شیمی تجزیه این دانشگاه برای تأمین امکانات آزمایشگاهی از این پروژه تحقیقاتی اعلام می‌دارند.

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), Schrenk, D., Bignami, M., Bodin, L., Chipman, J. K., Del Mazo, J., ... & Nielsen, E. (2020). Update of the risk assessment of nickel in food and drinking water. *Efsa Journal*, 18(11), e06268.
- [2] Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Catalano, A. (2020). Nickel: Human health and environmental toxicology. *International journal of environmental research and public health*, 17(3), 679.
- [3] Fay, M. (2005). *Toxicological profile for nickel*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- [4] Jalbani, N., & Soylak, M. U. S. T. A. F. A. (2015). Ligandless ultrasonic-assisted and ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction of copper, nickel and lead in different food samples. *Food chemistry*, 167, 433-437.
- [5] World Health Organization. (2021). *Nickel in drinking water: background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality* (No. WHO/HEP/ECH/WSH/2021.6). World Health Organization.

- [6] Rostami, S. T., & Aibaghi, B. (2024). Application of nickle ferrite based dispersive solid phase microextraction for preconcentration and determination of hexaflumuron by ion mobility spectrometry in environmental and food samples. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 169-188.
- [7] Sorouraddin, S. M., Asadpour-Zeynali, K., & Fathollahi, I. (2019). Development of a green dispersive liquid-liquid microextraction method using a home-made tablet disperser for extraction and preconcentration of Co (II) and Ni (II) from high volume aqueous samples. *Applied Chemistry Today*, 14(50), 139-154.
- [8] Khazali, S., & Elhami, S. (2023). Preconcentration and Detection of Ultra Trace Molybdenum in Water, Biological, Food and Soft Drinking Samples by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Method. *Applied Chemistry Today*, 17(65), 23-32.
- [9] Ghassab, N., Rajabi, M., & Asghari, A. (2024). Efficient pre-concentration and determination of toxic metals utilizing the tandem air-agitated liquid-liquid microextraction method with a deep eutectic solvent as a brand-new and eco-friendly media in biological and water samples. *Applied Chemistry Today*, 19(73), 161-176.
- [10] Aguirre, M. Á., Arroyo-Manzanares, N., Carbonell-Rozas, L., Grau, J., Moreno, C., & Vidal, L. (2025). Recent green approaches in liquid-phase microextraction. *Advances in Sample Preparation*, 100201.
- [11] Abo Taleb, E. S., Antonious, M., El Sheikh, R., Youssef, A. O., & Gouda, A. (2021). An eco-friendly ultrasound-assisted emulsification dispersive liquid-liquid microextraction of nickel in environmental samples coupled with spectrophotometry. *Egyptian Journal of Chemistry*, 64(4), 1877-1888.
- [12] Yilmaz, E., & Soylak, M. (2016). Ultrasound assisted-deep eutectic solvent based on emulsification liquid phase microextraction combined with microsample injection flame atomic absorption spectrometry for valence speciation of chromium (III/VI) in environmental samples. *Talanta*, 160, 680-685.
- [13] Khaleghi, F., & Behroozi, M. (2025). Comparative Evaluation of the Extractive Desulfurization of Liquid Fuel Using Deep Eutectic Solvents Containing Triethanolamine with Dual Role Hydrogen Bond Donor-Hydrogen Bond Acceptor.
- [14] Mirzajani, R., & Karami, S. (2021). Dispersive micro solid phase extraction based on surface magnetic molecular imprinted polymer and deep eutectic solvent with optimization by central composite design for determination of dipyridamole in pharmaceutical and biological samples. *Applied Chemistry Today*, 16(58), 47-62.
- [15] Ramón, D. J., & Guillena, G. (Eds.). (2020). Deep eutectic solvents: synthesis, properties, and applications. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- [16] Sorouraddin, S. M., Farajzadeh, M. A., & Najafpour Qarajeh, H. (2019). Effervescence-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for trace analysis of Co (II) and Ni (II) from aqueous sample

based on phthalic acid as a complexing agent and co-disperser. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 6(2), 365-380.

[17] Abdi, K., Ezoddin, M., & Pirooznia, N. (2023). Ultrasound-assisted liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet using deep eutectic solvent as disperser for preconcentration of Ni and Co. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(16), 4806-4819.

[18] Barreto, J. A., de Assis, R. D. S., Cassella, R. J., & Lemos, V. A. (2019). A novel strategy based on in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of nickel in chocolate samples. *Talanta*, 193, 23-28.

[19] Rad, A. S., Rahnama, R., Zakeri, M., & Jamali, M. R. (2019). Dispersive liquid-liquid microextraction based on green type solvents—" deep eutectic solvents"—for highly selective separation and efficient preconcentration of nickel in water samples. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16(8), 1715-1722.

[20] Pereira, A. V., Fatibello-Filho, O., da Penha, G. M., & Tavares, E. A. (2025). Vortex-Assisted Liquid-Liquid Microextraction Based on Hydrophobic Deep Eutectic Solvent for Nickel Determination in Water Samples by Smartphone Digital Image Colorimetry. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*, 12(49), 117-131.

[21] Notardonato, I., & Avino, P. (2024). Dispersive liquid-liquid micro extraction: An analytical technique undergoing continuous evolution and development—A review of the last 5 years. *Separations*, 11(7), 203.

[22] Costa, E. C. T. D. A., Santana, J. D. J., Campos, V. D. O., Barbosa, F. F., & Patience, G. S. (2026). Experimental methods in chemical engineering: Atomic absorption spectrometry—AAS. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 104(5), 2206-2224..

[23] Soylak, M., Ahmed, H. E. H., & Goktas, O. (2024). Dispersive micro-solid phase extraction (D- μ SPE) of nickel on activated nanodiamonds@ Bi₂WO₆ nanocomposite from water and food samples. *Food Chemistry*, 450, 139351.

[24] Zeng, C., Xu, X., Zhou, N., & Lin, Y. (2012). Synergistic enhancement effect of room temperature ionic liquids for cloud point extraction combined with UV-vis spectrophotometric determination nickel in environmental samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 94, 48-52.

[25] Pourreza, N., Zolgharnein, J., Kiasat, A. R., & Dastyar, T. (2010). Silica gel-polyethylene glycol as a new adsorbent for solid phase extraction of cobalt and nickel and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 81(3), 773-777.

[26] Ozdemir, O., Duran, C., Mentese, E., & Ozdes, D. (2026). A novel cloud point extraction method using a benzimidazole-based ligand for the preconcentration of toxic heavy metals in water and food samples. *Analytical Methods*, 18(8), 1610-1617.

- [27] El Sheikh, R., Hassan, W. S., Youssef, A. M., Hameed, A. M., Subaihi, A., Alharbi, A., & Gouda, A. A. (2022). Eco-friendlyultrasound-assisted ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction of nickel in water, food and tobacco samples prior to FAAS determination. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(4), 899-910.
- [28] Elci, S. G. (2022). A magnetic solid-phase extraction method using $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{coPANI-PTH}$ for microsample injection system-flame atomic absorption spectrometric determination of nickel and copper in soft drinks and spice samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(9), 2038-2052.
- [29] Soylak, M., Ungur, I., & Ozalp, O. (2023). Magnetic solid-phase extraction of nickel (II) as the 2-(5-bromo-2-pyridilazo)-5-(diethylamino) phenol chelate on magnetite@ methacrylic ester copolymer prior to high-resolution-continuum source flame atomic absorption spectrometric detection. *Instrumentation Science & Technology*, 51(4), 447-464.