



## استخراج و اندازه‌گیری مقادیر کم کادمیم در محلول‌های آبی با استفاده از روش استخراج بخار گاز آلی - مایع

سمیه رسولی گرمارودی<sup>۱\*</sup>، عبدالرضا نیلچی<sup>۱</sup>، محمدرضا یافتیان<sup>۲</sup>، جواد رفیعی<sup>۱</sup>  
۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران - ایران  
۲. گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، صندوق پستی: ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱، زنجان - ایران

\*Email: somayeh.rasouli@gmail.com

### مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۴/۱۵ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۷/۳

### چکیده

در این پژوهش امکان کاربرد روش استخراج بخار گاز آلی - مایع (OGS-LE) جهت استخراج و اندازه‌گیری مقادیر کم کادمیم در محلول‌های آبی بررسی شد. اثر پارامترهای مؤثر بر میزان استخراج نظیر حجم حلال استخراج‌کننده، درصد مولی عامل استخراج‌کننده نسبت به فلز کادمیم، pH محلول آبی و دمای محفظه گرمایش مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه برای پیش تغلیظ کادمیم تعیین گردید. در شرایط بهینه، حد تشخیص  $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$ ، حد کمی بودن  $0.09 \mu\text{g L}^{-1}$ ، انحراف استاندارد نسبی ۳/۷ درصد و منحنی تجزیه‌ای در محدوده ۱-۰/۱ میکروگرم بر لیتر خطی بود.

**کلیدواژه‌ها:** اندازه‌گیری کادمیم، استخراج بخار گاز آلی - مایع، محلول‌های آبی

## Extraction and determination of trace amounts of cadmium in aqueous solutions using organic gas steam liquid extraction method

S. Rasouli Garmarodi<sup>\*1,2</sup>, A. Nilchi<sup>1</sup>, M.R. Yaftian<sup>2</sup>, J. Rafiei<sup>1</sup>

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box:11365-8486, Tehran-Iran  
2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Zanjan University, P.O.BOX: 45371-38791, Zanjan - Iran

### Research Article

Received 6.7.2021, Accepted 25.9.2021

### Abstract

In this study, organic gas steam liquid extraction (OGS-LE) by using a particular homemade extraction cell was proposed to extract and determine cadmium in aqueous solutions. The variables of interest in the OGS-LE method in this research are extraction solvent volume, pH of the aqueous solution, the molar ratio of extractant agent, and heated chamber temperature, which were investigated. Under the optimized conditions, the limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of this method were found to be  $0.03 \mu\text{g L}^{-1}$  and  $0.09 \mu\text{g L}^{-1}$  for  $\text{Cd}^{2+}$  ions. The linear concentration range was  $0.1-1 \mu\text{g L}^{-1}$ , and the percent relative standard deviation (RSD %) was 3.7%.

**Keywords:** Cadmium determination, Organic gas steam-liquid extraction, Aqueous solutions



## ۱. مقدمه

یکی از مهم‌ترین مسایل دنیای امروز، آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین است. آلاینده‌های این فلزات ناشی از آن است که در اثر واکنش‌های شیمیایی، حرارت و فعالیت‌های میکروبی قابل تجزیه نیستند و تجمع آن‌ها در گیاهان و حیوانات علاوه بر آسیب به سلامت و حیات آن‌ها، مصرف‌کننده نهایی یعنی انسان را با خطر جدی روبه‌رو می‌کند. تجمع بیش از حد فلزات سنگین می‌تواند تأثیرات نامطلوبی بر روی کارکرد ارگانسیم‌های مختلف بدن داشته و باعث ایجاد سرطان در بافت‌های مختلف بدن می‌شود. این فلزات از طریق عواملی مانند تخلیه فاضلاب‌های شهری، پساب‌های خروجی از صنایع، استخراج فلزات از معادن، استفاده بیش از حد از کودهای شیمیایی، سموم و آفت‌کش‌ها و غیره می‌توانند وارد محیط زیست شده و در نتیجه سبب آلودگی هوا، آب و برخی از مواد غذایی و گیاهان خوراکی و دارویی به فلزات سنگین شوند [۱-۶].

کادمیم یکی از فلزات سنگین است کاربردهای زیادی در صنعت دارد که از مهم‌ترین آن‌ها در صنعت باتری‌سازی، صنایع آب‌کاری، آلیاژهای کادمیم، نیمه‌رساناها و تولید PVC است. در صنعت هسته‌ای از ایزوتوپ  $^{109}\text{Cd}$  که نیمه‌عمر ۴۶۲/۶ روز دارد در میله‌های کنترلی موجود در تأسیسات رآکتورها به عنوان مانعی برای کنترل نوترون‌ها در شکافت هسته‌ای استفاده می‌شود. کادمیم یکی از آلاینده‌هایی است که در فاضلاب صنایع مختلف و حتی پسماندهای رادیواکتیو یافت می‌شود [۷، ۸]. کادمیم موجب آلودگی محیط‌های آبی و به مخاطره افتادن سلامت موجودات زنده به خصوص انسان می‌گردد. از عوارض نامطلوب حضور آن در بدن می‌توان به بیماری ایتای ایتای، اسهال، شکم درد و استفراغ شدید، شکستگی استخوان، عقیم شدن، آسیب به سیستم عصبی مرکزی، آسیب به سیستم ایمنی، ناهنجاری‌های روانی، آسیب احتمالی به DNA و سرطان اشاره کرد [۹، ۱۰].

روش‌های مختلفی برای تعیین مقدار فلزات سنگین در پساب‌های صنعتی و محیط‌های آبی وجود دارد. یکی از محدودیت‌های اندازه‌گیری این فلزات حد تشخیص محدود و هم‌چنین مشکلات ناشی از پیچیدگی بافت نمونه‌های حقیقی برای برخی از دستگاه‌ها و تکنیک‌های متداول است. به منظور برطرف کردن این مشکل، یک مرحله آماده‌سازی نمونه لازم می‌باشد. آماده‌سازی نمونه در فرایندهای تجزیه‌ای شامل یک مرحله استخراج یا جداسازی است که به منظور جدا کردن آنالیت از بافت نمونه، کم کردن اثر ماتریس در آنالیز نمونه‌ها،

پیش‌تغلیظ آن جهت تزریق به دستگاه تجزیه‌ای و افزایش حساسیت و تبدیل آنالیت به گونه‌هایی که برای شناسایی کمی و کیفی مناسب باشد، صورت می‌پذیرد. مرحله آماده‌سازی نمونه در صحت و دقت نتایج بسیار اثرگذار می‌باشد به طوری که اگر این مرحله به نحو علمی انتخاب نگردد باعث ایجاد خطا در نتایج می‌شود. تلاش‌ها در جهت توسعه روش‌های جدید آماده‌سازی نمونه منجر به پیدایش روش‌هایی شد که مزیت آن‌ها سرعت بالا، تکرارپذیر بودن و کاهش یا حذف مصرف حلال آلی می‌باشد. مهم‌ترین پیشرفت‌ها در زمینه آماده‌سازی نمونه شامل روش‌های ریز استخراج می‌باشد که در آن نسبت حجم حلال آلی به فاز آبی به میزان قابل توجهی کاهش یافته است. روش استخراجی OGS-LE از جمله تکنیک‌های جدیدی است که از مزایای سرعت بالا و ناچیز بودن حجم حلال آلی مصرفی برخوردار می‌باشد. هم‌چنین این روش تا حدودی شباهت‌های زیادی با برخی از روش‌های مشتق شده از استخراج مایع - مایع نظیر ریز استخراج مایع - مایع همگن، ریز استخراج مایع - مایع پخشی، ریز استخراج مایع مایع همگن با کمک فلوتاسیون از لحاظ فاکتور تغلیظ بالا، عدم نیاز به هم‌زدن محلول، سرعت بالای استخراج و استفاده از حجم کم حلال استخراج‌کننده دارد. در مقایسه با روش استخراج مایع مایع پخشی جهت جداسازی فاز آلی دیگر نیاز به سانتریفیوژ نمی‌باشد و هم‌چنین الزام استفاده از حلال سنگین‌تر از آب وجود ندارد. این روش هم قابلیت استفاده جهت استخراج گونه‌ها در مقیاس آزمایشگاهی - تجزیه‌ای به صورت روش‌های میکرو استخراجی را دارد و هم قابلیت استخراج در مقیاس صنعتی و تهیه‌ای قابل مقایسه با روش استخراج مایع- مایع می‌باشد. روش OGS-LE میزان مصرف حلال‌های آلی را نسبت به روش‌های استخراجی مایع- مایع به شدت کاهش می‌دهد. از طرف دیگر نسبت به روش‌های ریز استخراجی مایع مایع پخشی این مزیت را دارد که از حلال پخش‌کننده استفاده نشده و در نتیجه ضریب توزیع بیشتری به دست خواهد آمد و در نهایت می‌توان به درصد استخراج بیشتر رسید. ضمن این‌که این روش نسبت به بسیاری از روش‌های توسعه یافته کنونی دارای مزیت سادگی، سرعت بالا و حساسیت زیاد می‌باشد. در تحقیق پژوهشی حاضر، از روش استخراج بخار گاز آلی - مایع برای استخراج و تغلیظ کادمیم از نمونه‌های آبی استفاده شد که روشی ساده، تکرارپذیر و با مصرف کم حلال آلی می‌باشد.



## ۲. مواد و روش‌ها

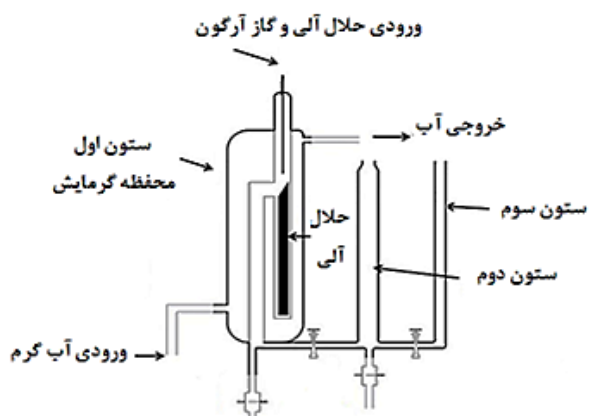
### ۱.۲ مواد و دستگاه‌ها

حلال آلی متیل ایزو بوتیل کتن و نیز عامل کمپلکس‌کننده ۲۱ پیریدیل آزو-۲- نفتول (PAN) به ترتیب از شرکت مرک و سیگما- آلدریج خریداری گردید. به منظور تهیه محلول‌های استاندارد اولیه از محلول ۱۰۰۰ mg/L کادمیم (شرکت مرک) استفاده شد.

برای اندازه‌گیری غلظت فلزات از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی مجهز به لامپ دوتریم جهت تصحیح زمینه و کوره گرافیتی (GTA-۱۰۰) ساخت شرکت Varian مدل Spectraa۲۰۰ (طول موج اندازه‌گیری ۲۲۸/۸ نانومتر، شدت جریان لامپ ۸ میلی آمپر) و برای توزین مواد از ترازوی شرکت Mettler Toledo با دقت ۰/۱ میلی گرم استفاده گردید. جهت سیرکوله آب برای ایجاد محفظه گرم به منظور تبخیر حلال آلی، از دستگاه سیرکولاتور ساخت کشور آلمان (GmbH Julabo) و برای کنترل سرعت جریان گاز آرگون شیر سوزنی (Hoke USA) به کار برده شد. برای اندازه‌گیری و تنظیم pH از دستگاه pH متر Metrohm مدل ۶۹۲ ساخت کشور سوئیس استفاده شد. سایر وسایل استفاده شده شامل سل استخراجی OGS-LE ساخته شده در کارگاه شیشه‌گری سازمان انرژی اتمی، بالن‌های حجمی مختلف، انواع پی‌پت‌های مدرج، میکروسمپلرها می‌باشند.

### ۲.۲ مراحل انجام روش استخراج

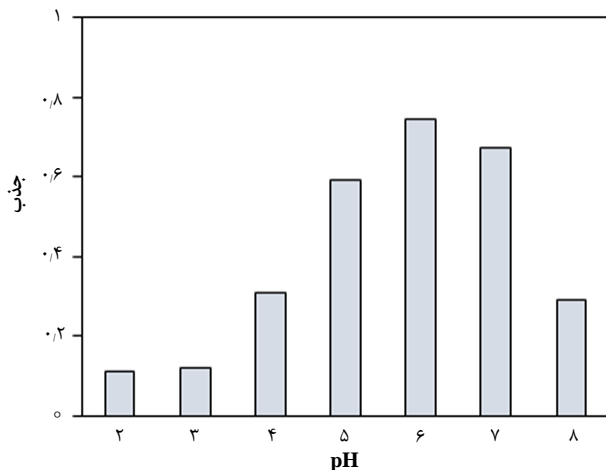
در این روش از یک سل استخراجی شیشه‌ای استفاده گردید که این سل حاوی سه ستون می‌باشد (شکل ۱). ستون اول محفظه گرمایش است که یک سل دو جداره می‌باشد که با گردش ضدیخ گرم توسط سیرکولاتور گرم می‌شود. لوله حاوی حلال در داخل این محفظه تعبیه شده است. وظیفه این محفظه تنظیم دمای لوله حاوی حلال آلی می‌باشد و در قسمت بالای این محفظه محل تزریق حلال استخراج‌کننده و ورود گاز آرگون قرار گرفته است و جهت تنظیم سرعت گاز از شیرسوزنی که در مسیر شیلنگ گاز قرار گرفته است استفاده شد. ستون دوم که به صورت مخروطی شکل ساخته شده محل تزریق محلول آبی حاوی آنالیت می‌باشد، شکل مخروطی ستون به این منظور طراحی شده تا فاز آلی جمع شده در بالای ستون به راحتی توسط سرنگ از بالا جمع‌آوری گردد، هم‌چنین یک شیر در قسمت پایینی ستون دوم جهت تخلیه ستون تعبیه شده است. ستون سوم جهت افزودن آب مقطر برای بالا بردن سطح نمونه در ستون دوم به منظور جمع‌آوری راحت‌تر فاز آلی حاوی آنالیت می‌باشد.



شکل ۱. روش استخراج بخار گاز آلی- مایع.

برای شروع فرایند استخراج ابتدا باید دستگاه سیرکولاتور را روشن کرد تا با گردش ضدیخ در محفظه گرمایش دما افزایش یابد و سپس حلال استخراج‌کننده از بالای ستون از محل ورود حلال آلی از طریق یک سرنگ تزریق می‌گردد. ۲۵ میلی لیتر محلول آبی حاوی فلز کادمیم با غلظت ۱ میکروگرم بر لیتر به همراه ۲۱ پیریدیل آزو-۲- نفتول با نسبت مولی مشخصی از لیگاند به فلز کادمیم در pH معین تهیه گردید و توسط یک سرنگ، از بالای ستون دوم تزریق شد. سپس با باز کردن گاز آرگون بخارات حاصل از حلال آلی وارد ستون دوم شده و شروع به تشکیل حباب در نمونه آبی می‌گردد که به سمت بالای ستون حرکت کرده و با فاز آبی برهم‌کنش می‌نماید و استخراج آنالیت صورت می‌گیرد تا در نهایت فاز آلی حاوی فلز در بالای ستون دوم جمع می‌شود. سپس آب مقطر از ستون جانبی (ستون سوم) وارد ستون دوم می‌گردد تا سطح فاز آلی در ستون دوم بالا رفته و در قسمت مخروطی جمع و در نهایت فاز آلی جمع شده توسط سرنگ کشیده می‌شود. کادمیم استخراج شده در فاز آلی توسط دستگاه جذب اتمی- کوره گرافیتی اندازه‌گیری می‌شود. در انتخاب نوع حلال باید از حلالی استفاده گردد که از آب سبک‌تر بوده تا در بالای فاز آبی در قسمت مخروطی سل استخراجی قابل جمع‌آوری باشد هم‌چنین حلال استخراج‌کننده باید با آب غیرقابل امتزاج باشد (یا حداقل حلالیت را دارا باشد). در کار حاضر حلال متیل ایزو بوتیل کتن به عنوان حلال استخراج‌کننده جهت استخراج و پیش‌تغلیظ فلز کادمیم از نمونه‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت، هم‌چنین از ۲۱ پیریدیل آزو-۲- نفتول که یکی از پرکاربردترین لیگاندها برای کمپلکس کردن فلزات سنگین می‌باشد استفاده شد. ۰/۱۰۵ گرم از لیگاند ۲۱ پیریدیل آزو-۲- نفتول (پودر نارنجی رنگ) وزن شده و در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شد که این





شکل ۳. اثر pH محلول آبی بر میزان استخراج فلز کادمیم.

### ۲.۳ اثر نسبت مولی لیگاند (PAN) به فلز کادمیم

به منظور بهینه‌سازی این عامل، ۰/۰۰۵ گرم از لیگاند (۲) پیریدیل آزو-۲- نفتول (پودر نارنجی رنگ) وزن شده و در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل شد که این محلول به صورت روزانه تهیه گردید. هر بار قبل از اضافه کردن به فلز کادمیم جهت تشکیل کمپلکس این محلول بیست برابر رقیق‌سازی شد. در هر مرحله نسبت مولی معینی از آن به فاز آبی حاوی فلز کادمیم اضافه شد. حجم‌های اضافه شده از محلول لیگاند به ترتیب ۱۰، ۱۴، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میکرولیتر می‌باشند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که در شرایط استخراج: ۲۵ میلی لیتر فاز آبی حاوی فلز کادمیم با غلظت ۱ میکروگرم بر لیتر، ۳ میلی لیتر حلال استخراج‌کننده MIBK و pH=۶ و دمای ۸۰°C بیشترین میزان استخراج برای کادمیم با نسبت مولی لیگاند به فلز ۷ صورت می‌گیرد. همان‌طور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود که در غلظت‌های کم لیگاند، تمامی یون فلزی موجود قادر به استخراج نبوده زیرا مقدار لیگاند موجود در مقایسه با یون فلزی کم بوده است اما با افزایش مقدار لیگاند مقدار استخراج افزایش یافته و به بیشترین مقدار خود می‌رسد. افزایش بیش‌تر مقدار لیگاند تأثیر چندانی بر روی میزان استخراج نداشته و حتی در نسبت‌های بیش‌تر ممکن است لیگاند تنها بیش‌تر از کمپلکس فلز- لیگاند استخراج شود.

### ۳.۳ مطالعه اثر حجم حلال آلی استخراج‌کننده

در فرایندهای پیش‌تغلیظ و استخراج حجم حلال مصرفی از اهمیت بالایی برخوردار است. اثر حجم حلال استخراج‌کننده بر روی فرایند استخراج کادمیم با ۶ حجم مختلف از حلال آلی متیل ایزو بوتیل کتون بررسی شد. در این آزمایش هدف افزایش

محلول به صورت روزانه تهیه گردید. در هر مرحله نسبت مولی معینی از آن به فاز آبی حاوی فلز کادمیم اضافه شد.

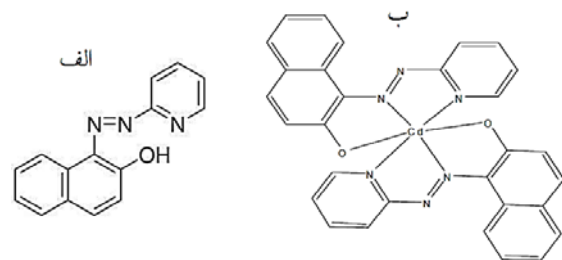
### ۳.۲ بهینه‌سازی شرایط استخراج کادمیم با استفاده از ۲ پیریدیل آزو-۲- نفتول در محلول‌های آبی (بهینه‌سازی به روش تغییر یک متغیر در یک زمان)

در این بخش پارامترهای مؤثر در شرایط استخراج کادمیم به روش بهینه‌سازی کلاسیک تغییر یک متغیر در یک زمان بهینه شدند. مقدار کادمیم در حلال آلی استخراج شده با جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه‌گیری شد.

## ۳. بحث و نتایج

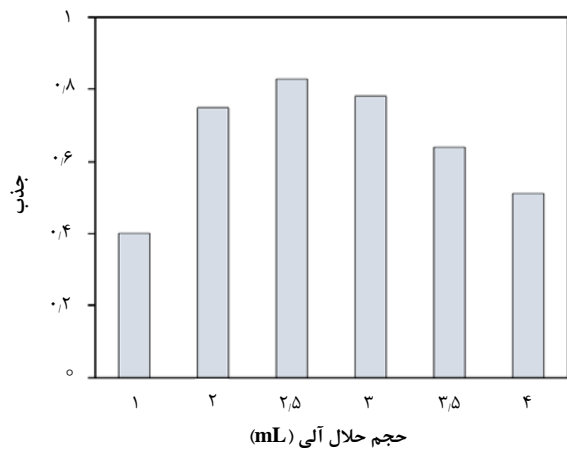
### ۱.۳ مطالعه اثر pH محلول آبی بر میزان استخراج

با توجه به این‌که کاتیون‌های فلزی به صورت آب‌پوشیده در محلول آبی حضور دارند، در استخراج آن‌ها به فاز آلی، استفاده از یک لیگاند به منظور افزایش تمایل آن‌ها به فاز استخراج‌کننده ضروری است. در کار پژوهشی حاضر برای تشکیل کمپلکس خنثی جهت استخراج کاتیون‌های کادمیم به داخل فاز آلی از ۱) ۲ پیریدیل آزو-۲- نفتول استفاده شد (شکل ۲) [۱۱]. pH نقش مهمی در تشکیل کمپلکس کاتیون‌های فلزی ایفا می‌کند. بر این اساس اثر pH بر تشکیل کمپلکس و میزان استخراج در محدوده ۲ تا ۸ pH مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی اثر pH محلول آبی، استخراج با شرایط دمای ۸۰°C و ۳ میلی لیتر حلال استخراج‌کننده متیل ایزو بوتیل کتون، ۲۵ میلی لیتر فاز آبی حاوی فلز کادمیم با غلظت ۱ میکرو گرم بر لیتر و نسبت مولی ۱۰ برابر از لیگاند به فلز و با تنظیم pH فاز آبی در محدوده ۲ تا ۸ صورت گرفت. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود بیش‌ترین مقدار جذب مربوط به pH=۶ است. علت کاهش میزان استخراج در pHهای پایین به دلیل رقابت یون‌های هیدرونیوم و یون‌های کادمیم جهت برهم‌کنش با اتم‌های لیگاند می‌باشد و چون در pHهای پایین غلظت یون هیدرونیوم بالاتر است میزان استخراج کادمیم کم‌تر است.

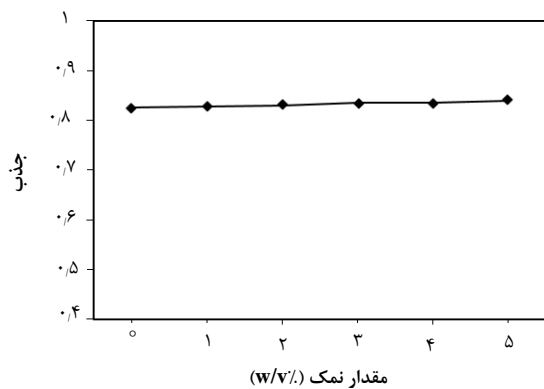


شکل ۲. الف) ساختار لیگاند ۱) ۲ پیریدیل آزو-۲- نفتول، (ب) کمپلکس لیگاند با کادمیم.

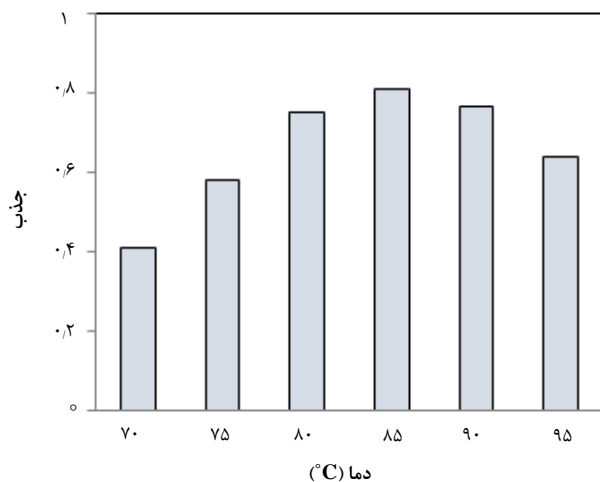




شکل ۵. اثر حجم حلال استخراج‌کننده بر میزان استخراج فلز کادمیم (استخراج در دمای  $80^{\circ}\text{C}$ ، ۲۵ میلی لیتر فاز آبی حاوی فلز کادمیم با غلظت ۱ میکرو گرم بر لیتر، نسبت مولی ۷ برابر از لیگاند به فلز و  $\text{pH}=6$ )



شکل ۶. اثر غلظت نمک بر میزان استخراج کادمیم.



شکل ۷. اثر دمای گرم شدن حلال آلی بر میزان استخراج فلز کادمیم. (شرایط استخراج: ۲۵ میلی لیتر فاز آبی حاوی فلز کادمیم با غلظت ۱ میکرو گرم بر لیتر، ۲.۵ میلی لیتر حلال استخراج‌کننده، نسبت مولی ۷ برابر از لیگاند به فلز و  $\text{pH}=6$ ).

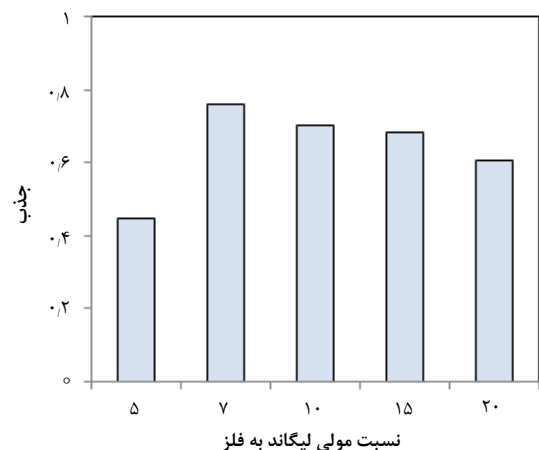
میزان استخراج با کم‌ترین مقدار حلال آلی می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود عمل استخراج با شرایطی که همراه با شکل آمده انجام گرفت، بیش‌ترین میزان استخراج مربوط به حجم ۲.۵ میلی لیتر MIBK است. در حجم‌های بالاتر از ۲.۵ میلی لیتر با همان شرایط استخراج میزان حلال بخار شده و جمع شده در ستون دوم بیش‌تر شده که باعث رقیق شدن و در نتیجه کاهش فاکتور تغلیظ‌گونه استخراج‌شده می‌شود.

#### ۴.۳ اثر غلظت نمک بر میزان استخراج کادمیم

برای مطالعه اثر قدرت یونی بر کارایی روش استخراج بخار گاز آلی مایع محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوتی از نمک سدیم کلرید بررسی شدند (شکل ۶). برای این منظور غلظت نمک در بازه  $0$  تا  $5\%$  (w/v) تغییر داده شد و استخراج مطابق قبل با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها انجام شد. نتایج به دست آمده از پژوهش نشان داد، افزایش نمک تأثیر بیش‌تری بر فرایند استخراج ندارد بنابراین همه آزمایش‌ها بدون افزودن نمک انجام شد.

#### ۵.۳ اثر دما بر میزان استخراج

شکل ۷ تأثیر دمای محفظه گرمایش بر میزان استخراج کادمیم از فاز آبی را نشان می‌دهد. دمای سیرکولاتور و در نتیجه دمای ستون حاوی حلال بر روی سرعت تبخیر حلال آلی و نهایتاً بر میزان پیش‌تغلیظ و استخراج فلز تأثیر به‌سزایی دارد. با توجه به شکل ۷ دمای  $85^{\circ}\text{C}$  به عنوان نقطه بهینه تعیین گردید. در دماهای پایین میزان حلال آلی جمع شده در بالای فاز آبی ناچیز بوده و استخراج به خوبی انجام نمی‌شود. در دماهای بالاتر از نقطه بهینه نیز حجم حلال آلی بخار شده و جمع شده در قسمت فوقانی فاز آبی بیش‌تر شده و در نتیجه غلظت در فاز آلی کم‌تر خواهد بود ضمن این‌که با افزایش دما تبخیر و خروج حلال آلی از بالای ستون دوم بیش‌تر خواهد بود.



شکل ۴. اثر نسبت مولی لیگاند بر میزان استخراج فلز کادمیم.



مقدار LOD و محدوده خطی و دقت روش پیشنهادی در مقایسه با بعضی از روش‌ها مناسب است. با توجه به نتایج به دست آمده، روش پیشنهادی روشی سریع، حساس، ارزان و قابل اعتماد برای آماده‌سازی و پیش‌تخلیض کادمیم می‌باشد.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه روش جدید آماده‌سازی نمونه جهت اندازه‌گیری مقادیر جزئی کادمیم در نمونه‌های آبی توسعه داده شده و بهینه گردید. این تکنیک ساده، دقیق، کم هزینه، حساس و سریع با مصرف کم حلال آلی بوده که از نظر محیط زیست نگران‌کننده نمی‌باشد. همچنین راندمان بالایی برای استخراج کادمیم از محلول‌های آبی دارد. لیگاند ۲و۱ پیریدیل آزو-۲- نفتول توانایی خوبی در استخراج یون کادمیم از محلول‌های آبی دارد. حد تشخیص این روش برای استخراج کادمیم  $0.03 \mu\text{gL}^{-1}$ ، حد کمی بودن  $0.09 \mu\text{gL}^{-1}$  انحراف استاندارد نسبی ۳/۷ درصد و منحنی تجزیه‌ای در محدوده ۰/۱-۱ میکرو گرم بر لیتر خطی است.

جدول ۱. اثر یون‌های خارجی بر استخراج کادمیم

یون مزاحم	نسبت یون مزاحم به فلز کادمیم	درصد بازیابی
°	°	۸۸
Na <sup>+</sup>	۱۰۰۰۰	۹۱
Ca <sup>۲+</sup>	۱۰۰۰۰	۸۵
Mg <sup>۲+</sup>	۱۰۰۰۰	۸۹
K <sup>+</sup>	۱۰۰۰۰	۸۷
Zn <sup>۲+</sup>	۵۰	۹۰
Co <sup>۲+</sup>	۵۰	۸۹
Fe <sup>۳+</sup>	۵۰	۸۶
Ni <sup>۲+</sup>	۵۰	۷۶
Cl <sup>-</sup>	۱۰۰۰۰	۸۶
NO <sub>۳</sub> <sup>-</sup>	۱۰۰۰۰	۸۸

#### ۶.۳ مطالعه اثر تداخل یون‌های مزاحم بر میزان استخراج

جهت بررسی میزان گزینش‌پذیری روش استخراج بخار گاز آلی- مایع در استخراج کادمیم از محلول آبی، اثر یون‌های دیگر بر استخراج این یون از مخلوط‌های دوتایی مطالعه شد (جدول ۱). در این حالت یونی که بتواند سیگنال تجزیه‌ای آنالیت را به اندازه  $\pm 5$  درصد تغییر دهد یون مزاحم در نظر گرفته شد. مشاهده می‌شود که تمامی یون‌های مزاحم مورد بررسی به جز نیکل تا غلظت‌های بالا مزاحمت قابل توجهی در استخراج کادمیم نداشته و به راحتی می‌توان این یون فلزی را از نمونه‌های مختلف جداسازی نمود و همچنین یون‌های فلزات قلیایی هیچ‌گونه مزاحمتی ایجاد نموده‌اند.

#### ۷.۳ ارقام شایستگی

تحت شرایط بهینه (pH=۶، حجم ۲/۵ میلی لیتر از حلال آلی و نسبت مولی لیگاند به فلز ۷، دمای ۸۵°C) پارامترهای تجزیه‌ای مانند محدوده خطی، حد تشخیص و حد کمی بودن برای ارزیابی کارایی روش اندازه‌گیری شد. حد تشخیص براساس  $S_b/m$  ۳ انحراف استاندارد شاهد برای ۱۰ اندازه‌گیری مکرر و  $m$  شیب منحنی کالیبراسیون) و حد کمی بودن از رابطه  $S_b/m$  ۱۰ محاسبه شد. در شرایط بهینه، حد تشخیص  $0.03 \mu\text{gL}^{-1}$ ، حد کمی بودن  $0.09 \mu\text{gL}^{-1}$  انحراف استاندارد نسبی ۳/۷ درصد و منحنی تجزیه‌ای در محدوده ۰/۱-۱ میکرو گرم بر لیتر خطی بود. نتایج حاصل نشان داد که روش پیشنهادی از حساسیت و پایداری خوبی برخوردار است و قابلیت استخراج کادمیم در سطوح غلظتی بسیار کم و جزئی را دارد.

#### ۸.۳ مقایسه کارایی روش پیشنهادی با سایر روش‌ها

به منظور ارزیابی کارایی روش پیشنهادی، ارقام شایستگی به دست آمده شامل محدوده خطی، انحراف استاندارد نسبی و حد تشخیص روش استخراج بخار گاز آلی - مایع با سایر روش‌های گزارش شده برای استخراج کادمیم مقایسه گردید (جدول ۲).

جدول ۲. مقایسه ارقام شایستگی روش استخراج بخار گاز آلی مایع با سایر روش‌های پیش‌تخلیض کادمیم

مرجع	انحراف استاندارد نسبی	محدوده خطی $\mu\text{gL}^{-1}$	حد کمی بودن $\mu\text{gL}^{-1}$	حد تشخیص $\mu\text{gL}^{-1}$	نوع روش
[۱۲]	۰.۶	۰.۰۵-۰.۵	-	۰.۰۲	CPE-GFAAS
[۱۳]	۱.۱	۰.۱-۲۰	۰.۰۲	۰.۰۱	(DLLME/DMSPE) ICP-MS
[۱۴]	۳.۶	۱-۴۰		۰.۳۸	DLLME-DES-AAS
[۱۵]	۲.۹	۰.۶-۲۵۰		۰.۰۸	USAEME-ICP-OES
[۱۶]	۳	۲.۱-۷۵		۰.۴۲	SPE-AAS
کار حاضر	۳.۷	۰.۱-۱	۰.۰۹	۰.۰۳	OGSLE-GFAAS



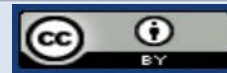


## مراجع

1. A. Rohanifar, *Solid-Phase Micro Extraction of Heavy Metals in Natural Water with a Polypyrrole/Carbon Nanotube/1, 10-Phenanthroline Composite Sorbent Material*, *Talanta*, **188**, 570-577 (2018).
2. H. Ebrahimi-Najafabadi, A. Pasdaran, R. Rezaei Bezenjanic, *Determination of Toxic Heavy Metals in Rice samples using Ultrasound Assisted Emulsification Micro Extraction Combined with Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*, *Food Chemistry*, **289**, 26-32 (2019).
3. M. Ghorbani, S. Akbarzade, M. Aghamohammadhasan, *Pre-Concentration and Determination of Cadmium and Lead Ions in Real Water, Soil and Food Samples Using a Simple and Sensitive Green Solvent-based Ultrasonic Assisted Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, *Analytical Methods*, **52**, 47-53 (2018).
4. K. Vijay, et al, *Assessment of Heavy Metal Ions, Essential Metal Ions, and Antioxidant Properties of the Most Common Herbal Drugs in Indian Ayurvedic Hospital: For Ensuring Quality Assurance of Certain Ayurvedic Drugs*, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, **18**, 1-7 (2019).
5. W. Xiaojun, et al, *Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction and Micro-Solid Phase Extraction for the Rapid Determination of Metals in Food and Environmental Waters*, *Analytical Letters*, 7-43 (2015).
6. M. Jaishnkar, T. Tseten, *Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals*, *Interdisciplinary Toxicology*, **7(2)**, 60-72 (2014).
7. J. Wochele, *Heavy metal partitioning in a nuclear waste treatment plant*, *China Particuology*, **4(2)**, 86-89 (2006).
8. B. Ataollah, et al, *Selective separation of nickel and cadmium from sulfate solutions of spent nickel cadmium batteries using mixtures of D<sub>2</sub>EHPA and Cyanex 302*, *Journal of Power Sources*, **247**, 127-133 (2014).
9. K. Aoshima, *Itai-itai disease: Renal Tubular Osteomalacia Induced by Environmental Exposure to Cadmium-Historical Review and Perspectives*, *Soil Science and Plant Nutrition*, **62(4)**, 319-326 (2016).
10. B.A. Fowler, *Monitoring of Human Populations for Early Markers of Cadmium Toxicity: A review*, *Toxicology and Applied Pharmacology*, **238**, 294-300 (2009).
11. Y. Tharakeswar, et al, *Optical Chemical Sensor for Screening Cadmium(II) in Natural Waters*, *Journal of Sensor Technology*, **2**, 68-74 (2012).
12. S. Li, et al, *A novel method 323 applied in determination and assessment of trace amount of lead and cadmium in rice from four provinces, China*, *PLoS One*, **9(9)**, 1-9 (2014).
13. X. Wang, et al, *Dispersive liquid-liquid microextraction and micro-solid phase extraction for the rapid determination of metals in food and environmental waters*, *Analytical Letters*, **48(11)**, 1787-1801 (2015).
14. S.M. Sorouraddin, M.A. Farajzadeh, H. Dastoori, *Development of a Dispersive Liquid-liquid Microextraction Method Based on a Ternary Deep Eutectic Solvent as Chelating Agent and Extraction Solvent for Preconcentration of Heavy Metals from Milk Samples*, *Talanta*, **208**, 12048 (2020).
15. H. Ebrahimi-Najafabadi, et al, *Determination of Toxic Heavy Metals in Rice Samples Using Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*, *Food Chemistry*, **289**, 26-32 (2019).
16. M. Tuzen, S. Sahiner, B. Hazer, *Solid Phase Extraction of Lead, Cadmium and Zinc on Biodegradable Polyhydroxybutyrate Diethanol Amine (PHB-DEA) Polymer and Their Determination in Water and Food Samples*, *Food Chemistry*, **210**, 115-122 (2016).

## COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



## استناد به این مقاله

سمیه رسولی گرمارودی، عبدالرضا نیلچی، محمدرضا یاقتیان، جواد رفیعی (۱۴۰۱)، استخراج و اندازه‌گیری مقادیر کم کادمیم در محلول‌های آبی با استفاده از روش استخراج بخار گاز آلی - مایع، ۱۰۲، ۱۱۸-۱۲۴

DOI: 10.24200/nst.2022.1474

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1501.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1501.html)

