

استخراج و پیش تغلیظ مقدارهای در حد آثار کادمیم در نمونه‌های آبی زیست محیطی، زیستی، غذایی و اندازه‌گیری با دستگاه جذب اتمی الکتروترمال

حسین شیخ لویی*⁺

گروه شیمی، واحد مراغه، دانشگاه آزاد اسلامی، مراغه، ایران

میلاذ لامع، علی باغبان

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده: در این مطالعه یک روش میکرواستخراج ساده، سریع، ارزان و کارا با عنوان میکرواستخراج قطره آلی شناور منجمد کمک شده با جریان گردابی (VAE-SFODME) در پیش تغلیظ و جداسازی مقدارهای جزئی کادمیم از نمونه‌های آبی بررسی و مطالعه شد. در این روش فلز کادمیم با لیگاند آمونیوم پیرولیدین دی تیوکاربامات (APDC) کمپلکس تشکیل داد و به فاز آلی ۱- دودکانول استخراج شد. پس از جداسازی فاز، آنالیت غنی‌سازی شده توسط دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال اندازه‌گیری شد. استفاده از جریان گردابی باعث حذف حلال آلی پخش کننده شد در ضمن با توزیع خوب ذره‌های ریز حلال استخراجی در محلول و با افزایش سطح تماس باعث افزایش کارایی استخراج و فاکتور تغلیظ شد. حلال ۱-دودکانول به دلیل نقطه ذوب مناسب و دانسیته پایین نسبت به آب به عنوان حلال استخراجی مناسب و کارا انتخاب شد. پارامترهای تجربی مربوط به کارایی استخراج بررسی و مطالعه شد. در شرایط بهینه (حلال استخراجی (۱-دودکانول) $90 \mu\text{L}$ ، $\text{pH}=2/5$ ، $12 \mu\text{L}$ APDC، زمان استخراج 3 min ، سرعت سانتریفوژ 4000 rpm به مدت 2 min ، بدون افزودن نمک و در دمای آزمایشگاه) حد تشخیص، حد تعیین، تکرارپذیری (درصد انحراف استاندارد نسبی برای پنج بار اندازه‌گیری پشت سر هم) و فاکتور تغلیظ به ترتیب $0/58 \text{ ng/mL}$ ، $1/92 \text{ ng/mL}$ ، $97/0\%$ و 96 به دست آمد. هم‌چنین برای بررسی درستی روش برنامه‌ریزی شده نمونه‌های آبی زیست محیطی (آب تصفیه شده، آب شهری و آب رودخانه) و نمونه‌های زیستی شامل بزاق دهان و موی انسان و نمک با درجه غذایی با کادمیم در سطوح غلظتی 20 و 40 ng/mL آلوده شد، بازیابی نمونه‌های آلوده شده بسیار خوب و در بازه $101/3 - 94/5$ درصد است. بنابراین روش پیشنهادی می‌تواند به‌طور موفقیت آمیز در نمونه‌های گوناگون آبی، زیستی و غذایی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: پیش تغلیظ؛ میکرواستخراج قطره آلی شناور منجمد = کمک شده با جریان گردابی (VAE-SFODME)؛ کادمیم؛ آب زیست محیطی؛ نمونه‌های زیستی؛ نمک غذایی.

KEYWORDS: Pre-concentration; Vortex assisted -solidified floating organic drop microextraction (VAE-SFODME), Cadmium; Environmental water; Biological samples; Food salt.

*عهد دار مکاتبات

+E-mail: H.sheikhloie@iau-maragheh.ac.ir

مقدمه

ولتامتری عاری سازی پالس دیفرانسیلی (هو^(۱۷)) و همکاران [۱۷]، کروماتوگرافی یونی (تانیکول^(۱۸)) و همکاران [۱۸]، الکتروکمی لومینسانس (ویتچیرچ و اندریوس^(۱۹)) [۱۹] و اسپکتروفتومتری جذب مولکولی (ریموندو^(۲۰)) و همکاران، کاستیلو^(۲۱)) و همکاران [۲۰، ۲۱] گزارش شده است. البته روش جذب اتمی به دلیل هزینه پایین و امکان عملیاتی بیش تر مرسوم است با وجود این برای نمونه‌های طبیعی حساسیت کافی وجود ندارد. بنابراین مرحله آماده سازی نمونه برای پیش تغلیظ و حذف مزاحمت‌ها لازم و ضروری است. آماده سازی نمونه یعنی تبدیل نمونه حقیقی به یک نمونه آزمایشگاهی به طوری که برای آنالیز با یک روش دستگاهی مناسب باشد. میکرواستخراج فاز مایع یک روش آماده سازی نمونه ساده و حساس می‌باشد که شامل میکرواستخراج با یک قطره (SDME)، میکرواستخراج فاز مایع با فیبرتوخالی (HF-LPME) و میکرواستخراج مایع - مایع پخشی (DLLME) می‌باشد. هر کدام از روش‌های مذکور دارای برتری‌ها و معایبی می‌باشند. در SDME حجم حلال آلی کاهش چشمگیر یافته ولی در سرعت‌های بالای هم زدن امکان افتادن میکرو قطره وجود دارد. در HF-LPME مشکل افتادن قطره وجود ندارد. ولی به علت تشکیل حباب‌های هوا در سرعت بالای هم زدن به منظور افزایش سینتیک استخراج کارایی استخراج کاهش می‌یابد. در DLLME سه فاز پخش کننده، استخراج کننده و محلول نمونه وجود دارد که بیش تر زمان‌ها پیدا کردن فاز پخش کننده مناسب وجود ندارد و سرانجام توزیع آنالیت در فاز استخراج کننده به دلیل وجود سامانه سه فاز کم است (فریرا^(۲۲)) و همکاران [۲۲]. در سال ۲۰۰۸ میلادی نوع جدیدی از سامانه میکرو استخراج با یک قطره آلی شناور منجمد را گزارش کردند (لئونگ و هوانگ^(۲۳)) [۲۳]

در سال‌های اخیر آلودگی محیط زیست به وسیله فلزهای سنگین مانند کادمیم مورد توجه زیادی قرار گرفته است. اثرهای سمی یون کادمیم بر سلامتی انسان در سال ۱۹۶۹ میلادی شناخته شده است (بیرد و کن^(۱)) [۱]. آژانس بین المللی پژوهش بر روی سرطان، کادمیم را به عنوان ماده سرطان‌زا برای انسان معرفی کرده است (مه‌پیشانیان و شمیرانی^(۲)) [۲]. کادمیم حتی در غلظت‌های بسیار پایین، بسیار سرطان‌زا است و باعث تخریب بافت‌های بدن از جمله کبد، کلیه و شش می‌شود (سیلوا^(۳)) و همکاران [۳]. سازمان جهانی بهداشت (WHO) و سازمان غذا و کشاورزی (FAO) بیش‌ترین مقدار قابل تحمل کادمیم از منابع غذایی را روزانه ۱-۱/۲ $\mu\text{g}/\text{kg}$ بیان کرده است (فائو/دبلیو ایچ او^(۴)) [۴]. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) حد مجاز کادمیم در آب آشامیدنی را ۵ $\mu\text{g}/\text{L}$ اعلام کرده است (رزند^(۵)) و همکاران [۵]. بنابراین یک روش تجزیه‌ای حساس، دقیق، درست و کارا برای اندازه‌گیری مقادیرهای جزئی کادمیم در نمونه‌های زیست محیطی، زیستی و غذایی لازم و ضروری است. فناوری‌های تجزیه‌ای زیادی برای اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های گوناگون از جمله روش F-AAS (گراندو - کاسترو^(۶)) و همکاران، بیرا - بیورون^(۷)) و همکاران، ملو^(۸)) و همکاران [۸-۶]، GF-AAS (مارتینیس^(۹)) و همکاران، زو^(۱۰)) و همکاران [۹، ۱۰]، ICP-OES (سروتی^(۱۱)) و همکاران، میکولا و پوزیو^(۱۲)) [۱۱، ۱۲]، ICP-MS (مونتس - بابون^(۱۳)) و همکاران [۱۳]، فعال سازی نوترونی (لاوی و الفاسی^(۱۴)) [۱۴]، ولتامتری عاری سازی آندی (سوتیراپاتارانون^(۱۵)) و همکاران، بونفیل^(۱۶)) و همکاران [۱۵، ۱۶]،

(۱) Baird and Cann

(۲) Mahpishanian Sh., Shemirani

(۳) Silva E.L. et al.

(۴) FAO/WHO

(۵) Rezende H.C. et al.

(۶) Grando-Castro M.D. et al.

(۷) Yebra-Biurrun M.C. et al.

(۸) Melo M.H.A. et al.

(۹) Martinis E.M. et al.

(۱۰) Xu Zh.R. et al.

(۱۱) Cerutti S. et al.

(۱۲) Mikula B., Puzio B.

(۱۳) Montes-bayon et al.

(۱۴) Lavi N., Alfassi Z.B.

(۱۵) Suteerapataranon S. et al.

(۱۶) Bonfil Y. et al.

(۱۷) Hu C. et al.

(۱۸) Tanikkul S. et al.

(۱۹) Withchurch C., Andrews A.

(۲۰) Raimundo I.M. et al.

(۲۱) Castillo E. et al.

(۲۲) Ferreira S.L.C. et al.

(۲۳) Leong M.I., Huang Sh.D.

معرف کمپلکس کننده ۵٪ (وزنی - حجمی) آمونیوم پیرولیدین دی تیوکاربومات (APDC) به عنوان معرف کمپلکس کننده از شرکت سیگما آلدیج که با حل کردن ۰/۱ گرم APDC در ۲ میلی لیتر متانول به دست آمد. تنظیم pH توسط هیدروکلریک اسید (برای مقدارهای pH اسیدی) یا محلول سدیم هیدروکسید (برای مقدارهای pH بازی) صورت گرفت. ۱ - دودکانول (حلال استخراج کننده) از شرکت سیگما آلدیج، اتانول و متانول از شرکت مرک آلمان تهیه شد. برای تهیه محلول‌های آبی از آب یون زدایی شده بسیار خالص استفاده شد. همچنین همه محلول‌ها در یخچال و در دمای ۴°C نگهداری شده و همه ظرف‌های ظروف شیشه‌ای پیش از استفاده در نیتریک اسید ۱۰٪ به مدت ۱۲ ساعت غوطه‌ور شده و سپس با آب یون زدایی شده شستشو می‌شد.

تجهیزهای مورد استفاده

دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی Varian مدل AA-220 ساخت کشور استرالیا، همراه با کوره گرافیکی مدل GTA-100 و لامپ دوتریم برای تصحیح زمینه و هالوکاند لامپ Varian عنصر کادمیم مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای اسپکترومتری و برنامه‌ی گرمایی برای اندازه‌گیری فلز کادمیم که توسط کوره گرافیتی متمیز شده‌اند، در جدول ۱ آورده شده است. میکروسرنج ۱۰۰ μL هامیلتون (ساخت کشور سوئد) برای تزریق فاز آلی به درون لوله آزمایش شیشه‌ای دارای کادمیم محلول در آب، میکروسرنج ۱۰ μL هامیلتون (ساخت کشور سوئد) برای تزریق محلول نمونه دارای آنالیت به دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی، دستگاه pH متر مدل ۶۹۱ مترهم ساخت کشور سوئیس برای اندازه‌گیری pH نمونه‌ها، دستگاه سانتیفریوژ مدل 320R برای جداسازی و متراکم نمودن فاز آلی ۱- دودکانول دارای کادمیم، لوله سانتیفریوژ شیشه‌ای ۱۰ میلی‌لیتری با انتهای مخروطی شکل به عنوان ظرف نمونه، ترازوی Mettler Ae 206 با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم برای توزین مواد و معرف‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گرفت.

نمونه برداری

نمونه‌های آبی زیست محیطی

در این مطالعه، برای ارزیابی روش برنامه‌ریزی شده، نمونه‌های آبی زیست محیطی شامل آب شهری (آب شرب)، آب زیرزمینی (از منطقه ملکان، استان آذربایجان شرقی) و آب رودخانه (از رودخانه‌ای

که در آن به‌جای یک قطره کوچک استخراج کننده در نمونه، از قطره‌های ریز استخراج کننده به کمک تزریق مخلوطی از محلول نمونه دارای حلال استخراج کننده و حلال پخش کننده استفاده شده است. در این روش سطح تماس بین حلال استخراج کننده و محلول نمونه زیاد است در نتیجه، زمان استخراج کوتاه‌تر و کارایی استخراج بهبود می‌یابد. سادگی، سرعت بالا، مصرف بسیار کم حلال آلی از ویژگی‌های یگانه این روش می‌باشد. با این وجود هنوز سامانه‌ی توزیع آنالیت سه فازی است. استفاده از انرژی فراصوت برای پخش حلال استخراج کننده در محلول نمونه امکان‌پذیر است و در مقایسه با DLLME و SFODME نیازی به حلال پخش کننده وجود ندارد ولی به دلیل انتقال جرم پایین و مشکل تخریب نمونه این روش چندان کارایی ندارد (زانگ^(۱) و همکاران [۲۴]). در سال ۲۰۱۰ میلادی روش میکرو استخراج مایع-مایع با حرکت گردابی (VSLME) توسط (یانتری^(۲) و همکاران [۲۵]) معرفی شد که در آن حلال استخراج کننده توسط حرکت گردابی در محلول نمونه به‌صورت تعلیق پخش می‌شود و نیازی به حلال پخش کننده وجود ندارد و مساله تخریب نمونه نیز وجود ندارد. بنابراین با این فناوری می‌توان کارایی استخراج را افزایش داد. در این پژوهش در نظر است از برتری‌های هر دو روش SFODME و VSLME استفاده شود و مقدارهای در حد آثار کادمیم را در نمونه‌های زیست محیطی، زیستی و غذایی بر اساس میکرواستخراج قطره آلی شناور منجمد کمک شده با حرکت گردابی و با استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال اندازه‌گیری شود تا این‌که با نظارت و کنترل دقیق سلامت و ایمنی انسان‌ها تضمین شود و به مخاطره نیفتد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد نیاز

محلول استاندارد استوک کادمیم با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، از حل کردن دقیقاً ۲/۷۴۵ گرم نیترات کادمیم ۴ آبه (از شرکت مرک آلمان) در نیتریک اسید ۵٪ (حجمی - حجمی) و به حجم رساندن توسط آب یون زدایی شده به دست می‌آید. محلول‌های استاندارد کاری کادمیم به‌طور تازه موقع کار کردن از رقیق سازی محلول استاندارد استوک کادمیم در اسید نیتریک ۰/۲٪ (حجمی - حجمی) به دست می‌آید. استن، هیدروکلریک اسید با درجه خلوص ۳۷٪، نیتریک اسید با خلوص بسیار بالا (۷۰٪)، سولفوریک اسید غلیظ ۹۸٪ و آب اکسیژنه ۳۰٪ برای شستشو و هضم نمونه مو،

(۱) Zhang J.W. et al.

(۲) Yiantzi E. et al.

جدول ۱- شرایط دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی و برنامه گرمایی کوره گرافیتی برای کادمیم.

پارامترها	
طول موج (nm)	۲۲۸/۸
پهنای باند طیفی (nm)	۰/۵
شدت جریان لامپ (mA)	۴/۰
حجم تزریق (μL)	۱۰/۰
مرحله خشک کردن	دما: 120°C ، توقف: ۱۵ ثانیه، سرعت جریان گاز آرگون: ۳۰۰ میلی لیتر در دقیقه
پیرولیز (خاکسترسازی)	دما: 700°C ، توقف: ۱۵ ثانیه، سرعت جریان گاز آرگون: ۳۰۰ میلی لیتر در دقیقه
اتمی شدن	دما: 1400°C ، توقف: ۵ ثانیه، سرعت جریان گاز آرگون: ۰ میلی لیتر در دقیقه
پاکسازی	دما: 2500°C ، توقف: ۳ ثانیه، سرعت جریان گاز آرگون: ۳۰۰ میلی لیتر در دقیقه

از مردان و زنان داوطلب ساکن شهر ملکان، استان آذربایجان شرقی، ایران که سن آن‌ها مابین ۲۵-۳۵ سال است در کیسه‌های پلاستیکی که پیش‌تر با نیتریک اسید ۵٪ به طور کامل شستشو داده شدند، ذخیره و در دمای آزمایشگاه نگهداری شدند و در آزمایشگاه پیش از انجام هرگونه آزمایشی، نمونه‌ها به قطعه‌های بسیار کوچک بریده شدند. مرحله شست و شو به منظور خارج نمودن آلودگی‌های سطحی مو الزامی است، بدین منظور نمونه مو در استن به صورت کامل غوطه‌ور قرار داده شده و پس از مدتی حلال خارج و نمونه توسط آب یون زدایی شده به خوبی شستشو داده می‌شود. بار دیگر نمونه توسط استن شسته شده و سرانجام نمونه مو در آون در 90°C خشک و برای فرایندهای بعدی آماده می‌شود (روش شستشوی آژانس بین المللی انرژی اتمی)^(۱) (شنايدر^(۲) و همکاران، بوسای^(۳) [۲۷، ۲۶]).

روش کار فناوری میکرو استخراج قطره آلی شناور منجمد کمک شده با جریان گردابی

برای میکرواستخراج به روش برنامه‌ریزی شده، در یک لوله سانتریفوژ مخروطی ۶ میلی لیتر محلول نمونه یا محلول استاندارد دارای $100 \mu\text{g/L}$ کادمیم با pH برابر ۲/۵ و ۲/۵ درصد معرف شلاته کننده (وزنی- حجمی) باهم مخلوط شد. سپس $90 \mu\text{L}$ محلول ۱- دودکانول به عنوان حلال استخراج، به‌طور سریع به درون محلول نمونه توسط میکرو سرنگ $100 \mu\text{L}$ هامپلتون تزریق شد. سپس لوله سانتریفوژ مخروطی شکل با کمک دستگاه ورتکس تحت جریان گردابی به مدت ۳ دقیقه در دمای محیط

در شمال غرب ایران بنام رودخانه صوفی چای) جمع آوری شد. البته نمونه‌های آب بلافاصله پس از جمع آوری با غشای $0.45 \mu\text{m}$ صاف شد و پس از اسیدی کردن با هیدروکلریک اسید برای آزمایش در بطری‌های شیشه‌ای قهوه‌ای رنگ در یخچال در دمای 4°C و دور از نور نگهداری شد.

نمونه‌های بزاق دهان

نمونه‌های بزاق دهان از مردان و زنان داوطلب ساکن شهر ملکان، استان آذربایجان شرقی، ایران که سن آن‌ها مابین ۲۵-۳۵ سال است جمع آوری شد. به خاطر کاهش امکان آلودگی با باقیمانده غذا، سیگار و ذره‌های موجود در هوا از داوطلبین خواسته شد که به‌طور مداوم روزانه سه بار و به مدت یک ماه، دندان‌های خود را پس از مسواک زدن با آب دیونیزه شستشو دهند. میزان حجم نمونه در همه موارد ۳ میلی لیتر بود که در طول ۸ تا ۱۰ ساعت جمع آوری می‌شد. سپس نمونه‌ها در دستگاه سانتریفوژ با سرعت 2500 دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ شد و با آب یون زدایی شده تا حجم ۵ میلی لیتر رقیق سازی شد و برای آنالیز با روش برنامه ریزی شده آماده شد.

نمونه‌های موی انسان

یکی از مهم‌ترین برتری‌های مو به عنوان یک بیومارکر جمع آوری و نگهداری آسان آن می‌باشد. نمونه‌های مو نیز از ناحیه پشت گردن از نزدیکی پوست سر که مو در آن قسمت به نسبت کوتاه‌تر از سایر قسمت‌ها (به‌طور معمول ۲ الی ۵ سانتی متر) می‌باشد،

(۱) International Atomic Energy Agency (IAEA)

(۳) Bozsai G.

(۲) Schneider S. et al.

غذایی، دمای پیرولیز و اتمی کردن با معرفی مستقیم محلول حلال استخراجی به سکوی کوره گرافیتی مورد بررسی قرار گرفت. دمای پیرولیز در بازه‌ی ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ °C با ثابت نگه‌داشتن دمای اتمی شدن در ۱۵۰۰ °C بررسی شد. سیگنال تجزیه‌ای در دمای بیش از ۷۰۰ °C کاهش می‌یابد (شکل ۱). در دماهای بالاتر پیرولیز، از دست دادن عنصر کادمیم می‌تواند رخ دهد، که منجر به کاهش سیگنال جذب می‌شود. به این ترتیب، دمای پیرولیز ۷۰۰ °C انتخاب شد. سپس مطالعه دمای اتمی شدن در بازه‌ی ۱۲۰۰ تا ۱۸۰۰ °C انجام شد. نخست سیگنال تجزیه‌ای تا دمای ۱۴۰۰ °C افزایش، سپس تا دمای ۱۵۰۰ °C تقریباً ثابت و پس از آن در دماهای بالاتر کاهش سیگنال تجزیه‌ای دیده شد (شکل ۱). بنابراین دمای ۱۴۰۰ °C به عنوان دمای اتمی شدن بهینه انتخاب شد.

بهینه سازی زمان پیرولیز و اتمی شدن

مدت زمان پیرولیز برای اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های آبی زیست محیطی، زیستی و غذایی با استفاده از دستگاه جذب اتمی الکتروترمال در بازه‌ی ۱۰ الی ۲۰ ثانیه با ثابت نگه‌داشتن زمان اتمی شدن در ۵ ثانیه بررسی شد. سیگنال جذب تا ۱۵ ثانیه افزایش و پس از آن ثابت باقی ماند. بنابراین مدت زمان ۱۵ ثانیه به عنوان زمان بهینه پیرولیز انتخاب شد (شکل ۲). مطالعه زمان اتمی شدن نیز در بازه‌ی ۲ الی ۱۰ ثانیه انجام شد. نخست سیگنال تجزیه‌ای تا زمان ۵ ثانیه افزایش و پس از آن به تقریب ثابت ماند (شکل ۲). بنابراین مدت زمان ۵ ثانیه به عنوان زمان تمیزه شدن بهینه انتخاب شد.

انتخاب نوع حلال استخراج کننده

حلال آلی مورد استفاده در این روش به عنوان حلال استخراج کننده باید شرایط زیر را داشته باشد: ۱- نا محلول یا دارای حلالیت بسیار کم در آب برای افزایش کارایی استخراج؛ ۲- دارای فشار بخار کم به منظور جلوگیری از هدررفت حلال در طول فرایند استخراج؛ ۳- به نسبت ارزان؛ ۴- توانایی استخراج آنالیت (کادمیم)؛ ۵- دانسیته پایین نسبت به آب؛ ۶ سازگار با سامانه تجزیه ای اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال؛ ۷ - خطر کم تر از نظر زیست محیطی (حلال سبز)؛ ۸- نقطه ذوب نزدیک به دمای محیط (۳۰-۱۰۰ °C). در این پژوهش حلال‌های آلی ۱ - بروموهگزادکان (نقطه ذوب ۱۷/۳ °C)، هگزادکان (نقطه ذوب ۱۸ °C) و ۱ - دودکانول (نقطه ذوب ۱۷/۳ °C) برای استخراج کادمیم از محلول‌های آبی آزمایش شد.

قرار داده شد. حلال استخراجی به طور کامل حل شد و با محلول آبی مخلوط شد (۱-دودکانول در درون محلول آبی پخش شد). بدین ترتیب انتقال کمپلکس خنثی کادمیم از محلول آبی به حلال آلی صورت گرفت. سرانجام لوله سانتریفوژ به مدت ۲ دقیقه با دور ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شد. پس از این مرحله، ذره‌های ریز ۱ - دودکانول دارای آنالیت متراکم شده و در سطح محلول تجمع و شناور شدند. لوله سانتریفوژ در حمام آب یخ به مدت ۲ دقیقه قرار داده شده تا حلال آلی کدر و ابری مانند به صورت قطره منجمد شود سپس قطره منجمد به ظرف مخروطی شکل دیگری منتقل و بی درنگ ذوب شد. سرانجام با اتانول تا حجم ۵۰۰ µL رقیق می‌شود. سپس ۱۰ µL از آن برای آنالیز به صورت دستی به دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال تزریق شد.

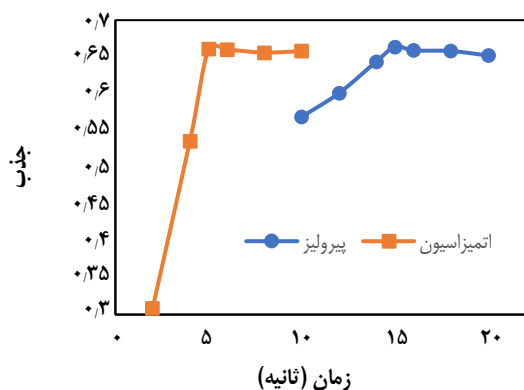
در تجزیه نمونه‌ها، معرف‌های به کار رفته باید دارای بیشترین خلوص باشند تا نمونه مورد تجزیه آلوده نشود. بنابراین پیشنهاد می‌شود از معرف‌های تجزیه‌ای یا مشابه استفاده شود. حلال‌ها یا مواد شیمیایی به کار برده شده باید به عنوان بلانک تزریق شوند تا امکان هرگونه آلودگی بررسی شود. بهترین روش برای به دست آوردن محلول‌های استاندارد در جذب اتمی، خریداری محلول‌های استاندارد آماده (به طور معمول با غلظت ۱۰۰ µg/ml) است. تهیه استاندارد از فلزهای خالص یا اکسیدهای آنها زمانی پیشنهاد می‌شود که بخواهید آنالیز بسیار دقیق انجام دهید. (محلول‌های استاندارد آماده، دقتی در حدود ۰/۵٪ دارند). محلول‌های استاندارد باید در غلظت‌های ۵۰۰ µg/mL یا بیش‌تر در بطری‌های پلاستیکی از جنس پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن یا تفلون نگهداری می‌شوند. برای این منظور از بطری‌های شیشه‌ای به ویژه برای غلظت‌های پایین استفاده نکنید.

نتیجه‌ها و بحث

حساسیت روش میکرواستخراج قطره آلی شناور منجمد کمک شده با جریان گردابی (VAE-SFODME) توسط مجموعه‌ای از پارامترهای تجربی قابل تنظیم است و روش بالا نیز بر این اساس برای اندازه‌گیری مقادارهای جزئی کادمیم در نمونه‌های آبی زیست محیطی، زیستی و غذایی توسعه یافته است.

بهینه‌سازی دمای پیرولیز و اتمی شدن

برای بررسی برنامه گرمایی کوره گرافیتی برای تعیین مقادارها در حد آثار کادمیم در نمونه‌های آبی زیست محیطی، زیستی و



شکل ۲- اثر زمان پیرولیز و زمان اتمی شدن در اندازه‌گیری کادمیم.

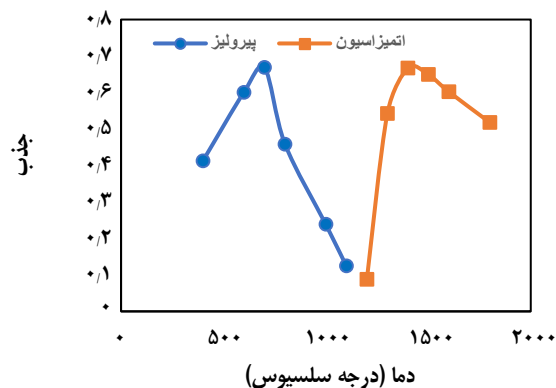
با فلزهای قلیایی واکنش نمی‌دهد. یکی از برتری‌های استفاده از APDC این است که در محیط اسیدی بخاطر مقاومت در برابر هیدرولیز، کمپلکس‌ها پایدار هستند. بنابراین نیازی به استفاده از محلول بافر که ممکن است منبع آلودگی نیز باشد نیست. همچنین محلول‌های نمونه به‌خاطر حل شدن نمونه‌های جامد در محیط اسیدی یا نگهداری نمونه‌های آبی در محیط اسیدی، در محیط اسیدی می‌باشند. بنابراین اثر pH نمونه در کارایی استخراج کادمیم در بازه‌ی ۹-۱ بررسی شد. همان‌گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است استخراج کادمیم در بازه‌ی pH ۱ تا ۲/۵ افزایش می‌یابد و پس از آن در بازه‌ی ۹-۲/۵ کاهش می‌یابد. به دلیل این که در pH پایین، کاتیون‌ها تمایل کم‌تری به رسوب دارند از این‌رو آزمون‌ها در $pH = 2/5$ تنظیم شد.

اثر غلظت معرف کمپلکس کننده

اثر غلظت معرف کمپلکس کننده آمونیوم پیرولیدین دی‌تیوکربومات در کارایی استخراج کادمیم مطالعه شد و نتیجه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. غلظت معرف کمپلکس کننده تا زمانی که همه کادمیم کمپلکس نشده، افزایش می‌یابد. سینگال جذب در مقدارهای بالاتر از $12 \mu L$ معرف آمونیوم پیرولیدین دی‌تیوکربومات ۵٪ ثابت است که نشان‌دهنده کامل شدن کمپلکس فلز - لیگاند است. بنابراین $12 \mu L$ معرف آمونیوم پیرولیدین دی‌تیوکربومات ۵٪ برای فناوری VAE-SFODME انتخاب شد.

اثر مدت زمان استخراج

زمان استخراج بهینه در کامل شدن واکنش و پیش تغلیظ و جداسازی فاز موثر است. برای رسیدن به حساسیت بالا باید



شکل ۱- اثر دمای پیرولیز و دمای اتمی شدن در اندازه‌گیری کادمیم.

سازگاری این حلال‌ها با تکنیک VAE-SFODME با افزودن $90 \mu L$ از هر حلال آلی به $6 mL$ محلول آبی دارای $100 \mu g/L$ کادمیم بررسی شد. فاکتور تغلیظ ۱ - بروموهگزادکان، هگزادکان و ۱ - دودکانول به ترتیب ۴۵، ۶۱ و ۸۴ به دست آمد. بنابراین با توجه به بیش‌ترین فاکتور تغلیظ، پایداری، فشاربخار کم و حلالیت پایین در آب در شرایط استخراج حلال آلی ۱ - دودکانول به عنوان حلال مناسب برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

اثر حجم حلال استخراج کننده

به منظور بررسی اثر حجم حلال استخراج کننده محلول‌هایی شامل حجم‌های گوناگون ۱- دودکانول ($20-120 \mu L$) با فاصله‌های $10 \mu L$) در فرایند استخراج با فناوری VAE-SFODME مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش حجم حلال استخراج کننده تا $80 \mu L$ سینگال تجزیه ای افزایش می‌یابد و پس از آن به تقریب ثابت باقی می‌ماند. به‌خاطر اطمینان از استخراج کامل، حجم دلخواه $90 \mu L$ انتخاب شد و نتیجه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است.

اثر pH

pH اثر مهمی در تشکیل کمپلکس فلز - لیگاند دارد. جداسازی یون‌های فلزی توسط میکرواستخراج قطره آلی شناور منجمد کمک شده با جریان گردابی شامل تشکیل اولیه کمپلکس با یک ماده آب‌گریز (هیدروفوب) و سرانجام استخراج به داخل حجم کوچکی از یک فاز استخراج کننده (فاز آلی) می‌باشد. برای کارایی بهتر تغلیظ، pH نقش مؤثری در استخراج کادمیم بازی می‌کند. معرف آمونیوم پیرولیدین دی‌تیوکربومات (APDC) با تعدادی از فلزهای واسطه و نیمه فلزها در محیط اسیدی کمپلکس پایدار تشکیل می‌دهد ولی

مدت زمان استخراج (زمان رسیدن به حالت تعادل) بین محلول آبی و فاز آلی استخراج کننده کوتاه تر باشد. در فناوری VAE-SFODME مدت زمان استخراج به صورت مدت زمان لازم بین تزریق حلال استخراجی و انتهای جریان گردابی تعریف می شود. بنابراین اثر زمان استخراج در کارایی استخراج در دمای اتاق در بازه ۱ تا ۱۰ دقیقه بررسی شد. نتیجه ها (شکل ۳) نشان می دهد که میزان جذب با افزایش زمان استخراج (مدت زمان جریان گردابی) تا ۳ دقیقه افزایش می یابد و پس از آن به تقریب ثابت باقی می ماند. بنابراین برای رسیدن به فاکتور تغلیظ بالا مدت زمان استخراج برای آزمایش های بعدی ۳ دقیقه در نظر گرفته شد.

اثر شرایط دستگاه سانتریفوژ

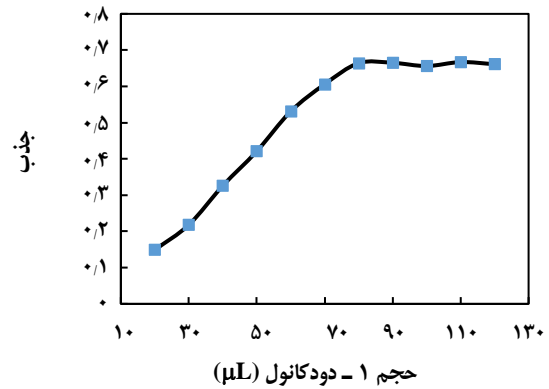
برای جداسازی فاز آلی دارای آنالیت کادمیم از توده محلول آبی از دستگاه سانتریفوژ استفاده می شود. این کار یک مرحله مهم در استخراج به روش میکرو استخراج مایع پخشی براساس شناورسازی قطره آلی منجمد کمک شده با جریان گردابی می باشد. همچنین کارایی پایانی به جداسازی کامل توده فاز آلی مربوط است. بنابراین اثر سرعت دستگاه سانتریفوژ در بازه ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ بررسی شد و دیده شد در سرعت بیش تر از ۳۰۰۰ دور بر دقیقه فاز آلی به طور کامل متراکم می شود، در نتیجه سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به عنوان سرعت بهینه دستگاه سانتریفوژ انتخاب شد. در ضمن مدت زمان سانتریفوژ نیز در بازه ۵-۱۰ دقیقه بررسی شد و معلوم شد در مدت زمان بیش تر از ۱/۵ دقیقه به طور کامل متراکم و در بالای لوله جمع شده و می توان آن را منتقل نمود، در نتیجه مدت زمان سانتریفوژ ۲ دقیقه انتخاب شد.

اثر نمک

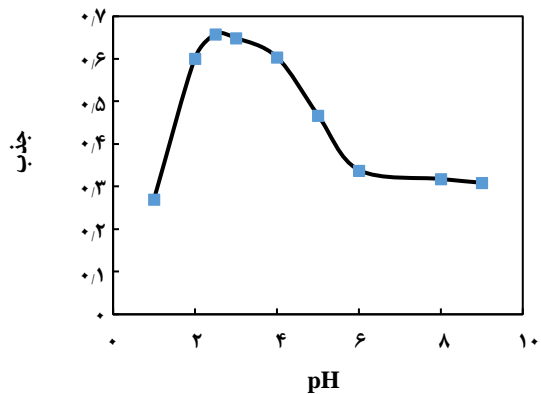
تأثیر قدرت یونی بر عملکرد تکنیک میکرو استخراج مایع پخشی براساس شناور سازی قطره منجمد آلی کمک شده با جریان گردابی با افزودن مقدهای گوناگون نمک NaCl در بازه ۱-۰٪ (وزنی/حجمی) ارزیابی شد، در حالی که پارامترهای دیگر ثابت نگه داشته شد. نتیجه های به دست آمده از پژوهش نشان داد، افزایش نمک تأثیر بیشتری بر فرایند استخراج و فاکتور تغلیظ ندارد. بنابراین همه آزمایش ها بدون افزودن نمک انجام شد.

اثر یون های مزاحم

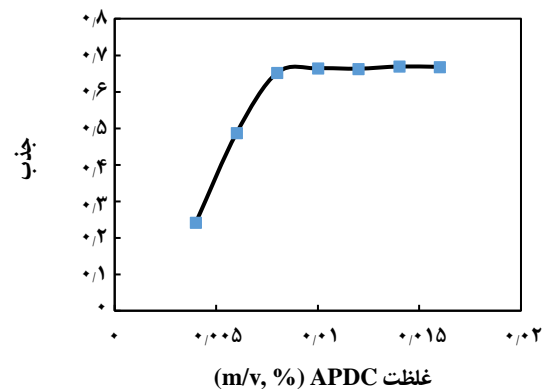
به منظور ارزیابی گزینش پذیری روش برنامه ریزی شده در اندازه گیری کادمیم اثر یون های مجاور بررسی شد. در همه آزمایش ها



شکل ۳- اثر حجم ۱-دودکانول در میزان استخراج Cd²⁺ شرایط: ۶ mL محلول نمونه، ۱۰۰ ppb کادمیم، ۱۲ μL APDC، pH=۲/۵؛ زمان استخراج ۳ min و دمای آزمایشگاه



شکل ۴- اثر pH در میزان استخراج Cd²⁺ شرایط: ۶ mL محلول نمونه، ۱۰۰ ppb کادمیم، حلال استخراجی ۱-دودکانول ۹۰ μL؛ زمان استخراج ۳ min و دمای آزمایشگاه

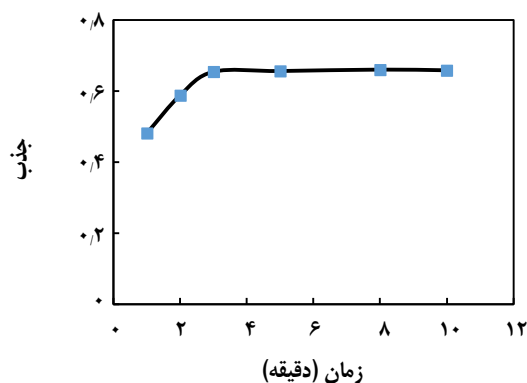


شکل ۵- اثر APDC در میزان استخراج Cd²⁺ شرایط: ۶ mL محلول نمونه، ۱۰۰ ppb کادمیم، حلال استخراجی ۱-دودکانول ۹۰ μL؛ زمان استخراج ۳ min و دمای آزمایشگاه

جدول ۲- اثر یون‌های مجاور در اندازه‌گیری ۱۰۰ ng/mL کادمیم در نمونه‌های حقیقی.

یون مزاحم	نسبت غلظت یون مزاحم به کادمیم
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , F ⁻ , CO ₃ ²⁻ , I ⁻	۵۰,۰۰۰
Li ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	۱۰,۰۰۰
Al ³⁺ , Ba ²⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺	۵۰۰۰
Cr(VI), Mn(II), Cr(III), Zn(II)	۵۰۰
V(V), Co(II), Ni(II)	۱۰۰
Pb(II), Fe(II), Fe(III), Cu(II)	۵۰

۰/۹۷ درصد است و این نشان می‌دهد که شبکه هیچ‌گونه مزاحمتی در اندازه‌گیری کادمیم با روش پیشنهادی ندارد. حد تشخیص بر اساس $LOD = \frac{3\sigma_B}{m}$ برابر ۰/۵۸ ng/mL و حد تعیین بر اساس $LOQ = \frac{10\sigma_B}{m}$ برابر ۱/۹۲ ng/mL به دست آمد. فاکتور تغلیظ که به صورت نسبت غلظت کادمیم در ۹۰ μL حلال استخراجی با روش VAE-SFODME به توده اولیه محلول نمونه آبی تعریف می‌شود برابر ۹۶ به دست آمد. این نتیجه‌های بسیار درخشان نشان می‌دهد که روش پیشنهادی از حساسیت، دقت و پایداری خوبی برخوردار است و توانایی آنالیز کادمیم در سطح‌های غلظتی بسیار کم را دارد.



شکل ۶- اثر مدت زمان استخراج بر میزان استخراج Cd^{2+} شرایط: ml محلول نمونه، ۱۰۰ ppb کادمیم، حلال استخراجی ۱-دودکانول μl ۹۰؛ pH=۲/۵، APDC ۱۲ μL و دمای آزمایشگاه.

آنالیز نمونه‌های حقیقی آبی زیست محیطی، زیستی و غذایی

برای بررسی قابلیت کاربرد روش برنامه ریزی شده آزمایش‌هایی با نمونه‌های آبی زیست محیطی (شامل آب شهری، آب رودخانه و آب زیر زمینی)، زیستی (شامل بزاق دهان و موی انسان) و غذایی (نمک طعام) انجام شد. نتیجه‌های اندازه‌گیری نمونه‌ها با روش میکرو استخراج قطره آلی شناور منجمد کمک شده با جریان گردابی (VAE-SFODME) در جدول ۴ آورده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در آب شهری، بزاق دهان و موی انسان مقدار کادمیم کم‌تر از حد تشخیص است بنابراین برای بررسی درستی روش و امکان کاربرد عملی روش پیشنهادی نمونه‌های گوناگون حقیقی با سطح‌های غلظتی ۲۰ و ۴۰ ng ml⁻¹ کادمیم آلوده و با روش پیشنهادی طی شرایط یکسان مورد آزمون قرار گرفت. همان‌گونه که از جدول ۴ دیده می‌شود، محدوده درصد بازیافت کادمیم در نمونه‌های گوناگون آبی زیست محیطی، زیستی و غذایی بسیار خوب و در بازه ۱۰۱/۳-۹۴/۵٪ قرار دارد و این بدین معنی است که روش از درستی لازم برخوردار است.

۵ mL محلول دارای ۱۰۰ ng/mL کادمیم با مقدارهای متفاوت از یون‌های مزاحم آنالیز شد. جزء داده شده به شرط آن که سیگنال جذب را به اندازه ۵٪ ± تغییر دهد مزاحم تلقی می‌شود. نتیجه‌ها در جدول ۲ جمع آوری شده است و نشان می‌دهد که استخراج کادمیم به‌طور کمی در حضور فزونی یون‌ها و کاتیون‌های مزاحم امکان‌پذیر است.

ارزیابی روش

پارامترهای مهم تجزیه‌ای مانند بازه‌ی خطی، ضریب همبستگی، دقت، حد تشخیص و حد تعیین برای ارزیابی کارایی روش اندازه‌گیری شد. در شرایط بهینه، در بازه غلظتی ۵-۳۵۰ ng/mL کادمیم دارای حالت خطی است. همه نتیجه‌های تجزیه‌ای در جدول ۳ آمده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، روش پیشنهادی حالت خطی خوبی برای کادمیم با مجذور ضریب همبستگی (R²) ۰/۹۹۷ دارد. دقت روش با معیار درصد انحراف استاندارد نسبی برای ۵ بار اندازه‌گیری چندباره کادمیم در غلظت ۱۰۰ ng/mL برای کادمیم برابر

جدول ۳ - پارامترهای تجزیه‌ای روش میکرو استخراج مایع پخشی براساس شناور سازی قطره منجمد آلی کمک شده با جریان گردابی و اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال برای اندازه گیری مقادارهای جزئی کادمیم

آنالیت	محدوده خطی (ng ml ⁻¹)	ضریب همبستگی (R ²)	حد تشخیص (ng ml ⁻¹)	حد تعیین (ng ml ⁻¹)	درصد انحراف استاندارد نسبی (%)	فاکتور تغلیظ
کادمیم	۵-۳۵۰	۰٫۹۹۷	۰٫۶۴	۱/۹۲	۰٫۹۷	۹۶

(I) درصد انحراف استاندارد نسبی از میانگین مقادارهای ۵ بار اندازه گیری پشت سر هم برای آنالیت کادمیم با سطح غلظتی ۱۰۰ ng/ml در آب دیونیزه به‌دست آمده است.

جدول ۴ - اندازه گیری کادمیم در نمونه های زیست محیطی، زیستی و غذایی به روش برنامه ریزی شده.

نمونه	مقدار اضافه شده (ng Cd ml ⁻¹)	مقدار به‌دست آمده (ng Cd ml ⁻¹)	درصد بازیابی ¹
آب شهری	۰	کمتر از حد تشخیص	
	۲۰	۱۹/۹۲ ± ۰/۰۲	۹۹/۶
	۴۰	۴۰/۰۴ ± ۰/۰۳	۱۰۰/۱
آب رودخانه	۰	۵/۸ ± ۰/۰۲	
	۲۰	۲۵/۰۰ ± ۰/۰۳	۹۶/۹
	۴۰	۴۴/۹۷ ± ۰/۰۴	۹۸/۲
آب زیر زمینی	۰	۶/۳ ± ۰/۰۴	
	۲۰	۲۵/۵۶ ± ۰/۰۵	۹۷/۲
	۴۰	۴۵/۵۵ ± ۰/۰۶	۹۸/۴
بزاق دهان	۰	کمتر از حد تشخیص	
	۲۰	۲۰/۱۰ ± ۰/۱	۱۰۰/۵
	۴۰	۴۰/۵۲ ± ۰/۱	۱۰۱/۳
موی انسان	۰	کمتر از حد تشخیص	
	۲۰	۱۸/۹۰ ± ۰/۰۲	۹۴/۵
	۴۰	۳۹/۳۲ ± ۰/۰۴	۹۸/۳
نمک طعام	۰	۷/۸ ± ۰/۲	
	۲۰	۲۷/۴۹ ± ۰/۳	۹۸/۹
	۴۰	۴۷/۳۶ ± ۰/۳	۹۹/۱

(I) مقدار میانگین ± انحراف استاندارد (تعداد دفعه‌های آزمایش = ۳)

مقایسه با سایر روش‌های اندازه گیری کادمیم

اندازه‌گیری کادمیم در حد آثار در نمونه‌های آبی زیست محیطی، زیستی و غذایی با فناوری میکرو استخراج مایع - مایع پخشی براساس شناور سازی قطره منجمد آلی کمک شده با جریان گردابی با سایر فناوری‌های آماده سازی در اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال ارزیابی و مقایسه شد. نتیجه‌ها در جدول ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود روش پیشنهادی نسبت به بیش‌تر روش‌ها دارای حد تشخیص پایین، دقت بالا و بازه خطی گسترده است. در ضمن فاکتور تغلیظ روش پیشنهادی نیز به نسبت بالا است.

اگرچه روش پیشنهادی بر اندازه گیری کادمیم در نمونه‌های گوناگون زیست محیطی، زیستی و غذایی تاکید دارد با این حال می‌توان این روش را برای سایر فلزهای سمی و سنگین در حضور لیگاند و حلال‌های آلی گوناگون به‌کار برد.

مقایسه با سایر روش‌های اندازه گیری کادمیم

اندازه‌گیری کادمیم در حد اثر در نمونه‌های آبی زیست محیطی، زیستی و غذایی با فناوری میکرو استخراج مایع - مایع پخشی براساس شناور سازی قطره منجمد آلی کمک شده با جریان گردابی

جدول ۵ - ارقام شایستگی روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی براساس شناور سازی قطره منجمد آلی کمک شده با جریان گردابی و سایر روشهای آماده سازی نمونه در اندازه گیری کادمیم با اسپکتروسکوپی جذب اتمی الکتروترمال.

روش	حد تشخیص (ng ml ⁻¹)	درصد انحراف استاندارد نسبی (%)	فاکتور تغلیظ	محدوده خطی (ng ml ⁻¹)	منبع
استخراج فاز جامد	۰/۴۳	۵	۵۰	-	(ملک و همکاران ^(۱)) ([۲۸])
استخراج نقطه ابری شدن	۱/۰	۰/۸-۳	۵۵/۶	۳-۳۰۰	(افخمی و همکاران ^(۲)) ([۲۹])
میکرو استخراج فاز مایع با غشاء توخالی	۱/۵	۴/۰	۱۰۷	۵-۳۰	(لوسیانو و همکاران ^(۳)) ([۳۰])
میکرواستخراج مایع مایع پخشی	۱/۱۶	۱/۸	۴۸/۱	۴-۲۰۰	(محمدی و مصطفوی ^(۴)) ([۳۱])
میکرواستخراج مایع مایع پخشی کمک شده با امواج فراصوت	۰/۹۱	۱/۶۲-۲/۵۶	۱۳/۴	۱۰-۶۰۰	(ما و همکاران ^(۵)) ([۳۲])
میکرواستخراج مایع مایع پخشی کمک شده با حرکت گردابی	۲/۹	۴/۱	۳۵	۱۰-۲۵۰	(چمساز و همکاران ^(۶)) ([۳۳])
میکرواستخراج بر اساس شناور سازی قطره منجمد آلی	۰/۰۰۷۹	۵/۴	۶۳۵	۰/۰۸-۳۰	(دادفرنی و همکاران ^(۷)) ([۳۴])
میکرو استخراج مایع - مایع پخشی براساس شناور سازی قطره منجمد آلی کمک شده با امواج فراصوت	۰/۶۶	۲/۴۲-۳-۳۴	۱۵	۱۰-۴۵۰	(زانگ و همکاران ^(۸)) ([۳۵])
میکرو استخراج مایع - مایع پخشی براساس شناور سازی قطره منجمد آلی کمک شده با جریان گردابی	۰/۶۴	۰/۹۷	۹۶	۵-۳۵۰	کار حاضر

(۱) Ma JJ et al. (۵) ·Mohammadi M. and Mostafavi A. (۴) ·Luciano RM. et al. (۳) ·Afkhani A. et al. (۲) ·Melek E. et al. (۱) Zhang JW. et al. (۸) ·Dadfarnia Sh. et al. (۷) ·Chamsaz M. et al. (۶)

نمونه برای اندازه گیری مقادیرهای جزئی کادمیم در نمونه های آبی زیست محیطی، زیستی و غذایی توسعه و بهینه شد. اندازه گیری با استفاده از سامانه اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال انجام شد. استفاده از جریان گردابی به عنوان یک ابزار مفید باعث حذف حلال آلی پخش کننده شد در ضمن با توزیع خوب ذره های ریز حلال استخراجی در محلول و با افزایش مدت زمان استخراج باعث افزایش کارایی استخراج شد. حلال ۱ - دودکانول به دلیل نقطه ذوب مناسب و دانسیته پایین نسبت به آب به عنوان حلال استخراجی مناسب و کارا انتخاب شد. آمونیوم پیرولیدین دی کاربامات (APDC) که به عنوان معرف کمپلکس کننده به کار رفت چون در محیط اسیدی پایدار است و به دلیل این که نمونه ها در محیط اسیدی تهیه و نگهداری می شوند این امر برتری مهمی به شمار می رود و موجب آسان شدن مرحله های پیش تغلیظ و جداسازی نمونه می شود. فاکتور تغلیظ در ۶ mL محلول آبی اولیه

با سایر فناوری های آماده سازی در اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال ارزیابی و مقایسه شد. نتیجه ها در جدول ۵ نشان داده شده است. همان گونه که می بینیم روش پیشنهادی نسبت به بیش تر روش ها دارای حد تشخیص پایین، دقت بالا و بازه ی خطی گسترده است. همچنین فاکتور تغلیظ روش پیشنهادی نیز به نسبت بالا است. اگرچه روش پیشنهادی بر اندازه گیری کادمیم در نمونه های گوناگون زیست محیطی، زیستی و غذایی تأکید دارد با این حال می توان این روش را برای سایر فلزهای سمی و سنگین در حضور لیگاند و حلال های آلی گوناگون به کار برد.

نتیجه گیری

در این مطالعه یک فناوری نوینی از میکرو استخراج مایع - مایع به نام میکرو استخراج قطره آلی شناور منجمد کمک شده با جریان گردابی (VAE-SFODME) به عنوان یک فناوری آماده سازی

آماده سازی نمونه مطمئن، کارا و قوی می باشد و دورنمای شگفت انگیزی در آینده دارد.

برابر ۹۶ به دست آمد. با بررسی حساسیت، دقت و درستی، روش پیشنهادی می تواند به طور موفقیت آمیز در اندازه گیری مقادارهای جزیبی کادمیم در نمونه های گوناگون آبی، زیستی و غذایی مورد استفاده قرار گیرد. این روش ساده، سریع، ارزان، سالم و یک فناوری

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۶/۲۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۳

مراجع

- [1] Baird C., Cann M., "Environmental Chemistry", 5th ed., W.H. Freeman and Company, New York, (2012).
- [2] Mahpishanian Sh., Shemirani F., Preconcentration Procedure Using *in Situ* Solvent Formation Microextraction In the Presence of Ionic Liquid for Cadmium Determination in Saline Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, **82(2)**:471-476 (2010).
- [3] Silva E.L., Roldan P.d.S., Gine M.F., Simultaneous Preconcentration of Copper, Zinc, Cadmium, and Nickel in Water Samples by Cloud Point Extraction Using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their Determination by Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry, *J. Hazard. Mater.*, **171**: 1133-1138 (2009).
- [4] FAO/WHO, "Joint Expert Committee on Food Additives", WHO Technical Report, Series No. 505, p.32, (1997).
- [5] Rezende H. C., Nascentes C. C., Coelho N. M. M., Cloud Point Extraction for Determination of Cadmium in Soft Drinks by Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Microchemical Journal*, **97(2)**:118-121 (2011).
- [6] Granado-Castro M.D., Galindo-Riano M.D., Garcia-Vargas M., Separation and Preconcentration of Cadmium Ions in Natural Water Using a Liquid Membrane System with 2-Acetylpyridine Benzoylhydrazone as Carrier by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, **59**: 577-583 (2004).
- [7] Yebra-Biurrun M.C., Cancela-Perez S., Moreno-Cid-Barinaga A., Coupling Continuous Ultrasound-Assisted Extraction, Preconcentration and Flame Atomic Absorption Spectrometric Detection for the Determination of Cadmium and Lead in Mussel Samples, *Anal. Chim. Acta*, **533**: 51-56 (2005).
- [8] Melo M.H.A., Ferreira S.L.C., Santelli R.E., Determination of Cadmium by FAAS After On-Line Enrichment Using A Mini Column Packed with Amberlite XAD-2 Loaded with TAM, *Microchem. J.*, **65**: 59-65 (2000).
- [9] Martinis E.M., Olsina R.A., Altamirano J.C., Wuillou R.G., Sensitive Determination of Cadmium in Water Samples by Room Temperature Ionic Liquid-Based Preconcentration and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **628**:41-48 (2008).

- [10] Xu Zh.R., Pan H.Y., Xu Sh.K., Fang Zh.L., [A Sequential Injection On-Line Column Preconcentration System for Determination of Cadmium by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry](#), *Spectrochim. Acta B*, **55**:213-219 (2000).
- [11] Cerutti S., Silva M.F., Gasquez J.A., Olsina R.A., Martinez L.D., [On-Line Preconcentration/Determination of Cadmium In Drinking Water on Activated Carbon Using 8-Hydroxyquinoline in a Flow Injection System Coupled to an Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer](#), *Spectrochim. Acta B*, **58**:43-50 (2003).
- [12] Mikula B., Puzio B., [Determination of trace Metals by ICP-OES in Plant Materials After Preconcentration of 1,10-Phenanthroline Complexes on Activated Carbon](#), *Talanta*, **71**:136-140 (2007).
- [13] Montes-Bayon M., Profrock D., Sanz-Medel A., Prange A., [Direct Comparison of Capillary Electrophoresis and Capillary Liquid Chromatography Hyphenated to Collision-Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Investigation of Cd-, Cu- and Zn-Containing Metallopr](#), *J. Chromatogr. A*, **1114**:138-144 (2006).
- [14] Lavi N., Alfassi Z.B., [Determination of Trace Amounts of Cadmium, Cobalt, Chromium, Iron, Molybdenum, Nickel, Selenium, Titanium, Vanadium and Zinc in Blood and Milk by Neutron Activation Analysis](#), *Analyst*, **115**: 817 (1990).
- [15] Suteerapataranon S., Jakmunee J., Vaneesorn Y., Grudpan K., [Exploiting Flow Injection and Sequential Injection Anodic Stripping Voltammetric Systems for Simultaneous Determination of Some Metals](#), *Talanta*, **58**:1235-1242 (2002).
- [16] Bonfil Y., Kirowa-Eisner E., [Determination of nanomolar Concentrations of Lead and Cadmium by Anodic-Stripping Voltammetry at the Silver Electrode](#), *Anal. Chim. Acta*, **457**:285-296 (2002).
- [17] Hu C., Wu K., Dai X., Hu S., [Simultaneous Determination of Lead\(II\) and Cadmium\(II\) at a Diacetyldioxime Modified Carbon Paste Electrode by Differential Pulse Stripping Voltammetry](#), *Talanta*, **60**:17-24 (2003).
- [18] Tanikkul S., Jakmunee J., Lapanantnoppakhun S., Rayanakorn M., Sooksamiti P., Synovec R.E., Christian G.D., Grudpan K., [Flow Injection in-Valve-Mini-Column Pretreatment Combined with Ion Chromatography For Cadmium, Lead and Zinc Determination](#), *Talanta*, **64**:1241-1246 (2004).
- [19] Whitchurch C., Andrews A., [Development and Characterization of a Novel Electrochemiluminescent Reaction Involving Cadmium](#), *Analyst*, **125**:2068-2070 (2000).
- [20] Raimundo I.M., Narayanaswamy R., [Simultaneous Determination of Zn\(II\), Cd\(II\) and Hg\(II\) in Water](#), *Sens. Actuators B: Chem.* **90**:189-197 (2003).
- [21] Castillo E., Cortina J.L., Beltran J.L., Prat M.D., Granados M., [Simultaneous Determination of Cd\(II\), Cu\(II\) and Pb\(II\) in Surface Waters by Solid Phase Extraction and Flow Injection Analysis with Spectrophotometric Detection](#), *Analyst*, **126**:1149-1153 (2001).

- [22] Ferreira S.L.C., de Andrade J.B., Korn M.G.A., Pereira M.G., Lemos V.A., dos Santos W.N.L., Rodrigues F.M., Souza A.S., Ferreira H.S., da Silva E.G.P., [Review of Procedures Involving Separation and Preconcentration for the Determination of Cadmium Using Spectrometric Techniques](#), *J. Hazard. Mater.*, **145**:358-367 (2007).
- [23] Leong M. I., Huang Sh. D., [Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Method Based on Solidification of Floating Organic Drop Combined with Gas Chromatography with Electron-Capture or Mass Spectrometry Detection](#), *J. Chromatogr. A*, **1211**:8 (2008).
- [24] Zhang J.-W., Wang Y.-K., Du X., X. Lei, Ma J.-J., Li J.-C., [Ultrasound-Assisted Emulsification Solidified Floating Organic Drop Microextraction for the Determination of Trace Cadmium in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry](#), *J. Braz. Chem. Soc.*, **22**:446-453 (2011).
- [25] Yiantzi E., Psillakis E., Tyrovolia K., Kalogerakis N., [Vortex-Assisted Liquid-Liquid Microextraction of Octylphenol, Nonylphenol and Bisphenol-A](#), *Talanta*, **80**:2057-2062 (2010).
- [26] Schneider S., Yegles M., Hallegot P., Wennig R., Migeon H. N. and Audinot J. N., [Imaging of Arsenic Traces in Human Hair By Nano-SIMS 50](#), *Applied Surface Science*, **231-232**: 490- 496 (2004).
- [27] Bozsai G., [Quality Control and Assurance in Hair Analysis](#), *Microchem. J.*, **46(2)**:159-166 (1992).
- [28] Melek E., Tuzen M., Soylak M., [Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cadmium\(II\) and Lead\(II\) after Their Solid Phase Extraction as Dibenzylthiocarbamate Chelates on Dowex Optipore V-493](#), *Anal. Chim. Acta*, **578**: 213-219 (2006).
- [29] Afkhami, A.; Madrakian, T.; Siampour, H., [Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Quantities of Cadmium in Water Samples after Cloud Point Extraction in Triton X-114 Without Added Chelating Agents](#), *J. Hazard. Mater.*, **138**: 269-272 (2006).
- [30] Luciano RM, Bedendo GC, Carletto JS, Carasek E., [Isolation and Preconcentration of Cd\(II\) from Environmental Samples Using Polypropylene Porous Membrane in a Hollow Fiber Renewal Liquid Membrane Extraction Procedure and Determination by FAAS](#), *J Hazard Mater.*, **177**:567–572 (2010).
- [31] Mohamadi M, Mostafavi A., [Flame Atomic Absorption Determination of Trace Amounts of Cadmium after Preconcentration Using a Thiol-Containing Task-Specific Ionic Liquid](#), *JAOC Int.*, **94(3)**:959–567 (2011).
- [32] Ma J.J., Du X., Zhang J.W., Li J.C., Wang L.Z., [Ultrasound-Assisted Emulsification–Microextraction Combined with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Trace Cadmium in Water Samples](#), *Talanta*, **80(2)**:980–984 (2009).
- [33] Chamsaz M., Atarodi A., Eftekhari M., Asadpour S., Adibi M., [Vortex-Assisted Ionic Liquid Microextraction Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry For Determination of Trace Levels of Cadmium in Real Samples](#), *Journal of Advanced Research*, **4(1)**: 35-41 (2013).

- [34] Dadfarnia Sh., Haji Shabani A.M., Kamranzadeh E., [Separation/Preconcentration and Determination of Cadmium Ions by Solidification of Floating Organic Drop Microextraction and FI-AAS](#), *Talanta*, **79(4)**: 1061-1065 (2009).
- [35] Zhang J.W., Wang Y.K., Du X., Lei X., Ma J.J., Li J.C., [Ultrasound-Assisted Emulsification Solidified Floating Organic Drop Microextraction for the Determination of Trace Cadmium in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry](#), *J. Braz. Chem. Soc.*, **22(3)**: 446-453 (2011).