

# توسعه روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی / اسپکترومتری ترمال لنز لیزری برای اندازه گیری مقادیر کم کادمیوم در نمونه های آب و دارو

نادر شکوفی\*<sup>+</sup>، امیر همدمعلی

آزمایشگاه دستگاهوری تجزیه ای و طیف سنجی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

**چکیده:** کادمیوم یکی از عنصرهای سمی برای سلامتی انسان می باشد. در این پژوهش، روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی ترکیب شده با اسپکترومتری ترمال لنز لیزری به عنوان یک روش ترکیبی نوین برای پیش تغلیظ و اندازه گیری کادمیوم در نمونه های حقیقی ارایه شد. اسپکترومتری ترمال لنز لیزری روش مناسب برای اندازه گیری آنالیت پس از روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی می باشد. زیرا مقدار حجم کم فاز باقی مانده پس از روش میکرو استخراج به سادگی توسط اسپکترومتر ترمال لنز لیزری قابل آنالیز می باشد. بدین ترتیب روش ترکیبی ارایه شده موجب بالا رفتن فاکتور بهبود می شود. بهینه سازی پارامترهای گوناگون انجام شد و در شرایط بهینه منحنی برازش دارای بازه خطی ۰/۱-۲۰/۰ میکروگرم بر لیتر با حد تشخیص ۰/۰۱ میکروگرم بر لیتر می باشد. انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای غلظت های ۱ و ۱۰ میکروگرم بر لیتر مقدارهای ۳/۲ و ۲/۵ درصد به دست آمد. فاکتور بهبود به دست آمده با روش پیشنهادی برای نمونه با حجم اولیه ۱۰ mL مقدار ۷۰۰ می باشد. روش ترکیبی DLLME/LS-TLS برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های حقیقی از جمله چند نمونه آبمیوه، قرص دارو و نمونه های آب به کار گرفته شد. افزون بر این، درستی روش به کمک مواد استاندارد مرجع و میکرو اسپکتروفتومتری تأیید شد.

**واژه های کلیدی:** ترمال لنز؛ میکرو استخراج پخشی؛ نمونه های حقیقی؛ لیزر؛ کادمیوم.

**KEYWORDS:** Thermal lens, Dispersive, Real samples, Laser, Cadmium

## مقدمه

نخست توسط گردن<sup>۲</sup> و همکاران مطرح شد [۱]. در اسپکترومتری ترمال لنز، جذب پرتو لیزر پمپ توسط نمونه و سپس آسایش غیر تابشی موجب گرادیان دمایی در نمونه می شود. این گرادیان دمایی القا شده به محلول نمونه به طور معمول مانند یک عدسی مقعر

حساسیت روش های تجزیه کلاسیک به طور معمول پایین می باشد. از این رو، برای اندازه گیری مقادیر کم آنالیت توسط این روش ها انجام مرحله های آماده سازی و یا پیش تغلیظ ضروری به نظر می رسد. اسپکترومتری ترمال لنز (TLS) به عنوان یک روش اندازه گیری

+E-mail: shokoufi@ccerci.ac.ir

\* عهده دار مکاتبات

(۱) Thermal Lens Spectrometry (TLS)

(۲) Gordon

دسترسی آسان و ... به عنوان یکی از روش‌های جداسازی و تغلیظ شناخته شده است. به دلیل استفاده از مقادیر زیاد در روش‌های استخراج معمولی، امروزه روش‌های میکرو استخراج مایع که حجم کمی از حلال را مصرف می‌نماید توسعه یافته است. روش‌های استخراج مایع - مایع همگن (HLLLE)<sup>۳</sup> [۱۰ و ۹] میکرو استخراج فاز مایع (LPME)<sup>۴</sup> [۱۱] به طور گسترده برای پیش تغلیظ مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این روش‌ها برای جداسازی و پیش تغلیظ نمونه‌های محیطی به کار گرفته شده و مشکل‌های بسیاری را در این زمینه حل کرده‌اند. یک روش جدید میکرو استخراج که بسیار توانمند می‌باشد روش میکرو استخراج مایع- مایع پخشی (DLLME)<sup>۵</sup> می‌باشد که توسط اسدی و همکاران ارائه شد [۱۲]. سادگی، آسان بودن، سرعت، هزینه پایین، بازایی بالای نمونه و فاکتور تغلیظ بالا از برتری‌های روش DLLME می‌باشد. کارایی این روش با به کارگیری آن برای اندازه‌گیری هیدروکربن‌های پلی آروماتیک [۱۲]، ترکیبات آلی فسفردار [۱۳]، کلروبنزن [۱۴]، تری هالومتان‌ها [۱۵]، کلروفل‌ها [۱۶]، سولنیم [۱۷]، کادمیوم [۱۸] و سرب [۱۹] در آب و نمونه‌های محیطی به اثبات رسیده است. نیاز به حساسیت بالای اندازه‌گیری و آنالیز نمونه‌های محیطی با ماتریکس پیچیده از چالش‌های اصلی آنالیز ترکیب‌ها در نمونه‌های حقیقی می‌باشد که این روش‌ها قابلیت حل آن‌ها را دارند [۲۰]. از این رو، موارد مطرح شده زمینه‌های مهیجی هستند که بتوانند اندازه‌گیری مقدار کم ترکیب‌های گوناگون را در نمونه‌های پیچیده امکان پذیر نمایند. بدین ترتیب به کارگیری اسپکترومتری ترمال لنز به عنوان یک روش اندازه‌گیری بسیار حساس در کنار روش میکرو استخراج می‌تواند بسیار مناسب جهت آنالیز نمونه‌های حقیقی باشد [۲۱، ۲۲].

فلزهای سنگین اثرهای مهم و نیز سامانه‌ای در زیست بوم موجودات زنده دارند. کادمیوم به عنوان یکی از عنصرهای سمی می‌باشد که موجب اثرهای منفی در فرایند متابولیسم موجودات زنده می‌شود. کادمیوم به عنوان یکی از شش عنصر سمی مضر برای موجودات شناخته شده است که قابلیت انتقال در حیوانات و انسان را داشته و مقدار مجاز آن حدود ۰/۰۷ میلی گرم بر کیلوگرم وزن بدن می‌باشد. بنابراین برای اندازه‌گیری این مقادیر کم روش‌های بسیار حساس مورد نیاز می‌باشد. برخی از روش‌های اندازه‌گیری کادمیوم شامل اسپکترومتری جذب اتمی (AAS)<sup>۶</sup> [۲۳]، اسپکترومتری جذب اتمی الکتروترمال (ETAAS)<sup>۷</sup> [۲۴]، اسپکترومتری نشر اتمی جفت شده با پلاسمای القایی (ICP-OES)<sup>۸</sup> [۲۵]، می‌باشد.

عمل کرده و نور لیزر از مرکز مسیر مستقیم خود منحرف می‌شود. فرایند بالا می‌تواند توسط یک لیزر (تک لیزری) و یا توسط دو لیزر گوناگون (دو لیزری) صورت بگیرد. تغییر سیگنال در آشکارساز ناشی از ایجاد لنز حرارتی در نمونه است و به غلظت آنالیت در نمونه بستگی دارد. این روش اسپکتروسکوپی جذبی دارای حساسیت بالایی بوده و با تمرکز بر روی نمونه می‌تواند موجبات آنالیز مکانی را نیز فراهم نماید. این روش به دلیل حساسیت بالایی که از خود نشان می‌دهد برای اندازه‌گیری مقادیر کم بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲].

رابطه‌های سیگنال پدیده ترمال لنز لیزری در زیر دیده می‌شود:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} = 0.52\theta - 0.13\theta^2 \quad (1)$$

$$\theta = \frac{2.303P \left( -\frac{dn}{d} \right) A}{\lambda K} \quad (2)$$

$\frac{\Delta I}{I}$  تغییر شدت در مرکز لیزر، P توان لیزر پمپ کننده،  $\frac{dn}{dt}$  تغییرهای ضریب شکست نسبت به تغییرهای دما، A جذب نمونه،  $\lambda$  طول موج لیزر پروب و K هدایت گرمایی حلال می‌باشد.

با توجه به معادله (۲) سیگنال بالا زمانی ایجاد می‌شود که توان لیزر بیشتر، جذب نمونه بالا و حلال دارای شرایط ترموآپتیکی مناسب باشد (مقدار بالای  $(\frac{dn}{dt})/K$ ). اسپکترومتری ترمال لنز لیزری تک پرتویی مناسب برای ترکیب با روش‌های جداسازی و پیش تغلیظ می‌باشد. استفاده از سامانه‌های دو لیزری فرایند کار را کمی پیچیده‌تر می‌نماید. گزینش پذیری روش می‌بایست با استفاده از معرف‌های شیمیایی و یا روش‌های جداسازی توسعه داده شود تا به کارگیری روش بسیار حساس TLS بتواند گزینش پذیری را نیز امکان پذیر نماید.

برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم به طور معمول نیاز به یک روش جداسازی و پیش تغلیظ اولیه ضروریست. این به جهت غلظت بسیار پایین آنالیت و حضور ماتریکس نمونه در آنالیزهای حقیقی می‌باشد [۳]. جداسازی و پیش تغلیظ مثل استخراج مایع- مایع [۴]، مبادله یون [۵] استخراج نقطه ابری (CPE)<sup>۱</sup> [۶] و استخراج فاز جامد (SPE)<sup>۲</sup> [۷ و ۸] می‌تواند این مشکل را حل نماید. استخراج با حلال به دلیل سادگی،

(۱) Cloud Point Extraction (CPE)

(۳) Homogenous Liquid-Liquid Extraction (HLLLE)

(۵) Dispersive Liquid-Liquid Micro extraction (DLLME)

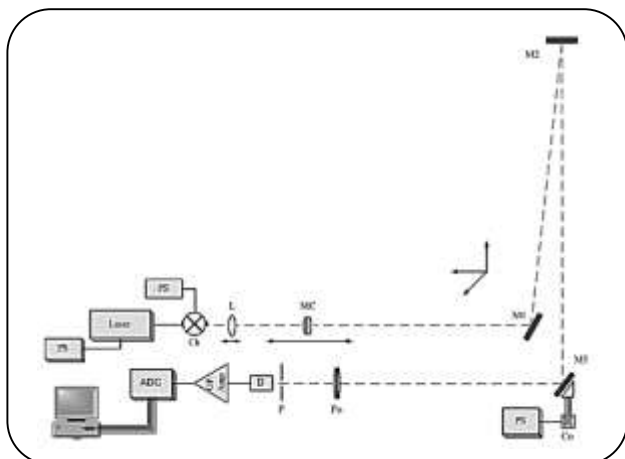
(۷) Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (ETAAS)

(۲) Solid Phase Extraction (SPE)

(۴) Liquid Phase Micro Extraction (LPME)

(۶) Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

(۸) Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)



شکل ۱- شمای اسپکترومتری ترمال لنز لیزری تک پرتویی. PS: منبع تغذیه، Ch: چاپر، L: لنز، MC: میکروسول، M1، M2، M3: آینه‌ها، Co: کنترل کننده، Po: پلارایزر، P: روزنه، D: آشکارساز، Po-Amp: تقویت کننده، ADC: مبدل آنالوگ به دیجیتال

$$TLS_{\text{signal}} = \frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} \quad (3)$$

بنابراین شدت لیزر پس از عبور از نمونه در لحظه اول و زمان حالت پایدار اندازه‌گیری شده و مقدار سیگنال لنز گرمایی با استفاده از معادله (۳) به دست می‌آید.

### معرف ها و محلول ها

همه محلول‌ها توسط آب مقطر با خلوص بالا با استفاده از دستگاه آب مقطرگیری SG ساخت آلمان تهیه شد. محلول ذخیره کادمیوم  $1000 \mu\text{g/L}$  از انحلال  $\text{CdCl}_2$  (مرک، آلمان) در آب مقطر تهیه شد. محلول‌های استاندارد از رقیق سازی محلول ذخیره تهیه شد. معرف کمپلکس کننده (دیتیزون) از شرکت مرک آلمان تهیه شد. محلول دیتیزون به غلظت  $1/10$  میلی مولار از انحلال مقدار مشخصی از معرف در حجم  $25 \text{ mL}$  از اتانول تهیه شده و در دمای  $4^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس به مدت یک هفته نگهداری شد. محلول سدیم سولفات به غلظت  $2 \text{ mol/L}$  از نمک مربوطه (مرک، آلمان) جهت تنظیم قدرت یونی تهیه شد. دیگر مواد شیمیایی استفاده شده نیز از نوع گرید آزمایشگاهی بوده‌اند. محلول  $\text{NaOH}$  از انحلال مقدار مناسب  $\text{NaOH}$  (مرک، آلمان) در آب مقطر به دست آمد. بیته‌ها و ظرف‌ها چون برای آنالیز مقادیر کم استفاده می‌شدند در نیتریک اسید ( $v/v$ )  $10\%$  به مدت یک شب قرار داده شده و سپس با آب مقطر

در پژوهش حاضر، پیش تغلیظ و اندازه‌گیری کادمیوم با استفاده از روش ترکیبی (DLLME/LI-TLS) صورت گرفت. روش ارایه شده جهت آنالیز نمونه‌های آب، آب‌میوه و قرص‌های دارویی به کار گرفته شد.

## بخش تجربی

### دستگاه ها

اسپکترومتری ترمال لنز لیزری استفاده شده که در آزمایشگاه طراحی و ساخته شد در شکل ۱ شمای آن دیده می‌شود. مسیر نوری طراحی شده نوع جدید افقی - عمودی می باشد که برای اولین بار طراحی شده است. در این دستگاه از لیزر دیود (TEM<sub>00</sub>) با طول موج  $530 \text{ nm}$  نانومتر و توان  $50 \text{ mW}$  به عنوان پمپ/پروپ استفاده شده است. پرتو لیزر توسط یک عدسی با فاصله کانونی  $16 \text{ cm}$  سانتیمتر متمرکز شده و سپس از نمونه موجود در میکروسول که در فاصله کانونی قرار دارد عبور کرده به آشکارساز می‌رسد. لیزر با استفاده از یک چاپر مکانیکی به صورت پالسی در آمده و پرتو لیزر پیش از آشکارساز از فیلتر و روزنه ویژه‌ای عبور می‌نماید. فاصله بین نمونه تا آشکارساز  $200 \text{ cm}$  سانتیمتر می‌باشد تا بیشترین واگرایی در آشکارساز به دست آید. سیگنال‌های به دست آمده از آشکارساز تبدیل به دیجیتال شده و وارد نرم افزار ویژه‌ای که با زبان Delphi7 نوشته شده در کامپیوتر می‌شود. هر اندازه‌گیری  $5$  تا  $7$  بار تکرار شده است.

جداسازی فازها با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ Sigma 203 ساخت آلمان صورت گرفت. میکروسول با حجم  $25 \mu\text{L}$  با طول مسیر نوری  $1 \text{ mm}$  استفاده شد. pH نمونه‌ها با استفاده از دستگاه pH متر Metrohm 691 ساخت کشور سوئیس اندازه‌گیری شد. سرنگ  $25 \mu\text{L}$  Hamilton ساخت سوئیس برای انتقال فاز آلی باقیمانده به کار گرفته شد.

### پردازش داده ها

با استفاده از لیزر پیوسته، شدت اندازه‌گیری شده در مرکز لیزر  $I(t)$  در لحظه اول ( $t=0$ ) در واقع پاسخ قانون بیر می‌باشد. پس از مدت زمانی که حالت پایدار عدسی گرمایی ایجاد شد، سیگنال در آشکارساز مقدار  $I(\infty)$  می‌باشد. در صورتی که نمونه در فاصله کانونی از محل تمرکز لیزر باشد،  $I(\infty)$  در بیشترین مقدار خود خواهد بود. سیگنال ترمال لنز با معادله (۳) تعریف می‌شود.

(۱) Dispersive Liquid-Liquid Micro extraction/Laser Induced-Thermal Lens Spectrometry (DLLME/LI-TLS)

به منظور ارزیابی و دستیابی به بیشترین حساسیت در DLLME/LI-TLS، پارامترهای گوناگون از جمله اثر تشکیل کمپلکس، وضعیت استخراج و پیش تغلیظ و توانمندی ترکیب دو روش بهینه‌سازی شد. افزون بر این، پارامترهایی چون حجم و نوع حلال استخراج کننده، حجم و نوع حلال پخش کننده، pH، غلظت معرف کمپلکس کننده، زمان استخراج و اثر قدرت یونی بررسی شد. سرانجام بهینه‌سازی پارامترهای یاد شده در اندازه‌گیری کادمیوم به کار گرفته شد.

#### اثر نوع و حجم حلال استخراج کننده

برای انتخاب نوع حلال استخراج کننده برخی مشخصه‌ها بایست در نظر گرفته شود. حلال استخراج کننده باید دانسیته بالاتری از آب داشته باشد، بتواند نمونه کمپلکس شده را استخراج کند و حلالیت کمی در آب داشته باشد. حلال های کربن تتراکلرید، کلروفرم، کربن دی سولفید و دی کرومتان در این روش به کار گرفته شد. نمونه‌ها با استفاده از ۰/۴ میلی لیتر استون دارای حجم‌های گوناگون از حلال استخراج کننده و ۲۰ میکرولیتر دیتیزون انجام شد تا حجم باقیمانده در ته لوله آزمایش ۲۵ میکرولیتر باشد. حلالیت حلال های گوناگون در آب متفاوت بوده بنابراین باید اثر آن در کاهش حجم حلال باقیمانده در ته لوله آزمایش در نظر گرفته شود. بنابراین برای دستیابی به ۲۵ میکرولیتر از حلال استخراج کننده در ته لوله پس از انجام میکرو استخراج استفاده از حجم های ۳۶، ۶۵، ۷۵ و ۸۰ میکرولیتر از حلال های کربن تتراکلرید، کلروفرم، دی کرومتان و کربن دی سولفید به ترتیب به دست آمد. برای آزمایش‌های بالا نتیجه‌های سیگنال TLS به دست آمده ۰/۱±۰/۲، ۰/۳±۰/۱، ۰/۳±۰/۰/۸، ۰/۲±۰/۱/۵ به ترتیب برای کربن تتراکلرید، کلروفرم، دی کرومتان و کربن دی سولفید به عنوان به عنوان حلال استخراج کننده به دست آمد. با توجه به نتیجه‌ها، کربن تتراکلرید انتخاب شد.

برای ارزیابی اثر حجم حلال استخراج کننده، محلول‌های دارای حجم های گوناگون از کربن تتراکلرید در فرایند DLLME به کار گرفته شد. با استفاده از ۰/۴ میلی لیتر استون حاوی حجم‌های گوناگون کربن تتراکلرید (۷۶-۳۶ میکرولیتر با فاصله های ۱۰ میکرولیتر) و ۲۰ میکرولیتر از دیتیزون این کار صورت گرفت. با افزایش حجم کربن تتراکلرید از ۳۶ میکرو لیتر به ۷۶ میکرولیتر حجم باقیمانده در ته لوله آزمایش از ۲۵ میکرولیتر به ۵۵ میکرولیتر افزایش پیدا کرد و سیگنال ترمال لنز از ۲/۰ به ۰/۱۲ کاهش یافت. بنابراین با افزایش

شسته شدند. نمونه استاندارد مرجع، SRM1643d (ویژه مقدارهای کم عنصرها در آب) (NIST) و میکرواسپکتروفتومتری برای تأیید روش آزمایش به کار گرفته شد.

#### مرحله‌های اندازه گیری

میکرو استخراج مقدارهای کم کادمیوم از نمونه آبی به درون حجم میکرولیتری از حلال آلی (کربن تتراکلرید) به کمک تشکیل کمپلکس با دیتیزون صورت پذیرفت. نمونه به حجم ۱۰ mL در لوله آزمایش در دار ته مخروطی وارد نموده در حالی که مقدار کادمیوم افزوده شده در نمونه ۱۰ μg/L می باشد به آن ۲۰ μL از دیتیزون ۱۰<sup>-۳</sup> mol/L افزوده شد. ۰/۴ میلی لیتر استون (حلال پخش کننده) حاوی ۳۶ μL حلال کربن تتراکلرید (حلال استخراج کننده) با استفاده از یک سرنگ ۱ mL از نوع سرنگ انسولین به نمونه تزریق شد. یک محلول کدر ابری در لوله آزمایش شکل می گیرد که با تشکیل قطره‌های ریز کمپلکس کادمیوم-دیتیزون به درون قطره‌های ریز استخراج می‌شود. سپس محلول به مدت ۳ دقیقه با دور ۳۵۰۰ rpm سانتریفیوژ شد تا ذره‌های معلق ته نشین شده و فاز آلی جدا شود. در مرحله بعد ۱±۲۵ μL از حلال آلی ته مانده با استفاده از سرنگ هامپلتون برداشته شده و به درون میکروسول اسپکتروفتومتر که دارای حجم ۲۰ μL با طول مسیر نوری ۱ mm است منتقل می‌شود تا سیگنال لنز گرمایی نمونه در این حجم باقیمانده به دست آید.

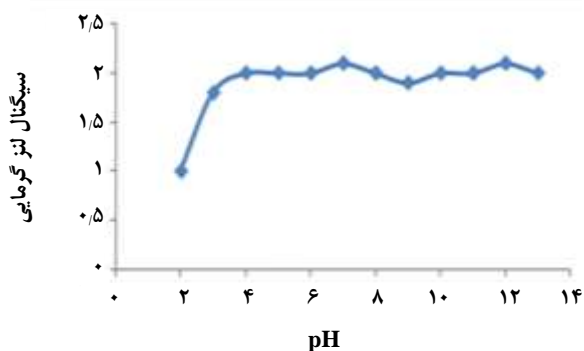
#### نتیجه‌ها و بحث

سامانه LI-TLS روشی توانمند برای اندازه گیری مقدارهای کم جذب در حجم کم از نمونه می‌باشد. از سوی دیگر، حلال های آلی استفاده شده در روش DLLME دارای شرایط گرمایی - نوری بسیار درخشان برای اندازه‌گیری LI-TLS می‌باشد. حلال‌های آلی به دلیل هدایت گرمایی پایین و بالا بودن تغییر ضریب شکست با تغییر گرما باعث افزایش سیگنال در اسپکترومتری لنز گرمایی می‌شوند (معادله (۴)).

$$TL_{\text{Signal}} = 2.303 E.A \quad (4)$$

روش ترکیبی ارایه شده DLLME/LI-TLS به عنوان یک روش پیوندی پیش تغلیظ/ اندازه‌گیری می‌تواند برای آنالیز نمونه در حجم کم و در غلظت پایین استفاده شود.

(۱) National Institute of Standard and Technology (NIST)



شکل ۲. بررسی اثر pH بر روی سیگنال ترمال لنز کمپلکس کادمیوم- دیتیزون. شرایط: نمونه آبی با حجم ۱۰ میلی لیتر، حلال پخشی کننده استون با حجم ۰/۴ میلی لیتر، حلال استخراج کننده کربن تتراکلرید با حجم ۳۶ میکرو لیتر، دیتیزون با غلظت ۱/۲ میکرو مولار، کادمیوم با غلظت ۱۰ میکرو گرم بر لیتر

#### اثر pH

جداسازی یون های فلزی به وسیله میکرو استخراج مایع - مایع پخشی شامل تشکیل و انتقال کمپلکس آب گریز درون حجم کم فاز آلی غیر قطبی می باشد. به دلیل این که pH نقش یگانه ای در تشکیل لیگاند- فلز و در نتیجه استخراج دارد، pH محلول نمونه یک عامل مهم برای ارزیابی تاثیر بر روی میکرو استخراج مایع - مایع پخشی برای پیش تغلیظ یون کادمیوم بود. اثر pH بر روی سیگنال ترمال لنز اسپکترومتری کادمیوم - دیتیزون در بازه ی ۱۳ - ۳ با استفاده از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه ها در شکل ۲ نشان می دهد که سیگنال ترمال لنز اسپکترومتری کادمیوم - دیتیزون، در pH نزدیک به ۴ بیش-ترین مقدار و در pH های ۴ تا ۱۳ ثابت است. از این رو مقدار pH بهینه ۴ در نظر گرفته شده است.

#### اثر غلظت دیتیزون

عامل تأثیر گذار بعدی که بر روی سیگنال ترمال لنز اسپکترومتری تأثیر گذار است، مقدار دیتیزون بود. این مطالعه در بازه ی غلظتی ۶-۱ میکرو مولار دیتیزون در نمونه مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳). در این مورد با افزایش مقدار لیگاند - دیتیزون تا ۱/۲ میکرو مولار، سیگنال ترمال لنز اسپکترومتری افزایش پیدا کرد و سپس ثابت شد. غلظت ۲ میکرو مولار در حجم ۱۰ میلی لیتر محلول نمونه به عنوان مقدار بهینه برای تعیین کادمیوم انتخاب شد. در این فرایند، مقدار ۲۰ میکرو لیتر از محلول دیتیزون با غلظت ۱/۰ میلی مولار به محلول نمونه افزوده شد.

بیش تر حجم حلال استخراج کننده حجم باقیمانده بیش تر شده و باعث کاهش سیگنال TLS می گردد. از این رو، مقدار بهینه ۳۶ میکرو لیتر از حلال استخراج کننده  $CCL_4$  جهت رسیدن به فاز باقیمانده ۲۵ میکرو لیتر در ته لوله آزمایش استفاده شد.

#### اثر نوع و حجم حلال پخشی کننده

مهم ترین عامل در انتخاب حلال پخشی کننده حالیت آن در هر دو فاز آلی و آبی می باشد. بدین منظور حلال های چون متانول، استونیتریل، استون و تتراهیدروفوران بررسی شد. نمونه ها با استفاده از ۰/۴ میلی لیتر از هر حلال پخشی کننده حاوی ۳۶ میکرو لیتر کربن تتراکلرید (حلال استخراج کننده) و ۲۰ میکرو لیتر از دیتیزون (معرف کمپلکس کننده) بررسی شد. سیگنال TLS به دست آمده برای متانول، استونیتریل، استون و تتراهیدروفوران به ترتیب  $1/9 \pm 0/2$ ،  $1/4 \pm 0/4$ ،  $2/0 \pm 0/1$ ،  $0/8 \pm 0/3$  به دست آمد. نتیجه های به دست آمده نشان داد که تفاوت چندانی بین متانول، استونیتریل و استون نمی باشد و استون بهترین نتیجه را دارد. لذا استون به عنوان حلال مناسب که ارزان بوده سمیت کمتری هم دارد انتخاب شد. پس از انتخاب استون به عنوان حلال پخشی کننده نیاز هست تا حجم آن نیز بهینه شود. برای بهینه سازی حجم استون با استفاده از حجم های گوناگون استون ۰/۱، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹ میلی لیتر حاوی ۳۶، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۶۷ و ۷۵ میکرو لیتر از کربن تتراکلرید به ترتیب بررسی شد. تغییر حجم  $CCL_4$  با تغییر حجم استون لازم است برای رسیدن به حجم بهینه فاز باقیمانده در ته لوله آزمایش که  $25 \pm 1$  میکرو لیتر می باشد. نتایج نشان داد تغییر سیگنال TLS مشخصی با استفاده از تغییر حجم از ۰/۳ میلی لیتر الی ۰/۵ میلی لیتر از استون دیده نمی شود. همچنین استفاده از حجم کمتر از ۰/۳ میلی لیتر از استون، پخش پایداری را تشکیل نمی دهد و استفاده از حجم استون، بالای ۰/۵ میلی لیتر باعث کاهش سیگنال TLS می شود. سرانجام حجم ۰/۴ میلی لیتر از استون به عنوان حجم حلال پخشی کننده بهینه انتخاب شد.

#### اثر تشکیل کمپلکس و زمان استخراج

از آنجایی که زمان تشکیل کمپلکس کادمیوم با دیتیزون سریع است بنابراین زمان تشکیل کمپلکس در این روش بالا بوده و این تشکیل در کم تر از ۳ دقیقه صورت می پذیرد. در روش DLLME، زمان استخراج به زمان بین تزریق حلال پخشی کننده دارای حلال استخراج کننده و زمان شروع سانتی فیوژ اطلاق می شود.

جدول ۱- تأثیر یون‌های مزاحم در غلظت  $10 \mu\text{g/L}$  یون کادمیوم (در نمونه آب) با استفاده از روش DLLME/LI-TLS.

یون مزاحم	غلظت ( $\mu\text{g/L}$ )	نسبت غلظت یون مزاحم به کادمیوم
$\text{K}^+, \text{Li}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}$	۵۰۰	۵۰
$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	۵۰	۵
$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	۵۰	۲۰
$\text{Ag}^+, \text{Cr}^{3+}$	۲۰۰	۱۰۰
$\text{Pb}^{2+}$	۱۰۰۰	۵۰۰
$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}$	۵۰۰	۵۰

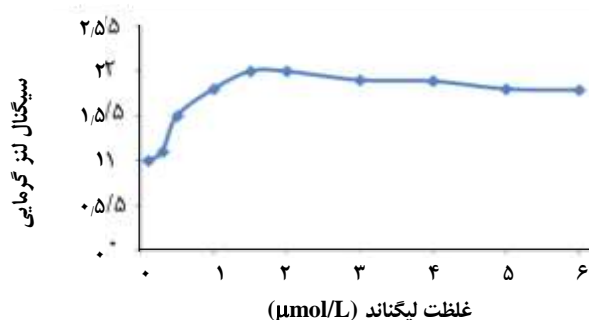
۵ مرتبه بیش‌تر از کادمیوم دارد. این عامل مزاحمت به وسیله تیواوره به غلظت  $1/10$  میلی مولار در محلول نمونه حقیقی محدود شده است. نتیجه‌ها در جدول ۱ لیست شده است.

### اثر حلال آلی

بر اساس معادله (۱) سیگنال ترمال لنز وابسته به هدایت گرمایی حلال (K) و تغییر ضریب شکست با تغییر دما ( $dn/dt$ ) می باشد. برای دست یابی به مقدارهای E بالا در رابطه حلال آلی بایست هدایت گرمایی پایین و تغییر ضریب شکست با تغییر دمای بزرگی داشته باشد. این اثر افزون بر قانون بیر (وابسته به غلظت) باعث افزایش سیگنال اندازه‌گیری در پدیده ترمال لنز می‌شود [۲۶-۲۸]. مقدارهای E برای حلال‌های گوناگون برای لیزر  $532$  نانومتر با توان  $50$  میلی وات محاسبه شد (جدول ۲). دیده می‌شود که مقدار E برای حلال‌های آلی غیر قطبی بالاست. بنابراین این حلال‌ها شرایط مناسب تری از نظر ترمو-اپتیکی برای استفاده در LI-TLS دارند. اثر حلال‌های آلی چون کربن تتراکلرید، کربن دی سولفید، دی کلرومتان، کلروفرم و استون بر روی روش پیشنهادی DLLME/LI-TLS بررسی شد. نتیجه‌ها در شکل ۴ نشان می‌دهد که بالاترین سیگنال برای کربن تتراکلرید که مقدار E بالاتری دارد به دست آمده است.

### مشخصه‌های تجزیه‌ای روش

مشخصه‌های تجزیه‌ای روش ارایه شده شامل بازیابی خطی، حد تشخیص، تکرار پذیری، فاکتور افزایش و فاکتور تغلیظ در جدول ۳ آمده است. منحنی کالیبراسیون برای کادمیوم در بازه  $0.1-20$  میکروگرم بر لیتر خطی می باشد. حد تشخیص محاسبه شده ( $3\sigma/m$ ) مقدار  $0.1$  میکروگرم بر لیتر می باشد. برای بررسی تکرار پذیری روش، مقدار  $10$  میلی لیتر از نمونه دارای کادمیوم  $1$  و  $10$  میکروگرم بر لیتر بررسی شد. انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای  $7$  تکرار مقدار  $3/5$  و  $2/1$ ٪ برای  $1$  و  $10$  میکروگرم بر لیتر کادمیوم به ترتیب می‌باشد.



شکل ۳- بررسی اثر غلظت دیتیزون بر روی سیگنال ترمال لنز کمپلکس کادمیوم-دیتیزون. شرایط: نمونه آبی با حجم  $10$  میلی لیتر، حلال پخش کننده استون با حجم  $4/0$  میلی لیتر، حلال استخراج کننده کربن تتراکلرید با حجم  $36$  میکرو لیتر،  $\text{pH}=4$ ، کادمیوم با غلظت  $10$  میکرو گرم بر لیتر.

### اثر قدرت یونی

برای بررسی قدرت یونی بر روی کارایی میکرو استخراج مایع-مایع پخش، چندین آزمایش بر اساس اضافه کردن مقدار متغیر  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  از  $0.5-10$  مولار شکل گرفته بود. بقیه شرایط آزمایش ثابت نگه داشته شده بود. نتیجه‌ها نشان دادند که اضافه کردن نمک از  $0.5-10$  مولار بر روی سیگنال ترمال لنز اسپکتروفتومتری تأثیرگذار نبود. نتیجه‌های ارایه شده استفاده از این روش را برای آنالیز کادمیوم در محلول نمکی تا  $0.5$  مولار امکان پذیر کرد.

### اثر یون مزاحم

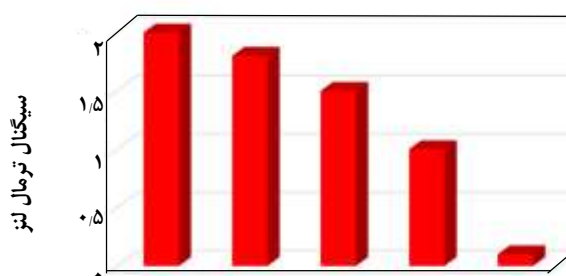
لیگاند دیتیزون با چند فلز واسطه و شبه فلز واکنش می‌دهد. تأثیر فلزها که ممکن است با فلز کادمیوم در لیگاند دیتیزون جایگزین شود با هدف شناسایی امکان مزاحمت‌ها مورد بررسی قرار گرفت. بازیابی نسبی از بیش‌ترین غلظت یون مزاحم که باعث تغییر سیگنال آنالیزی بیش‌تر از  $5$ ٪ نباشد، تعریف شده است. زمانی که با سیگنال  $10$  میکروگرم بر لیتر کادمیوم مقایسه شده است. همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود، بیش‌تر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در آنالیز کادمیوم مزاحمتی ندارند. یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Hg}^{2+}$  اثر ناخواسته‌ای بر روی جذب در غلظت

جدول ۲- ویژگی‌های نوری- گرمایی و پارامتر بهبود (E) برای حلال‌های گوناگون.

حلال	$dn/dT (K^{-1}) \times 10^{-4}$	$K (Wm^{-1}K^{-1})$	E
کربن تتراکلرید	۶/۱۲	۰/۱۰۳	۵۵۸
کربن دی سولفید	۸/۰۹	۰/۱۵۰	۵۰۶
کلر فرم	۶/۰۳	۰/۱۱۷	۴۸۴
دی کلرومتان	۵/۵۰	۱/۲۲	۴۲۳
استون	-۵/۴۲	۰/۱۹۰	۲۶۸
آب	-۰/۹۱	۰/۵۹۸	۱۴

<sup>۱</sup> محاسبه شده توسط لیزر با طول موج ۵۳۲ nm و توان ۵۰ mW

در شرایط بهینه، فاکتور تغلیظ ۴۰۰ به دست آمده که حاصل تقسیم غلظت آنالیت در فاز باقیمانده به غلظت آنالیت در فاز اولیه آبی می باشد. غلظت آنالیت در فاز باقی مانده آلی از منحنی برسنجی به دست آمده با روش LLE/TLS به دست می آید. فاکتور افزایشی نیز از نسبت شیب منحنی برازش پیش و پس از مرحله پیش تغلیظ به دست می آید که مقدار ۷۰۰ به دست آمد. فاکتور افزایشی و فاکتور تغلیظ برای نمونه اولیه ۱۰ میلی لیتر بررسی شد.



استون دی کلرومتان کلر فرم کربن دی سولفید کربن تترا کلرید

شکل ۴- تأثیر حلال‌های آلی بر روی سیگنال ترمال لنز کمپلکس کادمیوم - دیتیزون بعد از DLLME. شرایط: نمونه آبی با حجم ۱۰ میلی لیتر، حلال پخش کننده استون با حجم ۰/۴ میلی لیتر، حلال استخراج کننده کربن تتراکلرید با حجم ۳۶ میکرو لیتر، دیتیزون با غلظت ۱/۲ میکرو مولار، کادمیوم با غلظت ۵۰ میکرو گرم بر لیتر، pH= ۴.

### آماده سازی نمونه حقیقی

نمونه حقیقی از منابع گوناگونی تهیه شد. در نتیجه برای رفع اثرهای مزاحمتی ماتریکس این نمونه‌ها از ترکیب‌هایی چون پتاسیم سیانید، اسکوربیک اسید، EDTA و تیو اوره به عنوان معرف ماسک کننده بررسی شد. محلول تیواوره ۱/۰ میلی مولار به عنوان معرف حذف کننده ماتریکس جهت کمپلکس کادمیوم - دیتیزون انتخاب شد. برای کاهش اثرهای مزاحمتی در آیمپوه، آب این نمونه ها نخست سانتریفیوژ شد و سپس محلول رویی برای آنالیز استفاده شد. همه نمونه‌های آبی با استفاده از صافی با اندازه روزه‌های ۰/۴۵ میکرومتر برای رفع ذره‌های معلق صاف شد. نمونه های بی رنگ به نسبت ۱:۱۰ با آب مقطر رقیق و برای آنالیز به کار گرفته شد. برای کاهش مزاحمت یون های مزاحم محلول ۰/۱ میلی مولار تیواوره استفاده شد.

پیش از آنالیز نمونه های دارویی و کاهش اثرات بستر ترکیب‌های آلی و جلوگیری از استخراج آن‌ها به حلال استخراج کننده، یک تکه از قرص پودر شده و به بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر منتقل و به آن ۵ میلی لیتر از HNO<sub>3</sub> با غلظت ۲/۰ مولار اضافه شد. در مرحله بعد ۳/۰ میلی لیتر از H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> اضافه شده سپس بالن همزده شده و برای اکسایش نمونه ۲/۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید افزوده شد و پس از به هم زدن شدید با آب مقطر به حجم رسانده می شود. محلول در pH بهینه تنظیم شده و برای مرحله بعدی آماده می شود. جهت کاهش اثرهای یون‌های مزاحم از محلول تیواوره استفاده شد.

جدول ۳- ویژگی‌های تجزیه‌ای روش DLLME/LI-TLS برای اندازه‌گیری کادمیوم.

پارامتر	مقدار
محدوده خطی (μg/L)	۰/۱ - ۲۰
شیب منحنی کالیبراسیون	۰/۰۴۶
ضریب همبستگی (R <sup>2</sup> )	۰/۹۹۲
حد تشخیص (μg/L)، n=۷	۰/۰۱
(%RSD, n=5, 10 μg/L)	۲/۵
(%RSD, n=5, 1 μg/L)	۳/۲
فاکتور تغلیظ <sup>۱</sup>	۴۰۰
فاکتور بهبود <sup>۲</sup>	۷۰۰
حجم نمونه (mL)	۱۰
زمان آماده سازی نمونه (دقیقه)	< ۳
حجم نمونه جهت آنالیز (μL)	۲۰
زمان اندازه‌گیری (ثانیه) <sup>۳</sup>	۶

<sup>۱</sup> فاکتور تغلیظ از نسبت شیب منحنی برسنجی به دست آمده LLE-TLS و غلظت آنالیت اولیه در محلول آبی به دست می آید  
<sup>۲</sup> فاکتور بهبود از نسبت شیب منحنی برسنجی پس از پیش تغلیظ به شیب منحنی برازش قبل از پیش تغلیظ به دست می آید  
<sup>۳</sup> میانگین سه بار اندازه‌گیری

جدول ۴- اندازه‌گیری کادمیوم آب شهر، آب رودخانه، آب میوه و نمونه‌های قرص دارو.

نمونه	میانگین غلظت کادمیوم (II) $\pm$ انحراف استاندارد <sup>۱</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )	مقدار کادمیوم (II) اضافه شده ( $\mu\text{g/L}$ )	مقدار کادمیوم (II) به دست آمده ( $\mu\text{g/L}$ )	درصد بازیابی
آب شیر <sup>۲</sup>	$2/30 \pm 0/11$	۵	۷/۲۶	۹۹/۴
آب چاه <sup>۳</sup>	$3/60 \pm 0/15$	۵	۸/۳۵	۹۷/۰
آب باران	$1/20 \pm 0/13$	۵	۶/۲۵	۱۰۰/۸
آب رودخانه	یافت نشد	۵	۴/۹۵	۹۹/۰
آب رودخانه	$1/50 \pm 0/14$	۵	۶/۶۵	۱۰۲/۳
آب پرتقال	$2/30 \pm 0/11$	۵	۷/۲۸	۹۹/۷
آب سیب	$3/10 \pm 0/12$	۵	۸/۲۱	۱۰۱/۳
آب توت	$1/20 \pm 0/15$	۵	۶/۱۰	۹۸/۴
قرص دارو	یافت نشد	۵	۵/۲۰	۱۰۴/۰
قرص دارو	یافت نشد	۵	۴/۹۷	۹۹/۴
استاندارد مرجع	مقدار اصلی	اضافه شده	مقدار به دست آمده	درصد بازیابی
NIST SRM 1643d	$6/47 \pm 0/37$	-	$6/30 \pm 0/40$	۹۷/۴

<sup>۲</sup> از شهر تهران<sup>۳</sup> آب نوشیدنی شهر تهران<sup>۱</sup> انحراف استاندارد برای سه بار تکرار

جدول ۵- مقایسه داده‌های به دست آمده از روش DLLME/LI-TLS و داده‌های به دست آمده از میکرو اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری کادمیوم.

نمونه	مقدار کادمیوم (II) اضافه شده ( $\mu\text{g/L}$ )	TLS		میکرو اسپکتروفتومتری	
		مقدار به دست آمده ( $\mu\text{g/L}$ )	درصد بازیابی	مقدار به دست آمده ( $\mu\text{g/L}$ )	درصد بازیابی
آب شهر	۵	۴/۹۸	۹۹/۶	۵/۱۰	۱۰۲/۰
آب رودخانه	۵	۴/۶۳	۹۲/۶	۴/۸۷	۹۷/۴
نمونه استاندارد ۱	۵	۵/۲۰	۱۰۴/۰	۴/۹۳	۹۸/۶
نمونه استاندارد ۲	۱۰	۹/۹۰	۹۹/۰	۹/۹۸	۹۹/۸

جدول ۶- مقایسه مشخصات تجزیه‌ای روش پیشنهادی با سایر روش‌های ارائه شده جهت اندازه‌گیری کادمیوم

روش	حد تشخیص ( $\mu\text{g/L}$ )	انحراف استاندارد نسبی %	فاکتور پیش تغلیظ یا فاکتور بهبود	حجم نمونه (mL)	محدوده خطی ( $\mu\text{g/L}$ )	مرجع
SPE/AAS	۰/۱۵		۲۵۰	۵۰۰	تا ۲۰۰	[۲۹]
FI/AAS	۰/۱۱	۶/۳۰	۱۱۷	-	۱۰-۱	[۳۰]
SD/GFAAS	۰/۰۲	<۱۰	-	۲۵	-	[۳۱]
LLE/GFAAS	۰/۱۸	۲/۵	-	۱۰	-	[۳۲]
DLLME/LI-TLS	۰/۰۱	۲/۱ - ۳/۷	۴۰۰ <sup>۱</sup> ۷۰۰ <sup>۲</sup>	۱۰	۰/۱-۲۰	پروژه حاضر

<sup>۲</sup> فاکتور بهبود<sup>۱</sup> فاکتور پیش تغلیظ

## اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی

روش ارائه شده برای ارزیابی و توسعه کاربرد برای اندازه‌گیری نمونه حقیقی چون آب شیر، آب رودخانه، آب چاه و آب دریا به کار گرفته شد. بدین منظور، حجم ۱۰ میلی لیتر از هر نمونه با استفاده از ۰/۴ میلی لیتر استون دارای ۳۶ میکرو لیتر از  $\text{CCL}_4$  و ۲۰ میکرو لیتر دیتیزون

برای انجام مرحله پیش تغلیظ مورد استفاده قرار گرفت. غلظت کادمیوم اندازه‌گیری شده به ترتیب مقدارهای  $3/60 \pm 0/15 \mu\text{g/L}$ ،  $2/30 \pm 0/11 \mu\text{g/L}$  و  $1/20 \pm 0/13 \mu\text{g/L}$  برای آب چاه، آب شیر، و آب باران به دست آمد. مقادیر به دست آمده برای دو مورد آب رودخانه شامل  $1/50 \pm 0/14 \mu\text{g/L}$  (یافت نشد) و  $1/20 \pm 0/13 \mu\text{g/L}$  به دست آمد.



درستی روش با استفاده از اضافه نمودن مقدار مشخصی از کادمیوم به نمونه ها و اندازه گیری آن‌ها تأیید شد. درصد بازیابی کادمیوم برای نمونه های آب در جدول ۴ آمده است. این مقادارها نشان داد که ماتریکس این نمونه‌های حقیقی کمترین اثر را بر روی اندازه‌گیری با روش DLLME/LI-TLS دارند.

همچنین آمیوه های پرتقال، آب توت و آب سیب که به عنوان نمونه حقیقی بررسی شدند کمترین اثر مزاحمتی ماتریکس را داشتند. به طوری که مقادارهای کادمیوم  $2/3 \pm 0/11 \mu\text{g/L}$ ،  $1/2 \pm 0/15 \mu\text{g/L}$  و  $3/1 \pm 0/12 \mu\text{g/L}$  برای آب پرتقال، آب توت و آب سیب حاصل شد. بازیابی نسبی کادمیوم افزوده شده در این روش به ازای مقدار استاندارد ۵ میکروگرم بر لیتر از کادمیوم افزوده شده در جدول ۴ مشاهده می گردد.

### نتیجه گیری

اسپکترومتری لنز گرمایی لیزری (LI-TLS) ترکیب شده با میکرو استخراج مایع - مایع پخشی (DLLME) برای اولین بار جهت اندازه گیری مقادارهای کم کادمیوم در نمونه های حقیقی توسعه داده شد. این روش ترکیبی برای اندازه گیری کادمیوم در مقادارهای زیر میکرو گرم بر لیتر به کار گرفته شد. LI-TLS به عنوان یک روش اندازه گیری حساس بسیار مناسب برای آنالیز فاز باقیمانده از DLLME می باشد. DLLME یک روش آسان، ایمن، سریع، ارزان برای انجام پیش تغلیظ و جداسازی مقادارهای کم فلزها از محلول های آبی می باشد. استفاده از حلال های آلی غیر قطبی باعث افزایش کارایی در هر دو روش DLLME و LI-TLS می شود. این روش ترکیبی منجر به فاکتور افزایشی ۷۰۰ و فاکتور تغلیظ ۴۰۰ برای ۱۰ میلی لیتر از نمونه شد که مقادارهای بسیار مناسب در این حوزه اندازه گیری اشد. در این روش زمان آماده سازی نمونه (کمتر از سه دقیقه) و زمان اندازه گیری نمونه (کمتر از شش ثانیه) بوده و استفاده از حلال آلی نیز در مقادارهای کم و میکرو لیتری می باشد. این روش علی رغم سادگی و هزینه کم آن قابل مقایسه با سایر روشهای پیشرفته اندازه گیری برای کادمیوم می باشد. همچنین برای اندازه گیری سایر عناصر فلزی نیز قابل استفاده است.

### قدردانی

پشتیبانی این کار پژوهشی با همکاری پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران (CCERCI) و همچنین صندوق حمایت از پژوهشگران کشور (INSF) صورت پذیرفت که تشکر و قدردانی می گردد.

همچنین نمونه های دارویی نیز برای اندازه گیری کادمیوم بررسی شده اند. در این اندازه گیری کادمیومی یافت نشد و یا به عبارت دیگر مقدار کادمیوم موجود در این نمونه ها از حد قابلیت اندازه گیری روش کمتر بود. صحت روش با اندازه گیری مقدار استاندارد کادمیوم اضافه شده به این نمونه ها تأیید شد. بازیابی نسبی کادمیوم استاندارد (  $\mu\text{g/L}$  ) افزوده شده برای دو نمونه دارویی مقادارهای  $104/0$  و  $99/4$  درصد به دست آمد.

### اعتبار سنجی روش

جهت تأیید روش به کار رفته اندازه گیری کادمیوم با روش پیشنهادی از یک نمونه استاندارد مرجع ( SRM 1643d ) که برای آنالیز مقادارهای کم مناسب است استفاده شد. نتیجه ها نشان داد که داده های تجزیه ای به دست آمده در تطابق با داده های استاندارد می باشند (جدول ۴). همچنین مقایسه داده های به دست آمده با استفاده از روش ترکیبی میکرو اسپکتروفتومتری ترکیب شده با DLLME برای برخی از نمونه های حقیقی نیز این تأیید را نشان داد (جدول ۵). لذا نتیجه گیری می شود که روش پیشنهادی روش قابل تأیید و بدون حضور خطاهای سیستماتیک می باشد. بررسی آماری نتیجه ها نشان داد که تفاوت مشخصی بین دو روش مقایسه ای نیست (t-test و P=0.05).

### مقایسه با سایر روش ها

مقایسه اندازه گیری های انجام شده با روش پیشنهادی و سایر روش ها برای کادمیوم در جدول ۶ دیده می شود. روش پیشنهادی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۰

(۱) Liquid-Liquid Extraction (LLE)

(۲) Simple Determination (SD)

## مراجع

- [1] Gordon J., Leite R., Moore R.S., Porto S., Whinnery J., [Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples](#), *J. Appl. Phys.* **36**(1): 3-8 (1965) .
- [2] Dovichi N.J., Harris J., [Laser Induced Thermal Lens Effect for Calorimetric Trace Analysis](#), *Anal. Chem.* **51**(6): 728-731 (1979) .
- [3] Pawliszyn J., ["Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory: Fundamentals and New Directions in Sample Preparation"](#), Elsevier, (2002) .
- [4] Liu H., Huang L., Chen Y., et al., [Simultaneous Determination of Polycyclic Musks in Blood and Urine by Solid Supported Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry](#), *J. Chromatogr. B*, **992**: 96-102 (2015) .
- [5] Radchenko V., Engle J., Wilson J. J., Maassen J. R., Nortier F. M., Taylor W. A., Birnbaum E. R., Hudston L. A., John K. D., Fassbender M. E., [Application of Ion Exchange and Extraction Chromatography to the Separation of Actinium from Proton-Irradiated Thorium Metal for Analytical Purposes](#), *J. Chromatogr. A*, **1380**: 55-63 (2015) .
- [6] Atrabi J. R., Shokoufi N., Kargosha K., [Micelle Mediated Preconcentration of Mercury in pH Controlled Mode for Trace Analysis](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **35**(2): 79-87 (2016).
- [7] Qiu H., Sun D., Gunatilake S.R., She J., Mlsna T.E., [Analysis of Trace Dicyandiamide in Stream Water Using Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography UV Spectrometry](#), *J. Environ. Sci.*, **35**: 38-42 (2015) .
- [8] Zdravkovic S.A., [Solid Phase Extraction in Tandem with GC/MS For The Determination of Semi-Volatile Organic Substances Extracted From Pharmaceutical Packaging/Delivery Systems Via Aqueous Solvent Systems](#), *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **112**: 126-138 (2015) .
- [9] Khajeh M., Kaykhahi M., Hashemi S.H., Shakeri M., [Particle Swarm Optimization-Artificial Neural Network Modeling and Optimization of Leachable Zinc from Flour Samples by Miniaturized Homogenous Liquid-Liquid Microextraction](#), *J. Food Compost. Anal.*, **33**(1): 32-38 (2014) .
- [10] Ebrahimzadeh H., Molaei K., Asgharinezhad A., Shekari N., Dehghani Z., [Molecularly Imprinted Nano Particles Combined With Miniaturized Homogenous Liquid-Liquid Extraction for the Selective Extraction of Loratadine in Plasma and Urine Samples Followed by High Performance Liquid Chromatography-Photo Diode Array Detection](#), *Anal. Chim. Acta.*, **767**: 155-162 (2013) .
- [11] Cai M-Q., Wei X-Q., Du C-H., Ma X-M., Jin M-C., [Novel Amphiphilic Polymeric Ionic Liquid-Solid Phase Micro-Extraction Membrane for the Preconcentration of Aniline as Degradation Product of Azo Dye Orange G Under Sonication by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry](#), *J. Chromatogr. A*, **1349**: 24-29 (2014) .

- [12] Rezaee M., Assadi Y., Hosseini M-RM., Aghaee E., Ahmadi F., Berijani S., [Determination of Organic Compounds in Water Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction](#), *J. Chromatogr. A*, **1116**(1-2): 1-9 (2006) .
- [13] Yang Z., Liu Y., Liu D., Zhou Z., [Determination of organophosphorus Pesticides in Soil by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Gas Chromatography](#), *J. Chromatogr. Sci.* **50**(1): 15-20 (2012) .
- [14] Kamarei F., Ebrahimzadeh H., Yamini Y., [Optimization of Temperature-Controlled Ionic Liquid Dispersive Liquid Phase Microextraction Combined with High Performance Liquid Chromatography for Analysis of Chlorobenzenes in Water Samples](#), *Talanta*, **83**(1): 36-41 (2010) .
- [15] Rodríguez-Cabo T., Ramil M., Rodríguez I., Cela R., [Dispersive Liquid-Liquid Microextraction with Non-Halogenated Extractants For Trihalomethanes Determination in Tap and Swimming Pool Water](#), *Talanta*, **99**: 846-852 (2012) .
- [16] Li X., Xue A., Chen H., Li S., [Low-Density Solvent-Based Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined with Single-Drop Microextraction for the Fast Determination of Chlorophenols In Environmental Water Samples by High Performance Liquid Chromatography-Ultraviolet Detection](#), *J. Chromatogr. A*, **1280**: 9-15 (2013) .
- [17] Zhang Y., Duan J., He M., Chen B., Hu B., [Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined with Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Speciation of Inorganic Selenium in Environmental Water Samples](#), *Talanta*, **115**: 730-736 (2013).
- [18] Trujillo-Rodríguez M.J., Rocío-Bautista P., Pino V., Afonso A.M., [Ionic Liquids in Dispersive Liquid-Liquid Microextraction](#), *Trends Analyt. Chem.* **51**: 87-106 (2013) .
- [19] Zhou Q., Zhao N., Xie G., [Determination of Lead in Environmental Waters with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Prior to Atomic Fluorescence Spectrometry](#), *J. Hazard. Mater.* **189**(1-2): 48-53 (2011) .
- [20] Mirabi A., Dalirandeh Z., Rad A.S., [Preparation of Modified Magnetic Nanoparticles as a Sorbent for the Preconcentration and Determination of Cadmium Ions In Food and Environmental Water Samples Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometry](#), *J Magn. Magn. Mater.*, **381**: 138-144 (2015).
- [21] Guzsavány V., Madžgalj A., Trebše P., Gaál F., Franko M., [Determination of Selected Neonicotinoid Insecticides by Liquid Chromatography with Thermal Lens Spectrometric Detection](#), *Environ. Chem. Let.*, **5**(4): 203-208 (2007) .
- [22] Kliger D., "Ultrasensitive Laser Spectroscopy", Chapter 3, Elsevier Science BV, Amsterdam, pp 176-230 (2012).
- [23] Jalbani N., Soyak M., [Ligandless Surfactant Mediated Solid Phase Extraction Combined with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nano-Particle for the Preconcentration and Determination of Cadmium and Lead in Water and Soil Samples Followed by Flame Atomic Absorption Spectrometry: Multivariate Strategy](#), *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **102**: 174-178 (2014) .

- [24] Anthemidis A.N., Ioannou K-IG., [Development of a Sequential Injection Dispersive Liquid-Liquid Microextraction System for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry by Using a Hydrophobic Sorbent Material: Determination of Lead and Cadmium In Natural Waters](#), *Anal. Chim. Acta*, **668**(1): 35-40 (2010) .
- [25] Mashhadizadeh M.H., Karami Z., [Solid Phase Extraction of Trace Amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in Environmental Samples Using Magnetic Nanoparticles Coated by 3-\(trimethoxysilyl\)-1-Propaniol and Modified with 2-Amino-5-Mercapto-1, 3, 4-Thiadiazole and their Determination by ICP-OES](#), *J. Hazard. Mater.* **190**(1-3): 1023-1029 (2011) .
- [26] Franko M., Tran C.D., [Thermal Lens Spectroscopy](#), in "Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation", (2006) .
- [27] Shokoufi N., Hamdamali A., [Laser Induced-Thermal Lens Spectrometry In Combination with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for Trace Analysis](#), *Anal. Chim. Acta*, **681**(1-2) : 56-62 (2010) .
- [28] Bialkowski S., "Photothermal spectroscopy Methods for Chemical Analysis" ,John Wiley & Sons, Inc. (1996) .
- [29] Ezoddin M., Shemirani F., Abdi K., Saghezchi M.K., Jamali M., [Application of Modified Nano-Alumina as a Solid Phase Extraction Sorbent for the Preconcentration of Cd and Pb in Water and Herbal Samples Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination](#), *J. Hazard. Mater.* **178**(1-3): 900-905 (2010) .
- [30] Gawin M., Konefał J., Trzewik B., et al., [Preparation of a New Cd \(II\)-imprinted Polymer and its Application to Determination of Cadmium \(II\) Via Flow-Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry](#), *Talanta*, **80**(3): 1305-1310 (2010) .
- [31] Viitak A., Volynsky A.B., [Simple Procedure for the Determination of Cd, Pb, as and Se in Biological Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Colloidal Pd Modifier](#), *Talanta*, **70**(4): 890-895 (2006) .
- [32] Myöhänen T., Mäntylahti V., Koivunen K., Matilainen R., [Simultaneous Determination of As, Cd, Cr and Pb in Aqua Regia Digests Of Soils and Sediments Using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry and Fast Furnace Programs](#), *Spectrochim. Acta Part B, At. Spectrosc.* **57**(11): 1681-1688 (2002).