

طاهر



دانشگاه صنعتی شاهرود
دانشکده علوم

گروه شیمی تجزیه

عنوان

تعیین مقدار کادمیوم (II) به روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای پس از
پیش‌تغلیظ آن بر روی پلی‌وینیل کلراید اصلاح شده با ۳- (۲- تیا زولیل آزو) ۲-۶- دی
آمینو پیریدین

امین پور بهرامیان

استاد راهنما

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

استاد مشاور

دکتر بهرام بهرامیان

تیر ۹۲

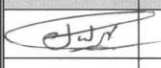
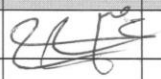
دانشگاه صنعتی شاهرود

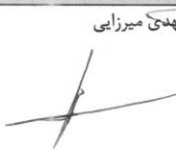
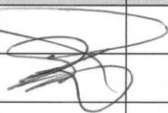
دانشکده: شیمی

گروه: شیمی تجزیه

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای امین پوربهرامیان
تحت عنوان: تعیین مقدار کادمیوم (II) به روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای پس از پیش‌تقلیظ آن بر روی پلی‌وینیل کلراید
اصلاح شده با ۳- (۲- تیاژولیل آزو) ۶- دی آمینو پیریدین

در تاریخ ۱۳۹۲/۴/۱۷ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد شیمی تجزیه مورد ارزیابی و با درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	بهرام بهرامیان		قدمعلی باقریان دهقی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
			ناصر گودرزی
			منصور عرب چم جنگلی

با سپاس از وجود مقدس :

آنان که ناتوان شدند تا ما به

توانایی برسیم

موهایشان سپید شد تا ما روسفید

شویم

و عاشقانه سوختند تا گرما بخش

وجود ما و روشنگر راهمان باشند

پدرم

مادرم

استادم .

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که لطف و کرم بی کرانش اینجانب را نیز در بر گرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در گستره علم و معرفت بردارم .

اکنون که به یاری خداوند متعال، این دوره پر خاطره از دوران تحصیل را به پایان رسانده‌ام، به رسم ادب و احترام بر خود واجب می‌دانم از زحمات فراوان استاد توانمند جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان که با راهنمایی‌ها و نظرات ارزنده و صبر و حوصله فراوان، نقش مهمی در به ثمر رساندن این کار داشته‌اند و بدون رهنمودهای ارزنده ایشان به پایان رساندن این پروژه ممکن نبود تشکر و سپاس گذاری کنم . همچنین از آقای دکتر بهرام بهرامیان که در انجام این پایان نامه کمال همکاری را با بنده داشته‌اند تشکر و قدردانی می‌کنم .

در پایان از دوستان عزیزم آقایان حسن دانشی نژاد، مختار گنجعلی، احمد قوچانی مقدم، سعید غلامی، محسن پویان، محمد غربی، سلمان فتحی، ابوالفضل مسعودی، علیرضا اسلامی و تمام دانشجویانی که در مراحل انجام این پروژه کمک و همراه بنده بودند نهایت سپاس‌گزاری را داشته و برای همه این عزیزان آرزوی سلامتی و سعادت می‌نمایم .

امین پوربهرامیان

تعهد نامه

اینجانب **امین پوربهرامیان** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تعیین مقدار کادمیوم (II) به روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای پس از پیش‌تغلیظ آن بر روی پلی‌وینیل کلراید اصلاح شده با ۳- (۲-تيازولیل آزو) ۶و۲-دی آمینو پیریدین تحت راهنمایی قدمعلی باقریان دهقی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

چکیده

یک روش سریع و بسیار حساس با صحت خوب برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری بر- خط مقادیر ناچیز کادمیوم (II) کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله پیشنهاد شده است. با عبور نمونه‌های آبی از ستون پر شده با پلی وینیل کلرید اصلاح شده با ۳- (۲-تiazolil آزو)-۲،۶- دی آمینو پیریدین (TADAP)، یون‌های کادمیوم (II) بر روی آن جذب می‌شوند. سپس یون‌های کادمیوم (II) بازداري شده توسط هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده، شسته شد. پارامترهای موثر مختلف مانند pH، نوع و غلظت شوینده جهت شستن یون‌های کادمیوم (II) از روی جاذب، سرعت جریان نمونه و شوینده مطالعه گردید. محدوده‌ی خطی روش برای ۱۰ میلی‌لیتر نمونه، ۲۰-۴۰ میکروگرم بر لیتر بدست آمد. حد تشخیص روش ۰/۷ میکروگرم بر لیتر و درصد انحراف استاندارد نسبی برای ۷ بار اندازه‌گیری تکراری نمونه‌های با غلظت ۵/۰۰، ۹/۰۰ و ۲۵/۰ میکروگرم بر لیتر به ترتیب، ۴/۰۸، ۳/۲۶ و ۰/۸ درصد بدست آمد. فاکتور غنی‌سازی و فرکانس نمونه برداری برای نمونه با حجم ۱۰ میلی‌لیتر، به ترتیب ۵۲ و ۹ نمونه بر ساعت به دست آمد. این روش بطور رضایت‌بخشی برای تعیین مقادیر ناچیز کادمیوم (II) در نمونه‌های آب و خاک به کار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: کادمیوم (II) - استخراج فاز جامد- جذب اتمی شعله‌ای- ۳- (۲-تiazolil آزو)-۶،۲- دی آمینو

پیریدین

فصل اول

۲	۱-۱- کادمیوم.....
۲	۲-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی کادمیوم.....
۳	۳-۱- کاربردهای کادمیوم.....
۵	۴-۱- اثرات کادمیوم بر روی بدن انسان.....
۶	۵-۱- اثرات زیست محیطی کادمیوم.....
۷	۱-۵-۱- مکانیسم جذب کادمیوم و اثرات سوء آن در محصولات کشاورزی.....
	۶-۱- مروری بر کارهای انجام شده در اندازه گیری کادمیوم به روش پیش تغلیظ و اسپکترومتري
۸	جذب اتمی شعله.....

فصل دوم

۲۴	۱-۲- روش های آماده سازی نمونه.....
۲۵	۲-۲- استخراج فاز جامد.....
۲۵	۱-۲-۲- تاریخچه استخراج با فاز جامد.....
۲۶	۲-۲-۲- معرفی استخراج با فاز جامد.....
۲۶	۳-۲-۲- دلایل استفاده از روش SPE.....
۲۶	۲-۳-۲-۲- تغلیظ آنالیت.....
۲۷	۲-۳-۲-۲- تمیز سازی.....
۲۸	۳-۳-۲-۲- رفع بافت نمونه یا تعویض حلال.....
۲۸	۴-۲-۲- مقایسه استخراج فاز جامد با استخراج مایع- مایع.....
۲۹	۵-۲-۲- انتخاب نوع فاز جامد.....
۳۰	۶-۲-۲- مراحل استخراج با فاز جامد.....
۳۱	۱-۶-۲-۲- مرحله آماده سازی ستون.....
۳۱	۲-۶-۲-۲- مرحله عبور نمونه و جذب سطحی آن.....
۳۲	۳-۶-۲-۲- مرحله شستشوی جاذب.....
۳۳	۴-۶-۲-۲- مرحله شویش آنالیت.....

۳۳	 مزایای استخراج با فاز جامد.....
۳۳	 ۱-۷-۲-۲- کارکردن با آن سریع و راحت می‌باشد.....
۳۳	 ۲-۷-۲-۲- مقادیر بسیار کمی از حلال‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند.....
۳۴	 ۳-۷-۲-۲- انتخاب‌پذیری بالا.....
۳۴	 ۴-۷-۲-۲- فاکتور تغلیظ بالا.....
۳۴	 ۵-۷-۲-۲- قابلیت خودکار شدن و جفت شدن به صورت بر- خط با دیگر روش‌های تجزیه‌ای
۳۵	 ۶-۷-۲-۲- گستردگی از لحاظ کاربرد.....
۳۵	 ۸-۲-۲- قالب‌های استخراج با فاز جامد.....
۳۵	 ۱-۸-۲-۲- میکروستون‌ها.....
۳۵	 ۲-۸-۲-۲- کارتریج‌ها و لوله‌های سرنگی.....
۳۷	 ۳-۸-۲-۲- دیسک‌ها.....
۳۷	 ۱-۳-۸-۲-۲- دیسک‌های انباشته با PTFE اشباع.....
۳۷	 ۲-۳-۸-۲-۲- دیسک‌های انباشته با پلی وینیل کلراید اشباع.....
۳۸	 ۳-۳-۸-۲-۲- غشاهای مشتقی.....
۳۸	 ۹-۲-۲- خواص مطلوب ذرات مورد استفاده در استخراج فاز جامد.....
۳۸	 ۱-۹-۲-۲- تخلخل و مساحت سطح زیاد.....
۳۹	 ۲-۹-۲-۲- جذب سطحی برگشت‌پذیر.....
۳۹	 ۳-۹-۲-۲- عدم وجود ناخالصی‌هایی که به میزان اندکی شسته شوند.....
۳۹	 ۴-۹-۲-۲- پایداری شیمیایی خوب.....
۴۰	 ۵-۹-۲-۲- تماس سطحی خوب با محلول نمونه.....
۴۰	 ۶-۹-۲-۲- بازیابی با درصد بالا.....
۴۰	 ۱۰-۲-۲- استخراج فاز جامد یون‌های فلزی.....
۴۱	 ۱۱-۲-۲- انواع جاذب‌های جامد.....
۴۱	 ۱-۱۱-۲-۲- جاذب‌های جامد با پایه‌ی معدنی.....
۴۲	 ۱-۱-۱۱-۲-۲- سیلیکاژل.....
۴۳	 ۲-۱-۱۱-۲-۲- سیلیکاژل پیوند شده با C ₁₈
۴۴	 ۳-۱-۱۱-۲-۲- دیگر اکسیدهای معدنی.....
۴۴	 ۲-۱۱-۲-۲- جاذب‌های بر پایه آلی.....
۴۶	 ۱-۲-۱۱-۲-۲- پلی استیرن- دی وینیل بنزن (PS-DVB).....
۴۶	 ۲-۲-۱۱-۲-۲- کوپلیمر دی وینیل بنزن- وینیل پیرول دیون (DVB-VP).....
۴۶	 ۳-۲-۱۱-۲-۲- پلیمرهای پلی آکریلات.....
۴۷	 ۴-۲-۱۱-۲-۲- پلیمرهای پلی اورتان.....
۴۷	 ۵-۲-۱۱-۲-۲- پلیمرهای پلی اتیلن.....

۴۷	جاذب‌های کربنی-۲-۱۱-۲-۶
۴۹	سلولز-۲-۱۱-۲-۷
۴۹	جاذب‌های با پایه نفتالن-۲-۱۱-۲-۸

فصل سوم

۵۱	۱-۳- پیش تغلیظ و اندازه‌گیری پیوسته مقادیر بسیار کم کادمیوم به روش جذب اتمی
۵۱	۲-۳- مواد شیمیایی، محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیهی آنها
۵۲	۱-۲-۳- تهیه لیگاند ۳- (۲- تiazolil آزو)-۲،۶- دی آمینو پیریدین (TADAP)
	۲-۲-۳- واکنش لیگاند ۳- (۲- تiazolil آزو)-۲،۶- دی آمینو پیریدین (TADAP) با پلی
۵۴	وینیل کلرید (PVC)
۵۶	۳-۲-۳- تهیه ستون پیش‌تغلیظ
۵۶	۳-۳- وسایل و دستگاه‌های لازم
۵۷	۴-۳- سیستم شیمیایی مورد استفاده
۵۸	۵-۳- طراحی سیستم پیش‌تغلیظ جریان پیوسته
۵۹	۶-۳- روش بهینه‌سازی عوامل موثر بر سیستم
۶۱	۱-۶-۳- بهینه‌سازی pH محیط
۶۳	۲-۶-۳- بررسی نوع بافر
۶۴	۳-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی حجم بافر
۶۶	۴-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی نوع شوینده
۶۸	۵-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی غلظت شوینده
۷۰	۶-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی سرعت جریان نمونه
۷۲	۷-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی سرعت جریان شوینده
۷۳	۸-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی طول ستون (مقدار ماده پرکننده ستون)
۷۵	۹-۶-۳- بررسی و بهینه‌سازی حجم پیش‌تغلیظ
۷۸	۱۰-۶-۳- بررسی قدرت یونی (اثر نمک)
۷۹	۷-۳- شرایط بهینه
۸۰	۸-۳- کالیبراسیون
۸۲	۹-۳- دقت و صحت روش
۸۳	۱۰-۳- حد تشخیص روش
۸۴	۱۱-۳- بررسی اثر مزاحمت یون‌ها
۸۵	۱۲-۳- فاکتور پیش‌تغلیظ
۸۷	۱۳-۳- درصد بازیابی روش

۸۸	۱۴-۳- بررسی ظرفیت ستون
۸۹	۱۵-۳- سرعت نمونه‌گیری، ضریب مصرف و کارایی غلظت روش
۹۰	۱۶-۳- اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های حقیقی
۹۰	۱-۱۶-۳- اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های آب
۹۱	۱۷-۳- اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه خاک کشاورزی

فصل چهارم

۹۴	۱-۴- ارقام شایستگی روش
۹۵	۲-۴- مقایسه روش با سایر روش‌های انجام شده
۹۷	۳-۴- آینده نگری

۹۸	منابع و مراجع
----	--------------------

فهرست جداول

۲	جدول (۱-۱)- میزان کادمیوم در محیط زیست
۳	جدول (۲-۱)- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کادمیوم
۵۱	جدول (۱-۳)- مواد شیمیایی مورد نیاز در تهیه محلول‌ها و مواد استفاده شده
۵۶	جدول (۲-۳)- تنظیمات دستگاهی اسپکترومتر جذب اتمی شعله
۶۲	جدول (۳-۳)- نتایج حاصل از بررسی اثر pH نمونه
۶۴	جدول (۴-۳)- نتایج حاصل از بررسی نوع بافر
۶۵	جدول (۵-۳)- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر استاتی $pH=6/0$
۶۷	جدول (۶-۳)- نتایج حاصل از بررسی نوع شوینده
۶۹	جدول (۷-۳)- نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون مستقیم
۶۹	جدول (۸-۳)- نتایج حاصل از بررسی غلظت شوینده
۷۱	جدول (۹-۳)- نتایج حاصل از بررسی سرعت جریان نمونه
۷۳	جدول (۱۰-۳)- نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت جریان شوینده
۷۵	جدول (۱۱-۳)- نتایج حاصل از بررسی طول ستون
۷۷	جدول (۱۲-۳)- نتایج حاصل از حجم نمونه پیش‌تغلیظ با غلظت‌های ثابت کادمیوم
۷۷	جدول (۱۳-۳)- نتایج حاصل از حجم نمونه پیش‌تغلیظ با میکروگرم ثابت کادمیوم
۷۸	جدول (۱۴-۳)- بررسی اثر قدرت یونی
	جدول (۱۵-۳)- نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی
۸۱	لیتر

۸۲	جدول (۳-۱۶) - بررسی دقت و صحت.....
	جدول (۳-۱۷) - بررسی اثر مزاحمت گونه‌های مزاحم و حد مجاز آنها نسبت به کادمیوم (۵/۰)
۸۵	 میکروگرم بر لیتر).....
۹۰	جدول (۳-۱۸) - اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه آب چاه شاهرود.....
۹۲	جدول (۳-۱۹) - اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌ی خاک کشاورزی.....
۹۶	جدول (۴-۱) - روش‌های پیش‌تغلیظ بر - خط کادمیوم با استفاده از جاذب‌های اصلاح شده.....

فهرست اشکال

۲۴	شکل (۲-۱) - مراحل یک فرایند آنالیز شامل مرحله آماده‌سازی نمونه.....
۲۷	شکل (۲-۲) مقایسه کروماتوگرام نمونه فرضی قبل و بعد از تمیزسازی.....
۳۰	شکل (۲-۳) - مراحل مختلف استخراج با فاز جامد.....
۳۲	شکل (۲-۴) روش‌های عبور نمونه از روی ستون.....
۳۶	شکل (۲-۵) شمایی از یک کارتریج مورد استفاده در استخراج با فاز جامد.....
۴۲	شکل (۲-۶) انواع جاذب‌های معدنی.....
۴۵	شکل (۲-۷) دسته بندی جاذب‌های با پایه آلی.....
	شکل (۳-۱) - واکنش لیگاند ۳- (۲- تiazolil آزو) - ۲،۶- دی آمینو پیریدین (TADAP) با پلی
۵۴	وینیل کلرید.....
۵۵	شکل (۳-۲) - طیف FT-IR.....
	شکل (۳-۳) - ساختار پیشنهادی کمپلکس لیگاند ۳- (۲- تiazolil آزو) - ۲،۶- دی آمینو پیریدین
۵۸	با کادمیوم (II).....
۵۸	شکل (۳-۴) - طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در این پروژه.....
۵۹	شکل (۳-۵) - شیر شش راهه چرخشی مدل ۵۰۱۱.....
۶۲	شکل (۳-۶) - اثر pH محیط بر میزان جذب.....
۶۴	شکل (۳-۷) - اثر نوع بافر.....
۶۵	شکل (۳-۸) - اثر حجم بافر بر جذب.....
۶۷	شکل (۳-۹) - اثر نوع شوینده بر جذب.....
۶۹	شکل (۳-۱۰) - اثر غلظت شوینده.....
۷۱	شکل (۳-۱۱) - اثر سرعت جریان نمونه در حجم پیش‌تغلیظ ثابت بر میزان جذب.....
۷۳	شکل (۳-۱۲) - اثر سرعت جریان شوینده در حجم پیش‌تغلیظ ثابت بر میزان جذب.....
۷۵	شکل (۳-۱۳) - اثر طول ستون بر میزان جذب.....
۷۷	شکل (۳-۱۴) - تغییرات جذب با تغییر در حجم نمونه پیش‌تغلیظ شده.....

۷۹	 شکل (۳-۱۵) - اثر قدرت یونی بر حساسیت
۸۱	 شکل (۳-۱۶) - منحنی کالیبراسیون

فصل اول

مقدمه

۱-۱- کادمیوم

کادمیوم عنصری کمیاب است که از سنگ معدن روی مشتق شده است و سمیت بالایی دارد [۱]. این عنصر اولین بار در سال ۱۸۱۷ توسط فردریش استرومیر^۱ و کارل سامویل هرمان^۲ در آلمان کشف شد. آنها این عنصر جدید را درون یک ناخالصی در کربنات روی پیدا کردند و برای مدت ۱۰۰ سال تنها تولید کننده مهم این فلز باقی ماندند. این فلز به همان واژه لاتین کربنات روی به نام کالامین^۳ نامگذاری شد چون آن را در ترکیب روی یافته بودند. آن‌ها متوجه شدند بعضی از نمونه‌های ناخالص کالامین هنگام حرارت دادن، که بایستی سفید رنگ شوند، تغییر رنگ می‌دهند و به رنگ زرد مایل به نارنجی در می‌آیند که این ناخالصی کادمیوم نامگذاری شد. کادمیوم یکی از اجزای تشکیل دهنده زمین است که در اثر فرسایش و سایش سنگ‌ها و صخره‌ها و فوران آتشفشانها در طبیعت یافت می‌شود. جدول (۱-۱) میزان کادمیوم موجود در آب، هوا و پوسته زمین و دریا را نشان می‌دهد [۲].

جدول (۱-۱) - میزان کادمیوم در محیط زیست

اتم‌سفر	۰/۱-۵/۰ نانوگرم بر متر مکعب
پوسته زمین	۰/۱-۰/۵ میکروگرم بر گرم
رسوب کف دریا	۱ میکروگرم بر گرم
آب دریا	۰/۱ میکروگرم بر گرم

1. Friedrich Stromeyer
2. Carl Samuel Hermann
3. Calamine

۲-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی کادمیوم

کادمیم یک عنصر شیمیایی با نماد Cd و عدد اتمی ۴۸ است که در گروه IIB جدول تناوبی با عناصر روی و جیوه در یک گروه قرار دارد و از نظر خواص شیمیایی عمدتاً خواصی بین جیوه و روی از خود نشان می‌دهد و در کلیه ترکیبات پایدار خود دارای عدد اکسایش +۲ می‌باشد که در حالت ترکیبات کادمیوم به رنگ نقره‌ای براق با ته رنگی از آبی می‌باشد که نرم، چکش خوار، انعطاف پذیر است و با چاقو به راحتی بریده می‌شود. این عنصر تحت تاثیر اغلب اسیدها قرار می‌گیرد و در حضور گاز آمونیاک و دیواکسید گوگرد خورده می‌شود. بر خلاف دیگر فلزات، کادمیم در برابر زنگ‌زدگی مقاوم بوده و در نتیجه به عنوان یک لایه محافظ زنگ‌زدگی بر روی دیگر فلزات استفاده می‌شود، قابل حل در آب نبوده و قابل اشتعال نیز نیست [۳].

این عنصر بیشتر در سنگ معدن روی یافت می‌شود و از این رو در بسیاری جهات شبیه روی می‌باشد که به عنوان مثال مانند روی در اثر رطوبت شفافیت خود را از دست می‌دهد ولی نسبت به روی نرمتر بوده و دارای خاصیت چکش‌خواری بیشتری است. کادمیوم دارای هشت ایزوتوپ طبیعی و تعداد زیادی ایزوتوپهای مصنوعی می‌باشد که تاکنون سنتز شده است [۴]. جدول (۲-۱) خواص فیزیکی و شیمیایی کادمیوم را نشان می‌دهد.

جدول (۲-۱) ویژگی‌های شیمیایی کادمیوم [۵]

Cd	نشانه شیمیایی
فلزی نرم سفید رنگ	شکل
چکش‌خوار، مفتول شونده، انعطاف‌پذیر	ویژگی‌ها
۳۲۱ درجه سانتی‌گراد	نقطه ذوب
۷۶۷ درجه سانتی‌گراد	نقطه جوش
۸/۶۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب	چگالی
۴۸	عدد اتمی
۱۱۲/۴۱	وزن اتمی

۳-۱- کاربردهای کادمیوم

حدود ۷۵٪ کادمیوم مصرفی، در باتری‌ها به ویژه باتری‌های نیکل-کادمیوم استفاده می‌گردد و ۲۵٪ باقیمانده عمدتاً در رنگ‌ها، پوشش‌ها، آبکاری و همچنین به عنوان تثبیت کننده در پلاستیک‌ها بکار می‌رود [۶].

از دیگر کاربردهای کادمیوم می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۷]:

- ۱- به عنوان عنصر آلیاژی در لحیم‌های نرم و آلیاژهای زود ذوب کاربرد دارد.
- ۲- آبکاری الکتریکی کادمیوم که در صنایع هوایی برای جلوگیری از زنگ‌زدگی به کار گرفته می‌شود.
- ۳- به علت ضریب اصطکاک پایین و مقاومت بسیار خوب در برابر خوردگی، در آلیاژهای بلبرینگ از آن استفاده می‌شود.
- ۴- در بعضی از نیمه رساناها همانند کادمیوم سولفید، کادمیوم سلنید و کادمیوم تلورید به عنوان حسگر نوری یا سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شود.
- ۵- ترکیبات حاوی کادمیوم در مواد درخشان تلویزیون‌های سیاه و سفید و نیز در مواد درخشان آبی و سبز در لامپ تصویر تلویزیون‌های رنگی به کار می‌رود.
- ۶- در تولید رنگدانه‌ها: کادمیوم سولفید در رنگدانه زرد، کادمیوم سلنید در رنگدانه قرمز استفاده می‌شود. این رنگدانه‌ها سمی هستند و در هنگام استفاده باید مراقب دست و پوست بود تا جذب بدن نشود.
- ۷- از ایزوتوپ‌های ساخته شده کادمیوم می‌توان به $^{109}_{48}\text{Cd}$ اشاره کرد که نیمه عمر ۴۶۲/۶ روز دارد و در میله‌های کنترلی موجود در تاسیسات راکتورها به عنوان مانعی برای کنترل نوترون‌ها در شکافت هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۴-۱- اثرات کادمیوم بر روی بدن انسان

کادمیوم از معدود عناصری است که هیچگونه نقش ساختاری در بدن انسان ندارد. این عنصر و ترکیبات محلول آن حتی به میزان بسیار کم، سمی هستند و در اندام‌ها و محیط زیست، ذخیره می‌شوند. استنشاق گرده‌های کادمیوم به سرعت در دستگاه تنفسی و کلیه‌ها ایجاد مشکلاتی می‌کند که می‌توانند کشنده باشند. خوردن هر مقدار قابل ملاحظه‌ای از کادمیوم موجب مسمومیت سریع کبد و کلیه‌ها می‌گردد. ترکیباتی که محتوی کادمیوم هستند نیز باعث مسمومیت می‌شوند [۸].

مسمومیت از راه تغذیه پس از آلودگی آب لوله‌کشی با کادمیوم و آب شرب از نقاط لحیم شده در لوله‌های آب و شیرهای آب‌انبار و وسایل آشپزخانه‌ای دارای روکش کادمیوم، مشاهده شده است [۹]. علائمی از قبیل تهوع، استفراغ و سردرد، چند دقیقه پس از بلعیدن غذای حاوی کادمیوم رخ می‌دهد. جذب کادمیوم در انسان و پستانداران از طریق استنشاق و بلع صورت می‌گیرد و اثرات کوتاه مدت آن شامل تنفس تندتر، ضعف و تب پس از ۲۴ ساعت مشاهده شده است. کادمیوم به مقدار $0.3/0$ میلی‌گرم بر متر مکعب هوا می‌تواند بعد از ۸ ساعت سبب مرگ شود [۸].

منبع عمده ورود کادمیوم به بدن انسان، غذا و سیگار بوده و نقش آب آشامیدنی و آلودگی هوا ناچیز است. مقدار ورود کادمیوم از طریق غذا به بدن انسان در حدود ۱۰ تا ۴۰ میکروگرم در روز است که کمتر از ۵ درصد آن جذب بدن می‌شود [۱۰]. حد مجاز کادمیوم در آب آشامیدنی $0.05/0$ میلی‌گرم بر لیتر و در خاک $1-2/5$ میلی‌گرم بر کیلوگرم و در انسان ۳-۱ میکروگرم در روز توصیه شده است [۸].

کادمیوم در ابتدا توسط خون به کبد برده می‌شود سپس در کبد به پروتیین‌ها متصل می‌شود و کمپلکسی را تشکیل می‌دهد که به کلیه می‌رود. کادمیوم در کلیه تجمع یافته و باعث اختلال در فرآیند تصفیه می‌شود. این امر باعث دفع پروتیین‌های ضروری و قند از بدن می‌شود و به کلیه آسیب می‌رساند. دفع کادمیوم تجمع یافته در کلیه مدت زیادی طول می‌کشد. عوارض دیگر کادمیوم در بدن عبارتند از [۶]:

۱- اسهال، شکم درد و استفراغ شدید

۲- شکستگی و پوکی استخوان

۳- عقیم شدن و نازایی

۴- آسیب سیستم عصبی مرکزی

۵- آسیب سیستم ایمنی

۶- ناهنجاری‌های روحی و روانی

۷- آسیب احتمالی DNA یا سرطان

۱-۵- اثرات زیست محیطی کادمیوم

با توسعه فعالیت‌های صنعتی پس از جنگ جهانی دوم، ورود کادمیوم به محیط زیست به شکل گرد و غبار اتمسفری، محلول در آب رودخانه‌ها و به صورت جامد از منابع فاضلاب، مواد زائد، خاکستر، سوخت ذغال سنگ، کودهای فسفری و لجن فاضلاب‌ها افزایش یافت. از سال ۱۹۳۵ افزایش کادمیوم باعث توزیع آن به صورت منطقه‌ای و جهانی شد [۱۱]. کادمیوم موجود در اتمسفر می‌تواند به صورت رسوبات اتمسفری به خاک اضافه شود و غلظت کادمیوم خاک را افزایش دهد. منابع ورود کادمیوم در آب شامل فاضلاب‌ها، ریزش‌های اتمسفری و شستشوی کانی‌هایی که در اثر هوازدگی به وجود می‌

آیند، محل‌های تخلیه مواد زائد و غیره همراه با آب زه‌کشی و جریان‌های آب سطحی می‌باشند. تحقیقات اخیر با روشهای پیشرفته نشان داده است که به استثنای نواحی آلوده‌ی خاص، غلظت کادمیوم محلول کم است [۱].

۱-۵-۱- مکانیسم جذب کادمیوم و اثرات سوء آن در محصولات کشاورزی

کادمیوم در گیاه معمولاً جذب ریشه گردیده و به کندی وارد ساقه و برگ‌ها می‌گردد و انتقال آن از برگ‌ها به میوه بسیار ناچیز می‌باشد. مقدار کادمیوم که از ریشه به ساقه، برگ و اندام‌های مصرفی حرکت می‌نماید بستگی به عوامل متعددی از جمله نوع گونه، نوع خاک و غلظت اولیه کادمیوم در خاک و وجود کارخانه‌های ذوب فلزات دارد. در حوالی این کارخانجات، ذرات معلق حاوی کادمیوم در هوا روی خاک زراعی نشست نموده، به طوری که گاهی اوقات در اطراف این کارخانجات غلظت کادمیوم در محصولات کشاورزی مخصوصاً میوه و سبزی در حد خطرناک می‌باشد. جذب کادمیوم توسط ریشه گیاهان بستگی به فرم‌های شیمیایی کادمیوم در محلول خاک ریزوسفر دارد. کادمیوم عمدتاً به صورت یون فلزی آزاد در محلول خاک وجود دارد. فرم قابل جذب کادمیوم توسط گیاه کاملاً مشخص نشده است ولی به نظر می‌رسد که ریشه، عمدتاً یون فلزی آزاد را از محلول خاک جذب می‌نماید [۱۲].

عوامل متعددی درمیزان جذب کادمیوم توسط گیاه دخالت دارند که عبارتند از: [۱۲]

۱- مقدار کود مصرفی و نوع آن

۲- pH

۳- ظرفیت تبادل یونی خاک

۴- میزان شوری

۵- خصوصیات شیمیایی منبع حاوی کادمیوم

۶- مقدار کادمیوم در کودها

۷- حساسیت گیاه به فسفات

۸- فعال بودن یون کادمیوم

۹- نوع بار و توزیع آن

علائم عمومی ناشی از جذب مقادیر اضافی کادمیوم در گیاه را می‌توان کاهش و توقف رشد ریشه، چوب پنبه‌ای شدن و صدمه به ساختمان خارجی و داخلی ریشه، کاهش هدایت هیدرولیکی آب در ریشه، تداخل با جذب و انتقال طبیعی عناصر غذایی، کاهش میزان کلروفیل، قرمز مایل به قهوه‌ای رنگ شدن و اختلال در فعالیت‌های آنزیمی به ویژه آنزیم‌های دخیل در غده‌های سیب زمینی و پیاز و در نهایت پایین آمدن کیفیت انواع سبزی‌ها نام برد [۱۳ و ۱۴].

۱-۶- مروری بر کارهای انجام شده در اندازه‌گیری کادمیوم به روش پیش‌تغلیظ

و اسپکترومتری جذب اتمی شعله

اسپکترومتری جذب اتمی شعله (FAAS)، اسپکترومتری نشری نوری (ICP-OES)، کوره الکتریکی (ETC)، پلاسما القایی جفت شده با اسپکترومتری جرمی (ICP-MS) و تکنیک‌های الکتریکی تجزیه‌ای، تکنیک‌های اصلی دستگاهی برای اندازه‌گیری مقادیر کم یون‌های فلزی سنگین هستند. حضور فلزهای سنگین در مقادیر کمتر از حد تشخیص این تکنیک‌های دستگاهی یک مشکل اصلی می‌باشد. برای حل این مشکل، تکنیک‌های پیش‌تغلیظ شامل استخراج مایع - مایع^۱، استخراج

1. Liquid Liquid Extraction

نقطه ابری^۱، رسوبدهی الکتریکی^۲، هم رسوبی^۳، فیلتراسیون غشایی^۴ و استخراج فاز جامد^۵ (SPE) توسط محققان در سرتاسر جهان به کار گرفته می‌شود. از میان این روش‌ها، استخراج فاز جامد به دلیل داشتن مزایایی نظیر سادگی، هزینه کم، گستره‌ی وسیع انتخاب فاز جامد، فاکتور پیش‌تغلیظ بالا، زمان استخراج کوتاه و توانایی جداسازی چند عنصری، بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. مزیت مهم این روش پیش‌تغلیظ این است که به آسانی می‌تواند با سیستم‌های تزریق پیوسته^۶ (FI) بکار گرفته شود [۱۵]. امروزه یافتن مواد جدید به عنوان استخراج کننده فاز جامد به عنوان یک زمینه تحقیقاتی مهم در سیستم‌های پیش‌تغلیظ مطرح می‌باشد.

با توجه به اینکه سیستم بکار گرفته شده در این پروژه، پیش‌تغلیظ کادمیوم و اندازه‌گیری بر-خط^۷ آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله با استفاده از یک نوع جاذب سنتزی جدید می‌باشد در این قسمت توضیح مختصری درباره گزارش‌های موجود در اندازه‌گیری کادمیوم با پیش‌تغلیظ به روش استخراج جامد بر-خط با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) ارائه می‌شود.

در سال ۱۹۹۱ فانگ^۸ و همکارانش برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های آب دریا و آب شرب در مقادیر میکروگرم بر لیتر از تکنیک استخراج فاز جامد تزریق پیوسته با FAAS استفاده کردند. در فرآیند پیش‌تغلیظ عنصر بر روی سیلیکا با گروه عاملی اکتادسیل^۹ به صورت کمپلکس دی اتیل تیو کربامات^{۱۰} در میکروستون با ظرفیت ۱۰۰ میکرولیتر در مدت ۲۰ ثانیه با سرعت جریان ۳/۳ میلی‌لیتر بر دقیقه، حجم ۱ میلی‌لیتر تغلیظ می‌شود. فاکتور پیش‌تغلیظ در محدوده ۱۹ تا ۲۵ قرار دارد و فرکانس نمونه‌برداری ۱۲۰ نمونه در ساعت به دست آمده است. مقدار RSD برای ۱۱ اندازه‌گیری

-
1. Cloud Point Extraction
 2. Electrodeposition
 3. Coprecipitation
 4. Membrane Filtration
 5. Solid Phase Extraction
 6. Flow Injection
 7. On-Line
 8. Fang
 9. Octadecyl
 10. Ethylthiocarbamate

تکراری و حد تشخیص کادمیوم به ترتیب ۱/۴٪ و ۰/۳۰ میکروگرم بر لیتر و بازیابی روش ۹۵٪ گزارش شده است [۱۶].

در سال ۱۹۹۹، علی^۱ و همکارانش برای پیش تغلیظ کادمیوم از یک میکروستون پر شده با C₁₈ با عامل کی لیت دهنده ۱،۱۰- فنانترولین^۲ استفاده کردند. در شرایط بهینه pH=۵/۰-۶/۰ با زمان تثبیت ۳۰ ثانیه برای حجم پیش تغلیظ ۱/۶ میلی لیتر و زمان شوی ۱۵ ثانیه با اتانول، مقادیر حد تشخیص، فاکتور غنی سازی و RSD برای کادمیوم به ترتیب ۰/۵۰ میکروگرم بر لیتر، ۳۲ و ۱/۴ گزارش شدند و در محدوده ۵۰-۰ میکروگرم بر لیتر خطی می باشد. در این روش، فرکانس نمونه برداری ۹۰ نمونه در ساعت است. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در صدف های کف دریایی و رودخانه ای و نمونه های برنج به کار گرفته شده است [۱۷].

در سال ۱۹۹۹، کارلوس بورن^۳ و همکارانش با استفاده از ستون پر شده با گروه های اکتادسیل، پیش تغلیظ فاز جامد و اندازه گیری بر خط کادمیوم با FAAS را گزارش دادند. در این گزارش بهینه سازی به روش چند متغیره انجام شده است. اتانول به عنوان شوینده استفاده گردید. برای حجم پیش تغلیظ ۴ میلی لیتر، حد تشخیص روش ۰/۷ میکروگرم بر لیتر و فرکانس نمونه برداری روش ۴۰ نمونه در ساعت و فاکتور پیش تغلیظ ۱۹ است. RSD ۳٪ و در محدوده ۷۵-۵ میکروگرم بر لیتر خطی می باشد. در این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های مختلف خون مورد استفاده قرار گرفته است [۱۸].

در سال ۲۰۰۰، لموس^۴ و همکارانش از اسفنج پلی اورتان^۵ اصلاح شده با ۲- (۲- بنزوتیازولیل آزو) -۲- پارا- کرزول^۱ (BTAC) به عنوان پر کننده ستون پیش تغلیظ در استخراج فاز جامد استفاده

1. Ali

2. 1,10-Phenantroline

3. Carlose Bruhn

4. Lemos

5. Polyurethane foam

کرده‌اند. در این گزارش حجم پیش‌تغلیظ ۷ میلی‌لیتر می‌باشد و محدوده خطی برای اندازه‌گیری کادمیوم با شوینده هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار، ۰/۹۱-۳۰/۰ میکروگرم بر لیتر بوده و pH مناسب در محدوده ۶/۵-۹/۰ می‌باشد. فاکتور پیش‌تغلیظ و حد تشخیص و RSD روش به ترتیب ۴۱ و ۰/۲۷ میکروگرم بر لیتر و ۵-۱٪ به دست آمده است. این روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های بیولوژیکی مختلف استفاده شده است [۱۹].

در سال ۲۰۰۰، ملو^۲ و همکارانش با استفاده از ستون پر شده با آمبرلیت ۲-XAD^۳ که با لیگاند ۲- (۲- تiazolylazo) -۵- دی متیل آمین فنل^۴ پیوند داده شده است عمل پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری بر خط کادمیوم با FAAS را انجام داده‌اند. برای ۵/۲ میلی‌لیتر نمونه‌ی پیش‌تغلیظ شده و شسته شده توسط هیدروکلریک اسید ۰/۵ مولار، حد تشخیص روش در محدوده خطی ۲۰۰-۰/۰۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم، ۱/۲ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. فاکتور پیش‌تغلیظ روش ۱۰۸ گزارش شده و فرکانس نمونه برداری آن ۴۰ نمونه در ساعت است و RSD ۴٪ می‌باشد. این روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های برنج و صدف‌های دریایی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۰].

در سال ۲۰۰۱، دی پنا^۵ و همکارانش از پلی (اکتادسیل دی تاکنونات)^۶ (PAD-۱۸) اصلاح شده با آمونیوم پیرولیدین دی تیو کربامات^۷ (ADPC) برای پیش‌تغلیظ مقادیر ناچیز کادمیوم استفاده نموده‌اند. برای ۴ میلی‌لیتر نمونه‌ی پیش‌تغلیظ شده و شسته شده توسط ایزو بوتیل متیل کتون^۸ (IBMK)، حد تشخیص روش در محدوده خطی ۵/۰-۰/۵ میکروگرم بر لیتر کادمیوم، ۰/۰۸ میکروگرم

-
1. 2- (2-Benzothiazolylazo)-2-p-cresol
 2. Melo
 3. Amberlit 2-XAD
 4. 2-(2- Thiazolylazo)-5- dimethylaminephenol
 5. De pena
 6. Poly(octadecyl ditaconate)
 7. Amoniumpyrolidinedithiocarbamate
 8. Methylisobutylketone

بر لیتر به دست آمده است. فاکتور پیش تغلیظ روش ۱۱۰ گزارش شده و RSD ۲/۱٪ می باشد. کادمیوم موجود در جانداران دریایی با این روش اندازه گیری شد [۲۱].

در سال ۲۰۰۲، بیرا^۱ و همکارانش با استفاده از ستون پر شده با آمبرلیت XAD-۴ پیوند شده با عامل کمپلکس دهنده ۱- (۲- پیریدیل آزو)-۲- نفتول^۲ (PAN)، کادمیوم را پیش تغلیظ نمودند. برای ۹۰ میلی لیتر نمونه ی پیش تغلیظ شده و شسته شده توسط مخلوط اتانول و هیدروکلریک اسید، حد تشخیص روش در محدوده خطی ۱/۵-۰/۰۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم، ۰/۰۰۳۸ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. فاکتور پیش تغلیظ روش ۱۰۵۹ گزارش شده و فرکانس نمونه برداری آن ۰/۷ نمونه در ساعت است و برای مقادیر مختلف کادمیوم در محدوده غلظتی ۱۰۰/۰-۲۵/۰ نانوگرم بر لیتر کادمیوم، RSD ۴/۱٪ تا ۶/۵٪ می باشد. این روش بر روی نمونه های آب دریا از جمله آب دریای گالیسیا^۳ در اسپانیا مورد استفاده قرار گرفته است [۲۲].

در سال ۲۰۰۳، دگودوی^۴ و آریلیو^۵ با استفاده از هیومیک اسید^۶ به عنوان پر کننده ستون، کادمیوم را پیش تغلیظ و با روش FAAS اندازه گیری کردند. در این روش فاکتور پیش تغلیظ و حد تشخیص به ترتیب، ۴۶ و ۰/۸ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. فرکانس نمونه برداری این روش در نمونه های مختلف آب، ۱۵ نمونه در ساعت است [۲۳].

در سال ۲۰۰۳، ابراهیم نارین^۷ و همکارانش رزین دی وینیل بنزن پلی استایرن^۸ پیوند شده با ۱- (۲- پیریدیل آزو)-۲- نفتول (PAN) را به عنوان یک ماده جدید که توانایی تشکیل کمپلکس با کادمیوم را دارد به عنوان پر کننده ستون پیش تغلیظ سنتز نموده و برای پیش تغلیظ کادمیوم استفاده

1. Yebra

2. 1-(2-Pyridylazo) 2-naphtol

3. Galicia

4. De godoi

5. Aurelio

6. Humic acid

7. Ibrahim Narin

8. Divinyle benzenopolystyrene

کرده‌اند. بازیابی کادمیوم در این روش بیشتر از ۹۵٪ بوده و فاکتور پیش‌تغلیظ روش ۲۰۰ و حد تشخیص کادمیوم ۰/۰۵۶ میکروگرم بر لیتر است. میزان دقت روش در این اندازه‌گیری کمتر از ۸٪ به دست آمده است [۲۴].

در سال ۲۰۰۴، مارتینز^۱ و همکارانش از رزین کمپلکس دهنده‌ی جدید که از اصلاح کیتین دی‌استیله با ۵- سولفونیک اسید ۸- هیدروکسی کینولین^۲ تهیه شده است، برای پیش‌تغلیظ کادمیوم و مس و اندازه‌گیری بر خط آن با FAAS استفاده نمودند. در این روش بیشترین بازداري کادمیوم بر روی رزین در pH=۷/۰ برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۸ اتفاق افتاده و بهترین شوینده نیتریک اسید و بهترین سرعت جریان عبور نمونه از ستون ۷/۲ میلی‌لیتر بر دقیقه است. انحراف استاندارد نسبی روش برای ۷ بار اندازه‌گیری تکراری در غلظت ۱۵ میکروگرم بر لیتر ۶/۰٪ به دست آمده است. در محدوده‌ی خطی ۵-۲۵ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص، فاکتور پیش‌تغلیظ و فرکانس نمونه برداری روش به ترتیب ۰/۲۰ میکروگرم بر لیتر، ۱۳/۹ و ۲۶ گزارش شده است. درصد بازیابی کادمیوم بین ۱۰۷-۹۷٪ می‌باشد [۲۵].

در سال ۲۰۰۴، تارلی^۳ و همکارانش از جاذب طبیعی سبوس برنج^۴ برای پیش‌تغلیظ کادمیوم و سرب استفاده کرده‌اند در این روش و در شرایط بهینه (۴ دقیقه پیش‌تغلیظ در سرعت جریان ۶/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه نمونه و حجم پیش‌تغلیظ ۲۴ میلی‌لیتر و حجم ۲۰۰ میکرولیتر از شوینده نیتریک اسید ۱/۰ مولار) و در محدوده‌ی خطی ۲۰۰-۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص، فاکتور پیش‌تغلیظ و سرعت نمونه برداری برای کادمیوم به ترتیب ۱/۱۴ میکروگرم بر لیتر، ۷۲/۴ و ۱۴ نمونه در ساعت به دست آمده است و RSD ۶٪ می‌باشد. این روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های آب به کار گرفته شده است [۲۶].

1. Martins
2. 5-sulfonic acid 8-hydroxyquinoline
3. Tarley
4. Rice husk

در سال ۲۰۰۴، پوررضا و موسوی یک روش بسیار حساس و ساده برای پیش‌تغلیظ کادمیوم با فاز جامد ارائه داده‌اند. این روش براساس جذب کادمیوم به صورت CdI_4^{2-} بر روی نفتالن- متیل تری اکتیل آمونیوم کلراید^۱ به عنوان فاز جامد پایه گذاری شده است. برای ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه‌ی پیش‌تغلیظ شده و شسته شده توسط نیتریک اسید، حد تشخیص روش در محدوده خطی ۱-۱۰۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم، ۰/۶ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. فاکتور پیش‌تغلیظ روش ۴۰ گزارش شده و انحراف استاندارد نسبی برای دو غلظت ۵/۰ و ۴۰/۰ میکروگرم بر لیتر به ترتیب ۳/۹٪ و ۱/۵٪ به دست آمده است می‌باشد. این روش به خوبی برای اندازه‌گیری کادمیوم در آب شهر و آب رودخانه مورد استفاده قرار گرفته است [۲۷].

در سال ۲۰۰۴، مارتینز و همکارانش بر روی پیش‌تغلیظ کادمیوم کیتین دی استیله که با عامل کمپلکس دهنده ۸- هیدروکسی کینولین و اندازه‌گیری بر خط آن با FAAS تحقیقاتی انجام داده‌اند. در این روش در محیطی با $pH=7/0$ و حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۸ میلی‌لیتر و شوینده نیتریک اسید ۰/۵۰ مولار، فاکتور پیش‌تغلیظ و حد تشخیص روش به ترتیب ۲۴/۲ و ۰/۱۰ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است و در محدوده‌ی غلظتی ۴۰-۱۰ میکروگرم بر لیتر خطی می‌باشد. انحراف استاندارد نسبی برای ۷ اندازه‌گیری تکراری ۲۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم، ۱/۵٪ بوده و فرکانس نمونه برداری ۲۶ نمونه در ساعت می‌باشد [۲۸].

در سال ۲۰۰۴، دا سیلوا^۲ و همکارانش با استفاده از میکرو ستون پر شده با سیلیکاژل که با تثبیت نیوبیوم(V) اکساید ($Nb_2O_5-SiO_2$) بر روی آن اصلاح شده است، ۱۰ میلی‌لیتر کادمیوم را پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری کردند. با استفاده از نیتریک اسید به عنوان شوینده مقادیر حد تشخیص ۰/۱۰ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش‌تغلیظ ۳۳ و فرکانس نمونه‌برداری ۲۰ نمونه در ساعت به دست

1. Naphthalene- methyltriocetylammmonium chloride
2. Da silva

آمده است در محدوده‌ی غلظتی ۱۰۰-۲۵ میکروگرم بر لیتر خطی می‌باشد و انحراف استاندارد نسبی ۱/۶٪ می‌باشد [۲۹].

در سال ۲۰۰۵، سویلک مصطفی^۱ و ابراهیم نارین یک روش بسیار حساس، ساده و کم هزینه برای اندازه‌گیری کادمیوم ارائه دادند. روش براساس بازداري کادمیوم بر روی مینی ستون پر شده با کیلکس^۲-۱۰۰ می‌باشد پس از بررسی اثرات پارامترهای مختلف شیمیایی و دستگاهی بر روی سیستم در حجم پیش‌تغلیظ ۱۰ میلی‌لیتر که در محدوده‌ی غلظتی ۱۰۰۰-۰ میکروگرم بر لیتر خطی می‌باشد و توسط نیتریک اسید شسته شد، حد تشخیص، درصد بازیابی و فاکتور پیش‌تغلیظ روش به ترتیب ۰/۱۷ میکروگرم بر لیتر، ۱۰۴٪-۱۰۰٪ و ۵۰ گزارش شده است و انحراف استاندارد نسبی ۱/۸٪ می‌باشد [۳۰].

در سال ۲۰۰۵، توزن مصطفی^۳ و همکارانش با استفاده از ستون استخراج فاز جامد با ماده پر کننده کروموزورب^۴ ۱۰۸ و عامل کی‌لیت دهنده‌ی بتاکوپروئین دی سولفونیک اسید^۵ در محدوده‌ی pH=۸/۰-۹/۵ پیش‌تغلیظ کادمیوم را گزارش دادند. محدوده‌ی خطی غلظت، ۲۰-۲۰۰۰ میکروگرم بر لیتر است. فاکتور پیش‌تغلیظ و حد تشخیص روش به ترتیب ۸ و ۰/۲۴ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. این روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های آب شهر، رودخانه، چای، برنج، مشروب و عسل به کار گرفته شده است [۳۱].

در سال ۲۰۰۵، دو سانتوس^۶ و همکارانش یک روش جدید برای پیش‌تغلیظ بر خط کادمیوم بر اساس تشکیل کمپلکس آن با نمک آمونیوم O,O- اتیل دی تیو فسفات^۷ با استفاده از آمبرلیت

1. Soylak Mustafa

2. Celex

3. Tuzen Mustafa

4. Chromosorb

5. Bathocuproinedisulfonic acid

6. Dos santos

7. O,O-Diethyldithiophosphate

XAD-۴ به عنوان پر کننده‌ی میکروستون پیشنهاد کردند. برای ۱۸ میلی لیتر نمونه‌ی پیش تغلیظ شده و شسته شده توسط هیدروکلریک اسید، حد تشخیص روش ۱ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. فاکتور پیش تغلیظ روش ۲۰ گزارش شده است و RSD ۳٪ می باشد. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های مختلف بیولوژیکی استفاده شده است [۳۲].

در سال ۲۰۰۵، دینزیو^۱ و همکارانش با استفاده از دی تیزون^۲ به عنوان پر کننده‌ی ستون برای استخراج فاز جامد کادمیوم استفاده کردند. ۱/۶ میلی لیتر نمونه‌ی پیش تغلیظ شده توسط هیدروکلریک اسید شسته شد. محدوده‌ی خطی منحنی کالیبراسیون ۶/۰-۳۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر می باشد. حد تشخیص روش ۵/۴ میکروگرم بر لیتر بوده، انحراف استاندارد نسبی روش برای ۱۱ اندازه گیری تکراری ۳/۷٪ و فرکانس نمونه برداری ۱۱/۴ نمونه در ساعت می باشد. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در چند نمونه آب شرب مورد استفاده قرار گرفته است [۳۳].

در سال ۲۰۰۵، لموس و بالیزا^۳ با استفاده از آمبرلیت XAD-۲ که با ۲-آمینوتیو فنول^۴ به عنوان عامل کمپلکس دهنده با کادمیوم پیوند داده شده است پیش تغلیظ کادمیوم و اندازه گیری بر خط آن با FAAS را گزارش داده اند. برای ۱۵ میلی لیتر نمونه‌ی پیش تغلیظ شده و شسته شده توسط هیدروکلریک اسید، حد تشخیص روش در زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه ۰/۱۴ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. فاکتور پیش تغلیظ روش در زمان پیش تغلیظ ۶۰ و ۱۸۰ ثانیه به ترتیب ۲۸ و ۷۴۰ به دست آمده است و فرکانس نمونه برداری آن ۱۸ نمونه در ساعت است و RSD ۵/۸٪ می باشد. کارایی روش در تجزیه نمونه های مختلف آب شرب و آب شهر بررسی شده است [۳۴].

در سال ۲۰۰۵، توزن مصطفی و همکارانش با استفاده از کروموزوب ۱۰۶ که با عامل کمپلکس دهنده ۱- (۲-پیریدیل آزو) ۲- نفتول (PAN) پیوند شده است، پیش تغلیظ کادمیوم را انجام دادند و

1. De nezio
2. Dithizone
3. Baliza
4. 2-Aminothio phenol

با استفاده از نیتریک اسید به عنوان شوینده مقادیر حد تشخیص ۰/۱۹ میکروگرم بر لیتر، فاکتور پیش تغلیظ ۲۵۰ و فرکانس نمونه برداری ۱/۷ بر ساعت به دست آمده است. در بررسی اثر سایر یون‌ها، گونه‌های منگنز (II)، مس (II)، نیکل (II)، کبالت (II)، روی (II)، آلومنیوم (III)، آهن (III) و کروم (III) به عنوان مزاحم گزارش شده‌اند. کادمیوم موجود در نمونه‌های مختلف آب با این روش اندازه‌گیری شده است [۳۵].

در سال ۲۰۰۶، دوسانتوس^۱ و همکارانش در گزارشی از میکروستون پر شده با اسفنج پلی اورتان بارگذاری شده با ۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول^۲ برای اندازه‌گیری کادمیوم در آب شرب و آب‌های طبیعی استفاده نموده است. محدوده‌ی خطی منحنی کالیبراسیون ۰/۰۶۴-۱۰/۰ میکروگرم بر لیتر می‌باشد و برای ۲۰ میلی‌لیتر نمونه‌ی پیش‌تغلیظ شده و شسته شده توسط هیدروکلریک اسید، حد تشخیص روش ۰/۵۹ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی روش برای غلظت‌های ۵/۰ و ۴۰/۰ میکروگرم بر لیتر به ترتیب ۵/۰٪ و ۴/۷٪ می‌باشد و در حجم پیش‌تغلیظ ۲۰ میلی‌لیتر فاکتور پیش‌تغلیظ ۱۵۸ گزارش شده است و فرکانس نمونه برداری آن ۲۴ نمونه در ساعت است [۳۶].

در سال ۲۰۰۶، پراساد^۳ و همکارانش با استفاده از عامل کی‌لیت دهنده ۷،۵- دی برمو کینولین ۸- ال^۴ و جاذب بنزوفنون، پیش‌تغلیظ کادمیوم را در محدوده‌ی pH= ۶/۰-۸/۰ گزارش کردند. محدوده‌ی خطی غلظت برای این روش ۵۰/۰-۰/۱۰ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش‌تغلیظ، حد تشخیص روش به ترتیب ۲۰۰ و ۰/۱۰ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. این روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های آب دریا و پساب‌های صنعتی و نمونه‌های خاک استفاده شده است [۳۷].

1. Dos Santos
2. 4-(2-pyridyl azo)-resorcinol
3. Prasad
4. 5,7-dibromoquinoline 8-ol

در سال ۲۰۰۷، علی انصافی و علیرضا قادری با استفاده از جذب سطحی کادمیوم بر روی کربن اصلاح شده با متیل تیمول آبی^۱ پیش‌تغلیظ کادمیوم را انجام دادند. در این روش از نیتریک اسید ۰/۵۰ مولار بعد از پیش‌تغلیظ ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه، جهت شویش استفاده شده است. در pH بهینه‌ی ۹/۰، در محدوده‌ی خطی ۱-۲۰۰۰ میکروگرم بر لیتر، حد تشخیص روش ۱/۰ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش‌تغلیظ ۱۰۰۰ و RSD ۳٪ می‌باشد. این روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های آب دریا و پساب کارخانجات مورد استفاده قرار گرفته است [۳۸].

در سال ۲۰۰۸، لموس و همکارانش برای اندازه‌گیری میزان کادمیوم در نمونه‌های تنباکو، از ستون پر شده با رزین آمبرلیت XAD-۴ که بوسیله لیگاند ۲- آمینوتیو فنول اصلاح شده است استفاده کردند. برای ۲۱ میلی‌لیتر نمونه‌ی پیش‌تغلیظ شده و شسته شده توسط هیدروکلریک اسید، حد تشخیص روش در محدوده خطی ۱۰-۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم، ۰/۳ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. فاکتور پیش‌تغلیظ روش ۹۹ گزارش شده است و فرکانس نمونه برداری آن ۱۸ نمونه در ساعت است و RSD ۳/۱٪ می‌باشد [۳۹].

در سال ۲۰۰۸، سیلوا^۲ و همکارانش یک روش جدید برای اندازه‌گیری کادمیوم در محلول‌های آبی ارائه کرده‌اند. در این روش کادمیوم بر روی ستون پر شده از آلومینا بازداري می‌شود. دامنه‌ی خطی روش ۱-۱۰۰ میکروگرم بر لیتر است. برای ۱۵ میلی‌لیتر نمونه‌ی پیش‌تغلیظ شده و شسته شده توسط نیتریک اسید، حد تشخیص روش ۰/۰۸ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. فاکتور پیش‌تغلیظ روش ۲۱/۹ گزارش شده است و RSD ۵/۹٪ می‌باشد [۴۰].

در سال ۲۰۰۸ طیبیه مدرکیان و همکارانش روشی برای پیش‌تغلیظ تعدادی از عناصر واسطه در مقادیر ناچیز شامل نیکل، کبالت، روی و کادمیوم پیشنهاد کردند. در این روش یون‌های فلزی بر روی

1. Methyl thymol blue
2. Silva

۲،۴،۶-تری مورفولینو-۱،۳،۵-تریازین^۱ که برای اصلاح سیلیکاژل به عنوان ماده پر کننده ستون به کار رفته است جذب می‌شود. کادمیوم بازداری شده بوسیله هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار از روی جاذب شسته شده و برای اندازه‌گیری وارد FAAS می‌شود. حد تشخیص این روش برای اندازه‌گیری کادمیوم ۰/۲۳ میکروگرم بر لیتر می‌باشد. کارایی روش در تجزیه نمونه‌های مختلف آب رودخانه و آب شهر و ادرار بررسی شده است [۴۱].

در سال ۲۰۰۸، آنتیمیدیس^۲ و همکارانش در گزارشی روشی برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری بر خط کادمیوم با FAAS ارائه دادند که در آن کمپلکس خنثی کادمیوم با دی اتیل دی تیوفسفات بر روی جاذب پلی کلرو تری فلوئورو اتیلن^۳ بازداری می‌شود. در این روش ایزو بوتیل کتون به عنوان شوینده مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش در حجم پیش‌تغلیظ ۲/۴ میلی‌لیتر با سرعت جریان ۲/۴ میلی‌لیتر بر دقیقه نمونه، حد تشخیص ۰/۳ میکروگرم بر لیتر، فاکتور پیش‌تغلیظ ۳۹ و فرکانس نمونه برداری ۵۰ نمونه در ساعت به دست آمده است. دامنه خطی این روش در ناحیه ۴۰/۰-۰/۸۰ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی در غلظت ۰/۵۰ میکروگرم بر لیتر برای کادمیوم ۲/۹٪ به دست آمده است. این روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های مختلف آب استفاده شده است [۴۲].

در سال ۲۰۰۹، توکالیوگلو^۴ و همکارانش یک روش جدید برای اندازه‌گیری کادمیوم در مقادیر کم در نمونه‌های مختلف ارائه کردند. در این روش کادمیوم بر روی ستون پر شده از رزین آمبرلیت XAD-۱۱۸۰ عامل‌دار شده با ۱- (۲-تیاژولیل آزو) ۲- نفتول^۵ بازداری می‌شود. حد تشخیص روش ۰/۰۸ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش‌تغلیظ ۱۰۰ به دست آمده است [۴۳].

1. 2,4,6- Trimorpholino-1,3,5-triazin

2. Anthemidis

3. Poly chlorotrifluoroethylene

4. Tokalioglu

5. 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol

در سال ۲۰۰۹، شعبانی و همکارانش با استفاده از جذب سطحی کادمیوم بر روی آلومینای اصلاح شده با سدیم دودسیل سولفات^۱ و ۱،۱۰- فنانترولین^۲ پیش تغلیظ کادمیوم را انجام داده‌اند. در این روش از اتانول به عنوان شوینده استفاده شده است. برای ۲۰ میلی لیتر نمونه‌ی پیش تغلیظ شده، حد تشخیص روش در محدوده خطی ۰/۵-۶۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم، ۰/۱۴ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. فاکتور پیش تغلیظ روش ۱۱۶ گزارش شده و فرکانس نمونه برداری آن ۱۴ نمونه در ساعت است و انحراف استاندارد نسبی روش در غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر برای ۶ اندازه‌گیری تکراری ۲/۲٪ گزارش شده است. این روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های آبی و موی انسان مورد استفاده قرار گرفته است [۴۴].

در سال ۲۰۱۰، سیفت سی^۳ یک روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های محیطی ارائه کردند. در این روش کادمیوم بر روی ستون پر شده از رزین دولیت XAD-۷۶۱^۴ عامل‌دار شده با ۴- (۲- پیریدیل آزو)- رزورسینول بازدار می‌شود. برای ۸۰۰ میلی لیتر نمونه‌ی پیش تغلیظ شده و شسته شده توسط نیتریک اسید و اتانول، حد تشخیص روش در محدوده خطی ۲۲-۱/۲۶ میکروگرم بر لیتر کادمیوم، ۰/۳۸ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. فاکتور پیش تغلیظ روش ۱۶۰ گزارش شده است و RSD ۳/۲٪ می‌باشد [۴۵].

در سال ۲۰۱۰، عزالدین و همکارانش با استفاده از جذب سطحی کادمیوم بر روی نانو آلومینای اصلاح شده با سدیم دودسیل سولفات ۱- (۲- پیریدیل آزو)- ۲- نفتول^۵ پیش تغلیظ و اندازه‌گیری کادمیوم را انجام دادند. در این روش از نیتریک اسید به عنوان شوینده جهت شوی ۵۰۰ میلی لیتر نمونه بازدار شده استفاده شده است و در غلظت‌های کمتر از ۲۰۰ کیگروگرم بر لیتر خطی می‌باشد. حد تشخیص روش ۰/۱۵ میکروگرم بر میلی لیتر و فاکتور پیش تغلیظ برای ۵۰۰ میلی لیتر نمونه ۲۵۰

1. Sodium dodecyl sulfate

2. 1,10-phenanthroline

3. Ciftci

4. Duolite XAD-761

5. Sodium dodecyl sulfate 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol

می‌باشد و انحراف استاندارد نسبی ۲/۸٪ می‌باشد. این روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های آبی و گیاهی مورد استفاده قرار گرفته است [۴۶].

در سال ۲۰۱۰، عرب و همکارانش با استفاده از میکروستون پر شده با پلی استایرن اصلاح شده با N,N-بیس(نفتالیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین^۱، پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری کادمیوم را در pH= ۷/۰ انجام دادند. کادمیوم بازدارنده بوسیله نیتریک اسید ۱/۰ مولار از روی جاذب شسته شده و برای اندازه‌گیری بر- خط وارد FAAS می‌شود. حد تشخیص روش برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰ میلی‌لیتر، در محدوده خطی ۱/۰۰-۳۰/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر ۰/۲۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر و فاکتور پیش‌تغلیظ ۵۰ و انحراف استاندارد نسبی روش برای ۲/۰ و ۲۰ میکروگرم بر لیتر به ترتیب ۵/۱٪ و ۲/۲٪ و ضریب مصرف روش ۰/۲۰ میلی‌لیتر و فرکانس نمونه برداری ۲۰ نمونه بر ساعت می‌باشد. این روش در اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های آبی با دقت خوبی مورد استفاده قرار گرفته است [۴۷].

در سال ۲۰۱۱، یالسینکایا^۲ و همکارانش با استفاده از جاذب سنتزی نانو هیبرید (ZrO₂/B₂O₃) کادمیوم را پیش‌تغلیظ و به روش FAAS اندازه‌گیری کردند. برای ۱۵۰ میلی‌لیتر نمونه‌ی پیش‌تغلیظ شده و شسته شده توسط نیتریک اسید، حد تشخیص روش در محدوده خطی ۱۰/۳-۳۰۰۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم، ۳/۱ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است. فاکتور پیش‌تغلیظ روش ۱۵ گزارش شده است و RSD ۴٪ می‌باشد و بازیابی کادمیوم ۹۸٪ به دست آمده است. این روش برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های آب شرب و برگ چای مورد استفاده قرار گرفته است [۴۸].

در سال ۲۰۱۱، مانی‌ونان^۳ و بیجیو^۴ با استفاده از میکروستون پر شده با رزین کی‌لیت دهنده‌ی ۶-[(۴-هیدروکسی فنیل) دی آزنیل نفتالن-۲،۳-دی‌ال فرمالدئید]^۵ پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری

1. N,N-bis(naphthylideneimino)diethylenetriamine (NAPdein)
2. Yalcinkaya
3. Manivannan
4. Biju
5. 6-[(4-hydroxyphenyl)diazenyl]naphthalene-2,3-diolformaldehyde

کادمیوم را انجام دادند. در این روش از هیدروکلریدریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده استفاده شده است. حد تشخیص روش کمتر از ۰/۱ میکروگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی روش کمتر از ۲٪ می باشد. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه آب دریا مورد استفاده قرار گرفته است [۴۹].

در سال ۲۰۱۲، فاتیما لیما^۱ و همکارانش با استفاده از ستون پر شده با جاذب اکسید هیبریدی منگنز-سیلیکا پیش تغلیظ و اندازه گیری کادمیوم را انجام دادند. در این روش از نیتریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده برای شویش ۲۰ میلی لیتر نمونه ی بازداري شده، استفاده شده است. دامنه ی خطی منحنی کالیبراسیون در محدوده ی ۵۰/۰-۱/۰ میکروگرم بر لیتر و حد تشخیص روش ۰/۲۰ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش تغلیظ روش ۳۹/۴ و فرکانس نمونه برداری ۲۰ نمونه در ساعت گزارش شده است. این روش برای اندازه گیری مقادیر کم کادمیوم در نمونه های آبی و بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفته است [۵۰].

در سال ۲۰۱۲، سوی لک^۲ و توپالک^۳ با استفاده از رزین پلی مری دیایون SP-207^۴ اصلاح شده با عامل کی لیت دهنده ی ۱- فنیل-H۱- تترا آزل- ۵- تیول^۵ پیش تغلیظ کادمیوم را در pH= ۶/۵ گزارش کردند. استیک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده برای شویش ۷۵ میلی لیتر نمونه ی بازداري شده، استفاده شده است. دامنه ی خطی منحنی کالیبراسیون در محدوده ی ۱۵۰۰-۲۰ میکروگرم بر لیتر و حد تشخیص روش ۱/۱ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش تغلیظ روش ۳۷/۵ گزارش شده است و انحراف استاندارد نسبی ۵٪ می باشد. این روش برای اندازه گیری کادمیوم در نمونه های آبی و پساب های صنعتی استفاده شده است [۵۱].

1. Fatima Lima

2. Soy lak

3. Topalak

4. Diaion SP-207

5. 1-phenyl-1H-tetrazole-5-thiol

فصل دوم

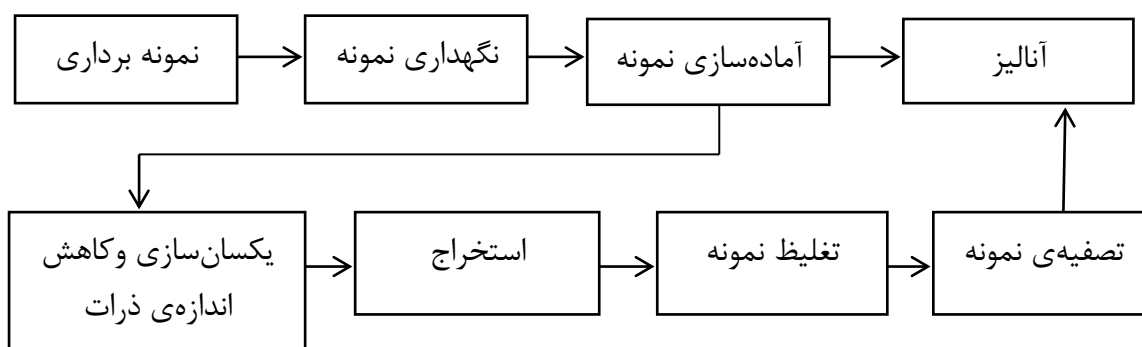
بخش تئوری

۱-۲- روش‌های آماده‌سازی نمونه

آماده‌سازی نمونه یکی از مراحل مهم و ضروری در اندازه‌گیری‌های کمی و کیفی می‌باشد. آماده‌سازی نمونه به منظور اهداف زیر انجام می‌گیرد:

- ۱- کاهش اثر بافت، جهت آزادسازی آنالیت برای آنالیز.
- ۲- انتقال آنالیت از بافت به حلال مناسب‌تر برای روش آنالیز مورد استفاده.
- ۳- تغلیظ آنالیت جهت قرارگیری در رنج غلظتی مناسب روش آنالیز مورد استفاده.
- ۴- حذف مزاحمت‌های بالقوه در مرحله جداسازی آنالیت و در نتیجه افزایش گزینش‌پذیری روش.

- ۵- در صورت لزوم، تبدیل گونه به فرم مناسب‌تر برای جداسازی و تشخیص بهتر.
 - ۶- فراهم کردن یک روش تکرارپذیر، که مستقل از تغییرات ماتریکس نمونه عمل نماید.
- از آنجایی که تکرارپذیری در روش‌های آماده‌سازی نمونه اهمیت بسیار زیادی دارد، تکنیک‌های خودکار که در آن‌ها نمونه بدون دخالت فردی مورد سنجش قرار می‌گیرد هر روز در حال افزایش است. برخی از مراحل رایج همراه با فرایند آنالیز که شامل مرحله آماده‌سازی نمونه نیز می‌باشند در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل (۱-۲) - مراحل یک فرایند آنالیز شامل مرحله آماده‌سازی نمونه [۵۲]

اگر چه در بسیاری موارد، تمام مراحل آماده‌سازی نیاز نمی‌باشد ولی در اکثر آنالیزها یک یا چند مرحله نیاز می‌باشد.

۲-۲- استخراج فاز جامد

۲-۲-۱- تاریخچه استخراج با فاز جامد

استخراج با فاز جامد (SPE) برای هزاران سال استفاده شده است. تعدادی از دانشمندان ادعا کرده‌اند که اولین منابع دست نوشته از این روش، در کتاب مقدس عهد عتیق موجود می‌باشد. استخراج عطرهای فرار از گلبرگهای گل رز نمونه‌ای از این روش محسوب می‌شود.

اولین کاربرد مدرن SPE در مفهوم امروزی آن در برطرف کردن رنگدانه‌ها، در واکنشهای شیمیایی، توسط زغال چوب می‌باشد. از سال ۱۹۰۶ با کروماتوگرافی کلاسیک که در آن از یک محیط جاذب جهت جداسازی جزء مورد نظر استفاده شد، آغاز گردید. در حدود سال ۱۹۳۰ سیلیکا، آلومینا، فلورسیل و خاک دیاتومه به عنوان جاذب‌هایی جهت تغلیظ و جذب نمونه‌های قطبی (فاز نرمال) استفاده شد. در سال ۱۹۵۰ برای اولین بار یک مقاله در مورد آنچه که امروزه به نام کروماتوگرافی فاز معکوس شناخته شده، چاپ گردید که در آن کروماتوگرافی، فاز ساکن غیر قطبی برای جذب ترکیبات غیر قطبی از حلال قطبی تهیه شد. در همان سال استفاده از زغال برای جداسازی تعداد زیادی از ترکیبات آلی از آب بکار برده شد. یک دسته از فازهای جامد، در سال ۱۹۶۰ تحت عنوان رزین‌های XAD معرفی شدند که این رزین‌ها سهم عمده‌ای را در استخراج گونه‌های آلی قطبی و مواد مربوط به خاک از آب داشته‌اند. در همین حال، استفاده از ستون‌های فاز معکوس پیوند شده هم در کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا رایج گردید. اما این تکنیک تا دهه‌ی ۱۹۷۰ یک تکنیک علمی ویژه محسوب نمی‌شد. مسیر توسعه این روش به عنوان یک تکنیک آماده‌سازی نمونه از سال ۱۹۶۸ طی سه دوره‌ی زمانی از سال ۱۹۶۸-۱۹۷۷ با معرفی پلیمرهای متخلخل، ۱۹۷۷-۱۹۸۹ با معرفی کارتریج‌های محتوی جاذب‌های پیوند شده به سیلیکا و از سال ۱۹۸۹ تا امروز با معرفی دیسک‌ها

می‌باشد [۵۳]. کارتریج‌ها در سال ۱۹۷۸ توسط شرکت واترز^۱ به طور تجاری وارد بازار شدند و با ورود آنها استفاده از SPE در آزمایشگاه‌ها متداول شد. امروزه امکان استفاده از کارتریج‌ها با بیش از ۳۰ نوع فاز ساکن برای جداسازی و تغلیظ گونه مورد آزمایش حتی در بافت‌های پیچیده وجود دارد [۵۴].

۲-۲-۲- معرفی استخراج با فاز جامد

SPE یکی از تکنیک‌های متفاوتی می‌باشد که بین جمع‌آوری نمونه و آنالیز ارتباط برقرار می‌کند. SPE بندرت بدون آماده‌سازی نمونه مانند رقیق‌سازی یا تنظیم pH بکار برده می‌شود و همچنین جهت بالا بردن بازده جداسازی با دیگر تکنیک‌های آماده‌سازی یا تجزیه‌ای کوپل می‌شود. اصول و قواعد SPE مشابه استخراج مایع-مایع می‌باشد. بدین معنی که شامل توزیع ماده حل شده بین دو فاز است با این تفاوت که به جای دو فاز مایع مخلوط نشدنی در استخراج مایع-مایع، این روش شامل توزیع بین یک فاز مایع (بافت نمونه) و یک فاز جامد (جاذب) می‌باشد. طرز عمل SPE شامل عبور نمونه مایع یا گاز از میان یک ستون، کارتریج، لوله یا یک دیسک حاوی یک جاذب که آنالیت را نگهداری می‌کند، می‌باشد. بعد از اینکه تمام نمونه از میان جاذب عبور داده شد، آنالیت‌های بازدارنده بوسیله شستشو با یک حلال مناسب بازیابی می‌شوند [۵۳].

۲-۲-۳- دلایل استفاده از روش SPE

از تکنیک SPE به سه منظور اساسی استفاده می‌شود

۲-۲-۳-۱- تغلیظ آنالیت

تکنیک‌های تجزیه‌ای همانند اسپکترومتری جذب اتمی و اسپکترومتری پلاسمای جفت شده القایی دارای گزینش‌پذیری و حساسیت خوبی هستند ولی دارای حد تشخیص بالایی برای آنالیز

1. Waters

مقادیر بسیار کم آنالیت‌ها در نمونه‌های مختلف (بویژه نمونه‌های آبی) می‌باشد بنابراین به یک مرحله پیش‌تغلیظ نیاز است که بعد از عبور حجم زیادی از نمونه از درون کوچکترین بستر جاذب، بوسیله‌ی دو روش می‌توان به این هدف رسید.

۱- شستن آنالیت از روی جاذب توسط کمترین حجم ممکن از حلال

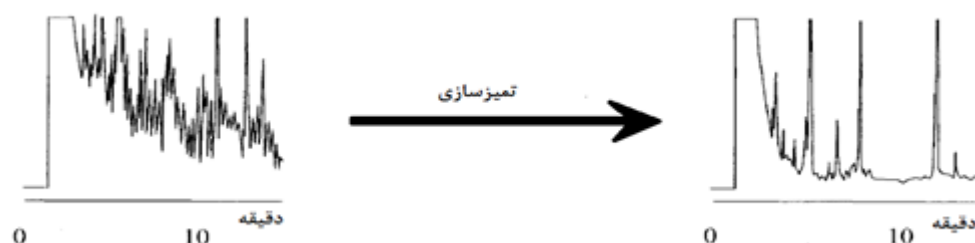
۲- شستن آنالیت توسط حلال‌های فرار که اجازه تغلیظ آسان را می‌دهد.

۲-۲-۳-۲ تمیزسازی^۱

مهمترین دلیل استفاده از تمیزسازی، حذف گونه‌ی مزاحم در اندازه‌گیری آنالیت می‌باشد.

ترکیباتی از نمونه وجود دارد که در طول آنالیز، آنالیت را می‌پوشانند و با تمیزسازی می‌توان این مزاحمت‌ها را رفع کرد.

شکل (۲-۲) کروماتوگرام یک نمونه فرضی را قبل و بعد از تمیزسازی با SPE را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۲) مقایسه کروماتوگرام نمونه فرضی قبل و بعد از تمیزسازی [۵۳]

باید توجه داشت که تمیزسازی هم بوسیله بازداري آنالیت بروی جاذب و عبور مزاحم از آن و هم بازداري گونه مزاحم توسط جاذب و عبور آنالیت از آن انجام می‌گیرد.

۲-۳-۳ رفع بافت نمونه یا تعویض حلال

تعدادی از تجهیزات تجزیه‌ای نیاز دارند که نمونه مورد آنالیز در یک محیط ویژه‌ای باشد به عنوان مثال تزریق نمونه‌های آبی درون کروماتوگرافی گازی، خرابی قسمت‌های حساس دستگاه و عدم مشاهده‌ی یک کروماتوگرام را به دنبال دارد. در چنین مواردی به رفع بافت نمونه جهت سازگاری با تجهیزات مورد استفاده نیاز می‌باشد.

یک برتری مهم SPE نسبت به LLE این است که می‌توان از حلال امتزاج‌پذیر با بافت نمونه به عنوان شوینده استفاده کرد بنابراین چنانچه بافت نمونه با روش تجزیه‌ای مورد استفاده سازگار نباشد می‌توان از حلال مناسب به عنوان شوینده استفاده کرد [۵۴].

۲-۴-۲ مقایسه استخراج فاز جامد با استخراج مایع-مایع

استخراج فاز جامد نسبت به استخراج‌های مایع-مایع دارای برتری‌های زیر می‌باشد [۵۵]

۱- آماده‌سازی نمونه سریع‌تر می‌باشد.

۲- بدلیل مصرف کمتر حلال و واکنشگر، هزینه‌ی پایین‌تری دارد.

۳- بدلیل حضور کمتر آلودگی‌های محیطی، صحت بالاتری دارد.

۴- بدلیل عدم حضور امولسیون^۱، عوامل محیطی مانند ضربه و تکان، اثر کمتری بر روی نمونه دارد.

۵- چون تبخیر سطحی کمتر است در استخراج نمونه‌های فرار کاربرد بیشتری دارد.

۶- بدلیل تماس کمتر با نمونه و حلال، ایمنی افزایش می‌یابد.

۷- خودکار کردن SPE راحت‌تر از روش LLE می‌باشد.

1. Emulsion

۸- در روش SPE به علت کاهش مصرف حلال آلی، از نظر زیست محیطی مناسب‌تر از روش LLE می‌باشد.

همچنین در LLE کنترل شدید پارامترهای موثر بر استخراج همانند دما، pH و قدرت یونی ضروری می‌باشد. در نتیجه امروزه روش SPE جایگزین روش‌های کلاسیک استخراج مایع-مایع شده است [۵۶-۵۸].

۲-۲-۵- انتخاب نوع فاز جامد

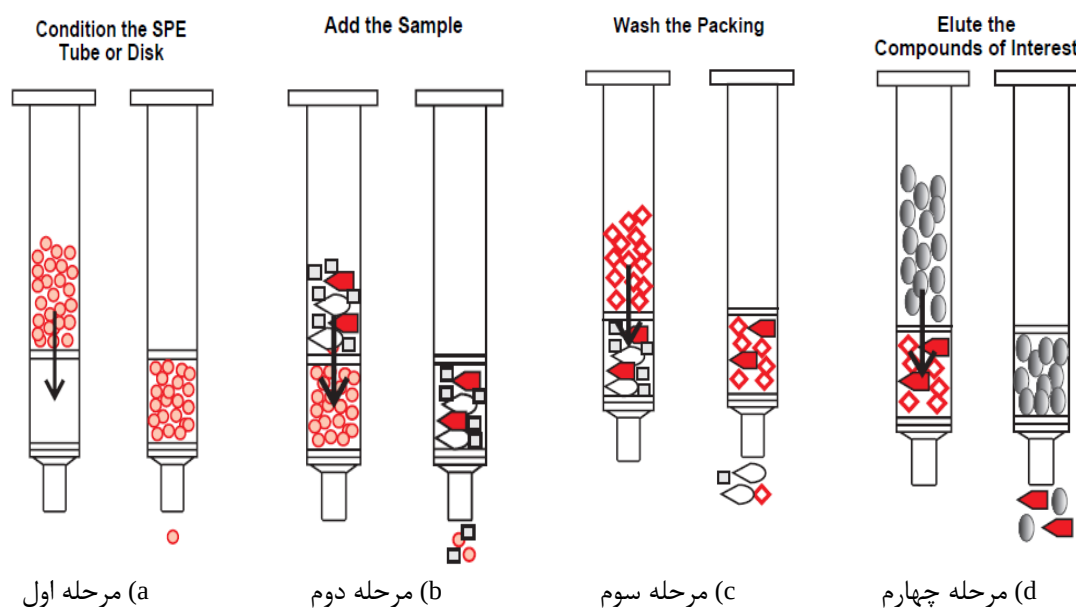
انتخاب صحیح ستون SPE برای استخراج صحیح ضروری است. در یک فرایند استخراج عوامل مختلفی مانند خصوصیات آنالیت، خصوصیات ماتریس نمونه و درجه خلوص مورد نیاز، گزینش ستون را تحت تاثیر قرار می‌دهند.

فازهای جامد بر حسب مکانیسم بازداري در چهار دسته غیر قطبی، قطبی، مدهای مخلوط و تبادل یونی قرار می‌گیرند. اولین فاکتور موثر بر انتخاب گروه‌های جاذب، خصوصیات آنالیت می‌باشد. ساختمان شیمیایی آنالیت‌های مورد نظر به ما نشان می‌دهد که کدام گروه از جاذب‌ها را انتخاب کنیم. گروه‌های عاملی آنالیت باید با مکانیسم‌های بازداري جاذب هماهنگی داشته باشند و این موضوع به آبی یا آلی بودن حلالی که آنالیت در آن حل شده نیز بستگی دارد، زیرا حلال‌های مشخصی باعث بازداري بهتر و بیشتر آنالیت روی یک گروه جاذب نسبت به جاذب دیگر می‌شوند. برای مثال، یک نمونه آبی که مقدار نمک آن زیاد بوده و شامل آنالیت با گروه‌های عاملی غیرقطبی می‌باشد (مانند استروئیدها در ادرار) باید بوسیله جاذب‌های غیرقطبی بازداري شود. یک محلول آبی با قدرت یونی پایین شامل یک آنالیت اسیدی (مانند اسیدهای آلی در مشروبات الکلی) باید توسط جاذب‌های تعویض آنیون بازداري شود. در صورتی که نمونه‌ای شامل آنالیت‌هایی با گروه‌های هیدروکسیل یا آمین باشد، بازداري توسط جاذب‌های تعویض کاتیون انجام می‌شود [۵۳ و ۵۸].

۲-۲-۶- مراحل استخراج با فاز جامد

روش SPE معمولاً از سه الی چهار مرحله متوالی به صورتیکه در شکل (۲-۳) نشان داده شده، تشکیل شده است [۵۹].

در مرحله‌ی اول جاذب جامد توسط یک حلال مناسب آماده‌سازی می‌شود. مرحله دوم عبور نمونه از داخل فاز جامد است. بسته به نوع سیستم مورد استفاده، حجم‌های نمونه می‌تواند بین یک میلی‌لیتر تا یک‌لیتر تغییر کند. نمونه ممکن است با استفاده از نیروی جاذبه، پمپ کردن و یا ایجاد خلأ، از داخل ستون عبور نماید. مرحله سوم ممکن است لازم باشد تا شستن جاذب با یک حلال مناسب و دارای قدرت شویش پایین شسته شود تا اجزای بافت جذب شده بر روی فاز جامد توسط حلال شسته شوند بدون اینکه آنالیت‌ها شسته شوند. همچنین اگر آب در آنالیز آنالیت استخراج شده مشکل‌ساز باشد، آنگاه یک مرحله خشک کردن جهت حذف آب از سطح فاز جامد توصیه می‌شود. مرحله نهایی شامل شستن آنالیت‌های مورد نظر با حلال مناسب است برای اینکه آنالیت بازدارنده شده و اجذب شوند [۵۴].



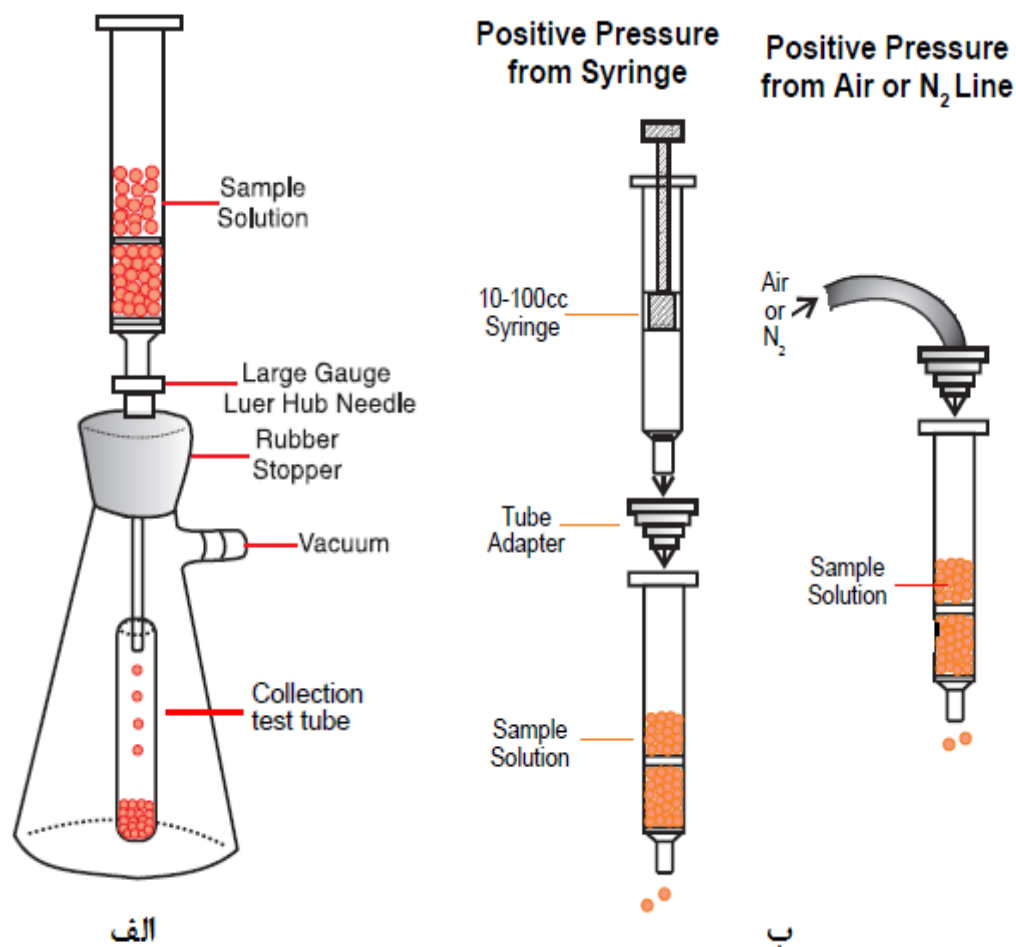
شکل (۲-۳)- مراحل مختلف استخراج با فاز جامد [۵۹]

۲-۶-۱- مرحله آماده‌سازی ستون

مرحله اول، مرحله آماده‌سازی ستون است. در این مرحله جاذب جامد توسط یک حلال مناسب آماده‌سازی می‌شود. این مرحله سبب مرطوب شدن مواد پر کننده شده و گروه‌های عاملی نیز حلال‌پوشی می‌شوند. به علاوه در این مرحله ناخالصی‌های موجود در مواد جاذب حذف می‌شوند. همچنین حباب‌های هوای موجود در ستون خالی شده و فضاهای خالی داخل ستون توسط حلال پر می‌شوند. حلال مورد استفاده در مرحله آماده‌سازی به طبیعت جاذب بستگی دارد. بعد از عبور حلال، آب یا محلول بافری با pH و قدرت یونی مشابه نمونه از داخل فاز جامد عبور داده می‌شود. باید دقت شود تا فاز جاذب بین مرحله آماده‌سازی و مرحله عبور نمونه خشک نشود در غیر این صورت آنالیت‌ها به خوبی بازداري نشده و راندمان بازیابی مناسبی بدست نخواهد آمد. اگر جاذب برای بیش از چند دقیقه خشک شود، باید مرحله آماده‌سازی مجدداً انجام شود [۵۲].

۲-۶-۲- مرحله عبور نمونه و جذب سطحی آن

مرحله دوم، مرحله عبور نمونه از داخل فاز جامد است. حجم نمونه مورد استفاده بستگی به نوع سیستم مورد استفاده داشته که ممکن است از یک میلی‌لیتر تا یک لیتر متغیر باشد. نمونه ممکن است با استفاده از نیروی جاذبه، پمپ کردن و یا ایجاد خلاء، از داخل ستون عبور نماید (شکل (۲-۴)). سرعت جریان عبوری نمونه از داخل جاذب باید به اندازه کافی پایین باشد تا با بازداري موثر، آنالیت بر روی جاذب تغلیظ شود. اگر چه اجزای بافت می‌تواند توسط فاز جامد بازداري شود ولی اکثر آنها از داخل فاز جامد عبور کرده و در نتیجه خالص‌سازی نمونه انجام می‌شود [۵۲].



شکل (۴-۲) روش‌های عبور نمونه از روی ستون الف) روش ایجاد خلاب) روش تولید فشار

۲-۲-۳- مرحله شستشوی جاذب

در مرحله سوم باید شستن جاذب با یک حلال مناسب و دارای قدرت شویش پایین انجام گیرد. در این مرحله ناخالصی‌های موجود در بافت نمونه که بر روی جاذب جذب شده‌اند شویش شده و این شویش باید توسط حلالی انجام شود که باعث جدا شدن آنالیت از سطح جاذب نشود. همچنین اگر حلال در آنالیز آنالیت استخراج شده مشکل‌ساز باشد، آنگاه یک مرحله خشک کردن جهت حذف حلال از سطح فاز جامد توصیه می‌شود [۵۲].

۲-۶-۴- مرحله شویش آنالیت

مرحله نهایی شامل شویش آنالیت مورد نظر با حلال مناسب است. حجم حلال شوینده و همچنین غلظت آن باید طوری انتخاب شود تا بازیافت کمی آنالیت‌ها با حداقل رقیق‌سازی، امکان‌پذیر شود. به علاوه سرعت جریان شوینده باید به صورتی تنظیم شود که از شویش کامل آنالیت، اطمینان حاصل شود [۵۲].

۲-۷-۷- مزایای استخراج با فاز جامد

۲-۷-۱- کارکردن با آن سریع و راحت می‌باشد

یک نمونه را می‌توان با استفاده از یک پمپ یا به وسیله فشار یا مکش ملایم، سریعاً از ستون یا کارتریج SPE عبور داد. پس از یک شستشوی سریع، مواد استخراج شده را می‌توان به وسیله‌ی حجم بسیار کمی از یک حلال آبی یا یک ماده شستشو دهنده دیگر از ستون شویش داد. این مرحله را می‌توان به سادگی خودکار نمود [۶۰].

۲-۷-۲- مقادیر بسیار کمی از حلال‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند

مصرف حلال‌های آلی در استخراج فاز جامد بسیار کم می‌باشد و چون اکثر حلال‌های آلی سمی هستند و آلودگی‌ها و خطرات زیست محیطی فراوانی ایجاد می‌کنند و از سوی دیگر این حلال‌ها گران هستند و مصرف زیاد آن‌ها توجیه اقتصادی ندارد. بنابراین کاهش مصرف حلال‌های آلی هم باعث کاهش خطرات زیست محیطی و هم کاهش هزینه‌ی آماده‌سازی نمونه می‌شود به همین دلیل استخراج با فاز جامد حائز اهمیت است [۶۰].

۲-۲-۷-۳- انتخاب پذیری بالا

در روش استخراج فاز جامد، تنها عناصر مورد علاقه، به صورت انتخاب پذیر استخراج و پیش تغلیظ می شوند و از حضور یون های اصلی که مزاحم هستند جلوگیری می شود. همچنین این امکان وجود دارد که به صورت انتخاب پذیر، بعضی از حالت های اکسایش مختلف از فلز را نگه داشت بنابراین ویژه بودن را نیز امکان پذیر می کند [۶۳-۶۱].

۲-۲-۷-۴- فاکتور تغلیظ بالا

فاکتور تغلیظ عبارت است از اینکه یک ماده در طی استخراج نسبت به نمونه اولیه چند برابر تغلیظ شود. در SPE دستیابی به فاکتور تغلیظ ۱۰۰۰ یا بیشتر امکان پذیر است. این کار با عبور حجم زیادی از نمونه از داخل فاز جامد و شویش آنالیت در حداقل حجم از یک حلال مناسب انجام می شود [۵۳].

۲-۲-۷-۵- قابلیت خودکار شدن و جفت شدن به صورت بر-خط^۱ با دیگر روش های

تجزیه ای

SPE می تواند به آسانی خودکار شود که اخیراً چندین سیستم که به صورت تجاری قابل دسترس می باشند گزارش شده است [۶۴]. همچنین استخراج فاز جامد با روش های تجزیه ای از جمله کروماتوگرافی مایع [۶۵]، طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی [۶۶]، طیف بینی جذب اتمی شعله [۶۷]، طیف بینی جذب اتمی الکترو گرمایی [۶۸] و طیف بینی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی [۶۹] کوپل شده است.

1. On-Line

۲-۲-۶- گستردگی از لحاظ کاربرد

استخراج فاز جامد نسبت به استخراج مایع - مایع به دلیل طیف گسترده‌ای از جاذب‌های جامد که وجود دارد کاربرد بیشتری دارد [۷۰].

۲-۲-۸- قالب‌های استخراج با فاز جامد

۲-۲-۸-۱- میکروستون‌ها

یکی از متداول‌ترین روش‌های استخراج نمونه در حد ناچیز استفاده از میکروستون می‌باشد که در انتخاب فاز جامد آزادی عمل بیشتری نسبت به دیگر قالب‌ها وجود دارد که وزن فاز جامد، متناسب با حجم نمونه انتخاب می‌گردد. این ستون‌ها جهت استفاده‌ی دوباره و عاری شدن از هر گونه آلودگی باید به دقت شسته شوند.

ستون‌هایی با قطر داخلی باریک، جریان نمونه را در رنج ۱-۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه محدود می‌کند که باعث طولانی شدن زمان پیش‌تغلیظ نمونه با حجم زیاد می‌گردد. میکروستون‌ها فقط در استخراج فاز جامد جفت شده با دیگر تکنیک‌های تجزیه‌ای استفاده می‌شوند [۷۱].

۲-۲-۸-۲- کارتریج‌ها و لوله‌های سرنگی

انواع مختلفی از کارتریج‌های از پیش تهیه شده توسط شرکت‌های سازنده در دسترس می‌باشد. کارتریج‌های استاندارد در استخراج با فاز جامد ستون نامیده می‌شود که یک سوم حجم ستون را جاذب اشغال کرده است و باقیمانده‌ی حجم، بوسیله نمونه اشغال می‌شود. جرم آنالیت استخراج شده، تعیین کننده‌ی مقدار جاذب می‌باشد که مقدار جاذب نیز اندازه‌ی کارتریج را کنترل می‌کند. کارتریج‌ها معمولاً در صفحاتی از جنس پلی اتیلن و گاهی اوقات استیل ضد زنگ و یا تفلون نگه داشته می‌شوند.

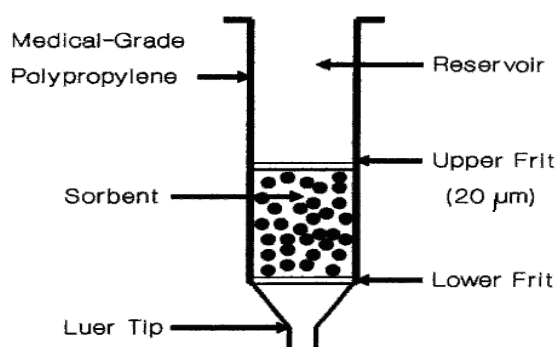
همانطور که در شکل (۵-۲) نشان داده شده است کارتریج‌ها معمولاً از پروپیلن مقاوم در برابر حلال ساخته می‌شوند. برای حفظ انباشتگی ستون، هر دو انتهای کارتریج بوسیله لایه پلی اتیلن مشبک به ضخامت ۲۰ میکرومتر پوشیده شده است. کارتریج‌ها معمولاً حاوی ۳۰۰، ۶۰۰ و یا ۹۰۰ میلی گرم از ماده پرکننده می‌باشند. کارتریج‌ها به آسانی قابل استفاده هستند و در بسیاری موارد کارایی خوبی دارند اما در بسیاری موارد نیاز به بهینه کردن می‌باشد.

استفاده از کارتریجی با بستر انباشته‌ی بزرگ بدلیل احتمال شویش ناقص ترکیب موردنظر، توصیه نمی‌شود همچنین برای ترکیباتی که به آهستگی شویش می‌شوند شویش در جهت عکس استخراج معمولی بدلیل شستشو در مسیر کوتاه‌تر، انجام می‌شود.

لوله‌های سرنگی ساختاری مشابه کارتریج‌ها دارند و از یک سرنگ معمولی ساخته شده‌اند و مانند کارتریج‌ها از جنس پلی پروپیلن می‌باشند که اندازه‌ی آنها ۱-۲۵ میلی‌متر و وزن ماده پرکننده ۱۰-۱ میلی گرم می‌باشد.

این دو قالب بیشترین استفاده را به صورت استخراج فاز جامد گسسته دارند و بدلیل وجود انواع زیاد جاذب‌های تجاری از انتخاب‌پذیری بالایی برخوردار می‌باشند.

عیب اصلی این دو قالب، سرعت آهسته پردازش نمونه و احتمال بالای مسدود شدن آن توسط ذرات و اجزای نمونه بدلیل سطح مقطع کم می‌باشد [۷۲ و ۷۳].



شکل (۵-۲) شمایی از یک کارتریج مورد استفاده در استخراج فاز جامد

۲-۲-۸-۳- دیسک‌ها

در سال ۱۹۸۹ دسته‌ای جدید از مواد جهت کاربرد در روش استخراج فاز جامد معرفی شدند [۷۴]. این مواد غشاهایی از پلی تترافلورواتیلن (PTFE)^۱ اشباع شده با ذرات جاذب جامد نظیر C₁₈ یا پلی استایرن دی وینیل بنزن هستند. جهت استخراج فاز جامد سه نوع دیسک به صورت تجاری در دسترس می‌باشد [۷۵ و ۷۶].

۲-۲-۸-۳-۱- دیسک‌های انباشته با PTFE اشباع

این غشاها شامل یک صفحه از جنس PTFE می‌باشند که ذرات سیلیکای فاز پیوندی یا ذرات رزین را به عنوان فاز ثابت در محل خود نگه می‌دارند. ذرات ۸ میکرومتری سیلیکایی فاز ثابت، حدود ۹۰٪ و PTFE ۱۰٪ از وزن صفحه را به خود اختصاص می‌دهند. در یک دیسک ۹۰ میلی‌متری حاوی ۲۰۰۰ میلی‌گرم ذرات فاز پیوندی و یک دیسک ۴۷ میلی‌متری حاوی حدود ۵۰۰ میلی‌گرم و یک دیسک ۲۵ میلی‌متری حاوی حدود ۱۴۰ میلی‌گرم جاذب می‌باشد و در مجموع این صفحات در اندازه‌هایی که یک فیلتر استاندارد را پر کنند در دسترس می‌باشند.

۲-۲-۸-۳-۲- دیسک‌های انباشته با پلی وینیل کلراید اشباع

این ورقه‌های پلاستیکی با تخلخل ریز حاوی سیلیکایی هستند که با یک مبادله کننده یون و یا یک ماده شیمیایی استاندارد با میل ترکیبی شدید، فعال شده‌اند. سرعت عبور جریان از این غشاها که اندازه‌ی منافذ آن‌ها حدود ۱ میکرومتر می‌باشد زیاد است. اندازه‌ی ماده موجود در ورقه‌ها، دیسک‌های مدور و کارتریج‌ها، از ۲۵ میلی‌متر تا اندازه‌هایی که برای مقیاس‌های بزرگ مناسب است متغیر می‌باشد و میزان جریان از ۲۰ تا ۸۰ میلی‌لیتر بر دقیقه تغییر می‌کند.

1. Polytetra fluoro ethylene

۲-۲-۸-۳- غشاهای مشتقی

در این گونه از غشاها از بکارگیری ذرات در داخل بستر خودداری شده است. این غشاهای سلولزی در طی واکنش‌های شیمیایی دارای گروه‌های عاملی شده‌اند. گروه‌های عاملی نظیر دی‌اتیل‌آمینواتیل (DEAE)^۱ یا آمین‌های نوع چهارم، غشاء را به صورت یک مبادله کننده‌ی آنیون در می‌آورد و گروه عاملی اصلی سولفوپروپیل، جذب کاتیون‌ها را توسط غشاء ممکن می‌سازد.

مشکلات موجود در ستون‌ها، کارتریج‌ها و لوله‌ها، با استفاده از دیسک‌هایی مسطح با یک سطح مقطع بزرگ برطرف گردید [۷۷].

در دیسک‌ها چون ذرات تشکیل دهنده‌ی آن ثابت و متراکم می‌باشند بنابراین اجازه می‌دهند که نمونه مایع به طور یکنواخت از میان آن‌ها عبور کرده و با استخراج کننده تماس کامل پیدا کند. از طرفی استفاده از دیسک‌ها با ذرات تشکیل دهنده‌ی ریزتر باعث ایجاد یک مسیر پیچ در پیچ می‌شود که جذب سطحی مؤثر آنالیت بر روی جاذب را باعث می‌شود و شویش آنالیت‌های جذب شده از روی غشاهای جداسازی فاز جامد، سریع و مؤثر می‌باشد. با بکارگیری یک بستر کوچک دارای ارتفاع کم در یک غشاء، عموماً مقدار حلال مورد نیاز در مرحله‌ی واجدبی کمتر از وقتی است که از کارتریج‌های جداسازی فاز جامد یا ستون‌های کوچک استفاده می‌شود. بازیابی حلال استفاده شده در آزمایش‌های تجزیه، بسیار قابل توجه و مهم می‌باشد.

۲-۲-۹- خواص مطلوب ذرات مورد استفاده در استخراج فاز جامد [۷۸ و ۷۹]

۲-۲-۹-۱- تخلخل و مساحت سطح زیاد

1. Diethylaminoethyl

در روش SPE جذب یک ماده حل شده در نمونه به تعادل محلول و اندازه ذرات جاذب بستگی دارد. این تعادل با شدت بیشتری به سمت جامدی که سطح بزرگتری دارد جابجا می‌شود. برای مؤثر بودن روش SPE معمولاً ذراتی با مساحت سطح بزرگتر از ۱۰۰ مترمربع بر گرم لازم می‌باشند. امروزه به طور وسیعی از ذراتی با مساحت سطح ۲۰۰ تا ۸۰۰ مترمربع بر گرم استفاده می‌شود. به طور کلی میزان تخلخل ذرات و مساحت سطح آن با هم رابطه‌ی معکوس دارند به طوری که با کاهش مساحت سطح ذره، اندازه‌ی آن افزایش می‌یابد.

۲-۹-۲-۲- جذب سطحی برگشت پذیر

انجام موفق SPE دارای دو ضرورت اساسی می‌باشد:

۱- ذرات استخراج کننده، تکرارپذیری زیادی در جذب ماده‌ی حل شده‌ی مورد نظر داشته باشند.

۲- مواد حل شده‌ی مورد نظر بایستی به راحتی و به طور کامل، از ذرات استخراج کننده شویش شوند.

۲-۹-۲-۳- عدم وجود ناخالصی‌هایی که به میزان اندکی شسته شوند

ذرات جامد باید از هر گونه ناخالصی که ممکن است در حین شویش اجزاء نمونه، از ذرات نمونه-ی جامد، شسته شوند عاری باشند. در صورتی که خالص‌سازی ذرات لازم باشد این کار را می‌توان از طریق شستشو با یک حلال آلی یا یک حلال دیگر انجام داد.

۲-۹-۲-۴- پایداری شیمیایی خوب

در بعضی موارد لازم است محلول نمونه یا محلول شویش دهنده، اسیدی یا بازی باشد. بنابراین مواد جاذب باید پایداری مناسب را داشته باشند.

۲-۹-۵- تماس سطحی خوب با محلول نمونه

برای حصول یک سطح تماس بهتر با محلول آبی مورد استخراج، مواد مورد استفاده در روش SPE را در ابتدا با یک حلال فعال کننده نظیر متانول، استون و استونیتریل آماده می‌کنند. البته حلال فعال کننده می‌تواند در اثر شستشو از جاذب خارج شده و سبب بی اثر شدن عمل استخراج شود. در صورتی که ستون SPE به طور غیر عمدی خشک شود این عمل سبب انتقال هوا به داخل ستون می‌گردد.

۲-۹-۶- بازیابی با درصد بالا

انجام آنالیزهای کمی به روش SPE مستلزم بازیابی با درصد ثابت و معینی از هر یک از آنالیت‌ها، در طول مراحل استخراج و شویش می‌باشد. تعیین مقدار یک آنالیت، هنگامی به طور کامل و مطلوب انجام می‌شود که بازیابی آن به طور کامل صورت گیرد و هنگامی که درصد بازیابی کل، تا حد ممکن بالا نگه داشته شود، دقت و صحت عمل بهتر خواهد بود.

۲-۱۰-۲- استخراج فاز جامد یون‌های فلزی

تصفیه‌ی نمونه‌های تجزیه‌ای، قبل از اندازه‌گیری یون‌های فلزی مختلف، از جمله مسائلی است که همواره در شیمی تجزیه مطرح بوده است و این امر با دو هدف انجام می‌شود. هدف اول جداسازی یون‌های فلزی مورد نظر از مقادیر زیاد نمک، مواد آلی، مواد زائد و دیگر موادی که می‌توانند در مرحله‌ی اندازه‌گیری تجزیه‌ای مزاحمت ایجاد کنند. هدف دوم تغلیظ مقدماتی یون‌های فلزی تا حدی که بتوان آن‌ها را به راحتی اندازه‌گیری کرد [۸۰ و ۸۱].

از تکنیک‌های متفاوتی برای استخراج یون‌های فلزی استفاده می‌شود که شامل روش‌های زیر می‌باشد:

۱- روش‌های تبادل یونی^۱

۲- استخراج کمپلکس‌های تجمع یونی^۲

۳- استخراج کمپلکس‌های آلی فلزی^۳

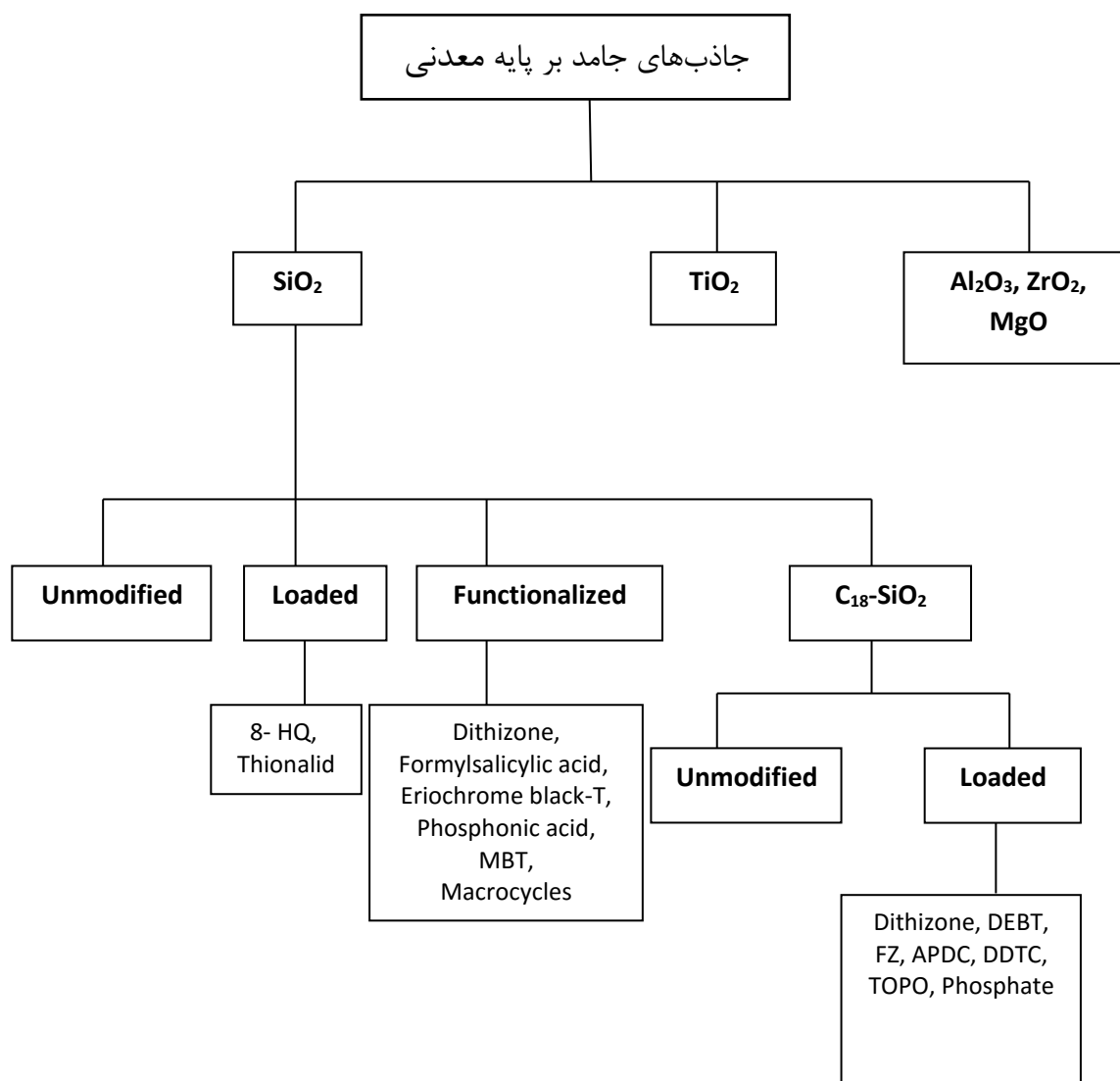
روشی که در استخراج با فاز جامد یون‌های فلزی، امروزه متداول است استفاده از کی‌لیت دهنده است. از این معرف‌ها به دو روش استفاده می‌شود. در روش اول معرف به محلول حاوی آنالیت اضافه شده و در نهایت کمپلکس تشکیل شده با روش استخراج با فاز جامد جدا می‌شود. در روش دوم عامل کی‌لیت دهنده بر روی جاذب قرار دارد و با عبور دادن نمونه از روی آن آنالیت با لیگاند آلی کمپلکس داده و بر روی جاذب باقی می‌ماند و در مرحله‌ی بعدی از روی جاذب شسته می‌شود [۷۹].

۲-۲-۱۱- انواع جاذب‌های جامد

۲-۲-۱۱-۱- جاذب‌های جامد با پایه‌ی معدنی

جاذب‌های با پایه معدنی، اغلب از جنس سیلیکاژل هستند البته دیگر اکسیدهای معدنی نیز استفاده می‌شوند. مزایای این جاذب‌ها، مقاومت مکانیکی بالا و پایداری حرارتی و شیمیایی بالا تحت شرایط مختلف است. همچنین تکرارپذیری و انتخابگری بالایی برای یون‌های فلزی دارند. اما تمام جاذب‌های بر پایه سیلیکا از یک محدودیت شیمیایی رنج می‌برند که مربوط به حضور گروه‌های سیلانول باقی مانده است و مشکل دیگر مربوط به محدوده‌ی pH کوچک برای پایداری این ترکیبات است. انواع جاذب‌های جامد بر پایه‌ی معدنی در شکل (۲-۵) نشان داده شده است [۵۳].

1. Ion Exchange Method
2. Extraction of Ion-Association Complexes
3. Extraction of Metal-Organic Complexes



شکل (۲-۶) انواع جاذب‌های معدنی [۵۳]

۲-۲-۱۱-۱-۱- سیلیکاژل

سیلیکاژل را می‌توان به عنوان یک جاذب بسیار مناسب به کار برد چون در محلول حل نمی‌شود و مقاومت حرارتی و دمایی بالایی دارد. به علاوه می‌توان به آسانی معرف‌های کی‌لیت دهنده را بر روی آن بارگذاری کرد یا با روش‌های شیمیایی پیوند داد که در این روش به پایداری بالاتری می‌توان دست یافت. سطح سیلیکاژل دارای گروه‌های سیلانول است که خود این گروه‌ها تعویض کننده‌های یون ضعیفی هستند و بر همکنش ضعیفی با اجزاء یونی دارند. بازداري نمونه‌ها وابسته به pH محلول است

که باید در حدود ۷/۵ تا ۸/۰ باشد زیرا در pH اسیدی گروه‌های سیلانول پروتونه می‌شوند و ظرفیت تعویض یون سیلیکا به شدت کاهش می‌یابد و در محیط‌های خیلی اسیدی حتی به صفر می‌رسد. به علاوه این جاذب‌ها انتخابگری پایینی دارند و در محیط‌های بسیار بازی هیدرولیز می‌شوند [۸۲]. اما مزیت مهم این جاذب‌ها این است که به راحتی با ترکیبات آلی اصلاح می‌شوند و می‌توان انتخابگری آن‌ها را بالا برد. برای اصلاح این جاذب‌ها دو روش وجود دارد:

۱- از طریق ایجاد پیوند شیمیایی، که با این روش گروه‌های عاملی با گروه‌های سیلانول پیوند می‌شوند.

۲- جذب مستقیم ترکیب مورد نظر روی سطح جاذب، که از طریق عبور دادن محلول واکنشگر از روی جاذب این کار انجام می‌شود.

فازهای پیوندی با پایه سیلیکا عموماً به سه گروه اصلی تقسیم می‌شوند:

۱- جاذب‌های غیرقطبی

۲- جاذب‌های قطبی

۳- جاذب‌های تعویض یون

۲-۱۱-۲-۲- سیلیکاژل پیوند شده با C₁₈

بر خلاف فازهای پیوندی، سیلیکای پیوند شده با C₁₈ به صورت گسترده‌ای استفاده می‌شود. کاربردهای این جاذب برای آنالیز نمونه‌های آبی بسیار زیاد است. برای استفاده از این جاذب می‌توان به دو صورت عمل کرد که هر دو برای جداسازی یون‌های فلزی با موفقیت به کار رفته‌اند. روش اول این است که لیگاند آلی را به محلول نمونه اضافه کرده سپس استخراج انجام می‌شود. در این صورت قسمت چربی دوست کمپلکس با C₁₈ بر همکنش خواهد داشت و بر روی جاذب بازدار می‌شود و

این در حالی است که یون فلزی به گروه عاملی لیگاند، متصل شده است. راه دوم استفاده از C_{18} اصلاح شده با لیگاند است که به صورت موفقیت آمیز برای جداسازی یون های فلزی استفاده شده است. انتخاب دقیق لیگاند می تواند قدرت انتخابگری زیادی به فرآیند استخراج ببخشد و با این روش می توان یون های فلزی را به صورت کاملاً انتخابی برای اندازه گیری کمی جداسازی نمود. این روش برای یون هایی مانند سرب [۸۳]، مس [۸۴ و ۸۵]، پالادیوم [۸۶] و چند عنصر سنگین دیگر به کار رفته است.

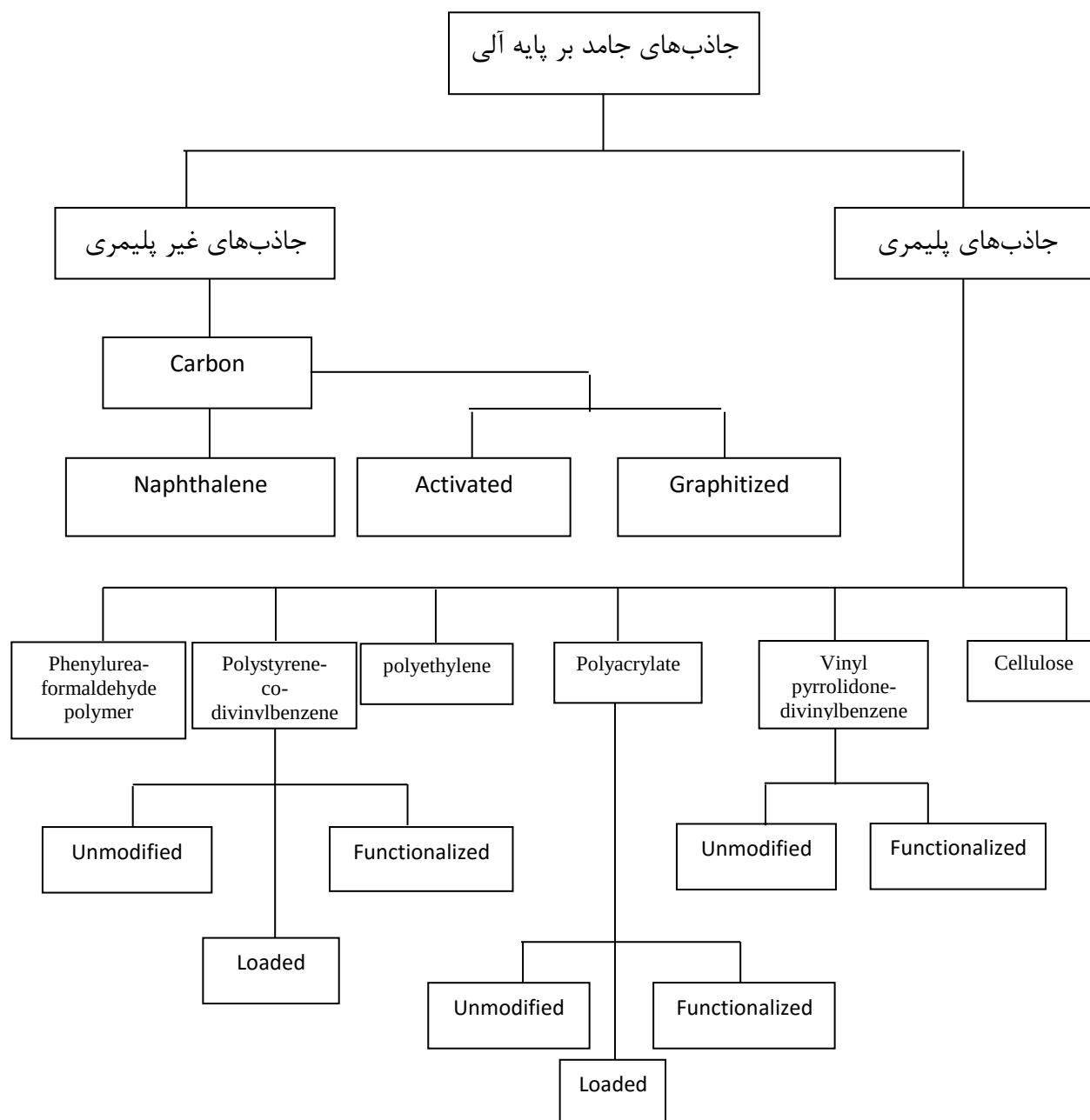
۲-۱۱-۳- دیگر اکسیدهای معدنی

غیر از سیلیکا سایر اکسیدهای معدنی نیز به عنوان جاذب مورد استفاده قرار می گیرند. در حالی که SiO_2 به دلیل خواص اسیدی فقط کاتیون ها را جذب می کند، اکسیدهای بازی مانند MgO می توانند آنیون ها را نیز جذب کنند. نقش اساسی در جذب یون ها در این جاذب ها را گروه های هیدروکسیل ایفا می کنند. در محیط بازی این گروه ها چون دیپروتونه می شوند بار منفی دارند و در نتیجه می توانند کاتیون ها را جذب کنند و در محیط اسیدی با پروتونه شدن این گروه ها بار مثبت پیدا کرده و می توانند آنیون ها را جذب کنند بنابراین اکسیدهای آمفوتری مانند تیتانیا (TiO_2)، آلومینا (Al_2O_3) و زیرکونیا (ZrO_2) را می توان به خوبی تحت شرایط اسیدی (pH زیر نقطه ی ایزوالکتریک) برای جداسازی آنیون ها و یا تحت شرایط بازی (pH بالای نقطه ی ایزوالکتریک) برای جداسازی کاتیون ها به کار برد [۸۷ و ۸۸].

۲-۱۱-۲- جاذب های بر پایه آلی

جاذب های با پایه آلی را می توان به دو دسته ی پلیمری و غیر پلیمری تقسیم کرد که در شکل (۲-۶) نشان داده شده است. جاذب های پلیمری به دلیل کاربرد آن ها در محدوده ی گسترده ای از pH، به طور وسیعی برای پیش تغلیظ یون های فلزی به کار می روند. تنها عیب آن ها این است که مرحله ی

آماده‌سازی آن‌ها بسیار طولانی است. در بسیاری از موارد با پیوند دادن گروه‌های کی‌لیت دهنده با پلیمرها، جاذب‌های جدیدی با انتخابگری بالا برای مقادیر بسیار کم عناصر سنتز می‌شود [۸۹].



شکل (۷-۲) دسته بندی جاذب‌های با پایه آلی [۹۰]

۲-۲-۱۱-۱- پلی استیرن - دی وینیل بنزن^۱ (PS-DVB)

این جاذب‌های پلیمری چربی دوست، که دارای حفرات نسبتاً بزرگی هستند سری آمبرلیت^۲ XAD نامیده می‌شوند و پایه خوبی برای بسیاری از کی‌لیت‌ها هستند و توانایی تعویض یون را ندارند. همچنین به دلیل بر همکنش آگریزی آن‌ها امکان بر همکنش $\pi-\pi$ جاذب با آنالیت‌های آروماتیک وجود دارد. با سولفون‌دار کردن این پلیمرها خاصیت آگریزی آن‌ها بسیار بالا رفته و تمایل زیادی به استخراج ترکیبات آلی قطبی دارند [۹۱ و ۹۲]. از طریق سولفونه کردن، ترکیبات خنثی را می‌توان جدا کرد و با تعویض یون با گروه‌های سولفونات می‌توان کاتیون‌ها را نیز جدا کرد. از این رزین‌ها برای جداسازی موفقیت آمیز کروم به خوبی استفاده شده است [۹۳].

۲-۲-۱۱-۲- کوپلیمر دی وینیل بنزن - وینیل پیرول دیون^۳ (DVB-VP)

مثالی از این نوع جاذب جامد پلیمری، پلیمر اواسیس^۴ HLB است که به دلیل خاصیت آبدوستی آن - وینیل پیرولیدین^۵ رزین به راحتی نمدار می‌شود و به دلیل خاصیت آگریزی دی وینیل بنزن می‌توان از این پلیمر به عنوان جاذب فاز معکوس استفاده کرد [۹۴].

۲-۲-۱۱-۳- پلیمرهای پلی آکریلات^۶

این نوع از پلیمرها چون گروه‌های آروماتیک ندارند تا حدی توانایی تعویض یون دارند. از این رزین‌ها برای جداسازی مس(II) استفاده شده است [۹۵].

-
1. Polystyrene-divinylbenzene
 2. Amberlite XAD
 3. Divinylbenzen-vinylpyrroldion copolymer
 4. Oasis HLB
 5. N- Vinylpyrrolidine
 6. Polyacrylate polymers

۲-۲-۱۱-۴- پلیمرهای پلی اورتان^۱

به دلیل توانایی جذب عناصر کمیاب، این پلیمر به میزان وسیعی در استخراج فاز جامد استفاده می‌شود. در بیشتر موارد برای افزایش ظرفیت جذب، معرف‌های کمپلکس کننده مانند هگزا متیلن دی تیو کاربامات به آن اضافه شده و برای جداسازی یون‌های فلزی به کار می‌رود [۹۶ و ۹۷].

۲-۲-۱۱-۵- پلیمرهای پلی اتیلن^۲

این پلیمرها به راحتی با لیگاندهای آگریز کمپلکس شده و در جداسازی مقادیر بسیار کم عناصر استفاده می‌شوند. به علاوه کمپلکس‌های جذب شده، با مقدار بسیار کمی از حلال آلی شسته می‌شوند که این امر باعث به دست آمدن فاکتور تغلیظ بزرگی می‌شود [۹۸]. از پلیمرهای پلی تترا فلورو اتیلن^۳، پلیمرهای پلی استیرن^۴، پلیمرهای پلی آمید^۵، رزین‌های کی لیت کننده ایمینو دی استات^۶، رزین‌های کی لیت کننده پروپیلن دی آمین تترا استات^۷، رزین‌های بر پایه پلی اکریلو نیتریل^۸، مواد پلیمر شده با روش باز کردن حلقه^۹ به تنهایی یا به صورت اصلاح شده برای جداسازی یون‌های فلزی در استخراج فاز جامد استفاده شده است [۹۹-۱۰۲].

۲-۲-۱۱-۶- جاذب‌های کربنی

الف) کربن فعال

1. Polyurethane polymers
2. Polyethylene polymers
3. Polytetrafluoroethylene polymers
4. Polystyrene polymers
5. Polyamid polymers
6. Iminodiacetate- type chelating resins
7. Propylendiamintetraacetate- type chelating resins
8. Polyacrylonitrile based resins
9. Ring- opening materials polymerization- based polymers

این ماده با اکسیداسیون ملایم ذغال چوب در دمای پایین به دست می‌آید. سطح فعال بزرگی که این نوع از جاذب‌ها دارند باعث شده است به صورت وسیعی مورد استفاده قرار بگیرند. برای کربن فعال دو مکانیسم جذب می‌توان در نظر گرفت:

۱- صفحات شبه گرافیکی که می‌توانند آنالیت‌ها را از طریق پیوندهای واندروالس جذب کنند به ویژه از طریق برهمکنش الکترون‌های π .

۲- گروه‌های قطبی مانند کربونیل‌ها، هیدروکسیل‌ها که می‌توانند به وسیله‌ی پیوندهای هیدروژنی با کربن برهمکنش یونی داشته باشند.

بنابراین عناصر کمیاب می‌توانند به صورت مستقیم بر این جاذب‌ها، جذب شوند. کی‌لیت‌های فلزی بعد از اضافه کردن کی‌لیت کننده‌های مناسب مانند آمینو اسیدها [۱۰۳]، دی‌تیزون [۱۰۴] و کاپفرون [۱۰۵] و یا سایر لیگاندهای مناسب برای جاذب، می‌توانند بر روی آن بازداري شوند. مشکلی که هنگام استفاده از این جاذب‌ها به وجود می‌آید هتروژن بودن سطح جاذب و گروه‌های فعال است که باعث می‌شود تکرارپذیری روش کاهش یابد. همچنین این جاذب‌ها بسیار فعال هستند و می‌توانند به عنوان کاتالیزور برای اکسیداسیون و دیگر واکنش‌های شیمیایی عمل کنند. البته در سال‌های اخیر جاذب‌هایی سنتز شده‌اند که هموزن تر بوده و تکرارپذیری آن‌ها بیشتر است.

ب) نانوتیوب‌ها^۱

این مواد به دلیل ساختار بسیار جالب و کاربردهای گسترده‌ی آن‌ها در شاخه‌های مختلف علوم، مورد توجه شیمیدانان نیز قرار گرفته‌اند. نانو لوله‌های کربنی به دو دسته‌ی تک دیواره^۲ و چند دیواره^۳

1. Nanotubes
2. Single wall
3. Multi wall

تقسیم می‌شوند که نوع چند دیواره‌ی آن به عنوان جاذب در جداسازی فلزات (مانند مس) از نمونه‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰۶ و ۱۰۷].

۲-۲-۱۱-۷- سلولز^۱

سلولز به عنوان یک جاذب بسیار مناسب برای مقادیر بسیار کم عناصر در محلول‌های آبی به تنهایی یا همراه با واکنشگرهای کی‌لیت کننده به خوبی استفاده می‌شود [۱۰۶]. این جاذب تمایل زیادی جهت بازداری یون‌های کروم (III) به صورت کمی دارد و برای جداسازی آن مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰۸].

۲-۲-۱۱-۸- جاذب‌های با پایه نفتالن^۲

بازداری عناصر فلزی بر روی میکروکریستال‌های نفتالن به صورت موفقیت‌آمیزی انجام شده است. با مشتق‌سازی این ذرات جامد، از آن‌ها به صورت اختصاصی برای جداسازی عناصر کمیاب استفاده شده است [۱۰۹-۱۱۱].

1. Cellulose
2. Naphthalene based sorbents

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- پیش تغلیظ و اندازه‌گیری پیوسته مقادیر بسیار کم کادمیوم به روش جذب اتمی

همانگونه که در فصل اول مطرح گردید کادمیوم دارای آلودگی زیست محیطی و اثرات بیولوژیکی فراوانی می‌باشد، لذا ارائه روشی حساس، ساده و گزینش‌پذیر برای جداسازی و اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم آن لازم به نظر می‌رسد. در این بخش نتایج و جزئیات توسعه یک روش بسیار حساس برای اندازه‌گیری کادمیوم بر اساس پیش‌تغلیظ کادمیوم و اندازه‌گیری بر-خط آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای ارائه خواهد شد.

۳-۲- مواد شیمیایی، محلول‌های مورد استفاده و طرز تهیه‌ی آنها

لیست مواد شیمیایی مورد استفاده به همراه شرکت سازنده آنها در جدول (۳-۱) آمده است.

جدول (۳-۱) - مواد شیمیایی مورد نیاز در تهیه محلول‌ها و مواد استفاده شده

شرکت	فرمول	ماده
مرک ^۱	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	کادمیوم نیترات چهار آبه
مرک	HNO_3	نیتریک اسید
مرک	KH_2PO_4	پتاسیم دی هیدروژن فسفات
مرک	K_2HPO_4	دی پتاسیم هیدروژن فسفات
مرک	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$	۲-آمینوتیازول ^۲
مرک	NaNO_2	سدیم نیتريت
مرک	$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{NH}_2)_2$	۲،۶-دی آمینو پیریدین ^۳
بیدستان	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	اتانول
مرک	$n [\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}]$	پلی وینیل کلراید ^۴
مرک	H_2SO_4	سولفوریک اسید
مرک	HCl	هیدروکلریک اسید
مرک	NaOH	سدیم هیدروکسید
مرک	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	پتاسیم هیدروژن فتالات ^۵
مرک	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	سیتریک اسید یک آبه
مرک	CH_3COOH	استیک اسید

1. Merck
2. 2-aminothiazole
3. 2-diamino pyridine
4. Polyvinyl chloride
5. Potassium hydrogen Phthalate

در تهیه تمام محلول‌ها از آب دو بار تقطیر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای استفاده شد. محلول کادمیوم (II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از انحلال ۰/۲۷۴۴ گرم از نمک کادمیوم نیترات چهار آبه در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول‌های با غلظت کمتر در هر روز از این محلول غلیظ تهیه می‌شد. محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار از انحلال ۸/۴ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد و با استاندارد اولیه سدیم کربنات، استاندارد شد.

محلول‌های بافرهای فسفاتی در محدوده‌ی با $\text{pH} = 4/0 - 8/0$ از مخلوط کردن حجم‌های معین از محلول‌های ۰/۲۶۷ مولار پتاسیم دی هیدروژن فسفات و ۰/۲۶۷ مولار دی پتاسیم هیدروژن فسفات تهیه شد. محلول بافر فتالاتی با $\text{pH} = 6/0$ از مخلوط کردن حجم‌های معین از محلول‌های ۰/۲ مولار پتاسیم هیدروژن فتالات و ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید تهیه شد. محلول بافر سیتراتی با $\text{pH} = 6/0$ از مخلوط کردن حجم‌های معین از محلول‌های ۰/۱ مولار سدیم سیترات و ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید تهیه شد. محلول بافر استاتی با $\text{pH} = 6/0$ از مخلوط کردن حجم‌های معین از محلول‌های ۰/۱ مولار استیک اسید و ۱/۰ مولار سدیم هیدروکسید تهیه شد [۱۱۲].

pH محلول‌های بافری بوسیله دستگاه pH متر تنظیم گردید.

۳-۲-۱ تهیه لیگاند ۳- (۲- تiazolil آزو)-۲،۶- دی آمینو پیریدین (TADAP)^۱

لیگاند طبق روش ذکر شده در مرجع [۱۱۳] تهیه شد. ۱۰/۰ میلی مول از ۲- آمینو تiazol در ۱۶/۰ میلی لیتر از هیدروکلریک اسید ۶/۰ مولار حل شد و در حمام یخ و نمک، در دمای بین صفر تا 5°C قرار گرفت (محلول شماره یک). ۱۰/۰ میلی مول از سدیم نیتريت در مقدار کمی از آب حل شد (محلول شماره دو) و در یک حمام یخ و نمک دمای آن تا 5°C سرد گردید. محلول سدیم

1. 3-(2'-thiazolylazo)- 2,6-diamino pyridine

نیتريت به تدريج به محلول ۲- آمينو تيازول افزوده شد و مخلوط هم زده شد (دمای مخلوط بين صفر تا 5°C - کنترل شد). نمک دی آزونيو^۱ تشكيل شده به تدريج به ۱۰/۰ ميلي مول محلول سرد ۲،۶- دی آمينو پيريدين (۱/۰ گرم در ۴۰/۰ ميلي ليتر هيدروكلريك اسيد ۴/۰ مولار) اضافه گرديد و دمای مخلوط واكنش در طی افزايش نمک دی آزونيو^۱ بين صفر تا 5°C - کنترل شد. مخلوط در حمام يخ و نمک (در دمای صفر تا 5°C -) به مدت ۱ ساعت هم زده شد. سپس حدود ۸۰ ميلي ليتر محلول سدیم هيدروكسيد ۳/۰ مولار به مخلوط اضافه شد تا pH آن تقريباً خنثی شود. در اين موقع رسوب قرمز رنگی تشكيل شد. رسوب صاف گرديد و با آب دوبار تقطير شسته شد و سپس در مجاورت هوا خشک گرديد. بدین ترتيب ليگانده TADAP بدست آمد. محصول ناخالص با مخلوط اتانول- آب (به نسبت ۳ قسمت اتانول و یک قسمت آب) کريستاله شد. در پايان کريستال های قرمز سوزنی شکل با نقطه ذوب $226-227^{\circ}\text{C}$ بدست آمد که با نقطه ذوب گزارش شده [۱۱۳] دقيقاً مطابقت دارد. طيف IR بدست آمده ساختار ليگانده را تاييد می کند. نتايج حاصل از طيف IR به صورت زیر می باشد:

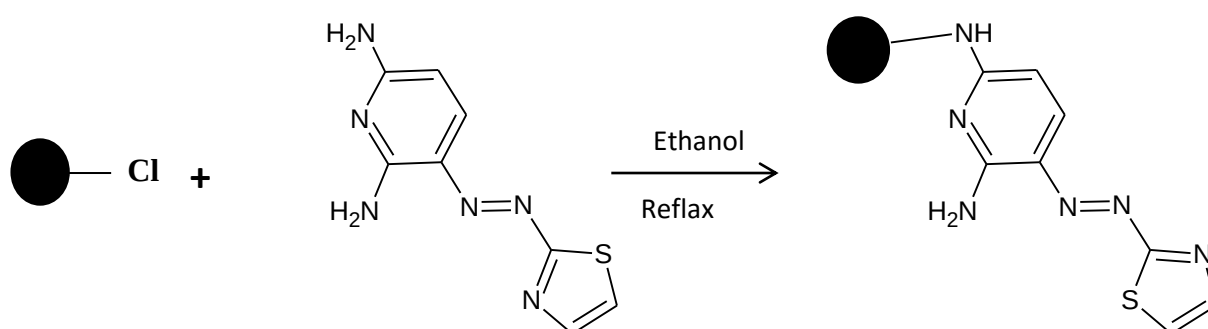
$$\text{IR (KBr): } 3335, 3217, 3082, 1660, 1631, 1454, 1292, 1159 \text{ cm}^{-1}$$

که اين فرکانس ها به ترتيب مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند N-H آمين نوع اول، کششی N-H آمين درون حلقه، فرکانس کششی C-H آروماتیک درون حلقه، فرکانس کششی C=N، فرکانس خمشی N-H آروماتیک، فرکانس کششی N=N، فرکانس کششی C-N و فرکانس کششی C-S می باشند [۱۱۴].

۳-۲-۲- واکنش لیگاند ۳- (۲- تiazolil آزو)- ۲،۶- دی آمینو پیریدین (TADAP) با پلی وینیل کلرید (PVC)

در یک بالن تقطیر ۱۰۰ میلی‌لیتری، به ۵۰/۰ میلی‌لیتر اتانول، ۰/۷۰ گرم از لیگاند ۳- (۲- تiazolil آزو)- ۲،۶- دی آمینو پیریدین (TADAP) و ۰/۵۰ گرم از پلی وینیل کلرید اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۷۲ ساعت در حمام روغن و در دمای ثابت 90°C رفلکس شد. پس از آن محتوی بالن دکانته شد و چندین بار با اتانول شستشو داده شد تا لیگاند ۳- (۲- تiazolil آزو)- ۲،۶- دی آمینو پیریدین جذب سطحی شده، شسته شده و از درون بستر فوق خارج گردد. سپس جهت خشک کردن، به مدت ۲ ساعت در آون با دمای 90°C قرار گرفت.

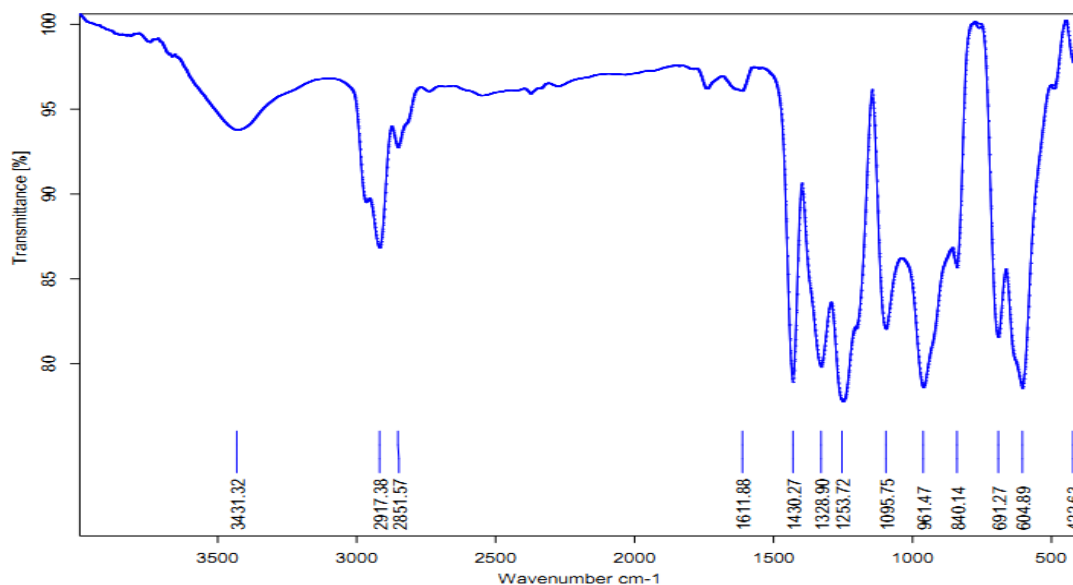
واکنش لیگاند ۳- (۲- تiazolil آزو) - ۲،۶- دی آمینو پیریدین با پلی وینیل کلرید در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



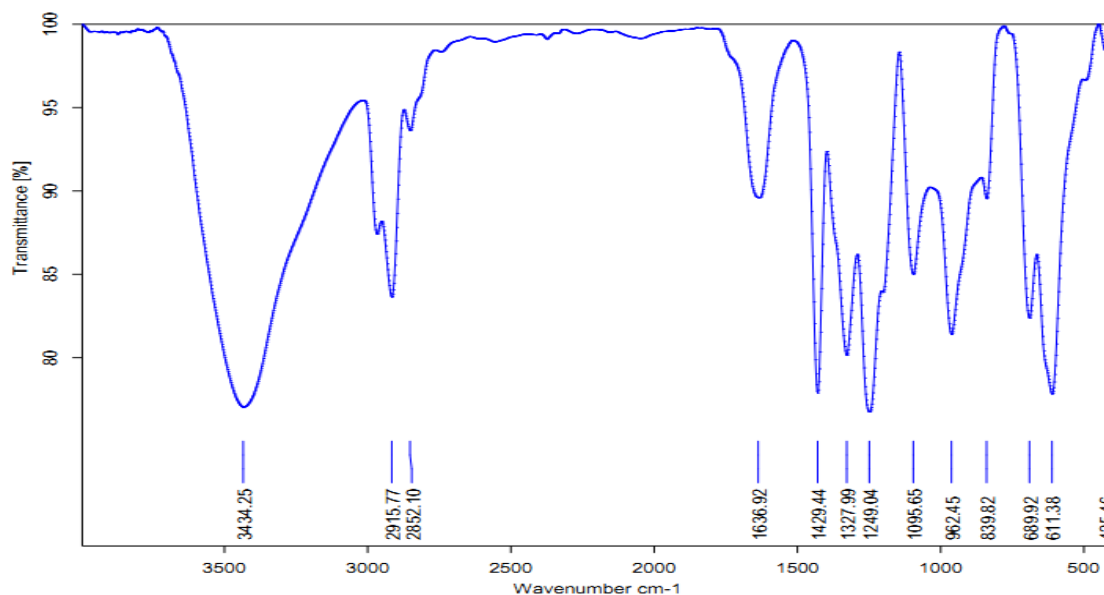
شکل (۱-۳)- واکنش لیگاند ۳- (۲- تiazolil آزو)- ۲،۶- دی آمینو پیریدین (TADAP) با پلی وینیل کلرید

به منظور تایید اتصال لیگاند بر روی پلی وینیل کلرید، طیف FT-IR آن در نواحی $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ثبت شد که در شکل (۲-۳) نشان داده شده است. مشاهده نواری جدید در حدود 1637 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش خمشی گروه N-H لیگاند نسبت داد که دلیلی بر اتصال لیگاند بر روی بستر PVC است. نوار مربوط به ارتعاش کششی گروه N-H می‌بایست در ناحیه $3450-3300\text{ cm}^{-1}$ مشاهده شود که به علت همپوشانی با نوار مربوط به آب جذب شده بر روی بستر، به وضوح قابل مشاهده نمی‌باشد.

بر اساس آنالیز عنصری، مقدار نیتروژن لیگاند تثبیت شده، ۳/۲۶٪ تعیین شد که می‌تواند تاییدی دیگر بر اتصال لیگاند بر روی پلی وینیل کلرید باشد.



(الف)



(ب)

شکل (۳-۲) - طیف FT-IR (الف) پلی وینیل کلرید (ب) پلی وینیل کلرید اصلاح شده با لیگاند [۵۵]

۳-۲-۳- تهیه ستون پیش تغلیظ

ستون پیش تغلیظ بکار گرفته شده در این روش لوله پلی مری با قطر داخلی ۳ میلی متر می باشد. جهت تهیه ستون، مقدار ۲۱۸ میلی گرم از پلی وینیل کلرید اصلاح شده توسط لیگاند ۳- (۲- تiazolil آزو) ۲،۶- دی آمینو پیریدین برای پر کردن ستون به طول ۵/۰ سانتی متر استفاده شد. همچنین برای جلوگیری از خارج شدن ماده پرکننده ستون، دو انتهای آن توسط پنبه مسدود شد. پس از پر کردن، به منظور آماده سازی ستون، ابتدا به مدت یک دقیقه آب دوبار تقطیر و سپس به مدت یک دقیقه هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار برای شستشو و آماده سازی سطح جاذب، عبور داده شد. مقدار اضافی اسید با عبور آب دو بار تقطیر تا نزدیک به خنثی شدن شسته شد. این مراحل سه بار تکرار گردید.

۳-۳- وسایل و دستگاه های لازم

از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله ای شیمادزو مدل AA-670 مجهز به لامپ کاتدی توخالی کادمیوم و شعله ی هوا- استیلن برای اندازه گیری های جذب استفاده شد. پارامترهای دستگاه مطابق جدول (۳-۲) تنظیم گردید.

جدول (۳-۲) - تنظیمات دستگاهی اسپکترومتر جذب اتمی شعله

۲۲۸/۸	طول موج (nm)
۴	جریان لامپ (mA)
۰/۳	پهنای شکاف (nm)
۱/۸	سرعت جریان استیلن (L/min)
۸	سرعت جریان هوا (L/min)
۶	ارتفاع شعله (cm)
۱۰	طول شعله (cm)

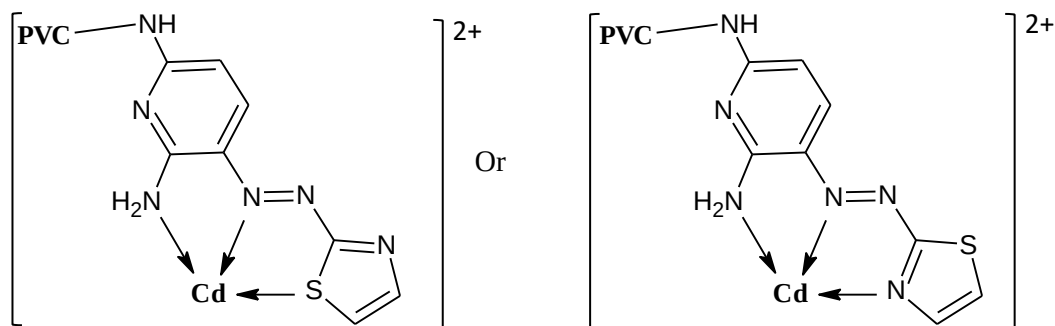
برای تنظیم pH محلول‌های بافری از دستگاه pH متر مدل ۷۴۴ ساخت شرکت متر اهم^۱ مجهز به الکتروود شیشه-نقره-نقره کلرید سه مولار ترکیبی استفاده گردید. برای پمپ کردن محلول نمونه از یک پمپ پرستالتیک الکترولب مدل PP201V مجهز به لوله‌های با جنس سیلیکون^۲ با قطرهای داخلی متفاوت و سرعت چرخش موتور قابل تنظیم استفاده شد. شیر انتخاب^۳ شش راهه رئوداین^۴ مدل ۵۰۱۱ ساخت شرکت ساپلکو^۵ برای مراحل پیش تغلیظ و شویش استفاده شد. از لوله‌های تفلونی^۶ با قطر داخلی ۰/۸۰ میلی‌متر برای انتقال نمونه و شوینده به شیر انتخاب و ستون استفاده شد. لوله‌های پلیمری با قطر داخلی ۳ میلی‌متر برای تهیه ستون فاز جامد استفاده گردید. طیف‌های FTIR بوسیله‌ی دستگاه FTIR بروکر مدل ورتکس^۷ ۷۰ به دست آمد.

۳-۴- سیستم شیمیایی مورد استفاده

در روش ارائه شده پلی وینیل کلرید به عنوان بستر پلیمری فاز جامد استفاده شد که این بستر دارای مزایای فراوانی مانند پر کردن آسان ستون پیش‌تغلیظ، هزینه پایین، آماده‌سازی آسان، تخلخل بالا و در نتیجه سطح تماس مناسب و پایداری در محیط‌های اسیدی و بازی می‌باشد. هنگام استفاده از پلی وینیل کلرید به عنوان بستر فاز جامد، افزایش یک عامل کمپلکس دهنده با آنالیت، به محلول نمونه یا به صورت تثبیت شده بر روی پلیمر مورد نیاز می‌باشد. عامل کمپلکس دهنده استفاده شده در این پروژه، لیگاند TADAP است که توسط پیوندهای شیمیایی بر روی پلی وینیل کلرید قرار گرفته است. TADAP لیگاند غیر ویژه است که با بعضی از کاتیون‌های فلزات واسطه نظیر کادمیوم (II)، مس (II) و کبالت (II) کمپلکس تشکیل می‌دهد [۱۱۵ و ۱۱۶].

-
1. Metrohm
 2. Silicon
 3. Selection Valve (sv)
 4. Rheodyne
 5. Supelco
 6. Teflon
 7. Bruker vertex 70 FT-IR

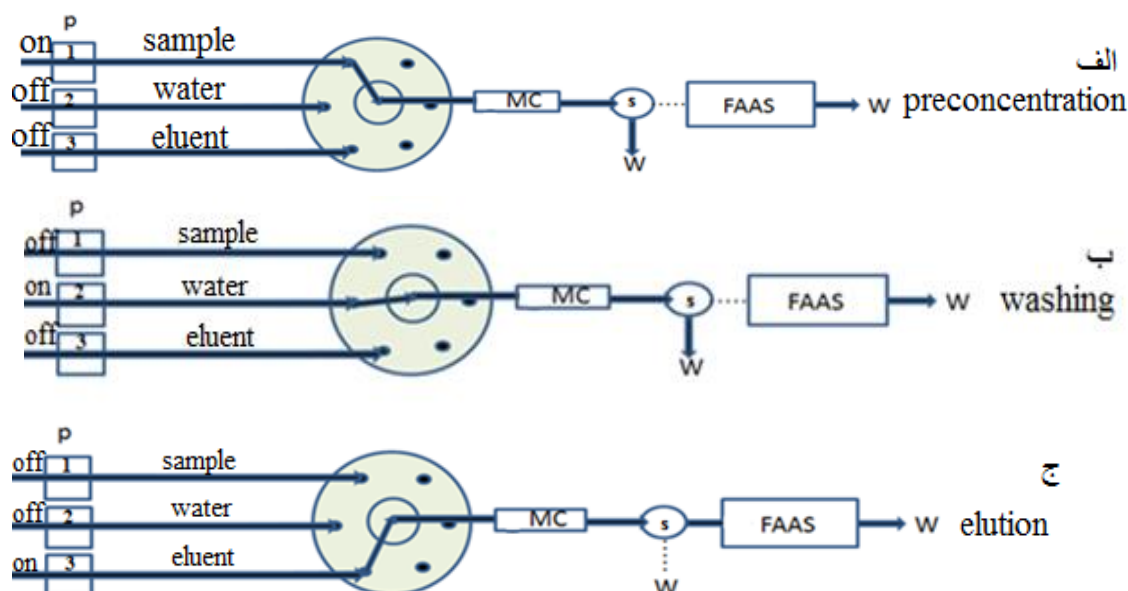
ساختار احتمالی کمپلکس کادمیوم- لیگاند در شکل (۳-۳) آورده شده است.



شکل (۳-۳)- ساختارهای پیشنهادی کمپلکس لیگاند ۳- (۲- تiazولیل آزو) ۲،۶- دی آمینو پیریدین با کادمیوم (II)

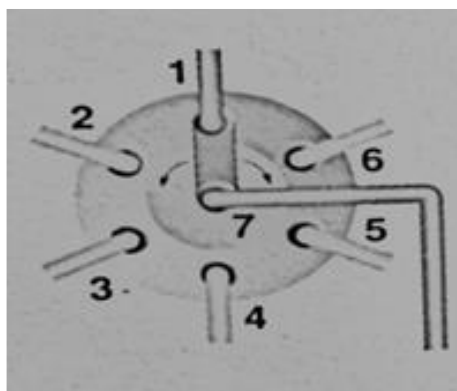
۳-۵- طراحی سیستم پیش تغلیظ جریان پیوسته

شکل (۳-۴)، سیستم پیش تغلیظ پیوسته که برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز کادمیوم طراحی شده است را نشان می‌دهد. در این طراحی سعی شده است که سیستم تا حد ممکن ساده و بدون پیچیدگی باشد. در این شکل چگونگی عبور جریان نمونه، آب دوبار تقطیر و شوینده به صورت جداگانه نشان داده شده است.



شکل (۳-۴)- طرح شماتیک سیستم مورد استفاده در این پروژه. (الف) طرح سیستم در حالت پیش تغلیظ (ب) طرح سیستم در حالت شستشوی ستون با آب. (ج) طرح سیستم در حالت شویش ستون با اسید.
P: پرستالتیک پمپ W: پساب، MC: ریز ستون، S: شیر انتخاب.

در سیستم طراحی شده ستون مستقیماً به شیر شش راهه چرخشی متصل می‌شود. ابتدا شیر در حالت پیش‌تغلیظ قرار می‌گیرد و نمونه به کمک پمپ ۱ و تحت سرعت جریان معینی از ستون عبور داده می‌شود تا کادمیوم موجود در نمونه بر روی ستون جذب شود در حالیکه دو پمپ دیگر خاموش هستند. سپس مسیر عبور نمونه بسته، پمپ ۱ خاموش و پمپ ۲ روشن می‌شود و به مدت یک دقیقه آب عبور داده می‌شود. با چرخش شیر شش راهه چرخشی مسیر عبور آب بسته، پمپ ۲ خاموش و پمپ ۳ روشن می‌شود و محلول شوینده از ستون عبور نموده و کادمیوم بازداري شده، توسط جریانی از شوینده شسته شده و وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی و در نهایت سیگنال‌های نمونه ثبت می‌گردد. طرحی از شیر شش راهه مورد استفاده در شکل (۳-۵) آورده شده است.



شکل (۳-۵) - شیر شش راهه چرخشی مدل ۵۰۱۱

۳-۶- روش بهینه‌سازی عوامل موثر بر سیستم

در این تحقیق به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و بهترین حد تشخیص، عوامل مختلف موثر بر عملکرد سیستم شیمیایی مورد نظر بهینه‌سازی شدند. ساده‌ترین روش بهینه‌سازی، روش تک عامل^۱ است. در این روش همه عوامل تاثیر گذار بر سیستم شیمیایی مورد نظر به جز یکی از آنها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و تغییرات یک عامل روی پاسخ سیستم بررسی می‌شود و با انتخاب پاسخ بهینه در این حالت، بقیه عوامل به همین ترتیب بهینه می‌شوند.

1. One-at- a-time

عواملی که مورد بررسی قرار گرفته‌اند به ترتیب شامل:

۱- pH نمونه

۲- نوع بافر

۳- حجم بافر

۴- نوع شوینده

۵- غلظت شوینده

۶- سرعت جریان نمونه در حجم پیش‌تغلیظ ثابت

۷- سرعت جریان شوینده در حجم پیش‌تغلیظ ثابت

۸- حجم پیش‌تغلیظ

۹- طول ستون (مقدار مواد پرکننده‌ی ستون)

۱۰- قدرت یونی (اثر نمک)

در بررسی تعدادی از پارامترها، علاوه بر سیگنال تجزیه‌ای، درصد بازیابی هم اندازه‌گیری گردید.

برای اندازه‌گیری درصد بازیابی به صورت زیر عمل شد:

۱۰ میلی‌لیتر آنالیت با غلظت ۰/۰۰۵ ppm تحت شرایط بهینه مورد نظر از روی ستون عبور داده

شد سپس ستون به مدت یک دقیقه با آب مقطر شسته شد بعد از آن با چرخش شیر انتخاب، ستون

با شوینده شسته شد و ۰/۵ میلی‌لیتر آنالیت شسته شده درون ویال جمع گردید و جذب آن توسط

دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و ثبت گردید. جذب مستقیم آنالیت با غلظت ۰/۱ ppm نیز توسط

دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و ثبت گردید.

از تقسیم جذب آنالیت جمع شده در ویال بر جذب مستقیم آنالیت درصد بازیابی به دست

می‌آید.

۳-۶-۱- بهینه‌سازی pH محیط

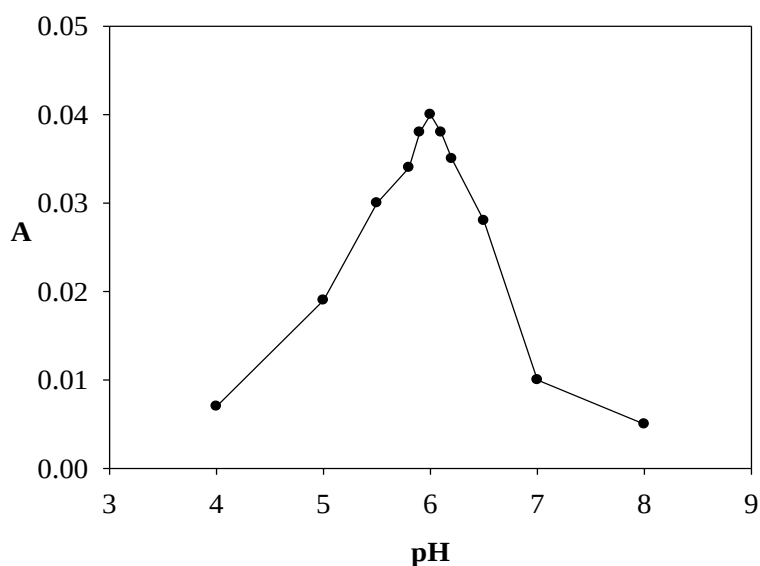
pH محیط بر روی میزان تشکیل کمپلکس ایجاد شده توسط گروه‌های کی‌لیت دهنده‌ی فاز جامد با کاتیون مورد بررسی، موثر است. بنابراین بررسی اثر pH ضروری می‌باشد. برای این منظور محلول‌های بافر فسفاتی در محدوده $\text{pH} = 4/0 - 8/0$ تهیه شد. ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۵/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم (II) که حاوی ۲/۰ میلی‌لیتر محلول بافر با pH مورد نظر (در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری) است تهیه شد. سپس با عبور ۱۰/۰ میلی‌لیتر از محلول نمونه از ستون ۵/۰ سانتی‌متری در سرعت جریان ۳/۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه پیش‌تغلیظ انجام شد. پس از شستشوی ستون با آب دوبار تقطیر به مدت یک دقیقه، با چرخش شیر انتخاب در موقعیت عبور شوینده، هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار با سرعت ۳/۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به مدت یک دقیقه از ستون عبور داده شد. خروجی ستون که شامل کادمیوم بازدارنده در ستون است، وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی گردید و جذب نمونه اندازه‌گیری شد. جذب محلول شاهد هم مثل نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن کادمیوم افزوده نشد. اختلاف جذب نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. سیگنال‌های تجزیه‌ای برای محلول‌های نمونه با pH های مختلف اندازه‌گیری و ثبت شدند. سیگنال‌های جذب حاصل در جدول (۳-۳) گزارش شده و نمودار حاصل از تغییرات جذب با pH در شکل (۳-۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش pH تا $\text{pH} = 5/5$ ، سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در pH های ۵/۵ تا ۶/۲ سیگنال تجزیه‌ای ثابت است و در pH های بیشتر از ۶/۲ سیگنال کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است که در بررسی تمام پارامترها، جهت خنثی کردن اسید داخل ستون، به مدت دو دقیقه آب دوبار تقطیر عبور داده شد و با کاغذ pH کنترل شد.

علت کوچک بودن سیگنال در pH های کمتر از ۵/۵ را می‌توان به پروتونه شدن لیگاند و کاهش امکان تشکیل کمپلکس بین لیگاند بر روی بستر پلی‌وینیل کلرید با کادمیوم (II) مربوط دانست. در pH های بیشتر از ۶/۲ احتمالاً به علت برهمکنش بین کادمیوم (II) و یون‌های فسفات و یا

هیدروکسید، سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. بنابراین $pH=6/0$ به عنوان pH بهینه برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH نمونه

جذب	pH
۰/۰۰۷	۴/۰
۰/۰۱۹	۵/۰
۰/۰۳۰	۵/۵
۰/۰۳۴	۵/۸
۰/۰۳۸	۵/۹
۰/۰۴۰	۶/۰
۰/۰۳۸	۶/۱
۰/۰۳۵	۶/۲
۰/۰۲۸	۶/۵
۰/۰۱۰	۷/۰
۰/۰۰۵	۸/۰



شکل (۳-۶) - اثر pH محیط بر میزان جذب. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، غلظت کادمیوم ۵/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۰ میلی‌لیتر بافر مورد نظر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه (زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه)، سرعت جریان هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده ۳/۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه (زمان شوی یک دقیقه)، طول ستون ۵/۰ سانتی‌متر.

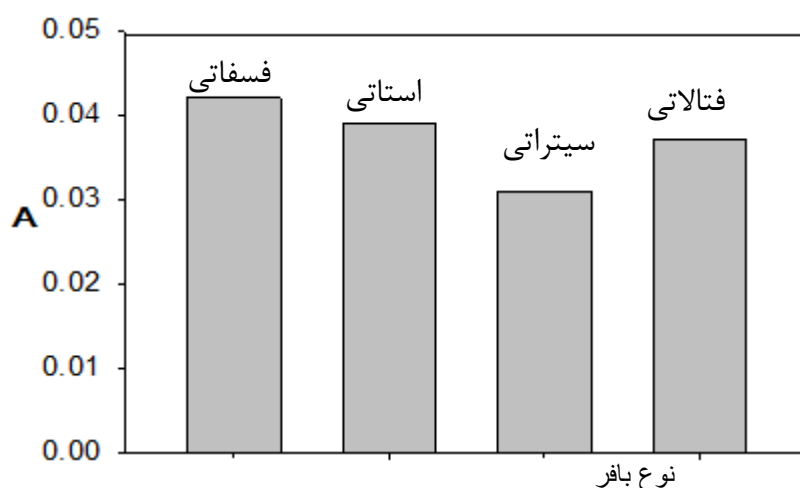
۳-۶-۲- بررسی نوع بافر

پارامتر دیگر جهت دستیابی به حساسیت بیشتر، اثر نوع بافر می‌باشد که مورد بررسی قرار گرفت. در اینجا از بافرهای استاتی، فسفاتی، فتالاتی و سیتراتی با $\text{pH}=6/0$ استفاده شد. روش کار به صورت زیر بود:

ابتدا به بالن ۵۰ میلی‌لیتری ۲/۵ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم (II) و ۲/۰ میلی‌لیتر بافر $\text{pH}=6/0$ از بافرهای مختلف منتقل گردید و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق شد. سپس ۱۰/۰ میلی‌لیتر از هر یک از محلول‌های فوق با سرعت جریان ۳/۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون ۵/۰ سانتی‌متری عبور داده شد. پس از گذشت ۱۸۰ ثانیه زمان پیش تغلیظ و عبور آب دوبار تقطیر به مدت ۱ دقیقه، با چرخش شیر انتخاب، هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار با سرعت ۳/۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شد و جذب نمونه برای هر یک از محلول‌ها ثبت شد. جذب محلول شاهد مثل نمونه برای هر بافر اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن کادمیوم (II) افزوده نشد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۷) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بافر سیتراتی سیگنال جذب کمتری نسبت به سایر بافرها دارد. در مورد بافر سیتراتی می‌توان علت کوچک‌تر بودن سیگنال تجزیه‌ای را ناشی از تشکیل کمپلکس بین سیترات با کادمیوم (II) دانست [۱۱۷]. در مورد بافر استات وجود ناخالصی یون کادمیوم در استیک اسید به کار برده شده (کد مرک استیک اسید ۱۰۰۰۶۳ شامل ناخالصی‌های فلزی مختلف از جمله کادمیوم به میزان ۰/۰۲٪) باعث بزرگ شدن سیگنال شاهد و نمونه شده است و همچنین بافر استات با کادمیوم (II) کمپلکس تشکیل می‌دهد [۱۱۸]. در بافر فتالات نیز بدلیل وجود ناخالصی فلزات سنگین از جمله کادمیوم سیگنال شاهد بافر فتالات نسبت به بافر فسفات بزرگ بود. لذا بدلیل عدم وجود استیک اسید و پتاسیم هیدروژن فتالات بدون ناخالصی کادمیوم در آزمایشگاه از بافر فسفاتی $\text{pH}=6/0$ برای بررسی‌های بعدی استفاده شد.

جدول (۳-۴) - نتایج حاصل از بررسی نوع بافر

نوع بافر	جذب نمونه	جذب شاهد	جذب آنالیت
فسفاتی	۰/۰۴۴	۰/۰۰۳	۰/۰۴۱
استاتی	۰/۰۵۷	۰/۰۱۹	۰/۰۳۸
سیتراتی	۰/۰۳۸	۰/۰۰۷	۰/۰۳۱
فتالاتی	۰/۰۵۳	۰/۰۱۶	۰/۰۳۷



شکل (۳-۷) - اثر نوع بافر. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت کادمیوم ۵/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۰ میلی لیتر بافر مورد نظر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۳۰ میلی لیتر بر دقیقه (زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه)، سرعت جریان هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده ۳/۳۰ میلی لیتر بر دقیقه (زمان شوی یک دقیقه)، طول ستون ۵/۰ سانتی متر.

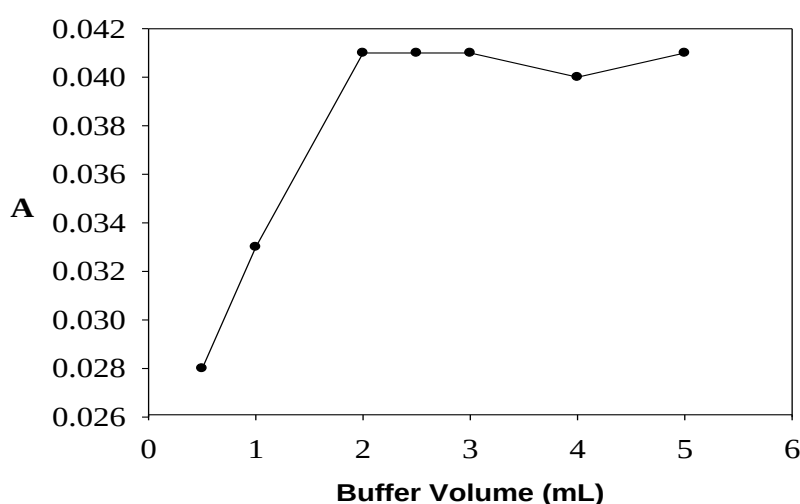
۳-۶-۳- بررسی و بهینه سازی حجم بافر

اثر حجم (غلظت) بافر در محدوده ۰/۵۰ تا ۵/۰ میلی لیتر بر سیگنال تجزیه ای بررسی شد. ابتدا به یک بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، ۲/۵ میلی لیتر محلول ۱۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم (II) منتقل شد. سپس حجم های مختلف از بافر فسفاتی $pH = 6.0$ به آن افزوده شد و تا خط نشانه با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده و یکنواخت گردید. ۱۰/۰ میلی لیتر از هر یک از محلول های تهیه شده با سرعت جریان ۳/۳۰ میلی لیتر بر دقیقه از ستون ۵/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از گذشت ۱۸۰ ثانیه پیش تغلیظ و سپس شستشوی ستون با آب دوبار تقطیر به مدت یک دقیقه، با چرخش شیر انتخاب، هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار با سرعت ۳/۳۰ میلی لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد و

خروجی ستون وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شعله شد و جذب هر یک از محلول‌ها ثبت شد. جذب محلول شاهد هم همانند نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن کادمیوم (II) افزوده نشد. نتایج و نمودار حاصل از این بررسی در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۸) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش حجم بافر تا ۲/۰ میلی‌لیتر سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در حجم‌های بیشتر بافر، سیگنال تجزیه‌ای ثابت باقی می‌ماند. حجم ۲/۵ میلی‌لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید تا برای بافری نمودن نمونه‌ها، ظرفیت کافی داشته باشد و تا حد امکان مقدار کمتری از واکنشگر مصرف شود.

جدول (۳-۵) - نتایج حاصل از بررسی حجم بافر استاتی pH= ۶/۰

جذب	حجم بافر (میلی‌لیتر)
۰/۰۲۸	۰/۵۰
۰/۰۳۳	۱/۰
۰/۰۴۰	۲/۰
۰/۰۴۱	۲/۵
۰/۰۴۱	۳/۰
۰/۰۴۰	۴/۰
۰/۰۴۱	۵/۰



شکل (۳-۸) - اثر حجم بافر بر جذب. شرایط: حجم محلول پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، غلظت کادمیوم ۵/۰ میکروگرم بر لیتر، سرعت جریان آنالیت ۳/۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه (زمان پیش‌تغلیظ ۱۸۰ ثانیه)، سرعت جریان هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان شوینده ۳/۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه (زمان شویش یک دقیقه)، طول ستون ۵/۰ سانتی‌متر.

۳-۶-۴- بررسی و بهینه‌سازی نوع شوینده

یک شوینده ایده‌آل جهت شویش آنالیت در روش ارائه شده باید خصوصیات زیر را داشته باشد:

۱- آنالیت بازداري شده در ستون را بطور کامل شسته و از ستون خارج کند.

۲- در شویش آنالیت مورد نظر گزینش‌پذیر باشد.

۳- شوینده با تکنیک تجزیه‌ای به کار گرفته شده در اندازه‌گیری آنالیت پیش‌تغلیظ شده، سازگار باشد.

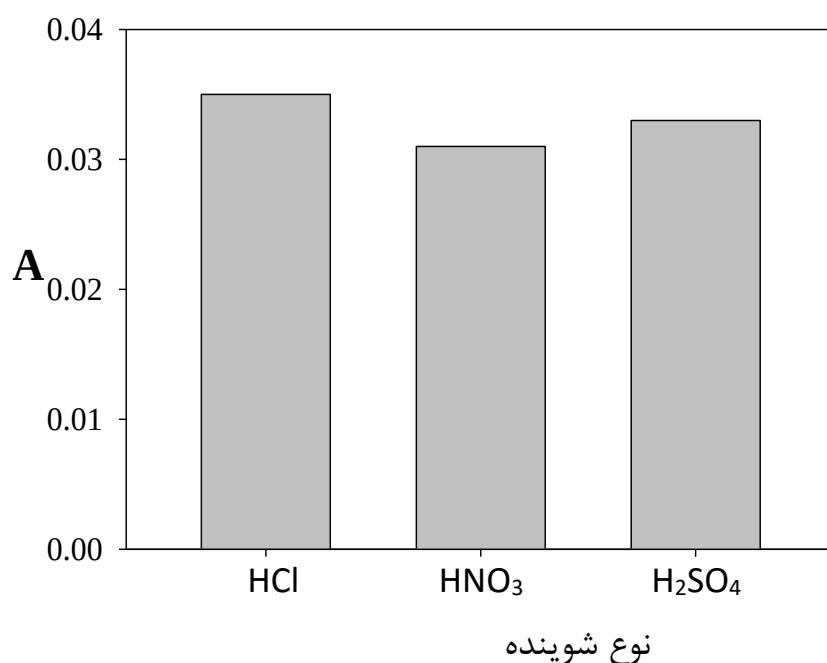
۴- توانایی شویش کامل آنالیت جذب شده در ستون با حجم کمتر را دارا باشد تا فاکتور پیش‌تغلیظ بزرگتری حاصل شود.

در این روش از شوینده اسیدی استفاده گردید تا پروتون‌های آن با زوج الکترون‌های غیر پیوندی لیگاند بر هم کنش داده، پیوند لیگاند و کاتیون شکسته شود و کاتیون از ستون خارج شود. در بررسی نوع شوینده، محلول‌های هیدروکلریک اسید ۱/۰ نرمال، نیتریک اسید ۱/۰ نرمال و سولفوریک اسید ۱/۰ نرمال تهیه شد و از هر یک از آنها به صورت جداگانه برای مرحله شویش کادمیوم بازداري شده (در ستون در مرحله پیش‌تغلیظ) استفاده شد. این بررسی به این صورت انجام شد که ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول ۵/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم (II) در شرایط $\text{pH} = 6/0$ (۲/۵ میلی‌لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری) و سرعت جریان ۳/۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه آنالیت در ستون ۵/۰ سانتی‌متری پیش‌تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش‌تغلیظ ۱۸۰ ثانیه و شستن ستون با آب دوبار تقطیر به مدت یک دقیقه، شیر انتخاب در موقعیتی قرار گرفت که امکان عبور شوینده از ستون فراهم شود. در این حالت خروجی ستون حاصل از شویش به وسیله هر یک از محلول‌های شوینده در سرعت جریان ۳/۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شده و سیگنال‌های حاصل ثبت شدند. جذب محلول‌های شاهد هم مانند نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آنها کادمیوم (II) افزوده نشد.

نتایج حاصل در جدول (۶-۳) و شکل (۹-۳) نشان می‌دهد که قدرت شوینده‌های مختلف با یکدیگر تفاوت معنی‌داری ندارند. در اینجا به این علت که هیدروکلریک اسید میزان خوردگی کمتری نسبت به نیتریک اسید دارد و همچنین یون کلرید برهمکنش کمتری نسبت به یون سولفات دارد، هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده مناسب انتخاب گردید.

جدول (۶-۳) - نتایج حاصل از بررسی نوع شوینده

نوع شوینده	جذب
HCl (1N)	۰/۰۳۵
HNO ₃ (1N)	۰/۰۳۱
H ₂ SO ₄ (1N)	۰/۰۳۳



شکل (۹-۳) - اثر نوع شوینده بر جذب. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، غلظت کادمیوم ۵/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۵ میلی‌لیتر بافر فسفاتی در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه (زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه)، سرعت جریان اسید مورد نظر با غلظت ۱/۰ نرمال به عنوان شوینده ۳/۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه (زمان شویش یک دقیقه)، طول ستون ۵/۰ سانتی‌متر.

۳-۶-۵- بررسی و بهینه‌سازی غلظت شوینده

اثر غلظت شوینده‌ی هیدروکلریک اسید بر حساسیت روش در محدوده غلظتی ۰/۲۰ تا ۳/۰ مولار هیدروکلریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی ۱۰/۰ میلی لیتر محلول ۵/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم در محیط بافر فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ (۲/۵ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰) در ستون ۵/۰ سانتی‌متری و سرعت جریان ۳/۳۰ میلی لیتر بر دقیقه در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه پیش تغلیظ شد. پس از شستن ستون با آب دوبار تقطیر به مدت یک دقیقه، با قرار دادن شیر انتخاب در موقعیت عبور شوینده، کادمیوم بازداري شده به وسیله محلول‌های هیدروکلریک اسید با غلظت‌های مختلف و با سرعت جریان ۳/۳۰ میلی لیتر بر دقیقه از شوینده شسته شده و وارد مه‌پاش دستگاه جذب اتمی شد و جذب حاصل از شویش توسط هر یک از محلول‌ها اندازه‌گیری و ثبت شد. همچنین درصد بازیابی برای غلظت‌های متفاوت از شوینده به صورت تجربی بدین صورت بدست آمد:

۱۰/۰ میلی لیتر محلول کادمیوم (II) ۵/۰ میکروگرم بر لیتر بافری شده در $\text{pH} = 6/0$ در شرایط فوق پیش تغلیظ گردید. سپس با محلول‌های با غلظت‌های مختلف اسید، کادمیوم (II) جذب شده بر روی ستون شسته و در حجم ۰/۵ میلی لیتر جمع‌آوری شد. این محلول بطور مستقیم به دستگاه جذب اتمی شعله‌ای وارد گردید و جذب این محلول اندازه‌گیری شد و با استفاده از منحنی کالیبراسیون مستقیم، غلظت معادل آن به دست آمد و درصد بازیابی مثل قسمت ۳-۶ محاسبه گردید. لازم به ذکر است که منحنی‌های کالیبراسیون مستقیم در غلظت‌های مختلف هیدروکلریک اسید بر اساس نتایج جدول (۳-۷) رسم گردید که در محدوده‌ی خطی $2000 - 30000$ ppb معادله خط به صورت زیر می‌باشد:

$$A = 0.00017C + 0.0022$$

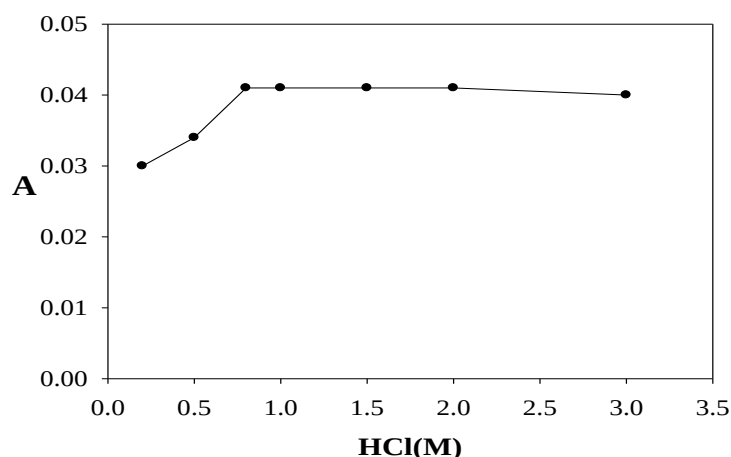
جدول (۷-۳) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون مستقیم

غلظت کادمیوم (میکروگرم بر لیتر)	سیگنال تجزیه‌ای
۳۰/۰	۰/۰۰۶
۵۰/۰	۰/۰۰۹
۱۰۰/۰	۰/۰۱۷
۲۰۰/۰	۰/۰۳۵
۴۰۰/۰	۰/۰۶۲
۸۰۰/۰	۰/۱۳۰
۱۰۰۰/۰	۰/۱۷۲
۱۵۰۰/۰	۰/۲۷۳
۲۰۰۰/۰	۰/۳۴۷

نتایج بررسی غلظت شوینده در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۱۰) آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، درصد بازیابی و در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای کادمیوم تا غلظت ۰/۸۰ مولار هیدروکلریک اسید افزایش یافته و پس از آن تقریباً ثابت می‌شود. لذا غلظت ۱/۰ مولار این اسید به عنوان شوینده انتخاب گردید تا از شویش کامل آنالیت بازداري شده در ستون اطمینان حاصل شود. غلظت‌های بالاتر از شوینده به علت اثرات تخریبی آن بر دستگاه جذب اتمی مورد استفاده قرار نگرفت.

جدول (۸-۳) - نتایج حاصل از بررسی غلظت شوینده

غلظت شوینده	جذب	بازیابی (%)
۰/۲۰	۰/۰۳۰	۶۳
۰/۵۰	۰/۰۳۴	۷۳
۰/۸۰	۰/۰۴۱	۸۲
۱/۰	۰/۰۴۱	۸۲
۱/۵	۰/۰۴۱	۸۱
۲/۰	۰/۰۴۱	۸۲
۳/۰	۰/۰۴۰	۷۸



شکل (۳-۱۰)- اثر غلظت شوینده. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت کادمیوم ۵/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۵ میلی لیتر بافر pH = ۶/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۳/۳۰ میلی لیتر بر دقیقه (زمان پیش تغلیظ ۱۸۰ ثانیه)، سرعت جریان هیدروکلریک اسید در غلظت‌های متفاوت به عنوان شوینده با سرعت ۳/۳۰ میلی لیتر بر دقیقه (زمان شوی یک دقیقه)، طول ستون ۵/۰ سانتی متر.

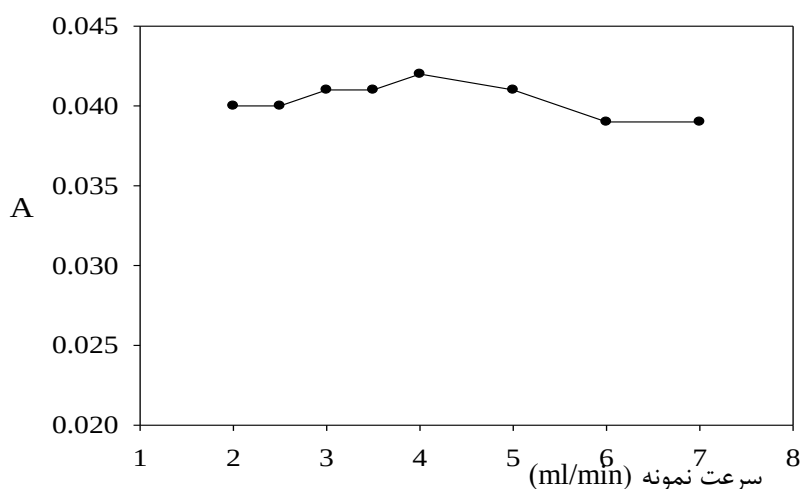
۳-۶-۶- بررسی و بهینه‌سازی سرعت جریان نمونه

سرعت جریان نمونه بر روی میزان بازداري آنالیت روی فاز جامد اثر دارد. جهت دستیابی به بیشترین بازیابی آنالیت در کمترین زمان پیش تغلیظ، این پارامتر بررسی شد. مقدار بهینه این پارامتر باید به گونه‌ای انتخاب شود تا در حداقل زمان، بیشترین میزان بازداري در حجم مورد نظر به دست آید تا دستیابی به فرکانس نمونه برداری بیشتر امکان‌پذیر گردد. لذا به این منظور در حالیکه همه شرایط بهینه قبلی ثابت نگه داشته شد، سرعت جریان نمونه در محدوده ۷/۰-۲/۰ میلی لیتر بر دقیقه، برای غلظت ۵/۰ میکروگرم بر لیتر بافر شده در pH=۶/۰ و در حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، تغییر داده شد و اثر آن بر حساسیت روش مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه، با توجه به سرعت جریان در نظر گرفته شده برای عبور نمونه، مدت زمان لازم برای پیش تغلیظ حجم ۱۰/۰ میلی لیتر از نمونه محاسبه گردید. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ مورد بررسی برای عبور ۱۰/۰ میلی لیتر از نمونه و شستشوی ستون با آب دوبار تقطیر به مدت یک دقیقه، شیر انتخاب در موقیت عبور شوینده هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار، با سرعت جریان ثابت ۳/۳۰ میلی لیتر بر دقیقه قرار گرفت

و خروجی ستون وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شد. سیگنال‌های حاصل از نمونه و شاهد اندازه‌گیری و ثبت شد که نتایج و نمودارهای حاصل در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود در سرعت جریان‌های بالاتر از ۴/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به دلیل کاهش میزان بازداری کادمیوم بر روی لیگاند، میزان جذب به آرامی کاهش می‌یابد همچنین در سرعت جریان‌های بالاتر از ۴/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه تکرارپذیری نیز کاهش یافته است. در سرعت جریان‌های پایین فرکانس نمونه برداری کاهش می‌یابد، پس سرعت جریان ۴/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به عنوان سرعت جریان بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۹) - نتایج حاصل از بررسی سرعت جریان نمونه

سرعت جریان آنالیت (میلی‌لیتر بر دقیقه)	میزان جذب	بازیابی (%)
۲/۰	۰/۰۴۰	۷۸
۲/۵	۰/۰۴۰	۷۸
۳/۰	۰/۰۴۱	۸۰
۳/۵	۰/۰۴۱	۸۲
۴/۰	۰/۰۴۲	۸۲
۵/۰	۰/۰۴۱	۷۸
۶/۰	۰/۰۳۹	۷۲
۷/۰	۰/۰۳۹	۶۷



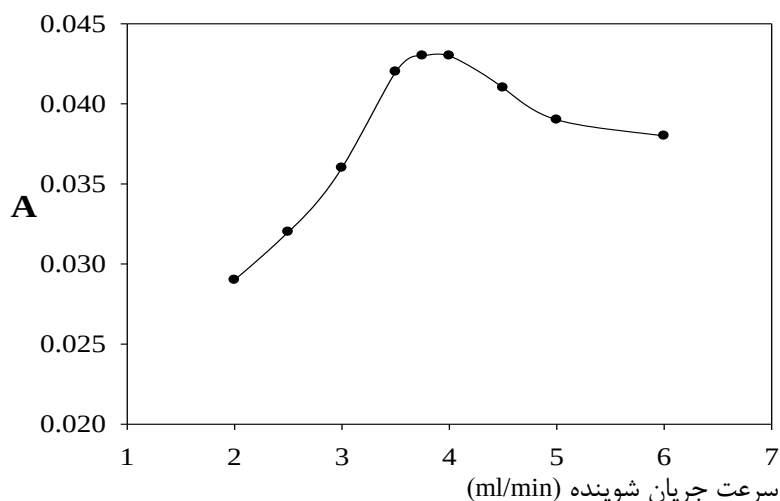
شکل (۳-۱۱) - اثر سرعت جریان نمونه در حجم پیش تغلیظ ثابت بر میزان جذب. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، غلظت کادمیوم ۵/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۵ میلی‌لیتر بافر فسفات $\text{pH}=6/0$ در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری، سرعت جریان هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده ۳/۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه (زمان شوی یک دقیقه)، طول ستون ۵/۰ سانتی‌متر.

۳-۶-۷- بررسی و بهینه‌سازی سرعت جریان شوینده

در سیستم پیش‌تغلیظ به کار گرفته شده، جهت جلوگیری از شویش اضافی ستون، سرعت جریان شوینده باید به اندازه کافی بالا باشد همچنین جهت شویش کامل آنالیت بازداري شده بر روی جاذب، سرعت باید به اندازه کافی پایین باشد. در بررسی این پارامتر، سرعت جریان نمونه در مقدار بهینه ۴/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه تنظیم شد و سرعت جریان شوینده در محدوده ۲/۰ تا ۶/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه تغییر داده شد. ۱۰/۰ میلی‌لیتر محلول کادمیوم (II) ۵/۰ میکروگرم بر لیتر بافری شده در pH=۶/۰ با سرعت جریان ۴/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون جاذب به طول ۵/۰ سانتی‌متر عبور داده شد. پس از عبور آب مقطر به مدت یک دقیقه، محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار با سرعت مورد نظر عبور داده شد و خروجی ستون به دستگاه جذب اتمی شعله‌ای متصل گردید و جذب در هر سرعت شوینده اندازه‌گیری و ثبت گردید. جذب محلول شاهد مشابه نمونه اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. باتوجه به مشاهدات می‌توان نتیجه گرفت که در سرعت جریان‌های کمتر از ۳/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه، به دلیل عدم تطابق سرعت جریان شوینده با سرعت مکش مهپاش دستگاه جذب اتمی، میزان ورود نمونه به داخل مهپاش کم بوده و در نتیجه سیگنال تجزیه‌ای کم است. کاهش سیگنال در سرعت جریان‌های بالاتر از ۴/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، به دلیل کافی نبودن زمان برای شویش کامل کادمیوم جذب شده در سطح لیگاند است. بنابراین سرعت جریان ۳/۸ میلی‌لیتر بر دقیقه از شوینده که هم در آن شویش کامل است و هم به سرعت مکش مهپاش دستگاه نزدیک است، به عنوان سرعت جریان بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۱۰) - نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت جریان شوینده

سرعت جریان شوینده (میلی لیتر بر دقیقه)	جذب (۵/۰ میکروگرم بر لیتر)	بازیابی (%)
۲/۰	۰/۰۲۹	۷۱
۲/۵	۰/۰۳۲	۷۲
۳/۰	۰/۰۳۶	۷۷
۳/۵	۰/۰۴۲	۸۱
۳/۸	۰/۰۴۳	۸۱
۴/۰	۰/۰۴۳	۸۲
۴/۵	۰/۰۴۱	۸۲
۵/۰	۰/۰۳۹	۸۱
۶/۰	۰/۰۳۶	۸۰



شکل (۳-۱۲) - اثر سرعت جریان شوینده در حجم پیش تغلیظ ثابت بر میزان جذب. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت کادمیوم ۵/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۵ میلی لیتر بافر فسفاتی pH=۶/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه، طول ستون ۵/۰ سانتی متر، و زمان شویش یک دقیقه.

۳-۶-۸- بررسی و بهینه سازی طول ستون (مقدار ماده پرکننده ستون)

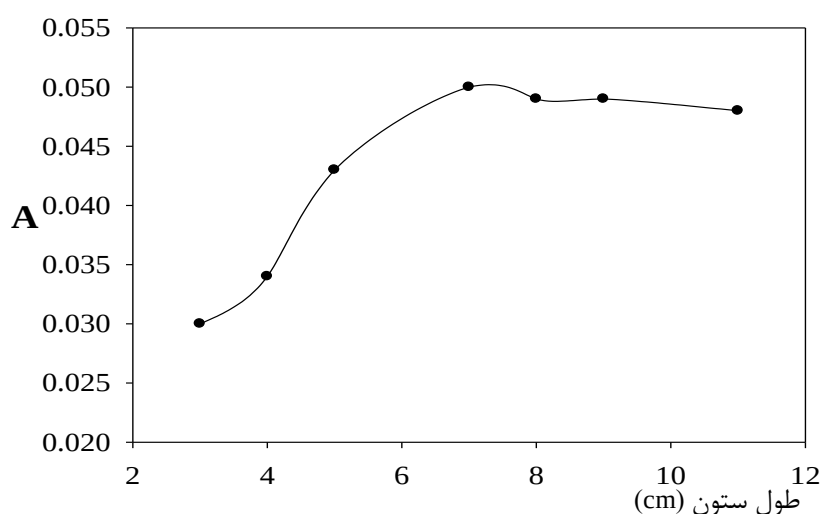
یکی دیگر از عواملی که بر سیگنال تجزیه ای موثر است، طول ستون یا مقدار ماده پرکننده ستون است. برای بهینه سازی این پارامتر، ستون هایی در محدوده طولی ۳/۰ تا ۱۱/۰ سانتی متری که شامل مقادیر مختلف ماده پر کننده بودند تهیه و با شرایط بهینه شده قبل، اثر مقدار ماده پرکننده (طول

ستون) بر سیگنال تجزیه‌ای در غلظت ۵/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم بررسی شد. برای بهینه‌سازی این پارامتر به صورت زیر عمل شد:

حجم ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول ۵/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم، بافری شده در محیط فسفاتی با $\text{pH} = 6/0$ با سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه از هر یک از ستون‌های تهیه شده عبور داده شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۵۰ ثانیه)، ستون به مدت یک دقیقه با آب دوبار تقطیر شسته شد. سپس با چرخش شیر انتخاب، محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار با سرعت جریان ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه به مدت یک دقیقه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شعله‌ای و جذب آن اندازه‌گیری و ثبت شد. جذب محلول شاهد هم همانند محلول نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن کادمیوم (II) اضافه نشد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۳) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب (طول ستون) تا طول ستون ۷/۰ سانتی‌متر سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در ستون‌های با طول بیشتر از ۷/۰ سانتی‌متر سیگنال تجزیه‌ای ثابت است. افزایش سیگنال را می‌توان به دلیل افزایش عوامل کی‌لیت دهنده مربوط دانست. در ستون‌های با طول‌های بیشتر از ۷/۰ سانتی‌متر، از یک طرف عوامل کی‌لیت دهنده و میزان جذب افزایش می‌یابد و از طرف دیگر میزان پخش یا نفوذ طولی آنالیت در ستون افزایش می‌یابد که این دو عامل اثر همدیگر را خنثی کرده و باعث می‌شود که سیگنال تجزیه‌ای ثابت بماند. با توجه به اینکه هر چه مقدار جاذب بیشتر باشد، ظرفیت بازداري آنالیت بیشتر می‌شود و حد بالای منحنی کالیبراسیون بیشتر می‌شود و همچنین برای جلوگیری از مسدود شدن سریع ستون، ستون ۸/۰ سانتی‌متری با ۳۴۹/۴ میلی‌گرم از جاذب به عنوان طول ستون بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۱۱) - نتایج حاصل از بررسی طول ستون

وزن جاذب (میلی گرم)	طول ستون (سانتی متر)	جذب (۵/۰ میکروگرم بر لیتر)	بازیابی (%)
۱۱۴/۰	۳/۰	۰/۰۳۰	۷۲
۱۷۹/۰	۴/۰	۰/۰۳۴	۷۸
۲۱۸/۴	۵/۰	۰/۰۴۳	۸۲
۲۹۹/۴	۷/۰	۰/۰۵۰	۸۹
۳۴۹/۴	۸/۰	۰/۰۴۹	۸۹
۳۹۶/۴	۹/۰	۰/۰۴۹	۸۹
۴۸۲/۰	۱۱/۰	۰/۰۴۸	۸۷



شکل (۳-۱۳) - اثر طول ستون بر میزان جذب. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت کادمیوم ۵/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۵ میلی لیتر بافر فسفاتی pH=۶/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه (زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه)، سرعت جریان هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه (زمان شویش یک دقیقه).

۳-۶-۹ - بررسی و بهینه سازی حجم پیش تغلیظ

در دامنه حجمی ۵/۰ تا ۴۰/۰ میلی لیتر، اثر حجم نمونه پیش تغلیظ شده بر روی جذب آنالیت بررسی شد. در این بررسی حجم های مختلفی از محلول ۵/۰ میکروگرم بر لیتر از کادمیوم در محیطی با بافر فسفاتی pH=۶/۰ (۲/۵ میلی لیتر بافر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری) با سرعت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه از ستون ۸/۰ سانتی متری عبور داده شد. پس از گذشت زمان لازم برای عبور حجم در نظر گرفته شده و شستشوی ستون با آب دوبار تقطیر به مدت یک دقیقه، با تغییر موقعیت شیر انتخاب، محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به مدت یک دقیقه از ستون عبور داده شد. خروجی ستون در

این حالت وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شعله‌ای شده و سیگنال جذبی نمونه ثبت شد. جذب محلول شاهد همانند نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن کادمیوم (II) اضافه نشد. اختلاف جذب نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه‌ای محاسبه شد. نتایج و نمودار حاصل از این بررسی به ترتیب در جدول (۳-۱۲) و شکل (۳-۱۴) گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش حجم نمونه تا ۴۰/۰ میلی‌لیتر، سیگنال تجزیه‌ای بطور خطی افزایش می‌یابد و درصد بازیابی نیز در حجم‌های ۵/۰ تا ۴۰/۰ میلی‌لیتر ثابت است. به عبارت دیگر زمانی که کادمیوم عبوری از جاذب از ۲۵ تا ۲۰۰ میکروگرم تغییر می‌کند درصد بازیابی ثابت و مستقل از حجم نمونه پیش‌تغلیظ شده است. بنابراین در صورت نیاز می‌توان حجم‌های بیشتر از ۱۰/۰ میلی‌لیتر (تا ۴۰/۰ میلی‌لیتر) نمونه را پیش‌تغلیظ نمود. در بررسی‌های بعدی برای کاهش زمان پیش‌تغلیظ و افزایش دفعات نمونه‌گذاری، حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر (زمان پیش‌تغلیظ ۱۵۰ ثانیه) برای پیش‌تغلیظ استفاده شد. در مواردی که نیاز به حد تشخیص خیلی پایین باشد می‌توان از حجم‌های پیش‌تغلیظ بالاتر استفاده کرد.

همچنین سیگنال تجزیه‌ای و درصد بازیابی در میکروگرم ثابت کادمیوم در حجم‌های پیش‌تغلیظ مختلف بررسی گردید. روش کار به این صورت بود که تحت شرایط بهینه، حجم‌های عبوری طوری انتخاب گردید که ۵۰/۰ میکروگرم از کادمیوم از ستون عبور داده شد (حجم‌های ۵/۰ تا ۵۰/۰ میلی‌لیتر) سپس به مدت یک دقیقه آب مقطر عبور داده شد و با چرخاندن شیر انتخاب، محلول شوینده ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید عبور داده شد تا کادمیوم جذب شده، شسته و وارد دستگاه جذب اتمی شعله‌ای گردد. سیگنال‌های تجزیه‌ای و درصد‌های بازیابی در جدول (۳-۱۳) آورده شده است. نتایج جدول (۳-۱۳) نشان می‌دهد زمانی که میکروگرم‌های معین و ثابت از روی جاذب عبور داده می‌شود میزان سیگنال تجزیه‌ای و درصد بازیابی ثابت و مستقل از حجم نمونه عبور داده شده می‌باشد.

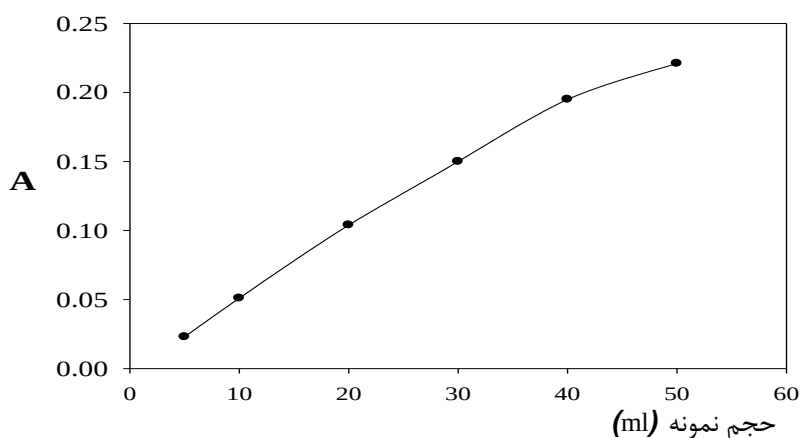
همچنین درصد بازیابی آنالیت را با عبور حجم‌های مورد نظر از آنالیت در شرایط فوق از ستون و شویش با هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار و جمع کردن آنالیت در حجم ۰/۵۰ میلی‌لیتر مطابق روش ارائه شده در قسمت (۳-۶) اندازه‌گیری گردید. این نتایج نیز در جداول (۳-۱۲) و (۳-۱۳) آورده شده است که بیانگر یکسان بودن درصدهای بازیابی در حجم‌های متفاوت می‌باشد.

جدول (۳-۱۲) - نتایج حاصل از حجم نمونه پیش‌تغلیظ با غلظت‌های ثابت کادمیوم

حجم پیش‌تغلیظ (میلی‌لیتر)	جذب (۵/۰ میکروگرم بر لیتر)	بازیابی (%)
۵/۰	۰/۰۲۳	۹۲
۱۰/۰	۰/۰۵۱	۸۹
۲۰/۰	۰/۱۰۴	۹۲
۳۰/۰	۰/۱۵۰	۹۱
۴۰/۰	۰/۱۹۵	۹۰
۵۰/۰	۰/۲۲۱	۸۴

جدول (۳-۱۳) - نتایج حاصل از حجم نمونه پیش‌تغلیظ با میکروگرم ثابت کادمیوم

حجم پیش‌تغلیظ (میلی‌لیتر)	غلظت کادمیوم (میکروگرم بر لیتر)	سیگنال جذبی	بازیابی (%)
۵/۰	10/0	0/052	89
۱۰/۰	5/00	0/050	89
۲۰/۰	2/50	0/051	92
40/0	1/25	0/050	92
50/0	1/00	0/050	92



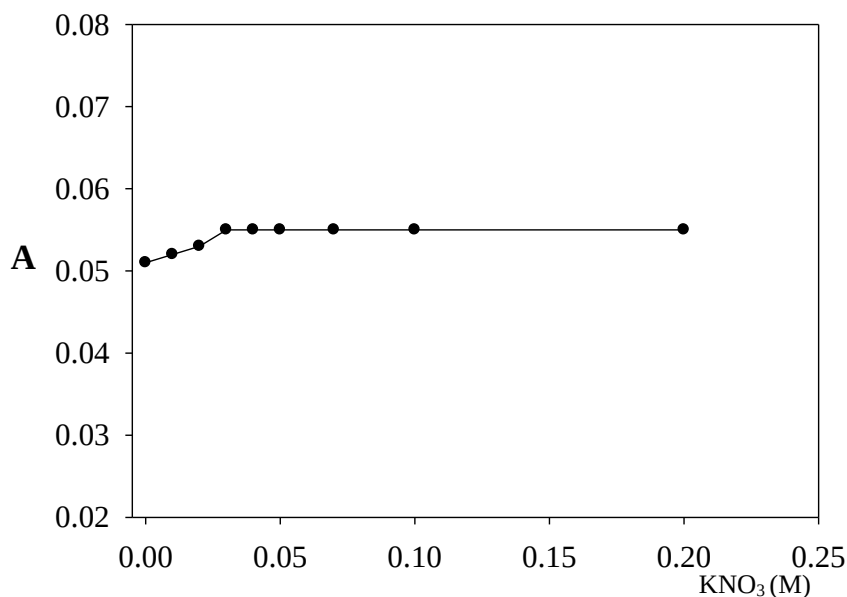
شکل (۳-۱۴) - تغییرات جذب با تغییر در حجم نمونه پیش‌تغلیظ شده. شرایط: غلظت کادمیوم ۵/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۵ میلی‌لیتر بافر فسفاتی pH=۶/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه (زمان پیش‌تغلیظ ۱۵۰ ثانیه)، سرعت جریان هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده ۳/۸ میلی‌لیتر بر دقیقه (زمان شویش یک دقیقه)، طول ستون ۸/۰ سانتی‌متر.

۳-۶-۱۰- بررسی قدرت یونی (اثر نمک)

اثر قدرت یونی بر سیگنال تجزیه‌ای در ناحیه‌ی غلظتی ۰/۰ تا ۰/۲۰ مولار پتاسیم نیترات مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی برای تهیه محیط‌هایی با قدرت یونی مختلف از محلول نمک پتاسیم نیترات ۱/۰ مولار استفاده شد. محلول‌های کادمیوم با غلظت ۵/۰ میکروگرم بر لیتر بافری شده به وسیله بافر فسفاتی در $\text{pH}=6/0$ که قدرت یونی آنها بوسیله پتاسیم نیترات در محدوده غلظتی ۰/۲۰ - ۰/۰۰ مولار تنظیم شده بود، تهیه شد. سپس ۱۰/۰ میلی‌لیتر از هریک از محلول‌ها در سرعت جریان ۴/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه آنالیت، با عبور از ستون ۸/۰ سانتی‌متری پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش‌تغلیظ (۱۵۰ ثانیه) و شستشوی ستون با آب دوبار تقطیر، با تغییر موقعیت شیر انتخاب، محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار با سرعت جریان ۳/۸ میلی‌لیتر بر دقیقه از ستون عبور داده شد و خروجی ستون شامل شوینده و کادمیوم بازدارنده، وارد مهپاش دستگاه جذب اتمی شعله‌ای و جذب حاصل از آنها اندازه‌گیری و ثبت گردید. جذب محلول شاهد نیز همانند نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به آن کادمیوم (II) و پتاسیم نیترات افزوده نشد. سیگنال‌های تجزیه‌ای در جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۵) گزارش شده است. این بررسی نشان می‌دهد که قدرت یونی بر روی سیگنال تجزیه‌ای اثری ندارد.

جدول (۳-۱۴)- بررسی اثر قدرت یونی

غلظت نیترات پتاسیم (مولار)	جذب (۵/۰ میکروگرم بر لیتر)
۰/۰۰	۰/۰۵۱
۰/۰۱۰	۰/۰۵۲
۰/۰۲۰	۰/۰۵۳
۰/۰۳۰	۰/۰۵۵
۰/۰۴۰	۰/۰۵۵
۰/۰۵۰	۰/۰۵۵
۰/۰۷۰	۰/۰۵۵
۰/۱۰	۰/۰۵۵
۰/۲۰	۰/۰۵۵



شکل (۳-۱۵) - اثر قدرت یونی بر حساسیت. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، غلظت کادمیوم ۵/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۵ میلی لیتر بافر فسفاتی pH=۶/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه (زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه)، سرعت جریان هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه (زمان شویش یک دقیقه)، طول ستون ۸/۰ سانتی متر.

۷-۳- شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر عملکرد سیستم، شرایط بهینه زیر در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت:

۱- ۲/۵ میلی لیتر بافر فسفاتی با pH=۶/۰

در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری

۲- هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به عنوان

شوینده

۳- سرعت جریان ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه

برای نمونه و ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه برای شوینده

۴- حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر

-۵

طول ستون ۸/۰ سانتی متری (حاوی

۳۴۹/۴ میلی گرم جاذب)

۳-۸- کالیبراسیون

کالیبراسیون مهمترین مرحله در توسعه یک روش تجزیه‌ای می‌باشد. با استفاده از کالیبراسیون، می‌توان رابطه‌ی مناسب بین غلظت نمونه مورد آنالیز و سیگنال ثبت شده در آشکارساز را به دست آورد. ارزش و کارایی یک روش آنالیز با توجه به گستره دامنه خطی آن و حساسیت و تکرارپذیری نتایج در آن قابل ارزیابی می‌باشد. این پارامترها با توجه به منحنی کالیبراسیون برای یک روش قابل استخراج می‌باشد. برای کالیبراسیون این روش، غلظت‌های مختلفی از محلول کادمیوم در محدوده غلظتی ۰/۵۰۰ تا ۲۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر تهیه شدند. سپس به صورت متوالی از غلظت‌های کم تا زیاد با استفاده از سیستم طراحی شده در شکل (۳-۴) و در شرایط بهینه غلظتی و دستگاهی، سیگنال تجزیه‌ای (اختلاف جذب نمونه و شاهد) برای ۱۰/۰ میلی لیتر از هر محلول ثبت گردید. برای هر غلظت سه اندازه‌گیری تکراری انجام شد. جدول (۳-۱۵) شدت سیگنال‌های تجزیه‌ای ثبت شده توسط دستگاه جذب اتمی شعله‌ای برای غلظت‌های متفاوت را نشان می‌دهد. در شکل (۳-۱۶) نمودار منحنی کالیبراسیون رسم شده است که نشان می‌دهد در گستره غلظتی ۲/۰ تا ۴۰/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم، بین غلظت آنالیت و سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. با پردازش داده‌ها به روش حداقل مربعات، معادله رگرسیون برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر در محدوده غلظتی ۴۰/۰ - ۲/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم به صورت زیر به دست آمد:

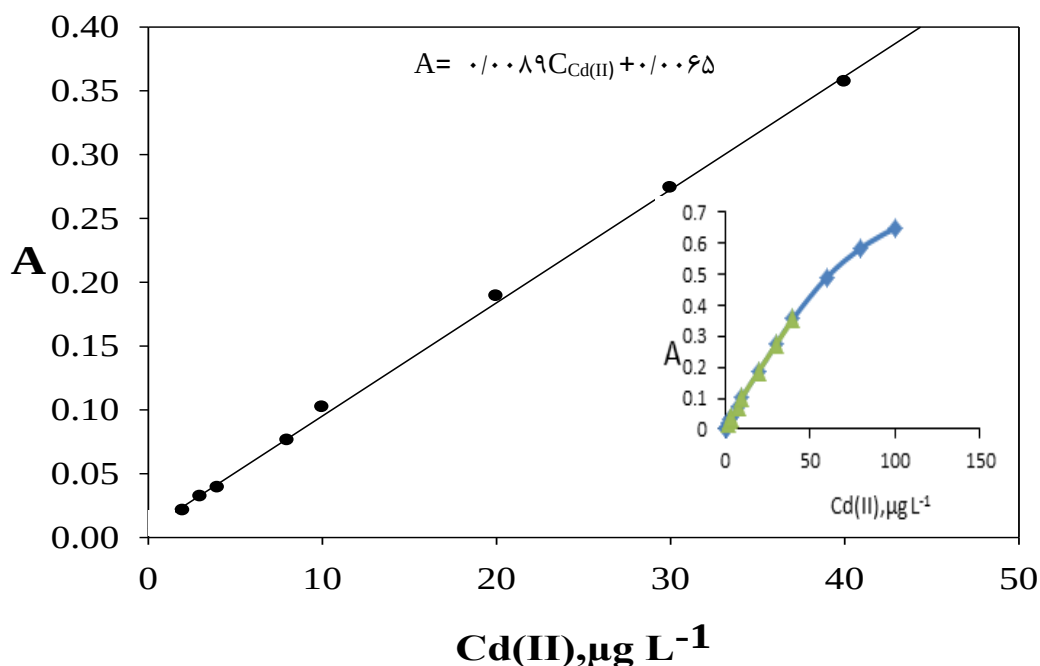
$$A = 0.0089 C_{Cd(II)} + 0.0065$$

$$R^2 = 0.9989 \quad (n=8)$$

که در آن A جذب آنالیت (اختلاف جذب نمونه و شاهد) و $C_{Cd(II)}$ غلظت کادمیوم بر حسب میکروگرم بر لیتر است.

جدول (۳-۱۵) - نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون برای حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر

سیکنال تجزیه‌ای	غلظت کادمیوم (میکروگرم بر لیتر)
۰/۰۰۲	۰/۵۰
۰/۰۰۴	۰/۸۰
۰/۰۰۶	۱/۰۰
۰/۰۲۱	۲/۰۰
۰/۰۳۲	۳/۰۰
۰/۰۳۹	۴/۰۰
۰/۰۷۶	۸/۰۰
۰/۱۰۲	۱۰/۰
۰/۱۸۹	۲۰/۰
۰/۲۷۴	۳۰/۰
۰/۳۵۷	۴۰/۰
۰/۴۳۲	۵۰/۰
۰/۴۹۲	۶۰/۰
۰/۵۸۶	۸۰/۰
۰/۶۵۱	۱۰۰/۰
۰/۶۹۳	۲۰۰/۰



شکل (۳-۱۶) - منحنی کالیبراسیون. شرایط: حجم محلول پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر، ۲/۵ میلی لیتر بافر فسفاتی pH=۶/۰ در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری، سرعت جریان آنالیت ۴/۰ میلی لیتر بر دقیقه (زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه)، سرعت جریان هیدروکلریک اسید به عنوان شوینده ۳/۸ میلی لیتر بر دقیقه (زمان شویش یک دقیقه)، طول ستون ۸/۰ سانتی متر.

۳-۹- دقت و صحت روش

برای محاسبه درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD) روش، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت در دامنه خطی بدست آمده برای منحنی کالیبراسیون، تهیه شدند. برای ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول‌های تهیه شده، ۷ بار اندازه‌گیری تکراری در شرایط بهینه انجام شد و سیگنال‌های آنالیت حاصل ثبت گردید. با استفاده از سیگنال‌های به دست آمده و با توجه به منحنی کالیبراسیون، غلظت معادل هر سیگنال به دست آمد و سپس مقدار انحراف استاندارد و انحراف استاندارد نسبی برای هر غلظت محاسبه گردید.

مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای اندازه‌گیری‌های تکراری برای غلظت‌های ۵/۰، ۹/۰ و ۲۵/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم با حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر به ترتیب ۴/۰۸٪، ۳/۲۶٪ و ۰/۸٪ به دست آمده که نشان دهنده دقت خوب روش است. مقادیر درصد‌های بازیابی نشان داده شده و t های

محاسبه شده در جدول (۱۶-۳) بیانگر صحت روش است. لازم به ذکر است که در سطح اطمینان ۹۵٪ مقدار t بحرانی برای شش درجه آزادی برابر ۲/۴۴ است.

جدول (۱۶-۳) - بررسی دقت و صحت

کادمیوم موجود (میکروگرم بر لیتر)	کادمیوم اندازه گیری شده (میکروگرم بر لیتر)	t محاسبه شده	RSD%	بازیابی (%)
۵/۰	$4/9 \pm 0/2^*$	۱/۳۲	۴/۰۸	۹۸/۰
۹/۰	$9/2 \pm 0/3$	۱/۷۶	۳/۲۶	۱۰۲/۲
۲۵/۰	$24/9 \pm 0/2$	۱/۳۲	۰/۸۰	۹۹/۶

* انحراف استاندارد ۷ بار اندازه گیری تکراری

۳-۱۰- حد تشخیص روش

حد تشخیص تئوری با استفاده از رابطه (۳-۳) محاسبه می شود :

$$LOD = \frac{KS_b}{m} \quad \text{رابطه (۳-۳)}$$

در این رابطه K ضریب اطمینان، S_b انحراف استاندارد سیگنال های تکراری اندازه گیری شده

برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر^۱ نشان داد که مقدار منطقی برای k برابر ۳

1. Kazer

است [۱۱۹]. برای بدست آوردن حد تشخیص روش، $2/5$ میلی لیتر بافر فسفاتی $pH=6/0$ به یک بالن 50 میلی لیتری منتقل شد و با آب دوبار تقطیر به حجم رسانده شد و حجم‌های $10/0$ میلی لیتری از این محلول با سرعت جریان $4/0$ میلی لیتر بر دقیقه در ستون $8/0$ سانتی متری پیش تغلیظ گردید و سیگنال جذبی آن 10 بار به صورت تکراری با حجم پیش تغلیظ $10/0$ میلی لیتر و شویشت تحت شرایط بهینه اندازه گیری شد. انحراف استاندارد حاصل از این 10 اندازه گیری تکراری محاسبه گردید. با توجه به انحراف استاندارد $2/068 \times 10^{-3}$ بدست آمده برای سیگنال شاهد و شیب $0/0089$ در منحنی کالیبراسیون، مقدار حد تشخیص روش برای این حجم پیش تغلیظ، $0/7$ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.

۳-۱۱- بررسی اثر مزاحمت یون‌ها

علیرغم گزینش پذیری ذاتی در اندازه گیری کاتیون‌ها توسط FAAS، با انتخاب نمونه با غلظت $5/0$ میکروگرم برلیتر، مزاحمت احتمالی کاتیون‌ها و آنیون‌ها توسط روش پیش تغلیظ و اندازه گیری بر - خط با FAAS بررسی شد که روش کار به صورت زیر بود:

ابتدا میزان جذب اتمی نمونه در غیاب گونه‌ی مزاحم در شرایط بهینه با 7 بار تکرار، اندازه گیری شد و انحراف استاندارد این اندازه گیری‌ها محاسبه گردید. محدوده‌ی قابل قبول سیگنال با توجه به رابطه‌ی $\pm 3SA$ بدست آمد که در این محدوده $\bar{A}$ میانگین سیگنال‌های به دست آمده برای غلظت $5/0$ میکروگرم بر لیتر کادمیوم و S انحراف استاندارد آنها می‌باشد. سپس برای بررسی اثر مزاحمت هر یون، یون مورد نظر به میزان 10000 برابر وزنی - وزنی نسبت به کادمیوم (II)، به محلول اضافه شد.

جذب اتمی محلول حاصل پس از پیش تغلیظ در شرایط بهینه اندازه‌گیری شد. اگر مقدار جذب به دست آمده در حضور گونه‌ی مزاحم در محدوده $\pm 3S_A$ قرار داشت، به این معنا بود که یون مورد نظر با نسبت موجود مزاحم نیست در غیر این صورت نسبت گونه‌ی مزاحم به یون کادمیوم مرتباً کم می‌شد تا دیگر مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۷) آمده است. با توجه به نتایج بدست آمده معلوم گردید که تعداد زیادی از کاتیون‌ها و آنیون‌های بررسی شده در این روش مزاحمتی نداشته‌اند (۱۰۰۰۰ تا ۱۰۰ برابر غلظتی برای کادمیوم ۵/۰ میکروگرم بر لیتر) و بیشترین اثر مزاحمت برای یون مس (II) می‌باشد. مزاحمت یون مس (II) در ۶۰ برابر وزنی - وزنی کادمیوم (II) با افزایش محلول SCN^- با غلظت ۶ میلی گرم بر لیتر (۱۲۰۰ برابر وزنی - وزنی کادمیوم) برطرف شد. مزاحمت یون جیوه (II) نیز در ۱۰۰ برابر وزنی - وزنی کادمیوم (II) با افزایش محلول SCN^- با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر (۱۰۰۰ برابر وزنی - وزنی کادمیوم) برطرف شد.

جدول (۳-۱۷) - بررسی اثر مزاحمت گونه‌های مزاحم و حد مجاز آنها نسبت به کادمیوم (۵/۰ میکروگرم بر لیتر)

نسبت وزنی گونه به کادمیوم (II)	گونه مزاحم
۱۰۰۰۰ برابر	Na^+
۶۰۰۰ برابر	Cr^{6+} , IO_4^- , CH_3COO^-
۵۰۰۰ برابر	Pb^{2+} , Cr^{3+} , NH_4^+ , As^{3+} , Br^- , $C_2O_4^{2-}$
۲۰۰۰ برابر	F^- , سیترات
۱۲۰۰ برابر	Mn^{2+} , SO_4^{2-}
۱۰۰۰ برابر	Al^{3+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Cl^- , SCN^-
۶۰۰ برابر	Ba^{2+} , HCO_3^-
۴۰۰ برابر	Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , I^-
۲۰۰ برابر	Fe^{3+} , Zn^{2+}
۱۰۰ برابر	Hg^{2+} , Co^{2+}
۶۰ برابر	Cu^{2+}

۳-۱۲- فاکتور پیش تغلیظ^۱

بر مبنای دو تعریف ارائه شده برای فاکتور پیش تغلیظ، به دو صورت می‌توان آن را به دست آورد. بر مبنای تعریف اول فاکتور پیش تغلیظ برای یک گونه به صورت نسبت غلظت دو آنالیت که اولی بدون پیش تغلیظ و دومی با پیش تغلیظ عدد جذب یکسانی داشته باشند به دست می‌آید [۱۲۰].

برای اندازه گیری فاکتور پیش تغلیظ یون کادمیوم به روش پیشنهادی، به صورت زیر عمل شد:

محلول‌هایی از کادمیوم در محیط اسیدی (هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار) در محدوده‌ی غلظتی ۵۰۰ - ۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر تهیه شد. ابتدا میزان جذب هریک از این محلول‌ها بدون انجام عمل پیش تغلیظ و توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه‌گیری و سیگنال‌های حاصل ثبت شد. سپس حجم‌های ۱۰/۰ میلی‌لیتری از محلول ۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر تهیه شده تحت شرایط بهینه پیش تغلیظ شد. پس از گذشت زمان پیش تغلیظ (۱۵۰ ثانیه) و شستشوی ستون با آب دوبار تقطیر به مدت یک دقیقه، با چرخش شیر انتخاب، محلول شوینده‌ی هیدروکلریک اسید از داخل ستون عبور داده شد. سپس جذب محلول حاصل از شویش، به صورت بر-خط با دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری و سیگنال‌ها ثبت گردید. با مقایسه ارتفاع پیک‌های بدست آمده در دو مرحله مشخص شد که ارتفاع پیک محلول ۲۵۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم بدون انجام پیش تغلیظ با ارتفاع پیک محلول ۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم پیش تغلیظ شده تحت شرایط بهینه با یکدیگر برابرند. با این توضیحات، فاکتور پیش تغلیظ توسط رابطه ی (۳-۴)، برابر با ۵۰ بدست آمد. در این رابطه C_1 غلظت کادمیوم بدون انجام فرآیند پیش تغلیظ و C_2 غلظت کادمیوم تحت فرآیند پیش تغلیظ می‌باشد.

1. Preconcentration factor

$$PF = \frac{C_1}{C_2} \quad \text{رابطه (۴-۳)}$$

بر اساس تعریف دوم فاکتور پیش تغلیظ را همچنین می توان از نسبت شیب های منحنی های کالیبراسیون بدست آمده با پیش تغلیظ و بدون پیش تغلیظ محاسبه کرد [۱۲۱].

معادله ی خط بدست آمده برای منحنی کالیبراسیون بدون پیش تغلیظ و با اندازه گیری مستقیم با دستگاه جذب اتمی به صورت $A = 0.0017C_{Cd(II)} + 0.0022$ می باشد. از نسبت شیب معادله خط منحنی کالیبراسیون بدست آمده برای روش پیشنهادی به شیب معادله خط بدون پیش تغلیظ، فاکتور پیش تغلیظ روش ۵۲ بدست می آید. بر مبنای هر دو تعریف، فاکتورهای پیش تغلیظ به دست آمده تطابق خوبی با هم دارند.

۳-۱۳- درصد بازیابی^۱ روش

درصد بازیابی این روش به صورت نسبت مقدار آنالیت شسته شده از ستون پس از پیش تغلیظ به مقدار آنالیت موجود در محلول اولیه (قبل از پیش تغلیظ) تعریف می شود. درصد بازیابی تئوری بوسیله رابطه (۵-۳) محاسبه می شود [۶]:

$$\%R = \frac{V_{eluent}}{V_{sample}} \times PF \times 100 \quad \text{رابطه (۵-۳)}$$

که در آن PF فاکتور پیش تغلیظ روش، V_{sample} حجم نمونه پیش تغلیظ شده، V_{eluent} حجم شوینده مصرفی می باشد و %R درصد بازیابی می باشد.

1. Recovery factor

با توجه به اینکه زمان مورد نیاز برای شویش کامل آنالیت بازاری شده در ستون با سرعت جریان $3/8$ میلی لیتر بر دقیقه شوینده، ۳ ثانیه می باشد، حجم شوینده مصرفی محاسبه شده $0/19$ میلی لیتر است و در حجم پیش تغلیظ $10/0$ میلی لیتر و فاکتور پیش تغلیظ 50 ، درصد بازیابی با توجه به رابطه $(3-5)$ ، 95% بدست آمد.

همچنین برای بدست آوردن درصد بازیابی تجربی در این روش به صورت زیر عمل شد: محلول هایی در محدوده ی غلظتی $2/0-3/0$ ppm از کادمیوم در محیطی که نسبت به هیدروکلریک اسید $1/0$ مولار است، تهیه شد. ابتدا میزان جذب هر یک از محلول ها بدون انجام عمل پیش تغلیظ و توسط مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه گیری شد و سیگنال های حاصل ثبت شد جذب محلول شاهد (محلولی که فقط نسبت به HCl، $1/0$ مولار بود)، نیز اندازه گیری شد و سیگنال تجزیه ای محاسبه گردید و با توجه به این سیگنال های تجزیه ای منحنی کالیبراسیون حاصل رسم شد. سپس $10/0$ میلی لیتر محلول $5/0$ میکروگرم بر لیتر کادمیوم تحت شرایط بهینه پیش تغلیظ شد و در مرحله شویش، کادمیوم بازاری شده در ستون توسط هیدروکلریک اسید و با تنظیم زمان شویش (با توجه به سرعت $3/8$ میلی لیتر بر دقیقه شوینده) در $0/50$ میلی لیتر از شوینده جمع آوری شد. سیگنال محلول جمع آوری شده از ستون در حالت مکش مستقیم با سیستم FAAS اندازه گیری شد. با توجه به سیگنال تجزیه ای بدست آمده برای محلول جمع آوری شده و قرار دادن آن در منحنی کالیبراسیون در حالت اندازه گیری مستقیم کادمیوم و بدون پیش تغلیظ، مقدار کادمیوم موجود در محلول حاصل از پیش تغلیظ $10/0$ میلی لیتر محلول $5/0$ میکروگرم بر لیتر کادمیوم در $0/50$ میلی لیتر هیدروکلریک اسید، $93/75$ میکروگرم بدست آمد. نسبت بین مقدار بدست آمده با مقدار واقعی کادمیوم در محلول اولیه، درصد بازیابی $93/75\%$ را برای روش نشان می دهد که تطابق خوبی با درصد بازیابی تئوری دارد.

۳-۱۴- بررسی ظرفیت ستون

ظرفیت ستون پر شده با پلی وینیل کلرید اصلاح شده با لیگاند ۳- (۲- تیا زولیل آزو) - ۲،۶- دی آمینو پیریدین به صورت غیر پیوسته^۱ محاسبه گردید. به این منظور ۱۰۰ میلی گرم از این رزین که ابتدا به مدت ۵ دقیقه با هیدروکلریک اسید شسته شده و با آب دو بار تقطیر خنثی شد، با ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۱/۵ میلی گرم بر لیتر از کادمیوم (II) و در محیط با بافر فسفاتی pH=۶/۰ در یک بشر هم زده شد. پس از گذشت یک ساعت، میزان کادمیوم موجود در محلول توسط مکش مستقیم با دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. از اختلاف کادمیوم موجود در محلول اولیه و کادمیوم موجود در محلول پس از جذب روی رزین، ظرفیت ستون محاسبه گردید. با توجه به نتایج، ظرفیت ستون ۳۱۰ میکروگرم کادمیوم به ازای هر گرم رزین بدست آمد.

۳-۱۵- سرعت نمونه گیری^۲، ضریب مصرف^۳ و کارایی غلظت^۴ روش [۱۲۱]

سرعت نمونه گیری، تعداد اندازه گیری های قابل انجام توسط روش را در یک ساعت نشان می دهد. بیشتر بودن تعداد اندازه گیری ها نشان دهنده کارایی بیشتر روش است. در این روش با توجه به زمان پیش تغلیظ ۱۵۰ ثانیه، ۱ دقیقه زمان شستشوی ستون با آب دو بار تقطیر، یک دقیقه زمان شویش با اسید و ۲ دقیقه زمان شستشو با آب دو بار تقطیر جهت خنثی شدن بستر، در حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول نمونه، سرعت نمونه گیری روش، ۹ نمونه بر ساعت است.

ضریب مصرف (CI) در یک روش پیش تغلیظ به صورت حجمی از محلول بر حسب میلی لیتر تعریف می شود که فاکتور پیش تغلیظ را یک واحد افزایش می دهد. کمتر بودن این ضریب در یک

1. Batch
2. Sampling rate
3. Consumption Index
4. Concentration efficiency

روش پیش تغلیظ، کارایی بیشتر روش را نشان می‌دهد. با توجه به این که در حجم پیش تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، فاکتور پیش تغلیظ روش ۵۰ بدست آمده است، ضریب مصرف این روش ۰/۲۰ میلی‌لیتر محاسبه شد.

کارایی غلظت (CE) به صورت حاصل ضرب فاکتور پیش تغلیظ در سرعت نمونه‌گیری روش در دقیقه تعریف می‌شود. با توجه به فاکتور پیش تغلیظ ۵۰ و سرعت نمونه‌گیری ۹ نمونه در ساعت (۰/۱۵ نمونه در دقیقه)، کارایی غلظت این روش ۷/۵ بر دقیقه بدست می‌آید. کارایی غلظت بیشتر برای مقایسه روش‌های مختلف پیش تغلیظ و اندازه‌گیری پیوسته که فاکتور پیش تغلیظ و فرکانس نمونه‌گیری متفاوت دارند، به کار برده می‌شود.

۳-۱۶- اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های حقیقی

۳-۱۶-۱- اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های آب

برای بررسی کارایی روش پیشنهادی در اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های آب از نمونه‌ی آب چاه شاهرود استفاده شد. ابتدا ۴۰/۰ میلی‌لیتر آب چاه به همراه ۲/۵ میلی‌لیتر بافر فسفاتی $pH = 6.0$ به یک بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری منتقل گردید. پس از به حجم رساندن آن با آب مقطر و یکنواخت کردن آن، ۱۰/۰ میلی‌لیتر از این محلول در شرایط بهینه، پیش تغلیظ و شویش گردید و جذب آن‌ها اندازه‌گیری گردید و به روش افزایش استاندارد غلظت کادمیوم در نمونه تعیین گردید. برای اطمینان از صحت نتایج بدست آمده، مقادیر مشخصی از کادمیوم (II) به هر نمونه بطور جداگانه افزوده شد و به روش افزایش استاندارد مقدار کادمیوم (II) در هر نمونه تعیین گردید. برای انجام این کار به این صورت عمل شد که در یک بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری مقادیر مشخصی از کادمیوم (II) به حجم ۴۰/۰

میلی لیتر از نمونه‌ی آب افزوده شد. پس از افزودن ۲/۵ میلی لیتر بافر فسفاتی $\text{pH} = 6/0$ ، با آب مقطر به حجم رسانده شد و یکنواخت گردید. سپس کادمیوم (II) در هر یک از این نمونه‌ها طبق روش پیشنهادی به روش افزایش استاندارد تعیین مقدار گردید که نتایج در جدول (۳-۱۸) آورده شده است. مقادیر t و درصد بازیابی نشان دهنده‌ی صحت خوب روش برای تعیین مقدار کادمیوم (II) در نمونه‌های آب می‌باشد. لازم به ذکر است که در سطح اطمینان ۹۵٪ مقدار t بحرانی برای سه درجه آزادی برابر ۳/۱۸ است.

جدول (۳-۱۸) - اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه آب چاه شاهرود

کادمیوم اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	کادمیوم اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر لیتر)	بازیابی (%)	t محاسبه شده	میکروگرم بر لیتر کادمیوم در نمونه آب کشاورزی شهر شاهرود
-	$3/7 \pm 0/1^*$	-	-	۴/۶
۵/۰	$8/6 \pm 0/1$	۹۸/۰	۲/۰	
۱۰/۰	$13/4 \pm 0/4$	۹۷/۰	۱/۵	
۱۵/۰	$18/5 \pm 0/8$	۹۸/۷	۰/۵	

* انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری

۳-۱۷ - اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه خاک کشاورزی

در این پروژه میزان کادمیوم موجود در نمونه خاک کشاورزی به روش پیشنهادی اندازه‌گیری شد. روش کار به صورت زیر بود:

از یک قطعه زمین کشاورزی واقع در شهرستان شاهرود، بطور تصادفی از چند نقطه‌ی آن نمونه‌ی خاک برداشته شد و مخلوط گردید. سپس ۱۰/۰۰۰ گرم از آن توزین شده و به داخل یک بشر منتقل گردید و به آن ۱۵ میلی لیتر تیزاب سلطانی (مخلوط اسید نیتریک غلیظ و اسید کلریدریک غلیظ به نسبت یک قسمت اسید نیتریک غلیظ و سه قسمت اسید کلریدریک غلیظ) افزوده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای 70°C همزده شد. بعد از آن دوباره ۱۵ میلی لیتر تیزاب سلطانی افزوده گردید و به مدت ۶ ساعت در شرایط قبل همزده شد. سپس به نمونه ۵۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر اضافه شد و مخلوط حاصل با کاغذ صافی واتمن با درجه‌ی ۴۲ صاف گردید و با محلول

سود غلیظ تا $pH=4/0$ خنثی گردید. محلول حاصل به یک بالن حجمی ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل گردید و با آب مقطر به حجم رسانیده شد [۱۲۲]. $40/0$ میلی‌لیتر از محلول آماده شده به بالن ۵۰ میلی‌لیتر منتقل شد و پس از افزودن $2/5$ میلی‌لیتر بافر فسفاتی $pH=6/0$ ، با آب مقطر به حجم رسانده شد و تحت شرایط بهینه، پیش‌تغلیظ انجام شد و سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری گردید. برای آزمایش بازیابی، مقادیر مشخصی از یون کادمیوم به حجم $40/0$ میلی‌لیتر از نمونه‌های آماده شده اضافه گردید و پس از افزودن $2/5$ میلی‌لیتر بافر فسفاتی $pH=6/0$ و به حجم رساندن در بالن ۵۰ میلی‌لیتری، تحت شرایط بهینه، نمونه‌های حاصل به روش پیشنهادی پیش‌تغلیظ و جذب آنها اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۴ بار تکرار شد. در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید که نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها برای خاک کشاورزی در جدول (۳-۱۹) آورده شده است. مقادیر t و درصد بازیابی، صحت خوب روش پیشنهادی برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مقدار کادمیوم (II) در نمونه خاک را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در سطح اطمینان ۹۵٪ مقدار t بحرانی برای سه درجه آزادی برابر ۳/۱۸ است.

جدول (۳-۱۹) - اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌ی خاک کشاورزی

مقدار کادمیوم اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار کادمیوم اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر لیتر)	بازیابی (%)	t محاسبه شده	میکروگرم کادمیوم در یک گرم نمونه خاک کشاورزی شهر شاهرود
-	$13/8 \pm 0/3^*$	-	-	۰/۴۳
۵/۰	$18/9 \pm 0/6$	۱۰۲/۰	۰/۳۴	
۱۰/۰	$24/1 \pm 0/7$	۱۰۳/۰	۰/۸۶	
۱۵/۰	$29/2 \pm 0/4$	۱۰۲/۷	۲/۰	

* انحراف استاندارد ۴ اندازه‌گیری تکراری

فصل چہارم

بحث و نتیجہ گیری

۴-۱- ارقام شایستگی روش

بررسی‌ها نشان داد در محدوده غلظتی ۲/۰ تا ۴۰/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، بین غلظت کادمیوم و سیگنال تجزیه‌ای رابطه خطی وجود دارد. معادله مربوطه و ضریب همبستگی در بخش (۳-۸) آمده است. مقادیر انحراف استاندارد نسبی برای ۷ اندازه‌گیری تکراری برای غلظت‌های ۵/۰۰، ۹/۰۰، ۲۵/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیوم با حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر به ترتیب ۴/۰۸، ۳/۲۶ و ۰/۸ درصد به دست آمده که نشان دهنده دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۱۶) بیانگر صحت روش است.

نتایج نشان داده شده در جدول (۳-۱۷) بیان می‌کند که بیشتر کاتیون‌ها و آنیون‌ها در اندازه‌گیری کادمیوم مزاحم نیستند و روش نسبت به بیشتر روش‌های ارائه شده در بخش (۱-۶) از گزینش‌پذیری بالایی برخوردار است. میزان حد تشخیص برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر، ۰/۷ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.

نتایج و محاسبات نشان می‌دهد که ستون حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم پلیمر عامل‌دار شده قادر به بازداری ۳۱/۰ میکروگرم کادمیوم بوده، بنابراین ظرفیت بازداری ستون ۳۱۰ میکروگرم کادمیوم به ازای هر گرم پلیمر به دست می‌آید. از طرف دیگر از ستون مورد نظر می‌توان بیش از ۱۰۰۰ بار برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری کادمیوم استفاده کرد.

فاکتور پیش‌تغلیظ و درصد بازیابی روش تحت شرایط بهینه به ترتیب ۵۲ و ۹۵٪ به دست آمد. فرکانس نمونه برداری برای حجم پیش‌تغلیظ ۱۰/۰ میلی‌لیتر (با زمان پیش‌تغلیظ ۱۵۰ ثانیه، زمان شستشو با آب دو بار تقطیر ۱ دقیقه، زمان شویش ۱ دقیقه و زمان خنثی کردن بستر ۲ دقیقه) ۹ نمونه در ساعت به دست آمده است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های حقیقی آب و

خاک کشاورزی در جدول‌های (۱۸-۳) و (۱۹-۳) آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که روش پیشنهادی دقت و صحت خوبی در اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های حقیقی دارد.

۲-۴ - مقایسه روش با سایر روش‌های انجام شده

این روش کارایی سیستم پیش‌تغلیظ بر- خط کوپل شده با اسپکترومتری جذب اتمی شعله با استفاده از یک ستون پر شده با پلی‌وینیل کلرید اصلاح شده با لیگاند ۳- (۲- تiazolil آزو) - ۲،۶- دی آمینو پیریدین که از طریق پیوند های شیمیایی بر روی پلی وینیل کلرید تثبیت شده است را برای اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های مختلف آبی نشان می‌دهد. رزین سنتز شده جدید در تمامی بررسی‌های انجام شده پایداری شیمیایی خوبی نشان می‌دهد و مشکلاتی نظیر متورم شدن جاذب و افزایش حجم آن که باعث ایجاد فشار زیادی در ستون می‌شود را ندارد، به طوری که می‌توان بدون تعویض ستون یا استفاده از جاذب جدید، آزمایشات زیادی را انجام داد. کار انجام شده، یک روش موثر برای بهبود حساسیت جذب اتمی برای اندازه‌گیری کادمیوم است. سیستم به کار گرفته شده بسیار ساده، سریع، دارای شرایط استفاده آسان، کاملاً خودکار و دارای حساسیت و گزینش‌پذیری خوبی برای اندازه‌گیری کادمیوم است. در جدول (۱-۴) مقایسه بین روش پیشنهادی با تعدادی دیگر از روش‌های موجود، که در آنها لیگاندهای مختلفی که بر روی جاذب اصلاح شده تثبیت شده‌اند، نشان داده شده است. ویژگی‌های تجزیه‌ای مختلف نظیر فاکتور پیش‌تغلیظ، حد تشخیص، نوع شوینده و حجم محلول نمونه برای مقایسه این روش‌ها به کار گرفته شده است.

جدول (۴-۱) - روش‌های پیش‌تغلیظ بر- خط کادمیوم با استفاده از جاذب‌های اصلاح شده

جاذب	لیگاند	Eluent	Sample volume (mL)	PF	$h^{-1} (min^{-1})$	CE	LDR ($\mu g L^{-1}$)	DL ($\mu g L^{-1}$)	Ref
RP-C ₁₈	1,10-Phenanthroline	Ethanol	۱/۶	۳۲	۹۰ (۱/۵)	۴۸	۰-۵۰	۰/۵	۱۷
C ₁₈	diethyldithiocarbamate	Methanol	۴	۱۹	۴۰ (۰/۶۷)	۱۲/۷۳	۵-۷۵	۰/۷	۱۸
Polyurethane foam	2-(2-benzothiazolylazo)-2- <i>p</i> -cresol	HCl	۷	۴۱	-	-	۰/۹۱-۳۰/۰	۰/۲۷	۱۹
Amberlit 2-XAD	2-(2-Thiazolylazo)-5- dimethylaminephenol	HCl	۵/۲	۱۰۸	۴۰ (۰/۶۷)	۷۲/۳۶	۰-۲۰۰	۱/۲	۲۰
Poly (octadecyl ditaconate)	Amoniumpyrrolidine dithiocarbamate	MIBK	۴	۱۱۰	-	-	۰/۵-۵/۰	۰/۰۸	۲۱
Amberlite XAD-4	1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	Ethanol/HNO ₃	۹۰	۱۰۵۹	۰/۷ (۰/۰۱۲)	۱۲/۷۱	۰-۱/۵	۰/۰۰۳۸	۲۲
chitosan	5-sulphonic acid 8-hydroxyquinoline	HNO ₃	۱۰/۸	۱۳/۹	۲۶ (۰/۴۴)	۶/۱۲	۵-۲۵	۰/۲	۲۵
Rice husks	-	HNO ₃	۲۴	۷۲/۴	۱۴ (۰/۲۴)	۱۷/۳۸	۰-۲۰۰	۱/۱۴	۲۶
Naphthalene-methyltriocetyl ammonium chloride	-	HNO ₃	۱۰۰	۴۰	-	-	۱-۱۰۰	۰/۶	۲۷
chitosan	8-hydroxyquinoline	HNO ₃	۱۰/۸	۲۴/۲	۲۶ (۰/۴۴)	۱۰/۶۵	۱۰-۴۰	۰/۱	۲۸
silica gel	Niobium oxide (Nb ₂ O ₅)	HNO ₃	۱۰	۳۳	۲۰ (۰/۳۴)	۱۱/۲۲	۲۵-۱۰۰	۰/۱	۲۹
Chelex-100	-	HNO ₃	۱۰	۵۰	-	-	۰-۱۰۰۰	۰/۰۱۷	۳۰
Amberlite XAD-4	O,O-Diethyldithiophosphate	HCl	۱۸	۲۰	-	-	-	۱/۰	۳۲
Dowex 1-X10	Dithizone	HCl	۱/۶	۶/۵	۱۱/۴ (۰/۱۹)	۱/۲۴	۶-۳۰۰	۵/۴	۳۳
Amberlite XAD-2	2-aminothiophenol	HCl	۱۵	۷۴	۱۸ (۰/۳)	۲۲/۲	-	۰/۱۴	۳۴
polyurethane foam	4-(2-pyridylazo)-resorcinol	HCl	۲۰	۱۵۸	۲۴ (۰/۴)	۶۳/۲	۰/۰۶۴-۱۰	۰/۵۹	۳۶
activated carbon	methyl thymol blue	HNO ₃	۱۰۰	۱۰۰۰	-	-	۱-۲۰۰۰	۱	۳۸
Amberlite XAD-4	2-aminothiophenol	HCl	۲۱	۹۹	۱۸ (۰/۳)	۲۹/۷	۱۰-۱۰۰۰	۰/۳	۳۹
Aluminu	-	HNO ₃	۱۵	۲۱/۹	-	-	۱-۱۰۰	۰/۰۸	۴۰
poly-chloro trifluoroethylene	diethyl-dithiophosphate	IBMK	۲/۴	۳۹	۵۰ (۰/۸۴)	۳۲/۷۶	۰/۸-۴۰	۰/۳	۴۲
alumina	sodium dodecyl sulfate and 1,10-phenanthroline	Ethanol	۲۰	۱۱۶	۱۴ (۰/۲۴)	۲۷/۸۴	۰/۵-۶۰	۰/۱۴	۴۴
Duolite XAD-761	4-(2-pyridylazo) resorcinol	Ethanol/HNO ₃	۸۰۰	۱۶۰	-	-	۱/۲۶-۲۲	۰/۳۸	۴۵
alumina	sodium dodecyl sulfate-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	HNO ₃	۵۰۰	۲۵۰	-	-	>۲۰۰	۰/۱۵	۴۶
Chloromethylated polystyrene	N,N-bis(naphthylideneimino) diethylenetriamine	HNO ₃	۱۰	۵۰	۲۰ (۰/۳۴)	۱۷	۱-۳۰	۰/۲۵	۴۷

nano hybrid material (ZrO ₂ /B ₂ O ₃)	-	HNO ₃	۱۵۰	۱۵	-	-	۱۰/۳-۳۰۰۰	۳/۱	۴۸
Manganese oxide- silica	-	HNO ₃	۲۰	۳۹/۴	۲۰ (۰/۳۴)	۱۳/۴	۱-۵۰	۰/۲	۵۰
Diaion SP-207	1-phenyl-1H-tetrazole-5-thiol	HOAC	۷۵	۳۷/۵	-	-	۲۰-۱۵۰۰	۱/۱	۵۱
PVC	3-(2'-thiazolylazo) - 2,6-diamino pyridine	HCl	۱۰	۵۰	۹ (۰/۱۵)	۷/۵	۲-۴۰	۰/۷	کار ارائه شده

حد تشخیص روش پیشنهادی در حجم پیش تغلیظ ۱۰ میلی لیتر قابل مقایسه یا بهتر از روش های گزارش شده در مراجع [۱۸، ۲۰، ۲۶، ۲۷، ۳۲، ۳۳، ۳۶، ۳۸، ۳۹، ۴۵، ۴۸، ۵۱] می باشد. همچنین دامنه ی خطی روش پیشنهادی قابل مقایسه یا بهتر از روش های گزارش شده در مراجع [۱۸، ۲۱، ۲۲، ۲۵، ۲۸، ۲۹، ۴۵، ۴۷] می باشد. همچنین کارایی غلظت روش پیشنهادی قابل مقایسه یا بهتر از روش های گزارش شده در مراجع [۲۵ و ۳۳] می باشد.

۴-۳- آینده نگری

با توجه به اینکه در برخی مواقع امکان دسترسی سریع به دستگاه جذب اتمی شعله و اندازه گیری جذب وجود ندارد، همچنین به دلیل جذب سطحی شدید نمونه با مقادیر کم بر دیواره ظرف انتقال نمونه، در چنین مواردی می توان پمپ و ستون را به محل نمونه برداری انتقال و عمل پیش تغلیظ تحت شرایط بهینه را انجام داد. بررسی امکان انجام فرآیند پیش تغلیظ میدانی با به کارگیری روش ارائه شده پیشنهاد می شود. با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی قابل قبول برای پلی وینیل کلرید به عنوان فاز جامد می توان با تثبیت عوامل کمپلکس دهنده ی دیگری بر روی آن، کارایی این پلیمر را در سیستم به کار گرفته شده برای اندازه گیری مقادیر کم کادمیوم و تعدادی دیگر از یون های فلزی بررسی کرد.

منابع و مراجع

- [1] World Health Organization (2010), "Exposure to cadmium: A major public health concern", *Public Health and Environment World Health Organization*, Geneva, Switzerland.
- [2] WWW.Wikipedia.org
- [3] World Health Organization (2012), "Cadmium and cadmium compounds", *International Agency for Research Cancer Monographs*, 100C, pp 121-145.
- [4] W. Abouchami, S.J.G. Galer, T.J. Horner, M. Rehkämper, F. Wombacher, Z. Xue, M. Lambelet, M. Gault-Ringold, C.H. Stirling, M. Schonbachler, A.E. Shiel, D. Weis, P.F. Holdship (2012), "A Common reference material for cadmium isotope studies- NIST SRM 3108", *Geostandards and Geoanalytical Research, International Association of Geoanalysts*, pp 1-13.
- [5] www.chemicool.com
- [۶] طالب‌زاده فاروجی (۱۳۹۰)، پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری پیوسته مقادیر کم کادمیوم (II) به روش اسپکترومتری جذب اتمی، دانشگاه شاهرود.
- [7] Occupational Safety and Health Administration 3136-06R (2004), "Cadmium", *U.S. Department of Labor*, pp 1-27.
- [8] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (1999), "Toxicological Profile for Cadmium", *Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, public health service*.
- [9] J.I.A. Bargum (2001), "The environmental fate of cadmium in the soils of the waste water irrigation area of braunschweig - measurement, modelling and assessment –", *Carolo-Wilhelmina technical university*.
- [10] Report by the Academy of Medical Sciences to the Chief Scientific Adviser, "zinc cadmium sulphide dispersion trials", *undertaken in the United Kingdom between 1953 and 1964*.
- [11] A. Sarkar, G. Ravindran, V. Krishnamurthy (2013), "A brief review on the effect of cadmium toxicity: from cellular to organ level", *International Journal of Biotechnology Research*, 3, pp 17-35.
- [12] J. Malm, J. Pasanen, V. Virtanen, K. Louekari, R. Makela-Kurto, J. Sippola, E. Nikunen (2000), "Cadmium in fertilizers risks to human health and the environment", *study report for the Finnish Ministry of Agriculture and Forestry*.
- [13] T.A. Tran, L. P. Popova (2012), "Functions and toxicity of cadmium in plants: recent advances and future prospects", *Turkish Journal of Botany*, 37, pp 1-13.
- [14] X. Chen, J. Wang, Y. Shi, M.Q. Zhao, G.Y. Chi (2011), "Effects of cadmium on growth and photosynthetic activities in pakchoi and mustard", *Botanical Studies*, 52, pp 41-46.

- [15] S.L.C. Ferreira, J.B. de Andrade, M.D. G.A. Korn, M.D.G. Pereira, V.A. Lemos, W.N.L. dos Santos, F.D.M. Rodrigues, A.S. Souza, H.S. Ferreira, E.G.P. da Silva (2007), "Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques", *Journal of Hazardous Materials*, 145, pp 358–367.
- [16] Z. Fang, T. Guo, B. Welz (1991), "Determination of cadmium, lead and copper in water sample by flame atomic absorption spectrometry with preconcentration by flow-injection on-line sorbent extraction", *Talanta*, 38, pp 613-619.
- [17] A. Ali, X. Yin, H. Shen, Y. Ye, X. Gu (1999), "1,10-Phenanthroline as a complexing agent for on-line sorbent extraction/preconcentration for flow injection-flame atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 392, pp 283-289.
- [18] C.G. Bruhn, C. Vilches, H.J. CID (1999) "Optimization of flame atomic absorption spectrometry with preconcentration by flow-injection on-line sorption extraction of cadmium and lead in biological material" *Boletín de La Sociedad Chilena de Química*, 44, pp 321-335.
- [19] V.A. Lemos, R.E. Santelli, M.S. de Carvalho, S. L.C. Ferreira (2000), "Application of polyurethane foam loaded with BTAC in an on-line preconcentration system: cadmium determination by FAAS", *Spectrochimica Acta Part B*, 55, pp 1497-1502.
- [20] M.H.A. Melo, S.L.C. Ferreira, R.E. Santelli (2000), "Determination of cadmium by FAAS after on-line enrichment using a mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM", *Microchemical Journal*, 65, pp 59-65.
- [21] Y. P. De Pena, W. Lopez, M. Burguera, J.L. Burguera, L. Carrasquero, M. Carrillo (2001), "Flow injection system for cadmium preconcentration on poly(octadecyl diitaconate) (PDI-18) and atomic absorption spectrometry detection", *Analytica Chimica Acta*, 438, pp 259–266.
- [22] M.C. Yebra, A. Garcia, N. Carro, A. Moreno-Cid, L. Puig (2002), "Design of a field flow preconcentration system for cadmium determination in seawater by flow-injection-atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 56, pp 777–785.
- [23] M.D.G. Pereira, M.A.Z. Arruda (2003), "Preconcentration of Cd(II) and Pb(II) using humic substances and flow systems coupled to flame atomic absorption spectrometry", *Microchimica Acta*, 146, pp 215–222.
- [24] I. Narin, M. Soylook, K. Kayakirilmaz, L. Elci, M. Dogan (2003), "Preparation of a chelating resin by immobilizing 1-(2-Pyridylazo) 2-naphthol on amberlite XAD-16 and its application of solid phase extraction of Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Cr(III) in natural water samples" *Analytical letters*, 36, pp 641-658.
- [25] A.O. Martins, E.L. da Silva, E. Carasek, M.C.M. Laranjeira, V.T. de Favere (2004), "Sulphoxine immobilized onto chitosan microspheres by spray drying: application for metal ions preconcentration by flow injection analysis", *Talanta*, 63, pp 397–403.

- [26] C.R.T. Tarley, S.L.C. Ferreira, M.A.Z. Arruda (2004), "Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS", *Microchemical Journal*, 77, pp 163–175.
- [27] N. Pourreza, H. Zavvar Mousavi (2004), "Determination of cadmium by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on naphthalene–methyltriocetylammmonium chloride adsorbent as tetraiodocadmiate (II) ions", *Analytica Chimica Acta*, 503, pp 279–282.
- [28] A.O. Martins, E.L. da Silva, E. Carasek, N.S. Gonçalves, M.C. M. Laranjeira, V.T. de Favere (2004), "Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ions on line preconcentration system", *Analytica Chimica Acta*, 521, pp 157–162.
- [29] E.L. da Silva, E.M. Ganzarolli, E. Carasek (2004), "Use of Nb₂O₅–SiO₂ in an automated on-line preconcentration system for determination of copper and cadmium by FAAS", *Talanta*, 62, pp 727–733.
- [30] M. Soylak, I. Narin (2005), "On-Line preconcentration system for cadmium determination in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry", *Chemia Analityczna*, 50, pp 705–715.
- [31] M. Tuzen, M. Soylak, L. Elci (2005), "Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108", *Analytica Chimica Acta*, 548, pp 101–108.
- [32] E.J. dos Santos, A.B. Herrmann, A.S. Ribeiro, A.J. Curtius (2005), "Determination of Cd in biological samples by flame AAS following on-line preconcentration by complexation with O,O-diethyldithiophosphate and solid phase extraction with Amberlite XAD-4", *Talanta*, 65, pp 593–597.
- [33] M.S. Di Nezio, M.E. Palomeque, B.S.F. Band (2005), "Automated flow-injection method for cadmium determination with preconcentration and reagent preparation on-line", *Quimica Nova*, 28, pp 145–148.
- [34] V.A. Lemos, P.X. Baliza (2005), "Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper", *Talanta*, 67, pp 564–570.
- [35] M. Tuzen, K. Parlar, M. Soylak (2005), "Enrichment/separation of cadmium(II) and lead(II) in environmental samples by solid phase extraction", *Journal of Hazardous Materials*, 121, pp 79–87.
- [36] W.N.L. dos Santos, J.L.O. Costa, R.G.O. Araujo, D.S. de Jesus, A.C.S. Costa (2006), "An on-line preconcentration system for determination of cadmium in drinking water using FAAS", *Journal of Hazardous Materials*, 137, pp 1357–1361.

- [37] K. Prasad, P. Gopikrishna, R. Kala, T. Prasada Rao, G.R.K. Naidu (2006), "Solid phase extraction vis-a-vis coprecipitation preconcentration of cadmium and lead from soils onto 5,7-dibromoquinoline-8-ol embedded benzophenone and determination by FAAS", *Talanta*, 69, pp 938–945.
- [38] A.A. Ensafi, A.R. Ghaderi (2007), "On-line solid phase selective separation and preconcentration of Cd(II) by solid-phase extraction using carbon active modified with methyl thymol blue", *Journal of Hazardous Materials*, 148, pp 319–325.
- [39] V.A. Lemos, C.G. Novaes, A.d. Lima, D.R. Vieira (2008), "Flow injection preconcentration system using a new functionalized resin for determination of cadmium and nickel in tobacco samples", *Journal of Hazardous Materials*, 155, pp 128–134.
- [40] E.S. Souza, A.O. Martins, H.V. Fajardo, L.F.D. Probst, E. Carasek (2008), "Use of Al₂O₃ in an automated on-line pre-concentration system for determination of cadmium(II) by FAAS", *Journal of Hazardous Materials*, 150, pp 328–334.
- [41] T. Madrakian, M.A. Zolfigol, M. Solgi (2008), "Solid-phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in environmental samples using silica gel modified by 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin", *Journal of Hazardous Materials*, 160, pp 468–472.
- [42] A.N. Anthemidis, C.P.P. Karapatouchas (2008), "Flow injection on-line hydrophobic sorbent extraction for flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium in water samples", *Microchimica Acta*, 160, pp 455–460.
- [43] S.Tokalioglu, V. Yilmaz , S. Kartal (2009), "Solid phase extraction of Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) and Mn(II) ions with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol loaded Amberlite XAD-1180", *Environmental Monitoring and Assessment*, 152, pp 369–377.
- [44] A.M.H. Shabani, S. Dadfarnia, Z. Dehghani (2009), "On-line solid phase extraction system using 1,10-phenanthroline immobilized on surfactant coated alumina for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper and cadmium", *Talanta*, 79, pp 1066–1070.
- [45] H. Ciftci (2010), "Separation and solid phase extraction method for the determination of cadmium in environmental samples", *Desalination*, 263, pp 18–22.
- [46] M. Ezoddin, F. Shemirani, K. Abdi, M. Khosravi Saghezchi, M.R. Jamali (2010), "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", *Journal of Hazardous Materials*, 178, pp 900–905.
- [47] M. A. Chamjangali, S. T. Farooji, B. Bahramian (2010), "Application of chloro methylated polystyrene functionalized with N,N-bis(naphthylideneimino) diethylene triamine in an on-line preconcentration system for the determination of cadmium by FAAS", *Journal of Hazardous Materials*, 174, pp 843–850.

[48] O.Yalcinkaya, O.M. Kalfa, A.R. Turker (2011), "Chelating agent free-solid phase extraction (CAF-SPE) of Co(II), Cu(II) and Cd(II) by new nano hybrid material (ZrO_2/B_2O_3)", *Journal of Hazardous Materials*, 195, pp 332– 339.

[49] D. Manivannan, V.M. Biju (2011), "Determination of toxic heavy metals in sea water by FAAS after preconcentration with a novel chelating resin", *Water Science Technology*, 64, pp 803-808.

[50] G.D.F. Lima, V.S. Ferreira, N.V. Godoy, R.F. Medeiros, F.M.D. Garrido, E.S. Ribeiro, S. Nakagaki, M.G. Segatelli, M.A. Bezerra, C.R.T. Tarley (2012), "Study of silica-manganese oxide hybrid material as a new solid phase for on-line continuous flow enrichment of Cd(II) ions coupled to flame atomic absorption spectrometry", *Microchemical Journal*, 109, pp 98–105.

[51] M. Soylak, Z. Topalak (2012), "Enrichment-separation and determinations of cadmium(II) and lead(II)-1 phenyl-1H-tetrazole-5-thiol chelates on diaion SP-207 by solid phase extraction-flame atomic absorption spectrometry", *Arabian Journal of Chemistry*, xxx, pp xxx–xxx.

[52] J.D. Winefordner (2003), "Sample preparation techniques in analytical chemistry", *A Joun Wiley & Sons, INC.*, publication.

[53] N.J.K. Simpson (2000), "Solid-phase extraction principles, techniques and applications", *Marcel Dekker*, New York.

[۵۴] ب. اکبری، س.م. قریشی، م.و. دستجردی (۱۳۸۱)، "استخراج فاز جامد تجزیه‌ای"، جهاد دانشگاهی، واحد صنعتی اصفهان.

[۵۵] نیکوکار (۱۳۹۰)، "تعیین مقدار مس (Cu^{2+}) به روش اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای پس از پیش‌تغلیظ آن بر روی پلی وینیل کلراید اصلاح شده با ۳-(۲-تيازولیل آزو)۶-دی آمینو پیریدین"، دانشگاه شاهرود.

[56] Nabil Ramadan Bader (2008), "Schiff's bases complexation and solid phase extraction for improved trace element analysis", University of Duisburg-Essen.

[57] M.P. Juhascik, A.J. Jenkins (2009), "Comparison of liquid/liquid and solid-phase extraction for alkaline drugs", *Journal of Chromatographic Science*, 47, pp 553-557.

[58] A.Z. Ferenc, M. Biziuk (2006), "Solid phase extraction technique – trends, opportunities and applications", *Polish Journal of Environmental Studies*, 15, pp 677-690.

[59] WWW.mn-net.com

[60] V. Camel (2003), "Solid phase extraction of trace elements", *Spectrochimica Acta Part B*, 58, pp 1177-1233.

- [61] E. Castillo, J.L. Beltran, M.D. Part, M. Granados **(2001)**, "Simultaneous determination of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) in surface water by solid phase extraction and flow injection analysis with spectrophotometric detection", *Analyst*, 126, pp 1149-1153.
- [62] M. Shamsipur, A.R. Ghiasvand, H. Naeimi **(2000)**, "Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base", *Analytica Chimica Acta*, 408, pp 271-277.
- [63] M.E. Mahmoud, E.M. Soliman **(1997)**, "Silica-immobilized formylsalicylic acid as a selective phase for the extraction of Iron(III)", *Talanta*, 44, pp 15-22.
- [64] D.T. Rossi, N. Zhang **(2000)**, "Automating solid-phase extraction: current aspects and future Prospects", *Journal of Chromatography A*, 885, pp 97-113.
- [65] M. Bittner, J.A.C. Broekaert **(1998)**, "Speciation of chromium by solid-phase extraction coupled to reversed-phase liquid chromatography with UV detection", *Analytica Chimica Acta*, 364, pp 31-40.
- [66] Y.Cai, M. Cabanas, J.L. Fenandez- Turiel, M. Abalos, J.M. Bayona **(1995)**, "On-line preconcentration of selenium (IV) and selenium(VI) in aqueous matrices followed by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry determination", *Analytica Chimica Acta*, 314, pp 183-192.
- [67] S. Olsen, L.C.R. Pessenda, J. Ruzicka, E.H. Hansen **(1983)**, "Combination of flow injection analysis with flame atomic absorption spectrophotometry: determination of trace amounts of heavy metals in polluted seawater", *Analyst*, 108, pp 905-917.
- [68] Z. Fang, M. Sperling, B. Welz **(1995)**, "Flow injection on-line sorbent extraction preconcentration for graphite furnace atomic absorption spectrometry", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 5, pp 639-646.
- [69] S.D. Hartenstein, J. Ruzicka, G.D. Christian **(1985)**, "Sensitivity enhancements for flow injection analysis-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using an on-line preconcentrating ion-exchange column", *Analytical Chemistry*, 57, pp 21-25.
- [70] E.M. Thurman, M.S. Mills **(1998)**, "Solid-phase extraction: principles and practice", *Wiley-Interscience*, New York.
- [71] M. Kumar, D.P.S. Rathore, A.K. Singh **(2001)**, "Quinalizarin anchored on amberlite XAD-2. A new matrix for solid-phase extraction of metal ions for flame atomic absorption spectrometric determination", *Fresenius Journal of analytical Chemistry*, 370, pp 377-382.
- [72] G. Carrera, P. Fernandez, R. Vilanova, J.O. Grimalt **(1998)**, "Analysis of trace polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds in atmospheric residues by solid-phase disk extraction", *Journal of Chromatography A*, 823, pp 189-196.

- [73] O. Evans, B.J. Jacobs, A.L. Cohen **(1991)**, "liquid-solid extraction of tributyltin from marine samples", *Analyst*, 116, pp 15-19.
- [74] D.F. Hagen, C.G. Markell, G.A. Schmitt, D.D. Blevins **(1990)**, "Membrane approach to solid-phase extractions", *Analytica Chimica Acta*, 236, pp 157-164.
- [75] C. Markell, D.F. Hagen, V.A. Bunnelle **(1991)**, "New technologies in solid-phase extraction", *LC-GC*, 9, pp 332-338.
- [76] K. Ravindra, R. Sokhi, R. Van Grieken **(2008)**, "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation", *Atmosphere Environmental*, 42, pp 2895-2921.
- [77] I.D. Wilson, R.E. Adlard, M. Cooke, C.F. Poole **(2000)**, "*Encyclopedia of separation Science*", 9, Elsevier Science & Technology Books.
- [78] G.A. Junk, J.J. Richard, M.D. Grieser, D. Witink, J.S. Fritz **(1974)**, "Use of macroreticular resins in the analysis of water for trace organic contaminants" *Journal of Chromatography A*, 99, pp 745-762.
- [79] P.M. Panagiotopoulou, M. Tsimidou **(2002)**, "Solid phase extraction: applications to the chromatographic analysis of vegetable oils and fats", *Grasas y Aceites*, 53, pp 84-95.
- [80] S.J. Jiang, M.D. Palmieri, J.S. Fritz **(1987)**, "Chromatographic retention of molybdenum, titanium and uranium complexes for removal of some interference in inductively-coupled plasma mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 200, pp 559-571.
- [81] D.S. Bollinger, A.J. Schleisman **(1999)**, "Analysis of high purity acids using a dynamic reaction cell ICP-MS", *Atomic Spectroscopy*, 20, pp 60-63.
- [82] M. Shamsipur, F. Raoufi, H. Sharghi **(2000)**, "Solid phase extraction and determination of lead in soil and water samples using octadecyl silica membrane disks modified by bis[1-hydroxy-9,10-anthraquinone-2-methyl]sulfide and flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 52, pp 637-643.
- [83] Y. Yamini, A. Tamadon **(1999)**, "Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of trace amounts of copper in water samples", *Talanta*, 49, pp 119-124.
- [84] M. Shamsipur, A.R. Ghiasvand **(2000)**, "Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative schiff's base", *Analytica Chimica Acta*, 408, pp 271-277.
- [85] G. Philippeit, J. Angerer **(2001)**, "Determination of palladium in human urine by high-performance liquid chromatography and ultraviolet detection after ultraviolet photolysis and selective solid-phase extraction", *Journal of Chromatography B*, 760, pp 237-245.

- [86] A.G. Cox, I.G. Cook **(1985)**, "Rapid sequential determination of chromium(III), chromium(VI) by flow injection analysis-inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry", *Analyst*, 110, pp 331-333.
- [87] M. Sperling, S. Xu **(1992)**, "Determination of chromium(III) and chromium(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection", *Analytical Chemistry*, 64, pp 3101-3108.
- [88] N. Masque, R.M. Marce **(1998)**, "New polymeric and other types of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water", *Analytical Chemistry*, 17, pp 384-394.
- [89] C. Kanthpuly, S. Katragadda **(1990)**, "Chelating polymers and related support for separation and preconcentration of trace metals", *Talanta*, 37, pp 491-517.
- [90] L. Elci, L.M. Soylak **(2000)**, "Determination of trace impurities in some nickel compounds by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction using Amberlite XAD-16 resin", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 368, pp 358-361.
- [91] O. Allbolino, M. Aceto **(1998)**, "Determination of metals in highly saline matrices by solid-phase extraction and slurry-sampling inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 375, pp 293-298.
- [92] B.C. Mondal, D. Das **(2002)**, "Synthesis and characterization of a new resin functionalized with 2-naphthol-3,6-disulfonic acid and its application for the speciation of chromium in natural water", *Talanta*, 56, pp 145-152.
- [93] E. Gozalet-Toledo, M. Benzi **(2001)**, "Speciation of organotin compounds in shellfish by liquid chromatography-fluorimetric detection", *Analytica Chimica Acta*, 443, pp 183-190.
- [94] V. Porta, E. Mentasti, C. Sarzanini **(1988)**, "Ion-pair liquid-solid extraction for the preconcentration of trace metal ion optimization of experimental conditions", *Talanta*, 35, pp 167-171.
- [95] D.E. Lee, M. Hamann **(1976)**, "Selective separation of nickel(II) by dimethylglyoxime-treated polyurethane foam", *Analytical Chemistry*, 48, pp 2214-2217.
- [96] V. Alexandrova, S. Arpadjan **(1993)**, "Determination of trace elements in analytical-reagent grade sodium salts by atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration by column solid phase extraction", *Analyst*, 118, pp 1309-1312.
- [97] S. Tian, G. Schwedt **(1996)**, "Solid-phase extraction of the chromium(III)-diphenylcarbazone complex prior to ion-pair chromatography and application to geological samples", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354, pp 447-450.

- [98] M.R. Buchmeiser, R. Tessadri, G. Seeber **(1998)**, "Selective extraction of rare-earth elements from rocks using a high-capacity cis-1,4-butanedioic acid-functionalized resin", *Analytical Chemistry*, 70, pp 2130-2136.
- [99] B. Wen, X.Q. Shuan, S.G. Xu **(1999)**, "Preconcentration of ultratrace rare earth elements in seawater with 8-hydroxyquinoline immobilized polyacrylonitrile hollow fiber membrane for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry", *Analyst*, 124, pp 621-626.
- [100] H. Kumagai, Y. Inoue **(1998)**, "Chromatographic selectivity of rare earth elements on iminodiacetate-type chelating resins having spacer arms of different lengths: importance of steric flexibility of functional group in a polymer chelating resin", *Analytical Chemistry*, 70, pp 4070-4073.
- [101] R. Comopano, M. Granados, C. Leal **(1993)**, "Solid phase extraction and spectrofluorimetric determination of triphenyltin in environmental samples", *Analytica Chimica Acta*, 283, pp 272-279.
- [102] E. Piperaki, H. Berndt, E. Jackwerth **(1978)**, "Investigations on the sorption of metal chelates on activated carbon", *Analytica Chimica Acta*, 100, pp 589-596.
- [103] Y. Petit, M. Gallego **(1994)**, "Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium in biological samples using a preconcentration flow system with an activated carbon column and dithizone as a chelating agent", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9, pp691-696.
- [104] M. Yaman, S. Gucer **(1995)**, "Determination of cadmium and lead in vegetables after activated carbon enrichment by atomic absorption spectrometry", *Analyst*, 120, pp 101-105.
- [105] Y. Cai, G. Jiang, J. Liu **(2003)**, "Multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of bisphenol A, 4-n-nonylphenol, and 4-tert-octylphenol", *Analytical Chemistry*, 75, pp 2517-2521.
- [106] Ch. Pan, S. Xu, H. Zou **(2005)**, "Carbon nanotubes as adsorbent of solid-phase extraction and matrix for laser desorption/ionization mass spectrometry", *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, 16, pp 263-270.
- [107] M. Soylak, U. Devrikili, L. Elci **(2002)**, "Preconcentration of Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III) and Pb(II) as calmagite chelates on cellulose nitrate membrane filter prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations", *Talanta*, 56, pp 565-570.
- [108] M. Shemirani, M. Rajabi **(2001)**, "Preconcentration of chromium(III) and speciation of chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry using cellulose adsorbent", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 371, pp 1037-1040.

- [109] A. Bhalorta, B.K. Puri (2001), "Preconcentration of bismuth(III) and copper(II) by solid phase extraction and subsequent determination by differential pulse polarography", *Journal of AOAC International*, 84, pp 47-52.
- [110] B.K. Puri, M. Satake, G. Kano (1987), "Selective preconcentration of iron in beverages and water samples using 2,4,6-tri-2-pyridinyl-1,3,5-triazine-tetraphenylborate-naphthalene adsorbent", *Analytical Chemistry*, 59, pp 1850-1852.
- [111] B.K. Puri, S. Balani (1995), "Preconcentration of iron(III), cobalt(II) and copper(II) Nitroso-R complexes on tetradecyldimethylbenzyl ammoniumiodid-naphthalene adsorbition", *Talanta*, 42, pp 337-344.
- [112] J. Lurie. (1975), "Handbook of Analytical Chemistry", English translation. MIR Publishers. Moscow.
- [113] R. Chotima (2008), "Synthesis, characterization and application of complex between 3-(2'-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine and ruthenium(III)", *Kasetsart University*.
- [114] B.D. Mistry (2009), "A Handbook of Spectroscopic Data Chemistry (UV, IR, PMR, ¹³CNMR and mass spectroscopy)", *Oxford Book Company*, pp 241-245.
- [115] F. Garcl, A.M. Ongo, V.G. Diaz, C.R.T. Gonzalez (1982), "Analytical applications of 3-(2'-Thiazolylazo) -2,6- diaminopyridine: spectrophotometric determination of palladium". *Microchem Journal*, 27, pp 194-199.
- [116] R. Saavedra, C. Soto, J. Yanez, M.I. Toral (2009), "Determination of Pd(II) content in catalysts and tap water samples via photoacoustic spectroscopy analysis of pd(II)- 3-(2'-thiazolylazo)-2,6- diaminopyridine complex on solid phase", *Journal of Hazardous Material*, 167, pp 970-975.
- [117] S. Capone, A.D. Robertis, C.D. Stefano, S. Sammartano (1986), "Formation and stability of zinc(II) and cadmium(II) citrate complexes in aqueous solution at various temperatures", *Talanta*, 33, pp 763-767.
- [118] M.A. Harvey, S. Baggio, M.T. Garland, R.F. Baggio (2005), "X-ray study of two new cadmium acetato complexes", *Journal of Coordination Chemistry*, 58, pp 243-253.
- [۱۱۹] ج.د. رابینسون (۱۳۷۱)، "اسپکتروسکوپی جذب اتمی"، پوررضا، ن، چاپ اول، دانشگاه شهید چمران اهواز، ص ۹-۱۰.
- [120] C.G. Pinto, J.L.P. Pavon, B.M. Cardero, E.R. Beato, S.S. Sanches (1996), "Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometry: application to the determination of cadmium", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11, pp 37-41.

[121] K.Pyrzynska, K. Kilian **(2007)**, "On line sorption-based systems for derermination of cadmium with atomic spectrometry detectors", *Water Research*, 41, pp 2839-2851.

[122] B.J. Mason **(1992)**, "Preparation of soil sampling protocols: sampling techniques and strategies", *U.S. Environmental Protection Agency Las Vegas*, Nevada.

Abstract

A rapid, highly sensitive and accurate procedure is proposed for the on-line preconcentration and determination of trace amounts of cadmium by flame atomic absorption spectrometry. By the passage of aqueous samples through a PVC column modified by 3-(2-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine (TADAP), Cd(II) ions adsorb. The retained Cd(II) ions are then eluted from the sorbent by 1.0 mol L⁻¹ hydrochloric acid as eluent. Various influencing parameters such as pH, type and concentration of eluent for the stripping of Cd(II) ions from the sorbent, flow rate of sample and eluent were studied. The linear dynamic range of the method for 10 ml of sample was found in a concentration range of 2.0–40 µg L⁻¹. The detection limit (DL) and enrichment factor were 0.7 µg L⁻¹ and 52-fold, respectively. The relative standard deviations for 7 replicate determinations of cadmium(II) at the 5.00, 9.00 and 25.0 µg L⁻¹ levels were 4.08%, 3.26% and 0.8%, respectively. For 10.0 mL sample volume, sampling frequency of 9 h⁻¹ was obtained. The proposed method has been applied to the determination of Cd(II) at trace levels in water and soil samples with satisfactory results.

Keyword: cadmium(II)- Solid phase extraction- flame atomic absorption spectrometry- 3-(2-thiazolyl azo)-2,6-diamino pyridine (TADAP)



Shahrood University of Technology

Faculty of Analytical chemistry

Determination of Cd(II) by flame atomic absorption spectrometry after its preconcentration on modified poly vinyl chloride with 3-(2-thiazolyl azo)-2,6-diamino pyridine

Amin Pourbahramian

Supervisor:

Dr. Ghadamali Bagherian Dehaghi

Adviser:

Dr. Bahram Bahramian

July 2013