



۱۲۹۱۱۶

دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی تجزیه

گسترش روش‌های جدید جداسازی و پیش‌تغلیظ برای اندازه‌گیری

فلزات سنگین با اسپکتروسکوپی جذب اتمی

استاد راهنما: دکتر شایسته دادفرنیا

استاد مشاور: دکتر علی محمد حاجی شعبانی

انجمن هیات مدیران مرکز علمی یزد
تسبیح مدرک

۱۳۸۸ / ۷ / ۱

پژوهش و نگارش: الهه کامران‌زاده

اسفند ماه ۱۳۸۷

۱۲۶۸۱۴

تقدیم بہ:

پدر فداکارم: بہ استوارترین، صبورترین و بزرگواریترین راہنمای زندگی ام

بہ او کہ واژہ های تلاش، صبر و ایستادگی بہ نامش تجلی می یابد.

پر بہترین کنج عالم، مادر مہربانم کہ ہمہ وجودم از اوست. بہ پاس محبت و فداکاریهای بی دریغش،

مادری کہ سراسر زندگی، بچون شمع می سوزد تا بہ زندگی فرزندانش گرمی و نور بخشد، مادری کہ حتی

پیشکش، ہستی ام یارای قدر دانی از زحمات او را ندارد.

بہ تکیہ گاہ، چشمہ صداقت و یکرنگی و دریای بیکران محبت، ہمسر عزیزم.

خواہر و برادران مہربانم:

کہ جام جانم را از آقیانوس بیکران عاطفہ لبریز ساختند.

و با شکر از خانودہ محترم ہمسر م.

تقدیر و تشکر:

بر خود لازم می دانم که از زحمات و تلاش های بی دریغ بزرگوارانی که هر کدام به نحوی در به ثمر رسیدن این پژوهش سهم داشته اند تشکر و قدردانی نمایم:

صمیمانه ترین تقدیر و سپاس خود را به سرکار خانم دکتر شایسته داور فریبا تقدیم می کنم که در طول دوران تحصیل و مراحل پژوهش و تدوین این رساله مراراً به منی کرده و از هیچ کمک و مساعدتی دریغ نفرمودند.


از جناب آقای دکتر علی محمد حاجی شعبانی، که همواره با روی باز پذیرای من بودند و از مشاوره های ارزشمند ایشان استفاده برده ام، کمال تشکر را دارم.

از اساتید محترم داور، جناب آقای دکتر حمیدرضا زارع و جناب آقای دکتر علی بنویدی که قبول زحمت کرده اند و داورسی این پایان نامه را پذیرفته اند تشکر می کنم.

از همکاری صمیمانه آقای محمد سلمانزاده، کارشناس ارشد آزمایشگاه و خانم دهبان نسی داسکده قدردانی می نمایم.

از دوستان عزیزم، طاهره اسد الهی، زهرا ابراهیمی فرد و فاطمه قانع که به یادماندنی ترین خاطرات را همراه آن ها داشته ام از صمیم قلب سپاسگزارم.

در پایان از خانواده دلسوزم که همواره در سخت ترین لحظات، مرا مورد لطف خود قرار داده اند سپاسگزارم.

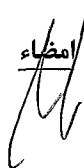
شناسه: ب/ک/۳	<p>صور تجلسه دفاعیه پایان نامه دانشجوی</p> <p>دوره کارشناسی ارشد</p>	 <p>مدیریت تحصیلات تکمیلی</p>
--------------	--	--

جلسه دفاعیه پایان نامه تحصیلی خانم الهه کامران زاده دانشجوی کارشناسی ارشد رشته /گرایش: شیمی / شیمی تجزیه

تحت عنوان: گسترش روش های جدید جداسازی و پیش تغلیظ برای اندازه گیری فلزات سنگین با اسپکتروسکوپی جذب اتمی

و تعداد واحد: ۸ در تاریخ ۱۳۸۷/۱۲/۱۳ با حضور اعضای هیأت داوران (به شرح ذیل) تشکیل گردید. پس از ارزیابی توسط هیأت داوران، پایان نامه با نمره: به عدد ۱۹/۵ به حروف نوزده و نیم و درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

امضاء



نام و نام خانوادگی

عنوان

دکتر شایسته دادفر نیا

استاد / استادان راهنما:

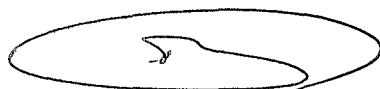
امضاء



دکتر علی محمد حاجی شعبانی

استاد / استادان مشاور:

امضاء



دکتر حمیدرضا زارع

متخصص و صاحب نظر داخلی:

امضاء



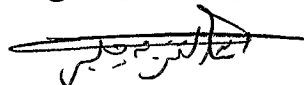
دکتر علی بنویدی

متخصص و صاحب نظر خارجی:

نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه (ناظر)

نام و نام خانوادگی: دکتر ابوالفضل میر جلیلی

امضاء



چکیده:

روش استخراج نقطه ابری (CPE) برای جداسازی و پیش‌تغلیظ مقادیر کم کادمیم قبل از اندازه‌گیری آن با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) توسعه داده شد. روش بر اساس تشکیل کمپلکس CdI_4^{2-} با متیل‌تری‌اکتیل‌آمونیم‌کلرید (MTOA) و استخراج آن در فاز غنی از سورفکتانت‌های تریتون X-۱۱۴ استوار است. متغیرهای موثر در تشکیل کمپلکس و استخراج نظیر pH غلظت نمک، سورفکتانت و متیل‌تری‌اکتیل‌آمونیم‌کلرید دما و زمان تعادل بهینه شدند. در شرایط بهینه با پیش‌تغلیظ ۳۵ ml از نمونه حد تشخیص $4 \mu g l^{-1}$ ، فاکتور پیش‌تغلیظ ۶۳ و انحراف استاندارد نسبی ۰٫۴٪ ($n=7$ و $100 \mu g l^{-1}$) به دست آمد. روش به‌طور موفقیت‌آمیز برای اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های آب و نمونه استاندارد کنسانتره فلوتاسیون مس به کار برده شد.

یک روش ساده و انتخابی برای جداسازی و تغلیظ کادمیم از آب، براساس جامدسازی قطره آبی شناور شده (SFODME) طراحی شده است. یون کادمیم در محیط آبی به CdI_4^{2-} تبدیل شده و سپس در $160 \mu l$ آن‌دکانول حاوی سورفکتانت-متیل‌تری‌اکتیل‌آمونیم‌کلرید (0.2 mol l^{-1}) استخراج گردید. بعد از کامل شدن استخراج، ظرف حاوی نمونه به مدت پنج دقیقه در حمام یخ نگهداری شد. سپس قطره جامد به یک ظرف مخروطی منتقل، ذوب و با اتانول تا 250 میکرولیتر رقیق شد و $100 \mu l$ آن با سیستم تزریق در جریان اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای (FI-FAAS) اندازه‌گیری شد.

فاکتورهای مؤثر بر استخراج و تشکیل زوج یون مانند pH، غلظت یدید و متیل‌تری‌اکتیل‌آمونیم‌کلرید، زمان استخراج، حجم نمونه و قدرت یونی محلول بهینه‌سازی شد. در شرایط بهینه به فاکتور پیش‌تغلیظ ۶۳۵ و انحراف استاندارد نسبی ۰٫۵/۴٪ حاصل شد. این روش به‌طور موفقیت‌آمیز برای اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های آب و نیز سنجش نمونه استاندارد کنسانتره فلوتاسیون مس به کار برده شد. همچنین صحت روش با انجام آزمایش بازیابی و سنجش مستقل با روش جذب اتمی کوره گرافیتی بررسی شد.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱- تاریخچه
۲	۱-۱-۲- خواص فیزیکی
۳	۱-۱-۳- مصارف صنعتی کادمیم
۳	۱-۱-۴- کادمیم و محیط زیست
۴	۱-۱-۵- کادمیم و انسان
۵	۲-۱- مروری بر مطالعات انجام شده در جداسازی، تغلیظ و اندازه‌گیری کادمیم
۵	۱-۲-۱- استخراج نقطه ابری
۹	۲-۲-۱- شناورسازی (Flotation)
۱۰	۳-۲-۱- هم‌رسوبی
۱۲	۴-۲-۱- استخراج مایع- مایع (LLE)
۱۳	۵-۲-۱- استخراج فاز جامد (SPE)
۱۸	۶-۲-۱- میکرواستخراج
۱۸	۱-۶-۲-۱- میکرو استخراج فاز جامد (SPME)
۱۹	۲-۶-۲-۱- میکرو استخراج فاز مایع (LPME)
۱۹	الف- میکرو استخراج تک قطره (SDME)
۲۰	ب- میکرو استخراج پخشی (DLPME)

فصل دوم: تغلیظ و اندازه‌گیری کادمیم با روش استخراج نقطه ابری-توزریق در جریان-

طیف‌سنجی جذب اتمی شعله

۲۲	۱-۱- استخراج نقطه ابری (CPE)
۲۴	۲-۲- عوامل موثر در استخراج و پیش‌تغلیظ به روش نقطه ابری
۲۴	۱-۲-۲- ماهیت سورفکتانت
۲۴	۲-۲-۲- افزودنی‌های آلی معدنی
۲۵	۳-۲-۲- اثر pH
۲۵	۴-۲-۲- دما و زمان
۲۵	۵-۲-۲- حلال‌های رقیق‌کننده فاز غنی شده سورفکتانت
۲۶	۳-۳- سورفکتانت‌ها یا ملکول‌های آمفی‌فیلیک
۲۷	۴-۲- هدف تحقیق

- ۲۷-۵-۲- بخش تجربی..... ۲۷
- ۲۷-۵-۲-۱- دستگاه های مورد استفاده..... ۲۷
- ۲۸-۵-۲-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده..... ۲۸
- ۲۸-۵-۲-۳- تهیه محلول های مورد استفاده..... ۲۸
- الف- محلول استاندارد کادمیم..... ۲۸
- ب- محلول (v/v) ۲٪ متیل تری اکتیل آمونیم کلرید..... ۲۹
- ج- محلول (v/v) ۲٪ تریتون..... ۲۹
- د- محلول پتاسیم یدید..... ۲۹
- ۲۹-۵-۲-۴- آماده سازی نمونه های حقیقی..... ۲۹
- الف- تهیه نمونه های آب..... ۲۹
- ب- آماده سازی نمونه استاندارد کنسانتره فلوتاسیون مس (CCU-1b)..... ۲۹
- ۳۰-۶-۲- روش کار..... ۳۰
- ۳۰-۷-۲- نتایج و بحث..... ۳۰
- ۳۰-۷-۲-۱- بهینه سازی عوامل مؤثر بر سیستم..... ۳۰
- الف- اثر pH محلول در استخراج کادمیم..... ۳۱
- ب- اثر غلظت نمک پتاسیم یدید..... ۳۱
- ج- اثر غلظت متیل تری اکتیل آمونیم کلرید..... ۳۲
- د- اثر غلظت تریتون X-114..... ۳۳
- ه- اثر دما در استخراج کادمیم..... ۳۳
- و- اثر زمان تعادل بر استخراج کادمیم..... ۳۹
- ز- اثر حجم بر بازده استخراج..... ۳۹
- ۳۹-۷-۲-۲- عملکرد تجزیه ای سیستم..... ۴۲
- ۴۶-۸-۲- کاربرد روش..... ۴۶
- ۴۷-۹-۲- نتیجه گیری..... ۴۷

فصل سوم: جداسازی، تغلیظ و اندازه گیری کادمیم با روش میکرو استخراج قطره آلی منجمد شناور (SFODME) روش تزریق در جریان - طیف سنجی اتمی شعله ای (FI-FAAS)

- ۵۳-۱-۳- میکرواستخراج..... ۵۳
- ۵۳-۱-۳-۱- میکرواستخراج با حلال (SME)..... ۵۳
- ۵۴-۱-۳-۱-۱- میکرواستخراج تک قطره (DDS)..... ۵۴
- ۵۷-۱-۳-۲- میکرو استخراج تک قطره ای با غوطه وری مستقیم SDME-DI..... ۵۷
- ۶۰-۱-۳-۳- میکرو استخراج فاز مایع ایستا و پویا..... ۶۰

- ۶۲-۳-۱-۱-۴- میکرواستخراج حلال با استخراج هم‌زمان برگشتی.....
- ۶۵-۳-۱-۱-۵- میکرواستخراج با جریان پیوسته (CFME).....
- ۶۶-۳-۱-۱-۶- میکرواستخراج تک قطره با غشاء فیبر توخالی (HFMSME).....
- ۶۸-۳-۱-۱-۷- میکرواستخراج تک قطره در فضای فوقانی (HS-SDME).....
- ۶۹-۳-۱-۱-۸- میکرواستخراج پخش (DLPME).....
- ۷۲-۳-۱-۱-۹- میکرواستخراج قطره آلی منجمد شناور (SFODME).....
- ۷۴-۳-۲- هدف تحقیق.....
- ۷۵-۳-۳- بخش تجربی.....
- ۷۵-۳-۳-۱- دستگاه‌های مورد استفاده.....
- ۷۵-۳-۳-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده.....
- ۷۶-۳-۳-۳- تهیه محلول‌های مورد استفاده.....
- ۷۶- الف- محلول استاندارد کادمیم.....
- ۷۶- ب- تهیه محلول متیل تری‌اکتیل آمونیم کلرید.....
- ۷۶- ج- تهیه محلول پتاسیم یدید.....
- ۷۶-۳-۳-۴- آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی.....
- ۷۶- الف- تهیه نمونه‌های آب.....
- ۷۷- ب- آماده‌سازی نمونه استاندارد.....
- ۷۷-۳-۳-۵- روش کار.....
- ۷۸-۳-۴- نتایج و بحث.....
- ۷۹-۳-۴-۱- بهینه‌سازی عوامل موثر بر میکرواستخراج قطره آلی منجمد شناور.....
- ۷۹- الف- انتخاب فاز آلی.....
- ۸۰- ب- اثر غلظت پتاسیم یدید.....
- ۸۲- ج- اثر pH محلول در استخراج گونه فلزی.....
- ۸۴- د- اثر غلظت متیل تری‌اکتیل آمونیم کلرید (MTOA).....
- ۸۴- و- اثر زمان استخراج.....
- ۸۷- ه- اثر حجم بر بازده استخراج.....
- ۸۷- ز- اثر حجم ۱- آن‌دکانول.....
- ۹۰-۳-۴-۲- عملکرد تجزیه‌ای سیستم.....
- ۹۳-۳-۵- کاربرد روش.....
- ۹۴-۳-۶- مقایسه روش پیشنهادی SFODME با دیگر روش‌ها.....
- ۹۶-۳-۷- نتیجه‌گیری.....
- ۹۹- منابع.....

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- خصوصیات و مشخصات فیزیکی کادمیم.....	۳
جدول ۱-۲- اثر pH در استخراج کادمیم.....	۳۴
جدول ۲-۲- اثر غلظت پتاسیم یدید بر استخراج کادمیم.....	۳۵
جدول ۳-۲- اثر غلظت (MTOA) بر بازده استخراج.....	۳۶
جدول ۴-۲- اثر غلظت X-114 بر بازده استخراج.....	۳۷
جدول ۵-۲- اثر دما بر استخراج کادمیم.....	۳۸
جدول ۶-۲- اثر زمان بر استخراج کادمیم.....	۴۰
جدول ۷-۲- اثر حجم فاز آبی در استخراج کادمیم.....	۴۱
جدول ۸-۲- داده‌های مربوط به نمودار معیارگیری محلول کادمیم با پیش تغلیظ.....	۴۳
جدول ۹-۲- داده‌های مربوط به نمودار معیارگیری محلول کادمیم بدون تغلیظ.....	۴۴
جدول ۱۰-۲- اثر برخی کاتیون‌ها و آنیون‌ها در بازیابی کادمیم.....	۴۵
جدول ۱۱-۲- تکرار پذیری روش.....	۴۸
جدول ۱۲-۲- نتایج حاصل از اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های آب.....	۴۹
جدول ۱۳-۲- مروری بر استخراج نقطه ابری کادمیم با روش اندازه‌گیری مختلف.....	۵۰
جدول ۱-۳- اثر حلال‌های مختلف بر بازده استخراج.....	۸۱
جدول ۲-۳- اثر غلظت پتاسیم یدید در استخراج کادمیم.....	۸۲
جدول ۳-۳- اثر PH بر بازده استخراج.....	۸۳
جدول ۴-۳- اثر غلظت MTOA بر بازده استخراج.....	۸۵
جدول ۵-۳- اثر زمان در استخراج کادمیم.....	۸۶
جدول ۶-۳- اثر حجم نمونه بر بازده استخراج کادمیم.....	۸۸
جدول ۷-۳- اثر حجم ۱- آن‌دکانول بر استخراج کادمیم.....	۸۹
جدول ۸-۳- داده‌های مربوط به نمودار معیارگیری محلول کادمیم با پیش تغلیظ.....	۹۱
جدول ۹-۳- اثر برخی کاتیون‌ها و آنیون‌ها در بازیابی کادمیم.....	۹۲
جدول ۱۰-۳- بررسی تکرار پذیری روش در شرایط بهینه.....	۹۵
جدول ۱۱-۳- بررسی صحت روش با آنالیز روی نمونه‌های حقیقی.....	۹۷
جدول ۱۲-۳- مقایسه روش پیشنهادی SFODME با دیگر روش‌ها.....	۹۸

فهرست شکل ها

صفحه

عنوان

شکل ۱-۲	مراحل جدایی فاز و استخراج نقطه ابری یک یون فلزی.....	۲۳
شکل ۲-۲	اثر PH در بازده استخراج کادمیم.....	۳۴
شکل ۳-۲	اثر غلظت پتاسیم یدید بر استخراج کادمیم.....	۳۵
شکل ۴-۲	اثر غلظت MTOA بازده استخراج.....	۳۶
شکل ۵-۲	اثر غلظت X-۱۱۴ بر بازده استخراج.....	۳۷
شکل ۶-۲	اثر دما بر استخراج کادمیم.....	۳۸
شکل ۷-۲	اثر زمان بر استخراج کادمیم.....	۴۰
شکل ۸-۲	اثر حجم فاز آبی در استخراج کادمیم.....	۴۱
شکل ۹-۲	داده‌های مربوط به نمودار معیارگیری محلول کادمیم با پیش تغلیظ.....	۴۳
شکل ۱۰-۲	داده‌های مربوط به نمودار معیارگیری محلول کادمیم بدون تغلیظ.....	۴۴
شکل ۱۱-۲	تکرار پذیری روش.....	۴۸
شکل ۱-۳	سیستم قطره در قطره.....	۵۴
شکل ۲-۳	شماتیک دستگاه قطره در قطره.....	۵۵
شکل ۳-۳	نمای جانبی از سیستم میکرواستخراج حلال به درون تک قطره.....	۵۶
شکل ۴-۳	نمای از جریان همرفت در فاز آبی.....	۵۷
شکل ۳-۵	میکرواستخراج تک قطره‌ای با غوطه‌وری مستقیم.....	۵۸
شکل ۳-۶	تصویری LPME دینامیک از داخل محلول.....	۶۲
شکل ۷-۳	نمایش BE/SMB.....	۶۳
شکل ۸-۳	نمایش سیستم BE/SMB برای پیش تغلیظ داخل یک میکرو قطره.....	۶۴
شکل ۹-۳	سیستم میکرواستخراج با جریان پیوسته.....	۶۶
شکل ۱۰-۳	طرحی از روش HFMSME.....	۶۷
شکل ۱۱-۳	میکرواستخراج تک قطره فضای فوقانی.....	۶۸
شکل ۱۲-۳	مراحل انجام شده در روش میکرواستخراج فاز مایع پخش شده.....	۷۱
شکل ۱۳-۳	میکرواستخراج قطره آلی منجمد شناور.....	۷۳
شکل ۱۴-۳	سیستم تزریق در جریان یک راهه.....	۷۷
شکل ۱۵-۳	اثر حلال‌های مختلف بر بازده استخراج.....	۸۱
شکل ۱۶-۳	اثر غلظت پتاسیم یدید در استخراج کادمیم.....	۸۲
شکل ۱۷-۳	اثر pH در استخراج کادمیم.....	۸۳

- شکل ۳-۱۸ اثر غلظت MTOA بر بازده استخراج کادمیم..... ۸۵
- شکل ۳-۱۹ اثر زمان در استخراج کادمیم..... ۸۶
- شکل ۳-۲۰ اثر حجم نمونه بر بازده استخراج کادمیم..... ۸۸
- شکل ۳-۲۱ اثر حجم ۱- آن دکانول بر استخراج کادمیم..... ۸۹
- شکل ۳-۲۲ نمودار معیارگیری محلول کادمیم با پیش تغلیظ..... ۹۱
- شکل ۳-۲۳ نمودار معیارگیری محلول کادمیم بدون پیش تغلیظ..... ۹۱
- شکل ۳-۲۴ بررسی تکرارپذیری روش در شرایط بهینه..... ۹۵
-

فصل اول :

مقدمه

۱-۱- تاریخچه

کادمیم^۱ (لاتین Cadmia، یونانی Kadmeia به معنی کالامین) در سال ۱۸۱۷ در آلمان توسط استرومیر^۲ کشف شد. او این عنصر را به عنوان یک ناخالصی در کربنات روی پیدا کرد. این منبع به مدت ۱۰۰ سال تنها منبع تولید مهم این فلز باقی ماند. استرومیر متوجه شد بعضی از نمونه‌های ناخالص کالامین هنگام حرارت تغییر رنگ می‌دهد، اما کالامین خالص اینگونه نیست [۱].

سنگ‌های معدن، حاوی کادمیم کمیاب بوده و دارای مقادیر خیلی کم از کادمیم می‌باشند. گرینوکیت^۳ (Cds) تنها کانی مهم کادمیم، تقریباً همیشه با سولفورروی (Zns) همراه است. در نتیجه کادمیم اغلب به عنوان محصول جانبی از استخراج و خالص‌سازی سنگ معدن روی و به میزان کمتری از سنگ معدن سرب و مس تولید می‌شود [۲].

۱-۱-۲- خواص فیزیکی

کادمیم با وزن اتمی ۱۱۲/۴ دارای سنگینی ویژه ۸/۶۵ در 20°C می‌باشد. نقطه ذوب آن 321°C و نقطه جوش آن 767°C است [۱].

کادمیم فلز دو ظرفیتی نرم، چکش‌خوار، انعطاف‌پذیر، و به رنگ سفید مایل به آبی است که با چاقو به راحتی بریده می‌شود. این عنصر از بسیاری از جهات شبیه روی است، اما کادمیم ترکیبات پیچیده‌تری را بوجود می‌آورد. معمولی‌ترین حالت اکسایش کادمیم $+2$ می‌باشد، گرچه نمونه‌های کمیابی از $+1$ را نیز می‌توان پیدا کرد. افزودن اندکی کادمیم، حدود یک درصد، به مس به طور قابل ملاحظه‌ای بر استحکام و سختی آن می‌افزاید، در حالی که عملاً تاثیر زیان‌آوری روی خواص آن بجا نمی‌گذارد [۲].

¹Cadmium

²Strohmeyer

³Greenockite

جدول ۱-۱- خصوصیات و مشخصات فیزیکی کادمیم

جامد	حالت استاندارد
۳۲۱/۴ °C	نقطه ذوب
۷۶۷ °C	نقطه جوش
۱۱۲/۴	وزن اتمی
۴۸	عدد اتمی
۸/۶۴۲ g cm ⁻³	دانسیته
۱/۶۹	الکترونگاتیویته
۸۶۷/۸ kJ/mol	انرژی یونیزاسیون

۱-۱-۳- مصارف صنعتی کادمیم

تقریباً سه چهارم کادمیم در باتری‌ها استفاده می‌گردد (بخصوص باتری‌های Ni-Cd) و بیشتر از یک سوم باقی‌مانده جهت رنگ، پوشش، آبرکاری و به عنوان مواد تثبیت‌کننده در پلاستیک‌ها به کار می‌رود. کاربردهای دیگر آن عبارتند از: دندانپزشکی، صنایع چینی‌سازی، صنایع عکاسی، راکتورهای هسته‌ای، ساخت سلول‌های نوری، باتری‌سازی، وسایل برقی، بعضی از آلیاژهای زود ذوب، منسوجات کاغذسازی و مانعی برای کنترل شکافت هسته‌ای [۳].

۱-۱-۴- کادمیم و محیط زیست

کادمیم از طریق فرایندهای طبیعی و انسانی، وارد هوا، آب و خاک می‌شود.
الف- هوا: آتشفشان‌ها، مقدار زیادی از مواد مختلف از جمله کادمیم را وارد اتمسفر می‌کنند. ولی فعالیت‌های انسانی نظیر سوزاندن زغال سنگ و سوخت‌های فسیلی در نشر کادمیم به محیط زیست دارای اهمیت بیشتری است. ذرات گرد و غبار حاوی کادمیم، مخصوصاً ذرات سبک و کوچک پس از نشر، برای مدت نسبتاً طولانی در اتمسفر باقی می‌مانند [۳].

ب- آب: کادمیم اغلب به طور مستقیم و یا غیر مستقیم وارد رودخانه‌ها و دریاچه‌ها می‌شود. مهمترین منابع ورود کادمیم به آب‌ها پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی می‌باشند. غلظت کادمیم در آب‌های تازه حدود 0.1 ppm، در آب دریا حدود 0.15 ppm و در رودخانه‌های نزدیک به مواد زائد کارخانجات صنعتی حدود $50-16$ ppm می‌باشد [۳].

ج- خاک: کادمیم موجود در شیرابه زباله‌های صنعتی وارد خاک می‌شود. عامل ایجاد این شیرابه‌ها، تولید روی، کانسار فسفات و کود شیمیایی است.

۱-۱-۵- کادمیم و انسان

کادمیم یکی از عناصر سمی و خطرناک است که حتی در مقادیر کم می‌تواند موجب مسمومیت و بیماری‌های خطرناکی همچون سرطان در انسان شود [۴]. دو گرم عنصر کادمیم انسان را از پای در می‌آورد. انسان‌ها معمولاً تنها بخش کوچکی از کادمیم را به طور مستقیم در آب آشامیدنی، یا از هوا دریافت می‌کنند. موارد استثناء برای افرادی است که نزدیک معدن، جایی که فلز روی فرآوری می‌شود، زندگی می‌کنند. در این مکان‌ها غلظت کادمیم در آب آشامیدنی به اندازه‌ای زیاد است که جذب روزانه کادمیم دو برابر می‌شود. سیگاری‌ها نیز در معرض کادمیمی قرار می‌گیرند که از خاک و آب آبیاری توسط برگ توتون جذب شده است و به هنگام آتش کردن سیگار در دود آن رها می‌شود. مقدار جذب کادمیم توسط کسانی که تعداد زیادی سیگار در روز دود می‌کنند تقریباً دو برابر جذب کادمیم توسط غیر سیگاری‌ها از تمام منابع دیگر است. دود توتون، کادمیم را وارد ریه می‌کند، خون این کادمیم را در بدن به گردش در می‌آورد و اثرات آن را در بدن افزایش می‌دهد [۴-۵]. کادمیم به تدریج در بدن انسان تجمع پیدا می‌کند تا اینکه قوای تدافعی بدن انسان کاهش یافته و آنگاه عوارض آن ظاهر می‌شود. از عارضه‌های جذب کادمیم فشار خون بالا و در نتیجه حمله قلبی و خونریزی درونی است. همچنین کادمیم باعث تنگی نفس و ناتوانی قلبی می‌گردد. وجود کادمیم زیاد در بدن مادر می‌تواند باعث مرگ مادر و جنین شود.

از دیگر عوارض کادمیم عبارتند از: اسهال، شکم درد و استفراغ شدید، شکستگی استخوان، عقیم شدن و نازایی، آسیب رساندن به سیستم عصبی مرکزی، آسیب رساندن به سیستم ایمنی، ناهنجاری‌های روانی و آسیب احتمالی به DNA و سرطان [۶].

۱-۲- مروری بر مطالعات انجام شده در جداسازی، تغلیظ و اندازه‌گیری کادمیم

در طول سال‌های گذشته از روش‌های مختلفی نظیر اسپکتروفتومتری، اسپکتروسکوپی اتمی و الکتروشیمی و ... برای اندازه‌گیری کادمیم و ترکیبات آن استفاده شده است. ولی با توجه به غلظت پایین کادمیم و اثرات پیکره در نمونه‌های مختلف معمولاً قبل از اندازه‌گیری نیاز به یک مرحله جداسازی و پیش‌تغلیظ می‌باشد. در ذیل مروری بر مطالعات انجام شده در جداسازی و تغلیظ کادمیم و اندازه‌گیری آن با اسپکترومتری اتمی و اسپکتروفتومتری انجام شده است.

۱-۲-۱- استخراج نقطه ابری^۱

از روش استخراج نقطه ابری برای جداسازی و تغلیظ یون‌های فلزی از محلول آبی به طور گسترده استفاده شده است. اساس این روش جداسازی، حلالیت گونه‌های کم محلول یا نامحلول در میسل‌های تشکیل شده از سورفکتانت می‌باشد. لذا برای استخراج گونه‌های یونی، باید از طریق تشکیل کمپلکس یا زوج یون به آن خصلت آب‌گریزی داد تا در میسل حل و جداسازی انجام گیرد. از این روش به طور گسترده برای جداسازی کادمیم استفاده شده است.

^۱Cloud point extraction

در سال ۲۰۰۱ چن^۱ و همکاران یون‌های Cu، Cd، Pb و Zn را در نمونه‌های آب با استفاده از واکنشگر ۱-(۲-تiazولیل‌آزو)-۲-نفتول (TAN)^۲ و سیستم میسلی تریتون X-114 استخراج و جداسازی نمودند. سپس یون‌های تغلیظ شده را با روش جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری نمودند. ضرایب افزایشی ۵۷/۷، ۶۴/۳، ۵۵/۶ و ۶۳/۷، حد تشخیص‌های ۰/۰۹۹، ۰/۲۷، ۱/۱ و 0.095 ng ml^{-1} و انحراف استانداردهای نسبی ۰/۳۱، ۰/۱۶، ۰/۳۵ و ۰/۱۵ به ترتیب برای یون‌های Cu، Cd، Pb و Zn گزارش شد [۷].

در سال ۲۰۰۲ منظوری و همکاران یون‌های Cd و Pb را با استفاده از واکنشگر ۰،۰-دی‌اتیل‌دی‌تیوفسفات (DDTP)^۳ و سیستم میسلی تریتون X-114 استخراج و پیش‌تغلیظ کردند و سپس با روش جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری نمودند. حد تشخیص‌های ۰/۶۲ و $2.86 \mu\text{g l}^{-1}$ و فاکتورهای پیش‌تغلیظ ۲۲ و ۴۳ را به ترتیب برای یون‌های Cd و Pb گزارش نمودند، آن‌ها از این روش برای اندازه‌گیری کادمیم و سرب در نمونه‌های مو استفاده کردند [۸].

در سال ۲۰۰۴ منظوری و همکاران یون‌های Cd و Ni را در نمونه‌های آب با استفاده از واکنشگر دی‌تیزون و سیستم میسلی تریتون X-114 استخراج و تغلیظ کردند. سپس رقیق‌سازی را با تتراهیدروفوران (THF) انجام دادند، و با روش جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری نمودند. ضرایب افزایشی ۵۲ و ۳۹ و حد تشخیص‌های ۰/۳۱ و $1.2 \mu\text{g l}^{-1}$ را به ترتیب برای یون‌های Cd و Ni گزارش کردند [۹].

در سال ۲۰۰۴ یوان^۴ و همکاران یون Cd را با استفاده از واکنشگر آمونیوم ۰،۰-دی‌اتیل‌دی‌تیوفسفات (DDTP) و سیستم میسلی تریتون X-114 استخراج و پیش‌تغلیظ کردند. سپس با روش جذب اتمی الکتروترمال اندازه‌گیری نمودند. فاکتور پیش‌تغلیظ ۵۱/۶ و حد تشخیص

^۱Chen

^۲1-(2-Thiazolyazo)-2-naphtol

^۳O,O-Diethyldithiophosphate

^۴Yuan

210 ng l^{-1} گزارش شد، آن‌ها از این روش برای اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های آب دریا استفاده کردند [۱۰].

در سال ۲۰۰۵ مارانهو^۱ و همکاران یون‌های Pb و Cd را در نمونه‌های بیولوژیکی با استفاده از واکنشگر ۰,۰-دی‌اتیل‌دی‌تیوفسفات (DDTP) و سیستم میسلی تریتون X-114 استخراج و تغلیظ کردند، سپس با روش جذب اتمی الکتروترمال اندازه‌گیری نمودند. فاکتورهای پیش‌تغلیظ ۱۸ و ۱۲۹ و حد تشخیص‌های ۴۰ و 6 ng g^{-1} به ترتیب برای یون‌های Pb و Cd گزارش شد [۱۱].

در سال ۲۰۰۵ کوآلهو^۲ و همکاران یون Cd را در نمونه‌های آب و سیگار با استفاده از واکنشگر آمونیوم ۰,۰-دی‌اتیل‌دی‌تیوفسفات (DDTP) و سیستم میسلی تریتون X-114 استخراج و جداسازی و پس از رقیق‌سازی، نمونه با روش جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. حد تشخیص روش $0.9 \mu\text{g l}^{-1}$ گزارش گردید [۱۲].

در سال ۲۰۰۶ افخمی و همکاران کادمیم را در نمونه‌های آب باران با روش استخراج نقطه ابری، جداسازی و تغلیظ و با جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری کردند. این مطالعه با استفاده از تریتون X-114 به عنوان سورفکتانت و بدون اضافه کردن عامل کی‌لیت‌دهنده انجام شد. حد تشخیص $9/1 \text{ ng ml}^{-1}$ ، گستره خطی $3-300 \text{ ng ml}^{-1}$ و فاکتور پیش‌تغلیظ $55/6$ گزارش شد [۱۳].

در سال ۲۰۰۷ مارانهو^۱ و همکاران یون‌های Pb و Cd را در نمونه ادرار با استفاده از واکنشگر آمونیوم ۰,۰-دی‌اتیل‌دی‌تیوفسفات (DDTP) و سیستم میسلی تریتون X-114 استخراج و پیش-تغلیظ کردند و سپس با روش جذب اتمی الکتروترمال اندازه‌گیری نمودند. فاکتور پیش‌تغلیظ ۱۶ برای هر دو یون و جرم‌های ویژه $3/0$ و $5/0$ و حد تشخیص‌های ۴۰ و 2 ng l^{-1} به ترتیب برای یون‌های Pb و Cd گزارش شد [۱۴].

¹Maranhao

²Coelho

در سال ۲۰۰۷^۱ بزارا^۱ و همکاران Cd, Co, Cr و Mn را در نمونه‌های آب سنتزی با روش اسپکتروفتومتری نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی پس از پیش‌تغلیظ با روش نقطه ابری با استفاده از لیگاند دی‌تیزون و سورفکتانت تریتون X-114 اندازه‌گیری کردند و فاکتورهای پیش‌تغلیظ ۲۱، ۲۱، ۹ و ۱۹ را به ترتیب برای Cd, Co, Cr و Mn گزارش نمودند [۱۵].

در سال ۲۰۰۷ منظوری و همکاران یون Cd را بدون استفاده از واکنشگر کی‌لیت دهنده و با سیستم میسلی ۷/۵ PONPE استخراج و تغلیظ کردند. سپس Cd تغلیظ شده را با روش جذب اتمی بخار سرد اندازه‌گیری نمودند. حد تشخیص 1^{-1} ng I^{-1} ، ۰/۵۶، انحراف استاندارد نسبی ۳/۲٪، فاکتور افزایشی ۶۲ و گستره خطی 1^{-1} ng I^{-1} ۴-۱۰۰ گزارش شد. صحت روش را با اندازه‌گیری کادمیم در نمونه‌های آب باران، آب برف و پساب بررسی نمودند [۱۶].

در سال ۲۰۰۸^۲ آراندآ^۲ و همکاران یون Cd را در نمونه‌های آب و ادرار با استفاده از واکنشگر ۲-(۵-برمو-۲-پیریدیل‌آزو)-۵-(دی‌اتیل‌آمینو)فنول (5-Br-PADAP)^۳ و سورفکتانت ۷/۵ PONPE استخراج و پیش‌تغلیظ کردند. سپس با روش جذب اتمی الکتروترمال اندازه‌گیری نمودند. حد تشخیص $1^{-1} \mu\text{g I}^{-1}$ ، ۰/۰۰۸، ضریب افزایشی ۲۲ و انحراف استاندارد نسبی ۳/۵٪ گزارش شد [۱۷].

در سال ۲۰۰۸ دوناتی و همکاران یون Cd را در نمونه ادرار با استفاده از واکنشگر آمونیم پیرولیدین‌دای‌تیوکربومات و سیستم میسلی تریتون X-114 استخراج و پیش‌تغلیظ کردند. سپس یون Cd را با روش (WCAAS)^۴ اندازه‌گیری نمودند. حد تشخیص روش 1^{-1} ng I^{-1} ۵ گزارش شد [۱۸].

در سال ۲۰۰۸ یمینی و همکاران Cd, Co و Cr را در نمونه‌های آب با روش استخراج نقطه ابری، جداسازی و تغلیظ و با (ICP-OES) اندازه‌گیری کردند. در این مطالعه از ۱-(۲-تنوئیل)-۳،۳،۳-تری‌فلورو استن^۵ (TTA) به عنوان عامل کی‌لیت‌دهنده و تریتون X-114 به عنوان

¹Bezerra

²Aranda

³2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)-phenol

⁴Tungsten coil atomic absorption spectrometry

⁵1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoroacetone