



کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

1230P-NWWCE

کاربرد مایعات یونی در استخراج /پیش تغلیظ کادمیم به روش ریز استخراج مایع-مایع

پخشی پیش از اندازه گیری با طیف سنجی جذب اتمی

ناصر دلالی^۱، سپیده لطفی^۲

۱-عضو هیئت علمی، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان

۲-دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

lotfi.sepideh@znu.ac.ir

خلاصه

در این تحقیق، روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی بر پایه ی مایع یونی به عنوان روشی کارآمد، نسبتاً ساده، سریع و ارزان برای جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر بسیار کم فلز کادمیم در آب مورد استفاده قرار گرفت. برای استخراج بهتر یون فلزی و تبدیل آن‌ها به گونه‌ی آب‌گریز، از لیگاند دی فنیل تیوکاربازون (Dithizone) استفاده شد. از مایع یونی ۱-هگزیل ۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات به عنوان حلال استخراج کننده استفاده شد. سپس مقدار مناسبی از عامل پخش کننده (تعلیق جاذب جامد) به سرعت به محلول آبی شامل آنالیت تزریق می‌شود. به سرعت یک محلول ابری تشکیل می‌شود و آنالیت در فاز آلی تغلیظ می‌شود سپس دو فاز با استفاده از سانتریفوژ از هم جدا شده و غلظت در فاز آبی با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه گیری می‌شود. استفاده از مایع یونی با فشار بخار ناچیز به عنوان حلال استخراج کننده به جای حلال‌های آلی سمی، استفاده از روش حاضر را به عنوان روشی سبز برای اندازه گیری مقدار ناچیز کادمیم توجیه می‌کند. پارامترهای مؤثر بر استخراج از قبیل pH، غلظت لیگاند، اثر نمک، حجم حلال استخراج کننده، نوع و حجم حلال پخش کننده بررسی و بهینه شدند. تحت شرایط بهینه، حد تشخیص ۰/۵۴ میکروگرم بر لیتر محاسبه شد. منحنی تجزیه‌ای در محدوده ی ۲۰۰-۱ میکروگرم بر لیتر خطی بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی روش با انجام ۵ آزمایش در شرایط بهینه ۴/۱۶٪ بدست آمد.

کلمات کلیدی: کادمیم، ریز استخراج مایع-مایع پخشی، مایع یونی، نانو ذرات مغناطیسی آهن

۱. مقدمه

انسان در طبیعتی زندگی می‌کند که همواره در تعامل و ارتباط متقابل با آن است. از طرفی نقش حیاتی منابع آب در طبیعت و زندگی بشر آشکار است. فعالیت‌های بی‌قید و شرط انسان، باعث افزایش روزافزون آلودگی‌ها شده است به طوری که این آلودگی‌ها به یک بحران جهانی تبدیل شده‌اند. از جمله علت‌های اصلی آلودگی‌های منابع آبی، وجود فلزهای سنگین در این منابع می‌باشد. تعدادی از این عناصر مانند مس، آهن و روی در صورتی که به میزان کم وارد بدن انسان شوند، نقش اساسی در فعالیت‌های زیستی خواهند داشت. اما تعدادی دیگر مانند کروم، کادمیم و جیوه، حتی در مقدار کم هم در فعالیت بدن سبب اختلال می‌شوند [۱]. کادمیم یکی از فلزهای سمی است که در مقیاس ناچیز سمیت بالایی دارد که باعث سرطان لوزالمعده و نیز تشدید رشد تومورها می‌شود [۲]. آتش‌سوزی جنگل‌ها و آتش‌فشان‌ها، فعالیت‌های بشری مانند شیرابه آزاد شده از زباله‌های صنعتی و تولید کودهای فسفاته مصنوعی از منابع مهم ورود کادمیم به محیط‌زیست هستند [۳]. دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) به دلیل سادگی، سرعت بالا و قیمت ارزان برای آنالیز مقادیر ناچیز فلزات نسبت به دیگر ابزارهای تجزیه‌ای ترجیح داده می‌شود. آنالیز مستقیم یون‌های فلزی در مقیاس ناچیز به-

وسيله‌ی جذب اتمی شعله‌ای با محدودیت‌های حد تشخیص و تداخل‌های بافت نمونه مواجه است. بنابراین یک روش پیش‌تغلیظ مورد نیاز است [۴]. در سال‌های اخیر روش‌های ریزاستخراج از جمله ریزاستخراج تک قطره‌ای^۱ (SDME)، ریزاستخراج فاز مایع^۲ (LPME)، ریزاستخراج فاز مایع براساس فیبرهای غشای توخالی^۳ (HF-LPME) و ریزاستخراج مایع-مایع پخشی^۴ (DLLME) برای پیش‌تغلیظ یون‌های کادمیم از محیط‌های آبی به دلیل مصرف کم حلال آلی توسعه یافته‌اند [۵]. از بین روش‌های مذکور، روش پیش‌تغلیظ ریزاستخراج مایع-مایع پخشی به دلیل سادگی، تکرارپذیری و سرعت بالا، ارزان بودن و قابلیت دستیابی به فاکتور پیش‌تغلیظ بالا بیشتر مورد توجه است [۲]. این روش برای اولین بار توسط اسدی و همکارانش در سال ۲۰۰۶ ارائه شد که شامل یک سیستم سه جزئی متشکل از یک فاز آبی شامل آنالیت، یک حلال آلی استخراج کننده‌ی غیر قابل امتزاج با آب و یک حلال پخش کننده که قابلیت حل شدن در هر دو فاز آبی و آلی را دارد، است. در این روش ابتدا فاز استخراج کننده و پخش کننده باهم ترکیب شده سپس به سرعت به داخل محلول آبی تزریق می‌شود. این تزریق با ایجاد آشفتگی، یک محلول ابری را به وجود می‌آورد. بعد از تشکیل محلول ابری، سطح تماس بین حلال استخراج کننده و آب بسیار زیاد شده و حالت تعادل به سرعت به دست می‌آید و استخراج در مدت زمان کمی انجام می‌شود. پس از سانتریفیوژ کردن، آنالیت موجود در فاز ته‌نشین شده با استفاده از مناسب‌ترین تکنیک تجزیه‌ای اندازه‌گیری می‌شود [۹-۶]. در این روش تجزیه‌ای به‌جای استفاده از حلال‌های آلی سمی و خطرناک می‌توان از مایعات یونی^۵ که دوست‌دار محیط زیست هستند، استفاده نمود. این روش به همراه استفاده از مایعات یونی به عنوان حلال آلی استخراج کننده به طور موفقیت‌آمیزی برای تعیین بسیاری از یون‌های فلزی و در بین گونه‌های آلی در نمونه‌های آبی، فاضلاب و نمونه‌های با غلظت بالای نمک مورد استفاده قرار گرفته‌است [۱۰]. اخیراً یک مورد از این روش با استفاده از ذرات جامد به‌جای حلال پخش کننده نیز گزارش گردیده‌است [۱۱].

۲. تجهیزات و مواد شیمیایی مورد استفاده در تحقیق

۲-۱ مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد نیاز در این تحقیق از شرکت‌های معتبر و استاندارد و با خلوص تجزیه‌ای خریداری شدند. نیتریک اسید (۶۵٪ HNO_3)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، متیل ایمیدازول ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$)^۱-برموهگزان، $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ برای سنتز نانو ذرات مغناطیسی آهن (Fe_3O_4)، معرف کمپلکس دهنده دیتیزون از شرکت مرک و پتاسیم هگزا فلوروفسفات KPF_6 از شرکت آکروس خریداری شد.

۲-۲ دستگاه‌ها و ابزار

ترازوی تجزیه ای AND مدل GR200، سانتریفیوژ Hettich مدل ROTOFIX 32A برای جداسازی فازها، از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای واریان مدل SpectraAA220 برای اندازه‌گیری جذب‌ها استفاده شد.

۲-۳ روش انجام پروژه

در این روش ابتدا حجم ۱۰ میلی‌لیتر از محلول نمونه حاوی گونه آلاننده موردنظر را بعد از تنظیم و تثبیت pH با بافر فسفات $\text{pH}=7$ برداشته و در یک لوله آزمایش ته‌مخروطی ریخته و حلال استخراج کننده را اضافه کرده و سپس مقدار مناسبی از عامل پخش کننده (تعلیق جاذب جامد) به سرعت

¹ Single drop microextraction

² Liquid phase microextraction

³ Hollow fiber- liquid phase microextraction

⁴ Dispersive liquid-liquid microextraction

⁵ Ionic liquids

به محلول آبی شامل آنالیت تزریق می‌شود. به سرعت یک محلول ابری تشکیل می‌شود و آنالیت در فاز آلی تغلیظ می‌شود سپس دو فاز با استفاده از سانتیفریوژ از هم جدا شده و غلظت در فاز آبی با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری می‌شود. اگر غلظت اولیه کادمیم در فاز آبی C_0 و غلظت بعد از سانتیفریوژ C_1 باشد درصد استخراج از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

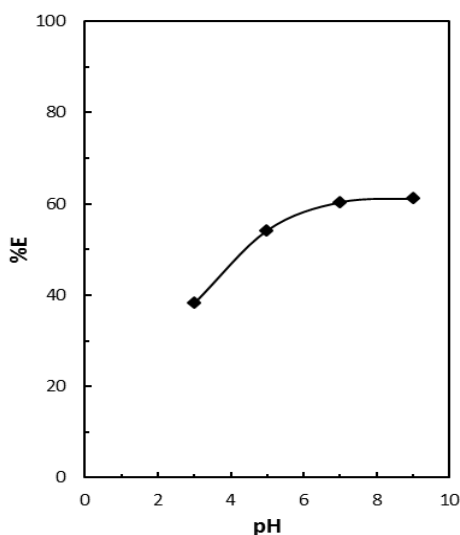
(۱)

$$\%E = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100$$

۳. نتایج و بحث

۳-۱ اثر pH

pH نقش مهمی را در تشکیل کمپلکس کاتیون‌های فلزی و پایداری آن‌ها بازی می‌کند. بر این اساس اثر pH در تشکیل کمپلکس و کارایی استخراج در محدوده ۳ تا ۹ بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، pH مناسب برای استخراج $pH=7$ است. در pH های پایین به دلیل غلظت بالای پروتون و رقابت آن با کاتیون‌های فلزی مربوطه کارایی استخراج پایین می‌آید و در pH های بالا به دلیل برهم‌کنش بین آنیون هیدروکسید و کاتیون‌های فلزی مربوطه کارایی استخراج پایین می‌آید. بنابراین $pH=7$ برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

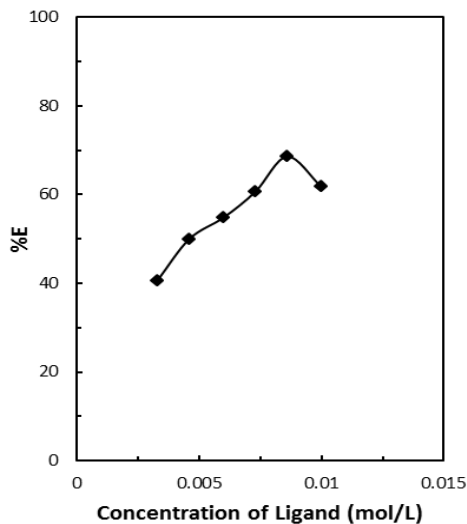


شکل ۱- تاثیر pH بر استخراج کادمیم. شرایط آزمایش: غلظت کادمیم: ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر، حجم محلول آبی: ۱۰ میلی‌لیتر، لیگاند دیتیزون به عنوان عامل کمپلکس دهنده، ۱۰۰ میکرولیتر از مایع یونی

۳-۲ اثر غلظت لیگاند

برای استخراج کامل تمام کاتیون‌ها لازم است که غلظت لیگاند کافی باشد و در بیشتر موارد غلظت لیگاند را بیشتر از مقدار لازم برای استخراج کاتیون‌ها در نظر می‌گیرند تا از استخراج تمام کاتیون‌ها مطمئن شوند. برای بررسی این عامل در استخراج کاتیون‌های فلزی با روش میکرواستخراجی فاز مایع پیشنهادی، تغییر غلظت لیگاند در محدوده غلظتی ۰/۰۱-۰/۰۳ مول بر لیتر در شرایط بهینه از سایر پارامترها انجام گرفت. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت تا ۰/۰۸ مول بر لیتر از لیگاند، کارایی استخراج افزایش می‌یابد و بعد از آن کاهش می‌یابد. کاهش راندمان استخراج پس از نقطه ماکزیمم در نمودار را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که در غلظت‌های بالای لیگاند، خود لیگاند نیز استخراج شده و در نتیجه

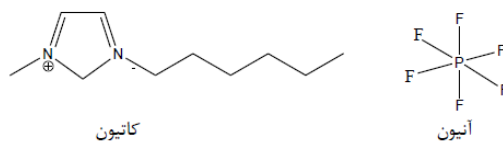
ظرفیت فاز استخراج کننده برای آنالیت‌های مورد نظر کاهش یافته و بنابراین درصد استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت ۰/۰۰۸ مول بر لیتر برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.



شکل ۲. تاثیر غلظت لیگاند. شرایط آزمایش: غلظت کادمیم: ۰/۵ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول آبی: ۱۰ میلی لیتر، لیگاند دیتیزون به عنوان عامل کمپلکس دهنده، ۱۰۰ میکرولیتر از مایع یونی

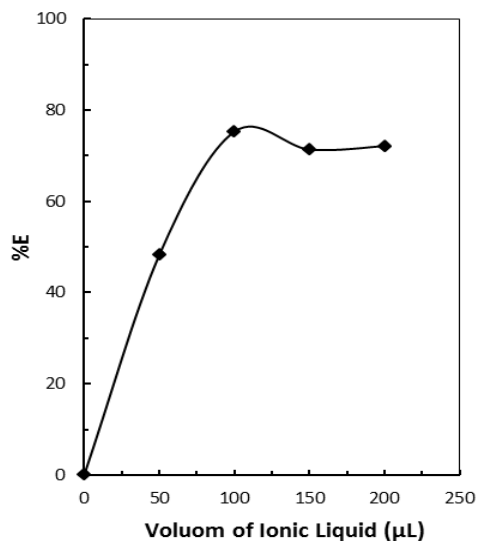
۳-۳ بررسی نوع و مقدار حلال استخراج کننده

حلال استخراج کننده مناسب برای روش میکرواستخراجی فاز مایع همانند روش استخراج مایع-مایع معمولی باید ذاتاً غیرقابل امتزاج با آب بوده و یا حلالیت آن در آب کم باشد. از طرف دیگر به علت استفاده از حجم کم حلال استخراج کننده، بهتر است حلال‌هایی با دانسیته بیشتر از آب بکار برده شود تا این حجم کم به راحتی قابل جمع‌آوری باشد. اما سمی بودن اکثر حلال‌های سنگین تر از آب متداول نظیر کلروفرم، کربن تتراکلرید و کلروبنزن، شیمیدانان را به استفاده از حلال‌هایی نسبتاً سازگارتر با محیط زیست سوق داده‌است. مایع یونی ۱-هگزیل ۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات دانسیته بالا نسبت به آب و پایدار در شرایط آزمایش به عنوان حلال استخراج کننده مناسب انتخاب شد. ساختار این مایع یونی در شکل ۳ آمده‌است.



شکل ۳- ساختار مایع یونی ۱- هگزیل ۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات

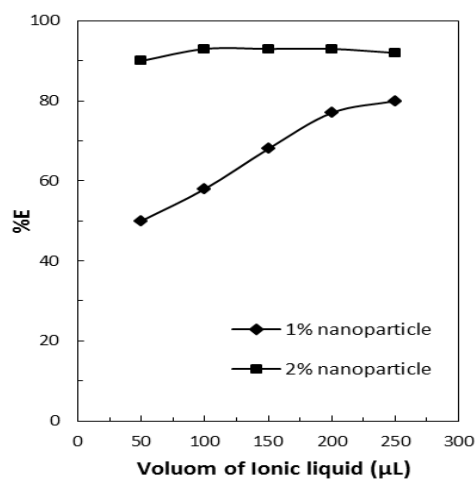
کارایی استخراج در غلظت‌های ۲۰۰-۰ میکرولیتر از این مایع یونی بررسی شد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود در ۱۰۰ میکرولیتر از مایع یونی درصد استخراج به حداکثر می‌رسد.



شکل ۴- تاثیر مقدار حلال استخراج کننده. شرایط آزمایش: غلظت کادمیم: ۰/۵ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول آبی: ۱۰ میلی لیتر، لیگاند دیتیزون به عنوان عامل کمپلکس دهنده، ۱۰۰ میکرو لیتر از مایع یونی

۳-۴ بررسی نوع و حجم حلال پخش کننده

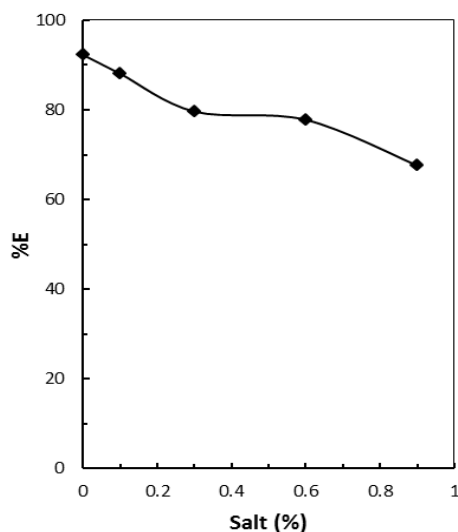
در روش استخراج مایع پخشی از حلال‌های آلی نظیر استون، اتانول، استونیتریل و... استفاده می‌شود اما به دلیل اثرات مخربی که این حلال‌ها در محیط زیست دارند در کار حاضر از نانو ذرات مغناطیسی آهن به عنوان عامل پخش کننده استفاده شد. ۲۰۰ میکرو لیتر سوسپانسیون ۱ و ۲ درصد از نانو ذرات مغناطیسی آهن (Fe_3O_4) تهیه شد. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، نانو ذره با غلظت ۲ درصد دارای بیشترین درصد استخراج است و به عنوان عامل پخش کننده انتخاب شد. همانطور که در مرحله قبل مشاهده شد مقدار ۱۰۰ میکرو لیتر از مایع یونی به عنوان مقدار بهینه برای استخراج بدست آمد. در این مرحله به طور همزمان این دو پارامتر بهینه شد و مشاهده شد که در حضور ۲۰۰ میکرو لیتر از سوسپانسیون نانو ذره ۲ درصد با به کار بردن ۵۰ میکرو لیتر از مایع یونی هم استخراج به طور نسبتاً کامل صورت می‌گیرد. با توجه به هزینه بالای مایع یونی ترجیح داده شد از حداقل میکرو لیتر از این ماده استفاده شود.



شکل ۵- تاثیر هم زمان غلظت عامل پخش کننده و مقدار حلال استخراج کننده. شرایط آزمایش: غلظت کادمیم: ۰/۵ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول آبی: ۱۰ میلی لیتر، لیگاند دیتیزون به عنوان عامل کمپلکس دهنده.

۳-۵ اثر قدرت یونی

برای مطالعه اثر قدرت یونی بر کارایی استخراج کاتیون‌های فلزی با روش میکرواستخراج مایع-مایع پخش‌ی پیشنهادی، از نمک سدیم کلرید در غلظت‌های متفاوت استفاده گردید. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، کارایی استخراج در حضور نمک در گستره‌ی غلظت ۰-۰/۹ درصد بررسی شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود کارایی استخراج با افزایش نمک کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش نمک به فاز آبی به دلیل افزایش قدرت یونی، حلالیت مایع یونی در فاز آبی افزایش می‌یابد و استخراج از حالت کمی خارج می‌شود. بنابراین استخراج کاتیون فلزی غیاب نمک انجام گرفت.



شکل ۶- تاثیر قدرت یونی. شرایط آزمایش: غلظت کادمیم: ۰/۵ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول آبی: ۱۰ میلی لیتر، لیگاند دیتیزون به عنوان عامل کمپلکس دهنده، ۱۰۰ میکرولیتر از مایع یونی

۳-۶ ارقام شایستگی روش

پارامترهای تجزیه‌ای بدست آمده از این روش در جدول ۱ آورده شده‌است. این مقادیر علاوه بر این که نشان دهنده‌ی پایداری و حساسیت خوب این روش هستند، گویای توانایی آنالیز یون کادمیم در غلظت‌های بسیار کم نیز می‌باشند.

جدول ۱. ارقام شایستگی روش

پارامترها	مقادیر تجزیه‌ای
حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	۰/۴۵
RSD%(n=۵)	۴/۶۱
ضریب همبستگی	۰/۹۹۸
محدوده‌ی خطی (میکروگرم بر لیتر)	۱-۲۰۰



شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



۴. نتیجه گیری

میکرواستخراج مایع مایع پخش شده با جذب اتمی شعله ای برای اندازه گیری کادمیم روشی قابل اعتماد و حساس می باشد. این روش ساده، سریع و ارزان بوده و حد تشخیص را به ppb رسانده است. استفاده از مایع یونی با فشار بخار ناچیز به عنوان حلال استخراج کننده به جای حلال های آلی سمی، استفاده از روش حاضر را به عنوان روشی سبز برای اندازه گیری مقدار ناچیز کادمیم توجیه می کند.

۵. مراجع

- [1] Leyma, R., Platzer, S., Jirsa, F., Kandioller, W., Krachler, R., Keppler, B. K., Novel thiosalicylate-based ionic liquids for heavy metal extractions, *J. Hazard. Mater.*, 314 (2016) 164-171.
- [2] Li, Sh., Cai, Sh., Hu, W., Chen, H., Liu, H., Ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of cadmium in water samples, *J. Spectrochim. Acta B*, 64 (2009) 666-671.
- [3] Berlin, M., *Handbook of toxicology of metals*, London Elsevier science publishers, (1985) 376-405.
- [4] Bamdad, F., Ardalani, M., sangi, M. R., Trace determination of cadmium ions by flame atomic absorption spectrometry after pre-concentration using temperature-controlled ionic liquid dispersive-liquid phase microextraction, *J. of the Braz. Chem. Soc.*, 25 (2014) 246-252.
- [5] Lopez-Garcia, I., Vicente-Martinez, Y., Hernandez-Cordoba, M., Determination of lead and cadmium using an ionic liquid and dispersive liquid-liquid microextraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Talanta*, 110 (2013) 46-52.
- [6] Xiao-Huan, Z., Qiu-Hua, W., Mei-Yue, Z., Guo-Hong, X., Zhi, W., Developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique, *Chin. J. Anal. Chem.*, 37 (2009) 161-168.
- [7] Adibmehr, M., Bagheri Sadeghi, H., Dehghan Abkenar, Sh., Preconcentration and speciation of chromium using dispersive liquid-liquid microextraction; Application to milk and different water samples, *J. Anal. Bioanal. Chem. Res.*, 1 (2014) 20-28.
- [8] Kocurova, L. S., Balogh, I., Sandrejova, J., Andruch, V., Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction using organic solvents lighter than water, *J. Microchem.*, 102 (2012) 11-17.
- [9] Zgola, Grzeskowiak, A., Grzeskowiak, T., Dispersive liquid-liquid microextraction, *J. Anal. Chem.*, 30 (2011) 1382-1399.
- [10] Dehghani Mohammad Abadi, M., Chamsaz, M., Arbab-Zavar, M. H., Ionic Liquid-Based Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Silver in Water Samples, *Asian. J. Chem.*, 25 (2013) 3984-3988.
- [11] Habila, M. A., Alothman, Z. A., Soylak, M., Fe_3O_4 nanoparticles and ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction of lead(II) for its microsampling flame atomic absorption spectrometric determination in food and environmental samples, *RSC Adv.*, (2014).