

# تعیین مقادیر ناچیز یون‌های روی و کادمیوم در نمونه‌های آب دریا به کمک روش‌های استخراج فاز جامد توسط 5-Amino-2-benzotriazol-2-yl-phenol

محمد ربانی<sup>۱</sup>، شیرین مفوز<sup>۲\*</sup> و همایون احمد پناهی<sup>۳</sup>

۱ و ۲- گروه شیمی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

۳- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۰/۰۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۵/۲۱

## چکیده

در این تحقیق جذب یون‌های فلزی روی و کادمیوم بوسیله استخراج فاز جامد (SPE) توسط رزین سنتزی (5-Amino-2-benzotriazol-2-yl-phenol) به وسیله دو روش بچ و ستونی مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا pH بهینه برای جذب یون‌ها تعیین گردید. pH بهینه برای جذب یون‌های  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  در محدوده ۶/۵ بود. در این pH میزان بازیافت بیشتر از ۸۰ درصد به دست آمد. همین طور اثر دما و غلظت‌های مختلف رزین سنتزی بر میزان جذب، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر بهترین جذب رخ می‌دهد. یعنی با افزایش غلظت میزان جذب یون‌های مذکور توسط رزین نیز افزایش می‌یابد، با توجه به اینکه بهترین جذب در دمای اتاق اتفاق می‌افتد، با کمترین هزینه می‌توان پایداری رزین را افزایش داد. در روش ستونی سرعت جریان از ستون برای جذب یون‌های فلزی روی و کادمیوم بهینه گردید. در سرعت جریان‌های پایین‌تر به علت زمان بالای تماس رزین با محلول درصد بازیافت نیز بیشتر شد و یون‌های فلزی بر روی جاذب جامد جذب و شویش با نیتریک اسید ۰/۵ مولار انجام گرفت. مقدار یون‌های فلزی به وسیله اسپکتروسکوپی جذب اتمی تعیین گردید. میزان یون‌های روی و کادمیوم در نمونه آب به ترتیب ۰/۰۰۰۹۱۵ میلی گرم بر لیتر و کمتر از میزان حساسیت دستگاهی بود. عمل تغلیظ برای تعیین یون روی به میزان ۱۰۰ برابر با استفاده از روش استخراج جامد در نمونه آب دریای خلیج فارس انجام شد و میزان  $0/0025 \pm 0/059$  میلی گرم بر لیتر بدست آمد. برای کادمیوم عمل تغلیظ ۱۰ برابر انجام شد و میزان  $0/03 \pm 0/059$  میلی گرم بر لیتر مشاهده شد.

واژگان کلیدی: جذب اتمی، جاذب، استخراج فاز جامد، روی، کادمیوم، خلیج فارس

## مقدمه

حمل و نقل دریایی و استخراج منابع نفتی از بستر دریاها بزرگ‌ترین بخش نامسکون کره زمین را با مخاطرات جدی آلودگی محیط زیست روبرو ساخته است. یکی از عوامل آلودگی آب‌ها، وجود عناصر سنگین و سمی در آنها است. ترکیب فلزات سنگین با یکدیگر مانند مس با کادمیوم، روی با نیکل و همچنین با ترکیب‌های آلی، ایجاد کمپلکس‌هایی می‌نمایند که سمیت آنها را نسبت به فلز تنها تغییر می‌دهد (سلمان ماهینی، ۱۳۸۰). روی از عناصر مورد توجه در میان فلزات سنگین می‌باشد که به میزان فراوان در طبیعت یافت می‌شود. بسیاری از خوراکی‌ها مقدار مشخصی روی دارند. اگر چه انسان می‌تواند میزان نسبتاً زیاد روی را تحمل کند، اما غلظت بالای روی سبب ایجاد بیماری‌هایی مانند دل درد، تحریک پوستی، کم خونی، حالت تهوع و استفراغ می‌شود. (Ayora et al., 1998). از دیگر عناصر سنگین که همواره مد نظر قرار دارد کادمیوم می‌باشد. میزان کادمیوم در غذاها اندک است، اما برخی غذاهای دریایی مانند حلزون، خرچنگ و نیز برخی بافت‌ها مانند کبد و کلیه جانوران دارای مقدار فراوانی از این عنصر است (Roband & Worsfold, 2000). با توجه به اهمیت فلزات سنگین به عنوان آلاینده‌های بسیار سمی و مضر که به مقدار کم قادر هستند بر موجودات آبی و مصرف‌کنندگان آنها اثرات نامطلوبی بر جا گذارند، اندازه‌گیری غلظت آنها در آب دارای اهمیت می‌باشد.

اگر چه استفاده از دستگاه‌های مجهز به آشکارسازهای حساس و قوی، روش‌های اندازه‌گیری را بهبود بخشیده است، اما این روش‌های حساس و انتخابی به تجهیزات گرانبه‌تری نیاز دارند. به علاوه ممکن است در اغلب آزمایشگاه‌ها چنین دستگاه‌هایی در دسترس نباشد. برای این منظور روش‌های متعددی برای آماده‌سازی نمونه مورد استفاده قرار می‌گیرد، که می‌توان به روش استخراج سوکسله، استخراج با

استفاده از فاز مایع، استخراج سیال فوق بحرانی و استخراج با استفاده از فاز جامد اشاره نمود. در بین روش‌های نامبرده، استخراج با استفاده از فاز مایع و سوکسله روش‌هایی بسیار وقت‌گیر بوده و از بازدهی بالایی نیز برخوردار نمی‌باشند. ولی روش استخراج با استفاده از فاز جامد در ساده کردن آماده‌سازی نمونه قبل از آنالیز، مفید می‌باشد. روش استخراج با استفاده از فاز جامد به جذب سطحی ترکیبات شیمیایی موجود در نمونه مایع روی یک جاذب جامد و سپس بازیافت ترکیب جذب شده به وسیله شویش از جاذب اشاره می‌کند. در این روش جداسازی و خالص‌سازی ترکیب مورد نظر در زمان کوتاهی انجام شده و تنها حجم کوچکی از حلال‌ها در طی انجام این روش مورد استفاده قرار می‌گیرند (جیمز فریتز، ۲۰۰۰ و Armagan et al., 2002). سابقه تاریخی استخراج فاز جامد به اوایل دهه ۱۹۷۰ بر می‌گردد که در آن زمان ستون‌های انباشته شده با ذرات رزین XAD روهم و هاس به منظور غلظت‌های بسیار کمی از آلاینده‌های آلی موجود در آب مورد استفاده قرار گرفتند. اما کربن فعال چندین سال قبل از سال ۱۹۷۰ به منظور تغلیظ مواد آلی حل شده پیش از انجام آنالیز مورد استفاده قرار گرفته بود. در سال ۱۳۸۷ جداسازی و شناسایی گزینشی  $Pb^{2+}$  به طریق کروماتوگرافی تبادل یونی با استفاده از آمبرلیت کوبل شده با برلیانت گرین انجام شد، میزان یون سرب در آب شهر پیشوا ورامین به کمک روش بچ و با فاکتور تغلیظ ۱۰ اندازه‌گیری شد (تفضلی، ۱۳۸۷). آمبرلیت XAD رزین‌هایی هستند که به طور گسترده به منظور توسعه مواد کیلیتی برای روش‌های پیش تغلیظ استفاده می‌شود خواص شیمیایی و فیزیکی مناسب از جمله تخلخل، مساحت زیاد، دوام و خلوص از ویژگی‌های این رزین می‌باشد (تفضلی، ۱۳۸۷). امیری در سال ۱۳۸۷، غلظت بسیار کم آهن از نمونه‌های آبی و همچنین میزان کم برخی آلاینده‌های آلی را با فازهای جامد استخراج نمود. در تحقیقی دیگر غلظت بسیار کم کبالت و کروم پس از

گرفت. بافرهایی در pH ۳ تا ۹ تهیه و سپس از استوک اولیه روی و کادمیوم، استوک ثانویه آن‌ها با غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد (Merdivan *et al.*, 2007).

۵۰ میلی لیتر محلول روی یا کادمیوم با غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر از ذخیره اولیه تهیه شد (استوک ثانویه). سپس از ذخیره ثانویه ۵۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۰/۳ میلی گرم بر لیتر در بافر در گستره ۳ تا ۹ تثبیت شد، این محلول سپس با ۰/۰۵ گرم رزین فوق به مدت ۵ ساعت روی دستگاه گرم کننده مجهز به هم زن مغناطیسی در سرعت ۲۰۰rpm بهم زده شد تا به صورت محلول در آمد. رزین با ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۰/۵ مولار شستشو گردید، محلول بدست آمده صاف شد و میزان یون مورد نظر با دستگاه جذب اتمی شعله اندازه‌گیری گردید. در این مرحله از ستون SPE با نام CHROMAboNd® C18 با قطر ۱۴/۰۲ میلی متر و طول ۷۸ میلی متر استفاده شد. کارتریج مورد نظر با ۱۰ میلی لیتر آب، ۵ میلی لیتر متانول و ۵ میلی لیتر استون شسته و تحت خلأ خشک گردید.

کارتریج با ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۰/۵ مولار، ۱۰ میلی لیتر آب مقطر و ۵ میلی لیتر متانول شستشو گردید و تحت خلأ خشک و برای کار بعدی آماده شد. در ادامه ۰/۰۱ گرم رزین در ۱/۵ میلی لیتر استون حل شده و به کارتریج اضافه گردید، ستون به مدت ۱۰ دقیقه داخل آن ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. کارتریج با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر شستشو شد و قبل از خشک شدن ۲۵ میلی لیتر محلول حاوی روی و کادمیوم را با غلظت ۰/۶ میلی گرم در لیتر در سرعت جریان‌های مختلف از کارتریج عبور داده شد. محلول زیر صافی در یک بشر کوچک جمع آوری شد و در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن حجم به ۵ میلی لیتر حرارت داده شد و سپس به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده و میزان یون روی اندازه‌گیری شد. کارتریج به مدت ۵ دقیقه تحت خلأ خشک گردید. کارتریج را با ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۰/۵ مولار شسته و میزان

استخراج با فاز جامد به روش جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد (پورشاهیان، ۱۳۷۸). Yamini و همکاران در سال ۱۹۹۸ در پژوهشی دیگر میزان بسیار ناچیز جیوه را با استفاده از دیسک‌های اکتا دسیل سیلیکا استخراج و با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری نمودند. در پژوهش حاضر، روش جدید پیش تغلیظ برای یون‌های کم مقدار روی و کادمیوم در نمونه آب دریا با استفاده از 5-Amino-2-benzotriazol-2-yl-phenol پیشنهاد می‌شود. این رزین ترکیبی آلی می‌باشد. در این روش از رزین مانند یک کیلیت جاذب استفاده شده است. این ترکیب آلی مصنوعی با داشتن گروه‌های N,O می‌تواند یون‌های فلزی مانند روی را کیلیت دهد. هدف از انجام تحقیق حاضر، بررسی امکان استفاده از رزین اشاره شده، مانند یک استخراج فاز جامد برای پیش تغلیظ یون‌های کم مقدار  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  در نمونه آب دریا است. یون‌های مذکور می‌توانند روی سطح رزین نگه داشته شوند و با نیتریک اسید ۰/۵ مولار شسته شوند. این روش مزایای صحت (Recovery) خوب به میزان ۸۰ درصد و فاکتور پیش تغلیظ ۱۰۰ را دارد.

### مواد و روش‌ها

ذخیره اولیه ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر محلول‌های روی و کادمیوم از انحلال مقدار مناسب نمک نیترات آنها از شرکت مرک آلمان، تهیه گردید. نیتریک اسید ۶۵ درصد از شرکت مرک آلمان، محلول‌های بافر با pHهای مختلف و رزین سنتزی با نام: (5-Amino-2-yl-phenol) benzotriazol-2-yl-phenol تهیه گردید.

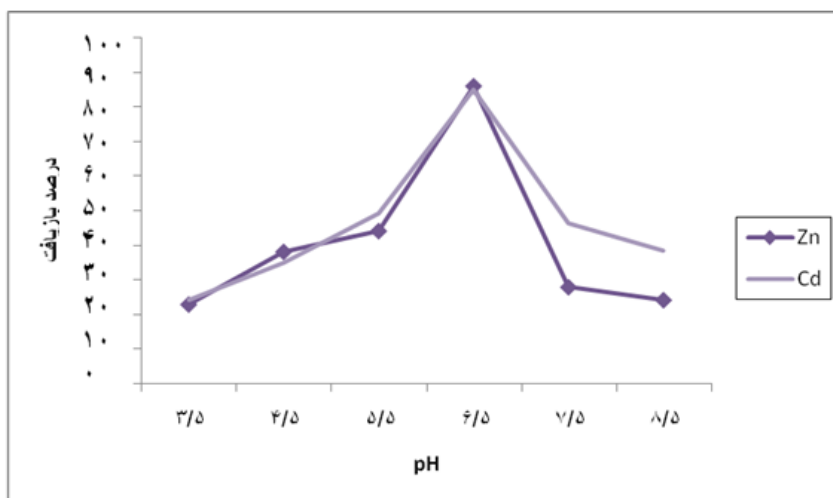
برای تعیین مقدار کاتیون‌های مورد نظر از دستگاه جذب اتمی مدل GBC Awanta  $\Sigma$  /932 plus و دستگاه نشر اتمی Inductively coupled plasma از کمپانی Varian مدل VISTA استفاده شد. بررسی و مطالعه نتایج حاصل از سنتز رزین توسط اسپکتروسکوپی مادون قرمز مدل Perkin Elmer و Spectram GX و HNMR مدل Brucher 500 انجام

اندازه گرفته شد. این مراحل ۳ بار تکرار گردید. میزان روی  $0.000026 \pm 0.0000915$  میلی گرم بر لیتر و میزان کادمیوم پیش از تغلیظ غلظتی کمتر از حد حساسیت دستگاه بود. به منظور بررسی میزان پیش تغلیظ کادمیوم توسط رزین در نمونه آب خلیج فارس مراحل زیر انجام گرفت. ۵۰ میلی لیتر محلول ۱/۵ میلی گرم بر لیتر کادمیوم تهیه گردید، سپس ۲ میلی لیتر از آن به ۴۸ میلی لیتر آب دریا اضافه شد و قبل از اضافه کردن رزین میزان کادمیوم با جذب اتمی اندازه گرفته شد. سپس میزان ۰/۲ گرم رزین به آن اضافه گردید و به مدت ۵ ساعت بهم خورد. محلول صاف شد و رزین با ۵ میلی لیتر نیتریک اسید ۰/۵ مولار شستشو داده شد و میزان کادمیوم با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید.

### نتایج

درصد بازیافت رزین سنتز شده با محلول یون‌های  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  در pH های مختلف به روش بیج مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل (۱) ارائه شده است.

یون‌های مورد نظر با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید (Merdivan *et al.*, 2007). محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر از ذخیره اولیه  $Zn^{2+}$  و در بافر ۶/۵ تهیه گردید. مقدار ۰/۰۲ گرم رزین به هر کدام از محلول‌ها اضافه و در دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت بهم زده شد. محلول‌ها صاف شده و بعد از رقیق سازی میزان یون‌های باقی مانده در محلول با دستگاه جذب اتمی سنجش و تعیین گردید. درباره کادمیوم نیز مراحل مشابه روی انجام شد. سه نمونه آب از فاصله ۱۰ متری ساحل و از آب‌های سطحی برای تعیین میزان روی و کادمیوم از منطقه نخل ناخدا در بندر عباس تهیه گردید. سپس به روش بیج عملیات پیش تغلیظ بر روی نمونه‌های آب انجام شد. pH آب دریا حدود ۷/۵ بود، برای کاهش آن به میزان ۶/۵، ۰/۱ میلی گرم استیک اسید به یک لیتر آب دریا اضافه شد. سپس ۰/۵ گرم از رزین به آن اضافه گردید و حدود ۵ ساعت همزده شد و صاف گردید. محلول رزین روی کاغذ صافی با ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۰/۵ مولار شستشو و محلول دوباره صاف گردیده و میزان یون‌های روی و کادمیوم با دستگاه ICP (Inductively coupled plasma)



شکل ۱- درصد بازیافت روی و کادمیوم نمونه‌های آب دریا در خلیج فارس در pH های مختلف به منظور تعیین pH بهینه

می‌باشد. بنابراین مراحل بعدی کار در این pH انجام گرفته است.

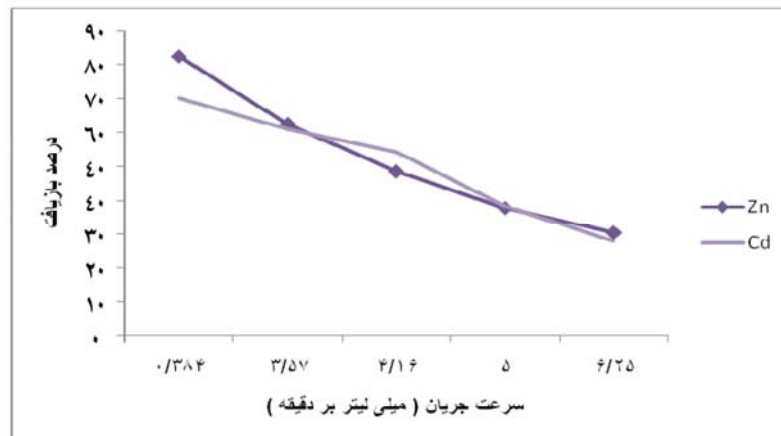
شکل (۱) نشان می‌دهد در pH=۶/۵ با بازیافت ۸۵/۸ درصد برای روی و ۸۵ درصد برای کادمیوم بهترین pH برای جذب یون‌های  $Cd^{2+}$  و  $Zn^{2+}$

جدول ۱- میزان درصد  $C_0/C_e$  و درصد بازیافت یون‌های روی و کادمیوم در pH های مورد نظر

pH	$C_e (Zn^{2+})$	درصد بازیافت Zn	درصد $C_0/C_e$	$C_e (Cd^{2+})$	درصد بازیافت Cd	درصد $C_0/C_e$
۳/۵	۰/۳۴۳	۲۲/۸۰	۸۷/۴	۰/۳۶۲	۲۴/۱۳	۸۲/۸
۴/۵	۰/۵۷۰	۳۸/۰۰	۵۲/۶	۰/۵۲۲	۳۴/۸	۵۷/۴
۵/۵	۰/۶۶۰	۴۴/۰۰	۴۵/۴	۰/۷۳۶	۴۹/۰۶	۴۰/۷
۶/۵	۱/۲۸۷	۸۵/۸۰	۲۳/۳	۱/۲۷۵	۸۵/۰۰	۲۳/۵
۷/۵	۰/۴۱۸	۲۷/۸۰	۷۱/۷	۰/۶۹۶	۴۶/۴۰	۴۳/۱
۸/۵	۰/۳۶۱	۲۴/۰۶	۸۳/۱	۰/۵۷۴	۳۸/۲۶	۵۲/۲

جذب در سرعت جریان ۰/۳۸۴ میلی‌لیتر در دقیقه با بازیافت ۸۲/۳ درصد بود و کمترین میزان جذب در سرعت جریان ۶/۲۵ میلی‌لیتر در دقیقه با بازیافت ۳۰/۴ درصد بوده است.

در این تحقیق همچنین سرعت جریان برای جذب روی توسط رزین در ستون مورد مطالعه قرار گرفت. شکل (۲) درصد بازیافت یون‌های فلزی را در سرعت جریان‌های مختلف نشان می‌دهد. بیشترین میزان



شکل ۲- درصد بازیافت روی و کادمیوم در سرعت جریان‌های مختلف به منظور تعیین سرعت جریان بهینه

(۲) و (۳) نشان می‌دهند که بیشترین میزان جذب روی و کادمیوم در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمده و افزایش دما ممکن است به دلیل شکستن پیوند بین رزین و کاتیون باعث کاهش جذب شود. از طرفی با افزایش غلظت میزان جذب یون‌های مذکور توسط رزین نیز افزایش یافته است.

شکل (۲) مشخص می‌کند که در سرعت جریان پایین (۰/۳۸۴ میلی‌لیتر در دقیقه) به دلیل زمان بالای تماس رزین با محلول، درصد بازیافت بیشتر و به ۸۲/۳ درصد رسیده است. در تحقیق حاضر، همچنین جذب هر محلول در دماهای مختلف و در pH بهینه با رزین سنتزی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج موجود در جدول‌های

جدول ۲- اثر دما و غلظت‌های مختلف بر میزان جذب روی توسط رزین سنتز شده

غلظت (میلی گرم بر لیتر)	میزان جذب (میلی گرم بر لیتر) در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد	میزان جذب (میلی گرم بر لیتر) در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد	میزان جذب (میلی گرم بر لیتر) در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد
۱۰	۶/۸۹	۵/۸۲	۵/۶۷
۲۰	۱۵/۴۲	۱۴/۱۲	۱۲/۴۲
۳۰	۲۴/۸۱	۲۱/۴۵	۲۰/۶۱
۴۰	۳۱/۸۰	۳۰/۴۸	۲۹/۱۶
۶۰	۴۸/۵۴	۴۸/۹۶	۴۵/۹۰
۸۰	۶۶/۷۲	۶۴/۴۰	۶۱/۵۲
۱۰۰	۸۱/۲۰	۷۸/۹۰	۷۶/۲۰

جدول ۳- اثر دما و غلظت‌های مختلف بر میزان جذب کادمیوم توسط رزین سنتز شده

غلظت (میلی گرم بر لیتر)	میزان جذب (میلی گرم بر لیتر) در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد	میزان جذب (میلی گرم بر لیتر) در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد	میزان جذب (میلی گرم بر لیتر) در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد
۱۰	۷/۴۰	۷/۰۳	۶/۷۱
۲۰	۱۶/۵۰	۱۵/۱۴	۱۴/۸۶
۳۰	۲۶/۳۷	۲۱/۸۴	۲۰/۹۷
۴۰	۳۲/۰۸	۳۱/۶۸	۲۹/۰۸
۶۰	۴۸/۰۰	۴۹/۲۶	۴۵/۶۰
۸۰	۶۷/۵۲	۶۴/۰۸	۶۱/۰۴
۱۰۰	۸۴/۳۰	۶۷/۷۰	۷۸/۴۰

### بررسی نمونه آب بندرعباس

در تحقیق حاضر، برای بررسی میزان روی و کادمیوم در نمونه آب دریا در ساحل بندرعباس در منطقه نخل ناخدا، ابتدا میزان روی و کادمیوم توسط دستگاه ICP اندازه‌گیری شد که میزان روی و کادمیوم در این منطقه بسیار ناچیز بود. سپس پیش‌تغلیظ با فاکتور تغلیظ ۱۰۰ انجام گرفت. این عمل سه بار تکرار شد و غلظت‌های  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  توسط ICP مورد بررسی قرار گرفت، میانگین ۳ بار تکرار برای روی برابر  $0.059 \pm 0.025$  میلی‌گرم بر لیتر با Relative RSD

(Standard Deviation) برابر ۴/۲ درصد بود، ولی کادمیوم قابل اندازه‌گیری نبود، لذا کادمیوم را به صورت دستی وارد آب دریا کرده تا عملکرد رزین مشاهده شود، میانگین ۳ بار تکرار زمانی که محلول کادمیوم به آب دریا اضافه گردید قبل از عمل پیش‌تغلیظ برابر  $0.07 \pm 0.02$  میلی‌گرم بر لیتر بود. میانگین ۳ بار تکرار بعد از عمل پیش‌تغلیظ با فاکتور ۱۰،  $0.59 \pm 0.03$  میلی‌گرم بر لیتر با RSD برابر ۵/۰۸ درصد می‌باشد. که نشان می‌دهد رزین توانسته به خوبی عمل پیش‌تغلیظ را انجام دهد.

جدول ۴- مقدار  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  در نمونه آب دریا بعد از عمل پیش تغلیظ و همچنین میزان کادمیوم به دست آمده بعد از اضافه کردن آن به صورت دستی (قبل و بعد از عمل پیش تغلیظ)

درصد انحراف نسبی	میانگین (میلی گرم بر لیتر)	کادمیوم دستی اضافه شده	درصد انحراف نسبی	میانگین (میلی گرم بر لیتر)	یون‌ها
-	-	-	۴/۲	$0.059 \pm 0.025$	روی
۲/۸۵	$0.07 \pm 0.002$	مقدار کادمیوم قبل از پیش تغلیظ			کادمیوم در نمونه آب
۵/۰۸	$0.59 \pm 0.03$	مقدار کادمیوم بعد از پیش تغلیظ			کادمیوم دریا مشاهده نشد

### بحث و نتیجه گیری

نتیجه گرفت که رزین سنتز شده قادر است یون روی را به میزان  $(0.059 \pm 0.025)$  و همچنین یون کادمیوم را به میزان  $(0.59 \pm 0.03)$  تغلیظ نماید. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان اظهار نظر نمود که رزین سنتز شده با روش استخراج جامد می‌تواند میزان عناصر سنگین مانند روی و کادمیوم را که در نمونه آب دریا بسیار ناچیز بود به مقدار قابل توجهی تغلیظ نموده و مقادیر آنها را به کمک روش‌های جذب و ICP به راحتی اندازه‌گیری نمود. به کمک روش استفاده شده که دارای سرعت و کارایی خوبی است با حداقل استفاده از معرف‌های شیمیایی اندازه‌گیری عناصر سنگین روی و کادمیوم امکان پذیر گردید. بر اساس تحقیق حاضر می‌توان بیان نمود که جاذب مورد نظر برای غنی سازی یون‌های کم مقدار از نمونه بزرگ پتانسیل خوبی دارد. همچنین توانایی جذب بالا، قابلیت استفاده مجدد و پایداری شیمیایی بالا از مزایای این جاذب می‌باشد.

مطلوبیت و کاربرد استخراج فاز جامد با سرعت زیادی رو به افزایش است. استخراج فاز جامد نسبت به استخراج مایع - مایع دارای مزیت‌هایی مانند سادگی در اتوماتیک شدن، سرعت و بازدهی بالا می‌باشد. ذرات مورد استفاده در SPE از عوامل غیر آلاینده هستند و مقدار حلال‌های مایع مصرف شده به میزان قابل توجهی کمتر از استخراج مایع- مایع می‌باشد.

در سال‌های گذشته تحقیقات زیادی در زمینه فلزات سنگین و استخراج و پیش تغلیظ آنها صورت گرفته است. محققان با استفاده از chromosob 108 و

در این تحقیق ابتدا عواملی همچون pH، سرعت شویش، دما و غلظت بهینه گردید. با توجه به نتایج موجود در شکل (۱)، بیشترین درصد بازیافت یون‌های مورد نظر در  $pH = 6.5$  بوده است. با توجه به اینکه مکانیسم جذب با یون‌های  $Cd$ ,  $Zn$  و رزین سطحی می‌باشد در pHهای اسیدی نمی‌توان انتظار جذب بالایی برای این یون‌ها و رزین داشت زیرا در این حالت رقابت جذب بین یون‌های  $H^+$  و کاتیون‌های مورد نظر صورت می‌گیرد. از طرفی در pHهای بالاتر از ۸ یون‌های مورد نظر می‌تواند با گروه‌های هیدروکسید درگیر شده و میزان جذب با رزین کاهش یابد. همچنین با توجه به شکل (۲) با کاهش سرعت شویش  $(0.384)$  میلی لیتر بر دقیقه، میزان بازیافت در مورد یون روی به  $82/3$  درصد و در مورد یون کادمیوم به  $70/13$  درصد رسیده است. زیرا مکانیسم جذب سطحی بود و زمان تماس مؤثر می‌باشد و با نتایج به دست آمده هماهنگی نشان می‌دهد.

در مورد دما و غلظت همان طور که در جدول‌های (۲) و (۳) نشان داده شده است با افزایش دما میزان جذب یون‌ها توسط رزین کاهش یافت که به دلیل شکسته شدن پیوند بین رزین و کاتیون می‌باشد و از طرفی هر چه غلظت افزایش یافت میزان جذب یون‌های توسط رزین نیز افزایش یافته است.

بر اساس نتایج میزان یون‌های روی و کادمیوم در نمونه آب دریا بسیار ناچیز بود و بعد از عمل پیش تغلیظ که نتایج آن در جدول (۴) آمده است می‌توان

کاتیون‌ها بر یکدیگر در جذب با رزین و بررسی روند سینتیک جذب و تعیین معادلات مربوط به آن مورد مطالعه قرار گیرد.

### منابع

- امیری، ن. ۱۳۷۸. استخراج مقادیر بسیار کم آهن در نمونه‌های آبی با فازهای جامد و اندازه‌گیری به روش اسپکتروفتومتر. پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس.
- پورشاهیان، س. ۱۳۷۸. استخراج مقادیر بسیار کم کبالت با فاز جامد و اندازه‌گیری به روش جذب اتمی شعله‌ای. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم، دانشگاه شهید بهشتی.
- تفضلی، ز. ۱۳۸۷. جداسازی و شناسایی گزینشی  $Pb^{2+}$  به طریق کروماتوگرافی تبادل یونی با استفاده از آمبرلیت کوپل شده با برلیانت گرین. پایان‌نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز.
- سلمان ماهینی، ف. ۱۳۸۰. بررسی نقش شوری، pH، TOC. در جذب عناصر سنگین بر روی ذرات معلق رودخانه تجن. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی.
- فریتز، ج. ۲۰۰۰. استخراج فاز جامد تجزیه‌ای. مترجمین: بهروز اکبری، سید مهدی قریشی و مرضیه وحید دستجردی ۱۳۸۱. جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان. ایران.
- Armagan, F., Soy lak, M., Elci, L. & Dogan, M. 2002. Solid phase extraction of some metal ions on Diaion HP-20 resin prior to flame atomic absorption spectrometric analysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 20: 15- 27.
- Ayora, M., Pascual, M. & Molina, A. 1998. Continuous flow-through solid phase spectrophotometric determination of trace amount of zinc. *Analytica Chimica Acta*, 375:71-80.
- Soy lak, M., Narin, İ. & Doğan, M. 1997. Trace enrichment and atomic absorption spectrometric determination of lead, copper, cadmium and nickel in drinking water samples by use of an activated carbon column. *Analytical Letters*, 30: 2801-2806.
- Lemos, V. & Baliza, P. 2005. Amberlite XAD-2 function with 2-aminothiophenol as a new sorbent for on-line preconcentration of cadmium and copper. *Talanta*, 67:564-570.

روش استخراج فاز جامد مقدار ناچیز کروم در نمونه‌های محیطی را اندازه‌گیری کردند که در این تحقیق عواملی همچون pH، سرعت شویش، نوع شوینده مورد بررسی قرار گرفته است و انحراف استاندارد کمتر از ۵ درصد به دست آمده است (Soy lak & Tuzen, 2006). پژوهشگران همچنین مقادیر ناچیز یون‌های کبالت و روی را در نمونه‌های آب بعد از عمل پیش تغلیظ با (GBI) با کمک روش استخراج فاز جامد و دستگاه جذب اتمی شعله اندازه‌گیری کردند. در این پژوهش اثر پارامترهای مختلف از جمله: ماتریس نمونه، مقدار لیگاند، نوع شوینده، سرعت شویش و نوع شوینده مورد بررسی قرار گرفته است و فاکتور پیش تغلیظ ۵۰ بوده است (2003 Yamini et al.,). با استفاده از کربن فعال و دستگاه جذب اتمی مقادیر ناچیز یون‌های فلزی در نمونه‌های آب آشامیدنی اندازه‌گیری شد (Vandroborght & Grieken, 1997). همچنین در تحقیقی دیگر پیش تغلیظ یون‌های فلزی  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  موجود در نمونه‌های آب توسط کربن فعال صورت گرفت و میزان آنها توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که pH بهینه در محدوده بین ۶ تا ۸ بوده و انحراف استاندارد کمتر از ۷ درصد و بازده بیشتر از ۹۵ درصد بوده است (Soy lak et al., 1997). پیش تغلیظ یون‌های فلزی کادمیوم و مس با Amberlit XAD-2 صورت گرفت. اثر pH، نوع شویش، غلظت شویش و سرعت شویش مورد بررسی قرار گرفته است که بهترین فواصل pH برای کادمیوم ۹/۲ - ۸ و برای مس ۶-۷ بوده است و سرعت شویش ۵ و ۸ میلی لیتر بر دقیقه به ترتیب برای کادمیوم و مس انتخاب شده است (Lemos & Baliza, 2005).

با توجه به جدید بودن تحقیق باید مطالعات بیشتری در این زمینه انجام گیرد تا بتوان بحث آماری قابل قبولی ارائه داد. همچنین می‌توان بررسی اثر شوری (در مقیاس‌های متفاوت شوری در میزان جذب کاتیون‌ها به وسیله رزین)، بررسی اثر مزاحمت‌ها و اثر



- Yamini, Y., Haji Hosseini, M. & Morsali, A. 2003. Solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of Zinc and Cobalt iond in water samples. *Microchimica Acta*, 320:1-6.
- Yamini, Y., Alizadeh, N. & Shamsipur, M. 1998 Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of mercury (II) using octadecyl silica membrane disks modified by hexathia - 18 – crown - 6 - tetraone and cold vapour atomic absorption spectrometr. *Analytica Chimica Acta*, 355:69-74.
- Merdivan, M., Seyhana, S. & Colak, M. 2007 Solid phase extractive preconcentration of trace metals using p-tert-butylcalix[4]arene-1,2-crown-4-anchored chloromethylated polymeric resin beads. *Analytica Chimica Acta*, 584: 462–468.
- Robands, K. & Worsfold, P. 2000. Codmium toxicology and analysis. A Review Analyst London.43.
- Soylak, M. & Tuzen, M. 2006. Chromium speciation in environmental sample by solid phase extraction on chromosorb 108. *Analytical Chemistry*, 29:266-271.
- Vandroboght, B. & Grieken, R. 1997. Enrichment of trace metals in water by adsorption on activated Carbon. *Analytical Chemistry*, 49:311-316.