کاربرد روش استخراج فاز جامد بر پایه نانوزئولیت Y برای سنجش مقادیر جزیی فلزات سنگین کادمیم (Cd^{2+}) و کروم (Cr^{6+})ازمحلول‌های آبی

رضوان زنده دل [۱]، رعنا طایفه رحیمیان [۲]، رضا جعفری ندوشن [۳]

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: مواجهه با فلزات سنگین به عنوان یک خطر بهداشتی و زیست محیطی مطرح می‌باشد. سنجش عناصر در محلول‌های مختلف، مقدمه‌ای برای پیشگیری وکنترل مواجهه با فلزات است. امروزه روش‌های آماده‌سازی نمونه، برای تسهیل شیوه‌های آنالیز استفاده می‌شود. در این مطالعه، کاربرد روش استخراج فاز جامدی بر پایه نانوزئولیت Y برای تغلیظ مقادیر بسیار کم Cd^{2+} و Cr^{6+} از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

روش‌ها: در این مطالعه با کپسوله کردن لیگاندی درون میسل‌های تریتون X-100 و هدایت این مجموعه درون حفرات نانوزئولیت Y، فاز جامد تهیه شد. فاز جامد تهیه شده با pH هایی در رنج ۲/۵ تا ۵، در غلظت‌های مختلف لیگاند و زمان به هم خوردن ۱۰ تا ۸۰ دقیقه بررسی گردید. استخراج فلزات با مقادیر بسیار کم، توسط فاز جامد و به کمک دستگاه جذب اتمی کوره، ارزیابی و اعتباربخشی گردید.

یافته‌ها: منحنی استاندارد برای هر دو فلز بعد از استخراج در رنج غلظت ۵ تا ۸۰ میکروگرم بر لیتر(ppb)، با ضریب همبستگی بیش از ۹۹٪ به دست آمد. ضریب تغییرات (Coefficient variance) درون روز و برون روز برای استخراج فلزات کروم (VI) وکادمیم(II) از فاز جامد بهینه شده در غلظت‌های مختلف کمتر از ۷٪ گزارش گردید.

نتیجه‌گیری: نتایج مطالعه نشان می‌دهد با مهار کردن شلاته کننده‌ای مثل آمونیم پیرولیدین دی تیو کاربامات درون میسل‌هایی از تریتون X-100 می‌توان ترکیبی ایجاد نمود که فلزات در مقادیر بسیار کم را به دام اندازد. بررسی فاکتورهای مختلف مثل تکرارپذیری و صحت روش استخراج مشخص ساخت که نانوزئولیتY عامل‌دار شده در استخراج Cd^{2+} و Cr^{6+} ازمحلول‌های آبی، موفقیت‌آمیز عمل کرده است. پیشنهاد می‌شود جهت تعیین مقدار فلزات یاد شده از محلول‌های آبی فاز جامد بهینه شده استفاده گردد.

واژه‌های کلیدی: نانو زئولیت Y، استخراج، کادمیم، کروم، محلول‌های آبی

ارجاع: زنده دل رضوان، طایفه رحیمیان رعنا، جعفری ندوشن رضا. **کاربرد روش استخراج فاز جامد بر پایه نانوزئولیت Y برای سنجش مقادیر جزیی فلزات سنگین کادمیم (Cd^{2+}) و کروم (Cr^{6+}) از محلول‌های آبی.** مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۴؛ ۱۱(۲): ۴۲۱-۴۱۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۱۵ **تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۲/۲۲**

۱. استادیار سم شناسی،گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
۲. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
۳. دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران (نویسنده مسؤول)
Email: Jafarinodoushan@gmail.com

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-10-05]

مقدمه

فلزات سنگین به‌عنوان یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های محیطی و صنعتی نباید نادیده گرفته شوند. منبع اصلی آلودگی‌های فلزی از صنایع مختلف از قبیل آبکاری، عملیات معدنکاری، رنگرزی، باتری‌سازی، شیشه‌سازی، دارویی و ساخت مواد شیمیایی می‌باشد. این آلاینده‌ها می‌توانند برای سلامت انسان ازطریق شغلی ومواجهه‌های محیطی مضر باشند. فلزاتی مثل کادمیم وکروم دارای طیف سمیت بسیار وسیعی هستند و آثار سمی غیرقابل جبرانی را بر بخش‌های مختلف بدن از جمله سیستم تنفسی و اعصاب مرکزی بر جای می‌گذارند (۱). مجمع بین‌المللی تحقیق بر سرطان (IARC یا International Agency for the Research on Cancer) کروم شش ظرفیتی را به عنوان سرطانزای قطعی معرفی می‌کند. یکی از مهم‌ترین جنبه‌های مطالعه فلزات، تعیین مقدار آن‌ها در نمونه‌های مختلف می‌باشد. ازاین رو، پایش فلزات سنگین در سطح خیلی کم (trace) برای مدیریت ریسک، حائز اهمیت است (۵-۲) . به منظور ارزیابی تراکم آلاینده‌های موجود در محیط و یا در نمونه‌های بیولوژیکی ضرورت دارد که سموم به طور دقیق شناسایی و اندازه‌گیری شوند تا از این طریق بتوان با مقایسه مقادیر محاسبه شده و استانداردها، به برآورد میزان مواجهه و یا تراکم آلاینده‌ها در محیط‌های مختلف پرداخت و نسبت به کنترل آن‌ها چاره‌اندیشی کرد. نمونه‌های حاوی فلزات ، اغلب یا حاوی ترکیبات بسیار پیچیده‌ای هستند که به عنوان مزاحم در فرایند تجزیه و اندازه‌گیری دخالت می‌نمایند و یا مقادیرفلز مورد نظر به قدری ناچیز است که ممکن است با قوی‌ترین دستگاه‌های آشکارساز نیز قابل اندازه‌گیری نبوده و یا با فرایندهای تجزیه و سیستم‌های آشکارساز ناسازگار باشند.

اندازه‌گیری دقیق مقادیر بسیار کم فلزات ازنمونه‌های آبی با تکنیک‌های تجاری، مشکل است (۱۰-۶) ، برای حل این مشکل، روش‌های مختلف تغلیظ سازی ارایه شده است. این روش‌ها هم برای افزایش صحت و دقت روش آنالیز و هم جهت حذف عوامل مزاحم از نمونه استفاده می‌شود (۱۳-۱۱).

به طورکلی تکنیک‌های مورد استفاده درتخلیص یون‌های فلزی، شامل استخراج مایع مایع (۱۷-۱۴)، رزین‌های تبادل یون (۲۰-۱۸) ،رسوب الکتروترمال (۲۱)،استخراج با استفاده از فازجامد (۲۷-۲۲) و استخراج نقطه ابری (۲۸) می‌باشند. روش استخراج فازجامد به جذب سطحی ترکیب شیمیایی مدنظر بر روی یک جاذب جامد اشاره می‌کند به طوری‌که بازیافت ترکیب جذب شده با شویش توسط حلال مناسب فراهم می‌گردد (۳۱-۲۹، ۲۶). استخراج فازجامد روش بسیار خوبی برای پاکسازی (clean-up) فلزات سنگین می‌باشد و از آن جمله می‌توان به هزینه کم به واسطه صرفه‌جویی در زمان و استفاده از حلال، عملیات ساده، بازیافت بالای نمونه، مواجهه کمتر به عوامل سمی، قابلیت استفاده مجدد از فاز جامد اشاره نمود (۳۳-۳۲، ۲۹).

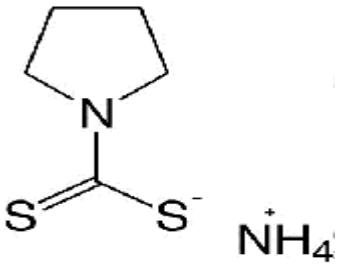
در سال‌های اخیر برای جداسازی مواد شیمیایی مختلف از نمونه‌ها، از نانوذرات استفاده می‌شود. زئولیت‌ها، جامدات آلومینوسیلیکات متخلخل کریستالی با ساختار مشخص می‌باشند. هم‌چنین در این واحدهای کریستالی یون‌های مختلفی مثل سدیم و کلسیم وجود دارند. این ویژگی‌های ساختاری سبب می‌شود که این ترکیبات به عنوان کاتالیزور، جاذب سطحی و مبادله‌کننده یون در علوم مختلف استفاده گردند (۳۴-۳۱، ۳۱). به عنوان مثال از نانو زئولیت بهینه شده با سورفاکتانت برای جداسازی هیومیک اسید از محلول‌های آبی استفاده شده است (۳۵). هم‌چنین از نانوزیولیت A برای جداسازی کرومات استفاده شده است (۳۶). هدف این مطالعه، آماده‌سازی نانو-زئولیت اصلاح شده Y به عنوان استخراج فازجامد، برای تغلیظ مقادیر ناچیز Cd^{2+} و Cr^{6+} از محلول‌های آبی بوده است. در این راستا روش استخراج پیشنهاد شده برای مقادیر مختلف از فلزات سنگین اعتباربخشی شده است.

روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی- مداخله‌ای بوده و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفته است. مواد مورد استفاده در این

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-10-05]

تحقیق شامل آمونیم پیرولیدین دی تیو کاربامات، تریتون X-100 ، اسید نیتریک ، هیدروکسید سدیم ، محلول‌های استاندارد کروم و کادمیم با درجه خلوص بالا ازشرکت مرک فراهم شد. آمونیوم پیرولیدین دی تیوکاربامات (APDC) به عنوان عامل شلاته کننده استفاده شدکه باحل کردن ترکیبات نمکی آن درآب مقطر فراهم گردید (شکل ۱). محلول‌های استاندارد Cd^{2+} و Cr^{6+} با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و غلظت‌های مدنظر آماده شد. تنظیم pH به وسیله اسیدنیتریک رقیق یا هیدروکسیدسدیم انجام شد. نانوزئولیت Y با توجه به روش ارایه شده در مطالعات قبلی تهیه گردید به طوری‌که زئولیت Y با استفاده از دستگاه اولتراسونیک نانو گردید (۳۸).



شکل ۱.مولکول شلاته کننده فلزی (APDC)

آنالیز یون‌های فلزی، به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی بدون شعله ساخت شرکت آرورا Aurora- AL2200 مجهزبه لامپ هالوکاتد به عنوان منبع نورانجام شد.

غلظت ماده شلاته کننده (APDC) با استفاده از طیف سنج مریی Aurora اندازه‌گیری شد و pH متر دیجیتال MetRohm برای بهینه‌سازی pH محلول‌ها به کارگرفته شد.

جهت بهینه کردن فاز جامد آزمایشاتی به شکل زیر طراحی گردید:

الف:تعیین غلظت بهینه از میسل شونده (تریتون X-100): با تشکیل میسل‌هایی از سورفاکتانت تریتون X-100 لیگاند APDC برای شلاته کردن فلزات مهار می‌گردد. در ابتدا غلظت ۰/۰۷ درصد وزنی–حجمی از APDC تهیه شد و بارگذاری ADPC با غلظت‌های مختلف از تریتون X-100 با بهم زدن مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در محدوده ۱/۵ تا ۳۰۰ گرم بر لیتر بررسی گردید.

ب: تعیین pH بهینه: برای بررسی تأثیر PH بر روی جذب میسل‌های حاوی APDC در نانوزئولیت Y به شکل زیر عمل گردید:

۰/۵گرم نانوزئولیت Y به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی غلظت ۰/۰۷ درصد وزنی– حجمی از آمونیم پیرولیدین دی تیو کاربامات و ۲۵۰ گرم بر لیتر تریتون X-100 اضافه شد و در دفعات متعدد با تنظیم PH در محدوده ۲/۵ تا ۵ بهم خورد (۳۳) و سوسپانسیون حاصل با کاغذ واتمن صاف گردید. رسوب به دست آمده در داخل یک ستون در فاصله بین دولایه پنبه قرار گرفت و با کمک ۱۰ میلی لیتر از محلولی با همان PH شستشو شد.حاصل شستشو از لحاظ میزان APDC بررسی گردید.

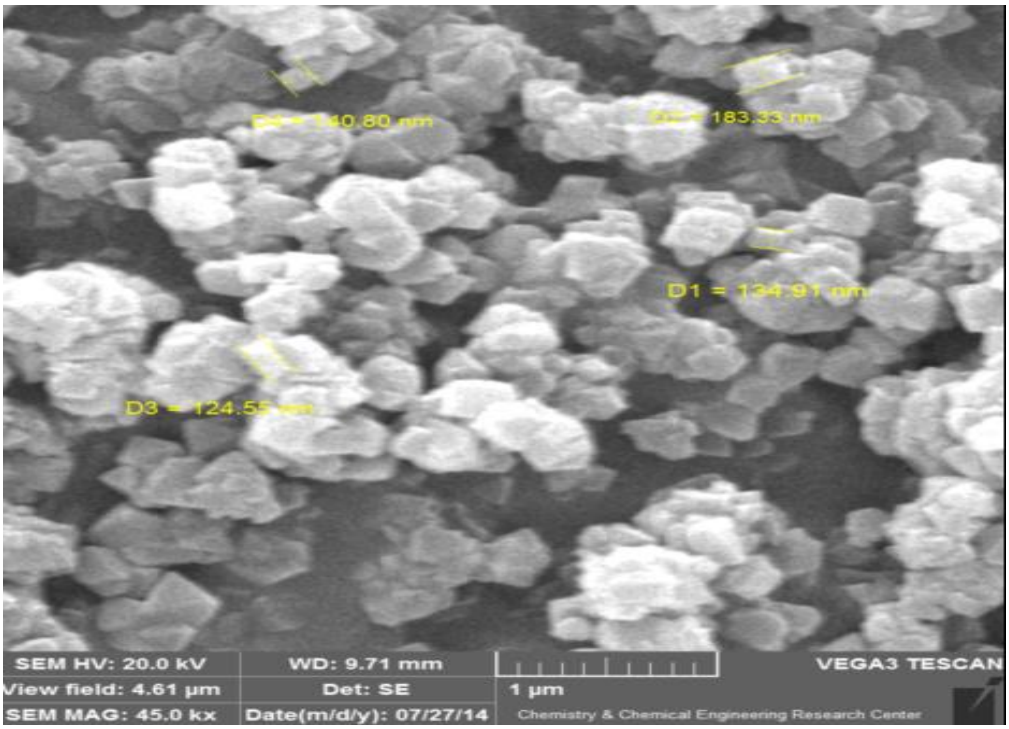
(ج) تعیین غلظت بهینه لیگاند: جهت بررسی اثر لیگاند در تهیه فاز جامد، غلظت بهینه از ADPC برای استخراج یون‌های فلزی مورد مطالعه قرارگرفت. با تغییر میزان ADPC در محدوده غلظت (w / v ۰/۰۱تا ۰/۰۷%) میزان استخراج محلول‌های استاندارد Cd^{2+} و Cr^{6+} در محدوده ۱۰تا ۸۰ میکروگرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت.

د) تعیین زمان شیک کردن: اثر زمان بهم خوردن سوسپانسیون تهیه فاز جامد بر بازده استخراج یون‌های فلزی به وسیله نانوزئولیتY در محدوده زمانی۱۰ تا ۸۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها

جهت تأیید ساختار نانو در ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید. نتایج نشان می‌دهد قطر ذرات زئولیت Y مورد استفاده در محدوده ۵۰ تا۲۰۰ نانومتر می‌باشد (شکل ۲).

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-10-05]



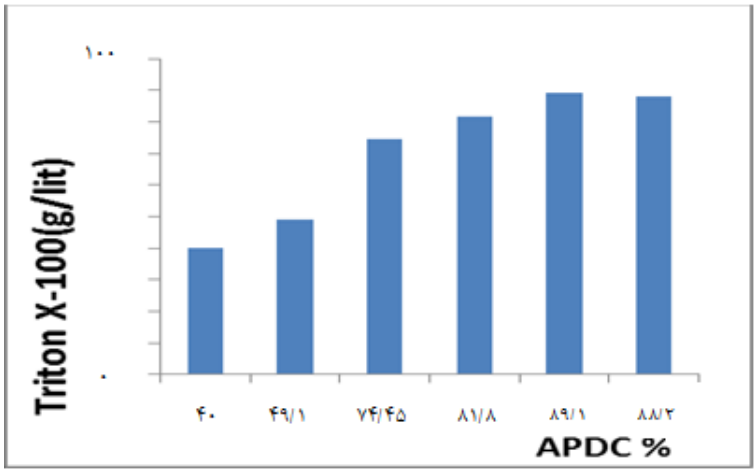
شکل ۲. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوذرات زئولیت Y

بهینه سازی فاز جامد

تعیین غلظت بهینه از میسل‌شونده (تریتون X-100)

مقدار جذب آمونیم پیرولیدین دی تیو کاربامات در ۴۳۶ نانومتر و در غلظت‌های متفاوت از میسل‌کننده سنجش شد. نتایج نشان می‌دهد حداکثر بارگذاری با غلظت ۲۵۰ گرم بر لیتر از تریتون X-100 حاصل می‌گردد. واضح است که در مراحل دیگر ، غلظت ۲۵۰ گرم برلیتر از تریتون X-100 به عنوان غلظت بهینه از میسل شونده استفاده شد.

نمودار ۱ درصد APDC مهار شده درون میسل با غلظت‌های مختلف را نشان می‌دهد.



نمودار ۱. درصد APDC مهار شده درون میسل با غلظت‌های مختلف

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-10-05]

تعیین pH بهینه

براساس نتایج مطالعات قبلی، pH محلول یکی از پارامترهای مهم درکارآیی فرایندجذب است (۴-۲). نتایج نشان داد که در pH =۳/۵ مقدار جذب اسپکتروسکوپی آمونیم پیرولیدین دی تیو کاربامات بیشترین مقدار است (جدول ۱).

تعیین غلظت لیگاند

نتایج نشان داد که استخراج بیشتری در مقدار تا ۰/۰۵٪ رخداده است. بنابراین غلظت ۰/۰۵٪ به عنوان مقدارمطلوب برای عامل شلاته کننده، انتخاب شد. جدول ۲ میزان درصد استخراج فلزات در غلظت‌های مختلف از APCD را نشان می‌دهد.

تعیین غلظت لیگاند

نتایج نشان داد که استخراج بیشتری در مقدار تا ۰/۰۵٪ رخداده است. بنابراین غلظت ۰/۰۵٪ به عنوان مقدارمطلوب برای عامل شلاته کننده، انتخاب شد. جدول ۲ میزان درصد استخراج فلزات در غلظت‌های مختلف از APCD را نشان می‌دهد.

تعیین زمان شیک کردن

حذف یون‌های فلزی درارتباط با مدت زمان تکان دادن، در جدول ۳ نشان داده شده است. به منظورتعیین مدت زمان مطلوب برای بهم خوردن،آزمایش در زمان‌های متفاوت به وسیله شیکر مکانیکی بررسی شد. به طوری که ۱۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون حاوی ۰/۵گرم ماده جاذب، ADPC با غلظت ۰/۰۵٪ و ۲۵۰ گرم بر لیترتریتون ۱۰۰ – x در pH=۳/۵ استفاده گردید. مشاهدات نشان داد که بعد از ۸۰ دقیقه، راندمان حذف به حداکثر مقدار رسیده است.

اعتباربخشی فاز جامد استخراج

جهت اعتباربخشی فاز جامد بهینه شده برای روش استخراج فلزات کروم(Cr^{6+}) و کادمیم (Cd^{2+}) در محلول‌های آبی، تکرارپذیری استخراج به شکل درون روز و برون روز انجام یافت. بعد از تکرار استخراج فلزات چهار بار در یک روز میزان درصد ضریب تغییرات درون بخشی محاسبه و هم‌چنین میزان ضریب تغییرات در ۴ روز مختلف تعیین گردید (جدول ۴ و۵).

کمترین حد تشخیص (LOD) و کمترین حدتعیین مقدار (LOQ) پارامترهای مورد استفاده در اعتبارسنجی روش آنالیز هستندکه دراین مطالعه، حدودآشکارسازی در شرایط مطلوب برآورده شد. LOD کمترین مقدار آنالیت در یک نمونه است که می‌توان تشخیص داد.کمترین حد تشخیص اغلب به عنوان غلظتی تعریف می‌شود که درآن نسبت سیگنال / نویز به یک مقدار قابل قبول (به طور معمول ۳) می رسد که برای این فاز جامد استخراج ،۰/۵ میکروگرم بر لیتر (ppb) محاسبه شد. LOQ پایین‌ترین سطح غلظت است که درآن غلظت اندازه‌گیری از لحاظ کمی، معنی‌دار می‌باشد. LOQ اغلب به صورت ۱۰ برابر نسبت سیگنال / نویز تعریف می‌شودکه در این روش استخراج ۲ میکروگرم / لیتر محاسبه شد.

جهت تعیین صحت فاز جامد بهینه شده در روش استخراج جامد برای فلزات کروم (Cr^{6+}) و کادمیم (Cd^{2+}) از میزان بازیافت روش استخراج استفاده گردید (جدول ۶).

جدول ۱. درصد APDC در PH های مختلف

PH	APDC % Mean±SD
۲/۵	۲۲/۲۱±۳/۳۵
۳	۶۴/۸۹±۱/۲۷
۳/۵	۹۸/۴۷±۴/۹۳
۴	۷۲/۵۲±۳/۲
۵	۴۵±۱/۳۳

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-10-05]

جدول ۲. میزان درصد استخراج فلزات در غلظت‌های مختلف از APCD

غلظت لیگاند (W/V %)	غلظت(ppb)			
	۱۰	۳۰	۵۰	۸۰
	کادمیم Cd^{2+} :میانگین± انحراف معیار (تعداد نمونه =۴)			
۰/۰۱	۹۱/۲۷±۰/۰۰۴	۸۹/۱۶±۰/۰۰۳	۹۳/۹±۰/۰۰۸	۹۵/۹±۰/۰۰۱
۰/۰۳	۹۳±۰/۰۰۳	۹۰/۱±۰/۰۰۴	۹۵±۰/۰۰۱	۹۶/۷±۰/۰۰۲
۰/۰۵	۹۶/۵±۰/۰۰۳	۹۳/۱±۰/۰۰۲	۹۷/۳±۰/۰۰۵	۹۹/۳±۰/۰۰۲
۰/۰۷	۹۵/۳±۰/۰۰۴	۹۲/۶±۰/۰۰۶	۹۶/۱±۰/۰۰۳	۹۸/۹±۰/۰۰۱۷
۰/۱	۹۵/۹±۰/۰۰۲	۹۳±۰/۰۰۲۶	۹۶/۱±۰/۰۰۷	۹۸/۹±۰/۰۰۵
	کروم Cr^{6+}:میانگین± انحراف معیار(تعداد نمونه =۴)			
۰/۰۱	۷۲/۶۱±۰/۰۰۲	۷۰/۵±۰/۰۰۴	۶۰/۲±۰/۰۱	۷۲/۶±۰/۰۰۵
۰/۰۳	۸۸/۶۹±۰/۰۰۱	۸۸/۱۹±۰/۰۰۲	۷۴/۹۳±۰/۰۰۶	۷۹/۴۵±۰/۰۰۴
۰/۰۵	۹۹/۴±۰/۰۰۳	۱۰۰/۱±۰/۰۰۴	۹۸/۰۹±۰/۰۰۳	۹۹/۷۷±۰/۰۰۶
۰/۰۷	۹۷/۶۲±۰/۰۰۲	۱۰۰/۴±۰/۰۰۱	۹۴/۲۷±۰/۰۰۸	۹۹/۰۸±۰/۰۱
۰/۱	۹۸/۸±۰/۰۰۴	۹۹/۱±۰/۰۰۲	۹۷/۵۴±۰/۰۰۲	۹۹/۵۴±۰/۰۰۷

جدول ۳. درصد استخراج فلز در مدت زمان‌های مختلف تکان دادن

زمان (دقیقه)	غلظت(ppb)			
	۱۰	۳۰	۵۰	۸۰
	کادمیم Cd^{2+} :میانگین± انحراف معیار(تعداد نمونه =۴)			
۲۰	۰/۰۰۳±۶۲/۱۲	۰/۰۰۶±۵۳/۲۱	۰/۰۰۲±۵۴/۱	۰/۰۰۵±۵۵/۲
۴۰	۰/۰۰۱±۸۳/۳	۰/۰۰۸±۸۱/۵	۰/۰۰۳±۸۱/۷	۰/۰۰۲±۸۰/۷
۶۰	۰/۰۰۲±۹۸/۲	۰/۰۰۵±۹۷/۶	۰/۰۰۲±۹۸/۵	۰/۰۰۵±۹۹/۱
۸۰	۰/۰۰۳±۹۷/۸	۰/۰۰۲±۹۸/۱	۰/۰۰۱±۹۸/۱	۰/۰۰۴±۹۸/۸
	کروم Cr^{6+}:میانگین± انحراف معیار(تعداد نمونه =۴)			
۲۰	۰/۰۰۵±۴۷/۸۳	۰/۰۰۳±۵۵/۲	۰/۰۰۳±۵۱/۲	۰/۰۰۲±۵۲/۸
۴۰	۰/۰۰۲±۷۷/۵	۰/۰۰۵±۷۵/۳	۰/۰۰۱±۷۳/۸۲	۰/۰۰۳±۷۹/۳۱
۶۰	۰/۰۰۴±۹۷/۸	۰/۰۰۲±۹۸/۱	۰/۰۰۳±۹۹/۱	۰/۰۰۲±۹۸/۱۷
۸۰	۰/۰۰۲±۹۸/۱	۰/۰۰۱±۹۸/۱	۰/۰۰۲±۹۹/۵	۰/۰۰۳±۹۹/۲

جدول۴. درصد ضریب تغییرات درون بخشی در غلظت‌های کادمیم (II) و کروم (VI)

غلظت آنالیت	درصد ضریب تغییرات			
	۱۰	۳۰	۵۰	۸۰
کروم (VI)	۶/۵۴	۴/۳۶	۲/۲۱	۰/۸۶
کادمیم(II)	۵/۳۲	۵/۱۲	۱/۳۲	۱/۰۲

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-10-05]

جدول ۵. درصد ضریب تغییرات برون بخشی در غلظت های کادمیم (II) و کروم (VI)

غلظت	درصد ضریب تغییرات			
آنالیت	۱۰	۳۰	۵۰	۸۰
کروم (VI)	۶/۶۵	۵/۵۵	۳/۱۱	۲/۱۷
کادمیم(II)	۵/۵۳	۴/۷۲	۵/۰۳	۳/۱۵

جدول ۶. درصد بازیافت کادمیم (II) و کروم (VI) از محلول‌های آبی

غلظت آنالیت		۱۰	۳۰	۵۰	۸۰
آنالیت	(ppb)				
کادمیم(II)		۹۷/۹±۱/۳	۹۸/۵±۲/۳	۹۶/۲±۳/۸	۹۵/۹±۲/۱
کروم (VI)		۹۵/۱۴±۱/۱	۹۷/۲۳±۱/۸	۹۸/۱±۲/۶	۹۶/۴±۴/۴

بحث

فلزات سنگین به علت استفاده گسترده در صنایع مختلف و وجود آن‌ها در هوا ، آب و زنجیره‌های غذایی ممکن است خطرات بهداشتی زیادی را به انسان تحمیل نمایند. یکی از مهم‌ترین جنبه‌های مطالعه فلزات، تعیین این گونه ترکیبات در ماتریس‌های مختلف می‌باشد و ازطرفی فلزات عمدتا در مقادیر بسیار کم در ماتریس‌های آبی وجود دارند که مشکلات عمده‌ای در تشخیص آن‌ها به وجود می‌آورد (۱۶). برای رفع این مشکل از روش تغلیظ سازی نمونه‌های فلزی استفاده می‌گردد.

روش‌های آنالیز مواد شیمیایی دارای چندین مرحله است: آماده‌سازی نمونه‌های آزمایشگاهی، جداسازی اجزای مداخله‌گر تغلیظ و در نهایت سنجش کمی. انجام صحیح هر یک از این مراحل برای به دست آوردن نتایج درست اهمیت دارد و این مراحل یکی پس از دیگری انجام می‌یابد و اگر یکی از این مراحل به درستی انجام نشود، عملکرد کلی روش آنالیز ضعیف خواهد بود (۲۹). برای حذف تداخلات و تغلیظ فلزات در محلول‌های آبی، روش‌های مختلفی پیشنهاد شده است. استخراج فاز جامد به عنوان روشی با قابلیت بالا در ارزیابی مواد شیمیایی مطرح می‌باشد. میزان بازیافت ماده شیمیایی در این روش بسیار مناسب‌تر از روش‌های دیگر است (۳۰). هم‌چنین حلال‌های مورد استفاده برای این روش بسیار کم است که موجب کاهش هزینه آزمایشات می‌گردد (۳۱).

در این تحقیق با ارایه یک فاز جامد با ساختار نانوزئولیتی، روشی جهت تغلیظ فلزات کادمیم و کروم از محلول‌های آبی ارایه شده است. جهت کارا نمودن فاز جامد در جذب مقادیر بسیار کم از فلزات میسل‌هایی از تریتون X-100 ایجاد شد و شلاته کننده مناسبی درون این میسل‌ها هدایت گردید و با اعمال PH مناسب مهندسی مولکولی بهینه شد. در نهایت مولکول حاصل به عنوان فاز جامد برای استخراج فلزات کروم (Cr^{6+}) و کادمیم (Cd^{2+}) اعتباربخشی شد. نتایج مطالعه نشان دادند میزان درصد ضریب تغییرات (Coefficient of variation-CV) در فلزات بررسی شده با تکرار آزمایشات در یک روز و بررسی در روزهای مختلف زیر ۷٪ می‌باشد و میزان درصد استخراج فلزات در غلظت‌های مختلف ۹۵/۲ ≤ درصد است. به نظر می‌رسد ماده پیشنهاد شده قابل طرح به عنوان استخراج فاز جامد جهت تغلیظ‌سازی فلزات را دارا می‌باشد.

محققین جهت استخراج فلزات روش‌های مختلفی پیشنهاد نموده‌اند. روش NIOSH 8005 هضم اسیدی را به عنوان روش استخراج فلزات پیشنهاد نموده است و مخلوط اسید سولفوریک، اسید پرکلریک و اسید نیتریک را برای استخراج فلزات پیشنهاد می‌نماید (۳۲) که هرسه ترکیب به کار گرفته شده اسیدهای قوی بوده و خطراتی را برای کاربران ایجاد می‌نمایند. علاوه بر این اسید پرکلریک منفجر شونده بوده و باید با احتیاط مصرف گردد.

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-10-05]

شاهطاهری و همکاران (۲۰۰۷) با تغییر در ساختار پلیمر XAD-4 غلظت سازی فلز کروم سه ظرفیتی را بررسی نمودند (۳۳). آنان حجم زیادی از نمونه (۵۰ میلی‌لیتر) را برای استخراج فلزات پیشنهاد داده‌اند و دلیل به کارگیری این حجم زیاد، تمایل کم رزین برای فلز بوده است به طوری‌که با زیاد کردن حجم نمونه، فلز به میزان کافی در اختیار رزین قرار داده شده تا امکان تغلیظ‌سازی فراهم گردد. در فاز جامد تهیه شده از نانوزئولیت، ۱۰ میلی‌لیتر نمونه برای تغلیظ سازی استفاده شده است. این نتایج نشان می‌دهد تمایل فاز جامد نانوزئولیتی برای فلزات کادمیم و کروم، بالاتر از مطالعه شاهطاهری و همکاران می باشد.

قایدی و همکاران با ایجاد تغییر در ساختار پلی وینیل کلراید فاز جامدی برای ارزیابی فلزات Cu^{2+}، Fe^{3+} و Zn^{2+} پیشنهاد نموده‌اند. میزان بازیافت فلزات مختلف کمتر از ۹۸٪ گزارش گردید و تکرارپذیری روش قابل مقایسه با فاز جامد به کار گرفته شده در این مطالعه است. فاز جامد نانوزئولیتی جهت استخراج مقادیری در حد میکروگرم بر لیتر از فلزات پیشنهاد شده است و کمتر از محدوده غلظتی در مطالعه قایدی میباشد (۳۴).

Anthemidis و همکاران، فاز جامدی به شکل آنلاین (On line) جهت بررسی مس (Cu^{2+}) پیشنهاد کردند. در این مطالعه، برای استخراج فلز، نمونه مورد نظر با دبی خاصی توسط پمپ در مسیر شناسایی ماده و حاوی شلاته کننده عبور می‌کند و با مصرف مقادیر زیاد از نمونه شناسایی انجام می‌یابد. به نظر می‌رسد این روش در مواقعی که حجم کمی از نمونه قابل دسترس است کارآیی لازم ندارد و این روش فقط برای بررسی فلزات در آب‌های جاری دارای کاربرد است (۳۵). امکان‌پذیر بودن استخراج فلزات کادمیم و کروم از محلول‌های مایع باتهیه فاز جامد بدون نیاز به دیگر شرایط آماده‌سازی، اعتبار بخشی مناسب روش آنالیز و استفاده از ترکیب نانو جهت بالا بردن کارآیی روش، از نقاط قوت این مطالعه می‌باشد، عدم بررسی فاز جامد تهیه شده برای تعیین فلزات مختلف و بررسی فلزات در ماتریکس‌هایی مثل نمونه ادرار، بافت، فاضلاب از نقاط ضعف این مطالعه می‌باشد.

نتیجه‌گیری

فاز جامد پیشنهاد شده از نانوزئولیت Y با تکرارپذیری مناسب (با ضریب تغییرات کمتر از ۶٪) و صحت بالا (میزان بازیافت بیش از ۹۵٪) قابلیت استخراج و تغلیظ‌سازی کروم (Cr^{6+}) و کادمیم(Cd^{2}) را در محلول‌های آبی دارا می‌باشد. از مزایای این روش می‌توان به اعتباربخشی مناسب این روش استخراج اشاره کرد به طوری‌که در آزمایشات درون روز و برون ریز ضریب تغییرات مناسبی برای غلظت‌های مختلف فلزی به دست آمد و بیش از ۹۵٪ از فلزات مختلف از محلول‌های آبی بازیافت شد. این روش قابلیت تغلیظ فلزات نامبرده در مقادیر بسیار کم را دارا است. از معایب این روش به هزینه لازم برای نانو کردن ذرات زئولیت Yمی‌توان اشاره نمود.

References

1. Davarani SSH, Sheijooni-Fumani N, Najarian AM, Tabatabaei M-A, Vahidi S. Preconcentration of Lead in Sugar Samples by Solid Phase Extraction and Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. American Journal of Analytical Chemistry 2011;2(5):626-31.
2. De Peña YP, Rondón W. Linde Type a Zeolite and Type Y Faujasite as a Solid-Phase for Lead, Cadmium, Nickel and Cobalt Preconcentration and Determination Using a Flow Injection System Coupled to Flame Atomic Absorption Spectrometry. American Journal of Analytical Chemistry 2013; 4: 387-97.
3. Faraji M, Yamini Y, Saleh A, Rezaee M, Ghambarian M, Hassani R. A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples. Analytica chimica acta 2010; 659(1-2): 172-7.

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-10-05]

4. Shishehbore MR, Afkhami A, Bagheri H. Salicylic acid functionalized silica-coated magnetite nanoparticles for solid phase extraction and preconcentration of some heavy metal ions from various real samples. Chemistry Central Journal 2011; 5(1): 1-10.
5. Stafiej A, Pyrzynska K. Solid phase extraction of metal ions using carbon nanotubes. Microchemical Journal 2008; 89(1): 29-33.
6. Anthemidis AN, Zachariadis GA, Stratis JA. On-line solid phase extraction system using PTFE packed column for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper in water samples. Talanta 2001; 54(5): 935-42.
7. Ghaedi M, Rezakhani M, Khodadoust S, Niknam K, Soylak M. The Solid Phase Extraction of Some Metal Ions Using Palladium Nanoparticles Attached to Silica Gel Chemically Bonded by Silica-Bonded N-Propylmorpholine as New Sorbent prior to Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectroscopy. The Scientific World Journal 2012; 4: 1-9.
8. Yang G, Fen W, Lei C, Xiao W, Sun H. Study on solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of nickel, silver, cobalt, copper, cadmium and lead with MCI GEL CHP 20Y as sorbent. Journal of hazardous materials 2009; 162(1): 44-9.
9. Mirzaei M, Rakh M. Preconcentration of organochlorine pesticides in aqueous samples by dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop after SPE with multiwalled carbon nanotubes. Journal of separation science. 2014;37(1-2):114-9
10. Wang Y, Ke X, Zhang J, Du X, Ma J, Li J. A novel separation/preconcentration technique based on ultrasonic dispersion liquid-liquid microextraction for determination of trace cobalt by flame atomic absorption spectrometry. Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia 2012; 26(1): 9-18. Saji J, Reddy M. Liquid–liquid extraction separation of iron (III) from titania wastes using TBP–MIBK mixed solvent system. Hydrometallurgy. 2001;61(2):81-7.
11. Mansur MB, Rocha SDF, Magalhaes FS, Benedetto JdS. Selective extraction of zinc (II) over iron (II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid–liquid extraction. Journal of hazardous materials 2008; 150(3): 669-78.
12. Cavaco SA, Fernandes S, Quina MM, Ferreira LM. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. Journal of hazardous materials 2007;144(3):634-8.
13. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of Environmental Management 2011; 92(3): 407-18.
14. Brown RJ, Milton MJ. Analytical techniques for trace element analysis: An overview. Trac Trends in Analytical Chemistry 2005; 24(3): 266-74.
15. Shahtaheri S, Khadem M, Golbabaei F, Rahimi-Froushani A. Solid phase extraction for monitoring of occupational exposure to Cr (III). Analytical chemistry insights. 2007; 2: 125-32.
16. Tuzen M, Saygi KO, Soylak M. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. Journal of Hazardous Materials 2008; 152(2): 632-9.
17. Xie F, Lin X, Wu X, Xie Z. Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. Talanta 2008; 74(4): 836-43.
18. Citak D, Tuzen M. A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry. Food and Chemical toxicology. 2010; 48(5): 1399-404.
19. Ghaedi M, Shokrollahi A, Niknam K, Niknam E, Najibi A, Soylak M. Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium (II), lead (II), palladium (II) and silver (I) in environmental samples. Journal of Hazardous Materials 2009;168(2-3):1022-7.
20. Poole CF. New trends in solid-phase extraction. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2003; 22(6): 362-73.

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-10-05]

21. Żwir-Ferenc A, Biziuk M. Solid phase extraction technique–trends, opportunities and applications. Polish Journal of Environmental Studies 2006; 15(5): 677-90.
22. Lemos VA, Teixeira LSG, Bezerra MdA, Costa ACS, Castro JT, Cardoso LAM, et al. New materials for solid-phase extraction of trace elements. Applied Spectroscopy Reviews 2008; 43(4): 303-34.
23. Fontanals N, Marce R, Borrull F. New hydrophilic materials for solid-phase extraction. Trac Trends in Analytical Chemistry 2005; 24(5): 394-406.
24. Huang C, Hu B. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ-mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 2008; 63(3): 437-44.
25. Pyrzynska K. Carbon nanostructures for separation, preconcentration and speciation of metal ions. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2010; 29(7): 718-27.
26. Zheng Y, Li X, Dutta PK. Exploitation of unique properties of zeolites in the development of gas sensors. Sensors 2012; 12(4): 5170-94.
27. Bogdanov B, Georgiev D, Angelova K, Hristov Y, editors. Synthetic zeolites and their industrial and environmental applications.Proceeding of International Science Conference, Bulgaria; 2009.
28. Maria de Fa´tima Alpendurada. Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis. Journal of Chromatography A. 2000; 889: 3–14
29. Aiman E. Inhibition of corrosion in steel water pipes by ammonium pyrolidine dithiocarbamate(APDTC). Desalination 2007; 206: 169-78.
30. Mahmoud Reza Sohrabi, Zahra Matbouie, Ali Akbar Asgharinezhad, Ali Dehghani. Solid phase extraction of Cd(II) and Pb(II) using a magnetic metal-organic framework, and their determination by FAAS. Microchim Acta 2013; 180(7-8): 589–97.
31. Shahtaheri SJ KM, Golbabaei F , Rahimi-Froushani A. Solid Phase Extraction for Monitoring of Occupational Exposure to Cr (III). Analytical Chemistry Insights. 2007; 2: 125–32. Ghaedi M. Application of triton x-100 coated poly vinyl chloride as newsolid phase for preconcentration of Fe^{3+}, Cu^{2+} AND Zn^{2+} ions and their flame atomic absorption spectrometric determinations. Bull Chem Soc Ethiop 2010; 24(1): 11-20.
32. Anthemidis A ZG, Stratis J. On-line solid phase extraction system using PTFE packed column for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper in water samples. Talanta 2001; 54(5): 935–42.
33. Mohammadi A, Bina B, Ebrahimi A, Hajizadh Y, Amin MM, Pourzamani H. Effectiveness of nanozeolite modified by cationic surfactant in the removal of disinfection by-product precursors from water solution. International journal of Environmental health 2012;1(1):14-9.
34. Tashauoei H R, Movahedian Attar H, Kamali M, Amin M. M., Nikaeen M. Removal of Hexavalent Chromium (VI) from Aqueous Solutions using Surface Modified Nanozeolite A. Int. J. Environ. Res 2010; 4(3):491-500.
35. Kalhor M, Khodaparast N . Facile Synthesis of 2-Arylbenzimidazoles by Nano-CuY Zeolite as an Efficient and Eco-friendly Nanocatalyst. Letters in Organic Chemistry 2013;10(8):573-7.

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-10-05]

The use of solid phase extraction method based on nano-zeolite Y to measure the amounts of trace heavy metals cadmium(Cd^{2+}) and Cr(Cr^{6+}) from aqueous solutions

Rezvan Zendehdel [1], Rana Tayefeh-Rahimian [2], Reza Jafari Nodoushan [3]

Original Article

Abstract

Background: Exposure to heavy metals is concerned as a risk to human health and environment. Determination of elements in different solutions, is an introduction to the prevention and control of exposure to the metals. Todays, the sample preparation procedures are used to facilitate the analysis methods. In this study, nanozeolite Y based solid phase extraction have been proposed to concentrate of trace amounts of Cd^{2+} and Cr^{6+} from aqueous solutions.

Methods: Solid phase was set with encapsulation of ligand in the micelles of Triton X-100 where these setting were loaded on the pore of nano-Zeolite Y. The prepared solid phase was investigated in various pH, 2.5-5, ligand concentrations and shaking time, 10-80 min. Metal extraction at the trace concentration from optimized solid phase was measured and validated by flameless-atomic absorption spectroscopy.

Findings: Standard curves were obtained for both metals after extraction in the range of 5 to 80 µg/l, with a correlation coefficient of 99%. Coefficients of variation within - and between - day were less than 10% for the chromium (VI) and cadmium (II) extraction from the optimized solid phase at different concentrations.

Conclusion: Results indicated that inhibition of the chelator such as APDC in the micelles of Triton X-100 can trap the metals in very small quantities. Investigation of various factors such as reproducibility and accuracy of extraction showed that functionalized nanozeolite Y has operated successfully in Cd^{2+} and Cr^{6+} extraction.

Key Words: Nanozeolite Y, Metal extraction, Cadmium, Chromium, Heavy metals

Citation: Zendehdel R, Tayefeh-Rahimian R, Jafari Nodoushan R. **The use of solid phase extraction method based on nano-zeolite Y to measure the amounts of trace heavy metals cadmium(Cd2 +) and Cr(Cr6 +) from aqueous solutions.** J Health Syst Res 2015; 11(2):411-421

Received date: 06.12.2014 **Accept date: 12.05.2015**

1. Department of Occupational Hygiene, Faculty of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran
2. Department of Occupational Hygiene, Faculty of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran
3. Department of Occupational Hygiene, Faculty of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran (Corresponding Author) Email: Jafarinodoushan@gmail.com

[Downloaded from hsr.mui.ac.ir on 2026-10-05]