

## کاربرد پلیمر قالب یونی به منظور توسعه پایش زیست شناختی کادمیوم در یک صنعت خودروسازی

زهرا پنجعلی: دانشجوی دوره کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

علی اکبر اصغری نژاد: دکتری، گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

حمیرا ابراهیم زاده: دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

مهدی رضوانی: کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

رسول یاراحمدی: دانشیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

سیدجمال الدین شاه طاهری: استاد، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران - نویسنده رابط:

shahtaheri@tums.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۲/۱۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۸/۲۸

### چکیده

زمینه و هدف: مواجهه با فلزات سنگین همواره باعث ایجاد صدماتی در شاغلان صنایع گردیده است. فلزات سنگین قادرند با ایجاد اختلال در عملکرد آنزیم‌های بدن و یا تجمع در بافت‌های مختلف باعث اختلال در سلامت انسان شوند. کادمیوم یکی از فلزات سنگین سمی است که در بیشتر صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد و کارگران صنایع فلزی، در اغلب موارد به عنوان یک ناخالصی با آن مواجه می‌شوند.

روش کار: در این مطالعه یک جاذب پلیمر قالب یونی مغناطیسی ساخته شد و عوامل موثر بر استخراج و واجذب (بازیافت  $\leq 95\%$ ) آن بهینه شد. پس از تأیید اعتبار و ساختار فیزیکی، جاذب جهت تعیین کادمیوم ادرار به کار گرفته شد.

نتایج: در این مطالعه شرایط بهینه عوامل استخراج؛ pH نمونه (۷)، زمان استخراج (۵min)، میزان جاذب (۱۰mg) بوده و عوامل واجذب، زمان (۵min)، حجم (۶mL) و غلظت حلال شویش ( $2\text{mol.L}^{-1}$ ) تعیین گردید. به دلیل عملکرد اختصاصی جاذب و نانوذره بودن آن حد آشکارسازی کادمیوم  $0.1\text{ppb}$  تعیین و صحت و اعتبار روش بالا ارزیابی گردید ( $CV < 3\%$ ).

نتیجه‌گیری: روش نانو جاذب‌های مغناطیسی قادر است مقادیر جزئی کادمیوم ادرار را با در اختیار داشتن امکانات در دسترس آزمایشگاهی همانند دستگاه FAAS به راحتی اندازه‌گیری کند. این روش علاوه بر صرفه‌جویی در هزینه‌ها و با حذف مراحل فیلتراسیون و سانتریفیوژ روند تجزیه را سرعت بخشیده و کار آنالیست‌ها را بسیار ساده نموده است.

واژگان کلیدی: کادمیوم، پایش زیست شناختی، پلیمر قالب یونی، خودروسازی

### مقدمه

نیز پدید آمدن تهدیدهای زیستی شوند (Shahtaheri

et al. 2007). در میان این آلاینده‌ها برخی سرطان‌زا و

برخی در مقادیر جزئی جزو نیازهای بدن موجودات زنده

محسوب می‌شوند. به طور کلی منشاء انتشار عناصر فلزی

در زیست کره یا بیوسفر به دو صورت طبیعی و یا فعالیت

انسانی می‌باشد که در نتیجه آن میزان فلزات سنگین در آب،

غذا و هوای تنفسی افزایش می‌یابد. از کاربرد برخی فلزات

با توسعه صنایع و افزایش تولیدات، مقادیر زیادی از

آلاینده‌ها به محیط زیست وارد می‌شوند. در این میان

فلزات سنگین جز آلاینده‌های مهم محسوب می‌شوند که

همواره مورد توجه متخصصان سم‌شناسی و سازمان‌های

قانون‌گذار می‌باشند. این آلاینده‌ها حتی در مقادیر ناچیز

می‌توانند باعث به خطر انداختن سلامت افراد جامعه و

می‌تواند در طولانی مدت و در مقادیر جزئی منجر به آسیبهای حاد کلیوی و ساخت سنگ کلیه شود، همچنین این ماده توانایی ایجاد آسیب به سیستم اسکلتی را دارد (Toxnet 2014). عمده‌تاً کادمیوم از طریق غذا یا هوای تنفسی وارد بدن موجودات زنده می‌گردد، به دلیل اینکه مقدار کادمیوم در نمونه‌های محیطی و زمین شناسی کم است نیاز به توجه به آماده سازی و تجزیه مقادیر جزئی این فلز ضروری به نظر می‌رسد (Komjarova and Blust 2006).

با توجه به اثرات فلزات بر سلامتی انسان همواره تعیین مقدار آنها در نمونه‌های محیطی و زیست شناختی در بین سم شناسان، شیمی‌دانان و متخصصان علوم محیطی مورد اقبال فراوان قرار گرفته است. از این رو روش‌های پیش تغلیظ، آماده‌سازی نمونه‌ها و روش‌های دستگاهی تعیین مقدار آنها با گذشت زمان درخور تغییرات قابل توجهی بوده است. طی دو دهه اخیر توسعه عظیمی در تجزیه دستگاهی رخ داده، که نتیجه آن توانایی تشخیص و اندازه‌گیری ترکیبات خاص، در نمونه‌های محیطی، غذایی یا زیستی می‌باشد. اغلب آنالیت‌ها و سموم هدف به کمک روش‌های دستگاهی همانند کروماتوگرافی با شناساگرهای متداول (مانند: UV، فلورسانس) و یا اخیراً طیف سنجی جرمی (Mass Spectrometry) شناسایی می‌گردند. با این وجود حتی زمانی که از روش تشخیص اختصاصی مانند MS استفاده می‌شود، تزریق مستقیم نمونه جمع‌آوری شده اساساً توصیه نمی‌شود. چراکه مواد زمینه‌ای موجود در آن احتمال ایجاد مشکلاتی از قبیل جلوگیری از یونیزاسیون آنالیت هدف می‌گردد، از سوی دیگر حضور مواد مداخله‌گر منجر به ایجاد اختلال در اندازه‌گیری دقیق آنالیت هدف می‌شوند. تا به امروز فرآیند آماده‌سازی نمونه به‌عنوان تنها راه کار جهت کاهش مشکلات ناشی از مداخله‌گرها در کنار آنالیت هدف، در کل فرآیند تجزیه‌ای به حساب می‌آید. روش‌های متداول قدیمی همانند استخراج مایع-مایع با توجه به اهداف جدید در مورد شناسایی و تعیین مقادیر جزئی آنالیت‌ها، دیگر پاسخگوی نیاز سم‌شناسان و آنالیت‌ها

سنگین همچون کادمیوم، در زمینه های صنعتی می‌توان به آبکاری، ساخت باتری‌های نیکل کادمیوم، آلیاژهای فلزی، پوشش دیگر فلزات، رنگ دانه‌ها، نیمه رساناها، احتراق سوخت، ذوب فلزات و معدن کاری اشاره نمود (Oymak et al. 2009; Chen et al. 2009).

قابل ذکر است سالیانه حدود ۳۰۰۰۰ تن کادمیوم وارد محیط زیست می‌شود که نیمی از این مقدار ناشی از فرسایش خاک و ورود آن به آبها می‌باشد. آتش سوزی جنگل‌ها و فعالیت‌های آتشفشانی نیز باعث آزاد سازی کادمیوم به محیط زیست می‌شوند. سهم فعالیت‌های انسان در آزاد سازی کادمیوم حدود ۴۰۰۰ تا ۱۳۰۰۰ تن در سال می‌باشد که بخش عمده این مقدار مربوط به فعالیت‌های معدنی، سوزاندن سوخت‌های فسیلی (به طور مثال ذغال سنگ) و سوزاندن پسماندهای خانگی می‌باشد (OSHA 1992). بر اساس تقسیم بندی های سازمان بین المللی تحقیقات سرطان کادمیوم از جمله عوامل قطعی سرطان زا برای انسان به حساب می‌آید (IARC 1993). در مورد یون کادمیوم هیچ شاخص قطعی مبتنی بر اینکه جزو ریز مغذی‌های بدن باشد، وجود ندارد و برای بیشتر جانداران از جمله انسان سمی محسوب می‌شود. یون کادمیوم در بیشتر سلول‌های یوکاریوت از جمله انسان، ژنوتوکسیک می‌باشد. علاوه بر این طی برخی از مطالعات شواهدی مبنی بر اثر سرطان زایی کادمیوم در پرستات انسان و حیوان دیده شده است (HSDB 1996)، همچنین مواجهه با کادمیوم می‌تواند اثرات مخربی بر قلب، ریه، استخوان و به ویژه کلیه‌ها داشته باشد. این فلز قابلیت تجمع در کبد، عضلات و کلیه را دارد و به دلیل نیمه عمر زیست شناختی بالای آن، فرآیند دفع می‌تواند ۲۰ تا ۳۰ سال به طول انجامد (ATSDR 2012). مسمویت غذایی با کادمیوم می‌تواند به صورت ظهور علایمی از جمله اسهال و استفراغ در فرد دیده شود. علاوه بر این استنشاق هوای مملو از کادمیوم موجب التهاب و آسیب ریوی می‌شود و حتا منجر به مرگ می‌گردد. کادمیوم

## روش کار

در این مطالعه تجربی ابتدا پلیمر قالب یونی مغناطیسی ساخته شد؛ سپس ویژگی‌ها و ساختار آن توسط آزمون‌های Thermo gravimetric/Differential Thermal Analyze (TG/DTA), Scan Electron Microscopy (SEM), X-Ray diffraction (XRD) و FT-IR مورد سنجش و تأیید قرار گرفت. به منظور کسب بهترین بازده شرایط استخراج و واجذب، تمامی مراحل استخراج (pH، زمان استخراج و میزان جاذب) و واجذب (زمان واجذب، غلظت و حجم حلال واجذب) بهینه گردید. سپس تأیید اعتبار و تکرار پذیری جاذب سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت جاذب جهت بررسی کادمیوم در نمونه‌های ادرار افراد در مواجهه در یک صنعت خودرو سازی به کار گرفته شد.

## روش کار

مواد مورد استفاده در این مطالعه ۲-آمینو بنزوتیازول، اتیل گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA)، آزوبیس‌ایزو بوتیرونیتریل، سدیم هیدروکسید، ۳-کلرو-۱-پروپن، تری‌اتیل‌آمین، تری‌متوکسی‌وینیل‌سیلان،  $Cd(NO_3)_2$ ،  $FeSO_4$ ،  $FeCl_3$ ، تولوئن؛ (تماماً تهیه شده از شرکت مرک کم ایران، نماینده فروش مرک آلمان) و استونیتریل، اسیدکلریدریک، استون، متانول و اسید نیتریک؛ (تماماً تهیه شده از شرکت دکتر مجلی، تهران-ایران) و همه مواد در خلوص آزمایشگاهی (Analytical grade) تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.

جهت تجزیه و اندازه‌گیری نمونه‌ها از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)، مدل AA-680 ساخت شرکت شیمادزو (کیوتو-ژاپن) و جهت شناسایی کادمیوم، از لامپ هالوکاتد با طول موج ۲۲۸/۸ نانومتر استفاده گردید. جهت هم زدن و حرارت دادن محلول‌ها، از همزن مغناطیسی هایدولف مدل MR 3001 (آلمان) استفاده گردید. جهت شناسایی پلیمر قالب یونی، از دستگاه تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز مدل BM Series ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ) ساخت شرکت بومم (ماساچوست-آمریکا) استفاده گردید. تنظیم

نمی‌باشد. اخیراً روش‌های جدیدتری همانند Solid phase micro (SPE) phase extraction و Magnetic solid phase (SPME) extraction و (MSPE) extraction توسعه یافته‌اند و جایگزین روش‌های قدیمی تر شده‌اند و به خوبی اهمیت آماده‌سازی نمونه‌ها را نشان می‌دهند (Koochpaei et al. 2008; Koochpaei et al. 2009; Omid et al. 2014; Shahtaheri et al. 2005; Ghavidel et al. 2014; Heidari et al. 2009; Rahiminejad et al. 2010). روش‌هایی همانند Ion (MIP) Molecular imprinted polymer و (IIP) imprinted polymer دارای خاصیت انتخاب پذیری قابل توجهی می‌باشند و نه تنها یون یا مولکول مورد نظر را با بازده بالا از بسترهای نمونه‌های مختلف جداسازی می‌کند بلکه قادر است حتی در مقادیر کم نیز پاسخ گوی نیاز سم شناسان یا آنالیست‌ها باشد. IIP امروزه برای جداسازی و استخراج یون‌های فلزی مورد توجه محققین قرار گرفته است. از جمله کاربردهای این روش می‌توان به تغلیظ نمونه‌های جزئی به کمک SPE و جداسازی انتخابی آنالیت فلزی اشاره نمود. این روش دارای پایداری نسبتاً زیادی می‌باشد و قابلیت تولید با کمترین هزینه و در کوتاه‌ترین زمان را دارد، علاوه بر این در دما و فشار بالا نیز پایدار باشد (Ebrahimzadeh et al. 2012; Luo et al. 2011).

با توجه به اهمیت سم شناسی و آلاینده‌ی شغلی و محیطی یون کادمیوم و نیز حضور مقادیر جزئی آن در نمونه‌های زیست‌شناختی، بکارگیری یک روش دقیق و حساس بسیار مهم می‌باشد. لذا در این مطالعه پلیمر قالب یونی مغناطیسی سنتز و به منظور استخراج نمونه‌های از نمونه ادرار افراد مواجهه یافته بکار گرفته شد. در این بررسی تمام مراحل و عوامل موثر بر کارایی فرآیند استخراج بهینه‌سازی گردید.

و در نهایت یک لیگاند با بازوی وینیل دار بدست آمد و به کمک پمپ خلاء خشک گردید.

گام چهارم: سنتز پلیمر قالب یونی مغناطیسی کادمیوم؛ در این مرحله ترکیبات بدست آمده از مراحل قبل جهت سنتز نهایی پلیمر بکار گرفته شدند. به ازای ساخت هر میلی مول از پلیمر؛ یک گرم از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  عامل دار به همراه  $2 \text{ mmol}$  از لیگاند عامل دار و  $0.5 \text{ mmol}$  از نمک کادمیوم ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ) را در  $50$  میلی لیتر متانول حل شد و به مدت  $30$  دقیقه بر همزن مغناطیسی قرار گرفت.  $1/1$  میلی لیتر EGDMA به عنوان پیوند دهنده عرضی به محلول اضافه گردید و پس از گذشت  $30$  دقیقه دیگر محلول به کمک گاز نیتروژن ( $10$  دقیقه)، اکسیژن زدایی گردید. در نهایت پس از افزودن  $80$  میلی گرم آغازگر (AIBN) ظرف واکنش پلیمریزاسیون به کندانسور و کپسول ازت وصل و در دمای  $70$  درجه سانتی گراد به مدت  $48$  ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا واکنش پلیمریزاسیون تکمیل گردد. شکل ۱ نمای شماتیک از ساختار جاذب سنتز شده را نشان می دهد (Sayar et al. 2013; Ebrahimzadeh et al. 2012).

به منظور استفاده جاذب در اندازه گیری کادمیوم، یون الگو استخراج گردید، در این راستا پلیمر سنتز شده توسط اسید کلریدریک  $2$  مولار تا خارج کردن تمام کادمیوم از ساختار پلیمر مورد شستشو قرار گرفت.

شرایط بهینه استخراج؛ جهت بهینه سازی جاذب سنتز شده روش یک متغیر در زمان یا *One variable at a time* (OVAT) مدنظر قرار گرفت به گونه ای که تمامی عوامل موثر بر جذب و واجذب به صورت جداگانه و با در نظر گرفتن شرایط ثابت برای دیگر فاکتورها بهینه سازی گردید. در این مطالعه pH، زمان استخراج و میزان جاذب در مرحله جذب و زمان واجذب، غلظت و حجم حلال شویش در مرحله واجذب مورد بهینه سازی قرار گرفتند. جهت جداسازی فاز جامد از محلول از آهنربایی با قدرت  $1/4$  تسلا استفاده شد. شکل ۲-۲ نحوه جداسازی ذرات جاذب جامد در محلول را نشان می دهد.

pH محلول ها نیز به کمک دستگاه pH متر، مدل pH lab 827 ساخت شرکت متراوهم (هریسائو-سوئیس) انجام شد. بررسی اندازه و شکل پلیمر قالب یونی سنتز شده با کمک دستگاه میکروسکوپ الکترونی فیلیپس مدل XL-30 (آلمو-هلند) انجام گرفت. بررسی پایداری وزنی-دمایی توسط دستگاه Bahr-Thermo analysis GmbH (هولمست-آلمان) در شرایط فشار اتمسفریک و با نرخ گرمایش  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  انجام پذیرفت. در نهایت آزمون XRD توسط دستگاه فیلیپس مدل PW12C (آمستردام-هلند) انجام شد.

ساخت پلیمر قالب یونی مغناطیسی؛ گام اول: سنتز  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

در این مرحله نمک آهن II و III به نسبت های

مولی ۱ به ۲ در آب مقطر ( $50$  میلی لیتر) و اسید

کلریدریک ( $1/7$  میلی لیتر) حل شده و پس از  $10$  دقیقه گاز زدایی به کمک قیف دکانتور و به صورت قطره قطره به محلول سدیم هیدروکسید ( $30$  گرم سود به همراه  $500$  میلی لیتر آب مقطر) با دمای  $80$  درجه سانتی گراد افزوده شد. در نهایت رسوب سیاه رنگ تشکیل شده که همان ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می باشند توسط آب و استون شسته شده و به مدت  $12$  ساعت در دمای  $60$  درجه سانتی گراد خشک گردید (Asgharinezhad et al. 2014a,b).

گام دوم: عامل دار کردن ترکیب  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ؛  $1$  گرم از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده در مرحله قبل وزن گردید و به همراه  $1$  میلی لیتر تری متوکسی وینیل سیلان در  $50$  میلی لیتر تولوئن حل شده و جهت تکمیل واکنش به مدت  $24$  ساعت در دمای اتاق هم زده شد.

گام سوم: عامل دار کردن لیگاند، در این مرحله  $1 \text{ mmol}$  از لیگاند ۲- آمینو بنزوتیازول به همراه  $1 \text{ mmol}$  ۳-کلرو ۱-پروپین در  $50$  میلی لیتر حلال (متانول+ تری اتیل آمین با نسبت مولی ۱:۱) افزوده شد. ترکیب فوق به مدت  $4$  ساعت به کمک همزن مغناطیسی مخلوط شده

## نتایج

استاندارد ۰/۵ ppm ( $C_1$ ) در رابطه ۱ قرار گرفته و میزان بازیافت تعیین گردید.

رابطه ۱: محاسبه میزان بازیافت نمونه‌ها

$$R\% = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100$$

بررسی تاثیر زمان جذب بر میزان جذب کادمیوم بر روی جاذب؛ زمان لازم جهت قرار گرفتن یون هدف (کادمیوم) درون قالب های کادمیوم زمان استخراج نامیده می‌شود. از این رو میزان ۵mg از جاذب (پلیمر قالب یونی) به ۲۰mL از محلول کادمیوم با غلظت ۰/۵ ppm در شرایط pH بهینه قرار گرفت. محلول به همراه جاذب تحت شرایط زمانی مختلف (در زمان‌های ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۵ دقیقه) به هم زده شد. همانند مرحله قبل فاز جامد جدا شد و بازیافت زمانهای مختلف بر اساس رابطه ۱ تعیین گردید. در نهایت با بررسی میزان بازیافت زمان بهینه جهت استخراج یون کادمیوم برابر ۵ دقیقه در نظر گرفته شد (شکل ۴-ب).

بررسی تاثیر مقدار جاذب بر میزان جذب کادمیوم؛ به منظور بدست آمدن شرایط بهینه و جلوگیری از هدر رفتن مواد، اندازه‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ mg از پلیمر قالب یونی به محلول ۰/۵ ppm کادمیوم اضافه گردید و پس از احتساب pH و زمان ماند بهینه که از مراحل قبل بدست آمد، فاز جامد به کمک آهنربا جدا و محلول باقیمانده به دستگاه جذب اتمی شعله‌ای تزریق شد. با مقایسه بازیافت محاسبه شده برای وزن‌های مختلف جاذب بکار گرفته شده (به صورت Batch)، ۱۰ میلی‌گرم جاذب به عنوان وزن بهینه تعیین گردید (شکل ۴-ج).

بررسی تاثیر غلظت حلال شویش بر میزان جذب کادمیوم بر روی جاذب؛ به منظور بهینه سازی غلظت حلال شویش، شرایط سه گانه جذب که در مراحل قبل تعیین شد، تنظیم گردید. به این صورت که ۵mg از پلیمر قالب یونی به مدت ۵ دقیقه در ۲۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ppm کادمیوم با pH برابر ۷ قرار گرفت. سپس فاز جامد جدا گردید و مایع باقی مانده دور ریخته شد. فاز جامد با ۱۰ mL از حلال HCl با غلظت‌های ۵ M، ۳،

بررسی ساختار جاذب سنتز شده؛ به منظور تایید ساختار شیمیایی جاذب از آزمون‌های FT-IR، TG/DTA و XRD و همچنین تصویر برداری میکروسکوپی (SEM) استفاده گردید، نتایج آزمون SEM به منظور بررسی مورفولوژی پلیمر، تایید نمود که ذرات ساخته شده، در مقیاس نانو می باشند که تصاویر آن در شکل ۲-ب نمایش داده شده است. آزمون TG/DTA به منظور بررسی پایداری وزنی و دمایی جاذب انجام گرفت و نتایج آن نشان داد که جاذب تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد پایدار می‌باشد و پس از آن جاذب دچار حداکثر ۲۰٪ افت در وزن می‌شود (شکل ۳-ا). علاوه بر این نتایج مربوط به XRD و FT-IR نحوه سنتز و اطمینان از برقراری پیوندهای پلیمر را مورد تایید قرار دادند (شکل ۳-ب، ج).

بررسی میزان تاثیر pH بر جذب کادمیوم بر جاذب؛ جهت بهینه سازی pH، میزان ۲۰mg از پلیمر قالب یونی مغناطیسی و ۲۰mL از محلول آبی کادمیوم با غلظت ۰/۵ ppm برای تنظیم pH مرحله‌ی جذب مورد استفاده قرار گرفت. تاثیر pH به روی جذب کادمیوم توسط پلیمر قالب یونی به وسیله‌ی محلول‌های مختلفی دارای pH در ناحیه‌ی ۳/۵ تا ۸ مورد بررسی قرار گرفت. پس از جذب کادمیوم بر روی پلیمر قالب یونی در pH‌های مختلف، رسوب توسط آهن ربا جدا گردید و مایع باقیمانده جهت تشخیص میزان کادمیوم باقی مانده مورد تجزیه توسط دستگاه جذب اتمی شعله‌ای قرار گرفت و به این ترتیب pH بهینه جهت کسب بالاترین بازده استخراج تعیین و pH=۷ به عنوان مقدار بهینه تعیین گردید. شکل ۴-ا میزان بازیافت را در pH‌های مختلف را نشان می‌دهد. برای تعیین بازیافت، ابتدا شرایط استخراج تنظیم می‌گردد، سپس با کمک آهنربا فاز جامد جدا شده و مایع باقی مانده جهت اندازه گیری میزان کادمیوم به دستگاه جذب اتمی شعله‌ای تزریق شد. عدد جذب بدست آمده ( $C_2$ ) و عدد جذب محلول

متغیر بود. در این راستا پلیمر قالب یونی در مدت زمان‌های ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۲۰ دقیقه در مجاورت حلال شویش بهینه قرار گرفت. به این ترتیب زمان ۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه شویش در نظر گرفته شد (شکل ۴-۴f).

تمامی مقادیر بهینه با در نظر گرفتن بازیافت ۹۵٪ تعیین گردید. جدول ۱ نشان دهنده مقادیر بهینه تاثیر گذار بر استخراج و واجذب کادمیوم در جاذب سنتز شده می‌باشد. بررسی تاثیر یونهای مزاحم بر میزان جذب کادمیوم بر روی جاذب سنتز شده؛ به منظور مقایسه میزان انتخاب پذیری پلیمر قالب یونی جهت جذب کادمیوم نسبت به دیگر یون‌های فلزی مقدار ۵ میلی‌گرم از پلیمر قالب یونی ساخته شده به محلول‌های حاوی یون کادمیوم-مس، کادمیوم-سدیم، کادمیوم-روی و کادمیوم-سرب ریخته شد. در این مرحله غلظت کادمیوم ۰/۵ ppm و غلظت دیگر یون‌ها ۱۰۰۰ ppm در نظر گرفته شد. میزان بازیافت در حضور هر یک از یون‌های مزاحم در غلظت‌های بسیار بالاتر از یون آنالیت مد نظر، در جدول ۲ نمایش داده شده است.

به منظور اطمینان از صحت، دقت و اعتبار روش، از تکرار اندازه‌گیری غلظت در ۶ روز متوالی (Day-to-day) و تکرار در یک روز (Within-day) مورد استفاده قرار گرفت. به این منظور استخراج برای ۳ غلظت ۲، ۱۰ و ۵۰ میکروگرم بر لیتر (ppb) به صورت اسپیک در دو حالت آزمایش شد و نتایج آن در جدول ۳ قرار گرفته است.

بررسی عملکرد جاذب بر استخراج کادمیوم از نمونه‌های واقعی ادرار کارگران صنعت؛ به منظور اثبات توانایی جاذب بر استخراج و تغلیظ نمونه‌های واقعی، نمونه‌هایی که از صنعت گرفته شده بود مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه میزان غلظت یون کادمیوم در نمونه‌های ادرار با کمک روش "افزایش استاندارد" (Standard addition) تعیین گردید. در این راستا نمونه‌های جمع‌آوری شده از ۱۱ نفر مورد بررسی قرار گرفت که ۵ نفر در بخش جوش بدنه و ۶ نفر دیگر در

۲، ۱/۵، به مدت ۱۰ دقیقه، جهت عمل شویش هم زده شد. در این مرحله نیز فاز جامد توسط آهنربا جداگردید و مایع باقی مانده از مرحله شویش جهت تعیین میزان واجذب کادمیوم به دستگاه جذب اتمی شعله ای تزریق گردید. بر این اساس غلظت ۲ مولار به عنوان غلظت حلال شویش در سطح بهینه انتخاب گردید. به منظور تعیین بازیافت مراحل سه‌گانه شویش، عدد قرائت شده دستگاه جذب اتمی مایع واجذبی بر عدد جذب محلول استاندارد تقسیم می‌گردد. نکته مورد توجه در این بخش این است که محلول استاندارد می‌بایست بر اساس غلظت نهایی ساخته شود، بطور مثال در این بخش محلول ۲۰ میلی لیتری به ۱۰ میلی لیتر تغلیظ شده در نتیجه غلظت کادمیوم ۲ برابر شده است، در نتیجه می‌بایست غلظت استاندارد ۱ ppm ساخته و در رابطه فوق قرار داده شود. (شکل ۴-۴d).

بررسی تاثیر حجم حلال شویش بر میزان جذب کادمیوم بر روی جاذب؛ درون ۶ ظرف مختلف و برای هر یک ۵mg پلیمر قالب یونی به همراه ۲۰mL از محلول آبی کادمیوم با غلظت ۰/۵ppm ریخته و هم زده شد. در این مرحله نیز مایع مربوط به مرحله استخراج دور ریخته شد و عملیات بهینه سازی همانند مرحله تعیین غلظت حلال شویش انجام گرفت. سپس حجم‌های ۲، ۴، ۶، ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی لیتر از اسید کلریدریک ۲ مولار به آن اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد و نتایج جذب اتمی هر یک بررسی گردید و در نهایت حجم بهینه حلال شویش ۶ میلی لیتر در نظر گرفته شد (شکل ۴-۴e).

بررسی تاثیر زمان شویش بر میزان واجذب کادمیوم؛ زمان لازم جهت خروج یون هدف از سایت قالب شده یونی در ساختار پلیمری را زمان شویش می‌گویند. میزان ۵mg از پلیمر قالب یونی که کادمیوم در سایت‌های قالب شده یونی آن جذب شده است، به ۶mL از محلول اسید کلریدریک با غلظت ۲M وارد شد. این مرحله نیز همانند دو مرحله قبلی تعیین حجم و غلظت حلال شویش انجام گرفت با این تفاوت که این بار فاکتور زمان

می‌باشد (بازیافت برابر ۹۶/۲٪)، لذا این مقدار به عنوان pH بهینه در تمامی مراحل استخراج در نظر گرفته شد. قابل ذکر است که در pH های اسیدی میزان جهت‌گیری پیوندهای نیتروژن افزایش یافته و در pH های بازی رسوب فلز کادمیوم تشکیل می‌شود از این رو بازده جذب در pH های غیر خنثی کاهش می‌یابد؛ لذا بهترین pH جهت استخراج یون کادمیوم از محلولهای آبی مقادیر خنثی می‌باشد. این نتایج با نتایج بدست آمده در مطالعات دیگر نیز همسو بوده است ( Behbahani et al. 2013; Sayar et al. 2013; Rezvani et al. 2014).

زمان لازم جهت استخراج کادمیوم ۵ دقیقه (میزان بازیافت ۹۶/۶٪) و زمان واجذب کادمیوم نیز ۵ دقیقه (بازیافت ۹۶/۴٪) تعیین گردید. در مقایسه با مطالعات قبلی این زمان‌ها به طرز قابل توجهی کاهش یافته است. در مطالعه بوهانی و همکاران که از روش IIP جهت استخراج کادمیوم استفاده گردید، مشخص شد زمان جذب بهینه حدود ۲۰ دقیقه می‌باشد. همچنین در مطالعه Gavin و همکاران در خصوص این روش زمانی حدود ۳۰ دقیقه جهت انجام فرآیند جذب مورد نیاز می‌باشد که در مقایسه با مطالعه حاضر (۵ دقیقه) زمان بیشتری به خود اختصاص می‌دهد ( Buhani et al. 2010; Gawin et al. 2010). باید خاطر نشان کرد که مطالعه حاضر با بکارگیری یک روش جدید جهت ساخت نانو جاذب نه تنها قابلیت جذب پلیمرهای قالب یونی را افزایش داده بلکه نیاز به آسیاب کردن، غربال‌گری و مش بندی را به کلی از بین برده است و علاوه بر این با بهره‌گیری از خاصیت مغناطیسی اینگونه جاذب‌ها روند آماده سازی نمونه‌ها بسیار تسهیل شده است.

در خصوص مقدار و غلظت حلال شویش، ۶ میلی‌لیتر (۹۸/۵٪) اسید کلریدریک ۲ مولار (بازیافت ۹۳/۱٪) به عنوان عوامل بهینه انتخاب گردیدند. در نهایت در هر استخراج ۱۰ میلی گرم جاذب مورد استفاده قرار گرفت. مطالعه حاضر با استفاده از روش Bctch مصرف جاذب را به حداقل ممکن رسانده است، به طوری که

بخش رنگ بدنه خودرو مشغول بکار بودند که نتایج آن در جدول ۴ نشان داده شده است. علاوه بر این، حد تشخیص کادمیوم توسط این جاذب ۰/۶ ppb بدست آمد.

## بحث

بر اساس مطالعات انجام گرفته روش IIP یکی از روش‌های قابل اطمینان در خصوص اندازه‌گیری یون‌های فلزات سنگین در بسترهای پیچیده و یا غلظت‌های پایین می‌باشد ( Ebrahimzadeh et al. 2012; Ren et al. 2006; Rao et al. 2008). تمام مطالعات انجام شده تاکنون روش IIP را به عنوان روش پیش تغلیظ آلاینده‌های فلزی در نمونه‌های زیست محیطی همچون آب، پساب، غذا و سنگ‌های عیاردار مورد استفاده قرار داده‌اند. بر اساس اطلاعات موجود این مطالعه اولین مطالعه در خصوص اندازه‌گیری یون فلزی در نمونه‌های زیست‌شناختی با روش IIP می‌باشد. نتایج مربوط به بررسی‌های مرتبط با XRD نشان داد که پس از عملیات پوشش دهی اجزای پلیمر بر ذرات مغناطیسی، اندازه جاذب در حد نانوذرات بوده و ساختار  $Fe_3O_4$  به عنوان هسته مغناطیسی حفظ گردیده است. علاوه بر این بررسی‌های مربوط به SEM نیز نانو بودن ذرات را تأیید می‌کند. نانو بودن جاذب تاثیر بسزایی در کاهش زمان جذب و واجذب دارد و بازده را تا حد قابل قبولی افزایش می‌دهد. همچنین انجام آزمون FT-IR قبل و بعد از شستشوی کادمیوم از سطح جاذب نشان داد که پس از شستشوی جاذب میزان شدت پیک‌ها به علت حذف کادمیوم افزایش می‌یابد و با این حال الگوهای پیک‌ها بر هم منطبق می‌باشد که نشان دهنده عدم تغییر پیوندهای درون جاذب می‌باشد.

به منظور استفاده از جاذب پس از فرمولاسیون سنتز پلیمر قالب یونی مغناطیسی در اندازه نانو، عوامل مربوط به جذب و استخراج بهینه گردیدند. مشخص شد بهترین تعامل لیگاند و یون کادمیوم در pH خنثی

جاذب سنتز شده را به نمایش بگذارد به طوری که در حضور یون های مشابه از نظر ظرفیت و حتی شعاع یونی، جاذب به صورت انتخابی تنها کادمیوم را جداسازی خواهد نمود. در مطالعات محققان دیگر نیز که روش IIP به عنوان روش پیش تغلیظ برای شناسایی یون ها در محیط زیست استفاده شده بود مشخص شد که بازیافت یون ها در این روش حتی در حضور یون هایی با شعاع یونی مشابه و با غلظت های بسیار بالاتر به دلیل خاصیت انتخاب پذیری بالا قابل قبول بوده است (Shamsipur et al. 2014; Zhang et al. 2011).

جهت معتبرسازی روش، سه نمونه اسپایک شده کادمیوم در غلظت های ۵۰ ppb و ۱۰ و ۲ تهیه گردید آزمایشات در یک روز (Within-day) و در ۶ روز متوالی (Day-to-day) برای هر یک از غلظت ها تکرار شد. با توجه به جدول ۳ در این دسته آزمایشات میزان ضریب تغییرات در حد قابل قبول قرار داشته و دقت روش در تمامی غلظت ها بالا می باشد ( $CV < 3\%$ ). به این ترتیب روش از صحت و دقت قابل قبولی برخوردار است و دارای اعتبار می باشد (Shahtaheri et al. 2008). با توجه به نتایج اخذ شده در آزمایشات مربوط به تکرارپذیری به نظر می رسد با اعتماد نسبتاً مناسبی می توان از این روش بهینه شده به منظور ارزشیابی تراز غلظت فلز کادمیوم در نمونه های زیستی استفاده نمود.

بر اساس مطالعات انجام گرفته این روش برای اولین بار است که برای تعیین فلزات سنگین در نمونه های زیستی مورد استفاده قرار گرفته است. در این مطالعه مقادیر جزئی کادمیوم با کمک جاذبی با خاصیت انتخاب پذیری بالا در نمونه های ادرار بدون آماده سازی های مرسوم همچون هضم اسیدی یا خاکسترسازی مورد تجزیه قرار گرفت. روش حاضر دارای حد آشکار سازی ۰/۶ ppb بوده و تجزیه نمونه ها در تمام مراحل به کمک دستگاه جذب اتمی شعله ای انجام گرفت. بر اساس گزارش ATSDR کمترین LOD گزارش شده جهت اندازه گیری کادمیوم از نمونه های ادرار توسط دستگاه جذب اتمی

جهت ارزیابی هر نمونه با بازده قابل قبول تنها ۱۰ میلی گرم جاذب مورد استفاده قرار گرفته است. اینطور استنباط می گردد که استفاده از روش ستونی باعث اتلاف هزینه و زمان خواهد شد. علاوه بر این هر جاذب را می توان با شستشوی مجدد به کمک اسید کلریدریک بدون افت بازده جذب و تخریب ساختار پلیمر چندین مرتبه مورد استفاده قرار داد. در مطالعه شاه طاهری و همکاران به منظور استخراج فلزات سنگین از نمونه های ادرار به روش ستونی نیازمند استفاده از ۵۰۰ میلی گرم جاذب بوده است، که به این صورت نه تنها مصرف جاذب بالا رفته بلکه زمان استخراج و واجذب نیز افزایش می یابد (Shahtaheri et al. 2007). روش مطالعه حاضر (IIP) در سال ۲۰۱۲ جهت استخراج یون طلا از نمونه های خاک عیاردار بکار گرفته شد و نتایج نشان داد که این روش قابلیت بکارگیری مجدد را داشته به صورتی که می توان جاذب را ۱۲ مرتبه بدون ایجاد افت در میزان بازیافت طلا، مجدداً استفاده نمود (Ebrahimzadeh et al. 2010).

از آنجا که روش جداسازی و پیش تغلیظ فلزات سنگین می تواند بوسیله ترکیبات ماتریکس نمونه تحت تأثیر قرار گیرد، در این مطالعه تأثیر عوامل مداخله کننده موجود در ماتریکس بر بازده حذف فلزات سنگین روی جاذب ساخته شده نیز بررسی گردید. به صورتی که ۴ فلز که انتظار می رفت از نظر ساختار و یا رفتار با یون کادمیوم مشابهت داشته باشند در محلول هایی با غلظت ۲۰۰۰ برابر کادمیوم ساخته شد و کارایی جاذب جهت استخراج کادمیوم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج جدول ۲ نشان داد یون سدیم تأثیر گذاری بیشتری بر استخراج کادمیوم به همراه داشته است با این حال جاذب در این حالت هنوز میزان بازیافت ۹۴/۷٪ خود را حفظ کرده است. در خصوص یون های دو ظرفیتی مس، سرب و روی علیرغم غلظت بالای آنها در محیط آبی بازیافت قابل قبولی برای یون کادمیوم بدست آمده است. این آزمایش می تواند به خوبی خاصیت انتخاب پذیری



## نتیجه گیری

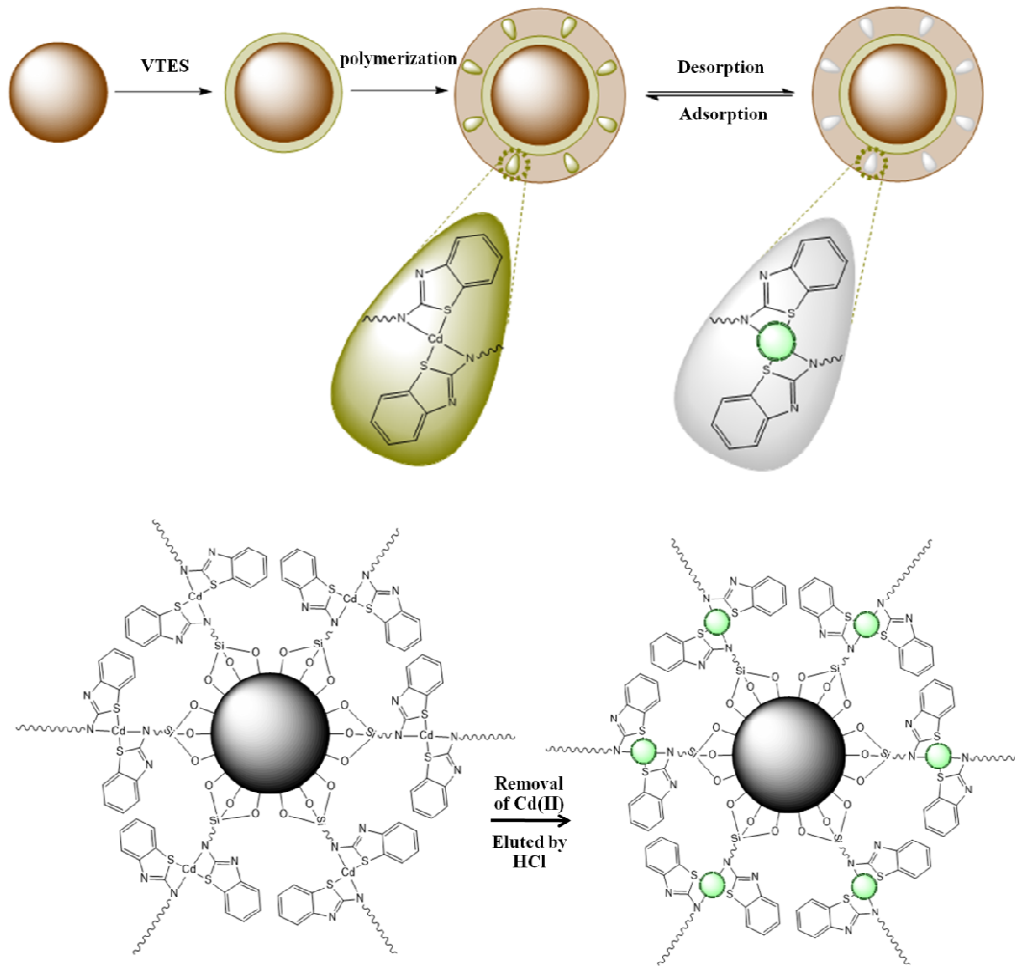
مطالعه حاضر نشان داد، بکار گیری روشهای نوین جهت مطالعه سموم در بسترهای زیست شناختی، فرآیند شناسایی و تعیین مقدار آلاینده‌ها بخصوص فلزات سنگین را تسهیل می‌بخشد. در حال حاضر روش‌هایی همچون IIP که مزایای شناخته شده‌ای در بین محققان حوزه علم شیمی تجزیه و سم‌شناسی دارند، نیز اصلاح شده و با بهره گیری از خاصیت‌های فیزیکی اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ ) از جمله داشتن خاصیت مغناطیسی و نانو ذره بودن آن، روند مطالعه سموم فلزی بسیار سریع‌تر و آسان‌تر صورت می‌گیرد و مراحل همچون فیلتراسیون و سانتریفیوژ به طور کامل حذف خواهد شد. علاوه بر این بررسی بیشتر روش‌های استاندارد نشان می‌دهد که جهت پایش زیست شناختی فلزات تجزیه دستگاهی به کمک جذب اتمی با کوره گرافیتی و جذب اتمی بدن شعله توصیه شده است که معمولا این نوع امکانات در دسترس نمی‌باشد. مطالعه حاضر نشان داد با انتخاب یک روش آماده سازی مناسب می‌توان حتی با در دست داشتن دستگاه‌های تجزیه معمولی نیز مقادیر ناچیز فلزات را در نمونه‌های زیست شناختی تعیین نمود. این مطالعه توانسته با معرفی این روش جدید میزان کادمیوم ادرار را با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای با حداقل حد آشکارسازی ممکن با دقت و صحت قابل قبول اندازه‌گیری نماید.

## شکر و قدردانی

این مقاله حاصل انجام طرح تحقیقاتی است که با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران با کد ۲۲۸۵۰ انجام شده است که بدینوسیله از مساعدت دانشگاه سپاس‌گزاری می‌شود.

شعله‌ای برابر  $5/67 \text{ ppb}$  بوده است (ATSDR 2012). مطالعه حاضر نشان داد با استفاده از یک روش مناسب آماده سازی، حتی با دستگاه‌های تجزیه در دسترس که کاربران آنها نیاز به تخصص زیاد ندارند نیز می‌توان مقادیر جزئی کادمیوم را در بسترهای پیچیده مورد بررسی قرار داد.

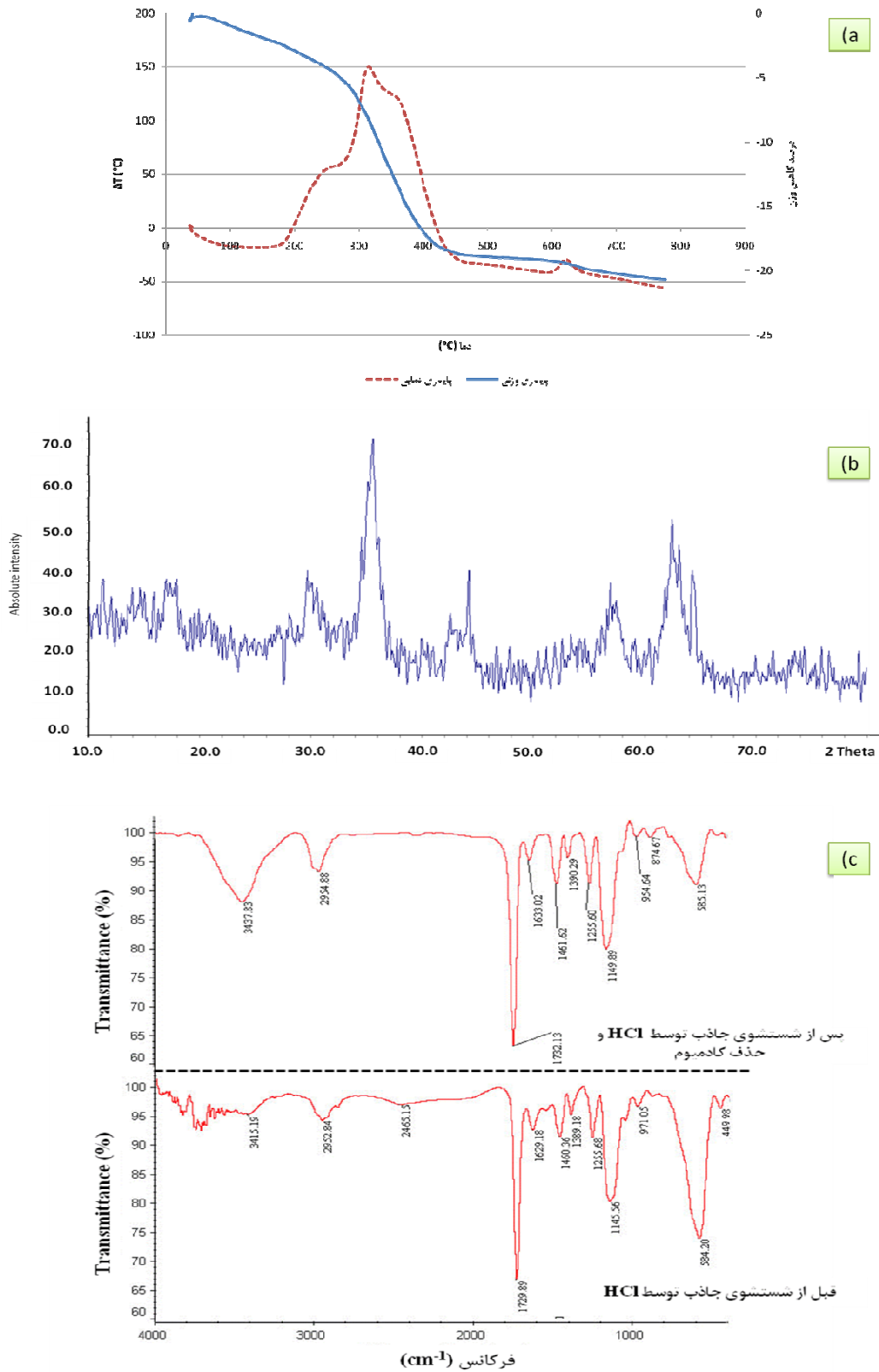
مقدار اولیه کادمیوم در نمونه های ادرار افرادی که تحت مواجهه با کادمیوم قرار داشته‌اند به روش افزایش استاندارد یا نمونه های اسپایک شده تعیین گردید. مقادیر مجاز اعلام شده کادمیوم در ادرار بر حسب جرم کادمیوم/جرم کراتینین ادرار می‌باشد و طبق مقادیر اعلام شده از سوی OSHA این مقدار برابر ۳ میکروگرم کادمیوم بر یک گرم کراتینین ادرار می‌باشد. بر این اساس نمی‌توان این ارقام را با استانداردهای موجود مقایسه نمود اما بررسی جدول ۴ به تنهایی حاکی از این است که مقادیر بالایی از کادمیوم در محیط کار کارگران وجود داشته است چراکه حداقل ۲ سال مواجهه دائم مورد نیاز است تا کادمیوم تجمع یافته در کلیه‌ها از طریق ادرار دفع گردد (ATSDR 2012). علاوه بر این روش حاضر قابلیت بکارگیری در اندازه‌گیری کادمیوم در نمونه‌های خون را نیز دارد. بصورتی که حجم خون گرفته شده را هضم کرده و پس از اندازه‌گیری کادمیوم با این روش آن را با استانداردهای موجود مقایسه کرد. طبق نظر OSHA حد مجاز کادمیوم در خون ۵ میکروگرم به ازای لیتر خون می‌باشد (OSHA 2014).



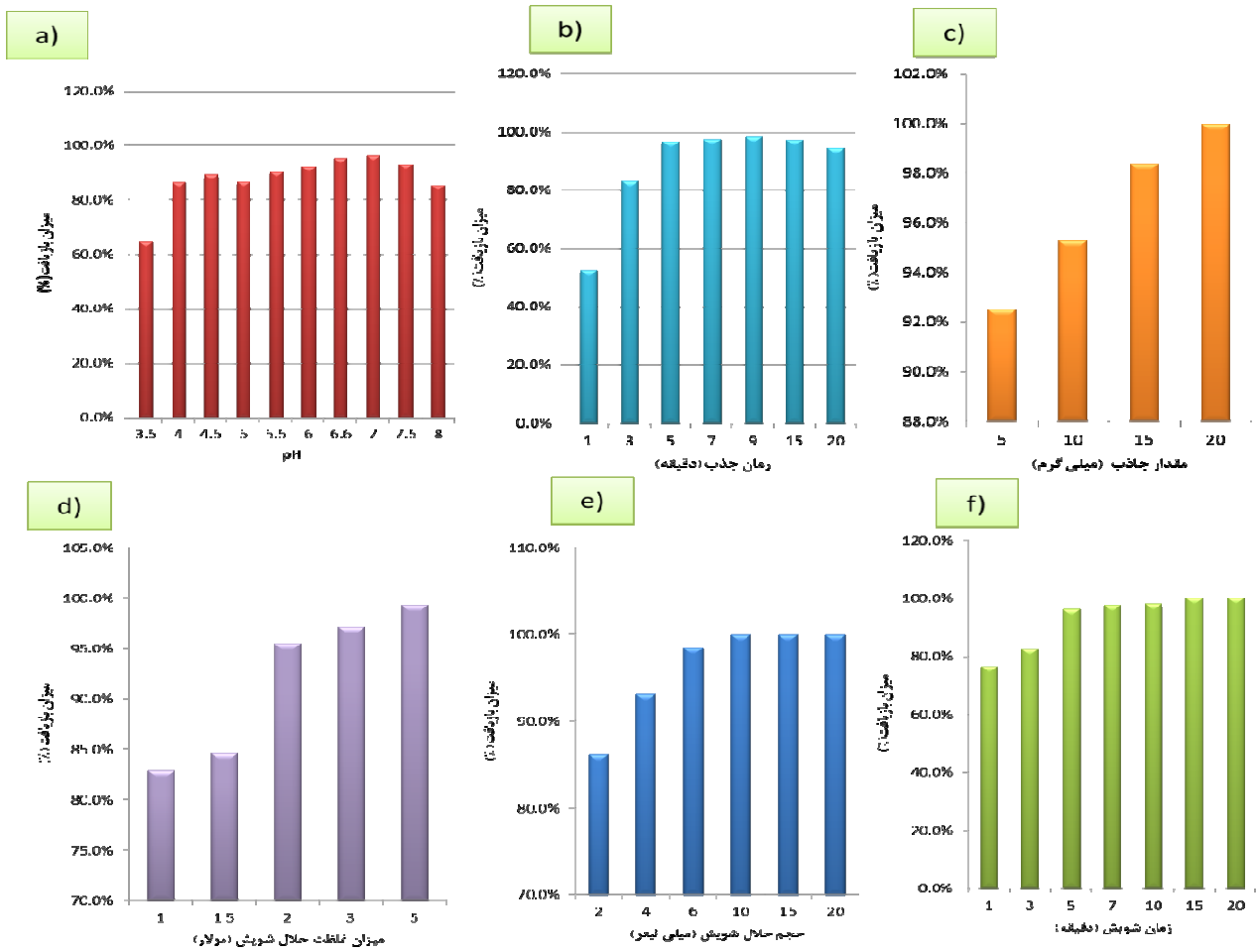
شکل ۱- نمای شماتیک از مراحل سنتز و ساختار پلیمر قالب یونی مخصوص کادمیوم با هسته مغناطیسی در یک صنعت خودرو سازی



شکل ۲- (a) جداسازی ذرات مغناطیسی فاز جامد از محلول بدون نیاز به سانتریفیوژ یا فیلتراسیون (Woo et al. 2014)؛ (b) تصویر اسکن شده توسط میکروسکوپ الکترونی از سطح پلیمر ساخته شده در یک صنعت خودرو سازی



شکل ۳- (a) نتایج آزمون TG/DTA، (b) نتایج بررسی XRD (c) نتایج بررسی جاذب با کمک آزمون FT-IR قبل و بعد از شستن جاذب در یک صنعت خودرو سازی



شکل ۴- نمودار مربوط به بهینه سازی (a) pH، (b) زمان جذب، (c) مقدار جاذب، (d) غلظت حلال شویش، (e) حجم حلال و (f) زمان شویش جاذب ساخته شده در یک صنعت خودرو سازی

جدول ۱- مقادیر بهینه سازی شده موثر بر استخراج و واجذب کادمیوم بر جاذب در یک صنعت خودرو سازی

| عامل           | مقادیر بهینه شده | درصد بازیافت |
|----------------|------------------|--------------|
| pH نمونه       | ۷                | ۹۶/۲         |
| زمان استخراج   | ۵ دقیقه          | ۹۶/۶         |
| زمان شویش      | ۵ دقیقه          | ۹۶/۴         |
| غلظت حلال شویش | ۲ مولار          | ۹۵/۵         |
| حجم حلال شویش  | ۶ میلی لیتر      | ۹۸/۵         |
| میزان جاذب     | ۱۰ میلی گرم      | ۹۵/۳         |

جدول ۲ - تاثیر حضور یون‌های مزاحم بر میزان جذب کادمیوم بر پلیمر قالب یونی در یک صنعت خودرو سازی

| یون مزاحم        | نسبت غلظت یون‌های مزاحم به کادمیوم | درصد بازیافت |
|------------------|------------------------------------|--------------|
| Zn <sup>+2</sup> | ۲۰۰۰                               | ۹۶/۴         |
| Pb <sup>+2</sup> | ۲۰۰۰                               | ۹۷/۴         |
| Na <sup>+</sup>  | ۲۰۰۰                               | ۹۴/۷         |
| Cu <sup>+2</sup> | ۲۰۰۰                               | ۹۶/۰         |

جدول ۳- بررسی قابلیت تکرار پذیری روش پلیمر قالب یونی مغناطیسی در یک صنعت خودرو سازی

| شاخص آماری |       |       |       |        |         | غلظت اسپایک شده (µg L <sup>-1</sup> ) |
|------------|-------|-------|-------|--------|---------|---------------------------------------|
| ۵۰         |       | ۱۰    |       | ۲      |         |                                       |
| W-day      | D-day | W-day | D-day | W-day* | D-day** |                                       |
| ۵۲/۶۹      | ۵۰/۸۳ | ۱۱/۷۹ | ۱۱/۱۰ | ۳/۸۲   | ۳/۴۹    | میانگین                               |
| ۱/۴۵       | ۱/۱۹  | ۱/۱۴  | ۰/۵۳  | ۰/۹۸   | ۰/۴۱    | انحراف معیار                          |
| ۰/۰۲۷      | ۰/۰۲۳ | ۰/۰۹۷ | ۰/۰۴۷ | ۰/۲۵۷  | ۰/۱۱۸   | ضریب تغییرات - CV(%)                  |

W-day\*: تکرار در طول یک روز

D-day\*\*: تکرار در روزهای متوالی

\*\*\* حجم نمونه ها ۲۵ میلی لیتر می باشد.

جدول ۴- اندازه گیری کادمیوم ادرار کارگران مواجهه یافته در یک صنعت خودرو سازی

| کد نمونه | سن(سال) | سابقه کار(سال) | مصرف سیگار | محل کار  | غلظت کادمیوم در هر نمونه (ppb) |
|----------|---------|----------------|------------|----------|--------------------------------|
| ۱        | ۳۲      | ۸              | خیر        | سالن رنگ | ۸۴                             |
| ۲        | ۳۰      | ۶              | خیر        | سالن رنگ | ۵۴                             |
| ۳        | ۳۱      | ۸              | خیر        | سالن رنگ | ۲۹/۲۵                          |
| ۴        | ۳۲      | ۸              | بله        | سالن رنگ | ۷۲/۳۳                          |
| ۵        | ۳۰      | ۷              | بله        | سالن رنگ | ۱۵                             |
| ۶        | ۳۱      | ۸              | خیر        | سالن رنگ | ۲۰                             |
| ۷        | ۳۱      | ۴              | خیر        | جوش بدنه | ۱۴۷                            |
| ۸        | ۲۷      | ۴              | خیر        | جوش بدنه | ۲۱/۳۳                          |
| ۹        | ۳۳      | ۳              | بله        | جوش بدنه | ۱۴۲                            |
| ۱۰       | ۴۲      | ۱              | خیر        | جوش بدنه | ۵۲                             |
| ۱۱       | ۲۶      | ۲              | خیر        | جوش بدنه | ۲۸                             |

## References

- Asgharinezhad, A.A., Ebrahimzadeh, H., Rezvani, M., Shekari, N. and Loni, M., 2014a. A novel 4-(2-pyridylazo) resorcinol functionalised magnetic nanosorbent for selective extraction of Cu(II) and Pb(II) ions from food and water samples. *Food Additives and Contaminants part A*, **31**(7), pp.1196–1204.
- Asgharinezhad, A.A., Mollazadeh, N., Ebrahimzadeh, H., Mirbabaei, F. and Shekari, N., 2014b. Magnetic nanoparticles based dispersive micro-solid-phase extraction as a novel technique for coextraction of acidic and basic drugs from biological fluids and waste water. *Journal of Chromatography A*, 1338, pp.1–8.
- ATSDR., 2012. Toxicological Profile For Cadmium. U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service. section 7 (Analytical methods, pp.333-343).
- Behbahani, M., Barati, M., Kalate Bojdi, M., Pourali, A., Bagheri, A. and Akbari Ghareh Tapeh, N. 2013. A nanosized cadmium(II)-imprinted polymer for use in selective trace determination of cadmium in complex matrices. *Microchimica Acta*, **140**(11-12), pp. 1117-1125.
- Buhani, N., Nuryono, E. and Sri, K. 2010. Production of metal ion imprinted polymer from mercapto-silica through sol-gel process as selective adsorbent of cadmium. *Desalination*. 251. pp. 83–89.
- Cadmium Compounds. [Available at: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis> Cited at 12 Jan. 2014]
- Chen, L. G., Zhang, X. P., Sun, L., Xu, Y., Zeng, Q. L. and Wang, H., 2009. Preparation of core-shell magnetic ion-imprinted polymer for selective extraction of Pb (II) from environmental samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **57**, pp.10073–10080.

- Ebrahimzadeh, H., Moazzen, E., Amini, M. and Sadeghi, O., 2012. Novel magnetic ion imprinted polymer as a highly selective sorbent for extraction of gold ions in aqueous samples. *Analytical Methods*, 4, pp. 3232-3237.
- Ghavidel, F., Shahtaheri, S.J., Torabbeigi, M. and Rahimi-Froushani, A., 2014. Optimization of solid phase microextraction procedure followed by gas chromatography with electron capture detector for pesticides butachlor and chlorpyrifos. *American Journal of Chemistry*, 5(9), pp. 535-546.
- Gawin, M., Konefal, J., Trzewik, B., Walas, S. Tobiasz, A., Mrowiec, H. and Witek, E., 2010. Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 80, pp.1305-1310.
- Heidari, H.R., Shahtaheri, S.J., Golbabaei, F., Alimohamadi, M. and Rahimi-Froushani, A., 2009. Determination of trace amounts of cadmium by modified graphite furnace atomic absorption spectrometry after liquid phase microextraction. *Iranian Journal of Public Health*, 38(1), pp.89-99.
- OSHA., 1992. Office of Regulatory Analysis, [Available at: [https:// www.osha.gov/html/oshdir.html](https://www.osha.gov/html/oshdir.html). Cited 18 April 2014]
- International Agency for Research on Cancer (IARC)., 1993. in: Proceedings of the Meeting of the IARC Working Group on Beryllium, Cadmium, Mercury and Exposures in the Glass Manufacturing Industry, Scand. J.Work. Environ. Health. 19, P. 360.
- Komjarova, I. and Blust, R., 2006. Comparison of liquid-liquid extraction, solid-phase extraction and coprecipitation preconcentration methods for the determination of cadmium., copper., nickel., lead and zinc in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 576, pp.221-228.
- Koohpaei, A.R., Shahtaheri, S.J., Ganjali, M.R., Rahimi-Froushani, A. and Golbabaei, F., 2008. Molecular imprinted solid phase extraction for trace level determination of atrazine in environmental samples. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 5(4), pp.283-296.
- Koohpaei AR., Shahtaheri SJ., Ganjali MR., Rahimi-Froushani A. and Golbabaei F., 2009. Optimization of solid phase extraction using developed modern sorbent for trace analysis of diazinon in drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 170, pp.1247-1255.
- Luo, X., Luo, S., Zhan, Y., Shu, H., Huang, Y. and Tu, X., 2011. Novel Cu (II) magnetic ion imprinted materials prepared by surface imprinted technique combined with a sol-gel process. *Journal of Hazardous Materials*, 192, pp.949-955.
- National Library of Medicine. Hazardous Substances Data Bank (HSDB), 1996. [available at: [http:// www.ncbi.nlm.nih.gov/ books/NBK45471](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK45471). cited at 25 may 2015]
- Omidi, F., Behbahani, M., Sadeghi-Abandansari, H. and Shahtaheri, S.J., 2014. Coupling of molecular imprinted polymer nanoparticles by high performance liquid chromatography as an efficient technique for sensitive and selective trace determination of 4-chloro-2-methylphenoxy acetic acid in complex matrices. *Iranian Journal of Public Health*, 43(5), pp. 645-657.
- Oymak, T., Tokalioglu, S., Yilmaz, V., Kartal, S. and Aydin, D., 2009. Determination of lead and cadmium in food samples by the coprecipitation method. *Journal of Food Chemistry*, 113, pp.1314-1317.
- Rahiminejad, M., Shahtaheri, S. J., Ganjali, M.R., Rahimi-Froushani, A., Koohpaei, A.R. and Golbabaei, F., 2010. An experimental investigation of the molecularly imprinted polymers as tailor-made sorbents of diazinon. *Analytical Chemistry*, 65(7), pp.694-697.



- Rao, T.P., Kala, R. and Daniel, S., 2006. Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics. *Analytica Chimica Acta*, 578, pp.105-116.
- Ren, Y.M., Zhang, M.L. and Zhao, D., 2008. Synthesis and properties of magnetic Cu(II) ion imprinted composite adsorbent for selective removal of copper. *Desalination*, 228, pp.135-149.
- Rezvani, M., Asgharinezhad, A.A., Ebrahimzadeh, H. and Shekari, N., 2014. A polyaniline-magnetite nanocomposite as an anion exchange sorbent for solid-phase extraction of chromium (VI) ions. *Microchimica Acta*, in press.
- Shahtaheri, S.J., Mesdaghinia, A. and Stevenson, D., 2005. Evaluation of factors influencing recovery of herbicide 2,4-D from drinking water. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 24(1), pp.33-40.
- Shahtaheri, S.J., Khadem, M., Golbabaei, F. and Rahimi-Froushani, A., 2007a. Optimization of sample preparation procedure for evaluation of occupational and environmental exposure to Nickel. *Iranian Journal of Public Health*, 36(2), pp.73-81.
- Shamsipur, M., Rajabi, B., Pourmortazavi, S.M. and Roushani, M., 2014. Ion imprinted polymeric nanoparticles for selective separation and sensitive determination of zinc ions in different matrices. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, pp.24-33.
- Shahtaheri, S.J., Abdollahi, M., Golbabaei, F. and Rahimi-Froushani, A., 2008. Monitoring of mandelic acid as a biomarker of environmental and occupational exposures to styrene. *International Journal of Environmental Research*, 2(2), pp. 169-176.
- Sayar, O., Akbarzadeh-Torabi, N., Saravani, H., Mehrani, K., Behbahani, A. and Moghadam-Zadeh H.R., 2013. A novel magnetic ion imprinted polymer for selective adsorption of trace amounts of lead(II) ions in environment samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), pp. 2657-2662.
- Woo, H., Lee, K., Park, S. and Park K. H., 2014. Magnetically Separable and Recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Supported Ag Nanocatalysts for Reduction of Nitro Compounds and Selective Hydration of Nitriles to Amides in Water. *Molecules*, 19(1), pp.699-712.
- Zhang, M., Zhang, Z., Liu, Y., Yang, X., Luo, L. and Chen, J., 2011. Preparation of core-shell magnetic ion-imprinted polymer for selective extraction of Pb(II) from environmental samples. *Chemical Engineering Journal*, 178, pp.443-450.

## Application of an ion imprinted polymer for development of cadmium biological monitoring in an automobile industry

**Panjali, Z.**, MSc. Student, Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

**Asgharinezhad, AA.**, Ph.D. Department of Applied Chemistry, School of Chemistry, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

**Ebrahimzadeh, H.**, Ph.D. Associate professor, Department of Applied Chemistry, School of Chemistry, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

**Rezvani, M.**, MSc. Department of Applied Chemistry, School of Chemistry, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

**Yarahmadi, R.**, Ph.D. Associate professor, Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

**Shahtaheri, SJ.**, Ph.D. Professor, Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran-Corresponding author: Shahtaheri@tums.ac.ir

Received: Nov 19, 2014

Accepted: Feb 2, 2015

### ABSTRACT

**Background and Aim:** Exposure to heavy metals always causes serious health problems in people working in the industry. Heavy metals may interfere with enzyme functioning or accumulate in specific body organs, leading to various health problems. Cadmium is a toxic heavy metal widely used in various industries and, therefore, workers in metal industries are at risk of exposure to it.

**Materials and Methods:** A solid-phase sorbent was synthesized and factors influencing its sorption and elution steps were optimized ( $R > 95\%$ ). The validated sorbent (chemically, physically and as regards reproducibility) was used to determine the cadmium content of the worker's urines.

**Results:** Optimized conditions for sorption and elution step were found to be as follows: pH= 7; sorption and elution time (both)= 5 min; elution volume= 6 mL, and elution concentration= 2 mol L<sup>-1</sup>. The great selectivity and the nano-particle size of the sorbent resulted in its highly precise performance (0.6ppb) and high validity and accuracy (CV<3%).

**Conclusion:** Using the nano-magnetic sorbent technique and some such laboratory methods as flame atomic absorption spectroscopy, one can easily measure trace amounts of heavy metals in urine. This technique is relatively less expensive and rapid since, when using it, one can omit the filtration and centrifugation steps.

**Key words:** Cadmium, Biological monitoring, Ion imprinted polymer, Automobile industry