



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم کادمیم (II) در نمونه‌های آبی زیست‌محیطی با استفاده از یک الکتروود یون گزین جدید بر پایه نفازودون و مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم هگزا فلوروفسفات

محمد رضا جلالی سروستانی<sup>۱</sup>، زهره درودی<sup>۲\*</sup>

۱- عضو باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، تهران، ایران  
۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

### اطلاعات مقاله: چکیده

**تاریخ دریافت:** ۹۹/۰۷/۱۹  
**تاریخ ویرایش:** ۹۹/۰۹/۲۲  
**تاریخ پذیرش:** ۹۹/۰۹/۲۶  
**تاریخ انتشار:** ۹۹/۰۹/۳۰

**واژگان کلیدی:** کادمیم (II)، نفازودون، الکتروود یون گزین، پتانسیومتری

**پست الکترونیکی نویسنده مسئول:**  
Zohreh.Doroudi@gmail.com

**زمینه و هدف:** کادمیم یک آلاینده زیست محیطی بالقوه است که تأثیرات بدی بر محیط زیست و سلامتی موجودات زنده دارد. در نتیجه، طراحی یک روش ساده و ارزان برای اندازه‌گیری آن بسیار مهم است. در نتیجه، در این تحقیق، یک حسگر پتانسیومتری بر پایه داروی نفازودون به‌عنوان تبادل‌گر یونی و مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم هگزا فلوروفسفات ( $[BMIM]PF_6$ ) به‌عنوان افزودنی یونی برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار جزئی کادمیم (II) طراحی گردید.

**روش بررسی:** در این تحقیق، یک الکتروود یون گزین غشائی با ترکیب درصد، ۱۰ درصد نفازودون، ۲ درصد  $[BMIM]PF_6$ ، ۳۰ درصد پلی وینیل کلراید (PVC) و ۵۸ درصد دی‌اکتیل فتالات (DOP) ساخته شد و از اختلاف پتانسیل به‌وجود آمده میان الکتروود غشائی و الکتروود مرجع، به‌عنوان سیگنالی که ارتباط مستقیمی با لگاریتم غلظت کادمیم (II) دارد به‌منظور اندازه‌گیری این فلز سنگین استفاده گردید.

**یافته‌ها:** حسگر ساخته شده شیب نرنستی مناسبی ( $30/5 \text{ mV.Decade}^{-1}$ ) را در گستره وسیع غلظتی  $8 \times 10^{-9} \text{ M}$  تا  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  از خود نشان داد و حد تشخیص آن  $6 \times 10^{-9} \text{ M}$  بود. پاسخ پتانسیلی حسگر، در محدوده وسیعی از pH محلول (۸/۰ - ۳/۵)، مستقل بود، زمان پاسخ‌دهی حسگر ۵ s و طول عمر آن ۱۵ هفته بود.

**نتیجه‌گیری:** حسگر ساخته شده، بدون نیاز به مراحل پیچیده آماده‌سازی نمونه، به‌طور موفقیت‌آمیزی جهت تعیین مقدار غلظت‌های پایین کادمیم (II) در نمونه‌های زیست‌محیطی مورد استفاده قرار گرفت و نتایج به‌دست آمده با نتایج روش جذب اتمی شعله‌ای در تطابق مناسبی بود. در نتیجه، الکتروود طراحی شده صحت خوبی داشته و از آن می‌توان برای اندازه‌گیری کادمیم (II) در نمونه‌های آبی استفاده نمود.

## مقدمه

کادمیم یک فلز سنگین جهش‌زا، سرطان‌زا و سمی است که متداول‌ترین حالت اکسایش آن در طبیعت کادمیم (II) است (۱). این فلز سنگین علیرغم سمیت بالایی که دارد، در صنایع مختلفی از جمله تولید رنگ، باتری‌سازی، تولید انواع مختلف پلاستیک و آلیاژسازی، دارای کاربردهای فراوانی هست. از این‌رو، پساب حاصل از این صنایع، یکی از منابع اصلی آلودگی محیط‌زیست از طریق کادمیم است. البته، مصرف زغال‌سنگ و سوخت‌های فسیلی هم علت اصلی دیگر آلودگی هوا توسط این عنصر سمی است (۲-۴). بنا بر نظر سازمان بهداشت جهانی، مقدار کادمیم در خون انسان نباید از  $0.05 \text{ mg/l}$  بیشتر شود، زیرا کادمیم حتی در غلظت‌های خیلی کم، عوارض سوء و جبران‌ناپذیری را بر سلامت انسان و سایر موجودات زنده می‌گذارد که از جمله این عوارض می‌توان به حالت تهوع، استفراغ، سردرد، شوک، حملات صرعی، انقباضات دردناک عضلانی، افزایش فشارخون و اختلال در عملکرد کبد، کلیه و دستگاه گوارش اشاره نمود (۵). از این‌رو، شناسایی و اندازه‌گیری کادمیم از اهمیت زیادی برخوردار است. روش‌های گوناگونی برای اندازه‌گیری کادمیم وجود دارد که متداول‌ترین آنها طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای، طیف‌سنجی جذب اتمی با کوره الکتروترمال، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا، طیف‌بینی فلورسانس اتمی و طیف‌بینی نشر اتمی با پلاسما جفت شده القایی است. این روش‌ها، اگرچه حساسیت و حد تشخیص قابل قبولی دارند، اما دستگاه‌وری آنها بسیار پیچیده و گران است. علاوه بر این، در اغلب این روش‌ها قبل از مرحله اندازه‌گیری، مراحل پیش‌تغلیظ و آماده‌سازی نمونه وجود دارد که فرایند آنالیز را طولانی و زمان‌بر می‌کند و برای انجام این مراحل به کاربرهایی ماهر و با تجربه نیاز است (۶-۹).

از سوی دیگر، الکترودهای یون‌گزين حسگرهای پتانسیومتری هستند که جایگزین مناسبی برای روش‌های

تجزیه‌ای نامبرده شده است (۱۰)، زیرا این حسگرها دارای مزایای قابل توجهی از جمله قابل حمل بودن، دستگاه‌وری ساده و ارزان، زمان کوتاه آنالیز و قابلیت کاربرد در نمونه‌های کدر و رنگی هستند و از گزینش پذیری مناسبی برخوردارند (۱۱-۱۳). اگرچه تاکنون الکترودهای یون‌گزين متعددی برای اندازه‌گیری کادمیم (II) بر پایه یونفورهای مختلف ساخته شده‌اند، اما اغلب آنها دارای حد تشخیص نسبتاً بالایی بوده و برای اندازه‌گیری مقادیر جزئی این فلز سنگین، مفید نیستند (۱۴، ۱۵). علاوه بر این، بیشتر حسگرهای گزارش شده بر پایه یونفورهایی طراحی شده‌اند که سنتز آنها سخت و وقت‌گیر بوده و مقادیر زیادی از حلال‌های آلی که برای محیط‌زیست مضر هستند، در فرایند سنتز آنها مصرف می‌گردد (۱۶). بنابراین، طراحی یک الکتروده یون‌گزين جدید برای اندازه‌گیری کادمیم (II) که حد تشخیص خیلی کمی داشته و در گستره‌های غلظتی پایین قابل استفاده بوده و همچنین یونفور استفاده شده در غشا آن ساده، ارزان و در دسترس باشد، بسیار مهم است (۱۷).

نفازدون دارویی است که برای درمان افسردگی و اختلالات اضطرابی تجویز می‌گردد. این مولکول دارویی حلالیت ضعیفی در آب داشته و در ساختار خود دارای ۵ هترواتم نیتروژن، ۲ هترواتم اکسیژن، ۱ اتم کلر و دو حلقه بنزن است. با توجه به گروه‌های عاملی که در ساختار این دارو قرار دارند، انتظار می‌رود که بتواند برهم‌کنش قوی با فلزات واسطه برقرار نماید و با آنها کمپلکس‌های پایدار تشکیل دهد (۱۸). از این‌رو، این مولکول دارویی به‌عنوان مبادله‌کننده یونی خنثی انتخاب گردید. از سوی دیگر، در یک دهه گذشته مایعات یونی در حوزه شیمی تجزیه، توجه‌های زیادی را به خود جلب نموده‌اند. مایعات یونی در واقع ترکیب‌های یونی هستند که در دمای اتاق به حالت مایع وجود دارند و از خواص مطلوب آنها می‌توان به سمیت پایین و دوستدار محیط‌زیست بودن، رسانایی الکتریکی فوق‌العاده، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا،

شده به همان شکل خریداری شده و بدون انجام مراحل خالص سازی بیشتر، مورد استفاده قرار گرفتند. محلول های مورد استفاده با آب دو بار تقطیر شده دیونیزه ساخته و فعالیت آنها به وسیله معادله دبای هوکل محاسبه شد. pH محلول ها به وسیله الکتروود شیشه مرسوم تنظیم گردید و از دستگاه جذب اتمی شعله ای Shimadzu AA-670 G برای آنالیز نمونه های حقیقی استفاده شد.

#### - روش ساخت حسگر بر پایه یونوفور نفازدون

برای تهیه غشا الکتروود، مقادیر متفاوتی از نفازدون به عنوان یونوفور،  $[BMIM]PF_6$  و KTY به عنوان افزودنی یونی، DOP و NB به عنوان پلاستی سایزر و PVC به عنوان ماتریس پلیمری وزن شده و در 3 mL حلال THF حل شد. برای اطمینان از حل شدن لیگاند، بشر 5 min در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. محلول به دست آمده به مدت 20 min زیر هود گذاشته شد تا به آرامی تبخیر شود و یک مایع غلیظ همگن روغنی از آن به دست آید. سپس یک میله گرافیتی به مدت 15 s در داخل محلول روغنی قرار گرفت و یک لایه غشا نیمه شفاف به ضخامت نزدیک به 0.4 mm بر روی آن تشکیل شد. هر الکتروود به مدت 24 h در دمای اتاق خشک شده و سپس در محلول  $1 \times 10^{-2} M$  کادمیم نیترات (II) به مدت 24 h جهت آماده شدن غشا الکتروود قرار داده شد (25-27). برای بهینه سازی ترکیب درصد غشا، از چهار جزء تشکیل دهنده ماتریس پلیمری، مقدار سه جزء به صورت ثابت نگهداشته شد و مقدار یک جزء دیگر در یک محدوده منطقی (باتوجه به مقادیر گزارش شده در مقالات پیشین) تغییر داده شد و سپس پاسخ پتانسیلی الکتروود مورد بررسی قرار گرفت و مقداری که منجر به مشاهده بیشترین شیب نرنستی و وسیع ترین گستره خطی شد به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید (28).

#### - روش اندازه گیری پتانسیل و مبنای عملکرد حسگر

پتانسیل الکتروود با تغییر غلظت کادمیم نیترات در محلول آزمایشی در محدوده  $8 \times 10^{-9}$  تا  $1 \times 10^{-2} M$  اندازه گیری

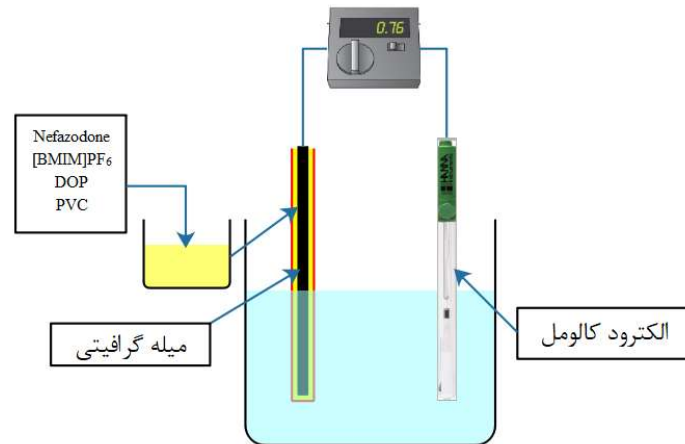
فراریت کم، دامنه پتانسیلی گسترده و قابلیت تنظیم گرانروی اشاره نمود (21-19). این ویژگی ها باعث شده است که در سال های گذشته از مایعات یونی در حسگرهای الکتروشیمیایی به عنوان اصلاح گر اصلی، افزودنی یونی و همچنین اتصال دهنده در الکتروود های خمیر کربنی به وفور استفاده گردد (24-22).

از این رو، هدف این تحقیق، ساخت یک الکتروود یون گزین جدید برای اندازه گیری مقادیر کم کادمیم (II)، با ارقام شایستگی تجزیه ای بهتر، قیمت ارزان تر و مراحل ساخت ساده تر، در مقایسه با حسگرهای گزارش شده پیشین، است. با توجه به اینکه تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر طراحی یک حسگر پتانسیومتری با استفاده از نفازدون به عنوان یونوفور و مایع یونی  $[BMIM]PF_6$  به عنوان افزودنی یونی برای اندازه گیری کادمیم (II) یا سایر فلزات سنگین ارائه نشده است، و این دو ماده ویژگی های بی نظیری دارند که استفاده از آنها را به عنوان یونوفور و افزودنی یونی توجیه می نماید. در این تحقیق، یک الکتروود گرافیتی روکش دار شده با استفاده از این دو ماده، برای اندازه گیری پتانسیومتری کادمیم (II) طراحی شد. تمامی پارامترهای مؤثر بر عملکرد حسگر مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت و در نهایت عملکرد الکتروود در اندازه گیری این فلز سنگین در چند نمونه حقیقی مورد بررسی قرار گرفت.

#### مواد و روش ها

دی اکتیل فتالات (DOP)، نیتروبنزن (NB)، مایع یونی 1- بوتیل-3- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات ( $[BMIM]PF_6$ )، پتاسیم تتراکیس (4- کروفنیل) بورات (KTY)، سدیم هیدروکسید، اسید نیتریک، استون و اتانول با خلوص تجزیه ای خریداری شدند. ماده موثره نفازدون از واحد تحقیق و توسعه کارخانه داروسازی، تهیه گردید. نمک نیترات فلزات مختلف، پلی وینیل کلراید (PVC) و تتراهیدروفوران (THF) خریداری شدند. تمامی مواد ذکر

الکتروود کالومل اشباع (SCE) || محلول آزمایش || حسگرگرافیتی روکش شده



شکل ۱- شمای یک سل شامل الکتروود غشایی

مقدار آن، نقش مؤثری بر میزان حساسیت، گزینش پذیری و گستره خطی دارد. به همین دلیل باید غلظت اجزای تشکیل دهنده غشا برای رسیدن به شیب نرنستی مناسب با ضریب همبستگی بالا بهینه شود. به منظور دستیابی به بهترین نتیجه، ۱۴ غشا با ترکیب درصدهای مختلف ساخته و مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این آزمایش‌ها در جدول ۱ آمده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد باید مقدار بهینه یونوفور ۱۰ درصد در نظر گرفته شود. برای انتخاب نرم‌کننده و مقدار بهینه آن، دو ترکیب DOP و NB مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که DOP نرم‌کننده بهتری از NB است. عامل بعدی، بررسی تاثیر  $[BMIM]PF_6$  و KTY به عنوان یک افزودنی یونی در بهینه‌سازی غشا بود. نتایج نشان می‌دهد که از نظر نوع افزودنی یونی، شیب نرنستی برای  $[BMIM]PF_6$  بیشتر از KTY است. در مقایسه با غشایی که فاقد این افزودنی یونی هست بالاترین شیب نرنستی برای غشا حاوی ۲ درصد  $[BMIM]PF_6$  به دست آمد. با توجه به جدول ۱ الکتروود ۱۲ که دارای ۱۰ mg نفازودون، ۲ mg  $[BMIM]PF_6$ ، ۵۸ mg DOP و ۳۰ mg PVC است دارای بهترین عملکرد است.

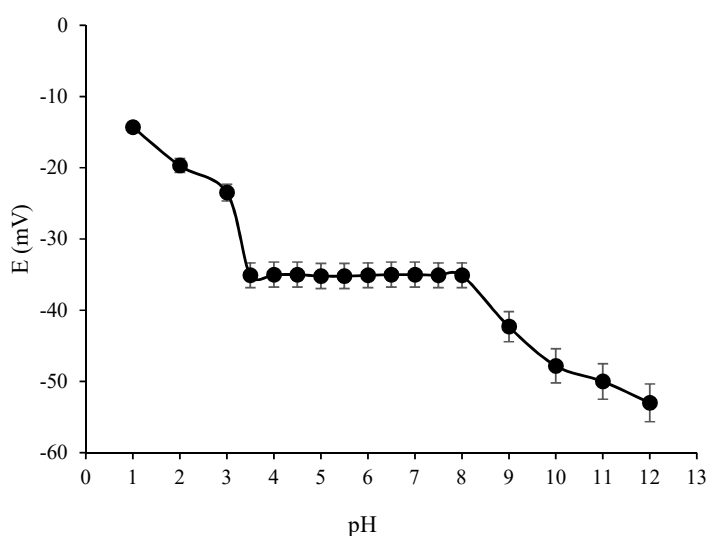
شد. پتانسیل سیستم الکتروودی به وسیله مولتی‌متر با دقت  $\pm 0.1 \text{ mV}$  و در دمای  $25^\circ \text{C}$  ثبت شد. از یک الکتروود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروود مرجع بیرونی و یک میله گرافیتی به طول ۳ cm و قطر ۳ mm برای ساخت الکتروود گرافیتی روکش‌دار شده با غشاء پلیمری مورد استفاده قرار گرفت. شمای پیل در شکل ۱ آمده است.

## یافته‌ها

نتایج حاصل از آزمایش‌های ترکیب درصد غشا، تاثیر شرایط متفاوت بر روی کارایی الکتروود مانند محیط‌های غیرآبی و pHهای ۱۲-۱۰ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۱ و ۲ و شکل ۱ آمده است. نتایج حاصل از بررسی گزینش پذیری، پایداری، تکرار پذیری و زمان پاسخ‌دهی الکتروود در جدول ۳ و شکل ۲ نشان داده شده است. از الکتروود یون گزین ساخته شده در آنالیز یون کادمیم (II) در نمونه‌های حقیقی استفاده شد که نتایج به دست آمده در جدول ۴ آورده شده است. در کنار نقش کلیدی ساختار یونوفور در تهیه الکتروودهای گزینش پذیر، عوامل متعددی مانند مقدار یونوفور، نوع پلاستی‌سایزر و نسبت آن با PVC، نوع افزودنی یونی و

جدول ۱- تاثیر ترکیب درصد غشاء بر پاسخ حسگر کادمیم (II) طراحی شده بر پایه نفازدون

شماره غشاء	یونوفور (نفازدون) (wt.%)	افزودنی یونی ([BMIM]PF <sub>6</sub> ) (wt.%)	افزودنی یونی (KTY) (wt.%)	نرم کننده (wt.%)	PVC (wt.%)	شیب خط (mV.Decade <sup>-1</sup> )	گستره خطی (M)	حد تشخیص (M)
۱	۰	۰	۰	۶۰ (DOP)	۴۰	۷/۱	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۱×۱۰ <sup>-۳</sup>	-
۲	۰	۰	۲	۶۰ (DOP)	۳۸	۸/۹	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۱×۱۰ <sup>-۳</sup>	-
۳	۰	۲	۰	۶۰ (DOP)	۳۸	۱۱/۴	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۱×۱۰ <sup>-۴</sup>	-
۴	۲	۲	۰	۶۳ (DOP)	۳۳	۲۱/۸	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۱×۱۰ <sup>-۵</sup>	۹×۱۰ <sup>-۶</sup>
۵	۴	۲	۰	۶۰ (DOP)	۳۴	۲۴/۲	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۱×۱۰ <sup>-۵</sup>	۸×۱۰ <sup>-۶</sup>
۶	۶	۲	۰	۶۰ (DOP)	۳۲	۲۵/۱	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۱×۱۰ <sup>-۶</sup>	۹×۱۰ <sup>-۷</sup>
۷	۸	۲	۰	۶۰ (DOP)	۳۰	۲۶/۸	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۱×۱۰ <sup>-۷</sup>	۹×۱۰ <sup>-۸</sup>
۸	۱۰	۰	۲	۵۸ (NB)	۳۰	۲۸/۲	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۱×۱۰ <sup>-۷</sup>	۹×۱۰ <sup>-۸</sup>
۹	۱۰	۱	۰	۵۹ (DOP)	۳۰	۲۹/۹	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۱×۱۰ <sup>-۸</sup>	۹×۱۰ <sup>-۹</sup>
۱۰	۱۰	۲	۰	۵۸ (NB)	۳۰	۲۹/۶	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۲×۱۰ <sup>-۸</sup>	۹×۱۰ <sup>-۹</sup>
۱۱	۱۰	۰	۲	۵۸ (DOP)	۳۰	۳۰/۱	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۱×۱۰ <sup>-۷</sup>	۹×۱۰ <sup>-۸</sup>
۱۲	۱۰	۲	۰	۵۸ (DOP)	۳۰	۳۰/۵	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۸×۱۰ <sup>-۹</sup>	۶×۱۰ <sup>-۹</sup>
۱۳	۱۰	۰	۰	۵۸ (DOP)	۳۲	۲۷/۳	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۱×۱۰ <sup>-۷</sup>	۸×۱۰ <sup>-۸</sup>
۱۴	۱۲	۲	۰	۵۶ (DOP)	۳۰	۲۹/۹	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۱×۱۰ <sup>-۸</sup>	۹×۱۰ <sup>-۹</sup>
۱۵	۱۰	۳	۰	۵۷ (DOP)	۳۰	۳۰/۰	۱×۱۰ <sup>-۲</sup> تا ۱×۱۰ <sup>-۸</sup>	۸/۵×۱۰ <sup>-۹</sup>



شکل ۲- تأثیر pH بر پاسخ پتانسیلی حسگر کادمیم (II)، محلول کادمیم نیترات (II)  $1 \times 10^{-6} M$

تنظیم و پتانسیل آنها ثبت شد. سپس پاسخ پتانسیلی الکتروود به صورت تابعی از pH رسم گردید (شکل ۲). نتایج نشان می‌دهد الکتروود طراحی شده دارای پاسخی مستقل از pH در محدوده ۳/۵ تا ۸ است.

برای بررسی تاثیر pH بر پتانسیل محلول نمونه، ابتدا محلول‌های  $1 \times 10^{-6} M$  کادمیم نیترات (II) ساخته شد و pH محلول‌ها، با استفاده از میکرو حجم‌های سدیم هیدروکسید و یا نیتریک اسید غلیظ در محدوده ۱-۱۲

به‌منظور بررسی عملکرد الکتروود در محیط‌های غیرآبی، سه سری محلول کادمیم نیترات (II) با حلال‌های اتانول، استون و مخلوط اتانول و استون (۱:۱) تهیه شد. سپس محدوده خطی و شیب نرنستی، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۲ ارائه شده است. در این پژوهش زمان پاسخ‌دهی هر الکتروود با تغییر غلظت کادمیم (II) در گستره  $1 \times 10^{-8}$  M تا  $1 \times 10^{-2}$  M بررسی شد. نتایج به‌دست‌آمده در شکل ۳ آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد زمان پاسخ‌گویی حسگر ساخته شده حدود ۵ s بوده که مدت زمان بسیار مطلوب و کوتاهی برای الکتروودهای یون‌گزین است.

طول عمر حسگر با بررسی دامنه و شیب نرنستی در یک دوره ۲۰ هفته‌ای بررسی شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد، می‌توان از حسگر برای حدود ۴ ماه (۱۵ هفته) با تکرارپذیری بالا استفاده نمود. به‌منظور بررسی تکرارپذیری روش، یک الکتروود گرافیتی روکش‌دار با ترکیب درصد بهینه ساخته شد و پاسخ پتانسیلی الکتروود در ۵ محلول  $1 \times 10^{-5}$  M کادمیم نیترات (II) ثبت و مقدار انحراف استاندارد نسبی آن محاسبه شد که برابر ۳/۵ درصد بود. جهت ارزیابی تکثیرپذیری یا به عبارتی تکرارپذیری ساخت الکتروود، پنج الکتروود متفاوت ساخته شد و سپس پاسخ پتانسیلی یک محلول  $1 \times 10^{-5}$  M از کادمیم نیترات

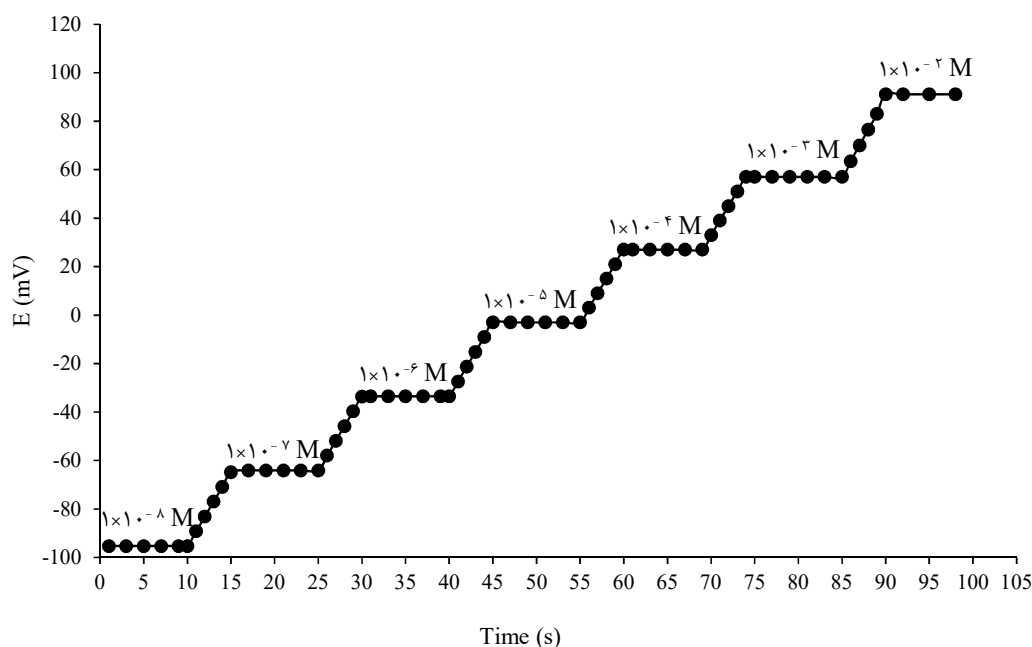
جدول ۲- تاثیر حلال‌های آلی بر پاسخ پتانسیلی حسگر

شیب خط ( $mV \cdot Decade^{-1}$ )	گستره خطی (M)	مقدار محتوای غیرآبی (%v/v)	نوع حلال
۳۰/۵	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۰	بدون حلال
۳۰/۵	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۵	اتانول
۳۰/۴	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۱۰	
۳۰/۳	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۱۵	
۳۰/۱	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۲۰	
۲۸/۹	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۲۵	
۲۴/۳	$1 \times 10^{-2}$ تا $1 \times 10^{-7}$	۳۰	
۳۰/۵	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۵	استون
۳۰/۳	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۱۰	
۳۰/۰	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۱۵	
۲۹/۹	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۲۰	
۲۹/۵	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۲۵	
۲۳/۷	$1 \times 10^{-2}$ تا $1 \times 10^{-7}$	۳۰	
۳۰/۵	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۵	مخلوط استون و اتانول با نسبت ۱:۱
۳۰/۲	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۱۰	
۳۰/۱	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۱۵	
۲۹/۸	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۲۰	
۲۹/۴	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	۲۵	
۲۲/۱	$1 \times 10^{-2}$ تا $1 \times 10^{-7}$	۳۰	

در این پژوهش، ضرایب گزینش پذیری پتانسیومتری برای حسگر به وسیله روش پتانسیل هم‌تا شده (MPM) و روش محلول مجزا (SSM) مورد ارزیابی قرار گرفت (۲۷-۲۴). ضرایب گزینش پذیری محاسبه شده در جدول شماره ۳ آورده شده است.

- کاربرد حسگر پیشنهادی برای تیتراسیون پتانسیومتری به منظور ارزیابی عملکرد حسگر، ۲۰ mL محلول  $1 \times 10^{-6}$  M کادمیم نیترات (II) با محلول  $1 \times 10^{-4}$  M EDTA تیتراژ و نمودار پتانسیومتری رسم شد که در شکل ۴ ارائه شده است. نتایج نشان داد، حسگر توانسته است نقطه هم‌ارزی (معادل  $200 \mu\text{L}$ ) و در نتیجه مقدار کادمیم (II) در محلول را با صحت خوب و قابل قبولی اندازه‌گیری نماید.

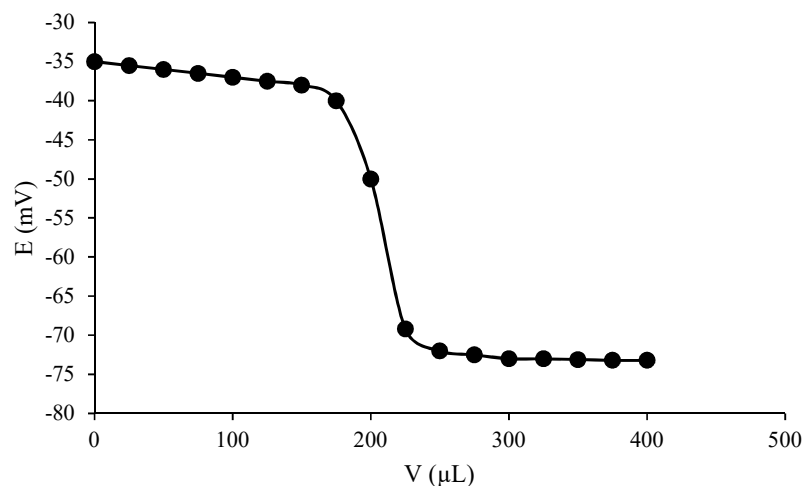
(II) توسط هر پنج الکتروود سنجیده شد و مقدار انحراف استاندارد نسبی آن محاسبه شد که برابر با ۵/۱ درصد بود. در اکثر روش‌های تجزیه‌ای، برای اندازه‌گیری آنالیت نیاز به رسم منحنی کالیبراسیون است. گستره خطی یک الکتروود یون گزین به محدوده‌ای از منحنی کالیبراسیون گفته می‌شود که در آن پتانسیل با غلظت رابطه‌ای خطی دارد. با توجه به نتایج به دست آمده، این محدوده برای حسگر پیشنهادی در این تحقیق در شرایط بهینه بین  $8 \times 10^{-9}$  M تا  $1 \times 10^{-2}$  M با شیب  $30/5 \text{ mV.Decade}^{-1}$  و معادله  $Y = -30/557 X + 145/56$  با ضریب همبستگی  $0/9974$  است. حد تشخیص با برون‌یابی دو قسمت از منحنی کالیبراسیون که دارای شیب متفاوت هستند، محاسبه و  $6 \times 10^{-9}$  M به دست آمد.



شکل ۳- ارزیابی زمان پاسخ‌دهی دینامیکی حسگر گرافیتی روکش دار شده بر پایه نفازدون

جدول ۳- بررسی گزینش پذیری حسگر طراحی شده (pH=۷، محلول کادمیم نیترات (II)  $1 \times 10^{-8} M$  و یون‌های مزاحم  $1 \times 10^{-4} M$ )

ضریب گزینش پذیری روش (SSM)	ضریب گزینش پذیری روش (MPM)	یون‌های مزاحم	ضریب گزینش پذیری روش (SSM)	ضریب گزینش پذیری روش (MPM)	یون‌های مزاحم
$5/8 \times 10^{-3}$	$6/1 \times 10^{-3}$	$Cu^{2+}$	$8/3 \times 10^{-3}$	$7/7 \times 10^{-3}$	$Ni^{2+}$
$9/2 \times 10^{-3}$	$1/5 \times 10^{-2}$	$Cr^{6+}$	$2/8 \times 10^{-2}$	$3/3 \times 10^{-2}$	$Fe^{3+}$
$9/8 \times 10^{-3}$	$1/2 \times 10^{-2}$	$As^{3+}$	$1/9 \times 10^{-3}$	$2/4 \times 10^{-3}$	$Co^{2+}$
$8/2 \times 10^{-3}$	$7/7 \times 10^{-3}$	$Hg^{2+}$	$1/1 \times 10^{-3}$	$9/8 \times 10^{-4}$	$Ca^{2+}$
$3/9 \times 10^{-3}$	$3/4 \times 10^{-3}$	$Ag^{+}$	$6/2 \times 10^{-4}$	$5/1 \times 10^{-4}$	$K^{+}$
$3/2 \times 10^{-3}$	$2/6 \times 10^{-3}$	$Fe^{2+}$	$2/6 \times 10^{-4}$	$3/2 \times 10^{-4}$	$Na^{+}$
$9/6 \times 10^{-3}$	$1/9 \times 10^{-2}$	$Cr^{3+}$	$9/1 \times 10^{-3}$	$8/6 \times 10^{-3}$	$Bi^{3+}$
$7/1 \times 10^{-3}$	$6/3 \times 10^{-3}$	$Cd^{2+}$	$2/6 \times 10^{-3}$	$3/1 \times 10^{-3}$	$Mn^{2+}$
$3/9 \times 10^{-3}$	$4/4 \times 10^{-3}$	$Zn^{2+}$	$9/1 \times 10^{-3}$	$8/8 \times 10^{-3}$	$Zn^{2+}$

شکل ۴- منحنی تیتراسیون محلول  $10^{-6} M$  نیترات کادمیم با محلول  $10^{-4} M$  EDTA

نمونه برداشته شده در هر نوبت ۱۰۰ mL بود و در نهایت نمونه‌های برداشته شده در هر نوبت با هم مخلوط شدند) از پساب این مراکز انجام شد. در ابتدا همه نمونه‌های آب با فیلتر غشایی با اندازه منافذ ۰/۴۵ میکرون فیلتر شدند. سپس pH محلول‌ها در محدوده بهینه شده برای حسگر تنظیم و غلظت کادمیم (II) توسط حسگر طراحی

- بررسی عملکرد الکتروود در تجزیه نمونه‌های حقیقی به‌منظور ارزیابی حسگر کادمیم (II) در آنالیز این کاتیون در نمونه‌های حقیقی، غلظت این کاتیون در چهار نمونه آبی شامل آب دریای خزر، آب خلیج فارس، پساب کارخانه باتری‌سازی و پساب واحد آبکاری اندازه‌گیری شد. نمونه‌گیری در ۴ نوبت و در طول دو هفته (حجم

در ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی آنها، از جمله افزایش انعطاف‌پذیری، کاهش سختی و افزایش ظرفیت ایجاد چسبندگی می‌شود (۲۹). هنگامی که مقدار نرم‌کننده زیاد است، سیالیت غشا افزایش یافته و شکل‌گیری آن را دشوار می‌کند. وقتی مقدار نرم‌کننده کم است، انعطاف‌پذیری غشای تشکیل شده کافی نبوده و احتمال خراب شدن غشا افزایش می‌یابد. نتایج بررسی دو نرم‌کننده نشان می‌دهد، غشاهای ساخته شده از DOP حساسیت بالاتر و دامنه وسیع‌تری دارند که دلیل آن مربوط به ثابت دی‌الکتریک و قطبیت DOP است. ثابت دی‌الکتریک DOP (۵/۱) به‌طور قابل توجهی پایین‌تر از ثابت دی‌الکتریک NB (۳۶/۱) است. علاوه بر این، NB قطبی‌تر از DOP است و این واقعیت نشان می‌دهد که NB به دلیل تمایل به استخراج سایر یون‌ها، عملکرد حسگر را کاهش داده است (۱۱). بسیاری از مطالعات نشان داده‌اند که افزودنی‌های یونی می‌توانند پاسخ الکتروود را افزایش دهند. این نوع آنیون‌های لیپوفیل معمولاً با کاهش مقاومت اهمی غشا، حساسیت و دامنه اندازه‌گیری حسگر را بهبود می‌بخشند. نتایج نشان می‌دهد که از نظر نوع افزودنی یونی، شیب نرنستی برای  $[BMIM]PF_6$  بیشتر از KTY است زیرا مایع یونی استفاده شده رسانایی بیشتری دارد و می‌تواند مقاومت اهمی غشا را به میزان بیشتری کاهش دهد، علاوه بر این، هترواتم‌های نیتروژن و فسفر موجود در ساختار

شده و همچنین دستگاه جذب اتمی شعله اندازه‌گیری شد. آزمون آماری t برای مقایسه نتایج دو روش استفاده شد و همان‌گونه که نتایج ارائه شده در جدول ۴، نشان می‌دهند، در تمامی موارد t تجربی از t بحرانی کوچک‌تر است که نشان‌دهنده تطابق خوب داده‌های به‌دست آمده از دو روش متفاوت است.

## بحث

بررسی نتایج حاصل از بهینه‌سازی غشا نشان می‌دهد که غشاهای فاقد یونوفور (غشاهای شماره ۱ تا ۳ در جدول ۱) حساسیت بسیار پایینی داشته و دامنه اندازه‌گیری آنها بسیار کوچک است. در حالی که با افزایش تدریجی مقدار لیگاند (یونوفور) تا ۱۰ درصد، دامنه اندازه‌گیری و شیب نرنستی حسگر طراحی شده به شدت افزایش یافته است (غشاهای شماره ۱ تا ۳ در جدول ۱). این شواهد ثابت می‌کند که لیگاند نفازودون با  $Cd^{2+}$  کمپلکس قوی و پایدار تشکیل می‌دهد (۱۲). با افزایش مقدار لیگاند بیش از ۱۰ درصد، دامنه اندازه‌گیری و شیب نرنستی کاهش پیدا نمود که دلیل آن اشباع شدن سطح غشا است. نرم‌کننده‌ها ترکیباتی آلی هستند که قادرند با استفاده از توان حلالیت و متورم‌کنندگی که دارند، با مواد دیگر از طریق تاثیرات فیزیکی متقابل یک سیستم هموزن تشکیل دهند. اضافه کردن نرم‌کننده‌ها به غشا باعث تغییراتی

جدول ۴- بررسی عملکرد حسگر غشایی در اندازه‌گیری کادمیم (II) در چهار نمونه حقیقی

نام نمونه	مقدار کادمیم (II) اندازه‌گیری شده در نمونه توسط حسگر پیشنهادی (M)	مقدار کادمیم (II) اندازه‌گیری شده در نمونه توسط دستگاه جذب اتمی (M)	t بحرانی (درجه آزادی کل ۴ و سطح اطمینان ۹۵ درصد)	t تجربی
آب دریای خزر	$1/2 \times 10^{-6} (\pm 4/2)^a$	$1/3 \times 10^{-6} (\pm 3/4)$	۲/۷۸	۲/۵۸
آب خلیج فارس	$3/3 \times 10^{-7} (\pm 3/5)$	$3/2 \times 10^{-7} (\pm 5/2)$	۲/۷۸	۰/۸۶
پساب کارخانه باتری‌سازی	$8/1 \times 10^{-5} (\pm 4/1)$	$7/9 \times 10^{-5} (\pm 4/6)$	۲/۷۸	۰/۷۰
پساب یک واحد آبکاری	$5/2 \times 10^{-5} (\pm 3/8)$	$5/3 \times 10^{-5} (\pm 3/1)$	۲/۷۸	۰/۶۷

<sup>a</sup> درصد انحراف استاندارد نسبی (%RSD) براساس سه بار تکرار آزمایش

شیمیایی آن نیز می‌توانند با یون کادمیم (II) تشکیل کمپکس دهند (۲۳-۱۹).

تاثیر عملکرد pH بر روی پاسخ حسگر ساخته شده با ترکیب بهینه، مورد بررسی قرار گرفت. به نظر می‌رسد در محلول‌های اسیدی با pH کمتر از ۳، یون هیدرونیوم یا یون آنالیت برای تشکیل کمپلکس با لیگاند رقابت نموده و لیگاند استفاده شده به‌عنوان یونوفور پروتونه می‌گردد. در pH‌های بالاتر از ۸، آنیون‌های هیدروکسیل با کاتیون کادمیم (II) تشکیل کمپلکس می‌دهند. هر دو پدیده در پتانسیل خارج از محدوده pH ۳/۵-۸ دخالت کرده و عملکرد دقیق حسگر محدود به این دامنه می‌شود (۱۳). نمونه واقعی ممکن است حاوی محتوای غیرآبی باشد، بنابراین عملکرد حسگر با استفاده از محتوای غیرآبی در اتانول، استون و مخلوط استون-اتانول مورد آزمایش قرار گرفت. همان‌طور که از جدول مشخص است، حسگر حساسیت و دامنه خطی خود را تا ۲۵ درصد در حلال‌های آلی حفظ می‌کند. پس از افزایش بیشتر حلال آلی، شاهد کاهش محدوده خطی و شیب نرنستی هستیم که به نظر می‌رسد به دلیل کاهش قطبیت محلول‌ها در غلظت‌های بالای حلال‌های آلی و نشت یونوفور از غشا به محلول باشد (۱۱). با توجه به اینکه، در برخی موارد نمونه‌های فاضلاب دارای مقادیر زیادی از حلال‌های آلی هستند باید قبل از مرحله اندازه‌گیری مقدار کادمیم (II) در این نمونه‌ها، با استفاده از روش‌های جداسازی مانند تقطیر میزان محتوای آلی این نمونه‌ها را کاهش داد تا از صحت نتایج حاصل از حسگر پیشنهادی اطمینان حاصل شود، که این امر ممکن است به طولانی شدن زمان آنالیز منجر گردد (۳۰).

برای کاربردهای تجزیه‌ای، زمان پاسخ یک حسگر عامل مهمی است. به مدت زمانی که طول می‌کشد تا پتانسیل الکترود به یک حالت پایدار با نوسان  $\pm 0.1$  mV برسد زمان پاسخ‌دهی می‌گویند. نتایج نشان می‌دهد زمان پاسخ‌گویی حسگر ساخته شده حدود ۵ s بوده که مدت زمان بسیار مطلوب و کوتاهی برای الکترودهای یون‌گزين

است. نتایج به‌دست آمده نشان داد، می‌توان از حسگر برای حدود ۴ ماه (۱۵ هفته) با تکرارپذیری بالا استفاده نمود. پس از مدت مذکور شیب منحنی کالیبراسیون کاهش یافت و گستره خطی آن هم محدودتر شد و مقدار حد تشخیص افزایش یافت که علت آن این است که حسگر به دلیل نشت مواد غشایی به محلول آزمایش، حساسیت خود را بعد از ۱۵ هفته از دست می‌دهد (۱۷). حساسیت بالای روش تجزیه‌ای معمولاً با تکرارپذیری خوب همراه است. مقادیر انحراف استاندارد نسبی محاسبه شده نشان می‌دهد که حسگر پیشنهادی از تکرارپذیری و تکثیر پذیری مناسبی برخوردار است.

گزینش پذیری مهمترین ویژگی هر روش تجزیه‌ای است، زیرا می‌تواند دقت و صحت روش را تحت تاثیر قرار دهد. در روش پتانسیل هم‌تا شده (MPM) و روش محلول مجزا (SSM)، اگر ضرایب محاسبه شده برابر یک باشد، به معنی این است که حسگر به یون مزاحم مشابه یون اصلی پاسخ می‌دهد. هرچقدر که ضرایب گزینش پذیری کوچک‌تر بوده و به صفر نزدیک‌تر باشد نشان‌دهنده این است که الکترود نسبت به یون اصلی گزینش پذیری بیشتری دارد (۱۲). با توجه به نتایج به‌دست آمده، ضرایب گزینش پذیری برای گونه‌های مزاحم بسیار کوچک است که نشان‌دهنده گزینش پذیری بسیار خوب حسگر طراحی شده نسبت به کادمیم (II) است. لذا از این حسگر می‌توان برای اندازه‌گیری کادمیم (II) در حضور گونه‌های دیگر به‌خوبی استفاده نمود. به‌منظور بررسی قابلیت کاربرد حسگر طراحی شده برای تعیین مقدار آنالیت در نمونه‌های زیست‌محیطی، روش الکتروشیمیایی بهینه شده برای تعیین مقدار کادمیم در نمونه‌های آب و پساب به‌کار گرفته شد و نتایج موفقیت‌آمیزی حاصل شد. بررسی عملکرد حسگر در تجزیه نمونه‌های حقیقی، نشان‌دهنده تطابق خوب بین غلظت‌های به‌دست آمده از حسگر پیشنهادی با نتایج حاصل از روش جذب اتمی

### نتیجه گیری

کادمیم (II) یک کاتیون سمی است که آثار سوئی بر محیط زیست و سلامت انسان و سایر موجودات زنده می گذارد و اندازه گیری آن بسیار ضروری است. از این رو، در این تحقیق یک حسگر یون گزین جدید بر پایه داروی نفازدون و همچنین مایع یونی  $([BMIM]PF_6)$  به عنوان افزودنی یونی ساخته شد و تمامی عوامل تجربی تاثیرگذار بر پاسخ پتانسیلی حسگر، مورد بهینه سازی قرار گرفتند. حسگر طراحی شده شیب نرنستی مناسبی را  $(30/5 \text{ mV.Decade}^{-1})$  در محدوده  $M \times 10^{-9}$  تا  $M \times 10^{-2}$  نشان داد. همچنین از خصوصیات برجسته این الکتروود، زمان پاسخ دهی سریع و کوتاه (5 s) و طول عمر زیاد آن (15 هفته) است. پاسخ پتانسیلی حسگر، در محدوده وسیعی  $(8/0 - 3/5)$  از pH محلول مستقل است. یکی دیگر از خصوصیات قابل تحسین این حسگر گزینش پذیری خوب آن نسبت به کادمیم (II) در حضور گونه های

است.

ارقام شایستگی مهم یک الکتروود یون گزین از جمله حد تشخیص، گستره خطی، شیب نرنستی، طول عمر و زمان پاسخ دهی حسگر طراحی شده در این تحقیق با چند نمونه از بهترین گزارش های پیشین در جدول 5 ارائه شده اند. همان طور که داده های ارائه شده در جدول 5، به وضوح نشان می دهند حسگر پیشنهادی در این تحقیق در مقایسه با حسگرهای ساخته شده در کارهای پیشین، دارای کوتاه ترین زمان پاسخ دهی، بیشترین شیب نرنستی و پایین ترین حد تشخیص است. نکته حائز اهمیت دیگر این است که یونوفور استفاده شده در این تحقیق یک ترکیب دارویی آماده، ارزان قیمت و در دسترس است. در حالی که لیگاند هایی که در کارهای پیشین به عنوان یونوفور استفاده شده اند سنتز طولانی مدت، چند مرحله ای و سختی دارند و در مراحل سنتز آنها مقادیر زیادی از حلال های آلی مصرف شده است.

جدول 5- مقایسه حسگر پیشنهاد شده با چند نمونه از گزارش های قبلی

شماره مرجع	زمان پاسخ دهی (s)	طول عمر (هفته)	شیب $(\text{mV.Decade}^{-1})$	حد تشخیص (M)	گستره خطی (M)	یونوفور استفاده شده
(24)	35	16	29/0	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-1}$ تا $9/7 \times 10^{-5}$	p-tert-butylcalix [6] arene (I)
(5)	40	6	29/7	$3/2 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-1}$ تا $1 \times 10^{-8}$	Benzil bis(carbohydrazone)
(25)	10	12	29/4	$3/6 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-1}$ تا $6/3 \times 10^{-8}$	5,5'-(5,5'-(benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis-(N1,N1,N3,N3-tetraphenylbenzene-1,3-diamine)
(26)	15	7	29/8	$8/4 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-1}$ تا $1 \times 10^{-5}$	,13-bis(8-quinolyl)-1,4,7,10,13-pentaoxatridecane
(27)	14	8	28/9	$1/6 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{-3}$ تا $3 \times 10^{-8}$	N,N'-bis(salicylaldehyde)phenylenediamine (salophen)
(1)	10	5	29/4	اشاره نشده	$1 \times 10^{-2}$ تا $1 \times 10^{-5}$	2-acetylthiophene Semicarbazone
مطالعه حاضر	5	15	30/5	$6 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-2}$ تا $8 \times 10^{-9}$	نفازدون

انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### تشکر و قدردانی

نویسنده‌های مقاله از باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهری برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی تشکر می‌نمایند.

مزاحم از یون‌های فلزی است. با توجه به اینکه برهم‌کنش قوی میان کادمیم (II) و نفازودون در این تحقیق مشاهده گردید، پیشنهاد می‌شود که عملکرد و کارایی این لیگاند در روش‌های استخراج و پیش‌تغلیظ این فلز سنگین توسط متخصصان این حوزه بررسی گردد.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی،

### References

- Mohan C, Sharma K, Chandra S. Cd (II) ion-selective electrode based on 2-acetylthiophene semicarbazone in polymeric membrane. *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*. 2017;9(1):35-46.
- Sabouhi M, Nejadkoorki F, Azimzadeh H, Taleshi A. Heavy metal pollution in the floor dust of Yazd battery repairing workshops in 2014. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2016;9(1):127-38 (in Persian).
- Manaffar R, Sehatnia B, Sabzi R, Ehsani A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using an electrochemical DNA biosensor. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;8(2):225-36 (in Persian).
- Bahrami M, Brumand-Nasab S, Kashkooli H-A, Farrokhian Firouzi A, Babaei A-A. Cadmium removal from aqueous solutions using modified magnetite nanoparticles. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;6(2):221-32 (in Persian).
- Chandra S, Sarkar A. Synthesis, spectral characterization, thermal investigation and electrochemical evaluation of benzilbis (carbohydrazone) as Cd (II) ion selective electrode. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017;10:S1306-15.
- Dahaghin Z, Kilmartin PA, Mousavi HZ. Determination of cadmium (II) using a glassy carbon electrode modified with a Cd-ion imprinted polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018;810:185-90.
- Jahromi EZ, Bidari A, Assadi Y, Hosseini MRM, Jamali MR. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry: Ultra trace determination of cadmium in water samples. *Analytica Chimica Acta*. 2007;585(2):305-11.
- Dagnall R, West T, Young P. Determination of cadmium by atomic-fluorescence and atomic-absorption spectrophotometry. *Talanta*. 1966;13(6):803-808.
- Chen J, Teo KC. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Analytica Chimica Acta*. 2001;450(1-2):215-22.
- Pungor E. Ion-selective electrodes. *Proceedings of the Fifth Symposium Held at Matrafured; 1988 October 9-13; Hungary*.
- Jalali Sarvestani MR, Ahmadi R. Determination of cobalt(II) by a new PVC membrane coated graphite electrode based on 6-chloro-11-azabenzothiazin-5-one as a neutral ion carrier. *Journal of Applied Chemical Research*. 2019;13(2):18-35.
- Jalali Sarvestani MR, Ahmadi R. Determination of Mn<sup>2+</sup> in pharmaceutical supplements by a novel coated graphite electrode based on zolpidem as a neutral ion carrier. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*. 2018;5(2):273-84.
- Jalali Sarvestani MR, Hajiaghbabaei L, Najafpour J, Suzangarzadeh S. 1-(6-chloroquinoxaline-2-yl) Hydrazine as an excellent ionophore for preparation of a cobalt selective electrode and potentiometric measuring of vitamin B12 in pharmaceutical samples. *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*. 2018;10(6):675-98.

14. Pretsch E. The new wave of ion-selective electrodes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2007;26(1):46-51.
15. Mikhelson KN. *Ion-Selective Electrodes*. New York: Springer; 2013.
16. Meyerhoff ME, Fraticelli YM. Ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry*. 1982;54(5):27-44.
17. Sharifi A, Hajiaghababaei L, Suzangarzadeh S, Jalali Sarvestani MR. Synthesis of 3-((6-methyl-5-oxo-3-thioxo-2, 5-dihydro-1, 2, 4-triazin-4(3H)-yl) imino)indolin-2-one as an excellent ionophore to the construction of a potentiometric membrane sensor for rapid determination of zinc. *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*. 2017;9(7):888-903.
18. Davis R, Whittington R, Bryson HM. *Nefazodone*. *Drugs*. 1997;53(4):608-36.
19. Opallo M, Lesniewski A. A review on electrodes modified with ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2011;656(1-2):2-16.
20. Mohammadzadeh Jahani P, Jafari M, Kumar Gupta V, Agarwal S. Graphene quantum dots/ionic liquid-modified carbon paste electrode-based sensor for simultaneous voltammetric determination of norepinephrine and acetylcholine. *International Journal of Electrochemical Science*. 2020;15:947-58.
21. Khoshroo A, Hosseinzadeh L, Sobhani-Nasab A, Rahimi-Nasrabadi M, Ahmadi F. Silver nanofibers/ionic liquid nanocomposite based electrochemical sensor for detection of clonazepam via electrochemically amplified detection. *Microchemical Journal*. 2019;145:1185-90.
22. Fan Y, Xu C, Wang R, Hu G, Miao J, Hai K, et al. Determination of copper(II) ion in food using an ionic liquids-carbon nanotubes-based ion-selective electrode. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2017;62:63-68.
23. Miao J, Wang X, Fan Y, Li J, Zhang L, Hu G, et al. Determination of total mercury in seafood by ion-selective electrodes based on a thiol functionalized ionic liquid. *Journal of Food and Drug Analysis*. 2018;26(2):670-77.
24. Gupta VK, Kumar S, Singh R, Singh LP, Shoor SK, Sethi B. Cadmium (II) ion sensing through p-tert-butyl calix[6]arene based potentiometric sensor. *Journal of Molecular Liquids*. 2014;195:65-68.
25. Singh AK, Jain AK, Upadhyay A, Thomas KRJ, Singh P. Electroanalytical performance of Cd(II) selective sensor based on PVC membranes of 5,5'-(5,5'-(benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diyl) bis(thiophene-5,2-diyl))bis(N1,N1,N3,N3-tetraphenylbenzene-1,3-diamine). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2013;93(8):813-27.
26. Ghaemi A, Tavakkoli H, Mombeni T. Fabrication of a highly selective cadmium (II) sensor based on 1,13-bis(8-quinolyl)-1,4,7,10,13-pentaoxatridecane as a supramolecular ionophore. *Materials Science and Engineering: C*. 2014;38:186-91.
27. Mirzaei M, Pili HB. Potentiometric determination of cadmium using coated platinum and PVC membrane sensors based on N,N'-bis(salicylaldehyde) phenylenediamine (salophen). *Journal of Analytical Chemistry*. 2015;70(6):731-37.
28. Guziński M, Lisak G, Kupis J, Jasiński A, Bocheńska M. Lead(II)-selective ionophores for ion-selective electrodes: A review. *Analytica Chimica Acta*. 2013;791:1-12.
29. Dimeski G, Badrick T, John AS. Ion selective electrodes (ISEs) and interferences—A review. *Clinica Chimica Acta*. 2010;411(5):309-17.
30. Bakker E, Bühlmann P, Pretsch E. Polymer membrane ion-selective electrodes—What are the limits? *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*. 1999;11(13):915-33.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Ultra-trace determination of cadmium (II) in aqueous environmental samples by a new ion selective electrode based on nefazodone and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid

Mohammad Reza Jalali Sarvestani<sup>1</sup>, Zohreh Doroudi<sup>2\*</sup>

1- Young Researchers and Elite Club, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre-rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran  
2- Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre-rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 10 October 2020  
**Revised:** 12 December 2020  
**Accepted:** 16 December 2020  
**Published:** 20 December 2020

**Keywords:** Cadmium (II), Nefazodone, Ion selective electrode, Potentiometry

**\*Corresponding Author:**  
Zohreh.Doroudi@gmail.com

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Cadmium is a potential environmental contaminant that causes adverse effects on the environment and the health of living organisms. Therefore, designing a simple and economic technique for its determination is very important. In this respect, a potentiometric sensor based on nefazodone as the ionophore and [BMIM]PF<sub>6</sub> as the ionic additive were developed for the determination of ultra-trace amounts of cadmium (II).

**Materials and Methods:** In this study, a new membrane ion selective electrode was constructed with a composition entailed of 10% nefazodone, 2% [BMIM]PF<sub>6</sub>, 30% PVC and 58% dioctyl phthalate (DOP). The created potential discrepancy between the membrane and reference electrodes was used as a signal which demonstrates a direct relationship with the logarithmic concentration of cadmium (II) for its determination.

**Results:** The constructed sensor showed an appropriate Nernstian slope (30.5 mV. Decade<sup>-1</sup>) in a wide concentration range ( $1 \times 10^{-9}$  -  $8 \times 10^{-2}$  M) with the detection limit of  $6 \times 10^{-9}$  M. The electrode potential was pH-independent in the range of 3.5-8.0. The response time and lifetime of the electrode obtained 5 s and 15 weeks, respectively.

**Conclusion:** The constructed sensor independent of sample preparation was employed successively for the measurement of low concentrations of cadmium (II) in the environmental samples. Moreover, the obtained findings were in a good agreement with the results of flame atomic absorption spectroscopy. Therefore, the designed electrode established pinpoint accuracy and it can be used for the determination of cadmium (II) in aqueous samples.

Please cite this article as: Jalali Sarvestani MR, Doroudi Z. Ultra-trace determination of cadmium (II) in aqueous environmental samples by a new ion selective electrode based on nefazodone and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid. Iranian Journal of Health and Environment. 2020;13(3):455-68.

